

Environment Research and Technology Development Fund

環境研究総合推進費 終了研究成果報告書

2RF-1801 中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発
(J P M E E R F 2 0 1 8 2 R 0 1)

平成30年度～令和2年度

Development of Hydrogen Storage Materials
for Medium-Distance Transportation and Long-Term Storage

<研究代表機関>

関西大学

令和3年5月

目次

I. 成果の概要	• • •	1
1. はじめに（研究背景等）		
2. 研究開発目的		
3. 研究目標		
4. 研究開発内容		
5. 研究成果		
5-1. 成果の概要		
5-2. 環境政策等への貢献		
5-3. 研究目標の達成状況		
6. 研究成果の発表状況		
6-1. 査読付き論文		
6-2. 知的財産権		
6-3. その他発表件数		
7. 国際共同研究等の状況		
8. 研究者略歴		
II. 成果の詳細		
II Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発 （関西大学）	• • •	11
要旨		
1. 研究開発目的		
2. 研究目標		
3. 研究開発内容		
4. 結果及び考察		
5. 研究目標の達成状況		
6. 引用文献		
III. 研究成果の発表状況の詳細	• • • •	25
IV. 英文Abstract	• • • •	27

I. 成果の概要

課題名 中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発

課題代表者名 近藤 亮太 (関西大学 准教授)

重点課題 主：【重点課題⑥】気候変動の緩和策に係る研究・技術開発

副：【重点課題①】持続可能な社会の実現に向けたビジョン・理念の提示

行政要請研究テーマ (行政ニーズ) (3-7) 環境インフラシステムの海外輸出展開による経済・環境改善効果に関する研究

研究実施期間 平成30年度～令和2年度

研究経費 (千円)

	契約額	実績額 (前事業年度繰越分支出額含む)
平成30年度	5,400	5,400
令和元年度	6,000	6,000
令和2年度	6,000	6,000
合計額	17,400	17,400

本研究のキーワード Mg/Fe複合材料、水素貯蔵、Ti合金触媒、グリーン水素、ハンドリング、低価格、安全性

研究体制

①研究統括者

近藤亮太(関西大学 化学生命工学部 准教授)

②研究協力者

竹下博之(関西大学 化学生命工学部 教授)

大洞康嗣(関西大学 化学生命工学部 教授)

1. はじめに（研究背景等）

水素を年単位の長期間安全に保管、都市-都市間や都市-僻地など中規模単位で輸送するには、水素の貯蔵、運搬法として一般的な高圧ガスボンベだけでなく、ハンドリングに優れ、安定、安全な水素貯蔵材料の開発が求められる。特に、第5次環境基本計画、第5次エネルギー基本計画を受け、水素の環境やエネルギー問題に資する役割として、地産地消、過剰エネルギーのバッファー、予備電源用エネルギーとして見立て、これらを実現するための応答性向上を目指して研究を進める。現在、日本で進められている水素輸送インフラ構想が進められる中、水素の日本-諸外国間の輸出入や都市部への輸送だけでなく、地方都市への水素の供給が必要となること、運搬先での純水素の取出し設備を考えた場合、簡便に純水素が得られる仕組みを考えなければならないことが課題である。

MgH_2 は理論水素貯蔵重量密度が7.6mass%と高く、また体積貯蔵密度も $108 \text{ kgH}_2 \text{ m}^{-3}$ と $TiFeH_2$ ($109 \text{ kgH}_2 \text{ m}^{-3}$)や $LaNi_5H_{5.7}$ ($89 \text{ kgH}_2 \text{ m}^{-3}$)と比べても高く、資源的な面で特定の地域に偏在しておらず、豊富に存在する。 MgH_2 を水素貯蔵材料として用いる研究は過去から進められていたが、脱水素化時のエンタルピーが74kJと高いため、 300°C 以上の熱が必要となるため、車載用の水素貯蔵合金としての利用は見送られてきた。一方、年単位の長期にわたる水素貯蔵の観点では、水素化物が安定であり、体積貯蔵密度、重量水素貯蔵密度共に高いため、夏場に想定される過剰エネルギーの貯蔵の観点からは、 MgH_2 のエネルギー貯蔵としての利用は高いポテンシャルを持つと言える。 Mg はこの熱力学的な問題に加え、コアーシェル型の水素化物を形成するため、ナノサイズ化や触媒添加といった方策がとられてきた。しかし、水素吸蔵速度の向上とハンドリング性や生産性低下のトレードオフの関係が成り立つため、高い水素吸蔵速度、ハンドリング性、生産性の観点から水素貯蔵材料の開発を進める必要があった。特に微粉末化した Mg では、サイクル特性の劣化が著しく、その本質的な問題は、微粉末化した MgH_2 は脱水素化時に金属 Mg へと戻るため、徐々に粉末の粒径が粗大化し、結果、容量低下へとつながることであった。粗大粒への成長を抑制するには、 Mg と反応しない壁が必要であり、本研究では Fe を候補として用いている。

高い水素吸蔵速度、ハンドリング性、生産性の観点から Mg を水素貯蔵合金として利用するには、一次元方向のサブミクロン化、触媒との複合化、数mm以上のバルク形状を持つこと、連続工程で製作可能な方法で生産できることが求められる。また、水素貯蔵容量を低下させないためには、 Fe 層や触媒量を低減、高い活性を持つ触媒の添加が必要とされる。これらの条件を考慮し、高い水素吸蔵速度を示すための Mg と化合物相を形成しない Ti 合金の評価およびそのメカニズムの解明、ハンドリング性向上のためのバルク状 Mg/Fe 複合シートおよび線材の作製とその水素吸蔵能の評価、生産性の観点から圧延法、伸線加工法での試作、水素実容量を5mass%以上保ち、大量生産可能な工程開発のための Mg 上への Fe メッキ層の成膜およびその評価を実施した。

研究計画では、1. Mg/Fe 作製技術の根幹技術・要素技術の開発(2018年度)、2. Mg/Fe の大量生産方法の開発、公共団体や企業様との連携(2019年度)、3. デバイス開発、市場開拓(2020年度)とした。具体的な実施状況では、1.に関しては、1.1 生産性を考慮した Mg 上への Fe 密着層の生成方法：無電解メッキによる成膜、水系、有機系溶媒の影響(2018年度)、1.2 Mg 水素速度向上を目指した遷移金属触媒の評価(2019年度)、1.3 有機ハイドライドからの Mg/Fe 積層体を用いた脱水素化(2018年度)、1.4 MgH_2 利用率拡大を目指した Mg 水素貯蔵材料の高容量化(2020年度)を、2. に関しては、2.1 Mg 初期厚さと水素化容量との関係(2019年度)、2.2 スプレーコーティングによる連続工程の検討(2019年度)、3. に関しては、1.3.1 Mg/Fe 複合線材の開発(2020年度)を実施した。

その結果、 Mg/Fe 積層体では、シート状、ワイヤー状での作製が生産性、水素吸蔵能の観点から優れており、 Ti 系合金触媒を複合化することで、更なる水素吸蔵速度の向上が見込まれる。また、水素貯蔵材料は同時に熱管理が必要となる。そのため、コンパクトなデバイスを開発するためには、複合化可能な蓄熱材料の開発が同時に求められることがわかった。

2. 研究開発目的

背景を踏まえ、水素の利活用拡大に資する水素貯蔵材料を開発するには、高実容量、応答性、耐久

性が求められる。高実容量に関しては、 $H/M=1.27$ で水素貯蔵量5mass%以上となるため、この値以上が達成されることを目指す。応答性に関しては、熱伝導率 $4\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 以上の熱伝導性を示す材料を開発する。 MgH_2 粉末の熱伝導率が極めて悪く、 $0.04\text{WK}^{-1}\text{m}^{-1}$ 程度とされているため、モジュールを組んだとしても入熱、排熱応答性が悪く、システムとして稼働しにくい。したがって、高熱伝導率の材料が必要となる。耐久性に関しては、水素の吸蔵-放出サイクルを少なくとも6サイクル回した時点で大幅な低下がみられない材料開発を目指す。

Mg/Fe 積層体の作製工程は、まず Mg 箔に Fe 層をメッキ、 Fe メッキした Mg 箔を積層、繰返し圧延することによって Fe 層間に Mg 薄層をスタッキングした構造を得ることができる。高水素実容量を得るためには、 Mg 上にメッキする Fe 層の膜厚、均一性、密着性などの性状が Mg/Fe 積層体マイクロ組織に直接影響するため、水素実容量に関わると考えられる。また、高い応答性を示すためには、水素の吸蔵-放出サイクルを繰り返してもバルク形状を保っている必要がある。耐久性に関しても実容量、応答性に大きく関わり、脱水素化後に生成した Mg 薄層の融着や粒成長を抑えるための Fe 薄層レイヤーが Mg 層間にスタックされていなければならない。

これらの点を踏まえると、まずは Mg 箔上への Fe メッキ条件を明らかにすることが急務である。工業用材料の観点から見た場合、 Mg 上に Fe をメッキする用途が存在しないため、文献やデータは存在せず、実施者らで明らかにする必要がある。メッキ方法は、 Mg の酸化還元電位は Fe よりも卑であるため、無電解メッキにて Fe はメッキ可能である。一方、電解液種によっては Mg が大幅に溶けだす、酸化物を形成するなどの影響が想定され、 Mg/Fe の仕込み組成への調整が困難、水素実容量の低下が予測される。 Fe をイオンとして溶解するには、極性溶媒を選定する必要があり、安全面を考慮し、水、エタノール、メタノールとし、メッキ溶液と Mg 上への膜性状への影響を明らかにする。 Mg に Ti 系触媒を添加することで Mg の水素化速度が向上されることが見込まれる。そこで、 Ti 系触媒の触媒能を水素移動の観点から明らかにする。また、最終的なモジュールを作製するには、実社会で生産可能な構造を持ったものが望まれる。そこで、 Mg/Fe 積層体モジュールは加工業者の協力を得ながら進める。

3. 研究目標

全体目標	本研究課題では、水素の利活用を促進するため、 Mg 系水素貯蔵を用いたモジュール開発を目指す。モジュールは、カートリッジ式を想定しており、これを実現するには、熱管理のための 1. 高熱伝導性 Mg/Fe 積層体の最適化、反応速度の向上のための 2. ワイヤ型 Ti 合金触媒の開発、カートリッジ最適化のための 3. モジュールの試作を進める。
サブテーマ1	中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発
サブテーマリーダー/所属機関	近藤亮太/関西大学
目標	<p>1. 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化</p> <p>これまでに熱伝導率はMg/Fe積層体にて$0.3\sim 4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$と、$\text{MgH}_2$粉末に比べて($0.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)高い熱伝導率を示している。一方、$\text{Mg/Fe}$積層体の熱伝導率はバラつきが大きく、このままではモジュールを組んだ際に熱管理システムを運用することが難しい。そのため、目標としてMg/Fe積層体の熱伝導率に及ぼす1. MgH_2生成量の影響、2. Feめっき性状積層状態、含有率などの影響を明らかにする。1に関しては、MgH_2生成量が増加するにつれて体積膨張収縮による空隙率増加による熱伝導率の低下が予測されるためである。2に関しては、Feめっき性状を最適化することで、熱流方向でパーコレーションを解消し、空隙率増加による熱伝導率低下の影響を軽減することが予測されるためである。</p> <p>2. 連続体Ti系水素解離触媒の開発</p>

MgにTiPd合金触媒を添加することで、100倍近い速度でMgH₂を形成することができることを明らかにしてきた。また、TiPd合金触媒は水素の解離反応を促進していることを種々の反応モデルを適用することで明らかにしてきた。これまでの知見から、TiPd合金表面上のPdなどの水素解離触媒となる金属種が重要な役割を担っていることがわかっており、合金を用いることによってリーチングなどによる劣化を抑制できることを明らかにしてきた。一方、モジュール化を目指す場合、一度Mg中に触媒を添加し、それを積層させることは、作業工程が増えかつ劣化を抑えるために雰囲気制御が必要なバッチ処理となるため、モジュールの高価格化が懸念される。そこで、モジュールを最初に組めるよう、ワイヤー型Ti合金触媒を開発する。具体的には、ワイヤーもしくはシート型の連続体のTiもしくはTi合金上に触媒金属を成長させ、その触媒能を評価する。

Ti-1mol%Pd合金の表面上での触媒担持量は最大12.8mass%と計算され、2倍まで成長させると25mass%となる。そこで、触媒能の評価は有機反応を使って進め、反応速度が2倍になるように目指す。反応速度を2倍にすることで1時間以内にMgの水素化が完了するものと予測されるためである。

3. Mg系水素貯蔵モジュールの試作

Mg/Fe積層体の小型モジュールの試作を進める。具体的にモジュールを組むためには、Mg/Fe積層体のカートリッジを想定する。カートリッジ式にすることにより、劣化や不良品発生時の早期交換など、メリットが大きいためである。カートリッジを作製する際、Mg/Fe積層体と容器との密着性が重要となるため、加工性を評価することとなる。容器には汎用金属であり、Mgと反応しないステンレス鋼を用いる。具体的な評価はMg/Fe積層体の充填方法、Mg/Fe積層体とステンレス鋼容器の相対割合をパラメーターとし、最適化を図る。運搬用カートリッジを想定するならば、5mass%以上の水素貯蔵重量密度を有していることが望ましい。それを実現するには、容器：MgH₂比が3:97以下にする必要がある。加工が難しい場合、アルミニウムとのクラッド材を組み合わせることで軽量化を図り、カートリッジで水素貯蔵重量密度が5mass%以上となるように設計する。

4. 研究開発内容

4.1 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化

4.1.1 Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発

4.1.1-1 生産性を考慮したMg上へのFe密着層の生成方法：無電解メッキによる成膜、水系、有機系溶媒の影響(2018年度)

Mg上へのFe層生成は無電解メッキにて実施した。Fe限として、FeSO₄、FeCl₃、FeCl₂を利用した。水系では、Mg上へのFeメッキは密着性が悪く、粗大粒子となって析出すること、均一にFeメッキ層が生成しないことがわかった。また、積層体を作製、水素化後には、積層状態を保たないこと、Mgの酸化量が多く水素化容量が4.5mass%とMgの利用率が60%程度にとどまった。Mg表面は不働態皮膜が形成しているため、単なる浸漬法(dip)でメッキした場合にはメッキ層は斑状となるが、超音波印加による機械的破壊を援用した場合(dip_US)、浸漬時間の増加と共にFe生成層厚さが増加することがわかった。

dip_US法を用いた場合、Mgの溶出に伴うイオン化とメッキ相中のFeが還元・析出することでFe層が生成するため、Mg板表面でMgが部分的に活性溶解することによって、Fe層粒子径が粗大化することがわかった。

4.1.1-2 Mg水素速度向上を目指した遷移金属触媒の評価(2019年度)

TiにPdを微量添加した合金は、表面のPdが露出しており、水素分子の解離、水素の移動反応が促進されることが期待される。MgH₂にTi単体、Ti-1.0mol%Pd(以下1.0Pd)を5mass%添加してボールミルによる混合、粉碎したところ、MgH₂粉末に比べ水素化容量は変わらなかったものの、プラトー圧に達するまでの時間はMgH₂粉末で120ks要していたがMgH₂(1.0Pd)では3.6ks以内にプラトー圧に達することがわかった。このTi表面に露出したPdの水素移動反応について、分子変換反応を適用して調べたところ、アルコールのβ-アルキル化反応やメチルキノリンのアルキル化反応、重水素を使った分子変換反応によって、Ti-Pd合金を介して水素の移動反応が起きることを明らかにした。

4.1.1-3 有機ヒドライドからのMg/Fe積層体を用いた脱水素化(2018年度)

シクロヘキサン(CHA)からMg/Fe積層体中のMgを用いて水素の脱離を行った。Feによる電導パスを用いることで抵抗加熱によって直接Mgの加熱が行える。CHA溶液に浸漬した状態で脱水素化を行ったが、MgH₂の生成を検出することができなかったが、CHA気相中でのMg/Fe積層体を加熱したところ、MgH₂の生成をXRDパターンから確認することができた。しかし、その生成量は微量であり、効率的なMgH₂作製方法の確立が必要であることがわかった。

4.1.1-4 MgH₂利用率拡大を目指したMg水素貯蔵材料の高容量化(2020年度)

効率的にMgからMgH₂を生成するには、表面での水素分子の解離反応、水素固溶状態のMg(H)からMgH₂への相変態の速度を向上させる必要があることがわかった。特に後者のMg(H)+2H→MgH₂の反応はMgが反応場となり、反応場の影響を大きく受ける。そこで、反応場の影響を明らかにするために、Mg/AZ(Mg-Al-Zn)合金拡散対中でのMgH₂生成頻度、成長速度を調べた。AZ合金中では、MgH₂の生成量はMgに比べて増加し、大きなMgH₂へと成長することがわかっている。そのMgH₂の粒子径はMg中では5~15μmだったのに対し、AZ91(Mg-9mass%Al-1mass%Zn)合金中では30~50μmとなっていた。Mg/AZ91合金拡散対では、Mg側に200μm程度の粗大なMgH₂が生成し、拡散対の熱処理時間に対し、最大粒子径は漸減するが、生成頻度が大きく減少することがわかった。これは、Mg中のAl拡散による欠陥量と密接な関係があることを示しており、Mgを水素貯蔵材料として使用する場合、脱水素化時の速やかな合金化と水素化時の固溶合金化元素の組織を制御することが重要な要素となることが明らかになった。

4.1.2 Mg/Feの大量生産方法の開発

4.1.2-1 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響(2019年度)

Mg/Fe積層体はMg薄板上にFeをメッキし、Mg上にFe層を生成した薄板を総厚さが1mmとなるように積層、圧延を繰り返すことで次元方向のサブミクロン化を狙う。Mgの初期厚さは厚い方が生産性の観点から低価格化が実現するが、Mg厚さが厚いため、残留する未反応のMg量が増加し、水素吸蔵量が低下する。一方、Mg厚さが薄い方が残存Mg量は低減し、水素吸蔵量が増加するが、一次加工工程が増えるため、価格上昇につながる。その一方で、Mg厚さが薄ければMg体積に対する表面積のアスペクト比が増加するため、容量低下も懸念された。そこで、Mg熱間圧延材として市販されている250 μmから圧延可能な40 μmまで条件を振り、その水素吸蔵量を評価した。その結果、予測に反し、Mg厚さが250 μmのMg(250)/Fe-SLCが水素吸蔵量(H/M)1.5を示し(5.8mass%)、Mg(40)/Fe-SLCで1.1 (4.3mass%)、Mg(100)/Fe-SLCで1.2 (4.7mass%)と初期厚さが高いほどMgの利用率が高いことがわかった。一方、水素化後の残留Mgの量はMg(250)/Fe-SLCが最も高く、Mg(40)/Fe-SLCが低かった。また、MgOの生成量はMg(250)/Fe-SLCが最も低く、Mg(40)/Fe-SLCが高かった。したがって、Mg(250)/Fe-SLCでのMg利用率

が高い要因はFeメッキ層生成時の酸化物生成量が低いことがわかった。

4.1.2-2 スプレーコーティングによる連続工程の検討(2019年度)

Mg上へのFe無電解メッキに関し、Fe層の被覆率、均質性は超音波を援用することが有用であることが示されたが、超音波による物理刺激によるFe層の脱落が懸念された。メッキ浴への浸漬時間と超音波印加時間を調べたところ、浸漬時間とFeメッキ層量との間の相関関係は短時間側でのみ成り立つことがわかった。そこで、Feメッキ層の層厚さを制御するために、スプレーコーティングによる無電解メッキ法を適用した。スプレーコーティングの場合、Mgの溶解、Feの還元反応場が液滴内に制御されるため、液滴の大きさによるFe層厚さ、量の制御が可能であることがわかった。

4.2 連続体Ti系水素解離触媒の開発(2020年度)

MgにTiPd合金触媒を添加することで、高い水素吸蔵速度が実現し、特に着目しているTi合金触媒は前処理無しでも触媒活性を示すことから幅広い用途展開が期待される。そこで、更なる表面Pd濃度の向上を目指し、Pd溶液中での加熱処理を実施した。Ti-Pd合金表面でのPdはその電子状態から独立して存在していることが示唆され、Pd溶液中でTi-Pd合金プレートを加熱するだけでも、表面のPdを核としてPd相が成長することが期待される。溶液中のPdはDMFで保護されたナノ粒子を用いた(Pd NPs)。DMF中で単なる加熱をしたTi-Pd合金プレートに比べ、Pd NPs on Ti-1.0Pd plateはPdの検出強度が上がり、Pd濃度を調整可能であることが示された。また、Ti-Pd合金も圧延可能であり、連続体Ti系合金触媒が調整可能であることが示された。

4.3 Mg系水素貯蔵モジュールの試作(2020年度)

Mg/Fe積層体の大量生産を模索し、MgワイヤーへのFeメッキ層形成を試みたが、集束時の熱流路の潰れ、外套の破損によって製作が困難であることがわかった。そこで、Fe円筒を外套とし、Mg線材を芯材とした集束線材の作製を行った(実施会社：日本精線株式会社)。集束線材製作時の実績もあり、外径1mm、0.5mmのMg/Fe複合線材の製作が可能であることがわかった。

このMg/Fe複合線材の水素化評価を行ったところ、1MPa以下の0.2、0.3、0.8MPaの水素圧力下であっても水素化、脱水素化が可能であった。水素圧力3.1MPaの条件では6.6mass%、Mg利用率87%で水素化が可能であることがわかった。水素圧力と水素化量との間にはsieverts則が成り立ち、水素化速度は拡散律速となっていることが明らかとなった。

5. 研究成果

5-1. 成果の概要

本研究では、水素の中規模輸送用・長期安定保存用としてMg/Fe積層体を開発することを目的とした。そのための研究計画として、当初は①効率的なMg/Fe積層体作製方法の確立、②メッキ時の酸化物量の低減、③直接加熱によるMgの水素化-脱水素化を実現することを目標としていた。そして、平成30年度に発表された環境基本計画、エネルギー基本計画を受け、重点的に実施すべき研究課題は地産地消の水素の利活用やバッファ電源用の水素貯蔵体であると判断し、Mg/Fe積層体の性能を向上するため、①②を重点的に進めることとした。

令和元年度にMg/Fe積層体の水素吸蔵・放出サイクル試験後に形状を保つ因子を調べた。その結果、酸化物量が40mol%以下の場合に形状を保つことがわかった。また、伸線加工の前段階として、FeをめっきしたMgワイヤーの巻取り実験を協力企業に依頼したところ、Mgの酸化が早く、製造プロセスに持っていくのは、現状の設備では厳しいとの意見をいただいた。形状を保つ因子には、酸化物の生成量に加えて、MgH₂を保持するための保持体が必要であり、残留金属量が重要であることがわかった。①はこれまでに酸化による容量低下を考慮し、冷間圧延による積層体の作製を行って

た。しかし、Mgは六方最密構造を有しているため、難加工材であり、効率的に薄層化するには、熱間圧延を施すことが効果的である。予備検討として、加熱温度を250°Cから450°Cとしたところ、予想に反し冷間圧延で作製した試料よりも全て水素吸蔵量が大きかった。これは、Mgが薄層化することで、MgH₂生成時に残留したMgの量が減少したためである。一方、初期Mgを市販のMg箔の250μmから1/5程度まで事前に圧延してから、積層体の作製工程に移るため、生産性が悪い。そこで、より効率の良い作製方法を確立するため、250μmのMg箔からMg/Fe積層体を作製することを目指し、Mg(250)/Fe-SLCにて水素吸蔵量5.8mass%を達成した。5.8mass%の水素吸蔵量は、1400Nm³の水素ガスを年間スケジュールで運用しようとした場合、1.97tのMg/Fe積層体を用意すれば良いことを示している。この量は中型トラックで運搬可能な量であり、体積も1.2m³程度であるため、敷地面積としても可搬・設置可能な水素貯蔵材料と言える(LaNi₅、TiFeの場合は設置面積に関してはほとんど変わらず、1.2m³程度であるが、必要重量が9t、6.5tとなる)。一方、運用に必要なエネルギーは年間に4.6GJとなり、LaNi₅(0.8GJ)やTiFe(2.5GJ)に比べ大きく、水素の吸蔵、放出の作動時に使用可能な熱源、蓄熱材料が同時に必要であることがわかった。

②はこれまでのFeメッキ溶液としてFeSO₄水溶液を用いていた。しかし、水系であるため、試料表面に水分が残留し、残留した活性分子とMgが反応することで酸化Mgが生成していることが示唆された。そこで、メッキ溶液にFeCl₃-メタノールまたはエタノールを用いる。有機溶媒を用いることで、MgH₂生成量の増加が見込んだ。Mg(250)/Fe-SLCにて水素吸蔵量(H/M)1.5(5.8mass%)を達成し、吸蔵速度も20分程度で吸蔵速度が大きく低下することから、2時間以内に水素ガスからMg/Fe中へ水素を充填可能であり、高圧ガス保安法令などの法規制の面でも運用が期待できる材料と言える。

Mg/Fe積層体を効率よく製造するプロセスとして、加工プロセスにも着目し、圧延法からMgワイヤーを用いたスウェーピング加工法の適用を目指した。その結果、Mg/Fe複合線材においては、1MPa以下の水素圧力下でのMgの水素化を実現、材料形状も20mm長、10mm長の線材でも水素吸蔵速度はほぼ変わることなく、水素の貯蔵が実現された。これまでに数mm程度の形状だったものが、数十mmオーダーで作動する水素貯蔵材料が開発されたこと、また連続工程で製造可能なことが示され、水素貯蔵材料の低価格化に大きく貢献することが期待される。

5-2. 環境政策等への貢献

<行政等が既に活用した成果>

特に記載すべき事項はない。

<行政等が活用することが見込まれる成果>

地球温暖化対策として水素をエネルギーとして利用するには、再生可能エネルギーを用いて生産するグリーン水素の活用を視野に入れなければ、ゼロエミッションは達成することは困難である。また、システムとして考えた場合、短期利用には電池が応答性の面で優れており、水素は年間単位での長期運用用のエネルギー貯蔵バッファとしての役割が大きい。環境省、地域連携・低炭素水素技術実証事業での採択案件においても、水素貯蔵合金が活用されているが、運搬には高圧水素化ードル、貯蔵には水素吸蔵合金が使用されているケースが多い。資源価格の観点からは、Mg系、Ti系の水素貯蔵合金が利活用できることが望ましいが、ハンドリングの観点から採用に至っていないケースが多い。Mg/Fe積層体では、バルク形状を持つことや連続工程で製作可能な点からも価格面で優位にあり、グリーン水素を活用したエネルギーシステム普及に貢献できることが期待される。また、Ti合金触媒に関しては、単なる水素分子解離触媒だけでなく、様々な有機物変換触媒にも適用可能であることが示された。本研究で開発されたMg/Fe積層体は、企業との連携を通し、工業プロセスで生産可能なことを示しており、Mg系水素貯蔵材料を活用する一つの道筋を示した。これまでは、Mg系水素貯蔵材料についてのプロトタイプはMcPhy社@Franceが発表したものに限られていたが、本研究で開発されたMg/Fe積層体はハンドリング性や生産性に優れていることから、中温域

水素貯蔵材料としての活用が見込まれる。また、比較的軽量な点から、離島や僻地へのエネルギー輸送が期待される。

5-3. 研究目標の達成状況

4.1 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化(目標達成)

Mg/Fe積層体にて $0.3\sim 4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と、 MgH_2 粉末に比べて($0.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)高い熱伝導率を示し、水素貯蔵容量も $5.8\text{mass}\%$ を実現した。Mgの理論水素貯蔵容量が $7.6\text{mass}\%$ であることを考慮してもこの値は高い数値を示している。また、板状に限らず、線材でも作製可能であることを示し、価格面、ハンドリングの観点から水素の利活用に応用可能な水素貯蔵合金が開発された。

4.2 連続体Ti系水素解離触媒の開発(目標達成)

多くの触媒は多孔質の無機材料に触媒金属を担持することで作製されるが、Ti合金は従来の金属加工法で連続体を成す。また、Ti-Pd合金をPd NPsが分散した溶液に浸漬、加熱することで表面のPd濃度が増加することが示された。

4.3 Mg系水素貯蔵モジュールの試作(目標達成)

実験室レベルでのMg/Fe積層体から、企業にて製作可能なMg/Fe複合線材が製作可能であることが示され、社会実装可能であることがわかった。また、この複合線材は 1MPa 以下の水素圧力下でも水素の吸蔵・放出が可能であること、 20mm の線長であっても水素を吸蔵可能であることから、ハンドリング性に優れ、安全かつ安価な水素貯蔵合金として期待される。

テーマ	設定目標	達成状況(達成率)	エビデンス
全体目標	本研究課題では、水素の利活用を促進するため、Mg系水素貯蔵を用いたモジュール開発を目指す。モジュールは、カートリッジ式を想定しており、これを実現するには、熱管理のための 1. 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化 2. ワイヤ型 Ti 合金触媒の開発 3. モジュールの試作を進める。		
中規模輸送・長期保存用水素貯蔵材料の開発	1. 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化	MgとFeの複合化方法をMg上へのFeメッキによって進め、 MgH_2 粉末に比べて、 1.6 倍水素吸蔵量の高い材料が開発された。特に、 MgH_2 の場合はグローブボックスなど、不活性雰囲気下での取り扱いが必要になるが、Mg/Fe積層体の場合は前処理無しで高い吸蔵量を得られるため、量産性、ハンドリング性に優れている。 MgH_2 の理論容量は $7.6\text{mass}\%$ であり、酸化物の生成量が $2.9\text{mass}\%$ 以下に抑えられていることを示しており、極めて高い容量が達成できていることがわかるため、達成率は 100% とした。	図 4.6
	2. ワイヤ型 Ti 合金触媒の開発	Ti-Pd合金は高い活性を持っているが、表面のPd濃度が合金組成に依存しており、表面Pd濃度の調整が困難であることが問題であっ	図 4.14

		た。表面に露出しているPd核を狙い、Pd NPs中で加熱処理を施すことによって表面Pd濃度が濃化可能であることが示された。一方、Pd濃度を調整可能であることまでは示されなかったため、達成率は70%とした。	
	3. モジュールの試作	Mg/Fe積層体を量産するには、既存技術での大量生産が前提となる。Mg/Feを複合線材化することによって、大量生産可能なことを示した。また、Mg/Fe複合線材は線長が20mmであっても、水素を吸蔵可能であることが示され、ハンドリング性も向上した。それに加え、0.2MPaという低圧条件下でもMgの水素化が可能であることが示され、より安全に水素を大量に長期間保存可能な材料が開発された。一方で、現状技術ではFeの低減が求められるため、達成率は80%とした。	図 4.16

6. 研究成果の発表状況

6-1. 査読付き論文

<件数>

2件

<主な査読付き論文>

- 1) M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T. Suzuki, Y. Obora, Cross β -arylmethylation of alcohols catalysed by recyclable Ti-Pd alloys not requiring pre-activation, Chem Commun (2021) (IF:5.996).
- 2) Y. Takahashi, R. Kondo, M. Utsunomiya, T. Suzuki, H.T. Takeshita, Y. Obora, Ti-Pd Alloys as Heterogeneous Catalysts for the Hydrogen Autotransfer Reaction and Catalytic Improvement by Hydrogenation Effects, ChemCatChem 2432-2437 (2019)(IF:4.853).

6-2. 知的財産権

- 1) 近藤亮太、秋月孝之、瀬尾尚之、杉本教介「金属被覆マグネシウム線及びその製造方法」、特願2021-2553、2021年1月12日

6-3. その他発表件数

査読付き論文に準ずる成果発表	2件
その他誌上発表（査読なし）	1件
口頭発表（学会等）	21件
「国民との科学・技術対話」の実施	4件
マスコミ等への公表・報道等	1件

本研究に関連する受賞	1件
------------	----

7. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない。

8. 研究者略歴

研究代表者：近藤 亮太

東京医科歯科大学医歯学総合研究科修了、理学博士、現在 関西大学 化学生命工学部 准教授

II. 成果の詳細

II Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発

関西大学 化学生命工学部 近藤亮太

[要旨]

Mgは高容量、安価という特徴を持つため、中規模輸送用、長期保存用 수소貯蔵材料として応用が期待される材料である。一方、実用化を考えた場合、熱管理やハンドリング性の観点からバルク形状を持っていることが望ましく、バルク形状を持ちながらも 수소吸蔵速度が速いことが求められる。本研究では、バルク形状を持ちかつ 수소との反応速度が速い 수소貯蔵材料を開発すべく、安価かつ大量生産可能なMg/Fe積層体を開発した。開発にあたり、Mg上へのFe層形成は無電解メッキ法を適用し、高速作動にはTi-Pd合金の効果を調べた。また、大量生産可能な方法として、集束線材法を援用することでMg/Fe複合線材が生産可能であることを明らかにした。Mg/Fe積層体では、厚さ250 μm のMg箔にFeメッキを施すことで、H/M=1.5(5.8mass%)を実現し、MgH₂粉末の場合はH/M=1.2(4.7mass%)と比べると、 수소化実容量が増加することがわかった。特に、メッキ手法をFeSO₄を溶質とした水系からFeCl₃を溶質とした有機系溶媒のMeOHを用いたことで、酸化物生成量を抑えた。また、メッキ手法も単なる浸漬法から超音波の機械的破壊を援用すること、反応場を液滴空間に限るためにスプレーコーティング法を援用することによって、Mg表面に均一かつFe量が調整可能な膜を生成することに成功した。

1. 研究開発目的

本研究では、Mg/Fe積層体を 수소の中規模輸送用と長期保存用の材料として応用することを目指した。特に、第5次環境基本計画、第5次エネルギー基本計画を受け、 수소의環境やエネルギー問題に資する役割として、地産地消、過剰エネルギーのバッファ、予備電源用エネルギーとして見立て、これらを実現するための応答性向上を目指して研究を進める。

MgH₂は 수소貯蔵容量が7.6mass%、体積密度が55molH₂ dm⁻³と比較的高いエネルギー密度を有し、安定な 수소化合物を形成すること(生成エンタルピーが-74kJ mol⁻¹)、資源的な面で特定の地域に偏在しておらず、豊富に存在する。現在、日本で進められている 수소輸送インフラ構想が進められる中、 수소의日本-諸外国間の輸出入や都市部への輸送だけでなく、地方都市への 수소의供給が必要となること、運搬先での純 수소의取出し設備を考えた場合、簡便に純 수소가得られる仕組みを考えなければならないことが課題である。

MgH₂を 수소貯蔵材料として用いる研究は過去から進められていたが、脱水素化時のエンタルピーが74kJと高いため、300°C以上の熱が必要となることがサイクル特性劣化の問題となる。Mg粉末から完全なMgH₂を得るには、サブミクロン程度まで微粉化しなければならず、微粉化したMgH₂は脱水素化時に金属Mgへと戻るため、徐々に粉末の粒径が粗大化し、結果、容量低下へとつながる。粗大粒への成長を抑制するには、Mgと反応しない壁が必要であり、本研究ではFeを候補として用いた。また、Mgは 수소との反応性が悪いため、 수소를吸蔵するために400°C程度の温度が必要となり、これを解決するためにNb₂O₅など、遷移金属酸化触媒が高い効果を示すことが報告されている。一方、最近ではMgの 수소化触媒にはTiやTi合金が効果的であることを示している。TiはMgと化合物を形成せず、固溶限も小さいため、Mg脱水素化時の粒成長抑制にも貢献が期待される。

Mg/Fe積層体は、積層方向に対しナノサイズ化することが可能であり、この積層構造を維持することで高速で熱の授受が実現できる。材料をスケールアップした際、作動を高速で行うには、速やかな熱の授受ができることが重要となる。MgとFeを複合化するには、なるべくMg量を多く、Fe量を少なくする必要がある。その理由はMgに比べFeの方が機械的強度が高く、繰り返し圧延によるFeの薄層化が困難であること、 수소と反応するのはMgのみであり、Fe量増加は容量低下につながることで、FeはMgH₂脱水素化時のMg結晶粒の粒成長抑制の効果を示す量添加する必要があることが必要となる。そのためには、まずMg表面上へのFeメッキ手法を確立する必要があり、Fe限と溶媒の組み合わせはFeSO₄aq、FeCl₃(EtOH)、FeCl₃(MeOH)とした。また、メッキ方法は浸漬法(dip)、超音波による機械的刺激を援用した浸漬法(dip+US)、反応場を限定させた液滴を噴霧するスプレーコーティング法(spray)を用いた。また、これらの条件で作製した積層体を評価することで、1. MgH₂生成量の影響、2. Feめつき性状積層状態、含有率を明らかにし、Mg/Fe積層体の最適化を図った。最適化手法として、Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発とMg/Feの大量生産方法の開発の観点で研究を進めた。

MgにTi単体を添加するよりもTi-Pd合金を添加することで大幅に 수소吸蔵速度が向上していることが明らかとなった。Pdは 수소分子の解離触媒として知られているが、Ti-Pd合金においても同様の 수소의解離や 수소移動反応に関する触媒能を有機化学反応を援用することによって明らかにしてきた。また、触媒側のTi-Pd合金に着目すると、単なるMgの 수소化だけではなく、様々な有機化学反応にも援用可能な点は非常に魅力的である。そこで、このTi-Pd合金の評価を進めると共に、表面Pd濃度の制御をPd

NPsを用いることで行った。

以上のような開発目標から、**Mg/Fe積層体の構造を最適化**、そして**Ti系触媒との組み合わせを狙い**、最終的に**モジュール化を目指さなければならない**。一方、具体機にモジュールを組むためには、大量生産可能な生産モデルを構築しなければならない。そのため、**Mg系水素貯蔵モジュールを試作すること**を進めた。

2. 研究目標

1) 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化

これまでに熱伝導率は**Mg/Fe積層体にて $0.3\sim 4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$** と、**MgH₂粉末に比べて($0.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)**高い熱伝導率を示している。一方、**Mg/Fe積層体の熱伝導率はバラつきが大きく**、このままではモジュールを組んだ際に熱管理システムを運用することが難しい。そのため、目標として**Mg/Fe積層体の熱伝導率に及ぼす1. MgH₂生成量の影響**、**2. Feめっき性状積層状態**、**含有率などの影響を明らかにする**。1に関しては、**MgH₂生成量が増加するにつれて体積膨張収縮による空隙率増加による熱伝導率の低下が予測される**ためである。2に関しては、**Feめっき性状を最適化することで**、**熱流方向でパーコレーションを解消し**、**空隙率増加による熱伝導率低下の影響を軽減することが予測される**ためである。

2) 連続体Ti系水素解離触媒の開発

MgにTi-Pd合金触媒を添加することで、**100倍近い速度でMgH₂を形成することができ**ることを明らかにしてきた。また、**Ti-Pd合金触媒は水素の解離反応を促進している**ことを種々の反応モデルを適用することで明らかにしてきた。これまでの知見から、**Ti-Pd合金表面上のPdなどの水素解離触媒となる金属種が重要な役割を担っている**ことがわかっており、合金を用いることによってリーチングなどによる劣化を抑制できることを明らかにしてきた。一方、モジュール化を目指す場合、一度**Mg中に触媒を添加し**、それを積層させることは、作業工程が増えかつ劣化を抑えるために雰囲気制御が必要なバッチ処理となるため、モジュールの高価格化が懸念される。そこで、モジュールを最初に組めるよう、ワイヤー型Ti合金触媒を開発する。具体的には、ワイヤーもしくはシート型の連続体の**Ti**もしくは**Ti合金上**に触媒金属を成長させ、その触媒能を評価する。

Ti-1mol%Pd合金の表面上での触媒担持量は最大12.8mass%と計算され、**2倍まで成長させると25mass%**となる。そこで、触媒能の評価は有機反応を使って進め、**反応速度が2倍になるように目指す**。反応速度を2倍にすることで**1時間以内にMgの水素化が完了するもの**と予測されるためである。

3) Mg系水素貯蔵モジュールの試作

Mg/Fe積層体の小型モジュールの試作を進める。具体的にモジュールを組むためには、**Mg/Fe積層体のカートリッジを想定する**。カートリッジ式にすることにより、劣化や不良品発生時の早期交換など、メリットが大きいためである。カートリッジを作製する際、**Mg/Fe積層体と容器との密着性が重要**となるため、加工性を評価することとなる。容器には汎用金属であり、**Mgと反応しないステンレス鋼**を用いる。具体的な評価は**Mg/Fe積層体の充填方法**、**Mg/Fe積層体とステンレス鋼容器の相対割合**をパラメーターとし、最適化を図る。運搬用カートリッジを想定するならば、**5mass%以上の水素貯蔵重量密度**を有していることが望ましい。それを実現するには、**容器：MgH₂比が3:97以下にする必要がある**。加工が難しい場合、アルミニウムとのクラッド材を組み合わせることで軽量化を図り、カートリッジで**水素貯蔵重量密度が5mass%以上**となるように設計する。

3. 研究開発内容

3.1 Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発

3.1.1-1 生産性を考慮した**Mg上へのFe密着層の生成方法**：無電解メッキによる成膜、水系、有機系溶媒の影響

Mg上へのFe層生成は無電解メッキにて実施した。Fe限として、FeSO₄、FeCl₃、FeCl₂を利用した。

水系では、Mg上へのFeメッキは密着性が悪く、粗大粒子となって析出すること、均一にFeメッキ層が生成しないことがわかった。また、積層体を作製、水素化後には、積層状態を保たないこと、Mgの酸化量が多く水素化容量が4.5mass%とMgの利用率が60%程度にとどまった。Mg表面は不働態皮膜が形成しているため、単なる浸漬法(dip)でメッキした場合にはメッキ層は斑状となるが、超音波印加による機械的破壊を援用した場合(dip_US)、浸漬時間の増加と共にFe生成層厚さが増加することがわかった。dip_US法を用いた場合、Mgの溶出に伴うイオン化とメッキ相中のFeが還元・析出することでFe層が生成するため、Mg板表面でMgが部分的に活性溶解することによって、Fe層粒子径が粗大化することがわかった。

3.1.1-2 Mg水素速度向上を目指した遷移金属触媒の評価

TiにPdを微量添加した合金は、表面のPdが露出しており、水素分子の解離、水素の移動反応が促進されることが期待される。MgH₂にTi単体、Ti-1.0mol%Pd(以下1.0Pd)を5mass%添加してボールミルによる混合、粉碎したところ、MgH₂粉末に比べ水素化容量は変わらなかったものの、プラトー圧に達するまでの時間はMgH₂粉末で120ks要していたがMgH₂(1.0Pd)では3.6ks以内にプラトー圧に達することがわかった。このTi表面に露出したPdの水素移動反応について、分子変換反応を適用して調べたところ、アルコールのβ-アルキル化反応やメチルキノリンのアルキル化反応、重水素を使った分子変換反応によって、Ti-Pd合金を介して水素の移動反応が起きることを明らかにした。

3.1.1-3 有機ハイドライドからのMg/Fe積層体を用いた脱水素化

シクロヘキサン(CHA)からMg/Fe積層体中のMgを用いて水素の脱離を行った。Feによる電導パスを用いることで抵抗加熱によって直接Mgの加熱が行える。CHA溶液に浸漬した状態で脱水素化を行ったが、MgH₂の生成を検出することができなかったが、CHA気相中でのMg/Fe積層体を加熱したところ、MgH₂の生成をXRDパターンから確認することができた。しかし、その生成量は微量であり、効率的なMgH₂作製方法の確立が必要であることがわかった。

3.1.1-4 MgH₂利用率拡大を目指したMg水素貯蔵材料の高容量化

効率的にMgからMgH₂を生成するには、表面での水素分子の解離反応、水素固溶状態のMg(H)からMgH₂への変態の速度を向上させる必要があることがわかった。特に後者のMg(H)+2H→MgH₂の反応はMgが反応場となり、反応場の影響を大きく受ける。そこで、反応場の影響を明らかにするために、Mg/AZ(Mg-Al-Zn)合金拡散対中でのMgH₂生成頻度、成長速度を調べた。AZ合金中では、MgH₂の生成量はMgに比べて増加し、大きなMgH₂へと成長することがわかっている。そのMgH₂の粒子径はMg中では5~15μmだったのに対し、AZ91(Mg-9mass%Al-1mass%Zn)合金中では30~50μmとなっていた。Mg/AZ91合金拡散対では、Mg側に200μm程度の粗大なMgH₂が生成し、拡散対の熱処理時間に対し、最大粒子径は漸減するが、生成頻度が大きく減少することがわかった。これは、Mg中のAl拡散による欠陥量と密接な関係があることを示しており、Mgを水素貯蔵材料として使用する場合、脱水素化時の速やかな合金化と水素化時の固溶合金化元素の組織を制御することが重要な要素となることが明らかになった。

3.1.2 Mg/Feの大量生産方法の開発

3.1.2-1 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響

Mg/Fe積層体はMg薄板上にFeをメッキし、Mg上にFe層を生成した薄板を総厚さが1mmとなるように積層、圧延を繰り返すことで一次元方向のサブミクロン化を狙う。Mgの初期厚さは厚い方が生産性の観点から低価格化が実現するが、Mg厚さが厚いため、残留する未反応のMg量が増加し、水素吸蔵量が低下する。一方、Mg厚さが薄い方が残存Mg量は低減し、水素吸蔵量が増加するが、一次加工工程が増えるため、価格上昇につながる。その一方で、Mg厚さが薄ければMg体積に対する表面積のアスペクト比が増加するため、容量低下も懸念された。そこで、Mg熱間圧延材として市販されている250 μmから圧

延可能な40 μm まで条件を振り、その水素吸蔵量を評価した。その結果、予測に反し、Mg厚さが250 μm のMg(250)/Fe-SLCが水素吸蔵量(H/M)1.5を示し(5.8mass%)、Mg(40)/Fe-SLCで1.1 (4.3mass%)、Mg(100)/Fe-SLCで1.2 (4.7mass%)と初期厚さが高いほどMgの利用率が高いことがわかった。一方、水素化後の残留Mgの量はMg(250)/Fe-SLCが最も高く、Mg(40)/Fe-SLCが低かった。また、MgOの生成量はMg(250)/Fe-SLCが最も低く、Mg(40)/Fe-SLCが高かった。したがって、Mg(250)/Fe-SLCでのMg利用率が高い要因はFeメッキ層生成時の酸化物生成量が低いことがわかった。

3.1.2-2 スプレーコーティングによる連続工程の検討

Mg上へのFe無電解メッキに関し、Fe層の被覆率、均質性は超音波を援用することが有用であることが示されたが、超音波による物理刺激によるFe層の脱落が懸念された。メッキ浴への浸漬時間と超音波印加時間を調べたところ、浸漬時間とFeメッキ層量との間の相関関係は短時間側でのみ成り立つことがわかった。そこで、Feメッキ層の層厚さを制御するために、スプレーコーティングによる無電解メッキ法を適用した。スプレーコーティングの場合、Mgの溶解、Feの還元反応場が液滴内に制御されるため、液滴の大きさによるFe層厚さ、量の制御が可能であることがわかった。

3.2 連続体Ti系水素解離触媒の開発

MgにTiPd合金触媒を添加することで、高い水素吸蔵速度が実現し、特に着目しているTi合金触媒は前処理無しでも触媒活性を示すことから幅広い用途展開が期待される。そこで、更なる表面Pd濃度の向上を目指し、Pd溶液中での加熱処理を実施した。Ti-Pd合金表面でのPdはその電子状態から独立して存在していることが示唆され、Pd溶液中でTi-Pd合金プレートを加熱するだけでも、表面のPdを核としてPd相が成長することが期待される。溶液中のPdはDMFで保護されたナノ粒子を用いた(Pd NPs)。DMF中で単なる加熱をしたTi-Pd合金プレートに比べ、Pd NPs on Ti-1.0Pd plateはPdの検出強度が上がり、Pd濃度を調整可能であることが示された。また、Ti-Pd合金も圧延可能であり、連続体Ti系合金触媒が調整可能であることが示された。

3.3 Mg系水素貯蔵モジュールの試作

Mg/Fe積層体の大量生産を模索し、MgワイヤーへのFeメッキ層形成を試みたが、集束時の熱流路の潰れ、外套の破損によって製作が困難であることがわかった。そこで、Fe円筒を外套とし、Mg線材を芯材とした集束線材の作製を行った(実施会社：日本精線株式会社)。集束線材製作時の実績もあり、外径1mm、0.5mmのMg/Fe複合線材の製作が可能であることがわかった。

このMg/Fe複合線材の水素化評価を行ったところ、1MPa以下の0.2、0.3、0.8MPaの水素圧力下であっても水素化、脱水素化が可能であった。水素圧力3.1MPaの条件では6.6mass%、Mg利用率87%で水素化が可能であることがわかった。水素圧力と水素化量との間にはsieverts則が成り立ち、水素化速度は拡散律速となっていることが明らかとなった。

4. 結果及び考察

4.1 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化

4.1.1 Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発

4.1.1-1 生産性を考慮したMg上へのFe密着層の生成方法：無電解メッキによる成膜、水系、有機系溶媒の影響

めっき溶液(FeSO_4aq , FeCl_3 , EtOH, MeOH)を用いdip_US法、dip法、spray法の3種類のめっき手法で作製した試料の表面観察の結果を図4.1、図4.2に示す。

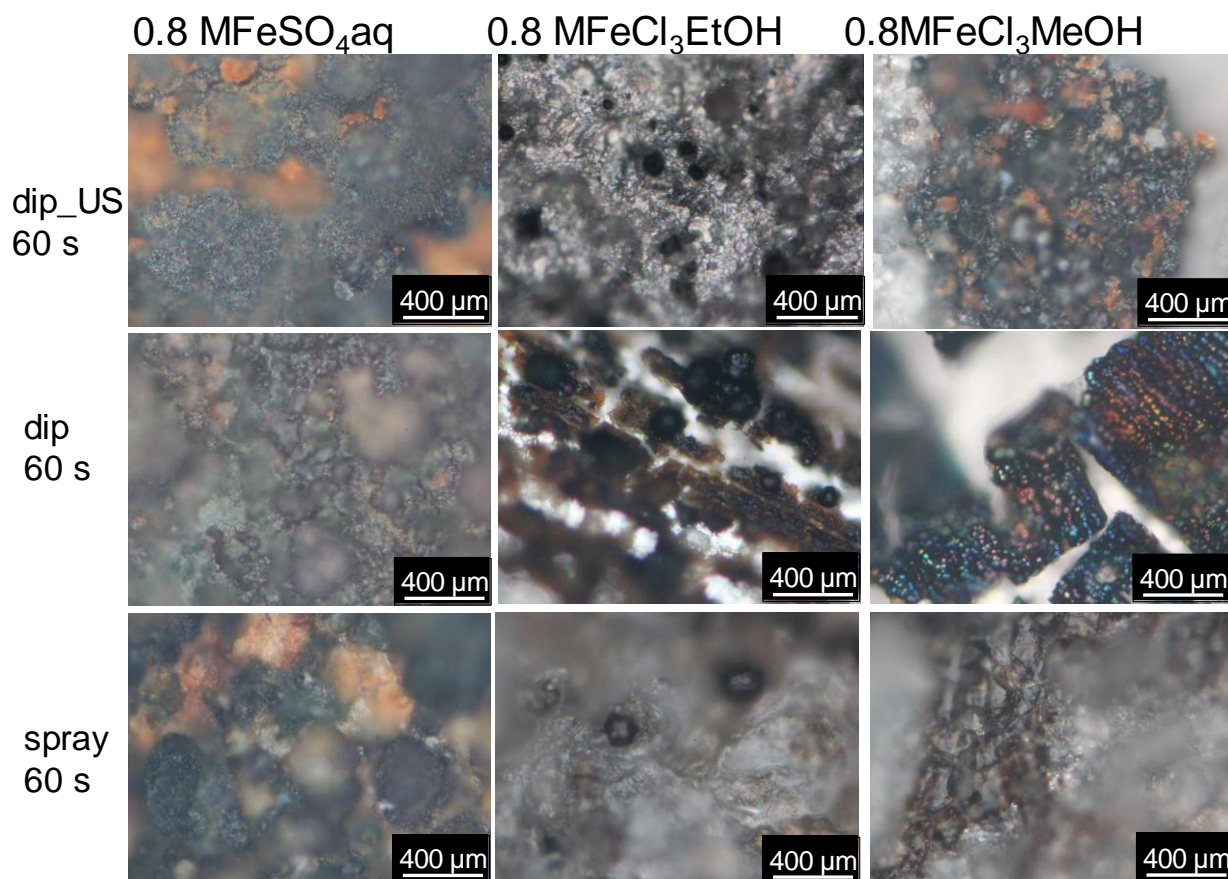


図 4.1 0.8MFeSO₄水溶液(aq)、FeCl₃エタノール溶液(EtOH)、メタノール溶液(MeOH)のFeメッキ電解液を用いたときの超音波照射+浸漬法(dip_US)、浸漬法(dip)、スプレーコート法(spray)によるMg箔表面に析出したFeの様子。

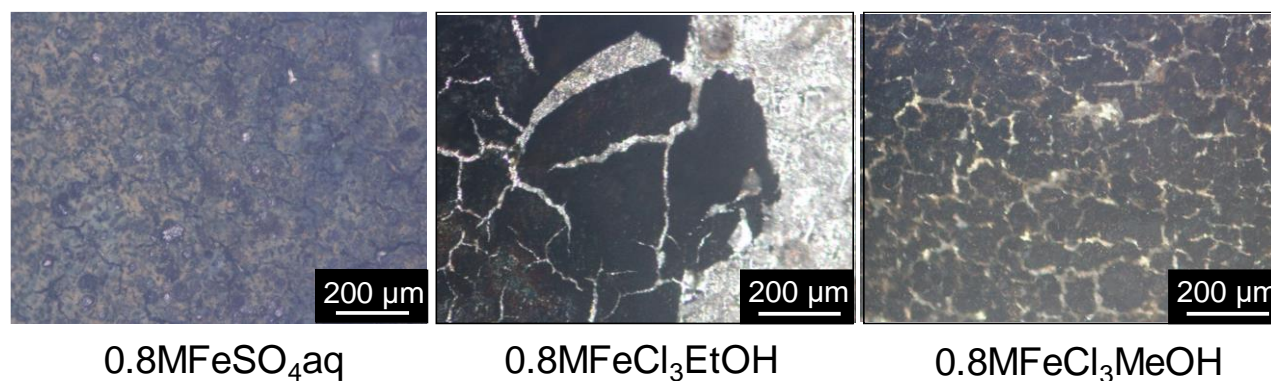


図 4.2 超音波照射+浸漬法(dip_US)法による0.8MFeSO₄水溶液(aq)、FeCl₃エタノール溶液(EtOH)、メタノール溶液(MeOH)でのFeメッキ層の光学顕微鏡写真

FeSO₄aqの場合めっきの手法、濃度に関わらず酸化が目立った。FeCl₃EtOHの場合 dip_US法、sip法ではFeの析出量が少量であったが、spray法ではdip_US法とdip法に比べFeの析出が増加した。FeCl₃MeOHの場合dip_US法では濃度が高くなるにつれMgの溶解が目立った。dip法はdip_US法に比べFeのめっきが剥がれやすかったがMgの溶解は目立たなくなっていた。spray法はdip_US法、dip法に比べFeが均一にめっきされていた。

FeSO₄aqでは均一にメッキができているが、酸化層が多く、茶褐色の部分が多く観察された。EtOH溶液では、均一にメッキすることが難しく、FeのMg上への密着強度も弱く、乾燥時のN₂ガス照射時に剥がれた。一方、MeOH溶液では、ひび割れのような箇所が見られたが、EtOHのようなFe層剥離が起

こらず、 FeSO_4aq で見られた酸化物の生成量も少ないことがわかった。

dip_USおよびdip法でのMg/Feの組成比を調べた結果を図4.3に示す。20s、60sは溶液への浸漬時間を示す。 FeSO_4aq に関して、超音波照射有り、無しに関わらず、Mgの溶解速度が速く、ほとんどがFeになっていることがわかる。一方、EtOHとMeOHでは、超音波照射の有無で明確な違いが現れた。EtOHでは、超音波照射ありでは、Mg上に析出したFeが超音波によって速やかに剥離し、メッキをすることが不可能であった。dip法ではFeは保持できたが、 N_2 ガスによる乾燥時にやはり剥離が観察され、いずれにしてもMgとの密着強度が弱いことがわかった。一方、MeOH溶液では、超音波照射無しでは、ほとんどメッキが進行しなかったが、超音波を照射することで均一なFe層が形成し、浸漬時間の経過とともにFe層が厚くなることがわかった。

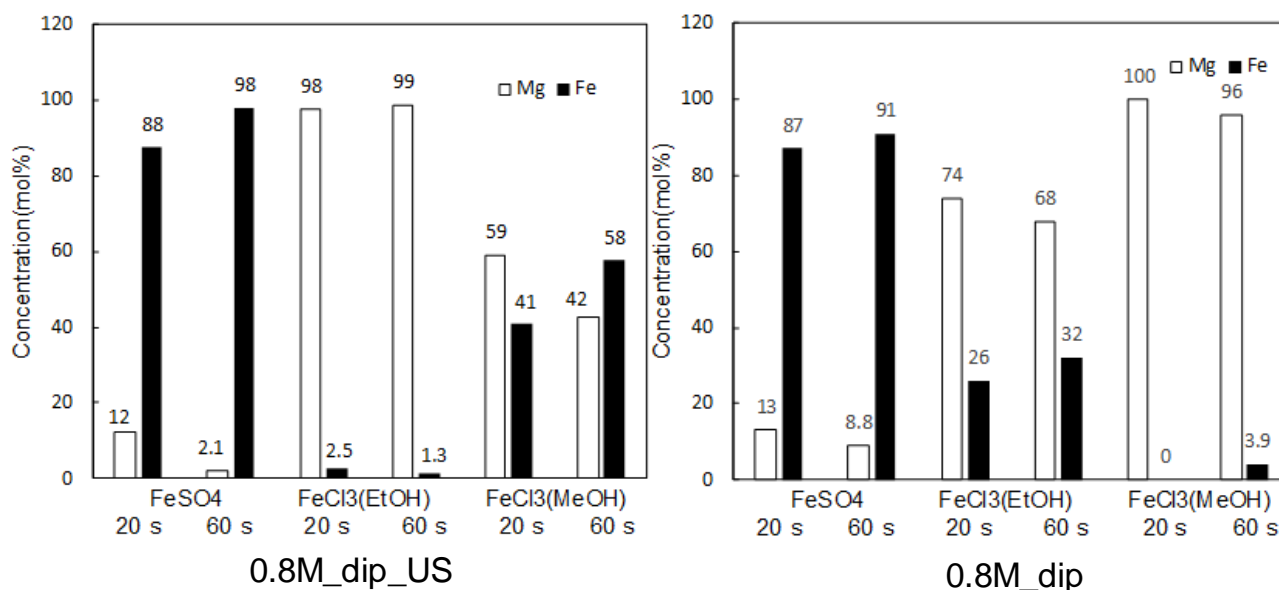


図 4.3 0.8M FeSO_4 水溶液(aq)、 FeCl_3 エタノール溶液(EtOH)、メタノール溶液(MeOH)での超音波照射＋浸漬法(dip_US)、浸漬法(dip)による浸漬時間とMg/Fe組成との関係

誘導結合プラズマ発光分光分析装置(ICP-AES)を用いてMgとFeの含有量を調べた。濃度を求めるためにMg、Feの標準溶液を用いて検量線を作成した。試料は連続プレス加工で作製したSLCに0.8M FeCl_3 メタノール溶液を用い、1回spray法でめっきしたものSLC(spray)、積層1サイクル毎にめっきし、合計10回spray法でめっきしたものSLC(10times-spray)、さらに3.2M FeCl_3 (MeOH)溶液で1回spray法でめっきしたものをSLC(3.2M spray)を使用した。これらの試料をICPで測定し、検量線よりそれぞれの濃度を求めた。

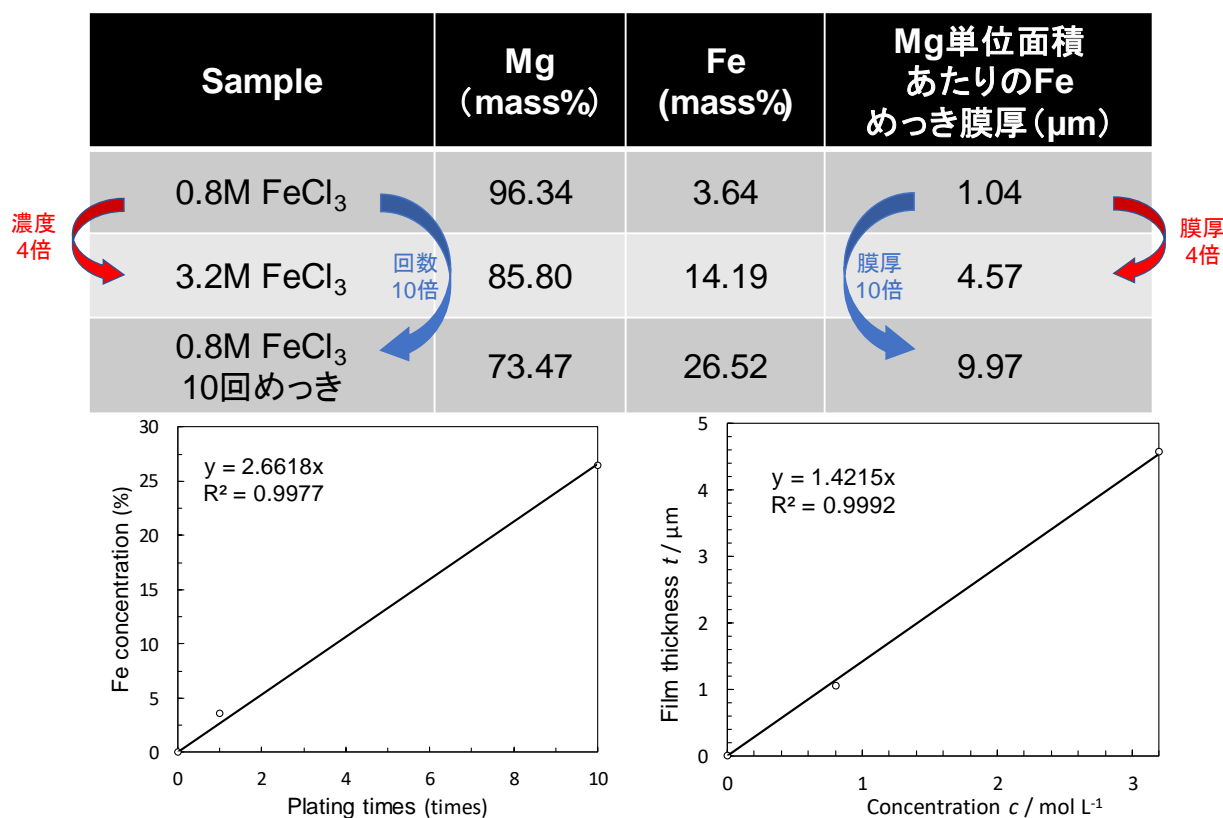


図 4.4 0.8M、3.2M FeCl_3 MeOH溶液を用いたスプレーコート法によって作製したFeメッキMg箔を用いて作製したMg/Fe積層体の組成

図4.4に示したようにめっき厚さはめっき回数およびめっき溶液濃度で簡単に調整することができることがわかった。また、図4.5にはメッキ溶液中の FeCl_3 濃度とMg箔上に析出したFe濃度との関係を示す。図4.5からもわかるように、Mg箔上へメッキされたFeの濃度は FeCl_3 MeOH溶液中に含まれるFe濃度で決定可能であることがわかった。

それぞれのMg、Feの組成、Mg単位面積あたりのFe析出量、Feめっき膜厚を算出した。算出したデータをTableに示した。0.8M FeCl_3 (MeOH)溶液を用いた場合、Mg/Fe比は1 : 0.038だったのに対し、溶液濃度を4倍にした場合、組成比は1 : 0.16となり、Fe濃度も4倍となっていることがわかった。さらに、Feの密度 ρ は 7.874 g cm^{-3} を用いて、SLC(10times-spray)では推計されたFeの膜厚は $9.97 \mu\text{m}$ とSLC(spray)に比べ約10倍のめっき厚さであることが算出された。積層ごとにめっきを施しているため合計の膜厚である。

dip法では機械的皮膜破壊が生じないため、Mgの溶解反応が進まず、また、Mgの溶解反応が進んだとしてもめっき層が均一な膜として生成することが困難であることがわかった。一方、dip_US法では、Mg皮膜の機械的破壊により、反応が効率よく進み、 FeCl_3 (MeOH)溶液で均一な膜となることがわかった。しかし、Mgの溶解反応を溶液種やFe濃度で制御することが結果困難であり、Mgの溶解反応の系を制御するために、spray法で研究を進め、spray法が最も膜厚制御やFe均一膜の形成の観点から、最も積層体を作製する条件として適していることが明らかとなった。

DSCにてMg/Fe積層体を作製するにあたり、めっき溶液を FeCl_3 (metha)にすることで最も MgH_2 のピー

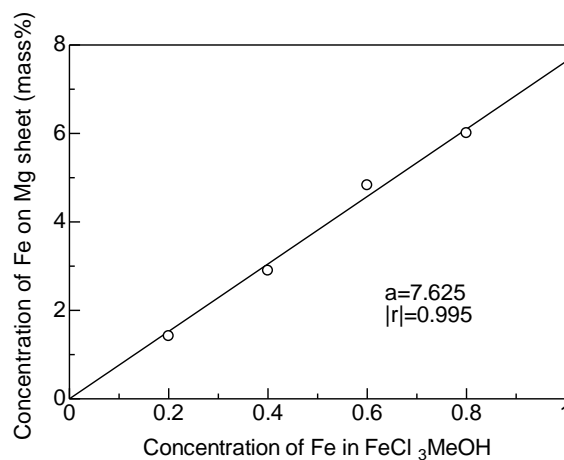


図 4.5 スプレーコート法による FeCl_3 MeOH溶液の濃度とMg箔上へのFeメッキ濃度との関係

クが最も強くなり、水素吸蔵量が最も多いことがわかった。そこで、直接的に $\text{FeCl}_3(\text{metha})$ を用いて作製された Mg/Fe 積層体の水素化・脱水素化量を測定する為にジーベルツ型装置を用いて水素吸蔵量を評価することとした。水素化・脱水素化条件は、水素圧力を水素化時では3,87 MPa、脱水素化時では1.97 MPa、保持温度を693 K、加熱時間は水素化時では20 ks、脱水素化時では10 ksとし、水素化・脱水素化を6サイクル行った。この測定結果の比較材として MgH_2 粉末および FeSO_4aq を用いて作製された試料である Mg/Fe 積層体(FeSO_4aq)を用いた。また $\text{FeCl}_3(\text{metha})$ を用いて作製された試料を Mg/Fe 積層体($\text{FeCl}_3\text{ metha}$)と称する。その結果、 MgH_2 粉末では理論容量($H/M=2$)の半分程度の1.2(4.7mass%)、 FeSO_4 で1.5(5.8mass%)、 $\text{FeCl}_3(\text{MeOH})$ で最も多い1.8(6.9mass%)となった。

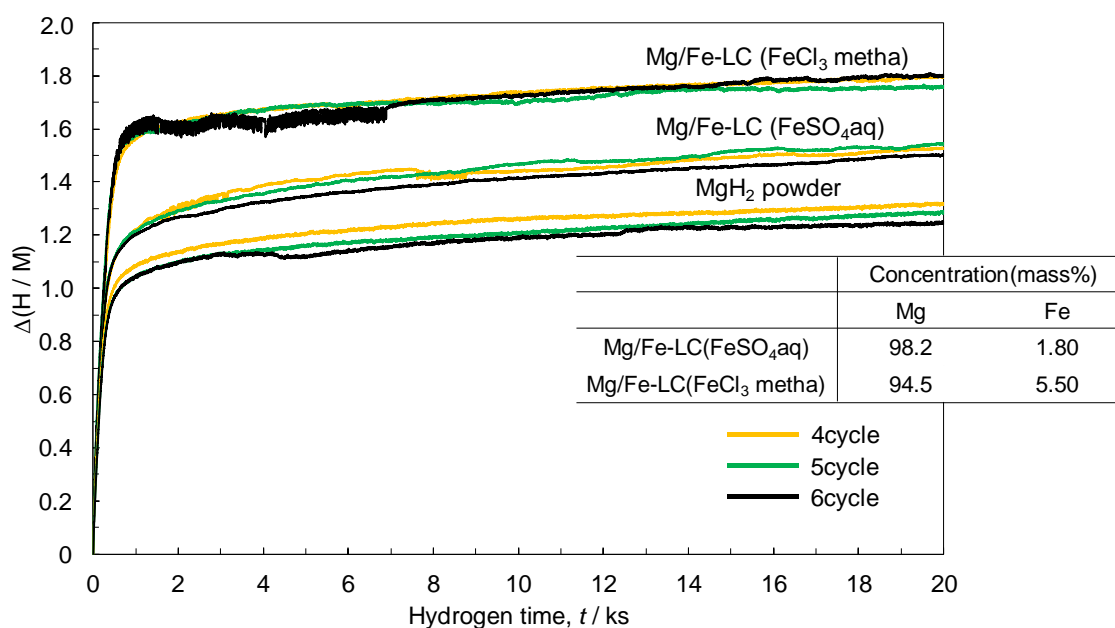


図 4.6 ジーベルツ型装置を用いた Mg/Fe 積層体の水素化時間と吸蔵量との関係。初期導入水素圧力は、水素化時では3,87 MPa、保持温度は693 K、加熱時間は水素化時では20 ksとし、水素化・脱水素化を6サイクル行った。

これは、溶媒にメタノール溶液を用いることで、メッキ時の Mg 箔の参加を抑制することができ、積層体中の金属 Mg 部分が多く存在していたことが大きな効果である。また、これらの結果はXRDやICP分析の結果ともよく一致しており、 $\text{FeCl}_3(\text{MeOH})$ 電解液を用いることが、本 Mg/Fe 積層体を作製するに効果的であることがわかった。

4.1.1-2 Mg 水素速度向上を目指した遷移金属触媒の評価

Ti に Pd を微量添加した合金は、表面の Pd が露出しており、水素分子の解離、水素の移動反応が促進されることが期待される。 MgH_2 に Ti 単体、 Ti -1.0mol% Pd (以下1.0Pd)を5mass%添加してボールミルによる混合、粉碎したところ、 MgH_2 粉末に比べ水素化容量は変わらなかったものの、プラトー圧に達するまでの時間は MgH_2 粉末で120 ks要していたが $\text{MgH}_2(1.0\text{Pd})$ では3.6ks以内にプラトー圧に達することがわかった。この Ti 表面に露出した Pd の水素移動反応について、分子変換反応を適用して調べ、次のことが分かった。

Ti - Pd 合金触媒を用いて2-フェニルエタノール(1)とベンジルアルコール(2)との β -アルキル化反応を行った結果をTable 4.1に示す。目的の β -アルキル化生成物が高い収率で得られ、 Pd 含有量が少ない Ti -0.2Pdを使用した場合でも良好な収率で目的生成物を得られた。当量の1と2で検討を行うと収率は著しく低下した。本反応は空気雰囲気条件で効率的に進行、 Ar 雰囲気条件のもとでは目的生成物の収率は低下した。合金触媒を用いない場合では十分に反応は進行しなかったため、本反応では触媒として合金が働いていることがわかった。続いて固体触媒の特徴である再利用性の検討を Ti - Pd 合金を用いて行った。反応後の合金を濾過

により回収し、メタノールと純水で洗浄した。XPSにより反応前後の合金を分析したところ、5回の再利用後においても合金表面のPdの価数に変化は見られなかった。また、Ti-Pd合金触媒から反応溶液へのPdの溶出量を誘導結合プラズマ発光分析(ICP-AES)により測定した。その結果、溶液中におけるPdの濃度は検出限界値以下であった。Ti-Pd合金は電子供与基・電子求引基を有するアルコールに加え、ナフチル環やヘテロ環を有するアルコールに対しても高い触媒活性を示した。さらに、脂肪族アルコールにおいても適用可能であり、いずれの基質においても対応する生成物が中程度から良好な収率で得られた。これらの結果から、アルコールが水素源として働いており、アルコールの酸化・脱水縮合・還元を経由する機構で反応が進行していることがわかった。

4.1.1-3 有機ハイドライドからのMg/Fe積層体を用いた脱水素化

厚さ約40 μm のMgの周りをステンレス鋼メッシュで覆い、さらにその上を18 cmカンタル線で巻いた。CHAを充填させた試験管中に試料を入れ、試験管に空気が入らないように試験管を縦に置いた。カンタル線を銅線を繋ぎ直流電源装置を用いて、5 Aの電流を流した。試料名を以降、Mg[g]と示す。また、試験管のガラス中の酸素原子の影響を調べるため、試験管の代わりにステンレス鋼容器を用いて加熱実験を行った。以降、この試料をMg{[g],steel}と示す。抵抗熱減少の原因となる電流の流出を防ぐため、電気伝導性の良いステンレス鋼メッシュを除き、Mgに直接カンタル線を巻き加熱を行った。以降Mg{[g],direct}と示す。また、Mg/Fe-SLC(Metha)にカンタル線を直接巻き加熱を行った。以降試料名をSLC[g]と示す。

CHA液相中での加熱より高い温度で加熱したが水素化はせず、MgOのピークが強く表れる結果となった(図4.7)。加熱後では試料表面は粉末で覆われた。Mg[g]とMg{[g],direct}の両者ともMgOが最強ピークと表れた。液相中での加熱は電流を流した直後、急激に温度が上昇するとともにCHAの蒸発が起き、その後、約353 Kを維持し、それ以上温度は上がらなかった。各試料の加熱後の表面は黒色化し、Mg[g],Mg{[g],direct}の表面は膨張し柔らかくなった。Mg[l]はMgH₂のピークが見られず、抵抗熱がCHAの蒸発に使われ、試料への加熱が不十分であ

Table 4. 1 Optimisation of the β -alkylation of 2-phenyl ethanol (**1a**) with benzyl alcohol (**2a**) catalysed by Ti-Pd alloys.^[a]

Entry	Base	Solvent	Yield (%) ^{[b], [c]} 3a
1	Cs ₂ CO ₃	Toluene	79 [63] ^[d]
2	KOH	Toluene	56
3	^t BuOK	Toluene	n. d.
4	K ₂ CO ₃	Toluene	2
5	none	Toluene	n. d.
6	Cs ₂ CO ₃	p-Xylene	74
7	Cs ₂ CO ₃	Hexane	77
8	Cs ₂ CO ₃	1,4-Dioxane	n. d.
9	Cs ₂ CO ₃	THF	n. d.
10 ^[e]	Cs ₂ CO ₃	Toluene	33
11 ^[f]	Cs ₂ CO ₃	Toluene	14
12 ^[g]	Cs ₂ CO ₃	Toluene	49
13 ^[h]	Cs ₂ CO ₃	Toluene	63
14 ^[i]	Cs ₂ CO ₃	Toluene	15

[a] Reaction conditions: **1a** (0.5 mmol), **2a** (1 mmol), alloy catalyst (1 mmol) and base (1 mmol) were stirred in solvent (2 mL) at 135 °C (bath temperature) for 48 h under air. [b] Yield was determined by GC based on **1a** used (tridecane as internal standard). [c] n. d. = not detected by GC. [d] The number in square bracket is the isolated yield. [e] Under Ar. [f] At 120 °C. [g] Using 0.5 mmol Cs₂CO₃. [h] Using Ti-0.2Pd instead of Ti-1.0Pd. [i] Without an alloy catalyst.

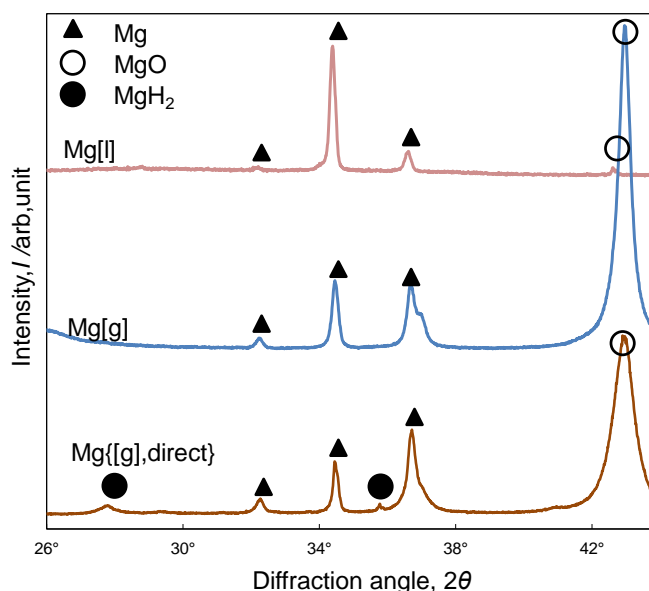


図 4.7 CHA中での加熱したMgのXRDプロファイル

ったためと考えられる。Mg[g]にて、蒸発の影響を低減させたがMgH₂の生成は認められなかった。Mg{[g],direct}からはMgH₂のピークが検出したことから、試料まわりにステンレスメッシュを巻くことにより電気伝導性が良くなり、抵抗熱がMg{[g],direct}に比べて発生しなかったと考えられる。CHAの脱水素化には試料に一定以上の熱が伝わり、気相中での加熱が適していると考えられる。

4.1.1-4 MgH₂利用率拡大を目指したMg水素貯蔵材料の高容量化

効率的にMgからMgH₂を生成するには、表面での水素分子の解離反応、水素固溶状態のMg(H)からMgH₂への相変態の速度を向上させる必要があることがわかった。特に後者のMg(H)+2H→MgH₂の反応はMgが反応場となり、反応場の影響を大きく受ける。そこで、反応場の影響を明らかにするために、Mg/AZ(Mg-Al-Zn)合金拡散対中でのMgH₂生成頻度、成長速度を調べた。

AZ合金中では、MgH₂の生成量はMgに比べて増加し、大きなMgH₂へと成長することが明らかになった。また、そのMgH₂の粒子径はMg中では5~15μmだったのに対し、AZ91(Mg-9mass%Al-1mass%Zn)合金中では30~50μmとなっていた。図4.8にMg/AZ91拡散対試料の水素化後の接合界面付近の組織とAlの拡散濃度曲線を示す。粗大なMgH₂(int)はAlの拡散の終了点付近に生成しており、MgとAl拡散層界面のMg側で生成していた。Mg/Mg拡散対では粗大なMgH₂(int)の生成せず、Mg/AZ拡散対のみ粗大なMgH₂(int)が観察された。

Fig. 3に対数をとった水素化処理時間と接合界面付近のMgH₂(int)の最大粒径の関係を示す。いずれの試料でも、MgH₂(int)の粒径は水素化処理時間とともに増加していく傾向あった。また、Mgに接合する試料のAl濃度が増加するほどMgH₂(int)は大きくなる傾向あった。Mg/AZ拡散対においては2段階の成長過程が現れ、長時間側で大きく成長している。また、短時間側で複数のMgH₂(int)が合体したような組織が観察され、長時間側ではMgH₂(int)は真円度の低い形状を呈していた。このことから、隣接する成長したMgH₂(int)粒子が長時間にいくにつれて、合体し、大きくなったと考えられる。

Mg / AZ91合金拡散では、Mg側に200μm程度の粗大なMgH₂が生成し、拡散対の熱処理時間に対し、最大粒子径は漸減するが、生成頻度が大きく減少することがわかった。これは、Mg中のAl拡散による欠陥量と密接な関係があることを示しており、Mgを水素貯蔵材料として使用する場合、脱水素化時の速やかな合金化と水素化時の固溶合金化元素の組織を制御することが重要な要素となることが明らかになった。

4.1.2 Mg/Feの大量生産方法の開発

4.1.2-1 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響

図4.10に水素化後のMg(250)/Fe-SLC, Mg(100)/Fe-SLC, Mg(40)/Fe-SLCのXRDプロファイルを、図4.11に各積層体の断面組織を示す。図4.10の結果より、Mg(250)/Fe-SLC, Mg(100)/Fe-SLC, Mg(40)/Fe-

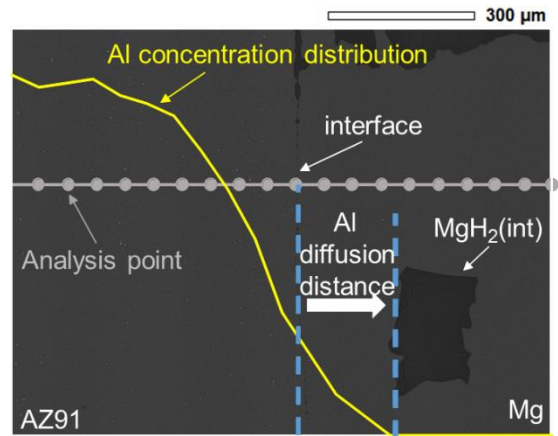


図 4.8 Mg/AZ91拡散対を259.2ks水素化した後の断面反射電子像写真

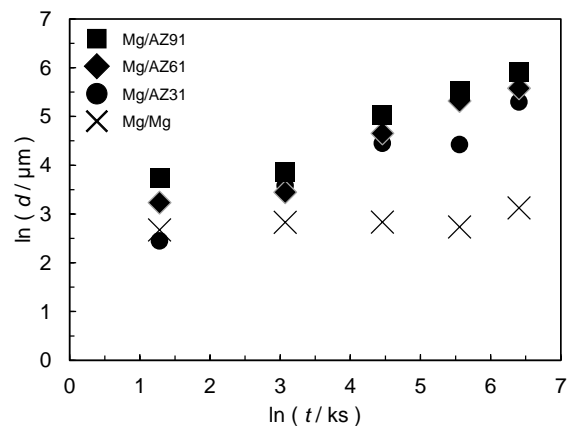


図 4.9 Mg/AZ合金拡散対中のMgH₂粒子径と水素化時間との関係

SLCの順番で水素化量が多くなったが未反応のMgも多くなった。Mgの残留量の違いは図4.11に示している組織写真からも見られる。Mgの初期厚さを薄くして作製されたMg/Fe超積層体ほどこのような結果が得られた原因として、Mg箔の無電解Feメッキ時にFeSO₄水溶液中のH₂OとMgが反応しMg(OH)₂が生成され、これが加熱時にMgOへと変化する。用いるMg箔が多くなるほどこの過程により生成されるMgOの量も増加し、Mgの水素化・脱水素化の阻害がより行われたと考えられる。

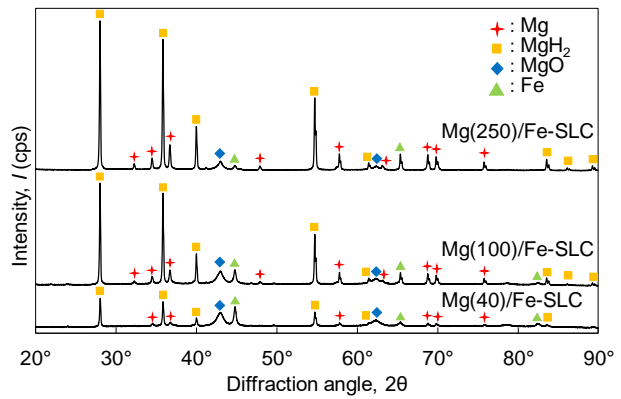


図 4.10 初期厚さを変えたMg/Fe積層体の水素化後のXRDプロファイル

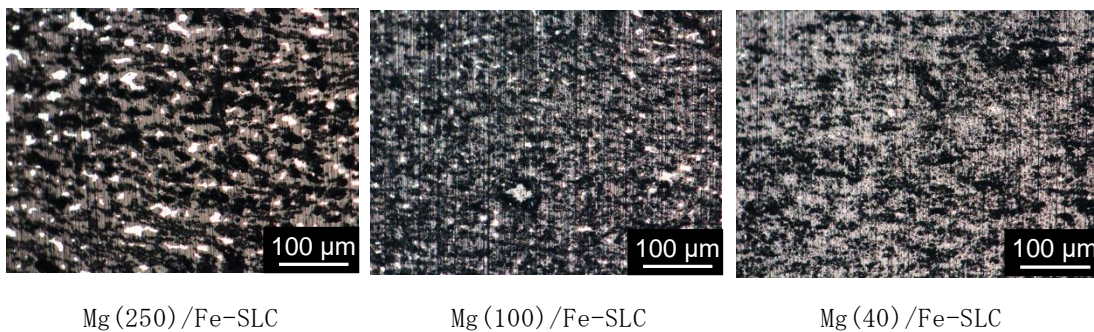


図 4.11 初期厚さを変えたMg/Fe積層体の断面SEM像。明点はFe粒を示す。

これらの結果より、Fe層がMgH₂生成速度を上げている可能性が示唆されたため、Mg/Fe/Mgの複合モデル実験を行った。具体的には、Mgプレート上の一部分にのみFeメッキを施し、Mgプレートと挟み込み、圧着加熱処理を行うことでFe層の封じ込めを行った。Fe層の封じ込めを行った試料をMg(press.Fe)、Mg/Mgプレートのみ圧着、加熱処理したものをMg(press.nonFe)と称す。図4.12に水素化後のMg(press.Fe)およびMg(press.nonFe)の断面組織を示す。Mg(press.Fe)はMg(press.nonFe)に比べ、試料表面から内部へ界面を伝って水素化がされていた。これらから、Mg同士のみで圧着を行うとMgが結合し水素の内部への拡散経路が十分確保することができず、内部にまで水素化を行うことが困難になる。それに対し、Mg間にFe層を挟ませることで圧着後はFe層がMgの結合を防ぎ且つ水素の内部への拡散経路を確保したことにより内部まで水素化が行われたと推測される。また、Mg(press.Fe)の写真から表層に生成されたMgH₂より界面に生成されたMgH₂の方が大きく生成されているように見られ、FeにはMgの水素化に対し触媒的な効果が働いていることが考えられる。これにより、Mg間にFe層を形成させることはMgの完全水素化を狙う為の有効な手法であることが期待できる。

Mgが完全に水素化、あるいはMgH₂が完全に脱水素化すると、 $\Delta(H/M)$ は2となる。このことを踏まえ、MgH₂粉末の最終的な $\Delta(H/M)$ は1.2(4.7mass%)、つまりMg全体の60%程度しか水素吸蔵・放出が行われていない。それに比べ、Mg/Fe-LCにおいて出発原料Mgが厚いもので作製されたMg/Fe-LCほど水素

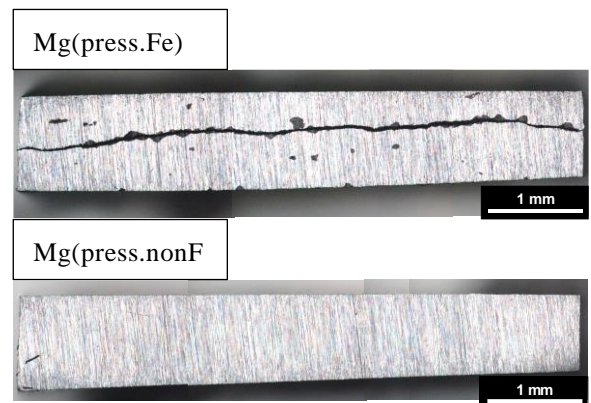


図 4.12 水素化後のMg(press.Fe)、Mg(press.nonFe)の断面光学写真

吸蔵・放出量は増加しており、Mg(250)/Fe-LCにおいては最終的な $\Delta(H/M)$ は1.4~1.5(5.8mass%)、つまりMg全体の70~75%ほど水素吸蔵・放出が行われており、MgH₂粉末以上に水素が吸蔵および放出された。また、Mg/Fe-LC間での $\Delta(H/M)$ の大小関係とHP-DSCで得られたピーク面積およびXRDで得られたMgH₂のピーク強度の大小関係を照らし合わせても整合性が取れていた。 $\Delta(H/M)$ の数値が大きい順番はMg(250)/Fe-LCで1.5(5.8mass%)、Mg(100)/Fe-LCで1.2(4.7mass%)、Mg(40)/Fe-LCで1.1(4.3mass%)となり、XRDプロファイルから得られたMgH₂のピーク強度からもMg(250)/Fe-LCが最も水素化・脱水素化が行われ、Mg(40)/Fe-LCが最も水素化・脱水素化が行われなかった結果を得ている。これは、Mgがめっきされる界面積が増加すると生成されるMgOの量も増加され、MgOは熱力学的に安定である為にMgH₂が生成されず、結果的に出発原料Mgの厚さを厚くするほど、酸化物生成量が少なく、水素吸蔵量も増加することがわかった。

4.1.2-2 スプレーコーティングによる連続工程の検討

Mg上へのFe無電解メッキは、Fe層の被覆率、均一性は超音波を援用することが有用であることがわかった。超音波(US)ありで作製した試料のめっき前後の質量変化から、Mgの溶解とFeの析出は拡散律速に従うことがわかった。しかしFeCl₃(EtOH)のめっき溶液を用いた場合は明瞭な関係性が得られなかった。これはEtOHはMeOHに比べMgの溶解度が小さく、Feの析出量が少なくめっきが不均一になったためだと考えられる。またUSなしで作製した試料の場合、Feのめっき層がUSありに比べ超音波によるミクロ的な攪拌、脱泡作用が起らないため剥がれやすかった。そして、XRFでのMg/Fe組成比をUSありの試料をFig. 1に、sprayの試料をFig. 2に示した。FeSO₄の場合USありとsprayであまり差がなかった。FeCl₃(EtOH)の場合USありでは時間での変化が見られなかったがsprayでは時間と共にFeの割合が増大した。FeCl₃(MeOH)の場合時間による変化の違いはなかったがsprayの方がFeの割合が減少した。これよりsprayではどの溶液でも時間と共にFeの割合が増大すると確認された。以上より、USありの場合は、FeCl₃(EtOH)を除き拡散律速に基づいてFeのめっき層厚さを制御することができるとわかった。sprayの場合は、溶液の種類に関わらず時間と共にFeの割合が増大することがわかった。

4.2 連続体Ti系水素解離触媒の開発

MgにTiPd合金触媒を添加することで、高い水素吸蔵速度が実現し、特に着目しているTi合金触媒は前処理無しでも触媒活性を示すことから幅広い用途展開が期待される。そこで、更なる表面Pd濃度の向上を目指し、Pd溶液中での加熱処理を実施した。Ti-Pd合金表面でのPdはその電子状態から独立して存在していることが示唆され、Pd溶液中でTi-Pd合金プレートを加熱するだけでも、表面のPdを核としてPd相が成長することが期待される。合金表面にPd ナノ粒子(Pd NPs)を付与させた新規触媒の作製を

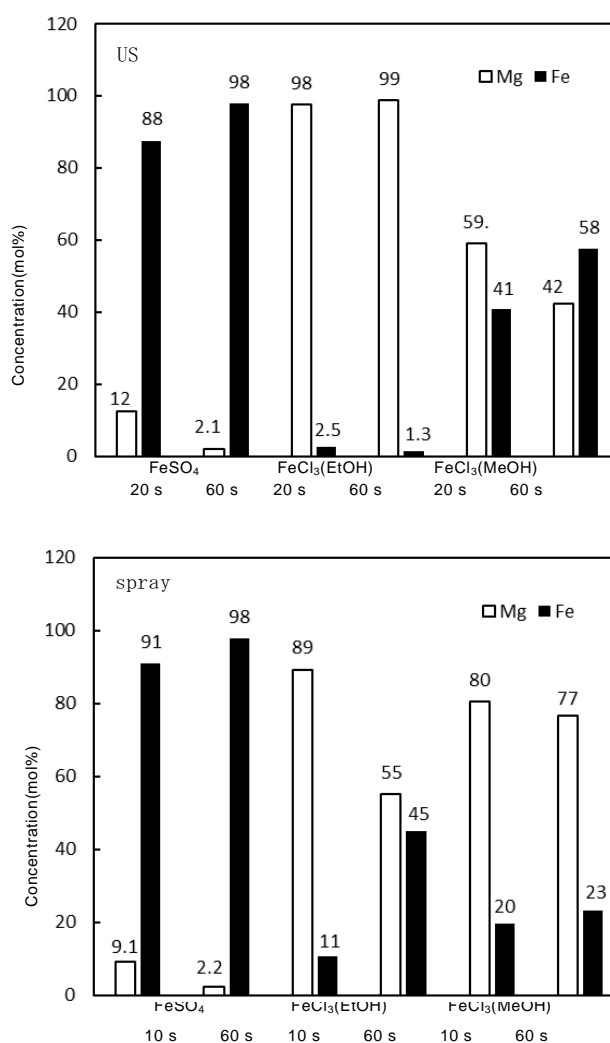


図 4.13 Mg/Fe組成比とメッキ溶液との関係

試みた。XPS 測定によりTi-Pd 合金上にPd ナノ粒子が付与していることが示唆される結果となった。DMF中で単なる加熱をしたTi-Pd合金プレートに比べ、Pd NPs on Ti-1.0Pd plateはPdの検出強度が上がり、Pd濃度を調整可能であることが示された⁽¹⁾。また、Ti-Pd合金も圧延可能であり、連続体Ti系合金触媒が調整可能であることが示された。Pd NPsを付与させたTi-Pd 合金を鈴木宮浦クロスカップリング反応に適用したところ、従来のTi-Pd 合金と比較して効率的に反応が進むことが確認された。

4.3 Mg系水素貯蔵モジュールの試作(2020年度)

Mg/Fe積層体の大量生産を模索し、MgワイヤーへのFeメッキ層形成を試みたが、集束時の熱流路の潰れ、外套の破損によって製作が困難であることがわかった。そこで、Fe円筒を外套とし、Mg線材を芯材とした集束線材の作製を行った(実施会社：日本精線株式会社)。集束線材製作時の実績もあり、外径1mm、0.5mmのMg/Fe複合線材の製作が可能であることがわかった。

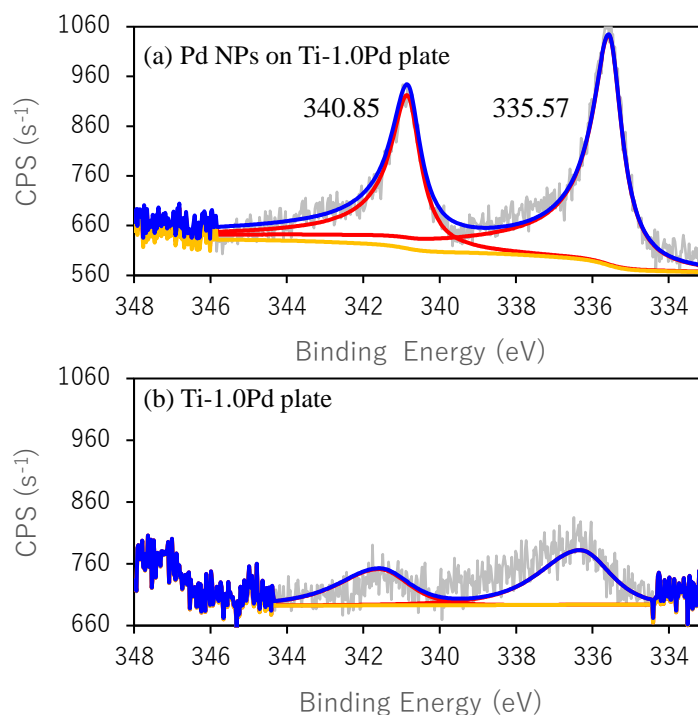


図 4.14 Pd NPs on Ti-1.0Pd plateおよびTi-1.0Pd合金のPd 3d_{5/2}および3d_{3/2}のピークプロファイル

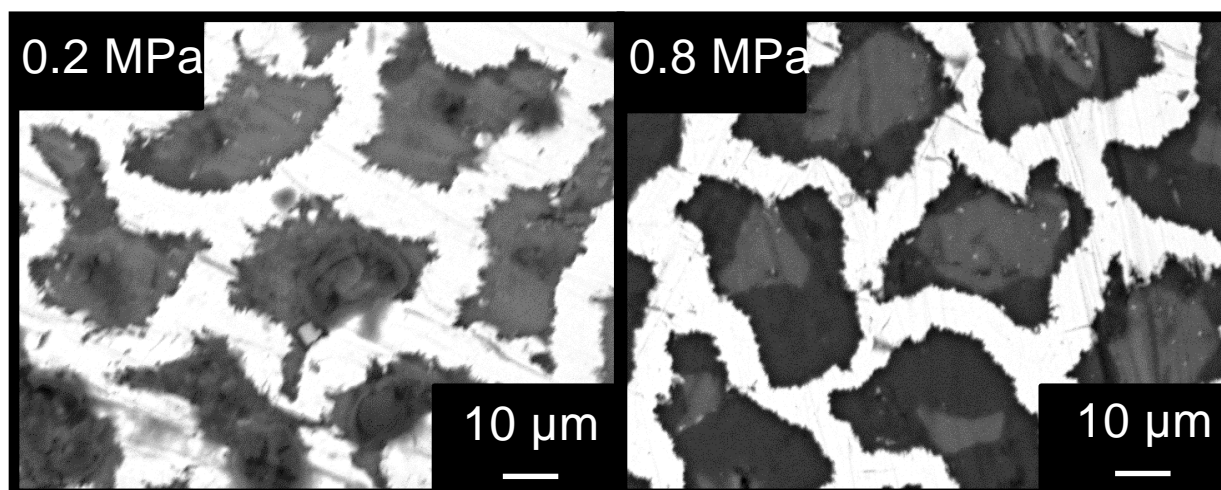


図 4.15 Mg/Fe複合線材の異なる水素圧で水素化した後の断面組織写真

水素圧力を0.2 MPa、0.8 MPaとし、水素化後の0.5mm Mg/Fe複合線材の断面SEM像を図4.14に示す。白色の部分がFe、灰色の部分がMg、黒色の部分がMgH₂である。両者ともにMgH₂が生成し、水素化したことがわかる。また、MgH₂の面分率は0.2 MPaで1.34%、0.8 MPaで34.37%となり、0.8 MPaの方が利用率が高くなった。MgH₂粉末の場合は、HP-DSC中での加熱によって脱水素化し、微量に含まれる活性分子によって速やかに失活したため、再水素化しなかった。それに比べ、Mg/Fe複合線材はFeがMgの酸化を防ぎ、また、伸線加工が施されたことでFeの厚さが小さくなり、水素がMgに到達することができたため、水素化したと考えられる。一方、水素圧力3.1MPaの条件で、ジーベルツ型装置を用いた水素化させた試料のMg利用率を求めると、20 mmで1.74となり、Mgの利用率は87%に達していることが

分かった(図4.15)。水素圧力と水素化量との間にはsieverts則が成り立ち、水素化速度は拡散律速となっていることが明らかとなった。水素の拡散速度はMg中よりもMgH₂中の方が小さいため、MgH₂中を水素が拡散することは困難であることから、断面から水素が拡散したとは考えにくい。しかし、側面から水素が拡散したとすると、内部も水素化が進行するため、Mg/Fe複合線材における水素化は、水素が側面から拡散することで進行すると考えられる。

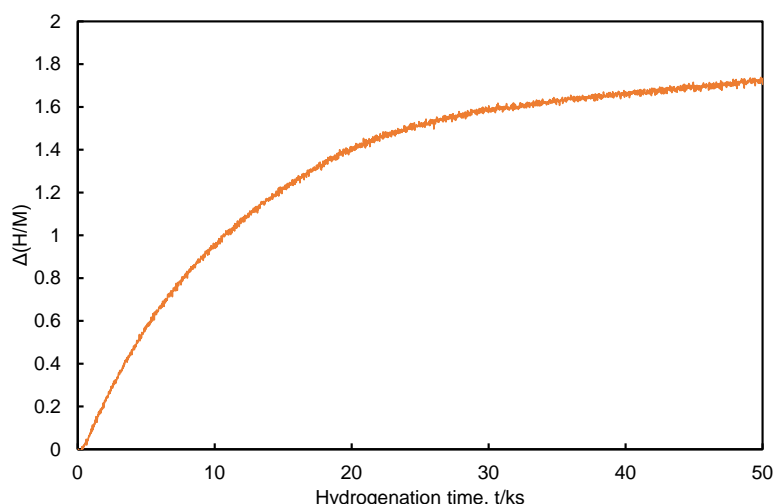


図 4.16 線長20mmMg/Fe複合線材の水素化時間と水素化量との関係

5. 研究目標の達成状況

4.1 高熱伝導性Mg/Fe積層体の最適化(目標達成)

4.1.1 Mg/Fe作製技術の根幹技術・要素技術の開発

4.1.1-1 生産性を考慮したMg上へのFe密着層の生成方法：無電解メッキによる成膜、水系、有機系溶媒の影響

4.1.1-2 Mg水素速度向上を目指した遷移金属触媒の評価

4.1.1-3 有機ハイドライドからのMg/Fe積層体を用いた脱水素化

4.1.1-4 MgH₂利用率拡大を目指したMg水素貯蔵材料の高容量化

4.1.2 Mg/Feの大量生産方法の開発

4.1.2-1 初期Mg厚さの及ぼすMg/Fe積層体の水素実容量への影響

4.1.2-2 スプレーコーティングによる連続工程の検討

Mg/Fe積層体にて $0.3\sim 4\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ と、MgH₂粉末に比べて($0.04\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)高い熱伝導率を示し、水素貯蔵容量も5.8mass%を実現した。Mgの理論水素貯蔵容量が7.6mass%であることを考慮してもこの値は高い数値を示している。また、板状に限らず、線材でも作製可能であることを示し、価格面、ハンドリングの観点から水素の利活用に応用可能な水素貯蔵合金が開発された。

4.2 連続体Ti系水素解離触媒の開発(目標達成)

多くの触媒は多孔質の無機材料に触媒金属を担持することで作製されるが、Ti合金は従来の金属加工法で連続体を成す。また、Ti-Pd合金をPd NPsが分散した溶液に浸漬、加熱することで表面のPd濃度が増加することが示された。

4.3 Mg系水素貯蔵モジュールの試作(目標達成)

実験室レベルでのMg/Fe積層体から、企業にて製作可能なMg/Fe複合線材が製作可能であることが示され、社会実装可能であることがわかった。また、この複合線材は1MPa以下の水素圧力下でも水素の吸蔵・放出が可能であること、20mmの線長であっても水素を吸蔵可能であることから、ハンドリング性に優れ、安全かつ安価な水素貯蔵合金として期待される。

Ⅲ. 研究成果の発表状況の詳細

(1) 誌上発表

<査読付き論文>

- 1) M. Utsunomiya, R. Kondo, T. Oshima, M. Safumi, T. Suzuki, Y. Obora, Cross β -arylmethylation of alcohols catalysed by recyclable Ti-Pd alloys not requiring pre-activation, Chem Commun (2021) (IF:5.996).
- 2) Y. Takahashi, R. Kondo, M. Utsunomiya, T. Suzuki, H.T. Takeshita, Y. Obora, Ti-Pd Alloys as Heterogeneous Catalysts for the Hydrogen Autotransfer Reaction and Catalytic Improvement by Hydrogenation Effects, ChemCatChem 2432-2437 (2019)(IF:4.853).

<査読付論文に準ずる成果発表>

- 1) R. Kondo, H. T. Takeshita, Magnesium-Based Materials for Hydrogen Storage: Microstructural Properties, Magnesium - The Wonder Element for Engineering/Biomedical Applications (2019).

<その他誌上発表 (査読なし) >

特に記載すべき事項はない。

(2) 口頭発表 (学会等)

- 1) 宮武 護, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2021年春期講演大会(第168回) 東京 (2021) Mg/Fe積層体の水素化組織と熱伝導性との関係
- 2) 池 勇也, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2021年春期講演大会(第168回) 東京 (2021) Ni添加したMg合金の水素化組織に及ぼすMg₂Niの影響
- 3) 近藤 亮太, 竹下 博之, 第40回水素エネルギー協会大会 東京(2020) Mg/Mg-Al-Zn 拡散対の熱処理時間とMgH₂ 生成量との関係
- 4) 北浦 孝直, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2020年春期講演大会(第167回) 東京 (2020) バルク状Mgの熱履歴およびSi添加が及ぼすMgH₂生成への影響
- 5) Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, 6th AMMSE 2019 Seoul, Korea(2019) Hydrogenated Mg and Mg-Al-Zn alloys and their microstructure
- 6) 北浦 孝直, 近藤 亮太, 竹下 博之, 第6回「公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」 広島(2019) 欠陥が及ぼすMg-Si合金内部のMgH₂生成への影響
- 7) 北浦 孝直, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2019年秋期講演大会(第165回) 岡山 (2019) バルク状Mgの水素化組織に及ぼすMg₂Si生成割合の影響
- 8) Yoshihiro Myokai, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, International Symposium on Fuel and Energy 2019 Hiroshima, Japan (2019) Hydrogen absorption property of Ti-Pd alloys immersed in H₂O₂
- 9) Takanao Kitaura, Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, International Symposium on Fuel and Energy 2019 Hiroshima, Japan (2019) Influence of Si concentration of Mg-Si alloys on hydrogenated structure
- 10) 近藤亮太, 竹下博之, 公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(第164 回) 東京(2019) 高実水素容量Mg/Fe超積層体作製のためのFeめっき条件の検討
- 11) 明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2019年春期講演大会(第164回) 東京 (2019) H₂O₂浸漬したTi-xmol%Pt合金(x = 0-1.0)のTi溶出量と水素化特性との関係
- 12) 津守 俊彰, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2019年春期講演大会(第164回) 東京 (2019) Mg/Mg層間へのFe層の形成がMgの水素化に及ぼす影響
- 13) 田中 孝治, 近藤 亮太, 竹下 博之, 公益社団法人日本金属学会 2019 年春期講演大会(第164 回) 東

京(2019) 積層型水素吸蔵合金の初期活性化時の組織形成過程における異相界面の役割

- 14) 明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 七原 大樹, 材料物性工学談話会 大阪(2019) Ti-Pd合金のH₂O₂浸漬と水素吸蔵への影響
- 15) 近藤亮太, 竹下博之, 第5回「公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」 つくば(2018) 反応ギブズエネルギーとバルク状Mg中に生成するMgH₂との関係
- 16) 明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 七原 大樹, 第5回「公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会」 つくば(2018) Ti-Pd合金のH₂O₂浸漬による水素化特性への影響
- 17) Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, The 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018) Guangzhou, China(2018) Effect of $\Delta_f G$ for microstructure of hydrogenated Mg plate
- 18) 近藤亮太, 竹下博之, 公益社団法人日本金属学会 2018年秋期講演大会(第163回) 仙台(2018) 水素化したプレート状Mgの組織に及ぼす水素分圧の影響
- 19) 明貝 佳洋, 近藤 亮太, 竹下 博之, 水垣 歆奈, 公益社団法人日本金属学会 2018年秋期講演大会(第163回) 仙台(2018) 水素化前後のTi-xPt合金(x=0-1.0)のH₂O₂浸漬による表面性状への影響
- 20) 明貝佳洋, 近藤亮太, 竹下博之, 第13回水素若手研究会 北海道(2018) H₂O₂浸漬によるTi-xPt(x = 0~1.0)表面性状への影響
- 21) Ryota Kondo, Hiroyuki T. Takeshita, The 2nd International Symposium on Fuels and Energy 広島(2018) Effect of grain size for microstructure of hydrogenated Mg plate

(3) 「国民との科学・技術対話」の実施

- 1) 関西大学の高大連携プログラム「関大の研究を体験する」(2018年11月24日、参加者20名)にて成果を実験で紹介
- 2) 関西大学の高大連携プログラム「関大の研究を体験する」(2019年6月8日、参加者20名)にて「安全な水素社会を支える水素エネルギー材料」題目にて成果紹介
- 3) 家畜ふん尿由来水素を活用した水素サプライチェーン実証事業検討委員会にて「水素貯蔵材料の性質と社会実装を見据えて」という題目で発表(2020年1月7日、オンライン・対面のハイブリッド形式：対面参加者16名)
- 4) 京都府中小技術センター、第2回 化学技術セミナー「ゼロエミッションに向けて～水素貯蔵材料の利活用～」2021年3月4日

(4) マスコミ等への公表・報道等>

- 1) 溶接ニュース(2021年2月16日付、第3375号、「水素の貯蔵合金開発へ」p. 6)

(5) 本研究費の研究成果による受賞

- 1) 優秀賞, Mg-Si内部に生成するMgH₂成長への影響, 第6回 公益社団法人日本金属学会研究会 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2019年11月15日.

IV. 英文Abstract

Development of Hydrogen Storage Materials for Medium-Distance Transportation and Long-Term Storage

Principal Investigator: Ryota Kondo

Institution: Department of Chemistry and Materials Engineering
Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering
Kansai University
3-3-35, Yamate-cho, Suita, Osaka 564-8680, JAPAN
Tel: +81-(0)6-6368-1690 / FAX: +81-(0)6-6330-3770
E-mail: rkondo@kansai-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Mg/Fe composites, Hydrogen storage materials, Ti alloy catalyst, Green hydrogen, Handleability, low-cost, Safety

Mg based hydrogen storage materials is expected to applying for medium-scale transportation and long-term storage hydrogen because Mg has attractive characteristics, these are high capacity of hydrogen storage potential, low cost in material price. On the other hand, when considering practical use, Mg based hydrogen storage materials should be designed to have a bulk shape from the viewpoint of thermal management and handleability. In addition, it is required that the hydrogen storage rate is high while having a bulk shape. In this study, in order to development of a hydrogen storage material that has a bulk shape and has a fast reaction rate with hydrogen, we have developed an inexpensive and mass-produceable Mg/Fe laminate composites. For above objectives, the electroless plating method was applied for formation a Fe layer on Mg plate, and the effect of addition Ti-Pd alloy for Mg was investigated for fast reaction rate with hydrogen. In addition, it was clarified that Mg/Fe laminate composite wire can be produced by repeatedly passing thick Mg/Fe composite wires through dies that can be mass-produced. In the Mg/Fe laminate composite, that of H/M showed 1.5 (5.8 mass%) , was achieved by applying Fe plating to a Mg foil with a thickness of 250 μm that of value was higher than MgH_2 powder (H/M showed 1.2 (4.7 mass%)). In particular, the amount of oxide produced was suppressed by using plating solution of FeCl_3 with MeOH. In addition, as for the plating method, the amount of Fe can be adjusted uniformly on the Mg surface by using the mechanical destruction of ultrasonic waves instead of the simple immersion method, and by using the spray coating method to limit the reaction field by the droplet space.