

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2012BM0015 実験課題名 Title of experiment ニッケル水素電池負極用水素吸蔵合金における元素置換が水素吸蔵サイトに与える影響 実験責任者名 Name of principal investigator 中村 仁 所属 Affiliation 日本重化学工業株式会社	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 2012/12/10-2012/12/11

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.
水素貯蔵材料を開発する目的で、結晶構造解析を行っている。今回測定した試料は、下記の 2 つの系(全て粉末)である。 【系 1】(La _{0.45} Nd _{0.55}) _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.7} をベースにした試料 主な試料は、(La _{0.45} Nd _{0.55}) _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.7} (合金試料)、(La _{0.45} Nd _{0.55}) _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.7} D _x (重水素化物試料)、(La _{0.45} Nd _{0.55}) _{0.89} Mg _{0.11} Ni _{3.7} D _y (重水素吸蔵放出後試料) 【系 2】Mm(NiCoMnAl) ₅ をベースにした試料 Mm(NiCoMnAl) ₅ D _x (重水素吸蔵放出後試料) Mm(NiCoMnAl) ₅ D _y (重水素吸蔵放出後試料に重水素水に曝せた試料)

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>> 【系 1】の「合金試料」については高周波誘導溶解法を用いて作製した。その後、「重水素化物試料」については、合金試料に重水素を吸蔵させた状態で取り出し、失活化処理を行った。「重水素吸蔵放出後試料」については、合金試料に一度重水素を最大まで吸蔵させ、その試料を真空排気して重水素を放出させた。 【系 2】の合金試料はアーク溶解法を用いて作製した。その後、「重水素吸蔵放出後試料」は、合金試料に重水素を吸蔵・放出を繰り返し行い放出した状態で取り出した。「重水素吸蔵放出後試料に重水素水に曝せた試料」は、上記の「重水素吸蔵放出後試料」を重水素水の蒸気中に曝すことによって作製した。 中性子回折実験においては、粉末試料を V 試料ホルダーに大気中で詰め、試料の量は中性子ビームサイズからみて十分な量(試料高さ:21mm~45mm)を投入した。測定時間は、30 分~90 分間シングルフレームで測定した。データ解析は、最初は「Z-Rietveld」で行い、その後、同様のデータを GSAS 形式のデータに装置担当者の方で変換して頂き、GSAS でも解析を行った。

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

《結果》

【系1】に関する結果は以下の通りである。図1は、 $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.55})_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.7}$ の「合金試料」と、その試料を重水素吸蔵放出させた後の「重水素吸蔵放出後試料」の中性子回折測定結果である。2試料はほぼ同じプロファイルとなっており、重水素吸蔵放出後に元の合金試料の状態に戻っていることが分かる。少しだけ「重水素吸蔵放出後試料」の方が高 d 側にシフトしており、若干重水素が結晶構造内に残留していることを反映している。「合金試料」の研究室 XRD 測定結果を Rietan-FP を用いて Rietveld 解析を行った結果、この試料は6相から形成されていることが分かった。質量分率が小さい相(5%未満)を無視し、3相で中性子回折結果の Rietveld 解析を行うことにした。Z-Rietveld を用いて3相解析を行おうとしたが、ソフトの動作がやや遅く、解析が進みづらい状態に陥った。そこで GSAS を用いて Rietveld 解析を進めていくことにした。同様に3相で解析した結果が図2である。3相の質量分率は、A2B7_2H型構造が40.5%、A5B19_2H型構造が13.1%、A5B19_3R型構造が46.4%であった。原子座標や格子定数は比較的よく決定することが出来たが、REサイトに置換されている3種類の元素(La, Nd, Mg)の占有率をフィッティングで精度良く求めることがやや難しかった。今後は、これら3元素の占有率に対して制約条件を設ける等して、注意深くフィッティングする必要がある。

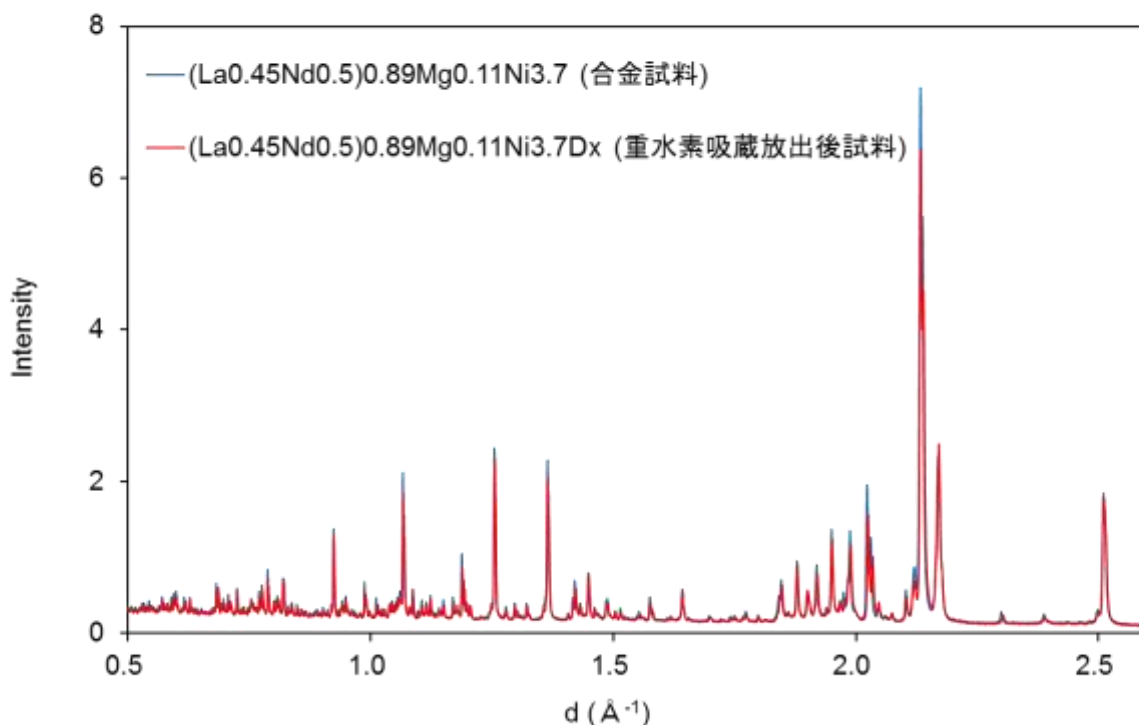


図 1. $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.55})_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.7}$ の「合金試料」(青線)と、その試料を重水素吸蔵放出させた後の「重水素吸蔵放出後試料」(赤線)の中性子回折測定結果.

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

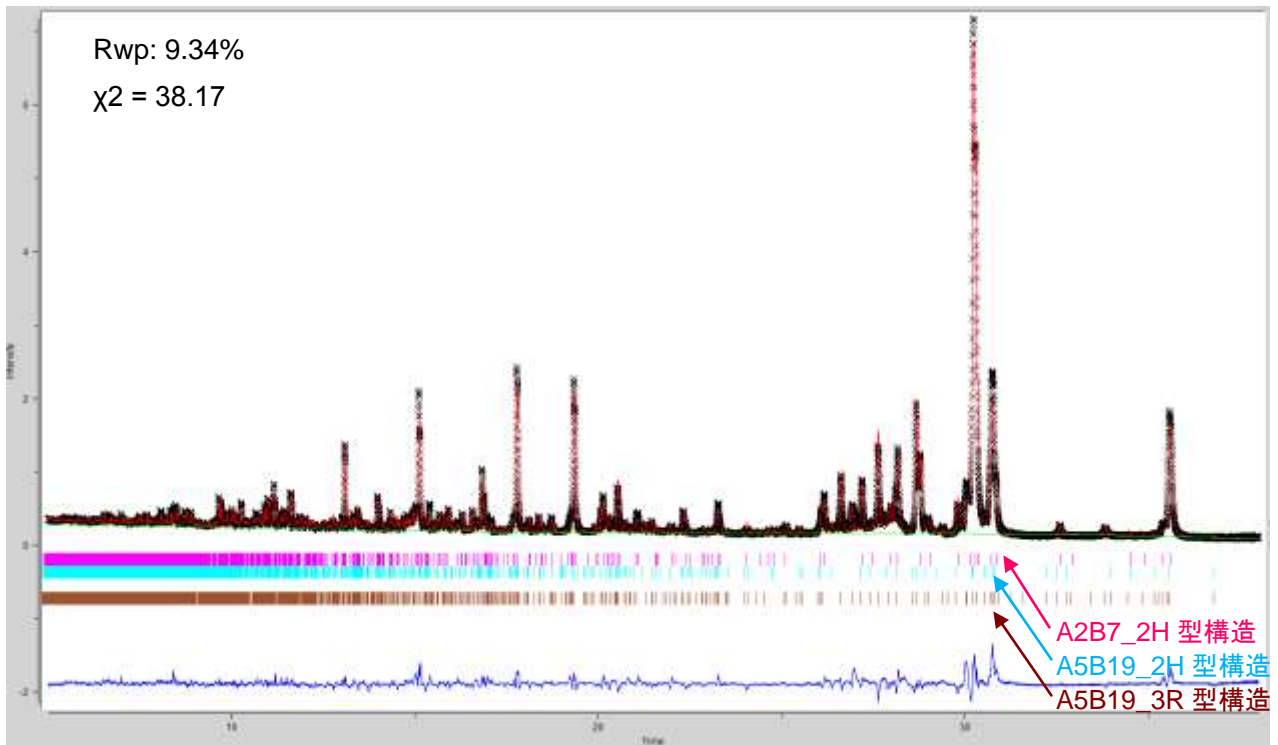


図 2. $(\text{La}_{0.45}\text{Nd}_{0.55})_{0.89}\text{Mg}_{0.11}\text{Ni}_{3.7}$ の「合金試料」の中性子回折データを 3 相で GSAS をつかって Rietveld 解析した結果.

《今後の展開》

【系 1】の「重水素化物試料」の解析を進めることにより、上記で得た、結晶構造中の希土類元素や Mg の分布が吸蔵した重水素原子に与える影響(重水素の占有位置等)を調査する。

また、【系 2】についても Rietveld 解析し、最終的には「重水素吸蔵放出後試料」に重水素水がどの様に付着(または結晶構造中に混入)するのかを調べる。