

- ・実施課題番号：2005B0871
- ・実施課題名：La-Mg-Ni系水素吸蔵合金の結晶構造解析
- ・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

【緒言】

希土類-Mg-Ni合金は従来のMmNi₅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。AB₅ユニット *n* 層と AB₂ユニット 1層が *c* 軸方向に積層した六方晶系および菱面体晶系の結晶構造を有するものが報告されている[1-3] が合金組成と相構造に関する詳細な報告はない。本研究ではこれらの合金について放射光 X 線回折測定を行い Rietveld 法を適用することで詳細な結晶構造解析を行った。

【実験】

種々の合金(RE,Mg)(Ni,Co,Cu, Mn, Al)_b (RE: 希土類、3.0 ≤ *b* ≤ 4.5)を高周波誘導溶解法により作製した。各合金は SEM-EPMA 分析により組織観察を行った後、粉碎して放射光 X 線 (SPring8 BL19B2, 波長 0.7 Å) を用いて粉末 X 線回折 (XRD) 測定を行った。得られた XRD パターンから生成相を同定し、Rietveld 法 (使用ソフト: RIETAN2000 [4]) により結晶構造解析を行い、各相の格子定数と存在割合を求めた。水素吸蔵特性は、80°Cで PCT 測定を行うことにより評価した。

【結果と考察】

作製された各合金は、ほとんどの場合多相構造であることがわかった。放射光 XRD パターンについて Rietveld 解析を行った結果、CaCu₅型構造相 (以下 AB₅相)、C15 ラーベス相が規則化した C15b 相 (同 AB₂相) に加えて、菱面体晶 Gd₂Co₇型構造相 (2:7R 相)、六方晶 Ce₂Ni₇型構造相 (2:7H 相)、菱面体晶 Ce₅Co₁₉型構造相 (5:19R 相)、六方晶 Pr₅Co₁₉型構造相 (5:19H 相) の 4 種類の積層構造相の存在が確認された。また、AB₅ユニット 4層と AB₂ユニット 1層の積層からなる菱面体晶の構造 (1:4R) 相の存在が新たに示唆された。これらの結晶構造の投影図を図 1 に示す。

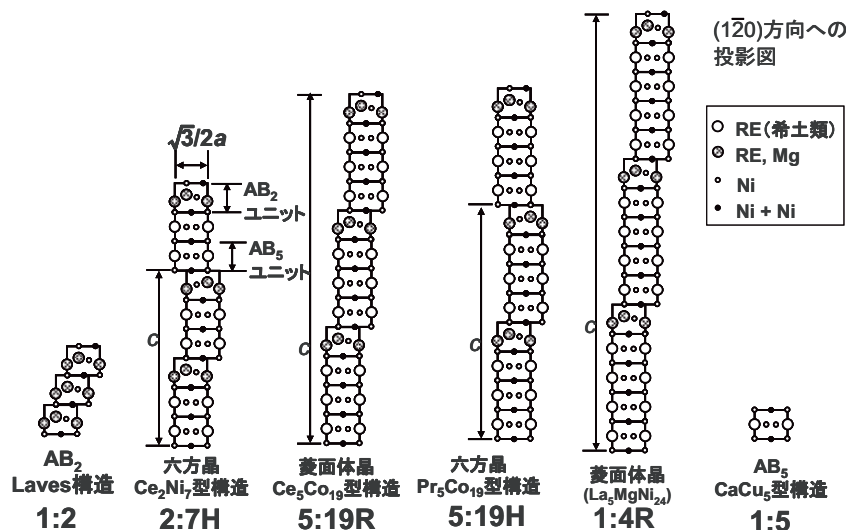


図 1 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4-x}Co_{0.3}(MnAl)_x合金に存在する結晶構造相の投影図

合金組成を変化させることで相構造は大きく変化した。組成 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_{0.3}(\text{MnAl})_x$ について、Mn,Al の添加量 x と各相の存在割合の関係を図2に示す。 $x=0$ の場合、2:7H 相が主相であったのに対し、Mn,Al 添加量の増加とともに 5:19R 相または 5:19H 相の割合が増加し、 $x=0.15$ では 5:19H 相が 70%以上の割合となった。 $x=0.2$ ではこれに代わり 1:4R 相が主相となった。添加量をさらに増加させると積層構造相の割合が減少し、 AB_5 相と AB_2 相の割合が増加し、 $x=0.4$ では AB_5 相が約 75%、 AB_2 相が約 22%となった。 $x=0.15$ の合金に関する Rietveld 解析結果を図3に示す。5:19H 相において AB_2 ユニット内の 4f2 サイトは La : Mg が約 1 : 1 でランダムに占有され、Al の多くは希土類面間の Ni サイト (12k1, 12k2 サイト) をランダムに占有していた。このように Mg, Al が特定のサイトを置換することで構造が安定化されるものと考えられる。

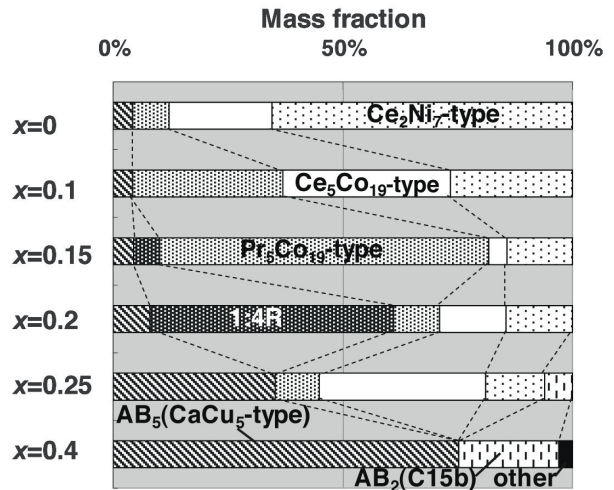


図2 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_{0.3}(\text{MnAl})_x$ 合金における各相の存在割合

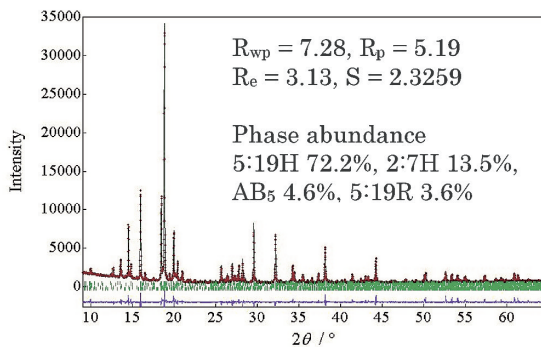


図3 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.25}\text{Co}_{0.3}(\text{MnAl})_{0.15}$ 合金の Rietveld 解析結果

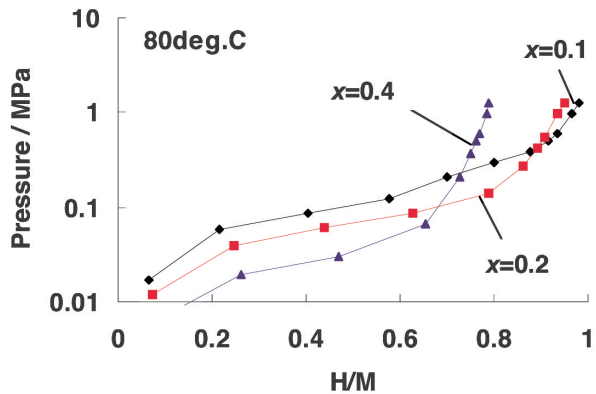


図4 $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_{0.3}(\text{MnAl})_x$ 合金の PCT 曲線 (80°C)

図4に $\text{La}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{Ni}_{3.4-x}\text{Co}_{0.3}(\text{MnAl})_x$ 合金の 80°Cにおける PCT 曲線 (圧力—組成等温線) を示す。 $x=0.4$ の場合、水素吸蔵量は $\text{H}/\text{M}=0.8$ 程度と従来合金とほとんど変わらなかったのに対し、Mn,Al 量を減少させていくことで吸蔵量が増加し、 $x=0.1$ では H/M が約 1.0 と従来合金よりも約 20%高くなった。しかしながら、Ni に比べて原子半径が大きな Mn,Al の量が減少することで格子体積が減少し平衡水素圧が上昇するため、実用性の観点からは水素吸蔵容量が大きく平衡水素圧が高くない $x=0.2$ の合金が適していると考えられる。この合金について、水素吸蔵時の XRD 測定を行い、水素化にともなう結晶構造の安定性を調べた。図5に水素吸蔵前後の放射光 XRD パターンを、表1に各相の水素吸蔵による格子定数の変化を示す。水素吸蔵によるピークの分離や新たなピークの生成は観測されず、ピークシフトのみが観測され、合金を構成する各相が結晶構造を維持したまま水素吸蔵することが示唆された。各合金の a 軸方向の格子膨張 Δa は 6.0-6.1%と相による違いがほとんど見られなかったのに対し、 c 軸方向の格子膨張 Δc は AB_5 相が 4.2%、5:19R 相が 6.8%、2:7H 相が 7.7%と構造中に占める AB_5 ユニットの割合が小さくなるほど増加することがわかった。各相の存在割合、密度から体積分率が求まり、これと各相

の体積膨張率から合金全体の体積膨張率を計算したところ 19.7%となった。これは LaNi₅ の体積膨張率 25%よりも小さい。

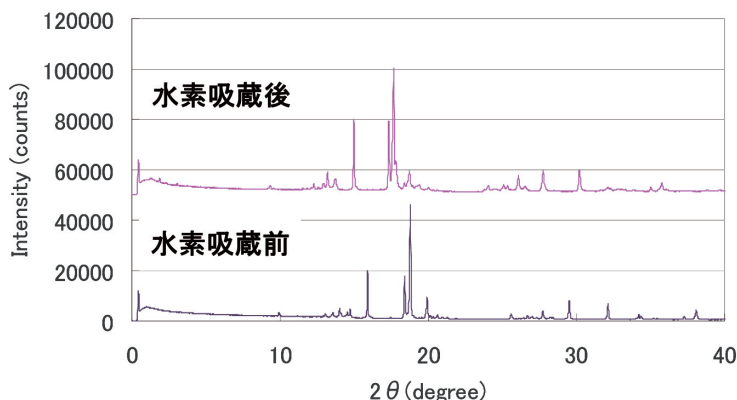


図5 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2}合金の水素吸蔵前後の放射光 X 線回折パターン

表1 La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.2}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2}合金の水素吸蔵による格子パラメータの変化

合金相	水素吸蔵前			水素吸蔵後			変化		
	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	Δa(%)	Δc(%)	ΔV(%)
AB ₅ (CaCu ₅)	5.055	4.02	89.0	5.358	4.19	104.2	6.0	4.2	17.1
1:4R	5.058	60.67	1344.2	5.368	64.49	1609.2	6.1	6.3	19.7
Ce ₅ Co ₁₉ (5:19R)	5.059	48.63	1077.9	5.366	51.96	1295.9	6.1	6.8	20.2
Ce ₂ Ni ₇ (2:7H)	5.064	24.42	542.4	5.372	26.30	657.3	6.1	7.7	21.2

さらに、この合金をベースに La の一部を Pr 又は Y で置換することを検討した。La_{0.6}RE_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2} (RE=La,Pr,Y) 合金の相構造を図6に示す。無置換合金では、1:4R相が50%以上を占めていたのに対し、Laの一部をPrで部分置換した合金では5:19H相が、Yで部分置換した合金では2:7H相が多く生成し、希土類部分置換によって生成相の割合が大きく変化することが分かった。また、Pr又はY部分置換合金では、AB₅相の割合が減少することがわかった。これら合金についてSEM-EPMAによる組織観察を行った結果、Pr又はY部分置換合金では無置換合金に比べてMgの偏析が抑制されていることが確認された。各合金の80°CにおけるPCT曲線を図7に示す。各合金の水素吸蔵容量はほとんど変わらず、希土類部分置換により水素吸蔵容量はほとんど変わらないことがわかった。また、Yで部分置換した場合、平衡水素圧が上昇したものの、Prで部分置換した場合、平衡水素圧はほとんど変化せずプラトーが平坦化した。

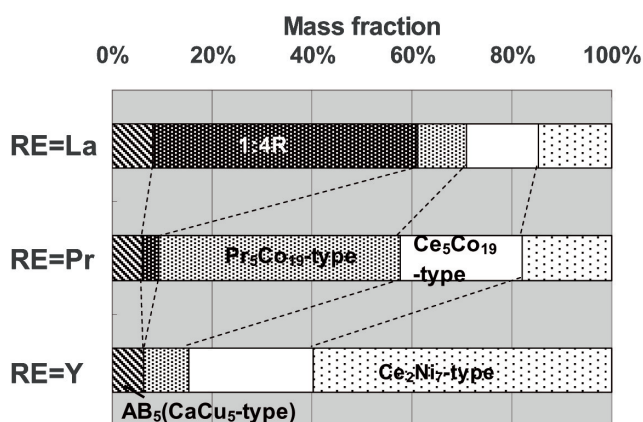


図6 La_{0.6}RE_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2}合金における各相の存在割合

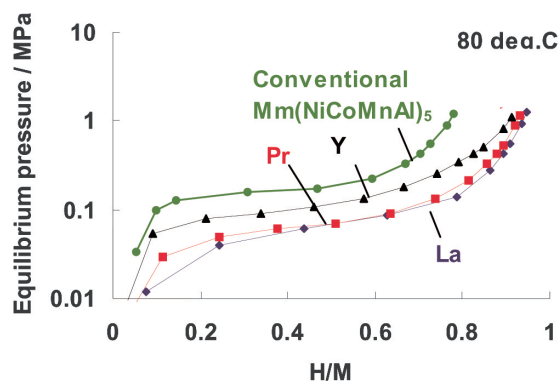


図7 La_{0.6}RE_{0.2}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.2}合金のPCT曲線(80°C)

放射光 X 線回折測定を用いて、結晶構造解析を行うことにより、これまでほとんど知られていなかった希土類-Mg-Ni 系合金の詳細な相構造が明らかとなり、合金組成と結晶構造、水素吸蔵特性の関係について多くの知見が得られた。これらの知見は今後の高容量水素吸蔵材料の設計に役立つものと期待される。

【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] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000)