

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009～2010

課題番号：21760518

研究課題名(和文) 中性子散乱技術を駆使した水素吸蔵合金の表面活性化と死蔵水素発生メカニズムの解明

研究課題名(英文) Investigation of the surface structure and state of residual hydrogen in hydrogen storage alloys using neutron scattering techniques

研究代表者 森 一広 (MORI KAZUHIRO)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：40362412

研究成果の概要(和文)：

水素吸蔵材料の水素吸蔵放出メカニズムおよび実用化において大きな問題となっている可逆的に吸蔵放出できない水素の存在(死蔵水素)に着目し、物質中の水素の分布や状態を調べる上で有効である中性子散乱を利用することで、これらの問題の解明を試みた。特に、中性子小角散乱および中性子準弾性散乱を利用して、水素を吸蔵放出させたTi-Cr-V系合金やMg-Ni系合金の合金表面や死蔵水素の状態について詳細に調べた。

研究成果の概要(英文)：

The aim of this study is to clarify the distribution and state of hydrogen in hydrogen storage materials, using neutron scattering techniques. In particular, the surface structure and the state of residual hydrogen in hydrogenated Ti-Cr-V and Mg-Ni alloys were investigated with the small-angle neutron scattering and quasi-elastic neutron scattering.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：材料科学、中性子散乱

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：水素吸蔵合金、中性子散乱、構造解析、死蔵水素

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題への取り組みとして二酸化炭素排出量の規制が世界規模で実施されており、その解決策の1つとして「化石燃料から水素燃料への移行」が真剣に検討されている。今後、水素を次世代エネルギーとして

活用するためには、「水素精製」→「水素貯蔵」→「水素利用」を柱とした水素エネルギー材料の創製が必要不可欠である。とりわけ、水素吸蔵合金は水素貯蔵材料に加えて、水素透過膜やニッケル-水素電池の負極材料など水素エネルギー材料に関連したさまざまな

分野で応用が期待されている物質である。

現在までに考えられている水素吸蔵合金の水素吸蔵放出メカニズムについて簡単に述べると、水素吸蔵時では、水素分子が合金表面で単体水素に解離した後、金属格子間を拡散し、ある場所で金属-水素結合を形成することで水素化物となって安定化する。一方、水素放出時では、金属-水素結合を切断した単体水素が金属格子間を拡散し、合金表面で再び水素分子となって放出される。そのため、吸蔵放出時の合金表面およびバルク内の状態（構造、結合力、等）について把握することが水素吸蔵合金の特性を向上させる上で非常に重要となる。

2. 研究の目的

本研究では、主に（1）水素吸蔵放出時の表面構造、（2）可逆的に吸蔵放出できない水素（死蔵水素）の状態、の2点について明らかにするため、中性子散乱を利用した測定手法の開発および解析を行った。特にTi-Cr-V系合金は重要な水素吸蔵材料の1つであるが、合金中に残留する水素は全水素量の3～4割にも達することが知られており、死蔵水素量をできるだけ軽減するための抜本的な改善策が望まれている。

3. 研究の方法

合金表面の構造観測を行うため、中性子小角散乱に着目した。また、観測エリアを選択できるようにするため、軽水素（H）および重水素（D）を利用したコントラスト変調法の導入を試みた。はじめに、代表的な水素吸蔵合金であるMg-Ni系合金を用いて実験を行い、その後、Ti-Cr-V系合金に適用した。中性子小角散乱実験は、日本原子力研究開発機構内（原子力機構）に設置されている東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設のSANS-Uおよび米国ロスアラモス国立研究所LANSCeのLQDで実施した。また、Ti-Cr-V系合金内に存在する死蔵水素の状態について調べるため、中性子準弾性散乱に着目した。中性子準弾性散乱実験は、原子力機構内に設置されている東京大学物性研究所附属中性子科学研究施設のAGNESで実施した。

4. 研究成果

（1）Mg-Ni系合金の表面構造

図1にMg₂Ni、Mg₂NiH₄およびMg₂NiD₄の中性子小角散乱スペクトルI(Q)を示す（Qは散乱ベクトルの大きさ）。I(Q)の傾きは、水素化した合金の表面構造（もしくは界面構造）を反映していると考えられる。0.015 ≤ Q ≤ 0.05 Å⁻¹のQ領域において、Mg₂NiのI(Q)は「I(Q) ∝ Q⁻⁴」の関係にあり、これは合金表面が非常に平滑であることを意味している。また、Mg₂NiD₄についても「I(Q) ∝ Q⁻⁴」を示し

ているが、Mg₂NiH₄については「I(Q) ∝ Q⁻³」に近いことがわかった。水素吸蔵過程が同じであるにも関わらずHおよびDによってI(Q)の傾きに違いが生じる原因として、観測しているエリアが異なることが予想される。図2は、Mg₂Ni、Mg₂NiH₄およびMg₂NiD₄の平均散乱長密度を比較したものである。Mg₂NiH₄の場合、Mg₂NiとMg₂NiH₄との間で大きなコントラストが生じるため、「Mg₂Ni | Mg₂NiH₄」界面を主に観測していたと考えられる。一方、Mg₂NiD₄の場合、Mg₂NiD₄と大気との間で大きなコントラストが生じるため、水素化した合金の表面を主に観測しており、平滑であることがわかった。このように、H/Dを上手く利用することで、水素化した合金の表面近傍の様子を詳細に観測できることを見出した。

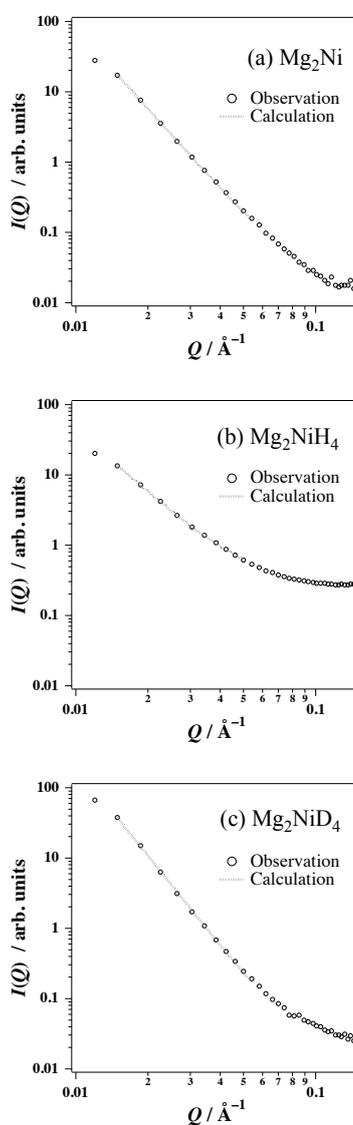


図1 Mg₂Ni、Mg₂NiH₄およびMg₂NiD₄の中性子小角散乱スペクトル。点線は、 $I(Q) = C_0 + C_1 Q^{-m}$ によるフィッティングの結果。解析範囲は0.015 ≤ Q ≤ 0.05 Å⁻¹である。

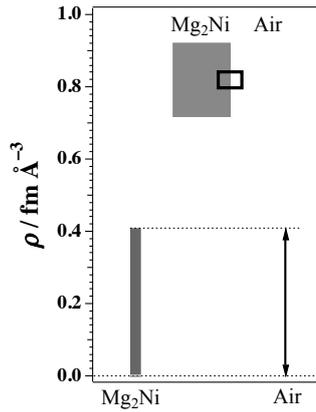
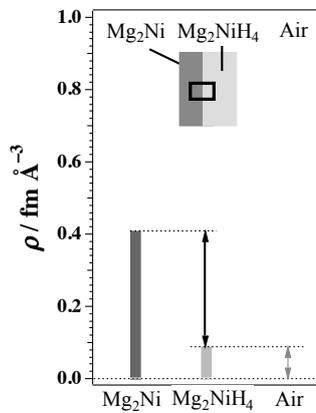
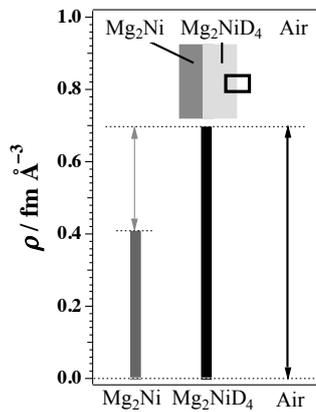
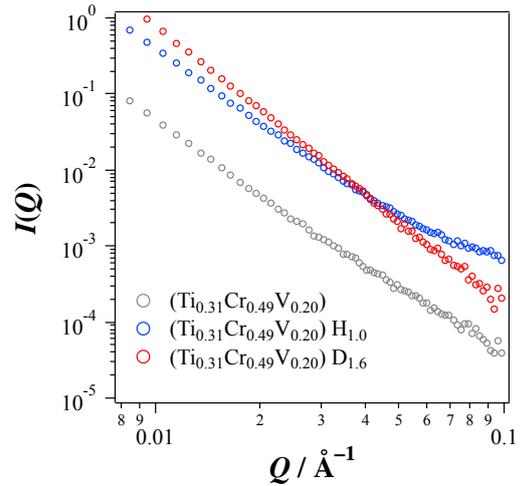
(a) Mg₂Ni(b) Mg₂NiH₄(c) Mg₂NiD₄

図2 Mg₂Ni、Mg₂NiH₄および Mg₂NiD₄の平均散乱長密度の比較。挿入図上の□は、中性子小角散乱で観測している表面および界面。

(2) Ti-Cr-V 系合金の表面構造

中性子小角散乱において、H/D を利用したコントラスト変調法をTi-Cr-V系合金に適用した。図3 (a)に Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}

(a)



(b)

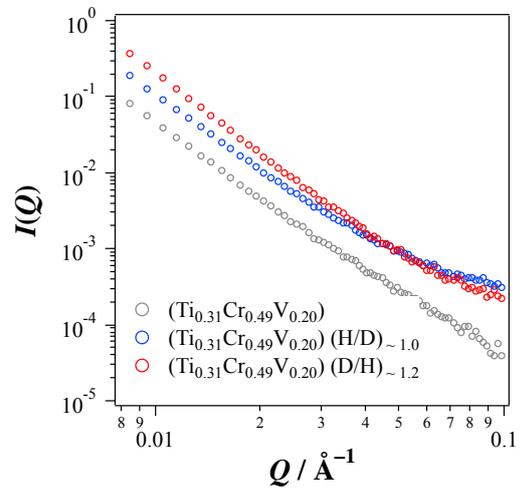


図3 Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}H_{1.0}、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}D_{1.6}、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}(H/D)_{1.0}およびTi_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}(D/H)_{1.2}の中性子小角散乱スペクトル。

H_{1.0}およびTi_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}D_{1.6}のI(Q)を示す。解析の結果、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}のI(Q)の傾きA (I(Q) ∝ Q^{-A}) はA = 3.3であることから、合金表面に凹凸が生じていることがわかった。また、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}にHおよびDを吸蔵させた結果、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}H_{1.0}はA = 3.3、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}D_{1.6}はA = 3.7と求められ、Ti-Cr-V系合金においてもHおよびDによってI(Q)の傾きに違いが生じることを明らかにした。特に、水素化した合金の表面構造の情報を含んでいるTi_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}D_{1.6}のA値から、水素化物の生成によって表面が平滑になると考えられる。さらに、H → Dの順に吸蔵させたTi_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}(H/D)_{1.0}およびD → Hで吸蔵させたTi_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}(D/H)_{1.2}に対しても測定を行った結果、Ti_{0.31}Cr_{0.49}V_{0.20}(H/D)_{1.0}はA = 3.4、

$\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}(\text{D}/\text{H})_{1.2}$ は $A = 3.6$ と求められた (図 3 (b))。両者の傾きは $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}\text{H}_{1.0}$ および $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}\text{D}_{1.6}$ の A 値との中間にあるため、異なる表面/界面の構造情報を含んでいると考えられる。

(3) Ti-Cr-V 系合金の残留水素の状態

図 4 に $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}$ の圧力-成分-温度測定 (PCT 測定) の結果を示す。放出過程の結果から、残留水素量 (H/M) は、 $\text{H}/\text{M} = 0.5$ と求められた。この死蔵水素を含んでいる $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}\text{H}_{0.5}$ を用いて中性子準弾性散乱実験を行った。330 K および 470 K の中性子準弾性散乱スペクトルを図 5 に示す。330 K では準弾性散乱が観測されなかったが、470 K まで温度を上昇させたことによって準弾性散乱スペクトルを観測することに成功した。これは、束縛されていた死蔵水素の一部がこの温度で動き出したことを意味している。今後、構造データと比較することで、稼働した一部の死蔵水素の特定とその結合力を試算できると考えている。

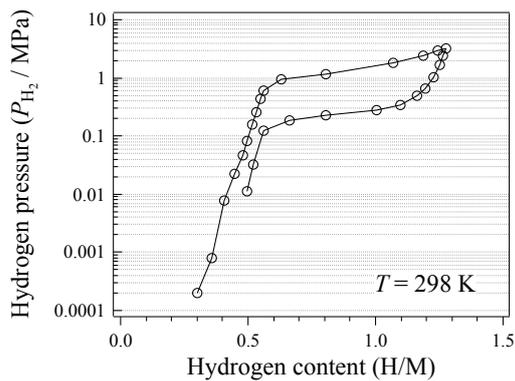


図 4 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}$ の PCT 曲線。残留水素量は $\text{H}/\text{M} = 0.5$ 。

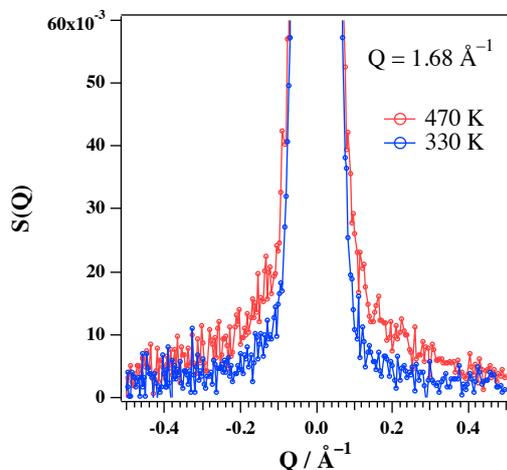


図 5 $\text{Ti}_{0.31}\text{Cr}_{0.49}\text{V}_{0.20}\text{H}_{0.5}$ の中性子準弾性散乱スペクトルの温度変化。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 2 件)

- 1) K. Iwase, K. Mori, Y. Hishinuma, Y. Hasegawa, S. Iimura, H. Ishikawa, T. Kamoshida, T. Ishigaki, Development of sample holder for in situ neutron measurement of hydrogen absorbing alloy, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36 (2011) 3062–3066. (査読有り)
- 2) K. Mori, M. Sugiyama, K. Iwase, S. Kawabe, Y. Onodera, K. Itoh, T. Otomo, T. Fukunaga, Microstructure of hydrogenated Mg_2Ni studied by SANS, *Journal of Physics: Conference Series*, 247 (2010) 012036. (査読有り)

[学会発表] (計 2 件)

- 1) K. Mori, M. Sugiyama, Y. Onodera, T. Fukunaga, K. Iwase, T. Otomo, Structural studies of hydrogen storage materials by using neutron scattering, 20th Academic Symposium of MRS–Japan 2010 (Session B, International Session), 20–22 December 2010, Yokohama, Japan.
- 2) K. Mori, M. Sugiyama, S. Kawabe, K. Iwase, K. Itoh, T. Fukunaga, Structural features of hydrogen storage alloys studied by SANS, XIV International Conference on Small–Angle Scattering (SAS2009), 13–18 September 2009, Oxford, UK.

6. 研究組織

- 1) 研究代表者 森 一広 (MORI KAZUHIRO)
京都大学・原子炉実験所・助教
研究者番号：40362412