室温で吸蔵・放出可能な Mg 系水素吸蔵合金の開発

寺下尚克¹⁾ 笹井興士²⁾ 秋葉悦男^{**}

1. はじめに

水素は燃焼しても水しか生成しないクリーンな二次エネルギーであり、電力と相互に変換可能な唯一の燃料でもある。そのため、地球環境問題や化石燃料の枯渇の観点から水素エネルギーの開発が我が国をはじめとして世界各国で精力的に行われている。また、水素エネルギーは燃料電池の燃料としても注目を集めている。

これまで水素は液体および気体の形態で輸送・貯蔵されてきたが、コストおよび安全面に課題があった。そのためエネルギー媒体としての水素の利用は立ち後れてきたと言わざるを得ない。しかしながら高密度で水素を貯蔵でき安全性の高い水素吸蔵合金を用いることにより、水素の輸送・貯蔵が飛躍的に進むと期待されている。そのため、水素吸蔵合金は、材料そのものに止まらず、アプリケーションの面からも研究開発が精力的に進められている。

2. 開発の考え方

これまでに発見・開発されている水素吸蔵合金の基本型としては LaNi_5 等の AB_5 型、 ZrMn_2 等の AB_2 型、 TiFe 等の AB 型、 Mg_2Ni 等の A_2B 型等の二元系金属間化合物や Ti-V-Cr 系等の BCC 固溶体合金が知られている。現在これらの材料のなかで AB_5 型合金は、 Ni-MH 電池の負極材料とし

て既に商品化されている。また水素吸蔵合金を用いた様々な応用技術、例えば水素の貯蔵・輸送、水素精製、ヒートポンプ等の開発が進められている。

水素の貯蔵・輸送用水素吸蔵合金としては、 AB_5 型合金の場合、単位質量当たりの吸蔵量が少なく、十分な性能が得られていない。また高容量合金として知られている BCC 固溶体合金では 2 質量%以上の水素吸蔵量を有しているが V 等の高価な元素を多量に使用するため、コスト的に不利である。

これに対し、軽量、安価な元素である Mg を主体とした Mg_2Ni は 3.6 質量%⁽¹⁾と高い水素吸蔵量を有している。しかし Mg_2Ni は、実用的な水素吸蔵・放出圧力を得るための温度が 523 K 以上と高いことが課題とされている。水素放出温度の低下を目的に、アモルファス化や Mg または Ni の一部を他の元素で置換して水素吸蔵・放出特性を変える試みが今日まで盛んに行われているが⁽²⁾⁽³⁾、満足できる水素吸蔵・放出特性を得ることができていないのが現状である。

そこで、我々は室温で水素吸蔵・放出可能な Mg 系水素吸蔵合金を開発することを目的に研究を行ってきた。その結果、室温で水素吸蔵・放出が可能である C15 型ラーベス相構造の $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 組成合金を開発することに成功した。

3. 製造方法

開発した $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 合金の製造方法を以下に述べる。合金は、市販純度の Mg, Ca および Ni の各原料を用い、真空高周波溶解炉にて製造した。溶解は減圧アルゴン雰囲気中にて行った。 casting は水冷の鉄製鋳型を用い、厚さ約 1~2 cm 程度の平板状になるようにした。なお、1 回の溶解で約 1~2 kg 程度の合金を鋳造した。図 1 には鋳造した合金の外観を示す。

Mg および Ca の溶解歩留まり、溶湯温度および溶解時間等を正確に制御することで、精度良く目標化学組成の合金を作製できた。また、溶解法を用いることで、均一な合金を多

* 日本重化学工業株式会社

1) 事業本部機能材料事業部筑波研究所主任研究員

2) 技術部技術総括グループ主席研究員

** 独立行政法人産業技術総合研究所電力エネルギー部門総括研究員

Development of Mg-based Hydrogen Absorbing Alloys Working at Room Temperature; Naoyoshi Terashita*, Takashi Sasai*, Etsuo Akiba** (*Japan Metals & Chemical, Co., Ltd. **National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

2001年10月30日受理

図1 鋳造した合金の外観.

図2 $(\text{Mg}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})\text{Ni}_{2.0}$ の 313 K での PCT 曲線.

量に作製することも可能になった.

4. 開発合金の特性

(1) 水素吸蔵・放出特性

図2は開発合金のPCT曲線の一部である⁽⁴⁾. この図にみられるように、313 Kで可逆的に水素の吸蔵・放出が起きていることが確認できる. 313 Kでの吸蔵量は1.4質量%である. 図3に示すvan't Hoffプロットから見積もられる本開発合金の水素化物生成エンタルピーは、 -37 kJ/mol H_2 であり、Ni-MH電池で用いられている AB_5 型合金の値と同等である. これは、開発合金の水素化物の安定性、すなわち水素平衡圧力が AB_5 型合金と同等であることを示唆する. このようにしてこれまで水素貯蔵・輸送用水素吸蔵合金としてMg系合金を使用するうえでの最大の課題であった室温での吸蔵・放出が、本開発合金では可能であることが実証できた. またMgベースのC15型ラーベス相が室温で可逆的な水素吸蔵・放出することに関しては、これが初めての報告である. また最近の研究では、 R_2MgNi_9 組成($\text{R} = \text{希土類}$)および MgYNi_4 組成の合金でも室温で可逆的に水素吸蔵・放出が起きていることが確認されている⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾. 本研究により、従来は夢にすぎなかった室温で作動するMg系水素吸蔵合金が実際に存在することがわかり、それがきっかけとなっ

図3 $(\text{Mg}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})\text{Ni}_{2.0}$ の van't Hoff プロット.

表1 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ の化学組成と結晶構造.

サンプル	化学組成	結晶構造	格子定数 (nm)
A	$\text{MgNi}_{2.0}$	C36	—
B	$(\text{Mg}_{0.76}\text{Ca}_{0.24})\text{Ni}_{2.1}$	C36 + C15	0.695
C	$(\text{Mg}_{0.68}\text{Ca}_{0.32})\text{Ni}_{2.0}$	C15	0.698
D	$(\text{Mg}_{0.56}\text{Ca}_{0.44})\text{Ni}_{2.0}$	C15	0.702
E	$(\text{Mg}_{0.31}\text{Ca}_{0.69})\text{Ni}_{1.8}$	C15	0.714
F	$(\text{Mg}_{0.14}\text{Ca}_{0.86})\text{Ni}_{1.9}$	C15	0.719
G	$\text{CaNi}_{2.0}$	C15	0.723

て、研究が盛んになったとも言えよう.

(2) 化学組成および結晶構造

開発した $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 合金のCa置換量(x)が各種特性に及ぼす影響を調べるため、表1に示す組成合金について調査を行った. また表1には各合金の結晶構造およびC15相の格子定数もあわせて示した.

図4には各合金の粉末X線回折プロファイルを示す. Ca置換量が0.24より少ない合金では水素吸蔵能がないC36型ラーベス相が出現していた.

図5(a)には $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 合金のC15ラーベス相の格子定数とCa置換量の関係を、(b)には313 Kでの水素放出圧力とC15ラーベス相の格子定数の関係を示す. 図5(a), (b)の関係より $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 合金ではCa置換量が少ない組成ほどC15相の格子定数が小さく、また水素圧が高くなっていることがわかる. 従ってCa置換量の調整で他の合金と同様に平衡水素圧力の調整が可能であることがわかった.

図6にはsample F, Cの水素吸蔵前・吸蔵後のXRDプロファイルを示す. Ca置換量が0.86のsample Fでは吸蔵後にはC15構造が構造変化を起こしているが、Ca置換量が0.32のsample Cでは吸蔵後でもC15構造を維持していることがわかる. 2元系C15ラーベス合金での同様な現象について、青木らは、 AB_2 の各原子の原子半径比が1.37より大きいときに水素化に伴ってアモルファス化が起こることを報告している⁽⁸⁾⁽⁹⁾. Sample F, Cの原子半径比は1.53, 1.37であることから、青木らが2元系C15ラーベス合金で観測したものと同じ水素誘起アモルファス化が、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 系でも進行すると考えられる.

図4 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ の粉末 X 線回折プロファイル.

図5 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ の (a) C15 ラーベス相の格子定数と Ca 置換量の関係, (b) 水素放出圧力 (at 313 K) と C15 ラーベス相の格子定数の関係.

5. ま と め

Mg 系合金の最大の問題点である高い作動温度(放出温度)を下げるため、溶解法を用いて室温で吸蔵・放出可能な新しい $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ 組成合金の開発に成功した。また Ca 置換量を最適化することで、水素放出圧力の調整や水素吸蔵による構造変化の抑制が可能になった。

Mg および Ca の溶解歩留まり、溶湯温度および溶解時間等を正確に制御することで、精度良く目標化学組成の合金を作製でき、Mg 系合金の溶製技術を確立した。

来るべき水素エネルギー社会でのエネルギーキャリアとしての水素吸蔵合金は、資源が豊富であり低コストであることや吸蔵量が大きく吸蔵・放出の繰り返し寿命が長い等の優れた性能を持つことが求められている。本開発合金は、主原料の Mg, Ca が地殻あるいは海水中に豊富に存在しており、資源の乏しい我が国においては、特に望ましい成分系であることも強調したい。

図6 Sample F, C の水素吸蔵前・吸蔵後の XRD プロファイル.

6. 今後の課題と展開

今回開発した合金の水素吸蔵量1.4質量%(313 K)は、水素タンクとしての実際に使用することを考えると満足のいく値ではない。しかし、 $(\text{Mg}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{Ni}_2$ の構造が C15 型ラーベス相であることから、結晶格子内にはまだ水素吸蔵が可能なサイトが存在していると推測される。今後はこれらのサイトによる水素吸蔵を可能にすることで水素吸蔵量を増大させる研究を行う必要があり、著者らはすでにそれに着手している。

7. 特 許

本開発に関連する特許は、2 件を出願済である。

なお、本研究は勸大阪科学技術センター付属ニューマテリアルセンターを通して新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) より委託を受けて実施した。

文 献

- (1) J. J. Reilly and R. H. Wiswall: Inorg. Chem., **7**(1968), 2354.
- (2) N. Terashita, M. Takahashi, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba: J. Alloys Comp., **293-295**(1999), 541.
- (3) S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii and K. Yamamoto: J. Alloys Comp., **260**(1997), 143.
- (4) N. Terashita, K. Kobayashi, T. Sasai and E. Akiba: J. Alloys Comp., **327**(2001), 275.
- (5) T. Kohnno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto and M. Kanda: J. Alloys Comp., **311**(2000), L5.
- (6) K. Kadir, T. Sakai and I. Uehara: J. Alloys Comp., **257**(1997), 115.
- (7) K. Aono, S. Orimo and H. Fujii: J. Alloys Comp., **309**(2000), L1.
- (8) K. Aoki, X.-G. Li and T. Masumoto: Acta Metall. Mater., **40**(7) (1992), 1717.
- (9) K. Aoki and T. Masumoto: J. Alloys Comp., **194**(1993), 251.