

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05051

研究課題名(和文) 積層型超格子構造を有するLaMgNi系合金における水素吸蔵特性の解明

研究課題名(英文) Hydrogen Storage Properties of LaMgNi Alloys with Super Structure

研究代表者

河野 龍興 (KONO, TATSUOKI)

東北大学・金属材料研究所・特任教授

研究者番号：70417103

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：LaNi₃系合金では水素を吸蔵するとアモルファス化するため、水素は多量に吸蔵するものの放出しないという欠点を有していた。その特性を改善すべくMgをLaサイトに置換することにより結晶構造の崩れを抑制し、La-Mg-NiX (X=3-3.5) で高い水素吸蔵特性を示すことを見出した。更にこの結晶粒内に急冷法により平行連晶を発現させることによって、更に水素吸蔵特性性が向上することが明らかとなった。また更にNiサイトの一部をCoで置換した合金組成では、水素吸蔵量も増大することが明らかとなった。また結晶構造解析から、合金のC軸長は25 Åで六方晶の超格子構造を有していることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果は、水素吸蔵合金の吸蔵特性は熱力学的なパラメータのみでは説明することはできないということを示している。つまり従来の定説であった水素吸蔵合金における安定性逆転の法則に従うのではなく、結晶構造及び結晶の微細構造の揺らぎが吸蔵特性を支配しているのではないかと推測され、構造のパラメータの存在が非常に大きいと考えられる。また熱力学的ファクターの値がAB₅系の場合とほぼ同様であるのが非常に興味深い点でもあり、今後の更なる課題は、この超格子構造が水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響について解明することにある。今後はそれらの早急なる解明を行うべく研究を加速していきたいと考えている。

研究成果の概要(英文)：LaNi₃-based alloys have the disadvantage of absorbing a large amount of hydrogen but not releasing it, because they become amorphous when hydrogen is absorbed. To improve this property, we found that the collapse of the crystal structure was suppressed by replacing Mg with La sites, and La-Mg-NiX (X=3-3.5) exhibits high hydrogen storage properties. Furthermore, it was found that the hydrogen storage property was further improved by the development of parallel continuous crystals in the crystal grains by a rapid cooling method. The alloy composition in which a part of the Ni site was substituted with Co also increased the hydrogen storage capacity. Crystal structure analysis revealed that the alloy has a hexagonal superlattice structure with a C-axis length of 25 angstrom.

研究分野：水素エネルギー

キーワード：水素エネルギー 水素吸蔵合金 ニッケル水素電池

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵合金を負極材料とするニッケル水素電池はハイブリッド自動車や電力貯蔵の電源として大きく普及している。ニッケル水素電池の高性能化に向けて現在まで La-Mg-Ni 系合金の研究を行い、LaMgNi₄ (AB₂) ユニットと LaNi₅ (AB₅) ユニットの積層から成る超格子構造の新規水素吸蔵合金 La-Mg-Ni 系合金を発見している。これらの合金は従来の LaNi₅ 系合金の理論値を超える高容量で優れた水素吸放出特性を持ち、現在のニッケル水素電池に広く搭載されている。しかし、この合金における 2 種ユニットの積層パターンと水素吸蔵特性との相関に関しては未だ解明されていないため、本研究は La-Mg-Ni 系合金における AB₂ と AB₅ ユニットの積層配列パターンが水素吸蔵特性へ及ぼす影響を解明する。

2. 研究の目的

水素吸蔵合金の高容量化に向けては、様々な合金系が精力的に研究されているが、室温付近において高容量の水素を大量にかつ高速に吸蔵・放出可能な系は La-Mg-Ni 系合金となっている。この合金系では LaMgNi₄ の AB₂ ユニットと LaNi₅ の AB₅ ユニットの積層によって構成される超格子構造を有する化学量論組成の合金が存在するが、その構造に起因する水素の吸蔵・放出反応特性等、解明されていない特性が数多く有る。本研究の目的は、La-Mg-Ni 系水素吸蔵合金における更なる高性能化をターゲットとし、La-Mg-Ni 系合金における AB₂ と AB₅ のユニット積層配列パターンが水素吸蔵特性へ及ぼす影響を解明して、更なる高容量化・高出力化を実現する新規 La-Mg-Ni 系水素吸蔵合金を見出すことにある。特に AB₂ と AB₅ ユニットの積層配列パターンにおいて、単セル構造が非常に複雑な超格子構造であることに着目し、結晶内に異なった積層構造を局所的に出現させることによって、その局所特性を詳しく評価することにある。この研究アプローチを用いることにより、単相では作成困難であった多数のユニット積層パターンを出現させて迅速に評価することが可能である。またこの合金の構造内部を詳細に解析することにより、室温で多量の水素を吸蔵・放出が可能である La-Mg-Ni 系合金の合成指針を明らかにする。

3. 研究の方法

合金の作製方法としては、まず母合金として LaNi_{4.5}M_{0.5} (M = Ni, Co)、LaNi₂ および MgNi₂ 合金を高周波誘導溶解法により作製した。更にこれらの母合金と Mg インゴットを添加して調製し、高周波誘導溶解法及びアルゴンガス雰囲気下で単ロール法の溶湯急冷法により冷却速度を 1000°C/s 未満とすることによって、AB_{3.5} 系 (La₃MgNi₁₄) の La₃MgNi₁₂M₂ 合金 (M = Ni, Co) 合金を作製した。また合金試料については X 線回折 (Cu K α) 測定、電子線回折、透過電子顕微鏡 (TEM) による測定を行い、各条件で作製した試料の生成相の変化を調べた。

4. 研究成果

作製した La₃MgNi₁₂M₂ 合金 (M = Ni, Co) 合金試料の結晶構造を調べるために、X 線回折測定を行った結果、Ce₂Ni₇ 構造を有する AB_{3.5} 系 (La₃MgNi₁₄) の単相から成り立っており、第 2 相の生成は見られないことが明らかとなった。

La-Mg-Ni 系合金は複雑なユニット積層パターンから成る超格子構造を有していることから、AB₂ ユニットセルと AB₅ ユニットセルの積層パターンは合金の合成条件の違いによって変化が見られる場合があることが判明した。つまり合金単相の合成条件、特に溶解条件と熱処理条件を変化させることによって、そのユニットセルの積層配列パターンに変化を生じさせることができ、結果的に結晶粒内に新規な層を生成できる場合があると予測した。

そこで La₃MgNi₁₄ 系合金において、アルゴンガス雰囲気下で単ロール法の溶湯急冷法を適用して、更に冷却速度を 1000°C/s 未満とすることによって合成を行った。つまり、これは合金単相を合成する条件から微小変化を持たせるために、単ロール法の溶湯急冷法を適用した。

この合金の結晶粒を TEM により観察して、微細な領域における結晶構造の同定を行った。その結果、急冷法によって作製した La₃MgNi₁₄ 系合金では、図 1 の低倍率 TEM に見られるように、結晶粒内にバルクの超格子構造とは明らかに異なる複数の平行連晶が複数発現することが判明した。図 1 内での s f は平行連晶を、g b は結晶粒界を示している。なお合金中の平行連晶は、結晶粒の (1,0,0) 面での TEM 像を撮影することにより観察可能であることが分かった。

一般に平行連晶とは以下を意味している。

- ① 2 つ以上の同種の結晶が結晶軸を平行にして配置する場合
- ② 異種の結晶が結晶軸方向に結合している場合

この La₃MgNi₁₄ 系合金中における“平行連晶”とは、六方晶における a 軸の長さがほぼ同じであり、c 軸の長さが異なるような 2 種類のユニットセルにおいて、それらの積層により形成される層である。上記の分析から、La₃MgNi₁₄ 系合金系は図 2 に示すように、ユニットセル L を Laves

相 AB_2 とし、ユニットセル C を $CaCu_5$ 型 $LaNi_5$ とすると L および C ユニットセルの積み重ね ($LmCn : m, n$ は 1 以上の整数) によって構成されており、ユニットセルの積層のパターンに依存して平行連晶を形成できる可能性があることを見出した。

この複数の平行連晶を結晶粒内に有している La_3MgNi_{14} 系合金においては、平行連晶を含まない La_3MgNi_{14} 系合金と比較すると、水素の吸蔵・放出速度が著しく増大する傾向が見られた。また更に Ni サイトの一部を Co で置換した $La_3MgNi_{12}Co_2$ 系合金では、水素吸蔵量も増大することが明らかとなった。

図 3 には、更にこの合金の詳細な結晶構造を調べるため、電子線回折と高分解能透過電子顕微鏡 (HR-TEM) を利用して、本合金の結晶構造の同定を実施した。HR-TEM を用いて格子像測定を実施した結果を図 3 に示している。図内の結晶は、黒い帯領域である比重の重い元素が多く存在するユニットセル C 、白い領域である軽い元素が存在するユニットセル L で構成されており、黒い領域と白い領域が一定の規則性をもって積層配列していることが明らかとなった。

図 4 に示すように、 $La-Mg-Ni_{3.4}$ 系の水素吸蔵合金は $LaMgNi_4$ の AB_2 ユニット (L) と $LaNi_5$ の AB_5 ユニット (C) の積層により構成される超格子構造を形成していることを明らかとしている。本研究における La_3MgNi_{14} 系合金では、図 3 の結晶構造解析の結果から、合金の C 軸長は 25\AA と非常に長く、六方晶の超格子構造を有している図 4 に示す構造を有していることが明らかとなった。

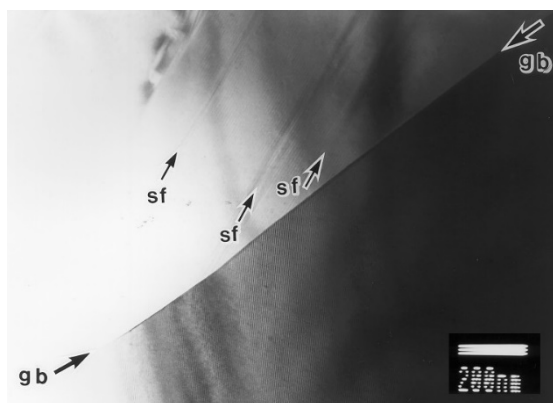


図 1 La_3MgNi_{14} 系合金の低倍率 TEM 像

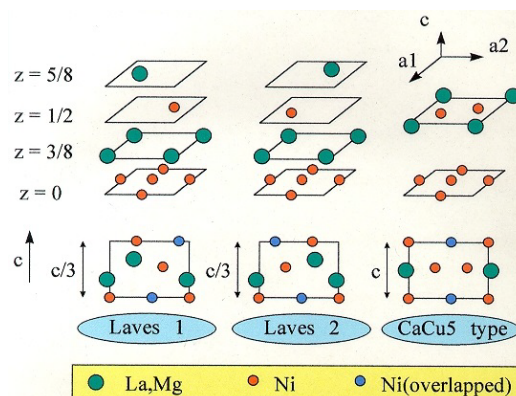


図 2 $La-Mg-Ni$ 系合金のユニットセル

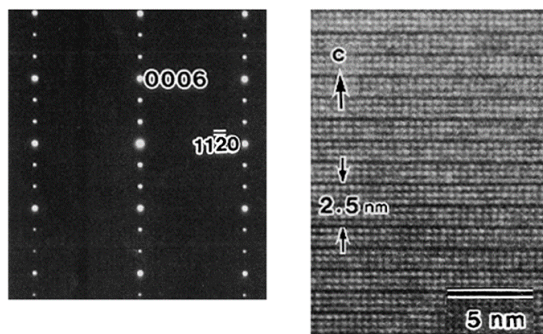


図 3 La_3MgNi_{14} 系合金の電子線回折及び TEM

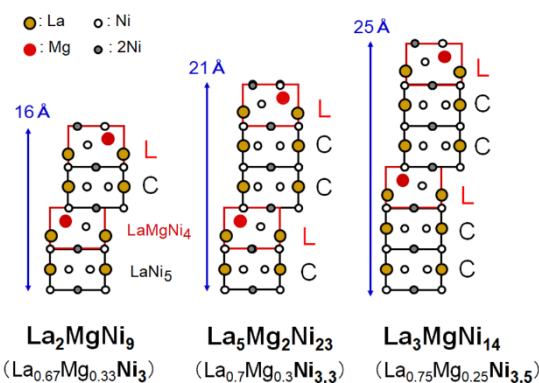


図 4 $La-Mg-Ni_X (X=3-3.5)$ 系合金の構造

従来の $LaNi_3$ 系合金では水素を吸蔵するとアモルファス化するため、水素は多量に吸蔵するものの放出しないという欠点を有していた。その特性を改善すべく Mg を La サイトに置換することにより結晶構造の崩れを抑制し、 $La-Mg-Ni_X (X=3-3.5)$ で高い水素吸蔵特性を示すことを見出した。更にこの結晶内に急冷法により平行連晶を発現させることによって、更に水素吸蔵特性性が向上することが明らかとなった。

これらの結果は、水素吸蔵合金の吸蔵特性は熱力学的なパラメータのみでは説明することはできないということを示している。つまり従来の定説であった水素吸蔵合金における安定性逆転の法則に従うのではなく、結晶構造及び結晶の微細構造の揺らぎが吸蔵特性を支配しているのではないかと推測され、構造のパラメータの存在が非常に大きいと考えられる。また熱力学的ファクターの値が AB_5 系の場合とほぼ同様であるのが非常に興味深い点でもあり、今後の更なる課題は、この超格子構造が水素吸蔵・放出特性に及ぼす影響について解明することにある。今後はそれらの早急なる解明を行うべく研究を加速していきたいと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------