

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25820361

研究課題名(和文) 水素吸蔵合金の耐久性向上を目指した水素吸蔵放出に伴う空孔形成回復メカニズムの解明

研究課題名(英文) Vacancy formation and recovery phenomena during hydrogenation and dehydrogenation in $\text{La}(\text{Ni},\text{Cu})_{5+x}$

研究代表者

榎 浩司 (SAKAKI, Kouji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・創エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：20392615

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)：本研究では、 $\text{La}(\text{Ni},\text{Cu})_{5+x}$ の化学組成を変化させることで、格子のミスフィットの大きさやダンベルペアの濃度を変化させ、空孔形成・回復に及ぼす影響を調べた。陽電子消滅実験の結果、すべての試料において格子欠陥形成に起因した陽電子寿命値の増加が見られた。しかし、化学組成のずれの増加とともに陽電子寿命値の上昇が抑制され、蓄積される欠陥量が低減した。線回折実験の結果も踏まえると、化学組成をずらしたことで、格子のミスフィットが減少し、形成される格子欠陥量が減少したこと、また、ダンベルペアの濃度が増えたことに伴い回復する格子欠陥量が增大したことを示唆する結果が得られた。

研究成果の概要(英文)：The vacancy formation and recovery phenomena during hydrogenation and dehydrogenation in $\text{La}(\text{Ni},\text{Cu})_{5+x}$ were investigated. The positron lifetime increased upon hydrogenation and dehydrogenation in all samples which we synthesized. However, its increment was suppressed with increasing of the deviation from the stoichiometry. X-ray diffraction results showed that the lattice misfit decreased and concentration of dumbbell pairs increased with increasing of the deviation from the stoichiometry. Therefore, it suggests that the vacancy formation was suppressed by smaller lattice misfit and/or the vacancy recovery was enhanced by increase of concentration of dumbbell pairs.

研究分野：水素吸蔵材料

キーワード：水素吸蔵 相変態 空孔

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵合金は、エネルギー貯蔵媒体として注目されている。水素吸蔵合金の高い体積水素密度を活かして、近年は燃料電池自動車への適応も期待されている。しかしながら、繰り返し耐久性の向上が課題の一つである。一般的に水素吸蔵合金は、合金相から水素化物相への相変態を伴い水素を吸蔵する。また、水素化物は合金相に比べて 20%程度体積が膨張するため、これら二相が共存する領域では格子のミスフィットが生じる。そして、この体積変化に起因し、転位および空孔が形成されることが報告されている。さらに、耐久性が良好な材料には蓄積される格子欠陥が少ないことから、耐久性を向上させる方策として、格子欠陥を低減させることが考えられる。

Pd-Ag 合金では相変態を伴い水素を吸蔵させると空孔や転位が形成される。しかしながら、同一合金でも水素吸蔵温度を変え、相変態させずに水素を吸蔵させると格子欠陥の形成が確認されていない。一方、水素吸蔵で相変態しない LaNi_5Cu では、水素濃度が 0.5 H/M を超えると空孔が形成されはじめた。このことは、空孔形成は相変態に伴う格子のミスフィットだけでは説明がつかず、体積膨張等も関与していることを意味している。また、 LaNi_5Cu では、水素吸蔵で形成された空孔が水素放出に伴い室温でも回復するという新たな現象を発見した。

以上のような状況から、水素吸蔵・放出に伴う格子欠陥の形成・回復挙動には不明な点も多く、耐久性向上の観点からメカニズムの解明が求められている。

2. 研究の目的

水素吸蔵合金は耐久性に課題がある。その原因として、水素吸蔵に伴う空孔や転位の蓄積であると考えられている。そのため、解決策として、これらの形成を抑制する、または、蓄積させない(回復させる)ことが考えられる。 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Cu})_{5+x}$ では水素吸蔵・放出時の相変態に伴う格子のミスフィットや体積膨張が空孔形成に寄与する可能性、化学組成のずれにより導入される特殊な構造欠陥(ダンベルペア)に起因した結晶格子内の過剰な原子が空孔回復に寄与する可能性が示唆された。そのため、本研究では、 $\text{La}(\text{Ni}, \text{Cu})_{5+x}$ の化学組成を変化させることで、格子のミスフィットの大きさ、体積膨張量やダンベルペアの濃度を制御し、これらが空孔形成・回復に

及ぼす影響を詳細に調べる。

3. 研究の方法

$\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ 、 $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ 、 $\text{LaNi}_{2+x}\text{Cu}_3$ および $\text{LaNi}_{5.4}$ 合金をアーク溶解にて溶製した。溶解後の合金は均質化のため、真空中、1323 K で 1 週間の均質化焼鈍を行った。溶解後の試料について大気中での線回折測定により試料の同定を行った。得られた合金について様々な温度において圧力組成等温線を測定した。水素放出過程におけるその場観察線回折実験は Rigaku TTR-3 を用いて行った。また、一部の合金については、水素吸蔵過程におけるその場観察放射光線全散乱実験(Spring-8, BL22XU)を行った。二体分布関数は PDFgetX2 を用いて放射光 X 線回折データから得た。二体分布関数の解析には PDFgui を、X 線回折データのリートベルト解析には RIETAN-2000 を用いた。水素吸蔵・放出における格子欠陥の形成・回復挙動を調べるために、陽電子消滅実験を行った。

4. 研究成果

均質化焼鈍後の合金の線回折パターンの拡大図を Fig.1 に示す。リートベルト解析の結果、 $\text{LaNi}_{5.4}$ を除くすべての合金で単相であることを確認した。合金相の結晶構造は空間群 No.191 の P6/mmm であった。 $\text{LaNi}_{5.4}$ では主相のほかに、FCC 構造の Ni 相が析出した。 $\text{LaNi}_{5.4}$ 中の Ni 相の相分率は約 5%であった。この結果は、 LaNi_5 の単相領域の組成幅が Cu 置換により広がったことを示している。Fig.2 に $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の格子定数の化学組成依存性を示す。a 軸の格子定数は化学組成のずれとともに減少し、c 軸の格子定数は増加した。同様の挙動が $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ でも確認できた。このことは LaNi_5 からの化学組成のずれを構造空孔やアンチサイト原子で緩和するのではなく、(Ni, Cu)のダンベルペアによる La サイトへの置換が起こっていることを示している。また、化学組成のずれとともに単調に変化していることからダンベルペアの濃度も化学組成のずれとともに増加したことを示している。リートベルト解析の結果でも、少なくとも $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の場合、 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ までは単調にダンベルペア濃度が増大することを確認した。

次に得られた合金の水素吸蔵特性を評価した結果を示す。Fig.3 には代表例として、 $\text{LaNi}_{5.4}$ および $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の結果を示す。 $\text{LaNi}_{5.4}$ の圧力組成等温線では仕込み組成が LaNi_5 から大きくずれているが、 LaNi_5 と同様に平坦な

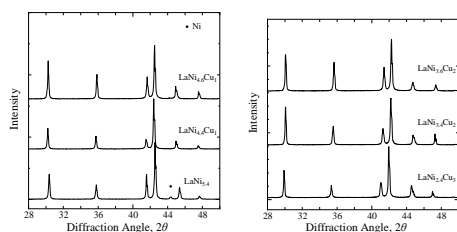


Fig.1 溶解後の一部の合金の RD パターン

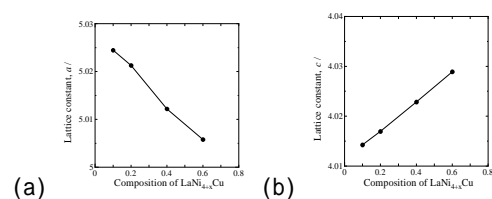


Fig.2 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の格子定数の組成依存性

プラトーが見られた。また、比較的大きなヒステリシスが見られた。このことは化学組成のずれを Ni の析出により補っているため、得られた水素吸蔵特性は LaNi_5 相に起因しているためと考えられる。 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の圧力組成等温線では化学組成のずれの小さな $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ においてもすでにヒステリシスがほぼ消滅した。プラトーの平坦性は化学組成のずれの大きさとともに悪くなり、傾斜が大きくなった。また、水素の固溶限が徐々に広がり、プラトーの幅が狭くなる傾向が観られた。 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ や LaNi_5Cu ではプラトーの傾斜がかなり大きく、水素吸蔵・放出過程において相変態を経ずに水素を吸蔵していることを示唆している。 $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ においても $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ と類似の傾向がみられた。すなわち、化学組成をずらすことで、プラトー幅を変化させ、相変態時の体積変化を制御した合金群を作製することができた。しかしながら、今回の実験で作製した合金の組成範囲および測定温度条件においては、測定温度を制御することで相変態挙動を制御できる組成を見出すことはできなかった。

$\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ の水素吸蔵過程について放射光線全散乱実験を行った結果を Fig. 4 に示す。真空排気時は Fig. 1 で示したように、P6/mmm 構造の単相であった。どちらの合金の回折パターンも水素圧力の増加とともに低角度側に連続的にシフトし、新たな回折ピークは出現しなかった。すなわち、これらの合金では相変態を生じずに水素吸蔵反応が進行したことになる。 $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ では格子定数が、 $a=5.008$ および $c=4.030$ から $a=5.251$ および $c=4.163$ まで連続的

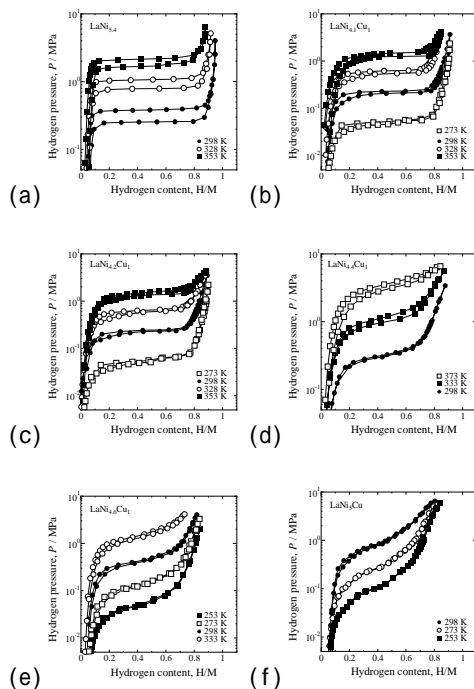


Fig. 3 $\text{LaNi}_{5.4}$ および $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の圧力組成等温線

に変化し、a 軸および c 軸の膨張率はそれぞれ 4.9% および 3.3% であった。Fig. 5 には Fig. 4 で得られた回折パターンをフーリエ変換することで得られる二体分布関数の変化を示す。Fig. 5 からわかるように、水素吸蔵前の二体分布関数はリートベルト解析から得られた平均構造モデルで説明ができた。すなわち、平均構造と局所構造に差が無いことを示している。水素圧力の増加とともに相間距離の長い方向に二体分布関数のピークがシフトし、二体分布関数の形状にも変化が見られた。0.9 MPa 以上の水素圧力で完全に水素を吸蔵した際、図中の矢印で示したピークで平均構造モデルとのずれを示すようになった。このことは水素を完全に吸蔵した際には、局所的に格子がひずんでいることを示唆している。しかしながら、水素放出後は平均構造モデルで説明がつくことから、局所的な格子のひずみは水素の占有によって生じたものであり、水素の吸蔵・放出に伴い可逆的に変化するものであることが明らかとなった。水素吸蔵に伴う平均構造からのずれの起源については、空孔の可逆的な形成・回復とも関連している可能性があるため、今後詳細に調べる予定である。

$\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ の水素放出過程におけるその場観察線回折測定を行った。 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ で得られた結果を Fig. 6 に示す。 $\text{LaNi}_{4.1}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.2}\text{Cu}$ ではそれぞれ 0.21 MPa および 0.28 MPa 付近で高角度側に明瞭な 2 相共存を示す新たな回折ピークが出現した。水素圧力の減少とともに、この新たな回折ピークの強度が増加し、水素化物のピーク強度が最終的には消滅した。すなわち、これらの合金では相変態を生じながら、水素放出が起

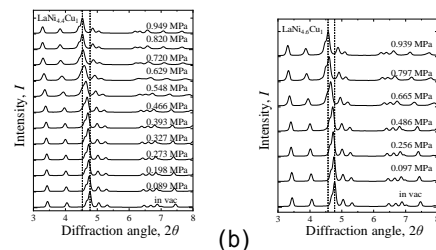


Fig. 4 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ の水素吸蔵過程における放射光線全散乱測定結果

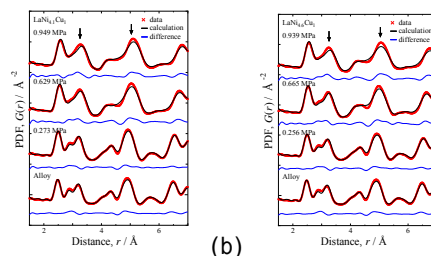


Fig. 5 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ の水素吸蔵過程における二体分布関数の変化

こっていることになる。一方、 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ では水素圧力の減少とともに連続的に回折ピークが高角度側にシフトする傾向が観られた。ただし、それぞれの合金で、0.428 MPa および 0.495 MPa 付近で単相では説明のつかない回折パターンが得られた。このプロファイルは格子のミスフィットがかなり小さな2相共存領域となっていると考えている。ただし、現時点では単純に P6/mmm の空間群の合金相と水素化物相を仮定し、リートベルト解析を行っても、うまくプロファイルの説明できていない。今回の結果から、 $\text{LaNi}_{4.4}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{4.6}\text{Cu}$ では水素吸蔵過程と放出過程で相変化挙動に違いが見られたことになる。また、すべての合金に対するリートベルト解析の結果、c 軸方向に対する格子膨張量は化学組成のずれにあまり影響されなかったが、a 軸方向は比較的抑制され、2相共存領域での2相の格子定数の差も小さくなることを確認した。

最後に、水素吸蔵・放出後の試料について陽電子寿命測定を行った結果を示す。Fig.7 に示すように、 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ の熱処理後(水素吸蔵前)の陽電子寿命値は、それぞれ 125~128 ps および 127~131 ps であった。このことは LaNi_5 系合金の完全結晶の陽電子寿命値に近い値であり、 $2/q$ の値もほぼ1であるため、熱処理によって陽電子が検出できるすべての格子欠陥を除去できていることを示している。また、完全結晶の陽電子寿命値に対して、ダンベルペアの濃度はほとんど影響を与えなかった。水素吸蔵・放出後の陽電子寿命値は、すべての試料において水素吸蔵前と比べて 40 ps 以上も上昇した。このことは水素吸蔵・放出によって格子欠陥が導入されたことを意味している。 LaNi_5 系合金の転位の寿命値は約 150 ps であることから、空孔も導入され、水素放出後に蓄積して

いることを示している。しかしながら、 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ のどちらの場合においても水素放出後の陽電子寿命値は化学組成のずれが大きくなるとともに短くなる傾向が観られた。このことは、蓄積された格子欠陥量が減少したことを示している。水素放出過程におけるその場観察線回折実験で、格子のミスフィットの程度に違いがみられたが、すべての試料において相変態が生じることを確認した。すなわち、陽電子寿命値の上昇はこの相変態に起因していると考えられる。しかし、化学組成のずれとともに陽電子寿命値が短くなっていることから、相変態における格子のミスフィットが小さくなることで、形成される格子欠陥量が減少したこと、また、ダンベルペアの濃度が増えたことに伴い回復する格子欠陥量が増大したことを示唆する結果が得られた。

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 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

榎 浩司 (SAKAKI, Kouji)

国立研究開発法人産業技術総合研究所創
エネルギー研究部門・主任研究員

研究者番号：20392615

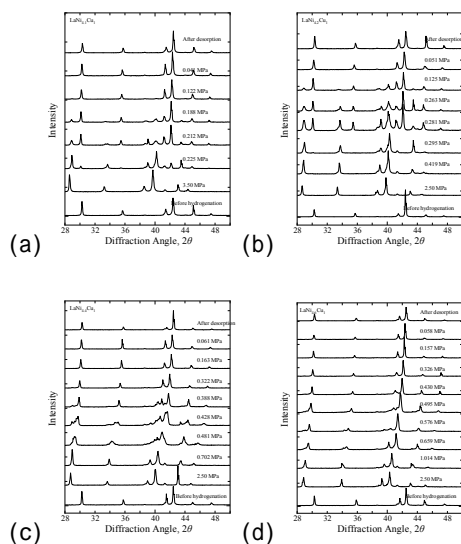


Fig.6 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ の水素放出過程における線回折測定結果

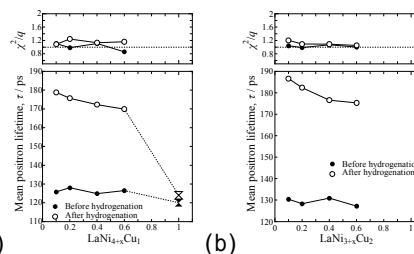


Fig.7 $\text{LaNi}_{4+x}\text{Cu}$ および $\text{LaNi}_{3+x}\text{Cu}_2$ の陽電子寿命測定結果