X線および中性子を用いた水素吸蔵材料の研究

中村 優美子

(産業技術総合研究所 電力エネルギー研究部門)

Hydrogen storage materials investigated using X-ray and neutron

Yumiko Nakamura

Energy Electronics Institute, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology

1. はじめに

金属と水素が反応すると、水素が金属中に固溶した固溶体、あるいは安定な化合物である**金属水素化物**を生成する。水素は金属表面で分子から原子に解離し、金属内部へ拡散し、格子間位置で安定化する(図1)。

合金の中には、常温常圧に近いマイルドな条件で水素化物の生成・分解反応が進行するものが存在し、**水素吸蔵合金**と呼ばれる。水素吸蔵(水素化物生成)時には、金属原子数と同程度あるいはそれ以上の水素原子が格子間に入り、それに伴い金属格子は20%以上もの膨張や対称性の変化を示す。にもかかわらず、水素の吸蔵・放出を繰り返しても合金は分解せず、もとの構造に戻る。合金を用いた水素貯蔵は、液体水素並の体積貯蔵密度と高い安全性という特長をもつことから、近年、燃料電池自動車の水素タンクへの応用をターゲットとして実用合金材料の研究開発が盛んに行われている。また、最近は充電可能な電池としてすっかりおなじみになったニッケル・水素蓄電池の負極材料としても利用されている。

2. 金属水素化物の構造の研究

多くの機能材料と同様に、金属水素化物に関しても、その構造と特性との相関は極めて重要な研究課題である。構造を調べるにあたり、X線と中性子は欠かせないが、手法によって、

- 1) 金属格子のみを見る(X線回折)
- 2) 金属と水素の両方を見る(中性子回折)
- 3) 水素のみを見る(中性子非干渉性非弾性散乱)

のように見方を変えることができる。これらの手法を相補的に用いることにより、結晶構造から局所構造までを幅広く研究することが可能である。

結晶構造を調べるには回折法が用いられるが、通常のX線回折では、水素の原子構造因子が金属元素に比べてはるかに小さいため、見えるのは金属格子のみである。これに対し、中性子を用いると水素も見ることができる。金属水素化物の結晶構造解析は、ほとんどの場合粉末回折法で行われる。その理由は、(1)合金を水素化すると数十ミクロン以下の粉末に割れてしまうため、金属水素

図1 金属水素化物の生成反応(模式図)[1]

化物の単結晶を得ることが極めて困難であること、(2)実際に利用する材料は多結晶の粉体であり、それに近い状態の材料を調べる必要があることである。

また、ある原子の周囲の局所構造も原子間の結合状態の本質を知る上で重要である。局所構造を調べる手法としては、広い Q レンジでの散乱測定から動径分布関数(RDF)を導く方法の他、X線吸収スペクトルの微細構造(XAFS)を解析する方法などがある。また、3)に挙げたように、中性子非干渉性非弾性散乱測定から水素の振動状態を調べることで、水素原子の環境に関する情報を得ることができる。この方法では、入射中性子のエネルギーが水素原子の振動状態の励起に使われる現象を観測する。水素(H)の非干渉性散乱断面積 σ_{inc} は他の元素に比べて1桁以上大きいため、非干渉性非弾性散乱を用いると、ほとんど水素原子のみを見ることができる。

以下、本稿では、まずBCC構造の固溶体合金から生成する水素化物の構造について、中性子を用いた3つの手法とX線回折を用いて研究した例を紹介し、次に、機能材料の研究において重要なIn-situ測定について述べる。

3. 中性子散乱とX線回折を用いた研究例

Ti または V を含む3元素からなるBCC構造の固溶体合金の中には、1 MPa 程度の水素圧力で

図2 Ti-V-Mn 合金の水素化に伴う構造変化。
M: 金属原子, H(D): 水素原子

2 水素化物 (水素量を水素と金属の原子比の単位で表すと 2 H/M) を生成し, かつ常圧下 100℃以下の温度で水素を放出するものがあり, 水素貯蔵材料として有望視されている[2]. 2 水素化物を生成する材料でこのような比較的低い温度で水素を放出する材料は他には見つかっていない. 我々は, Ti, V, Mn からなる BCC 固溶体合金を水素化すると水素圧力により 1 水素化物と 2 水素化物の両方が生成することを見出した[3] (図2, 構造決定の手法は後述). これは, BCC 金属や他の組成の固溶体合金には見られない相変化である. 以下, Ti-V-Mn 合金の水素化物の構造を種々の手段を用いて調べた結果について述べる.

3.1 金属格子中の水素占有位置の同定

まず, 基本となる金属格子の結晶構造を X 線回折により調べた. その結果, とともに面心格子を基本とする構造であるが, 1 水素化物は $a=0.407$, $c=0.390$ nm とわずかに正方格子へ歪んだ構造, 2 水素化物 $a=0.432$ nm の立方格子(FCC)であることがわかった.

次に, KENS の TOF 分光結晶型装置 CAT を用いて中性子非干渉性非弾性散乱を測定し, 金属水素化物中の水素原子の振動励起スペクトルから, 水素の占有位置の同定を行った.

図3に示すように, 水素の振動励起エネルギーは2つの水素化物の間で明らかに異なっている. この違いは, 水素の占有する格子間位置から最近接金属原子までの距離の違いを示している. FCC 格子中の水素占有サイトは一般に T (四面体) サイトと O (八面体) サイトが考えられるが, 1 水素化物中の水素の振動励起エネルギー(80 meV)が 2 水素化物(135 meV)に比べて明らかに小さいことを考慮すると, 1 水素化物中の水素占有位置は O サイト, 2 水素化物中の水素占有位置は T サイトと推定される. また, これまでの報告例から, 類似の構造 (金属格子・水素位置) をもつ場合, 同程度の励起エネルギーを示すことが知られており, 既知の値を参考に水素位置を同定することも可能である. 例えば, 本研究の 2 水素化物は TiH_2 , VH_2 の値(約 150 meV)と近い値をとることから, これらと同様に FCC 格子中の T サイト占有と同定できる.

このように, 振動励起スペクトルと金属格子の構造から, 水素の占有位置を概ね予測するこ

図3 Ti-V-Mn 合金の水素化物の振動励起スペクトル. (a) 1 水素化物, (b) 2 水素化物

とができる. 我々は, この結果から粉末回折の Rietveld 解析のための構造モデルをつくり, 次節で示すように Vega 測定により構造を精密化する手法をとった. 逆に, 粉末回折法から得られた水素位置に関する結果が妥当であるかどうかを判断する材料としても, この手法は有効である. 質のよいデータが得られれば, 振動ポテンシャルの非調和性の議論なども可能である. この他, 振動励起エネルギーが水素の局所構造を反映することを利用して, 固溶体合金に特有の, 構成元素の規則化, 不規則化, クラスタリングなどの現象を水素をプローブとして観測する試みも行っている.

3.2 回折法により求めた結晶構造と局所構造の比較

汎用中性子回折装置 Vega (KENS)および全散乱型中性子回折装置 HIT-II (KENS)の両方を用いて測定を行い, 解析から得られる結晶構造と局所構造の比較を試みた. 以下に 2 水素化物についての結果を示す.

結晶構造は, Vega の測定結果の Rietveld 解析 (図4) から決定した. 上述のように, 構造モデルは, X線回折と中性子非弾性散乱の結果から導いた. 解析の結果, 両水素化物の構造は推定したモデルの通りであり, 3つの金属元素はランダムに格子点を占有しているとして矛盾なく解析できた. 得られた結晶構造から, 金属原子 (3つの金属元素からなる仮想原子) M と (重) 水素原子 D について, D-D, M-M, D-M 間の距離を求めることができる (表1). これは, 結晶構造という

図4 $(\text{Ti,V,Mn})\text{D}_{1.6}$ の中性子回折プロファイル. 2 水素化物相 $(\text{Ti,V,Mn})\text{D}_{1.8}$, 空間群 $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a=0.431935(5)$ nm. 1 水素化物相 $(\text{Ti,V,Mn})\text{D}_{0.7}$ および $\text{Zr}_3\text{V}_3\text{O}_{10}$ type 相を含む. $R_{\text{wp}}=2.85$, $R_p=2.21$, $S=1.28$. RIETAN-98T にて解析.

平均構造から求めた重心位置間の距離である。

一方、HIT-II による中性子回折および相補的に用いる X 線回折の結果からそれぞれ動径分布関数を導出し、局所構造の解析を試みた。動径分布関数の M-M 相関 (X 線)、D-D、D-M (中性子) 相関のピークをガウス関数で fitting し、各原子間距離と配位数を求めた (図 5, 表 1)。この原子間距離は、各原子間距離の分布の中心値である。

2つの方法で求めた原子間距離を比較すると、M-M 間の距離はよく一致しているのに対し、D-D 間の距離は局所構造の方が 0.007 nm 大きい。この結果は、水素原子が四面体位置の中心からわずかに変位し、互いに離れる方向へずれている可能性を示している。実際、「金属水素化物中の隣合う水素間の距離は 0.21 nm 以上」という経験則 (Wastlake 則) が存在し、水素原子同士は距離が近くなると反発力がはたらくものと考えられる。我々の測定値の D-D 距離は約 0.22 nm であるから、上記経験則から考えて、水素間が互いに離れるよう変位することは十分あり得る。この系ではサイトの占有数が 1 よりも小さいことが実験的にわかっているが、水素原子間の反発が占有数減少に影響している可能性があるのではないかと考えている。このように、基本となる結晶構造の解析の他に局所構造についても調べることによって、これまで見過ごしていた水素化反応に関わる因子が見い出せるのではないかと考えている。

4. In-situ X 線回折を用いた研究例 ～反応過程における欠陥生成と結晶子サイズ変化の解析

X 線回折から得られる情報は単に金属格子の結晶構造だけではなく、工夫次第でもっと踏み込んだ現象を捉えることが可能である。機能材料において、その材料が機能を発揮する条件での測定、すなわち、反応過程の「その場(in-situ)観察」は、非常に重要な情報をもたらす。筆者の研究室では、水素と合金の反応過程における各生成相の回折プロファイルが観測できる in-situ X 線回折装置を製作・導入している。この装置を用いて行った研究例を以下に紹介する。

通常、水素吸蔵合金の最初の水素吸蔵・放出処理を「活性化」と呼び、この反応はその後の定常的な反応とは異なるものと考えられている。対象とした LaNi_5 は、活性化後は、常温常圧下において速やかに水素を吸蔵放出する合金である

表 1 動径分布関数と結晶構造から求められた原子間距離 r と配位数 N

	D-M		D-D		M-M	
	r/nm	N	r/nm	N	r/nm	N
Local structure						
RDF (X-ray)					0.305	11.97
RDF (Neutron)	0.189	3.92	0.222	4.51		
Average structure						
Crystal structure	0.186(0)		0.215(0)		0.305(0)	

図 5 動径分布関数と各原子間の相関

が、その第 1 回目の吸蔵は 1~3 MPa もの高圧下でないと進行しない。一方、この合金の粉末回折において、最初の水素吸蔵・放出後に異方的なピークブロードニングが導入される。よって、第 1 回目の水素吸蔵において結晶格子に水素吸蔵に必要な何らかの変化、ピークブロードニングの要因となるような欠陥導入または結晶子の微細化が起こるのではないかと推測される。そこで、最初の吸収・放出過程において結晶格子および微細組織に現れる変化をその場観察により明らかにすることとした。

用いた In-situ X 線回折装置 Rigaku, RINT-TTR は、試料水平型のゴニオメータおよび Be 窓のついた高圧チャンバーが特徴である。X 線発生装置は回転対陰極型 (最大出力 18kW) で、測定は 50kV, 200mA で行った。圧力-組成等温線 (図 6) を測定しながら、それに沿って回折データをとることができるように、高圧チャンバーに接続する配管系と計測部を改良した。測定データは RIETAN-97beta にて解析した。

図 7 に X 線回折データの Rietveld 解析結果例を示す。吸収過程では固溶体相 (S) から水素化物相 (H) が生成する。2 相共存領域において、水素化物相は非常に大きなピークブロードニングを伴って現れるが、固溶体相のピークはシャープなままである (図 7 (b))。水素化物相のピークブロー

図 6 LaNi_5 の圧力-組成等温線。矢印は図 7 の XRD データを測定した点を示す。

ドニングは $hk0$ ラインに顕著にみられ、異方性項を含めて解析すると、このブロードニングは $\langle hk0 \rangle$ 方向の格子歪みに由来するものとわかった。この格子歪みの方向は TEM により観察される転位のバーガスベクトルの方向 $\langle hk0 \rangle$ と一致していることより、異方性歪みは転位により導入されるものと考えられる。

得られたパラメータより各相における格子歪みおよび結晶子サイズを算出することができる。解析結果から、第1回目の吸収過程においては、約 100 nm の結晶子サイズをもつ水素化物相が生成し、その内部には $\langle hk0 \rangle$ 方向の転位に由来する格子歪みが生成するが、共存する固溶体相の結晶格子は全く影響されないことがわかった。合金全てが水素化物相となると合金全体に $\langle hk0 \rangle$ 方向の転位が導入されるが、放出過程で水素化物相が固溶体相に変化してもこの転位は残存することもわかった。さらに興味深いことに、Ni を 5%Al に置換しただけで、この転位がほとんど生成しなくなることも確認された。詳細は文献[5]をご参照いただきたい。

以上に挙げた例は、プロファイルパラメータを詳細に解析し、反応中の各相の格子の歪みや結晶子サイズの情報を得ることにより、反応機構を解明しようとするものである。また、「水素化反応による格子欠陥生成をその場観察する」という点で、格子欠陥の一研究手法としても期待できる。

このような in-situ 測定を中性子を用いて行うことができれば、反応量に伴う水素の占有位置の変化なども捉えられる可能性があり、大変興味深い。現在 KENS の Sirius での実験を計画中である。現時点では、測定条件を最適化し、実験条件や組成の異なる多くのデータを測定したい場合は X 線を用いることになるが、計画中の大強度加速器が実現し、強度、ビームタイムともに飛躍的に増加した暁には、中性子の優位性が増すことになり、現在研究室 X 線で行っているような実験が中性子でも可能になるものと期待している。

本稿では触れなかったが、X 線には放射光 X 線という選択肢もあり、大強度のため短時間でデータが収集できる点で、in-situ 測定、とくに連続的な変化を観測するのに大変適している。水素などの軽元素からの回折の寄与が相対的に小さいのは実験室系 X 線と同じであるが、最近マキシムエントロピー法を用いて水素位置を推定する試みも行われるなど[6]、軽元素の位置決定に関しても今後の発展が期待されている。

謝辞

本稿で述べた内容は、産業技術総合研究所の秋葉悦男総括研究員と共同で行った研究成果である。また、中性子回折・散乱測定および解析は KEK の神山崇先生、及川健一氏(Vega)、京大原子炉の福永俊晴先生、伊藤恵司先生(HIT-II)、北大の加美山隆先生、広島大の小村健氏(CAT)との共同研

図7 LaNi₅の1回目の吸収過程の in-situ XRD.

究の成果である。各位のご指導とご協力に対して感謝申し上げます。

参考文献

1. K. J. Gross, Thesis, Fribourg Univ. 1998.
2. E. Akiba et al., *Intermetallics*, **6** (1998) 461
3. Y. Nakamura et al., *J. Alloys Compd.*, **316** (2001) 284.
4. Y. Fukai, *The Metal-Hydrogen Systems*, Springer Series in Material Science, Vol.21 (1993).
5. Y. Nakamura et al., *J. Alloys Compd.*, **308** (2000) 309.
6. T. Noritake et al., *Appl. Phys. Lett.*, Vol.81, No.11 (2002) 2008.