

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2011/04/18
課題番号 Project No. 2010BM0010 実験課題名 Title of experiment 実用的な超格子構造をもつ希土類-Mg-Ni-Al 系水素吸蔵合金の合金相、 水素化物相、及び水素吸蔵・放出サイクル後の相の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 中村仁 所属 Affiliation 日本重化学工業(株) 小国事業所 開発部 第3グループ	装置責任者 Name of responsible person 装置名 Name of Instrument/(BL No.) iMATERIA (BL20) 実施日 Date of Experiment 2011/02/12-2011/02/13

試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、結論等を、記述して下さい。(適宜、図表添付のこと)
 Please report your samples, experimental method and results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 試料 Name of sample(s) and chemical formula, or compositions including physical form.

【試料】

以下の3種類の水素吸蔵合金に関して、①水素吸蔵・放出サイクル前(合金試料)、②重水素を十分吸蔵させた後(重水素化物試料)、③重水素吸蔵・放出を繰り返した後(サイクル後試料)のそれぞれの状態の試料を測定した。よって試料は合計:3種類×3水準の計9試料。

1. LaMgNi₄
2. La₃MgNi₁₄
3. Pr₃MgNi_{13.4}Al_{0.6}

2. 実験方法及び結果 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental method and results. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

【実験方法】

高周波誘導溶解法を用いて3種類の試料(LaMgNi₄, La₃MgNi₁₄, Pr₃MgNi_{13.4}Al_{0.6})を作製し、その後、熱処理を行い均質化したものを“①合金試料”とした。合金試料を5MPa程度の重水素圧下で重水素を十分に吸蔵させた。その後、試料から重水素が放出しないように失活化処理を施した試料を“②重水素化物試料”とした。“③サイクル後試料”は、測定温度40°C下でLaMgNi₄は5回、La₃MgNi₁₄とPr₃MgNi_{13.4}Al_{0.6}は100回重水素の吸蔵・放出を繰り返したものの(最後は真空引きした状態)とした。中性子回折実験は、粉末試料をV試料ホルダーに大気中で詰めた。それぞれの試料について20分~150分間ダブルフレームで測定した。Vホルダー中の試料高さは20mm程度であり、中性子ビームサイズからみて十分な量だと考えられる。またビーム出力は218kWであった。一方、全ての試料についてXRD測定も行い、中性子回折データと相補的に理解することにより、更に詳細な解析を行うことを目指した。データ解析は、XRDデータは「Rietan-2000」で、中性子回折データは「Z-Rietveld」で行った。

2. 実験方法及び結果(つづき) Experimental method and results (continued)

【実験結果】

まず、 LaMgNi_4 、 $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ 、 $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{13.4}\text{Al}_{0.6}$ 合金試料の“XRD測定データ”のRietveld解析結果を行った(LaMgNi_4 合金試料の結果を図 1(a)に示す). これらの試料は単一相ではなく、 AB_3 相や A_2B_7 相等が複数混在していることが分かった. “中性子回折測定データ”のRietveld解析では、XRD測定データ解析から得られた金属原子位置、相分率等の値で固定し、重水素に関するパラメーターのみをフィッティングすることにより、よりシンプルな解析になるようにした. このような方法によって、まず、重水素が含まれず且つもっとも単純な LaMgNi_4 合金試料の中性子回折測定データの解析を行った(図 1(b)). 良好なフィッティング結果が得られ、XRD測定データと比較検討が十分可能であることが分かった. 図 2 には、 LaMgNi_4 の重水素化物試料とサイクル後試料の中性子回折測定データを示した. 重水素化物試料では、合金試料に比べてピークが全体的に右側にシフトしており、結晶構造の膨張を意味している. サイクル後試料では、合金試料に近いパターンに戻っていた. またピークブロードニングが起っており、結晶子の微細化、歪みの導入等の影響が考えられる.

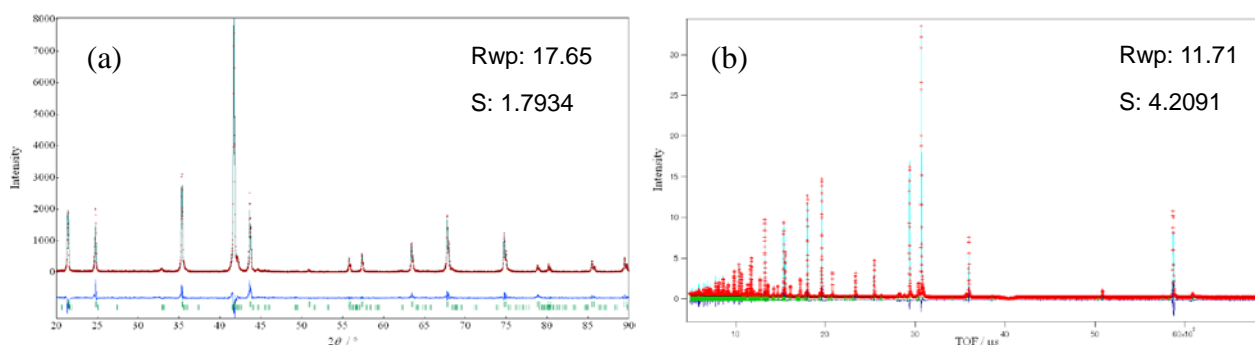
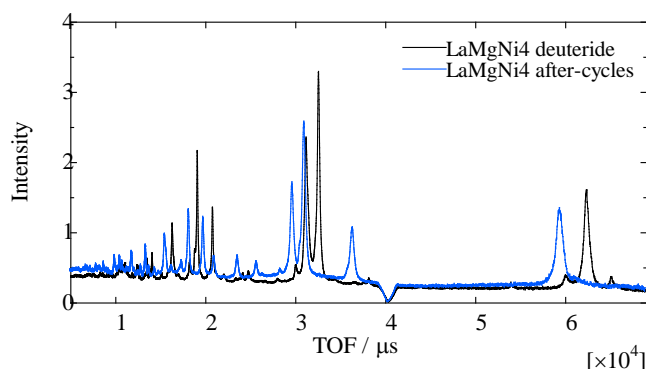


図 1. (a) LaMgNi_4 合金試料の(a)XRD測定データ、(b) 中性子回折データのRietveld解析結果.

図 2(右). LaMgNi_4 重水素化物試料(黒線)とサイクル後試料(青線)の中性子回折測定データ.



【今後の展開】

今後は、②重水素化物試料、③サイクル後試料の解析を予定している。また、期待される解析結果として、以下項目が挙げられる。

- ・ 重水素の原子座標: 重水素化物試料において、重水素がどの位置に入るのか。また、サイクル後試料において、重水素がどの位置に残存するのか。
- ・ Al原子の位置: $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{13.4}\text{Al}_{0.6}$ において、Al原子が置換されるであろうNiサイトのどの位置に存在するか。また重水素はAl原子周辺の位置にどの様に影響するか。これらはX線と中性子線の違い(AlとNiの原子散乱因子と散乱長の違い)を利用すれば分かる可能性があると考えている。
- ・ サイクル特性向上の理由: $\text{La}_3\text{MgNi}_{14}$ と $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{13.4}\text{Al}_{0.6}$ に関する解析結果を比較検討し、サイクル特性向上の理由を探る。