



金属間化合物 NiZr_2 および $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$ 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 工学部 物理工学科 材料工学コース

キーワード： NiZr_2 , $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$, 水素, 構造変化

1. 背景と研究目的

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発熱 (異常発熱) がみられることが報告されている¹⁻³。代表的な材料として、Pd - Ni 合金と酸化ジルコニウムとのナノ複合材料 PNZ6 ($\text{Pd}_{0.032}\text{Ni}_{0.318}\text{Zr}_{0.65}\text{O}_{0.24}$) がある³。この材料の放射光を用いた水素雰囲気下昇温時のその場 XRD 測定結果については先に報告した⁴。PNZ6 を構成する主な結晶相は金属間化合物 NiZr_2 と単結晶 ZrO_2 であった。本実験では、 NiZr_2 と $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$ について水素雰囲気下昇温時の構造変化を調べ、PNZ6 と比較することを目的とした。

2. 実験内容

金属間化合物 NiZr_2 と $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$ の粉末試料 (平均粒径約 10 μm) を (株) 高純度化学研究所より入手した。これを少量の BN 粉末と混合して $\phi 0.3\text{mm} \times 40\text{mm}$ の石英ガラスキャピラリーに充填した。石英ガラスキャピラリーは、真空排気と水素加圧が可能な試料ホルダーに取り付けた。また、ホットガス吹付により温度制御した。入射 X 線のエネルギーは、15keV を用いた。

3. 結果および考察

図 1 に NiZr_2 の場合の結果を示す。最初に、活性化処理として真空引き状態で 300°C 約 30 分のベーキング処理を施した。その後、真空引き状態のまま室温に戻して取得したプロファイルが図 1 (a) である。 NiZr_2 (o) と BN からの回折ピークがみられる。室温において 4 気圧迄水素加圧して、各温度で 30 分程度保持しながら、100°C 毎に XRD プロファイルを取得した。300°C までは、(a) のプロファイルとほとんど変わらない。これは、300°C まで NiZr_2 が水素吸蔵しないことを示す。しかし、400°C

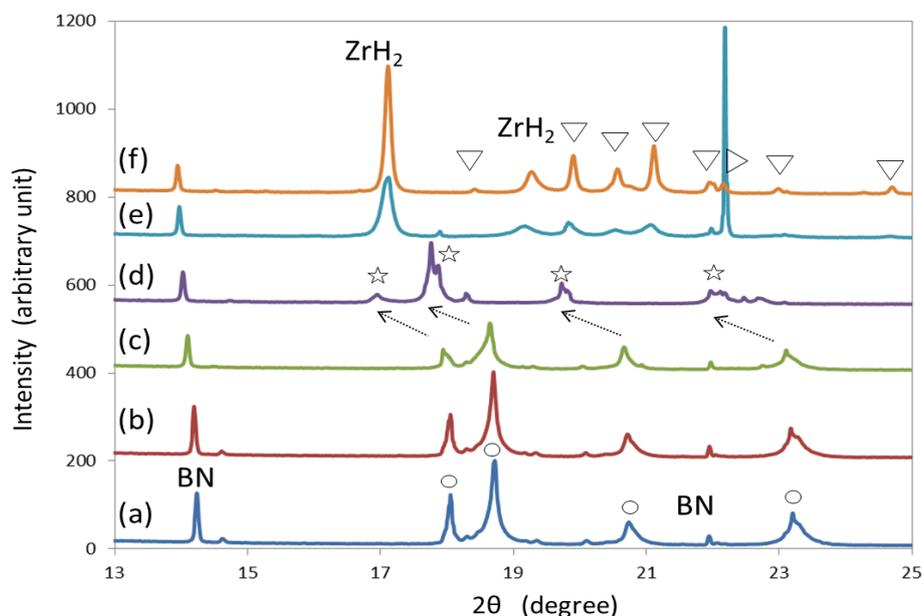


図 1 NiZr_2 の水素雰囲気下昇温時の XRD プロファイル変化。

- (a) 300°C で真空ベーキング後、25°C 真空状態,
 (b) 4 気圧水素加圧状態 200°C, (c) 4 気圧水素加圧状態 300°C,
 (d) 4 気圧水素加圧状態 400°C, (e) 4 気圧水素加圧状態 500°C,
 (f) 4 気圧水素加圧状態 600°C

では、 NiZr_2 の各回折ピークは、矢印で示したように低角側に大きくシフトした。シフト量の大きさから NiZr_2H_5 (☆) が形成されたものと考えられる。更に温度を上げると NiZr_2H_5 は消滅し、 600°C では、 ZrH_2 と $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7\text{H}_6$ (▽) が形成されることがわかった。このような挙動は、PNZ6 では異常発熱がみられる $200\sim 300^\circ\text{C}$ において NiZr_2H_5 が安定に存在することと対照的である。

図 2 は、Ni に対してモル比で 10 : 1 の割合で Pd を添加した $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$ の場合について同様の実験を行った場合の結果である。 300°C で真空ベーキング後、室温・真空引き状態 (a) では、 NiZr_2 とほとんど同じ位置に回折ピーク (○) がみられる。これ

らのピークは、4 気圧まで水素加圧した後、段階的に昇温してゆくと、 400°C で初めてわずかに低角側にシフトする。この温度では、 ZrH_x の形成が始まり、 600°C では、 ZrH_2 と $\text{Ni}_{10}\text{Zr}_7\text{H}_6$ (▽) が形成されることがわかる。図 1 と図 2 を比較すると、Pd の添加は、 NiZr_2 の水素化を阻害する方向に働くことがわかる。これは、Pd 原子が Ni 原子を置換して存在し、水素化の触媒として機能していないためではないかと推測される。

一方、PNZ6 では、 120°C で水素化がみられ、 $200\sim 300^\circ\text{C}$ では NiZr_2H_5 が安定的に存在した⁴。神戸大学での発熱試験では、 300°C での長時間の活性化処理 (高真空ベーキング処理) によって室温から大きな水素吸蔵がみられて

いる³。PNZ6 では、Pd はナノサイズの粒子として NiZr_2 結晶子の界面や ZrO_2 粒子の内部や界面に分散して存在しているものと推測され、 NiZr_2 の水素化促進と異常発熱現象生起に関わっていると考えられる。

3. PNZ6 では、Pd はナノサイズの粒子として NiZr_2 結晶子の界面や ZrO_2 粒子の内部や界面に分散して存在しているものと推測され、 NiZr_2 の水素化促進と異常発熱現象生起に関わっていると考えられる。

4. 参考文献

1. 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.
2. A. Kitamura et al., ” Collaborative Examination on Anomalous Heat Effect Using Nickel-Based Binary Nanocomposites Supported by Zirconia”, Proc. ICCF20, published in JCMNS Vol.24, 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. あいち SR 成果報告書：実験番号 201703019.

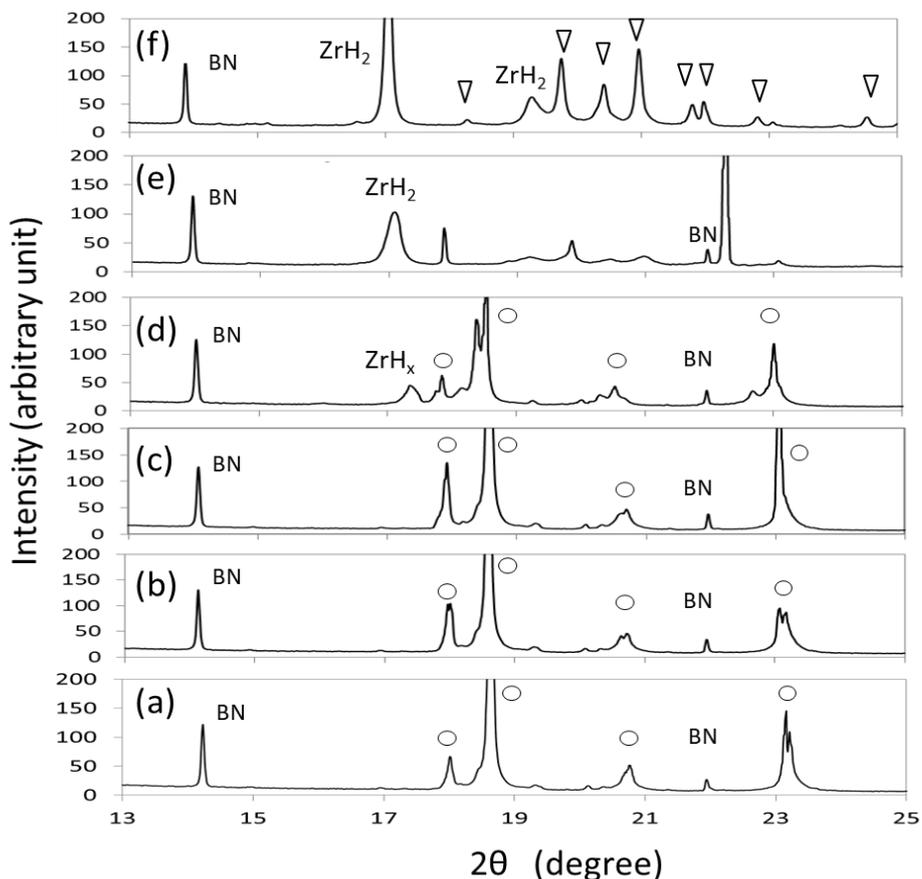


図 2 $\text{Ni}_{0.91}\text{Pd}_{0.09}\text{Zr}_2$ の水素雰囲気下昇温時の XRD プロファイル変化。(a) 300°C で真空ベーキング後、 25°C 真空状態、(b) 4 気圧水素加圧状態 200°C 、(c) 4 気圧水素加圧状態 300°C 、(d) 4 気圧水素加圧状態 400°C 、(e) 4 気圧水素加圧状態 500°C 、(f) 4 気圧水素加圧状態 600°C