

平成 26 年 4 月 15 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560830

研究課題名(和文) 磁化率と電子構造からの水素ハンドリング材設計手法

研究課題名(英文) Design of hydrogen handling materials from magnetic susceptibility and electronic structure

研究代表者

原 正憲 (Hara, Masanori)

富山大学・水素同位体科学研究センター・准教授

研究者番号：00334714

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円、(間接経費) 1,110,000円

研究成果の概要(和文)：水素吸蔵合金の水素平衡圧力、ヒステリシスと水素貯蔵量は圧力-組成等温線を実測することにより評価されている。より効率的に水素吸蔵合金の開発を行うには、コンピュータによる電子状態計算を併用する必要がある。そこで、本研究では水素吸蔵合金の熱力学的特性を電子状態計算より評価することを試みた。その結果、電子状態計算より水素吸収量を予測出来ることを見いだした。あわせて、水素雰囲気下で測定できる磁化率測定装置を開発し、電子状態計算の結果を実際の測定と容易に比較できる状況になった。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen equilibrium pressure, hysteresis and hydrogen absorption capacity of hydrogen absorbing alloys have been evaluated experimentally. To efficiently develop hydrogen absorbing alloys, electronic structure calculations hold attraction. In this study, the evaluation methods of thermodynamic properties of hydrogen absorbing alloys were considered from the viewpoint of the electronic structure. We found that the hydrogen absorbing capacities could be evaluated by the electronic structure calculations. The magnetometer working in hydrogen atmosphere was also constructed. The electronic structure calculated could be readily compared with the magnetic susceptibility obtained by the magnetometer.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学 構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵合金 熱力学特性 磁化率 電子状態計算 設計指針

1. 研究開始当初の背景

水素は未来のエネルギー媒体として期待されている。水素吸蔵合金は水素の貯蔵・供給の要の材料として期待されており、多くの研究がこれまでに進められてきている。水素吸蔵合金に要求される性能のうち熱力学的な(1)水素の供給と回収を行う圧力を決める水素平衡圧力とヒステリシス、(2)水素の貯蔵量を決める金属水素化物組成とプラトー領域、はこれまで定量的な予測法がなかった。このため、水素吸蔵合金の開発において長時間の測定が必要な水素圧力 - 組成等温線 (P-C 曲線) を候補と成る合金に対して測定・評価しており、水素吸蔵合金の開発には時間がかかり、効率的ではなかった。

申請者らは水素吸蔵合金の電子状態より熱力学特性を評価する手法の検討を始めた。その中でフェルミレベルを用いて経験的に Pd 合金の水素化物生成エンタルピーを求め手法を確立した[1]。この手法により得られた結果を図 1 に示す。しかしながら、経験的な手法であり、物理化学的意味づけは希薄であった。また、水素の貯蔵量を決める金属水素化物組成、ヒステリシスの予測手法は確立されていなかった。

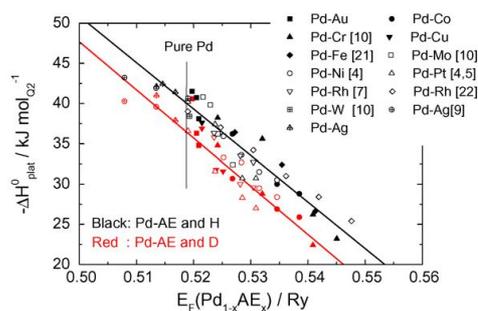


図 1. フェルミレベルと水素化物生成熱[1]

[1] M. Hara, L. Wan, M. Matsuyama and K. Watanabe, “Alloying effect on heat of hydride and deuteride formation for Pd-based binary alloys”, J. Alloys Compd.,

428(2007)252-255.

2. 研究の目的

効率的な水素吸蔵合金の開発に寄与するために、水素吸蔵合金の熱力学特性を測定に因らず、電子状態の計算により短時間で定量的に求める評価・設計手法を検討し提案することを目的に研究を行った。

この目的を達成するために、Pd 系水素吸蔵合金に着目し、これをモデル材として行う事とした。なぜなら、申請者らは Pd 合金の水素化物生成エンタルピーを予測する経験式を提案していること[1]、Pd の水素吸収に伴う磁化率測定を行った経験を有しており[2, 3]、電子状態計算により得られた結果を実測値などと比較する際に迅速に必要な値を得られることが挙げられる。また、Pd-Ag 合金は水素透過膜として実用化されており、本研究で得られた成果が実際に使用できる環境がある。

[2] M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Watanabe, K. Nishimura, K. Mori and M. Matsuyama, “Magnetic properties of palladium and palladium – platinum alloy of various hydrogen content”, Mater. Trans., 47(2006)2373-2376.

[3] M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Hashizume, K. Nishimura, K. Mori, T. Okabe, K. Watanabe and M. Matsuyama, “Thermodynamic and magnetic properties of Pd<sub>0.93</sub>Ag<sub>0.07</sub> hydride”, Mater. Trans., 48(2007)3154-3159.

3. 研究の方法

Pd 系水素吸蔵合金をモデル材として、その水素化に伴う熱力学特性を電子状態計算により評価する方法の検討には

## Pd系水素吸蔵合金のP-C曲線

非化学量論比の金属間化合物の電子状態を計算できる計算パッケージ

得られた電子状態の計算結果の妥当性を評価するための磁化率測定

が必要となる。はすでに多くの合金が測定されていることから、報告値の整理により行った。は Akai らにより開発された KKR-CPA-LDA 計算のパッケージである MACHIKANNEYAMA2002 を利用した[4]。

は新たに水素雰囲気下で磁化率をその場測定できる装置を開発・製作した。これらにより、効率的に研究が進展するよう配慮した。

[4] H. Akai, Fast Korringa-Hohn-Rostoker coherent potential approximation and its application to FCC Ni-Fe systems, J. Phys.-Condes. Matter, 1(1989)8045-8063.

## 4. 研究成果

電子状態計算に入力したパラメータの妥当性の検討には、水素化に伴う磁化率の変化を測定し、フェルミレベルでの状態密度を推定し、計算結果と比較することで行った。このための装置として、水素雰囲気下で磁化率の変化を測定できる交流磁化率測定装置を開発し、製作した。この装置により測定される Pd の水素化に伴う磁化率変化[5]は SQUID 磁力計により測定された結果[2, 3]と一致した。製作した装置により測定された Pd-Co [6], Pd-Rh, Pd-Ag [7]の水素化に伴う磁化率変化より、水素吸収量は d バンドの空き準位の状態数に比例する傾向が明瞭に観測された。Pd-Ag の P-C 曲線と磁化率の変化を図 2 に示す[7]。P-C 曲線上のプラトー領域の終端の組成で図 2(B)に示すように磁化率がほぼ 0 となっている。即ち、この場合フェルミレベルでの状態密度はほぼ 0 である。これは d バンドの空き準位が Pd 合金に吸収

された水素の電子により占有されたと説明できる。よって、Pd 合金中の水素濃度を変化させた際の電子状態計算を行い、フェルミレベルでの状態密度がほぼゼロとなる水素濃度より、水素吸収量が求められる。これを模式的に図 3 に示す[8]。Pd-Ag 合金について、Ag 濃度と吸収できる水素量を計算し、実測値と比較したものを、図 4 に示す[8]。実測値と電子状態計算により得られた結果は良い一致を示しており、水素吸収量を予測できることを示している。しかしながら、Pd-Ni 等の強磁性の元素を含む場合には、この評価法では対応できないことも明らかとなった。この理由は強磁性元素ではフェルミレベルの部分状態密度が大きく、Pd の部分状態密度と大きく異なるためである。

ここまで、Pd 系水素吸蔵合金の水素化物生成熱、この申請の成果と成る電子状態からの水素吸収量の評価手法を見いだしてきた。次に、水素吸収圧力と放出圧力の差であるヒステリシスの評価手法の検討を行った。そのために、ヒステリシスが大きな水素吸蔵合金の P-C 曲線の測定を行い、ヒステリシスを実測した。モデルとして  $ZrMn_2$  を用いた[9]。 $ZrMn_2$  のヒステリシスの大きさを示す吸収圧力と放出圧力の比の温度依存性を図 5 に示す。図より低温ほどヒステリシスが大きく、重水素に比べ軽水素で大きなヒステリシスが現れることを見いだした。重水素の原子サイズは軽水素に比べ小さいことから、軽水素を吸収した  $ZrMn_2$  ではひずみが大きい。このことから、弾性率によりヒステリシスの大きさは評価できるのではないかと着想した。弾性率は電子状態計算により計算できることから、ヒステリシスの評価にも電子状態計算の利用が出来ると考えられる。

本申請で得られた成果をまとめると以下の通りである。

電子状態計算により P-C 曲線中のプラトー領域の終端の水素濃度を予測できるこ

とを示した。

金属水素化物の電子状態の計算結果の妥当性の評価に用いる磁化率を水素雰囲気下で測定する装置を開発・製作した。

水素吸収圧力と放出圧力の差に対応するヒステリシスを電子状態計算により求める手法を開発する際の指針を得た。

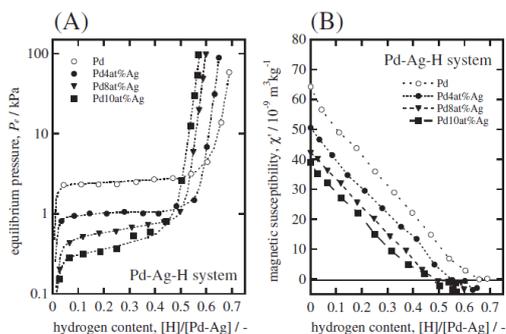


図 2. Pd-Ag 合金の P-C 曲線と磁化率変化の関係[5]

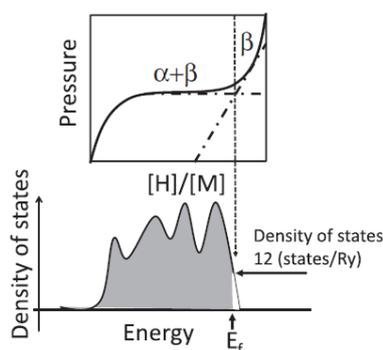


図 3. プラトー領域の終端組成とその状態密度[8]

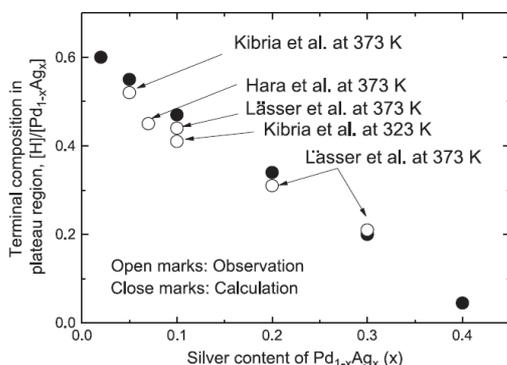


図 4. 電子状態計算より予測したプラトーの終端での水素濃度とその実測値の比較[8]

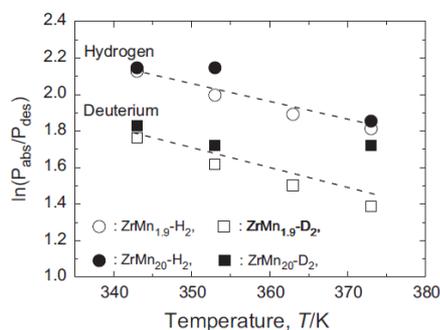


図 5. ZrMn2 合金の水素吸収圧力と放出圧力比の温度依存性[9]

- [5] 主な発表論文 (5)
- [6] 主な発表論文 (3)
- [7] 主な発表論文 (2)
- [8] 主な発表論文 (4)
- [9] 主な発表論文 (1)

### 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 5 件)

- (1) M. Hara, T. Yamamoto, K. Nishimura, S. Akamaru, K. Watanabe, M. Matsuyama, "Inverse isotope effect of  $ZrMn_x(x=1.9 \text{ or } 2.0)\text{-}Q_2$  ( $Q=H \text{ or } D$ ) system", Journal of physics and chemistry of solids, 74(2013)1174-1178. 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2013.03.023>

- (2) S. Akamaru, M. Hara, N. Nunomura, M. Matsuyama, "Effect of substituting elements on hydrogen uptake for Pd-Rh-H and Pd-Ag-H systems evaluated by magnetic susceptibility measurement", International journal of hydrogen energy, 38(2013)7569-7575. 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.04.017>

- (3) S. Akamaru, T. Matsumoto, M. Hara,

K. Nishimura, N. Nunomura, M. Matsuyama, "Magnetic susceptibility of the Pd-Co-H system", Journal of Alloys and compounds, 580(2013)S102-S104. 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.097>

(4) M. Hara, H. Fujinami, S. Akamaru, N. Nunomura, K. Watanabe, K. Nishimura, M. Matsuyama, "Evaluation of terminal composition of palladium-silver hydrides in plateau region by electronic structure calculations", Journal of alloys and compounds, 580(2013)S202-S206. 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.03.095>

(5) S. Akamaru, M. Hara, M. Matsuyama, "In situ measurement of alternating current magnetic susceptibility of Pd-hydrogen system for determination of hydrogen concentration in bulk", Review of scientific instruments, 83(2012)75102. 査読有  
<http://dx.doi.org/10.1063/1.4731686>

〔学会発表〕(計 11 件)

(1) International conference on molecular simulation (ICMS2013), 2013 年 11 月 18 日 ~ 20 日・神戸

"Magnetism and electronic structure calculations of Pd-TM alloys and hydrogen system", N. Nunomura, M. Hara, S. Akamaru

(2) 日本金属学会 2013 年秋期講演大会 2013 年 9 月 17 日 ~ 19 日・金沢大学

「バンド計算を用いた Pd-M(Cu, Ag, Au) の水素化物組成の評価」 原 正憲, 赤丸悟士, 渡辺国昭, 松山政夫, 布村紀男, 西村克彦

(3) 日本金属学会 2013 年秋期講演大会 2013 年 9 月 17 日 ~ 19 日・金沢大学

「Pd-M(M=Cu, Au, Pt, Ir)合金の水素吸収量と磁化率の相関」 赤丸悟士, 原 正憲, 松山政夫

(4) 第26回分子シミュレーション討論会 2012年11月26日 ~ 28日・福岡

「Pd-TM(Fe, Co, Ni)合金水素化物の磁性と電子構造計算」 布村紀男, 原 正憲, 赤丸悟士

(5) International symposium on metal-hydrogen system, 2012 年 10 月 21 日 ~ 26 日・京都

"Magnetic susceptibility of Pd-Co-H system", S. Akamaru, T. Matsumoto, M. Hara, K. Nishimura, N. Nunomura, M. Matsuyama

(6) International symposium on metal-hydrogen system, 2012 年 10 月 21 日 ~ 26 日・京都

"Evaluation of hydrogen uptake of palladium alloys from band structure", H. Fujinami, M. Hara, K. Nishimura, S. Akamaru, K. Watanabe, N. Nunomura, M. Matsuyama

(7) International symposium on metal-hydrogen system, 2012年10月21日 ~ 26日・京都

"Pressure-composition isotherms of ZrMnx (x=1.9 or 2.0)-Q2(Q=H or D) systems", M. Hara, T. Yamamoto, K. Nishimura, S. Akamaru, K. Watanabe, M. Matsuyama

(8) 日本金属学会 2012 年春期大会

2012年3月28日～30日・横浜国立大学

「磁化率から見た Pd-Rh 合金水素化物の電子状態」 赤丸悟士，原 正憲，松山政夫

(8) 日本金属学会 2012年春期大会  
2012年3月28日～30日・横浜国立大学

「バンド計算を用いた Pd 合金水素化物生成領域の評価」藤波央都，西村克彦，原 正憲，赤丸悟士，渡辺国昭，松山政夫，布村紀男

(10) 分子シミュレーション討論会 2011年12月5日・東京工業大学

「Pd 合金水素化物の電子状態計算」 布村紀男，原 正憲，赤丸悟士

(11) 日本金属学会 2011年秋期(第149回)大会 2011年11月7日～9日・沖縄コンベンションセンター

「交流磁束計による Pd 水素化物の磁化率及び電気抵抗の非接触同時測定」 赤丸悟士，原 正憲，松山政夫

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況(計 0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

原 正憲 (HARA Masanori)

富山大学・水素同位体科学研究センター・准教授

研究者番号：00334714

(2)研究分担者

布村 紀男 (NUNOMURA Norio)

富山大学・総合情報基盤センター・准教授

研究者番号：10372476

赤丸 悟士 (AKAMARU Satoshi)

富山大学・水素同位体科学研究センター・助教

研究者番号：10420324

(3)連携研究者

なし