



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



Mg-X二元系新規化合物の高圧合成とその水素化特性 (X= Co, Zn, Y)

メタデータ	言語: English 出版者: 公開日: 2020-12-15 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: ブラポーンポン, スィリー メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00010331

氏 名 BURAPORN PONG SIREE (ブラポーンポン スイリー)

学位論文題目 High-pressure synthesis of novel compounds in Mg-X binary systems and their hydrogenation properties (X = Co, Zn and Y)
[Mg-X 二元系新規化合物の高圧合成とその水素化特性 (X= Co, Zn, Y)]

論文審査委員 主査 教授 齋藤 英之
教授 関根 ちひろ
准教授 澤口 直哉

論文内容の要旨

Mg は、その水素吸蔵量は 7.6 mass% H と大きく、軽量な水素貯蔵材料として期待されている。一方で、応用上、常温より高い水素吸放出温度が大きな課題であり、Mg を基とした新規化合物や材料の探索が精力的に進められている。本研究では、新規化合物の探索に高圧合成法に注目した。Mg は、原子サイズの圧縮率が比較的大きく、例えば Mg - X 系において GPa オーダーの高圧の効果によって構成元素の原子半径比が大きく変化することが期待され、常圧にない化合物が合成される可能性は大きい。本研究では、Mg - X 二元系 (X = Co, Zn, Y) において高圧合成法により新規化合物を探索し、その結晶構造、熱安定性、水素吸蔵放出特性について調査することを目的とした。

Mg - Co 系において、圧力 5 GPa 以上で、常圧下の状態図にはない新規化合物 $Mg_{44}Co_7$ が合成された。この $Mg_{44}Co_7$ は約 390 °C で Mg と $MgCo$ に分解し、一方で、300 - 350 °C、8 MPa の水素雰囲気下では MgH_2 、 $Mg_6Co_2H_{11}$ 、 Mg_2CoH_5 に不均化反応し、4.2 mass% H の水素吸蔵を示した。Co と同族の Mg - Rh 系において、 $Mg_{44}Rh_7$ は常圧下で安定相である。高圧の効果によって Mg と Co の原子半径比を変化させ、 $Mg_{44}Co_7$ が合成されると分かった。

Mg - Zn 系において、新規化合物は得られなかった。しかしながら、常圧下と比較し Mg への Zn の固溶度が、2.4 at% から 10 at% と顕著に増加することが確認された。この Mg - 10 at% Zn 固溶体は、100 °C で $Mg - x \text{ at% Zn}$ と $Mg_{21}Zn_{25}$ に分解し、一方で、300 °C、5 MPa の水素雰囲気下で水素化反応を伴い $(Mg - x \text{ at% Zn})H_2$ と $Mg_{21}Zn_{25}$ に分解した。この水素化物は純 MgH_2 に比べ低い約 390 °C から水素放出した。

Mg - Y 系において、2 GPa 以上の合成圧力により新規化合物 Mg_3Y が得られた。この Mg_3Y は、約 315 °C で $Mg_{24}Y_5$ と Mg_2Y に分解し、一方で 200 °C、8 MPa の水素雰囲気下で

MgH₂、YH₃ に不均化分解し、Mg₃Y の水素吸蔵量は 3.51 mass% H であった。Y を除くほとんどの希土類元素において Mg₃RE は常圧下で安定相である。この結晶構造の安定性は、Mg と RE の原子半径比、並びに RE の結晶構造によって整理できるということが分かった。

新しい水素貯蔵材料を得る目的で高圧合成法によって Mg–X 二元系において、新規化合物を探索した結果、Mg–Co 系、Mg–Y 系において、新規化合物の高圧合成に成功した。また Mg–Zn 系においては、高圧の効果によって Mg 相への Zn 固溶量を増大させ、水素放出温度が低温化することが分かった。

ABSTRACT

Mg and Mg-based compounds are promising for using as hydrogen storage materials because of their high gravimetric hydrogen capacity and hydrogen storage reversibility. Exploration of novel Mg-based alloys is an approach to overcome the drawbacks of Mg which are sluggish kinetics and high thermal stability. High-pressure synthesis has attracted attention to synthesize novel Mg-based materials due to drastic change in atomic volume of Mg. In this thesis, novel Mg-based binary compounds in Mg – Co, Mg – Zn and Mg – Y systems were explored. The crystal structure, thermal stability and hydrogenation properties of the novel Mg-based compounds were investigated.

In the Mg – Co system, a novel compound Mg₄₄Co₇ was obtained at pressure above 5 GPa. The Mg₄₄Co₇ decomposed into Mg and MgCo phases at approximately 390 °C with an exothermic reaction. The Mg₄₄Co₇ disproportionated into MgH₂, Mg₆Co₂H₁₁ and Mg₂CoH₅ at 300 – 350 °C and 8 MPa of H₂. The hydrogen desorption temperature was observed at 337 °C. The hydrogen content of hydrogenated Mg₄₄Co₇ was 4.2 mass%.

In the Mg – Zn system, a novel Mg – Zn compound was not obtained in this study. However, the solid solubility of Zn in Mg was increased from 2.4 at% Zn (ambient pressure) to 10 at% Zn (6 GPa). The synthesized solid-solution Mg – 10at%Zn decomposed into Mg – *x* at% Zn and Mg₂₁Zn₂₅ phases at a temperature in the range of 100 – 150 °C under an Ar flow. The Mg – 10 at% Zn disproportionated into (Mg – *x* at% Zn)H₂ and Mg₂₁Zn₂₅ at 300 °C and 5 MPa of H₂. The substitution of Zn in MgH₂ has a beneficial effect on the decrease in thermal stability of MgH₂.

In the Mg – Y system, a novel compound Mg₃Y was obtained at synthesis pressure above 2 GPa. The Mg₃Y decomposed into Mg₂₄Y₅ and Mg₂Y at approximately 315 °C with an endothermic reaction. The Mg₃Y disproportionated into ambient-pressure and high-pressure phases of both MgH₂ and YH₃ at 200 °C and 8 MPa of H₂. The hydrogen desorption temperature was observed at 350 °C. The hydrogen content of hydrogenated Mg₃Y was 3.51 mass%.

The novel Mg – Co and Mg – Y compounds, and the expansion of solid solubility of Zn in

Mg were obtained by the effect of pressure. These newly found compounds have been synthesized due to the effect of pressure on the adjusting atomic radius ratios of Mg and those elements, the electron configurations and electronegativities of the constituent elements.

論文審査結果の要旨

近年、地球環境問題への関心の高まりから、低炭素社会に資する水素エネルギー技術が注目されている。マグネシウム (Mg) 系合金は水素を安全に貯蔵・輸送するための軽量な水素貯蔵材料として期待されている。その一方で、常温より高い水素吸放出温度を示す材料の開発が大きな課題とされている。

本論文は、軽量な水素貯蔵媒体である Mg 合金に着目し、高圧合成法による Mg-X 二元系新規化合物 (X= Co, Zn, Y) の探索と、得られた新規化合物の水素化特性に関する研究についてまとめられている。X 元素として、それぞれ性質の異なる元素として、触媒能が期待できる遷移金属として Co を、Mg と固溶度を持つ Zn を、水素貯蔵能を有する希土類元素 (RE) として Y をそれぞれ選択し、系統的に探索を行っている。

Mg-Co 系においては、圧力 5 GPa 以上で、常圧状態図にはない化合物 $Mg_{44}Co_7$ の新規合成に成功した。この化合物は水素との不均化反応によって 4.2 mass%H の水素吸蔵を示した。Co と同族の Mg-Rh 系で存在する $Mg_{44}Rh_7$ は常圧下で安定相であるが、高圧下で Mg/Co の原子半径比を Mg/Rh に近づけることで、新規化合物 $Mg_{44}Co_7$ が合成されたと考えられる。本系金属間化合物を電子化合物として扱い、高圧の効果による構成元素の圧縮率の違いから原子半径比を積極的に調整するという、高圧法を用いた金属間化合物の新たな材料設計の指針が提案された。

Mg-Zn 系では新規化合物は得られなかった。しかしながら、常圧下と比較し Mg への Zn の固溶度が、2.4 at% から 10 at% と顕著に増加することが確認され、高圧を用いた Mg 系合金の合金元素の固溶度を変化させる方法が提案された。

高容量水素貯蔵材料として Mg_3RE が期待されている。RE を Y とすることで軽量になるものの、常圧安定相としての Mg_3Y は報告されていなかった。本研究では Mg-Y 系において、2 GPa 以上の合成圧力により化合物 Mg_3Y の新規合成に成功した。この結晶構造の高圧下での安定性は、Mg と RE の原子半径比、並びに RE 単体の結晶構造によって整理できることが示された。

これら一連の成果は高圧合成法による Mg 系化合物の探索における新しい材料設計方法を提案するものであり、今後の機能性材料としての Mg 基合金の探索範囲を拡大させ、材料科学および材料工学の発展に大きく寄与すると考えられる。

以上のことから、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。