

## 解 説

# 水素貯蔵合金としてのMg合金

峯 岸 知 也

千葉工業大学  
〒275 千葉県習志野市津田沼2丁目17番1号

## On the Mg Alloys for the Hydrogen Storage Alloy

Tomoya MINEGISHI

Ciba Insutitute of Technolgy  
Tudanuma 2-17-1, Narashino 275, Japan  
(Received December 24, 1993; accepted November 7, 1993)

### Abstract

Since about 1970, metal hydrides have been prosperously invested for hydrogen storage materials as alternatives to the fossil fuels. The hydrides can contain a large amount of hydrogen in a solid state and supply it as a gas state. Many kinds of alloy systems have been researched and developed for hydrogen storage. Then we can classify them into the following three systems; 1) Titanium alloy system 2) magnesium alloy sytem and 3) rare metal (mainly Lanthanum) alloy systems. Among these systems, the manesium alloy system, in comparison with the other two alloy systems, generally has some advantages such as light mass, lower cost and good quality of absorption and disadvantges, such as higher working temperature.

The present review deals with issues on the behaviors and phenomenona, such as diffusion, chemical reaction and rate of process, relating to the hydrogen in magnesium and its hydrides.

### 1. 緒 言

二次エネルギーとして、水素が注目されるところのゆえんは、地球上に水の形で多量に存在することや、燃焼にともなって再び水に戻り、環境に有害な二酸化炭素をまったく含まないクリーンなエネルギーであることであろう。とはいえ、二次エネルギーであるから、水素の発生、回収など製造時におけるエネルギー消費などを考えると決して安価なエネルギーとは言いがたく、製造時の環境問題までも考慮に入れば、未解決の問題も少なくない。しなしながら、余剰電力を貯蔵し有効に利用する場合、直接化石燃料を燃焼させる内

燃機関の代替燃料とする場合など、水素は無視できないエネルギー源の一つと考えてよい。水素を活用しようとするとき、水素が気体であるため、その貯蔵で問題となる。従来気体の保存法は、圧縮して高压容器中に貯える法、液化する法、固体化して貯える法などがある。後の二者はガスの特性上、容易なものは少なく、高压保存法が一般的である。水素においては、可燃性であることはもちろん、液化の臨界温度が低く、他のガスより困難な要素が多い。一方、水素は原子半径の小さい元素であるため、金属材料中に容易に侵入型に固溶し、欠陥部や格子の高エネルギー部に補足され材料の水素脆化の原因となり、また溶解中の金属中多量に溶解し、凝固に際しその溶解土変化により気泡となり、鑄塊中にピンホールのような気孔の発生をもたらし材料の健全性を損ねるなど、材料学の観点からは好ましからざる元素の一つとされる。材料中に溶解、侵入した水素は、反応性の高さからかなりの数の金属元素が水素と反応し、安定な水素化物を作り、材料の物性を著しく損なうにいたる。しかしながら、一面からはこの現象は、気体水素の固体化であり、温度、圧力の因子を変えることにより、水素化物の生成、分解を制御できることから水素貯蔵の概念が生まれるにいたる必然性がある。水素をエネルギー源として認識し、水素化が容易な金属、合金の研究が進み、水素貯蔵用合金と定義されるにいたっている。本稿は、これら合金開発、応用の現状のを踏まえ、これら合金の中で、Mg合金系水素吸蔵合金の情報<sup>1)~7)</sup>を整理し、その一端について解説を試みたものである。

## 2. 水素貯蔵合金としてのMg系合金の特徴

水素は、I、II族金属と反応して $H^-$ イオンとして安定な化合物を形成する。III~V族の金属とは $H^-$ と $H^+$ の中間的な性格で金属水素化物を作り、金属中に多量の水素が吸蔵される。結合の弱さから、加熱により水素を放出する。VI~VIII族の金属では $H^+$ イオンとして固溶し、金属水素化物とならず、Pdを除き固溶度が小さいのが一般的性質である。Table-1<sup>5)</sup>のように、水素化合物中に吸蔵される水素原子の密度は、気体水素より著しく大きく、多量の水素の貯蔵に適する。金属水素化物の水素平衡圧が低いので、水素化合物として水素を貯蔵する限り、高耐圧の容器を必要としない。かつ容器重量を含め、重量が小さく取り扱いが容易である。

金属の水素の吸収、放出は、金属-水素の平衡反応であって、平衡を左右する因子は、温度、圧力、組成で、水素の吸蔵、放出は、これら因子を用いて容易に制御することができる。Fig-1<sup>8)</sup>は、各種水素化物、水素貯蔵材料の解離圧の温度依存性を示したものである。これらの例のように、近年水素をエネルギー源として捕え、水素貯蔵を目的とした合金や水素吸、脱蔵に際する発熱、吸熱を利用する熱貯蔵を目標とする合金など多数の合金が開発され続けている。現在のところ、その開発の傾向は、機能目的別にはその多岐に渡るが、合金種別から分けると、1) Ti合金系、2) Mg合金系、3) Laを主とした希土類合金系の3系統に分けられるようである。それぞれに長所、欠点がある、1)は吸蔵、

Table 1 Hydrogen contents in various forms

Form	Density (gcm <sup>-3</sup> )	H <sub>2</sub> (mass%)	Atoms (×10 <sup>23</sup> cm <sup>-3</sup> )
H <sub>2</sub> (liquid)	0.07	100	4.2
H <sub>2</sub> (gas, 150 atm, 20°C)	0.012	100	0.38
NH <sub>3</sub> (liquid)	0.6	17.7	6.5
MgH <sub>2</sub>	1.4	7.6	6.7
TiH <sub>2</sub>	3.8	4.0	9.1
VH <sub>2</sub>	2.9	2.08	11.37
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	2.6	3.6	5.6
FeTiH <sub>1.14</sub> -FeTiH <sub>0.14</sub>	6.1	1.52	5.5
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	8.25	1.37	6.76

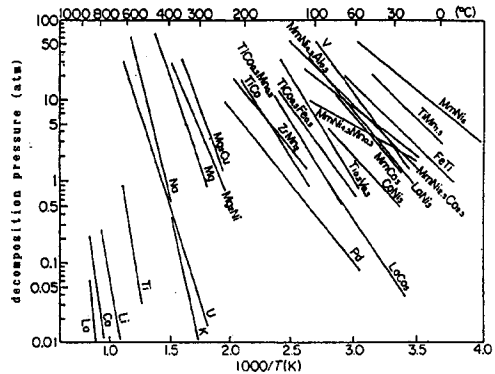


Fig. 1 Decomposition pressure dependent to temperature for various metal hydrides

Table 2 Characteristics for the metal hydrides

hydride	hydrogen (mass%)	decomposition pressure (MPa)	ΔH (kJ/mol H <sub>2</sub> )	elec. cap. (Ah/kg)
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6.0</sub>	1.4	0.4 (50°C)	-30.1	366
LaNi <sub>4.8</sub> Al <sub>0.4</sub> H <sub>4.5</sub>	1.3	0.2 (80°C)	-38.1	—
MmNi <sub>5</sub> H <sub>4.3</sub>	1.4	3.4 (50°C)	-26.4	—
Mm <sub>0.5</sub> Ca <sub>0.5</sub> Ni <sub>5</sub> H <sub>5.0</sub>	1.3	1.9 (50°C)	-31.8	—
MmNi <sub>4.5</sub> Al <sub>0.5</sub> H <sub>4.9</sub>	1.2	0.5 (50°C)	-29.7	306
TiFeH <sub>1.9</sub>	1.8	1.0 (50°C)	-23.0	416
TiFe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> H <sub>1.9</sub>	1.8	0.5 (40°C)	—	416
TiCoH <sub>1.4</sub>	1.3	0.1 (130°C)	-57.7	—
TiCo <sub>0.5</sub> Mn <sub>0.5</sub> H <sub>1.7</sub>	1.6	0.1 (90°C)	-46.9	—
TiCo <sub>0.5</sub> Fe <sub>0.5</sub> H <sub>1.2</sub>	1.1	0.1 (70°C)	-42.3	—
TiMn <sub>1.5</sub> H <sub>2.47</sub>	1.8	0.5~0.8 (20°C)	-28.5	461
Ti <sub>0.8</sub> Zr <sub>0.2</sub> Cr <sub>0.8</sub> Mn <sub>1.2</sub> H <sub>3.0</sub>	1.8	0.5 (20°C)	-28.9	—
TiCr <sub>1.8</sub> H <sub>2.6</sub>	2.4	0.2~5 (-78°C)	—	—
Ti <sub>1.2</sub> Cr <sub>1.2</sub> Mn <sub>0.8</sub> H <sub>3.2</sub>	2.0	0.7 (-10°C)	-25.5	—
ZrMn <sub>2</sub> H <sub>1.66</sub>	1.7	0.1 (210°C)	-38.9	—
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4.0</sub>	3.6	0.1 (250°C)	-64.4	978
CaNi <sub>5</sub> H <sub>4.0</sub>	1.2	0.04 (30°C)	-33.5	483
MgCaH <sub>3.72</sub>	5.5	0.5 (350°C)	-72.8	—

放出温度は低く、安価であるが重い。2) は軽く吸蔵両が多いが活性化が難しく、吸蔵、放出温度が高い。3) は吸蔵、放出温度が低いが高価である。その状況を Table- 2<sup>6)</sup> に各種吸蔵合金の例として示した。また Mg 合金の例をまとめて Table- 3<sup>7)</sup> に示した。

### 3. Mg 系水素貯蔵材料

Mg は他の水素貯蔵材料に比べ、資源としての背景が豊かで、安価である。前述のように、水素吸蔵量が多く、軽いことから水素を燃料として使用しようとする自動車や水素運搬のための貯蔵用材料として有用と考えられる。一方、Table- 3 のように、水素吸蔵、

放出温度が $\sim 523\text{K}$ と高く、低温での解離圧が低いことが欠点であるとされるが、それを特徴として捕えると、廃熱の貯蔵を目的とする蓄熱材料としては、有利であるとの考えもある。いずれにせよ、比較的早くから研究されていた水素貯蔵合金系でありながら、低温吸蔵、放出系の合金系の開発競争の中にあつて、やや置去られた傾向があり、未知の部分も多く、他系にはない特徴を具えた合金系であると考えられる。

Table 3 Characteristics for magnesium alloy hydrides

Hydride	H <sub>2</sub> (mass%)	H <sub>2</sub> pressure (Mpa)	$\Delta H$ (kJ/molH <sub>2</sub> )
MgH <sub>2</sub>	7.6	0.1(287°C)	-74.5
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4.0</sub>	3.6	0.1(253°C)	-64.4
Mg <sub>2</sub> Cu-H	2.7	0.1(239°C)	-72.8
Mg-10% Ni-H	5.7	0.5~0.6(343°C)	-82.8
Mg-23.3% Ni-H	6.5	0.5~0.6(340°C)	-80.8
CeMg <sub>12</sub> -H	4.7	0.3(325°C)	-65
Mg <sub>51</sub> Zn <sub>20</sub> H <sub>95</sub>	3.6	0.4(300°C)	-81.2
Mg <sub>2</sub> Ni <sub>0.75</sub> Cu <sub>0.25</sub> -H	3.5	0.1(227°C)	-50.6
Mg <sub>2</sub> Ni <sub>0.75</sub> Fe <sub>0.25</sub> H <sub>3.1</sub>	3.6	0.1(253°C)	-63.2
Mg <sub>2</sub> CaH <sub>2.72</sub>	5.5	0.5(350°C)	-72.8
CaMg <sub>1.8</sub> Ni <sub>0.5</sub> -H	3.7	0.1(380°C)	-20~23

### 3. 1. Mg 中の水素溶解度

Popovicら<sup>9)</sup>によれば、676~876K、6.6~10.1MPaにおける測定結果から、水素の溶解度は

$$\chi_H = (6.08 \pm 1.30) (P/P_0)^{1/2} \exp(-24.4 \pm 0.12 \text{kJ} (1/2 \text{mol} \cdot \text{H}_2)^{-1} / RT)$$

であるとしている。

Fromageauら<sup>10), 11)</sup>は室温から833K、0.1~12MPaのMgの水素溶解度の温度依存性を調べ、溶解のエンタルピーを $-58 \pm 5 \text{kJ} (1/2 \text{mol} \cdot \text{H}_2)^{-1}$ とした。またRudman<sup>12)</sup>は、Mgへの水素溶解のエンタルピーは、Mg水素化物生成のエンタルピーとMgへの水素溶解のエンタルピーの差であるとし、それぞれの値を $-37.2 \text{kJ} (1/2 \text{mol} \cdot \text{H}_2)^{-1}$ <sup>13)</sup>と $-24.4 \text{kJ} (1/2 \text{mol} \cdot \text{H}_2)^{-1}$ <sup>9)</sup>を用いることにより $-61.6 \text{kJ} (1/2 \text{mol} \cdot \text{H}_2)^{-1}$ を得、Fromageauらの値に近い値を得ている。

### 3. 2. Mgの水素化特性

Mgは、初回の水素化(活性化と言われる)が困難であることを指摘されるが、Vigeholm<sup>14), 15)</sup>は、99.7%のMg粉末を用いた553~698Kの水素化において、生成する水素化物は、MgH<sub>2</sub>であるが、初回の反応は遅く、2回目からは、523Kでも反応すると述べている。水素化反応は、粉末の粒度に依存し、613K、0.45MPaでは、100 $\mu\text{m}$ 以下のサイズの粉末のみが完全なMgH<sub>2</sub>になることを指摘している。吸蔵、放出を繰り返しても、吸蔵量に変化はないが600K以下の放出が緩徐であることを指摘している。

Mgは、通常MgO, Mg(OH)<sub>2</sub>などにより表面が変質しているため、初期水素吸収速度が遅いのはそのためと考えるのは当然である。水素吸収に触媒的作用のある元素の添加が有効であろうとの観点から、Mintら<sup>16)</sup>は1at%以下のⅢa族Al, Ga, Znを添加すると、水素吸収の活性化エネルギーが、Mgの104.50±8.36kJ/molから50.16±8.36kJ/molまで減少することを明らかにしている。

また、水素反応の触媒能の高いNiを、Mgの表面被覆して活性化処理、最大吸収量、吸収速度を観察したのがEisenbergら<sup>17)</sup>であるが、これらにはほとんど影響しないとしている。しかしながら、放出には有効であることを報告している。SEM観察により、吸収、放出を繰り返すと、分解速度が減少する理由を、試料表面にNiが凝集していることが認められ、不均質になるからだとして説明しているが、Mgの表面の予備処理の難しさと合わせ考えると彼らの意図と試料の完成度との間に開きのあったことも考えられる。

Weltzerら<sup>18)</sup>は、Feをドーブして、水素吸収速度が、623K, 1MPaの条件下で、Mgのそれより早くなったことを認めている。元来固溶度を持たないFeで効果を得たことは、表面欠陥の導入の意味を含め、活性化処理を容易にする一手法であろうと考えられる。

### 3. 3. MgH<sub>2</sub>の結晶構造

MgH<sub>2</sub>は、格子定数a=0.4516nm, c=0.302nmのルチル(TiO<sub>2</sub>)型の結晶構造を持ち<sup>19), 20)</sup>、密度は、1.45±0.03g/cm<sup>3</sup>である。Schober<sup>23)</sup>は、MgH<sub>2</sub>の形成、分解過程を電顕観察によって調べた。543K, ~5MPaの水素中で16hr暴露したMgの中に、小さい水素化物の粒子を観察している。5~10μmの臨界サイズ以上の粒子の周囲にクラックが形成することを見だしている。吸収・放出の繰り返しにより生ずるクラックにより、オニオン構造が形成されていくことが観察されている。水素化物と母相Mgとの方位関係は、

$$(100)_{\text{MgH}_2} // (0001)_{\text{Mg}}, \quad [001]_{\text{MgH}_2} // [1120]_{\text{Mg}}$$

である。903Kで急冷した希薄なMg-H合金を、143Kの冷却ステージで観察したところ、MgH<sub>2</sub>粒子からMg-H合金の〈1120〉報告にブリズマッチク転位ループが放出されているのが見られた。これを室温で観察すると、水素化物はつぶれ、H<sub>2</sub>ガスのバブルとなり、さらに加熱すると、もとの水素化物のところにポイドが形成されているのが観察されている。<sup>24)</sup>

### 3. 4. Mgの水素化反応の速度論

Mgの水素化に伴う質量変化の測定から、Stander<sup>25)</sup>は、吸収過程は2段階に分けられ、初期段階は次式で表現できる表面反応であることを示している。

$$1 - (1 - \alpha)^{1/2} = Kt$$

ここで、 $K=K_s P_{H_2}/RT\rho r_0$ 。  $K_s$  : 速度定数,  $\rho$  : Mg のモル密度,  $r_0$  : Mg 粒子の平均半径,  $P_{H_2}$  : 水素圧力,  $\alpha$  : 反応率である。 3 MPa, 465 < T < 576 K の範囲で,

$$K=1.75 \times 10^8 \exp(-96.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ と決定している。}$$

第 2 段階は、拡散支配であり、次式で記述される。

$$1 - 3(1 - \alpha')^{2/3} + 2(1 - \alpha') = K't$$

ここで、 $K'=6DeP_{H_2}/RT\rho r_0^2$ ,  $\alpha' = (\alpha - \alpha_0)/(1 - \alpha_0)$ ,  $De$  : 拡散定数,  $\alpha_0$  : 初期段階終了後の反応率である。

初期段階の反応条件下で、 $De=3650 \exp(-95.5 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}/RT) \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  と求めている。  $De$  は、 $De=3.35 \times 10^{-7} P_{H_2}$  の圧力依存性を示した。また  $\alpha$  依存性もあり、 $\alpha > 0.5$  で急減し、 $\alpha > 0.75$  では、 $De$  が小さくなり反応が停止する。

### 3. 5. Mg<sub>2</sub>Ni 水素化物の分解過程の速度論

Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の分解過程は、1 次反応であり、次式に従うとされる。<sup>26)</sup>

$$K = 1/t \ln \alpha_0 / \alpha$$

$\alpha_0$  : 時間  $t = 0$  における Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の量,  $\alpha$  : 時間  $t$  における Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の量,  $K$  のアレニウスプロットから Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の分解の為に活性化エネルギーは ~110 kJ/mol となった。 Hirata<sup>27)</sup> は、定容測圧法によって Mg<sub>1.92</sub>Al<sub>0.08</sub>Ni の分解は、 $\Delta P = \alpha + \beta \log t$  で現わせることを報告している。ここで  $\alpha$ ,  $\beta$  は温度に依存する定数である。結果として、Mg<sub>1.92</sub>Al<sub>0.08</sub>Ni の分解の為に活性化エネルギーは約 84 kJ/mol であり、Mg の一部を Al で置換することにより、Mg<sub>2</sub>Ni 水素化物の分解特性が改良されることを指摘している。

Akiba ら<sup>28), 29)</sup> の研究によれば、Mg<sub>2</sub>Ni の水素吸収・放出過程は、1 s 以内の急速な初期段階と、これに続く拡散律速の反応段階からなっており、初期段階で吸収放出された水素量は、 $\Delta n = K(P_0 - P_{e,q})(n_s - n_0)$  で現わせる。ここで  $P_0$  : 系の初気圧,  $P_{e,q}$  : 吸収・放出平衡圧,  $n_0$  : 反応開始時の  $n$  値,  $(n_s - n_0)$  : 未反応の Mg<sub>2</sub>Ni 又は Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の量である。拡散支配の反応段階の反応速度  $dn/dt = K(P - P_{e,q})/t$  とする。

ここで  $P$  : 反応時間  $t$  における圧力である。この式を積分すると、 $\Delta n = A \ln t + B$  ( $A$ ,  $B$  は定数) となり、これは、Hirata らの式と対応するものである。

この拡散支配領域において、反応速度は、 $n$  依存性、温度依存性を示さないことも明らかにされている。

### 3. 6. Mg<sub>2</sub>Ni 水素化物の結晶構造

Mg<sub>2</sub>Ni の水素化物 Mg<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> は、493~519 K (Tt) で結晶構造を変化することが知られており、この相変態に伴うエンタルピーの変化は、 $3.34 \pm 0.2 \text{ kJ/mol}$  である。<sup>23), 30)</sup> Tt 以上

の温度  $T$  における  $Mg_2NiH_4$  の高温相は、 $a = 0.649\text{nm}$  の  $CaF_2$  型構造である。<sup>23), 30)~33)</sup>

低温相の構造であるが、Reillyv ら<sup>32)</sup>によると、 $a = 0.6464\text{nm}$ 、 $c = 0.7033\text{nm}$  の正方晶と報告している。一方、Darnaudey ら<sup>33)</sup>によると  $Mg_2NiH_4$  の低温相には、単斜晶と斜方晶の2種類の構造があり、単斜晶の低温相から、高温相の  $CaF_2$  型構造への変態は、 $0.1\text{MPa}$ 、 $\sim 518\text{K}$  で起こり、不可逆な変態であること、斜方晶低温相からの  $CaF_2$  構造への変態は、 $\sim 508\text{K}$  で起こり、この変態は可逆的であることを指摘している。Minz ら<sup>16), 34)</sup>は低温相は斜方晶であるとしている。Naréus ら<sup>35)</sup>は単斜晶構造の  $Mg_2NiH_{3.3}$  と構造不詳の  $Mg_2NiH_x$  ( $x \approx 2$ ) の混在したものであると述べている。かように、 $Mg_2NiH_4$  低温相の構造の解明には更なる論議を必要とするようである。

### 3. 7. 水素化物中の水素の拡散係数

Goren ら<sup>36)</sup>は、 $210\sim 480\text{K}$  の範囲で  $Mg_2NiH_4$  中の水素の拡散係数  $D_H$  の温度依存性を次式で表した。

$$D_H = 6.6 \times 10^{13} \exp\left(-\frac{44.29 \pm 0.19 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{k_B T}\right) \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

$k_B$ : ボルツマン定数,  $T$ : 温度である。

また、Yamaguchi ら<sup>37)</sup>はNMRにより、 $210\sim 480\text{K}$  で  $Mg_2NiH_x$  ( $x = 2.17, 3.72$ ) 中の水素拡散の活性化エネルギーを  $24.07 \pm 0.48 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  と決定している。

Töpler ら<sup>38)</sup>らは、中性子回折により  $Mg_2NiH_{0.3}$  ( $\alpha$  相) 中の水素拡散係数を次のように決定した。

$$D = (6.6 \pm 3) \times 10^{13} \exp\left(-\frac{26.96 \pm 0.38 \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{k_B T}\right) \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$$

水素化合物中の水素の拡散については、金属中の場合と比べてそれを特徴づけることは難しいが、一般的には、金属中に比べ拡散速度が遅い傾向がある。それは、拡散の活性化エネルギーが大きいことが第一に挙げられる。金属中のHの拡散の測定手段には多くの方法があるが、金属水素化物の場合、まったく利用できない場合もあり、測定法の選択にはかなりの配慮が必要である。その点、試料の形態から、箔もしくは粉末であることを必要とする核磁気共鳴(NMR)はかなり注目できる方法であろう。粉化するのが当たり前で、かつ脆い金属水素化物には好都合な手法と考える。もちろん、磁性体である場合など、いくつかの制約条件はある。今までNMRで水素化物中の水素拡散の測定例としては、Ti, Zr, Pd, V, Nb, Ta, La, U, Ca, などのほか、TiFe, TiNiの水素化物などがある。前述、Gorenの測定は、プロトンの核スピン格子緩和時間の温度依存性から求められたものである。

### 3. 7. Mg 合金系水素貯蔵合金における興味ある問題

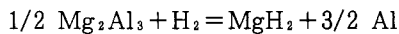
#### 3. 7. 1. 水素貯蔵合金の表面における現象

Mg 合金系に限るべきことではないかも知れないが、Mg 合金系に見られる水素吸蔵・放出過程における表面の挙動について触れてみたい。水素貯蔵合金は、その構成元素が水素活性であるから、その裏返しに酸化を中心とする被毒を受けやすい。その被毒相は多くの場合、酸化物相であると考えられ、それが主な原因となり、水素吸収を妨げとなるから、それを取り除くため、長時間の活性化処理をすることを余儀なくされる。

Mg<sub>2</sub>Ni, Mg<sub>2</sub>Cu, Mg-Mg<sub>2</sub>Ni 共晶合金では、Mg が表面に拡散して酸素と結合してできた酸化物があることが認められている。<sup>39), 40)</sup> 表面の MgO をスパッター除去すると、Ni, Mg が表面に出てくることが、AES, XPS を用いて確認されている。また繰り返し水素化を行なった合金では、構成元素の Ni が表面に析出していることが認められている。<sup>41)</sup>

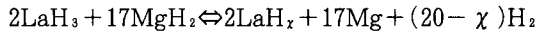
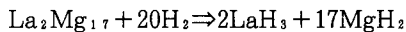
#### 3. 7. 2. Mg 合金中の金属間化合物の Disproportionation

基本的には、これも Mg 系に限ったことではないが、水素吸蔵合金は構成成分を高濃度に組み合わせたものが多く、合金組織中に金属間化合物が多量に晶出、析出した不均一組織のものが普通である。その場合、化合物は、壊変 (Disproportionation) する。例えば、Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> は水素吸蔵にともなって、次のように壊変する。<sup>21)</sup>



これを、673K 以上に真空脱気させると、再び Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相が形成することが、XRD によって確認でき、この壊変が可逆的であることが判っている。

La<sub>2</sub>Mg<sub>17</sub> 化合物の場合、2 段階の壊変が生ずる。<sup>42)</sup>



LnMg<sub>2</sub> (Ln ≡ La, Ce), Ce<sub>5</sub>Mg<sub>41</sub> なども MgH<sub>2</sub> と希土類水素化物に壊変する<sup>43)</sup> このことは、著者の研究する Mg-Y 系水素貯蔵合金においても認められており 1 成分な水素化物の形成により、Mg<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> のような原系化合物の再形成が起きにくく、水素吸収・放出過程では、第 2 段階の反応の繰り返しになることを注目しておく必要がある。すなわち、活性化処理によって、第一段階の過程を経しまうと、再び第一段階の原系を生成系とする逆の反応が起こらないことは、水素貯蔵合金の設計に当たり、配合成分の量にかなり配慮をする必要があることを示唆すると同時に、一方で、新機能性 Mg 合金、例えば hydride を含有する耐熱 Mg 合金の創製など考えられる。また溶解を伴わない気相-固相反応による Mg 合金の製造法を提供するものとして興味ある事実である。



## 4. 結 言

水素貯蔵合金から特にMg系を取り上げて、研究の動向を概説することを試みた。本文中に述べたように、Mg系水素貯蔵合金は、現在開発の主流である低温吸蔵・放出合金に比べ、1) 水素貯蔵量が多く、2) 高温吸蔵・放出特性が幸いして、熱エネルギー貯蔵性が高く、3) 軽量で可搬性に富み、4) 安価であるなどの長所も少なくない。水素貯蔵合金の欠点の一つである微粉化は、Disproportionationを原因としているものと見なせ、宿命的であるといえる。特に性能が高いと言われる合金ほど微粉化しやすい。Mgは、高吸収能に係わらず、この微粉化が少いのも特徴である。その点からも可搬性の高い水素貯蔵物質として、その特性を発揮するであろうと考える。今後改良すべき点を挙げれば、1) 吸蔵・放出温度を少しでも低くする。2) P-C-T曲線のプラトー性をあまり損わずに、放出圧力を高める。などであろうか。改善の考え方として、Disproportionationに有効な元素で、かつdisproportionation後の水素吸収・放出過程では安定な水素化物を形成しているような元素を見だし、比較的小量添加することなど考慮してみる必要がある。当然のことながら、合金設計に必要な基礎データ蓄積の必要性を特に感じた次第である。

## 文 献

- 1) 佐々木靖男, 中村恵吉: 日本金属学会報, **19** (1980) 494.
- 2) 佐々木靖男, 平田俊也: 材料, **32** (1983) 1062.
- 3) 大角泰章: 金属水素化物, (1986) 化学工業社.
- 4) 松原豊: 金属, **59** (1989) 27.
- 5) 太田時男: 金属, **61** (1991) 11.
- 6) 大角泰章: 金属, **62** (1992) 27.
- 7) 大角泰章: 金属, **63** (1993) 25.
- 8) 大角泰章: 化学, **36** (1981) 145.
- 9) Z. D. Popovic and G. R. Piercy: Met. Trans., **64A** (1975) 1915.
- 10) R. Fromageau, C. Mairy and P. Tzanetakis: Scripta Met., **14** (1980) 395.
- 11) R. Fromageau, J. Hillairet, E. Ligeon, C. Mairy, G. Pevel and P. Tzanetakis: J. Appl. Phys., **52** (1981) 7179.
- 12) P. S. Rudman: Scripta Met., **14** (1980) 1365.
- 13) J. F. Stampfer, Jr., C. E. Holley, Jr. and J. F. Suttle: J. Am. Chem. Soc., **82** (1960), 3504.
- 14) B. Vigeholm et al: Proc. of the 4th World Hydrogen Conf. 1227 (1982).
- 15) B. Vigeholm et al: J. Less-Common Metals, **74** (1980) 341.

- 16) M.H. Minz et al : J. Less-Common Metals, **74** (1980) 263.
- 17) F.G. Eisenberg et al : J. Less-Common Metals, **74** (1980) 323.
- 18) J.M. Weltzer and P.S. Rudmen : Scripta Met. : **16** (1982) 285.
- 19) W.H. Zachariasen et al : Acta Crystallogr., **16** (1963) 352.
- 20) F.H. Eillinger et al : J. Am. Chem., **77** (1955) 2647.
- 21) T. Schober : Met. Trans. : **12A** (1981) 951.
- 22) T. Schober and M, K, Chason : Scripta Met., **15** (1981) 791.
- 23) C.M. Stander : Z. Physik. Chem., N.F., **104** (1977) 229.
- 24) J.J. Reilly, R.H. Wiswall, Jr. and S. Anderson : USAEC Rep. BNL-50148 (S-71) (1969) 38. (Nuclear Engineering Department, Brookhaven National Laboratory, Upton, N.Y.) .
- 25) T. Hirata, T. Matsumoto, M. Asano and YU. Sasaki : J. Less-Common Metals, **89** (1982) 85.
- 26) K. Nomura, E. Akiba and S. Ono : Inst. J. Hydrogen Energy, **6** (1981) 295.
- 27) A. Akiba, K. Nomura, S. Ono. and S. Suda : Inst. J. Hydrogen Energy, **7** (1982) 787.
- 28) T. Hirata, T. Matsumotto, M. Asano and Y. Sasaki : J. Phys. F. Metal Phys, **111**. (1981) 521.
- 29) J. Schffer, P. Fisher, W. Haulg, F. Syucki, L. Schlapbach, J.J. Didisheim, K. Yon and A. F. Andersen : J. Less Common Metals, **74** (1980) 65.
- 30) K. Yvon. J. Schefer and F. Stucki : Inorg. Chem., **20** (1981) 2776.
- 31) J. Genossar and P.S. Rudman : J. Phys. Chem. Solid, **42** (1981) 611.
- 32) J.J. Reilly and R.H. Wiswall, Jr. : Inorg. Chem., **7** (1968) 2254.
- 33) J.P. Darnaudery and M. Pezat : Mat. Res. Bull., **16** (1981) 1237.
- 34) Z. Gavra, M.H. Minz, G. Kimmel and Z. Hadari : Inorg. Chem., **18** (1979) 3595.
- 35) D. Noreus and P.E. Werne : Mat. Res. Bull., **16** (1981) 199.
- 36) S.D. Goren, C. Korn, M.H. Minz, Z. Gavra and Z. Hadai : J. Less Common Metals, **73** (1980) 158.
- 37) M. Yamaguchi, I. Yamamoto and Y. Ono : Phys. Lett. : **66A** (1978) 147.
- 38) J. Toepler, K. Knorr, H. Buchner, W. Prandl and H. Saeuffer : Inst. Sympo. on the Properties and Application of Metal Hydrides. Toba. Japan, May 30—June 4 (1982) .
- 39) L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki and H.C. Siegmann : J. Less-Common Metals. **73** (1980) 145.
- 40) A. Seiler, L. Schlapbach, Th. Von Waldkirch, D. Shalyiel and F. Stucki : J. Less

Common Metals, **73** (1980) 193.

41) S. Stucki and L. Schlapbuch : J. Less-Common Metals, **74** (1980) 143.

42) M. Khrussanova, M. Pezat, B. Darriet and P. Hagemuller : J. Less-Common Metals  
**82** (1982) 153.

43) M. Pezat, B. Darriet and P. Hagemuller : J. Less-Common Metals, **74** (1980) 427.