

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12534

研究課題名（和文）中性子その場観察による水素貯蔵材料内の残留水素の挙動と拡散経路の可視化

研究課題名（英文）The behavior of residual hydrogen behavior and visualization of diffusion pathways in hydrogen storage materials by in situ neutron scattering

研究代表者

岩瀬 謙二 (Iwase, Kenji)

茨城大学・理工学研究科（工学野）・准教授

研究者番号：00524159

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：TiCrMo bcc固溶体合金は吸蔵した水素を全て放出することができず一部が合金内に残留し、残留量は、最大吸蔵時の約40%程度に達する。吸蔵放出過程において、中性子回折実験を実施した。水素吸蔵に伴うbcc構造からCaF₂-typeへの構造変化、構造変化中や合金内に残留した水素の占有位置・占有量を定量化した。最大吸蔵時では、CaF₂-typeを有し、水素はTサイトのみ占有する。水素残留時では、bcc構造を有し水素はTサイトを占有していた。残留水素周辺の金属原子の分布を解析した結果、CrやMoと比べてTiが多く分布していることが得られた。Tiの分布が、残留水素と密接に関連していることが得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属格子内のTiの配置を制御することが、残留水素の解消に繋がる。残留水素が占有されているTサイトを構成するTi, Cr, Moが均一に配置されることによって、残留水素量の減少が可能となると思われる。これまでアーク溶解を用いて、固溶体合金の合成を実施してきた。今回の研究成果から、アーク溶解以外の手法でTi, Cr, Moの配置を制御する合成方法を導入することによって、吸蔵放出特性の改善が可能となる。残留水素の解消によって、これまでの水素貯蔵材料の中で、繰り返し最大量の吸蔵放出が可能となることが期待される。この結果は、社会での水素インフラの普及過程において、水素貯蔵材料の活用に見出せたと考えられる。

研究成果の概要（英文）：TiCrMo bcc solid solution alloy is unable to release all of the hydrogen absorbed in the first cycle, and some remains in the alloy. The amount of hydrogen remaining reaches about 40% of the maximum hydrogen capacity. Neutron diffraction experiments were performed during the absorption-desorption process. The structural change from the bcc structure to the CaF₂-type structure with hydrogen absorption, and the occupation and amount of hydrogen remaining in the alloy during the structural change and in the alloy could be quantified. In the case of maximum hydrogen absorption, the CaF₂-type structure is present and hydrogen occupies only the T site. In the case of residual hydrogen, the bcc structure is present and hydrogen occupies the T site. The distribution of metal atoms around the residual hydrogen was analyzed, and it was found that Ti was more abundantly distributed than Cr and Mo.

研究分野：材料工学

キーワード：中性子回折 Rietveld解析 水素貯蔵材料 拡散

1. 研究開始当初の背景

現代の環境問題を考慮すると、水素エネルギーは次世代の社会基盤を支える必要不可欠なエネルギー源の一つである。気体の水素をコンパクトかつ大量に貯蔵する材料開発が期待されている。代表的な水素吸蔵合金の LaNi_5 の最大吸蔵量は約 1.0 H/M (H/M:水素原子と金属原子数の比)に達し放出過程終了時の吸蔵量は、ほぼゼロである[1]。室温下において、プラトー領域の圧力が 0.1MPa より若干高く、吸蔵放出速度が速いことからニッケル水素電池の負極材として実用化されている。しかしながら、最大吸蔵量は、約 1.0 H/M を超えることができていない。 LaNi_5 基合金の最大吸蔵量は、限界に達している状態であった(図1参照)。

Ti-Cr-Mo_3 元系 bcc 型固溶体合金[2]は、水素貯蔵材料の中でも有効水素貯蔵量が最も大きく、約 1.4 H/M (金属原子と吸蔵した水素原子数の比)に達する。しかし、初期の吸蔵過程では最大吸蔵量が約 1.9 H/M に達するが、放出過程において約 0.7 H/M 分の水素が合金内に残留し、最大吸蔵量の約 37% が有効に活用できていなかった(図2参照)。従来の研究手法では、水素の残留機構の解明や有効吸蔵量の増加には至らなかった。

2. 研究の目的

Ti-Cr-Mo_3 元系 bcc 型固溶体合金は、初期の水素放出時に最大吸蔵量の約 37% が残留し、2 サイクル以降繰り返し吸蔵放出量が最大吸蔵時の約 60% に減少する深刻な課題が生じている。水素の残留機構を明らかにするために、合金内に貯蔵された水素を直接観察することが可能な中性子回折を用いて、水素の占有位置・占有量の定量化および拡散経路の検討をすることを目的とした。

3. 研究の方法

合金試料は、アーク溶解法で作製した。熱処理は真空下でアニール処理を実施し、金属組織の均質化を行った。中性子回折実験の測定では、水素化物ではなく重水素化物を用いる。水素の非干渉性散乱能は他の元素に比べかなり大きい。そのため、水素化物を用いて中性子回折実験を実施すると、バックグラウンド強度が大きくなり精密構造解析が実施できなくなる。通常は、水素の代わりに重水素を吸蔵させた重水素化物で測定を行うことによって、バックグラウンド強度が抑えられたデータを用いて解析を実施する。重水素化物の合成には、PCT 装置・ジーベルツ法を用いた。重水素ガス導入前にベーキング処理を行った。120°C、真空排気下で3時間実施した。ロータリーポンプによって、真空状態を保持した。重水素吸蔵前の合金試料、重水素最大吸蔵時の full 重水素化物相、水素残留時の固溶体相の中性子回折測定を行った。Rietveld 法を用いて、結晶構造・重水素占有位置・占有量の精密化を実施した。RDF 法によって、残留水素周辺の金属原子の分布を精密化した。

4. 研究成果

図3に室温下での最大吸蔵時の $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{180}$ の Rietveld 解析結果のパターンを示した。結晶構造は、吸蔵前の bcc 構造から最大吸蔵時 CaF_2 -type 構造に変化していた。固溶体合金の結晶構造を Rietveld 解析で精密する際、仮想の原子 M (Ti:Cr:Mo=45:20:30) を設定して解析を行う。そのため、重水素が占有している T サイトを構成する金属原子を特定する事ができない。精密化した格子定数は、 $a = 4.34687(3) \text{ \AA}$ であった。重水素は、T サイトのみを占有し、占有率は、 $g = 1$ に達していた。重水素の原子変位パラメーター B 値は、 $1.0 (\text{ \AA}^2)$ 程度であった。

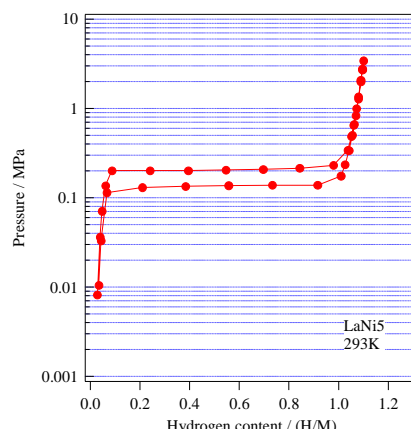


図1 LaNi_5 の PCT 曲線

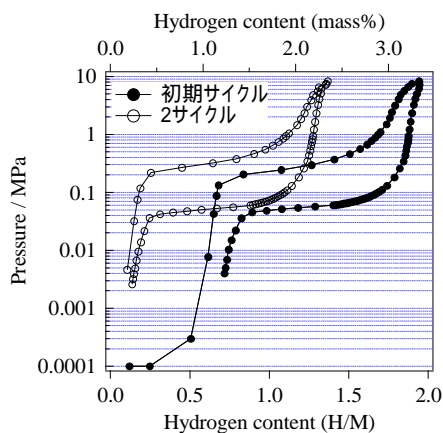


図2 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}$ の PCT 曲線

図4には、水素残留時の $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{66}$ の Rietveld 解析結果のパターンを示した。バックグラウンド強度がかなり増加したデータであった。Ti の非干渉性散乱能が大きく影響している。重水素の占有位置を検討し、様々な構造モデルを構築して Rietveld 解析を実施した。その結果、結晶構造は bcc 構造を示した。精密化した格子定数は、 $a = 3.22900(1) \text{ \AA}$ であった。吸蔵前の合金試料 ($a = 3.1299(6) \text{ \AA}$) と比べて、単位格子が約 9.8% 膨張していることが分かる。重水素は T サイト ($24g$ サイト) を占有していることが得られた。占有率は、 $g = 0.055$ 、原子変位パラメーター B 値は $1.7 \text{ (\AA}^2\text{)}$ 程度であった。水素残留時の B 値は、最大吸蔵時と比べて約 1.7 倍に達しており、合金内での挙動が大きいことが分かった。 B 値は、占有サイトを構成する金属原子の種類と量に影響される。水素残留時の水素が占有する T サイトを構成する金属原子の分布は、最大吸蔵時とは異なることが示唆された。

図5には、水素残留時の $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{66}$ の PDF 解析結果のパターンを示した。 1.7 \AA 付近の正の第一相関は D-D, D-Mo 相関の寄与が大きい。 1.9 \AA 付近の負の相関は、Ti の負の散乱能を反映した D-Ti 相関が大きく影響している。ガウス関数を用いて、それぞれの相関にピーク分離を行った。D-Cr, D-Mo, D-Ti, D-D 相関長は、それぞれ 1.82 \AA , 1.85 \AA , 1.85 \AA , 2.18 \AA であることが分かった。ピーク分離後、ピークの積分強度を計算し、重水素周辺の Cr, Mo, Ti 原子の配位数を求めた。Ti, Cr, Mo の配位数は、2.05, 0.96, 1.05 であった。重水素は、Ti を多く含む四面体サイトに残留することが得られた。

中性子回折実験から得られた重水素化物の結晶構造、残留水素が占有する T サイトを構成する金属原子の分布を明らかにした。残留水素は、金属格子内の Ti の分布や位置に大きく影響されることが示唆された。金属格子内の Ti の分布を制御することによって、残留水素を解消することが可能であると考えられる。MEM 解析による残留水素の挙動の解析を試みたが、拡散経路の可視化には至らなかった。

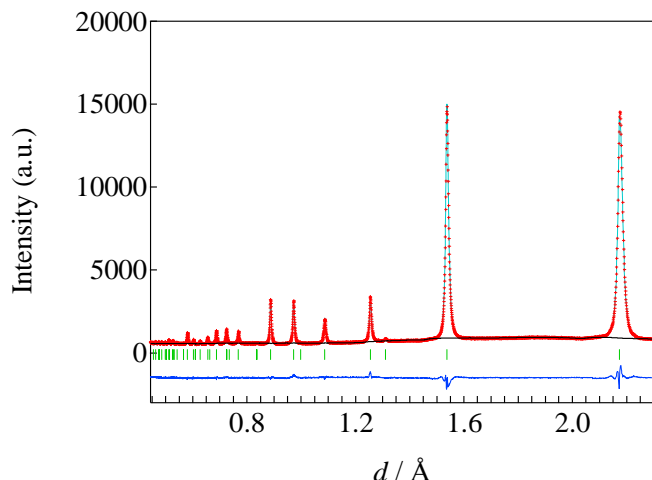


図3 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{180}$ の Rietveld 解析パターン

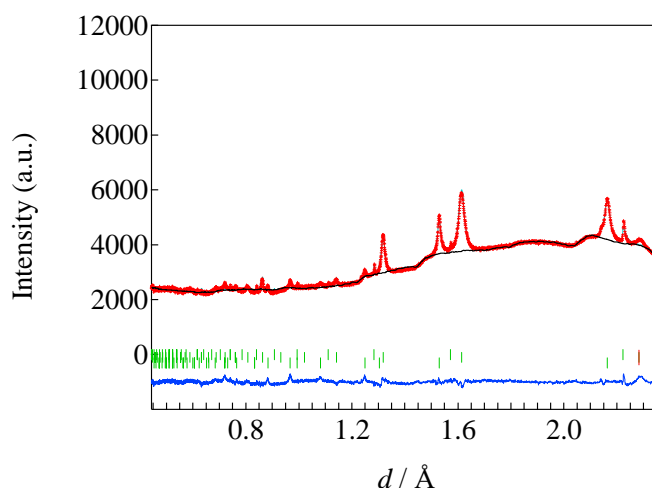


図4 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{66}$ の Rietveld 解析パターン

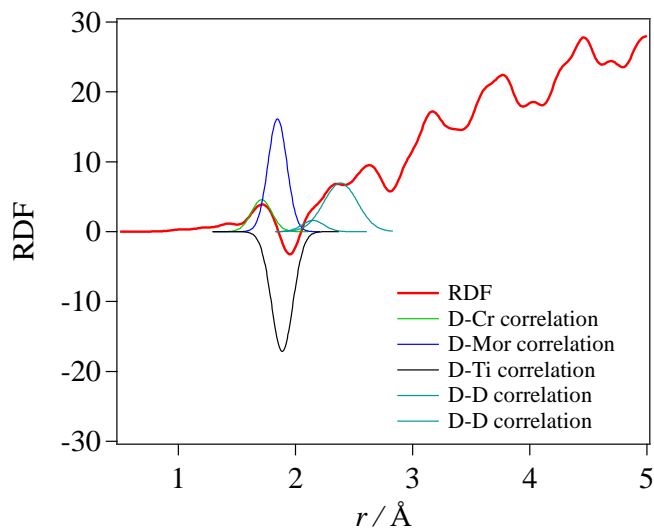


図5 $\text{Ti}_{45}\text{Cr}_{20}\text{Mo}_{30}\text{D}_{66}$ の RDF 解析パターン

< 引用文献 >

- [1] Ono et al, J. Less Common Met. 1985, 113, 113-117.
 [2] Kamegawa et al, J. Alloys & Compd. 2003, 356-357, 447-451.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kenji Iwase, Shuhei Ishida, Takashi Ueno, Kazuhiro Mori	4. 巻 924
2. 論文標題 Crystal structure of deuteride phase of Nd-Ni alloy by X-ray and neutron diffraction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 166557
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jallcom.2022.166557	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kenji Iwase, Yugo Honjyo, Kazuhiro Mori	4. 巻 316
2. 論文標題 Phase transformation of hydride-phase Nd ₂ Co ₇ with superlattice structure	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 123575
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jssc.2022.123575	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 國本怜遠, 山崎陸渡, 岩瀬謙二
2. 発表標題 Mn置換が水素吸蔵放出特性に与える影響及びYNi ₃ -xMnxの結晶構造
3. 学会等名 日本金属学会春期講演大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 木村大河, 岩瀬謙二
2. 発表標題 サイクル回数に伴うYCo ₃ の水素吸蔵放出特性及び結晶構造の変化
3. 学会等名 日本金属学会秋季講演大会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------