

令和元年6月24日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18987

研究課題名(和文) インターグロウス構造のマルチモルフィズムと構造物性 - 水素吸蔵材料を中心に

研究課題名(英文) Multi-morphism of intergrowth structures and their structure-property relationships - hydrogen storage materials as an example

研究代表者

乾 晴行 (INUI, HARUYUKI)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：30213135

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：RE-Ni-Mg系(RE=La, Nd, Sm)合金でブロック構造の組み換えを伴うインターグロウス化合物をSTEM原子直接観察，第一原理計算を駆使して探索し，ブロック組み換え(マルチモルフィズム)を支配する因子とその構造物性(水素吸放出特性への効果)を調べた．その結果，Sm-Ni-Mg系RE₂Ni₇型合金でブロック組み換えが見出され，Nd-Ni-Mg系およびSm-Ni-Mg系RE₅Ni₁₉型合金でも何らかのブロック組み換えが起こることが確かめられ，インターグロウス化合物のマルチモルフィズムの一般性を確かめることができた．

研究成果の学術的意義や社会的意義

水素吸蔵合金の実用化には，可逆的に吸蔵・放出できる水素量に関するサイクル特性は非常に重要で，これを確保，向上させるメカニズムとしてIG構造のマルチモルフィズムが応用できれば，実用合金(現状A2B7型実用合金は通常の2H多形ブロック構造を持ち，このブロック構造のままではいくら添加元素を追加しても更なる特性の向上は大きく望めない)の更なる特性向上を学理を基に図ることができ，その実用的，工業的な意義は高い．さらに進展すれば，指導原理に従って添加元素も選定でき，高価で戦略元素である希土類元素を低減したA2B7型合金の開発に繋げることも可能であり，元素戦略的な意義も非常に高い．

研究成果の概要(英文)：Intergrowth compounds formed with rearrangement of block structures have been searched for alloys in the RE-Ni-Mg systems (RE=La, Nd, Sm) with the use of STEM (Scanning transmission electron microscopy) and first-principles calculations, in order to elucidate factors determining multimorphisms (rearrangement modes of block structures) of intergrowth compounds. Realization of rearrangement of block structures are observed not only in RE₂Ni₇-type compounds in the Sm-Ni-Mg system but also in RE₅Ni₁₉-type compounds in the Nd-Ni-Mg and Sm-Ni-Mg systems, confirming the generality of realization of rearrangement of block structures. Rearrangement of block structures is usually accompanied by the increase or decrease in the corresponding block layers and contraction of the (RE,Mg)₂Ni₄ unit layers in these block layers is concluded to be the factors that determines the occurrence of rearrangement of block structures.

研究分野：材料物性

キーワード：マルチモルフィズム インターグロウス マイクロピラー ブロック構造 組み換え OD(規則不規則)構造 水素吸蔵特性 Ni-H電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

EV 車搭載用や民生用の Ni-H 電池の負極材料では、 AB_5 型（プロトタイプ： $LaNi_5$ ）から A_2B_7 型（プロトタイプ： La_2Ni_7 ）へと水素吸蔵合金に関する材料技術革新が進んでいる。類似の構造を持つ2種類以上の物質が単位胞レベルで周期的に積層して出来る構造はインターグロウス（IG: Intergrowth）構造と呼ばれるが、 La_2Ni_7 は正に $LaNi_5$ 構造の中に La_2Ni_4 （ラーベス）構造のユニット層が周期的に積層した IG 構造を持つ（図 1(c)）。多くの希土類（RE）-Ni 系で $RENi_5$ から RE_2Ni_4 の間の化学組成で形成される化合物は $RENi_5$ および RE_2Ni_4 のユニット層を組み合わせ積層した IG 構造を取る（図 1）。例えば、 RE_2Ni_7 は RE_2Ni_4 ユニット層と $RENi_5$ ユニット層 2 個が積層したブロック構造を取り、ブロック構造の積層により更に 2H ($\alpha\beta$ 積層) や 3R ($\alpha\beta\gamma$ 積層) などの多形（ポリモルフィズム）を持ち得る。 $LaNi_5$ 組成より Ni が減少すると可逆的水素吸放出量が低下する。水素吸放出特性の悪い La_2Ni_4 ユニット層が組み込まれた La_2Ni_7 などの IG 構造化合物が混入するためである。しかし、 La_2Ni_4 ユニット層に優先的に Mg をドーピングし、 $(La,Mg)_2Ni_4$ ユニット層に組み替え IG 構造を作ると、 $LaNi_5$ を超える水素吸放出特性が $(La,Mg)_2Ni_7$ で得られる。更に Nd-Ni-Mg 系で最適 Mg 量の探索をする中で、僅かな Mg 量 (1at.% 程度) の相違で、同様に $(Nd,Mg)_2Ni_7$ と表される A_2B_7 型化合物に、ブロック構造が全く異なる 2 種の結晶構造が存在することを見出した。1 つは RE_2Ni_4 ユニット層と $RENi_5$ ユニット層 2 個が積層した RE_2Ni_7 組成を持つブロック構造が積層した 2H 多形を取る通常の構造（図 1(c)）であるが、もう 1 つは $RENi_3$ 組成を持つブロック層（ RE_2Ni_4 ユニット層と $RENi_5$ ユニット層 1 個が積層）と RE_5Ni_{19} 組成を持つブロック層（ RE_2Ni_4 ユニット層と $RENi_5$ ユニット層 3 個が積層）が交互に積層した特異な構造（図 1(d)）である。一種のポリモルフィズムではあるが、同一ブロック構造の積層の相違によって現れる多形ではなく、IG 構造のブロック層の組み換えにより生じるものであるため、それと区別するためマルチモルフィズムと命名した。

特異なブロック構造を持つ $(Nd,Mg)_2Ni_7$ は、通常の 2H 多形の $(Nd,Mg)_2Ni_7$ よりも優れた水素吸放出特性を示す。特にサイクル寿命において顕著である。Nd-Ni-Mg 系では A_2B_7 型化合物が AB_3 型や A_5B_{19} 型化合物よりも優れた水素吸放出特性を示すことを考えれば、 $RENi_3$ 組成と RE_5Ni_{19} 組成を持つブロック層が交互積層した特異なブロック構造で通常の RE_2Ni_7 組成のブロック構造を上回る特性を示す事実は、容易には想像できない未解明問題である。しかし、このことは同時に、あたかも生物の遺伝子を操作するように、IG 構造のブロック層の組み換え（マルチモルフィズム）により IG 化合物の物性を大きく変え得ることを示唆している。IG 構造は、タングステンブロンズ型酸化物や遷移金属シリサイドにも存在する。しかし、その結晶学的知見の詳細さに比して、その物性研究は少なく、特に個々のブロック構造と化合物の物性の相関において、IG 化合物の物性が議論されている例は非常に少ない。置換型元素など点欠陥に比して、IG 化合物のユニット層は単位胞レベルのサイズを持っている。従って、点欠陥の効果に比して、IG 化合物の物性に対するブロック層の組み換え効果は直接的で大きいと予測される。しかし、詳細は全く不明である。

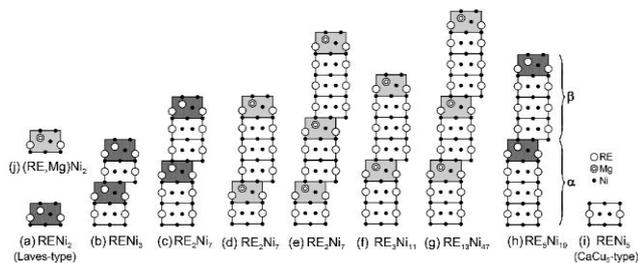


図 1. 一連の RE-Ni 系 IG 化合物 ($RENi_3$, RE_2Ni_7 , RE_5Ni_{19}) の結晶構造 (いずれも $RENi_5$ と RE_2Ni_4 ユニットの積層構造からなる) と可能なブロック組み換え IG 化合物の一例。

2. 研究の目的

$RENi_5$ から RE_2Ni_4 組成の間の化合物は $RENi_5$ および RE_2Ni_4 のユニット層を組み合わせ積層した IG 構造を取ることを考えれば、すべての化合物で様々なブロック構造を取るマルチモルフィズムが可能である。これまでに報告されている化合物組成の中間組成でも新たな IG 化合物（図 1(f),(g)）の形成さえ可能である。 $(RE,Mg)_2Ni_7$ に限っても、その構造は上記の $RENi_3$ 組成と RE_5Ni_{19} 組成を持つブロック層の交互積層構造だけでなく、無限に存在する（例えば図 1(c)-(e)）。本研究の目的は、可能な限り、異なる系（RE-Ni-Mg 系; RE=La, Nd, Sm）の異なるブロック構造を有する IG 化合物（ A_2B_7 型、 A_5B_{19} 型化合物およびその中間組成）を STEM 原子直接観察、第一原理計算を駆使して、探索、発見し、ブロック組み換え（マルチモルフィズム）を支配する因子、その支配因子により決定される組み換えブロック構造を解明するとともに、その水素吸放出特性を測定して、物性に及ぼすブロック組み換え効果を系統的に論じ、IG 化合物のマルチモルフィズムと構造物性を明らかにすることである。申請者の知る限り、比較すべき研究は国内外いずれにも殆どなく、研究成果が挙げれば、独自の学術領域を切り開くことが出来る。

3. 研究の方法

ブロック組み換え構造の出現には Mg が優先占有することによる $(RE,Mg)_2Ni_4$ ユニット層の収縮が重要な役割を果たしていると考えられる。そのため、Mg 添加量だけでなく、RE の原子半径やブロック構造の中の $RENi_5$ ユニット層の数も重要な変数である。RE-Ni-Mg 系 (RE=La, Nd, Sm) で RE_2Ni_7 型、 RE_5Ni_{19} 型化合物およびその中間組成化合物（例えば RE_2Ni_7 と RE_5Ni_{19} の組み合わせブロック構造を持つ RE_3Ni_{11} 型化合物（で等 Ni 組成ラインに沿って種々の Mg 量を持

つ試料を供試材として作製する (図 2)。当初は、 RE_2Ni_7 型、 RE_5Ni_{19} 型化合物に、その後は、その中間組成 IG 化合物に集中して実験研究を行う。申請者はブロック組み換えにより生じ得る構造を結晶学的に Order-Disorder (OD) 理論により記述し、消滅則による構造区別の方法論を既に確率しており、これをもとに X線回折 (現有) によるスクリーニングから 2H, 3R などの既知の IG 化合物を排除し、選別したブロック組み換え IG 化合物のブロック組み換え構造を STEM 原子直接観察により同定する。

SQS (Special Quasi-random Structure) モデルを用いて、上記合金系の IG 化合物について全エネルギーを VASP 計算により求め、予想できる可能なブロック組み換え構造の安定性を予測し、ブロック組み換え (マルチモルフィズム) を支配する因子、その支配因子により決定される組み換えブロック構造を解明するとともに、その結果を IG 化合物試験片作製へとフィードバックする。

上述のようにスクリーニングされた IG 化合物について、可逆的に吸蔵・放出可能な水素量のサイクル変化に着目しつつ 10 サイクルまでの水素化特性の評価を行う。優れた水素化特性の出現は、水素化でのユニット層レベルでの局所的な異方性弾性格子歪の蓄積と密接に関連しているとの予備的な知見を得ている。このため、特に優れた水素化特性を示す試料については、最近開発した水素化その場 X線回折による弾性歪評価も行う。

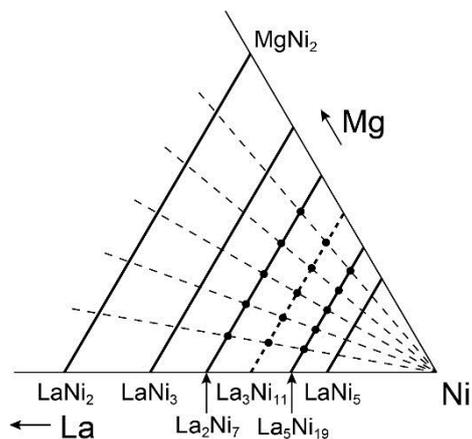


図 2. RE-Mg-Ni3元系状態図と供試材の化学組成。

4. 研究成果

RE=La, Nd, Sm として RE_2Ni_7 型、 RE_5Ni_{19} 型化合物に集中して探索を行うと、Nd-Ni-Mg 系および Sm-Ni-Mg 系 RE_2Ni_7 型合金でブロック組み換えを伴う IG 化合物が発見できた (図 3)。また、 RE_5Ni_{19} 型合金では、予想できる $RENi_3$ 型、 RE_2Ni_7 型、 RE_5Ni_{19} 型ブロック層に加えて RE_3Ni_{11} 型ブロック層も含まれる場合が観察できたが、相と呼べるほど長周期性を持つ構造は発見することが出来なかった。STEM 内元素分析によりブロック組み換えブロックは必ず Mg 量の多寡を含み、 $(RE,Mg)_2Ni_4$ ユニット層の収縮がブロック構造出現の最大の決定因子であると結論できる。

当初、IG 化合物の発見は Nd-Ni-Mg 系 RE_2Ni_7 型合金だけに限られるかもしれないとの危惧があったが、Sm-Ni-Mg 系 RE_2Ni_7 型合金でも見出され、Nd-Ni-Mg 系および Sm-Ni-Mg 系 RE_5Ni_{19} 型合金でも何らかのブロック組み換えが起こることが確かめられ、IG 化合物のマルチモルフィズムも一般性を確かめることができた。 RE_2Ni_7 型合金でのブロック層の組み換えは、予想通り $RENi_3$ 型と RE_5Ni_{19} 型ブロック層のインターグロウス構造であるが、 RE_5Ni_{19} 型合金では、予想できる $RENi_3$ 型、 RE_2Ni_7 型、 RE_5Ni_{19} 型ブロック層に加えて RE_3Ni_{11} 型ブロック層も含まれる場合が観察できており、 RE_2Ni_7 相と RE_5Ni_{19} 相の組成の間に未知なる組成を持つ化合物が擬 2 元系で存在する可能性を大いに示唆するものである。しかし、そのような IG 化合物が長周期にわたってこれが実現することはなく、各相間のエネルギー差は非常に小さいことが示唆される。

また、ブロック相組み換えを伴う IG 化合物については、可逆的に吸蔵・放出可能な水素量のサイクル変化に着目しつつ 10 サイクルまでの水素化特性の評価を行うと、ブロック相組み換えを伴う IG 化合物でより優れた水素吸蔵サイクル特性が得られ、水素化その場 X線回折の実験結果から得られる局所的な異方性弾性格子歪の蓄積が小さいことと強く関連することが確かめられた。これについても、ブロック相組み換えを伴う IG 化合物に特有の $(RE,Mg)_2Ni_4$ ユニット層の収縮と強く関連していると結論できる。

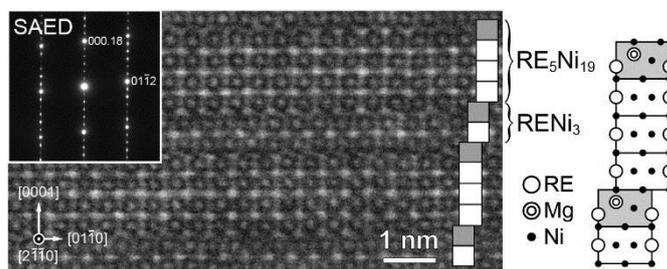


図 3. 新規に見出したブロック組み換え構造を持つ $(Nd,Mg)_2Ni_7$ の STEM 原子像。 $RENi_3$ 組成と RE_5Ni_{19} 組成を持つブロック層が交互に積層した特異な構造をもつ。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 3 件)

- ①Norihiro L. Okamoto, Masaya Higashi and Haruyuki Inui, Crystal structure of η'' -Fe₃Al_{7+x} determined by single-crystal synchrotron X-ray diffraction combined with scanning transmission electron microscopy, Science and Technology of Advanced Materials 査読有, (2019)
DOI: 10.1080/14686996.2019.1613174

- ②Shigekazu Yasuoka, Jun Ishida, Takuya Kai, Takeshi Kajiwara, Shuuichi Doi, Takashi Yamazaki, Kyosuke Kishida, Haruyuki Inui, Function of Aluminum in Crystal Structure of Rare Earth-Mg-Ni Hydrogen-Absorbing Alloy and Deterioration Mechanism of Nd 0.9 Mg 0.1 Ni 3.5 and Nd 0.9 Mg 0.1 Ni 3.3 Al 0.2 Alloys, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol.42(2017), 11574-11583.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.150
- ③Z.Wu, K.Kishida, H.Inui, J.Ishida, S.Yasuoka, Z.Zhang, Microstructures and Hydrogen Absorption-Desorption Behavior of an A2B7-Based La-Mg-Ni Alloy, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, vol.42(2017), 22159-22166.
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.04.023

〔学会発表〕（計4件）

- ①松宮久, 奥谷将臣, 境龍太郎, 東雅也, 新津甲大, 乾晴行, η -Fe₂Al₅ 単結晶のマイクロピラー圧縮変形, 日本鉄鋼協会第177回春季講演大会, 2019年.
- ②境龍太郎, 東雅也, 新津甲大, 乾晴行, η -Fe₂Al₅ 相に現れる高次規則相の結晶構造解析, 日本鉄鋼協会第176回秋季講演大会, 2018年.
- ③岸田恭輔, 横林秀幸, 乾晴行, Mg-Al-RE系 LPSO/OD相の形成能と結晶構造, 日本金属学会2017年秋期(第161回)講演大会, 2017年.
- ④岸田恭輔, 横林秀幸, 乾晴行, Mg-Al-RE系 LPSO/OD相の形成能と Al₆RE₈原子クラスターサイズの相関, 日本金属学会2018年春期(第162回)講演大会, 2017年.

〔図書〕（計0件）

なし

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

なし

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

ホームページ等

<http://imc.mtl.kyoto-u.ac.jp/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究分担者

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2) 研究協力者

なし

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。