

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 4 月 27 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K21658

研究課題名(和文) ナノメートルサイズのMgクラスターを利用した新規低コスト水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel low material costs hydrogen storage material using nanometer-sized Mg cluster

研究代表者

浅野 耕太 (Asano, Kohta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・創エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30415640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：高い体積水素密度をもつMg水素化物は、軽量かつ低材料コストでありエネルギー貯蔵媒体として魅力的な材料である。しかし、その利用には、水素化物MgH₂の安定性が高すぎることで、MgH₂中の水素の拡散速度が極めて遅いことが課題である。非平衡のMg-Ti系合金を水素化するとナノメートルサイズのMg水素化物クラスターが自己組織化により非混合性のマトリックス中に形成される。本研究ではMg-Ti-X (X: Cr, Mn)およびMg-Fe-Si系水素化物を作製して、Mg水素化物とマトリックスの間に生じる界面エネルギーを利用してMg水素化物の不安定化および水素の拡散距離短縮を図った。

研究成果の概要(英文)：Mg hydride which has the high volumetric density of hydrogen is an attractive option to store energy because of its light weight and low material costs. However, the Mg-H system has thermodynamic and kinetic limitations associated with hydrogen absorption and desorption processes: the high stability of the MgH₂ phase and the slow diffusion of hydrogen in Mg and MgH₂ at moderate temperatures and pressures. Nanometer-sized Mg hydride clusters may form in a self-organized way by the hydrogenation of a non-equilibrium Mg-Ti alloy. In this study we have synthesized Mg-Ti-X (X: Cr, Mn) and Mg-Fe-Si hydrides and the Mg hydride is destabilized by the interface energy.

研究分野：水素貯蔵材料、固体NMR、固体中の原子拡散

キーワード：水素貯蔵材料 核磁気共鳴法 クラスター構造 Mg水素化物

1. 研究開始当初の背景

水素と金属間の化学反応を利用して可逆的に水素を出し入れできる水素貯蔵材料は、再生可能エネルギーの導入拡大を図りつつも、高効率なエネルギーシステムの構築を目指す上で期待される用途が多い。太陽光および風力などの自然エネルギーとの需給バランスを制御するため、余剰発電時に電力を水素として貯蔵すれば、需要に応じて燃料電池により発電できる。また、災害時など電力を確保できない状況下でも水素貯蔵材料を用いることで、水素ガスの圧縮あるいは燃料電池への水素の安定供給のための圧力制御などが可能となる。しかしながら、これまでに水素貯蔵材料が広く利用されなかった主原因は高い材料コストにあり、希土類あるいは希少遷移金属の使用を低減する必要がある。本研究では高水素貯蔵密度かつ低コストの Mg を、申請者らが最近見出したナノメートルオーダーにサイズ制御する新しい開発方針の基で水素貯蔵材料に展開する。

水素貯蔵材料としての Mg の課題は、水素の吸蔵放出に要する現状 300 程度以上の反応温度を低下させることである。高温が必要となる物性的な要因は、水素化物 MgH_2 の安定性が高すぎることと、 MgH_2 中の水素の拡散速度が極めて遅いことである。これまでに世界中で様々な金属組成の Mg 系合金が試作されてきたが、十分な低温化には至っていない。そのため Mg を中・高温熱源近くで限定利用する選択も考えられるが、650 の低融点ゆえに Mg 粒同士の融着が水素との反応耐久性を低下させる。研究代表者らは過去に、Mg と平衡状態では非混合性の遷移金属から成る合金薄膜を作製してその水素化物の構造を明らかにした[1]。一連の試作において例えば Mg - Ti 系合金薄膜の水素化物では、Ti マトリックス(基質組織)中に推定 2 nm 程度以下の Mg クラスタが分散した緻密な構造を形成できることを発見した。その水素吸蔵放出性能を明らかにした結果、 1Mg を囲む Ti との界面に発生する応力が Mg 水素化物を不安定化することが分かった(反応温度約 100 低下に相当)。さらに、 1 水素の拡散距離が nm オーダーに短縮され反応速度が向上することと、非混合性の Ti が Mg 同士の融着を防ぐため、研究代表者らが見出した Mg クラスタ組織は Mg 系材料の 3 つの課題すべてを解決する可能性を秘めている。

2. 研究の目的

研究代表者らは再生可能エネルギー起源のエネルギーシステム高効率化を目指して、高水素貯蔵密度かつ低コストの Mg を水素貯蔵材料として利用すべく水素化物合成研究を進めてきた。Mg の主課題は水素化物の不安定化を図り、水素吸蔵放出反応温度を低下させることである。これまでの研究により、平衡状態において Mg と非混合性の遷移金属をマトリックスとした材料中にナノメー

ルサイズの Mg クラスタを生成させれば、Mg/Ti の界面エネルギーの効果によって Mg 水素化物を不安定化できることを見出した[1]。本研究では、この Mg 水素化物不安定化のメカニズムを材料構造学的に解明すると共に、低い原料金属コストを維持しつつ Mg 組成が高い水素貯蔵材料を開発することを目標とする。

3. 研究の方法

本研究では、平衡状態において Mg と混合しない Ti などの遷移金属から成るマトリックス中に、ナノメートルサイズの Mg クラスタを生成させて Mg 水素化物の不安定化を図る。また、マトリックスの金属組成を検討して、Mg クラスタのみならずマトリックスにも可逆的な水素吸蔵放出性能を備わせ、材料全体がもつ水素貯蔵量を高容量化する。水素吸蔵放出反応および構造などを適宜固体 NMR (核磁気共鳴) 実験等にて明らかにし、Mg 水素化物不安定化のメカニズムを材料構造学的に解明すると共に、Mg 組成を出来る限り高めた高容量材料の合成につなげる。さらに、Ti ベースのマトリックスを低コストの他の遷移金属で置換するなどして、Mg 水素化物の不安定化効果を失うことなく、材料全体の原料コストを低減させる組成を検討する。

4. 研究成果

(1) Mg - Ti - X 系合金および水素化物の作製と水素吸蔵放出性

はじめに、本研究のボールミリング法によって作製された Mg - Ti 系合金を一度水素化した後、可逆的に吸蔵放出される水素が Mg クラスタに由来しているのかを確かめた。図 1 は $Mg_{0.25}Ti_{0.75}$ 合金を 150 で重水素化した後 ($Mg_{0.25}Ti_{0.75}D_{1.58}$) およびそれを 320 で真空引きして脱重水素化した後それぞれの X 線回折プロファイルを示したものである。両方共に TiH_2 型の面心立方(FCC)構造をもつことが分かるが、脱重水素化によって回折ピークが高角側にシフトしており、平均構造に変化は無いものの水素放出に伴う金属組織の変化が伺える。これらの 1H MAS NMR スペクトルを図 2 に示す。重水素化後のスペクトルからは Mg 中の D および Ti 中の D に相当するシグナルが観測され、このことから $Mg_{0.25}Ti_{0.75}$ 水素化物中の Mg と Ti は均質に分散しているのではなく、X 線回折では観測できないほど小さな Mg クラスタが生成していることが分かる。また、脱重水素化後は Mg 中の D のシグナルのみが消滅しており、本研究にて作製された Mg - Ti 系合金は 320 程度の加熱では Ti 水素化物マトリックスからは水素は放出されず、Mg クラスタが可逆的な水素の吸蔵放出を担っていることが明らかになった。

図 3 は Mg_xTi_{1-x} ($x = 0.25, 0.40, 0.50, 0.75$) 合金の 350 における平衡水素圧力 P - 組成 C

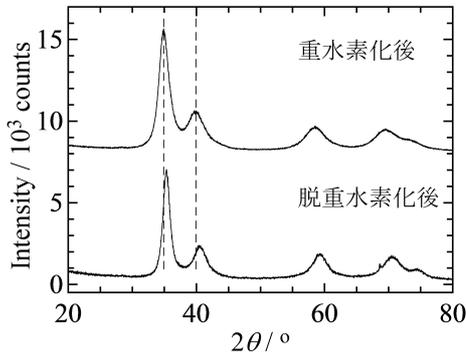


図 1: $Mg_{0.25}Ti_{0.75}$ の重水素化後および脱重水素化後の XRD プロファイル.

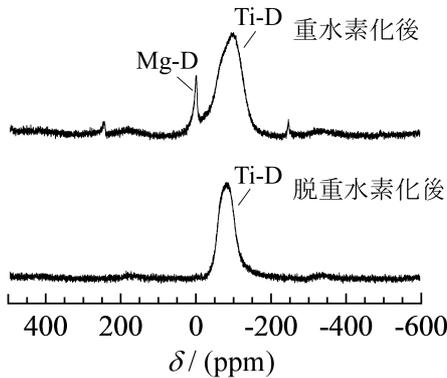


図 2: $Mg_{0.25}Ti_{0.75}$ の重水素化後および脱重水素化後の 1H MAS NMR スペクトル (試料回転数 15 kHz) .

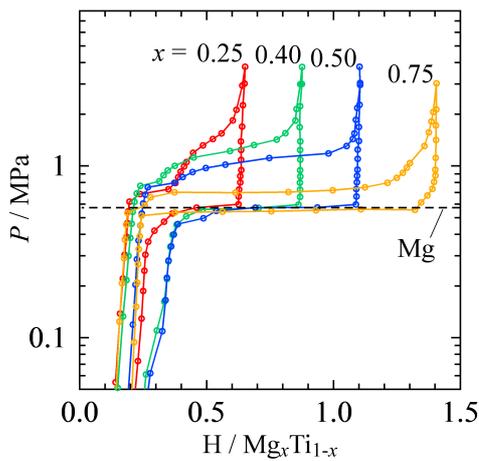


図 3: $Mg_xTi_{1-x} - H_2$ ($x = 0.25, 0.40, 0.50, 0.75$) 系の 350 における $P - C$ 等温線.

等温線を示したものである。測定前にすべての試料は 150 で水素化した後、350 での水素吸蔵放出処理を 2 サイクル行った。また、純 Mg のプラトー圧力を点線で示した (吸蔵および放出プラトー圧力差ヒステリシスはほぼ無し) Mg_xTi_{1-x} の水素吸蔵のプラトー圧力は純 Mg に比べて高く、Mg 組成 x が低いほど上昇した。プラトー領域が x の減少と共に狭くなることからこれらの $P - C$ 等温線は Mg の水素吸蔵放出を反映しているものと考

えられる。研究代表者らが過去に行った Mg_xTi_{1-x} 薄膜の水素吸蔵放出性評価の結果からも Mg のプラトー圧力は x の減少と共に上昇することが示されており [1]、このことは Mg と Ti の体積比に起因する。すなわち Mg は Ti に比べて密度が低いため、 $x < 0.4$ の Ti-rich の組成範囲では、Mg が占める体積は半分を下回り、Ti がマトリックスとなって界面エネルギーの効果による Mg 水素化物の不安定化が顕著となる。図 3 のプラトー領域が x の減少と共に傾き、上昇することは、より小さな Mg クラスターほどその水素化物が不安定化することを示しているものと思われる。しかしながら一方で、水素放出のプラトー圧力は純 Mg のものとほぼ変わらない。過去の Mg_xTi_{1-x} 薄膜の実験結果によれば [1]、界面エネルギーの効果による Mg のプラトー圧力の上昇は水素吸蔵過程で顕著に起こることが分かっている。明らかな水素放出のプラトー圧力の上昇が期待されるのは、Mg クラスターのサイズが 2 nm 程度以下の場合であり、本研究によって作製された Mg_xTi_{1-x} 水素化物中の Mg のサイズはその大きさを十分に下回っていないものと考えられる。今後はボールミリングによる合金作製条件および第一サイクルの水素化温度等を検討して、Mg 水素化物の不安定化を図る予定である。

次に Mg クラスターとマトリックスの間に生じる界面エネルギーを変化させることを目的として、Ti のように Mg との混合エンタルピーが正である Mn あるいは Cr を添加した Mg - Ti - Mn および Mg - Ti - Cr 系合金を作製した。図 4 はその一例である $Mg_{0.35}(Ti_{0.50}Cr_{0.50})_{0.65}$ 合金の 350 における $P - C$ 等温線を示したものである。この結果も図 3 の Mg_xTi_{1-x} 合金と同様に、水素吸蔵のプラトー圧力の上昇は明らかであるものの、水素放出では明確な変化が見られなかった。Mn あるいは Cr は Ti に比べて高硬度であり、ボールミリングによる Mg との混合がうまく起こらなかったことが原因であると現段階では推察される。

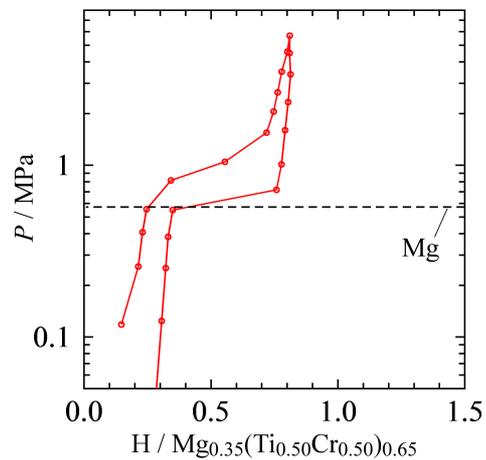
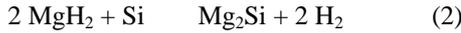
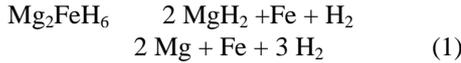


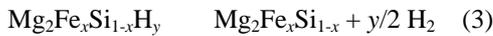
図 4: $Mg_{0.35}(Ti_{0.50}Cr_{0.50})_{0.65} - H_2$ 系の 350 における $P - C$ 等温線.

(2) Mg - Fe - Si 系合金および水素化物の作製と水素吸蔵放出性

Mg - Ti - X 系に比べて材料コストの低減が期待できる Mg - Fe - Si 系合金および水素化物の作製を試みた。Mg₂FeH₆ [2]および Mg₂Si [3]の水素化・脱水素化反応はそれぞれ(1)および(2)式で表される。



Mg₂FeH₆ は脱水素化過程、Mg₂Si は水素化過程においてそれぞれ分解反応を伴い、室温付近において反応は遅くほぼ進行しない。Mg₂FeH₆ および Mg₂Si は共に空間群 *Fm-3m* の面心立方(FCC)系構造をもち、両者の格子定数差は 1.4% 程度である。そこで Mg、Fe、Si を用い、(3)式のような過程で水素化および脱水素化が起これば、反応温度を低下できる可能性が提案される。



Mg - Fe - Si 系平衡状態図によれば[4]、Mg₂Fe_xSi_{1-x} (0 < x < 1) で表される金属間化合物は存在しないため、本研究では Mg₂FeH₆ と Mg₂Si がコヒーレントに分散した構造をもつ水素化物の合成を目指した。

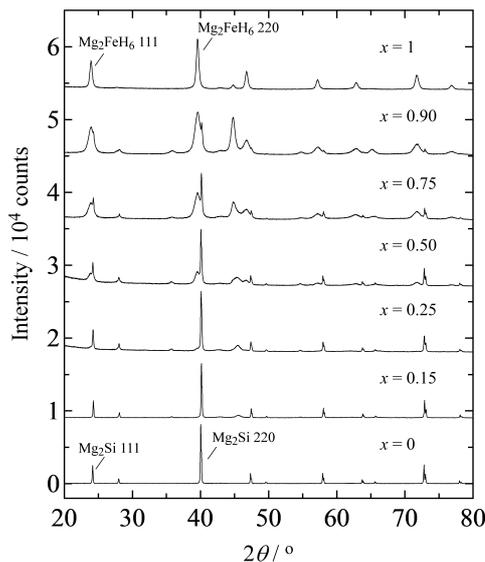


図 5 : Mg₂Fe_xSi_{1-x} (x = 0, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1)水素化物の X 線回折プロファイル。

図 5 はボールミリング後に水素中熱処理を行って作製した Mg₂Fe_xSi_{1-x} (x = 0, 0.15, 0.25, 0.50, 0.75, 0.90, 1)水素化物の X 線回折プロファイルを示したものである。x = 0, 1 それぞれにおいて FCC 構造をもつ Mg₂Si および Mg₂FeH₆ が生成していることが確認された。x = 0.50, 0.75, 0.90 ではこれら二相が格子定数の違いに相当して回折角がずれた位置に観

測されたが、x = 0.15, 0.25 では明瞭なピークの分離は認められず、二相が生成しているようには見られない。現在、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察および放射光 X 線全散乱実験による二相分布関数解析を進めているが、x = 0.15, 0.25 では Mg₂Si マトリックス中にナノメートルサイズの Mg₂FeH₆ が分散していることが示唆されており、両者の FCC 格子がコヒーレントな構造をもつ可能性がある。x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.90 の水素化物の 350 における水素放出過程の P - C 等温線を図 6 に示す。測定により見積もられた水素放出前の水素化物の水素濃度を図中に化学式として記載した。Fe 組成 x が高いほど水素濃度は高いことが明らかになった。

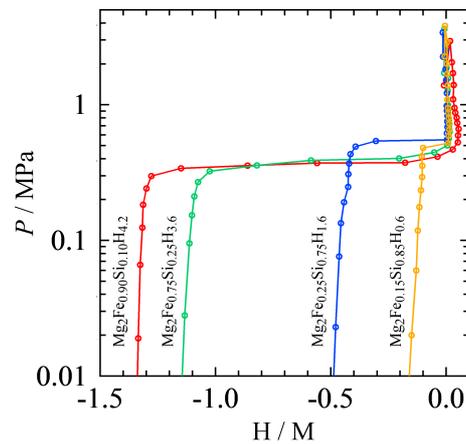


図 6 : Mg₂Fe_xSi_{1-x} - H₂ (x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.90) 系の 350 における水素放出過程の P - C 等温線。

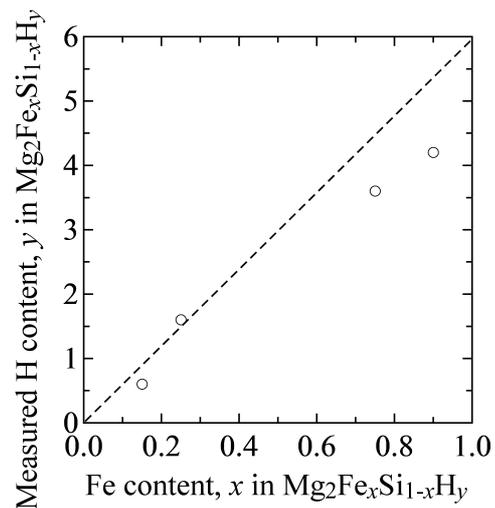


図 7 : Mg₂Fe_xSi_{1-x}H_y (x = 0.15, 0.25, 0.75, 0.90) の水素濃度 y。

図 7 は Mg₂Fe_xSi_{1-x} 水素化物の水素濃度 y の x 依存性をまとめたものである。Mg₂Fe_xSi_{1-x} 水素化物中に Mg₂FeH₆ および Mg₂Si の二相のみが生成していると仮定すると、図中の点線のように x と y は比例関係になるはずである。実際、点線からのずれはあるもののその傾向

が確認されたため、本研究にて作製された $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ 水素化物は主に Mg_2FeH_6 および Mg_2Si によって形成されており、 $x < 0.5$ の Si-rich 組成側では Mg_2Si マトリックス中にナノメートルサイズの Mg_2FeH_6 が分散しているものと思われる。界面エネルギーの効果による水素化物の不安定化については現在評価中であるが、図 6 に示した $P-C$ 等温線によれば、 $x = 0.15, 0.25$ のプラトー圧力が $x = 0.75, 0.90$ のものに比べてやや高いようにも見られ、Mg - Ti 系と同様に Mg 系水素化物の反応温度低下が期待される。

(3)まとめ

本研究により、Mg - Ti - X 系および Mg - Fe - Si 系それぞれにおいてナノメートルサイズの Mg 系水素化物が非混合性マトリックス中に分散した構造を作製することができ、水素化物の不安定化効果が確かであることが明らかになった。水素貯蔵材料として広く利用されるためには、さらなる水素化物の不安定化が必要であり、合金あるいは水素化物作製時の条件を検討して、Mg 系水素化物のサイズの縮小と、マトリックスとの間に生じる界面エネルギーを考慮した材料開発を進めていくことが重要である。

参考文献

- [1] K. Asano, R. J. Westerwaal, A. Anastasopol, L. P. A. Mooij, C. Boelsma, P. Ngene, H. Schreuders, S. W. H. Eijt, B. Dam: J. Phys. Chem. C 119 (2015) 12157.
- [2] J.-J. Didisheim, P. Zolliker, K. Yvon, P. Fischer, J. Schefer, M. Gubelmann, A. F. Williams: Inorg. Chem. 23 (1984) 1953-1957.
- [3] J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, Jr., B. Fultz: J. Phys. Chem. B 108 (2004) 13977-13983.
- [4] V. Raghavan: J. Phase Equil. Diff. 33 (2012) 236-237.

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

浅野耕太, Ruud J. Westerwaal, Bernard Dam, Effect of Cr addition on destabilization of Mg hydride in the Mg - Ti system, Gordon Research Conference, 2015 Hydrogen-Metal Systems, 2015 年 07 月 13 日, ボストン, 米国.

浅野耕太, 低温作動 Mg 系材料に向けた非平衡合金からのアプローチ, 日本金属学会秋期大会, 2015 年 09 月 18 日, 福岡.

浅野耕太, 林繁信, 中村優美子, 固体 NMR 法による金属水素化物中の水素の挙動解明, 第 2 回水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2015 年 10 月 23 日, 金沢.

浅野耕太, Hyunjeong Kim, 榊浩司, 中村優美子, 前島尚行, 町田晃彦, 綿貫徹, 王永明, 磯部繁人, Ruud J. Westerwaal, Herman Schreuders, Bernard Dam, $Mg_2Fe_xSi_{1-x}$ - H の合成と構造, 日本金属学会春期大会, 2016 年 3

月 24 日, 東京.

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aist.go.jp/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

浅野 耕太 (ASANO Kohta)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・創エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：30415640

(2)研究協力者

林 繁信 (HAYASHI Shigenobu)

治村 圭子 (JIMURA Keiko)

KIM Hyunjeong

榊 浩司 (SAKAKI Kouji)

DAM Bernard