

水素吸蔵-放出した $(\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_5\text{Ni}_{19}$ ブロック積層化合物の微細構造

東京大学大学院工学系研究科 石川 亮 阿部 英司

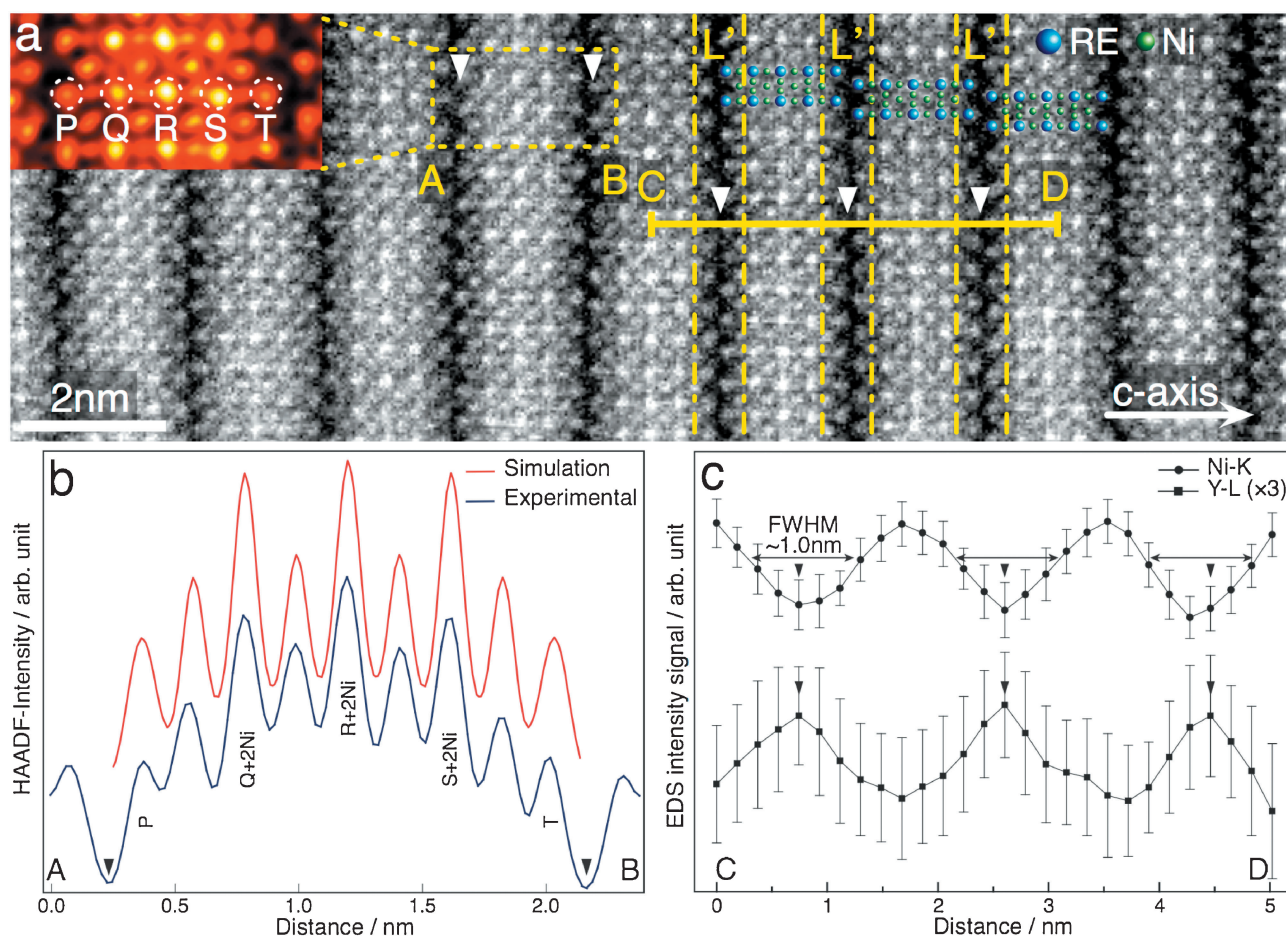


Fig. 1 (a) 水素吸蔵-放出後の STEM 像. (b) AB 領域およびシミュレーション像から得られた Z コントラストプロファイル. (c) CD に沿った領域から得られた STEM-EDS プロファイル.

新規水素貯蔵材および Ni-MH バッテリー負極材として、ブロック積層型超格子構造を有する RENi_x ($3 \leq x < 5$, RE: rear earth) 合金が最近注目されている. この構造は、Haucke 層 (RENi_5) および Laves 層 (RE_2Ni_4) が $n : 1$ の比で積層する特徴を持っている. 本研究では、 $(\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_5\text{Ni}_{19}$ における水素吸蔵-放出に伴う微細構造変化を、電子回折、原子分解能 STEM およびナノスケールでの STEM-EDS により検討した.

水素吸蔵特性 (PCT 測定, 2 MPa, 300 K) の評価を行った結果、吸蔵した水素の一部が合金中に残存することが分かった ($(\text{La}_{0.6}\text{Y}_{0.4})_5\text{Ni}_{19}\text{H}_{\sim 7.6}$). また電子回折パターンから、水素吸蔵-放出に伴い c 軸方向へのみの異方性膨張 ($\Delta c/c \sim 15.2\%$) を示すことが明らかとなった. Fig. 1 (a), (b) に示す STEM 像および強度プロファイルから、水素吸蔵により Haucke 層は変化

しないが、Laves 層は極端に弱い Z コントラスト (矢印で示す) を含む膨張した L' 層 (局所膨張率: $\sim 63\%$) へと変化していることが分かる. したがって、吸蔵した一部の水素は L' 層にのみ残存していることが予想される. Z コントラスト強度プロファイル (Fig. 1(b)) から、RE-サイト (P~T コラム) における La/Y 濃度変調が見られ、Y 占有率が L' 層において極大となっている. STEM-EDS 分析結果から (Fig. 1(c), 空間分解能: ~ 1.0 nm), L' 層での Y 濃化 (P, T コラム) および Ni 濃度の相対的な減少が確かめられた. 以上より、水素吸蔵-放出に伴い Laves 層のみにおいて顕著な不均化反応が起こり、Ni の欠損および安定な Y 水素化合物層を含む L' 層を形成するため、この領域が極端に弱い Z コントラストを示すものと考えられる.

(2009年7月17日受理)

Change of Local Chemistry during Hydrogen Charge-discharge Process: Ryo Ishikawa and Eiji Abe (Department of Materials Engineering, the University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: hydrogen storage materials, anisotropic lattice expansion, Ni-disproportionation

TEM specimen preparation: reacted with 2 MPa hydrogen at 300 K, crushing (methanol) TEM utilized: Cs-corrected JEM-2100F (200 keV)

Observation condition: HAADF-STEM, STEM-EDS