

- ・実施課題番号：2006A0127
- ・実施課題名：希土類-Mg-Ni 系水素吸蔵合金の精密構造解析
- ・実験責任者所属機関及び氏名：(株)ジーエス・ユアサコーポレーション 綿田正治
- ・使用ビームライン：BL19B2
- ・共同実験者：
 - (株)ジーエス・ユアサコーポレーション
 - 黒葛原実，落合誠二郎，金本学，掛谷忠司，李冠平，尾崎哲也
 - (独)産業技術総合研究所
 - 境哲男，森下正典

【緒言】

希土類-Mg-Ni 系合金は従来の AB₅ 系合金に比べて水素吸蔵容量が大きく有望な水素吸蔵材料である。これらの合金は AB₅ ユニット (CaCu₅ 型構造) と A₂B₄ ユニット (Laves 構造) からなる種々の積層構造をとることが知られている [1-3]。我々は La-Mg-Ni-Co の組成をベースに Ni の一部を Mn,Al で, La の一部を Pr,Y で置換することにより相構造が大きく変化し,同時に水素吸蔵特性も変化することをこれまでに報告している [4,5]。本研究では水素吸蔵前後の合金の放射光 XRD 測定および XAFS 測定をおこなうことで,置換元素と結晶構造および水素吸蔵特性との関係についてさらに詳細な解析をおこなった。

【実験】

種々の合金 (RE,Mg) (Ni,Co,Cu,Mn,Al)_b (RE: 希土類, 3.6 ≤ b ≤ 3.8) を高周波誘導溶解法により作製した。粉砕後,ジーベルツ型装置により 80 における水素吸蔵特性を評価した。水素吸蔵前後の合金について放射光 X 線 (SPring-8 BL19B2) を用いて XRD 測定および XAFS 測定をおこなった。XRD 用サンプルは φ0.3mm のガラスキャピラリーに合金粉末を封入して作製し,波長 0.7 でスピナーを使用して測定した。得られた XRD パターンから生成相の同定を行い, Rietveld 法 (使用ソフト: RIETAN2000 [6]) により,各合金相について格子定数を精密化し,存在割合を求めた。XAFS 測定は透過法によりおこなった。

【結果と考察】

置換希土類元素の異なる La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co, Mn,Al)_{3.8} (RE': La, Ce, Pr または Nd) 合金について放射光 XRD パターンの Rietveld 解析により求めた合金相の存在割合を図 1 に示す。無置換合金 (RE': La) は CaCu₅ 型相 (以下 AB₅ 相) の偏析の割合が約 35% と高かったのに対し,Ce,Pr,Nd 部分置換合金はいずれも AB₅ 相が 15%以下と低く, Pr₅Co₁₉ 型相 (5:19H 相), Ce₅Co₁₉ 型相 (5:19R 相), La₅MgNi₂₄ 型相 (1:4R 相) 等の積層構造相が 80%以上を占めた。このことは各積層構造相中の La サイトに La に比べて原子半径の小さい Ce, Pr または Nd が固溶することで AB₅ ユニ

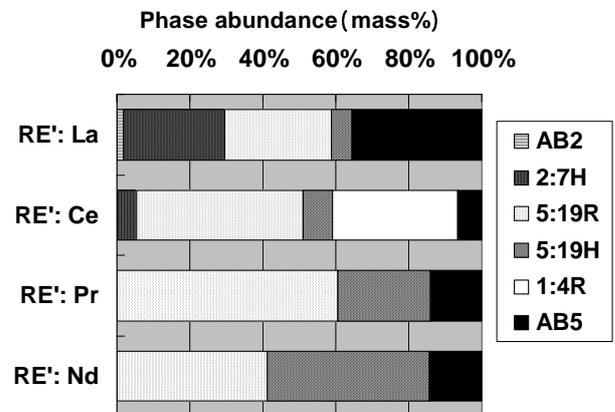


図 1 La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8} (RE': La, Ce, Pr,Nd) 合金における各相の存在割合

ットと A_2B_4 ユニットの間の歪みが軽減され構造が安定化することを示唆している．各合金における生成相の格子定数の a 軸長を図 2 に示す．積層構造相の a 軸長は AB_5 相の a 軸長に比べて $0.01 - 0.02 \text{ \AA}$ 大きい．積層構造を構成する 2 種類の構造の中で Laves 構造は $CaCu_5$ 型構造に比べて a 軸長が大きいが、積層構造相では a 軸長が両者の中間的な値をとることで構造が安定化しているものと考えられる．また、Ce 置換合金は Pr または Nd 置換合金に比べて a 軸長が小さいことがわかった．本来の Ce の原子半径 (1.825 \AA) は Pr (1.828 \AA) または Nd (1.821 \AA) と大きく変わらないことから、各合金相中で Pr と Nd が 3 価に近い電子状態で存在しているのに対し、Ce は 4 価に近い電子状態で存在していることで格子が収縮しているものと考えられる．

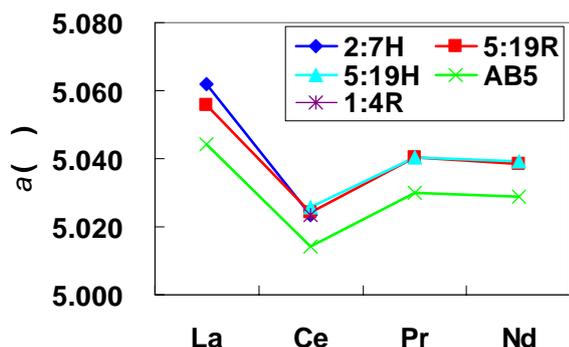


図 2 $La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8}$ (RE' : La, Ce, Pr, Nd) 合金の各生成相の a 軸長

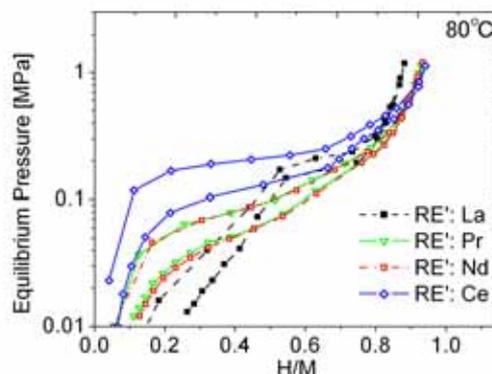


図 3 $La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8}$ (RE' : La, Ce, Pr, Nd) 合金の PCT 曲線 (80°C)

各合金の水素吸蔵放出測定における PCT 曲線 (圧力 - 組成等温線) を図 3 に示す．無置換合金は二段のプラトーが観察された．格子体積が小さい AB_5 相と格子体積の大きい積層構造相で水素占有サイトの安定性に大きな差があり、平衡圧に差が生じることを示している．Ce, Pr または Nd 部分置換合金は無置換合金に比べて水素吸蔵放出のプラトーが一段となり平坦化することとともに水素吸蔵量が増加することがわかった．希土類部分置換による歪みの軽減により水素占有サイトの安定性の差が小さくなるものと考えられる．特に Ce 部分置換合金は水素吸蔵および放出時の平衡圧が最も高く、最も平坦なプラトーを示した．Ce または Nd 部分置換合金の水素吸蔵前後の XRD パターンを図 4 に、各部分置換合金の水素化にともなう格子体積の増加率を表 1 に示す．Pr, Nd 置換合金は水素吸蔵後の XRD パターンは水素吸蔵前のものと回折ピークの本数は変わらず、低角側へのピークシフトのみが観察された．すなわちこれらの合金は元の構造を維持したまま格子膨張しているものと考えられる．一方、Ce 置換合金は水素吸蔵にともないピークの分裂が観察され、構造安定性に劣ることが示唆された．水素吸蔵にともなう格子体積の増加率は Pr または Nd 合金は 17-21%であったのに対し、Ce 置換合金では 14 - 22%と相による差が大きかった．相によって格子膨張の差が大きいと繰り返し水素吸蔵放出をおこなった場合に、相と相の境界において歪みを

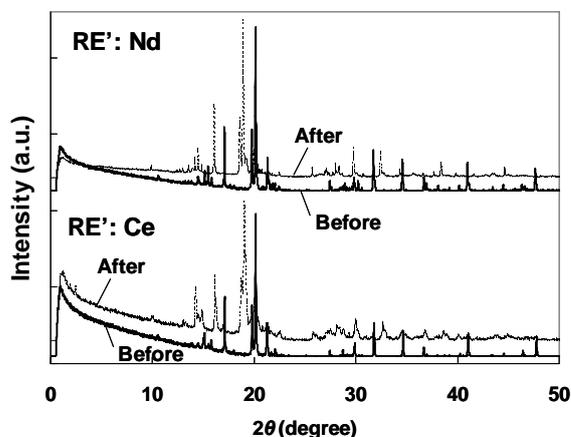


図 4 $La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8}$ (RE' : Ce, Nd) 合金の水素化前後の放射光 XRD パターン (波長 0.7 \AA)

生じやすく劣化を引き起こすと考えられる。実際に各合金を用いて電極を作製し電気化学的水素吸蔵放出を 50 サイクル繰り返した場合に Ce 置換合金の容量維持率は 87%と Pr または Nd 置換合金の 96%に比べて低く、耐久性に大きく劣ることが確認された。

Ce または Pr 置換合金の Ce LIII または Pr LIII 吸収端 XANES スペクトルを標準試料である単体金属、酸化物、塩化物のスペクトルとともに図 5 に示す。Ce 置換合金のスペクトルは吸収端が 4 価の Ce 化合物である CeO₂ の吸収端よりも低エネルギー側にシフトしているものの、同様に 2 つのピークを有しており、3 価の Ce 化合物である CeCl₃ のスペクトルとは異なることがわかった。このことは Ce 置換合金中において Ce は 3 価よりも 4 価に近い電子配置で存在していることを示唆しており、合金相の格子定数が Pr, Nd よりも小さいことと一致する。一方、Pr 置換合金のスペクトルは 1 つのピークしか観測されず 3 価と 4 価を含む Pr₆O₁₁ よりも 3 価のみの PrCl₃ に近いことから、3 価に近い電子配置で存在しているものと考えられる。

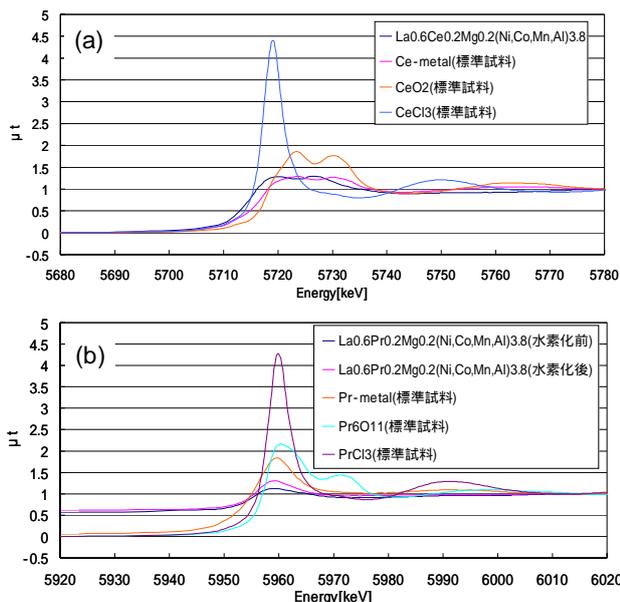


図 5 La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8} (RE': Ce, Pr) 合金の(a) Ce-LIII 端および(b) Pr-LIII 端 XANES スペクトル

表 1 La_{0.64}RE'_{0.2}Mg_{0.16}(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8} (RE': Ce, Nd) 合金の水素化前後の格子体積と水素化にともなう増加率

RE	合金相	水素化前	水素化後	変化
		V(3)	V(3)	V(%)
Ce	AB5	100.3	87.6	14.4
	1:4R	1543.9	1325.7	16.5
	5:19H	842.2	712.3	18.2
	5:19R	1269.5	1062.7	19.5
	2:7H	643.0	528.8	21.6
Pr	AB5	105.6	88.0	20.0
	5:19H	857.3	712.9	20.3
	5:19R	1285.4	1068.7	20.3
Nd	AB5	103.3	88.0	17.5
	5:19H	861.8	712.1	21.0
	5:19R	1290.4	1067.3	20.9

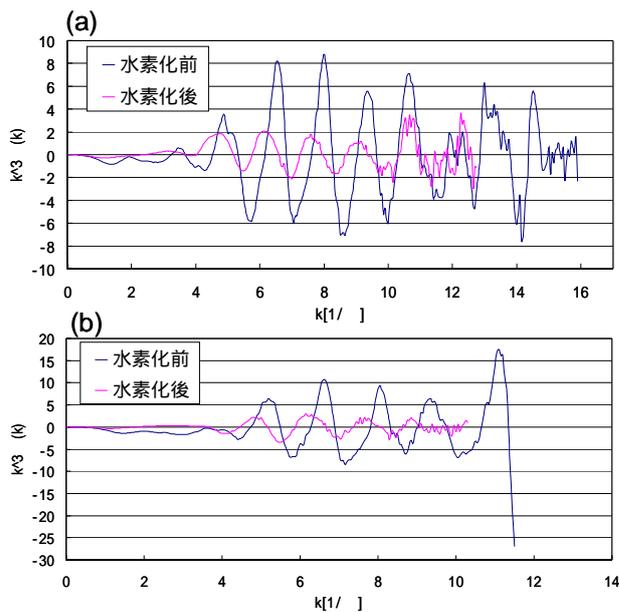


図 6 (La,Mg)(Ni,Co,Mn,Al)_{3.8} 合金の(a) Ni-K 端および(b) Co-K 端の EXAFS 関数

水素化前後の無置換合金の Ni K または Co K 吸収端の EXAFS 関数 $k^3\chi(k)$ を図 6 に示す。水素化後のプロットは水素化前のものに比べて位相が同じであるが、周期がずれており、格子内に水素が吸蔵されることで Ni または Co 周辺の局所構造が大きく変化していることを示唆している。希土類-Mg-Ni 系合金の構成元素のうち希土類、Mg は単体で水素化物を形成しやすく、Ni、Co は単体では水素化物を形成しにくい、合金水素化物中では希土類、Mg だけではなく Ni、Co においても水素の間に強い相互作用が存在しているものと考えられる。

【まとめ】

放射光 XRD 測定および XAFS 測定をおこない、希土類-Mg-Ni 系合金における置換元素の相構造および水素吸蔵特性への影響を検討した。Ce 置換合金は水素吸蔵放出にともなう膨張収縮時の歪みが大きく安定性に劣ることがわかった。これに対し Pr および Nd 置換合金が構造安定性に優れ、実用的な水素吸蔵材料として適していることがわかった。Ni,Co 付近の局所構造が水素吸蔵とともに大きく変化することが示唆された。これらの知見は高容量で耐久性にすぐれた水素吸蔵材料を開発していく上で役立つものと期待される。

【謝辞】

今回の XRD, XAFS 測定およびデータ解析にあたっては高輝度光科学研究センター 産業利用推進室の杉浦正治様, 本間徹生様, 佐藤眞直様, 北野彰子様, 西野潤一様, 松本拓也様, 平山明香様にご指導とご協力を頂きました。また, サンプル作製にあたっては産業技術総合研究所の松村安行博士のご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

【参考文献】

- [1] K. Kadir, T. Sakai, and I. Uehara, *J. Alloys Compds.*, 257, 115 (1997).
- [2] T. Kohno, H. Yoshida, F. Kawashima, T. Inaba, I. Sakai, M. Yamamoto, and M. Kanda, *J. Alloys Compds.*, 311, L5 (2000).
- [3] H. Hayakawa, E. Akiba, M. Gotoh, and T. Kohno, *Mater. Trans.*, 46, 1393 (2005).
- [4] 綿田, 平成 17 年度 SPring-8 戦略活用プログラム課題利用報告書(2005B), pp.147-150.
- [5] 金本, 掛谷, 尾崎, 黒葛原, 綿田, 境, *GS Yuasa Technical Report*, 3(1), 20-25 (2006).
- [6] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000).