

Mg 基超積層水素吸蔵合金の微細構造解析

上田 完, 塚原 誠

株式会社イムラ材料開発研究所

竹市信彦, 田中秀明

独立行政法人産業技術総合研究所

宮村 弘, 菊池潮美,

滋賀県立大学

1. 緒言

Mg-Pd 系は、Mg 基水素吸蔵材料の中でも、特にその水素との反応速度と反応平衡圧力の高さが著しいことが以前から指摘されていた [1]。しかし、その良好な水素吸蔵放出特性を生むメカニズムに関する考察は、未だ皆無とあってよい。Pd は貴金属であり、本系を直接水素貯蔵に用いることには問題があるが、その良好な水素との反応性を解明し、他の金属系に応用する観点から、本系の反応メカニズムを解明することには大きな意味がある。

我々は、目標組成の合金を作製し難い Mg-Pd 系に対して超積層法を適用することにより、最も Mg リッチな金属間化合物である Mg_6Pd に対する水素吸蔵放出試験を行い、その結果より水素吸蔵放出プロセスが以下のように進行すると考えた。まず水素吸蔵時には、Mg-Pd 系化合物が水素と反応して MgH_2 を放出し、化合物相がより Pd リッチな化合物相に変化する。逆に水素放出時には、 MgH_2 が分解することにより遊離する Mg が Mg-Pd 系化合物相と反応し、より Mg リッチな化合物相に変化する。このような、固相反応をともなった水素吸蔵放出が成立していると考えた。このモデルを検証するためには、各々の反応段階において形成されている相の同定と相分率の定量化が必要である。このような解析には高分解能粉末 X 線回折法による測定が不可欠なため、SPring-8 の BL19B2 ラインに設置されている、高分解能デバイ＝シェラー回折装置を用いた測定を行うこととした。

2. 実験方法

Mg_6Pd 、 Mg_5Pd_2 、 Mg_2Pd の各組成比となる積層比で作製した Mg-Pd 超積層体に対し

て、以下の処理をして試料とした。

- ① 573 K、最大 3.3 MPa の水素圧で活性化処理を行った後完全に脱気し、水素吸蔵
- ② 吸蔵後に水素を完全放出
- ③ ①②と同一の温度で He 中に保持

各試料は試料容器ごと水焼き入れし、瑪瑙乳鉢とアセトンで湿式粉碎した後、リンデマンガラスキャピラリーに充填して回折実験に供した。尚、X 線波長は NIST SRM640c にて校正を行い、 $\lambda = 0.6998 / \text{AA}$ と決定し、RIETAN-2000 [2] を用いてプロファイルシミュレーションと Rietveld 解析を行った。

3. 結果と考察

まず図 1 に、水素吸蔵放出後の Mg6Pd 積層体のプロファイルと Rietveld 解析の結果（プロファイルは実験室系 XRD で測定）を示す。試料は Mg6Pd と Mg-Al-O 系のスピネル酸化物で精密化が可能であった。試料の熱処理で形成される化合物相が Mg6Pd であることはすでに分かっているので、今回のような水素吸蔵放出を行った後、試料は再びほぼ単体の Mg6Pd に戻ることが分かった。

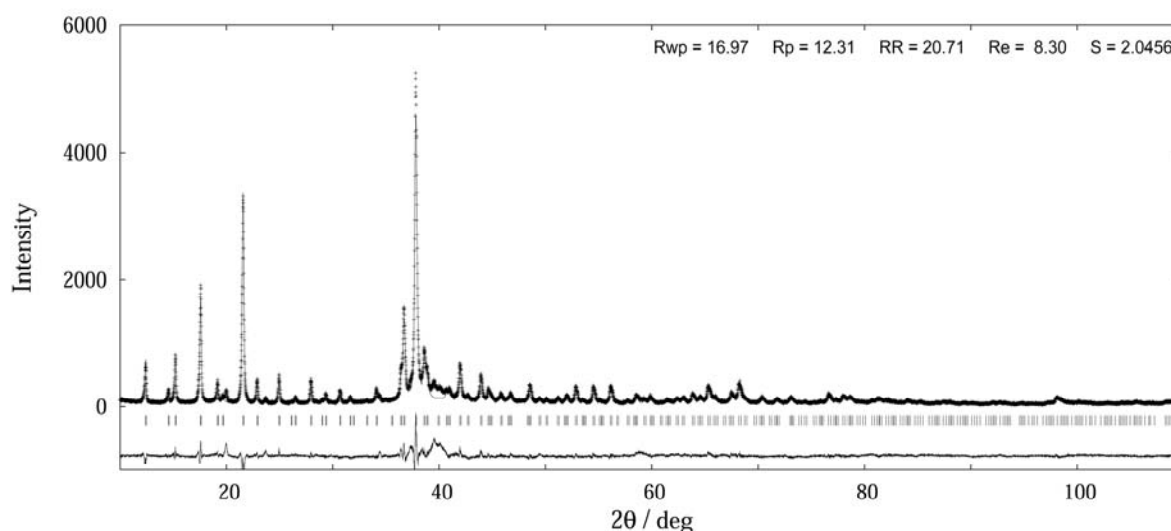


図 1 水素吸蔵放出後の Mg6Pd 積層体のプロファイルと Rietveld 解析の結果

次に、図 2 に、各組成の試料を水素化させて測定を行った結果を示す。いずれの Pd 濃度の試料においても、MgH₂ が形成されていることは確認できるが、他の化合物相や単体を考慮した Rietveld 解析を行った結果、いずれの組み合わせにおいても精密化できないことが分かった。この結果は、水素化した Mg-Pd 積層体中に、構造が決定されていない化合物相の存在を示唆している。また、文献にて発表されている Mg₂Pd[3][4]に起因すると思われるピークは、本実験のプロファイルからは観察されなかった。

また、Mg₅Pd₂ に相当する積層比の超積層体を He 中 573 K に保持した後測定を行ったところ、プロファイルが非常に複雑な様相を呈し、水素化した試料と同様に精密化が不可能であった。この結果は、水素が介在しない相互拡散反応において、系を構成する化合物相が単一の化合物とまらないことと、未知の化合物相が介在している可能性を示唆している。また、文献にて発表されている Mg₂Pd[3][4]に起因すると思われるピークは、本実験のプロファイルからは観察されなかった。

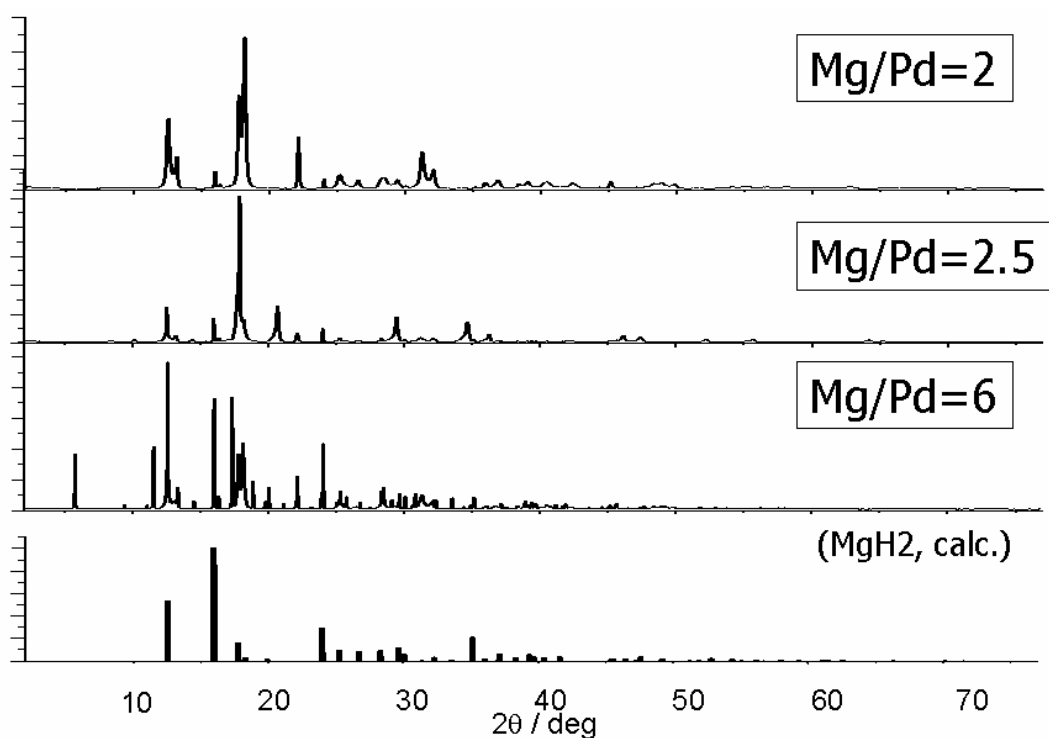


図 2 水素化試料の XRD プロファイル

4. 総括

以上の結果より、Mg-Pd 系の水素との反応メカニズムに関して、以下のことが明らかになった。

- (1) Mg₆Pd 金属間化合物は、Mg-Pd 系においては固相反応により容易に形成され、水素吸蔵放出後には、水素吸蔵前の Mg₆Pd ほぼ単相の相構成に戻る。
- (2) 水素化した Mg-Pd 積層体中には、既出の本系化合物相の結晶構造だけでは説明できないピークが存在し、未知の化合物相が形成されていると考えられる。
- (3) Mg₂Pd に相当する積層比で作製した超積層体を He 雰囲気下で固相拡散させても、単相の Mg₂Pd は形成されない。また、既出の結晶構造だけでは説明できない未知の化合物相が形成されていることが考えられる。

これらをふまえて、今後はこの未知の化合物相の同定と、水素吸蔵放出にこの化合物相がどのような役割を果たしているのかを解明する必要があると考えられる。Mg-Pd 系に関しては、従来の状態図と大きく異なった平衡状態図も提示されており [5]、これらの結果も踏まえて、未知の化合物相と水素の関わりに関して研究を継続する所存である。

参考文献

1. H. Fujii, K. Higuchi, K. Yamamoto, H. Kajioka, S. Orimo and K. Toiyama, Mater.Trans. 43 (2002) 2721-2727.
2. F. Izumi and T. Ikeda, Mater. Sci. Forum, 321-324 (2000) 198-203.
3. D. Noreus, B. Bogdanovic and U. Wilczok, J. Less-Common Met. 169(1991) 369-373.
4. J. P. A. Makongo, Y. Prots, R. Niewa, U. Burkhardt and G. Kreiner, Z. Kristallogr. NCS 220(2005) 291-292.
5. J. P. A. Makongo, Y. Prots, U. Burkhardt, R. Niewa, C. Kudla and G. Kreiner, Philos. Mag. 86[3-5] 21(2006) 427-433.