

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05114

研究課題名（和文）量子ビームによる水素貯蔵材料の静的・動的構造変化のその場観察

研究課題名（英文）Static and dynamics structures of hydrogen storage material by In-situ measurement of quantum beam

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） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：その場観察測定（In-situ測定）による水素化物・重水素化物相の中性子小角散乱スペクトルおよび中性子透過スペクトルの測定に成功した。中性子小角散乱の結果から、Q領域毎に表面構造（ナノ構造）が変化することが得られた。特に超格子型合金では、水素吸蔵量の違いによる表面構造変化も捉える事ができた。中性子透過実験の結果から、全断面積値を定量化した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで水素吸蔵合金の構造に関する研究は、結晶構造など静的な構造に関する物が多かった。In-situによる中性子小角散乱や中性子透過測定法を確立し、従来の静的な構造に加えて動的な構造に関する情報も取得することが可能となった。これまで、水素の吸蔵放出過程に関して詳細な機構は明らかにされていなかった。従来の方法に加えて、今回新たに測定法を確立した小角散乱法と透過法を組み合わせると共に表面構造や合金内の水素の挙動に関する情報を加えることによって吸蔵放出過程の理解が進み、他の組成の試料へ応用することによって高容量化を目指した材料設計が可能となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Neutron small angle scattering and neutron transmission method spectrum were captured by In-situ measurement. The change of surface structure was obtained at several Q ranges by In-situ neutron small angle scattering. For superlattice alloys, the surface structure changed to roughness with increasing hydrogen content. The total cross section of hydride phase was determined by neutron transmission.

研究分野：材料科学

キーワード：中性子小角散乱 中性子透過法

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境への負荷が少ない水素エネルギーは、次世代のエネルギー源として有望視されている。水素エネルギーを有効活用するためには、製造・貯蔵・輸送・消費の技術が必要になる。気体の水素をコンパクトに貯蔵する技術は特に重要だが、中でも水素をコンパクトに貯蔵可能な材料として  $\text{LaNi}_5$  合金 ( $\text{CaCu}_5$ -type 構造) が挙げられる。さらに近年、 $\text{MgZn}_2$ -type 構造と  $\text{CaCu}_5$ -type 構造を有するセルが  $c$  軸方向に積層した  $\text{R-Ni}_{3-3.8}$  ( $\text{R}$ : 希土類元素、 $\text{La}$ ・ $\text{Pr}$  等) 超格子型の金属間化合物 (図 1 参照) が、 $\text{LaNi}_5$  の約 6 倍の単位格子体積を有し注目されている。

$\text{LaNi}_5$  の PCT 曲線 (図 2 縦軸は平衡水素圧、横軸は水素吸蔵量) は、最大吸蔵量は約  $1.0\text{H/M}$  ( $\text{H/M}$ : 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。超格子構造を有する  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の PCT 曲線を図 3 に示す。最大水素吸蔵量は  $1.1\text{H/M}$  に達しているが、放出過程の吸蔵量は約  $0.6\text{H/M}$  付近で測定が終了している。繰り返し水素吸蔵量は約  $0.6\text{H/M}$  まで減少した。最大吸蔵時の 50% が合金内に残留し、残りの 50% 分の水素量しか繰り返し吸蔵放出できないことを意味している。

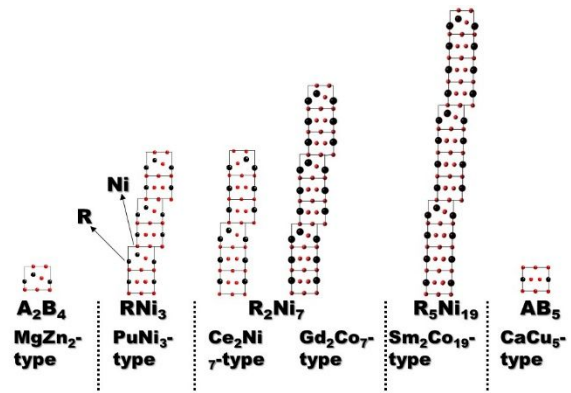


図 1 超格子型金属間化合物の結晶構造

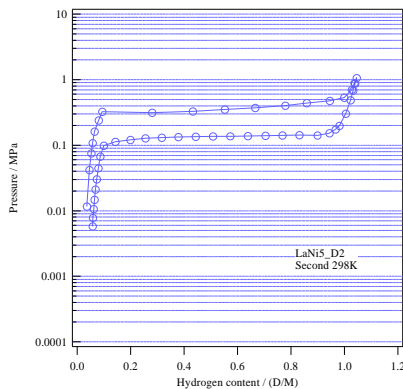


図 2  $\text{LaNi}_5$  の PCT 曲線

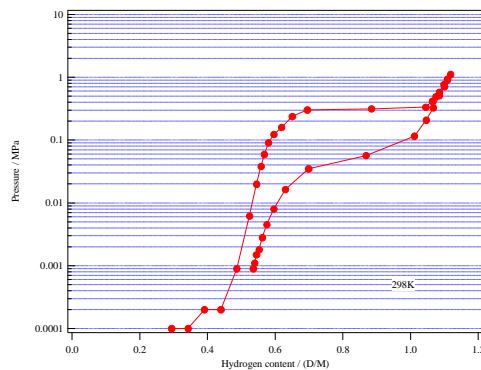


図 3  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の PCT 曲線

これら特性の向上と共に構造が複雑化している。結晶構造と吸蔵放出特性の相関に関しては研究報告が多数存在する。海外では 2011 年以降、Yartys らによって中性子回折実験を用いた  $\text{La-Ni}$  系超格子合金の水素化物相の結晶構造に関する研究が報告されている[1]。水素占有サイトや水素占有量等の静的構造変化を捉えるに留まり、吸蔵放出機構の解明や特性向上には至っていない。国内では新規ニッケル水素電池の負極材や貯蔵タンク用として様々な組成の組み合わせや吸蔵放出特性に関する研究が企業や大学・研究所から報告されている[2]。

### 2. 研究の目的

初期の水素放出時に最大吸蔵量の約 45% 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 50% に減少する深刻な課題が生じている。水素残留機構を明らかにするために、*In-situ* 測定(その場観察法)を導入して、吸蔵放出過程の表面構造や吸蔵された水素の動的構造(ダイナミクス)との相関を明らかにする。従来の表面構造を調べる *In-situ* (その場観察法) 中性子小角散乱測定に加え、新たに水素の動的構造を調べる *In-situ* プラッグエッジ測定(パルス中性子イメージング)を導入する。吸蔵放出過程の表面構造と動的構造の相関に注目した研究報告は無く、新たな研究手法の確立も目指す。

### 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た。XRD によって、目的の相が合成できたかを確認する。水素吸蔵放出過程のナノ構造変化を捉えるために、PCT 測定と中性子小角散乱測定を同時に行う *In-situ* 測定を用いた。PCT 測定は、ジーベルツ法により行った。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。水素吸蔵前の合金試料、水素最大吸蔵時の full 水素化物相、固溶体相と水素化物相が共存するプラトー領域(中央付近)の測定を行った。同様の実験条件によって、*In-situ* で中性子透過実験を行った。*In-situ* 測定は室温下で行った。

#### 4. 研究成果

In-situ 中性子小角散乱測定によって、 $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の合金相および重水素化物相の測定を室温下で実施した。図4に  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_5\text{D}_6$ , 重水素放出後の  $\text{LaNi}_5$  の小角散乱スペクトルを示した。 $\text{LaNi}_5\text{D}_6$  の散乱強度は、吸蔵前の  $\text{LaNi}_5$ , 放出後の  $\text{LaNi}_5$  と比較し、広い  $Q$  領域で大きいことが分かる。吸蔵前の  $\text{LaNi}_5$  は、放出後と比べ、ほぼ同様のスペクトルを示した。Porod 則によって  $Q$  領域毎のスペクトルの傾きを調べた。 $Q$  が  $-0.8 \sim -0.6 \text{ nm}^{-1}$  の領域では、傾きが  $-4.0$  程度になった。 $Q$  が  $-0.4 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$  の領域の傾きは、 $-9.5$  程度であり、吸蔵前の  $\text{LaNi}_5$  と同様の値を示した。重水素の吸蔵によって、 $Q$  が  $-0.8 \sim -0.6 \text{ nm}^{-1}$  の領域では、傾きが上昇し表面構造がラフに変化していることが得られた。

図5は、超格子構造を有する  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の合金相、重水素化物相の中性子小角散乱スペクトルを示した。 $\text{LaNi}_5$  と同様の傾向を示し、重水素の吸蔵量の増加と共に、散乱強度も増加した。吸蔵前の  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  と水素吸蔵量が少ない  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}\text{D}_{2.8}$  のスペクトルは、ほぼ同様の結果を示した。 $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}\text{D}_{10}$  のスペクトルは、 $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}\text{D}_{2.8}$  に比べて明らかに大きな散乱強度を示した。Porod 則によって、 $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の領域毎のスペクトルの傾きを求めた。 $Q$  が  $-0.8 \sim -0.6 \text{ nm}^{-1}$  の領域では、傾きが  $-3.5$  程度になった。 $Q$  が  $-0.4 \sim 0.2 \text{ nm}^{-1}$  の領域では、傾きが  $-2.5$  程度になった。 $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  と  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}\text{D}_{2.8}$  に関しては、領域毎に傾きの変化はなく、 $-0.6$  程度の値となった。重水素の吸蔵量の違いによって、散乱強度・傾きが変化し表面構造がラフに変化していく過程を捉える事ができた。中性子小角散乱によって、水素吸蔵量の違いによる表面構造(ナノ構造)の変化を捉えることに成功した。

図6は、In-situ 中性子透過実験により得られた  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_5\text{H}_{4.6}$  の全断面積値を示した。中性子源は、パルス中性子源を用いたため、横軸は波長の値となっている。波長が  $1.1 \text{ nm}$  までの領域では、水素化物相の全断面積値は吸蔵前の合金相より大きな値を示した。 $1.1 \text{ nm}$  以上の領域では、合金相の全断面積値の方が水素化物相より大きくなった。中性子のエネルギーによって全断面積値が変化することが分かる。全断面積スペクトルの傾きから、水素のダイナミクスに関する情報を抽出することを試みたが、水吸蔵前後で明瞭な違いを見出す事ができなかった。傾きの違いから定性的な評価はできたが、定量的な評価には至らなかった。

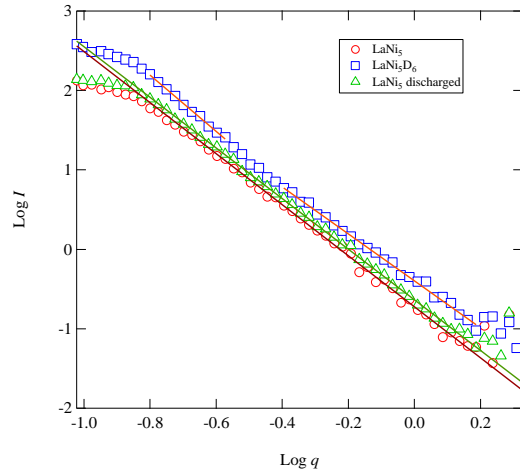


図4  $\text{LaNi}_5$  の中性子小角散乱スペクトル

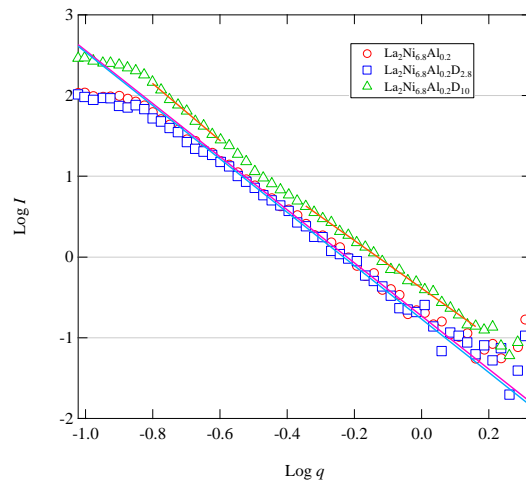


図5  $\text{La}_2\text{Ni}_{6.8}\text{Al}_{0.2}$  の中性子小角散乱スペクトル

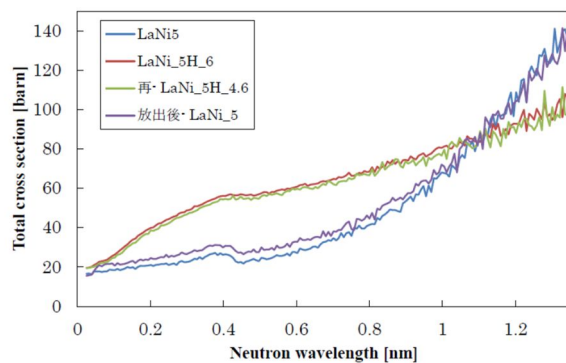


図6  $\text{LaNi}_5$  の中性子透過スペクトル

#### < 引用文献 >

- [1] Yartys et al, J. Alloys & Compd. 2011, 509S, 540.
- [2] Yasuoka et al, J. Power Sources, 2006, 156,662.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Kenji Iwase, Kazuhiro Mori, Suguru Tashiro, and Tetsuya Suzuki	4. 巻 43
2. 論文標題 Phase transition and hydrogenation properties of Ce <sub>2</sub> Ni <sub>7</sub> -type Pr <sub>2</sub> Co <sub>7</sub> during hydrogen absorption process	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 11100-11108
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） <a href="https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.197">https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.04.197</a>	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, Kazuhiro Mori, Naoyoshi Terashita, Suguru Tashiro, Tetsuya Suzuki	4. 巻 43
2. 論文標題 Effect of Mg substitution on crystalline structure and hydrogenation of Gd <sub>4</sub> MgNi <sub>19</sub>	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Int. J. Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 50-57
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.ijhydene.2017.11.166	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Kenji Iwase, Kazuhiro Mori, Naoyoshi Terashita, Suguru Tashiro, Tetsuya Suzuki	4. 巻 56
2. 論文標題 Crystal structure of Pr <sub>3</sub> MgNi <sub>14</sub> D <sub>x</sub> studied by in situ neutron diffraction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 6933-6937
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.inorgchem.7b00390	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	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 上野恭司、渡邊将人、岩瀬謙二
2. 発表標題 La <sub>5</sub> Co <sub>19</sub> の水素吸蔵放出特性と結晶構造
3. 学会等名 日本金属学会春季大会
4. 発表年 2018年～2019年

1. 発表者名 岩瀬謙二
2. 発表標題 Pr-Co2元系超格子型合金の水素吸蔵放出特性と結晶構造
3. 学会等名 日本金属学会秋期大会
4. 発表年 2017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
研究分担者	佐藤 博隆  (Sato Hirotaka)  (30610779)	北海道大学・工学研究院・助教    (10101)	