

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2012

課題番号：24656409

研究課題名（和文）水素吸蔵合金における特異な水素誘起せん断型変態の材料科学とその工学的応用

研究課題名（英文）Materials science and engineering of hydrogen-induced shear transformation in hydrogen absorbing materials

研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)

京都大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30213135

研究成果の概要(和文):  $RENi_5$ ,  $RE_2Ni_4$  ユニット(RE: 希土類元素)の積層構造からなる  $La_2Ni_7$  の水素吸蔵過程で生じる  $RE_2Ni_4$  ユニット層の周期的なせん断変形を伴う変態の素過程について、室温での圧力-水素(PCT)線図の解析ならびに、X線回折、透過電子顕微鏡、走査透過電子顕微鏡観察に基づいた詳細な水素化物の結晶構造解析により解明を試みた。

研究成果の概要(英文): Processes of phase transformation that is accompanied by periodic shear in the  $La_2Ni_4$  unit layer in  $La_2Ni_7$  consisting of the stacking structure of  $RENi_5$  and  $RE_2Ni_4$  unit layers has been investigated by x-ray diffraction, transmission electron microscopy (TEM) and scanning transmission electron microscopy (STEM).

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野: 工学

科研費の分科・細目: 材料工学・構造・機能材料

 キーワード: (1) せん断型変態 (2) 水素吸蔵 (3) 原子配列解析 (4) 水素  
(5) 透過電子顕微鏡法 (6) 弾性歪解析 (7) サイクル劣化 (8) 相変態

## 1. 研究開始当初の背景

新規な実用  $A_2B_7$  型合金では、希土類元素として Ce を多く含有すると、水素吸蔵放出サイクルとともに表面劣化(割れに伴う微粉化)およびバルク劣化(欠陥の内部蓄積)が進行し、水素吸蔵量(H/M)の低下を伴うサイクル劣化が激しく、従来の  $AB_5$  型合金のようにミッシュ・メタル(Mm)を使用することができない。そのため、主要な希土類元素として Nd が採用されているが、Nd は大変高価で、特性を低下させることなく、その使用量を大幅に減少させることは、工業的には大変意義深い。しかし、希土類元素では、La と Ce のみが比較的安価であり、Nd の使用量を大幅に減少させる一つの方策は、電池性能を低下させないように Ce の含有量を増加させることである。

しかし、 $La_2Ni_7$  の水素吸蔵過程で、非晶質化や格子欠陥の導入を回避し、優れたサイクル特性を維持するべく水素誘起せん断型変態が生じることを見出し、水素誘起せん断型変態を用いれば、希土類元素に頼ることなく、優れた電池特性を  $A_2B_7$  型合金に与えることができる可能性がある。

## 2. 研究の目的

最近、 $RENi_5$ ,  $RE_2Ni_4$  ユニット(RE: 希土類元素)の積層構造からなる  $La_2Ni_7$  の水素吸蔵過程で、非晶質化や格子欠陥の導入を回避し、優れたサイクル特性を維持するべく水素誘起せん断型変態が生じることを発見した。このせん断型相変態は水素吸蔵合金の中でもはじめて見出された

特異な現象であり、30%もの大きな格子膨張を伴ってはじめて  $RE_2Ni_4$  ユニットが水素化し、引き続いて起こる  $RENi_5$  ユニットの水素化過程で  $RE_2Ni_4$  ユニット層内で生じる周期的なせん断変形を伴う変態である。本研究では、その発現メカニズムを  $RENi_5$  ユニットの水素化に伴う格子膨張による格子(弾性)歪の蓄積に着目して解明を試み、 $A_2B_7$  型実用合金の特性向上のみならず希土類元素フリーの新規  $A_2B_7$  型合金開発につながる工学的な応用を見据えつつ、水素誘起せん断型変態の材料科学に関わる新たな学問分野の開拓を目指した。

### 3. 研究の方法

本研究では、 $RENi_5$ 、 $RE_2Ni_4$  をユニットからなる2元系 RE-Ni 金属間化合物  $La_2Ni_7$ 、 $LaNi_3$ 、 $La_5Ni_{19}$  を供試材として選定し、その水素化過程、特に  $RE_2Ni_4$  ユニット水素化後の  $RENi_5$  ユニットの水素化する過程で発生するせん断変形を圧力-水素(PCT)線図および X 線回折、透過電子顕微鏡、走査透過電子顕微鏡観察から解明し、水素誘起せん断型相変態が発現するメカニズムを追及する。

[1] RE-Ni 金属間化合物試験片作製:変態の発現メカニズムは、 $RENi_5$  ユニットの水素化に伴う格子膨張による弾性格子歪の大きさに支配されるとの仮説を検証するため、構成ユニット比 ( $RENi_5/RE_2Ni_4$ ) の異なる2元系 RE-Ni 金属間化合物  $La_2Ni_7$ 、 $LaNi_3$ 、 $La_5Ni_{19}$  を供試材とする

[2] RE-Ni 金属間化合物の水素化特性評価: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 PCT 特性の測定を行う。

[3] ナノ組織構造解析:変態相の空間群、生成形態および各構成ユニットの格子の変化を原子レベルでの STEM 観察にて行う。

### 4. 研究成果

二元系  $La_2Ni_7$  の PCT 曲線には多段階のプラトーが観察され、それらは  $La_2Ni_7$  相を構成する  $LaNi_5$  ユニット層および  $La_2Ni_4$  ユニット層それぞれの水素化と対応していると考えられている。水素化の最初期段階において最も低圧側に現れるプラトー領域は  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤーにのみ優先的に水素が吸蔵される過程に対応するとされており、またその部分に吸収された水素は放出されることはないと考えられてきた。この段階で形成される水素化物の構造に関しては、これまでに中性子回折や X 線回折により調べられており、それらによると水素化物は  $La_2Ni_7$  中の  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤーのみが  $c$  軸方向に約 60%異方的に膨張した構造をとるとされてきた。これまでの研究で、このような特徴的な構造変化を原子レベルで解明すべく、原子コラムの直接観察が可能な高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)を用いた微細構造解析を行った。 $La_2Ni_4$  ユニットレイヤーに水素が残留してい

ると予想された1サイクルの水素吸蔵放出を行った試料(水素化条件:30°C, 0.01~9.5MPa, 以下では  $\beta$  相と呼ぶ)について観察を行った結果、単に  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤーが  $c$  軸方向に異方的に膨張するだけでなく、 $La_2Ni_4$  ユニットレイヤー内部において  $c$  軸方向に垂直な方向へのせん断的な原子配列変化が起きていることを見出した。このような観察結果に基づき水素化物( $\beta$ 相)の結晶構造モデルの検討をおこなうとともに、このような構造変化が水素化のどの段階において生じているのかを明らかにする目的で、さまざまな水素化温度および圧力で水素化した場合の  $La_2Ni_7$  相の結晶構造を調べ、水素化に伴う構造変化モデルの構築を試みた。

La - 77.78 at.%Ni 組成を有する合金をアーク溶解法にて作製後、930°C で 48 時間均質化熱処理を行った。得られた合金を機械的に粉碎し、初期粒径を 20~50  $\mu m$  にそろえた。表面の吸着ガスの影響を取り除くため、80°C で 12 時間以上真空引きをした後、圧力組成等温線(PCT 曲線)をジーベルツ法により測定した。測定中の温度は恒温槽により 30°C, 80°C に保ち、圧力の測定範囲は 0.01MPa~9.5MPa に設定して行った。水素吸蔵前後の試料について、走査型電子顕微鏡(SEM)、結晶構造解析には透過電子顕微鏡(TEM)、走査型透過電子顕微鏡(STEM)を用いて組織観察を行った。

30°C で水素吸蔵放出を行った場合、1 段目のプラトーは H/M で 0~0.5 の範囲に観察される。その平衡圧は非常に低く、圧力測定範囲(0.01MPa~9.5MPa)以下である。第 1 段目のプラトーで吸蔵された水素は 1.2H/M までの水素吸蔵放出を 1 サイクル行った後も放出されず不可逆容量として結晶中に残留する。この試料について高分解能 HAADF-STEM 観察を行った結果を図1に示す。高分解能 HAADF-STEM 像では、原子コラムの位置が明点として観察され、またそのコントラストは原子コラムの平均原子番号  $Z$  のおよそ 2 乗に比例する。La-Ni 基合金の場合、La および Ni の原子番号が 57 および 28 であるので、最もコントラストが明るい明点が La 原子からなるコラムの位置に対応している。また本研究で用いた装置の分解能では Ni 原子からなる原子コラムは明瞭には識別できていない。したがってまず La 原子コラムの位置から水素吸蔵放出に伴う構造変化を推測した。水素吸蔵前後の比較から  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤーのみの  $c$  軸方向への異方的膨張(約 57%)が生じ、ユニットセル全体で約 20%膨張すると同時に  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤー内部においてせん断的な La 原子位置の変位が生じ、結晶構造が六方晶から斜方晶(あるいはそれよりも対称性の低い晶系)に変化する(図2)。結晶構造の決定のためには Ni 原子の位置に関する情報が必要であるが、これについては今回の実験では直接得られていない。そこで  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤー中央の Ni 原子にのみ変位が生じ、それ以外の Ni 原子について

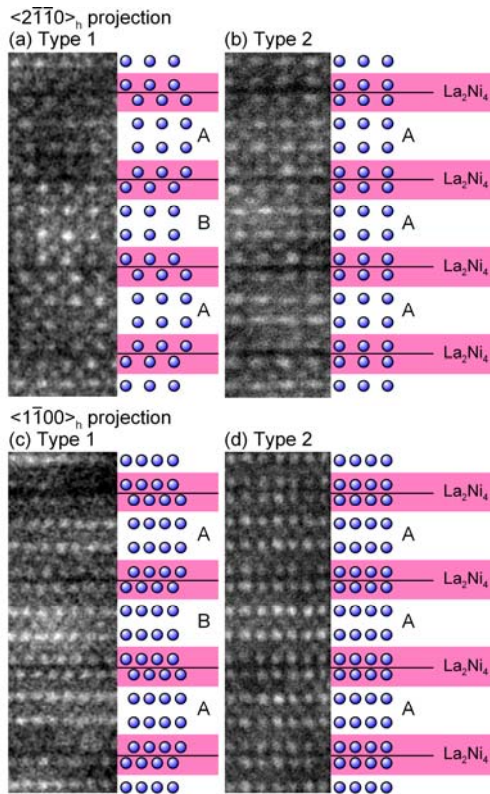


図1.  $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle_h$  および  $\langle 1\bar{1}00 \rangle_h$  入射時に観察される2種類のブロック積層構造とHAADF-STEM像とLa原子コラムの配列模式図.

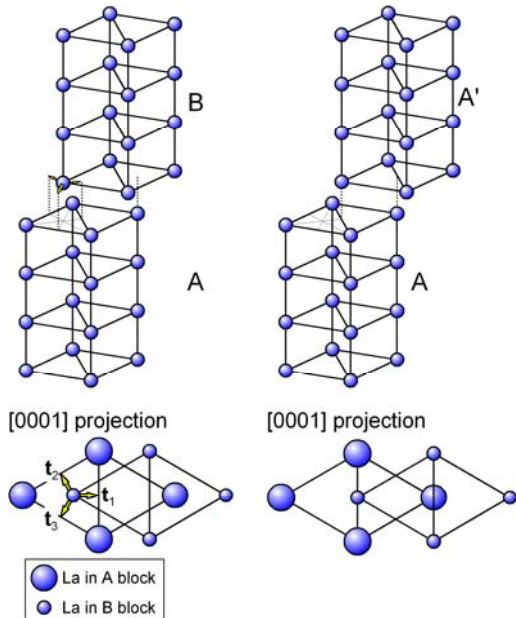


図2. HAADF-STEM像から推測した水素化に伴うLa原子位置の変化.

は水素化前の原子位置を維持するという仮定のもとにいくつかの結晶構造モデルを構築した(図3). 空間群はNi原子位置に依存し,  $Fmm2$ ,  $Cmcm$ ,  $Cmc2_1$ の3種類が候補として考えられる.

これらのモデル構造の制限視野電子回折図形の計算図形と実験図形を比較することで妥当な $\beta$ 相の結晶構造モデルは空間群が斜方晶 $Fmm2$ のものであることが分かった(図4). 決定した構造モデルを図5に示す.

次に水素化のどの段階において上記のような構造変化が生じているのかを確認するため, 第一プラトー終了直後の段階(0.5H/M)まで水素吸蔵放出を行った試料についても同様のHAADF-STEM観察を行った. その結果, 大半の領域はすでに上述の水素化物と同様のLa原子位置を有していることが分かった(図6). また一部では未水素化領域と水素化領域の共存が

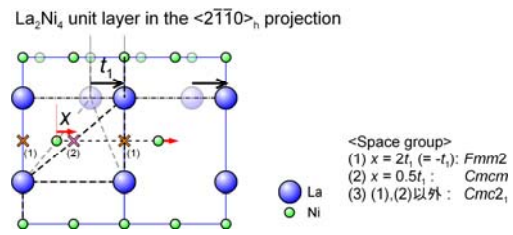


図3.  $La_2Ni_4$  ユニットレイヤー中のNi原子の変位とそれに伴う空間群の変化.

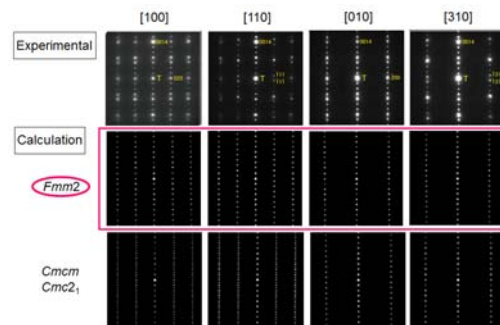


図4.  $La_2Ni_7$  水素化物( $\beta$ 相)からの制限視野電子回折図形の実験図形と計算図形.

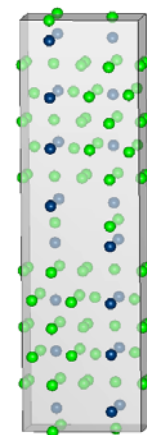


図5.  $30^\circ C$ において1.2H/Mまでの水素吸蔵放出を1サイクル行った試料中にみられる $La_2Ni_7$ 水素化物( $\beta$ 相)の結晶構造モデル(空間群: $Fmm2$ ).

見られ、水素化とともに $\text{La}_2\text{Ni}_4$ ユニットレイヤーの異方的膨張と内部でのLa原子の変位が起こっていることが分かった(図7). しかしながらこの試料からの制限視野電子回折図形には1.2H/Mまでの水素吸蔵放出サイクルを行った試料では見られなかった回折斑点が付加的に存在していることが確認された(図8). このことは上述の $\beta$ 相の形成の過程において、より対称性の低い状態を経由していることを示唆している. 観察された付加的な回折斑点を再現できるモデルを検討したところ、空間群が斜方晶 $Pca2_1$ である構造を経由している可能性があることがわかった. 同様の $\text{La}_2\text{Ni}_4$ ユニットレイヤーにおける構造変化は、試料中に混在していた $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 相についても観察されたことから、このような構造変化は同様のブロック構造を有するLa-Ni二元系において共通に見られるものであることが示唆された(図9).

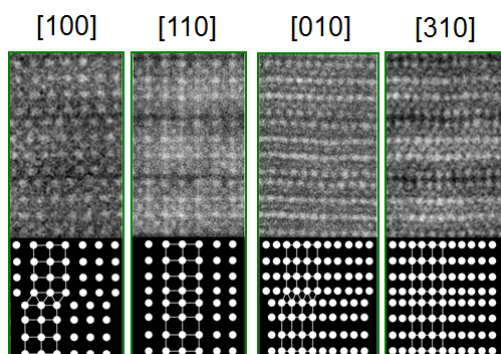


図6. 30°Cにおいて0.5H/Mまでの水素吸蔵放出を1サイクル行った $\text{La}_2\text{Ni}_7$ の高分解能HAADF-STEM像とLa原子コラム位置の模式図.

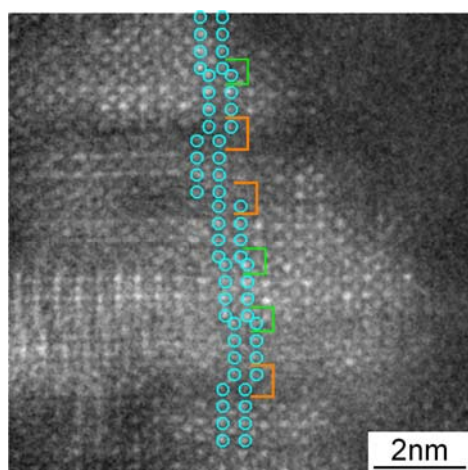


図7. 30°Cにおいて0.5H/Mまでの水素吸蔵放出を1サイクル行った $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 中にみられる水素化領域と未水素化領域の混在. オレンジ色のカッコで示す部分が $c$ 軸方向に異方的に膨張した $\text{La}_2\text{Ni}_4$ ユニットレイヤーを示す.

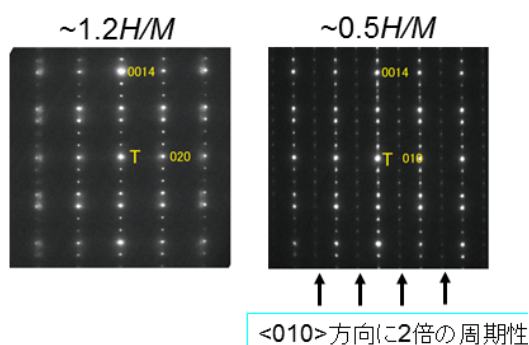


図8. 30°Cにおいて1.2H/Mおよび0.5H/Mまでの水素吸蔵放出を1サイクル行った $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 水素化物からの制限視野電子回折図形

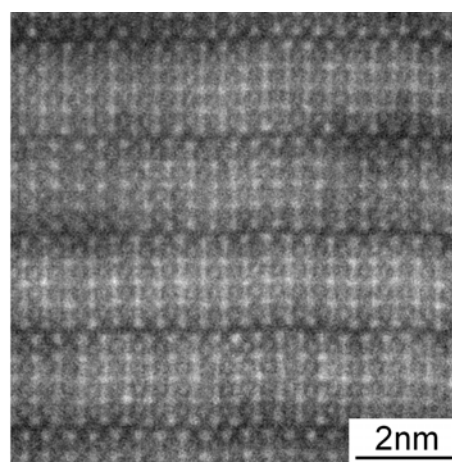


図9.  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 中に混在していた $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$ 水素化物の高分解能HAADF-STEM像.

また80°Cで1.2H/M水素吸蔵放出を行った試料について、制限視野電子回折による構造変化の調査を行ったところ、上述の30°Cで0.5H/Mまでの水素吸蔵放出を行った試料の制限視野電子回折図形に観察された付加的な回折斑点が同様に観察されることを確認している. 30°Cと比較して80°Cでは水素吸蔵放出サイクル数の増加に伴う吸蔵量の顕著な低下が観察されていることから、水素吸蔵放出時のNi原子位置のわずかな違いにより生じる対称性の変化が構造安定性と相関がある可能性がある.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計3件)

- (1) Y. Iwatake, K. Kishida and H. Inui, Crystal Structure Evolution of  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  during Hydrogenation, Materials Research Society

- Symposium Proceedings 査読有, Vol. 1516 (2013), in press.  
DOI:10.1557/opl.2013.188
- (2) Y.F. Zhao, D.B. Xiong, H.Y. Qin, F.M. Gao, H.Inui and B. Zhu, Nanocomposite Electrode Materials for Low Temperature Solid Oxide Fuel Cells Using the Ceria-Carbonate Composite Electrolytes, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 37 (2012), 19351-19356.  
DOI:10.1016/j.ijhydene.2011.11.003
- (3) S. Harada, K. Tanaka, K. Kishida, N.L. Okamoto, N. Endo, E. Okunishi and H. Inui, Direct Observation of Vacancies and Local Thermal Vibration in Thermoelectric Rhenium Silicide, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 5 (2012), 035203-1-3.  
DOI:10.1143/APEX.5.035203

[学会発表] (計 6 件)

- ① H. Inui, Peculiarity in Plastic Deformation of Intermetallic Compounds, 1 st ESISM Workshop on Fundamental Issues of Structural Materials, 2013 年 01 月 08 日～2013 年 01 月 09 日, Kyoto, Japan
- ② Y. Iwatake, K. Kishida and H. Inui, Crystal Structure Evolution of  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  During Hydrogenation, MRS 2012 Fall Meeting on Intermetallics-Based Alloys for Structural and Functional Applications, 2012 年 10 月 08 日～2012 年 10 月 11 日, Boston, U. S. A.
- ③ 岩竹 佑樹, 岸田 恭輔, 乾 晴行, 水素吸蔵放出サイクルに伴う  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  の構造変化, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012 年 09 月 17 日～2012 年 09 月 19 日, 愛媛大学.
- ④ 岡本 範彦, 乾 晴行, HAADF-STEM 法による Fe-Zn 系  $\sigma_1$  相化合物の結晶構造解析, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012 年 09 月 17 日～2012 年 09 月 19 日, 愛媛大学.
- ⑤ 甲斐 拓也, 石田 潤, 安岡 茂和, 乾 晴行, 岸田 恭輔, Ce 含有希土類-Mg-Ni 系合金の劣化状態の解析, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012 年 09 月 17 日～2012 年 09 月 19 日, 愛媛大学.
- ⑥ 岡本 範彦, 田中克志, 乾 晴行, Fe-Zn  $\delta_{1p}$  相の結晶構造解析, 日本金属学会 2012 年秋期(第 151 回)大会, 2012 年 09 月 17 日～2012 年 09 月 19 日, 愛媛大学.

[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)研究代表者

乾 晴行 (INUI HARUYUKI)  
京都大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号:30213135

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし