

- ・実施課題番号：2006B0151
- ・実施課題名：希土類-Mg-Ni 系合金の元素置換による局所構造の解明
- ・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 黒葛原実
- ・使用ビームライン：BL19B2
- ・共同実験者：(株) ジーエス・ユアサコーポレーション
綿田正治, 落合誠二郎, 金本学, 掛谷忠司, 李冠平, 尾崎哲也
(独) 産業技術総合研究所
境哲男, 森下正典

【緒言】

希土類-Mg-Ni 系合金は従来の AB₅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り、六方晶 Ce₂Ni₇型相, 菱面体晶 Ce₅Co₁₉型相および六方晶 Pr₅Co₁₉型相など AB₅ユニット (CaCu₅型構造) と A₂B₄ユニット (Laves 構造) からなる種々の積層構造相が存在している [1-3]. 我々は La-Mg-Ni-Co の組成をベースに Ni の一部を Mn または Al で, La の一部を Pr または Y で置換することにより相構造が大きく変化し,同時に水素吸蔵特性も変化することをこれまでに報告している [4, 5]. 本研究では水素吸蔵前後の合金について放射光 XRD 測定および XAFS 測定をおこない, 元素置換および水素化の局所構造への影響についてさらに詳細な解析をおこなった.

【実験】

種々の合金(RE,Mg)(Ni,Co, Mn,Al)_b (RE: 希土類, 3.0≤b≤5.0) を高周波誘導溶解法により作製した. 粉碎後, ジーベルツ型装置により 80 °Cにおける水素吸蔵特性を評価した. 水素吸蔵前後の合金について放射光 X線 (SPring8 BL19B2) を用いて XRD 測定 (波長 0.7 Å) および XAFS 測定をおこなった. XRD 用サンプルは φ0.3mm のガラスキャピラリーに合金粉末を封入して作製し, 波長 0.7 Å でスピナーを使用して測定した. 得られた XRD パターンから生成相の同定を行い, Rietveld 法 (使用ソフト: RIETAN2000 [6]) により, 各合金相について格子定数を精密化し, 存在割合を求めた. XAFS 測定は La-K, Ni-K, Co-K および Mn-K 吸収端について透過法および蛍光法によりおこなった.

【結果と考察】

Mg 量の異なる La_{0.8-x}Pr_{0.2}Mg_xNi_{3.45}Co_{0.2}(Mn,Al)_{0.15} (0.12 ≤ x ≤ 0.2) 合金について XRD パターンの Rietveld 解析 (使用ソフト: RIETAN2000) から得られた各相の存在割合を図 1 に示す. Mg 量の最も多い x = 0.2 の合金は偏析相の AB₅相 (CaCu₅型構造) が 30%以上生成し AB₂相 (C15b 構造) も偏析したが, Mg 量を x = 0.18 以下に減少させることで AB₂相は偏析しなくなり AB₅相の存在割合も約 15%に大きく低下した. x ≤ 0.18 の合金は Ce₅Co₁₉相 (5:19R) または Pr₅Co₁₉相 (5:19H) から主に構成されていた.

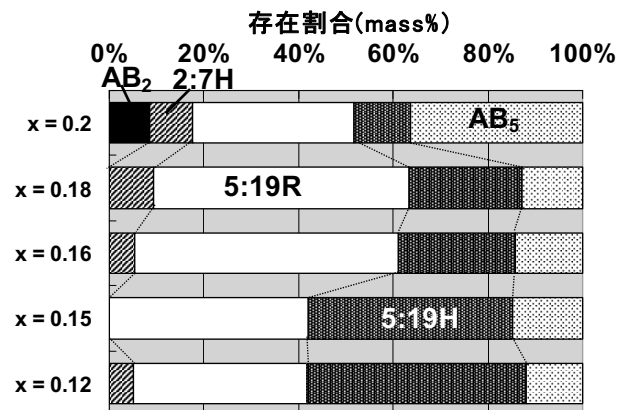


図 1 La_{0.8-x}Pr_{0.2}Mg_xNi_{3.45}Co_{0.2}(Mn,Al)_{0.15} (0.12 ≤ x ≤ 0.2) 合金における各相の存在割合

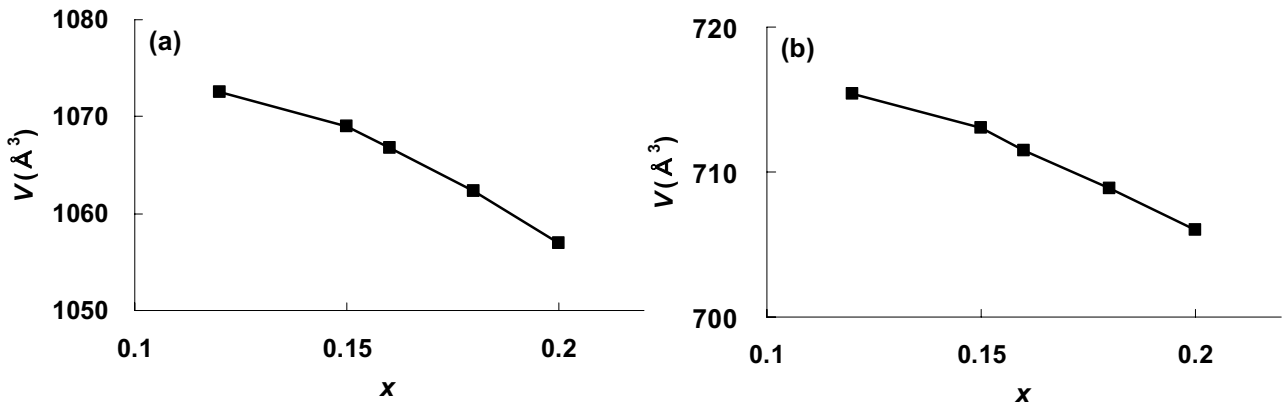


図2 $\text{La}_{0.8-x}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_x\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.2}(\text{Mn,Al})_{0.15}$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$) 合金における(a) 5:19R 相と(b)5:19H 相の格子体積

各合金の 5:19R 相および 5:19H 相の格子体積を図 2 (a), (b)に示す。Mg 量の増加とともに 5:19R 相および 5:19H 相の格子体積は減少した。これは Mg の原子半径 (1.602 Å) は La の原子半径 (1.877 Å) に比べて小さく、La サイトが部分的に Mg で置換されることによるものと考えられる。

$x = 0.16$ の合金の 5:19R 相の各サイトの占有率と分率座標を表 1 に、結晶構造を図 3 に示す。Mg は A_2B_4 ユニット内の La サイト (6c2 サイト) を置換し、Al は AB_5 ユニット- AB_5 ユニット間の Ni サイト (18h1 サイト) または AB_5 ユニット内の Ni サイト (6c5 サイト) を主に置換していることがわかった。他の合金に対しても同様な傾向が見られた。La が原子半径の小さい Mg で置換され、Ni が原子半径の大きな Al で置換されることにより AB_5 ユニット- A_2B_4 ユニット間の a 軸方向の格子の大きさの違いが小さくなり、積層構造相が安定に存在できるものと考えられる。また、各 Ni サイトの Al 占有率は最大で $g = 0.3$ 程度と上限が見られ、過剰の Al は AB_5 偏析相中に多く存在していたことから、Al 置換量と均質性の相関が明らかとなった。

各合金の水素吸蔵放出測定における水素吸蔵時の PCT 曲線 (圧力-組成等温線) を図 4 に示す。平衡水素圧は Mg 量の増加とともに上昇している。これは上で述べたように La がより原子半径の小さい Mg で置換されることにより格子体積が減少することによるものと考えられる。また、 $x = 0.2$ および $x = 0.12$ の合金はプラト一部の傾きが大き

表 1 $\text{La}_{0.64}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.2}(\text{Mn,Al})_{0.15}$ 合金の 5:19R 相の各サイトの占有率と分率座標 (M=Ni,Co,Mn)

Atom	Site	g	x	y	z
RE1	3a	1.0	0	0	0
RE2	6c1	1.0	0	0	0.0818
RE3/Mg1	6c2	0.66/0.34	0	0	0.1533
M1/Al1	3b	1.0/0.0	0	0	0.5
M2/Al2	6c3	1.0/0.0	0	0	0.2497
M3/Al3	6c4	1.0/0.0	0	0	0.3331
M4/Al4	6c5	0.94/0.06	0	0	0.4175
M5/Al5	18h1	0.92/0.08	0.5071	-x	0.0415
M6/Al6	18h2	0.99/0.01	0.4984	-x	0.1248

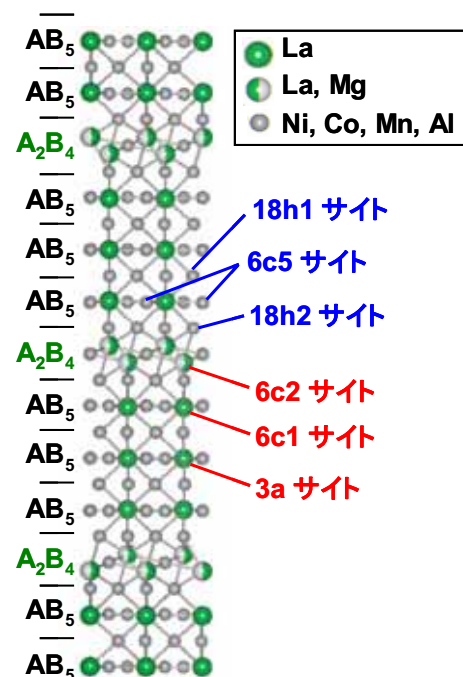


図3 $\text{La}_{0.64}\text{Pr}_{0.2}\text{Mg}_{0.16}\text{Ni}_{3.45}\text{Co}_{0.2}(\text{Mn,Al})_{0.15}$ 合金の 5:19R相の結晶構造

く水素吸蔵量が少ない。これに対して $x = 0.15 \sim 0.18$ の合金はプラトーが比較的平坦であり、水素吸蔵量も $H/M > 0.9$ と大きく、水素吸蔵合金として適していると考えられる。

水素化前後の XRD 測定結果から水素化にともなう格子膨張について検討した。 $x = 0.16$ 合金の場合、水素化による格子体積の増加率は 5:19H 相、5:19R 相のいずれも 20.5~20.6%であった。水素化前の 5:19R 相の La-La 間の原子間距離は AB_5 ユニット- AB_5 ユニット間 (3a サイト-6c1 サイト間) で 3.97 Å, AB_5 ユニット- A_2B_4 ユニット (6c1 サイト-6c2 サイト間) 間が 3.47 Åであったのに対し、水素化後はそれぞれ 4.18 Å, 3.85 Å と増加した。 AB_5 ユニット- AB_5 ユニット間よりも AB_5 ユニット- A_2B_4 ユニット間の方が La-La 距離の増加が大きく、このことは水素化による c 軸方向の格子膨張が AB_5 ユニットよりも A_2B_4 ユニットにおいて大きいことを示しており、 A_2B_4 ユニットがより多くの水素を吸蔵すると考えられる。 Mg は AB_5 ユニットではなく A_2B_4 ユニートを置換することから、Mg 置換量により水素吸蔵特性が大きく変化することが説明できる。

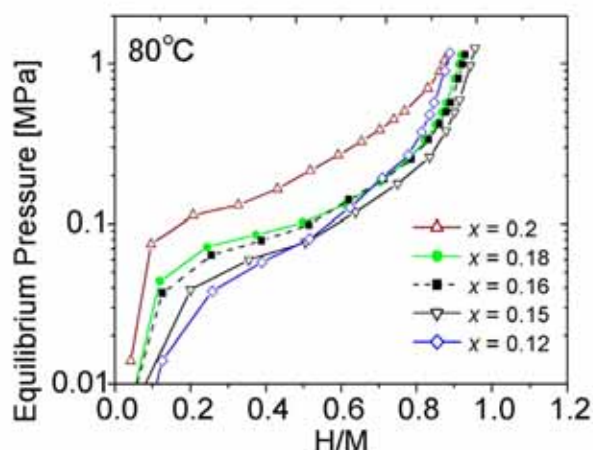


図4 $La_{0.8-x}Pr_{0.2}Mg_xNi_{3.45}Co_{0.2}(Mn,Al)_{0.15}$ ($0.12 \leq x \leq 0.2$) 合金の80°CにおけるPCT曲線

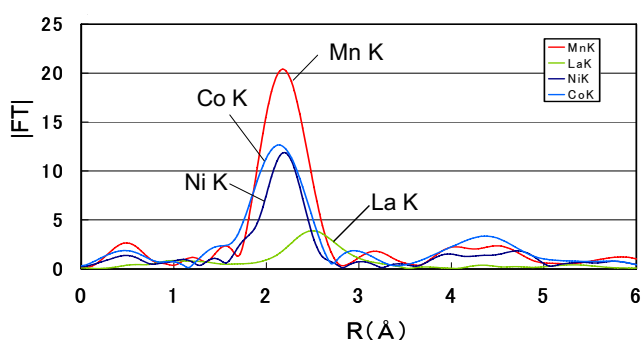


図5 $La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.15}$ 合金のLa K, Ni K, CoK, MnK吸収端近傍のEXAFSスペクトルのフーリエ変換結果

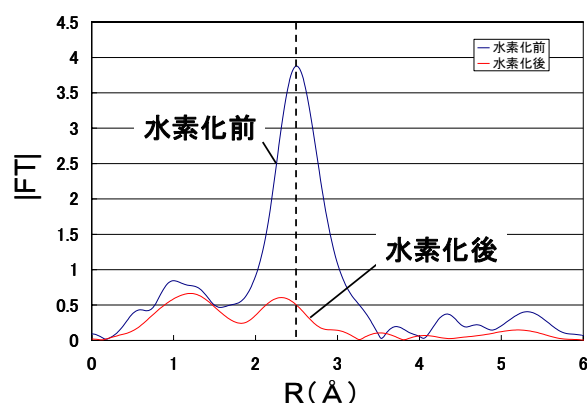


図6 $La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.15}$ 合金の水素化前後のLa K吸収端近傍EXAFSスペクトルのフーリエ変換結果

Pr_5Co_{19} 相, Ce_2Ni_7 相, $CaCu_5$ 相をそれぞれ主相とする合金 A ($La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.25}Co_{0.3}(MnAl)_{0.15}$), 合金 B ($La_{0.8}Mg_{0.2}Ni_{3.4}Co_{0.3}$), 合金 C ($LaNi_5$) の3種類の合金について XAFS 測定を行い次の結果を得た。積層構造を構成する AB_5 ユニットと A_2B_4 ユニットと同じ構造を有する $LaNi_5$ と $LaNi_2$ について FEFF シミュレーションをおこなった。La まわりの局所構造に関して合金 C は第1近接, 第2近接のピークを確認することができ, 合金 A および B についても第1近接のピークを確認することができた。一方, Ni まわりの局所構造に関していづれの合金についても第1近接のピークを確認することができた。合金 A については La 周辺の場合と異なり第2近接以遠の構造が見えかけていることがわかった。合金 A については La-K, Ni-K, Co-K および Mn-K 吸収端近傍の EXAFS スペクトルのフーリエ変換を図5に示す。Mn の局所構造は La よりも Ni, Co の局所構造に近かった。このことは Mn は La サイトではなく Ni サイトを置換していることを示唆している。また水素化前後の La-K EXAFS スペクトルフーリエ変換の変化

(図6) から、水素化により La 周辺の局所構造が大きく変化することがわかった。一方、Ni および Co に関しては水素化前後でピーク強度は減少しているが構造は残っており、Ni の構造がある程度維持されたまま La が水素の影響を受けて構造が変化することが示唆された。

【まとめ】

放射光 XRD 測定および XAFS 測定をおこない、希土類-Mg-Ni 系合金における置換元素の相構造および水素吸蔵特性への影響を検討した。XRD 測定の結果から Mg 置換量の変化にともない合金の構成相の変化は比較的小さいものの、水素吸蔵特性が大きく変化することがわかった。このことは水素吸蔵時に A_2B_4 ユニットが AB_5 ユニットに比べて多く水素を吸蔵し大きく膨張するが、Mg が A_2B_4 ユニットの置換することで特性が変化するためと考えられる。一方 XAFS 測定から Mn は Al と同様に Ni サイトを置換することがわかり、水素化にともなう局所構造の変化は Ni のまわりよりも La のまわりで大きく、La が水素の影響を受けやすいことが示唆された。これらは水素吸蔵にともなう積層構造の変化に関する新たな知見であり、今後高容量で耐久性にすぐれた水素吸蔵材料を設計・開発していく上で役立つものと期待される。

【謝辞】

今回の XRD, XAFS 測定およびデータ解析にあたっては高輝度光科学研究センター 産業利用推進室の杉浦正治様、本間徹生様、佐藤真直様、松本拓也様、平山明香様にご指導とご協力を頂きました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

【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] 綿田, 平成 17 年度 SPring-8 戦略活用プログラム課題利用報告書 (2005B), pp.147-150.
- [5] 金本, 掛谷, 尾崎, 黒葛原, 綿田, 境, *GS Yuasa Technical Report*, 3(1), 20-25 (2006).
- [6] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324, 198 (2000)