

## 論文の内容の要旨

論文題目 AB<sub>2</sub>/AB<sub>5</sub>ブロック積層型超格子化合物の  
水素吸蔵特性と局所構造

氏名 石川 亮

### 1. 緒言 (1~3章)

人類が直面している環境・エネルギー問題の解決には、持続的なエネルギーシステムを如何に構築するかにかかっており、その一つとして水素エネルギー利用が提案されている。ある種の金属・合金は常温・常圧雰囲気下で多量の水素を吸蔵-放出することが可能であり、その水素原子密度は液体水素をも超える。この気体水素と金属との反応を利用した水素吸蔵合金は水素の貯蔵・輸送材料の担い手として期待されており、特に燃料電池(車体搭載用)およびニッケル水素2次電池(Ni-MH電池)は商用化も進んでいる。

1960年代後半に端を発する水素吸蔵合金の研究は、これまで主に AB<sub>x</sub> ( $x = 1/2, 1, 2, 5$ ; Mg<sub>2</sub>Ni, TiFe, ZrV<sub>2</sub>, LaNi<sub>5</sub>) に代表される合金系であった。最近の (La, Mg)Ni<sub>3</sub>合金の発見以来、新たな合金系として、希土類(RE)-Ni系超格子化合物群が注目を集めている。この合金系は常温・常圧雰囲気下 ( $T < 373\text{ K}$ ,  $P_{\text{H}_2} < 5\text{ MPa}$ ) において水素吸蔵-放出が可能であり、1.0 H/M以上の高い有効水素吸蔵量を示す。またその構造は2つの異なる AB<sub>5</sub>/AB<sub>2</sub>層 (AB<sub>5</sub>: Haucke相, AB<sub>2</sub>: Laves相) が  $n : 1$  の比で積層する特徴を持っている。これらのうち LaNi<sub>3</sub> ( $n = 1$ ), La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> ( $n = 2$ ), La<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> ( $n = 3$ ) に代表される La-Ni系超格子化合物は応用上最も重要であるが、(i) 水素との可逆的な反応性に乏しい、(ii) 合金の熱力学的安定性が低いため、水素吸蔵に伴い合金の分解反応が起こる、などの問題がある。LaサイトのMg置換はこれらの問題の改善に有効であることが示された。しかしながら、なぜMg置換が上記の問題改善に有効であったのか、また置換元素をどのように選択すれば良いのかは明らかではない。本研究では一連の RE (= Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) で置換を行った (La, RE)<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub>超格子化合物に注目し、水素吸蔵特性と水素吸蔵-放出に伴う局所構造変化の関連性を検討することにより、水素吸蔵メカニズムの理解および新たな合金設計の指針を構築することを目的とする。特に、これまで行われてこなかった水素吸蔵に伴う原子レベルでの微細構造変化を、走査透過型電子顕微鏡法(STEM)による原子スケールでの直接観察および電子エネルギー損失分光(EELS),

エネルギー分散型 X 線分光 (EDS) による分光分析を併用することで詳細に検討した。以下に得られた研究成果について述べる。

## 2. 超格子化合物の結晶学的特徴 (4 章)

一般に、化合物は同一の物理的条件下 (温度, 圧力など) である種の異なる構造群を形成する性質を持っており, これを構造多形性という。この構造多形体に属する構造は, 同一の構造・組成からなる層 (単位細胞) の 1 次元的な積み重なりとして表現される。構造多形体では, 2 次元の格子定数 ( $a, b$ ) は保存されるが積層方向の格子定数 ( $c$ ) は互いに異なっており (同じ場合もある), その格子定数  $c$  は単位層の定数倍である。1912 年に Baumhauer が SiC での構造多形体を発見して以来, 様々な化合物 (酸化物, 合金) において多くの構造多形体が見いだされている。同一の物理的条件下においてなぜ様々な構造多形体が形成されるのかは明らかではなく, また困難な課題である。本章では RE-Ni 超格子化合物に対して, 1) CRZS 法 (Cyclic Representation of Zhdanov Symbol) に基づいた形成可能な構造多形体の探索・分類, 2) 電子回折法および原子分解能 STEM 法による空間群決定法の確立を行った。

CRZS 法を用いることによって, 形成可能な構造多形体の空間群は 7 種類に限定されることが明らかとなった。さらに CRZS 図形の対称性に基づいて形成可能な構造多形体の空間群を決定し, 分類を行った。その結果, 構造多形体の空間群は積層数が 4 以下の場合には電子回折法のみから, また 5 以上の場合には電子回折法および原子分解能 STEM 法による積層周期の直接決定を組み合わせることによってユニークに決定できることが明らかとなった。

以上の知見を踏まえて,  $(La_{0.6}RE_{0.4})_5Ni_{19}$  系化合物 (RE = Mg, Y, Nd) で形成される構造多形体の特定を実験的に行った。La-Ni 系超格子化合物ではこれまでに最も単純な積層周期をもつ 3R, 2H のみが報告されてきたが, これらに加えてさらに積層周期の長い 5T, 8H, 9R, 12R, 15R が存在していることが分かった。これらのうち 15R 構造は積層周期の異なる複数の構造多形体が存在するが, 原子分解能 STEM 法による直接観察を通して積層周期が  $(32)_3$  (Zhdanov symbol), 空間群が  $R-3m$  と決定できた。このように電子回折法と原子分解能 STEM 法を組み合わせることによって, 粉末 X 線回折法では見落とされていた超格子構造相の同定に成功した。

## 3. RE-Ni 系超格子化合物系における水素吸蔵特性 (5 章)

水素吸蔵特性と局所構造の関連性を明らかにするため, 本章では La サイトの一部を 12 種類の異なる RE (=Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) による置換を行い評価した。ここでは構造の観点から  $(La, RE)_5Ni_{19}$  系化合物の水素吸蔵特性を改善するための合金設計指針を示す。実験手法としては PCT (Pressure-Composition-Temperature) 測定による水素吸蔵特

性の評価に加え、電子回折法、原子分解能 STEM 法および STEM-EELS 法による局所構造解析を行った。

PCT 測定の結果からこれらの合金は 2 種類のタイプに分類されることが明らかとなった。RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho による大部分では、1.0~1.3 H/M と比較的高い最大水素吸蔵量を示すものの、およそ半分程度 (0.4 ~ 0.6 H/M) が合金中に残存する。一方 RE = Sc, Er では同程度 (~1.1 H/M) の最大水素吸蔵量を示し、残存水素量は 0.1~0.25 H/M と少なく、水素吸蔵-放出のサイクル特性の大幅な改善に有効であることを見いだした。

STEM/EELS による構造解析を行った結果、添加元素の内最も小さな原子半径を有する Sc, Er のみが AB<sub>2</sub> 格子層の La サイトを選択的に置換する規則構造をとることが判明した。一般に、AB<sub>2</sub> 型構造相 (Laves 相) は原子サイズ化合物と呼ばれ、原子半径の小さな元素による置換は AB<sub>2</sub> 格子の収縮を伴う。しかし、AB<sub>2</sub>/AB<sub>5</sub> ブロック積層構造内の AB<sub>2</sub> 格子層は隣接する AB<sub>5</sub> 格子層によって強い拘束を受けており、La に対して相対的に原子半径の小さな Sc, Er が置換しても AB<sub>2</sub> 格子層の格子は収縮できない。その結果、局所的な空隙容積が相対的に増加し、水素吸蔵-放出のサイクル特性が改善されたと考えられる。以上の結果を踏まえて原子サイズ化合物の指標である原子半径比に基づく合金設計指針を提案した。Laves 相での水素吸蔵に対して適正な原子半径比  $r_A/r_B$  は 1.37 以下であることが経験的に知られているが、隣接する AB<sub>5</sub> 格子層からの強い拘束を受けた AB<sub>2</sub> 格子層における最適値は  $1.31 < r_A/r_B < 1.42$  ( $= r_{Er}/r_{Ni}$ ) であり、Laves 相の条件とは異なっている。この条件から、RE = Mg, Tm, Yb, Lu が水素吸蔵特性の改善に有効な添加元素であることが示唆される。このように超格子化合物の局所構造の特徴を活かし、添加元素による AB<sub>2</sub> 格子層の構造制御を行うことによって、水素吸蔵特性の改善が可能であることが明らかとなった。

#### 4. 水素吸蔵に伴う微細構造変化 (6 章)

(La, RE)<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> 化合物群 (RE = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho) では 2 段階の水素吸蔵過程 (プラトー領域) を示し、特に第 1 プラトー領域で形成された水素化物 ( $\beta$ -hydride) は熱力学的に安定であるため水素を放出しない。本章では (La<sub>0.6</sub>Y<sub>0.4</sub>)<sub>5</sub>Ni<sub>19</sub> 化合物に注目し、水素吸蔵-放出に伴う局所構造変化を明らかにした。

電子回折法および原子分解能 STEM 法による構造解析を行った結果、 $\beta$ -hydride は  $c$  軸方向へのみの異方性膨張を示し、さらにその異方性膨張は AB<sub>2</sub> 格子層のみが担っていることが明らかとなった。AB<sub>2</sub> 格子層は隣接する AB<sub>5</sub> 格子層によって  $a/b$  軸格子が強い拘束を受けている。このため、AB<sub>2</sub> 格子層の水素吸蔵に伴い、AB<sub>2</sub> 格子層が  $c$  軸方向へのみの異方性膨張を示したと考えられる。第 1 プラトー領域において AB<sub>2</sub> 格子層の水素吸蔵は完了しているため、第 2 プラトー領域では AB<sub>5</sub> 格子層のみが水素吸蔵を行う。このように AB<sub>2</sub>/AB<sub>5</sub> 格子層の局所

的な環境（性質）の違いにより異なる水素吸蔵挙動を示し、全体として2段階の水素吸蔵過程を示すことが明らかとなった。

$\beta$ -hydride の局所構造解析を行なった結果、水素吸蔵に伴い元の  $AB_2$  格子層の Ni が欠損するとともに、局所的に Y が濃化することで安定な(La,Y)-Ni 水素化物が形成され、水素が放出できなくなることが明らかとなった。また $\beta$ -hydride の  $AB_2$  格子層における水素濃度の測定を行うため、原子スケールでの STEM-EELS 法によるプラズモン・エネルギー ( $E_p$ ) の測定を行った。自由電子近似が成立する系に限られるが、局所的な水素濃度を測定する手法として  $E_p$  シフトに基づく算出は有効である。 $AB_5$  格子層では水素吸蔵前後での  $E_p$  に変化は見られず、水素吸蔵に寄与していないことが分かる。一方  $AB_2$  格子層では水素吸蔵に伴い  $0.57 \pm 0.11$  eV の  $E_p$  シフトが観察された。そこで Ni 欠損を含め自由電子近似を用いて  $AB_2$  格子層における水素量の見積もりを行った結果、 $8.1 \pm 0.3$  であった。これはマクロな PCT 測定から得られた  $7.6 \pm 0.1$  と良い一致を示す。以上より、水素吸蔵特性の改善には  $AB_2$  格子層の構造制御が有効であることが示唆されるが、これは第5章で示したように、Sc, Er を添加することにより形成される規則構造によって実現する。

## 5. 総括 (7章)

本論文では、La-Ni 系超格子化合物に注目し、電子顕微鏡による構造解析を行うことによって、結晶学的特徴および微視的構造と水素吸蔵特性との関連性を明らかにした。 $AB_2$  格子層の構造制御が水素吸蔵特性の改善に特に有効であることが明らかとなったが、これは性質の異なる  $AB_2/AB_5$  格子層が積層し格子を共有する特異な構造であることに起因している。 $AB_5$  格子層による格子の拘束条件下において、原子半径の小さな元素を用いた  $AB_2$  格子層の構造制御は La-Ni 系のみならず様々な超格子化合物系においても水素吸蔵特性の大幅な改善に有用であることが期待される。