



Pd₁Ni₁₀/ZrO₂ ナノ複合材料の水素雰囲気下 昇温時の構造変化

日置辰視¹、中澤和也²、一木輝久¹、元廣友美^{1,2}

1 名古屋大学 未来社会創造機構 モビリティ領域 材料・エネルギー分野

2 名古屋大学 マテリアル工学科

キーワード：PdNi 合金, ZrO₂, ナノ複合材料, 水素、異常発熱

1. 背景と研究目的

ある種の合金ナノ粒子と酸化物との複合材料を 200~350°C の温度域で水素同位体雰囲気下に置くと化学反応では説明ができないほど大きな異常な発熱が観測されている¹⁻³。異常発熱が見られた材料の例として、Pd₁Ni₁₀ 合金と ZrO₂ とのナノ複合材料(PNZ6: Pd_{0.032}Ni_{0.318}Zr_{0.65}O_{0.24}) がある³。PNZ6 における異常発熱は、NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム「金属水素間新規熱反応の現象解析と制御技術」において⁴、同プログラム参画機関の共同実験の一環として神戸大学で実施された発熱量評価試験で観測されたものである³。本研究では、その際に使用された試料の一部を用いて、水素雰囲気下昇温時における PNZ6 の構造変化を、放射光を用いた X 線回折により、その場観察することを目的とした。

2. 実験内容

試料は、BN 粉と混合して外径 0.3 mm の石英ガラスピラーに充填した。200°C で 30 分真空ベーキングした後、室温に戻した。室温で 4 気圧まで水素加圧した後、室温から 600°C まで段階的に昇温し、各温度で、30 分保持した後、15 keV 放射光を用い、X 線回折プロファイルを取得した。

3. 結果および考察

結果を表 1 にまとめた。室温では、試料は主に NiZr₂ と単斜晶 ZrO₂ とからなる。本実験では、室温では試料の水素吸蔵はみられなかったが、120°C では NiZr₂ が水素吸蔵し、低水素吸蔵相 (NiZr₂H_{~1}) と高水素吸蔵相 (NiZr₂H_{~5}) の回折ピークに分離することがわかった。200°C では、高水素化物相のみとなり、この相は 400°C 近くまで安定に存在するが、400°C では、ZrH₂ の形成が始まる。500°C では NiZr₂ の水素化物相は消滅し、Ni₁₀Zr₇H₆ および ZrH₂ とから成ることが分かった。これら二つの水素化物相は 600°C でもみられ、水素加圧状態で室温まで降温しても変わらなかった。単斜晶 ZrO₂ は各温度でみられ、安定的に存在した。異常発熱が顕著にみられるのは、200°C から 350°C 辺りの温度域であるが¹⁻³、この温度域は、NiZr₂ の水素化物が安定的に存在する温度域と対応していることがわかった。

表 1 各温度における主要な結晶相の同定

Temperature (°C)	Dominant Crystal Phases under 4 atm H ₂
25	NiZr ₂ , ZrO ₂
120	NiZr ₂ H _{~1} , NiZr ₂ H _{~5} , ZrO ₂
200	NiZr ₂ H _{~5} , ZrO ₂
300	NiZr ₂ H _{~5} , ZrO ₂
400	NiZr ₂ H _{~5} , ~ZrH ₂ , ZrO ₂
500	Ni ₁₀ Zr ₇ H ₆ , ZrH ₂ , ZrO ₂
600	Ni ₁₀ Zr ₇ H ₆ , ZrH ₂ , ZrO ₂
25	Ni ₁₀ Zr ₇ H ₆ , ZrH ₂ , ZrO ₂

4. 参考文献

1. A. Kitamura et al., "Effect of Supporter Material on Heat Evolution from Ni-based Nano-Composite Samples under Exposure to Hydrogen Isotope Gas", *12th Int. Workshop on Anomalies in Hydrogen Loaded Metals*, Costigliole d'Asti (AT), Italy, 5-9 June 2017.
2. Y. Iwamura et al., "Anomalous Heat Generation Experiments Using Metal Nanocomposites and Hydrogen Isotope Gas", *12th Int. Workshop on Anomalies in Hydrogen Loaded Metals*, Costigliole d'Asti (AT), Italy, 5-9 June 2017.
3. A. Kitamura et al., "Comparison of excess heat evolution from zirconia-supported Pd-Ni nanocomposite samples with different Pd/Ni ratio under exposure to hydrogen isotope gases", *JCF18*, Nov. 2017, Sendai, Japan.
4. 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構、パンフレット：NEDO エネルギー・環境新技術先導プログラム "エネ環" 2017年版、Aug. 2017 (1st edition)、 p45.