

機関番号：14101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560651

研究課題名（和文） 超軽量カルシウム－リチウム系ラーベス相合金の水素化特性

研究課題名（英文） Structural and Hydrogen Storage Properties of Extremely Lightweight Compounds Synthesized from Laves Phase  $\text{CaLi}_2$  Based System

研究代表者

牧原 義一 (MAKIHARA YOSHIKAZU)

三重大学・教育学部・教授

研究者番号：10148786

研究成果の概要（和文）： $\text{CaLi}_2$  を母合金とする新たな置換系化合物群を系統的に合成し、その結晶構造と水素化特性および水素吸蔵放出に伴う結晶構造変化を明らかにした。今回作製した  $\text{CaLi}_2$  基の置換型化合物群では、可逆的に水素を吸蔵放出する化合物を発見することはできなかったが、室温で 5～7mass% の多量の水素と反応する新たな単相 C14 相化合物群を見出すことができた。 $\text{CaLi}_2$  と  $\text{LaNi}_5$  を用いて、アーク溶解法、高周波溶解法およびボールミリング法により新規水素化物の合成を試みた。いずれの方法においても、 $\text{CaLi}_2$  と  $\text{LaNi}_5$  の新規複合化合物が得られ、特にボールミリング法による複合化合物の水素化特性は興味深い性質を示すものと期待される。 $\text{CaLi}_2$  をベースにした水素雰囲気下でのメカニカルミリングによる新規ペロブスカイト型水素化物の探索を行い、結晶性の良いペロブスカイト型水素化物  $\text{SrLiH}_3$  および  $\text{BaLiH}_3$  を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：New series of intermetallic compounds which are replaced a part of Laves phase  $\text{CaLi}_2$  with other elements were synthesized systematically. The structural and hydrogen storage properties of them were investigated. We found new series of C14-type Laves phase compounds which absorb much hydrogen of 5～7 mass% at room temperature. Unfortunately, no samples prepared show the reversible property of hydrogen absorbing and desorbing. Using the arc melting, the induction melting and the mechanical milling methods, respectively, new composites of  $\text{CaLi}_2$  and  $\text{LaNi}_5$  were synthesized. It is expected that interesting hydriding properties are found out in the samples prepared by the mechanical milling method, because the XRD pattern of them show only peaks indexed by the reflection from  $\text{LaNi}_5$ . New perovskite-type hydrides were synthesized by milling the mixed powders of  $\text{CaLi}_2$  and  $\text{MgH}_2$ ,  $\text{SrH}_2$  and  $\text{BaH}_2$ , respectively, in a hydrogen atmosphere of 3 MPa. Perovskite-type hydrides of  $\text{SrLiH}_3$  and  $\text{BaLiH}_3$  with high purity crystallization were prepared by this method.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	700,000	210,000	910,000
2010年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	2,800,000	840,000	3,640,000

研究分野：新規水素貯蔵材料の探索とその物性に関する研究

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素貯蔵合金，ラーベス相， $\text{CaLi}_2$ ，複合化，ペロブスカイト型水素化物

### 1. 研究開始当初の背景

地球環境保全の立場から、クリーンな「水素エネルギー」の実用化が望まれている。そのために解決すべき重要な課題の1つが、水素を安全かつ大量に貯蔵・輸送する技術の確立である。特に、移動機器用の水素貯蔵材料には、軽量かつ限られた体積で大量の水素を貯蔵し（水素重量密度が5 wt%以上）、それを100°C以下の低温で放出することが要求されている。近年、軽量な水素貯蔵材料として、マグネシウム (Mg) や Ca などの軽量元素で構成される水素吸蔵合金の探索と、その特性の研究が精力的に進められている。他方、水素貯蔵特性は物質の結晶構造（水素の侵入位置）とも密接に関係しており、「ラーベス相構造」は高容量・高反応性に適した典型的な構造の1つであることが知られている。

近年、申請者は軽量なカルシウム (Ca) とリチウム (Li) を主要構成元素として含み、水素吸蔵放出が容易な「ラーベス相構造」を持つ CaLi<sub>2</sub> 系金属間化合物が、軽量水素貯蔵合金としての高いポテンシャルを有することを見出した。本物質は、水素吸蔵・放出に伴って CaH<sub>2</sub> と Li に分解する。特筆すべきは、CaLi<sub>2</sub> が室温、3 MPa の水素圧で 5wt% の水素を吸蔵することである。このような CaLi<sub>2</sub> をベースにした実用化可能な超軽量水素吸蔵材料を創製するには、何らかの方法で水素との反応に伴う CaLi<sub>2</sub> の分解を抑制し可逆的な水素吸蔵・放出を可能とする必要がある。

### 2. 研究の目的

CaLi<sub>2</sub> をベースにした新たな置換系物質群および複化合物群を系統的に合成し、その結晶構造、微細構造および水素化特性を明らかにすることにより、CaLi<sub>2</sub> をベースにした新たな軽量水素貯蔵合金を開発することを研究目的とする。

### 3. 研究の方法

以下の3つの方法により、研究目的を達成する。

(1) CaLi<sub>2</sub> の構成元素の一部を他の元素で置換することにより格子定数、結晶構造および構成元素の水素親和性を制御し、可逆的な水素吸蔵・放出が可能な新規化合物を作製する。

(2) CaLi<sub>2</sub> と類似の積層型結晶構造を有し優れた水素吸放出特性を有する LaNi<sub>5</sub> と CaLi<sub>2</sub> を複合化することにより、新規高性能水素貯蔵物質を創製する。

(3) CaLi<sub>2</sub> と SrH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>, MgH<sub>2</sub> 等をそれぞれ複合化することにより、CaLi<sub>2</sub> をベースにした新たなペロブスカイト型水素貯蔵材料を創製する。

### 4. 研究成果

(1) 本研究では、可逆的に水素を吸蔵放出する新規高容量水素吸蔵合金を見出すことを目的として、CaLi<sub>2</sub> を母合金とする新たな置換型ラーベス相化合物を系統的に作製するとともに、原子半径比 R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub> の値がラーベス相化合物の理論値 1.225 に近い CaLi<sub>2</sub> 系の置換型化合物を作製することを1つの指針として、その水素化特性の改善について調べた。

具体的には、アーク溶解により下記の CaLi<sub>2</sub> を母合金とする置換系ラーベス相化合物試料を作製し、XRD 測定および PCT 測定を行って、その結晶構造と水素化特性を明らかにした。

- ① Ca(Li<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>)<sub>2</sub>; x=0.0\*, 0.1, 0.2, 0.5
- ② Ca(Li<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>)<sub>2</sub>; x=0.1\*, 0.2\*
- ③ (Ca<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>)Li<sub>2</sub>; x=0.1\*, 0.3\*●
- ④ Ca<sub>1-x</sub>Li<sub>2</sub>; x=0.03\*●, 0.1\*
- ⑤ (Ca<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)Li<sub>2</sub>-Ni<sub>y</sub>; x=0.2,y=0\*, x=0.2,y=0.1\*, x=0.5,y=0\*●

上記\*印の置換型化合物では単相 C14 相が、それ以外では混相が生成することが明らかになった。また、上記●印の物質は、平均の原子半径比 R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub> の値が積層構造としての理想値 1.225 に近い化合物であり、Ca<sub>1-x</sub>Li<sub>2</sub>(x=0.1)では R<sub>A</sub>/R<sub>B</sub> ≒ 1.137, それ以外は 1.225 より大きな値となる。

作製した単相および混相系のすべての化合物が、室温で 5~7mass% の多量の水素と反応するが、水素吸蔵後は CaH<sub>2</sub>, LiH などの金属水素化物に分解し、室温での可逆的な吸蔵放出反応は進行しないことが分かった (図1)。また、CaLi<sub>2</sub> については、1回目の PCT 曲線測定後に、500°C で真空引きを行った後2回目の PCT 測定を行ったが、再水素吸蔵反応は観測されず、500°C における水素放出後の CaLi<sub>2</sub> 再結合反応は起こらなかった。

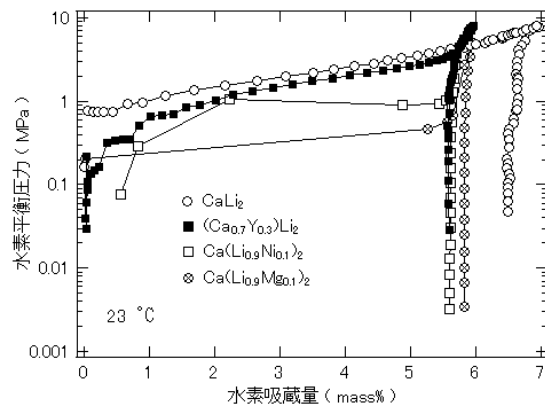


図1. CaLi<sub>2</sub>置換型ラーベス相化合物の室温における PCT 曲線の測定結果

(2)本研究では、CaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>を①アーク溶解法、②アルゴンガス中でのボールミリング法、および③Heガス中での高周波溶解法により複合化して、新たな軽量高性能な水素貯蔵合金を見出すことを試みた。

### ①アーク溶解法

CaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>の単相試料を作製後、両化合物のモル比を9:1, 5:5, 1:9に秤量し、それぞれをアーク溶解により熔融混合して新規材料の作製を試みた。その結果、図2のX線回折結果に示すように、すべての組成でCaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>の複合化物質が得られることが分かった。

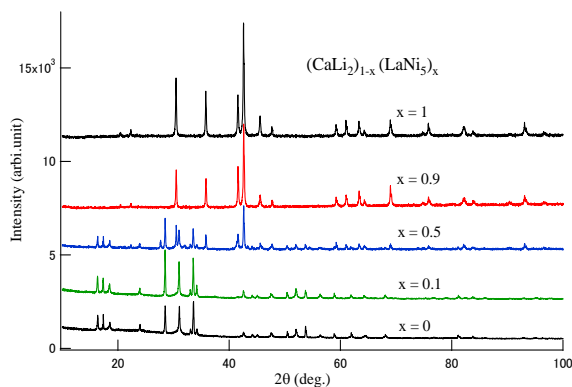


図2. アーク溶解法により作製した (CaLi<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNi<sub>5</sub>)<sub>x</sub> 複合合金の XRD パターン

### ②ボールミリング法

アルゴンアーク溶解法で作製した CaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>を母合金とし、CaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>をそれぞれモル比1:9および1:1で粉末混合した系(それぞれ(A)および(B))を、アルゴンガス0.1MPa中で12時間ミリングすることによって、CaLi<sub>2</sub>とLaNi<sub>5</sub>による新規積層型化合物および両者が微細に複合化した試料の作製を試みた。

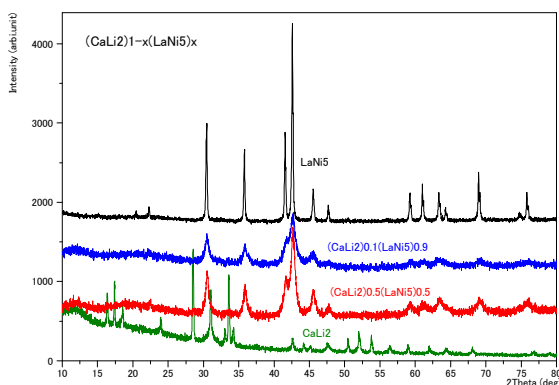


図3. ボールミリング法により作製した (CaLi<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNi<sub>5</sub>)<sub>x</sub> 複合合金の XRD パターン

図3に示すように、両試料(A),(B)ともにミリング後はCaLi<sub>2</sub>の回折ピークが消失し、ブロードで強度の小さなLaNi<sub>5</sub>の回折パターンのみが観測された。現在、これら(A),(B)の試料について熱分析を行い、新たな積層物質を得るための熱処理温度の推定を行っている。

### ③高周波溶解法

Heガス中での高周波溶解法により、上記の組成比x=0.1, 0.5, 0.9についての試料作製を試みた。粉末化して各組成比に秤量した両母合金を乳鉢にて混合した後、直径3mm、厚さ1.5mmの形に圧縮整形したペレット状の試料を準備し、これを炭素つぼの中にモリブデン箔を敷いてその上にセットした。これらすべての作業はHeガス雰囲気中のグローブボックス中で行った。熱処理温度を700°C~1100°Cの範囲で変化させて、各組成試料について高周波溶解を行った。その結果、アーク溶解法と同様な複合化物質が得られた。

以上の作製物質の水素化特性については、現在測定が進行中である。

(3)本研究では、Ikeda等<sup>[4]</sup>によって予測されたペロブスカイト水素化物の生成可能領域を参考にして、ラーベス相CaLi<sub>2</sub>にそれぞれCaH<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub>およびBaH<sub>2</sub>の試薬を等モル比で混合した粉末系について、3MPaの水素ガス中で20時間のミリングの後、300°Cまたは400°Cで3MPa水素中3時間の熱処理を行って新規ペロブスカイト型水素化物の創製とその水素化特性の解明を試みた。

その結果、図4に示すように、わずかな不純物(CaH<sub>2</sub>, Li, CaO)を含むものの、XRD測定において鋭い回折パターンを示す結晶性の良いペロブスカイト型水素化物SrLiH<sub>3</sub>およびBaLiH<sub>3</sub>が得られた。一方CaLiH<sub>3</sub>は生成せず、この結果は上記Ikeda等の予測と一致した。作製したペロブスカイト型水素化物の水素化測定については、現在進行中である。

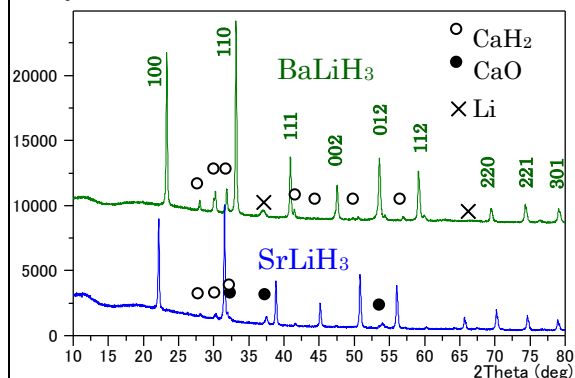


図4. CaLi<sub>2</sub>をベースにして作製したペロブスカイト型水素化物の XRD パターン

[1]K.Ikeda,S.Kato,K.Ohyama,Y.Nakamori,  
H.T.Takesita,S.Orimo: Scripta Materialia  
55 (2006) 827-830

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

①牧原義一, 千星聡, 李海文, 池田一貴, 折茂慎一, 高容量  $\text{CaLi}_2\text{-LaNi}_5$  系新規水素貯蔵合金の作製, 平成 22 年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告, 査読無, 2011, 「掲載決定」

②牧原義一, 池田一貴, 折茂慎一, 高容量  $\text{CaLi}_2\text{-LaNi}_5$  系新規水素貯蔵合金の作製, 平成 21 年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告, 査読無, 2010, 64

③牧原義一, 池田一貴, 折茂慎一, リチウム系ラーベス相化合物の水素化と in-situ X 線回折測定, 平成 20 年度東北大学金属材料研究所研究部共同研究報告, 査読無, 2009, 60

[その他]

<http://www.cc.mie-u.ac.jp/~makihara/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

牧原 義一 (MAKIHARA YOSHIKAZU)

三重大学・教育学部・教授

研究者番号: 10148786

### (2) 研究分担者

無し

### (3) 連携研究者

無し