水素化燃焼合成法による Mg_2FeH_6 および Mg_2CoH_5 の合成

大辻 貴久^{1,*} 秋山 友宏² 八木順一郎¹

¹東北大学素材工学研究所

²大阪府立大学大学院工学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 64, No. 8 (2000), pp. 656-661

© 2000 The Japan Institute of Metals

Hydriding Combustion Synthesis of Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5

Takahisa Ohtsuji^{1,*}, Tomohiro Akiyama² and Jun-ichiro Yagi¹

¹Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University, Sendai 980-8577

²Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University, Sakai 599-8531

Metallic hydrides of Mg-Fe and Mg-Co systems are quite attractive as a hydrogen storage alloy for their large storage capacity; 5.5 mass% in Mg_2FeH_6 and 4.5 mass% in Mg_2CoH_5 . However, the production of Mg_2Fe and Mg_2Co alloys before hydriding has been difficult due to their unstable phases.

The purpose of this study is to directly produce the metallic hydrides of Mg-Fe and Mg-Co using the hydriding combustion synthesis. With this method, the pre-production process of intermetallic compounds can be eliminated. Well-mixed and compressed metallic powders are heated in hydrogen atmosphere and then the chemical compositions of the products are identified by X-ray diffraction analysis.

As a result, pure metallic hydrides are successfully obtained by controlling hydrogen pressure, heating and compressing conditions. These results also give a possibility for an innovative production process of Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 .

(Received March 30, 2000; Accepted July 6, 2000)

Keywords: hydrogen storage alloy, hydriding combustion synthesis, Mg_2FeH_6 , Mg_2CoH_5

1. 緒 言

高容量水素吸蔵合金として Mg-Ni 系合金の実用化が切望されている。この Mg-Ni 系の理論水素吸蔵量は 3.6 mass% (Mg_2NiH_4) であるが、本研究で検討する Mg-Fe 系および Mg-Co 系の理論吸蔵量はそれぞれ 5.5 mass% (Mg_2FeH_6) および 4.5 mass% (Mg_2CoH_5) であり大変魅力的である。しかし Mg_2Fe および Mg_2Co が安定相として存在しないため、それらの金属水素化物の製造法が確立されていないのが現状である^{1,2)}。

一方、燃焼合成法³⁻⁵⁾は近年もっとも注目される素材製造法の一つであり、一般に(1)低製造エネルギー、(2)高純度生成物、(3)簡易装置、(4)瞬間合成、(5)準安定相合成可、(6)生成物形状制御可、等の数多くの利点がある。水素化燃焼合成法の原理は粒径の小さい原料粉末を湿式混合することにより両者の接触面積を極限まで高め、その圧粉成形体を水素雰囲気中におき加熱することにより固体-固体-気体反応を単一プロセスで行うことにある。現在有望視される Mg-Ni 系においては水素化燃焼合成法を用いることにより、従来法で不可欠な活性化処理は不要となり高純度な金属水素化物

(Mg_2NiH_4)を得ることに成功している⁶⁻¹²⁾。

そこで本研究では省エネルギー型 Mg-X (X=Fe, Co)系水素吸蔵合金製造法の開発を目的とし、合成時における保持時間、水素圧および圧粉成形圧の保持時間を変え、燃焼合成により実験的に水素化物を得ることを試みた。とくに Mg_2FeH_6 は Mg_2NiH_4 より水素吸蔵量が1.5倍も大きく Fe は原料価格の点から有利であるため、新規製造法開発の工業的意義は極めて大きい。

2. 実 験

2.1 試 料

試料は金属粉末を混合、攪拌、成型、粉碎することにより準備した。詳細は磯貝らによる Mg-Ni 系燃焼合成法の研究⁶⁾と同様である。Table 1 に示す粉末試薬をモル比で Mg:Fe あるいは Co=2:1 の割合に秤量した後、アセトン中に投入し超音波ホモジナイザーを用い混合した。室温下で試料を 3.6 ks 間攪拌した後、乾燥器内で 373 K に保持しアセトンを蒸発除去した。最後に混合試薬の密着性を高めるためにダイスにより一方向加圧で 1.1 MPa の荷重をかけ円柱形(直径 10 mm×高さ 5 mm)に成型したが、このとき加圧成形時間の影響を調査するために0.6から 1.8 ks 間までの範囲で変化させた。燃焼合成実験では成型体を乳鉢で約 500 μm 以下

* 東北大学大学院生(Graduate Student, Tohoku University)

Table 1 Chemicals used in this study.

	Purity (mass%)	Powder size (μm)
Mg	99.9	Less than 177
Fe	99 up	2 to 3
Co	99 up	5

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for synthesis.

Table 2 Experimental conditions.

No.	Holding time at specified temperature (ks)	Hydrogen pressure (MPa)	Compression time (ks)	Holding temperature (K)
1)	3.6, 18, 36 and 180	9	0.6	773(Mg-Fe) 723(Mg-Co)
2)	36	3, 5, 7 and 9	0.6	
3)	18	9	0.6, 7.2 and 18	

に粉碎し使用した。

2.2 実験方法

燃焼合成実験には PCT 特性測定装置を使用した。Fig. 1 はその概略図である。密閉型ステンレス製セル(内径 4.3 mm, 高さ 280 mm)中に、粉碎した試料を 0.5 g 挿入し、真空度 1.33×10^{-4} Pa まで吸引した。その後、電気炉を用い 20 K/min で所定の温度まで昇温し、水素ガス(純度 99.99999 mol%)を導入した。Table 2 は本研究における実験条件である。合成に影響を与える因子として 1) 保持時間, 2) 水素圧および 3) 圧粉成形圧の保持時間が予想されるため、これらの値を変え実験を行った。保持温度が合成に大きく影響を及ぼすことは明らかであるが、ここでは焼結法で既に報告がある Selvam と Yvon の研究¹³⁾と最終的に比較する目的で Mg-Fe 系 773 K, Mg-Co 系 723 K とした。水素ガスを導入してから所定時間が経過した後、ただちに試料セルを電気炉から引き上げ室温まで冷却した。その後取り出した生成物を粉末 X 線回折法により組成を同定した。同時に走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて試料の微視的観察を行った。

Fig. 2 Effect of holding time at the temperature of 773 K on X-ray diffraction patterns of the products, after Mg-Fe samples were kept for different times under 9 MPa hydrogen atmosphere.

3. 結果と考察

3.1 加熱保持時間の影響

Fig. 2 および Fig. 3 にそれぞれ Mg-Fe および Mg-Co 系において所定温度における保持時間を変化させた場合に得られた生成物の X 線回折結果を示す。Mg-Fe 系では保持時間が長くなるにつれ目的の水素化物である Mg_2FeH_6 のピークが明確になり、180 ks 時間保持したものでは高純度の水素化物が合成された。このケースではわずかに Fe のピークが存在するが、Mg のピークは見られない。これは 773 K に長時間保持したため、蒸気圧の大きな Mg が一部揮発したためであると推察される。

Mg-Co 系においても同様の傾向が見られるが、短時間保持した試料では MgH_2 の比較的大きなピークが現れ時間とともに減少した。これらの結果は Mg-Fe 系では直接 Mg_2FeH_6 が合成されるが、Mg-Co 系においては MgH_2 を経由して目的生成物の Mg_2CoH_5 が合成されることを示している。

これらの系ではいずれも 180 ks 時間もの長時間保持後に目的生成物が合成された。これは瞬間的に生成物が得られる Mg-Ni 系燃焼合成とは極端に異なっている。その理由は、1) 反応による発熱量が小さいこと、および、2) Mg_2Fe および Mg_2Co が存在しないことが主原因と推察される。また、Mg-Ni, Mg-Fe および Mg-Co 系の状態図¹⁴⁾からわかるように Mg-Ni 系では金属間化合物 Mg_2Ni が存在し、共晶温

Fig. 3 Effect of holding time at the temperature of 723 K on X-ray diffraction patterns of the products, after Mg-Co samples were kept under 9 MPa hydrogen atmosphere for different times.

Fig. 4 Effect of hydrogen pressure on X-ray diffraction patterns of the products, after Mg-Fe samples were kept at 773 K for 36 ks.

度において液相が発生するため反応速度が大幅に上昇したが、Mg-Fe および Mg-Co 系においては金属間化合物 Mg_2Fe および Mg_2Co は存在しないため反応を加速する要因が存在しない。したがって、Mg-Fe および Mg-Co 系燃焼合成は Mg-Ni 系とは根本的に異なることが予想される。このような遅い反応系を改善する方法として他の燃焼反応系と組み合わせる方法が有望であり、今後の課題と位置づけられる。

3.2 印加水素圧の影響

Fig. 4 および Fig. 5 にそれぞれ Mg-Fe および Mg-Co 系において印加水素圧を変化させ所定の温度に保持した時得られた生成物の X 線回折結果を示す。Mg-Fe 系では 3 MPa および 5 MPa においては水素化物のピークがほとんど確認されなかった。しかし 7 MPa からは水素化物のピークが現れ、9 MPa においては Mg_2FeH_6 の明確なピークが確認できた。

一方、Mg-Co 系では水素圧が低いほど目的の水素化物 (Mg_2CoH_5) とは異なる水素化物 Mg_3CoH_5 (理論水素吸蔵量 3.7 mass%) のピークが強く現れた。これは粒子が Mg と Co のモル比 2 : 1 に十分に分散しておらず、局部的にその比率が不均一であったことに由来すると推察される。水素の圧力上昇とともに Mg_3CoH_5 のピークは低下し、 Mg_2CoH_5 のピーク強度は上昇し、最終的に 9 MPa においては他の水素化物は生成せず、高純度の Mg_2CoH_5 が得られることが判明し

Fig. 5 Effect of hydrogen pressure on X-ray diffraction patterns of the products after Mg-Co samples were kept at 723 K for 36 ks.

Fig. 6 Effect of sample compression time on X-ray diffraction patterns of the products, after Mg-Fe samples were kept at 773 K for 18 ks under 9 MPa hydrogen.

Fig. 7 Effect of sample compression time on X-ray diffraction patterns of the products, after Mg-Co samples were kept at 723 K for 18 ks under 9 MPa hydrogen.

た。

3.3 圧粉成型時間の影響

Fig. 6 および Fig. 7 にそれぞれ Mg-Fe および Mg-Co 系において圧粉成型時間を変化させ得られた生成物の X 線回折結果を示す。Mg-Fe, Mg-Co 両系とも長時間圧粉したもののほど、生成物中の原料試薬のピークが減少していく傾向が確認された。このことから、試料作成時の圧粉時間は水素化の反応速度に大きく影響を与えることが判明した。

しかし両系とも、7.2 ks および 18 ks 時間成型圧を保持した試料については X 線解析の結果に顕著な違いが見られないことから、成型圧保持時間の影響は一定時間以降は小さいことがわかる。この現象は長時間の圧粉により、Fe, Co 粒子の周りで比較的大きく柔らかい Mg 粒子の表面が時間とともに変形を起こし粒子同士の密着が促進されることが原因であると推察できる。また類似の現象として、成型圧の保持時間が熱伝導率に顕著な影響を及ぼすことが報告されている¹⁵⁾。

成型圧保持時間を変化させた試料の SEM による組織観察写真を Fig. 8 および Fig. 9 に示す。これらの写真は 0.6 ks 時間圧粉した試料に比べ、7.2 ks 時間または 18 ks 時間圧粉した試料における原料粉末の密着性が向上していることを示した。

4. 結 言

燃焼合成法による Mg-X (X=Fe, Co) 系水素化物の新規合成の可能性について検討した。PCT 特性測定装置を用いた燃焼合成実験、X 線回折による組成分析および SEM を用いた組織観察を行い以下の結論を得た。

(1) 金属粉を湿式混合した試料を高圧水素雰囲気下で加熱することにより、単一プロセスで高純度の Mg_2FeH_6 および Mg_2CoH_5 を合成できる。

(2) 得られた生成物の純度は加熱状態に保持する時間および印加水素圧の影響を強く受ける。水素圧が 9 MPa 以上の高圧下で、Mg-Fe 系は 773 K、Mg-Co 系は 723 K における保持時間が 180 ks 時間以上の条件では、高純度の Mg_2FeH_6 および Mg_2CoH_5 が合成される。

(3) 水素化の反応速度を大きくするためには圧粉成型の加圧保持時間を十分に長く取る必要がある。

本研究により、Mg-X (X=Fe, Co) 系水素吸蔵合金の水素化物物合成には、高い水素圧 (9 MPa) が必要であるが、高純度の水素化物が合成可能であることを明らかにした。今後はこれら Mg-X (X=Fe, Co) 系水素吸蔵合金の反応機構を解明し、実用化に向けたプロセス設計を行う必要がある。

本研究は秋葉悦男博士(物質工学工業技術研究所)との Mg 基水素吸蔵合金に関する有意義な議論から始まった。また本

Fig. 8 SEM photographs of raw samples.

Fig. 9 SEM photographs of compressed samples.

研究は文部省科学研究費(B09450276, B10450282), トヨタ
先端科学研究プログラム(1999)およびホソカワミクロン粉
体研究助成(1999)により行われた。記して謝意を表す。

文 献

- 1) J. Huot, H. Hayakawa and E. Akiba: *J. Alloys Comp.*, **248**(1997), 164-167.
- 2) J. Huot, S. Boily, E. Akiba and R. Schulz: *J. Alloys Comp.*, **280**(1998), 306-309.
- 3) A. Varma and J. P. Lebrat: *Chem. Eng. Sci.*, **47**(1992), 2179.
- 4) A. G. Merzhnov: *Int. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis*, **2**(1993), 113.
- 5) Z. A. Munir: *Met Trans. A*, **23A**(1992), 7.
- 6) H. Isogai, T. Akiyama and J. Yagi: *J. Japan Inst. Metals*, **60**(1996), 338-344.
- 7) H. Isogai, T. Akiyama and J. Yagi: *J. Japan Inst. Metals*, **60**(1996), 640-645.
- 8) H. Isogai, T. Akiyama and J. Yagi: *J. Japan Inst. Metals*, **60**(1996), 647-652.
- 9) H. Kohno, T. Akiyama, S. Kobayashi and J. Yagi: *J. Japan Inst. Metals*, **61**(1997), 166-170.
- 10) Liquan Li, T. Akiyama, T. Kabutomori, K. Terao and J. Yagi: *J. Alloys Comp.*, **281**(1998), 175-180.
- 11) Liquan Li, T. Akiyama and J. Yagi: *Intermetallics*, **7**(1998), 201-205.
- 12) S. Nagashima, T. Akiyama and J. Yagi: *J. Japan Inst. Metals*, **12**(1999), 1555-1560.
- 13) P. Selvam and K. Yvon: *Int. J. Hydrogen Energy*, **16**(1991), 615.
- 14) A. A. Nayeib-Hashemi, L. J. Swartzendruber and J. B. Clark: *Phase Diagrams of Binary Magnesium Alloys*, ASM INTERNATIONAL, (1988).
- 15) T. Akiyama, T. A. Tazaki, R. Takahashi and J. Yagi: *Intermetallics*, **4**(1996), 659-662.