

ラーベス相 (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ 水素吸蔵合金の Li 置換による結晶構造と水素化特性の変化

高山 博貴*・牧原 義一**

Changes in crystal structure and hydrogenation characteristics by Li substitution for the Ni site of
Laves phase (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ hydrogen storage alloy

Hiroki TAKAYAMA* and Yoshikazu MAKIHARA**

Abstract

The structural and hydrogenation properties of Laves phase hydrogen storage alloys (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{1-x}Li_x) for x = 0, 0.3, 0.5 were investigated. It has been cleared using the Rietveld analysis that mass ratio of the C15-type cubic Laves phase compound decreased in exchange for the ratio of the C36-type hexagonal one increased with increasing the Li content, where the lattice constants of both the C15 and C36 phase compounds decreased. Small amounts of impurities of CaMg₂ and CaLi₂ were found in the sample except for x=0. On the other hand, with increasing the Li content, the amount of hydrogen storage of the sample decreased and the hydrogen equilibrium pressure measured in the PCT curve increased. Van't Hoff plot of the sample for x=0.3 showed that both values of the standard enthalpy ΔH⁰ and the standard entropy ΔS⁰ were negative and the absolute value of them became smaller than those of the sample for x=0. These results mentioned above indicate that the hydrides of this system become unstable by substituting Li for Ni, because of the structural change from the C15 to the C36 phase and the reduction of the lattice constant.

1. はじめに

1.1 エネルギー利用の現状

人類がこれまで築き上げた文明の歴史をエネルギー利用の観点から見ると、18世紀にイギリスから始まった産業革命が与えた影響は非常に大きい。自然を利用した農業中心の社会は、産業革命によって工業中心の社会へと転換され、製鉄や蒸気機関のエネルギー源として石炭が使用されるようになった。その後、経済成長と人口増加を伴いながら、人類は石油や電力、原子力といった新たなエネルギー資源を開発し、人々の生活を豊かにしてきた。

一方、産業革命以降の資源活用によって、世界的なエネルギー問題も発生している。Fig.1は、世界の一次エネルギー消費量と各資源の割合の推移を表している。2016年では、石炭、石油、天然ガスの割合は順に28.1%、33.3%、24.1%となっており、主な化石燃料だけで85%を超えている。新たな資源の発見や採掘技術の向上により可採年数の減少は抑えられているものの、このま

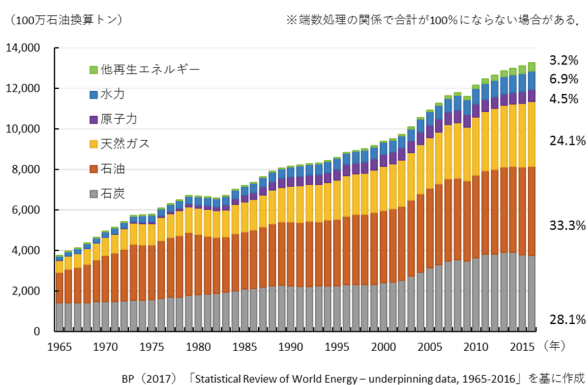


Fig.1. Change in world primary energy consumption^[1]

ま化石燃料に依存した状況が続けば、化石燃料が枯渇したときの影響は非常に大きいと考えられる。また、二酸化炭素などの温室効果ガスの大気中濃度が1750年以降増加しており、工業化が地球温暖化に大きく寄与していることが報告されている^[1]。現在から2100年にかけて気温の上昇は免れないという予測もされてお

* 明光義塾講師 (2017年度三重大学大学院教育学研究科修了)

** 三重大学教育学研究科

り、二酸化炭素排出量の削減など、世界のエネルギー利用について見直す必要があることが分かる。

次に、日本のエネルギー利用について焦点を当ててみる。Fig.2 は、1990～2016 年度における日本のエネルギー自給率の推移を、Fig.3 は、一次エネルギー国内供給構成の推移を表している。これらの図を見ると、2012 年度以降の日本のエネルギー自給率は 10%を下回っており、一次エネルギー国内供給の 90%近くを化石エネルギーが占める中で、原料である化石燃料のほとんどを海外からの輸入で賄っていることが分かる。1970 年代の二度の石油危機を契機に、石油代替エネルギーの開発やエネルギーの多様化が進められているものの、2011 年に発生した東日本大震災や福島第一原子力発電所の事故によって原子力の利用に対する不安が高まり、再生可能エネルギーについても、コストや安定性などが原因となって普及が進んでいないのが現状である。

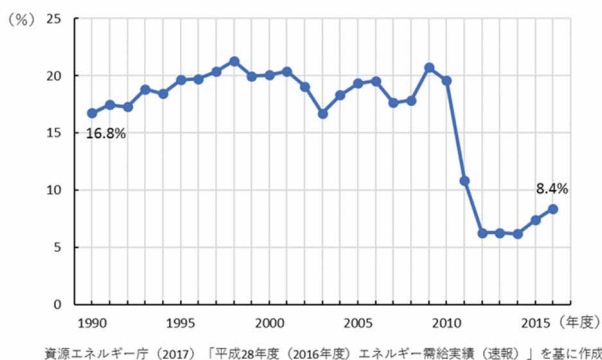


Fig.2. Change in energy self-sufficiency rate in Japan

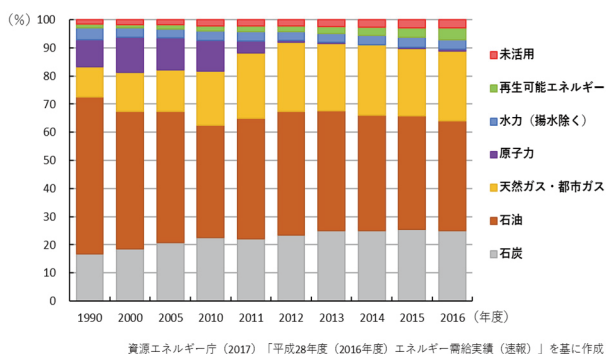


Fig.3. Transition of primary energy domestic supply configuration in Japan

1.2 水素エネルギーと水素貯蔵合金

このように、世界や日本において様々なエネルギー問題が起きていの中で、新たな 2 次エネルギーとして水素エネルギーが注目されている。水素は多様な一次エネルギー源から製造することができ、利用段階では二酸化炭素を排出しない。製造段階においても、CCS

(Carbon Capture and Storage: 二酸化炭素回収・貯留技術)を組み合わせる方法や再生可能エネルギー由来の余剰電力から水素を製造する方法によって、二酸化炭素排出量を大幅に削減することができるため、水素エネルギーの利用は省エネルギー化や環境負荷低減につながると考えられる。日本の水素利用技術に関しては、1981 年のムーンライト計画から燃料電池の開発や実証実験が始まり、現在では家庭用燃料電池 (エネファーム) や燃料電池自動車が販売されている。また、2014 年には水素・燃料電池戦略ロードマップが策定され、水素発電の導入や水素供給システムの確立など、水素社会の実現に向けた取り組みが行われている^[2]。

一方、水素を利用する上での課題も存在し、技術やコスト、制度、インフラなど、様々な面で改善すべき点がある^[3]。その中で、水素の貯蔵・輸送方法は解決すべき大きな課題の一つである。水素の貯蔵方法としては、水素の圧縮や液化、有機ハイドライドや水素吸蔵合金の利用が検討されている^[4]。

水素吸蔵合金では、水素を原子の状態合金に吸蔵させることにより、多量の水素を常圧付近で貯蔵することができる。水素吸蔵合金は、常温常圧の気体水素と比較して体積を約 1000 分の 1 にして水素を貯蔵できるが、合金自体が重い、重量あたりの水素貯蔵量が小さいことが課題の一つである。

水素吸蔵合金の研究は、1967 年に米国のブルックヘブン国立研究所の Reilly らが Mg_2Cu の水素化特性を発見したことから始まったと考えられる^[5]。1968 年には、Reilly らが水素を吸蔵放出する Mg_2Ni を発見し^[6]、1970 年には、オランダのフィリップス研究所の van Vucht らが室温で反応する希土類合金 $LaNi_5$ を発見しており^[7]、その後も水素吸蔵合金の開発は国内外で精力的に進められてきた。 $LaNi_5$ は活性化の容易さや反応性の高さの点で優れており、ニッケル水素電池の負極に利用されている。Table 1 に、これまでに開発された主な水素吸蔵合金の水素化特性を示した。表中の「水素化物生成熱」は、合金に水素が吸蔵される際の発熱量を示しており、水素分子 1 mol を吸蔵するときの発熱量を kJ 単

Table 1. Hydrogenation properties of representative hydrogen storage alloys^[8,9]

型	合金	水素吸蔵量 [wt%]	水素放出圧 [MPa]	反応温度 [K]	水素化物生成熱 [kJ/molH ₂]
AB ₅	LaNi ₅	1.4	0.4	323	-30.1
	MmNi ₅	1.4	3.4	323	-26.4
	CaNi ₅	1.2	0.4	323	-33.5
AB ₂	TiMn _{1.5}	1.8	0.5~0.8	293	-28.5
	ZrV ₂	2.0	10 ⁻⁹	323	-200.8
AB	TiFe	1.8	1.0	323	-23.0
A ₂ B	Mg ₂ Ni	3.6	0.1	523	-64.4
BCC固溶体	V _{74.5} Ti ₁₀ Cr _{12.5} Mn ₃	2.8	0.2	313	-38

位で表している。符号が- (マイナス) であることは発熱反応であることを表しており、水素吸蔵後の安定性を示す。実用的な水素吸蔵合金としては、-20~-30 kJ/mol H₂ 程度が適している。

1.3 ラーベス相構造について

ラーベス相構造はAB₂ 型の組成を持ち、六方晶系の C14 型 (MgZn₂ 型)、立方晶系の C15 型 (MgCu₂ 型)、六方晶系の C36 型 (MgNi₂ 型) の 3 種類に分類される。C14 と C15 型に水素吸蔵合金として知られるものが多い。Fig.4 に、それぞれの構造の結晶格子を示す。図中の a や c は格子定数である。ラーベス相合金は広い組成範囲で存在することが多く、Table 1 中の TiMn_{1.5} のように化学量論組成である AB₂ からずれる場合もある。これは、化学量論組成から多少ずれても過剰な元素が別のサイトを占めることができるためである。このように、ラーベス相合金は組成に柔軟性をもつため、組成を大きく変化させて多様な構造特性や水素化特性を発現させることができる。

水素が占めるサイトは、2 個の A 原子と 2 個の B 原子で囲まれた A2B2、1 個の A 原子と 3 個の B 原子で囲まれた A1B3、4 個の B 原子で囲まれた B4 の 3 つのサイトがあり、単位格子あたり 12 個の A2B2、4 個の A1B3、および 1 個の B4 サイトが存在する。水素を吸蔵する際は、まず水素との結合力が強く空間的に広い A2B2 サイトが水素で占められ、次に A1B3 サイトが占められる。結合力が極めて弱く空間的に狭い B4 サイトには水素は入らない。

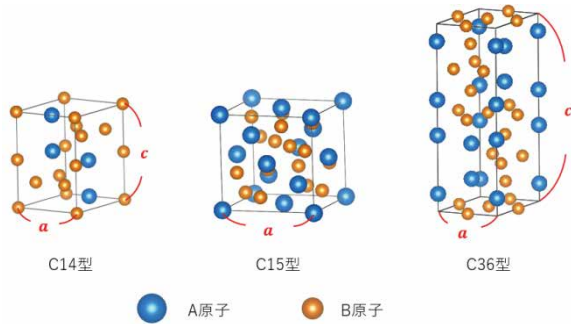


Fig.4. The crystal structure and the lattice constant of AB₂ type Laves phase compound

1.4 Ca 系および Mg 系水素吸蔵合金

軽量の元素である Ca や Mg は水素と反応して CaH₂ や MgH₂ を生成し、Ca は 4.8wt%、Mg は 7.6wt% の水素を吸蔵する。Ca や Mg は資源が豊富であり、コストも比較的安価で、重量も軽いという利点をもっている。一方、水素化物が安定しており、水素の放出には高温にする必要がある (Ca : 約 600°C、Mg : 約 300°C)。こ

れらのことから、Ca や Mg に他の金属を添加することで、低温で可逆的に水素を吸蔵放出する水素吸蔵合金の開発が望まれている。Table 2 に、これまでに報告されている主な Ca 系および Mg 系合金の水素化特性を示す。

この中で、2001 年に、寺下らはラーベス相合金 (Mg_{1-x}Ca_x)Ni₂ について研究を行った。その結果、x の値が大きくなるにつれて、C36 型構造から C15 型構造へと変化して x ≥ 0.32 で C15 単相になること、および x = 0.32 のときに 3MPa、40°C で最大 1.4wt% の水素を吸蔵し、可逆的に水素を吸蔵放出することを発見した^[11]。本系は、Ca 系および Mg 系合金の中で可逆的に水素を吸蔵放出する新たな物質として注目された。

Table 2. Hydrogenation properties of representative Ca and Mg hydrogen storage system

合金	吸蔵量 [wt%]	水素化特性
Ca	4.8	水素を吸蔵して CaH ₂ を生成。吸蔵放出には高温 (約 600°C) が必要。
Mg	7.6	水素を吸蔵して MgH ₂ を生成。吸蔵放出には高温 (約 300°C) が必要。
CaMg ₂ ^[10]	2.3	4MPa、300°C で水素を吸蔵し、CaH ₂ と Mg に分解。
(Mg _{0.68} Ca _{0.32})Ni ₂ ^[11]	1.4	3MPa、40°C で水素を可逆的に吸蔵放出。
(Ca _{0.6} Mg _{0.4})(Ni _{0.9} Al _{0.1}) ₂ ^[12]	1.33	40°C で水素を吸蔵するが、吸蔵放出を繰り返し行うと著しく水素吸蔵量が低下する。
CaLi ₂ ^[13]	6.8~7.1	0°C から 120°C で水素を吸蔵し、CaH ₂ と LiH に分解。
CaLi _{1.8} Mg _{0.2} ^[14]	6.2	-5°C で水素を吸蔵し、一部が CaH ₂ と LiH に分解。

1.5 研究目的

Table 2 に示すように、Li を含む C14 型ラーベス相 CaLi₂ は多量の水素と反応することが分かっており、寺下らが報告した (Mg_{1-x}Ca_x)Ni₂ の Ni サイトを軽量の Li で置換することによって、重量あたりの水素吸蔵量が増加する可能性が高い。しかし、これまで、Li 置換が結晶構造や水素化特性に与える効果に関する系統的な研究は行われていない。

そこで、本研究では、(Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ を母合金として、その Ni サイトを Li で 30% および 50% 置換した合金の作製を行い、結晶構造や水素化特性を調べることにより、Li 置換による結晶構造や水素化特性の変化を明らかにすることを目的とした。

2. 実験方法

試料は、Ca (純度 99.5%)、Mg (99.99%)、Ni (99.99%)、Li (99.9%) の母金属を化学等量比に秤量して Ar ガス中でモリブデン坩堝に封入し、高周波誘導加熱炉を用いて 1200°C で 5 分間 × 3 回溶解した後、900°C で 70 時間のアニール処理を行って作製した。旋盤を用いて坩堝の表面を削り取ることによって、坩堝内の試料を取り出した。

作製した各試料について、PANalytical 社製の X 線回

折装置 (X'Pert Pro) を用いて CuK α 線 (45 kV, 40 mA) による粉末 X 線回折実験を行い、リートベルト法 (RIETAN-FP^[15]) を用いて結晶構造解析を行った。このとき、試料の酸化を防ぐために、Ar ガスを満たしたグローブボックス内で乳鉢と乳棒を用いて粉末化した。また、篩を用いて粉末の粒径が 90 μm 以下になるようにした。測定中の酸化を防ぐために、試料は Ar ガスを満たしたドーム型セパレーターにセットした。

試料の水素化特性を評価するため、ヒューズ・テクノネット社製の PCT 装置 (PCT-C08-01A) を用いて、25°C、40°C、80°C、120°C の各温度で PCT 曲線の測定を行った。また、PCT 曲線の結果を用いて Van't Hoff プロットを行い、水素化物生成における標準エンタルピー変化 ΔH^0 、および標準エントロピー変化 ΔS^0 を評価した。

3. 実験結果

3.1 (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂

(Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ のリートベルト解析結果を Fig.5 に示す。緑色のバーは上から (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ および Mo のブラッグ反射の位置を表しており、図中には生成組成の質量分率と一致指標 R_{wp} および S の値も示してある。 R_{wp} が 3.00%、S が 1.42 となり、計算強度は観測強度とよく一致していると考えられる。精密化した格子定数は $a = 6.9489(3)$ Å であり、寺下らの結果 (6.978(0) Å) より約 0.4% 小さい値となった。Mo からの回折ピークは、Mo りつぽを削って試料を取り出す際に、Mo の一部が粉末試料に含まれてしまったことが原因であると考えられる。

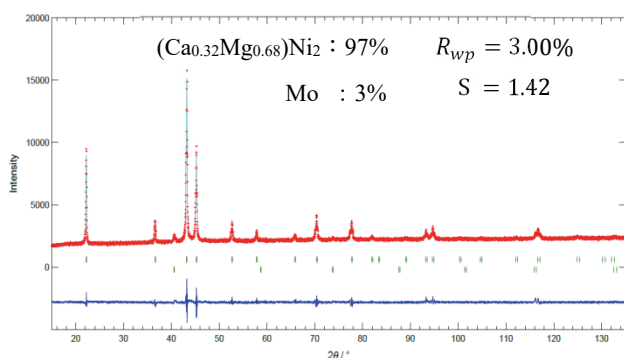


Fig.5. Result of Rietveld analysis for (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂

Fig.6 に PCT 曲線測定後 (水素吸蔵放出後) の粉末 X 線回折 (XRD) パターンを示す。水素吸蔵放出後では C15 型構造のピークは残っているものの、ピークの幅が広がって、回折強度が低下していることが分かる。また、試料の格子定数は $a = 6.990(1)$ Å となり、水素化前に比べて約 0.6% 大きくなった。以上の結果は、水

素放出後も結晶中に水素が一部残存し、結晶格子の不均一化と歪が生じていることを示唆している。

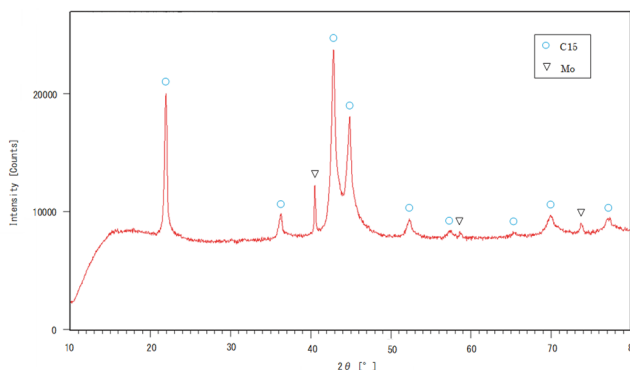


Fig.6. XRD pattern of (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ after dehydrogenation

Fig.7 に PCT 曲線の測定結果を示す。どの試料温度においても可逆的に水素を吸蔵放出し、水素の最大吸蔵量は 25°C で 1.04wt%、40°C で 1.07wt%、80°C で 0.98wt%、120°C で 0.80wt% となり、40°C のときが最大であった。しかし、我々の結果は寺下らの結果 (40°C で 1.4wt%) の約 74% と小さな値を示した。リートベルト解析から評価された Mo の質量を考慮して再計算してみると、水素吸蔵量は 1.12wt% となり、寺下らの結果の約 80% となった。この結果は、本系の格子定数が寺下らの試料の値よりも小さいことと関係している可能性がある。また、どの温度においてもプラトー領域があり、温度が高くなるにつれてプラトー圧は上昇した。

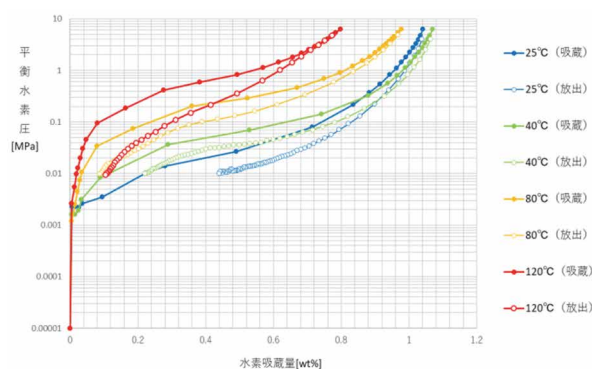


Fig.7. PCT curves of (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂

3.2 (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂

Ni を Li で 30% 置換して作製した試料の XRD パターンを Fig.8 に示す。図中の ○ は C15 型構造、● は C36 型構造、▽ は Mo、↓ は CaLi₂ および CaMg₂ の回折ピークを示している。C36 型構造や CaLi₂、CaMg₂ のピークは、Li 置換によって出現したものと考えられる。

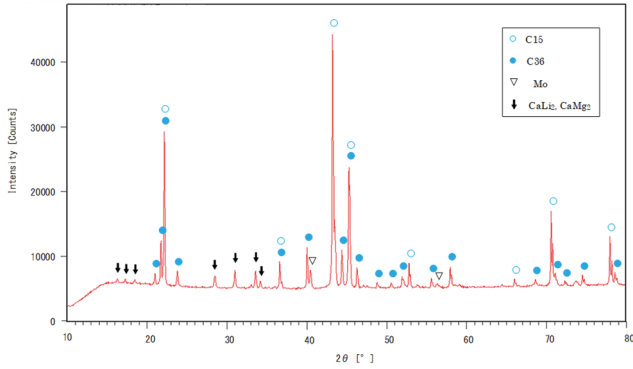


Fig.8. XRD pattern of (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂

Fig.9 にリートベルト解析を行った結果を示す。図中には生成組成の質量分率と指標 R_{wp} 、 S が示してあり、緑色のバーは上から C15 構造の (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂、C36 構造の (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂、Mo、CaLi₂、CaMg₂ のブラッグ反射の位置を表している。精密化した C15 型構造の格子定数は 6.9268(2) Å となり、Li 置換前の (Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ の値より約 0.32% 小さくなった。 R_{wp} が 4.60%、 S が 3.57 であることから、この精密化の結果は妥当であると考えているが、5 相を対象とした解析であるため妥当性の判断には難しいところもある。プレリミナリーな結果ではあるが、Li が Ca や Mg の占有サイト (A サイト) を置換したシミュレーションを行ったところ、 $2\theta \approx 22^\circ$ の回折ピーク強度が増加して、精密化の精度が良くなることを確認した。以上の解析結果から、(Ca_{0.32}Mg_{0.68})Ni₂ の Ni サイトが Li で置換されることによって C36 型構造が形成され、元の C15 型構造と共存している状態にあるものと考えられる。また、Li の一部は A サイトを置換している可能性もある。

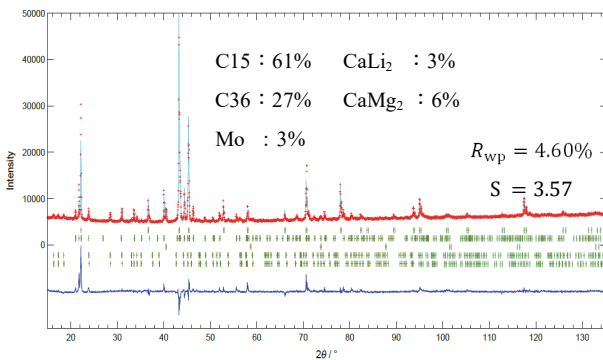


Fig.9. Result of Rietveld analysis for (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂

Fig.10 に PCT 曲線測定後 (水素吸蔵放出後) の XRD パターンを示す。図中の○は C15 型構造、●は C36 型構造、▽は Mo、↓ は CaMg₂ のピーク、⇓ は CaH₂ のピークを示している。水素化前と比較すると、水素吸蔵放出後では C15 型構造のピークは残っているものの、

ピークの強度が低下して、ブロードになっていることが分かる。また、水素吸蔵放出によって C15 型構造の格子定数は約 0.22% だけ大きくなっているが、C36 型構造の格子定数にほとんど変化はない。このことから、水素の吸蔵放出は主に C15 型構造で行われ、その過程で結晶中に水素が一部残存し、結晶の不均一化が生じたものと考えられる。もし、C15 型構造のみが水素を吸蔵したと仮定すると、リートベルト解析の結果より質量分率は 61% と推定できるため、40°C での C15 型構造部分の最大水素吸蔵量は 0.67wt% と計算できる。

また、水素の吸蔵放出後に CaLi₂ のピークがなくなり、CaH₂ のピークが出現している。このことから、活性化時あるいは測定時において吸蔵された水素の一部は CaLi₂ と反応したと考えられる。リートベルト解析の結果より、試料中に含まれる CaLi₂ の質量分率は 6% と推定できるため、これがすべて水素と反応して CaH₂ が生成されたと仮定すると、CaLi₂ による水素吸蔵量は試料全体の 0.22wt% 分になる。特に、初めに測定した試料温度 25°C の結果に CaLi₂ による水素吸蔵の影響が出ている可能性が高い。

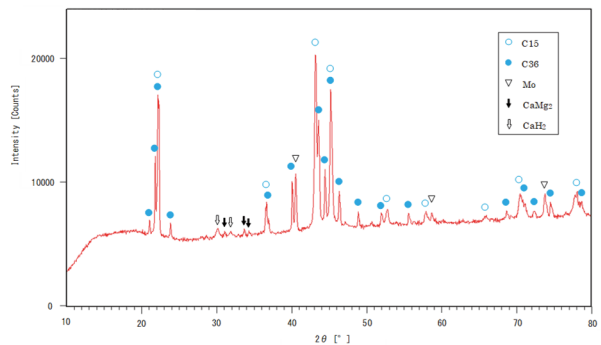


Fig.10. XRD pattern of (Ca_{0.32}Mg_{0.68})(Ni_{0.7}Li_{0.3})₂ after dehydrogenation

Fig.11 に PCT 曲線の測定結果を示す。水素の最大吸蔵量は 25°C で 0.42wt%、40°C で 0.41wt%、80°C で 0.32wt%、120°C で 0.22wt% となり、25°C のときが最大であった。25°C と 40°C の吸蔵過程では 1MPa 付近にプラトー圧があり、温度上昇とともにプラトー圧の勾配が大きくなっていることが分かる。放出過程では、どの温度においてもプラトー圧の勾配が大きく、水素圧 0.01MPa における残存水素量が大きいことが分かる。

Fig.7 の結果と比べると、Li を 30% 置換することにより水素の最大吸蔵量が小さくなり、プラトー圧は高くなっていることが分かる。これは、Li 置換によって C36 型構造や CaLi₂、CaMg₂ が生成したことによるものと考えられる。

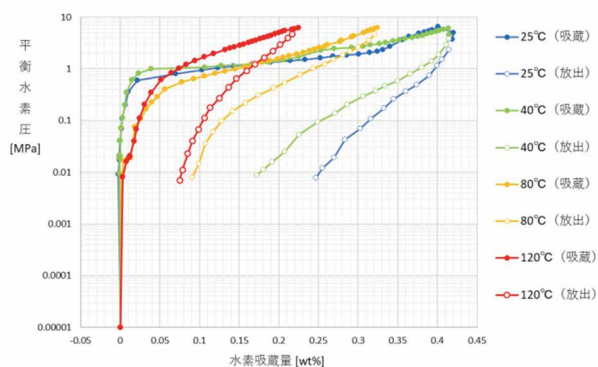


Fig. 11. PCT curves of $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.7}\text{Li}_{0.3})_2$

3.3 $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$

Ni を Li で 50%置換して作製した試料の XRD パターンを Fig.12 に示す。図中の●は C36 型構造、↓は CaLi_2 および CaMg_2 のピークを示している。本系では、C36 型構造が主相となっており、C15 型構造が消失している。この結果から、Li 置換量を増加によって C36 型構造が生成することが分かる。

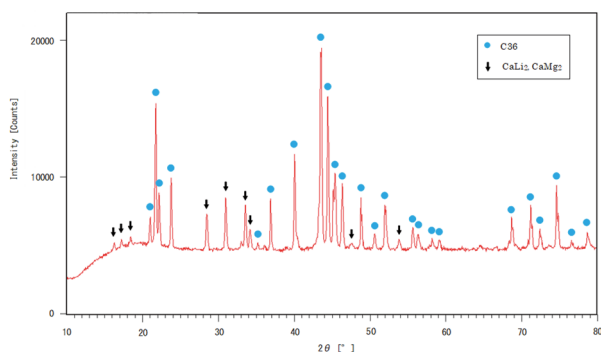


Fig. 12. XRD pattern of $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$

リートベルト解析を行った結果を Fig.13 に示す。図には生成組成の質量分率と指標 R_{wp} 、 S が示しており、緑色のバーは上から C36 型構造の $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$ 、Mo、 CaLi_2 、 CaMg_2 のブラッグ反射の位置を表している。 R_{wp} は 6.65%、 S は 4.80 であることから、計算強度と観測強度の一致は良くない。本系についても、Li が Ca や Mg の A サイトを置換している可能性も考慮した解析が必要であると考えられる。精密化した C36 型構造の格子定数は $a = 4.8582(4)$ 、 $c = 15.9363(0)$ Å となり、Li で 30%置換した系の値 ($a = 4.8657(1)$ 、 $c = 15.9547(0)$ Å) より 0.12~0.15%小さくなった。

Fig.14 に PCT 曲線の測定結果を示す。水素の最大吸蔵量は 25°C で 0.01wt%、40°C で 0.02wt%、80°C で 0.05wt%、120°C で 0.43wt% となり、120°C のときが最大であった。図から、25、40、80°C ではほとんど水素を吸蔵していないことが分かる。これについては、合金の構造が完全に C36 型構造に変化したことが原因である

と考えられる。また、120°C では、水素を吸蔵しているものの、放出していないことが分かる。Fig.15 に示すように、水素吸蔵放出後の XRD パターンには、C36 型構造および CaMg_2 のピーク、および CaH_2 のピークが見られることから、吸蔵した水素の一部は CaLi_2 と反応したと考えられる。

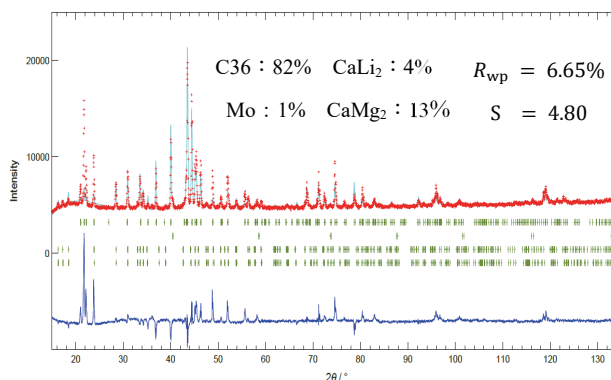


Fig. 13. Result of Rietveld analysis for $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$

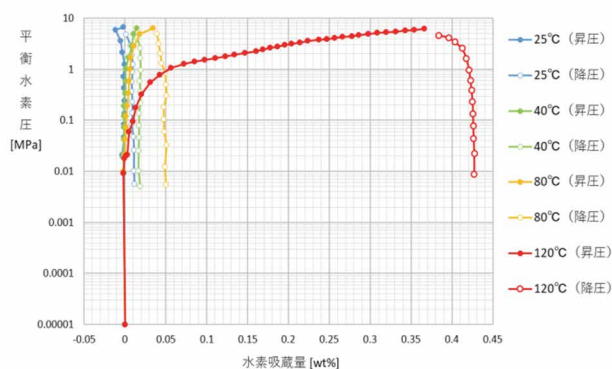


Fig. 14. PCT curves of $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$

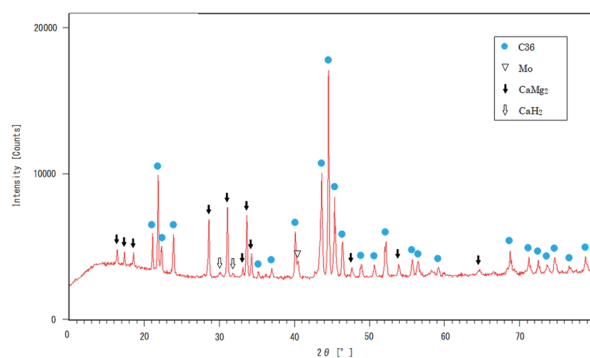


Fig. 15. XRD pattern of $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$ after dehydrogenation

4. 考察

4.1 Li 置換による結晶構造の変化

Fig.16 に、Li 置換量に対する C15 型および C36 型構造の質量分率の関係を示す。この結果から、Li 置換量の増加に伴って C36 型構造が生成され、C15 型構造は消失していることが分かる。よって、Li 置換には $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})\text{Ni}_2$ がもつ C15 型構造を C36 型構造へ変化させる効果があると考えられる。

また、当研究室の竹尾^[16]が作製した $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.9}\text{Li}_{0.1})_2$ を含めて、Li 置換量に対する C15 型および C36 型構造の格子定数の変化を Fig17~Fig19 に示す。Li 置換量が増加すると、C15 型および C36 型構造のいずれにおいても格子定数が減少していることが分かる。この結果は、両構造の存在比の変化、 CaLi_2 および CaMg_2 の生成、そして、ラーベス相構造の A サイトへの Li 原子の置換効果などに起因するものと考えられるが、その詳細について明らかにすることはできなかった。

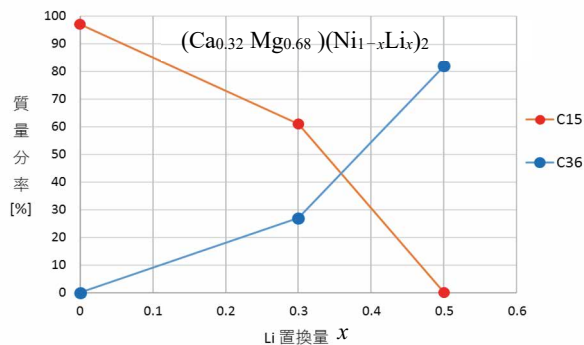


Fig.16. Relationship between the mass fraction of the C15 type and C36 type structure and the Li substitution amount x

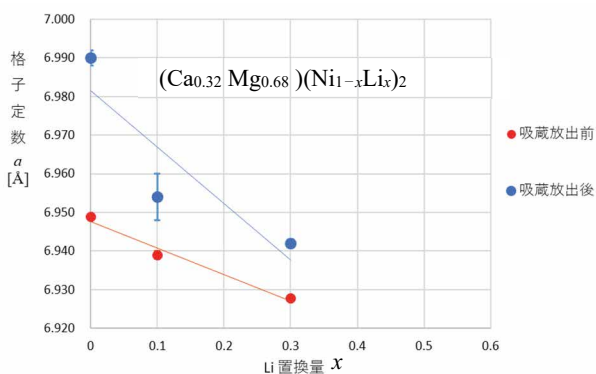


Fig.17. Relationship between lattice constant a of the C15 type structure and the Li substitution amount x

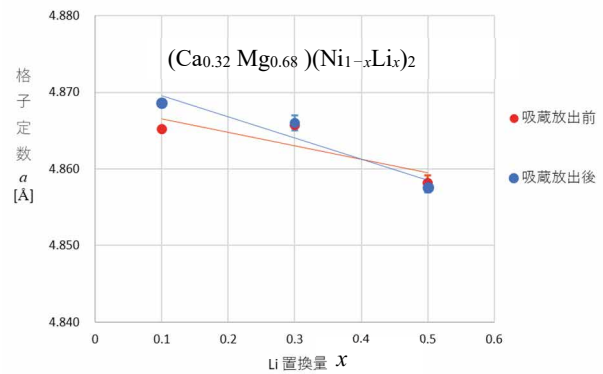


Fig.18. Relationship between lattice constant a of the C36 type structure and the Li substitution amount x

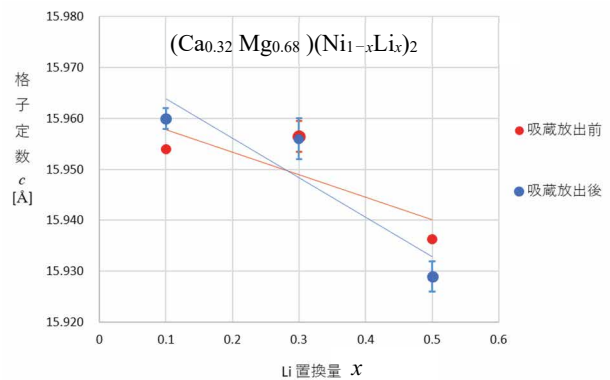


Fig.19. Relationship between lattice constant c of the C36 type structure and the Li substitution amount x

C15 型構造をもつ試料では、水素を吸蔵放出させると格子定数 a が大きくなっているが、Li 置換量が増加するにつれて格子定数 a の変化は小さくなる傾向にあることが分かる。このことから、Li 置換によって水素吸蔵放出による C15 型構造の変化を抑えられる可能性があると考えられる。C36 型構造の場合、水素吸蔵放出による格子定数の変化は C15 型構造と比較して小さい。このことから、どの試料においても水素の吸蔵は C15 型構造で行われていると推定できる。

4.2 Li 置換による水素化特性の変化

4.2.1 Li 置換量と水素吸蔵量の関係

Fig.20 に、試料温度 25°C における Li 置換量 x に対する最大水素吸蔵量の関係を示す。他の試料温度でもほぼ同様な結果が得られた。Li 置換によって試料の水素吸蔵量は明らかに低下している。結晶構造解析や PCT 曲線の測定結果から、Li 置換によって C36 型構造が形成されとともに、水素を吸蔵する C15 型構造が消失することで、水素吸蔵能力の低下を招いているものと推察することができる。

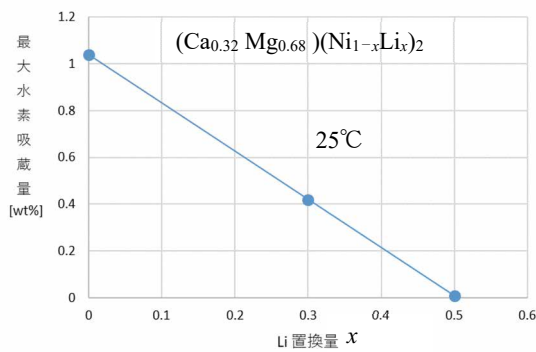


Fig.20. Relationship between the amount of maximum hydrogen storage at 25°C and the Li substitution amount x

4.2.2 Van't Hoff プロット

Fig.21 に、Li で 30%置換した試料の水素放出時の Van't Hoffプロットを示す。この図から評価した標準エンタルピーと標準エントロピーは、それぞれ $\Delta H^0 = -4.5 \text{ kJ/mol H}_2$ 、 $\Delta S^0 = -12.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$ となり、Li 置換をしない試料の値 ($\Delta H^0 = -20.1 \text{ kJ/mol H}_2$ 、 $\Delta S^0 = -48.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$) より絶対値が減少した。この結果、および Li 置換によってプラトー圧が高くなることは、Li 置換によって水素化合物が不安定になることを示唆している。

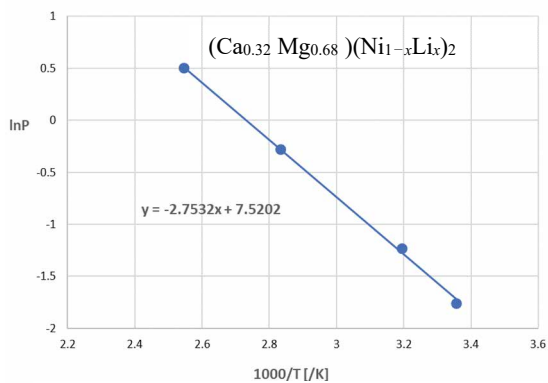


Fig.21. Van't Hoff plot for $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.7}\text{Li}_{0.3})_2$ on hydrogen desorption process

5. まとめ

本研究では、以下に示す成果を得ることができた。

- ① 原料金属を高周波誘導加熱法によって溶解し、電気炉を用いて熱処理することで、組成が $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})\text{Ni}_2$ や $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.7}\text{Li}_{0.3})_2$ 、 $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$ に近い試料(一部不純物を含む)を作製することができた。
- ② 上記の 3 つの試料についてリートベルト解析を行い、結晶構造を精密化するとともに、生成物質の同定とその質量分率を推定した。

③ $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})\text{Ni}_2$ は C15 型構造をもち、最大水素吸蔵量は 40°C で 1.04wt%であった。また、水素を可逆的に吸蔵放出することができ、水素放出時の標準エンタルピーは -20.1 kJ/mol H_2 、標準エントロピーは $-48.6 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$ と算出できた。

④ $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.7}\text{Li}_{0.3})_2$ は C15 型および C36 型構造をもち、最大水素吸蔵量は 25°C で 0.42wt%であった。また、水素吸蔵は C15 型構造で行われ、水素放出時の標準エンタルピーは -4.5 J/mol H_2 、標準エントロピーは $-12.2 \text{ J/K} \cdot \text{mol H}_2$ と算出できた。

⑤ $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})(\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5})_2$ は C36 型構造をもち、25、40、80°C ではほとんど水素を吸蔵せず、120°C では水素を 0.43wt%吸蔵した。

⑥ $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})\text{Ni}_2$ の Ni サイトを Li で置換すると、Li 置換量が増加するにつれて C15 型構造が消失し、C36 型構造が生成されることが分かった。また、C15 型構造の消失によって水素吸蔵量が減少することも分かった。

今後の課題としては、 $(\text{Ca}_{0.32}\text{Mg}_{0.68})\text{Ni}_2$ の Li 置換量を固定し、Ca や Mg の組成を変化させた試料を作製するとともに、その結晶構造や水素化特性を調べること、および、リートベルト解析によって Li の A サイト置換効果を明らかにすることが考えられる。

参考文献

- [1] Stocker, T.F. et.al. "Technical Summary. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change.", Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2013)
- [2] 経済産業省「エネルギー白書2017」(2017)。
- [3] 水素・燃料電池戦略協議会「水素・燃料電池戦略ロードマップ ～水素社会の実現に向けた取組の加速～」(2014)。
- [4] 資源エネルギー庁 水素・燃料電池戦略協議会ワーキンググループ (第5回) 配布試料2「水素の製造・輸送・貯蔵について」(2014)。
- [5] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Jr., "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Copper", *Inorg. Chem.*, Vol. 6, No. 12, 2220-2223 (1967).
- [6] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Jr. "The Reaction of Hydrogen with Alloys of Magnesium and Nickel and the Formation of Mg_2NiH_4 ", *Inorg. Chem.*, Vol. 7, No. 11, 2254-2256 (1968).
- [7] J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuipers, H. C. A. M. Bruning. "Reversible Room-Temperature Absorption of Large Quantities of Hydrogen by Intermetallic Compounds", *Philips Res.*, Rep. 25, 133-140 (1970).
- [8] 大角泰章『水素吸蔵合金 ―その物性と応用―』アグネ技術センター (2000)。
- [9] 栗山信宏「第2編 6章 水素貯蔵材料の現状と課題」『水素

- 利用技術集成』 エヌ・ティー・エス, pp. 355-362 (2003).
- [10] N. Terashita, E. Akiba. "Hydrogenation Properties of CaMg₂ Based Alloys", *Mater. Trans.*, Vol. 45, No. 8, 2594-2597 (2004).
- [11] N. Terashita, K. Kobayashi, E. Akiba. "Structural and hydriding properties of (Mg_{1-x}Ca_x)Ni₂ Laves phase alloy", *J. Alloys Comp.*, Vol. 327, 275-280 (2001).
- [12] Q. A. Zhang, G. P. Zhao, T. Z. Si. "Phase relations and electrochemical properties of Ca_{1-x}Mg_x(Ni_{0.9}Al_{0.1})₂ alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 31, 1182-1187 (2006).
- [13] X. Liu, K. Asano, N. Terashita, E. Akiba. "Hydrogenation of C14 Laves phase alloy: CaLi₂", *Int. J. Hydrog. Energy*, Vol. 34, 1472-1475 (2009).
- [14] K. Asano, K. Sakaki, X. Liu, E. Akiba. "Hydrogenation of CaLi₂-_xMg_x (0 ≤ x ≤ 2) with C14 Laves phase structure", *J. Alloys Comp.*, Vol. 482, 18-21 (2009).
- [15] F. Izumi and K. Momma. "Three-dimensional visualization in powder diffraction", *Solid State Phenom.*, 130, 15-20 (2007).
- [16] 竹尾将吾 「Li 置換したラーベス相 Ca-Ma-Ni 系合金の結晶構造と水素化特性」 三重大学大学院教育学研究科修士論文 (2016).