

2011B1484

BL02B2

## RE<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 水素吸蔵合金(RE:希土類元素)の水素吸蔵放出サイクルに伴う結晶構造変化

### Crystal Structure Evolution of RE<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>-based Intermetallic Compounds during Hydrogen Absorption/Desorption Cycles

岸田 恭輔, 岩竹 佑樹, 乾 晴行

Kyosuke Kishida, Yuki Iwatake, Haruyuki Inui

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻  
Kyoto University

La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub>を室温付近で水素化を行った場合、圧力-組成等温線(PCT 曲線)には3段階のプラトーが観察されるが、水素化の各段階における構造変化についてはいまだ不明な点が多い。本研究ではPCT 曲線の各プラトーまで水素を吸蔵放出させた後に得られる La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 水素化物の結晶構造をSPring-8の放射光粉末 X 線回折を用いて調査した。30°C および 80°C 第1プラトーまで水素吸蔵放出後に観察される水素化物と、第2, 第3プラトーまで水素吸蔵放出後に観察される水素化物はいずれも斜方晶の対称性を有しているが、異なる結晶構造を持つことが明らかとなった。

キーワード： 水素吸蔵合金、粉末 X 線回折、リートベルト解析

#### 背景と研究目的：

ニッケル金属水素化物(NiMH)電池の負極材料として RE-Ni 金属間化合物(RE:希土類元素)が広く用いられている。初期には RENi<sub>5</sub> 型金属間化合物が用いられてきたが、現在では自己放電特性に優れた RE<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型金属間化合物が用いられるようになってきた。RE<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型金属間化合物の結晶構造は RE<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> ユニットレイヤーと RENi<sub>5</sub> ユニットレイヤーが積層したブロックを構造単位とし、それらが複数積み重なったブロックレイヤー構造として記述され、水素吸蔵放出特性は各ブロックレイヤーの特徴が反映されると考えられている<sup>[1]</sup>。たとえば、RE<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 型金属間化合物の一つである La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> を室温付近で水素化を行った場合、圧力-組成等温線(PCT 曲線)には多段階のプラトーが観察されるが、水素化の各段階における構造変化についてはいまだ統一的な見解がなされていないのが現状である<sup>[1-3]</sup>。

我々は最近原子尺度での高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)観察により La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> は1サイクルの水素吸蔵放出の際に、従来報告されていたものとは異なる複雑な構造変化を示唆する結果を得た。本研究では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<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 水素化物の結晶構造について、SPring-8 の高エネルギー、高強度の X 線を用いた粉末 X 線回折法(XRD)により詳細に調べ、これまでに得られた原子尺度での HAADF-STEM 観察の結果と合わせることで、従来の報告例よりも精密な構造解析を行い、水素化条件が La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 水素化物の結晶構造変化に及ぼす影響を明らかにする事を目的とした。

#### 実験：

La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> 金属間化合物の粉末試料を用い、30°C および 80°C でさまざまな最大水素吸蔵量まで水素吸蔵させた後、装置の圧力測定下限まで放出試験を行った。得られた粉末試料を内径 0.2~0.3 mm のガラスキャピラリーに封入したものを測定用試料として用いた。粉末 XRD 測定は粉末結晶構造解析ビームライン(BL02B2)の標準的な装置レイアウトを利用し、イメージングプレートを検出器として用いて行った。得られたデータの解析にはリートベルト法を用いた。

#### 結果および考察：

30°C および 80°C で水素吸蔵放出を行った場合、PCT 曲線には多段階のプラトーが観察される(図 1)。30°C では第1段目のプラトー(第1プラトー領域)は水素対金属の原子数比(H/M)で 0~0.5 の範囲に観察され、その平衡圧は非常に低く圧力測定下限(0.01 MPa)以下であった。また第2プ

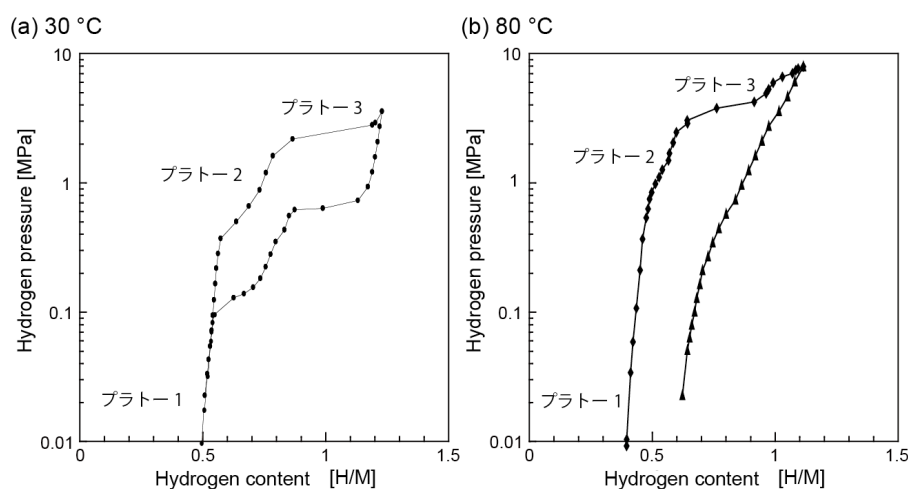


図 1. (a)30°C および(b)80°C における  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  の PCT 曲線.

ラト一領域は 0.6~0.8 H/M 付近, 第 3 プラト一領域は 0.9~1.2 H/M 付近に存在している。このうち第 1 プラト一領域で吸蔵された水素は不可逆容量として結晶中に残留し、安定な水素化物として存在する。同様に 80°C の試験においても多段階のプラト一が観察されるが、それぞれの平衡圧力は 30°C の場合より高くなる傾向を示し、また H/M で約 1.1 まで水素吸蔵放出させた場合には試料中に残留する水素量が H/M~0.4(およそプラト一1 が終了する値に対応)の場合よりも増加することが分かった。図 2 に PCT 曲線上のそれぞれのプラト一領域まで水素吸蔵放出させた試料の放射光 XRD の結果を示す。図 2(a-c)は 30°C において、(a)第 1 プラト一領域まで(最大水素吸蔵量 Max. H/M ~0.5), (b)第 2 プラト一領域まで(Max. H/M ~0.8), 図 2(c)は第 3 プラト一領域まで(Max. H/M ~1.2)それぞれ吸蔵させた後、放出を行った試料からの XRD プロファイルである。30°C において第 2 プラト一領域あるいは第 3 プラト一領域まで水素吸蔵放出を行った試料の XRD プロファイルにはほとんど違いが認められないのに対し、第 1 プラト一領域までの試料の XRD プロファイルは大きく異なることが分かる。つまり、30°C において第 1 プラト一領域まで水素吸蔵放出を行った際に生成する水素化物( $\beta$  相とする)が、第 2, 第 3 プラト一領域まで水素吸蔵放出を行うことで異なる結晶構造を持つ水素化物(以下では  $\beta'$  相として区別する)へと変化したことを意味している。また  $\beta$  相と  $\beta'$  相の XRD プロファイルを比較すると、 $\beta'$  相の方がより高い対称性を有することが示唆された。同様の傾向は 80°C において水素吸蔵放出を行った試料についても確認されるが、図 2(e)に示す Max. H/M ~1.1 まで水素吸蔵後、放出を行った試料の XRD プロファイルにみられるピーク位置は図 2(b,c)と良い一致を示しているが、ピークがブロードニングする傾向を示すことが分かった。これは 80°C, Max. H/M ~1.1 までの水素吸蔵放出の際に転位や非晶質領域などの格子欠陥が導入されたことを示唆しており、それらにより不可逆容量が増大したものと推測される。

これまでに第 1 プラト一領域直後まで水素吸蔵放出を行った試料について、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  の持つ六方晶の対称性(空間群  $P6_3/mcm$ )を保持したまま、構造中の  $\text{La}_2\text{Ni}_4$  ユニットレイヤーのみが  $c$  軸方向へ異方膨張する構造モデルが提案されてきた<sup>[1]</sup>が、今回得られた XRD プロファイルの解析ならびに本研究の成果を踏まえて行った透過電子顕微鏡法(TEM)を用いた解析の結果により、 $\beta$  相、 $\beta'$  相はいずれも水素吸蔵前の六方晶から斜方晶の結晶構造へと変化していることが分かった<sup>[4]</sup>。さらに 30°C で水素吸蔵放出を行った試料についての TEM および高分解能 HAADF-STEM による結晶構造解析により、 $\beta$  相、 $\beta'$  相のそれぞれについて空間群の候補を決定し、それに基づいた XRD プロファイルのリートベルト解析を試みたが、十分な精度での構造解析結果を得ることができなかった。これは、水素化物中に存在する格子欠陥の影響や、非常に類似した結晶構造を持つ各種  $\text{LaNi}_x$  化合物とそれらの水素化物の微量混入の影響によるものと考えられる。

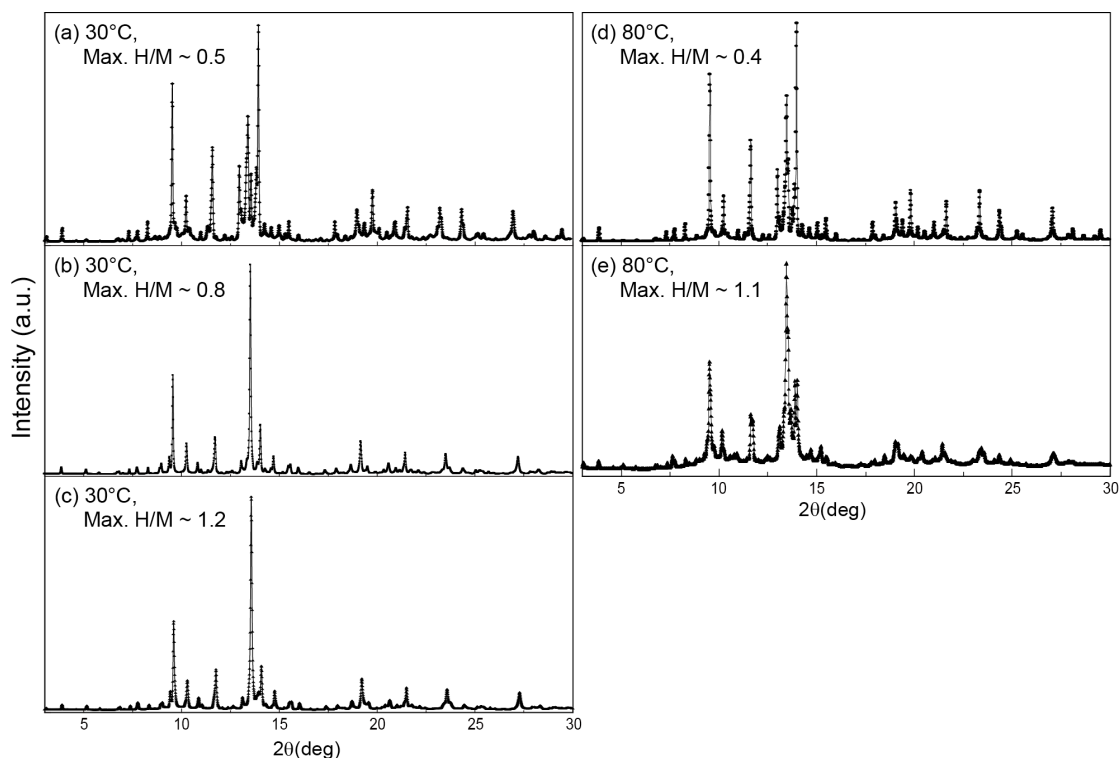


図2.  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ 水素化物の放射光XRDプロファイル. (a) 30°C, 最大水素吸蔵量 Max. H/M ~0.5, (b) 30°C, Max. H/M ~0.8, (c) 30°C, Max. H/M ~1.2, (d) 80°C, Max. H/M ~0.4, (e) 80°C, Max. H/M ~1.1.

#### 今後の課題：

微量に混入する  $\text{LaNi}_x$  水素化物の構造について、これまでの TEM/STEM を用いた解析結果を参考にさまざまなモデル構造を構築し、それらを含んだ多相試料としてのリートベルト解析を行う必要があるが、結晶構造の類似性のため、解析精度の向上は非常に困難であることが予想される。

#### 参考文献：

- [1] R.V. Deny, A.B. Riabov, V.A. Yartys, M. Sato and R.G. Delaplane, *J. Solid State Chem.*, **181**, 812 (2008).
- [2] H. Oesterreicher, J. Clintonn and H. Bittner, *Mat. Res. Bull.* **11**, 1241 (1976).
- [3] K. Iwase, K. Sasaki, Y. Nakamura and E. Akiba, *Inorg. Chem.*, **49**, 8763 (2010).
- [4] Y. Iwatake, K. Kishida and H. Inui, *MRS Symp. Proc.*, **1516**, 83 (2013).

©JASRI

(Received: February 4, 2015; Early edition: March 25, 2015; Accepted: June 29, 2015;  
Published: July 21, 2015)