

# マグネシウムと 14 族元素からなる合金の水素吸蔵 - 放出特性

坂口裕樹・中西直人・小林真輔・大橋 昭・江坂享男\*

鳥取大学工学部

〒680-8552 鳥取市湖山町南 4-101

## Hydrogenation Characteristics of New Magnesium-based Intermetallic Compounds Including Group 14 Elements

Hiroki Sakaguchi, Naoto Nakanishi, Shin-suke Kobayashi, Akira Ohhashi, and Takao Esaka\*

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Tottori University, Minami 4-101, Koyama-cho, Tottori 680-8552

New magnesium-based intermetallic compounds including group 14 elements, such as  $Mg_2Ge$  and  $Mg_2Sn$ , which combine with hydrogen covalently were synthesized by mechanical alloying, and the hydrogenation characteristics of the compounds were investigated. From the Sievert's measurement method, it was found that the mechanically alloyed  $Mg_2Ge$  absorbs and desorbs hydrogen reversibly at moderate temperature, though the hydrogen content was not so large. The amounts of absorbed and desorbed hydrogen were enhanced by addition of nickel to  $Mg_2Ge$ . The best performance was obtained at the composition of  $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$ . The analogous tendency was observed on the mechanically alloyed  $Mg_2Sn$ , but this compound was inferior to  $Mg_2Ge$  in the performance of hydrogenation properties. The pressure-composition isotherms for  $Mg_2Ge-H$  and/or  $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}-H$  systems were obtained electrochemically at 303 K. The amounts of hydrogen released from the compounds were found to be 0.50 and 0.86 wt% for  $Mg_2Ge$  and  $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$ , respectively. The amount of desorbed hydrogen was larger for  $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$  than for  $Mg_2Ge$ . This result was coincident with that from the Sievert's measurement. The existence of hydrogen in the alloys obtained was also confirmed by neutron radiography.

**Key words:** Hydrogen storage alloy,  $Mg_2Ge$ ,  $Mg_2Sn$ , Sievert's method, Electrochemical analysis, Neutron radiography

### 1. 緒言

水素自動車や燃料電池車の燃料タンク用に、373 K以下の温度で3 wt% (あるいは5 wt%) 以上の水素を可逆的に吸蔵-放出できるような水素吸蔵合金

の開発をめざした研究が精力的に行われている。このような高い目標を達成するためには、合金を構成する元素としてマグネシウムが極めて有望であることに疑いはない。その水素化物 ( $MgH_2$ ) の吸蔵水素濃度は7.6 wt%にもなり、実用性が見込まれる金

属水素化物の中で最も高い水素密度を有しているからである[1]。また、この金属は軽く、資源的に豊富で安価なことからも魅力的な材料といえる。しかしながら、マグネシウムと水素との反応速度はきわめて遅く、水素の吸蔵-放出には 573 K 以上の高温が必要である。これを改善するためにマグネシウムにニッケルを添加した  $Mg_2Ni$  が開発されている[2]。合金中のニッケルは水素化物生成時に触媒的な働きをして水素化を容易にする。この合金は 3.6 wt% の最大吸蔵水素濃度を有し、その値は他の代表的な水素吸蔵合金の値、例えば  $LaNi_5$  は 1.4 wt%,  $TiFe$  は 1.8 wt%、と比較して著しく大きい[3,4]。しかしこの合金でさえ、熔融法で得られた結晶性の高い試料では依然として水素放出温度が高いため、より低温で水素を放出できるような合金の開発が望まれている。

$Mg-Ni$  系合金の高い吸蔵水素量を維持しつつ放出温度を下げる試みとして、メカニカルアロイング(MA)やメカニカルグラインディング(MG)により合金の形態をアモルファス化あるいはナノ構造化させること[5-8]、水素雰囲気下での反応性メカニカルアロイング[9]あるいは母体合金中の元素の一部を他の元素で置換することなどが検討されている[10-12]。最近の例では、 $MgNi_2$  合金の  $Mg$  の一部を  $Ca$  で置換した( $Mg_{0.68}Ca_{0.32}$ ) $Ni_2$  が、313 K の低温で 1.4 wt% の水素を可逆的に吸蔵-放出するとの興味深い報告がなされている[13,14]。しかしながら、水素貯蔵タンクとして実際に使用することを考えると満足できるものではないため、さらに放出水素量を高めることが必要とされている。

水素吸蔵合金は一般にイオン結合性を有する水素化物を形成するような金属と、水素とあまり親和性を持たない金属(金属類似性)とが合金化されたものであるが、上述のような極めて高い目標値に到達するためには、これまでの合金設計の考え方では通用しないものと思われる。本研究では新しい  $Mg$  系合金として、後者のタイプの金属に代えて、共有結合性の水素化物を形成するゲルマニウムやスズなどの 14 族元素を用いた合金である  $Mg_2Ge$  あるいは  $Mg_2Sn$  を合成し、その水素吸蔵-放出能を調査した。また、それらの合金に  $Ni$  を添加した試料も作製し、 $Ni$  を添加することによる吸蔵-放出水素量への影

響を調べた。マグネシウム系の合金は水素との反応速度が小さいことが予想されるため、水素ガスを用いた容量法(ジーベルツ法)では吸蔵-放出量の測定を十分に平衡に達した状態で行うことが困難であると推測される。そこで、これらの合金が確かに水素を吸蔵-放出しているという証拠を、ジーベルツ法以外に、電気化学的手法および中性子ラジオグラフィ(NRG)法も用いて様々な角度から探ることにした。

## 2. 実験方法

### 2.1 合金の合成

合金は以下の手順にしたがいメカニカルアロイング(MA)法により合成した[15,16]。 $Mg$ 、 $Ge$  および  $Ni$  の各金属粉末を化学量論比が  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.2, 0.25, 0.375, 1$ )となるように秤量、混合した。これを粉砕ボール 5 個( $\phi 15$ , 約 15 g)と共に  $Ar$  雰囲気中でステンレス製ボールミル容器に仕込んだ。その際、試料とボールの重量比は 1 : 1.5 とした。容器を遊星型ボールミル装置(伊藤製作所, LP-4/2)にセットし、室温、回転数自公転 300 rpm の条件で作動させた。所定時間ミリングを行った後、 $Ar$  雰囲気下で容器を開封し試料を採取した。 $Mg_2Sn$  系の試料もほぼ同様に合成した。

### 2.2 得られた合金のキャラクタリゼーション

得られた化合物相の同定は X 線回折(島津製作所, XRD-6000)により行った。組成は ICP 発光分析装置(島津製作所, ICPS-5000)ならびにエネルギー分散型 X 線分析装置(日本電子, JSM-2200)を用いて定量した。試料は粉体であるため、走査型電子顕微鏡(日本電子, JSM-5200)およびレーザ回折式粒度分布測定装置(島津製作所, SALD-2100)により粒子サイズならびにその分布を求めた。

### 2.3 水素吸蔵-放出特性の評価方法

ジーベルツ法による水素吸蔵-放出量の測定は日本工業規格に準拠して行い[17]、さらに、電気化学的手法を用いた水素吸蔵-放出量の測定も行った[18]。この後者の測定は、参照極を酸化水銀電極とし対極に水酸化ニッケルを用いた三極式セルで行っ

た。作用極は、合金試料、導電剤（アセチレンブラック）および結着剤（ポリフッ化ビニリデン/N-メチル-2-ピロジノン）を重量比 75:20:5 の割合で混練し、発泡ニッケル板に塗布、その後、真空乾燥、プレス（ $2 \text{ tcm}^{-2}$ ）することにより得た。電解液には 6 M の水酸化カリウム水溶液を使用した。以上のセル構成において、303 K、電流密度  $50 \text{ mA g}^{-1}$  で定電流充放電を行った。充電時間は 5 時間とし、10 分間の休止時間を設けた後、酸化水銀参照極に対して  $-0.65 \text{ V}$  に達するまで放電させた。

NRG 測定は京都大学原子炉実験所の冷中性子を用いて行なった。この測定は、合金中に中性子減衰係数が大きい水素が存在する場合、これを可視化できることを利用したものである[19,20]。ここではまず、水素を吸蔵させた試料をアルミ製（中性子を透過しやすい性質を持つ）の密封容器に Ar 雰囲気下で充填した。吸蔵水素量はジーベルツ法で事前に求めておいた。これに中性子を照射し、透過中性子により試料背後に設置されたイメージングプレート上に像を結ばせ、NRG 像を得た。得られた像の白黒の濃淡（これを数値化したものを黒化度と呼ぶ）から水素の存在とその濃度を定性的に評価した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 MA で合成した $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$ および $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$ のキャラクタリゼーション

図 1 に MA により合成した  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  系および  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  系試料の X 線回折パターンを示す。 $\text{Mg}_2\text{Ge}$  の単一相（ $\text{CaF}_2$  型立方晶）は、マグネシウムとゲルマニウムを出発物質として 20 時間の MA 処理により得られた。一方、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$ （六方晶）は、その単一相を得るのに 40 時間以上の MA 処理が必要であった。得られた  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  の回折ピークはブロードなものであり、微結晶化あるいはアモルファス化していることが示唆された。また、マグネシウムとゲルマニウムにさらにニッケルを添加してミリングした試料は、いずれの組成においても基本的には  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  と  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  の二相混合状態にあると考えられる。ただし、 $2\theta = 43^\circ$  に、原料やそれらの組み合わせから予測される化合物の JCPDS データに帰属されない未確定ピークの存在が確認された。これらのピークは、粉

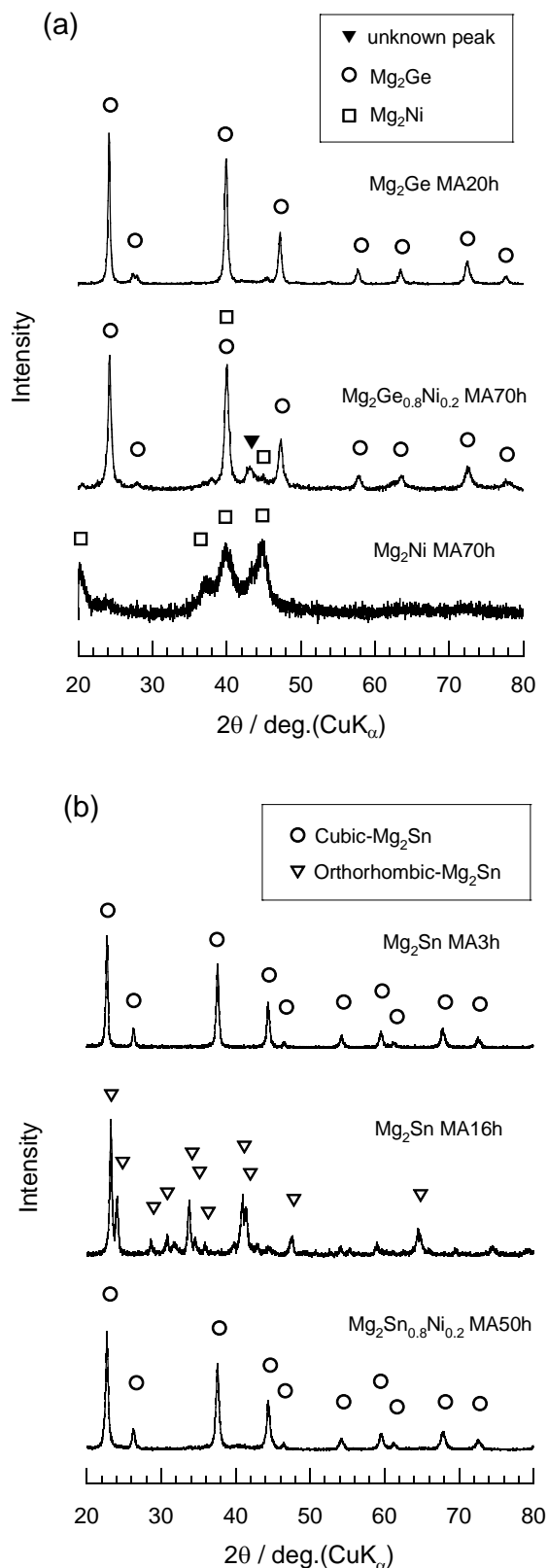


図 1 MA で得られた (a)  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$  および (b)  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ni}_x$  の X 線回折図

砕容器等からの汚染物質によるものではないことも確認した。これらのことから、ニッケル添加試料は、上記の二相が単に混合している状態ではなく、新しく生成した化合物相をも含んでいることが予想される。なお、これらの未確定ピークは添加したニッケル量の増加にともない大きくなっていることから、ニッケルに由来するものであると推察される。

他方、マグネシウムとスズとの MA では、処理時間が短い時点 (3 時間) では立方晶の  $Mg_2Sn$  相が出現するが、その後処理時間を延長する (16 時間) と斜方晶相に相転移することが示された。また、 $Mg_2Ge$  系のものと同様にニッケルを添加した試料  $Mg_2Sn_{0.8}Ni_{0.2}$  は、不思議なことに、50 時間の処理後においても斜方晶への転移は認められず、立方晶の単一相に近いパターンを示した。 $Mg_2Ni$  相の存在が  $Mg_2Ge$  系の場合ほど明瞭ではないため、この試料が二相混合状態にあるのか、ニッケルがスズと置換固溶した状態にあるのかは不明である。

MA で得られた試料の組成は、 $Mg_2Ge$  系については  $Mg:Ge=2:1.0$  であり、一方、 $Mg_2Sn$  系では立方晶および斜方晶に関してそれぞれ  $Mg:Sn=2:0.94$  および  $2:1.0$  であった。このように、いずれの系においても均一な組成の試料が得られることがわかった。

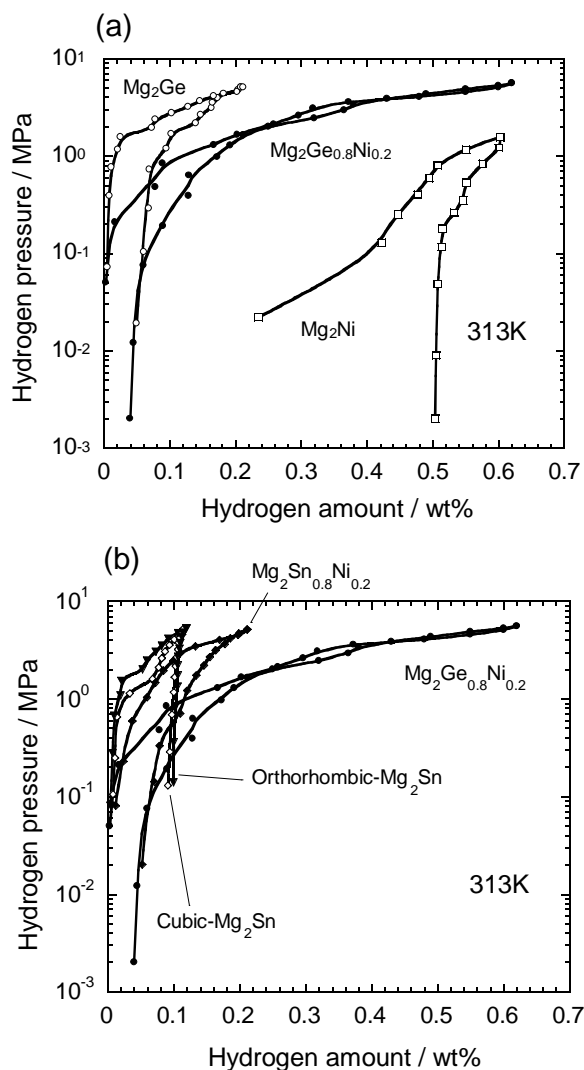
得られた試料粉体の粒度分布を調べたところ、 $Mg_2Ge$  は  $0.7 \mu m$  の粒子を最大頻度とする  $0.3 \sim 5 \mu m$  の広い分布を有していた。なお、サイズの大きい粒子は凝集体であると考えられる。一方、 $Mg_2Ni$  は最大頻度の粒子のサイズ ( $0.8 \mu m$ ) は  $Mg_2Ge$  とそれほど変わらないものの、粒子径の大きい方 ( $0.5 \sim 10 \mu m$ ) に最大頻度が偏っていることがわかった。また、 $Mg_2Ge$  に Ni を添加した  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  の粒度分布図は、 $Mg_2Ge$  と  $Mg_2Ni$  のそれらを平均したようなプロファイルを示した。他方、 $Mg_2Sn$  系の試料については、立方晶、斜方晶の両方が  $0.4 \mu m$  を最大頻度とする狭い粒度分布を示した。ニッケルを添加すると、 $0.1 \mu m$  程度まで粒子サイズが減少することがわかった。

### 3. 2 $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$ および $Mg_2Sn_{1-x}Ni_x$ の水素吸蔵 - 放出特性

#### 3. 2. 1 ジーベルツ法による評価

図 2 (a)に  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0, 0.2, 1$ ) の 313 K にお

ける水素圧力 - 組成等温線を示す。水素量は少ないものの、 $Mg_2Ge$  に水素吸蔵 - 放出能があることが示唆された。等温線に明瞭な圧力プラトーが観測されないことから、この合金は水素化物を生成せず、吸蔵された水素の大部分は固溶していることが推察される。ただし、別の見方として、水素化物が微視的に分散されていることも考えられる。合金は MA によって合成されているため、結晶性に乏しいものであるからである。 $Mg_2Ge$  単独では吸蔵水素量が少ない理由は、合金表面における水素分子解離能が乏しいためと考えられる。そこで、この合金に水素分子を解離する触媒能を持つ Ni を添加してみた。その結果、可逆的に吸蔵 - 放出できる水素量が大きく増



加することがわかった。これは、期待通りに Ni の

図 2 (a)  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  および (b)  $Mg_2Sn_{1-x}Ni_x$  の水素圧力-組成等温線

触媒効果が現れ、水素化反応が促進されたことを示していると考えられる。ここで、吸蔵水素量の増大もさることながら、放出水素量が増大したことは興味深い。これについては、X線回折で確認された未知相が関係しているのかもしれない。ニッケル添加量を変化させた試料  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0, 0.125, 0.2, 0.25, 0.375, 1$ ) について、それらの吸蔵-放出水素量を求めた結果を図3(a)にまとめて示す。ニッケル添加量を増やすと  $x = 0.2$  までは吸蔵-放出水素量は増加したが、それ以上添加すると逆に減少したことから、添加量には最適値があることが明らかになった。 $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$  を  $Mg_2Ni$  と比較すると、313 K

においては、吸蔵水素量は変わらないものの放出水素量が顕著に大きいことがわかった。一方、温度を 573 K に上昇させて測定した結果を図3(b)に示す。吸蔵-放出水素量のニッケル添加量依存性は、313 K における結果と類似の傾向を示した。ただし、この温度では  $Mg_2Ni$  の性能が高くなるため、 $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$  の優位性は認められなかった。

ゲルマニウムをスズに替えた試料である  $Mg_2Sn_{1-x}Ni_x$  ( $x = 0, 0.2, 1$ ) の 313 K における水素圧力-組成等温線を図2(b)に示す。スズ系の合金もゲルマニウム系のものと同様に水素吸蔵-放出能を有していると思われるが、 $Mg_2Ge_{0.8}Ni_{0.2}$  との比較でわ

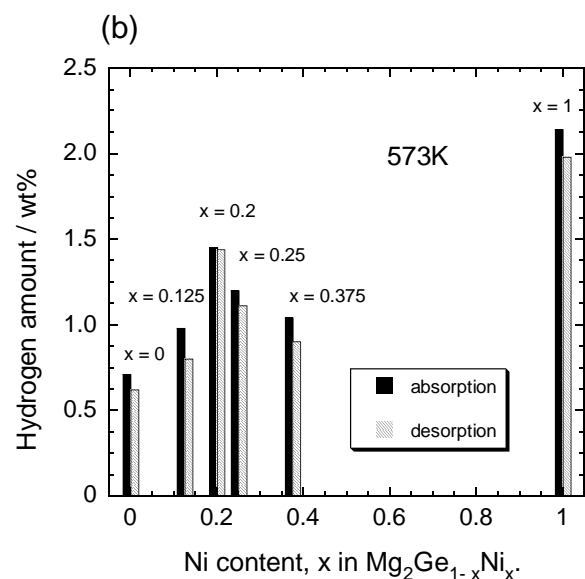
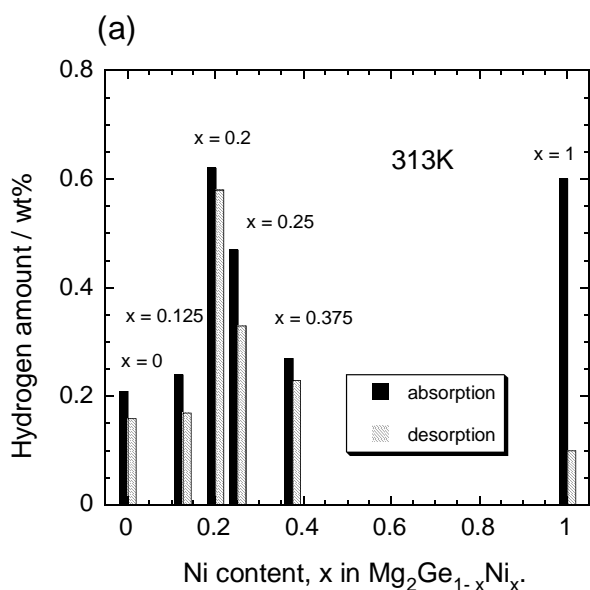


図3  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  の(a) 313K および (b) 573K における吸蔵-放出水素量

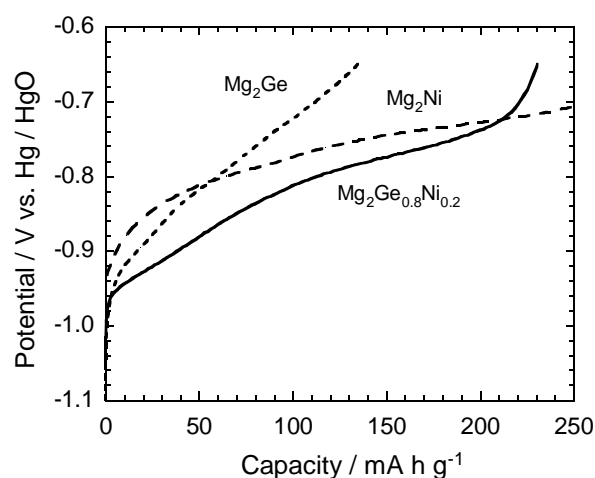


図4  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  電極の放電曲線

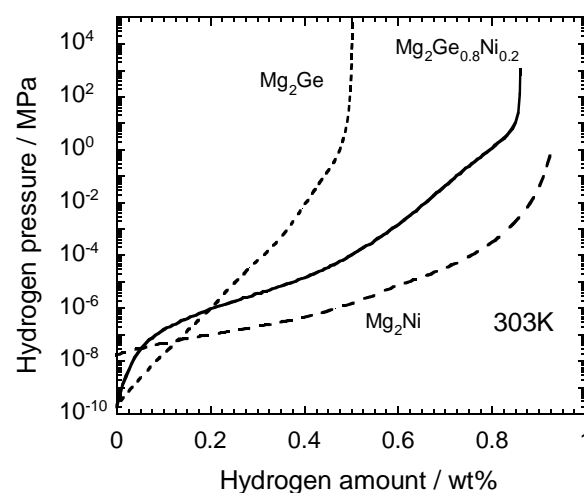


図5 電気化学的手法を用いて得られた  $Mg_2Ge_{1-x}Ni_x$  の水素圧力-組成等温線

かるように、その水素化特性はゲルマニウム系の試料より劣っていることがわかった。ただし、この合金系については、吸蔵-放出水素量におよぼすニッケル添加量の影響についてはまだ詳しく検討していない。なお、結晶系の違いが水素化特性に与える効果は認められなかった。

### 3. 2. 2 電気化学的手法による評価

本研究で用いたジーベルツ装置では測定水素圧力領域が  $10^{-3}$  から 5 MPa の範囲に制限されるため、原理的により広い圧力範囲での測定が可能な電気化学的手法を用いた水素吸蔵-放出特性の評価も行った。図4には、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$  ( $x = 0, 0.2, 1$ ) の各種合金を電極として充放電測定を行うことで得られた放電曲線（水素放出）を示す。また、図5は、図4の放電曲線をもとに、平衡電位を平衡水素圧に、また放電容量を放出水素量にそれぞれ換算して作成した水素放出過程の圧力-組成等温線である。 $250 \text{ mAhg}^{-1}$  の電気量（合金一式量あたりの水素原子数で約 1.1）に相当する充電処理を施した  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  電極に放電現象が見られることから、この合金が水素を吸蔵-放出することが確かめられた。放電容量から水素量を見積ると、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$  は 0.50 wt%、 $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  では 0.86 wt% の水素をそれぞれ放出することがわかった。ニッケルの添加により放出水素量が増大することや平衡水素圧が  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  よりも  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  の方が高いことは、ジーベルツ法で得られた結果と同じ傾向であった。 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  系の試料についても同様の検討を行なったところ、 $\text{Mg}_2\text{Sn}$  および  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  においてそれぞれ 0.38 および 0.93 wt% の水素を放出することがわかった。

図6は  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$  を負極に用いたニッケル-金属水素化物電池の充放電曲線を示している。放電曲線における電圧プラトーは、やや傾いているもののニッケル-金属水素化物電池の作動電圧（約 1.2 V、理論電圧は 1.32 V）を示した。このように、 $\text{Mg}_2\text{Ge}$  およびそのニッケル添加合金電極がニッケル-金属水素化物電池の負極として機能することからも（ $\text{Mg}_2\text{Sn}$  系も同様）、これらの合金が電気化学的に水素を吸蔵-放出することが確認できた。

### 3. 2. 3 中性子ラジオグラフィーによる評価

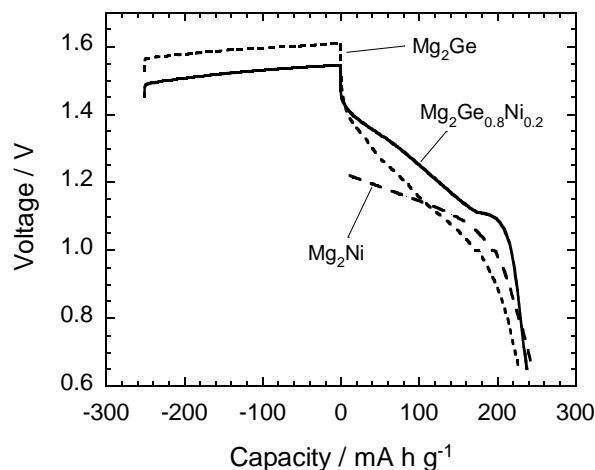


図6  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$  を負極としたニッケル-金属水素化物電池の充放電曲線

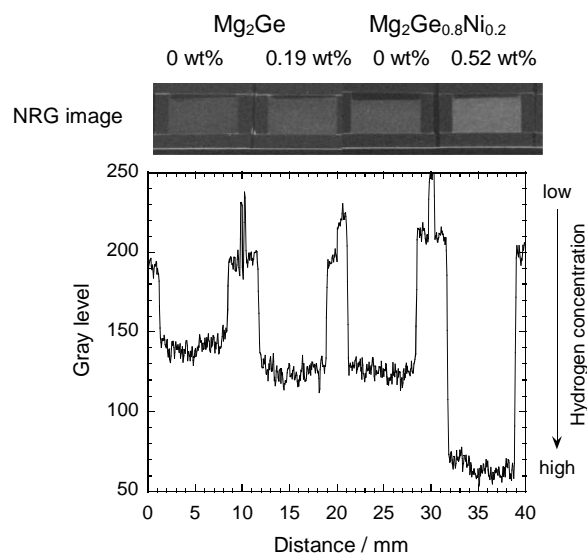


図7 水素化処理を施した  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_x$  のNRG像とその黒化度

水素ガス加圧処理を行なった  $\text{Mg}_2\text{Ge}$  ならびに  $\text{Mg}_2\text{Ge}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  を中性子ラジオグラフィー (NRG) で観測した結果を図7に示す。両合金ともに、未処理のものと比較して示している。この図の上部は NRG 像であり、一方、下部は NRG 像の濃淡を数値化した黒化度を示したものである。試料中の水素濃度が高い部分ほど得られる像は白くなり、黒化度の値は小さくなる。水素加圧処理を施した試料の像は未処理の試料のそれより白く、黒化度の値も小さくなっていった。このように、これらの合金が水素を吸蔵することを本測定からも明確に示すことができた。同様の結果は  $\text{Mg}_2\text{Sn}$  ならびに  $\text{Mg}_2\text{Sn}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}$  についても得られた。

## 4. 総括

14族元素のゲルマニウムあるいはスズとマグネシウムとを組み合わせた  $Mg_2Ge$  および  $Mg_2Sn$  をメカニカルアロイングにより合成した。得られた合金に対して、水素ガスを用いた容量法(ジーベルツ法)、電気化学的手法および中性子ラジオグラフィを用いて水素吸蔵-放出特性の評価を行った。その結果、これらの合金に水素吸蔵-放出能があることが明らかになった。また、Ni を添加することで、吸蔵水素量と放出量がともに増大することがわかった。これらの合金の性能を既存の合金である  $Mg_2Ni$  と比較すると、低温における水素放出能に優れていることが示された。本研究で得られた合金の吸蔵水素量は決して大きいものとはいえないが、これらの成果は、これまでにあまり使用されることのなかった元素、例えばここで検討した共有結合性の水素化物を形成するような元素、でも水素吸蔵合金の構成元素となりうることを示した点で意味があると考えられる。

## 謝辞

本研究の一部は、水素利用国際クリーンエネルギーシステム技術 (WE-NET) 計画の一環として NEDO の委託により実施された。また、文部科学省科研費特定領域研究の助成を受けて行われた。

## 参考文献

- [1] J.F.Stampfer Jr., C.E.Holley Jr. and J. E.Suttle; *J.Am.Chem.Soc.*, **82**, 3504(1960).
- [2] J.J.Reilly and R.H.Wiswall Jr.; *Inorg.Chem.*, **7**, 2254(1968).
- [3] H.Zijlstra and F.F.Westendorp; *Solid State Commun.*, **7**, 857(1969).
- [4] J.J.Reilly and R.H.Wiswall Jr.; *Inorg.Chem.*, **13**, 218(1974).
- [5] S.Orimo, KIkeda, H.Fujii and K.Yamamoto; *J.Alloys Comp.*, **260**, 143(1997).
- [6] 折茂慎一, 藤井博信; までりあ, **39**, 817(2000).
- [7] 折茂慎一, 池田一貴, 藤井博信, 猿木俊司, 福永敏晴; 日本金属学会誌, **63**, 959(1999).
- [8] K.Aono, S.Orimo and H.Fujii; *J.Alloys Comp.*, **309**, L1(2000).
- [9] J-L.Bobet, E.Akiba and B.Darriet; *Int.J.Hydrogen Energy.*, **26**, 493(2001).
- [10] K.Kadir, T.Sakai and I.Uehara; *J.Alloys Comp.*, **287**, 264(1999).
- [11] T.Kohno, H.Yoshida, F.Kawashima, T.Inaba, I.Sakai, M.Yamamoto and M.Kanda; *J.Alloys Comp.*, **311**, L5(2000).
- [12] Y.Tsushio, P.Tessier, H.Enpoki and E.Akiba; *J. Alloys Comp.*, **280**, 262(1998).
- [13] N.Terashita, K.Kobayashi, T.Sakai and E.Akiba; *J. Alloys Comp.*, **327**, 275(2001).
- [14] 寺下尚克, 笹井興士, 秋葉悦男; までりあ, **41**, 36(2002).
- [15] H.Sakaguchi, T.Sugioka and G.Adachi; *Chem. Lett.*, **1995**, 561(1995).
- [16] H.Sakaguchi, T.Sugioka and G.Adachi; *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, **33**, 101(1996).
- [17] 日本工業規格, JIS-H7201-1991, 水素吸蔵合金の圧力-組成等温線(PCT線)の測定方法.
- [18] 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, 境 哲男, 石川 博, 小黒啓介, 日化誌, **8**, 1482(1988).
- [19] H.Sakaguchi, A.Kohzai, K.Hatakeyama, S.Fujine, K.Yoneda, K.Kanda, T.Esaka; *Int.J.Hydrogen Energy*, **25**, 1205(2000).
- [20] H.Sakaguchi, Y.Satake, K.Hatakeyama, S.Fujine, K.Yoneda, M.Matsubayashi and T.Esaka; *J. Alloys & Comp.*, 354,208(2003)