

水素貯蔵材料先端研究基盤事業

# 「金属系水素貯蔵材料の基礎研究」

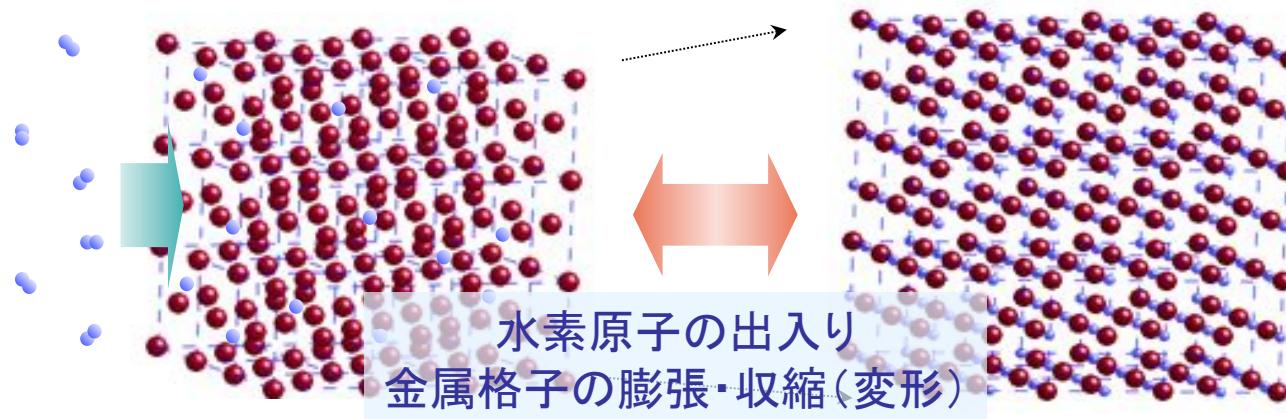
産業技術総合研究所

エネルギー技術研究部門

計測フロンティア研究部門

再委託先: 米国ロスアラモス国立研究所, 九州大学

金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応



反応を理解するには、まず構造を知ることが不可欠

【目標】

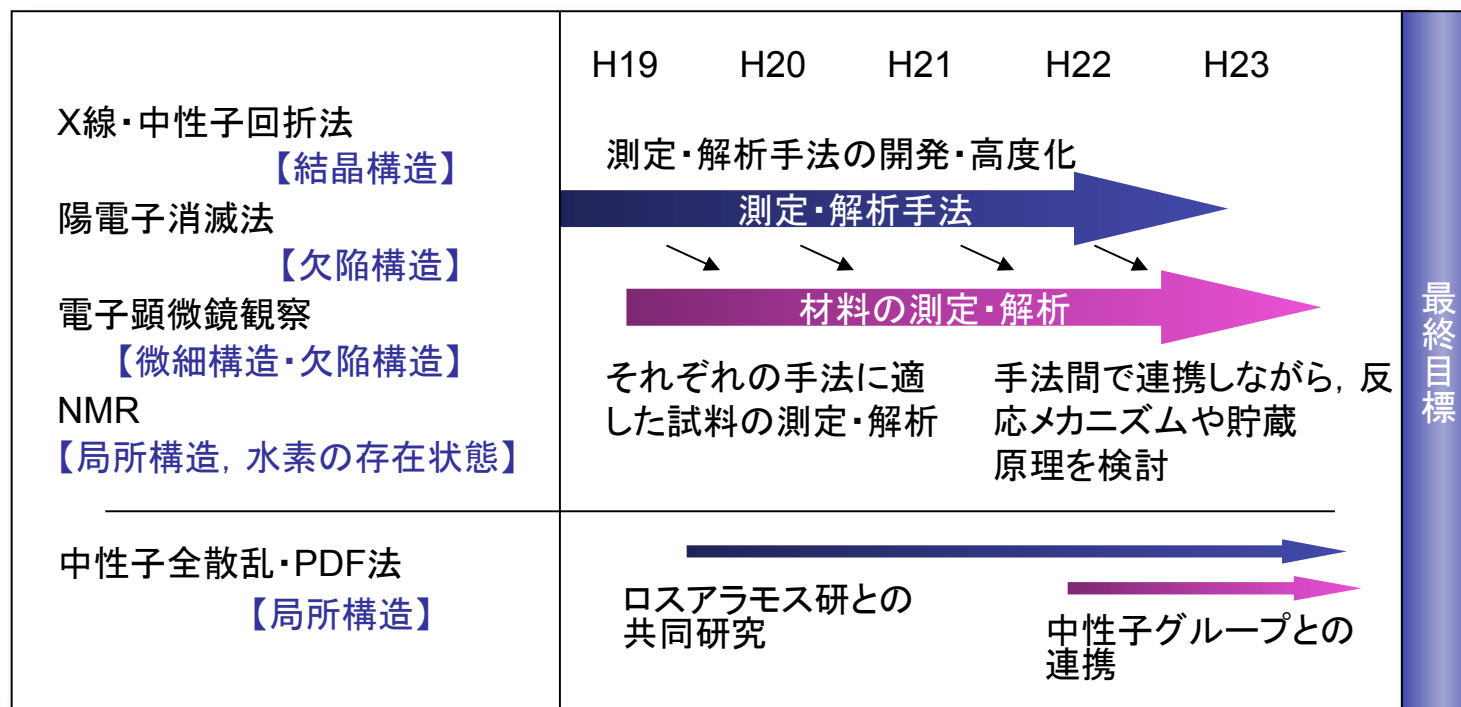
金属系貯蔵材料の構造解析技術の確立  
水素吸蔵・放出特性の理解, 反応機構の解明

➡ 材料開発指針の提示

【アプローチ】

- さまざまなスケールでの構造解析  
結晶構造, 局所構造, 欠陥構造, etc.
- その場観察(*in situ*)法による反応追跡  
水素吸蔵・放出に伴う相変化, 各種構造の変化

## — 研究の流れ —



豊田中研との共同実施(H21後半～)  
 日本重化学工業との連携  
 材料物性G, 計算Gとの連携

対象とする材料:

- 水素吸蔵材料としてよく知られた合金系  
     (AB<sub>5</sub>系, AB<sub>2</sub>系, AB<sub>5</sub>+AB<sub>2</sub>積層系, BCC系など)
- 新規材料(産業界との連携による)

# 構造解析技術の確立に向けた手法開発

その場(In situ)測定を中心に

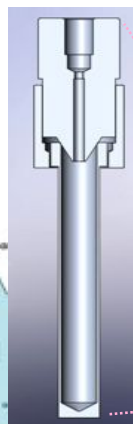
In situ  
中性子回折・全散乱

中性子

試料

水素の位置・局所構造

ロスアラモス研  
NPDF



耐圧ホルダ



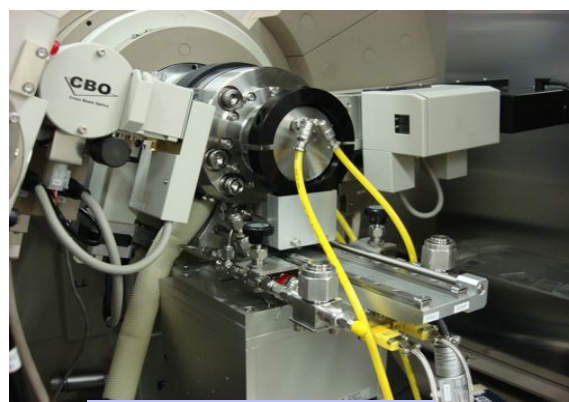
In situ 陽電子消滅

↑  
格子欠陥の種類と量; 欠陥周りの構造



In situ 固体NMR

水素の存在状態と拡散挙動

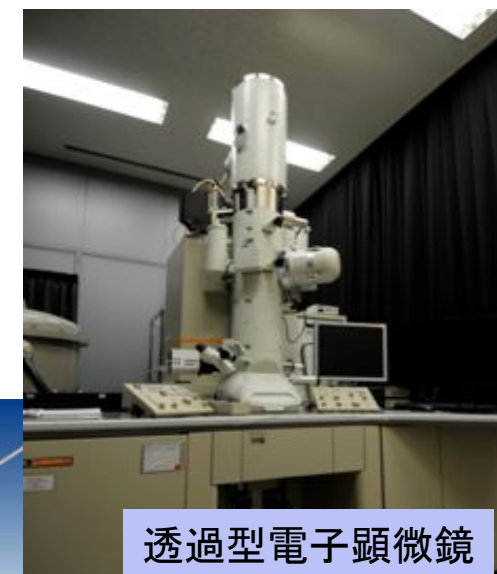


In situ X線回折

結晶構造、格子歪み



水素雰囲気ホルダ



透過型電子顕微鏡

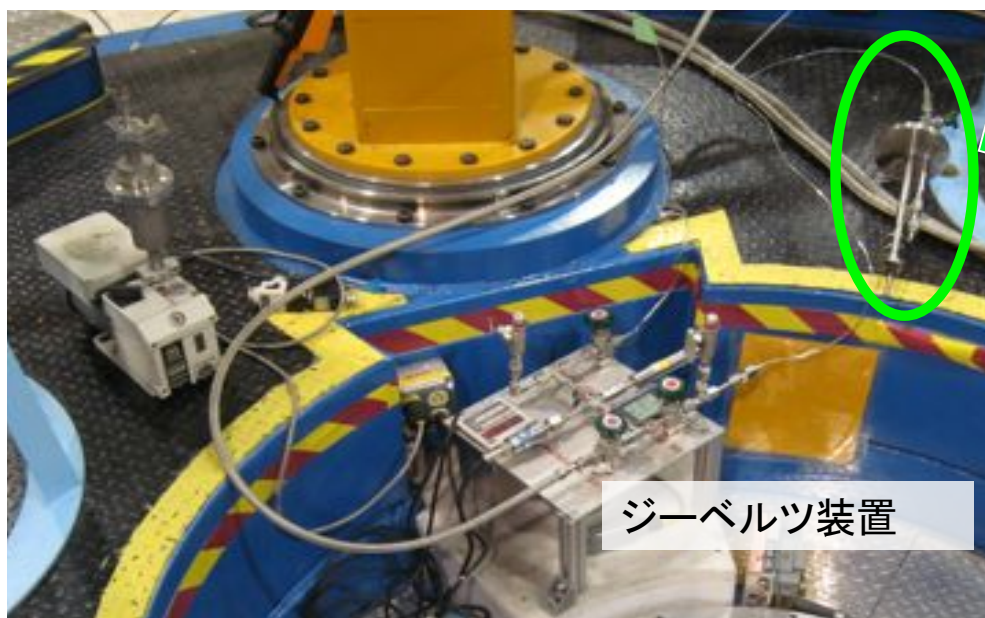
格子欠陥・微細構造

## 構造解析技術の確立に関する成果（１）

「その場観察」を可能とする装置・手法の開発・構築  
(X線・中性子回折・全散乱, 陽電子消滅, 固体NMR, SPM)

代表的な成果:

- ・P-C曲線(平衡吸蔵・放出曲線)と同時計測可能な X線回折装置
- ・水素導入時からの非平衡吸蔵過程を追跡可能な 放射光X線 時分割測定環境  
(材料物性グループと共同)
- ・水素圧力下での中性子回折・全散乱測定を可能とする 試料ホルダおよび水素導入環境  
(ロスアラモス研と共同)



## 構造解析技術の確立に関する成果（2）

これまで水素貯蔵材料にほとんど使われていなかった高度な解析手法の適用  
(X線・中性子全散乱PDF法, 陽電子消滅CDB法, 固体NMR MAS法)

代表的な成果:

X線・中性子全散乱測定・二体分布関数(PDF)法を金属系貯蔵材料に適用

→ 乱れの多い材料, ナノ材料, アモルファス材料などの局所構造解析が可能に

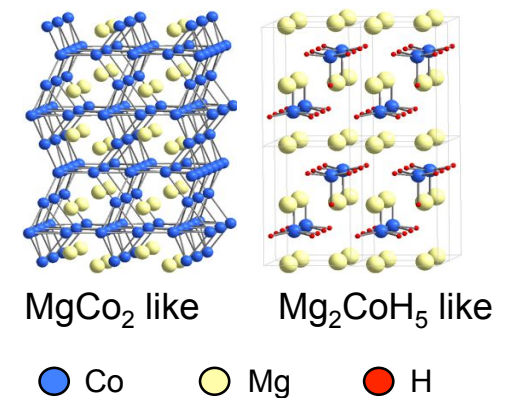
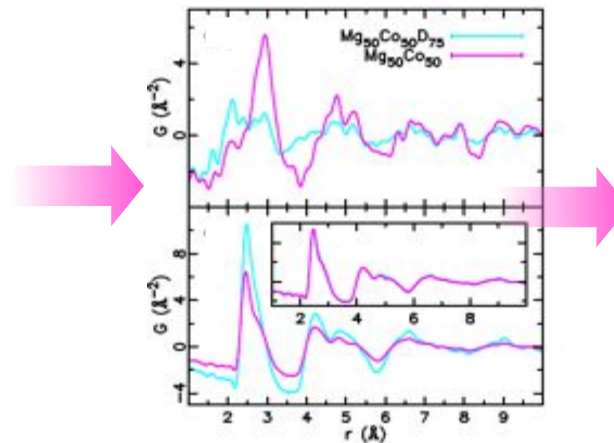
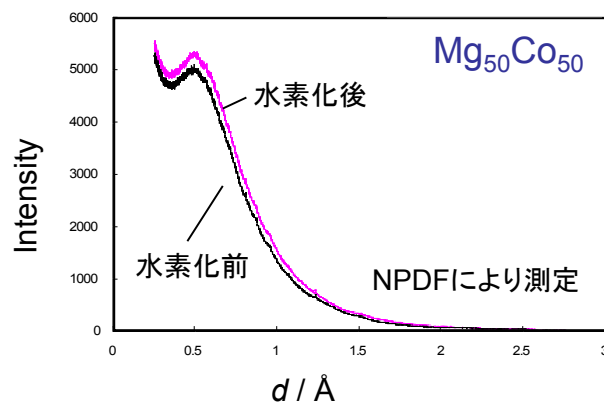
陽電子消滅法の新しい手法である同時計数ドップラー幅広がり測定(CDB法)を初めて  
水素貯蔵材料に適用

→ 格子欠陥の周りの局所構造の解析

二体分布関数(PDF): 横軸を2原子間の距離. 縦軸を原子のペアの数と  
元素種に基づく強度としたプロット. 近距離での原子配置を反映したパ  
ターンを示す.

### PDF解析の例: ボールミルで作製したMg-Co合金の局所構造

Kim et al. J. Phys. Chem. C (2011)



中性子回折では結晶構造を示すピークが  
全く見られなかった→通常の構造解析は困難

PDF解析により, 局所的な原子配  
列を示すパターンが得られる  
(X線データも併用)

局所構造解析の結果:  
2種類の構造(1~2 nmサイズ)からなり, 一  
方のみに水素が吸蔵される

## 【重要課題】

## 【アプローチ】

## 【具体的手段・検討内容】

水素吸蔵量

水素吸蔵・放出時の  
結晶格子の変化,  
水素の位置・局所構造の解析

In situ X線・中性子  
回折測定, PDF法

水素化物の安定性  
(使用圧力・温度範囲)

水素吸蔵・放出の  
圧力・温度特性の測定

P-C曲線測定  
(各種In situ測定との同時測定)

繰り返し耐久性

水素吸蔵・放出時に  
結晶格子に導入される  
欠陥の種類・量の解析

In situ陽電子消滅法,  
TEM観察

反応速度

材料中の水素の存在状態と拡  
散挙動の解析

高分解能固体NMR,  
In situ固体NMR

## 水素吸蔵量・水素化物の安定性 — 結晶構造・局所構造

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化による効果, 元素の違いによる水素占有の違い

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni<sub>2</sub>, (Mg,Ca)Ni<sub>2</sub>)

- ・組成による水素化特性の違いの要因を構造的観点から解明

## 繰り返し耐久性 — 水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥

希土類系合金 (LaNi<sub>5</sub>系; 金属間化合物の典型例)

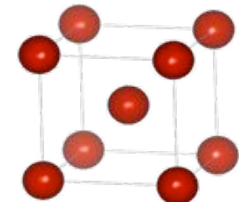
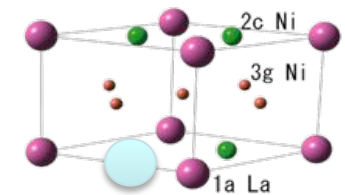
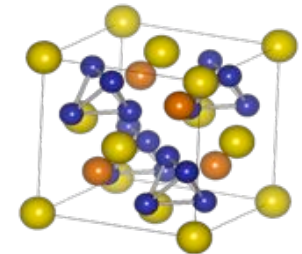
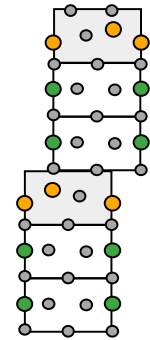
BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

- ・水素吸蔵時に導入される欠陥についての詳細な解析
- ・繰り返し吸蔵・放出時に起こる劣化の要因の特定

## 反応速度 — 材料中の水素の拡散

BCC固溶体合金 (V系)

- ・添加元素による水素占有サイトおよび拡散の活性化エネルギーの変化



# 積層構造をもつ金属間化合物

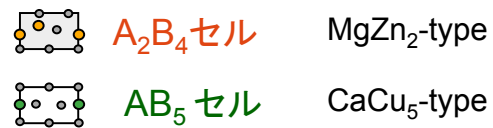
研究のねらい:

「異なる構造のセルの組み合わせ・結合」という特徴を活かして、これまでにない水素吸蔵特性を実現できる可能性を見出す

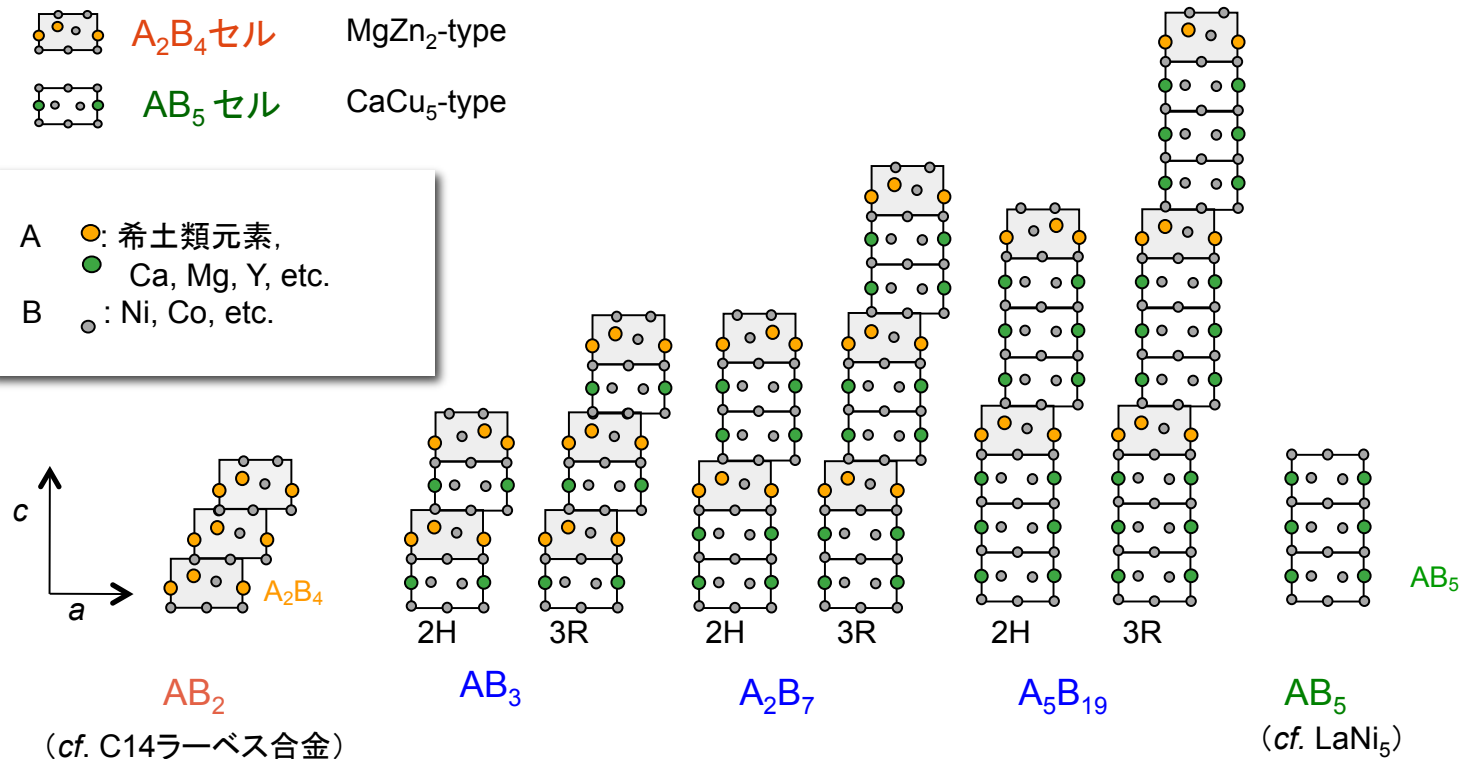
単体合金よりも大きい吸蔵量, 好ましい安定性

研究の観点:

- ・水素の吸蔵に従って水素原子がどのセルのどの位置に入り込むか
- ・構造がどのように変化するか
- ・それら構造的特性と水素化特性との関連



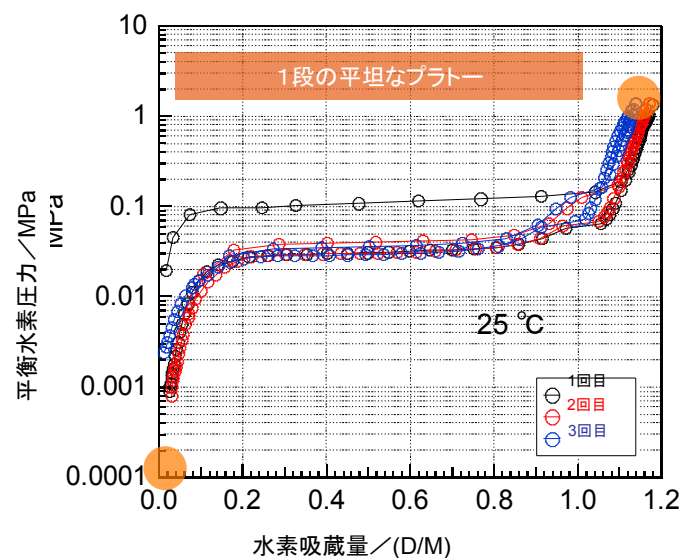
A : 希土類元素,  
Ca, Mg, Y, etc.  
B : Ni, Co, etc.



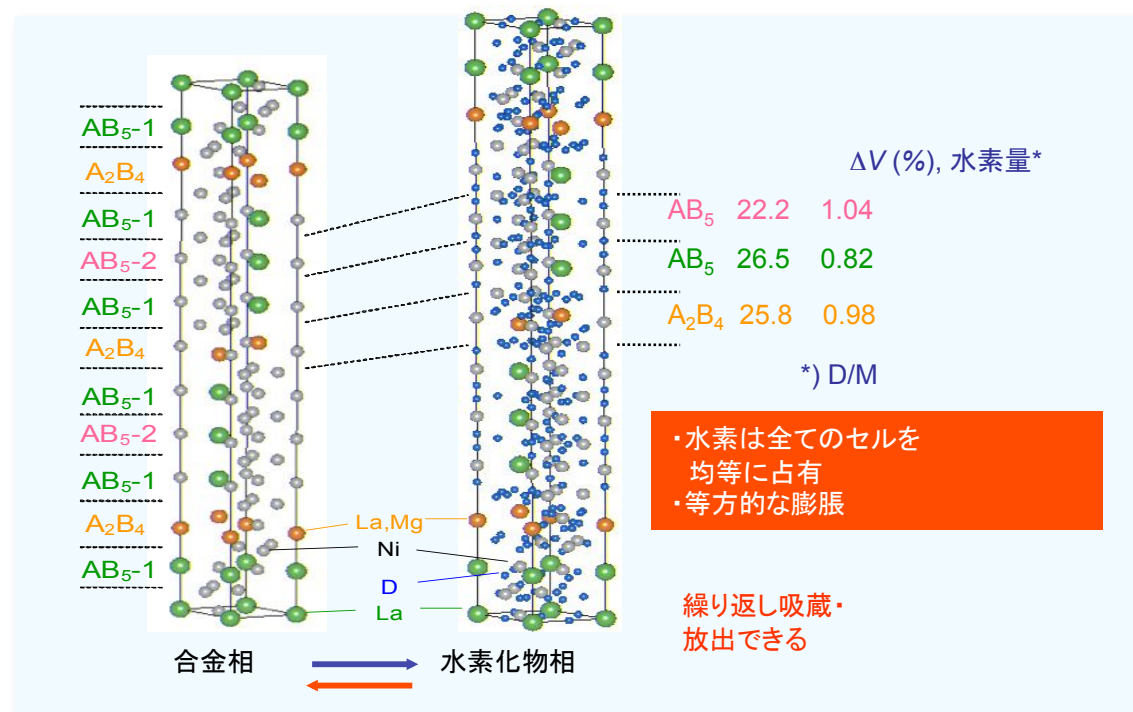


$\text{La}_4\text{MgNi}_{19}$

*In situ* 中性子回折測定 → 水素位置を含む構造変化を解析



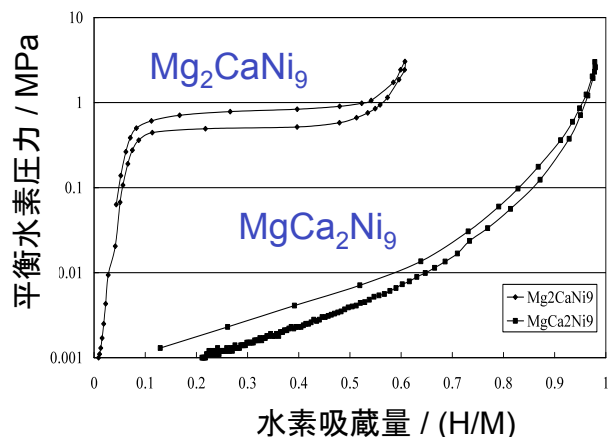
$\text{A}_2\text{B}_4$ セルにMgを置換 → 安定性が変化  
水素の偏在を防ぎ, 均等な占有を実現



各セルの組成・構造をチューニング → 水素の占有の分布をコントロールし,  
有効水素貯蔵量を増加できる

# (Mg,Ca)<sub>3</sub>Ni<sub>9</sub>合金の水素吸蔵特性と構造変化

軽量金属元素Mg,Caを含む積層合金の探索可能性を探るため、水素化特性と水素占有を解析

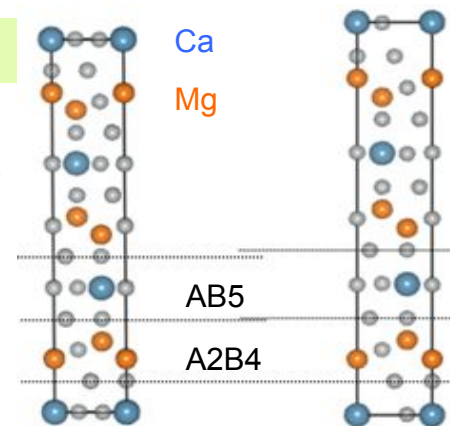


Mg/Ca比により  
顕著な違い

X線回折の解析 → セルの膨張

Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>

合金相  
 $a=4.9071(6) \text{ \AA}$   
 $c=23.783(2) \text{ \AA}$

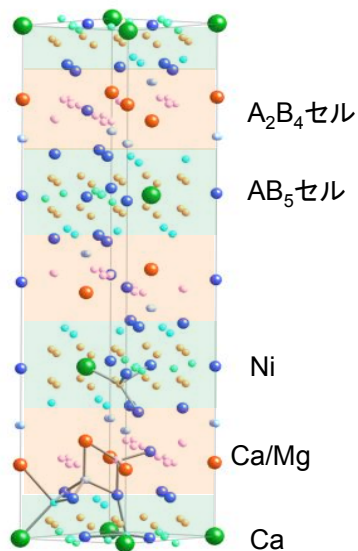


水素化物相  
 $a=5.1992(5) \text{ \AA}$   
 $c=25.504(2) \text{ \AA}$

CaNi<sub>5</sub> 23.0%

Mg<sub>2</sub>Ni<sub>4</sub> 17.8%

中性子回折の解析 → 水素位置



類似構造の(La,Y)<sub>3</sub>Ni<sub>9</sub>水素化物と  
比較すると、水素が多く占有する位  
置に違いはあるが、全体としてはほ  
ぼ同量の水素を吸蔵

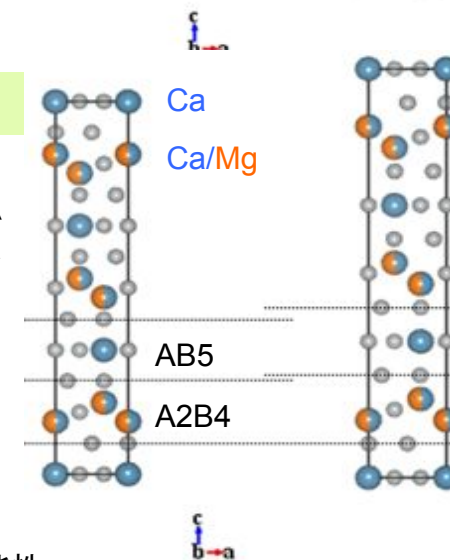


軽量金属元素Mg,Caを用いた積層合金の中で  
室温付近で吸蔵・放出可能な新たな材料が探索できる可能性

MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>水素化物相

MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>

合金相  
 $a=4.9072(5) \text{ \AA}$   
 $c=23.958(1) \text{ \AA}$



水素化物相  
 $a=5.301(1) \text{ \AA}$   
 $c=26.064(6) \text{ \AA}$

CaNi<sub>5</sub> 24.6%

MgCaNi<sub>4</sub> 27.3%

# Mgを含むラーベス相合金の水素化特性と結晶・局所構造

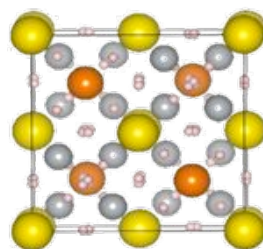
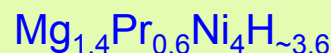
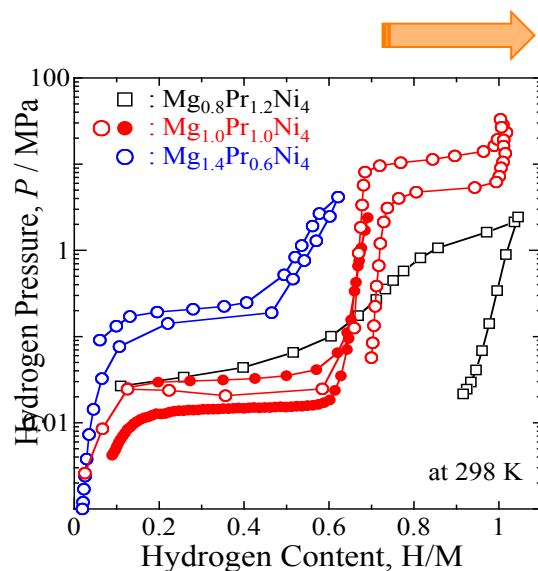


日本重化学工業(株)(水素製造・輸送・貯蔵システム等技術開発)との連携

## Mg含有C15b型ラーベス相 $\text{Mg}_{2-x}\text{RE}_x\text{Ni}_4$ (RE: 希土類金属) 合金

Mg/RE比の違いにより水素化特性が異なる要因を構造的な観点から解明する試み

たとえば,  
Mg-rich組成(or REフリー)で  
吸蔵量を増加させるには？



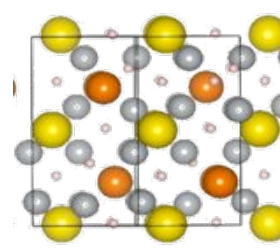
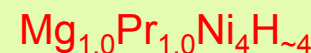
立方晶

立方晶配置

近距離

斜方晶配置

ユニットセル内に  
局所的な歪み・・・水素サイトの減少



斜方晶

平均構造と  
同じ配置

結晶構造  
(平均構造)

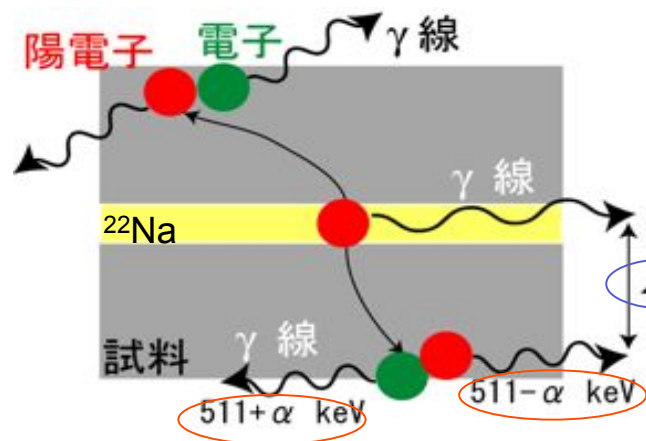
*In situ* 中性子回折測定より

局所構造

*In situ* 中性子全散乱測定  
→ PDF解析より

貯蔵量の増加のためには、局所的な歪みの緩和が重要

# 陽電子消滅法を用いた欠陥構造の解析



陽電子の生成→消滅の  
時間(寿命)を測定

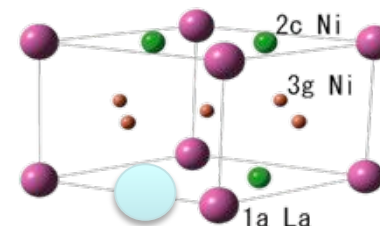
【欠陥の種類同定】

結晶格子中の欠陥を高感度で検出できる  
唯一の方法

消滅のガンマ線のエネルギーを測定  
(CDB法)

【欠陥周りの元素同定】

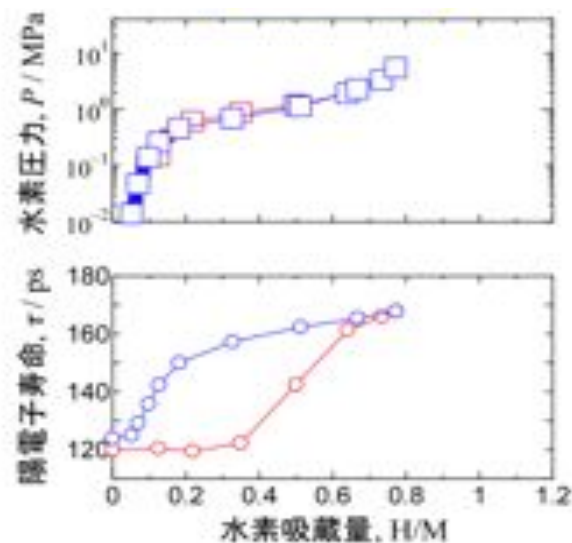
LaNi<sub>5</sub>では  
転位, 空孔



Ni位置に空孔

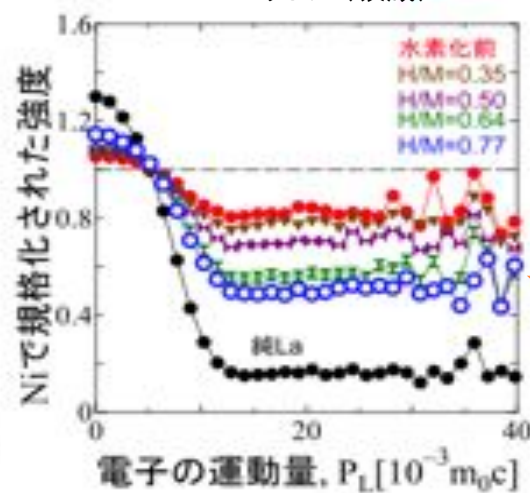
LaNi<sub>5</sub>Cu

CDB法の水素貯蔵材料への適用に初めて成功した.  
空孔が水素放出時に回復する例を見出した. →空孔の蓄積を抑制



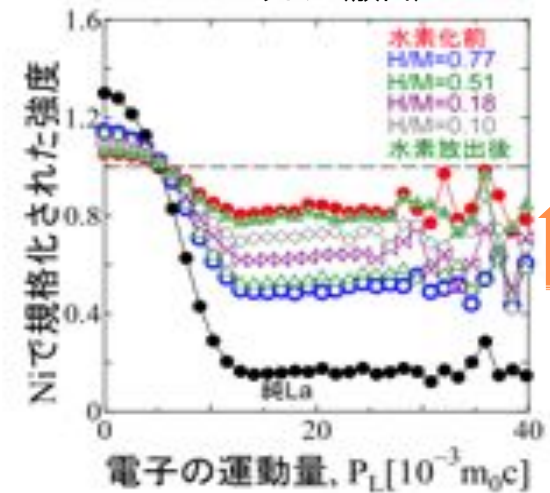
Sakaki et al. to be submitted.

CDBスペクトル(吸蔵)



・水素吸蔵とともにNi空孔が増加

CDBスペクトル(放出)



・水素放出とともにNi空孔が回復

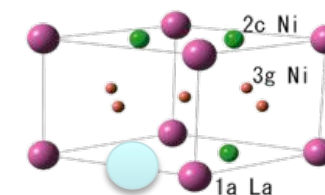
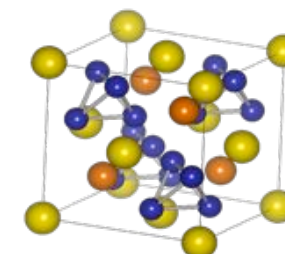
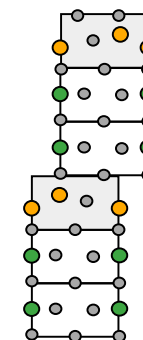
## 水素吸蔵に伴う結晶構造変化・局所構造変化と水素化特性

積層構造をもつ合金 (La-Mg-Ni系, Ca-Mg-Ni系)

- ・積層化により, 単独の合金とは異なる構造変化および水素占有が起ることを確認
- ・積層化と元素選択により各セルへの水素分布のコントロール・吸蔵量の増加が可能

Mgを含むラーベス相合金 ((Mg,RE)Ni<sub>2</sub>, (Mg,Ca)Ni<sub>2</sub>)

- ・Mg/RE比により水素化物相の結晶構造に違い(立方晶or斜方晶)  
→水素化特性・サイクル特性に影響
- ・立方晶水素化物でも局所的には斜方晶へ歪み→水素サイトに影響(吸蔵量減少)



## 水素吸蔵に伴い導入される格子欠陥と繰り返し耐久性

- ▶ 材料に共通して, 水素化物生成時に格子に空孔と転位が導入される
- ▶ 吸蔵・放出繰り返し時に欠陥が多く導入される材料は劣化が大きい傾向

希土類系合金 (LaNi<sub>5</sub>系; 金属間化合物の典型例)

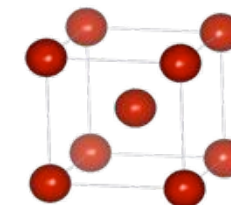
- ・欠陥は, Niサイトの空孔とミスフィット転位と同定
- ・量論比が大きい組成では水素放出時に空孔が回復
- ・水素化物が微細で配向性が小さい場合, 転位の導入量が少ない

劣化を抑制

BCC固溶体合金 (V系, Ti系)

- ・残存水素の一部は空孔と結合して安定化 → 水素放出量の減少
- ・転位・積層欠陥・双晶が観察されるが, 格子歪みは主に転位に起因.

劣化要因



## 水素吸蔵量と水素化物の安定性向上の指針

金属間化合物

### 積層構造を利用する

- ・積層化により、一方のセルにより多量の水素を占有させ、他のセルで構造を維持する
- ・元素(とくにA元素)の選択により各セルへの水素分布を調整し、安定性を制御する

### 局所的な歪みを緩和する

- ・Mgと対になる元素種と組成比の選択により、配列の規則度を制御し、水素占有サイトの数を増やす

## 繰り返し耐久性向上の指針

金属間化合物・固溶体合金

### 格子欠陥の導入を抑制する

- ・空孔が入るサイトの元素を一部置換
- ・水素化時の合金相と水素化物相のミスフィットを小さくする

### 格子欠陥が回復するような構造をつくる

- ・化学量論比よりも余分に原子が入るような構造

## 反応速度向上の指針

固溶体合金

### 水素の占有位置(の一部)をシフトさせ、拡散を速める

- ・元素を一部置換して、より拡散しやすいサイトに水素をシフトさせる
- ・格子のサイズを大きくして、拡散を速める

