Mg_{2-x}Pr_xNi₄合金の水素化物の局所構造観察

Local structure analysis for the hydride of Mg_{2-x}Pr_xNi₄

榊 浩司¹⁾ Hyunjeong Kim¹⁾ 町田晃彦²⁾ 綿貫徹²⁾ 中村 優美子¹⁾
Kouji SAKAKI Hyunjeong KIM Akihiko MACHIDA Tetsu WATANUKI Yumiko NAKAMURA

¹⁾ 産業技術総合研究所 ²⁾ 原子力機構

(概要)

耐久性に違いが見られた $Mg_{2x}Pr_xNi_4$ (x = 0.6, 1.0)の起源を調べるために、水素吸蔵・放出サイクル数の異なる試料について放射光×線全散乱測定を行い、局所構造の変化を評価した。耐久性に優れる $Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni_4$ では X 線回折及び二体分布関数のピークのブロードニングは観察されなかったが、耐久性の悪い $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4$ ではピークのブロードニングがサイクル数の増加とともに顕著になった。 $Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni_4$ の二体分布関数の変化は、転位密度の増加に起因している可能性が高く、サイクルによる劣化は転位の形成と相関があることが示唆された。

キーワード:局所構造解析、水素吸蔵、耐久性

1. 目的

近年の機能性材料にとって、ナノ構造や格子欠陥のような構造の乱れが新機能に対して重要な役割を果たすこと がある。放射光 X 線や中性子を用いた全散乱測定から得られる二体分布関数法(PDF 法)は、このようなナノ構造や 乱れを評価する上で非常に有効な手法である[1]。そこで、今年度上期に BL22XU においてイメージングプレート (IP)を用いた高速・高分解能の全散乱測定のためのセットアップを構築し、良質な PDF データが得られることを確 認した [2]。本研究の対象である $M_{g_{2x}}Pr_xNi_4$ は、水素化特性及び水素化物の結晶構造に Mg/Pr 比依存性があるだけ でなく、水素吸蔵・放出サイクルに対する耐久性にも Mg/Pr 比依存性があることをすでに見出している[3, 4]。そ こで、耐久性の異なる $M_{g_{2x}}Pr_xNi_4$ (x = 0.6, 1.0)について放射光 X 線全散乱測定を行い、水素吸蔵・放出サイクルに 伴う局所構造の変化を評価した。

<u>2. 方法</u>

測定した試料は、室温または 40°Cにおいて 1~100 サイクルの水素吸蔵・放出を行なった $Mg_{2x}Pr_xNi_4$ の固溶体相 と水素化物である。試料は直径 1.0mm のカプトンキャピラリーに充填した。測定は室温で行い、用いた X 線のエ ネルギーは約 70 keV (λ =0.17748 Å)、試料と検出器の距離は 301.374 mm であった。 より高角側(高 Q 側)まで測定 するため、X 線を 400mm×400mm の IP の中心から 100mm ずらした位置に照射した。

3. 結果及び考察

図1に水素吸蔵・放出サイクルに伴うX線回折パターンの変化を示す。サイクルとともに吸蔵量の低下を示す(耐久性の悪い)Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄ではX線回折ピークがサイクルの増加とともに広がった。一方、耐久性に優れる Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ではピーク幅はほとんど変化しなかった。リートベルト解析の結果、Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄にみられるピークブ ロードニングは、格子ひずみに起因するものとわかった。

図2に水素吸蔵・放出サイクルに伴う二体分布関数の変化を示す。耐久性に優れる Mg14Pr06Ni4 では X 線回折パ

ターンと同様に二体分布関数にブロードニングは生じなかった。一方、Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄ では、原子間距離の増加に伴 うピークブロードニングおよび強度の減衰が観察された。前回測定した水素吸蔵・放出させた V 系 BCC 合金では、 同様の二体分布関数のピークブロードニングおよび減衰が転位密度の増加に起因し、これが水素吸蔵量低下の要因 の1つであると推定された [5]。Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄の二体分布関数の変化も転位密度の増加に起因している可能性が高く、 サイクルによる劣化は転位の形成と相関があることが示唆された。

4. 引用(参照)文献等

[1] T. Egami and S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials*; Pergamon Press Elsevier: Oxford, England, 2003.

- [2] H.J. Kim, 利用報告書 2011 上期.
- [3] N. Terashita et al, Materials Transactions, in press.
- [4] K. Sakaki et al, Journal of Physical Chemistry C in press.
- [5] H.J. Kim, (manuscript in preparation)



Figure 1 XRD patterns of Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄ (a) and Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ (b) after hydrogenation cycles.



Figure 2 PDFs of Mg_{1.0}Pr_{1.0}Ni₄ (a) and Mg_{1.4}Pr_{0.6}Ni₄ (b) after hydrogenation cycles.