

HP-DSCおよびPCT測定によるLaNi₅合金の水素化特性と水素吸蔵特性

信木 関^{*1}, 川島 琉聖^{*2}, 旗手 稔^{*3}

Hydrogenation and Hydrogen storage properties of LaNi₅ alloy studied by HP-DSC and PCT measurements

Tohru NOBUKI^{*1}, Ryusei KAWASHIMA^{*2} and Minoru HATATE^{*3}

In order to estimate the hydrogenation and hydrogen absorbing properties of LaNi₅ alloy, the High-pressure DSC measurement and the PCT measurement by using Sieverts' method, and the discussion about heat-dynamics characteristics of the Hydrogenation process, the crystal structure analysis of the hydride using the Rietveld method. From the obtained results, the quantity of hydrogen absorbed at room temperature of LaNi₅ alloy was 1.38 mass% H₂, and the plateau pressure was 0.246 MPa. And from the van't Hoff plot measured by various PCI measurements, the calculated hydride formation enthalpy was -29.97 kJ/mol · H₂, which value corresponded well with the reported values in other articles. In addition, the Rietveld results of LaNi₅ hydride indicated LaNi₅H₆, with lattice parameters of a unit cell identified as a=0.5306 nm, c=0.4208 nm, and a unit cell volume of 0.1026 nm³.

Keywords: High-Pressure DSC, P-C-T diagram, Hydrogen storage characteristics, LaNi₅ alloy,

1. はじめに

昨今、二酸化炭素(CO₂)等の温室効果ガスによる地球温暖化が問題視されている⁽¹⁾。化石燃料の消費を減らすことが、地球温暖化防止策として最も効果的であるとされる。そのため、CO₂を排出しないことや熱効率が高いことから、燃料電池が近年脚光を浴びている。この燃料電池の技術が普及していくためには、燃料である水素の製造や貯蔵および輸送法の確立が必要と考えられている⁽²⁾。従って、水素吸蔵合金について多数の報告がある。

水素吸蔵合金の研究開発は、1967年にアメリカのBrookhaven National Lab.のReillyら⁽³⁾によってMg₂Cuが水素を大量に貯蔵することが報告されることによって始まった。その後、オランダのPhilips社のVuchtら⁽⁴⁾から、LaNi₅合金が室温で水素を可逆的に吸放出することが報告されてからは、幾多の研究機関によって室温で動作する水素吸蔵合金の開発・研究報告がされ

てきた。

これらの研究を通じ、実用化できる程度の水素吸蔵合金としては、希少で高価な希土類（レアアース）系を用いた合金が利用されてきた。しかし、高価な希土元素を用いなくても実用化に耐えうる新たな合金開発が進められてきた⁽⁵⁾。このことを合金の組成の観点から分類すれば、AB₅型、AB₂型、AB型、A₂B型および固溶体型BCCの5種類に大別され⁽⁶⁾、以下にその特徴を記す。

1. AB₅型：主に希土類系元素を基本につくられ、Ni(ニッケル)などの遷移金属を含む。MH電池の負極材料に利用されている。
2. AB₂型：Mn(マンガン)、チタン(Ti)などの遷移元素を基に作られ、比較的水素吸蔵量が多いとされる。
3. AB型：Ti-Fe(鉄)系に代表されるような合金系であり、製造コストの面でも優れるとされる。
4. A₂B型：主としてMg(マグネシウム)を基本としてつ

・原稿受付 2025年6月6日

^{*1} 近畿大学工学部 機械工学科 教授, 次世代基盤技術研究所 教授 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1番)
E-mail nobuki@hiro.kindai.ac.jp (研究代表者)

^{*2} 近畿大学大学院 システム工学研究科 システム工学専攻 博士前期課程 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1番)
連絡先: 信木 関

^{*3} 近畿大学工学部 機械工学科 教授, 次世代基盤技術研究所 教授 (〒739-2116 東広島市高屋うめの辺1番)
E-mail hatate@hiro.kindai.ac.jp

DOI: 10.15100/0002003191

くられる合金系であり、高い水素吸蔵量が期待できる。

5. 固溶体型：主としてV(バナジウム)やCr(クロム)を基本とするBCC構造を持つ合金系で、比較的高い水素吸蔵量が期待できる。

このように、さまざまな特徴と持つ水素吸蔵合金が挙げられるが、その中でも希土類系水素吸蔵合金は、前述のとおり1968年にVuchtらが強力な永久磁石材料とされるSmCo₅の表面を酸洗浄した際に、磁力が減少する原因が水素を大量に吸蔵することをきっかけに、室温下で可逆的な水素吸蔵放出特性が見いだされ、開発された経緯が知られている⁽⁷⁾。

これまでに報告された水素吸蔵合金については、その体積当たりの水素貯蔵エネルギー密度が高いことを活用した水素エネルギー貯蔵輸送メディアとしての利用にも期待が大きい。金属水素化物中の水素密度は室温・大気圧の水素ガスや液体水素(20K)よりも勝るとされる⁽⁸⁾。このことは、水素吸蔵合金の最大の特徴といえ、液体水素をも凌ぐ体積密度の観点から、搭載する場所とスペースに制約のあるとされる燃料電池自動車の水素タンクへの利用としても期待されてきた⁽⁹⁾。

これら水素吸蔵合金の物性測定には、合金－水素系の平衡特性測定法(主としてSieverts装置(容量法)を用いたPCT測定)や、合金－水素系の熱特性測定法(主として、TGやDSC測定)、水素吸蔵合金の水素化速度の測定、金属水素化物のX線回折測定法、水素吸蔵合金の寿命特性測定法などが知られており、新たな解析手法による測定も併用され新規の合金の探索が進められている⁽¹⁰⁾。

そこで本研究では、希土類型水素吸蔵合金の典型であるLaNi₅合金を用いて、各種合金特性について水素吸蔵特性とその水素化物構造、表面状態や水素との反応性についての基本的な特性について明らかにすることとした。

2. 実験装置および方法

2.1 原料粉末

測定に供した原料粉末は、(株)高純度化学研究所より購入したLaNi₅合金であり、Fe:0.001%, Al, Ca, Mn, Si: N.D.の組成の塊状の試料をArガス雰囲気中でメノウ乳鉢を用いて粉砕し、粒径を約200μm以下とした合金試料粉末を用いた。

2.2 表面観察

試料の表面状態の観察には、(株)日立製作所製の電界放出型走査型電子顕微鏡(FE-SEM S-4800, S-800)を用いて観察し、加速電圧20kV、エミッション電流10μAの条件として撮像後、jpegファイルを取得した。

2.3 結晶構造解析

粉末試料の結晶構造解析には粉末X線回折測定法を利

用した、(株)リガク製のSmartLab_SEを用いて測定し、その測定条件は、管球Cu_Kα、管電圧40kV、管電流40mAとし無反射シリコン製の試料ホルダーを使用して10°≤2θ≤120°の範囲とした。

その後の結晶構造解析には、Rietveld法を利用し、解析ソフトはFullProf Suite(ver.5.20, 2023)、描画にはWinPLOTR(ver. Apr. 2023)を用いた^(11, 12)。

2.4 熱物性評価

原料粉末との水素との熱的反応性評価には、高压型示差走査熱量分析を(株)リガク製のDSC-8230HPを用いて測定し、測定条件は、昇温速度5K/min、サンプリング間隔1s、水素印加圧力は最大で5MPaとし、Arガス雰囲気としたグローブボックス内でφ5のAlの試料ホルダーに試料重量18mgをAlリッドで封入した。また標準試料にはアルミナを用いて測定した。

2.5 水素吸蔵特性評価

試料との水素との反応性や水素吸蔵特性評価には、ハイドロラボ(株)製の最大10MPaを印加可能な圧力(P)・組成(C)・等温(I)装置を用いて測定した。測定に用いた水素ガスの純度はG1; 7Nのものとした。室温(23℃)より温度の高い測定(40℃, 60℃)においては、マントル型ヒーターで試料管を加熱して雰囲気温度とし、P-C-T(温度)曲線を得た。水素との反応時には、試料管内の圧力と時間、温度との関係をデータロガーにサンプリング間隔を5sとして収集し、PCに記録させた。

3. 実験結果および考察

原料粉末の表面状態は、SEMによる観察写真をFigure 1に示すように、板状や針状の粒形状のものである。また試料粉末の表面はいずれの粉末粒についても平坦な状態であり、き裂(クラック)やポーラスとったものは認められない。試料の結晶構造についてX線回折測定を行った結果についてFigure 2に示す。

本原料粉末についてのX線回折測定結果からのRietveld解析では、結晶構造に最密六方晶、空間群に

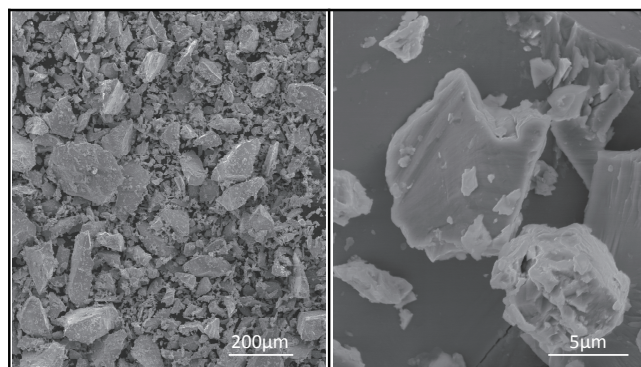


Figure 1 SEM photos of the initial powder, crushed LaNi₅ alloy.

$P6/mmm$ を与えた場合に良い収束を示し、その格子定数はそれぞれ、 $a=0.5014\text{nm}$ 、 $c=0.3983\text{nm}$ が得られた。

Figure 3 には、原料粉末試料について、高圧型 DSC 測定装置による加熱-冷却を繰り返した際の DSC 測定結果について示した。同図より、原料粉末は初期活性化処理を行わない状態で、約 1.5MPa の高圧水素雰囲気中で加熱を行った際には、水素放出に伴う鋭い吸熱ピークが 90°C 付近に現れ、 160°C まで加熱後に冷却した際には、水素吸蔵に伴う鋭い発熱ピークが 74°C 付近に現れており、水素吸蔵-放出に伴う温度差はヒステリシスを表していることがわかる。また、繰り返しの加熱-冷却によって原料の LaNi_5 合金は速やかに水素吸蔵-放出に伴う発熱-吸熱ピークを示しており、再現性も高い結果が得られている。また同図中に示すように、吸熱ピークからは、加熱に伴って 87°C と 91°C 付近の 2 つの鋭いピークが認められる。このピークは、Asano⁽¹³⁾らが指摘しているように、 β 相 (LaNi_5H_3) と γ 相 (LaNi_5H_6) の相変態に対応するものと考察した。

続いて、Figure 4 には、室温 (23°C)、 40°C および 60°C において測定した P-C-I 図について示した。

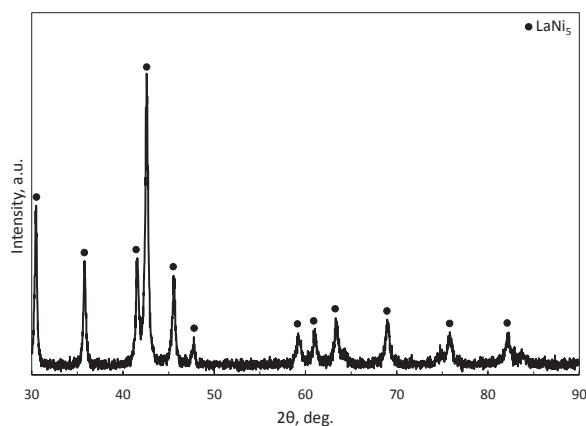


Figure 2 XRD patterns of the initial powder, crushed LaNi_5 alloy.

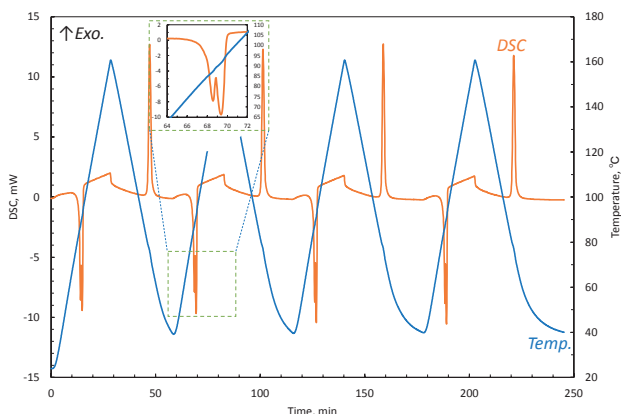


Figure 3 DSC measurement results of the LaNi_5 alloy during heating and cooling runs under high-pressure Hydrogen atmosphere. (Inset enlargement of endothermic peak.)

合金粉末試料は、真空と加熱、高圧水素の印加を数回繰り返す活性化処理後、速やかに水素と反応し、 23°C では $1.38\text{ mass\%}$ の水素を吸蔵することがわかる。また、吸蔵過程の水素平衡圧(プラトー圧)は 0.246MPa であり、放出過程では 0.133MPa を示した。

測定温度を上昇させた場合には、プラトー圧は上昇して最大水素吸蔵量は減少する傾向となった。 40°C と 60°C での吸蔵および放出過程のプラトー圧はそれぞれ、 40°C で 0.389MPa@abs. 、 0.270MPa@des. 、 60°C では、 0.733MPa@abs. 、 0.515MPa@des. となっている。

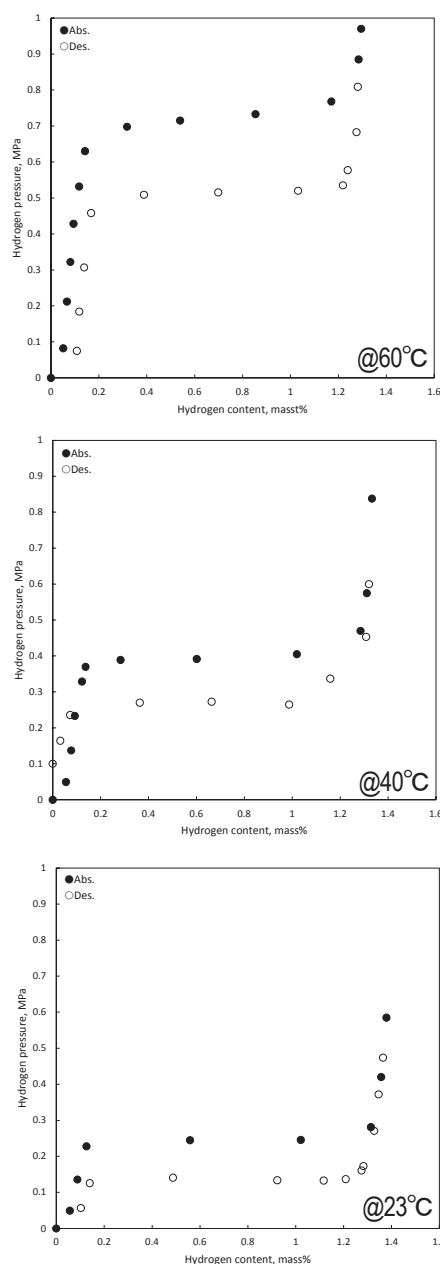
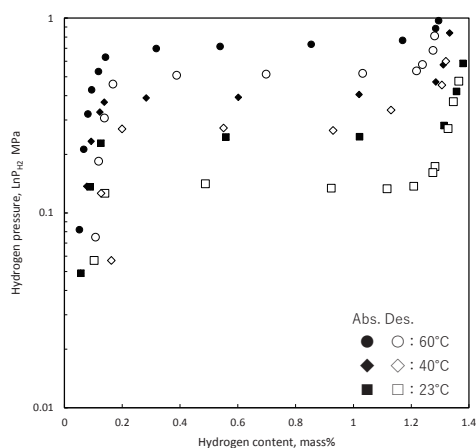


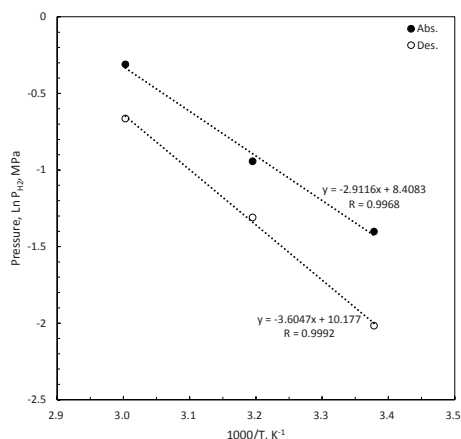
Figure 4 P-C-I diagrams of the LaNi_5 alloy for various temperatures.

Figure 4 に示した各測定温度における PCI 図をまとめて PCT 図として Figure 5(a)にまとめ、これらの結果から得られた van't Hoff 線図を Figure 5(b)に示した。これより本測定から得られた LaNi₅ 合金についての水素化物の生成エンタルピー (ΔH) は、放出過程からの算定において $-29.97 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ と他報告⁽¹⁴⁾ ($\Delta H = -30.1 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$) ととも良い一致を示した。

水素との反応時間を調査した結果については、Figure 6 に示すとおりである。水素印加圧力はどちらも約 2MPa の条件とした。(a)に示した 23°C の室温の条件では、本合金は速やかに水素を吸蔵し、1 mass% の水素吸蔵に要する時間はおよそ 30 s と極めて短時間で反応している。一方で (b) に示した 60°C の場合においては、440 s の反応時間を要する結果となり、これは試料温度を上昇させることは同時に水素吸蔵圧力(プラトー)を高圧側へ移行させることを意味するためであるが、本合金は、いずれの温度においても水素との反応速度が極めて高いことが理解できる。



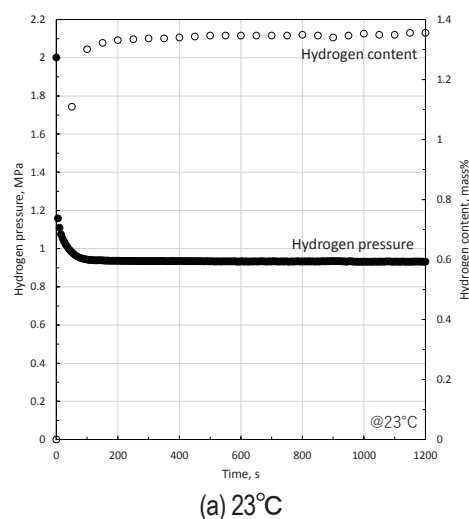
(a) P-C-T diagrams



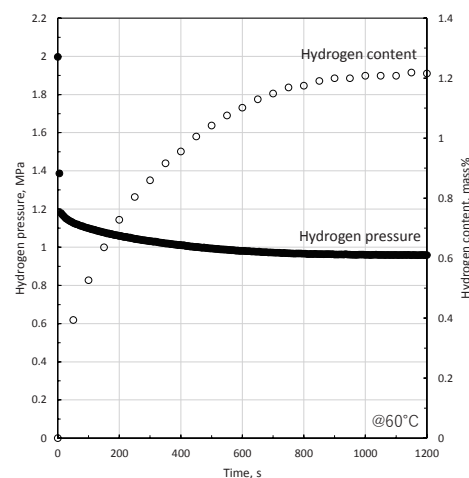
(b) van't Hoff plot

Figure 5 P-C-T diagrams of the LaNi₅ alloy and van't Hoff plot.

PCT 測定による水素吸蔵後に試料を減圧させて、水素化試料粉末の表面状態について SEM により観察した結果について、Figure 7 に示す。水素化後の試料は、試料粉末の表面には多数のき裂が観察され、また数回の水素吸放出処理によって、粒径が小さくなり粒度分布がより小径側にシフトしていることがわかる。また、水素化させた試料についての XRD 測定後の Rietveld 解析結果について Figure 8 に示した。同図より、水素化物の LaNi₅H₆ 相に空間群: $P3m1$ を与えた結果⁽¹⁵⁾ 良い収束を示し、その精密化された格子定数はそれぞれ、 $a=0.5306 \text{ nm}$, $c=0.4208 \text{ nm}$ の結果が得られた。これより、LaNi₅ 合金の水素化反応に伴う体積膨張は単位胞の体積変化によって、 $\Delta V=25.5\%$ と計算され⁽¹⁶⁾, Figure 7 に示したとおり、水素吸蔵放出に伴う格子のひずみに由来して試料へのき裂、微粉化が進行したことが裏付けられた。



(a) 23°C



(b) 60°C

Figure 6 Relation between the reaction time and hydrogen content for various temperatures.

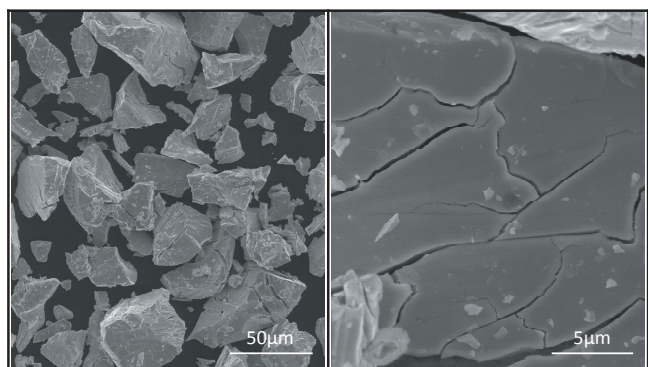


Figure 7 SEM photos of the Hydrogenated LaNi_5 alloy.

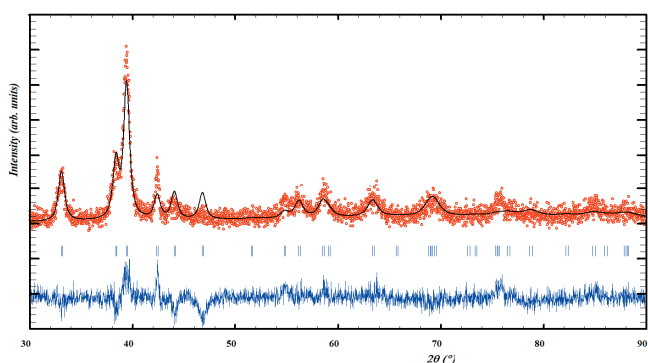


Figure 8 Rietveld analysis result of the Hydrogenated LaNi_5 alloy.

4. まとめ

LaNi_5 合金の水素化反応性および水素吸蔵特性，さらには得られた水素化物の構造に関する知見を得るために，高圧 DSC 測定，Sieverts' 装置による PCT 測定，X 線回折測定からの Rietveld 解析を実施した結果，以下の結果が得られた．

1. LaNi_5 は常温で速やかに水素と反応し，1.38 mass% の水素を可逆的に吸放出する．1 mass% の水素を吸蔵するには，およそ 2MPa の水素雰囲気下では 30s 程度と極めて速い．
2. PCT 測定から得られた van't Hoff の関係式より， LaNi_5H_6 の水素化物の生成エンタルピー (ΔH) は， $-29.97 \text{ kJ/mol} \cdot \text{H}_2$ と見積もられ，既報と良い一致を示した．
3. 得られた LaNi_5 合金の水素化物は LaNi_5H_6 を形成し，結晶構造について Rietveld 解析した結果，空間群； $P3m1$ ，格子定数 $a=0.5306\text{nm}$ ， $c=0.4208\text{nm}$ となる．
4. 水素吸蔵・放出反応を繰り返すことにより， LaNi_5 の単位胞は 25.5% の体積膨張と収縮を起こして原料の微粉化を促進させる．

謝辞

本研究に関する結晶構造に関する議論では，フランス国立科学研究センター(CNRS)の ICMPE(Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est)所長・Dr.

Jean-Marc JOUBERT 氏との日仏ジョイントセミナー（於：近畿大学次世代基盤技術研究所，2025 年 5 月 23 日開催）での内容・討論に依るところが多い．同氏に感謝いたします．

参考文献

- (1) 環境省：気候変動に関する政府間パネル (IPCC) 第 6 次評価報告書，[「政策決定者向け要約」文科省，経産省，気象庁，環境省暫定訳 2024 年 11 月]，1-49.
- (2) 経済産業省：再生可能エネルギー・水素等関係閣僚会議，水素基本戦略，(2023-6)，pp.3-11.
- (3) James J. Reilly Jr., Richard H. Wiswall Jr., Reaction of hydrogen with alloys of magnesium and copper, *Inorganic Chemistry*, **6**, (1967), pp.2220-2223.
- (4) J. H. N. van Vucht, F. A. Kuijpers and H. C. A. M. Bruning, Reversible Room-Temperature Absorption of Large Quantities of Hydrogen by Intermetallic Compounds, *Philips Res. Repts*, **25**, (1970), pp.133-140.
- (5) 秋葉 悦男，水素吸蔵合金の現状と展開，水素エネルギーシステム，**31**, (2006)，pp.14-19.
- (6) 青木 清，水素吸蔵合金の開発動向，電気製鋼，**72**, (2001)，pp.247-252.
- (7) H. Zijlstra, F.F. Westendorp, Influence of hydrogen on the magnetic properties of SmCo_5 , *Solid State Communications*, **7**, (1969), pp. 857-859.
- (8) 清水 孝純，水素吸蔵合金，表面技術，**56**, (2005)，pp.189 - 193.
- (9) 森 大五郎，小林 信夫，松永 朋也，藤 敬司，小島 由継，高圧型水素吸蔵合金タンクの開発，*までりあ*，**44**, (2005)，pp. 257-259,
- (10) 大角 泰章，新版 水素吸蔵合金-その物性と応用，アグネ技術センター(2000)，pp. 77-103.
- (11) H.M. Rietveld, A profile Refinement method for Nuclear and Magnetic Structures, *J. Appl., Cryst.*, **2**, (1969), pp.65-71.
- (12) Juan Rodríguez-Carvajal, Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction, *Physica B: Condensed Matter*, **192**, (1993), pp.55-69.
- (13) Kohta Asano, Yoshihiro Yamazaki, Yoshiaki

- Iijima, Hydrogenation and Dehydrogenation
Behavior of $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x=0, 0.25, 2$) Alloys
Studied by Pressure Differential Scanning
Calorimetry, *MATERIALS TRANSACTIONS*, **43**,
(2002), pp. 1095-1099.
- (14) 大西 敬三, 水素吸蔵合金の応用技術, シーエムシー出版(2002), pp.28.
- (15) Materials project;
<https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1222987>. {<https://doi.org/10.17188/1672224>}.
- (16) 大角 泰章, 新版 水素吸蔵合金-その物性と応用-,
アグネ技術センター(2000), pp. 65.