

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：12101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25790080

研究課題名(和文) その場観察中性子小角散乱による水素貯蔵材料のナノ構造の解明

研究課題名(英文) Nanostructure analysis of hydrogen storage material by In-situ neutron small angle scattering

研究代表者

岩瀬 謙二 (Iwase, Kenji)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：00524159

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程のナノ構造変化を捉えるため、In-situ中性子小角散乱法を確立した。その場観察用の試料セルの開発を行い、測定に適したセルを作製した。中性子ビームが透過する窓部には、厚さ2mmの石英を用いた。Pr-Mg-Ni3元系合金のIn-situを行った。吸蔵前の合金試料の小角散乱スペクトルと最大吸蔵時のスペクトルを比較すると、full水素物相の散乱強度が上昇していることが得られた。q(nm⁻¹)が0.6～1の領域ではスペクトルの傾きが減少し、表面・界面構造がフラクタルに変化していることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the nanostructure change of hydrogen absorbing alloy during hydrogen absorption-desorption process, we attempt to establish In-situ measurement by neutron small angle scattering. We made a new sample holder for In-situ measurement. The quartz glass with 2mm thick was used as window material with transmission neutron beam. We carried out In-situ measurement of Pr-Mg-Ni ternary alloy at room temperature. The small angle scattering spectrum of the full hydride increased in comparison with the original alloy. The slope of the full hydride decreased the q(nm⁻¹) between 0.6 and 1.0 and the fractal dimension of the particle surface clearly changed with increasing hydrogen content.

研究分野：機能材料

キーワード：水素貯蔵材料 中性子小角散乱 In-situ測定

1. 研究開始当初の背景

MgZn₂-type 構造と CaCu₅-type 構造を有するセルが、c 軸方向に積層した R-Ni_{3-3.8} (R: 希土類元素、La・Pr 等) 超格子型の金属間化合物は、常温常圧下で水素を吸蔵放出することが知られている。La₂Ni₇ (Ce₂Ni₇-type 構造) の対称性は低く、超格子合金の中では、最も単純な結晶構造を形成する。La₂Ni₇ に関する水素吸蔵放出特性や In-situ 測定 (その場観察法) による水素吸蔵放出過程中の結晶構造変化が報告されている。活性化処理を行わない 1 サイクル目の PCT 曲線は、吸蔵放出過程に於いて明瞭なプラトー領域が観察されている。最大水素吸蔵量は、1.4H/M (H/M: 水素原子と金属原子数の比) に達している。放出過程では、吸蔵量が約 0.7H/M 付近で測定が終了している。1 サイクル目時に吸蔵された最大量の約 50% が合金内に残留していることを示している。2 サイクル目の PCT 曲線の最大水素吸蔵量は、約 0.7H/M に減少した。

水素吸蔵放出特性が良好な水素吸蔵合金にはレアアースが使用されている。2012 年、中国からのレアアースの輸出が停止し、日本国内における機能性材料の生産が大きな影響を受けた。それ以降、レアアースの使用量を減らす研究開発が急速に進められている。2012 年以降、安徽工業大学 (中国) の Zhang 教授らは、Nd の一部を Mg で置換した (Nd_{1.5}Mg_{0.5})Ni₇ を論文発表している。水素吸蔵放出特性の改善を目指し、希土類元素 (La) の一部をより原子半径の小さい Mg で置換した 3 元系合金の結晶構造変化や水素化特性が報告されている。Mg は MgZn₂-type cell 内の La とのみ置換していることが TEM や XRD による結晶構造解析の結果から得られている。PCT 測定の結果から、最大水素吸蔵量は 1.2H/M に達している。2 サイクル目以降も、1.2H/M 分の水素量の吸蔵放出が可能である。水素の残留は観察されず、繰り返し吸蔵放出が可能で吸蔵量 (有効水素吸蔵量) は、Mg で置換する前の 0.7H/M から置換後には 1.2H/M へと大幅に向上している。

2 元系合金内に吸蔵された水素は、格子内に不均一に分布していることが結晶構造解析の結果からわかる。結晶構造解析では、水素の占有サイトを仮定し構造モデルを構築する。水素の占有量は、占有サイト数で均等に割り、平均構造を導出している。Mg 置換による吸蔵放出特性向上の理解には、置換された Mg 周辺の水素の分布を捉えることも重要である。Mg 近辺に、構造の不均質さ (水素分布に偏り、固溶体やクラスターの形成) がある場合、結晶構造解析では、正確に反映しているとは言い難い。

2. 研究の目的

水素化物相の In-situ 中性子小角散乱を行い、数 nm~数十 nm に至る範囲で固溶体やクラスター構造 (ナノ構造) の確かな情報を得ようと考えた。水素化物相の中性子小角散乱に

よる研究報告はほとんどされておらず、In-situ 中性子小角散乱法による研究報告は国内・海外共に無い。本申請研究では、水素化物相の In-situ 中性子小角散乱測定の確立および置換された Mg と置換されていない希土類元素周辺の構造の不均一さの違いを明らかにし、水素の残留機構や Mg の置換効果を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

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。中性子小角散乱は、京都大学原子炉実験所 CN-2 ビームポートで行った。出力 1MW、波長 0.46nm であった。In-situ 測定は室温下で行った。

4. 研究成果

In-situ 測定用の試料セルの開発を行った。中性子ビームが透過する窓部の材質の検討を行った。中性子散乱の測定でよく利用される Al 合金、石英を候補とした。窓部に 5mm 厚の Al 合金を用いたセルのガス漏れをチェックした。ガス圧 1MPa 下でリークが顕著であった。リークを止めるためには、Al 合金の厚みを増す必要があったが、中性子ビームの透過性が損なわれる。窓部の材質を石英に決定した。窓部材の石英厚みの検討を行った。石英の厚みの違いによるガス漏れ性を確認した。5mm 厚、2mm 厚の石英を窓部に用いて、水素ガス圧 1MPa 下で 5 時間放置した。両部材共に、ガス漏れは確認されなかった。5mm 厚、2mm 厚の石英を用いて空セル測定を行い、透過率を比較した。5mm 厚の場合、透過率は約 70% であった。2mm 厚の場合、透過率は約 83% に達した。中性子ビームが透過する試料セル窓部の材質を石英、厚み 2mm に決定した。図 1(a, b, c) に In-situ 測定に用いる試料セル概観を示した。

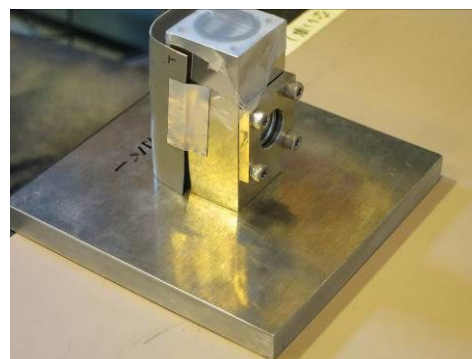


図 1(a) 斜め前方から見た試料セル

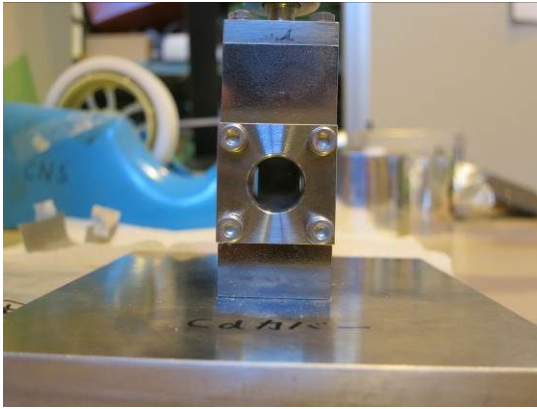


図 1(b) 側面から見た試料セル

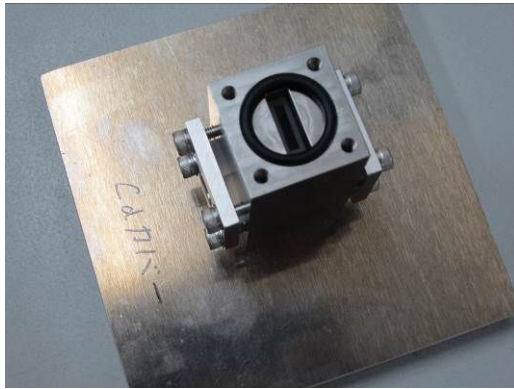


図 1(c) 上方から見た試料セル

標準的な水素吸蔵合金 LaNi_5 の測定を行った。文献値と比較し、作製した試料セルの性能評価を実施した。測定では、試料 2.3g を用いた。水素吸蔵前のベーキングは 120 - 3h 行った。図 2 に、作製した試料セルを用いて PCT 測定を行った結果を示した。測定では重水素 (D) を用いた。

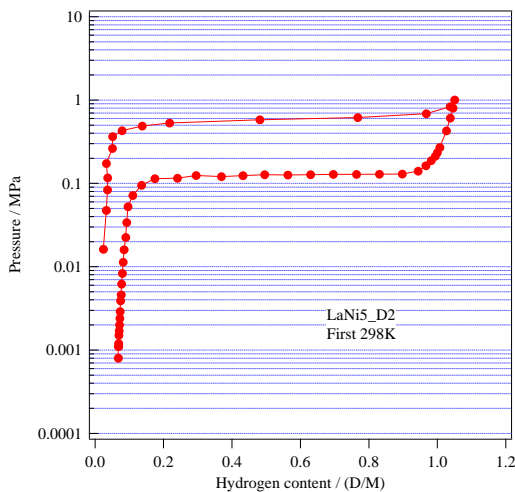


図 2 In-situ 測定用試料セルを用いた LaNi_5 の PCT 曲線

活性化処理なしで PCT 測定を行った。最大級増量は約 1.1D/M に達した。プラトー領域の

吸蔵圧は 0.58MPa, 放出圧は 0.12MPa であった。プラトー領域は、0.1 ~ 0.9D/M の領域で観察された。これらの結果は、これまでの文献値とよく一致している。

吸蔵前の LaNi_5 , 最大吸蔵時の LaNi_5D_6 , 水素放出後の測定を行った。吸蔵前の LaNi_5 の透過率は約 73% であった。測定時間は 5h で実施した。図 3 にそれぞれの試料の小角散乱スペクトルを示した。

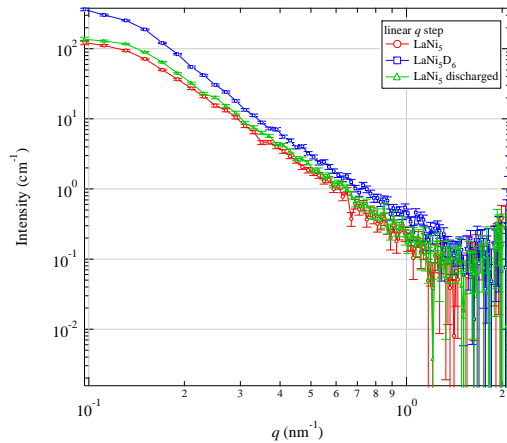


図 3 吸蔵前の LaNi_5 , LaNi_5D_6 , 放出後の LaNi_5 の小角散乱スペクトル

水素化物相 LaNi_5D_6 のスペクトルは、 $q(\text{nm}^{-1})$ が 10^{-1} から 10^0 の領域では、散乱強度が増加していることが分かる。これらの結果は文献値とよく一致していることから、In-situ 測定用に作製した試料セルに問題がないことが確認された。

Pr_2MgNi_9 合金の In-situ 測定を行った。吸蔵前の Pr_2MgNi_9 , 最大吸蔵時の $\text{Pr}_2\text{MgNi}_9\text{D}_{12}$ の 2 組成を測定した。 $q(\text{nm}^{-1})$ が 10^{-1} から 10^0 の領域では、合金に比べ水素化物相の散乱強度が増加していることが分かる。散乱強度は、34 ~ 56% 程度を増加していた。 $q(\text{nm}^{-1})$ が 10^0 以上の領域では、それらの差が顕著に増加していることが得られた。

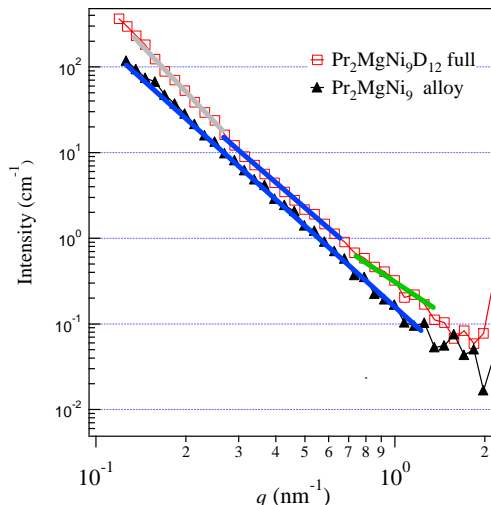


図 4 Pr_2MgNi_9 , $\text{Pr}_2\text{MgNi}_9\text{D}_{12}$ の小角散乱スペクトル

合金相 Pr₂MgNi₉ では、スペクトルの傾きに変化が無く粒子の大きさ、粒子の形状、表面・界面構造に変化がないことが得られた。最大吸蔵時の Pr₂MgNi₉D₁₂ では、 $q(\text{nm}^{-1})$ 領域の違いによって傾きが変化していることが明らかとなった。 $q(\text{nm}^{-1})$ が 0.25 ~ 0.6 の領域では、合金相と比べて傾きの変化はなく、特に 0.6 ~ 1 の領域では傾きが減少している。水素化物相の表面・界面構造にフラクタルに変化が生じていることを表している。

これまで、超格子合金のナノ構造変化に関する報告は無かったため、水素化物相の表面・界面構造にフラクタル性が得られたことは新たな知見である。今後は、X線小角散乱と併用し金属格子のみの変化を捉え、それぞれのサイズの違いによる階層構造の変化を明らかにすることによって特性改善のための材料設計指針が得られることが期待される。

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)

K. Iwase, K. Mori, S. Tashiro, Hi. Yokota, T. Suzuki, Structural change of NdNi₃ during hydrogen absorption-desorption cycle, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, (2016) 3940-3945. 査読有

K. Iwase, N. Terashita, K. Mori, S. Tashiro, H. Yokota, T. Suzuki, Effect of Mg substitution on hydrogen absorption-desorption behavior and crystal structure of Gd_{2-x}Mg_xNi₇, *Int. J. Hydrogen Energy*, 41, (2016) 1074-1079. 査読有

[学会発表](計 1 件)

岩瀬謙二、Mg置換によるGd-Mg-Ni合金の水素吸蔵放出特性、金属学会秋期大会、2014.9.22、名古屋大学(愛知県名古屋市)

[産業財産権]

無し

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩瀬 謙二 (IWASE KENJI)

茨城大学・工学部・准教授

研究者番号：00524159

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し

(4) 研究協力者

無し