

令和 6 年 5 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01744

研究課題名（和文）非混溶性金属のナノ界面構造が誘起する内部応力場下の水素貯蔵・供給反応機構と制御

研究課題名（英文）Mechanism and control of hydrogen storage and supply reactions under inner stress field induced by nano-interface with immiscible metals

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・エネルギー・環境領域・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） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、高水素密度かつ低材料コストの水素貯蔵材料の創製を目的とする。希少遷移金属の使用から脱却し、MgH₂およびYH₃といった水素の高密度貯蔵に有望である金属水素化物の課題であった高い反応温度を低下させるべく、非混溶性の異種金属との複合化をナノスケールで進めた。まずMg-Mn系粉体および薄膜材料の試作と評価により、Mn中に埋め込まれたMg(H₂)のサイズが数nm程度となると、常温付近において平衡水素放出圧力が2.5桁程度上昇し、大幅な反応温度低下が見込めることが実験的に示された。さらにY-Zr系あるいはMg-HEA（ハイエントロピー合金）系についても金属水素化物相の不安定化が観測された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年の再生可能エネルギー導入拡大に当たり電力の需給バランスを図るためには、余剰発電時の電力を水素として貯蔵し、需要に応じた燃料電池等による発電・給電が有効な手段として考えられる。金属-水素系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、高压ガス保安法の規制外である1MPa未満において、70MPaの圧縮水素ガスまたは液体水素を凌ぐ高体積密度で水素を貯蔵して、不純物ガスを含まない純水素を供給できることから、特に市街地あるいは災害時にも電力の安全・安定供給に貢献できる。本研究成果は課題であった材料コスト低減を図る上で新たな水素貯蔵材料開発指針を示すものである。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to develop metal hydrides with high hydrogen capacity and low material cost. In order to reduce the amount of rare transition metals and the high reaction temperatures with hydrogen, we have synthesized nanocomposites using mainly MgH₂ and YH₃, which are promising for high capacity of hydrogen. First, for Mg-Mn powder and thin films, we have found that the equilibrium hydrogen desorption pressure increases by around 2.5 orders of magnitude at room temperature when the size of Mg(H₂) embedded in Mn matrix is several nanometers. Furthermore, the destabilization of the metal hydride phases have been also observed for Y-Zr and Mg-HEA (high entropy alloy) systems.

研究分野：金属材料

キーワード：エネルギー関連材料 水素貯蔵材料 ナノ構造制御 構造解析

1. 研究開始当初の背景

近年の再生可能エネルギー導入拡大に当たり電力の需給バランスを図るためには、余剰発電時の電力を水素として貯蔵し、需要に応じた燃料電池等による発電・給電が有効な手段として考えられる。金属 - 水素系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、高压ガス保安法の規制外である 1MPa 未満において、70MPa の圧縮水素ガスまたは液体水素を凌ぐ高体積密度で水素を貯蔵して、不純物ガスを含まない純水素を供給できることから、特に市街地あるいは災害時にも電力の安全・安定供給に貢献できる。このような水素貯蔵・供給システムの広い普及に向けた主な課題は材料コストにあり、Pd 等の貴金属、ランタノイドおよび希少遷移金属の使用から脱却する必要がある。本研究では、水素の高密度貯蔵に有望であるが、高い反応温度に課題があった金属水素化物の構造と熱的安定性に着目し、非混合性の異種金属との複合化をナノスケールで制御することで、高容量と低材料コストを両立した水素貯蔵材料を創製する。

2. 研究の目的

本研究では、安定な水素化物相を生成する金属と、それらとは非混合性の異種金属を複合化することで、水素貯蔵・供給システムに適した熱力学的性質をもつ金属水素化物材料を創製することを目的とする。MgH₂ および YH₃ といった水素の高密度貯蔵に有望である金属水素化物の課題であった高い反応温度を低下させるべく、非混合性の異種金属との複合化をナノスケールで進める。

金属水素化物の熱力学的な安定性を制御する鍵は、構造のひずみあるいは変化にあり、ナノスケール化による界面または表面の原子配列に起因した内部応力の発生を利用する。単純な正則溶体モデルに基づくと、A - B 二元系の混合エンタルピーを考慮した相互作用パラメーター Ω が $\Omega > 0$ の状態を取り扱う。金属元素 A と B は局所的に混合あるいは分離しているが、明白な相分離とは異なり、一般的な X 線回折では A と B の二領域の Bragg 反射を明確に分別して捉えられないスケールの構造 (組織) を想定しており、いわば非平衡相あるいは水素の侵入による準安定状態を狙う。本研究体制内で個々の材料創製法を駆使することで、それらの界面および表面の構造、形状にバリエーションをもたせ、金属水素化物相の熱力学的安定性を考慮することで、目的とする材料と水素の反応温度低下を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、産総研のメカニカルアロイング法およびマグネトロンスパッタ法、名大のガス中蒸発法、さらに東北大学の金属溶融脱成分法を用いてナノメートルスケールの特殊な構造を造り込み、主に Mg 系あるいは Y 系金属水素化物相の不安定化を図る。材料のサイズ、局所構造、界面状態等にバラエティーをもたせれば、材料内部に発生する応力およびその分布に違いが出ることが予想されることから、水素の吸蔵放出反応性との関連を明らかにして、目標とする反応温度低下を目指す。

4. 研究成果

(1) Mg - Mn 系粉体および薄膜の構造と脱水素化反応温度の低下

図 1 には、過去に産総研でボールミリング法を用いて試作した Mg_xMn_{1-x} - H 粉体の X 線回折プロファイルを示した[1]。いずれの組成においても Mn の回折ピークが観測されたが、Mg 量 x の値が小さいほど、MgH₂ の生成が確認しにくい。このことは Mg のサイズが小さいことと、ひ

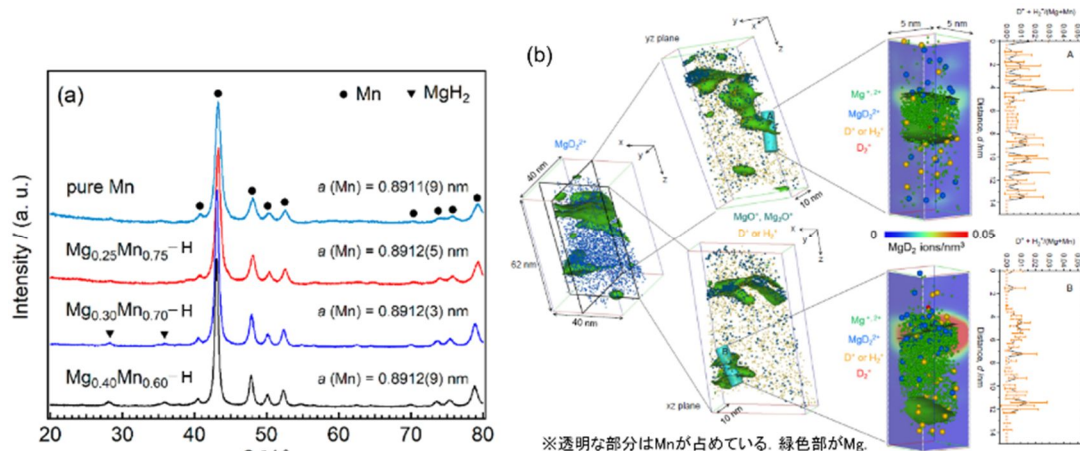


図 1: (a) Mg_xMn_{1-x} - H 粉体の X 線回折プロファイルおよび Mg_{0.25}Mn_{0.75} - H(D) 粉体のアトムプローブトモグラフィー (APT) 結果。

ずみの導入によって回折ピークがブロードになったことによる。Mg_{0.25}Mn_{0.75}-H(D)粉体についてアトムプローブトモグラフィー (APT) 測定を行ったところ、目的通り Mn マトリックス中にナノメートルスケールの Mg が分散した組織をもつことが分かった。その形状は平たく連続的であり、厚さは数 nm 程度の部分はあるが、数十 nm の大きさまで連なっているような組織も観察され、さらなる MgH₂ の熱力学的不安定化を達成するためには、より小さな Mg(H₂)を得なければならないことが分かった。

そこで次に本研究が目指すナノメートルスケールの特殊構造がどれだけ金属水素化物相の不安定化に寄与するか見通しを得るため、同様の薄膜を作製してその水素吸蔵放出反応を評価した。薄膜試料はマグネトロン同時スパッタ法にて作製されるため、ボールミリング法による粉体に比べて Mg を高分散させることができる。図 2 は Mg_{0.30}Mn_{0.70} 薄膜の水素圧力(P) - 光透過率(T) 等温線とその van't Hoff プロットを示したものである。この方法では、Mg は水素化して MgH₂ を生成すると可視光透過率が增大するため、光学的に水素吸蔵放出反応を評価できる。この結果から、低温ほど MgH₂ の不安定化による平衡水素放出圧力の上昇が顕著に表れ、室温付近では 2.5 桁ほどの違いが得られることが明らかになった。すなわち粉体試料では Mg のナノスケール化が十分ではなかったものの、薄膜試料ほど高分散にナノメートルスケールの Mg(H₂)が得られれば、目的とする常温近傍での脱水素化反応温度の大幅低下が見込めることが実験的に示された。

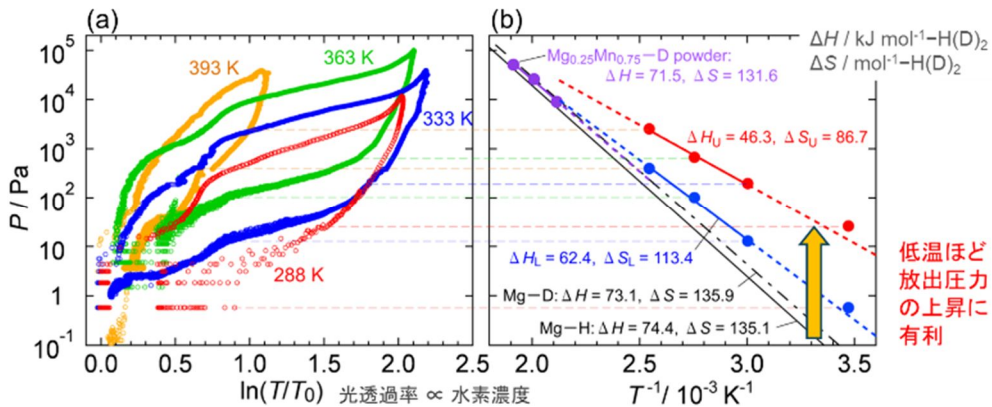


図 2: Mg_{0.30}Mn_{0.70} 薄膜の(a)水素圧力(P) - 光透過率(T)等温線および (b)van't Hoff プロット.

(2) 金属溶融脱成分法およびガス中蒸発法による Mg のナノスケール化と構造および水素吸蔵放出反応

産総研では従来より、ボールミリング法による粉体およびマグネトロン同時スパッタ法による薄膜試料をそれぞれ試作して、その水素吸蔵放出反応を評価してきたが、将来の材料スケールアップに向けて東北大学の金属溶融脱成分法によるバルク体作製を試みた。一例として、Fe - Ni 系あるいは Fe - Cr - Ni 系前駆合金を作製した後に、Mg - Ni 系溶湯中において脱成分化を行って得られた(Mg - Ni) - (Fe - Cr)系バルク体の X 線回折プロファイルとその組織を図 3 に示す。組

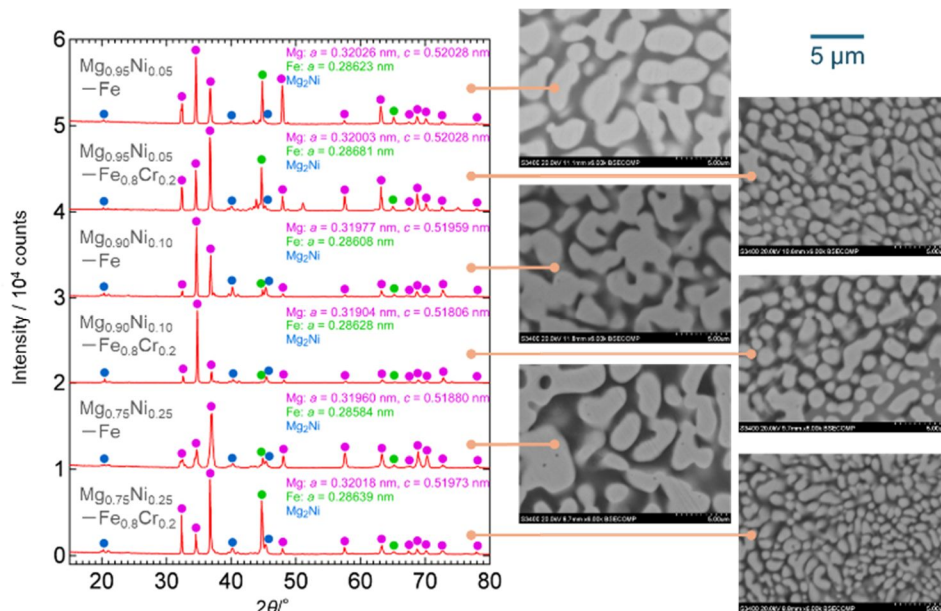


図 3: (Mg - Ni) - (Fe - Cr)系バルク体の X 線回折プロファイルと SEM 像.

成を6種変えて試作したが、これらは基本的にはMgとFeの非混合性複合体として考えることができ、回折ピークの主はMgとFeそれぞれである。X線回折からは判別できないが、走査型電子顕微鏡(SEM)像から判るように、Crが含まれている場合に、像中暗部のMgのサイズが小さいことが分かる。このことは、Fe中により融点の高いCrが加わることで、Mg(Ni)溶湯中に漬けられている間のFe(Cr)の拡散・成長が抑えられることで、より微細な組織が得られたと考えられる。よってCrの代わりにさらに高融点のMoを用いるなどすればMgH₂の不安定化効果の増大が見込まれることから、金属溶融脱成分法によるバルク体作製の指針を得ることができ、現在も試作および水素吸蔵放出反応評価を実施中である。

他方、名大のガス中蒸発法によるMg-Mn系ナノ粒子の作製も試みた。X線吸収端近傍構造(XANES)スペクトルを得て、その構造を解析した結果、ナノ粒子水素化物の構造は通常MgH₂に比べて大きく構造が異なることが示唆されているが、引き続き詳細な測定と解析が必要である。この結果は、本研究が狙いとするナノスケール化によるMg(H₂)のひずみあるいは構造変化を裏付けており、ナノ粒子形状でも水素放出反応温度の低下を見込めることを示している。

(3) Y-Zr系粉体の構造と脱水素化反応温度の低下

YH₃とZrH₂は平衡状態においてほとんど反応しないとされていたが、産総研ではボールミリング法により反応が進行し、広い組成範囲で固溶することを見出ししている。図4はY_xZr_{1-x}-H粉体のX線回折プロファイルを示したものである。いずれの組成においても面心立方(FCC)構造を有し、Yに比べて原子半径が小さいZrの割合が増加するにつれて高角側へのピークシフトが認められ、格子が収縮した。また、図中に示すY_{0.33}Zr_{0.67}-HのYとZrの透過型電子顕微鏡(TEM)マッピングから、組成の均一な分布を確認している。水素吸蔵放出反応評価から、Zr量の増加と共に平衡水素放出圧力の上昇が見られ、格子中で八面体位置を占める水素は、隣接するZr原子数が増えるに従って不安定化することが第一原理計算からも説明された。

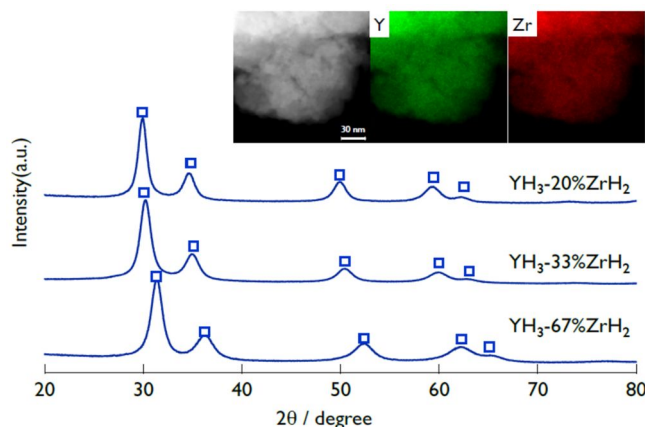


図 4: Y_xZr_{1-x}-H 粉体の X 線回折プロファイルおよび Y_{0.33}Zr_{0.67}-H の透過型電子顕微鏡 (TEM) マッピング。

(4) ハイエントロピー合金との複合化による Mg の脱水素化反応温度の低下

本研究では、Mg(H₂)をナノスケール化することでその構造をひずませる、あるいは変化させることにより熱力学的安定性を低下させ、水素放出反応温度の低下を図ることを目的としているが、Mg サイズに着目するのみではなく、それを取り囲むマトリックス相からのひずみ導入を試みることにした。ハイエントロピー (HEA) 合金は数種の金属種から成る多元系合金であり、構成元素の種類の多さから原子半径の違いに起因した格子ひずみの発生が知られている。このような HEA と Mg あるいは Y を複合化すれば、水素化物相中のひずみ導入または構造変化を期待できる。

本研究では HEA に Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2} および Ti_{0.2}V_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2} を選択し、それぞれを Mg とのマグネトロン同時スパッタ法により薄膜試料を得た。Mg_x(Cr_{0.2}Mn_{0.2}Fe_{0.2}Co_{0.2}Ni_{0.2})_{1-x} は明瞭な水素の吸蔵が認められなかったが、Mg_x(Ti_{0.2}V_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2})_{1-x} については観察された。図5は Mg_x(Ti_{0.2}V_{0.2}Zr_{0.2}Nb_{0.2}Hf_{0.2})_{1-x} の 90 °における P-T 等温線を示したものである。Mg 量 x の減少と共に平衡水素放出圧力が平坦ではないが上昇している様子が確認でき、目的とする MgH₂ の不安定化に至った。しかし一方で、一部の平衡水素放出圧力は従来 MgH₂ のものを下回っており、むしろ MgH₂ が安定化してしまった。HEA との複合化によりおそらく Mg(H₂)中の格子ひずみが増大して不安定化したものの、Ti, V, Zr, Nb および Hf はそれぞれ MgH₂ に比べてさらに安定な水素化物相を生成し得るため、HEA との界面近傍の MgH₂ が安定化してしまった可能性が考えられる。本試行により、MgH₂ の不安定化の手法の方向性は確認されたが、複合化するマトリックス相の構成元素の種類の選別について、今後の指針を得ることができた。

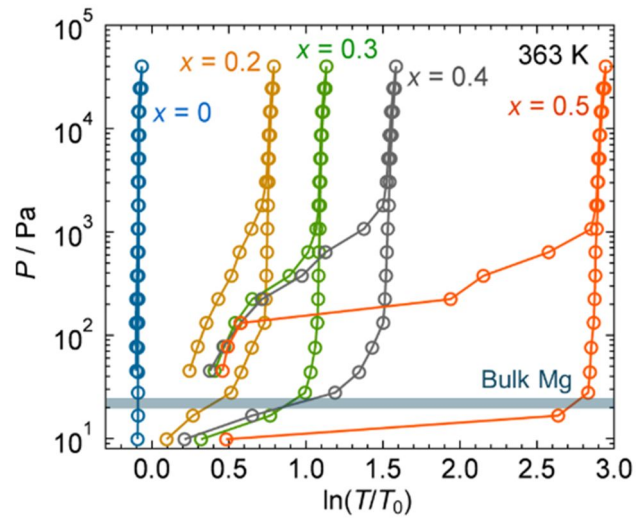


図 5: $\text{Mg}_i(\text{Ti}_{0.2}\text{V}_{0.2}\text{Zr}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{Hf}_{0.2})_{1-x}$ の 90 における $P - T$ 等温線.

< 引用文献 >

- [1] Y. Lu, H. Kim, K. Sakaki, K. Jimura, S. Hayashi, K. Asano, Inorg. Chem., 58 (2019) 14600-14607.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Lu Yanshan, Asano Kohta, Schreuders Herman, Kim Hyunjeong, Sakaki Kouji, Machida Akihiko, Watanuki Tetsu, Dam Bernard	4. 巻 60
2. 論文標題 Nanostructural Perspective for Destabilization of Mg Hydride Using the Immiscible Transition Metal Mn	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15024 ~ 15030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02525	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 該当する

1. 著者名 Kataoka Riki, Asano Kohta, Sakaki Kouji, Kitta Mitsunori, Tada Kohei, Kiyobayashi Tetsu, Ozaki Hiroyuki, Takeichi Nobuhiko, Hayashi Shigenobu, Kimura Toru, Kamegawa Atsunori	4. 巻 60
2. 論文標題 Stability of Zirconium-Substituted Face-Centered Cubic Yttrium Hydride	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 17715 ~ 17721
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c02333	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 Gemma Ryota, Lu Yanshan, Seils Sascha, Boll Torben, Asano Kohta	4. 巻 896
2. 論文標題 Chemical characterization of Mg _{0.25} Mn _{0.75} -H(D) nanocomposites by Atom Probe Tomography (APT)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 163015 ~ 163015
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.163015	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 該当する

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件/うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Kohta Asano
2. 発表標題 Nano-structural configuration of destabilized Mg hydride for moderate hydrogen supply reaction
3. 学会等名 The second International Workshop on Superfunctional Energy/Nano Materials (SENM2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅野耕太、和田武、加藤秀実
2. 発表標題 Mg水素化物の不安定化：薄膜・粉体・バルク
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kohta Asano
2. 発表標題 Nano-structural configuration of destabilized Mg hydride for hydrogen storage materials
3. 学会等名 Summit of Materials Science 2023 and Global Institute for Materials Research Tohoku User Meeting 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 浅野耕太、Lars Bannenberg、Herman Schreuders、中平夕貴、町田晃彦、Hyunjeong Kim、榊浩司
2. 発表標題 Mgとハイエントロピー合金の複合薄膜の水素化・脱水素化反応
3. 学会等名 日本金属学会春期大会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 浅野耕太、Yeon Beom Jeong、和田武、加藤秀実
2. 発表標題 ナノスケールで微細化したMg-Fe系複合体の水素吸蔵放出反応
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Asano, Y. Lu, H. Schreuders, V. Charbonnier, H. Kim, K. Sakaki, Y. Nakamura, B. Dam
2 . 発表標題 Nanostructural Perspective for Destabilization of Mg Hydride Using the Stress-induced Lattice Distortion
3 . 学会等名 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2022) (国際学会)
4 . 発表年 2022年

1 . 発表者名 K. Asano, Y. Lu, H. Schreuders, V. Charbonnier, H. Kim, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, E. Akiba, B. Dam
2 . 発表標題 Destabilization of Mg Hydride to Release Hydrogen under Ambient Conditions
3 . 学会等名 E-MRS 2021 Fall Meeting (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 K. Asano, Y. Lu, H. Schreuders, V. Charbonnier, H. Kim, K. Sakaki, H. Enoki, Y. Nakamura, E. Akiba, B. Dam
2 . 発表標題 Development of Nanostructured Mg Hydride for Hydrogen Storage
3 . 学会等名 Material Research Meeting 2021 (MRM2021) (国際学会)
4 . 発表年 2021年

1 . 発表者名 浅野耕太、治村圭子、林繁信、 Kim Hyunjeong、榎浩司、中村優美子
2 . 発表標題 ナノスケールの複合組織 を有する水素貯蔵材料の水素吸蔵放出反応と構造
3 . 学会等名 日本金属学会春期大会
4 . 発表年 2022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
研究分担者	Kim Hyunjeong (Kim Hyunjeong) (00614645)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	榊 浩司 (Sakaki Kouji) (20392615)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究グループ長 (82626)	
研究分担者	CHARBONNIER Veronique (Charbonnier Veronique) (30880801)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・研究員 (82626)	
研究分担者	片岡 理樹 (Kataoka Riki) (20737994)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・エネルギー・環境領域・主任研究員 (82626)	
研究分担者	和田 武 (Wada Takeshi) (10431602)	東北大学・金属材料研究所・准教授 (11301)	
研究分担者	小川 智史 (Ogawa Satoshi) (70739101)	名古屋大学・工学研究科・助教 (13901)	

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			
オランダ	デルフト工科大学			
ドイツ	カールスルーエ工科大学			