

超高压合成法を用いた Mg 系新規水素化物の作製とその特性評価

大阪大学・工・マテリアル応用工学専攻 京井大典、井藤幹夫、勝山茂、原茂太
産総研関西センター 北村直之、境哲男

1. はじめに

機能性材料の一つに挙げられる水素吸蔵材料は、温度などの環境条件を制御させることによって可逆的に水素を吸収・放出する特長がある。しかも液体水素以上の密度で水素を貯め込むことができ、将来的に構築されるであろう水素エネルギーシステムにおける基盤材料に位置づけられている。

発展的な実用に耐え得る水素吸蔵量の達成を図るためには、結晶構造の観点から新規合金をデザインすることが不可欠である。その有力な設計手法の一つとして、超高压合成法が注目されている。数万気圧の高圧水素雰囲気下においては、原子再配列の進行が促進される傾向にあり、新たな高密度水素占有構造の誘起が期待できる。また、新しく導かれた結晶構造は、さらに次の新規合金の開発設計に応用することができる。

本稿では、超高压合成法を用いて創製された Mg-Mn 系および Mg-Cr 系水素化物とその結晶構造および水素放出特性について報告する。

2 超高压合成法を用いた Mg 系新規水素化物の作製とその特性評価

2-1 本研究の目的と背景

水素吸蔵材料に要求される最も重要な課題の一つとして、合金の高容量化がある。近年、新たな WE-NET 目標値として 5 mass% が掲げられている。Mg 系合金は、そのような高容量合金の有力候補として挙げられているが、水素放出温度が高いなどの欠点を合わせ持つことから、未だ実用化レベルには達していない。したがって、Mg 系合金の高容量性を活かしつつ、新しい水素化物を創製することの必要性が増してきている。

新規合金の創製法として我々が注目している超高压合成法は、アンビル装置を用いてギガパスカルオーダー（GPa、数万気圧）の圧力を発生できる技術である。さらに、水素を封じ込める岩塩法^{1,2)}と組み合わせることにより、超高压水素雰囲気を実現させることができる。高圧水素雰囲気下においては、原子再配列の進行が促進される傾向にある。したがって、この特異環境下において新しい構造形態が誘起されることにより、新規水素吸蔵材料の創製が実現可能であり、有効水素吸蔵量の飛躍的な改善を目指す。

Mg 系水素化物の中で、 Mg_2FeH_6 や Mg_2CoH_5 のような錯体型金属水素化物は、5 wt.% 以上に達する高い水素含有量を示すものも多い。この種の水素化物の合成には、数十気圧の水素圧雰囲気と数日の保持が必要であったが、この超高压合成法を用いることで 1 時間程度での合成が可能となった。また、近年、この手法を用いて見出された新たな水素化物が数例報告されている^{3,4)}。

そこで本研究では、報告の稀少な Mg-Mn-H 系、そしてこれまでに報告例の無い Mg-Cr-H 系に着手し、10 万気圧まで

の超高压領域における新規相の形成、およびその結晶構造と水素放出特性について検討した。

2-2 研究手法

図 1 に超高压法の実験系を示す。MgH₂ に対して Mn または Cr を所定の組成に配合した混合粉末を原料とし、これを錠剤型ペレットに圧縮成形した。BN セパレータを介し、水素供給源の NaBH₄+Ca(OH)₂ 粉末と共に水素シールの NaCl カプセルに充填した。これをカーボンヒーター、パイロフェライト製八面体圧力媒体に順次封入して高压合成用セルとした。8 個の WC 製アンビルでセルを囲んで立方体を形成し、6 つの加圧面を備えた超高压プレス装置を用いて加圧した。内部サンプルに対する負荷圧力は最大 10 GPa とし、一定時間保持させた。ヒーターに電流を印加してセル内部を加熱することで、水素源を熱分解させて高圧水素をサンプル部に供給し、さらに 873 K での加熱合成処理を行った。冷却、減圧後に回収して得られたサンプルの構成相を SEM-EDXS により検討し、新規相については粉末 X 線回折を用いて結晶構造解析を行った。また、昇温脱離ガス分析 (TPD) を行って合成化合物の水素放出特性を評価した。

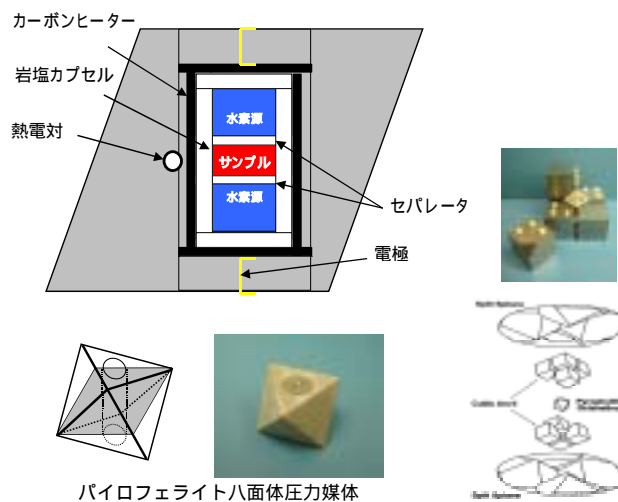


図 1 超高压合成用セルおよびアンビル式高压プレス装置。

2-3 超高压法により合成された Mg-Mn 系および Mg-Cr 系新規水素化物の特性

Mg-Mn-H 系では、 $MgH_2:Mn=x:1$ ($x=1,2,3,4$) にそれぞれ配合した原料サンプルに対し、負荷圧力 6 GPa、温度 873 K の条件下で超高压熱処理を施した⁵⁾。回収したサンプルはいずれも

茶色を呈しており、固相反応の進行による新規相の形成が示唆された。SEM-EDXS 分析結果から、高压処理されたサンプルはいずれも未反応 Mn 相を含む 3 つの相から構成され、その内の 1 相が組成比 $Mg:Mn \approx 3:1$ の相が確認された。各サンプルの X 線回折パターンにおいては、配合組成に因らず同一種の新しい回折ピーク群が観察された。また、図 2 に示すように、初期混合比 $MgH_2:Mn=3:1$ の試料について合成圧力を 8GPa および 10GPa に変化させてもほぼ同様の回折パターンが得られた。しかしながら、構造解析結果から、新規相は単斜晶系に属する化合物であると判断され、既報の六方晶 Mg_3MnH_7 ⁶⁾ がとは異なることが立証された。したがって、六方晶 Mg_3MnH_7 が圧力 2 GPa で合成されるのに対し、6GPa 以上の高压領域においては単斜晶 Mg_3MnH_x が形成されることが明らかになった。この単斜晶 Mg_3MnH_x は、図 3 に示すように、Mg 原子で構成される cubic 格子内に Mn 原子がひとつおきに配置され、さらに a 軸方向に積層した構造を有する錯体型化合物であり、格子パラメータはそれぞれ $a=0.8827(2)\text{nm}$ 、 $b=0.4657(2)\text{nm}$ 、 $c=0.4676(2)\text{nm}$ 、 $\beta=105.72(2)^\circ$ であった⁷⁾。水素原子の正確な位置については調査中であるが、现阶段では、Mn 原子の周りに錯体として 4 または 5 配位するサイトと層間に位置するサイトの 2 種類が存在しているのではないかと推測している。化学式は Mg_3MnH_{-6} と想定され、水素質量% は 4.5mass% に換算される。

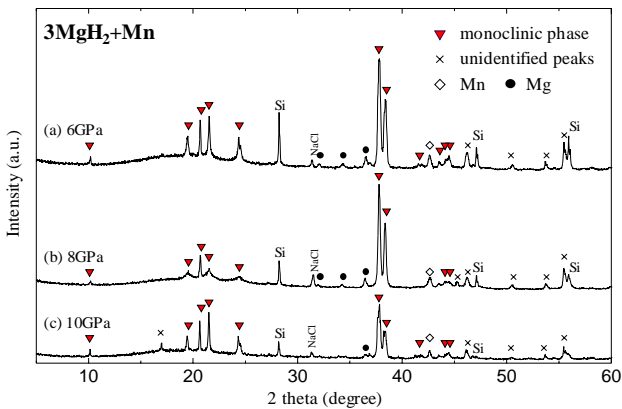


図 2 超高压熱処理された $3MgH_2+Mn$ の XRD パターン：(a) 6GPa、(b) 8GPa、(c) 10GPa。

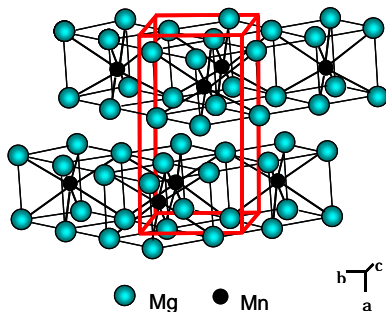


図 3 Mg_3MnH_x の結晶構造図。

図 4 に $3MgH_2+Mn$ 試料の処理圧力別の TPD 分析結果を示す。図 4 a が示すように $\beta\text{-MgH}_2$ が約 748 K で分解するのに対し、高压処理された試料はいずれも約 608 K という低い温度域で水素放出を示した。6GPa で合成された試料(図 4 b)は、この温度域で唯一の水素放出を示した。これに対し、8GPa および 10 GPa で処理された試料においては 3 段階の水素放出スペクトルが観察された(図 4 c、d)。これらの反応に対する寄与を明らかにするために、形成相の熱的安定性を調査した。

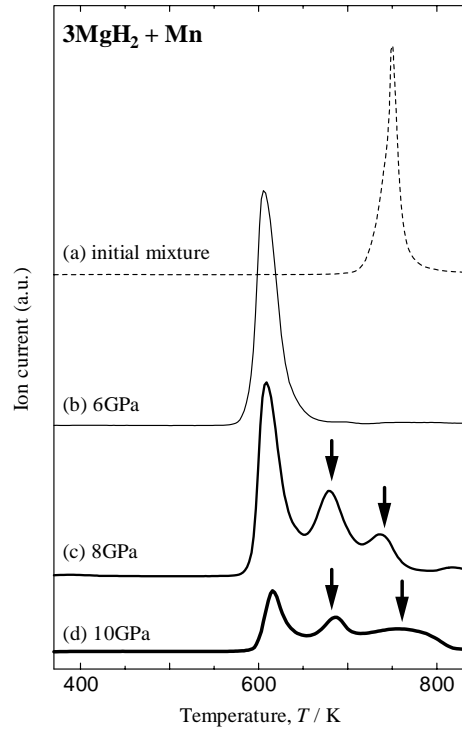


図 4 $3MgH_2+Mn$ の TPD 水素ガス分析結果：(a)初期混合試料、および超高压処理後(b)6GPa、(c)8GPa、(d)10GPa。

図 5 に 8 GPa で合成された $MgH_2+Mn(3:1)$ 試料の二次熱処理温度別の XRD パターンを示す。図 5 a~c が示すように、648 K までの間に単斜晶 Mg_3MnH_{-6} に由来する回折ピークのみが減衰することから、TPD 曲線における 608 K の水素放出はの熱分解に起因していると結論付けられる。さらに、603K 以降、Mg に起因する回折ピークが新出し、Mn に起因する回折強度が増大していることから、 Mg_3MnH_{-6} 相が水素放出後に Mg と Mn に分解していることが判った。また、678 K および 738 K において観察される水素放出反応から、 Mg_3MnH_{-6} とは異なるアモルファスの Mg-Mn 水素化物相の存在が推測される。しかしながら、 Mg_3MnH_{-6} 相の水素放出温度が MgH_2 と比較して約 140K 低いことは、注目すべき結果である。

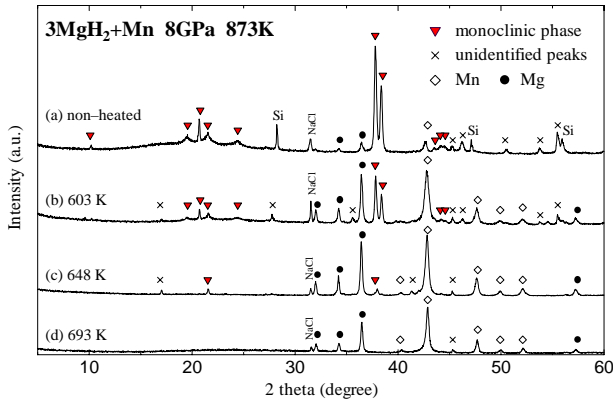


図5 8GPa で合成された $3\text{MgH}_2+\text{Mn}$ の二次熱処理による XRD パターンの変化：(a)処理前、および処理後(b)603K、(c)648K、(d)693K。

Mg-Cr-H 系では、 $\text{MgH}_2:\text{Cr}=3:1$ に配合した原料サンプルに対し、負荷圧力を 2、6、8 GPa、温度 873 K の条件で超高压熱処理を 1h 施した。SEM-EDXS 分析結果から、6GPa 以上で処理されたサンプルでは、未反応原料相の他に組成比 $\text{Mg}:\text{Cr}\approx 3:1$ である相が確認された。Mg-Cr 2 元系状態図において金属間化合物は存在しないことから、超高压合成法によって新規合金相 (Mg_3Cr) が得られたと判断される。負荷圧力 8GPa において合成保持時間を 5h に延長したサンプルでは、図 6 に示すように Mg_3Cr 相が広範囲で形成されていることが確認できた。各サンプルの X 線回折パターンにおいても、6GPa 以上で処理されたサンプルでは新しい回折ピーク群が観察された(図 7)。新規ピークの相対強度は、高压側、長時間側に沿って増大しており、このことは、SEM 観察における新規相 Mg_3Cr の形成領域の大小関係と良く一致した。したがって、新出した X 線回折ピーク群が新規相 Mg_3Cr に起因しているものと結論付けられる。現在、詳細な構造解析を継続中である。

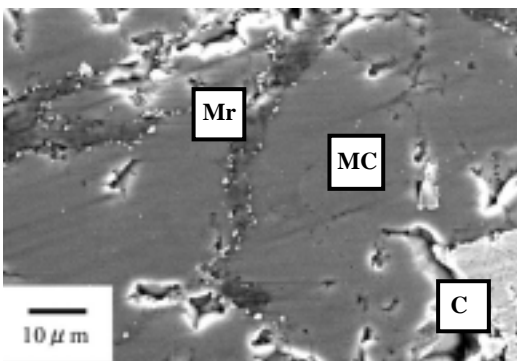


図6 8GPa、873K、5h で合成された $3\text{MgH}_2+\text{Cr}$ の SEM 観察写真。(Mr) Mg-rich、(C) Cr、(MC) Mg:Cr=3:1。

合成された新規相が水素化物相であるかどうかを検証するために、上記で作製された各サンプルについて TPD 分析測定を行った。図 8 に高压処理前のサンプルと比較して結果を示す。図 8 a が示すように、従来の $\beta\text{-MgH}_2$ は約 718 K までは熱的に安定である。高压処理された試料はそれぞれ未反応 $\beta\text{-MgH}_2$ および $\gamma\text{-MgH}_2$ を含んでおり(図 7 参照) これらの相による水素放出反応がほぼ同じ温度域で観察された。一方、6GPa 以上で処理されたサンプルでは、図 8 c、d、e が示すように、593K を中心とする 2 つの重なった TPD ピークが検出された(図 8 e に(ii)および(iii)で示してある)。この水素放出反応も高压側、長時間側に沿って顕著化しており、新規相 Mg_3Cr が寄与しているのではないかとと思われる。

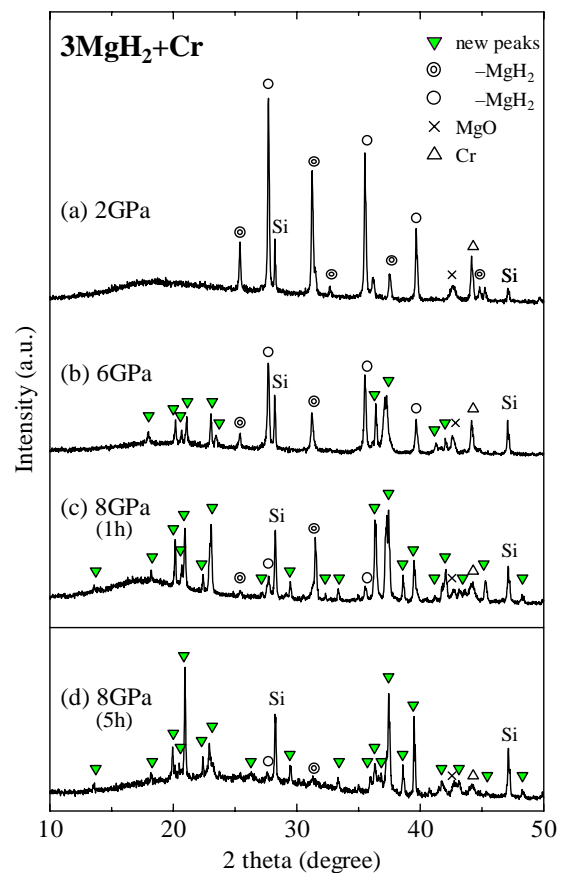


図7 超高压熱処理された $3\text{MgH}_2+\text{Cr}$ の XRD パターン：(a) 2GPa、(b) 6GPa、(c) 8GPa 1h、(d) 8GPa 5h。

この推察を検証するために、8GPa、873K、5h で処理された $\text{MgH}_2+\text{Cr}(3:1)$ サンプルについて、各温度(図 8 e 参照)における構成相および相変化を検討した。図 9 に二次熱処理温度別の XRD パターンを示す。図 9 a は二次加熱前の高压合成試料を示し、便宜上、新規回折ピークに A および B のラベルを付した。543K では、A に対応する新規回折ピークが消失し

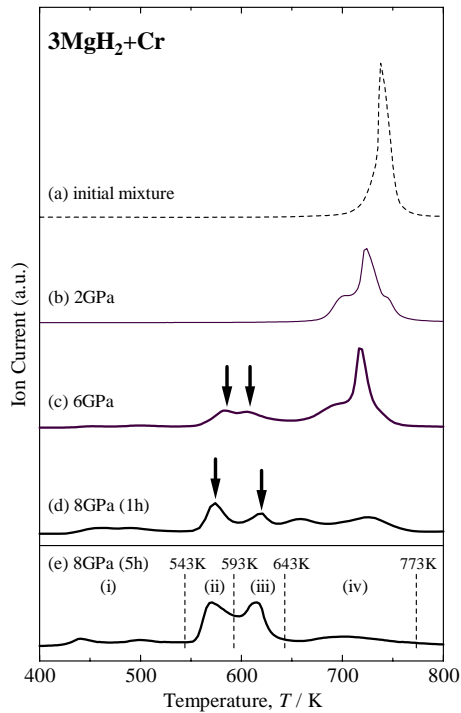


図8 3MgH₂+Cr の TPD 水素ガス分析結果：(a) 初期混合試料、および超高压処理後(b) 2GPa、(c) 6GPa、(d) 8GPa 1h、(e) 8GPa 5h。

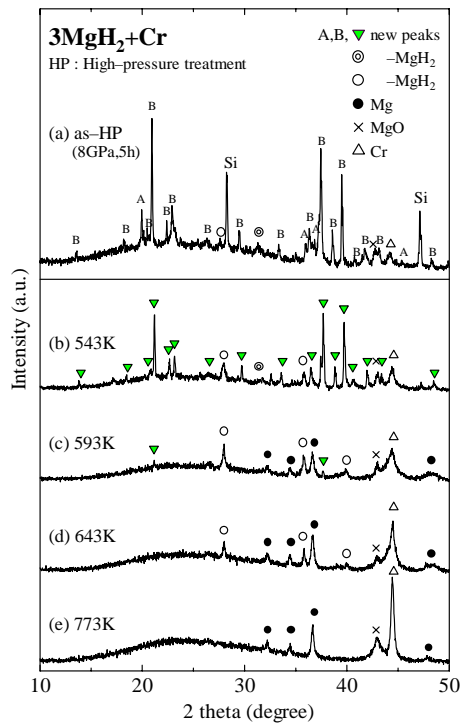


図9 8GPa 5h で合成された 3MgH₂+Cr の二次熱処理による XRD パターンの変化：(a) 処理前、および処理後(b) 543K、(c) 593K、(d) 643K、(e) 773K。

た(図9b)。このことより、543K以下の極めてわずかな水素放出反応(図8eの(i)で示す)にも新規相が寄与し、すなわち、新規相は複数の相から成ることが示唆された。さらに、図9c、dが示すように、593Kにおいては新規回折ピークBのほとんどが消失し、643Kまでには完全に消失した。したがって、TPD測定において観察された593K付近の大きな水素放出反応も新規相Mg₃Crに起因し、新規相が水素化物であることが明らかになった。この水素放出温度はMgH₂と比較して約150K低い値である。TPD曲線(図8e)のピーク積分から、この新規水素化物の水素含有量は4.6mass%と見積もられ、その化学組成はMg₃CrH₆となる。

3. 終わりに

本研究では、超高压合成法を用いてMg-Mn系およびMg-Cr系においてそれぞれ新規水素化物相を見出し、その水素放出特性、およびMg-Mn系については結晶構造を明らかにした。このようにして得られた高压相の結晶構造が、高容量、低温放出のMg基合金設計の指針になるものと期待される。また、錯体型化合物の形成には最外殻(3d)電子が密接に関係していることから、今後はVをはじめとする他の3d遷移金属元素について系統的にMg基水素化物の探索を行う予定である。

4. 文献

- 1) Y.Fukai, N.Okuma, Jpn. J.Appl.Phys. 32 (1993) 1256.
- 2) Y.Fukai, N.Okuma, Phys. Rev. Lett. 73 (1994) 1640.
- 3) J.Chen, T.Sakai, N.Kitamura, H.T.Takeshita, N.Kuriyama, Met.Mater. 6 (2000) 605.
- 4) H.Takamura, H.Kakuta, Y.Goto, A.Kamegawa, M.Okada, Mater. Trans. 42 (2001) 1301.
- 5) D.Kyoi, E.Rönnebro, H.Blomqvist, J.Chen, N.Kitamura, T.Sakai, H.Nagai, Mater. Trans. 43 (2002) 1124.
- 6) M.Bortz, B.Bertheville, K.Yvon, E.A.Movleav, V.N.Verbetsky, F.Fauth, J. Alloys Comp. 279 (1998) L8.
- 7) H.Blomqvist, E.Rönnebro, D.Kyoi, T.Sakai, Dag Noréus, J. Alloys Comp. (2003) in press.

