

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report
課題番号 Project No. 2009BM0016 実験課題名 Title of experiment 超格子構造を有した Pr-Mg-Ni 系水素吸蔵合金およびその水素化物の結晶構造解析 実験責任者名 Name of principal investigator 寺下尚克 所属 Affiliation 日本重化学工業(株) 小国事業所 開発部 第2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 2009/12/23-2009/12/24

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.
<p>【試料】 以下の3種の水素吸蔵合金に関して、①水素吸蔵・放出サイクル前、②サイクル後、③重水素化物のそれぞれの状態で測定を行った。よって試料は合計:3種類×3水準の9試料。</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Pr₂MgNi₉ 2. Pr₃MgNi₁₄ 3. Pr₄MgNi₁₉

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.
<p>【実験方法】 高周波誘導溶解法にて作製した3種類の合金に対して、熱分析より求めた融点を考慮した条件で熱処理を施した後、化学分析にて目標組成とのずれが無いかを確認した。その後粉末 X 線回折にてそれぞれ目標とした超格子構造をとる相が主相(単相に近い)となっていることも確認した。重水素化物の作製は、予め数回、軽水素での吸蔵・放出を繰り返し活性化した後の合金に 6MPa, 77K で数時間以上保持し重水素を吸蔵させ、80°Cで数 Pa までの真空排気を数時間行う処理を2回繰り返した後に、再度 6MPa, 77K で数時間以上保持し重水素を吸蔵させた状態で、素早く大気中に取り出し、瞬時にアセトン(重水素)に浸し、表面の失活化を行い、重水素の放出を防いだ。また同合金の大気中での XRD 測定を経時変化させて実施し、重水素の放出がごくわずかずつしか進行せず、中性子回折測定に耐えうることを確認した。サイクル測定は、313K で 1000 サイクルまで実施し、化学組成の違いとサイクル特性の関係に関するデータを得た。</p> <p>【実験結果】 以下の図1~3に3種類の合金のサイクル後および重水素化物のそれぞれの中性子回折測定結果および比較のために合金状態での測定結果をあわせて示した。</p>

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

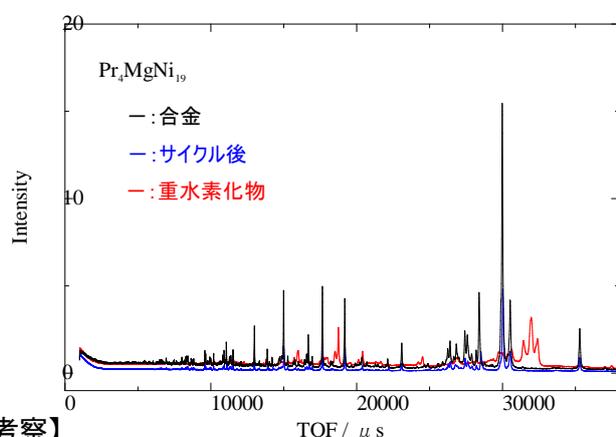
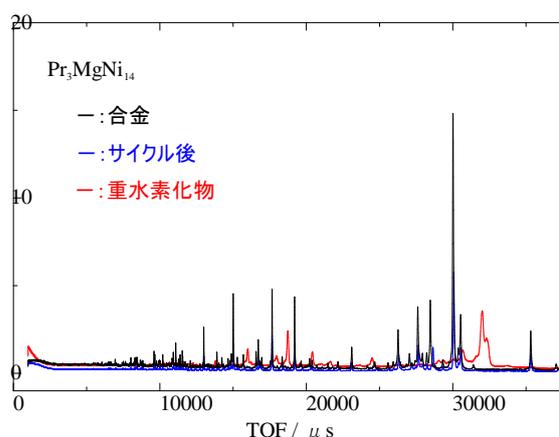
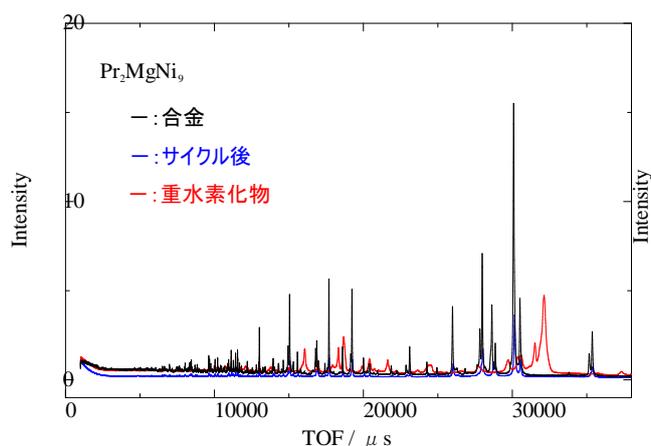


図1(左上): Pr_2MgNi_9 の測定結果

図2(右上): $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{14}$ の測定結果

図3(左): $\text{Pr}_4\text{MgNi}_{19}$ の測定結果

【考察】

図1~3には Pr_2MgNi_9 , $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{14}$, $\text{Pr}_4\text{MgNi}_{19}$ の合金, 1000 サイクルの吸蔵放出後, 重水素化物のそれぞれの状態での測定結果を示した. 測定したすべての試料で, 重水素化物の測定結果が明らかに合金の状態とは異なっていることより, 構造が変化した(相転移した)水素化物が測定できているものと思われる. 水素の位置や占有率等の詳細な解析は現在進行中である. 本合金の超格子構造を形成している AB2, AB5 ユニットでの水素の占有位置等が既に解析されていることより, 同様のサイトを本合金でも占有している可能性があると考えられるため, 解析はそれらを出発に行う予定である. またサイクル後の測定結果が合金の状態と大きく違いがないことより, サイクルの経過による合金の構造変化(例: 非晶質化, 不均化等)が起こっていないものと思われる. この結果は XRD の結果とも矛盾しないものである.

【結論】

- Pr_2MgNi_9 はサイクル前後で構造に変化はなく, 2H 型の PuNi_3 構造を取っている.
- $\text{Pr}_3\text{MgNi}_{14}$ はサイクル前後で構造に変化はなく, 3R 型の Gd_2Co_7 構造を取っている.
- $\text{Pr}_4\text{MgNi}_{19}$ はサイクル前後で構造に変化はなく, 3R 型の $\text{Ce}_5\text{Co}_{19}$ 構造を取っている.

上記の結論は本実験(中性子回折)の結果ではなく事前に実施した X 線回折実験結果から得られたものである. 現在この結果をもとに, 詳細な各種金属原子や重水素の位置および占有率等の情報を解析中である.

【今後の展開】

今後は水素の位置や占有率等の詳細な解析を進めながら, これらの合金のサイクル前後の様子を透過型電子顕微鏡にて観察する予定である.