

報告番号	※ 甲 第 10617 号
------	---------------

## 主 論 文 の 要 旨

論文題目 Mg と Pd から成る複合ナノ粒子の水素吸蔵材料への応用に関する研究

氏 名 小川 智史

### 論 文 内 容 の 要 旨

持続可能なエネルギーシステムの実現に向けて、水素をエネルギーキャリアとした社会（水素エネルギー社会）の要素技術に関する研究が盛んに行われている。そのひとつである水素貯蔵技術においては軽量かつコンパクトな貯蔵容器の開発が望まれており、燃料電池自動車への搭載を目的とした貯蔵容器に関しては高エネルギー効率を有し、高速充填を可能にすることが重要である。水素吸蔵材料は固体中に水素を安定化させることで貯蔵することができる材料であり、他の水素貯蔵技術に比べて体積あたりの水素貯蔵密度が潜在的に高いことが特徴である。様々な材料について、水素吸蔵量や吸放出特性が調べられているが、実応用に元も近い材料として私は Mg 系材料に注目している。Mg は水素化物  $MgH_2$  を形成することで水素を吸蔵する材料であり、重量あたりの水素貯蔵量が 7.6 wt % と他の材料と比較して高く、安価な材料のため実用に適しているが、水素化反応及び脱水素化反応が 300 °C 以上の高温でしか生じないためエネルギー効率が悪く、かつ吸放出に数時間程度の時間を要することも実用を妨げている。これらの原因として Mg 表面上での水素分子の解離活性が低いこと、さらに  $MgH_2$  自身が水素原子の拡散を妨げることが挙げられる。Mg 系材料の実用化に向けては水素分子解離活性の向上と、水素原子の材料中における拡散距離を極限まで短くする必要があり、その 2 点を同時に満足する材料が、Mg と Pd から構成される複合ナノ粒子（Mg-Pd ナノ粒子）である。Pd は非常に高い水素分子解離活性を有しており、Mg との界面で合金相が形成されることで Pd 相から Mg 相への水素原子の拡散が促されるため、常温において迅速に水素吸蔵が可能である。さらにこれをナノ粒子化することで、水素原子の固体中の正味の拡散距離をナノ粒子の半径程度まで短くすることが可能である。

本研究では Mg-Pd ナノ粒子をガス中蒸発法で作製し、その水素吸蔵量と吸放出における水素平衡圧、吸放出速度を調べる。さらに水素吸放出中での化学状態分析を行うことで、Mg-Pd ナノ粒子中のミクロスコピックな挙動とマクロスコピックな水素吸放出特性を併せて評価することで、Mg-Pd ナノ粒子の実用可能性に関して検討を行うことを目的として行った。

ガス中蒸発法は希ガス中でナノ粒子を作製する手法であり、液相法などの溶液中における還元反応によって作製されたナノ粒子に比べて分散剤や還元剤などによる表面汚染の心配がないため、ナノ粒子本来の物性評価が可能である。さらに本研究では、これまでに報告例のない数ナノメートル程度の小さな粒径を有した Mg-Pd ナノ粒子の作製と、ナノ粒子の物性評価研究の大多数において考慮されていない、酸化による劣化を抑制した試料の運搬及び測定手法についても新規に試みた。

以下に、博士論文における章立てと各章における内容の要約を記述する。

## 第1章 序論

第1章では本研究の背景と目的に関して述べる。水素吸蔵材料の開発動向、及び今後の開発指針を述べた上で、本研究で対象としているナノ粒子材料が他の材料に対して有する潜在的な優位性と、水素吸蔵材料への応用における課題を挙げる。以上の内容を包括した、本研究における目的と意義、本論文の構成に関して記述する。

## 第2章 実験手法

第2章では本研究で用いた実験手法の概要を述べる。分散材等のない清浄な表面を有した金属ナノ粒子の作製手法であるガス中蒸発法とナノ粒子の酸化を抑制した試料運搬機構について述べる。また、化学状態のその場観察 (in-situ 分析) に用いた X 線吸収微細構造 (XAFS)、真空中での試料輸送機構を備えた X 線光電子分光法 (XPS)、ナノ粒子の粒径評価に用いた原子間力顕微鏡 (AFM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM)、金属ナノ粒子の水素吸放出特性評価に用いた水晶振動子微量天秤 (QCM) のそれぞれの実験手法に関して詳細に説明する。

## 第3章 金属ナノ粒子の酸化

第3章では金属ナノ粒子の酸化過程に関して記述する。金属ナノ粒子は膨大な比表面積と高い表面活性を有しているために今日、多くの産業分野で利用されているが、その反面、大気中の酸素や水蒸気によって酸化されやすくなる。たとえば Pd のバルク表面は自然酸化に対する耐性が高いが、ナノ粒子化によって表面活性が向上し、大気曝露によって容易に酸化されてしまう。また、本研究で主に用いている Mg に関しては、バルク状態での表面酸化が建材として利用する際の大きな問題となっており、ナノ粒子化した場合はより一層その酸化が問題となる。本章では Mg ナノ粒子の酸化過程を XAFS 及び XPS を用いた化学状態分析から明らかにし、その酸化防止に関する検討を行った。

## 第4章 Mg-Pd ナノ粒子の化学状態評価

第4章ではガス中蒸発法によって作製した Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析を行った結果について述べる。Mg と Pd を He ガス雰囲気下で同時に蒸発させることで、6 ナノメートル以下の平均粒径を有する Mg-Pd ナノ粒子の作製に成功した。Mg と Pd は互いの金属相の界面において容易に合金相を形成する。その合金相は主な安定相として MgPd、Mg<sub>3</sub>Pd、Mg<sub>5</sub>Pd、Mg<sub>6</sub>Pd が挙げられ、そのほかにも複数の準安定相が存在する。本研究で作製した

Mg-Pd ナノ粒子においても Mg-Pd 合金相が形成されていることを、大気非曝露条件下における Mg K 及び Pd-L3 edges NEXAFS 分析から明らかにした。合金相の相同定は NEXAFS 分析からは行えなかったため、Pd K-edge EXAFS 解析を行うことによって Mg-Pd ナノ粒子では Mg<sub>6</sub>Pd 相が形成されていることが明らかになった。

#### 第 5 章 QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸蔵特性評価

第 5 章では QCM を用いた金属ナノ粒子の水素吸放出特性評価に関して述べる。金属ナノ粒子の水素吸蔵量を見積もる上で考慮すべき事項は、ナノ粒子の酸化を抑制できている、もしくは作製後の真空排気直後に水素吸蔵量評価を行えることが望ましい、ガス中蒸発法は清浄な表面を有したナノ粒子が作製できるが数十マイクログラム程度のナノ粒子試料しか作製できないため、少量の試料に対して水素吸蔵量評価が行える必要がある、といった点が挙げられる。この 2 点の要求事項を満足するものが QCM を用いた手法である。QCM センサーは真空装置に直接取り付けることが可能であり、かつ数ナノグラムの微小重量の検知が可能である。本研究では、まず Pd 薄膜試料に関して QCM を用いた水素吸放出特性評価を行い、その妥当性を確認した。その上で、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量を評価することで、Mg-Pd ナノ粒子が約 4.6 wt % の水素吸蔵量を有していることが明らかになった。

#### 第 6 章 Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性

第 6 章では Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出サイクル特性について述べる。Mg-Pd ナノ粒子は 1 回目の水素吸蔵においては高い水素吸蔵量を示したが、水素ガスの排気時に質量の減少が確認されず、当然ながら 2 回目以降の水素吸蔵は確認されなかった。この水素吸放出のサイクル劣化の原因を明らかにするために、Mg-Pd ナノ粒子の水素吸放出に関する in-situ Pd K- and L3-edges XAFS 分析を行った。Pd L3-edge NEXAFS の結果から Mg-Pd 合金相が水素吸放出に際して相分離し、金属 Pd 相が成長することが示唆された。また、Pd K-edge EXAFS 解析の結果から、水素吸蔵前において Mg-Pd ナノ粒子中には多数の金属 Pd クラスタが存在しており、この Pd クラスタ周りの界面状態が水素吸放出によって変化することが示唆された。以上の結果を総合すると、Mg-Pd ナノ粒子表面において水素分子が解離し、原子状水素がナノ粒子中に拡散する際に Mg の水素化が生じるが、同時に Mg<sub>6</sub>Pd 中の Mg も水素化されてしまうため、Mg<sub>6</sub>Pd の相分離が生じ、金属 Pd 相の増加を引き起こしたと考えられる。MgH<sub>2</sub> における水素拡散率は非常に低く、合金相が相分離することで材料内部での水素拡散が抑制されてしまったために Mg-Pd ナノ粒子からの水素放出が生じなかったと考えられる。

#### 第 7 章 総論

第 7 章では本論文を総括し今後の展望について述べる。本研究では Mg と Pd から構成される二元ナノ粒子の水素吸蔵材料への応用に関して検討した。数ナノメートル程度の小さな粒径を有した Mg-Pd ナノ粒子の作製に成功し、その水素吸蔵量を QCM によって評価したところ Mg-Pd ナノ粒子の水素吸蔵量は約 4.6 wt % であり、軽元素である Mg を母材として用いる利点の水素吸蔵量に現れていると考えられる。しかし、Pd 周りの化学状態分析の結果から、Mg-Pd ナノ粒子における Mg<sub>6</sub>Pd などの Mg-Pd 合金相が水素吸放出に関して不

安定なために相分離を起こし、水素放出という点では有効ではないということが明らかとなった。今後の展望として、Niなどのより安定な合金相を形成する金属を Mg ナノ粒子中に添加することで、水素吸放出サイクル耐性を高めることができるという開発指針が得られ、金属ナノ粒子が水素吸蔵材料に十分応用可能であることが示された。