

ラーベス相金属間化合物 $(Zr_{1-x}R_x)Mn_2$ ($R = Nd, Er$) の 水素吸蔵放出特性

牧原 義一¹⁾・梅田 和巳²⁾・宮入 嘉夫³⁾

Hydriding/Dehydriding Properties of Laves Phase Intermetallic Compounds $(Zr_{1-x}R_x)Mn_2$ ($R = Nd, Er$)

Yoshikazu MAKIHARA¹⁾, Kazumi UMEDA²⁾ and Yoshio MIYAIRI³⁾

Abstract

Structural and hydriding/dehydriding properties of $ZrMn_2$ -based Laves phase compounds $(Zr_{1-x}R_x)Mn_2$ ($R = Nd, Er$) have been studied by the measurements of powder X-ray diffraction and hydrogen pressure-composition isotherm (PCT). The host compounds with single phase C14-type structure were prepared for the $R=Nd$ system with $x=0, 0.1, 1.0$ and for the $R=Er$ system with $x=0, 0.1$, while mixtures of $ZrMn_2$ and RMn_2 were obtained for the except compositions in $(Zr_{1-x}R_x)Mn_2$ compounds. With increasing the Nd composition, dehydriding equilibrium pressure (P_d) of the Nd-system increases, whereas hydrogen content absorbed in the compound decreases. In the Er-system, on the other hand, the P_d is not dependent on the Er composition. The effect of substitution of Zr in $ZrMn_2$ by Nd or Er on the hydriding/dehydriding properties is discussed.

Key words : Laves phase compound, Hydrogen storage alloy, $ZrMn_2$, $NdMn_2$, $ErMn_2$, PCT

1. 序 論

近年、石炭・石油等の大量消費による燃料資源の枯渇と地球環境の破壊が大きな問題となっている。この問題を解決するためのクリーンで再生可能な新しいエネルギーとして水素エネルギーの利用が検討されている。水素は太陽光などの自然エネルギーを利用して水から生成することが可能であり、燃焼や燃料電池での反応後は再び水に戻る。2014年12月には水素を燃料とする燃料電池自動車の販売が日本で開始された¹⁾。

水素エネルギーを安全かつ効率的に利用するためには、水素の貯蔵・輸送のための新たな技術開発が必要とされている。現時点での最も一般的な方法は高压ガスでの貯蔵と輸送であるが、安全性と容量の面におけるさらなる改善の努力が続けられている。また、液

体水素を使うことも検討されている。しかし、水素を液化し、その状態を保つには多くのエネルギーが必要である。さらに、本研究で報告するような金属結晶中の原子間位置に水素を貯蔵する水素吸蔵合金 (Hydrogen Storage Alloys : HSA) を利用する方法がある。HSA のメリットは、大量の水素を安全かつコンパクトに吸蔵・放出することができる点にある。他方、そのデメリットは、単位質量当たりの水素貯蔵量が少ないことである。現在、より軽量で、多量の水素を可逆的に吸放出する性質を有する新たな HSA に関する研究開発が世界中で精力的に進められている²⁾。

本研究では、これまでに開発された代表的な HSA の一つである $ZrMn_2$ に注目した。 $ZrMn_2$ は六方晶 C14 型ラーベス相構造をとり、初期活性化が容易で水素の吸蔵・放出速度が大きいことが特徴である。しかし、

1) 三重大学教育学部

2) (現) 愛知時計電機株式会社

3) (元) 九州共立大学大学院工学研究科

その吸蔵量は 1.7mass% (H/M=1.15) と十分ではなく、また室温での平衡解離圧が低すぎることが実用的水素貯蔵材料としての解決すべき課題である³⁾。一方、ZrMn₂と同じ C14 型六方晶構造をとる NdMn₂ と ErMn₂ の水素化特性についてもいくつかの報告がなされている。Ishikawa らは NdMn₂ について 0.1~5.0MPa の水素圧中で示差熱測定と常圧中での粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行い、温度上昇とともに結晶中への水素吸蔵、水素誘起アモルファス化 (hydrogen-induced amorphization: HIA) そして α -Mn と NdH₃ への分解が生じることを明らかにした⁴⁾。一方、ErMn₂ は室温で容易に水素を吸蔵して C14 相水素化物 ErMn₂H_x (1.0 ≤ x ≤ 4.3) を生成することが示された^{5,6)}。また、R.S.Liu らは 200MPa の水素圧下での重水素化により、立方晶 K₂PtCl₆ 型の錯体型水素化物 ErMn₂D₆ が生成されることを示した⁷⁾。

本研究では、C14 型ラーベス相化合物 ZrMn₂ の水素化特性に対する格子定数と構成元素の影響を明らかにするために、ZrMn₂ 中の Zr サイトを Nd および Er で置換した擬二元金属間化合物 (Zr_{1-x}R_x)Mn₂ (R = Nd, Er) を作製して、その結晶構造と水素吸蔵・放出特性を詳細に調べた。

2. 実験方法

アルゴンアーク溶解法により、(Zr_{1-x}R_x)Mn₂ (R = Nd, Er) 単相試料の作製を試みた。母金属には (株)レアメタリックより購入した Mn (純度 99.99%)、Zr (99.9%)、Nd (99.9%) および Er (99.9%) を用いた。溶解時の Mn の蒸発を考慮して、Mn 量を化学当量比の 5% 増して秤量した。試料を単相化するために、アーク溶解した試料を Ar 雰囲気中で 900~1000°C、3~172 時間のアニール処理を行った。粉末 X 線回折 (XRD) 装置 (リガク RAD-II B, Cu-K α) を用いて、作製した母合金および水素化後の試料の構成物質と結晶構造を同定した。

水素化特性は、圧力-組成等温線 (PCT 曲線) 測定装置 (レスカ PCT-A04) を用いて測定した。乳鉢を用いて試料を 125~180 μ m の大きさに粉砕し、約 1g をステンレス製リアクターセルに充填した。試料の酸化を防ぐために、上記の作業は Ar ガスで置換したグローブボックス内で行った。PCT 曲線を測定する前にロータリーポンプによる約 12 時間の真空引きを行った後、約 1Pa の真空中で 300°C、3 時間の初期活性化処理を行った。測定温度を室温 (RT=27°C)、100、200、300°C とし、水素圧力は 10⁻³ MPa から 3.00 MPa まで変化させた。試料中の残留水素を放出するため、各温度の PCT 曲線を測定する前に約 1Pa の真空中で 300°C、1 時間

の脱水素化処理を行った。この状態を合金の水素吸蔵量原点 (真空原点) とした。

3. 実験結果

3.1 (Zr_{1-x}Nd_x)Mn₂

Fig.1 に x=0 (ZrMn₂)、x=0.1、x=1.0 (NdMn₂) の水素化前・後の XRD パターンを示す。水素化前の ZrMn₂ では、同定できない少量の不純物相からの回折ピークが観測されるが、それ以外は C14 ラーベス相構造の回折ピークとして指数付けすることができた。また、その格子定数は a=0.5036nm、c=0.8284nm となり、文献値⁸⁾ と良く一致した。水素化後の試料では、C14 相の各ピークが一様に低角側にシフトしており、格子間位置への水素侵入に伴って格子定数が増加したことを示している。また、吸蔵後の各ピークの形状がブロード化しており、水素吸蔵により結晶に歪が生じることが分かった。水素化物の格子定数は a=0.5380nm、c=0.8764nm となり、吸蔵前に比べて a で 6.83%、c で 5.79% 増加し、体積膨張率は 20.7% となった。また、脱水素化処理 (真空中、300°C、1 時間) を行った場合、回折ピーク位置は水素化前の位置に戻るがピークの形状はブロードなままであり、試料中に歪が残ることが分かった。

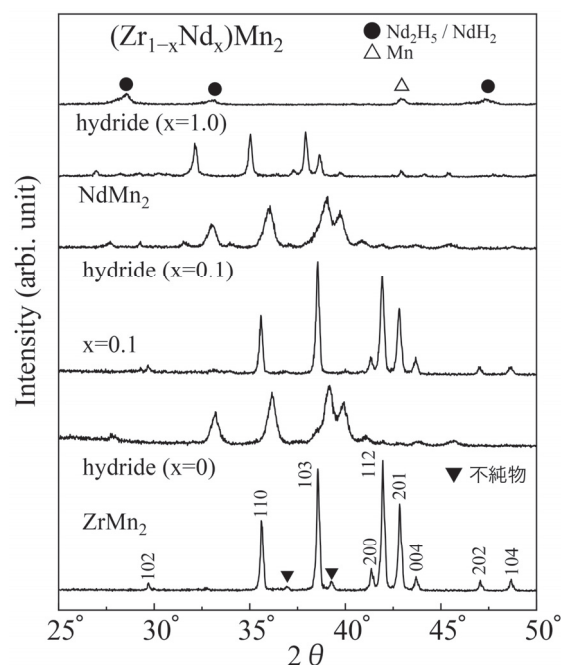


Fig.1 X-ray diffraction (XRD) patterns of (Zr_{1-x}Nd_x)Mn₂ with x=0, 0.1 and 1.0 before and after hydrogenation.

一方、Fig.1 の XRD パターンから計算した NdMn₂ (x=1.0) の格子定数 (a=0.5565nm、c=0.9072nm) は ZrMn₂ に比べて a で 10.5%、c で 9.51%、単位胞体積と

しては 33.7% だけ大きい値を示した。水素化後は Nd_2H_5 または NdH_2 と β -Mn に分解した^{4, 9)}。また、真空中、300°C での脱水素化処理後の試料は、水素化後のものと同じ XRD パターンを示し、C14 型構造には戻らなかった。Aoki 等によるラーベス相 AB_2 化合物の水素誘起アモルファス化 (hydrogen-induced amorphization : HIA) の条件であるゴールドシュミット原子半径比 $R_A/R_B=1.37$ と比べて¹⁰⁾ $NdMn_2$ の値は 1.46 とかなり大きい。この結果は水素化によって $NdMn_2$ が分解するという結果と良く対応している。

次に、 $x=0.1$ の水素化前の XRD パターンは Fig.1 に示すように単相の C14 構造を示した。格子定数は $a=0.5036nm$ 、 $c=0.8271nm$ となり、Zr サイトを Zr より原子半径の大きい Nd で置換したにもかかわらず、 $ZrMn_2$ と比べて c 軸が 0.16% だけ縮んだ。このとき、格子定数比 c/a の値は 1.642 となり、 $ZrMn_2$ の場合 (1.645) よりわずかに減少し、 $NdMn_2$ の値 (1.630) へ近付いていることから、 $x=0.1$ での c 軸長の減少は Nd 置換の効果と考えられる。水素化・脱水素化後のパターンは $ZrMn_2$ の場合と同様に可逆的な変化を示した。一方、 $x=0.2$ 、 0.5 、 0.8 では $ZrMn_2$ と $NdMn_2$ の混合物の XRD パターンが観測され、単相の母合金を得ることができなかった。これらの物質の水素化後の XRD パターンは、 $ZrMn_2$ と $NdMn_2$ のそれぞれが水素化した混相のパターンを示した。また、Nd 量が増加するにつれて水素化後の $ZrMn_2$ 相の格子定数が減少することから、Nd 量の増加とともに $ZrMn_2$ 相の水素吸蔵量が減少することが分かった。

$ZrMn_2$ の PCT 曲線の測定結果を Fig.2 に示す。3.0MPa の水素圧での水素吸蔵量は 27°C および 100°C で

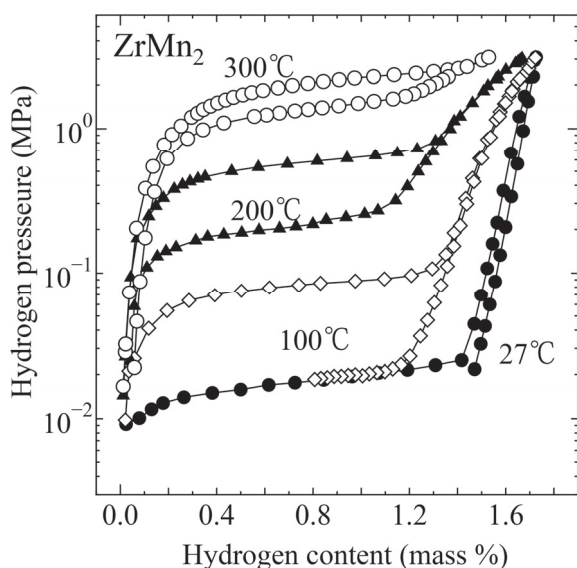


Fig.2 PCT isotherms of $ZrMn_2$ at 27, 100, 200 and 300°C.

1.71mass% ($H/M=1.16$)を示した。室温での吸蔵プラトー圧は文献値⁸⁾ ($4 \times 10^{-3}MPa$) と比べて少し高いが、水素吸蔵量はほぼ同じ値を示した。27°C の解離圧は $1.0 \times 10^{-2} MPa$ 未満のため測定不能であったが、100°C で 0.02MPa であり、200°C で 0.2MPa、300°C で 1.2MPa と温度の上昇とともに解離圧も上昇した。プラトー領域でのヒステリシス幅は温度上昇とともに減少した。

Fig.3 に $NdMn_2$ の 100°C における PCT 曲線の測定結果を示す。図中の“1st”は初期活性化後 1 回目の測定結果であり、“2nd”はその試料についての脱水素化処理後の再測定結果である。1 回目の測定では $5 \times 10^{-3}MPa$ という低い水素圧で吸蔵プラトーが観測され、3.0MPa での水素吸蔵量は 2.01mass% ($H/M=1.72$) となり、 $ZrMn_2$ より大きな値を示した。しかし、図に示すように、2 回目の測定では吸蔵量が激減した。この結果は Fig.1 の XRD の結果と良く対応しており、1 回目の水素化で $NdMn_2$ が Nd_2H_5/NdH_2 と β -Mn に分解したことを示唆している。ところで、1 回目のプロファイルには、0.1~1MPa の間に 2 段のプラトーが観測されるが、2 回目ではこのプラトーは消失した。以上の結果から、この 2 段のプラトーは $NdMn_2$ 中に 2 種類の水素吸蔵サイトが存在することを示唆している。この $NdMn_2$ 水素化物は、2 回目測定前の熱処理 (脱水素化処理) により Nd 水素化物と β -Mn に分解したものと考えられる。

Fig.4 に $x=0.1$ の PCT 曲線を示す。各温度の吸蔵・放出プラトー圧は $ZrMn_2$ の場合とほぼ同じであるが、 $ZrMn_2$ に比べプラトー領域の傾斜が大きくなり、水素吸蔵量も減少している。Fig.5 に $x=0.2$ の PCT 曲線を示す。各温度における解離圧は $ZrMn_2$ の場合より上昇し、

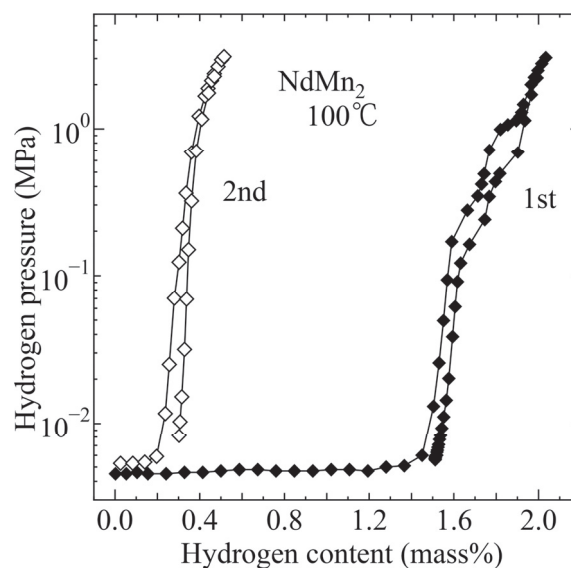


Fig.3 PCT isotherms of $NdMn_2$ at 100°C for the 1st and 2nd measurement, where the 2nd was examined after heating the sample measured in the 1st at 300°C for 1 hour in vacuum for dehydrogenation.

200°C と 300°C で 2 段の解離プラトーが観測された。これは、活性化エネルギーが接近した 2 種類の水素吸蔵サイトが存在することを示している。一方、 $x=0.5$ および $x=0.8$ では各温度の水素吸蔵量はさらに大きく減少し、解離圧は上昇した。ところで、 $ZrMn_2$ は吸蔵・放出過程で大きなヒステリシスを示すが、Fig.4 に示すように、 $x=0.1$ の組成でヒステリシス幅のわずかな減少が観測された。

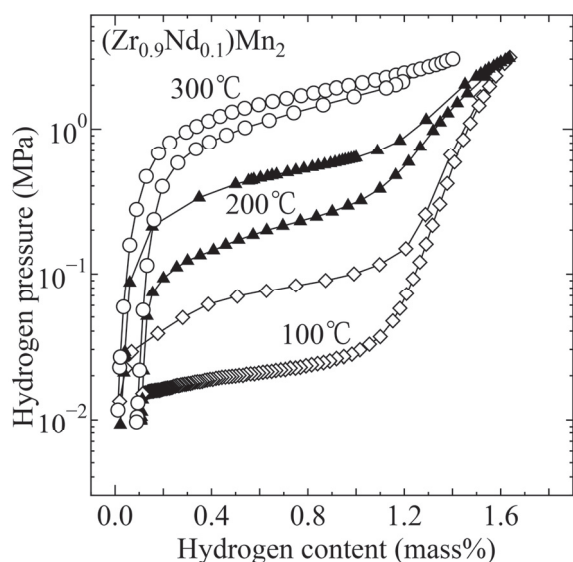


Fig.4 PCT isotherms of $(Zr_{0.9}Nd_{0.1})Mn_2$ at 100, 200 and 300°C.

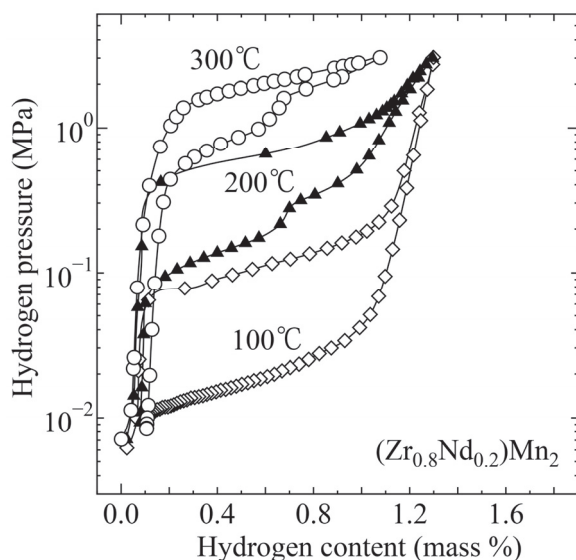


Fig.5 PCT isotherms of $(Zr_{0.8}Nd_{0.2})Mn_2$ at 100, 200 and 300°C.

Fig.6 に放出曲線から得られた各組成のファン・ホッフプロットを示す。 $x=0.2$ では 2 段のプラトーが存在するため、プラトー圧をそれぞれ高压側 (“High”)、低压側 (“Low”) に分けてプロットした。挿入図に示すように、図の直線の傾きから求めた各組成の水素化物標準生成エンタルピー変化の絶対値 $|\Delta H|$ は Nd 置換量 x の増加とともに減少し、Nd 組成の増加とともに水素放出が容易になることが分かる。なお、挿入図には水素の吸蔵サイトが 2 種類存在することに対応する 2 種類の ΔH の組成依存性が示されている。

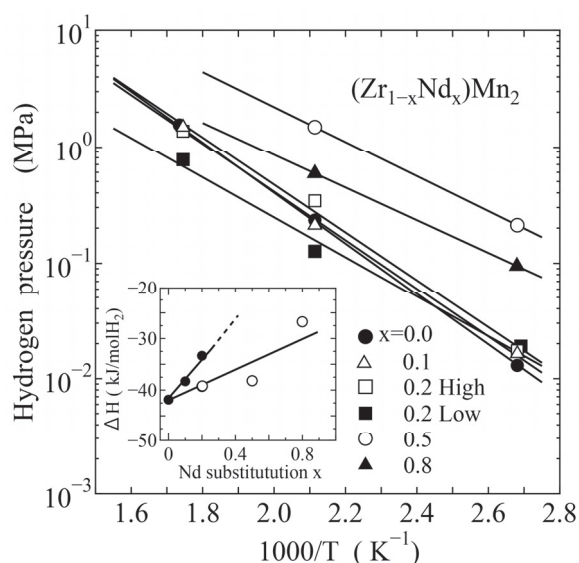


Fig.6 Vant-Hoff plots for the $(Zr_{1-x}Nd_x)Mn_2$ hydrides. The inset shows the hydride formation enthalpy of the hydrides estimated from the Vant-Hoff plots.

3.2 $(Zr_{1-x}Er_x)Mn_2$

Fig.7 に $R=Er$ 系の水素化前・後の XRD パターンを示す。 $ErMn_2$ 母合金では、C14 相に加えて Er および Er_2O_3 が析出しているが、この試料を用いて水素化実験を行った。 $ErMn_2$ の格子定数は $a=0.5305nm$ 、 $c=0.8653nm$ であり、 $ZrMn_2$ と比較すると a で 5.34%、 c で 4.45%、単位胞体積は約 15.9%だけ大きい。これらの値は前述した $NdMn_2$ の場合の約 1/2 である。ゴールドシュミット半径比は 1.41 と $NdMn_2$ の値より小さく、Aoki 等による HIA の臨界値 (1.37) に近い値を示した。 $ErMn_2$ 水素化物では前述した $ZrMn_2$ の場合と同様に、ピーク位置の低角へのシフトとピークのブロード化が見られた。その格子定数は $a=0.5683nm$ 、 $c=0.9382nm$ であり、水素化に伴って a が 7.13%、 c が 8.42%、体積が 24.4% 増加した。 $ErMn_2$ の水素化による膨張率は $ZrMn_2$ の場合より若干小さいことが分かった。本系の $x=0.1$ では単相が得られ、格子定数は $ZrMn_2$ の値とほぼ一致した。また、水素化・脱水素化に伴い $ZrMn_2$ と同

様な可逆的な構造変化を示した。

一方、Fig.7 に示すように、 $x=0.5$ の母合金は $ZrMn_2$ と $ErMn_2$ の混相となった。ここで、混相中の $ErMn_2$ の格子定数は、上述の $ErMn_2$ 母合金の格子定数より a で 1.7%、 c で 1.2% だけ小さい。これは、 $ErMn_2$ 中の Er サイトの一部が Er より原子半径の小さい Zr または Mn で置換されている可能性を示唆している。水素化・脱水素化後の XRD パターンは、 $ZrMn_2$ と $ErMn_2$ のそれぞれが水素化・脱水素化した状態の混相となった。

Fig.8, Fig.9, Fig.10 に、それぞれ $ErMn_2$ 、 $x=0.1$ および $x=0.5$

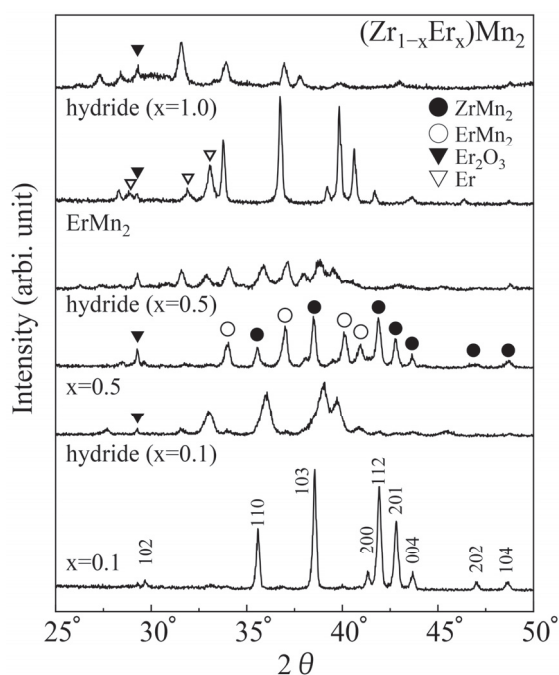


Fig.7 XRD patterns of $(Zr_{1-x}Er_x)Mn_2$ with $x=0.1, 0.5$ and 1.0 before and after hydrogenation.

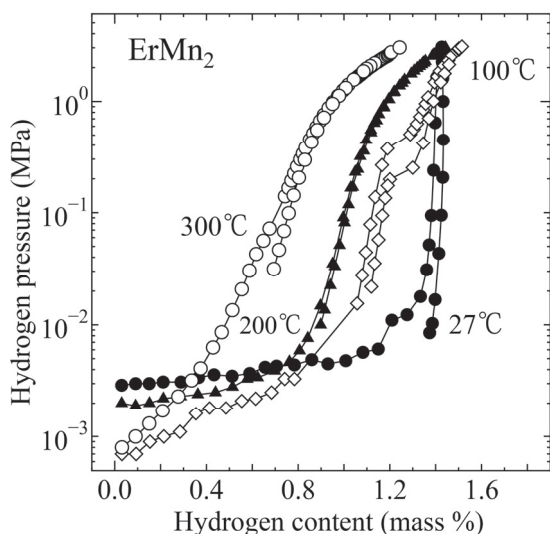


Fig.8 PCT isotherms of $ErMn_2$ at 27, 100, 200 and 300°C.

の PCT 曲線の測定結果を示す。3.0MPa における $ErMn_2$ の水素吸蔵量は、室温 ($27^\circ C$) で 1.42mass% ($H/M=1.32$) となり、 $ZrMn_2$ より質量当たり 17% 減少し、 H/M の値は 14% 増加した。 $ErMn_2$ は 10^{-2} MPa 以下の水素圧で多量の水素を固溶し、 $27^\circ C$ および $100^\circ C$ において、それぞれ 1.2×10^{-2} および $0.2 \sim 0.3$ MPa 付近にプラトー領域が観測された。一方、 $x=0.1$ では、室温以上の温度で吸蔵プラトーが観測された。吸蔵量は $ZrMn_2$ とほぼ同じであるが、プラトー領域の傾斜がより大きくなり、 $200^\circ C$ および $300^\circ C$ において多段 (3 段) の放出プラトーが観測された。これは、Nd 系の $x=0.2$ と同様なふるまいであり、 Er 置換に伴ってエネルギー的に近接した 3 種類の水素吸蔵サイトが生成されたためと考えられる。さらに、 $x=0.5$ では $ZrMn_2$ と $ErMn_2$ の混合物相として説明できる PCT 曲線が得られた。

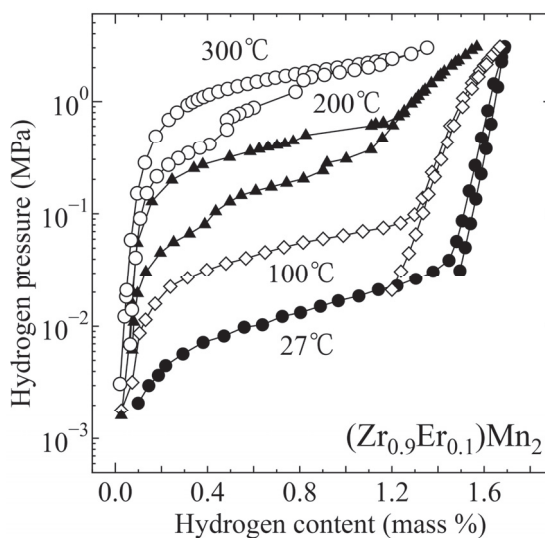


Fig.9 PCT isotherms of $(Zr_{0.9}Er_{0.1})Mn_2$ at 27, 100, 200 and 300°C.

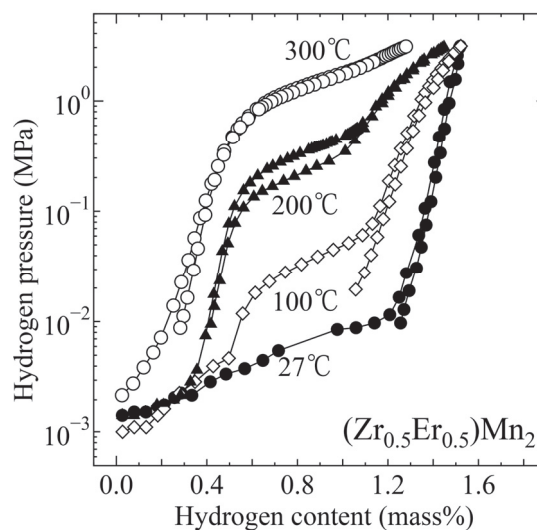


Fig.10 PCT isotherms of $(Zr_{0.5}Er_{0.5})Mn_2$ at 27, 100, 200 and 300°C.

4. まとめ

ZrMn₂のZrサイトをNdおよびErで置換した擬二元合金(Zr_{1-x}Nd_x)Mn₂ (“Nd系”)および(Zr_{1-x}Er_x)Mn₂ (“Er系”)を溶解法で作製して、その構造特性と水素化特性について調べた。母合金試料として、Nd系およびEr系ともに、 $x=0, 0.1, 1.0$ ではほぼ単相試料が、他の組成ではZrMn₂とRMn₂ (R=Nd, Er)の混相試料が得られた。

Nd系では、Ndの置換量が増加すると $|\Delta H|$ が減少して解離圧が上昇するとともに、水素吸蔵量は減少してプラトー部分の傾斜も大きくなった。また、NdMn₂では水素吸蔵により結晶が分解し、Nd₂H₅(またはNdH₂)とMnが生成することが分かった。

一方Er系においては、Erの置換量が増加すると水素吸蔵量は減少し、プラトー部分が傾斜するが、解離圧はほとんど変化しなかった。ErMn₂では 10^{-2} MPa以下の低圧で多量の水素を固溶し、100°Cで0.2MPa付近にβ相からα相への解離プラトーが存在することが明らかになった。また、 $x=0.1$ では200°Cおよび300°Cで3段の解離プラトーが観測された。

以上のように、C14ラーベス相(Zr_{1-x}R_x)Mn₂系の水素化特性は、R元素の種類により変化することが明らかになった。また、今回はZrMn₂のZrサイトを希土類元素で置換した幅広い組成での単相ラーベス相を作製することはできなかった。これは、ZrとRの親和性が悪く、ZrMn₂とRMn₂の格子定数が大きく異なることに起因するものと考えられる。このような困難を解決するために、メカニカル・アロイング法を用いて準安定な(Zr_{1-x}R_x)Mn₂の単相物質を幅広い組成領域で作製し、その水素化特性を明らかにすることが今後の課題である。

参考文献

- 1) <http://toyota.jp/mirai/>
- 2) 水素利用技術集成 Vol.4, 2014年4月, ISBN 978-4-86469-082-9, 秋葉悦男 他, NTS
- 3) 石堂善彦, 西宮伸幸, 鈴木 耀: 電気化学, 45 (1977) 52-54.
- 4) K. Ishikawa, N. Ogasawara, K. Aoki: J. Alloys Compd. 404-406 (2005) 599-603.
- 5) H. Figiel, J. Przewoznik, V. Paul-Boncour, A. Lindbaum, E. Gratz, M. Latroche, M. Escorne, A. Percheron-Guégan, P. Mietniowski: J. Alloys Compd. 274 (1998) 29-37.
- 6) H. Figiel, A. Budziak, P. Zachariasz, J. Zukrowski, G. Fisher, E. Dormann: J. Alloys Compd. 368 (2004) 260-268.
- 7) R. S. Liu, S. M. Filipek, V. Paul-Boncour, S. F. Hu, G. Andre, F. Bouree, H. D. Yang, R. Wierzbicki: J. Phys. Soc. Jpn. 76 (2007)

Suppl. A. 5-6.

- 8) Li Guanping, N. Nishimiya, H. Satoh, N. Kamegashira: J. Alloys Compd. 393 (2005) 231-238.
- 9) P. Knappe, H. Muller, H. W. Mayer: J. Less-Common Met. 95 (1983) 323-333.
- 10) K. Aoki, T. Masumoto: J. Alloys Compd. 194 (1993) 251-261.