

マグネシウム系水素貯蔵合金の水素吸蔵・放出過程における結晶構造の観測

Crystal structural investigations of Mg based hydrogen storage alloys during the hydrogen absorption and desorption reactions

佐藤豊人¹, 本田孝志²

¹ 芝浦工業大学 工学部機械機能工学科

〒135-8548 東京都江東区豊洲 3-7-5

² 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所,

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

Toyoto SATO^{1,*} and Takashi HONDA²

¹Department of Engineering Science and Mechanics, College of Engineering

Shibaura Institute of Technology

3-7-5 Toyosu, Koto-ku, Tokyo 135-8548, Japan

²Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization(KEK)

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

1 はじめに

水素社会は、温室効果ガス低減の一翼を担うことから水素社会構築に向けた取り組みが国内外で実施されている。特に安全で効率的かつ高容量の水素貯蔵技術は、再生可能エネルギーから製造された水素の貯蔵用や効率的な輸送手段への展開が期待されている。現在、気体水素を高圧下 (< 700 気圧) で圧縮して貯蔵する手法が普及しているが、安全性や効率の観点からも低圧で高密度の水素貯蔵技術が切望されている。中でも、水素を原子状態で物質内に含有する水素貯蔵材料は、気体水素、又は液体水素のような分子状態の貯蔵では到達不可能な体積水素密度 (単位体積当たり占める水素重量) が実現できる。このようなことから水素貯蔵を目指す水素化合物がこれまでに多く報告されている[1-3]。

水素貯蔵材料の中でもマグネシウム (Mg) は、水素と反応して高い重量・体積水素密度 (7.7 mass%、109 kgH₂/m³) を有する MgH₂ を形成するため水素貯蔵への応用が期待されるが、高い水素吸蔵・放出温度が課題である[4]。この改善方法として水素を吸蔵し難い遷移金属 (第 6-12 族元素) との合金化が挙げられ、これまでに多くの Mg 系合金が提案されている。しかし、多くの材料は、実用化で要求される条件 (100°C 以下、1 MPa 以下) での水素吸蔵・放出を示す結果には至っていない。

一方、イットリウム (Y)、Mg、ニッケル (Ni) で構成される YMgNi₄ は[5]、室温近傍で可逆的な水素吸蔵放出反応を示すことが明らかになっている。そこで、我々は、YMgNi₄ を基点に水素貯蔵合金の探索、及びその水素吸蔵・放出反応機構を原子配列の観点で解明することを目的に研究を遂行している。これまでの研究成果から Y が Mg よりも過剰に存在

することで水素吸蔵・放出反応に伴う圧力が低下し、水素吸蔵量が増加することを明らかにしている [6]。

本研究では、YMgNi₄ をベースとする試料に関して、その水素吸蔵・放出反応前後での結晶構造を放射光 X 線回折と中性子回折で観測し、水素吸蔵・放出反応機構を結晶構造観点から明らかにする。

2 実験方法

YMgNi₄ をベースとする試料は、YNi₂ と MgNi₂ を 2-x : x (モル比, 0 < x < 2.0) で混合し、Ar 雰囲気中の熱処理により合成された。合成された試料は、Ar 雰囲気中で外径 0.3 mm のガラスキャピラリーに封入され、BL-8A にて X 線回折実験が実施された。波長 (0.775777(3) Å) は、CeO₂ を用いて決定された。

結晶構造解析には、指数付プログラム TREOR97, PIRUM [7, 8] とリートベルト解析プログラム GSAS [9] が用いられた。

3 結果および考察

室温で得られた X 線回折パターンを図 1 に示す。主なブラッグピークは面心立方格子で指数付けされ、最終的に Rietveld 解析によって得られた格子定数を表 1 に示す。

Rietveld 解析で得られた結果から、MgNi₂ の量の増加に伴い、格子定数の収縮が観測された。これは、結晶構造内の Y と Mg の存在比に依存し、Rietveld 解析結果から x > 1 の場合 (Mg 過剰) の場合、過剰な Mg は Y 位置を共有し、x < 1 の場合 (Y 過剰) の場合、過剰な Y は Mg 位置を共有することが明らかになった。

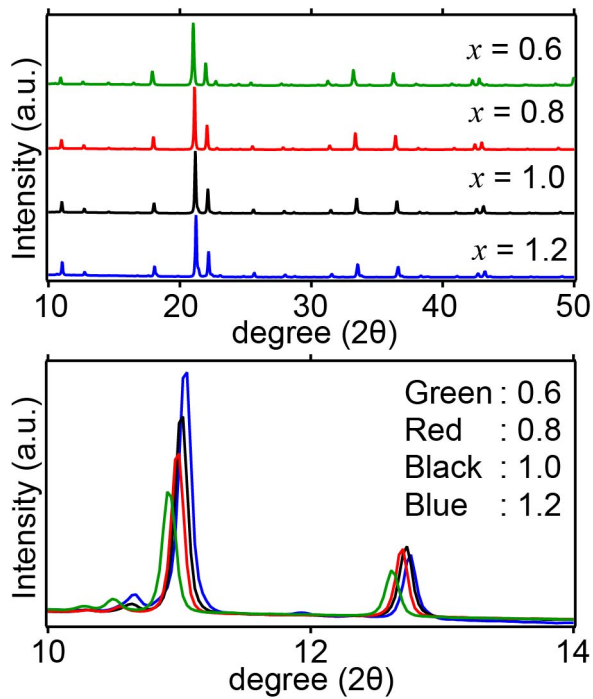


図 1. $(2-x)\text{YNi}_2 + x\text{MgNi}_2$ から得られた試料の放射光 X 線回折パターン (上: $2\theta = 10\text{--}50^\circ$; 下: $2\theta = 10\text{--}14^\circ$) 緑: $x = 0.6$; 赤: $x = 0.8$; 黒: $x = 1.0$; 青: $x = 1.2$ を示す。

表 1. 各試料の格子定数 a

$(2-x)\text{YNi}_2 + x\text{MgNi}_2$	格子定数 a (Å)
$x = 0.6$	7.05432(11)
$x = 0.8$	7.02823(8)
$x = 1.0$	7.00688(9)
$x = 1.2$	6.99087(12)

それぞれの試料の水素吸蔵・放出反応に伴う圧力と水素吸蔵量の変化を図 2 に示す。図中の平坦な圧力領域は、平衡水素圧 (プラトー圧) と呼称され、合金と水素が吸蔵された相 (水素化物相) の二相共存領域を示す。MgNi₂ の量の低下に伴い、平衡水素圧が低下し、 $x = 0.8$ の時に最大の水素吸蔵量 1.2 mass% に達した。

この結果から最大の水素吸蔵量に達した試料に着目し、重水素雰囲気下での中性子回折結果から図 3 の結晶構造が得られた。

結晶構造解析の結果から水素は、2つの Y、1つの Mg、2つの Ni で構成される双三角錐内、又は 1つの Y と 3つの Ni で構成される四面体内に存在することが明らかになった。放射光 X 線回折の結果から $x > 1$ の場合 (Mg 過剰) の場合、過剰な Mg は Y 位置を共有し、 $x < 1$ の場合 (Y 過剰) の場合、過剰な Y は Mg 位置を共有する。そのため、図 2 に示す MgNi₂ の量の低下に伴う平衡水素圧が上昇は、過剰な Y による水素占有サイトが膨張と Y と水素の親和性に起因することが示唆された (Y は、Mg よりも水素との親

和性が高い)。平衡水素圧が低いほど水素は吸蔵されやすいが、水素が放出されにくくなる。そのため、 $x = 0.6$ では、平衡水素圧が低すぎるため、吸蔵された全ての水素が放出されず、水素吸蔵量が低下したことが示唆された。

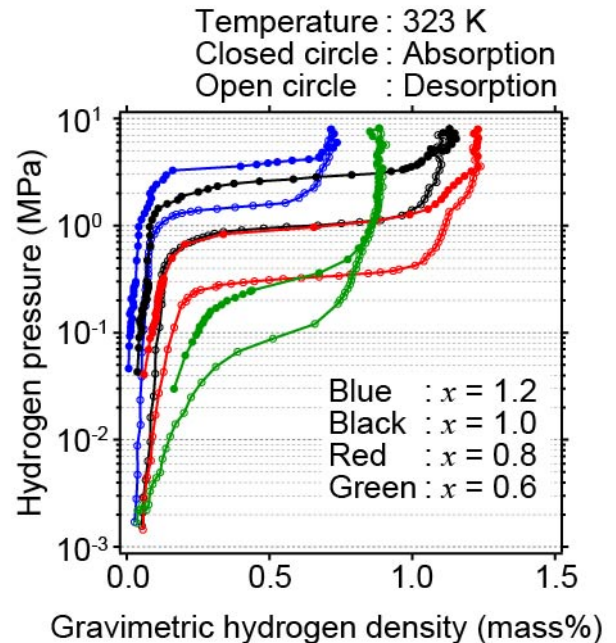


図 2. $(2-x)\text{YNi}_2 + x\text{MgNi}_2$ の 323 K における水素吸蔵・放出反応における圧力と水素吸蔵量

緑: $x = 0.6$; 赤: $x = 0.8$; 黒: $x = 1.0$; 青: $x = 1.2$ を示す。また、黒塗り: 吸蔵; 白抜き: 放出を示す。

Copyright: the American Chemical Society

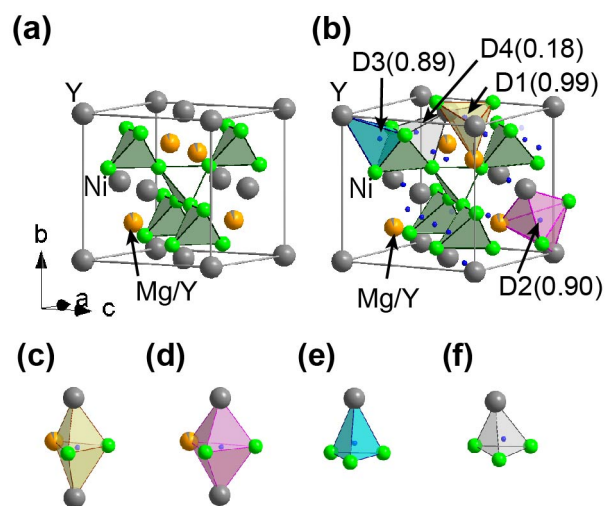


図 3. 中性子回折で得られた (a) $\text{Y}_{1.06}\text{Mg}_{0.94}\text{Ni}_{4.00}$ と (b) $\text{Y}_{1.06}\text{Mg}_{0.94}\text{Ni}_{4.00}\text{D}_{3.86}$ の結晶構造と (c-f) $\text{Y}_{1.06}\text{Mg}_{0.94}\text{Ni}_{4.00}\text{D}_{3.86}$ 中における重水素位置とその周りの金属原子

灰: Y; 橙: Mg; 緑: Ni; 青: D を示す。Copyright: the American Chemical Society

4 まとめ

YNi₂とMgNi₂から合成されたYMgNi₄をベースとする試料は、Mgの低下に伴い、水素吸蔵・放出反応に伴う平衡水素圧が低下し、水素吸蔵量が増加した。放射光X線回折と中性子回折の相補利用により、平衡水素圧の低下と水素吸蔵量の増加は、過剰なYによる水素占有サイトが膨張とYと水素の親和性に起因することが示唆された。

謝辞

本研究の一部は、JST SICORP (JPMJSC1802)、及び科研費・新学術領域研究「ハイドロジェノミクス」(JP18H05513)の支援のもとで実施された。

参考文献

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel, *Nature* **414**, 353–358, (2001).
- [2] A. Züttel, *Mater. Today* **6**, 24 (2003).
- [3] S. Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, *Chem. Rev.* **107**, 4111 (2007).
- [4] J. –C. Crivello, B. Dam, R. V. Denys, M. Dornheim, D. M. Grant, J. Huot, T. R. Jensen, P. de Jongh, M. Latroche, C. Milanese, D. Milčius, G. S. Walker, C. J. Webb, C. Zlotea, V. A. Yartys, *Appl. Phys. A* **122**, 97 (2016).
- [5] K. Aono, S. Orimo, H. Fujii, *J. Alloys Compd.* **309**, L1 (2000).
- [6] T. Sato, T. Mochizuki, K. Ikeda, T. Honda, T. Otomo, H. Sagayama, H. Yang, W. Luo, L. Lombardo, A. Züttel, S. Takagi, T. Kono and S. Orimo: *ACS Omega* **5**, 31192 (2020).
- [7] P. –E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *J. Appl. Crystallogr.* **18**, 367 (1985).
- [8] P. –E. Werner, *Ark. Kemi.* **31**, 513 (1969).
- [9] B. H. Toby, *J. Appl. Crystallogr.* **34**, 210 (2001).

* toyoto@shibaura-it.ac.jp