

令和元年5月31日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05990

研究課題名(和文) Mg系水素吸蔵材料の遷移金属による放出温度低減とそのメカニズムの検討

研究課題名(英文) Mechanism and decreasing the desorption temperature of Mg-based Hydrogen absorption materials by adding transition metals

研究代表者

納富 充雄 (NOTOMI, MITSUO)

明治大学・理工学部・専任教授

研究者番号：70218288

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素吸蔵量を維持し、放出温度を低減する目的で、FeやTiを積層あるいは混合したMg系水素吸蔵合金の薄膜と粉体を作製し、X線回折によるMgH<sub>2</sub>の生成、DSC測定による放出温度測定、PCT測定による水素吸蔵量測定を実施した。真空蒸着法で作製したPolyimide/Mg/Fe/Pd積層膜及びFe/Mg/Ti積層膜において、MgH<sub>2</sub>の水素放出温度440℃に対して、Mgの膜厚に依存するが、最高で200℃の放出温度低下となった。一方、吸蔵量については4.5%となり、さらなる改善が必要である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

化石エネルギーの代替物として水素が注目され、燃料電池自動車の実用化が現実のものとなっている。しかし、輸送機械において、水素貯蔵の困難さという問題が完全に解決したわけではなく、むしろ今後の問題として残されている。本研究は水素を固体に貯蔵する材料の性能を改善する方法を示している点で、液相や気相で保存する他の方法に対して安全性に多くの利点を有する材料の開発・実用化に貢献する結果となっている。特に、水素放出温度が200℃以下となることで、エンジンの排熱利用が可能となり、輸送機械の燃費の向上にも貢献できる。

研究成果の概要(英文)：It is prepared the thin films and the powders of Mg-based hydrogen storage alloys laminated or mixed with Fe and Ti for keeping the hydrogen storage capacity and then decreasing the desorption temperature. I estimated the formation of MgH<sub>2</sub> by X-ray diffraction, the release temperature measurement by DSC measurement, the hydrogen absorption amount by PCT measurement. The Polyimide(PI)/Mg/Fe/Pd and PI/Fe/Mg/Ti multilayer films that prepared by vacuum evaporation method express that the temperature of hydrogen desorption decreased up to 200 °C although it depends on the thickness of Mg. On the other hand, the storage capacity is 4.5%, and further improvement is necessary.

研究分野：機械材料

キーワード：水素吸蔵合金 マグネシウム合金

## 1. 研究開始当初の背景

化石エネルギーの代替物として水素が注目され、燃料電池自動車の実用化が現実のものとなっている。しかし、輸送機械において、水素貯蔵の困難さという問題が完全に解決したわけではなく、むしろ今後の問題として残されている。実用化された水素貯蔵システムは、圧縮水素タンクが使用されているが、安全性・価格・体積貯蔵密度の点で改善の必要がある。そこで、Mg系水素吸蔵合金の利用が検討されている。

Mg系水素吸蔵合金の特性を改善するためには、遷移金属との合金化が有効な方策と考えられている。申請者は2013年度より基盤研究(C)『微細・薄膜・積層化によるMg系合金の水素吸蔵量・放出温度の改善とその機構の解明』を開始し、2014年度までに以下の結果を得ている。

- (1) パルスレーザーデポジション(PLD)法によりMg系積層薄膜を作製した。Polyimide/Mg/Pd積層体とPolyimide/Mg/Ti/Pd積層体は水素を吸蔵し、Polyimide/Mg/Pd積層体は400で、Polyimide/Mg/Ti/Pd積層体は200で水素を放出した。PCT測定より、Polyimide/Mg/Ti/Pd積層体は2MPa下においては0.417wt.%の水素を吸蔵した。
- (2) 抵抗加熱法を用いて、Mg/Fe薄膜にTiを添加した試料を作製した。Mgを薄膜化し、Tiを添加することにより、水素との反応効率が向上し、x線回折によって水素化合物の存在を確認した。Mgの膜厚が14000nm以上のPI/Fe/Mg/Tiの水素吸蔵には200°Cより高温での水素化処理が必要であった。
- (3) メカニカルアロイング(MA)法によりMg-Ti固溶体の作製を行った。ミリング助剤としてステアリン酸を用いfcc構造を有するMg-Ti固溶体を作製することができた。さらに、このMg-Ti固溶体は300°Cの水素化を行うことで、固溶体内の一部のMgが分離し、MgH<sub>2</sub>を生成した。

しかし、水素タンクでの利用に対する特性としては十分な特性に至っていないため、さらなる改善が必要となった。

## 2. 研究の目的

本研究では真空蒸着法的一种である抵抗加熱法、および、MA法によってMg系水素吸蔵合金の積層薄膜および合金粉末を製造し、水素吸蔵量をMg単体の理論吸蔵量(6.7wt%)に近づけながら、250以下で水素を放出する合金の開発を目指す。さらに積層薄膜と合金粉末の結果を比較することにより、水素吸蔵量を減少させることなく放出温度を低下させるといった化学的に矛盾した現象を両立することができるメカニズムについて検討する。

## 3. 研究の方法

Mg系水素合金薄膜を抵抗加熱型の真空蒸着法にて作製した。これは、高融点金属を蒸発源とし、その上に薄膜材料を載せる。蒸発源に電流を流してジュール熱で加熱し、薄膜材料を蒸発させ基板に蒸着させる。図3.1に抵抗加熱法による薄膜形成メカニズムの概略図を示す。高融点金属を蒸発源とし、その上に薄膜材料を載せる。蒸発源に電流を流してジュール熱で加熱し、薄膜材料を蒸発させ基板に蒸着させる。基板には伸縮性かつ水素吸蔵量3.3wt.%を有するポリイミド(PI)フィルムを用い、PI/Mg/Fe/Pdの順に積層させた。Mg膜厚の違いによる影響を評価するために、Mg層の膜厚は200nm、500nm、800nmの3種類の試料を作製し、それぞれMg(200)、Mg(500)、Mg(800)とした。各試料のFe膜厚は60nm、Pd膜厚は10nmと一定とした。水素化処理(0.8MPa、60min.)とPCT線測定前に、活性化処理として水素充填(0.8MPa、30min.)と真空脱気(30min.)を2サイクル行った。

次に、先の真空蒸着装置にて、PI/Fe/Mg/Ti試料のTi膜厚を15nm、50nm、200nm、500nm、1000nm及びTiを積層させない試料の6種類を作製した。ここで、Mgの膜厚は10000nm、FeはMg-4at.%Feとした。さらに、真空脱気(60min.)、水素充填(30min.、2.5MPa)の活性化処理を2サイクル行い、その後真空脱気(120min.)、水素充填(60min.、2.5MPa)の水素化処理を行った。

一方MA法にてMg合金粉末を作製した。Mg粉末(純度:99.9%、三井化学薬品株式会社)とTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金粉末(化学組成:Ti:Fe:Mn=45.95:42.80:11.25wt.%、日本重化学工業株式会社)、Fe粉末(純度:99%、株式会社ニラコ)、グラファイト粉末(純度:98.0%、和光純薬工業株式会社)を用い、Mgに10wt.%のグラファイトを添加した試料をMg-10Gr、TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金とFeをそれぞれ10wt.%添加した試料をMg-10TFM-10Feとする。また、MgにTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金とグラファイトをそれぞれ10wt.%添加した試料を

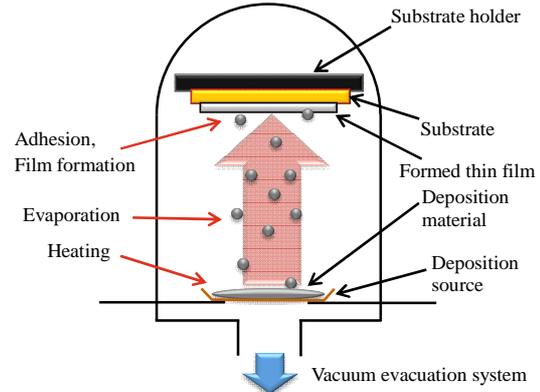


Fig. 3.1 The thin film formation with resistance heating.

Mg-10TFM-10Gr, Fe とグラファイトをそれぞれ 10 wt.% 添加した試料を Mg-10Fe-10Gr, 5 wt.% の TiFe0.8Mn0.2 合金と 5 wt.% の Fe, 及び 10 wt.% のグラファイトを添加した試料を Mg-5TFM-5Fe-10Gr とした。

作製した試料に対して、水素化前後に XRD 測定を行い、 $MgH_2$  のピークを同定することから水素吸蔵の有無を判断した。DSC 測定では等熱量を与えた際の基準物質との温度差を測定する。水素化物が分解する際には吸熱反応を伴い、DSC 曲線では下向きのピークとして表れる。JIS K 7121 に準じて、吸熱反応を生じた際の曲線の勾配が最大になる点で引いた接線と吸熱反応開始前の曲線の接線との交点における温度を水素放出温度と判断した。圧力-成分-温度測定 (PCT) は、JIS H 7201 に準じて測定を行い、水素充填時の最大圧力は 0.8 MPa, 温度は 200°C とした。一部の試料に対しては電子顕微鏡観察を実施し、水素吸蔵による試料表面の状態を確認した。

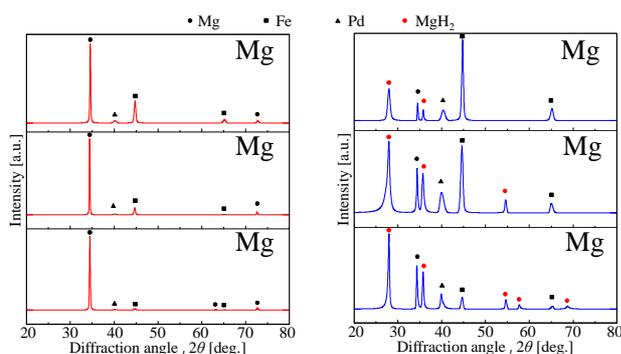
## 4. 研究成果

### 4.1 PI/Mg/Fe/Pd 積層膜の水素吸蔵放出特性

図 4.1.1 に Mg (200), Mg (500), Mg (800) の水素化処理前後の XRD 測定結果をそれぞれ示す。図より、作製した全ての試料において、水素化処理後には  $MgH_2$  の生成が見られた。これは、全ての試料で 200°C の条件下において水素を吸蔵したと考えられる。Mg (200) と Mg (800) の XRD 測定結果から、34 deg. 付近に存在する Mg のピークの回折強度を比較すると、Mg (200) より Mg (800) の方が Mg の回折強度が大きく、Mg (800) の Mg 層の方が結晶性が高いことがわかる。

次に、基準物質である  $MgH_2$  粉末と Mg (200), Mg (500), Mg (800) の DSC を行った。図 4.1.2 に測定結果を示す。図より全ての試料において吸熱ピークが見られ、 $MgH_2$  粉末, Mg (200), Mg (500), Mg (800) はそれぞれ 440°C, 240°C, 240°C, 260°C で水素を放出した。Mg 膜厚が薄い方が水素放出反応が容易である傾向がある。Gharavi ら<sup>(1)</sup> は水素吸蔵温度と同様に、水素放出温度についても、Mg/Pd 薄膜において Mg 層の膜厚が薄いほど低下することを報告している。 $MgH_2$  粉末は 440°C で水素を放出しているの、Mg (800) では 180°C, Mg (500) と Mg (200) では 200°C ほど、水素放出温度が改善された。

さらに、Mg (200), Mg (500), Mg (800) の PCT 線測定を実施した。Mg (200), Mg (500), Mg (800) はそれぞれ 17.66 wt.%, 15.81 wt.%, 4.50wt.% の水素吸蔵量を示したが、前 2 者については理論値を超えている。これは、Mg 膜厚が極端に薄いため、基板として用いた PI の吸蔵量を評価する必要があると考えている。しかし、薄い試料の吸蔵量が多い結果に対しては、 $MgH_2$  は Mg とは異なった結晶構造を有しているため、 $MgH_2$  の存在が Mg 結晶格子の膨張を許容する結果となっている。中島らの研究<sup>(1)</sup>では、PI フィルムを基板に用いた薄膜と SUS304 フィルムを基板に用いた薄膜の水素吸蔵特性を比較している。Mg が水素を吸蔵する際、Mg の結晶格子内に水素が侵入、拡散して  $MgH_2$  を生成すること



(a) Before (b) After  
Fig. 4.1.1 XRD profiles of the samples

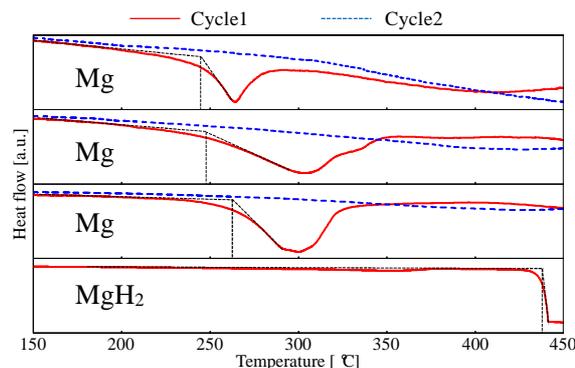


Fig. 4.1.2 DSC profiles of the samples

Table 4.1.1 Hydrogen absorptions

Sample	Mg(200)	Mg(500)	Mg(800)
Existence of $MgH_2$ at 200°C	○	○	○
$H_2$ desorption temperature [°C]	240	240	260
Hydrogen content [wt.%]	17.66	15.81	4.50
Mass of sample [mg]	13.13	13.66	14.26
Mass of hydrogen [mg]	2.817	2.566	0.672
Ideal mass of hydrogen [mg]	0.4381	0.4655	0.5113

(1) PLD 法により作製した Mg/Fe 積層体の水素吸蔵放出特性, 中島 洋平, 納富 充雄, 日本機械学会論文集 81(823) 1-14 2015 年 3 月

により結晶格子が膨張する．伸縮性のあるPIフィルムを基板として用いた薄膜では、水素吸蔵によるMg結晶格子の膨張を基板に抑制されることはない．しかし、伸縮性に欠けるSUS304フィルムを基板として用いた薄膜では、水素吸蔵によるMg結晶格子の膨張が基板により抑制されたため、Mg結晶格子内に水素が侵入、拡散できず、水素の吸蔵が進行しなかったと報告している．本研究では膜厚の差が本膨張を許容することの差につながり、膜厚が薄い方が膨張を許容できたため、このような結果になったと考える．先に述べたように、実際にはPIも水素を吸蔵していて、ここでの吸蔵量はそれが考慮されていないため、この点については今後の検討課題となっている．

表 4.1.1 に本研究から得られた結果と、結果から算出した水素吸蔵量[mg]およびMgとPIの質量から算出した水素吸蔵量[mg]を示す．Gharaviら<sup>(2)</sup>はMg/Pd薄膜において、Mg層の膜厚が薄いほど水素吸蔵温度が低いことを報告している．ここでは、水素吸蔵時の温度を一定にしたため、膜厚の違いを検討できなかったが、膜厚が薄いとさらに低い温度で水素を吸蔵する可能性があると考えた．

#### 4.2 PI/Fe/Mg/Ti 積層膜の水素吸蔵放出特性

図 4.2.1 に水素化後に行ったXRD測定の結果を示す．全ての試料においてMg、Feのピークが存在しており、Ti膜厚が200nm以上の試料ではTiのピークが確認できた．また、全ての試料で34 degree, 48 degree, 63 degree付近においてMgの(002), (102), (103)面間距離に相当するピークがある．これは薄膜でもMgが結晶化したことを示している．Ti膜厚が15nmの試料における36 degree付近のピーク、50nmの試料における28 degree, 36 degree付近でのピークはbct構造のMgH<sub>2</sub>の存在を示している．また、Ti膜厚が200nmの試料においては、69 degree付近にMg水素化物と考えられるピークが確認できる．以上の結果から、水素化温度が200でTi膜厚が15nm, 50nm, 200nmのPI/Fe/Mg/Tiは水素を吸蔵することが分かった．

図 4.2.2 に水素化物のピークが確認されたTi膜厚が15nm, 50nm, 200nmの試料に対し

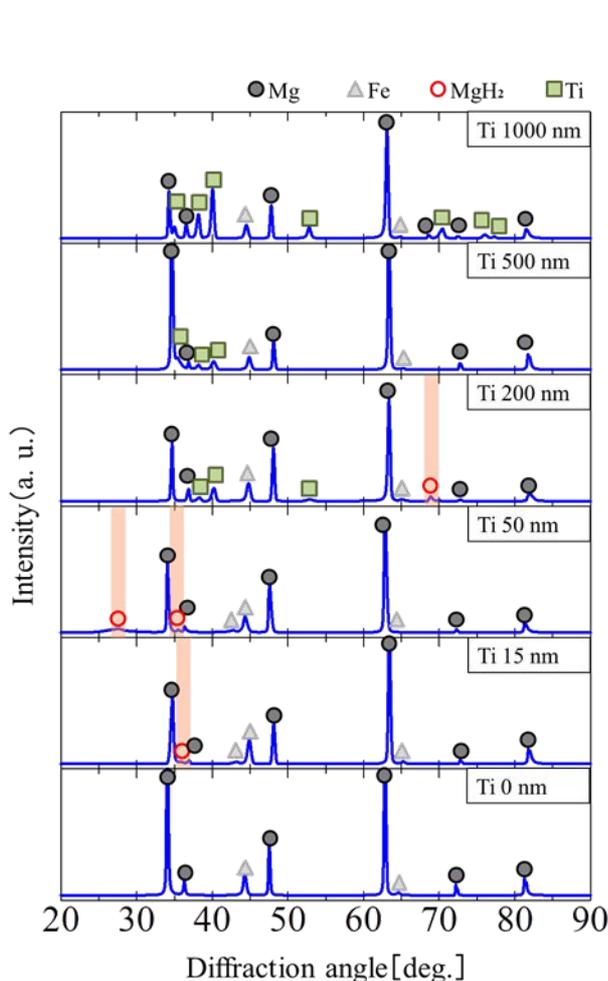


Fig. 4.2.1 XRD profiles of PI/Fe/Mg/Ti of Ti 0 nm, Ti 15 nm, Ti 50 nm, Ti 200 nm, Ti 500 nm, Ti 1000 nm after hydrogenation.

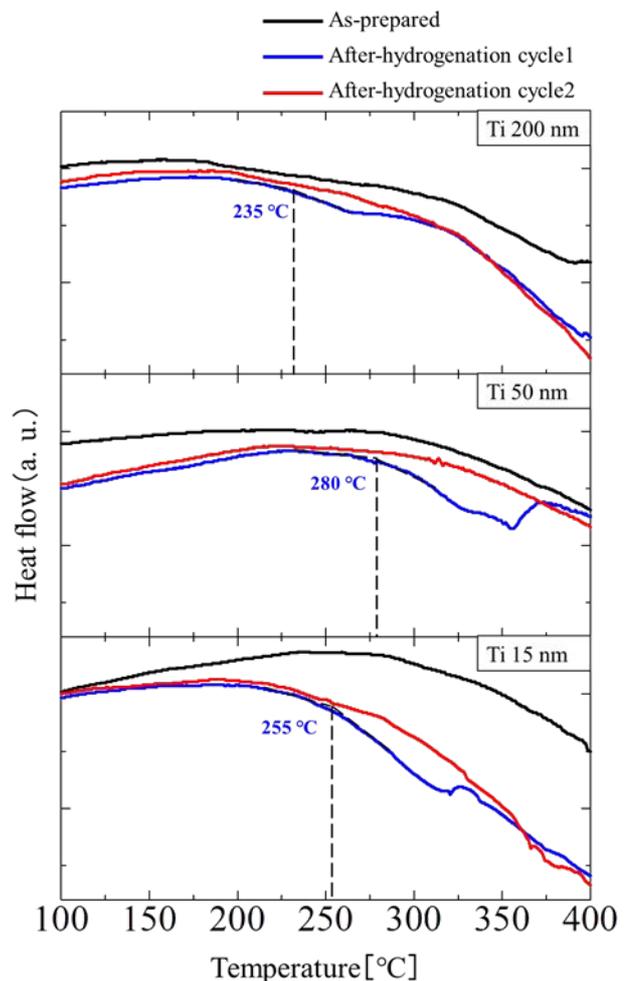


Fig. 4.2.1 DSC profiles of PI/Fe/Mg/Ti of Ti 15 nm, Ti 50 nm, Ti 200 nm as prepared and after hydrogenation cycle #1 and cycle #2.

(2) Ayshe G. Gharavi, Hasan Akyildiz, Tayfur Öztürk, Thickness effects in hydrogen sorption of Mg/Pd thin films, Journal of Alloys and Compounds(2013), pp.S175-S178

て、水素化後に2サイクル行ったDSCの結果を示す。Ti膜厚が15 nm, 50 nmの試料において、水素化後の1サイクル目は下向きのピークが確認でき、2サイクル目では消失している。このことからこれらのピークは水素放出曲線であり、水素放出温度はそれぞれ255、280と決定した。Ti膜厚が200 nmの試料においても同様に水素放出ピークは確認できたが、他の試料と比較してピークが小さい。このピークから決定される水素放出温度は235であった。MgH<sub>2</sub>粉末の水素放出には約440の高温を要し、今回水素を放出した試料と比較すると放出温度は140 - 185程度低減している。これは水素との反応能力が低い金属であるFeを添加したことによりMgH<sub>2</sub>の熱的安定性が低下し、水素放出温度の低減に寄与したと考えられる。さらに同図より、水素化後に行ったDSC測定におけるサイクル1とサイクル2の曲線の差の面積を水素放出量と仮定すると、各試料を比較した場合に相対的な水素吸蔵量はTi 50 nm > Ti 15 nm > Ti 200 nmである。このことからTi膜厚が50 nmの試料が最も水素を吸蔵していると推察した。

#### 4.3 Mg-TFM-Graphite 粉体の水素吸蔵放出特性

まず、XRD測定を実施した。Mg-10Grは作製後と水素化処理後のXRDプロファイルに差は生じておらず、Mgのピークのみ確認できる。また、Mg-10TFM-10Feも同様に作製後と水素化処理後に差は生じておらず、MgとTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金、Feのピークのみ確認できた。一方、Mg-10TFM-10Gr、Mg-10Fe-10Gr、Mg-5TFM-5Fe-10Grにおいては、Mg-10TFM-10GrはMgとTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金、Mg-10Fe-10GrはMgとFe、Mg-5TFM-5Fe-10GrはMgとTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金、Feのピークが確認できるが、水素化処理後はこれらのピークに加えてMgH<sub>2</sub>のピークも確認できた。触媒金属とグラファイトを添加したMg-10TFM-10Gr、Mg-10Fe-10Gr、Mg-5TFM-5Fe-10Grは、活性化処理をせずに200、2.5-2.6 MPaの水素充填のみでMgH<sub>2</sub>を生成して水素を吸蔵し、触媒金属のみ添加したMg-10TFM-10Feやグラファイトのみ添加したMg-10Grは水素化合物を生成しなかった。以上からMgの水素吸蔵特性の改善には触媒金属とグラファイトの両方の添加が必要であり、グラファイトが触媒金属に作用したと考えられる。

図4.3.1は縦軸を熱流、横軸を温度としたDSC曲線である。Mg-10GrとMg-10TFM-10Feには吸熱反応が生じていない。一方、Mg-10TFM-10Grは約350、Mg-10Fe-10Grは約280、Mg-5TFM-5Fe-10Grは約275、MgH<sub>2</sub>粉末は約440で吸熱反応が生じている。XRD測定より、MgH<sub>2</sub>の生成を確認しているMg-10TFM-10Gr、Mg-10Fe-10Gr、Mg-5TFM-5Fe-10Grから吸熱反応のピークを確認できたことから、この吸熱反応はMgH<sub>2</sub>の分解による水素の放出と考えられる。先の水素化処理条件ではMg-10TFM-10Gr、Mg-10Fe-10Gr、Mg-5TFM-5Fe-10GrはMgH<sub>2</sub>の生成により水素を吸蔵したと考えた。さらに、これらの試料の水素放出温度はMgH<sub>2</sub>粉末に比べ90 - 165低い。このMgの水素吸蔵・放出特性の改善は触媒金属とグラファイトの添加によるものと考えられる。

図4.3.2は縦軸を平衡圧、横軸を重量比水素吸蔵量として、活性化処理をせずに200で測定したMg-10TFM-10Gr、Mg-10Fe-10Gr、Mg-5TFM-5Fe-10GrのPCT線図である。それぞれの試料の最大水素吸蔵量はMg-10TFM-10Grが約2.5 wt.%、Mg-10Fe-10Grが約3.5 wt.%、Mg-5TFM-5Fe-10Grが約4.0 wt.%となった。

図4.3.3は活性化処理後、200、及び280で測定したMg-5TFM-5Fe-10GrのPCT線図である。それぞれの温度における最大水素吸蔵量は200で約4.1 wt.%、280で約4.8 wt.%となった。また、280の測定では放出過程において約0.04 MPaから水素を放出していることが分かる。DSC測定より、Mg-5TFM-5Fe-10Grは0.1 MPaの窒素雰囲気において約275で水素を放出することを確認している。よって、280の測定では吸蔵過程でMgH<sub>2</sub>を生成して水素を吸蔵した後に放出過程で雰囲気圧力が0.1 MPa以下になったことでMgH<sub>2</sub>が分解し、水素を放出したと考えられる。Mg-5TFM-5Fe-10GrのPCT線図より、200、水素圧力2.6 MPaにおける水素吸蔵量は、活性化処理前で約4.0 wt.%、活性化処理後で約4.1 wt.%と活性化処理の前後で0.1 wt.%程の差であり、Mg-5TFM-5Fe-10Grは活性化処理前も高い水素吸蔵能力を有している。TiFe系合金は表面に酸化物層が生成することで水素反応性が低下することが確認されているが<sup>(3)</sup>、本研究ではグラファイトを添加したことで、ミリング中に試料の粉砕により現れる新創面をグラファイトが被覆し、大気に触れる際の酸化物層の生成を防止したことで活性化処理をせずに高いTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金の触媒効果を得られたと推察している。また、FeについてもTiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>合金と同様に表面の酸化物層の生成をグラファイトが防止したことで表面からの水素の導入が容易になったと推察する。さらに、本研究で使用したFeは金属の中でも水素拡散係数が高い(約4 × 10<sup>-8</sup> m<sup>2</sup>/s, 200) bcc構造のα-Feであるため<sup>(4)</sup>、Feを複合化したことで試料内部の水素原子の移動を容易にし、Mgの水素吸蔵・放出特性を改善させたと考えられる。

(3) J. J. Reilly, and R. H. Wiswall Jr., "Formation and Properties of Iron Titanium Hydride", Inorganic Chemistry, Vol. 13, No. 1, (1974), pp.218-222.

(4) 伊藤直次, "水素製造・貯蔵輸送と反応分離膜", 日刊工業新聞社, (2008), pp. 184.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

- (1) Noor Aliah Abdul Majid, Naoki Maeda, Mitsuo Notomi, Improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride with TiFe0.8Mn0.2, graphite and iron addition, International Journal of Hydrogen Energy, 21, 2019, pp.1-7, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.190>,

〔学会発表〕(計 3件)

- (1) Noor Aliah ABDUL MAJID, Naoki MAEDA, Mitsuo NOTOMI, Improved Hydrogen Desorption Properties of Magnesium Hydride with TiFe0.8Mn0.2, Graphite and Iron Addition, 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, 2018.  
 (2) Ti膜厚がMg/Fe薄膜の水素吸蔵放出特性に及ぼす影響, 田邊 宏平, 納富 充雄, 日本機械学会第24回機械材料・材料加工技術講演会(M&P2016), 2016  
 (3) Mg-(TiFe0.8Mn0.2)-Graphite複合体の水素吸蔵・放出特性評価, 前田 直樹, 納富 充雄, 日本機械学会2016年度年次大会, 2016

## 6. 研究組織

(1)研究分担者

無

(2)研究協力者

研究協力者氏名: ノールアリヤ, 前田直樹, 田邊宏平

ローマ字氏名: Noor Aliah Abdul Majid, Naoki Maeda, Kohei Tanabe

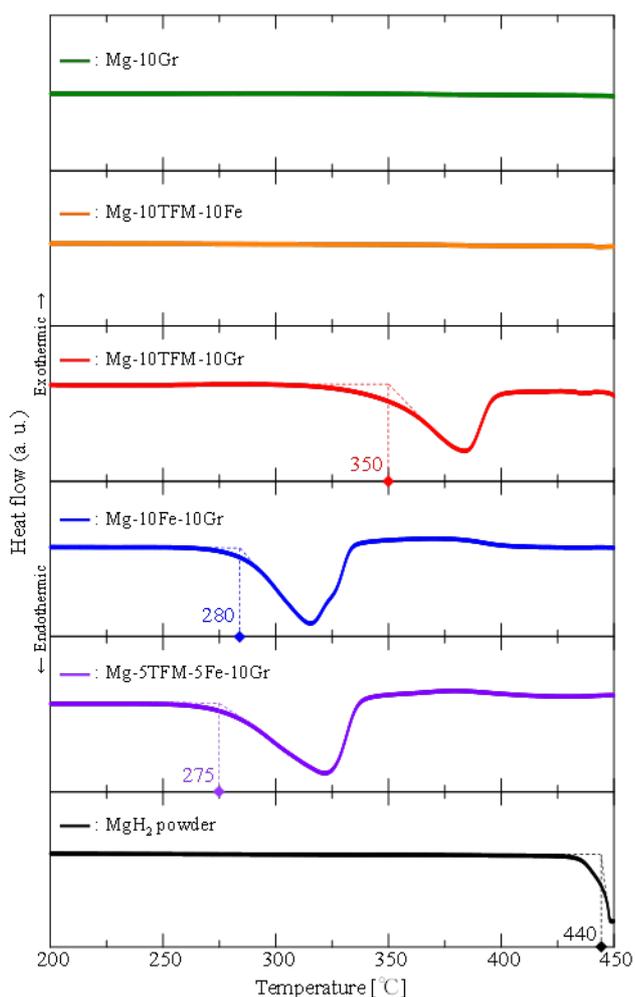


Fig. 4.3.1 DSC curves of Mg-10Gr, Mg-10TFM-10Fe, Mg-10TFM-10Gr, Mg-10Fe-10Gr, and Mg-5TFM-5Fe-10Gr after hydrogenation and MgH<sub>2</sub> powder.

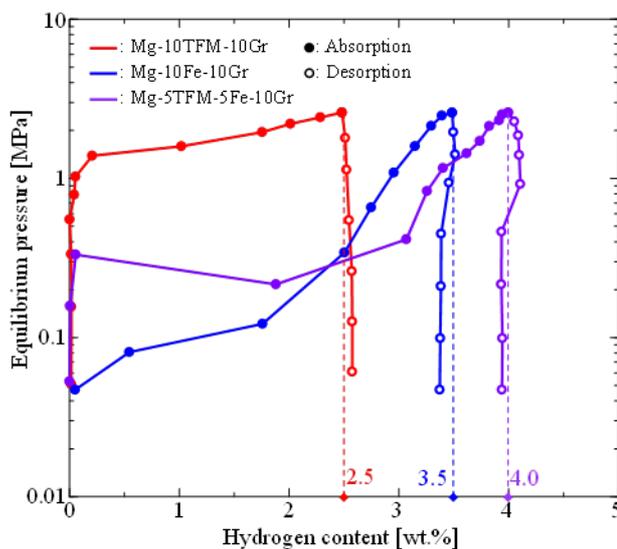


Fig. 4.3.2 PCT curves of Mg-10TFM-10Gr, Mg-10Fe-10Gr, and Mg-5TFM-5Fe-10Gr at 200 °C without activation.

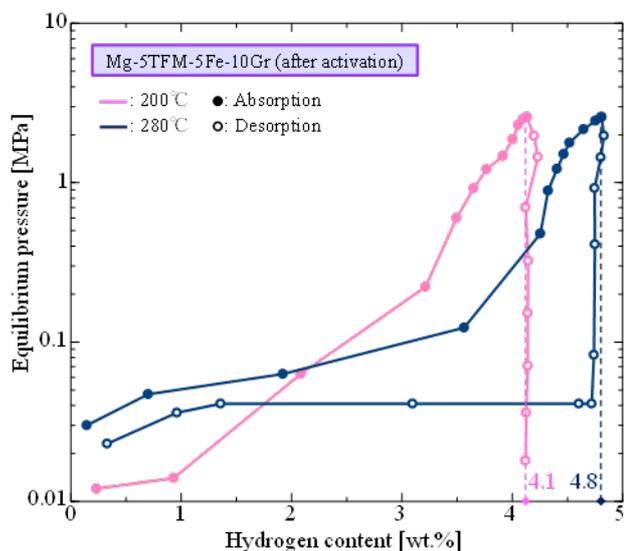


Fig. 4.3.3 PCT curves of Mg-5TFM-5Fe-10Gr at 200 and 280 °C after activation at 280 °C.