

令和 6 年 4 月 23 日現在

機関番号：32682

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2023

課題番号：20K04186

研究課題名(和文) Nanoconfinement効果を応用した水素貯蔵材料の開発

研究課題名(英文) Hydrogen Storage Materials by the Nanoconfinement effects

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) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：Nanoconfinement効果を利用したMg系水素貯蔵材料の開発を目指した。まず、抵抗加熱真空蒸着法およびPLD法によりMg/Fe系とMg/Al系の積層薄膜を作製した。その結果、Mg/Fe/Pd積層薄膜は最大5.58 wt.%、Mg/Al/Pd積層薄膜は最大3.0 wt.%の水素貯蔵量を示した。次に、メカニカルアロイング法にてMg-Fe-炭素化合物粉体を作製した。その結果、Mg-C60-Fe粉体は最大3wt.%、Mg-Fe-Gr粉体は最大4 wt.%、Mg-Fe-Graphene粉体は最大4 wt.%、Mg-Fe-還元型酸化グラフェン粉体は4 wt.%の水素貯蔵量を示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素貯蔵材料の開発にはNanoconfinement効果が有力視され、従来の水素貯蔵量を凌駕する報告もある。そこで、この効果を活かすために、積層薄膜と粉体という二つのアプローチをとり、水素貯蔵量がMgの理論吸蔵量に近づきつつ、水素放出温度の約100 °Cの低減と水素放出速度の大幅な改善が達成できることを示した。これは今後の水素貯蔵材料開発指針を示すものである。さらにこの知見は水素窒素分離膜の開発に活かすことができると考え、まずはベースとなる高分子材料の水素透過度測定を行い、その方向性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：We aimed to develop a Mg-based hydrogen storage material that utilizes the nanoconfinement effect. First, Mg/Fe-based and Mg/Al-based thin films were fabricated using resistance heating vacuum evaporation and PLD. As a result, the Mg/Fe/Pd multilayer film showed a maximum hydrogen storage capacity of 5.58 wt.%, and the Mg/Al/Pd multilayer film showed a maximum hydrogen storage capacity of 3.0 wt.%. Next, Mg-Fe-carbon compound powder was prepared using a mechanical alloying method. As a result, Mg-C60-Fe powder is up to 3 wt.%, Mg-Fe-Gr powder is up to 4 wt.%, Mg-Fe-Graphene powder is up to 4 wt.%, Mg-Fe-reduced Graphene oxide powder showed a hydrogen storage capacity of 4 wt.%.

研究分野：機械材料

キーワード：Mg系水素貯蔵材料

様式 C-19、F-19-1 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

次世代の再生可能エネルギーとして水素の利用は必須である。水素は重量当たりのエネルギー密度は高いが、体積当たりはガソリンなどの石油由来のエネルギーに比べて低いため、貯蔵・輸送が難しい。既に車載用水素ガスタンクが開発されているが、貯蔵に高圧が必要であることの安全性や、外殻に炭素繊維複合材料を用いることの製造コストが問題となっている。水素吸蔵量が 6.0wt%以上となる固体の水素貯蔵材料を開発できれば、タンク内圧を下げ、高強度を必要としない材料を外殻に用いることが可能となり、安全性と輸送効率からその利点は大きい。この時、温度で水素放出を制御できると、自動車の排熱利用が可能となり、エネルギー節約に通じる。

この方針に従った 2013 年度～2015 年度基盤研究 (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』では、以下の結論を得ている。

- (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、前者は 400°C、後者は 200°C 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 0.42wt.% 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。
- (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。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。

引き続き、2016 年度～2018 年度基盤研究 (C)『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』では、以下の結論を得ている。

- (1) 加熱式真空蒸着法にて PI/Mg/Fe/Pd 積層膜を作製し水素吸蔵放出特性を調べた。その結果、水素放出温度は単体 Mg の 440°C に対して 240～260°C と低減した。
- (2) 同じく加熱式真空蒸着法にて PI/Fe/Mg/Ti 積層膜を作製し水素吸蔵放出特性を調べた。その結果、水素放出温度は 235°C～280°C となった。
- (3) Mechanical Alloying 法 (MA 法) にて、Mg、グラファイト (Gr)、TiFeMn 合金を化合した試料を作製した。DSC より、Mg-10Gr と Mg-10TFM-10Fe では水素放出は無く、Mg-10TFM-10Gr は約 350°C、Mg-10Fe-10Gr は約 280°C、Mg-5TFM-5Fe-10Gr は約 275°C で水素を放出した。

このように放出温度の低減は十分な成果が得られたものの、そのメカニズムには幾つかの種類があり、水素吸蔵量を最大化するための最適なメカニズムについては引き続き検討が必要と考えられた。

## 2. 研究の目的

現在、水素貯蔵材料の開発には Nanoconfinement 効果を利用した材料開発が有力視され、従来の水素貯蔵量を凌駕する報告もある。そこで、タンクを含む重量で最大水素吸蔵量 8.0wt%、放出温度 200 度の水素貯蔵・輸送用タンクを開発する要素技術として、Nanoconfinement 効果を利用した Mg 系水素貯蔵材料の開発を目指す。さらにこの知見を基に水素窒素分離用金属/高分子積層膜の可能性についても検討する。

## 3. 研究の方法

### 3.1 試料作製

本研究で作製した試料は形状で積層薄膜と粉体の 2 種類に分けられる。積層薄膜試料は本研究室で設計した抵抗加熱 (RH) 装置を用いた RH 法及び、本研究室で設計した Pulsed Laser Deposition (PLD) 装置を用いた PLD 法により作製した。RH 法では高融点金属を蒸発源とし、その上に薄膜材料を載せ、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上面の基板に蒸着させることで薄膜を形成する。薄膜の形成過程が単純であり、比較的操作方法が容易である。PLD 法の薄膜作製プロセスでは、ターゲットと言われるペレット状の固体原料に高パワー密度を持つ紫外域 (波長: 266 nm) のパルスレーザーを集光照射し、ターゲット成分を瞬時にアブレーション蒸発させることで対面に位置する基板上に薄膜を形成する。PLD 法を用いることにより、真空状態を維持した状態で蒸着成分交換が可能となり、異なる成分を交互に積層した薄膜製造に適し、パルス数や蒸着時間の制御により膜厚制御なども容易となる。粉体の試料はメカニカルアロイング (MA) 法で作製した。ボールミルには遊星回転ポットミル装置 (LP-M2, 株式会社伊藤製作所)、および直径 2 mm の ZrO<sub>2</sub> 製ボールを用い、ボールと試料粉末の重量比は 10:1 とした。秤量したボールと粉末を内容積 45 ml の ZrO<sub>2</sub> 製ミル容器に封入し、250 rpm で 25 時間ミリングした。試料の酸化を防ぐため、これらの操作は 0.1 MPa のアルゴンガスで置換したオートドライグローブボックス (AD600, アズワン株式会社) で行った。

### 3.2 評価方法

試料作製後に水素との反応促進のために活性化処理を行った。原則として活性化処理で

は 200°C で水素充填 (0.9 MPa) と真空脱気をそれぞれ 2 時間行い、これを 3 サイクル繰り返した。水素放出温度については示差走査熱量 (DSC) 測定の結果から推定した。DSC 測定は基準物質として  $\alpha$ -Alumina を用い、窒素ガスを毎分 50 ml 流入させ、昇温速度は毎分 10°C、測定範囲は原則として 50-500°C で測定を行い、DSC 曲線を得た。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。水素吸蔵量については圧力-成分-温度 (PCT) 測定の結果から推定した。PCT 測定は JIS H 7201 に準じて測定を行い、水素充填時の最大圧力は 0.8~0.9 MPa、温度は 200°C とした。各試料の結晶構造は x 線回折 (XRD) 法を適用して推定した。Mg は水素を吸蔵するとルチル型の  $MgH_2$  に変態することが分かっているため、x 線プロファイルは Mg が水素を吸蔵したことを示す指標としても用いた。

## 4. 研究成果

### 4.1 Mg/Fe 系積層薄膜の水素吸蔵放出特性

抵抗加熱 (RH) 法により Mg/Fe/Pd 積層膜 (以後 R 系列)、パルスレーザーデポジション (PLD) 法により n(Mg/Fe)/Pd 多層積層膜 (以後 P 系列) を作製し、積層膜に対して XRD 測定による結晶構造解析や DSC 測定による熱分析、PCT 測定を行うことで積層膜の水素吸蔵・放出特性の評価を行った。作製したすべての積層膜試料で 200°C、0.99 MPa で水素を吸蔵し、水素放出温度は R 系列 (Mg/Fe/Pd 積層膜) では 230-260°C、P 系列 (n(Mg/Fe)/Pd 積層膜) では 155-250°C となり、Mg 単体の 440°C に比べて低減した。R 系列 (Mg/Fe/Pd 積層膜) は 4.50-5.58 wt.%, P 系列 (n(Mg/Fe)/Pd 積層膜) は 1.33-3.81 wt.% の水素を吸蔵した。積層膜の Mg 膜厚が薄いほど水素放出温度並びに水素吸蔵量が改善される傾向にある。これは、XRD 測定の回折強度の結果より、膜厚が薄い方が結晶構造のゆがみを許容し、このことが水素の侵入・拡散を促進し、さらに、 $MgH_2$  が生成する際に生じる格子膨張をも許容するためと考えた。

Mg 膜厚 100 nm 程度もしくはそれ以下のナノオーダー厚さの薄膜を作製することにより、Mg が及び生成された  $MgH_2$  がバルク状のものよりも不安定な状態で存在し、活性化エネルギー及びエンタルピーとエントロピーが減少し、約 300°C という水素放出温度の大幅な改善がなされた。これは、近年 Nanoconfinement 効果として注目されている現象と一致している。Mg 系水素吸蔵合金を薄膜化し多層積層を行う場合は、基板面積に対して水素吸蔵量を増加することができる可能性があるが、Mg の水素拡散係数や生成した  $MgH_2$  が水素の拡散を妨げる点を考慮する必要があるため、Mg 層の水素透過度の改善が今後の課題である。

### 4.2 Mg/Al 系積層薄膜の水素吸蔵放出特性

PLD 法により Mg/Al/Pd、Al/Mg/Pd、Al/Mg/Al/Pd 積層膜を作製し、積層構造が水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響について調べた。水素化前後に XRD 測定を行い、全ての試料において水素を吸蔵すること、Mg/Al60/Pd、Mg/Al120/Pd、Al60/Mg/Pd、Al180/Mg/Pd、Al300/Mg/Pd では  $Mg_3Pd$  も確認された。DSC 測定より、Mg/Al/Pd 積層膜は 239~452°C、Al/Mg/Pd 積層膜は先より低い 173~236°C で水素を放出したが、Al/Mg/Al/Pd 積層膜は水素を放出しなかった。200°C で実施した PCT 線測定より、Mg/Al/Pd 積層膜は 0.99 MPa 下で 1.4~3.0 wt.% の水素を吸蔵し、 $Mg_3Pd$  の存在が確認されなかった Mg/Al180/Pd の水素吸蔵量が最も多かった。一方、Al/Mg/Pd 積層膜はそれよりも少ない 1.0~1.6 wt.% の吸蔵に止まり、Al/Mg/Al/Pd 積層膜はそれらの間の 2.1 wt.% の吸蔵となった。

積層膜断面の電子顕微鏡観察および EDS による元素マッピングによって、Mg/Al/Pd 積層膜はいずれも Mg、Al、Pd 層が蒸着順に積層された状態であったが、Al60/Mg/Pd を除く Al/Mg/Pd 積層膜は Al が Mg に拡散し固溶体を形成し、その上に Pd が蒸着された状態となっていた。なお、Al60/Mg/Pd は積層状態ではあったが Al と Mg の境界は不明瞭であった。さらに Al/Mg/Al/Pd 積層膜では積層と固溶の両状態が認められた。Mg-Al 固溶体の水素吸蔵量は Mg 単体より少なく放出温度は低いので、Mg/Al/Pd 積層膜の水素吸蔵量が Al/Mg/Pd 積層膜より高く、水素放出温度が低いのは、前者が積層、後者が固溶の状態にあったことに起因すると考えた。さらに、Al/Mg/Al/Pd 積層膜の水素吸蔵量が Mg/Al/Pd 積層膜と Al/Mg/Pd 積層膜の間に収まっていることも、積層と固溶の両状態が観察されたことから説明できると考えた。

### 4.3 Mg-Fe- $C_{60}$ 粉体の水素吸蔵放出特性

Mg のボールミルでは粒子が冷間圧接と破壊の均衡を保つことで微粉碎されるが、展延性に富む金属は冷間圧接が支配的になる。その結果粒子が新生面を介して凝着し肥大化する場合や、ミル容器内壁に固着して回収不能となる場合がある。そこで Mg の新生面の過剰な冷間圧接を抑制するミリング助剤としてステアリン酸 (Stearic Acid, SA) が用いられているが、新たな材料であるグラフェンやカーボンナノチューブなどの炭素材料は Mg 粒子の凝集と酸化を抑制するだけでなく、Fe を主成分とした触媒と併用すると相乗効果を発揮し水素反応性をより一層改善すると期待されている。なかでも  $C_{60}$  はその構造から Mg に添加する材料として注目されており、ボールミルにより作製した  $MgH_2+10 \text{ wt.}\%C_{60}$  の水素放出温度は約 290°C に低下し、水素圧 5 MPa、230°C の条件下で約 5 wt.% の水素を吸蔵すると報告がある。しかし  $C_{60}$  に関する研究は未だ少なく、 $C_{60}$  による特性改善メカニズムも明らかにさ

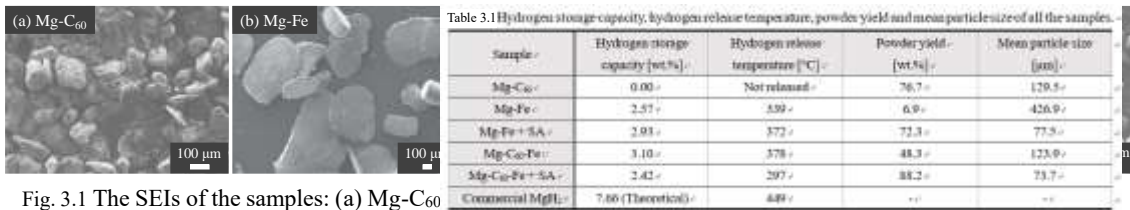


Fig. 3.1 The SEIs of the samples: (a) Mg-C<sub>60</sub>

Sample	Hydrogen storage capacity [wt.%]	Hydrogen release temperature [°C]	Powder yield [wt.%]	Mean particle size [μm]
Mg-C <sub>60</sub>	0.00	Not released	76.7	129.5
Mg-Fe	2.57	559	6.9	426.9
Mg-Fe+SA	2.93	372	72.3	77.5
Mg-C <sub>60</sub> -Fe	3.10	578	48.3	123.9
Mg-C <sub>60</sub> -Fe+SA	2.42	297	88.2	73.7
Commercial MgH <sub>2</sub>	7.66 (Theoretical)	449	-	-

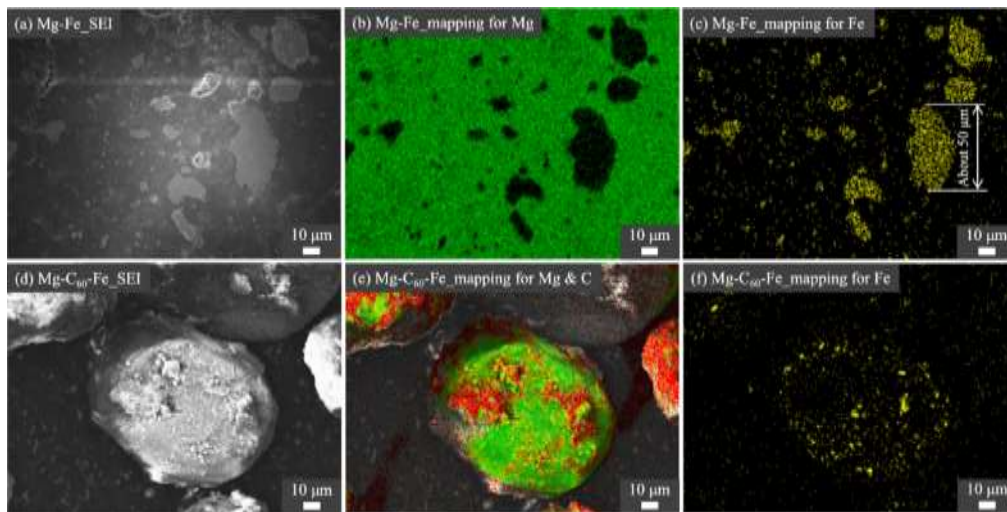


Fig. 3.2 (a) The SEI of as-milled Mg-Fe; (b) the elemental mapping for Mg on Mg-Fe; (c) the mapping for Fe on Mg-Fe; (d) the SEI of as-milled Mg-C<sub>60</sub>-Fe; (e) the mappings for color overlay with Mg (green) and C (red) on Mg-C<sub>60</sub>-Fe; and (f) the mapping for Fe on Mg-C<sub>60</sub>-Fe. The SEIs of the samples: (a) Mg-C<sub>60</sub>; (b) Mg-Fe; (c) Mg-Fe + SA; (d) Mg-C<sub>60</sub>-Fe; and (e) Mg-C<sub>60</sub>-Fe + SA.

れていない。さらに C<sub>60</sub> は種々の炭素材料と同様に Fe との相乗効果が期待される一方で実験的に検証されていない。そこで本研究では SA を援用したボールミルにより、Mg に Fe と C<sub>60</sub> を添加することで水素貯蔵特性の改善を試みた。加えて 1 MPa 以上の高圧ガスは高圧ガス保安法の規制対象となるため、水素圧 1 MPa 未満でも優れた水素貯蔵能力を発揮する材料の開発が最終目標となる。したがって、ボールミルと SA を援用して Mg, C<sub>60</sub>, Fe を混合し、水素圧 1 MPa 未満の条件下で水素貯蔵特性を評価した。

Fig.3.1 に各試料の SEI を示し、Table 3.1 に平均粒子径を最大水素吸蔵量、水素放出温度、ミル後の粉末回収率とあわせて示す。粉末の一部はミル容器内壁に凝着し回収不能となるため、粉末回収率が高いほど凝着が抑制されたことを意味する。ミル前の純 Mg と純 C<sub>60</sub> の粒子径はそれぞれ 94.5 μm, 142.4 μm だった。Fig.3.1(b) に示した Mg-Fe 粒子は扁平化しており、粒子径は純 Mg の約 4.5 倍まで肥大化し、回収率は著しく低かった。一方で Fig.3.1(c), Fig.3.1(d) より Mg-Fe + SA および Mg-C<sub>60</sub>-Fe は Mg-Fe と比べて粒子径は小さく回収率は高かった。Fig.3.1(e) に示した Mg-C<sub>60</sub>-Fe + SA の粒子径は最も小さく、回収率は最も高かった。以上より SA と C<sub>60</sub> により粒子の凝着が抑制され、特に C<sub>60</sub> は Mg を酸化せずに凝着を抑制し、SA と併用することでより優れた効果を発揮した。

Fe の触媒効果について考察する。Fig.3.2(a)は Mg-Fe の SEI, Fig.3.2(b)と 5 (c)はそれぞれ Mg, Fe の元素マッピングである。Fe は水素分子を原子に解離する効果を有するため<sup>(3.1)(3.3)</sup>, 本研究でも Fe は Mg 表面において水素分子の解離を促したと推察する。しかし、Fig.3.2(c) より Fe は Mg 表面で凝集しており最大長が約 50 μm の凝集体も確認できる。Mg-Fe 粒子はミル中の過剰な冷間圧接によって、Fe と Mg が均一に混合されなかったと考えられる。他方 Fe は Mg 表面に付着しただけでなく、ミル中の繰返しの変形により Mg 中に混練され Mg 内部にも分散したと考えられる<sup>(3.4)</sup>。室温での Fe と Mg の水素拡散係数はそれぞれ  $4.4 \times 10^{-8} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>(3.5)</sup>,  $1.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{s}$ <sup>(3.6)</sup> であるため、水素拡散効果の高い Fe が Mg 中に分散すると Mg 内部での水素原子の拡散が容易になる。そのため Fe は水素分子の解離に加え、水素原子の拡散を促す効果も発揮したと推察する。また、Fe の分散状態は C<sub>60</sub> の添加により改善された。Fig.3.2(d)は Mg-C<sub>60</sub>-Fe の SEI であり、Fig.3.2(e)は Mg と C, Fig.3.2(f)は Fe の元素マッピングである。Fig.3.2(e)より C<sub>60</sub> は Mg 表面に付着しており、ミル中に C<sub>60</sub> が Mg の新生面を部分的に被膜したことを示唆している。Fig.3.2(f)より Fe は Mg 表面に細かく分散しており Fe の凝集体は観察されなかった。Mg 表面が C<sub>60</sub> に被膜されたことで、Fe の凝集が抑制され微細に分散したと考えられる。一般に触媒が均一に分散するほど水素化反応の活性サイトが増加するため、Fe が微細に分散した Mg-C<sub>60</sub>-Fe は活性サイトが多く、Mg-Fe よりも多くの水素を吸蔵したと推察した。

#### 4.4 Mg-Fe-Graphene の水素吸蔵放出特性

グラファイト (Gr) は二つの異なる結合様式から成る層状の分子構造を有しており、剥離

性や電気伝導性に優れている。さらに、Gr の単層あるいは数層に相当する Graphene (GN) がある。Zhang ら (4.1)は、MgH<sub>2</sub> に対して 10 wt.% の GN を添加することで、単体でミリングされた MgH<sub>2</sub> と比較して、水素放出温度が 100 °C 低減すると報告している。さらに、Shriniwasan ら (4.2)は GN による水素放出温度の低減効果は C 原子と Mg 原子との間における電子移動によるものであると報告している。しかし、GN の機械的及び電気的特性はその結晶性に大きく依存する一方で、GN は作製時に官能基やその他構造欠陥が導入されやすい。また、GN と比較して空乏欠陥や酸素含有官能基が多く存在する還元型酸化グラフェン (rGO) は、作製方法が単純かつ大量生産が可能であることから、近年 rGO を添加した水素貯蔵材料の研究が報告されている (4.3)(4.4)。しかし、GN 及び rGO の結晶性に焦点を当て、水素貯蔵特性の改善に対する GN の優位性を述べた論文は見当たらない。そこで、まず、構造欠陥の少ない GN を作製し、その後、Mg, Fe, グラフェン系炭素材料 (Gr, GN, rGO) をボールミルで混合した水素貯蔵材料を作製した。そして、グラフェン系炭素材料が Mg-Fe の水素貯蔵特性に及ぼす影響を評価した。表 4.1 に最大水素吸蔵量、放出量/吸蔵量比、水素放出速度の結果を示す。ここで、水素放出速度は全体の 80 % の水素放出量における時間を基に算出している。各複合体試料は 3.45 – 4.04 wt.% の水素を吸蔵し、本研究では Mg-Fe-rGO が最も多くの水素を吸蔵した。水素の放出について、Mg-Fe-GN 及び Mg-Fe-rGO では吸蔵した水素の 95 % 以上を放出したが、グラフェン系炭素材料を添加したすべての複合体試料で Mg-Fe と比較して水素放出速度が低下した。

Table 4.1 Hydrogen absorption and release properties.

Sample	Maximum hydrogen content	Release/absorption ratio	Hydrogen release rate
	[wt.%]	(%)	[wt.%/h]
Mg-Fe	3.45	92.5	0.229
Mg-Fe-Gr	3.94	82.7	0.185
Mg-Fe-GN	4.02	95.9	0.179
Mg-Fe-rGO	4.04	95.1	0.125

DSC 測定の結果から、すべての複合体試料で MgH<sub>2</sub> の分解を表す下向きのピークが得られ、水素の放出を確認した。水素放出温度は Mg-Fe : 365.8 °C, Mg-Fe-Gr : 318.1 °C, Mg-Fe-GN : 299.6 °C, Mg-Fe-rGO : 345.2 °C であった。本研究において商用 MgH<sub>2</sub> の水素放出温度は 451.4 °C であったため、商用 MgH<sub>2</sub> と比較して Fe を添加したことで 85 °C 以上低減し、Fe による MgH<sub>2</sub> の脱水素化反応への触媒効果を確認した。さらに、類似の構造を有する GN, rGO では構造欠陥の少ない GN を添加した Mg-Fe-GN の方が 45.6 °C 低減した。

GN 及び rGO の構造欠陥が及ぼす影響について考察する。Mg-Fe-GN 及び Mg-Fe-rGO では Table 4.1 に示すように最大水素吸蔵量はそれぞれ 4.02 wt.%, 4.04 wt.% と大差はないが、水素放出特性に関して Mg-Fe-GN では Mg-Fe-rGO と比較して、水素放出速度では 0.125 wt.%/h から 0.179 wt.%/h へ 40 % 以上向上し、水素放出温度では 345.2 °C から 299.6 °C へ 45.6 °C 低減した。これは複合体作製前において構造欠陥がより少なく、結晶性の高い GN が rGo よりも Fe の触媒効果をより発揮させることができたためと考えた。

#### 4.5 高分子膜の水素透過特性

数種類の高分子材料に対して、著者らが設計したガス透過度測定装置を用いて水素透過試験を行い、室温での水素透過係数の測定を実施し、高分子種や結晶性による水素透過性能への影響について検討した。

#### <引用文献>

- (3.1) Antiquiera, F. J., Leiva, D. R., Zepon, G., Cunha, B. F. R. F., Figueroa, S. J. A. and Botta, W. J., “Fast hydrogen absorption/desorption kinetics in reactive ball milled Mg-8 mol% Fe nanocomposites”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 22 (2020), pp. 12408–12418.
- (3.2) Antiquiera, F. J., Leiva, D. R., Zepon, G., Cunha, B. F. R. F., Figueroa, S. J. A. and Botta, W. J., “Fast hydrogen absorption/desorption kinetics in reactive ball milled Mg-8 mol% Fe nanocomposites”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 22 (2020), pp. 12408–12418.
- (3.3) Majid, N. A. A., Maeda, N. and Notomi, M., “Improved hydrogen desorption properties of magnesium hydride with TiFe<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.2</sub>, graphite and iron addition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 55 (2019), pp. 29189–29195.
- (3.4) Suryanarayana, C., “Mechanical alloying and milling”, *Progress in Materials Science*, Vol. 46, (2001), pp. 1–184.
- (3.5) Jiang, D. E. and Carter, E. A., “Diffusion of interstitial hydrogen into and through bcc Fe from first principles”, *Physical Review B*, Vol. 70, No. 6 (2004), DOI: 10.1103/PhysRevB.70.064102.
- (3.6) Spatz, P., Aebischer, H. A., Krozer, A. and Schlapbach, L., “The diffusion of H in Mg and the nucleation and growth of MgH<sub>2</sub> in thin films”, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Vol. 181, No. 1–2 (1993), pp. 393–397.
- (4.1) J. Zhang, X. F. Yu, C. Mao, C. G. Long, J. Chen, and D. W. Zhou, “Influences and mechanisms of graphene-doping on dehydrogenation properties of MgH<sub>2</sub>: Experimental and first-principles studies”, *Energy*, Vol. 89, 2015, pp. 957–964.
- (4.2) S. Shriniwasan, T. Kar, M. Neergat, and S. S. V. Tatiparti, “Mg-C Interaction induced hydrogen uptake and enhanced hydrogen release kinetics in MgH<sub>2</sub>-rGO nanocomposites.”, *The Journal of Physical Chemistry*, 122, 2018, pp. 22389–22396.
- (4.3) G. Liu, Y. Wang, C. Xu, F. Qiu, C. An, L. Li, L. Jiao, and H. Yuan, “Excellent catalytic effects of highly crumpled graphene nanosheets on hydrogenation/dehydrogenation of magnesium hydride”, *Nanoscale*, 5, 2013, pp. 1074–1081.
- (4.4) Q. Zhang, Y. Huang, L. Xu, L. Zang, H. Guo, L. Jiao, H. Yuan, and Y. Wang, “Highly Dispersed MgH<sub>2</sub> Nanoparticle–Graphene Nanosheet Composites for Hydrogen Storage”, *ACS Applied Nano Materials*, 2, 2019, pp. 3828–3835.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 倉田 健太郎, 間野 大貴, 櫻井 雅久, 納富 充雄	4. 巻 71, 11
2. 論文標題 高分子膜の水素透過特性評価	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 日本材料学会	6. 最初と最後の頁 903-909
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2472/jsms.71.903	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 白井 智己, 納富 充雄	4. 巻 87
2. 論文標題 Mg/Al 系積層薄膜の水素吸蔵・放出特性評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 日本機械学会論文集	6. 最初と最後の頁 1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/transjsme.21-00057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kazuki TARUI, Mitsuo NOTOMI	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhanced hydrogen storage properties of ball-milled Mg with C60 and Fe	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Mechanical Engineering Journal	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1299/mej.21-00376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Noor Aliah Abdul Majid, Junpei Watanabe, Mitsuo Notomi	4. 巻 46
2. 論文標題 Improved desorption temperature of magnesium hydride via multi-layering Mg/Fe thin film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 4181-4187
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2020.10.178	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 細野 優登、納富 充雄
2. 発表標題 Mg@グラフェンの構造解析
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小栗 楓、納富 充雄
2. 発表標題 PIおよびPEEK薄膜の水素ガス透過性及び窒素ガス遮断特性
3. 学会等名 日本機械学会年次大会2022
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yuta HOSONO, Mitsuo NOTOMI
2. 発表標題 Hydrogen Storage Material of Fe-Doped Magnesium Supported by Graphene
3. 学会等名 2022 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小栗 楓、納富 充雄
2. 発表標題 PIを基板としたNiナノ積層膜における水素・窒素ガス分離特性評価
3. 学会等名 水素化物に関わる次世代学術応用展開研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 納富 充雄
2. 発表標題 マグネシウム系水素貯蔵材料の現状と今後
3. 学会等名 日本材料学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 樽井 一樹, 納富 充雄
2. 発表標題 C60とFeを添加したMgの水素吸蔵・放出特性
3. 学会等名 日本機械学会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	ノール アリア  (Noor Aliah)	明治大学・理工学研究科・大学院生  (32682)	現Universiti Kuala Lumpur

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------