

化学合成法による Mg_2Ni 水素吸蔵合金作製に関する研究

池 田 友 介
大 森 隆

(平成 20 年 10 月 1 日提出)
(平成 20 年 12 月 16 日修正)

要 旨

化学合成法による Mg_2Ni 水素吸蔵合金の作製に関する研究を行った。作製方法は、まず Mg 粒子と Ni イオンを含んだ DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) 中で攪拌することによって Mg 上に Ni を堆積させた後、Ni の堆積した Mg を加熱することによって Mg_2Ni を得る、という方法である。 Mg_2Ni の形成は攪拌温度に依存し、ある一定の割合で停止することがわかった。作製条件の内、特に攪拌温度と攪拌速度について詳細に調べ議論した。典型的に Mg_2Ni は $250^{\circ}C$ において、1.0 MPa 以上から水素を吸蔵しはじめ、吸蔵量は 3~4 wt% に達した。

キーワード：水素吸蔵合金，水素貯蔵材料， Mg_2Ni ，化学合成，作製・評価

1. 導 入

水素は地球温暖化問題を解決するためのエネルギー源であり、その貯蔵や輸送の改良は重要なテーマである。貯蔵や輸送の方法として考えられている物の一つが水素吸蔵合金である。Mg は軽くまた重量比において多量の水素を貯蔵でき、さらに安価であるという望ましい特性を持っている。Mg 系水素吸蔵合金である Mg_2Ni の作製方法として、通常の合金作製に用いられる熔融法を適用することは困難である。その理由は Mg の蒸気圧が高く、また相図から分かるように Mg_2Ni のみを合成しようとしても組成制御が難しく、 $MgNi_2$ が同時にできてしまうためである。温度の上昇に伴い MgO が生成してしまうといった欠点もある。 Mg_2Ni を作製する方法としてメカニカルアロイング法がある [1-3]。この方法では作製する合金の組成を最初に導入した Mg と Ni の割合によって決定することが出来る。しかしこの方法では制御可能なパラメーターが初めの導入比ぐらいしか存在しない。そこで我々は化学合成法による Mg_2Ni 合金の作製を行った [4-7]。化学合成法は Ni イオンを溶かした有機溶媒中に Mg 粉末を加えて数時間攪拌するといった方法である。Mg に Ni が堆積しこれを焼成することによって Mg_2Ni 合金を合成出来る。ただし Ni の吸着 (堆積) した Mg を加熱するだけでは Mg_2Ni はできない。後に述べるが Mg_2Ni ができるためには攪拌過程で前駆体が形成される必要があると考えられる。故に我々は最適な攪拌条件を探索した。化学合成法は攪拌時間や攪拌時の温度さらに攪拌方法、また焼成すると

きの温度や時間，雰囲気などを変えることによって様々な組成や構造を持ったものを合成することが可能である．

2. 実験

DMF (N,N-ジメチルホルムアミド) (水分 50 ppm 以下, 有機合成用) 200 ml 中に無水塩化ニッケル (95%) を 2–4 g 溶かし, その中にマグネシウム粉末 (粒子サイズ 200 メッシュ 99.9%) を 0.25–4 g 加えた後数時間攪拌する．そうしてできた Ni の堆積した Mg を水素雰囲気中において電気炉 (熱電対 Pt-13%Rh,Pt) を用いて 500°C で数時間焼成を行った．攪拌方法は球型攪拌子 (テフロン製, 直径 1 cm) を 5 個同時に入れスターラー (CORNING PC520) を用い 20–80°C に加熱しながら一定の速度 (200–1600 rpm) で攪拌を行った．この時, 攪拌用の容器内を真空ラインを用いてアルゴン雰囲気に置換して行った．また攪拌用の容器から焼成用の容器に移す際もグローブボックス内でアルゴン雰囲気中において行った．但しグローブボックスから電気炉へ移す間の数分間は大気にさらしている．

作製した試料は XRD (X-ray diffraction)(CuK α Rigaku MiniFlex) でその構造を調べた．水素吸蔵特性測定装置の構成は, 140 ml のリザーバーと 40 ml のサンプルセルがありそれぞれを半径 2.5 mm のパイプとニードルバルブで接続している．そしてサンプルセルはリボンヒーターを用いて最大 400°C まで加熱することが可能である．サンプルセルの温度測定には Ni-Cr 系, Ni 熱電対を使用している．水素圧は水素ガスボンベで上昇させ, 真空引きにはロータリーポンプを用いた [8] ．

Ni, Mg の定量方法として, 攪拌後の上澄み液を, Ni はジメチルグリオキシム法により, Mg はオキシム法を用いて定量分析を行った．すなわちエタノールにジメチルグリオキシムを溶かし数 ml の上澄み液に加える．Ni は Ni (C₄H₇N₂O₂)₂ の形の沈殿物として濾過して取り出した後 150°C で乾燥させ秤量した．その濾液にアンモニア水と塩化アンモニウムを加えて, その溶液を 60°C に加熱後キリノール (オキシム) 酢酸溶液を加える．Mg を Mg (C₉H₆NO)₂ の形で沈殿物を取り出し 160°C で乾燥させて秤量した．

3. 結果と考察

図 1 に試料の XRD パターンを示す．主要なピークとして Mg₂Ni のピークが検出された．しかし, Mg などのピークもまた同時に検出された．このときの導入比は Mg 2.5 g に対して Ni 1.8 g である．Mg₂Ni が最も優勢に現れる比率は Ni 1.8 g に対して Mg が 2–2.5 g の場合であった．Mg の割合がこれ以上の場合では Mg のピークが優勢となり, これ以下の場合で, MgNi₂ あるいは Ni が優勢となった．Ni が十分に存在している条件では, 攪拌時間を長くすると共に Ni が成長

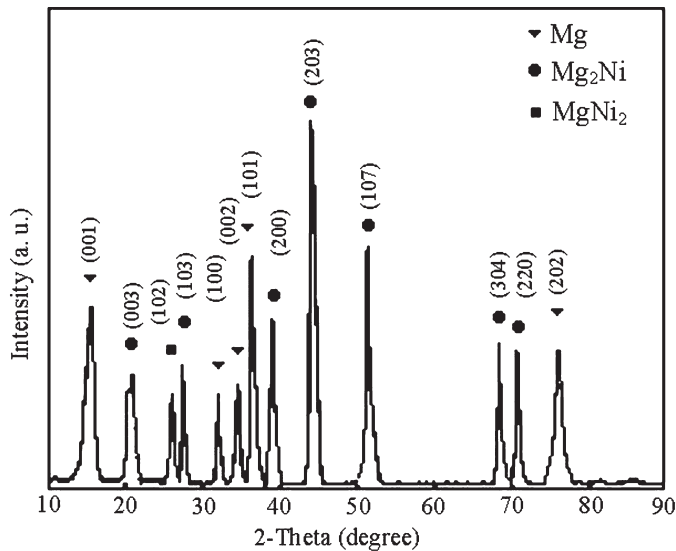


図1 作製試料のXRDパターン 作製条件：Mg 2.5 g NiCl₂ 4 g, 攪拌温度 80°C, 攪拌速度 400 rpm, 攪拌時間 3.5 h.

した．また図1で示したXRDパターンはメカニカルアロイング法を用いて作製したG. Liangらの報告[9]のMg_xNi_{100-x}でのx = 85または75の導入比の場合での結果と似ている．異なった方法で作製した試料のXRDパターンが同じような導入比で似た結果を示しているのは興味深い．

攪拌時の温度を20°Cから40°Cに変えるとMg₂Niの形成の割合は違いが顕著に現れた．そして40°Cから80°Cに変えたところその変化は僅かだった．高温(80°C)では多くのサンプルにおいてMgOが観察された．ここでMg₂Niの形成の度合いを表す指標として，図2にMg₂NiとMgのそれぞれのXRDの最大のピークの強度比をとり，攪拌時間による変化を示す．20°CではMg₂Niは非常にゆっくり成長している．Mg₂NiのピークがMgよりも強くなるのに72時間を要した．40°Cでは20°Cのときと比較してより早い時間がかつより大きな割合でMg₂Niが形成している．Mg₂NiがMgのピークより大きくなるのに要した時間は6.5時間であった．また40°CのときはMg₂Niの形成割合が変動しているのが分かる．この温度においてMg₂Niの形成過程が不安定になっていると考えられる．80°CではMg₂NiのピークがMgより大きくなるのに2時間しかかからなかった．しかしながら5時間以降は40°Cのときの最大値とほぼ同じ値までしか上昇しなかった．Mg₂Niの形成反応がこれ以上進行しなくなったためと考えられる．

図3に溶液分析の結果を示す．この値は図2の実験のときに使用した溶液を調べたものである．全てのサンプルにおいてMgの溶出量よりもNiの減少量(堆積量)のほうが多かった．この結果からNiの吸着(堆積)がMgの溶出つまりMgとNiの置換反応を伴わないで進行していると考えられる．Mg₂Niの形成はNiの堆積量の増加とは必ずしも一致しない．MgへのNiの

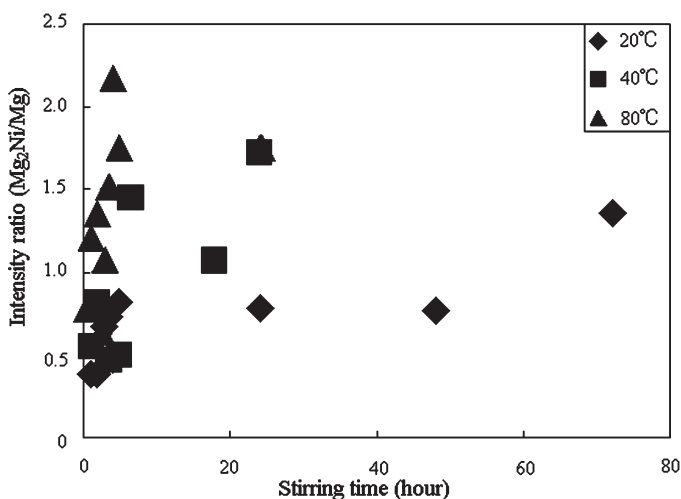


図2 攪拌温度による Mg_2Ni の形成比率の変化．導入比 Mg 2.3 g: $NiCl_2$ 4 g, 攪拌速度 400 rpm.

吸着は、最終的な Mg_2Ni の形成いかにかわらず攪拌の後に直ちに起こっていると考えられる． Mg_2Ni を形成するためには攪拌時に二つの過程が存在していると考えられる．つまり Mg へ Ni の吸着（堆積）が起こり、次に Ni と Mg の混合した前駆体が形成される．そして後者の過程は攪拌時の温度に依存していると考えられる．故に Mg_2Ni を作るためには攪拌時に Mg へ Ni が堆積しただけでは十分ではないと考えられる． $20^\circ C$ の場合では Mg_2Ni の形成速度がとてゆっくりである．これは Ni が十分に堆積しているにもかかわらず前駆体の形成速度がゆっくりであるためと考えられる． $80^\circ C$ では前駆体の形成速度が速いため Mg_2Ni の形成が素早く起こったと考えられる．

次に攪拌速度を変化させて実験を行った．図4に攪拌速度と強度比の関係を示す． $20^\circ C$ のときと $80^\circ C$ のときは、攪拌速度による変化はほとんど見られない．しかしながら $40^\circ C$ の場合では攪拌速度によって Mg_2Ni の割合が図2の結果と同様に変動している．これは前述の2つの過程のうち主に Ni の堆積過程が攪拌速度の影響を受けていると説明できる． Mg_2Ni の形成における $40^\circ C$ での前駆体の形成速度は中程度で変動しやすいと考えられる．別の実験から、激しく攪拌した場合、 Mg 粒子表面に Ni が吸脱着を繰り返し、 Mg_2Ni の形成が妨げられるという結果も得ている． Mg_2Ni の形成はおそらく $20^\circ C$ では前駆体の形成がゆっくり進行しているために Ni イオンの供給による影響を受けない．つまり攪拌の影響がそれほど強くない．また $80^\circ C$ まで温度を上げると Ni の堆積がより一層速くなるため Mg_2Ni の形成は攪拌速度の影響を受けないものと考えられる．

次に $40^\circ C$ においてそれぞれの攪拌速度について攪拌時間を変化させて同様の実験を行った．その結果を図5に示す．やはりどの攪拌速度においても Mg_2Ni と Mg の比率は変動しているこ

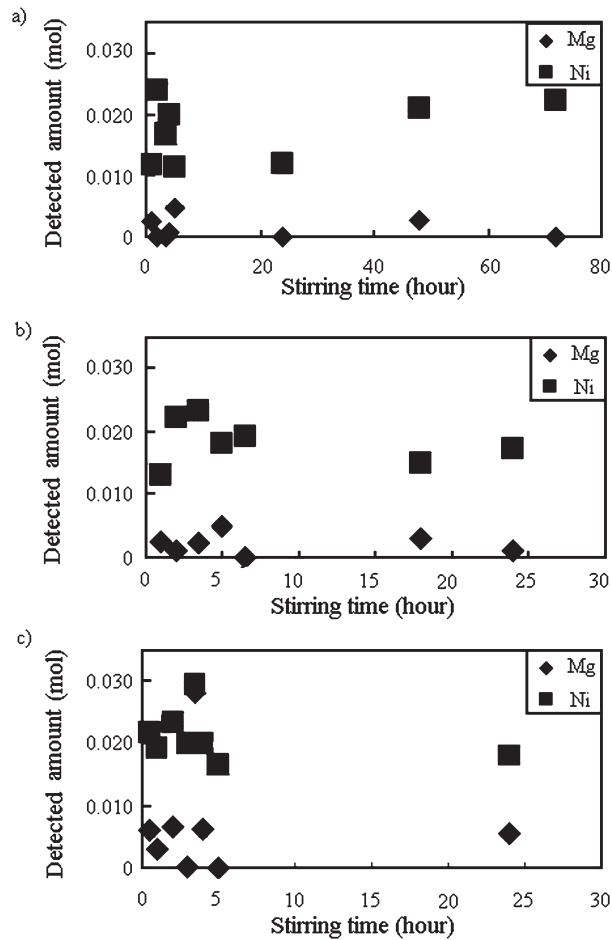


図3 Mg と Ni の定量分析, 攪拌温度 a) 20°C, b) 40°C, c) 80°C. Ni と Mg は全量で 0.031 mol と 0.095 mol である .

とが分かる . 特に 200 rpm の場合では , 一度 3.5 時間の段階で Mg₂Ni がかなり優勢になっているにもかかわらず , その後急激に Mg₂Ni の比率が減少している . 900 rpm のときも一度 Mg₂Ni の割合が上昇した後低下している . これら二つの条件では , 一度割合が低下した後 Mg₂Ni の割合は低下後増えなかった . これらの攪拌条件では , Ni が堆積した Mg の一部が微粒子となっ
てはがれ落ち , 溶液中に浮遊していて , 溶液から取り出す際に , これらを取り出せなかったことが , Mg₂Ni の割合が低下した原因である可能性がある . 200 rpm のときと 900 rpm のときでは変動の仕方は似ている . これは , 攪拌速度の上昇により , Mg 表面への Ni イオンの供給量が増える一方 , Ni イオン (Mg 微粒子を伴うかもしれない) の脱着量も同程度増えるためと考えている . 400 rpm の場合は吸着量と脱着量が時間と共に微妙に変化し Mg₂Ni の形成割合が変動しながら増大したものと考えられる .

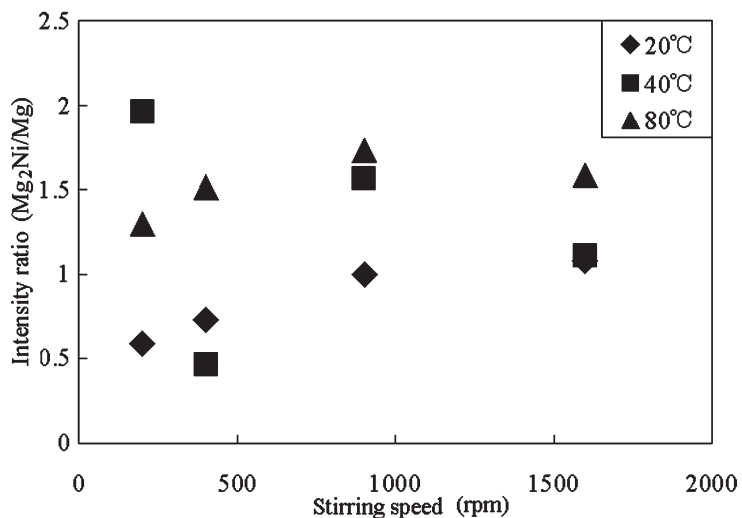


図4 攪拌速度による Mg₂Ni の形成比率の変化．攪拌速度はスターラーの設定値であって実際の攪拌子の回転速度ではない．導入比 Mg 2.3 g: NiCl₂ 4g, 攪拌時間 3.5 h.

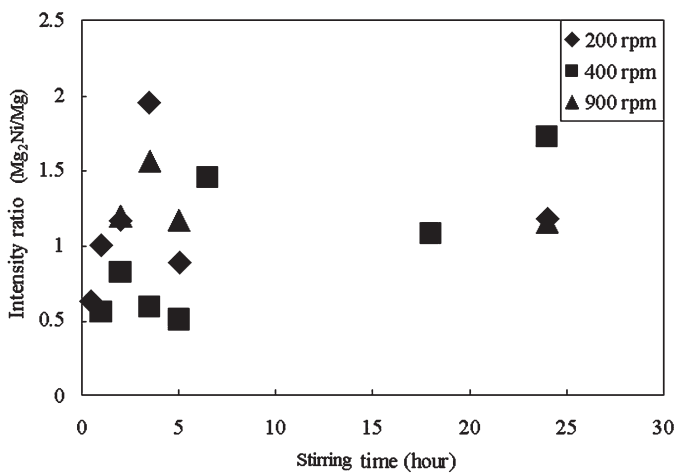


図5 40°C における攪拌速度による Mg₂Ni の形成比率の変化．攪拌速度はスターラーの設定値であって実際の攪拌子の回転速度ではない．導入比 Mg 2.3 g: NiCl₂ 4g.

最後に、水素吸蔵特性を測定した結果を図6に示す。このサンプルは圧力が 1.0 MPa 程度から水素の吸蔵を開始している。そして吸蔵量は最大で 2.3 wt% 程度であった。吸蔵特性は実験回ごとに差が見られた。一方、段階的に圧力を上昇させずに、一度で圧力をかけた場合、より低い圧力でより大きな吸蔵量を示した。その時の最高の値は 0.6 MPa, 3.8 wt% であった。プラトー領域は傾きを持っていることが分かる。これは試料が MgNi₂ や Mg 等を含んだ試料となっているためと考えられる。

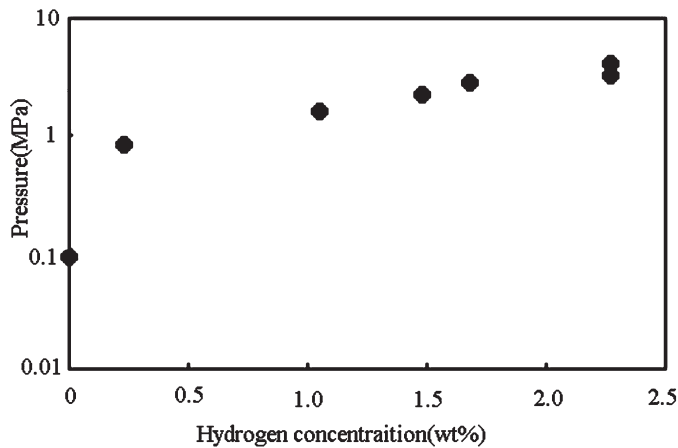


図6 図1のサンプルの250°Cでの水素吸蔵特性

これらの結果から判断すると、ここで調べた作製条件では、Mg₂Niの部分とそのままMgとして残っている部分が混在していると推察される。最初のMg粒子の大きさ等をより一様にする事で合金の構造や組成などをコントロールすることができるのではないかと考えている。水素の吸放出およびその速度などの水素吸蔵特性が、更なる作製条件の調査により発展することが期待できる。

4. 結 論

化学合成法によるMg₂Ni水素吸蔵合金の作製を行った。Mg粒子とNiイオンを含んだDMF中で攪拌することによりMg上にNiを堆積させそれを加熱することによってMg₂Niを得ることができた。最終的にMg₂Niを得るために、攪拌の際にNiがMg上に堆積するだけでは十分でなく、前駆体形成が起こることが重要であると考えられる。Mg₂Niの形成は、攪拌時の温度に依存しており、またある一定の割合で停止すると考えられる。攪拌温度40°Cにおいて、Mg₂Niの形成割合は、攪拌時間と攪拌速度に対して変動するといった挙動が認められた。典型的なMg₂Niは1MPa以上で水素吸蔵が起こり、吸蔵量としては250°Cで3~4wt%になった。

参 考 文 献

- [1] E. Ivanov, I. Konstanchuk, A. Stepanov and V. Boldyrev, J. Less.-Common Met 131 (1987) 25-29.
- [2] M. Y. Song, Int. J. hydrogen Energy 20 (1995) 221-227.
- [3] L. Zaluski, A. Zaluska, J. O. Strom-Olsen, J. Alloys and Compounds 217 (1995) 245-249.

- [4] S. Panwen, Z. Yunshi, Y. Huatang, and C. Shengchang, *Chem. J. Chinese Universities* 3 (1982) 580–582.
- [5] P. Shen, G. Wang, D. Song, Z. Zhou, *Hydrogen Energy Progress* V (1984) 1303–1307.
- [6] S. Panwen, Z. Yunshi, Z. Song, F. Xiandao, Y. Huatang, and C. Shengchang, *Hydrogen Energy Progress* VI (1986) 831–837.
- [7] W. Genshi, W. Xianglong, S. Deying, and S. Panwen, *Hydrogen Energy Progress* VI (1986): 868–871.
- [8] A. Chambers, C. Park, R. Terry, K. Baker, and N. M. Rodriguez, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 4253–4256.
- [9] G. Liang, S. Boily, J. Huot, A. V. Neste, R. Schulz, *J. Alloys and Compounds* 267 (1998) 302–306.

Investigation on chemical synthetic method to prepare Mg₂Ni hydrogen absorbing alloy

Yusuke IKEDA
Takashi OHMORI

Abstract

Chemical synthetic method to prepare Mg₂Ni hydrogen absorbing alloy was studied. Ni was first deposited onto Mg by stirring DMF (N,N-dimethylformamide) which contained Mg particle and Ni ions. Mg₂Ni was obtained by heating the Ni-deposited Mg subsequently. Importantly, it was found that Mg₂Ni formation depended on the stirring temperature and ceased when the fixed degree was formed. Discussion was made on the preparation processes to explain the experimental results. Especially, the fabrication parameters of the stirring temperature and speed were investigated. Typically, the Mg₂Ni sample absorbed hydrogen from below 1.0 MPa and the absorption amount reached 3 ~ 4 wt% at 250°C.

Keywords: Hydrogen absorbing alloy, Hydrogen storage material, Mg₂Ni, Chemical synthesis, Preparation and characterization