

 MLF Experimental Report	提出日 Date of Report 2012/08/28
課題番号 Project No. 2012AM0003 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の超格子構造中における元素置換効果 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 2012/05/16-2012/05/17

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>> 測定した試料は、下記の 3 試料系(合計 12 試料(全て粉末))である。 ・【系 1】(NdNi _{3.5} をベースにした試料(6 試料)): NdNi _{3.5} , (Nd _{1.0}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5} , (Nd _{1.0}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.3} Al _{0.2} , (Nd _{1.0}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.4} Zn _{0.1} , (Ce _{0.1} Nd _{0.9}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5} , (Ce _{0.2} Nd _{0.8}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.5} ・【系 2】(Ce _{0.2} Nd _{0.6} La _{0.2}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _x をベースにした構造の異なる 3 試料; (Ce _{0.2} Nd _{0.6} La _{0.2}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _x (x = 3.0, 3.5, 3.8) ・【系 3】(Pr _{0.05} Nd _{0.05} La _{0.9}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.1} 合金の水素吸蔵放出サイクル特性の研究に関する 3 試料; (Pr _{0.05} Nd _{0.05} La _{0.9}) _{0.9} Mg _{0.1} Ni _{3.1} D _x (合金試料(1 試料)、サイクル後試料(2 つ))

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>> 試料は全て高周波誘導溶解法を用いて作製し、その後、熱処理を行い均質化した。【系 3】の「サイクル後試料」に関しては、水素吸蔵放出を 2 回、及び 5 回繰り返したものとした。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。測定時間は、30 分～90 分間シングルフレームで測定した。V ホルダー中の試料高さは 40mm 程度であり、中性子ビームサイズからみて十分な量を投入することが出来た。また、全ての試料について XRD 測定も行い、中性子回折データの解析に役立てた。データ解析は、XRD データは「Rietan-FP」で、中性子回折データは「Z-Rietveld」で行った。 <<実験結果>> 【系 1】の試料に関し、まず、一番組成が単純な試料「NdNi _{3.5} 」合金について、Z-Rietveld を用いて中性子回折データを解析した。予備実験として行った XRD 測定結果から、6 相あることが分かっていたため、6 相を入力ファイルに入れて中性子回折結果を解析しようとした結果、パラメーターの数が多いためにソフトの動きがかなり遅くなり、フィッティングが収束しなかった。そのため、質量分率の小さい相をフィッティングから除外し、3

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

相で解析を行った結果、ソフトの収束具合が向上した。最終的に 1 相(質量分率が 90%程度のもの)でフィッティングを行った結果、解析を終えることが出来た(図1)。この解析結果と、XRD 測定データを解析した結果を比較してみると、格子定数や原子位置等、比較的近い値を示していた。今後は、更に複雑な系(【系 1】の他の試料や、【系 2】【系 3】の試料)の解析を進めていく予定だが、その際に、質量分率の小さい相を無視して解析する影響がどこまであるかを確認しながら進める等、注意が必要になってくることが予想される。

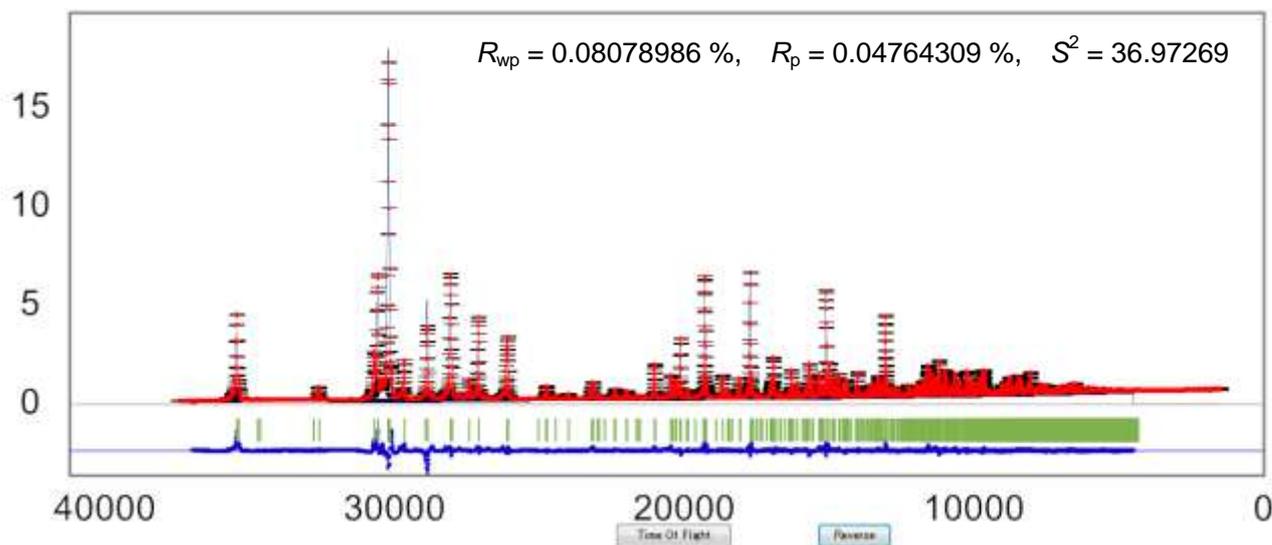


図 1. NdNi_{3.5} 合金の中性子回折データを Z-Rietveld で解析した結果. 解析は Ce₂Ni₇ 型構造 (A2B₇_2H 構造) の 1 相で行った.

【今後の展開】

解析ソフト(Z-Rietan)を利用した経験から、今後も入力する相の数を減らして解析を進める必要があると考えられる。幸い、今回、中性子回折測定を行った試料は、主相の相分率が 90%程度のものばかりであるので、入力相数を減らす影響は比較的小さいことが予想される。それでもどの程度まで精密に解析出来るのか、或いはどの程度まで原子の占有率や原子変位パラメーターがはっきり決まるのか、注意深く議論する必要があると考えられる。上記のことに注意を払いつつ、今後、下記の点を解析を通して明らかにしていきたい。

- ・ 結晶構造中に希土類原子(Nd, Ce 等)がどのように分配しているのか、また、それに付随して Mg 原子がどのように分布しているのかを明らかにする(主に【系 1】【系 2】の解析を通して)
- ・ 結晶構造中に含まれる水素(重水素)がどのように分布しているのかを明らかにし、水素吸蔵放出サイクル特性に与える影響を明らかにする(主に【系 3】の解析を通して)

