| MLF Experimental Report | 提出日(Date of Report) |
|---|---|
| 課題番号(Project No.)<br>2015AM0001<br>実験課題名(Title of experiment)<br>ZrNi 系水素吸蔵合金およびその水素化物の結晶構造解析<br>実験責任者名(Name of principal investigator)<br>松山　晃大<br>所属(Affiliation)<br>愛知製鋼株式会社　先端・機能商品開発部 | 装置責任者(Name of responsible person)<br>石垣　徹　教授<br>装置名(Name of Instrument : BL No.)<br>i-MATERIA : BL No.20<br>実施日(Date of Experiment)<br>2015/4/22 |

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。
実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。
Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

## 1. 実験目的(Objectives of experiment)

水素貯蔵材料の開発ニーズに伴い、高い水素吸蔵量を有する Zr-Ni 系合金の開発を進めている。本件では、中性子回折法により開発合金の基礎データとなる ZrNi 水素化物の結晶構造を調査する。

## 2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

### 2.1 試料 (sample(s))

試料は粒子径 20～40 μm に調整した合金粉末および 2 種類の重水素化物粉末を用いた。

1. ZrNi
2. $ZrNiD_{2.52}$
3. ZrNiD

### 2.2 実験方法(Experimental procedure)

Zr と Ni の試薬をそれぞれ秤量し、アーク溶解法で合金インゴットを作製した。得られた合金インゴットは Ar 雰囲気で熱処理を行った後、ディスクミル及びタングステンカーバイド製乳鉢で粉砕して、直径 20～40 μm 以下に篩い分けして合金粉末を作製した。

重水素化物試料は、合金粉末に活性化処理(200℃で真空引きを行い、重水素を加圧した後、350℃で 1 h 真空引き)を行い、次に 200 ℃、0.99 MPa 下で十分に重水素を吸蔵させて $ZrNiD_{2.52}$ 粉末を得た。ZrNiD は $ZrNiD_{2.52}$ 粉末を 200 ℃、0.005 MPa まで重水素を放出させて、ZrNiD 粉末を得た。各合金粉末は、社内で測定した X 線回折パターン上、狙い通りの結晶構造が得られたことを確認した。

中性子回折実験は、まずはじめに実験用セルを構成した。セルの構成は、各粉末試料をバナジウム製試料ホルダーに大気中で充填した後、インジウムワイヤーで封止した。測定は室温下、30～90 分間シングルフレームで測定を行った。データ解析は、Z-Rietveld で行った。

3. 実験結果及び考察（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 results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

ZrNi 合金は空間群 *Cmcm(No.63)*である直方晶系（orthorhombic）の結晶構造を有する。図 1 に ZrNi 合金粉末の中性子回折パターンを示す。結晶構造解析には、Matar によって第一原理計算から導かれた構造パラメータを用い[1]、リートベルト解析を行った。ZrNi 合金粉末は、計算構造と近い結晶構造を持つことが認められた一方で、Ni が Zr のサイトに約 6.3 %ミキシングしていることが確認された。これは、ZrNi 合金の組織観察を行った結果、わずかに $ZrO_2$ が認められており、合金内部における Zr のサイトが一部空いたことで、Ni が Zr サイトに入ったことによるもの考えられる。表 1 は ZrNi 合金の格子定数を、表 2 は原子座標を示す。格子定数および原子座標は文献値とほぼ同等の結果を示した。

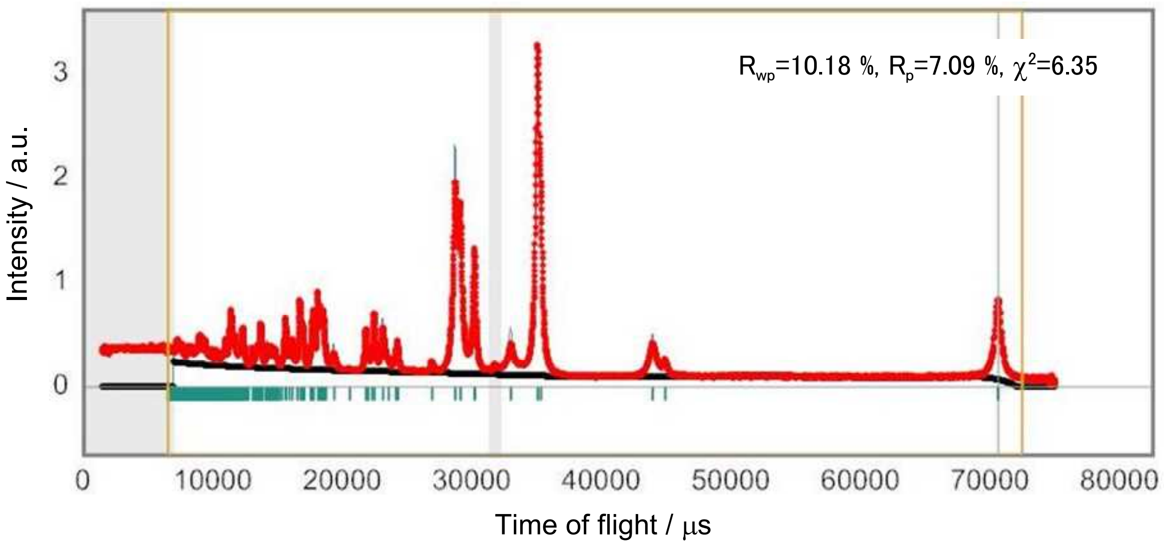


図 1. ZrNi 合金粉末の中性子回折パターン（背面バンク）

表 1. ZrNi 合金の格子定数（実験値および文献値）

| | Lattice constant / Å | | |
|---|---|---|---|
| | a | b | c |
| ZrNi experimental | 3.259 | 9.959 | 4.103 |
| ZrNi calculation [1] | 3.267 | 10.091 | 4.043 |

表 2. ZrNi 合金の原子座標（実験値および文献値）

| Atom | Atomic position | | |
|---|---|---|---|
| | x | y | z |
| Zr experimental | 0 | 0.084 | 0.25 |
| Zr calculation [1] | 0 | 0.083 | 0.25 |
| Ni experimental | 0 | 0.358 | 0.25 |
| Ni calculation [1] | 0 | 0.362 | 0.25 |

図 2 は $ZrNiD_{2.52}$ 粉末の中性子回折パターンを示す。リートベルト解析は、ZrNi 合金粉末同様、Matar によって報告された $ZrNiH_3$ の構造パラメータを用いた。表 3 は $ZrNiD_{2.52}$ の格子定数を、表 4 は原子座標をそれぞれ示す。文献値と比較すると、格子定数は近い値を示す一方で、原子座標は、重水素の 8f サイトにおける Z 座標において差が認められた。しかし、Westlake 等の報告によれば[2]、$ZrNiH_3$ における 8f サイト Z 座標の重水素位置は 0.509 であることから、本実験と非常に近い結果が報告されている。これは、第一原理計算では安定な電子状態から構造パラメータが決定される一方で、実際の実験からは、重水素吸蔵による格子膨張によって生じた歪み等の影響があると考えられ、実験値との差が生じたと考えられる。したがって、本実験の解析結果は妥当であると言える。

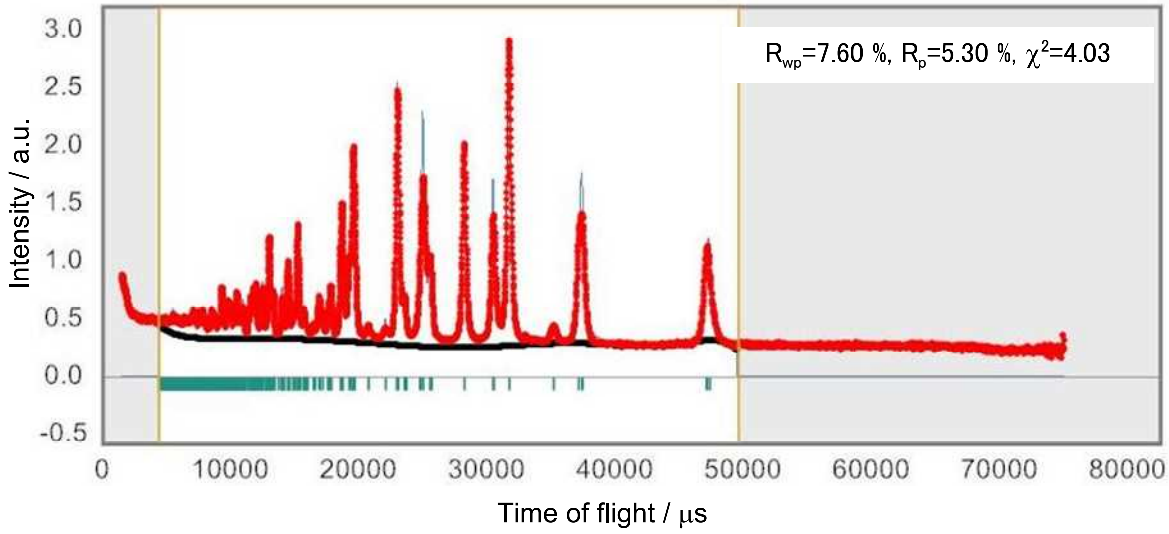


図 2. $ZrNiD_{2.52}$ 合金粉末の中性子回折パターン（背面バンク）

表 3. $ZrNiD_{2.52}$ の格子定数（実験値および文献値;$ZrNiH_3$）

| | Lattice constant / Å | | |
|---|---|---|---|
| | a | b | c |
| $ZrNiD_{2.52}$ experimental | 3.525 | 10.475 | 4.301 |
| $ZrNiH_3$ calculation [1] | 3.498 | 10.480 | 4.300 |

表 4. $ZrNiD_{2.52}$ の原子座標（実験値および文献値;$ZrNiH_3$）

| | Atomic position | | |
|---|---|---|---|
| Atom | x | y | z |
| Zr experimental | 0 | 0.137 | 0.25 |
| Zr calculation [1] | 0 | 0.139 | 0.25 |
| Ni experimental | 0 | 0.431 | 0.25 |
| Ni calculation [1] | 0 | 0.426 | 0.25 |
| D_1(4c) experimental | 0 | 0.920 | 0.25 |
| D_1(4c) calculation [1] | 0 | 0.931 | 0.25 |
| D_2 (8f) experimental | 0 | 0.310 | 0.503 |
| D_2 (8f) calculation | 0 | 0.312 | 0.687 |

図 3 は ZrNiD 粉末の中性子回折パターンを示す。リートベルト解析は、これまでと同様 Matar によって報告された ZrNiH の構造パラメータを用いた。他の組成と比較して、$R_{wp}$、$R_p$ および$\chi^2$ の値が高く、回折パターンのフィッテングは低い結果となった。表 5 は ZrNiD の格子定数を、表 6 は原子座標をそれぞれ示す。格子定数の実験値は文献値よりも若干低い値を示した。これは、ZrNiD 作製時において、$ZrNiD_{2.52}$ から重水素を放出させる過程を経たため、ZrNiD 中に含まれる重水素の量がやや少なめになってしまい、格子定数が若干低下したと考えられる。

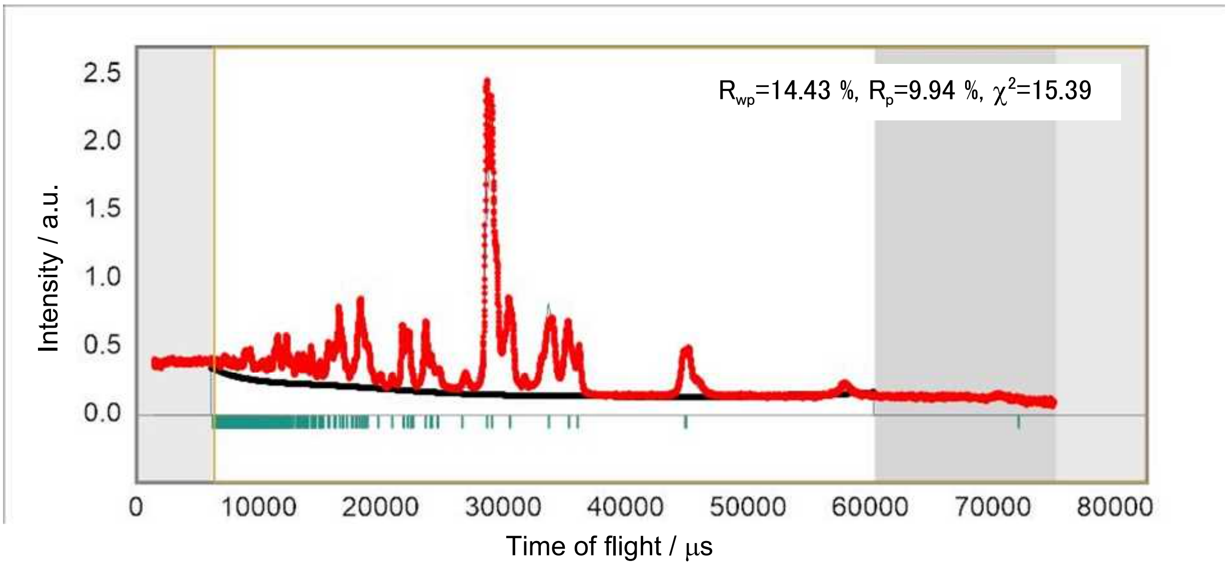


図 3. ZrNiD 合金粉末の中性子回折パターン（背面バンク）

表 5. ZrNiD の格子定数（実験値および文献値;ZrNiH）

| | Lattice constant / Å | | |
|---|---|---|---|
| | a | b | c |
| ZrNiD experimental | 3.332 | 10.167 | 4.041 |
| ZrNiH calculation [1] | 3.367 | 10.313 | 4.063 |

表 6. ZrNiD の原子座標（実験値および文献値;ZrNiH）

| Atom | Atomic position | | |
|---|---|---|---|
| | x | y | z |
| Zr experimental | 0 | 0.159 | 0.25 |
| Zr calculation [1] | 0 | 0.140 | 0.25 |
| Ni experimental | 0 | 0.439 | 0.25 |
| Ni calculation [1] | 0 | 0.420 | 0.25 |
| D_1(4c) experimental | 0 | 0.775 | 0.25 |
| D_1(4c) calculation [1] | 0 | 0.916 | 0.25 |

さらに、原子座標においても文献値とは若干異なる結果が得られた。ZrNiD と $ZrNiD_{2.52}$ とでは、4c サイトにおける重水素の位置が異なる。ZrNiD における重水素は、Zr 原子 4 個に囲まれた 4c サイトに挿入される一方で、$ZrNiD_{2.52}$ における重水素は、Zr 原子 3 個と Ni 原子 2 個に囲まれた 4c サイトに挿入される [2, 3]。このように、ZrNiD と $ZrNiD_{2.52}$ とで、4c サイトにおける水素の挿入位置が変化するため、重水素放出時において、一部は前者の 4c サイトに変化し、一部は後者の 4c サイトに残存している可能性がある。本実験では、前者の 4c サイトのみを用いリートベルト解析を実施したため、実験値と文献値に差が生じたと考えられる。今後、ZrNiD に関しては、4c サイトの違いを考慮し、リートベルト解析を進める予定である。


参考文献

[1] Mater SF. First principles studies of ZrNi and $ZrNiH_3$. Chem. Phys. Lett. 2009;473:61-65.

[2] Westlake DG, Shaked H, Mason PR, McCart BR, Matsumoto T, Amano M. Interstitial site occupation in ZrNiH. J. Less-Common Met. 1982;88:17-23.

[3] Jacob I, Bloch JM. Interstitial site occupation of hydrogen atoms in intermetallic hydrides : $ZrNiH_x$ case. Solid State Comm. 1982;42:541-545.


## 4. 結論(Cunclusions)

ZrNi 合金およびその水素化物における中性子回折実験を行い、リートベルト解析を行った結果、以下の結論を得た。

- ZrNi 合金の結晶構造は、Zr サイトにわずかな Ni のミキシングが認められたが、第一原理計算より導かれた計算構造とほぼ同等の結果であった。
- 重水素化物の結晶構造は、計算構造と比較して重水素の原子座標が若干異なる結果となった。これは、重水素吸蔵時における結晶構造の膨張や重水素放出時における重水素のサイト変化によるものと推定した。
- 本実験から、ZrNi 合金および水素化物の基礎的な構造パラメータを取得することができた。

以下は、MLFで内部資料として使用します。（日本語で記載）
The following sheet is for internal use only.　Please describe in Japanese.

〇実験成果の効果（学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等）を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

| |
|---|
| 現在、本実験結果のデータを元に、ZrNi 系合金の性能向上に関する開発を進めている。特に、元素置換により結晶構造が変化した際、重水素のポジションがどのように変化するのかについては、水素吸蔵曲線の結果と合わせて本実験から得られた構造データを元に予測し、議論することができるため、非常に有意な効果が得られている。今後も引き続き、本実験で得られたデータを元に開発合金の実用化への取組を進める。 |

〇論文等による成果発表の予定(Publication of results)

| a) 発表形式(*1)<br>Publication style(*1) | b) 発表先(誌名、講演先)(*2)<br>Publication/Meeting information(*2)<br>(Name of journal/book or meeting) | c)投稿/発表時期(*3)<br>Date of paper submission or presentation(*3) |
|---|---|---|
| 口頭発表 | 16th International symposium of Metal-hydrogen system (MH2018) | 2018 年 9 月頃 |

【記入要領】(Instructions)

(*1)　原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演（国際会議）、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。
Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(*2)　成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。
Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(*3) およその発表予定時期を示して下さい。（3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等）
Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

〇成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。
In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

| |
|---|
| （例：「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等） |