

Mg 基超積層水素吸蔵合金の精密構造解析

上田 完, 塚原 誠

株式会社イムラ材料開発研究所

竹市信彦

独立行政法人産業技術総合研究所

緒言

Mg 基水素吸蔵材料は、その基となる Mg が 7.7 質量%という最大質量吸蔵量を持ち、軽量・安価かつ資源豊富な金属元素であることから、水素貯蔵媒体として大きな期待を担っている。しかし、Mg 基水素吸蔵材料は多くの場合水素との化合物である MgH_2 を形成して構造が変化する（不均化）ために、当初の水素に対する活性を失ってしまうことがよく知られている[1]。

我々は、超積層法で作製した Mg 基水素吸蔵材料[2] のうち、Mg-Cu 系[1] に代表されるような、水素吸蔵のプロセスで不均化する系の場合においても、水素放出過程において他の元素と単離した Mg が再び合金化・回復し、可逆的に吸蔵放出することを見出した[3]。しかし、それらの系の水素吸蔵放出特性と、材料の水素吸蔵時・放出時の構成相分率との関連は、試料が多相化することや、Mg と他元素の吸収因子の違いなどから簡単には測定し難い。また、Mg-Cu 系合金の場合、Cu に起因する高いバックグラウンドが解析を困難にする。さらに、Mg-Pd 系合金や Mg-Al 系合金においては、準結晶の近似結晶と目される相が形成される[4] ことから、一般的な実験室光学系を用いた解析手法では構造特定が困難であった。

これらの問題を克服するためには、角度分解能や分離、波長選択などの観点から、シンクロトロン放射光を用いた解析が大きな力を発揮すると考えられる。特に、デバイ・シェラー法による粉末 X 線回折法は、結晶構造の特定のみならず、多相化した試料の相分率を定量化することも可能である。そこで、本研究課題では、水素吸蔵放出を行った Mg 基超積層水素吸蔵材料に関して、BL19B2 ビームラインのデバイ・シェラー型粉末 X 線回折装置を用いて測定を行い、試料の相構成および相分率の特定を試みた。

実験方法

今回測定を行った試料は、 $Mg_{17}Al_{12}$ （水素吸蔵放出に失敗した試料、水素吸蔵放出前後の試料）、 Mg_2Cu （水素吸蔵後）である。水素吸蔵後の試料は 573 K で Sieverts 法による *PCT*（圧力組成等温線）測定を 2 サイクル行った試料を試料容器ごと水浴で急冷して得た。吸蔵放出後の試料は同様に 2 サイクルの *PCT* 測定を行った試料をロータリーポンプで脱気することにより作製した。水素吸蔵放出特性の測定の詳細に関しては別報[2] を参照されたい。各試料は、メノウ乳鉢とアセトンを用いて湿式粉碎し、真空デシケータ中に保持して乾燥させた後、ホウ珪酸ガラスキャピラリ（ ϕ 0.3 mm）に充填した。

X 線波長は、Cu に起因するバックグラウンドを低減させるために 0.67 Å に設定した。各試料は微粉化の困難な Mg を含んでおり、予備測定においてデバイ・シェラーリング上に大粒径粒の残存に起因するスポットが散見されたため、ウィグラーを用いてキャピラリを回

転させて測定を行った。

測定した回折プロファイルに対し、RIETAN-2000[5] を用いた Rietveld 法解析を行い、構成相・結晶構造の最適化ならびに相分率定量化を行った。尚、Mg とそれ以外の元素では X 線の吸収に大きな差があるため、RIETAN-2000 の microabsorption 補正機能を用いて、線吸収分を補正した相分率算出を行った。結晶格子構造の解析・可視化には VENUS[6] を使用した。

測定結果・考察

図 1 および表 1 は、573K で水素吸蔵した Mg₂Cu 超積層材を急冷・粉砕した試料の XRD プロファイルと、microabsorption に対する補正を行った Rietveld 解析による相分率定量化の結果である。試料が初期の Mg₂Cu 単相から、MgCu₂ と MgH₂、それに若干の Cu を含む多相体に変化していることが確認された。

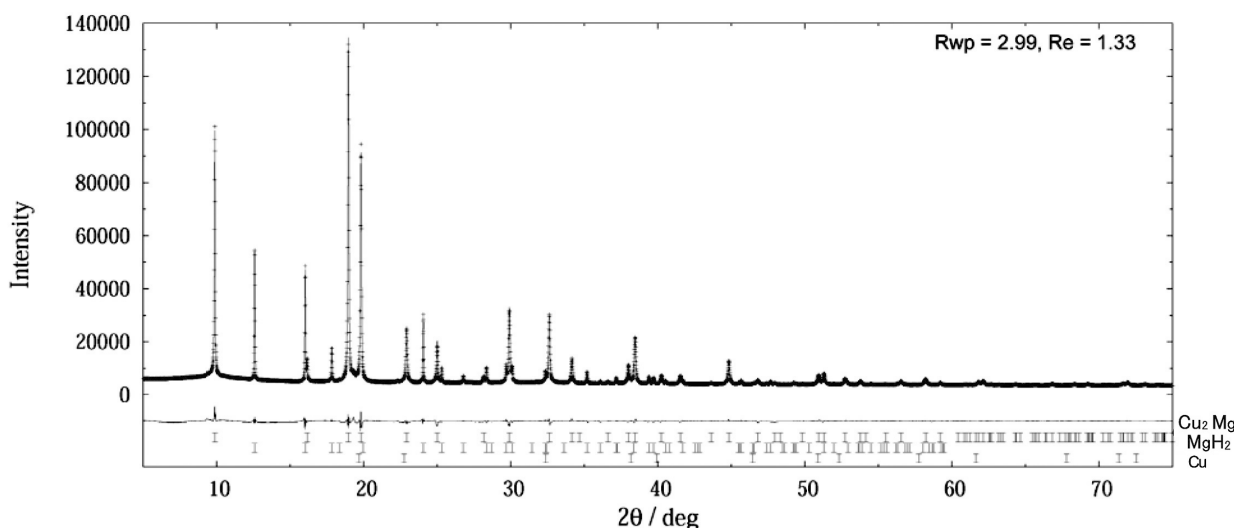


図 1. 水素吸蔵後の Mg-Cu 超積層体の XRD プロファイルと Rietveld 法解析の結果。

表 1. 水素吸蔵後の Mg-Cu 超積層体の構成相と相分率。

Phase	Mass Fraction	mol %
Mg	<< 1	<< 1
Cu ₂ Mg	0.608	22.7
Cu	0.053	4.7
MgH ₂	0.339	72.6

Mg : Cu (atomic fraction) = 65.6 : 34.4

通常、Mg₂Cu は以下の式にしたがって水素を吸蔵するとされている。



上式に従えば、水素吸蔵後の MgCu₂ と MgH₂ の比率は 1:3 となるはずであるが、実際には 22.7: 72.6 ≃ 1:3.2 と、MgH₂ がより多く形成されている。これは MgCu₂ がさ

らに MgH_2 と Cu に不均化し、より多くの水素を吸蔵したことを示している。

図 2 および 3 は、 $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 超積層材に対して 673K と 573K で水素吸蔵放出を行った後に真空脱気した試料と、ほぼ同一組成でありながら活性化しなかった試料の XRD プロファイルである。水素放出後の試料はほとんどが再結合によって $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ 相に戻っているものの、おおむね 10 wt.% の Al_3Mg_2 が形成されていることが確認された。

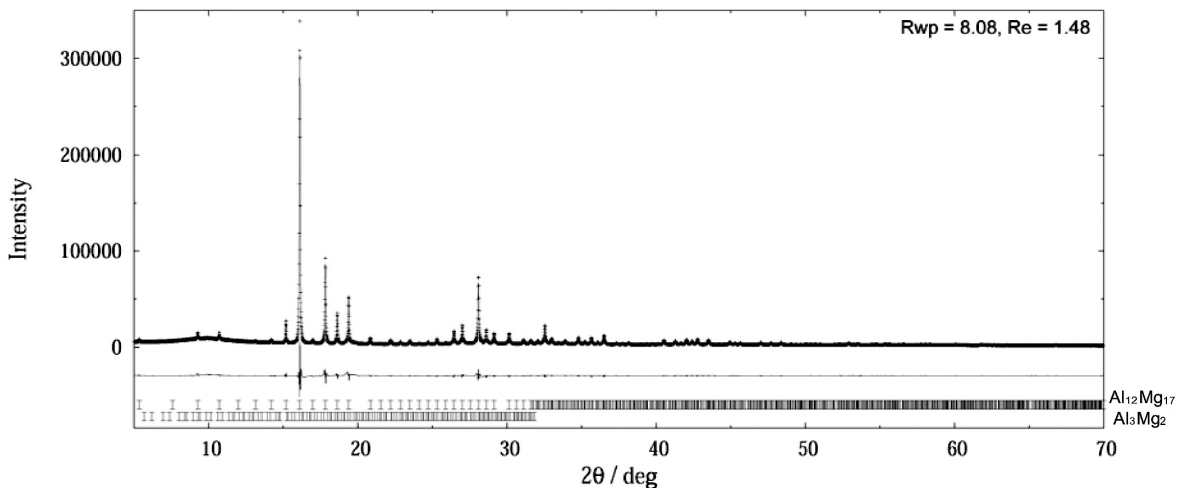


図 2. 水素吸蔵放出後の Mg-Al 超積層体の XRD プロファイルと Rietveld 法解析の結果.

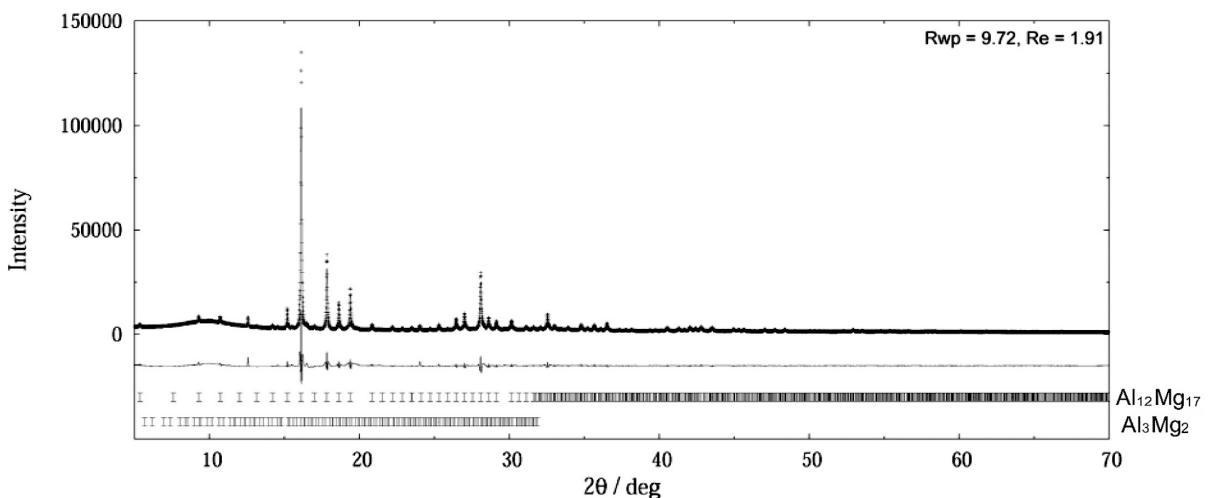


図 3. 吸蔵放出に失敗した Mg-Al 超積層体の XRD プロファイルと Rietveld 法解析の結果.

上 2 図を比較すると、水素吸蔵放出に失敗した試料においてより多くの Al_3Mg_2 由来のピークが観察されることから、 Al_3Mg_2 は固相相互拡散で形成されたと考えられるが、今回の解析においては、完全な結晶構造精密化には至らなかった。

図 4 に、 Al_3Mg_2 の結晶格子を示す[7]。この相の Pearson symbol は $cF1832$ であり、きわめて複雑な構造を持つことを示している。このような相を含む試料解析において、今回選択したような短波長で得たプロファイルは、精密化に十分な角度分解能が得られないと考えられる。 Mg-Al 系超積層体は、軽量水素貯蔵材料として有望であると考えられるが、水素との反応性に乏しいと思われるこのような相の構造を解明し、相生成を抑制する方策を見

出すことが、今後の重要な課題である。

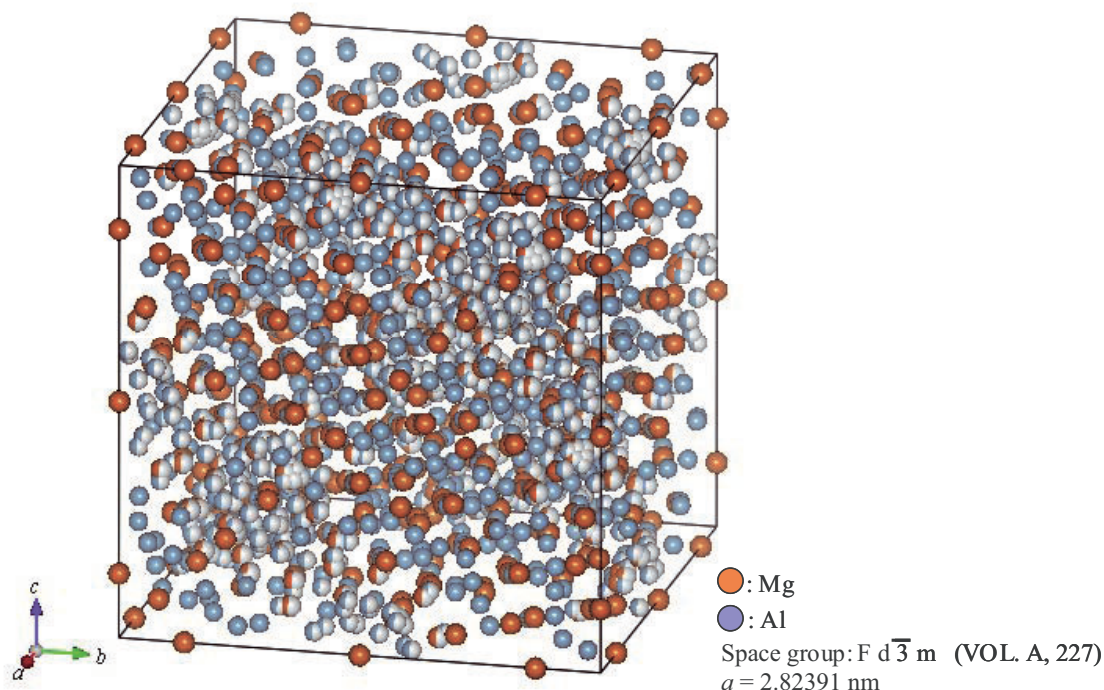


図 4. Al_3Mg_2 の結晶構造.

結論

Mg-Cu 系超積層体、および Mg-Al 系超積層体に対して、放射光による粉末 X 線回折を行い、microabsorption を考慮した Rietveld 法により相構造・相分率の定量化を試みた。Mg-Cu 系においては、試料が多段的な不均化反応を起こし、より多くの水素を吸蔵したことが明らかになった。Mg-Al 系においては、試料の固相相互拡散で副生成相として Al_3Mg_2 が形成され、水素化が阻害されていることがわかった。 Al_3Mg_2 相はきわめて複雑な結晶構造を有するために、構成相の精密化・相分率の定量化を行うためには、今回より長い波長の X 線による詳細な分析が必要である。

以上のような情報は、他の解析手法では得られない、もしくは低い精度でしか得られないものであり、水素吸蔵合金の研究開発、特に構造や相形成のダイナミクスを制御した材料設計に不可欠な視点を提供するものである。特に、今後、複雑結晶相から構成される Mg 基水素吸蔵合金の研究開発を目指す上で、放射光によるこのような精密解析はきわめて重要な手法になると思われる。

参考文献

1. J. J. Reilly and R. H. Wiswall, *J. Inorg. Chem.*, **6**(1967) 2220.
2. T. T. Ueda, M. Tsukahara, Y. Kamiya and S. Kikuchi, *J. Alloys and Compds*, **386**(2005) 253.

3. 上田 完, 塚原 誠, 神谷良久, 菊池潮美, 日本金属学会第 134 回大会講演概要(2004) 170.
4. S. Spiekermann and G. Kreiner, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 15(1998) 42.
5. F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324(2000) 198.
6. F. Izumi and R. A. Dilanian, "Recent Research Developments in Physics," Vol. 3, Part II, Transworld Research Network, Trivandrum (2002, ISBN 81-7895-046-4), 699.
7. S. Samson, *Acta Crystallogr.*, 19(1965) 401.