

# 金属系水素貯蔵材料の構造解析に 基づく貯蔵特性の理解

中村優美子<sup>1)</sup> 榎 浩司<sup>2)</sup> 浅野耕太<sup>2)</sup> Kim Hyunjeong<sup>2)</sup>  
松本愛子<sup>2)</sup> 榎 浩利<sup>2)</sup>

## 1. はじめに

金属系水素貯蔵材料とは、金属が水素と反応して水素化物をつくる反応を利用して水素を貯蔵する材料をいい、水素吸蔵合金、水素貯蔵合金などとも呼ばれる。これを用いると、高圧や極低温を使わずに<sup>†</sup>、常圧換算で材料自身の約1000倍の体積に相当する水素ガスを貯蔵することが可能である。

材料と水素の反応は、図1のように進行する。まず、水素分子が表面に吸着し、水素原子に解離して金属格子(a)の内部へ拡散し固溶する(水素固溶体相(b))。水素圧力の増加とともに固溶量は増加するが、固溶限界に達すると、固溶相の一部が高密度に水素を含む水素化物相(c)に変化する(2相共存状態、(b)+(c))。水素の導入とともに水素化物相の分率が増加していき、最終的には水素化物単相(c)となる。水素化物相では、水素は格子間位置(金属原子のつくる四面体または八面体の中心位置)に存在し、周囲の金属原子とある種の結合をつくって安定化する(水素の1s軌道と金属のd軌道またはs軌道との混成による結合準位の生成)。

金属系水素貯蔵材料は、基本的に原子状の水素を金属格子の空隙位置にとりこむことで水素を吸蔵し、その際金属格子は20~30%以上<sup>\*\*</sup>も膨張し、対称性の変化を伴うこともある。水素吸蔵・放出反応は、金属格子への水素の出入りと、

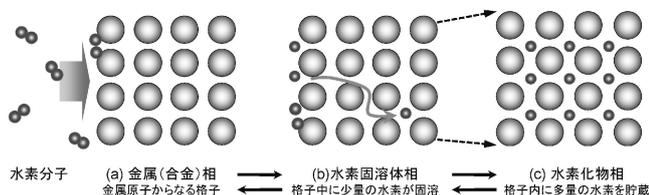


図1 金属系水素貯蔵材料の水素吸蔵・放出反応。

それに伴う金属格子の膨張・収縮・変形によって記述される。したがって、材料の水素吸蔵・放出特性は、金属格子と水素の占有状態で記述される「構造」によって決まるとも言える。そこで、水素貯蔵材料先端基盤研究事業では、構造解析をするための測定・解析技術の確立、解析に基づく特性の理解と反応機構の解明を進め、得られた知見をもとに材料開発の指針を見出すことを目指した。

## 2. 金属系貯蔵材料に適した構造解析技術の確立

測定手法としては、試料ホルダや試料チャンバに水素を導入して任意の水素吸蔵・放出状態をそのまま観察する「その場測定」のための環境を下記の測定法について構築した。

- (i) 中性子回折・全散乱【水素の位置・局所構造の解析】  
水素圧力下での回折および二体分布関数(PDF)測定を可能とする試料ホルダおよび水素導入環境の構築(10 K~室温, 真空~5 MPa; ロスアラモス研にて実施)
- (ii) X線回折【結晶構造変化, 水素化時の格子歪みの解析】  
圧力-組成等温線(P-C曲線)との同時計測を可能とする耐圧チャンバおよび計測環境の構築(-20°C~200°C, 真空~10 MPa)
- (iii) X線回折・全散乱【結晶構造・相変化, 局所構造の解析】  
水素導入時からの非平衡吸蔵過程を追跡するための時分割測定環境, 回折およびPDF測定を可能とするセッティングの構築(いずれも原子力機構と共同でSPring-8にて実施)
- (iv) 陽電子消滅【格子欠陥の種類・量の解析】  
圧力-組成等温線(P-C曲線), 陽電子消滅(陽電子寿命およびCDB法)の同時計測を可能とする計測環境の構築(室温, 真空~10 MPa)
- (v) 固体NMR【材料中の水素の存在状態と拡散挙動の解析】  
耐圧試料ホルダおよび水素導入環境の構築(真空~1

\* 産業技術総合研究所エネルギー技術研究部門 水素エネルギーグループ; 1)グループ長, 2)主任研究員  
(〒305-8565 つくば市東1-1-1 中央第5)

Understanding of Hydrogen Storage Properties of Metal Hydrides Based on Structural Analysis; Yumiko Nakamura, Kouji Sakaki, Kohta Asano, Hyunjeong Kim, Itoko Matsumoto, Hirotohi Enoki (Energy Technology Research Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba)

Keywords: hydrogen storage, metal hydrides, crystal structure, local structure, lattice defects, neutron diffraction, pair distribution function (PDF), positron annihilation, coincidence doppler broadening (CDB)

<sup>†</sup> 例えば, 常温~100°C程度, 常圧~数 MPa 程度。

<sup>\*\*</sup> 金属と水素の原子比 H/M が 1~2 の場合。

2013年1月16日受理[doi:10.2320/materia.52.328]

MPa)

(vi) 走査型プローブ顕微鏡【材料の表面変化の観察】

耐圧試料チャンバ, 水素導入環境の構築(真空~1 MPa)

また, 測定手法だけでなく, 解析手法についても高度化を目指した. これまで水素貯蔵材料への適用例が少ない解析手法のうち, 金属系貯蔵材料に有効と思われるいくつかの手法を試み, 新たな解析手段として活用できる見込みを得た. 本稿では, 3(2)および3(3)節において, X線・中性子全散乱測定・二体分布関数(PDF)法と陽電子消滅同時係数ドップラ幅広がり測定(CDB)法の適用例をそれぞれ紹介する.

### 3. 構造解析に基づく水素貯蔵特性の理解と反応機構の解明

金属系貯蔵材料の実用化に向けた重要度の高い課題は, 重量あたりの水素貯蔵量(現状3 mass%程度)を増加すること, 繰り返し耐久性を向上させることである. そこで, これらの課題を中心に, 種々の特性が発現する構造的な要因を理解するため, さまざまなスケールや観点からの構造解析と, その場観察(*in situ*)法による反応追跡を行った.

#### (1) 軽金属元素 Mg, Ca を含む積層型貯蔵材料の水素化特性と水素占有特性

AB<sub>2</sub>合金(MgZn<sub>2</sub>構造またはMgCu<sub>2</sub>構造)やAB<sub>5</sub>合金(CaCu<sub>5</sub>構造)の中には, 室温付近での良好な水素貯蔵特性を示すものが多く報告されている. 一方, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>型のセル(MgZn<sub>2</sub>構造)とAB<sub>5</sub>型のセル(CaCu<sub>5</sub>構造)を1:1~1:3の比で積層したユニークな構造をもつ金属間化合物で水素化物を形成するものが多数報告されている<sup>(1)</sup>. このような積層構造をつくることで, AB<sub>2</sub>合金またはAB<sub>5</sub>合金単体よりもさらに優れた水素吸蔵特性を実現できる可能性がある. これまでの研究ではA元素として主にLaなどの希土類元素が用いられてきたが, これをMg, Ca系材料へと展開できれば, 重量あたりの貯蔵量の増加やコストの低減につながる. そこで, Mg, Caを含むAB<sub>3</sub>型合金であるMg<sub>3-x</sub>Ca<sub>x</sub>Ni<sub>9</sub>を既報<sup>(2)(3)</sup>を参考にして合成し, この合金系のポテンシャルについて検討した. 水素貯蔵特性と水素化前後のX線回折データを測定したところ, 図2, 図3に示すように, Mg/Ca比によってP-C曲線の形状と積層構造を構成する各セルの膨張の仕方(すなわち水素占有の仕方)が大きく異なることを見出した. その理由を構造的な観点から考察した. まずA元素サイトについては, AB<sub>5</sub>セル内は両合金ともCaのみが占有し, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セル内は, Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>ではMgのみが占有するが, MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>ではMgとCaが1/2ずつランダムに占有することがわかった. 水素化時の膨張率を比較すると, AB<sub>5</sub>セルは2つの組成で同程度だが, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セルの膨張率はMg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>の方が明らかに小さい. これはMg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>のA<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セルの水素吸蔵量がより少ないことを示しており, P-C曲線(図2)においてMg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>の最大水素吸蔵量が少ない要因と

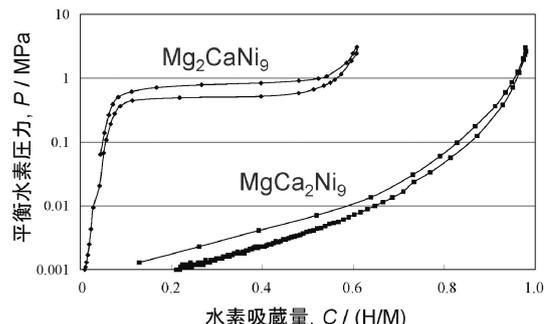


図2 MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> および Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> の圧力-組成等温線 (298 K).

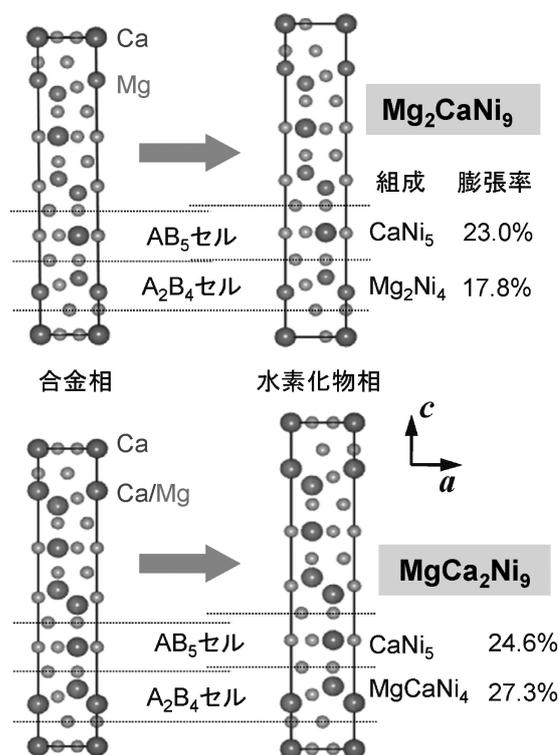


図3 MgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub> および Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub> の合金相と水素化物相の結晶構造(金属格子)と各セルの水素化に伴う膨張率.

考えられる. ただし, 別の見方をすると, 単体合金のMgNi<sub>2</sub>(C36ラーベス相)は水素を吸蔵しないことからMg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>のA<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セル(組成MgNi<sub>2</sub>; C14ラーベス相と類似構造)は水素を吸蔵しない可能性も予想していたが, 得られた体積膨張の値は相当量の水素が吸蔵されていることを明確に示している. これは, AB<sub>5</sub>セルの水素吸蔵に従って格子全体がa方向に膨張することで, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セルの水素吸蔵をアシストするためと考えられる. したがって, 単体合金で水素を吸蔵しない組成でも, 積層化によって水素を吸蔵させることが可能となるといえる. 一方, Ca量の多いMgCa<sub>2</sub>Ni<sub>9</sub>とすると, A<sub>2</sub>B<sub>4</sub>セル内のA元素の半分がMgからCaに置換されて水素占有サイトの環境(空隙のサイズ・配位元素)が変化した結果, Mg<sub>2</sub>CaNi<sub>9</sub>に比べて吸蔵量が増加し, 平衡水素圧

力が低下した。おそらく水素の占有とそれに伴う格子膨張が  $A_2B_4$  セルと  $AB_5$  セルとで協調して起こっていて、平衡水素圧力は  $A_2B_4$  セル内の水素占有の安定性を反映しているものと推測される。

次に、水素化物の中性子回折データを解析し、水素占有位置と占有率について解析を試みた。 $MgCa_2Ni_9$  を重水素化して失活化した試料(以下、水素化物と表記)を、本事業において中性子グループにより建設された中性子全散乱装置 NOVA を用いて測定した。リートベルト解析の結果、5種類のサイトが水素により占有されており、そのうち主な水素占有サイトは、 $A_2B_4$  セル内の  $A_2B_2$  サイト(=2つのA原子と2つのB原子に囲まれた四面体サイト；以下同様)と  $AB_5$  セル内の  $AB_3$  サイトであった(図4)。同じ結晶構造をとることが報告されている  $LaY_2Ni_9$  水素化物の水素サイトと比較すると、占有サイトは両水素化物に共通だが、 $MgCa_2Ni_9$  水素化物の方が上記2サイトの水素占有数が多かった。逆に  $AB_5$  セル内の別の  $AB_3$  サイトは  $LaY_2Ni_9$  水素化物では多く占有されているが、 $MgCa_2Ni_9$  水素化物では占有が非常に少ないことがわかった。このことから、Mg, Ca を構成元素として含む場合の特徴として、 $A_2B_4$  セル内の  $A_2B_2$  および  $AB_3$  サイトへの水素占有数が多くなり、そのため、水素化

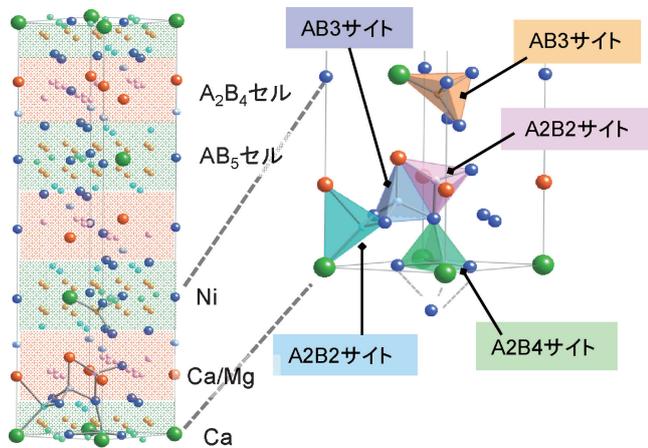


図4 中性子回折から解析された  $Mg_2CaNi_9$  水素化物相の結晶構造と水素占有サイト。

物の安定性や平衡水素化特性は  $A_2B_4$  セル内の水素占有に大きく依存するものと考えられる。

上記の結果から、Mg, Ca を含む場合にも、積層化による水素吸蔵能の発現、セル内の組成変化による水素の占有性の変化などが起こり、それが P-C 曲線の顕著な変化につながるということがわかった。希土類系の積層型合金と同量(以上)の水素を吸蔵できることから、今後新しい合金の探索を行う際には、Mg, Ca を含む積層型合金材料も1つの有望な候補になり得るといえる。

## (2) メカニカルアロイング法で作製した $Mg_xCo_{100-x}$ の局所構造解析

軽量の Mg を主成分とする材料は多く探索されているが、通常の溶解法では合金化できる組成範囲が限定的なため、メカニカルアロイング法が広く用いられている。Mg と Co をある比率で混合しメカニカルアロイングすると、 $20 \leq x \leq 63$  の範囲で準安定な  $Mg_xCo_{100-x}$  が生成する<sup>(4)</sup>。Mg-Co2 元系状態図において唯一の化合物である  $MgCo_2$  (=  $Mg_{33}Co_{66}$ ) は水素を吸蔵しないことが知られているが、産総研は、メカニカルアロイングで作製した  $Mg_xCo_{100-x}$  ( $x > 33$ ) が室温で水素を吸蔵し、Mg の多い組成ほど多くの水素を吸蔵することを報告している<sup>(4)</sup>。吸蔵された水素は 373 K の真空中においても放出されず、安定な水素化物が生成していることを示唆している。

この材料の特性を理解するために、まず  $Mg_{50}Co_{50}$  の構造と水素の占有位置の解析を試みた。実験室の X 線回折測定では、ブラッグピークは観察されずアモルファスにみられるブロードな回折パターンを示したため、構造解析が困難であった。次に高分解能透過顕微鏡により観察したところ、 $Mg_{50}Co_{50}$  のアモルファスマトリクスの中に 5 nm 以下の微結晶が観察され、約 20 nm サイズ毎の分析では、組成はほぼ均一であった。電子回折パターンは BCC 構造とアモルファスの共存を示唆した<sup>(5)</sup>。

そこで、ロスアラモス研の中性子全散乱装置 NPDF において  $Mg_{50}Co_{50}$  を測定し、PDF 解析に着手した。図5(a)に示すように、中性子散乱データにはブラッグピークは観測されなかった。アルゴンズ国立研にて中性子データと相補的に

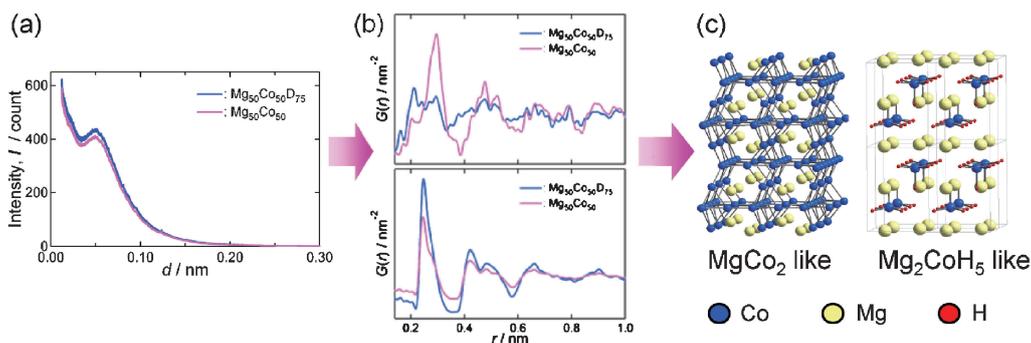


図5  $Mg_{50}Co_{50}$  の局所構造解析。(a) 中性子散乱データ、(b) 中生子および X 線 PDF、(c) PDF の解析から得られた局所構造。

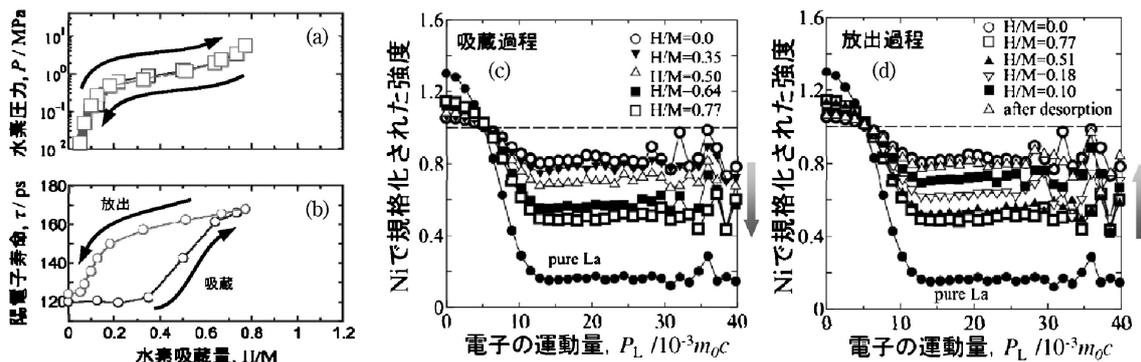


図6 LaNi<sub>5</sub>CuのP-C曲線とその場陽電子消滅測定。(a) P-C曲線, (b) 陽電子寿命測定, (c) CDBスペクトル(吸蔵過程), (d) CDBスペクトル(放出過程)。

利用できる放射光X線データを収集し、X線PDFデータと中性子データと併せて解析に利用した。

ここで、PDFデータについて簡単に説明しておく。PDFはpair distribution functionの名前のとおり、2つの原子をペアとしたときの原子間距離について、系全体の分布をとった関数である。縦軸の強度は、各距離をもつペアの数およびペアを構成する元素のX線/中性子散乱能に比例した値である。そのため、X線PDFと中性子PDFとでは、ピークの現れる位置は同じであるが、強度比はX線と中性子に対するコントラストを反映して違いが現れる。

図5(b)に示すPDFに初期モデルとしてBCC構造(MgとCoの固溶体)を適用したところ、X線と中性子の強度比の違いが再現できなかった。詳細な解析の結果、中性子・X線両方のPDFを説明できるのは、MgCo<sub>2</sub>とMg<sub>2</sub>Coの2種類の原子配列(図5(c))をもつ領域が混在するモデルであることがわかった<sup>(6)</sup>。PDFピークが観測されるのが約1.5 nmまでであることから、それぞれの領域のサイズは1~2 nmであることが示唆された。水素はMg<sub>2</sub>Co相<sup>†</sup>に吸蔵され、Mg<sub>2</sub>CoH<sub>5</sub>に近い水素化合物を生成すると考えられる。

モデルの妥当性を検証するために、Mg/Co比の異なるMg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>試料についても調べたところ、Mg量が増加するとMg<sub>2</sub>Co相が増加してMgCo<sub>2</sub>相が減少する、Co量が増加するとその逆の変化が起こるといように、すべての組成が2種類の相の混在モデルで説明できた<sup>(7)</sup>。また、Mg<sub>2</sub>Co相のみが水素を吸蔵する仮定を用いて各組成の水素吸蔵量を計算したところ、計算値は実験値をよく説明できることもわかった<sup>(6)</sup>。

今回の解析により、メカニカルアロイングで合成されたMg<sub>x</sub>Co<sub>100-x</sub>は、通常解析手法から予想されたMgとCoがほぼ均一に固溶した状態ではなく、ナノレベルで混在したMgCo<sub>2</sub>相とMg<sub>2</sub>Co相からなっていることが示された。さらに、それぞれの相内で原子配列が保持されるサイズも知ることができた。また、水素はMg<sub>2</sub>Co相にのみ吸蔵されることも示された。このように、PDF解析を用いると、通常の場合

折法では解析が困難な複雑な構造をもつ材料についても多くの重要な情報を引き出すことができた。この材料ではナノサイズ化および2相共存による水素貯蔵量の増加への著しい効果を得るには至らなかったが、本手法は今後ナノサイズの複相を含む新規材料を探索する手がかりになると期待できる。

### (3) 水素吸蔵・放出に伴う空孔の形成・回復と繰り返し耐久性

陽電子消滅法は、正の電荷をもつ陽電子が試料中の電子と消滅するとき発生するγ線を計測する手法で、材料中の格子欠陥を高精度に検出することを可能とする。これまで我々は、主に陽電子寿命(陽電子が電子と消滅するまでの時間)を測定し、欠陥の種類の同定等を行ってきた。今回、空隙周りの元素の同定が可能な同時計数ドップラー幅がり測定(CDB測定)を初めて水素貯蔵材料に適用することに成功した<sup>(8)</sup>。この手法では、陽電子が電子と消滅したときに発生するγ線のエネルギーを精密に測定し、内殻電子の運動量分布の測定を行う。内殻電子の運動量分布は元素固有であるため、陽電子の消滅相手の電子が属する元素の同定が出来る。したがって、水素吸蔵・放出反応過程で形成された格子欠陥(とくに空孔)の周りの元素を同定することにより、欠陥の形成されやすいサイトが特定できるものと期待される。今回開発した水素雰囲気その場陽電子消滅実験装置では、水素圧力下でのCDB測定でも、標準的な環境での測定と同等のS/N比が得られることが確認できた。

そこで、繰り返し耐久性に優れた材料として知られているLaNi<sub>5</sub>Cu<sup>(9)</sup>について、格子欠陥の形成・回復挙動のその場観察を行った。まず、陽電子寿命値の変化を見ると、水素吸蔵量が0.4 H/Mを越えたときに空孔が形成され、水素吸蔵量とともに空孔濃度が増加し(図6(a))、また、水素放出時には陽電子寿命値が減少し(図6(b))、空孔が水素放出とともに回復(消滅)したことを示す。これは、従来の大気中での測定では観察できない現象で、その場測定手法を確立したことで初めて確認できた。一般に、室温では一度導入された空孔は水素放出時でも回復しないことから<sup>(10)</sup>、LaNi<sub>5</sub>Cuで観測された回復挙動は非常に特殊なケースといえる。回復挙動に

<sup>†</sup> 妥当かどうかの議論はあるが、ここでは便宜上「相」と呼ぶ。

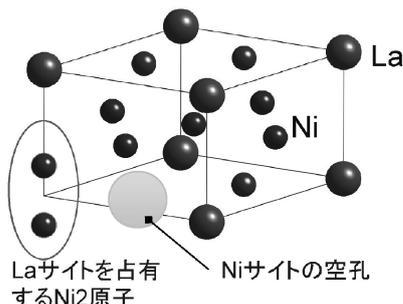


図7 LaNi<sub>5</sub>Cu 中に導入される空孔のサイト.

より格子欠陥が試料中に蓄積しないことが、この材料の良好な耐久性の要因であると考えられる。

次に、形成された空孔のサイトを同定するために CDB 測定を行った。水素吸蔵(図 6(c))・放出(図 6(d))過程の比率曲線は、水素吸蔵とともに純 La の曲線に近づき、水素放出とともに水素吸蔵前の状態に戻った。これは、陽電子のうち La 原子に属する電子と消滅するものが水素吸蔵とともに増加すること、つまり La に隣接する原子位置(Ni サイト)に空孔が導入されることを示している(図 7)。空孔の導入位置を計算手法により予測した例はあったが、実験的に明らかにした例は本研究が初めてである。そして、水素放出とともに水素吸蔵前と同じ空孔のない状態に戻ること確認できた。空孔が室温付近でも回復する機構には、この材料組成が La : (Ni + Cu) = 1 : 6 と化学量論比 1 : 5 より大幅に Ni 過剰であり La サイトの一部が 2 つの Ni 原子で置換された構造(図 7)をとることが深く関与しているものと考えている。この場合、La サイトに過剰な Ni が存在するために、放出時に Ni 原子が近くの空孔位置へ移動して空孔を消滅させることが容易に起こるものと考えられる。

耐久性に優れた材料を実現するためには、水素吸蔵・放出時の格子欠陥の導入を抑制する、または形成された格子欠陥を回復させることで欠陥量の蓄積を抑制することが重要である。そのためには、LaNi<sub>5</sub>Cu の例のように、欠陥蓄積の抑制に適した局所構造を見出して材料を設計していく必要がある。

本研究は、中村仁博士(産総研；現日本重化学工業)、山崎宰春博士(産総研；現原子力機構)、小川浩博士(産総研)、秋葉悦男教授、松田潤子助教(以上九州大学)、Thomas Proffen 博士、Kate Page 博士(以上ロスアラモス研)、町田晃彦博士(原子力機構)、大友季哉教授、池田一貴准教授(以上高エネ機構)ほか関係各位のご協力を得て実施したものです。深く感謝申し上げます。

## 文 献

- (1) V. A. Yartys, P. Vajeeston, A. B. Riabov, P. Ravindran, R. V. Denys, J. P. Maehlen, R. G. Delaplane and H. Fjellvag: Z. Kristallogr., **223**(2008), 674–689など。
- (2) K. Kadir, N. Kuriyama, T. Sakai, I. Uehara and L. Eriksson: J. Alloys Compd., **284**(1999), 145–154.
- (3) T. Z. Si, Q. A. Zhang, G. Pang, D. M. Liu and N. Liu: Int. J. Hydrogen Energy, **34**(2009), 1483–1488.
- (4) Y. Zhang, Y. Tsushio, H. Enoki and E. Akiba: J. Alloys Compd., **393**(2005), 147–153.
- (5) J. Matsuda, H. Shao, Y. Nakamura and E. Akiba: Nanotechnology, **20**(2009), 204015.
- (6) H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas and T. Proffen: J. Phys. Chem. C, **115**(2011), 20335–20341.
- (7) H. Kim, J. Nakamura, H. Shao, Y. Nakamura, E. Akiba, K. W. Chapman, P. J. Chupas and T. Proffen: Z. Kristallogr., **227**(2012), 299–303.
- (8) K. Sakaki, Y. Nakamura and E. Akiba: J. Phys. Chem. C, **116**(2012), 22238–22244.
- (9) P. H. L. Notten, R. E. F. Einerhand and J. L. C. Daams, J. Alloys Compd., **210**(1994), 221–232.
- (10) Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura and K. Sakaki: J. Alloys Compd., **330–332**(2002), 125–131など。



中村優美子

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★  
 1992年 京都大学大学院理学研究科修士課程修了  
 三洋電機株式会社研究開発本部を経て1998年 通産省工業技術院物質工学工業技術研究所(2001年産総研へ組織改変)。2008年より現職  
 専門分野：材料科学、X線・中性子を用いた構造解析  
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★



榊 浩司



浅野耕太



Kim Hyunjeong



松本愛子



榊 浩利