

NaAlH₄ の水素吸蔵放出反応における不均化過程
の構造解析

藤崎 布美佳

博士 (理学)

総合研究大学院大学
高エネルギー加速器科学研究科
物質構造科学専攻

平成 27 年度

(2 0 1 5)

NaAlH₄ の水素吸蔵放出反応における 不均化過程の構造解析

総合研究大学院大学

高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻

藤崎 布美佳

目次

1	序論.....	5
1.1	水素貯蔵材料.....	5
1.2	NaAlH ₄ の構造と物性.....	6
1.3	NaAlH ₄ 水素放出反応に対する Ti 化合物の触媒効果.....	8
1.4	触媒として最適な化合物の探索.....	9
1.5	触媒として機能する Ti の位置、化学状態.....	10
1.6	NaAlH ₄ の水素吸蔵放出モデル：空孔の拡散生成.....	11
1.7	Ti 化合物を添加した NaAlH ₄ の構造解析.....	11
1.8	本研究の目的.....	13
2	実験方法.....	14
2.1	試料合成.....	14
2.1.1	メカニカルミリング法による重水素化物の合成.....	14
2.1.2	NaAlH ₄ への TiCl ₃ の添加方法と熱処理.....	16
2.1.3	水素放出および水素再吸蔵試料の合成.....	17
2.2	水素圧力組成等温線 (PCT) 測定.....	18
2.3	中性子回折測定.....	23
2.3.1	原理.....	23
2.3.2	測定データの補正.....	24
2.3.3	試料容器による散乱と吸収補正.....	24
2.3.4	入射中性子スペクトルの規格化と中性子検出効率の補正.....	25
2.3.5	多重散乱の補正.....	25
2.3.6	非干渉性散乱の補正.....	26
2.3.7	原子数による規格化.....	26
2.3.8	<i>ex situ</i> 測定.....	27
2.3.9	<i>in situ</i> 測定.....	27
2.4	X 線回折測定.....	29
2.5	X 線異常散乱測定.....	30
2.5.1	測定原理.....	30
2.5.1	AXS データの理論式.....	34
2.5.2	測定方法.....	35

2.5.3	ルチル型 TiO ₂ を用いたデータ解析方法の検討	36
2.6	Ti K-edge XAFS 測定	41
2.6.1	測定方法	41
2.6.2	吸収端エネルギー E_0 と価数の評価	43
2.6.3	フィッティングによる EXAFS スペクトルの解析	45
2.7	Al K-edge XAFS	45
3	実験結果	47
3.1	試料合成	47
3.1.1	ミリング時間の変更による試料の高純度化	47
3.1.2	熱処理が試料の結晶性に与える影響	48
3.2	NaAlH ₄ への TiCl ₃ 添加と水素吸蔵放出反応特性の評価	49
3.3	<i>ex situ</i> 中性子/X 線回折測定	51
3.3.1	Rietveld 解析結果	51
3.3.2	中性子回折データから求めた二体相関関数	57
3.4	<i>in situ</i> 中性子回折測定	59
3.5	X線異常散乱測定	63
3.5.1	NaAlH ₄ · 2 mol% TiCl ₃ の AXS 測定結果	63
3.6	Ti K-edge XAFS による局所構造・化学状態分析	68
3.6.1	水素放出前試料の Ti K-edge XAFS 測定結果	68
3.6.2	水素放出後試料の Ti-K edge XAFS 測定結果	80
3.7	Al K-edge XAFS による水素化物の化学状態分析	84
3.7.1	Al 水素化物の Al の化学状態	84
3.7.2	Al K-edge XAFS における Ti 添加による変化	86
4	考察	90
4.1	触媒として機能する Ti の原子位置・価数	90
4.1.1	NaAlH ₄ に添加した直後の Ti (水素放出前)	90
4.1.2	水素吸蔵放出に伴う Ti の局所構造・価数の変化	91
4.2	[Al-H] ユニットの構造と結合状態	92
5	総括	93
6	謝辞	95

7 参考文献	96
--------------	----

1 序論

1.1 水素貯蔵材料

資源量が豊富で環境負荷の低い水素が化石燃料や液化天然ガスに代わる新たなエネルギーキャリアとして期待されている。しかし、水素ガスは体積エネルギー密度が低く、液化には低温（20 K）が必要となるため、いかに水素を貯蔵・運搬するかということが大きな課題の一つとなっている。この課題を解決するため、物質に水素を吸蔵させ、エネルギー密度を高める方法が検討されている。

日本では、燃料電池車（FCV）の燃料として水素を搭載するために、以下の目標（NEDO（新エネルギー・産業技術総合開発機構）ロードマップ 2030年目標値）を達成すべく様々な研究が行われている。

- (a) 水素貯蔵量…70 kg H₂/m³、7.5 wt% 以上
- (b) 水素放出温度…243 ~ 353 K
- (c) 繰り返し耐久性…10 %以下/1000 回
- (d) 放出速度…1.7 kg H₂/min

これらの目標を満たす化合物として錯体水素化物が注目されている(図 1.1-1)[1]。

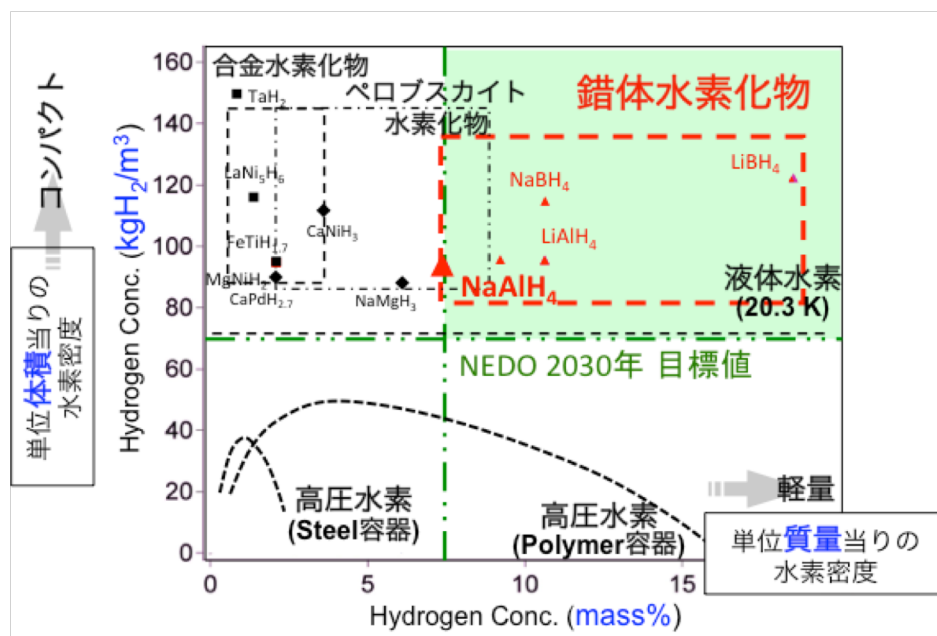


図 1.1-1 錯体水素化物の水素密度[1]

錯体水素化物は $M[MH_n]$ で表される水素化物である。錯イオン $[MH_n]^m$ の $M-H$ 結合は共有結合性であるため、一般に、錯体水素化物の水素放出反応は反応温度が高く、不

可逆であり、水素放出速度が水素吸蔵合金などに比べ遅い。軽元素系錯体水素化物の一種である NaAlH_4 は水素密度が $95 \text{ kg H}_2/\text{m}^3$ 、 $7.4 \text{ wt}\%$ であるため(a)の条件をほぼ満たし、車載用水素貯蔵材料の候補として期待されているが、他の錯体水素化物と同様に(b)や(d)の条件を満たしていないという問題がある。

1.2 NaAlH_4 の構造と物性

NaAlH_4 は $I4_1/a$ の対称性を有し、 Na^+ と $[\text{AlH}_4]^-$ 四面体ユニットからなる構造を持ち (図 1.2-1 左)、1979 年の Lauher らによる単結晶 X 線構造解析によると Al-H 結合長は $1.532(7) \text{ \AA}$ である[2]。しかし、1983 年に Bel'skii らは赤外分光の結果より、 NaAlH_4 の Al-H 結合長はそれまでに決定されていた LiAlH_4 の Al-H 結合長 ($1.548(17) \text{ \AA}$) より長くなるはずだと主張した[3]。彼らは単結晶 X 線構造解析により NaAlH_4 の Al-H 結合長を $1.61(4) \text{ \AA}$ とした。その後 2003 年に Hauback らにより重水素化物 NaAlD_4 を用いたより詳細な水素位置の解析が粉末中性子回折測定により行われ、Al-D 結合長は 295 K において $1.626(2) \text{ \AA}$ と決定された[4]。また、Hauback らは、8 K から 295 K の温度上昇により a 軸は 0.6%、c 軸は 1.5% 膨張するにもかかわらず、Al-D 結合長は $1.627(2) \text{ \AA}$ 、 $1.626(2) \text{ \AA}$ とほとんど変化しないと報告している。

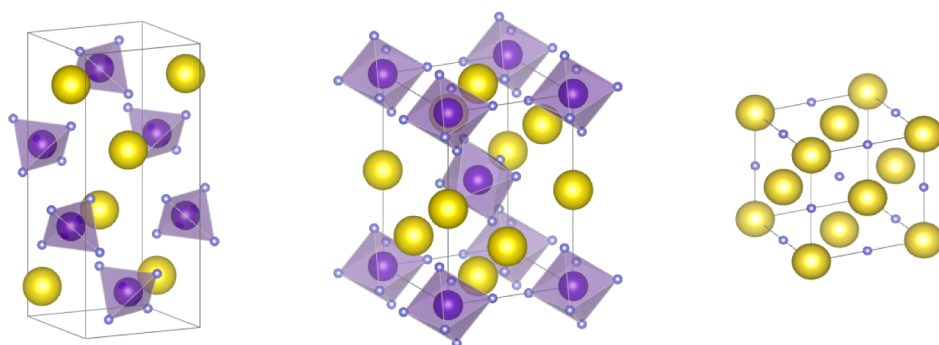
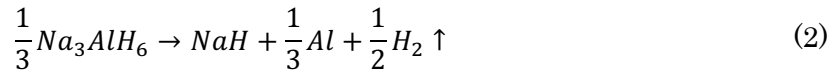
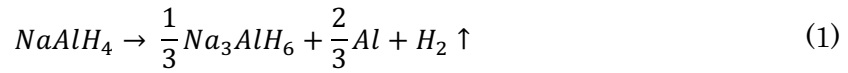


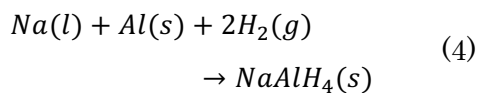
図 1.2-1 NaAlH_4 、 Na_3AlH_6 、 NaH の結晶構造 左： NaAlH_4 中： Na_3AlH_6
右： NaH 黄色の球： Na 紫色の球： Al 小さな青紫色の球： H

NaAlH₄は水素放出反応を伴う複数の過程を経て分解する。



式 (1) 及び式 (2) の反応では、NaAlH₄に対してそれぞれ 3.7 wt%、1.85 wt%の水素を放出する。NaAlH₄の融点は 453.9 K であり、Na₃AlH₆は 525 K で分解反応が進行する[5]。また、式 (3) の反応では 1.85 wt%の水素を放出する。NaH の分解には 800 °C以上の高温が必要となるため、式 (3) の反応は車載用水素貯蔵材料としての利用を考慮すると不相当である。そのため、NaAlH₄は式 (1)、式 (2) の反応について主に研究されている。この式 (1)、式 (2) の反応は、図 1.2-2 に示すように、1 種類の物質が 2 種類の物質に変化する不均化反応である[6]。

式 (1)、式 (2) による NaAlH₄の水素吸蔵反応は非常に遅いため、不可逆反応であると言われる場合もある。また、546.2 K、17.5 MPaH₂ の条件下において次の反応により NaAlH₄が生成すること[7]から、式 (3) まで水素を放出させても、NaH から 546.2 K、17.5 MPaH₂ の条件下で、NaAlH₄が再生成すると考えられる。



Na₃AlH₆にはα、β相が存在することが知られている。α-Na₃AlH₆は氷晶石 (Na₃AlF₆) と同様の構造である。空間群はいずれも P2₁/c であり、Na⁺と [AlH₆]³⁻八面体ユニットからなる (図

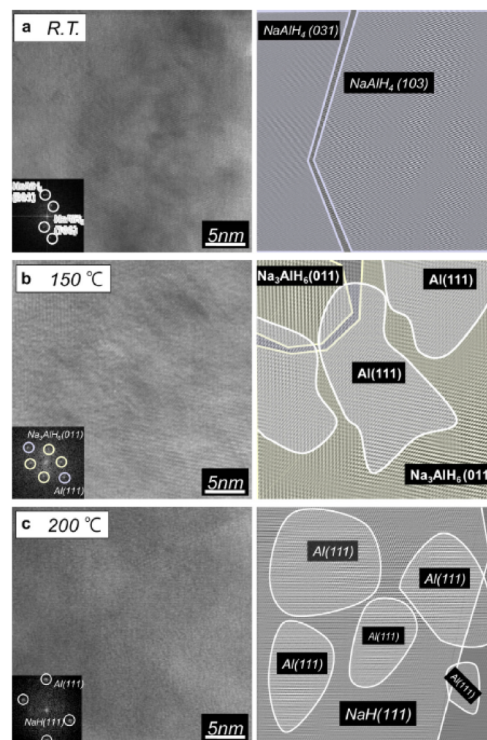


図 1.2-2 NaAlH₄分解過程の TEM 像[6]
R.T. : 分解前の NaAlH₄ 150 °C :
(1)反応後 200 °C : (2)反応後

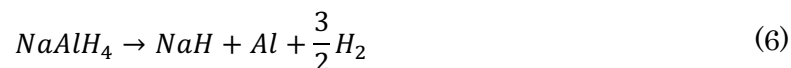
1.2-1 中央)。

NaAlH₄水素放出反応ではまず α -Na₃AlH₆が生成し、以下の相転移反応により進行することが知られている[8]。



この反応の転移エンタルピーは小さく、 $\Delta H_{\text{trans}}=3.6$ kJ/mol である[8]。

また、NaAlH₄の水素放出反応は次のように直接 NaH までの分解が進行し、



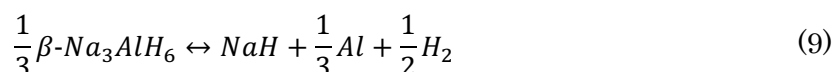
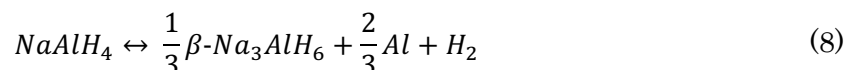
以下の副反応が進行して、



Na₃AlH₆が生成することも報告されている[9]。式(6)の反応は、DFT 計算により 50 nm 以下のクラスターで進行することが予測されている[10]。

1.3 NaAlH₄水素放出反応に対する Ti 化合物の触媒効果

1997 年に Bogdanović らにより、NaAlH₄に数 mol%の β -TiCl₃、Ti(OBu)₄を添加することで、NaAlH₄の水素放出反応が数時間のオーダーで可逆的に進行することが報告された[11]。NaAlH₄に Ti 化合物を添加すると、次の反応が NaAlH₄の融点(180.7 °C)以下で進行する[12]。



Ti を添加した場合には β -Na₃AlH₆が生成する。図 1.3-1 に示すように、この水素放出反応のサイクル特性は2回目以降の水素放出量は1回目の水素放出により水素量が減少するものの安定する[12]。TiCl₃の添加により水素吸蔵放出反応の活性化エネルギーが低下し、TiCl₃の添加量と活性化エネルギー及び頻度因子には相関があることが、Sandrock らにより報告されている[13]。図 1.3-2 に示すように、0.9 mol%の TiCl₃添加により NaAlH₄は 40%、Na₃AlH₆は 20%の活性化エネルギーが低下する。しかし、TiCl₃の添加量をさらに増加させた場合、活性化エネルギーは一定である一方で、頻度因子は増加する。

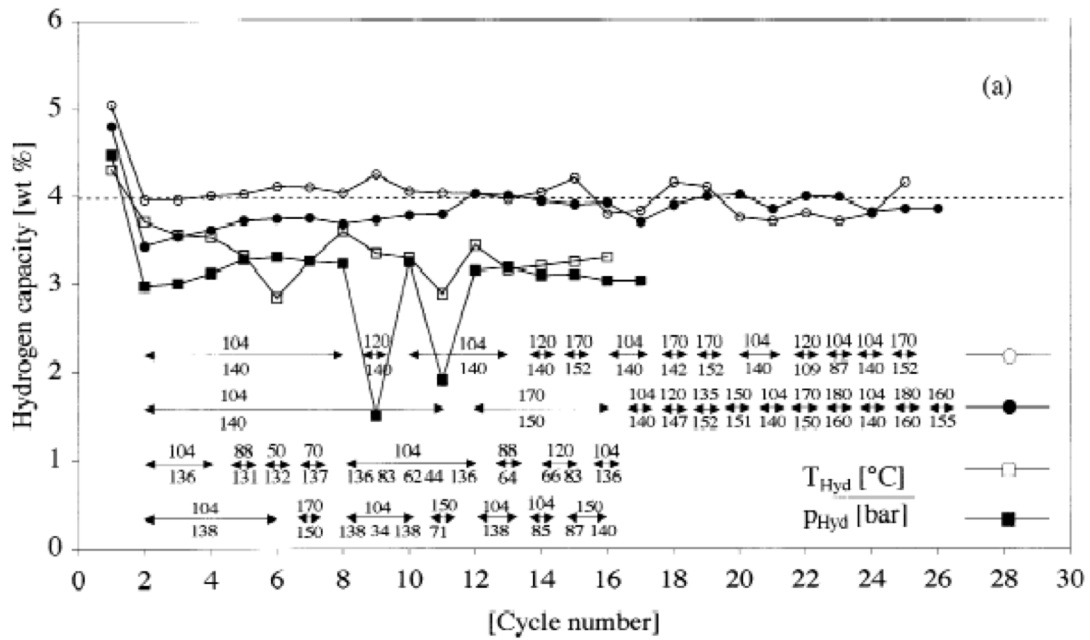


図 1.3-1 Ti を添加した NaAlH_4 の水素放出回数に対する水素放出量[12]

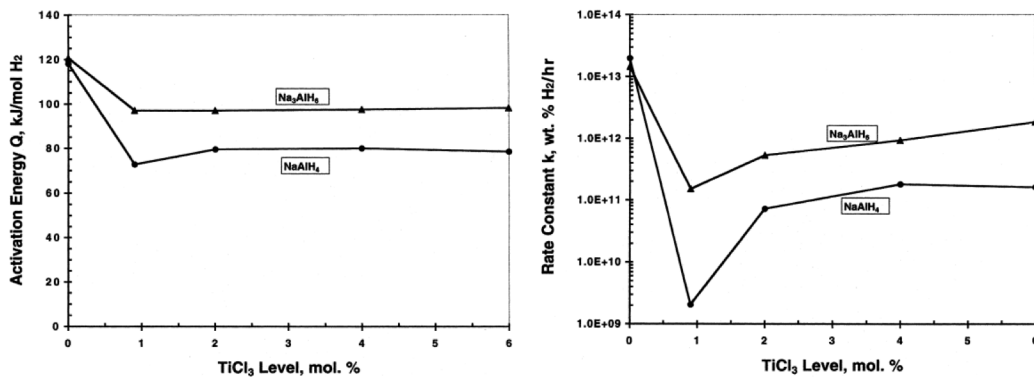
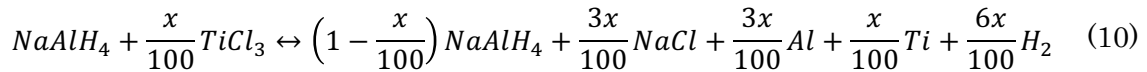


図 1.3-2 TiCl_3 添加量と活性化エネルギー及び頻度因子の相関[13] 左：活性化エネルギー 右：頻度因子

1.4 触媒として最適な化合物の探索

触媒として効果の高い Ti 化合物が探索され、 TiCl_4 、 TiF_3 、 TiH_2 、 TiO_2 など多くの Ti 化合物で触媒効果があることが示された[14-19]。中でも触媒効果が高かったのは TiCl_3 である[20]。 TiCl_3 を添加すると下記の反応が進行すると考えられている。



Ti がどのような化合物を形成しているかは不明だが、 $\text{NaAlH}_4 : \text{TiCl}_3 = 3 : 1$ とした場合 TiAl_3 が生成する。 TiAl_3 は熱力学的に安定なため、式 (10) の反応では生成しやすと考えられている[21]。しかし、 NaAlH_4 への TiAl_3 添加は、頻度因子が小さく Ti ハロゲン化物に比べ触媒効果が低いことが報告されている[21]。

また、Ti 以外に触媒効果を示す金属の探索も行われた。Zr、V、Ce、Nb が、Ti には劣るが触媒効果を示す一方で、Pd、Pt はほとんど触媒効果を示さない[22]。CeCl₃ や PrCl₃、ScCl₃ は TiCl₃ より触媒効果が高い[23]。また、Ce、La、Nd を含むミッシュメタル[24]や CoB[25]も触媒効果が高いことが示されている。価格を考慮し、TiCl₃ が最も適した化合物とされている。

これらの金属による触媒効果以外に、 NaAlH_4 の粒子サイズが水素放出特性に与える効果も調べられている。直径 20-30 nm カーボンナノファイバーに NaAlH_4 を担持させ、 NaAlH_4 の粒径を 2-10 nm にすると、活性化エネルギーは 58 kJ/mol となり、TiCl₃ を添加した場合の 80 kJ/mol より低くなる[26]。また、水素放出反応は 70°C 程度でも進行し、TiCl₃ に比べ低い圧力で水素吸蔵反応が進行する[26]。

1.5 触媒として機能する Ti の位置、化学状態

触媒として機能する Ti についてはこれまで多くの研究と議論がなされてきたが、その位置や化学状態は未解明である[27]。Ti の位置や化学状態に結論が得られていない原因として、1) 添加する Ti 化合物により生成する副相が異なること、2) 水素放出反応に Na_3AlH_6 や Al の生成が伴い、系に含まれる相が複雑であること、3) NaAlH_4 は空気に反応しやすいため取り扱いに技術を要すること等が挙げられる[28, 29]。

多くの論文において共通している現象として、以下の点があげられる。

- 水素吸蔵放出反応を繰り返すと、Al-Ti 合金が生成する[30-35]
- 回折測定では Ti 添加直後には Ti 化合物が観測されない[30, 31, 36, 37]

したがって、Al-Ti 合金が触媒として機能していると考えられている。しかし、 TiAl_3 を添加した場合に触媒効果が低いこと[21]、また、サイクルを繰り返すことによる水素放出量及び速度の低下と Al-Ti 合金相の粒成長の関連が指摘されており[38]、合金の組成比や 2 次構造と触媒効果に関連があると考えられる。最適な組成比と構造の Al-Ti 合金が生成するかどうか、触媒効果に大きく影響すると推測される。

1.6 NaAlH₄の水素吸蔵放出モデル：空孔の拡散生成

NaAlH₄の水素吸蔵放出過程では、結晶構造中に生じたなんらかの空孔を媒介して固相における不均化反応が進行すると考えられ、AlH₃の欠損を経由したAl原子拡散速度が律速であるという報告がある(図 1.6-1) [39]。

NaAlH₄におけるAlH₃空孔の生成・拡散を合わせた活性化エネルギーは、第1原理計算から水素1原子あたり約42 kJ/mol H(内、空孔生成: 38 kJ/mol H、拡散: 4 kJ/mol H)と見積もられている[40]。水素放出速度測定から求められた水素放出反応の活性化エネルギーは、NaAlH₄が59 kJ/mol H、Na₃AlH₆が60 kJ/mol Hであり良く一致している[13]。一方、NaAlH₄及びNa₃AlH₆はイオン伝導を示し、伝導率から得られる活性化エネルギーは76 kJ/mol及び60 kJ/molである[41]。単純に数値を比較できないが、NaAlH₄におけるイオン伝導に空孔生成が関与している可能性がある。

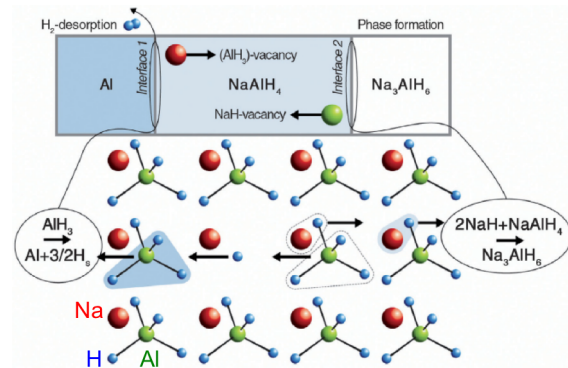


図 1.6-1 NaAlH₄における分解反応モデル [39]

したがって、NaAlH₄の不均化反応には空孔が関わっている可能性が高く、空孔を含む構造変化を観測することが、NaAlH₄の可逆的不均化反応機構を解明する上で重要である。

表 2.1.1-1 NaAlH₄及びNa₃AlH₆の活性化エネルギー

錯体水素化物	水素量	イオン伝導度	活性化エネルギー	
	wt%	S/cm	kJ/mol	
	Total	室温	Na	H
NaAlH ₄	7.4	2.1×10^{-10}	76	59,42
Na ₃ AlH ₆	5.9	6.4×10^{-7}	60	60

1.7 Ti化合物を添加したNaAlH₄の構造解析

Ti化合物を添加したNaAlH₄の詳細な構造解析は2003年にBogdanovićらにより報

告された[30]。彼らは NaAlH_4 のトルエン懸濁液を作り、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を添加した試料を用いて粉末 X 線回折による構造解析を行った。 NaAlH_4 に $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ を添加した直後では NaAlH_4 以外の相は観測されなかったが、1 回目の水素再吸蔵反応後の試料では NaAlH_4 、 Na_3AlH_6 、Al、及び微量な未知の相を観測した。また、この Al は 111 反射ピークの高角側に肩を示し、Al-Ti 合金が生成している可能性が指摘されている。また、水素再吸蔵反応後に NaAlH_4 に再生成せずに残っている Na_3AlH_6 については、過剰な Al をボールミリングにより加え、水素吸蔵処理を施すことで NaAlH_4 に変化することも報告されている[30]。そのため、水素放出反応において Al-Ti 合金が生成することで NaAlH_4 の再生成に必要な Al が消費されてしまい Na_3AlH_6 が残存すると考えられている。その結果、1 回目の水素放出量に比べ、2 回目以降の水素放出量が減少すると考えられている (図 1.3-1)。

生成する Al-Ti 合金の組成比は Brinks[34]や Pitt[42]らにより検討されており、Brinks らは組成比の決定に至っていないが[34]、Pitt らは $\text{Al}_{50}\text{Ti}_{50}$ のナノクラスターが生成していると報告している[42]。

また、Ti K-edge XAFS の EXAFS 解析により水素吸蔵放出サイクルを繰り返すと TiAl_3 類似の局所構造を持つ TiAl_x ナノ粒子が生成することが指摘されている[43, 44]。ただし、これらの解析では TiCl_3 添加直後の試料については添加した TiCl_3 とは異なる化合物になっており、水素放出により粒径が成長するという報告にとどまっている。

Al-Ti 合金相と、 NaAlH_4 結晶構造中に Ti が置換固溶した相が混在しているという主張があり[18]、X 線回折データの Rietveld 解析では Ti の Al サイトへの置換が複数報告されている[37, 45]。また、*in situ* X 線回折測定により、 Na_3AlH_6 の Al サイトに Ti が置換している可能性が示唆されている[46]。ただし、 NaAlH_4 への Ti 化合物添加前後で格子定数に変化しないことから Ti 置換は否定されることが多い[33, 34]。一方、 NaAlH_4 結晶構造中に Ti が置換固溶した場合、水素放出反応を促進するというシミュレーション結果も報告されている[47, 48]。

2007 年に Singh らにより NaAlH_4 の水素放出反応中に生じる水素空孔の直接観測が *in situ* 中性子回折測定により行われた[49]。 Na_3AlH_6 の H サイトに 13%、NaH の H サイトに 20%の欠損があることが Rietveld 解析結果から報告されている。ただし、この測定は軽水素化物を使用したものであるため、定量性は不十分である。また、陽電子消滅測定では、触媒添加により水素放出反応における空孔増加速度が速くなることが報告されている[50]。

1.8 本研究の目的

本研究では NaAlH_4 の水素吸蔵放出反応における原子配列・化学状態の変化を観測し、平衡状態の構造解析から可逆的不均化反応の機構を解明することを目的とし、以下の二点に着目して研究を行った。

1. 触媒として機能する Ti の原子位置・化学状態が、式 (8) 及び式 (9) の水素吸蔵放出反応にともないどのように変化するかを明らかにする。また、 TiCl_3 の添加により水素吸蔵放出特性が変化する構造的な起源について知見を得る。
2. $[\text{Al}\cdot\text{H}]$ ユニットの構造と結合状態が、 Ti の添加、水素吸蔵放出に伴いどのように変化するかを明らかにする。また、 $[\text{Al}\cdot\text{H}]$ ユニットの欠損の有無についても明らかにする。

2 実験方法

2.1 試料合成

2.1.1 メカニカルミリング法による重水素化物の合成

中性子回折測定により水素の原子位置の精密な構造解析結果を得るため、中性子非干渉性散乱長 (b_{inc}) が大きい H ($b_{inc} = 25.274 \text{ fm}$) を、D ($b_{inc} = 4.04 \text{ fm}$) に置換した NaAlD_4 を合成した。Sato らの錯体水素化物の合成方法[51]を参考に、 NaD (日本重化学工業)、 AlD_3 (東北大学 金属材料研究所 折茂研究室) (図 2.1.1-1) を原料としてメカニカルミリング法 (Mechanical milling : MM) により合成した。MM 法は機械的エネルギーにより、原料の粉末固体を反応させる固相合成法の一つである。本研究では、容器内ガス置換用ノズル付き Cr 鋼製の容器、ボールを用いた。

原料および合成した試料はともに空気に対する活性が高いため、グローブボックス (He ガス雰囲気、 $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$ 、露点 $< -90 \text{ }^\circ\text{C}$) 内にて取り扱った。グローブボックス用ガスとしてよく利用される N_2 や Ar ではなく He を利用しているのは、 H_2 ガスと熱伝導率が近いためである (表 2.1.1-1)。

NaAlD_4 の合成における試料の重量比を表 2.1.1-2 に示す。グローブボックス内にて出発原料を樹脂製のボートに量りとり、メノウ乳鉢に移しスパチュラを用いて 5 分間混合した。使用した天秤の精度は 0.1 mg である。試料とボートの合計重量とメノウ乳鉢に試料を移した後の空のボートの重量の差からメノウ乳鉢に移した試料量を求めた。このとき、試料量が想定していた試料量の $\pm 1 \text{ mg}$ 以内になるようにした。ノズル付き Cr 鋼製容器に He ガス雰囲気ですべてを封入し、グローブボックス外に搬出した。試料が分解するのを防ぐため、ミリング容器内を 0.3 MPa の D_2 ガス雰囲気に置換した。

遊星ボールミルを用いて、5 分間のミリング、5 分間の休止を繰り返し、合成を行った。合成に最適なトータルのミリング時間は、ミリング時間を変えて合成を行い、XRD 測定により相分率を確認することにより決定した。詳細は実験結果で述べる。MM 法による NaAlD_4 の合成条件を表 2.1.1-3 に示す。

表 2.1.1-1 気体の熱伝導率

気体	熱伝導率 (W/mK)	
	0 °C	100 °C
H_2	0.1675	0.214
He	0.1442	0.1663
N_2	0.0241	0.0313
Ar	0.0164	0.0187

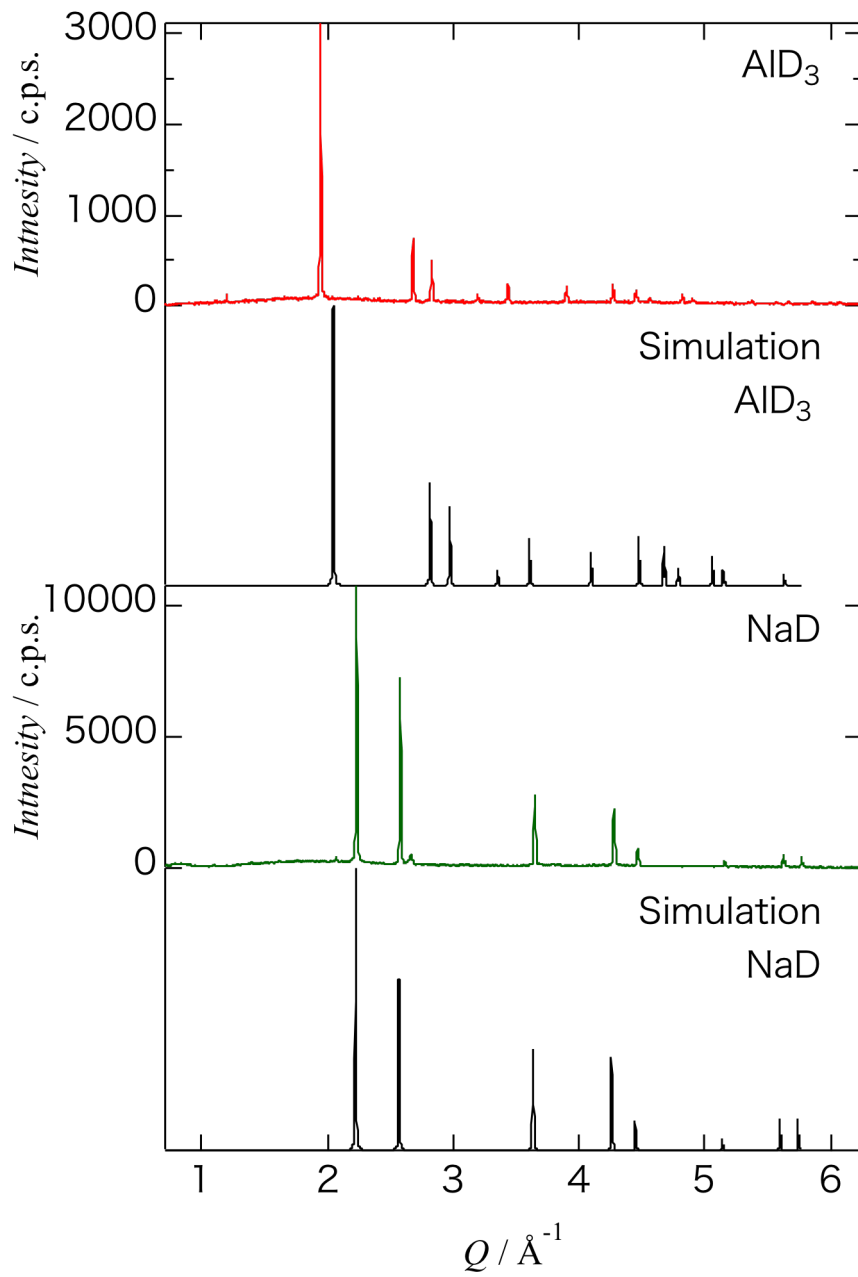


図 2.1.1-1 出発原料 (AlD_3 、 NaD) の XRD プロファイル

表 2.1.1-2 NaAlD₄の出発原料の重量比

組成	NaD (g)	AlD ₃ (g)
NaAlD ₄	0.1850	0.2442

表 2.1.1-3 NaAlD₄のミリング条件

メカニカルミリング装置	Fritsch 社製 遊星ボールミル Pulverisette 7
容器	ノズル付き Cr 鋼性容器
球	Cr 鋼性ボール (直径:5 mm、1.4 g) 20 個
ボールと試料の重量比	M _{ball} / M _{powder} = 65 : 1
回転数	400 rpm
ミリング時間	5 時間~10 時間
雰囲気	0.3 MPa D ₂

2.1.2 NaAlH₄ への TiCl₃ の添加方法と熱処理

NaAlH₄(純度 93%、Sigma-Aldrich 社製)、NaAlD₄(MM 法により合成)に、MM 法を用いて TiCl₃(純度 99.995+%、Sigma-Aldrich 社製)を添加した。また、MM 法により試料に歪みが多く入るため、回折ピークにブロードニングが生じる。そこで、試料の歪みを取り除くために熱処理を行った。TiCl₃の添加における MM 条件を表 2.1.2-1 に、熱処理条件を表 2.1.2-2 に示す。

表 2.1.2-1 TiCl₃ 添加における MM 条件

容器	Cr 鋼性容器
球	Cr 鋼性ボール (直径:5mm) 20 個
ボールと試料の重量比	M _{ball} / M _{powder} = 56 : 1
回転数	400 rpm
ミリング時間	3 時間
雰囲気	0.1 MPa He
NaAlH ₄ または NaAlD ₄ の重量	0.500 g

表 2.1.2-2 TiCl₃ 添加試料の熱処理条件

容器	ステンレス製セル
温度	130 °C
雰囲気	9.5 MPa H ₂ または 9.5 MPa D ₂
時間	10 時間

2.1.3 水素放出および水素再吸蔵試料の合成

NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃、NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ を用いて、式 (7)、式 (8) の水素放出、吸蔵反応により試料を作製した。処理条件を表 2.1.3-1 に、試料名と処理の対応を表 2.1.3-2 に示す。水素放出後試料では NaAlH₄ が完全に分解し、NaH と Al の混相になっていること、また、水素再吸蔵後では主相が NaAlH₄ になっていることを XRD 測定により確認した (詳細は 2.6 章に示す)。

表 2.1.3-1 試料の熱処理、水素吸蔵放出処理条件

処理	処理内容	条件		
		温度(°C)	雰囲気	時間
①	熱処理	130	9.5 MPa H ₂ / 9.5 MPa D ₂	10 時間
②	水素放出		真空引き	24 時間
③	水素再吸蔵		9.5 MPa H ₂ / 9.5 MPa D ₂	10 時間

表 2.1.3-2 試料名と処理条件の対応

試料名	主相	処理
水素放出前	NaAlH ₄ / NaAlD ₄	①
水素放出後	NaH+Al / NaD+Al	①→②
水素再吸蔵後	NaAlH ₄ / NaAlD ₄	①→②→③

2.2 水素圧力組成等温線 (PCT) 測定

水素圧力組成等温線 (Pressure-Composition-Temperature : PCT) を図 2.2-1 に示す。

金属の水素吸蔵放出反応の平衡状態を表すため、一般には気体水素の圧力 P 、温度 T 、固相の組成 C (金属に対する水素量、 H/M) を軸にとって三次元的に表現する平衡状態図 ($P-T-C$ 状態図) が用いられる。しかし、立体状態図は紙面上への表現が困難であるため、水素圧力-組成等温線で表現する方法が用いられる (図 2.2-1)。

温度を一定に保ち、水素圧力を上げていくと、金属中に水素が溶解し、曲線 x_0x_1 に沿って H/M が増加する。水素が固溶した金属を α 相と呼ぶ。 x_1 点に

到達すると水素化合物相 β 相が生成する。 α 相がすべて β 相に変化すると x_2 点に到達し、その後 β 相の組成は化学量論組成に近づいていく。図 2.2-1 の x_1x_2 間は、 α 相と β 相の 2 相共存領域であり、平衡水素圧力は一定となる。この領域をプラトー領域、その際の平衡水素圧力をプラトー圧と呼ぶ。水素の吸蔵放出過程で平衡水素圧力が異なることがあり、この現象をヒステリシスと呼ぶ。

固溶体 α 相が生成する段階 (x_0 点から x_1 点の間) では水素溶解度 C_H は温度一定の条件下において水素圧力 P の平方根に比例することが知られている。これを Sieverts の法則と呼び平衡定数 K を用いて下記のように表される。

$$C_H = K\sqrt{P} \quad (11)$$

また、プラトーの存在は Gibbs の相律から理解される。Gibbs の相律より平衡状態における系の自由度 f は成分の数を c 、相の数を p とすると次式で示される。

$$f = c - p + 2 \quad (12)$$

金属の水素化反応の平衡状態を適用すると、成分数は金属と水素で 2 である。式 (12) に代入すると、

$$f = 4 - p \quad (13)$$

となる。水素固溶領域 $x_0 \rightarrow x_1$ では、相は気相と固相の 2 つであり、 $p = 2$ となり、 $f = 2$

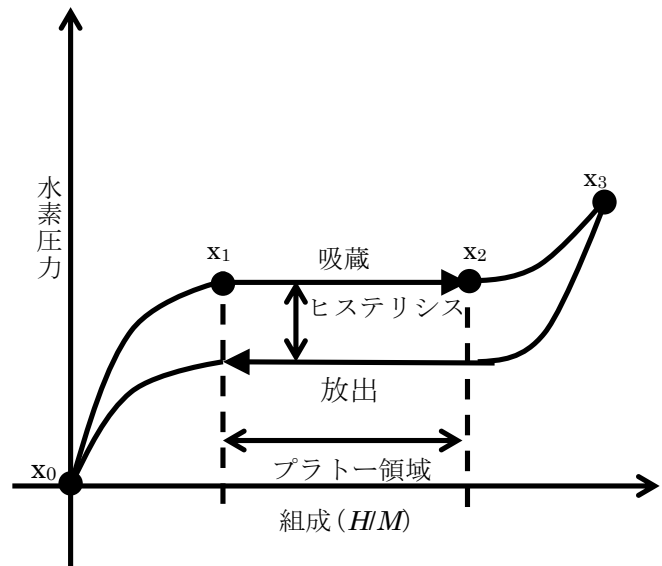


図 2.2-1 水素圧力-組成等温線

となる。したがって、温度一定において圧力は組成により変化する。一方、プラトー領域 $B \rightarrow C$ では存在する相は α 相、 β 相、気相の3つであり、 $p = 3$ となり、 $f = 1$ となる。従って、プラトー領域では温度一定において圧力は組成によって変化しない。

また、合金が水素化物を生成する際、体積膨張を起こすため、水素吸蔵放出に際し大きな応力が発生し、転移などによって応力緩和が生じる。この不可逆的なエネルギー損失がヒステリシスの原因であると考えられている。ただし、ヒステリシスの発生原因は諸説あり、上記の限りではない[52]。

PCT線は容量法（Sieverts法）により測定した。PCT測定装置の簡略図を図 2.2-2 に示す[53]。

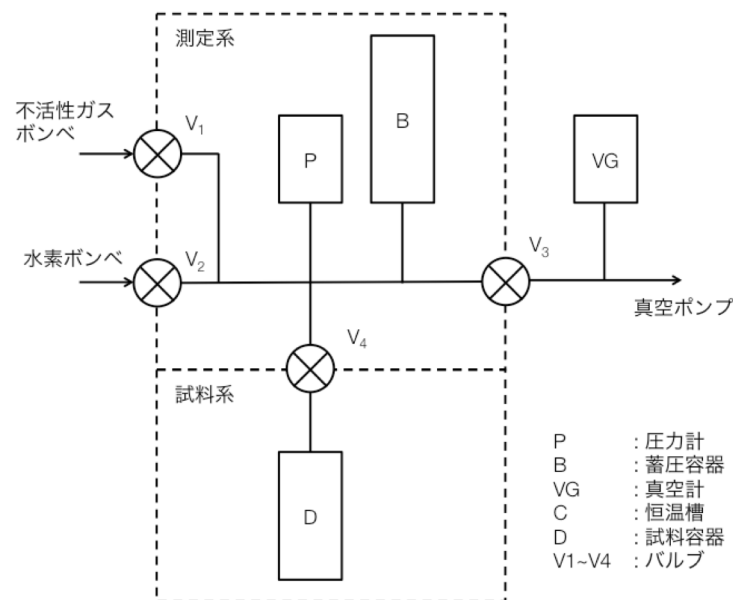


図 2.2-2 PCT 測定装置の簡略図[53]

PCT測定手順、吸蔵量の導出式を以下に示す[53]。

測定系容積の算出

1. 容積の基準となる容器（容積 v_s ）をバルブ（ V_4 ）を経由して測定系に接続する。
2. バルブ（ V_3 ）、バルブ（ V_4 ）および容積の基準となる容器のバルブを開け、測定系内を真空排気する。バルブ（ V_3 ）を閉じ、バルブ（ V_2 ）を開けて水素を導入し、測定系内の圧力を $0.1 \sim 0.5$ MPaとする。バルブ（ V_2 ）を閉じ、そのときの圧力 p_1 を測定する。

2. 測定系及び試料系を測定温度に保持し、真空脱気している状態で測定系の水素圧力 ($p_{d(0)}$) を第0回目として測定する。バルブ (V_3) を閉じて、測定系全体の圧力変化が所定の範囲内に達したところで平衡に達したと判断し、そのときの圧力を平衡水素圧 ($p_{r(0)}$)、測定系温度 ($T_{d(0)}$) 及び試料系温度 ($T_{r(0)}$) を測定する。
3. 第n回目の測定として、バルブ (V_4) を閉じ、バルブ (V_2) を開いて水素を導入し、水素圧力をn-1回の測定における平衡水素圧 ($p_{r(n-1)}$) よりも高い適切な値まで増加させた後、バルブ (V_2) を閉じ、その時の測定系の水素圧力 ($p_{d(n)}$) を測定する。バルブ (V_4) を開いて、測定系全体の圧力が平衡状態に達するまで放置した後、平衡水素圧 ($p_{r(n)}$)、測定系温度 ($T_{d(n)}$) 及び試料系温度 ($T_{r(n)}$) を測定する。
4. 3.の操作を平衡水素圧 ($p_{r(n)}$) が所定の圧力を超えるまで繰り返す。

放出線の測定

吸蔵線の測定の3の測定が終了した後、次の手順によって行う。

1. 吸蔵線測定の最後の回の測定値は、放出線の水素濃度を算出する時の式 (15)、(17) のデータとしても用いる。
2. 第n回目の測定として、バルブ (V_4) を閉じ、バルブ (V_3) を開いて測定系内を減圧し、測定系内の水素圧力を前回の測定における平衡水素圧力 ($p_{r(n-1)}$) よりも低い適切な値まで低下させた後、バルブ (V_3) を閉じ、その時の測定系の水素圧力 ($p_{d(n)}$) を測定する。バルブ (V_4) を開き、測定系全体の圧力が平衡状態に達するまで放置した後、平衡水素圧 ($p_{r(n)}$)、測定系温度 ($T_{d(n)}$) 及び試料系の温度 ($T_{r(n)}$) を測定する。
3. 2.の操作を平衡水素圧 ($p_{r(n)}$) が所定の圧力未満になるまで繰り返す。

測定で得た $p_{d(n)}$ 、 $p_{r(n)}$ 、 $T_{d(n)}$ 、 $T_{r(n)}$ データを用いて理想気体の状態方程式から、第n回目の測定での対合金質量分率の変化量 ($\Delta W_{(n)}$) を算出する (式(16))。

$$\Delta W_{(n)} = \frac{2A_H}{RX} \left[\left(\frac{p_{d(n)}v_d}{T_{d(n-1)}} + \frac{p_{r(n-1)}v_r}{T_{r(n-1)}} \right) - \left(\frac{p_{d(n)}v_d}{T_{d(n)}} + \frac{p_{r(n)}v_r}{T_{r(n)}} \right) \right] \times 100 \quad (16)$$

A_H 水素の原子量 = 1.00794 $\Delta W_{(n)}$ 対合金質量分率の変化量 %
 R 気体定数 = 8.314472 J mol/K v_d 測定系容積
 v_r 試料系容積

ただし、水素は理想気体ではないため、状態方程式に等温圧縮率を導入する。

$$pv = \frac{A_H}{X} zRT \quad (17)$$

A_H 水素の原子量= 1.00794 z 等温圧縮率
 X 試料の質量(g) R 気体定数 = 8.314472 J mol/K

これにより、対合金質量分率の変化量 ($\Delta W_{(n)}$) は次式により得られる。

$$\Delta W_{(n)} = \frac{2A_H}{RX} \left[\left(\frac{p_{d(n)}v_d}{z_1 T_{d(n-1)}} + \frac{p_{r(n-1)}v_r}{z_2 T_{r(n-1)}} \right) - \left(\frac{p_{d(n)}v_d}{z_3 T_{d(n)}} + \frac{p_{r(n)}v_r}{z_4 T_{r(n)}} \right) \right] \times 100 \quad (18)$$

また、各項の分母にある圧縮率因子 ($z_1 \sim z_4$) は圧力 (p) 及び温度 (T) を式 (19) に代入して算出する。

$$z = 1 + p(A + BT^{-1} + CT^{-2} + DT^{-3} + ET^{-4}) \quad (19)$$

A	4.93482×10^{-5}	B	2.04036
C	8.15334×10	D	-6.5561×10^4
E	4.56516×10^6		

第 n 回目の測定で得た対合金質量分率で表した水素濃度 ($W_{(n)}$) は式 (20) によって算出する。

$$W_{(n)} = \sum_{i=1}^n \Delta W_{(i)} \quad (20)$$

$W_{(n)}$ 対合金質量分率で表した水素濃度 (%)

また、試料の組成比が既知の場合は、合金の平均原子量を算出し、第 n 回目の測定で得た水素対金属の原子数比で表した水素濃度 (H/M) $_{(n)}$ を式 (21) によって算出する。

$$\left(\frac{H}{M} \right)_{(n)} = \frac{W_{(n)}}{100} \times \frac{A_M}{A_H} \quad (21)$$

A_H 水素の原子量= 1.00794 A_M 金属の原子量

2.3 中性子回折測定

2.3.1 原理

NaAlH₄の水素吸蔵放出過程では、結晶構造中に生じたなんらかの空孔を媒介して固相における不均化反応が進行すると考えられることから、結晶構造中の原子の欠損や、欠損が生じたことによる局所的な構造変化を解析することが重要である。そこで、Rietveld 解析による平均構造解析に加え、二体分布関数 (Pair Distribution Function : PDF) 解析による結晶構造の乱れの観測を試みた。

PDF $G(r)$ は物質の静的構造因子 $S(Q)$ を Fourier 変換することにより導出する。

$S(Q)$ と $G(r)$ の関係を次式に示す。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (22)$$

$G(r)$ の分解能は $S(Q)$ の最大 Q 値に逆比例する。原子間距離が 0.2 Å 異なる 2 つの結合を区別するには $Q_{max} = 30 \text{ \AA}^{-1}$ 以上を必要とする[54]。NaAlH₄の Al-H 相関 : 1.63 Å、Na₃AlH₆の Al-H 相関 : 1.76 と 0.13 Å しか離れていないため、Al-H 相関を分離するには $Q_{max} = 60 \text{ \AA}^{-1}$ 以上の広い Q 範囲の $S(Q)$ 測定が不可欠である。

そこで、J-PARC MLF BL21 NOVA にて中性子回折測定を行った。NOVA の鳥瞰図を図 2.3.1-1 に示す。従来の装置は中性子源の強度が低かったため、広い Q 範囲で十分な統計を得るために Q 分解能を犠牲にする設計のものであった。NOVA は J-PARC の世界最高レベルの中性子フラックス ($1.3 \times 10^8 \text{ cm}^{-2}\text{s}^{-1}$) を使用することにより広い Q 範囲測定 ($0.01 \text{ \AA}^{-1} \sim 100 \text{ \AA}^{-1}$) と高分解能 (最大分解能 $\Delta Q / Q = 0.35 \%$) の両立を実現している[55]。

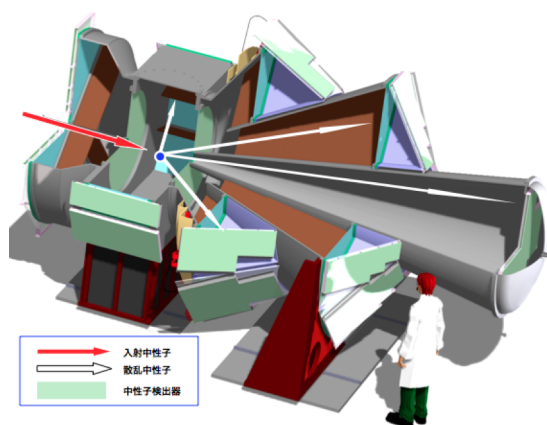


図 2.3.1-1 NOVA 鳥瞰図

2.3.2 測定データの補正

Time of flight (TOF) 散乱強度から絶対強度 $S(Q)$ を導出するには、以下について補正を行う必要がある[54]。

1. 試料容器散乱とバックグラウンド
2. 試料と容器による中性子の吸収
3. 非干渉性散乱
4. 多重散乱
5. 検出器効率
6. 入射中性子強度プロファイル
7. recoil 効果

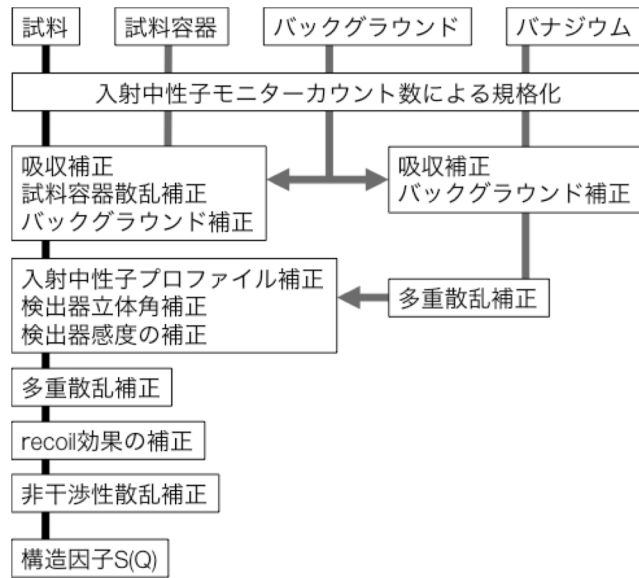


図 2.3.2-1 パルス中性子による全散乱測定の実験データ解析の流れ

そのため、パルス中性子を用いた全散乱測定の場合、試料（試料と試料容器）、試料容器、バックグラウンド、バナジウムの4種類のデータを測定する必要がある。一般的なデータ解析の流れを図 2.3.2-1 に示す。これらの補正のうち、recoil 効果の影響を見積もることが難しかったため、本研究のデータでは recoil 効果の補正は行っていない。

2.3.3 試料容器による散乱と吸収補正

吸収係数は中性子エネルギーの関数であるため、検出器の散乱角 2θ より散乱強度 I_{obs} を波長 λ (Å) の関数に変換して補正を行う。また、試料（試料と試料容器）、試料容器、バックグラウンドのデータは入射中性子モニタのカウント数 N により規格化したものを用いる。試料+試料容器の散乱を $I_{s+c}(\lambda)$ 、試料容器の散乱を $I_c(\lambda)$ 、装置のバックグラウンドを $I_B(\lambda)$ とすると、試料容器からの散乱の差し引きは下記のようになる。

$$I_{\text{corr}}(\lambda, 2\theta) = \frac{1}{A_{s,s+c}(\lambda, 2\theta)} \left[\left\{ \frac{I_{s+c}(\lambda, 2\theta)}{N} - \frac{I_B(\lambda, 2\theta)}{N} \right\} - \frac{A_{c,s+c}(\lambda, 2\theta)}{A_{c,c}(\lambda, 2\theta)} \left\{ \frac{I_c(\lambda, 2\theta)}{N} - \frac{I_B(\lambda, 2\theta)}{N} \right\} \right] \quad (23)$$

ここで、 $A_{c,s+c}(\lambda, 2\theta)$ は試料容器中に試料が存在するときの試料容器、 $A_{c,c}(\lambda, 2\theta)$ は空の試料容器、 $A_{s,s+c}(\lambda, 2\theta)$ は試料容器内の試料からの散乱に対する吸収係数である。これらの吸収係数は、試料容器の形状と寸法、構成元素の組成、散乱角から計算によって求める。試料容器が円筒状の場合は Paalman and Pings の手法[56]が用いられる。

2.3.4 入射中性子スペクトルの規格化と中性子検出効率の補正

パルス中性子散乱の場合、入射中性子は図 2.3.4-1 に示すように波長に依存した分布 $I(\lambda)$ をもつ。試料からの散乱はこの分布の上に重なるように観測される。また、検出器の中性子検出効率 $\eta(\lambda, 2\theta)$ も波長依存性を持つ。したがって、吸収補正後のデータ $I_{corr}(\lambda, 2\theta)$ を入射中性子分布と検出効率により規格化する必要がある。

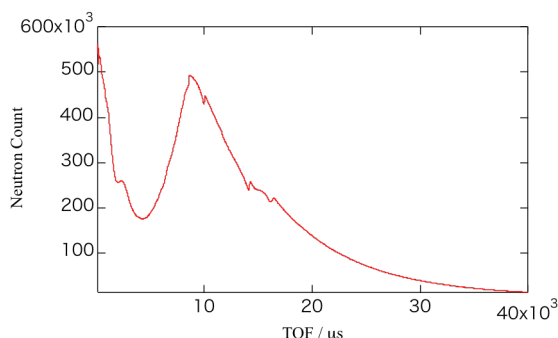


図 2.3.4-1 NOVA の入射中性子波長分布

$$I'(\lambda, 2\theta) = \frac{I_{corr}(\lambda, 2\theta)}{i_0(\lambda)\eta(\lambda, 2\theta)\Delta\Omega} \quad (24)$$

ここで、 $\Delta\Omega$ は検出器の立体角である。入射中性子分布 $i_0(\lambda)$ と、検出器効率 $\eta(\lambda, 2\theta)$ はそれぞれ実測により求めることができるが、 $\eta(\lambda, 2\theta)$ は検出器の数が多い場合などは干渉性散乱が小さく、非干渉性散乱が大きいバナジウムを試料と同一の条件で測定し、解析に用いる。干渉性散乱が小さいため測定データはバナジウムのブラッグピークが小さく、非干渉性散乱が大きいため入射中性子波長分布 $i_0(\lambda)$ を反映する。また、検出器効率 $\eta(\lambda, 2\theta)$ と検出器の立体角も含まれるため、吸収補正後のデータ $I_{corr}(\lambda, 2\theta)$ を吸収補正を行ったバナジウムの散乱データ $I_{corr}^v(\lambda, 2\theta)$ で割ることで式(24)の補正に代えることができる。

2.3.5 多重散乱の補正

これらの補正を行ったデータ $I'(\lambda, 2\theta)$ には、試料中で複数回散乱した中性子のデータも含まれる。したがって、多重散乱による散乱強度 $\Delta_m(\lambda)$ を除去し、一回散乱による散乱強度に補正する必要がある。

$$I''(\lambda, 2\theta) = I'(\lambda, 2\theta) - \Delta_m(\lambda) \quad (25)$$

多重散乱 $\Delta_m(\lambda)$ は試料容器の形状と寸法、構成元素の組成、散乱角から計算によって求める。円筒形試料の場合には Blech and Averbach の方法[57]が用いられる。

2.3.6 非干渉性散乱の補正

ここまでの補正を行ったデータには干渉性散乱の他に非干渉性散乱の I_{inc} が含まれる。非干渉性散乱は散乱角 Q に対して一定の値をとるため、試料組成の平均の非干渉性散乱強度を求め差し引く。

$$I_{coh}(\lambda, 2\theta) = I''(\lambda, 2\theta) - I_{inc} \quad (26)$$

2.3.7 原子数による規格化

得られた干渉性散乱の散乱強度 I_{coh} を式(27)、(28)により、原子 1 個からの散乱に規格化し $S(Q)$ を導出する。ここで、 $Q = 4\pi r \sin \theta / \lambda$ である。中性子照射された試料体積中の原子数を N 、干渉性散乱断面積を b とする。

- 単原子系

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{Nb^2} \quad (27)$$

- 多原子系

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{N \langle b \rangle^2} + 1 - \frac{\langle b^2 \rangle}{\langle b \rangle^2} \quad (28)$$

2.3.8 *ex situ* 測定

グローブボックス (He ガス雰囲気、 $O_2 < 2 \text{ ppm}$ 、露点 $< -90 \text{ }^\circ\text{C}$) にて試料をバナジウムニッケル合金製のセル(外径 6 mm ϕ 、0.1 mmt、65 mmh)にいれ、インジウム線 (0.5 mm ϕ) により密封した (図 2.3.8-1)。測定は室温で行った。



図 2.3.8-1 *ex situ* 中性子回折測定用セル

2.3.9 *in situ* 測定

分解能の高い PDF 解析を行うためには高い Q 領域 (60 \AA^{-1} 程度) まで測定を行う必要がある。NaAlD₄ の水素吸蔵放出過程を測定するためには重水素圧力を 10 MPa までかける必要があり、低バックグラウンドかつ、高圧に耐えるセルを開発する必要があった。

そこで、厚さ 1 mm のバナジウム製セル (外径 7.8 mm ϕ 、1 mmt、64 mmh) とセルを保持するホルダを作成した (図 2.3.9-1)。バナジウムは水素を吸蔵する性質があるが、表面に酸化皮膜がある場合、水素吸蔵が妨げられることが知られている。そのため、セルを空気下において 500 $^\circ\text{C}$ 、10 時間加熱し酸化皮膜を付着させた。150 $^\circ\text{C}$ 、9.5 MPa の条件で水素暴露試験を行い、水素が吸蔵しないことを確かめた (図 2.3.9-2 左図)。

しかし、NaAlD₄ を封入すると、NaAlD₄ の還元性のため、表面酸化皮膜が破れ、バ

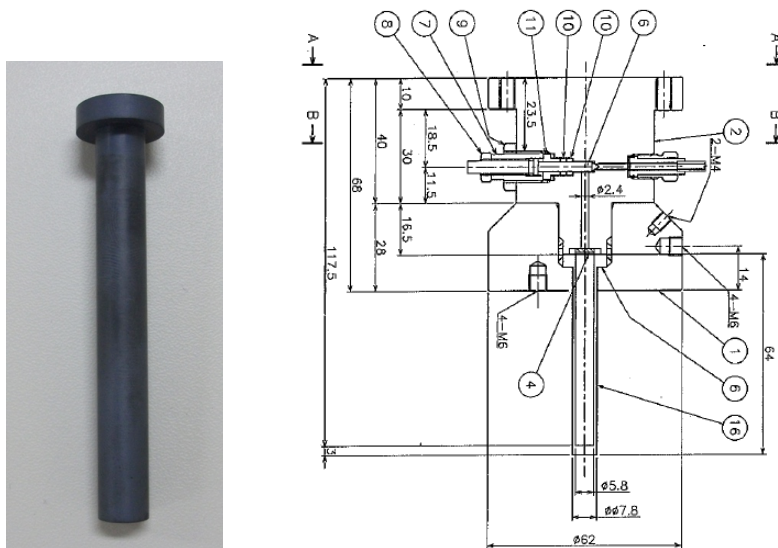


図 2.3.9-1 左：熱処理を施したバナジウムセル 右：セルホルダの模式図

バナジウムが水素を吸蔵することが分かった (図 2.3.9-3)。そこで、25 μm 厚のバナジウム薄膜を入れ、 NaAlD_4 が直接接触しないようにした。試験の結果、このセットアップは NaAlD_4 の水素吸蔵放出反応にかかる 160 時間程度の間、バナジウムの水素吸蔵を遅らせることができた (図 2.3.9-2 右図)。

試料封入はグローブボックス (He ガス雰囲気、 $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$ 、露点 $< -90 \text{ }^\circ\text{C}$) 中にて行った。測定は PCT ラインに接続し、温度、圧力を制御しながら行った。

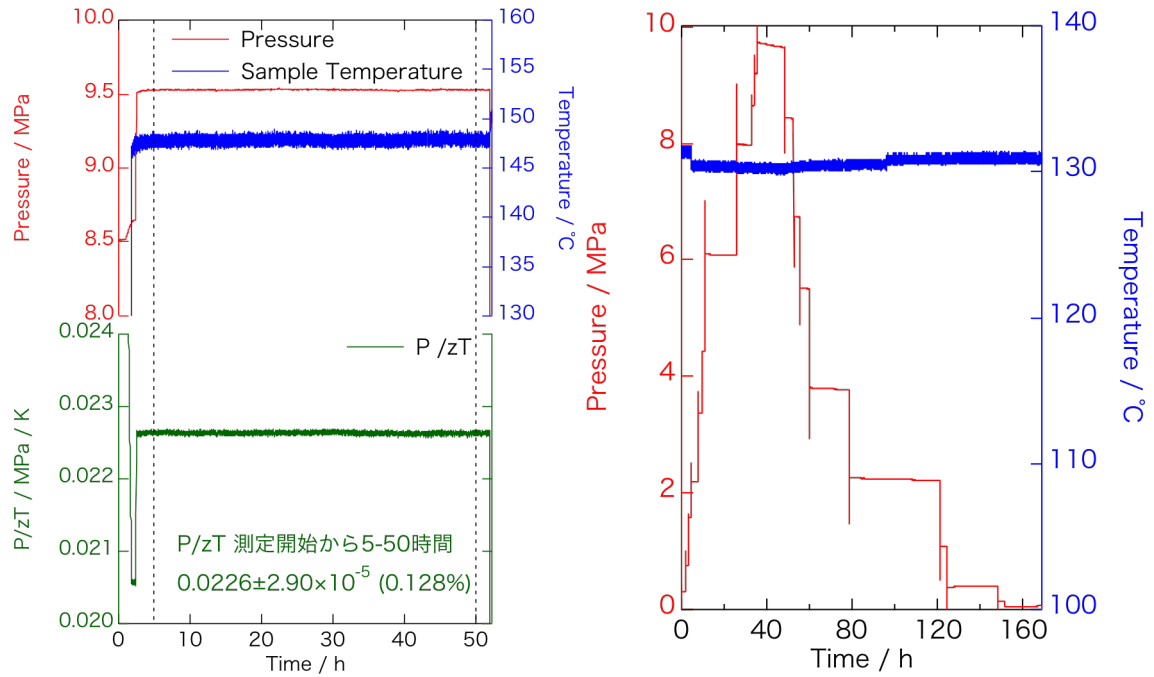


図 2.3.9-2 バナジウムセルの気密試験結果。左：試料なしの状態での水素暴露試験 (150 $^\circ\text{C}$ 、9.5 MPa、50 時間) 右： NaAlD_4 - 0.5 mol% TiCl_3 水素吸蔵放出によるセル耐久試験



図 2.3.9-3 水素吸蔵により破損したバナジウムセル (水素化した部分が変色)

2.4 X線回折測定

X線回折測定は SPring-8 BL22XU にて測定を行った。試料封入はグローブボックス (He ガス雰囲気、 $O_2 < 2$ ppm、露点 < -90 °C) 中にて行った。1 mmφのカプτονチューブ片方をエポキシ樹脂で塞ぎ、試料とエポキシ樹脂が接触しないよう、少量の石英ウールを詰めた。その上に試料を入れ、さらに石英ウールを詰め針金で押して圧粉した。最後にカプτονチューブの解放面をエポキシ樹脂で塞ぎ密封した。

入射 X 線エネルギー 70.21 keV とし、Pair Distribution Function (PDF) 解析も行えるよう、 $Q = 20 \text{ \AA}^{-1}$ まで XRD プロファイルを測定した。

2.5 X線異常散乱測定

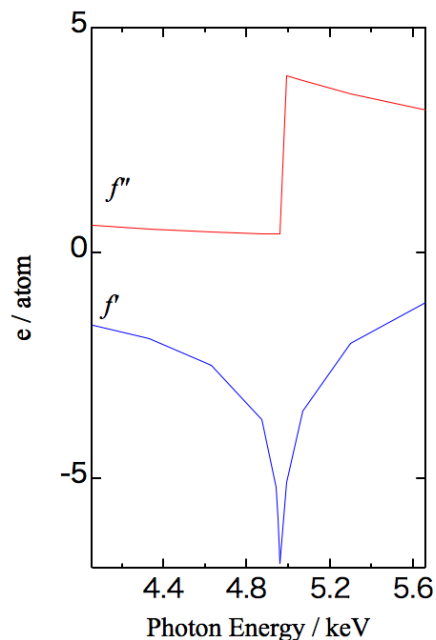
2.5.1 測定原理

添加した Ti が、 NaAlH_4 内の Al サイトもしくは Na サイトに置換しているのかどうかを明らかにするため X 線異常散乱 (Anomalous X-ray Scattering, AXS) 測定を行った。

X 線の原子散乱因子 f は次式で記述される [58]。

$$f = f_0(Q) + f'(E) + if''(E) \quad (29)$$

f_0 は Thomson 散乱項、 f 、 f' は異常散乱因子である。虚数項 f'' は吸収断面積に関する。通常の X 線回折測定では原子の励起エネルギーから離れたエネルギーの X 線を使用するため、 f 、 f' は定数として扱え、 f は f_0 に依存す



るため散乱角 (運動量) の関数となる。入射 X 線のエネルギーが原子の励起エネルギーに近いと共鳴吸収が生じ、 f 、 f'' に応じて散乱強度に変化が生じる。

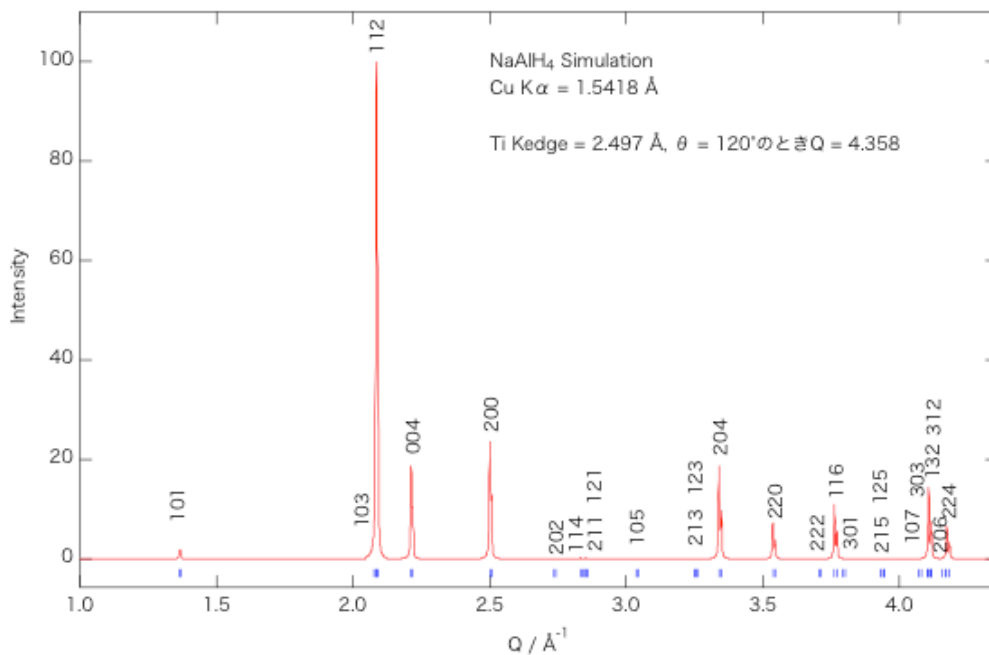


図 2.5.1-2 NaAlH_4 の XRD プロファイルのシミュレーション (Cu $K\alpha$ 線)

AXS により元素のサイト占有率を求める場合、一般には絶対強度測定を行い、そのデータをもとに Rietveld 解析を行う [58]。しかし、Ti K-edge (約 4.9 keV) では空気によるビーム吸収などにより補正が難しいと考えた。また、Ti K-edge 程度のエネルギーでは Q 範囲が 4 \AA^{-1} までしか測定できないため、ピーク数が少なく Rietveld 解析により数%の占有率の差を議論することは困難と考えた。

そこで、ピークの相対強度変化を解析することにより、Ti の置換サイトを特定することを試みた。NaAlH₄ の 101、112 面 (図 2.5.1-2) の結晶構造因子を以下に示す。

$$F(101) = 2\sqrt{2}(f_{Na} - f_{Al}) - 2.4f_H \quad (30)$$

$$F(112) = -4(f_{Na} + f_{Al}) - 0.62f_H \quad (31)$$

Al サイトまたは Na サイトの 2% を Ti が占有していた場合、101、112 の結晶構造因子の変化は図 2.5.1-3 のようになる。入射 X 線エネルギー 4.6645 keV と 4.9395 keV の際の 101 面の結晶構造因子を比較すると、Ti が Al サイトに置換している場合は値が 2.2 % 程度減少しているが、Na サイトに Ti が置換している場合には、値が 2.2 % 程度増加する。したがって、101 面の結晶構造因子のエネルギー依存性を解析することにより、Ti が Al サイトか Na サイトのいずれかに置換しているかどうか判定可能と考えた。しかし、結晶構造因子を測定データから求めるには、まず、絶対強度を求める必要があり補正が困難であると予測された。

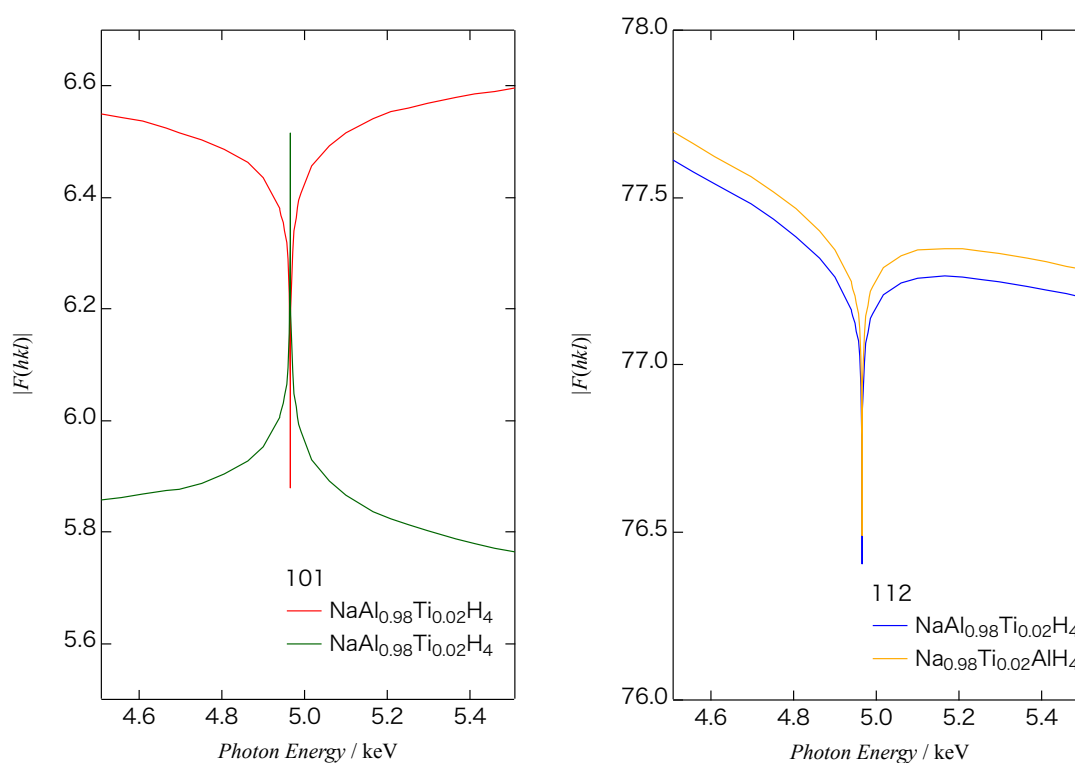


図 2.5.1-3 NaAlH₄ の 101、112 面構造因子のエネルギー依存性

そこで、101 面とは結晶構造因子のエネルギー依存性の異なるピークとの相対強度により解析を行うこととした。ゆえに、本研究では相対強度を求めるためのピークとして、 NaAlH_4 の最強線である 112 ピークを用いることとした。

また、後述するように異なるエネルギーの相対強度の比（相対強度比と呼ぶ）をとることで、シミュレーション結果と実測との比較が容易となる。相対強度比には、後述のようにローレンツ因子と多重度が含まれる。図 2.5.1-4 に相対強度比によるシミュレーションを示す。

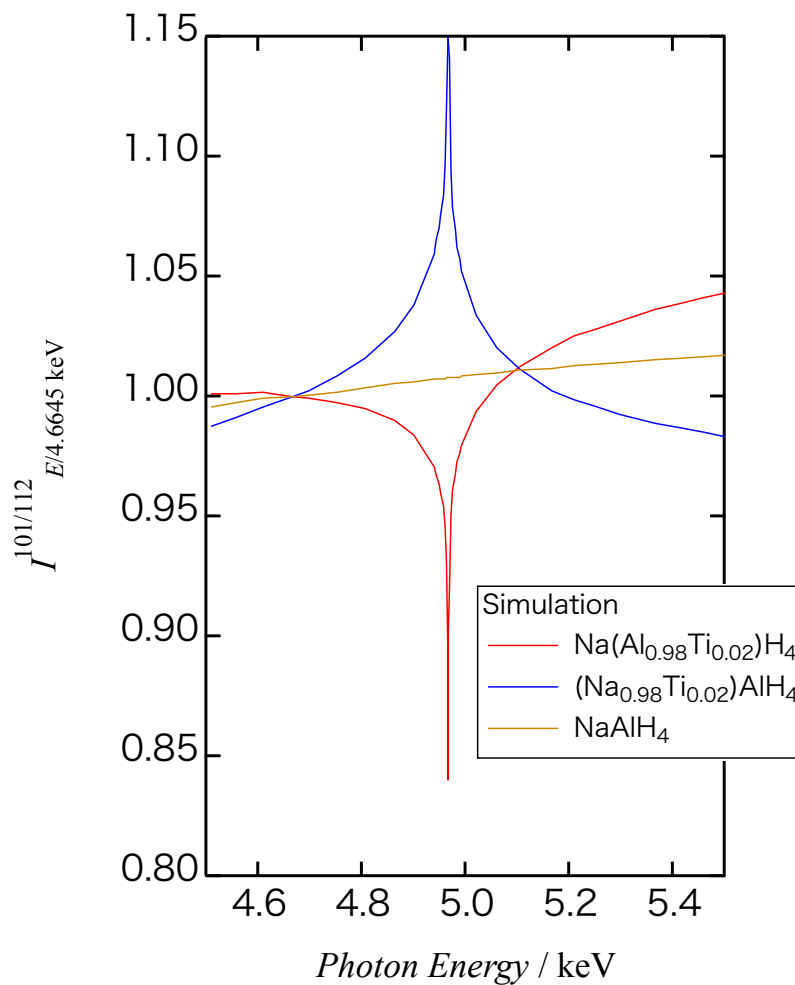


図 2.5.1-4 Ti が NaAlH_4 の Al サイトまたは Na サイトに 2% 置換した場合、Ti の置換していない場合の相対強度比のシミュレーション

図 2.5.1-4 より、Ti K-edge に近づくほど、構造因子の変化が大きくなっているため、K-edge にできるだけ近いエネルギーで測定する方が、大きな変化を観測しやすいと考えられる。しかし、吸収端に近づくほどエネルギー変化に対する強度変化が大きくなるため、入射 X 線エネルギー調整が難しくなり、測定の再現性を得ることが困難となる。したがって、AXS 測定では一般に吸収端から -0.3 keV、-0.025 keV のエネルギーで測定を行う。

ここで、2% の変化を観測するために必要な統計精度について述べる。積算強度 N と統計誤差 σ の間には以下の関係がある。

$$\sigma = \sqrt{N} \quad (32)$$

NaAlH_4 -2 mol% TiCl_3 では、Ti が Al サイトに置換している場合の相対強度比の変化が最大で 2% であるため、統計誤差を最低でも 1% 以下にする必要がある。つまり、統計誤差を 1% 以下にするために、測定は積算強度が 10000 カウント以上になるように行う必要がある。

2.5.1 AXS データの理論式

理論回折強度は次式で与えられる。

$$I(\theta_i) = sS_R(\theta_i)A(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \Phi(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (33)$$

$I(\theta_i)$	理論回折強度	$S_R(\theta_i)$	平板試料の表面荒さ	m_K	多重度
s	尺度因子	$A(\theta_i)$	試料による X 線吸収	F_K	構造因子
P_K	選択配向	$\Phi(\Delta 2\theta_{iK})$	プロファイル関数	$y_b(2\theta_i)$	バックグラウンド
$L(\theta_K)$	ローレンツ因子				

上式より、バックグラウンドを除いたある回折ピークの積分強度は次のようになる。

$$\int I(\theta_i) d\theta = sm_K |F_K|^2 P_K L(\theta_K) \frac{R}{2\mu} \int S_R(\theta_i) d\theta \quad (34)$$

ここで、 R は単位体積の結晶によって回折される X 線の入射 X 線に体する強度比である。

反射法による測定の場合、 $A(\theta) = \frac{R}{2\mu}$ となるため定数である。

相対強度は、

$$\frac{\int I_{K_1}(\theta) d\theta}{\int I_{K_2}(\theta) d\theta} = \frac{m_{K_1} |F_{K_1}|^2 P_{K_1} L(\theta_{K_1}) \int S_R(\theta_{K_1}) d\theta}{m_{K_2} |F_{K_2}|^2 P_{K_2} L(\theta_{K_2}) \int S_R(\theta_{K_2}) d\theta} \quad (35)$$

と表され、表面粗さ $S_R(\theta)$ 、選択配向 P_K が十分に小さいとき、ある入射 X 線エネルギーにおける相対強度比 $I_E^{K_1/K_2}$ は

$$I_E^{K_1/K_2} = \frac{\int f_{K_1}(\theta) d\theta}{\int f_{K_2}(\theta) d\theta} = \frac{m_{K_1} |F_{K_1}|^2 L(\theta_{K_1})}{m_{K_2} |F_{K_2}|^2 L(\theta_{K_2})} \quad (36)$$

となる。

NaAlH_4 、 TiO_2 は $S_R(\theta)$ 、 P_K が十分に小さいことを XRD (Cu $K\alpha$) 解析により確認した。したがって、本研究において実験値とシミュレーション値を比較する場合、多重度とローレンツ因子を考慮したシミュレーション値と比較する。

ローレンツ因子は下記の式を用いて算出した。

$$L(\theta) = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2 \sin^2 \theta \cos \theta} \quad (37)$$

また、多重度の比として NaAlH_4 は $m_{101}/m_{112} = 1$ 、 TiO_2 は $m_{110}/m_{210} = 0.5$ を用いた。

2.5.2 測定方法

X 線異常散乱測定には KEK Photon Factory 7C を用いた。このビームラインは多目的ビームラインであり、通常は測定環境が構築されていないため、測定開始前に環境を整える必要がある。

図 2.5.2-2 に示すように、XAFS 定盤上にゴニオメータを設置し、ディテクタとして Ge SSD (IGLET-16160、Ortec 社製)、図 2.5.2-1 30 cm の空気中における X 線透過率入射 X 線モニタとして電離箱(使用ガス : He 70 / N₂ 30)を設置した。また、Ti K-edge (4.9664 keV) 程度のエネルギーでは図 2.5.2-1 に示すように空気による吸収が大きいため、入射 X 線モニタと試料部の間、試料周りに He パスを配置した。

NaAlH₄は空気活性であるため、グローブボックス (He ガス雰囲気、O₂ < 2 ppm、露点 < -90 °C) 内にて図のカバーで覆い、ガラスプレパラートとカバーの間は真空ガラスで埋め、密閉した。また、試料周りにカバーを取り付け、100 cc/min He フローを行った。He 雰囲気にするすることで、空気による Ti K-edge 付近の X 線の損失を防ぐだけでなく、空気活性な試料の劣化を防ぐ役割も兼ねている。Cu 薄膜の XANES 測定を行い、プレピークを生じるエネルギーを 8.9803 keV としてエネルギー校正を行った。

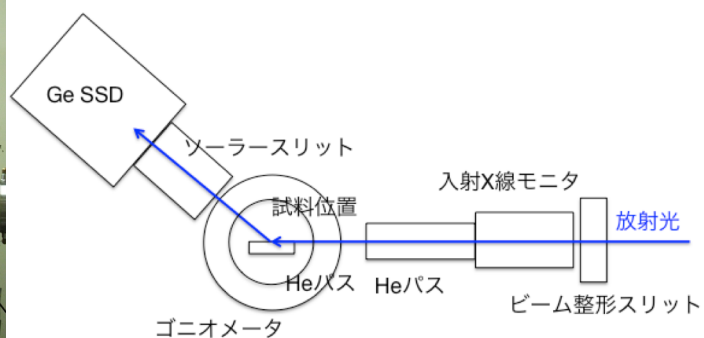
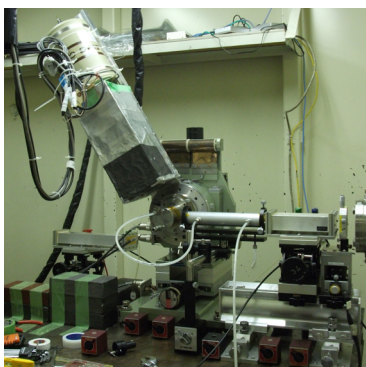
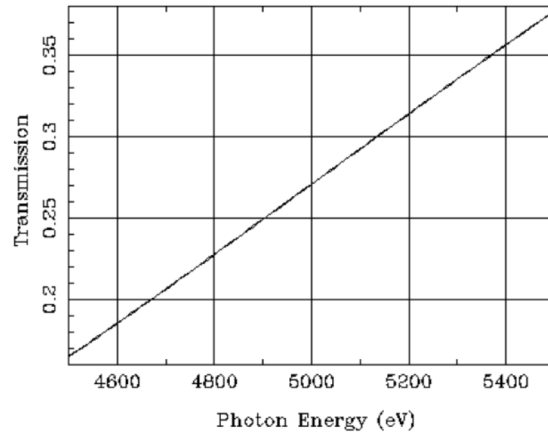


図 2.5.2-2 AXS 測定装置

2.5.3 ルチル型 TiO₂ を用いたデータ解析方法の検討

相対強度比による構造解析の妥当性を検証するため、標準試料として TiO₂ (石原産業純度 99.97%、ル

空間群	格子定数		O の原子座標	
	a=b	c	x=y	z
<i>P</i> 4 ₂ / <i>mnm</i>	4.59342(4)	2.95846(5)	0.304	0

表 2.5.3-1 TiO₂ の結晶構造パラメーター

チル化率 99.1%) を用いて、AXS 解析方法の妥当性について検討を行った。あらかじめ、TiO₂ の結晶構造を XRD (SmartLab, Rigaku, Cu Kα) データの Rietveld 解析により確認した。得られた結晶構造パラメーターを表 2.5.3-1 に示す。得られた結晶構造パラメーターより導出したルチル型 TiO₂ の 110、210 面の結晶構造因子を次に示す。

$$F(110) = 2f_{Ti} - 0.412f_O \quad (38)$$

$$F(210) = 2.156f_O \quad (39)$$

ルチル型 TiO₂ を用いて、Ti を含む 110 面と、Ti を含まない 210 面の強度比をとることにより、Ti の共鳴吸収による相対強度変化を観測し、AXS 解析方法の妥当性を評価した。

入射 X 線エネルギーは、4.6645 keV、4.9395 keV、4.9545 keV において測定を行った。得られた強度データは入射 X 線モニタのカウント数により規格化した。各エネルギーにおける強度規格化後のピークプロファイルを図 2.5.3-1 に示す。各ピークの位置がずれている。測定データのピーク位置と結晶構造パラメーターから計算したピーク位置と比較したところ 1~4 eV 程度のずれが生じていたため、入射 X 線エネルギーが指定値から若干ずれていると考えられる。110 面ピークはピークトップから ±0.022 Å⁻¹、210 面はピークトップから ±0.014 Å⁻¹ をピーク範囲とし、

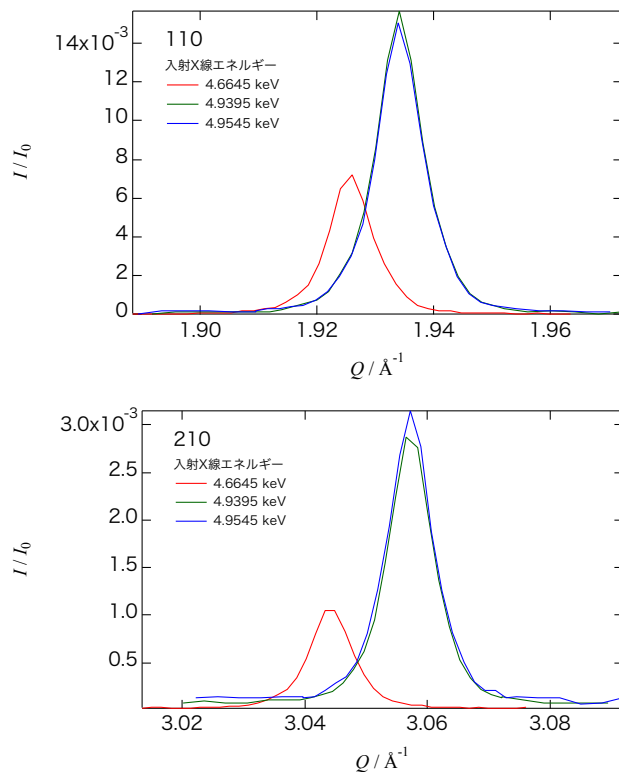


図 2.5.3-1 各測定エネルギーにおける強度規格化後のピークプロファイル。上 110 ピーク 下 210 ピーク

それ以外の部分をベースラインとした。ベースラインの範囲に図 2.5.3-2 示すように一次関数をフィッティングし、この直線をバックグラウンドとした。ピーク強度からバックグラウンドの強度を差し引き、積分強度を求めた。得られた積分強度と入射 X 線モニター値で規格化した積分強度を表 2.5.3-2 に示す。

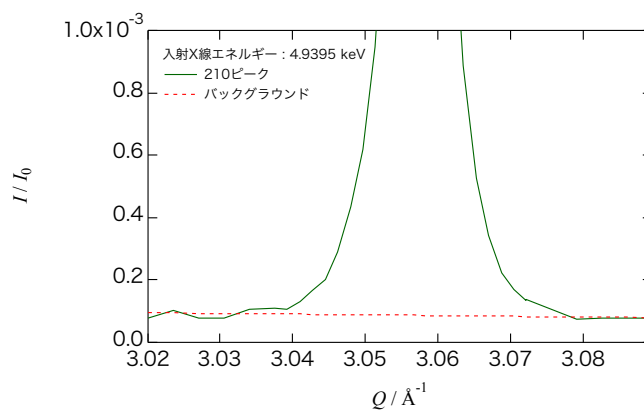


図 2.5.3-2 ピークに対するバックグラウンド

表 2.5.3-2 TiO₂ ピークの積分強度と統計誤差

Photon Energy (keV)	110				210			
	積分強度 (c.p.s.)	統計誤差	規格化積分強度	統計誤差	積分強度 (c.p.s.)	統計誤差	規格化積分強度	統計誤差
4.6645	86464.4	294	0.0391	0.00013	68878.9	262.4	0.00624	0.00002
4.9395	110577.5	332.5	0.0831	0.0002	108663.8	329.6	0.01636	0.00005
4.9545	107953.9	328.5	0.0813	0.0002	46315.1	215.2	0.01739	0.00008

110/210 回折指数の規格化した積分強度の相対強度と誤差を表 2.5.3-3 に、測定値とシミュレーション値の比較を図 2.5.3-3 に示す。

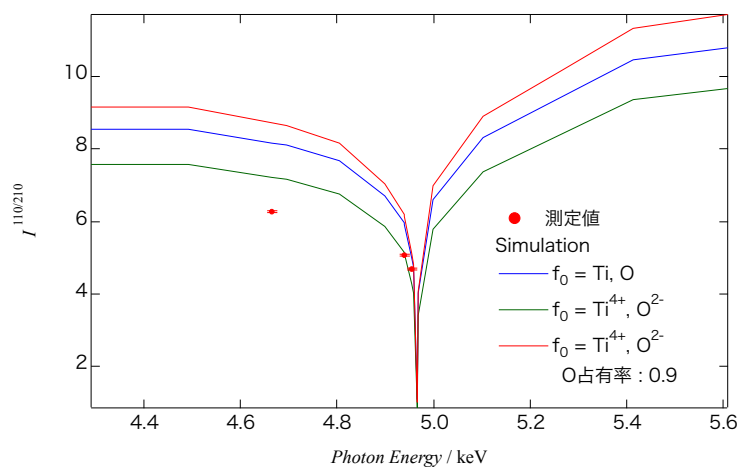


図 2.5.3-3 TiO₂ の 110/210 相対強度

シミュレーション結果が示すように、相対強度は Ti、O の価数の違いによる f_0 の違い、O の占有率の影響を受ける。すべての元素の価数を求めることは難しいため、式(40)に示すように、4.6645 keV の強度比 $I_{4.6645\text{ keV}}^{110/210}$ により、他のエネルギーの強度比 $I_E^{110/210}$ を規格化した。

$$I_{E/4.6645\text{ keV}}^{110/210} = \frac{I_E^{110/210}}{I_{4.6645\text{ keV}}^{110/210}} \quad (40)$$

以後、エネルギーによる相対強度比を、相対強度比と呼ぶ。計算結果を表 2.5.3-3 に示す。

表 2.5.3-3 相対強度、相対強度比と誤差

Photon Energy (keV)	$I^{110/210}$		$I_{E/E=4.6645\text{keV}}^{110/210}$	
	相対強度	誤差	相対強度比	誤差
4.6645	6.26	0.03	1.000	0.007
4.9395	5.08	0.02	0.811	0.005
4.9545	4.67	0.02	0.746	0.005

これにより、価数による f_0 の差異や、占有率の影響が小さくなることがシミュレーションから分かった (図 2.5.3-4)。また、測定値ともよく一致した。

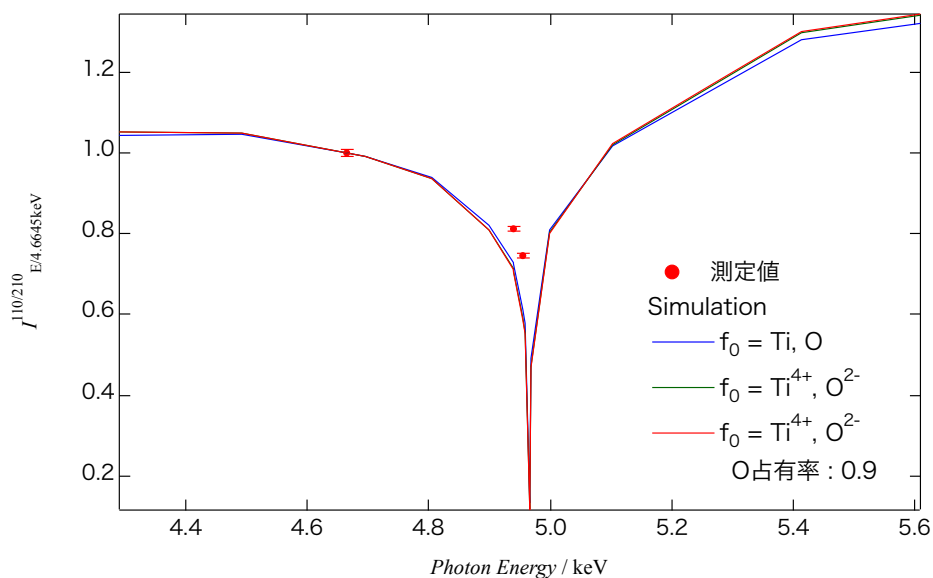


図 2.5.3-4 TiO₂ の 110/210 相対強度比 : 4.6645 keV の相対強度により規格化

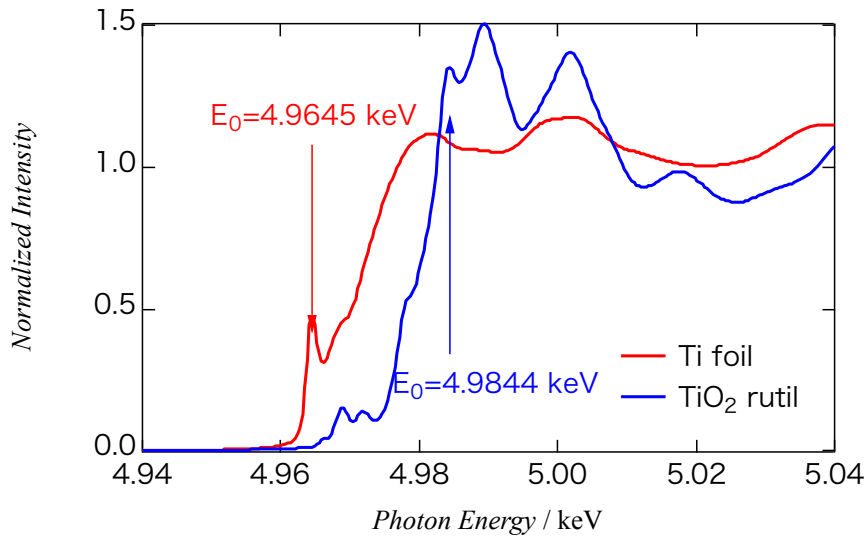


図 2.5.3-6 Ti foil、TiO₂の XANES スペクトル

さらに実測値とシミュレーション値を一致させるためには、吸収端エネルギーの補正が必要であると考えられる。Ti の異常散乱項は金属 Ti の吸収端をもとに計算されている。Ti と TiO₂ は、図 2.5.3-6 に示すように吸収端エネルギーが異なる。ピークトップを吸収端エネルギー E_0 とした場合、Ti は 4.9645 keV、TiO₂ は 4.9844 keV であり、 E_0 は約 20 eV 異なる。そこで、シミュレーションのエネルギーを 20 eV 高エネルギー側にシフトさせると測定値とシミュレーション値がほぼ測定値の誤差の範囲で一致した (図 2.5.3-5)。

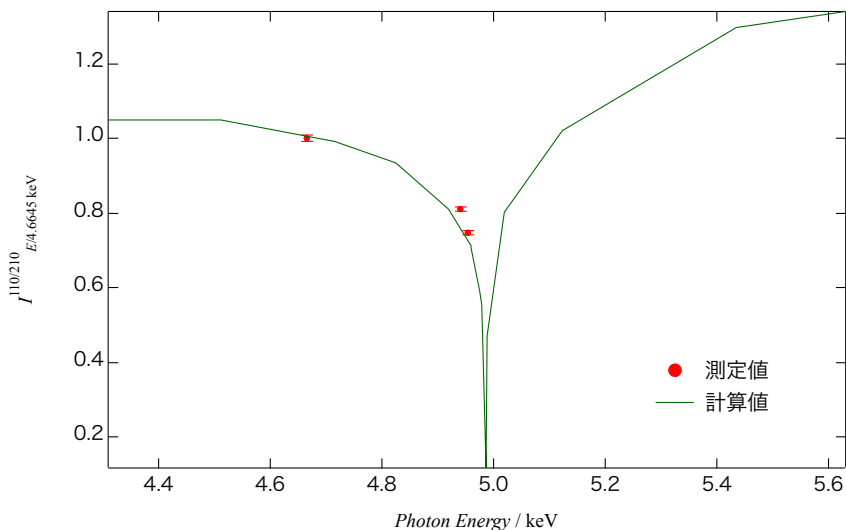


図 2.5.3-5 相対強度比の測定値とシミュレーション値の比較：シミュレーション値を 20 eV 高エネルギー側にシフト

したがって、特定のピークの相対強度比と試料の吸収端を求めることで、Ti の占有サイトに関する構造解析が可能であることがわかった。しかし、目的元素の化合物が複数含まれる場合、XANES 測定による吸収端の決定は困難である。吸収端をシフトさせなくとも、相対強度比のシミュレーション値と測定値はよく一致することから、シミュレーション値と測定値の相対強度比の比較により Ti の占有サイトの決定は可能であると考えられる。

2.6 Ti K-edge XAFS 測定

2.6.1 測定方法

Ti K-edge XAFS 測定は KEK Photon Factory BL9A を用いて測定を行った。透過法測定では、入射 X 線強度 I_0 と試料を透過した X 線強度 I_1 を測定する。 I_1 と I_0 には次式の関係がある。

$$I_1 = I_0 \exp(-\mu t) \quad (41)$$

ここで、 t は試料厚み、 μ は X 線線吸収係数である。

透過法測定では吸収端前後のエッジジャンプを 1、 $\mu t < 4$ になるよう調節すると S/N のよい測定が可能であることが知られている。しかし、 $\text{NaAlH}_4 - x \text{ mol\% TiCl}_3$ 系では窒化ホウ素を用いて試料の濃度調整を行って理想的な条件に近づけられず、S/N が悪くなることが予想されたため、蛍光法により測定を行った。図に装置構成を示す。

試料はグローブボックス (He ガス雰囲気、 $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$ 、露点 $< -90 \text{ }^\circ\text{C}$) 中にてユニパック (ポリエチレン製、 0.04 mm) にいれ、シーラーを用いて密封した。XAFS 測定に使用した試料と同じロットの試料、XAFS 測定後の試料の X 線回折測定を行い、空気流入による試料の変質がないことを確認した(図 2.6.1-1、図 2.6.1-2)。

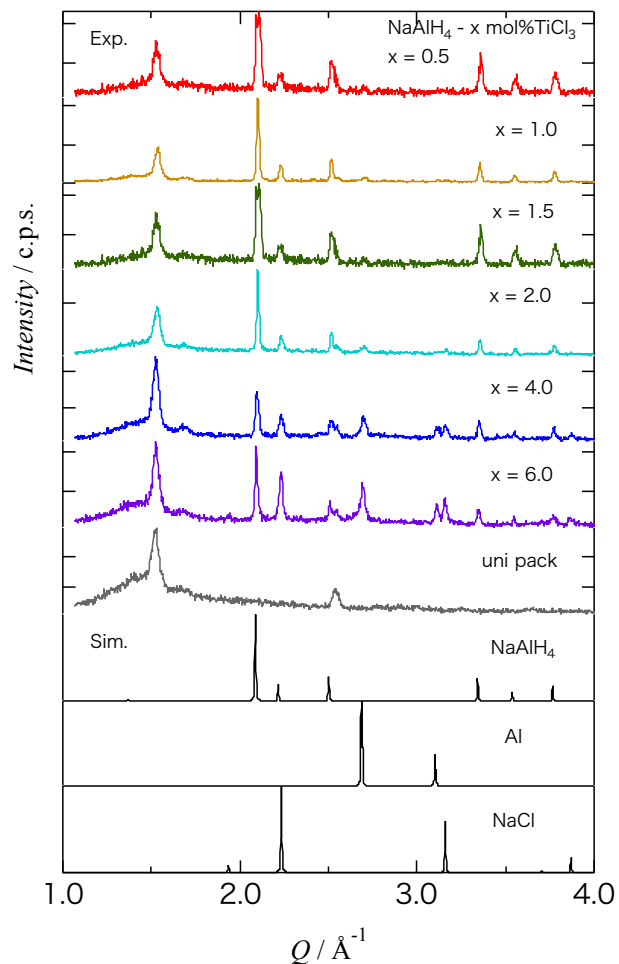


図 2.6.1-1 $\text{NaAlH}_4 - x \text{ mol\% TiCl}_3$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0$) の XAFS 測定に使用した試料の XRD プロファイル

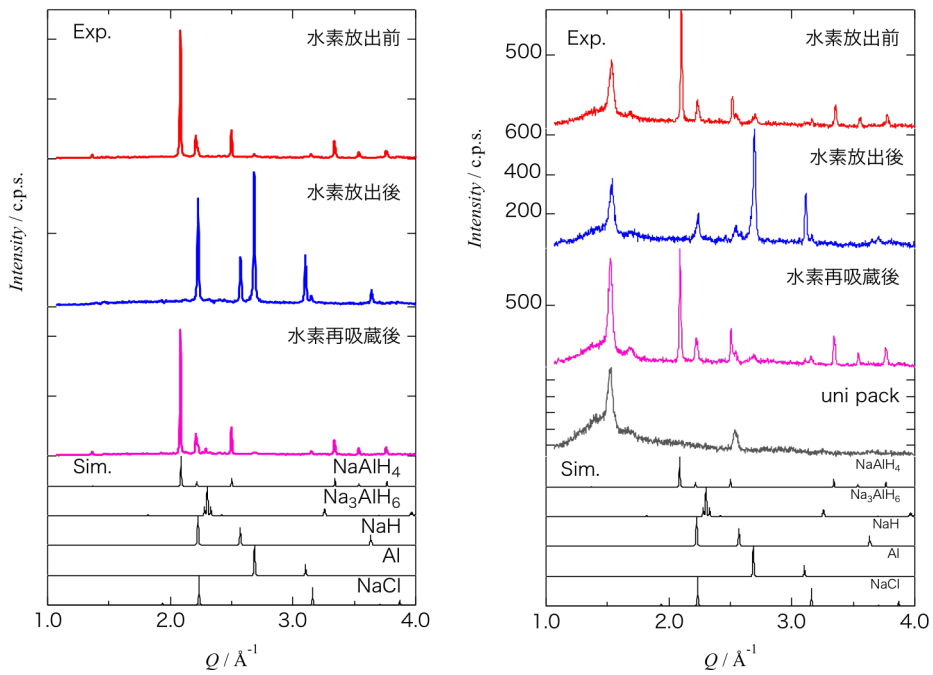


図 2.6.1-2 $\text{NaAlH}_4 - 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ 水素放出前、水素放出後、水素再吸蔵後の XRD プロファイル。左：XAFS 測定に使用したものと同ロットの試料 右：XAFS 測定後の試料

測定データは吸収端から-150~30 eVの範囲 (Pre edge) と 150 eV~990 eVの範囲 (Post edge) にスプライン関数をフィットさせ両者の差が1になるように規格化を行った(図 2.6.1-3)。XAFS スペクトルの規格化ソフトウェアとして Athena を用いた[59]。

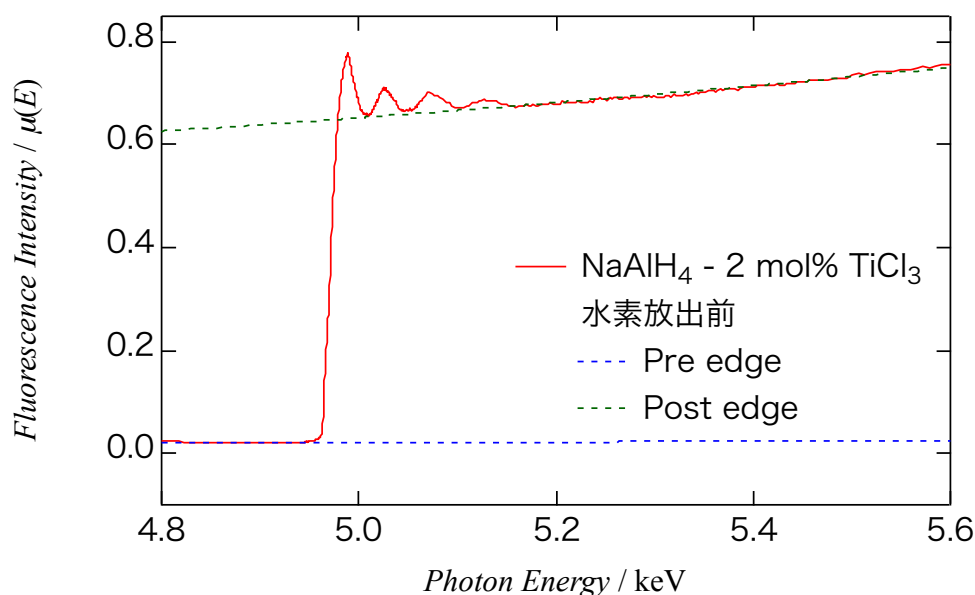


図 2.6.1-3 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の XAFS スペクトルの規格化

2.6.2 吸収端エネルギー E_0 と価数の評価

吸収端エネルギー E_0 は、2.6.1 節で示した方法により規格化し、規格化後の強度が 0.5 になるエネルギーとして決定した (図 2.6.2-1)。なお、Ti プレピークのエネルギーが Ti K-edge エネルギーである 4.9965 keV となるようにエネルギー校正を行った。

次に、標準試料を用いて、下記の方法により Ti の価数導出のための近似直線の導出を行った。

- Ti の価数は 0 として固定
- TiO、Ti₂O₃、TiO₂ の価数をそれぞれ 2、3、4 と仮定
- 縦軸を価数、横軸を Ti の E_0 とのエネルギー差とし、Ti、TiO、Ti₂O₃、TiO₂ のエネルギー差と価数から、一次関数を導出 (図 2.6.2-2)

得られた近似直線より、Ti の価数 = エネルギー差 (keV) × 3333 で求めることとした。

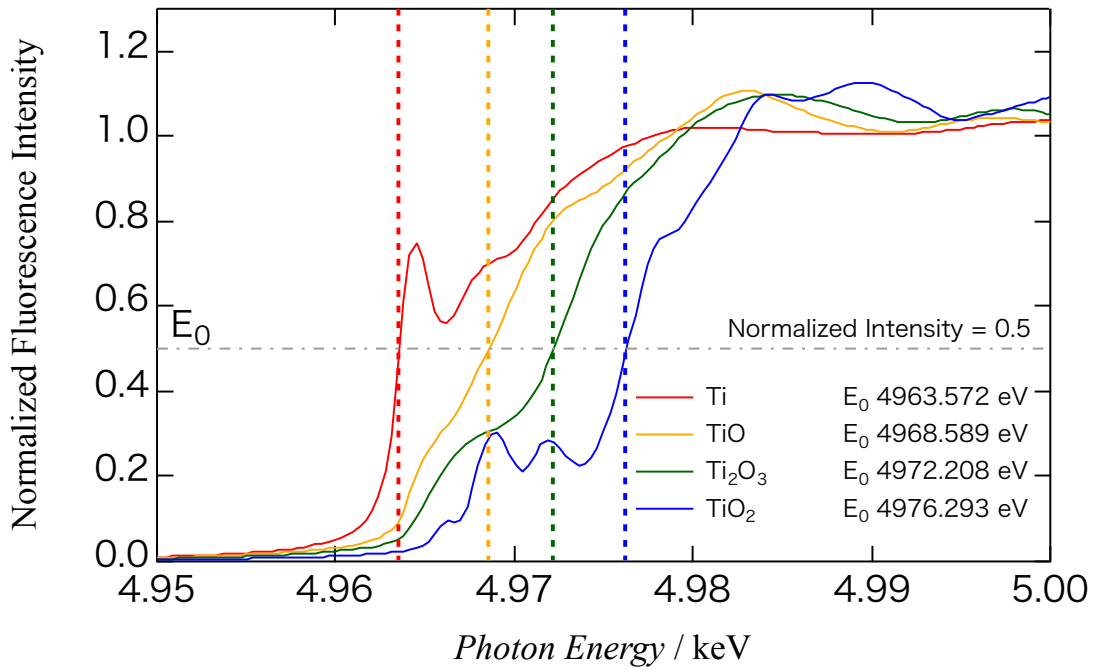


図 2.6.2-1 Ti、TiO、Ti₂O₃、TiO₂ の吸収端エネルギー E_0

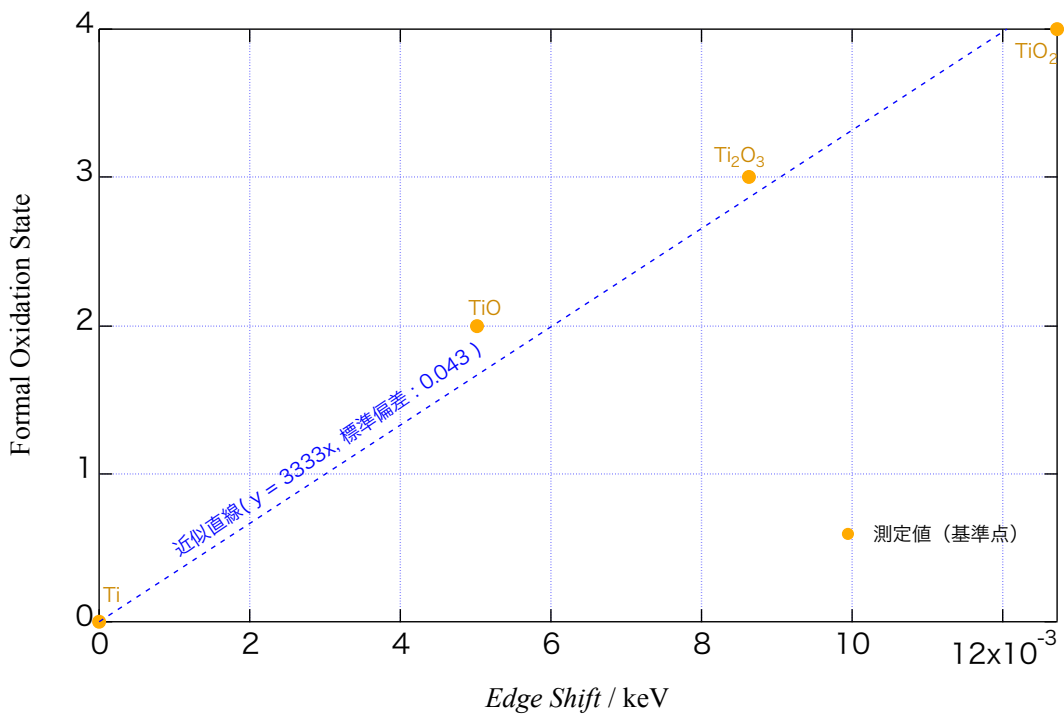


図 2.6.2-2 吸収端エネルギー E_0 の Ti との差より価数を求めるための近似直線

2.6.3 フィッティングによる EXAFS スペクトルの解析

EXAFS スペクトルの基本式を下記に示す。

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_j \frac{N_j F_j(k) \exp(-2k^2 \sigma_j^2)}{kr_j^2} \sin(2kr_j + \phi_j(k)) \quad (42)$$

$F_j(k)$	後方散乱因子	$\phi_j(k)$	位相因子
S_0^2	多体効果	r_j	配位距離 (Å)
σ_j	Debye Waller 因子 (Å)	E_0	k の原点 (eV)
N_j	配位数		

基本式に基づき EXAFS のフィッティングを行う場合、 $F_j(k)$ 、 $\phi_j(k)$ は理論計算によって求め、その他のパラメーターをフィッティングにより求める。一般に未知試料の S_0^2 は、標準試料のフィッティングによって求める。本研究では、標準試料として Ti 薄膜を使用し、 $S_0^2 = 0.61$ を得た。以後、EXAFS の解析では $S_0^2 = 0.61$ として解析を行った。

2.7 Al K-edge XAFS

Al K-edge は 1559.6 eV であり、軟 X 線領域にある。Al K-edge の XAFS 測定では、試料による吸収が大きくなり透過法による測定が難しいため、測定方法として電子収量法や蛍光法が用いられる。軟 X 線領域では内殻励起の緩和過程として蛍光放出よりオージェ電子放出の方が支配的になる。そのため、軟 X 線領域では一般に電子収量法が XAFS 測定法として用いられる。

電子収量法にはエネルギー選別を行わない全電子収量 (Total Electron Yield : TEY) 法とエネルギー選別を行いオージェ電子のみを測定するオージェ電子収量 (Auger Electron Yield : AEY) 法、阻止電場を用いてある一定のエネルギーより高いエネルギーの電子のみを測定する部分電子収量 (Partial Electron Yield : PEY) 法がある。このうち、全電子収量法は試料からの放出電子による電流値を測定すれば良いため、測定系が単純であり、3つの測定法の中で最も高い信号強度が期待できる。目的元素量が数%以下の希薄試料の場合には蛍光法が利用されることもあるが、本研究では、試料中の目的元素濃度が高いため、蛍光法ではなく全電子収量法により測定を行うこととした。

Al K-edge XAFS は KEK Photon Factory BL 11A にて測定を行った。空気による吸収が非常に大きい軟 X 線領域の XAFS を行うため、 10^{-5} Pa 以下の高真空下において測定を行う必要がある。また、 NaAlH_4 試料は空気活性であるので、グローブボックス内

で試料を不活性ガス雰囲気中に封入可能で、かつ BL11A の真空ビームラインに接続可能な小型チャンバーを製作した (図 2.7-1)。チャンバーに取り付けた Ni 板に導電性のカーボンテープを貼り、試料粉末を塗布した (図 2.7-2)。



図 2.7-1 Al K-Edge XAFS 測定用
チャンバー

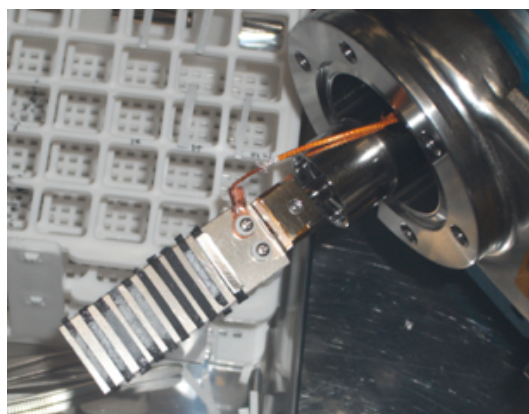


図 2.7-2 試料セル部

3 実験結果

3.1 試料合成

3.1.1 ミリング時間の変更による試料の高純度化

合成した NaAlD_4 の中性子回折測定の結果、ミリング時間を 5 時間として合成した NaAlD_4 では原料である NaD と AlD_3 が未反応のまま残っていた(図 3.1.1-1)。そこで、未反応原料を少なくするために、ミリング時間を 8 時間と 10 時間として合成を行った。

図 3.1.1-1 に示すように、8 時間ではわずかに原料が残っていたが、10 時間では生成した NaAlD_4 が一部分解し Na_3AlD_6 が生じていた。したがって、ミリング時間としては 9 時間が最適であるとした。

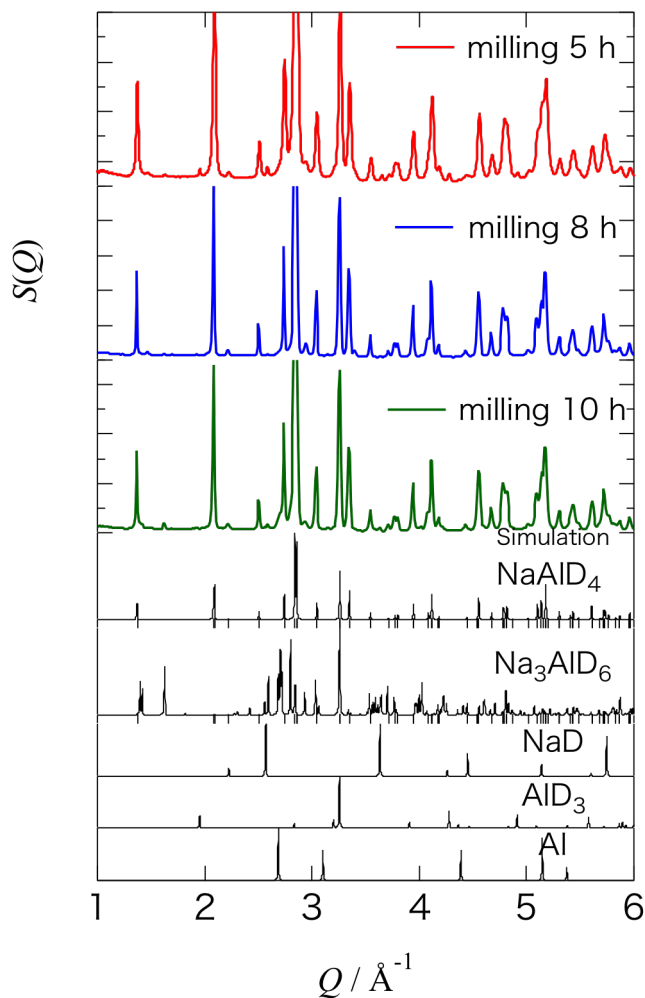


図 3.1.1-1 ミリング時間を変えて合成した NaAlD_4 の中性子回折プロファイル

3.1.2 熱処理が試料の結晶性に与える影響

中性子回折により測定した熱処理による結晶性の変化を図 3.1.2-1 に示す。NaAlH₄ は MM 法で合成した NaAlD₄ の状態に近づけるため、3 時間ミリングを行った。NaAlH₄、NaAlD₄ ともに熱処理を行うと 2.85 Å⁻¹ のピークが分裂していることから、熱処理により試料の結晶性が向上したと考えられる。Rietveld 法のようなピークフィッティングによる解析では結晶性が良い試料の方が、精密な解析が行えるため、本研究の試料では熱処理を行うこととした。

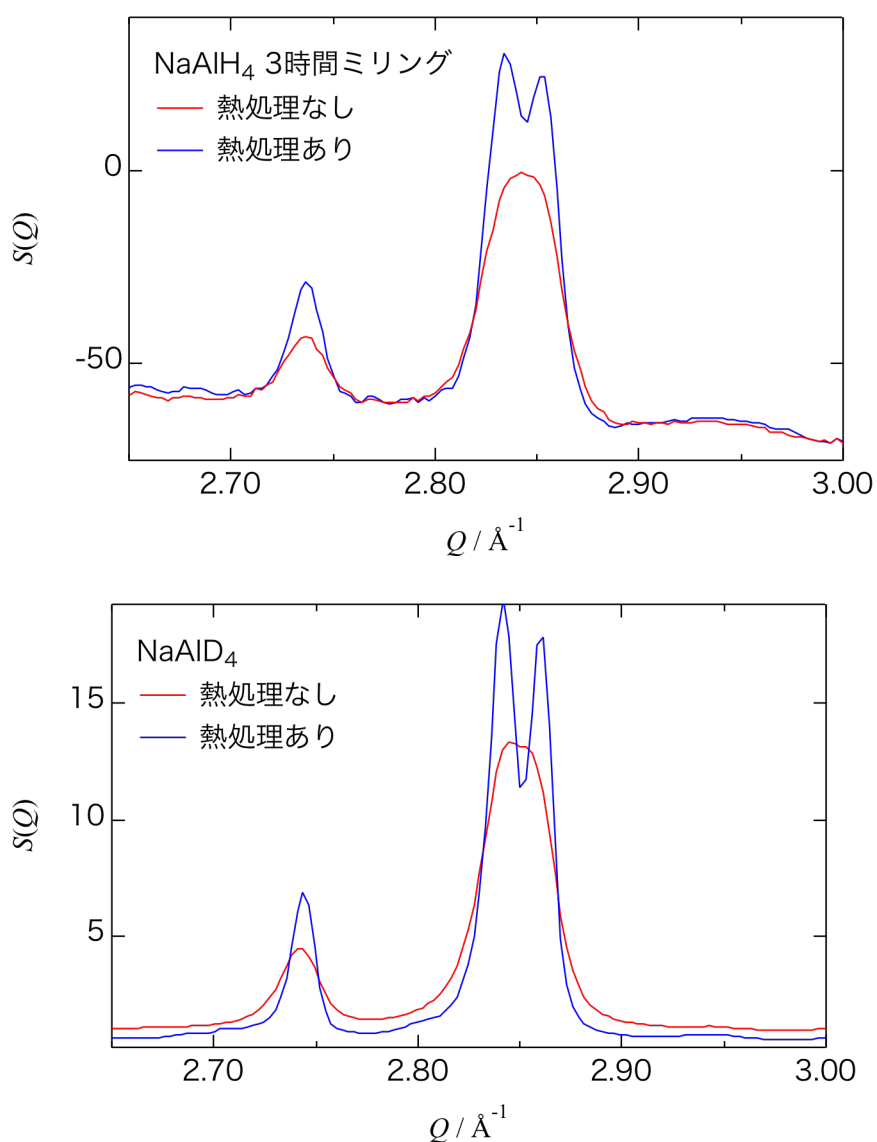
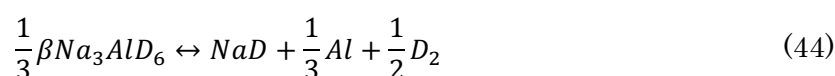
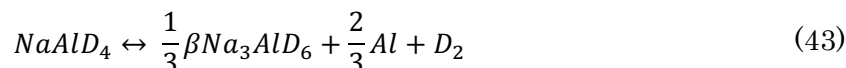


図 3.1.2-1 熱処理による中性子回折プロファイル変化。上 : NaAlH₄ 下 : NaAlD₄

3.2 NaAlD₄ への TiCl₃ 添加と水素吸蔵放出反応特性の評価

合成した NaAlD₄ が NaAlH₄ と同様の水素吸蔵放出反応を示すか確認するため、水素圧力組成等温線 (Pressure Composition Temperature : PCT) 測定を行った。

TiCl₃ を添加した NaAlD₄ は式(8)、(9)と同様の下記の 2 段階の反応により水素を吸蔵放出すると予想され、PCT 曲線は 2 つのプラトーを持つと考えられる。



2.2 で示した方法により作製した NaAlD₄・2 mol%TiCl₃ について、398 K、403 K、408 K における PCT 測定を行った。測定結果を図 3.2-1 に示す。2 段階の吸蔵放出反応が観測されており、NaAlH₄ と同様の水素吸蔵放出反応を示すことが分かった。

また、この結果から Van't Hoff プロットにより生成エンタルピー ΔH を求めた。結果を表 3.2-1 に示す。放出過程では、プラトー圧と温度に相関がはっきりと現れていたため、Van't Hoff プロットの直線近似がよく当てはまった。

表 3.2-1 PCT 曲線から求めた各温度のプラトー圧と生成エンタルピー

反応式	プラトー圧 (MPa)			ΔH (kJ/mol H ₂)	
	398 K	403 K	408 K	測定値	文献値
Na ₃ AlD ₆ → 3NaD + Al + 3/2D ₂	0.049	0.065	0.083	108.3	47
NaAlD ₄ → 1/3Na ₃ AlD ₆ + 2/3Al + D ₂	2.758	3.256	3.516	32.8	37

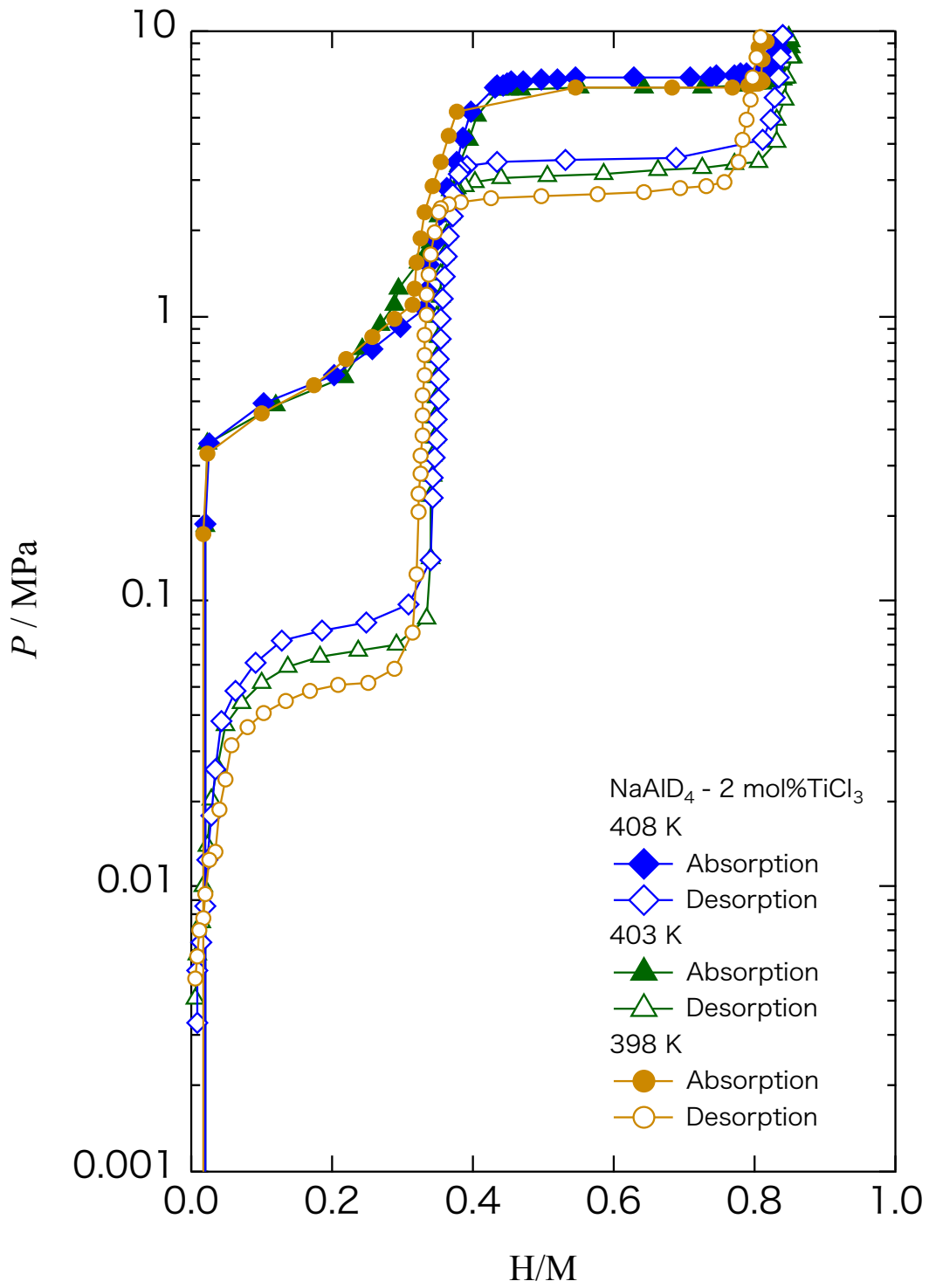


図 3.2-1 NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ の PCT 曲線

3.3 *ex situ* 中性子/X線回折測定

3.3.1 Rietveld 解析結果

NaAlD₄、NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後の中性子回折測定データ及び X 線回折データの Rietveld 解析結果を表 3.3.1-1、表 3.3.1-2、図 3.3.1-1、図 3.3.1-2 に示す。

表 3.3.1-1 Rietveld 解析結果：相分率と信頼度因子

組成		測定方法	相分率				信頼度因子	
			NaAlD ₄	Na ₃ AlD ₆	NaCl	Al	R _{wp} (%)	NaAlD ₄ R _B (%)
NaAlD ₄		ND	0.973	0.027	—	0	4.59	2.36
		XRD	1.000	0	—	0	1.48	2.51
NaAlD ₄ -2 mol% TiCl ₃	水素放出前	ND	0.903	—	0.066	0.031	4.24	2.66
		XRD	0.861	—	0.058	0.080	1.96	1.94
	水素再吸蔵後	ND	0.864	0.045	0.073	0.018	5.64	2.53
		XRD	0.783	0	0.054	0.163	2.34	2.97

表 3.3.1-2 Rietveld 解析結果：Al サイトへの Ti 置換量と格子定数

組成		測定方法	占有率(%)		格子定数(Å)		単位胞体積 V(Å ³)
			Al	Ti@Al	a=b	c	
NaAlD ₄		ND	—	—	5.01650(4)	11.34930(10)	285.608(4)
		XRD	—	—	5.01554(7)	11.3241(3)	284.864(9)
NaAlD ₄ -2 mol% TiCl ₃	水素放出前	ND	0.9786(5)	0.0213(5)	5.01678(3)	11.34932(8)	285.640(3)
		XRD	0.97(2)	0.02(2)	5.01169(4)	11.3224(19)	284.385(5)
	水素再吸蔵後	ND	0.9945(5)	0.0054(5)	5.018966(15)	11.33899(4)	285.629(16)
		XRD	0.99(25)	0.00(2)	5.01476(5)	11.3242(2)	284.703(6)

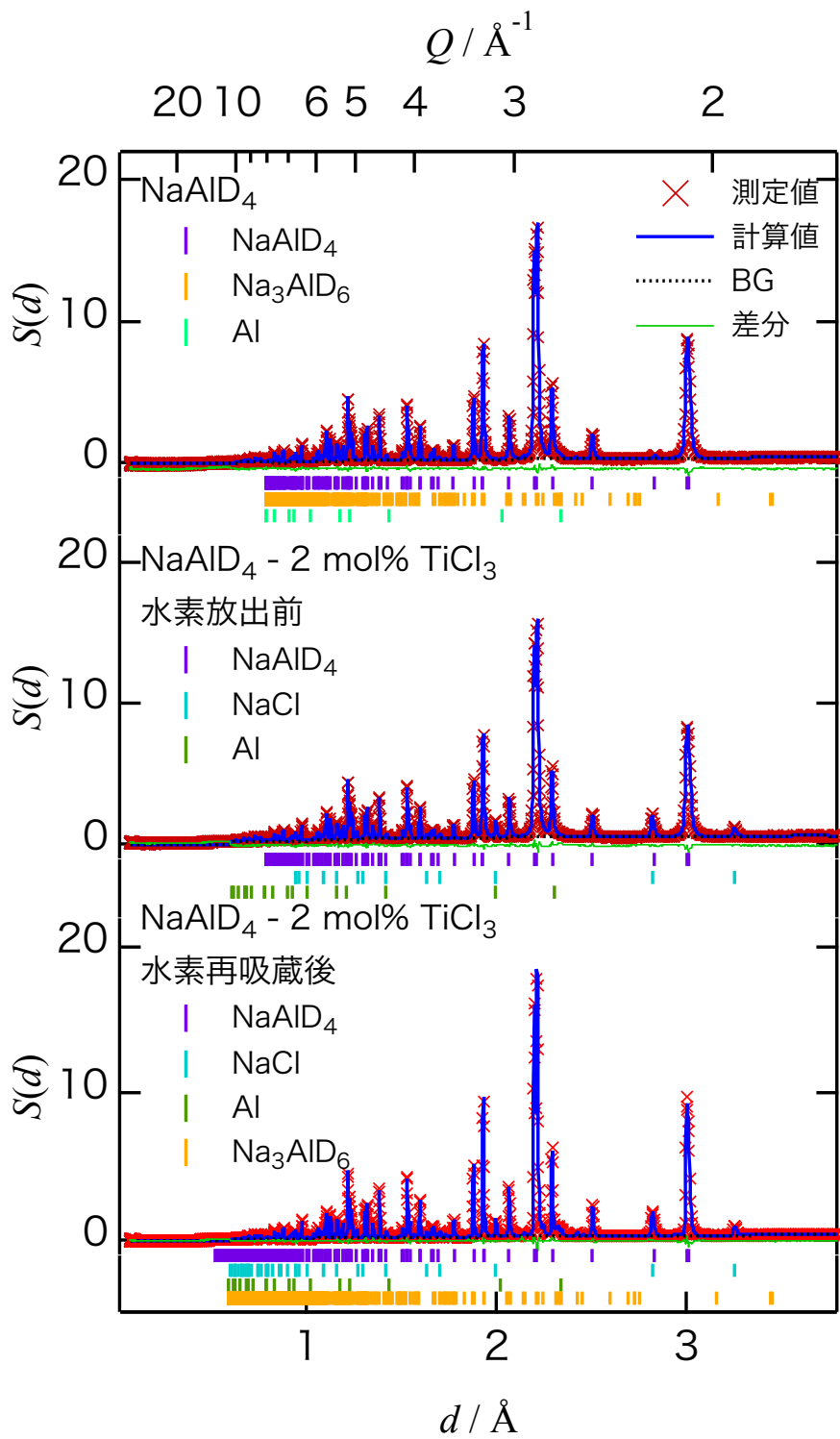


図 3.3.1-1 中性子回折データの Rietveld 解析

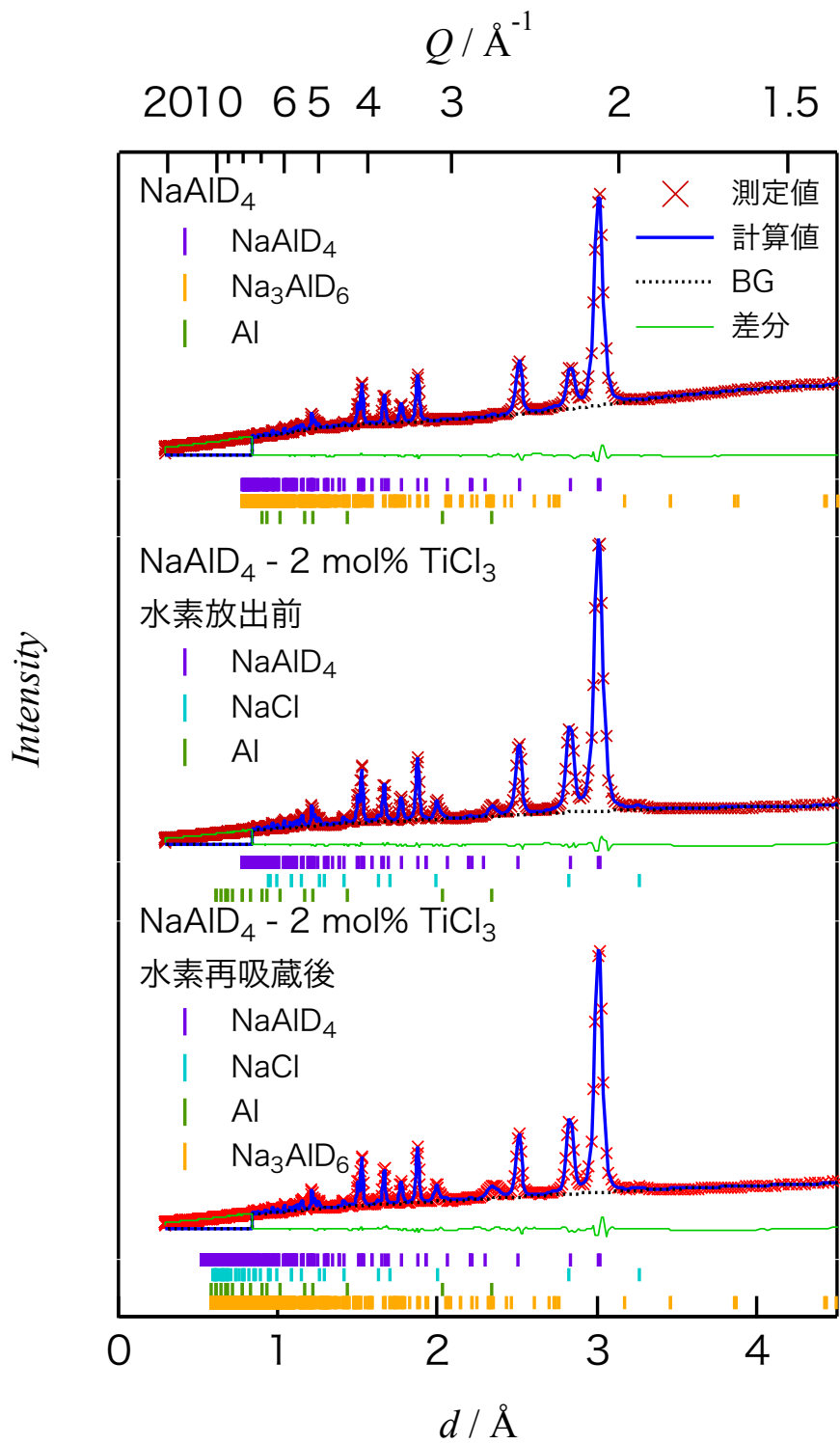


図 3.3.1-2 X 線回折データの Rietveld 解析

TiCl₃ 添加前の試料では、中性子回折により NaAlD₄ の他に Na₃AlD₆ が副相として観測された。Hauback らが合成した NaAlD₄ の相分率は 45% [4] であるが、本研究で合成した NaAlD₄ の相分率は 97.3 % であり、純度が高い。

NaAlD₄ - 2 mol%TiCl₃ 水素放出前の試料では、中性子回折、X 線回折ともに NaAlD₄、NaCl、Al が観測された。NaAlD₄ - 2 mol%TiCl₃ 水素再吸蔵後の試料では中性子回折測定により NaAlD₄、Na₃AlD₆、NaCl、Al が観測された。X 線回折測定においては、Na₃AlD₆ のピークが観測できなかった。Na₃AlD₆ は対称性が低いためピーク強度が小さく、かつ試料量が少ないために十分な統計が得られていないためと考えられる。また、中性子回折から求めた Al の相分率が X 線回折から求めた Al の相分率より小さいのは、中性子回折では NaAlD₄ のピークのテールと Al のピークが重なっていることが影響していると考えられる。Rietveld 解析により、Ti が Al サイトへ 2% 程度置換していることを示唆する結果が得られた。4 配位構造の Al と Ti のイオン半径は Al³⁺ : 0.39 Å、Ti⁴⁺ : 0.42 Å であることから [60]、数パーセントの置換固溶が生じた場合、単位胞体積が膨張すると考えられるが、本研究の結果として、単位胞体積に極僅かな変化しか見られなかった (図 3.3.1-3)。

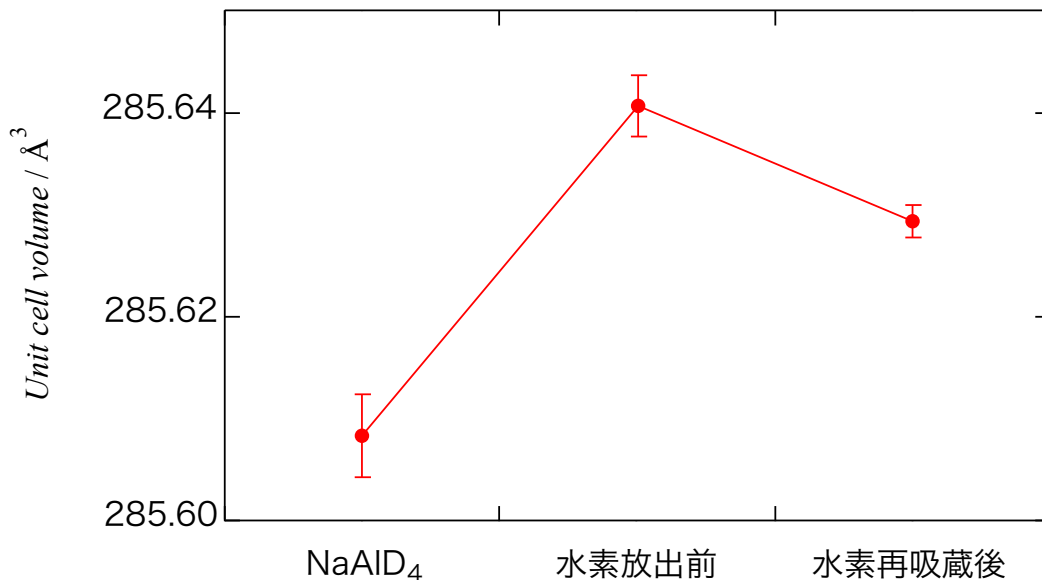


図 3.3.1-4 中性子回折データの Rietveld 解析から求めた NaAlD₄ の単位胞体積

水素再吸蔵後では Ti は Al サイトへはほとんど置換していない。XRD データの解析結果より、水素放出前に比べ水素再吸蔵後は Al の析出量が 5.4 倍になっていた。また、

中性子回折データの解析では水素放出前に存在しなかった Na_3AlH_6 が観測されている。

$\text{NaAlD}_4 \cdot 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ 水素放出前、水素再吸蔵後の Al 111、002 面の X 線回折ピークを比較すると(図 3.3.1-4 上図)、水素再吸蔵後では Al 111 ピークの low Q 側にピークが生じている。Al 002 ピークでは水素放出前、水素再吸蔵後で変化は確認できなかった。Brinks らの報告では[34]、水素吸蔵放出を繰り返した $\text{NaAlH}_4 \cdot 10 \text{ mol\% TiCl}_3$ において fcc 構造を保った Al-rich な Al-Ti 合金相の生成が観測されている。本研究でも同様に、Al-Ti 合金の生成により Al 111 ピークに変化が生じた可能性がある。しかし、Brinks ら報告では Al 111 ピークの high Q 側に Al-Ti 合金のピークが観測されており、本研究の測定結果とは異なる。Brinks らの報告と本研究では、軽水素化物と重水素化物という試料の違いがあるものの、Al 111 のピークの変化の傾向が一致しない原因は不明である。

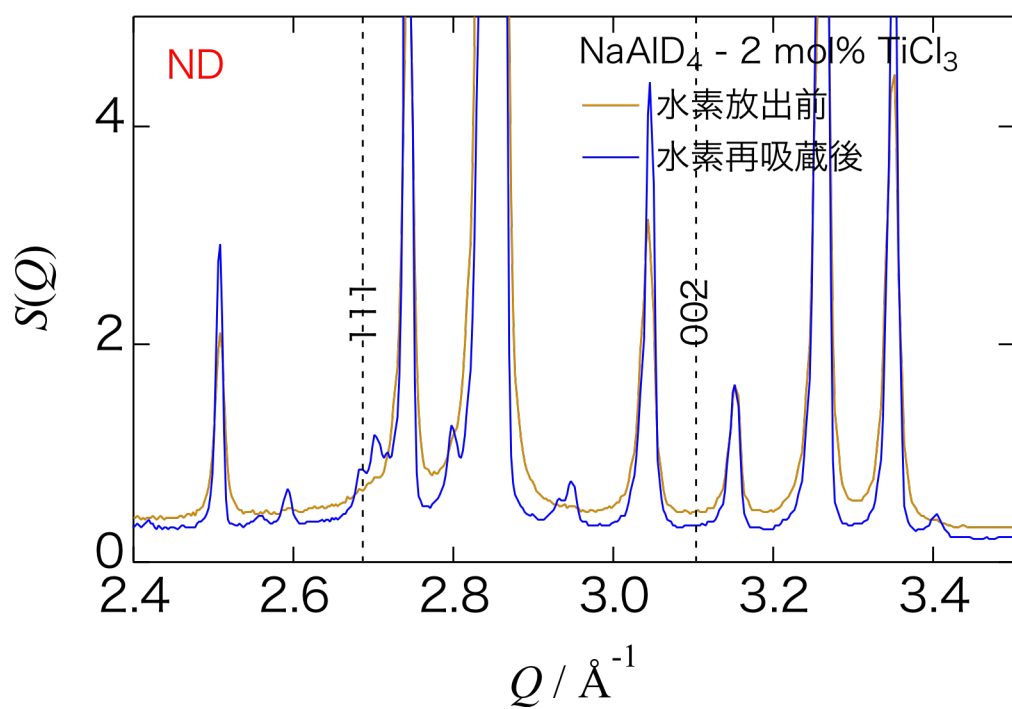
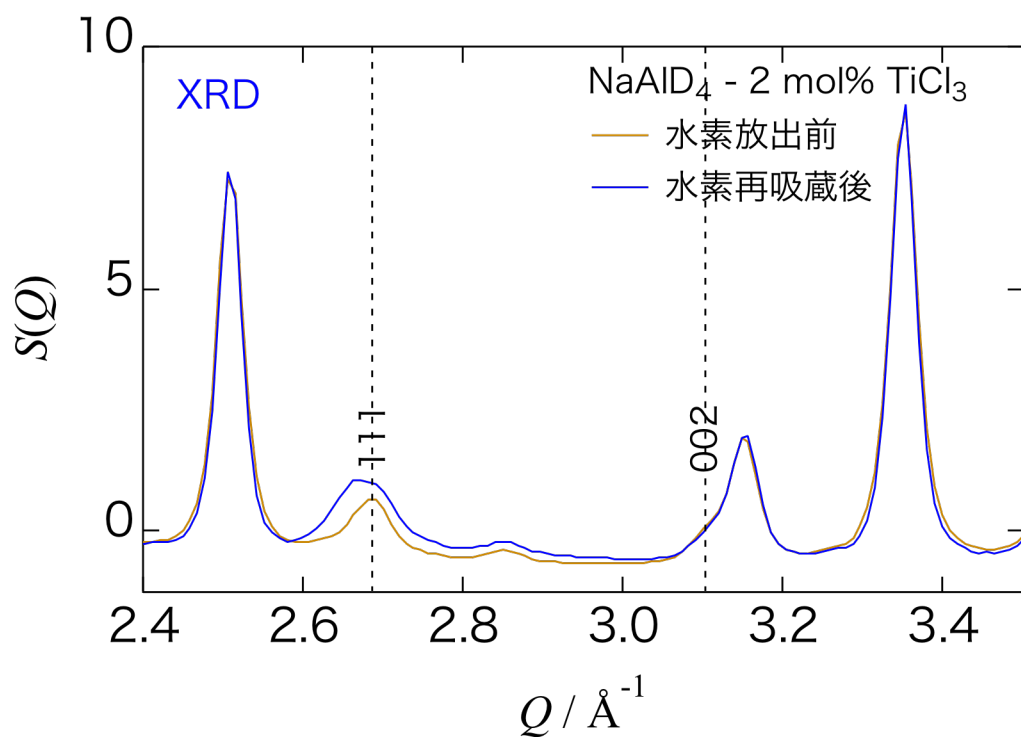


図 3.3.1-3 NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後の Al の回折ピーク比較。点線は $a=4.04975 \text{ \AA}$ の金属 Al のピーク位置上：X 線回折上：中性子回折

3.3.2 中性子回折データから求めた二体相関関数

NaAlD₄、NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後の中性子回折データ ($S(Q)$)を図 3.3.2-1 に示す。また、この $S(Q)$ から求めた二体分布関数、 $G(r)$ を図 3.3.2-2 に示す。 $S(Q)$ は NaAlD₄、NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後ともにほぼ一致している。 $G(r)$ では [AlD₄]-ユニットの Al-D 相関に相当する $r = 1.63 \text{ \AA}$ のピークは TiCl₃ 添加前後でほぼ一致しており、TiCl₃ 添加による Al 周りの D の欠損はほとんど無いと考えられる。また、low- r 範囲では NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の振幅が大きい、high- r では NaAlD₄、NaAlD₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後ともにほとんど一致している。したがって、50 \AA の範囲では長周期構造はほぼ一致している。

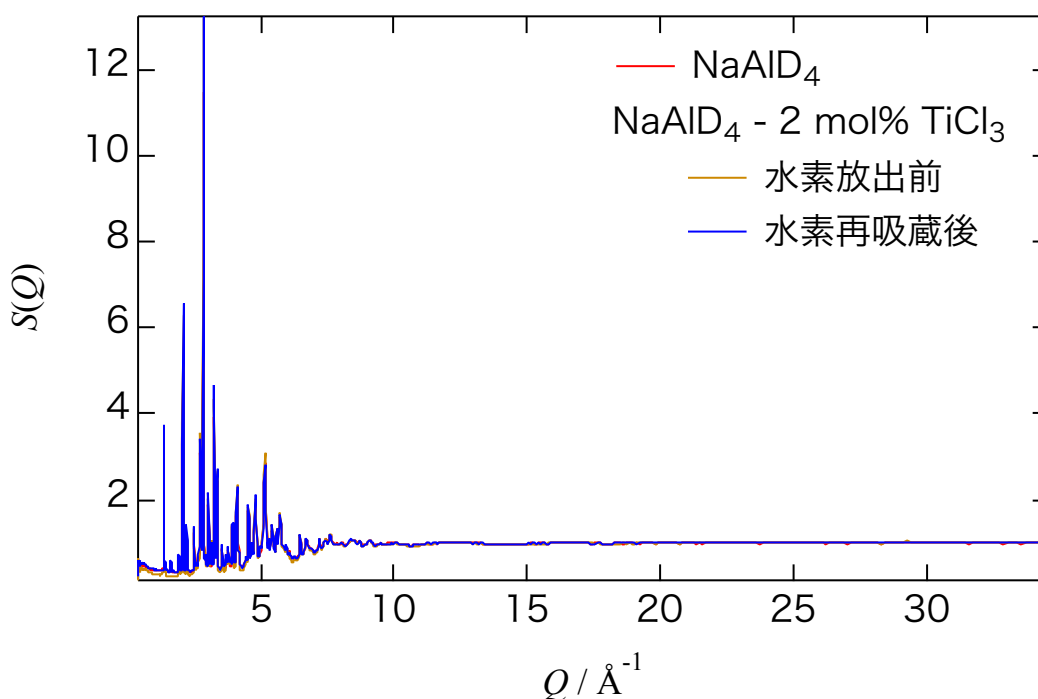


図 3.3.2-1 NaAlD₄、NaAlD₄-2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後の $S(Q)$

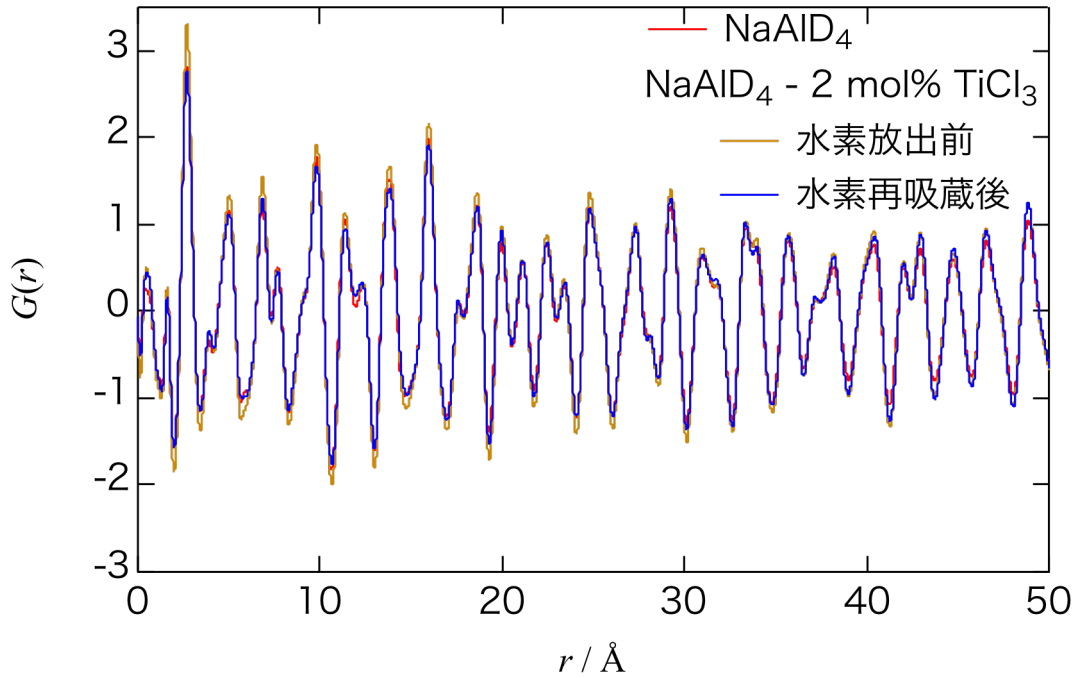
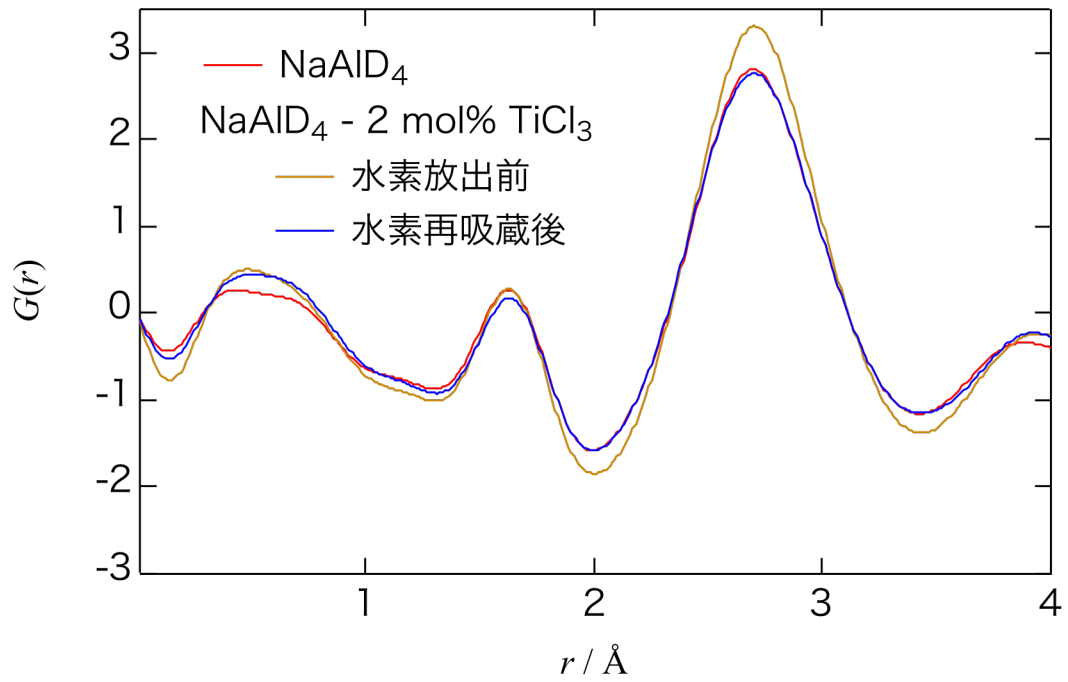
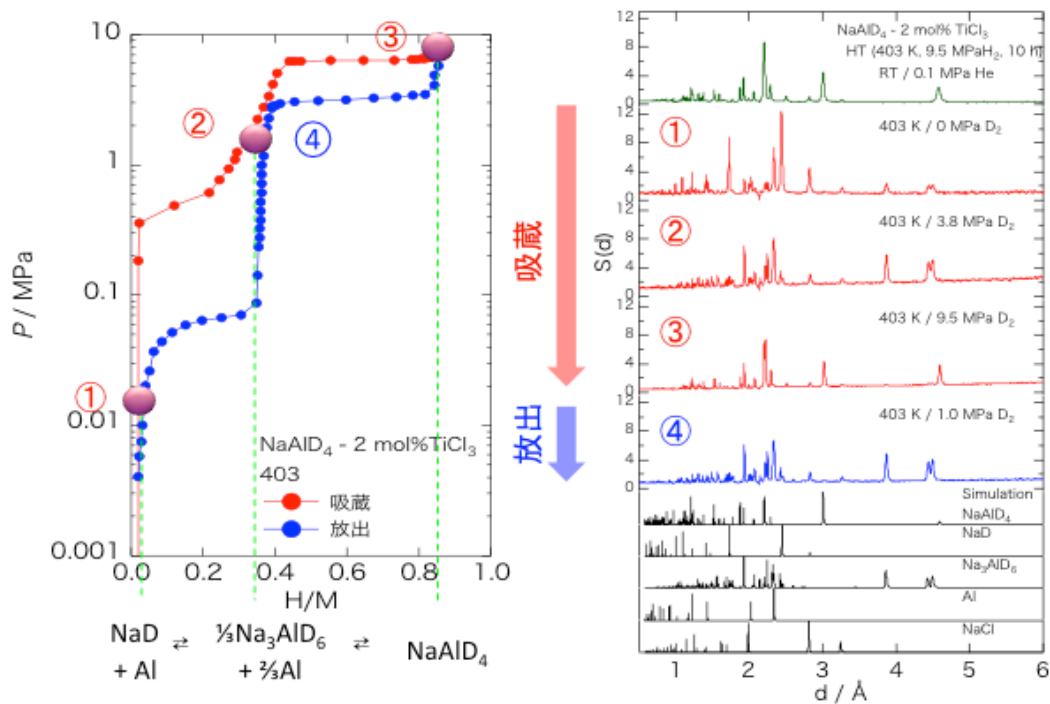


図 3.3.2-2 NaAlD₄、NaAlD₄-2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素再吸蔵後の図 3.3.2-1 の $S(Q)$ から求めた $G(r)$ 上： $r=0\sim 4\text{ \AA}$ 下： $r=0\sim 50\text{ \AA}$

3.4 *in situ* 中性子回折測定

Al-H (D) 相関の変化を観測するため、NaAlD₄-2 mol% TiCl₃ の *in situ* 中性子回折測定を行った。得られた中性子回折データを図 3.4-1 に示す。PCT 曲線の各段階に対応する相が観測できた。

図 3.4-1 NaAlD₄-2 mol%TiCl₃ の *in situ* 中性子回折プロファイル



室温における水素放出前と、403 Kにおける水素再吸蔵後の試料の Rietveld 解析結果を表 3.4-1 に示す。試料温度の上昇により、格子体積は 1.5%膨張しているが、Al-D の距離は 0.6%減少していることが分かった。

表 3.4-1 NaAlD₄-2 mol% TiCl₃ のリートベルト解析結果

測定温度 (K)	格子定数		単位胞体積 (\AA^3)	最近接原子間距離 (\AA)	信頼度因子 (%)
	a=b	c			
303	5.00825(8)	11.3324(2)	284.2482	1.6295(5)	5.36
403	5.02864(4)	11.409(11)	288.507	1.6192(5)	4.20

室温における水素放出前と、403 K における水素再吸蔵後の試料の $S(Q)$ を図 3.4-2 に、 $G(r)$ を図 3.4-3 に示す。Al-D に関する 1.6 Å 付近のピークは 403 K 測定データの方が high- r 側にシフトしている。これは、副相として Al-D 距離が約 1.7 Å である Na_3AlD_6 が生成しているためであると考えられる。

また、NaD と Al の複相 から NaAlD_4 への水素吸蔵過程の時分割データから求めた $G(r)$ を図 3.4-4 に示す。1.6 Å 付近のピークが水素吸蔵に伴い low- r 側にシフトしている。これは、 Na_3AlD_6 と NaAlD_4 の Al-D 相関距離の違いを反映したものである。

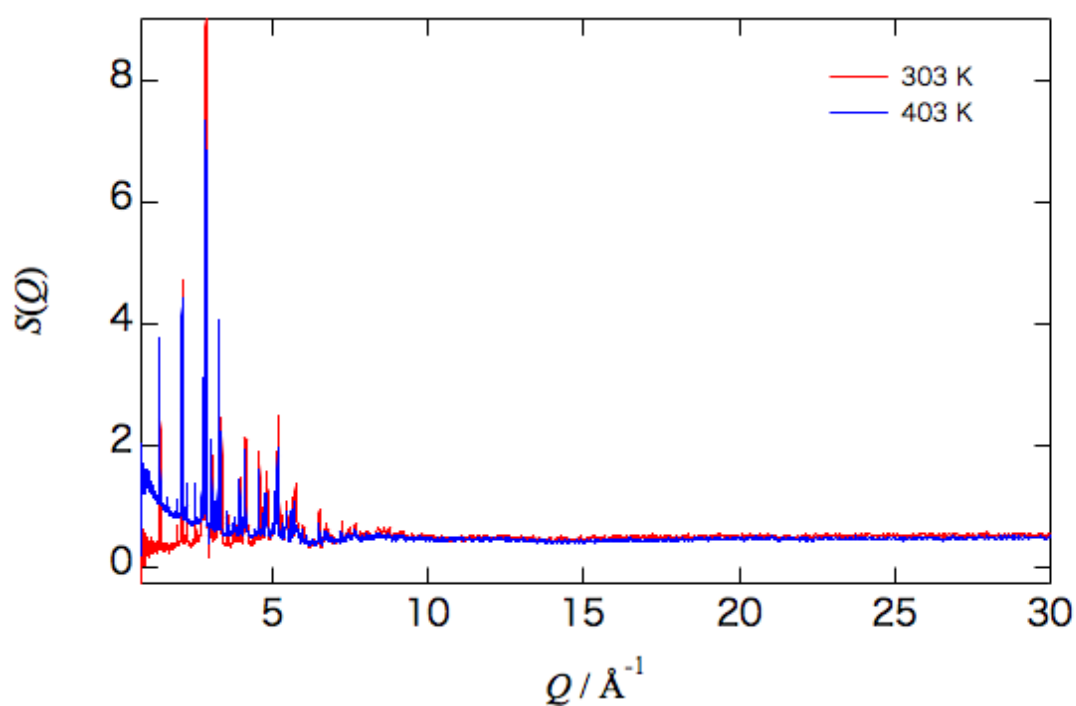


図 3.4-2 $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ の *in situ* 中性子回折プロファイル

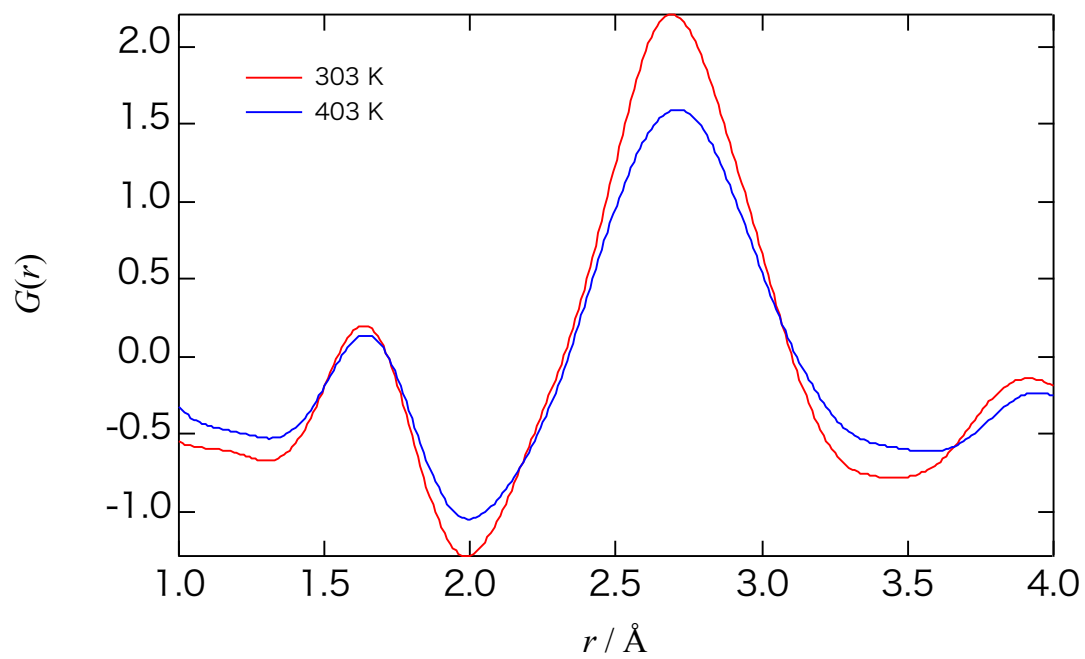


図 3.4-3 NaAlD₄-2 mol%TiCl₃の *in situ* 中性子回折プロファイルから求めた $G(r)$

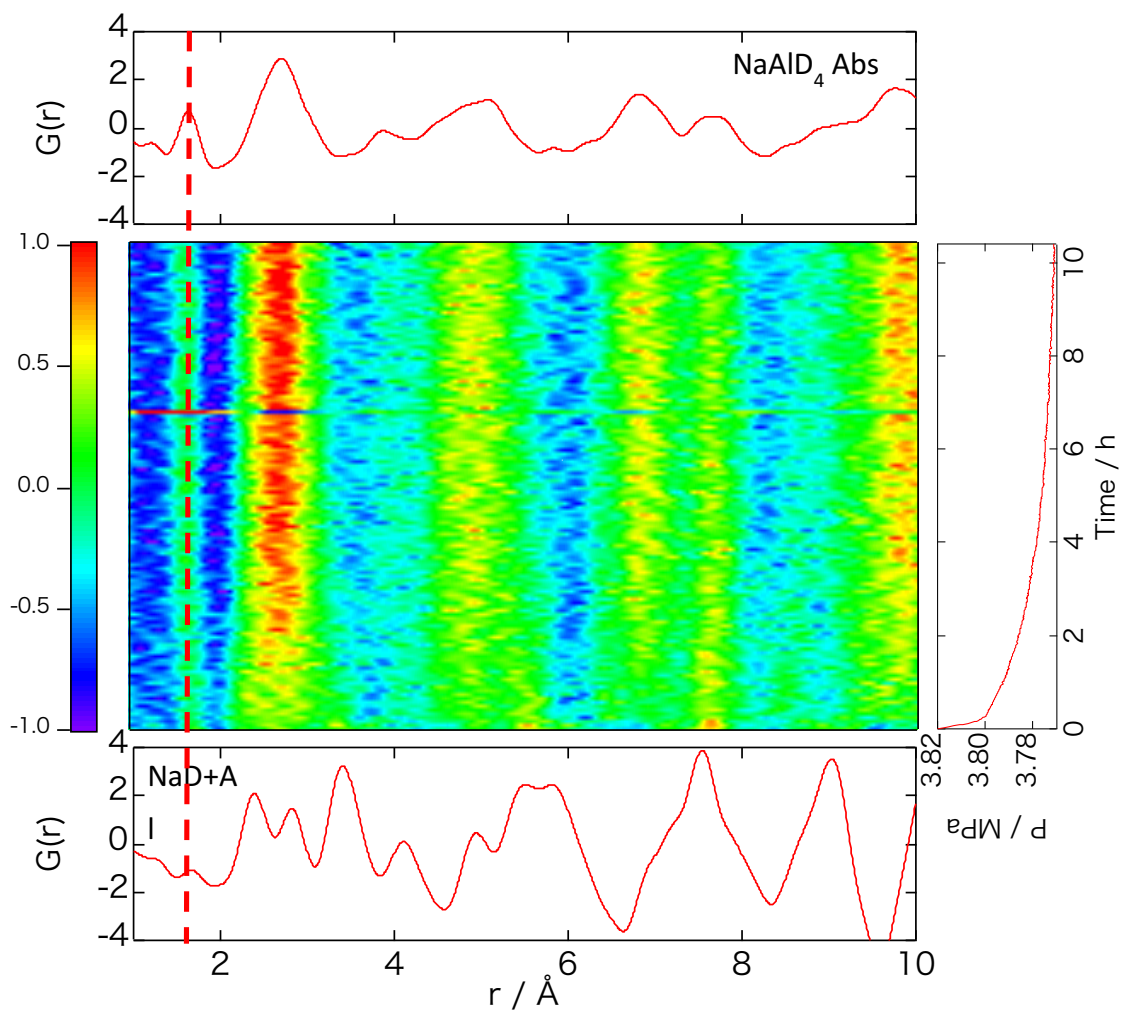


図 3.4-4 NaAlD₄ - 2 mol%TiCl₃の *in situ* 中性子回折プロファイルの時分割 (5分ごと) データから求めた $G(r)$

3.5 X線異常散乱測定

3.5.1 NaAlH₄-2 mol% TiCl₃のAXS測定結果

入射X線エネルギーを4.6645 keV、4.9395 keVとして、NaAlH₄-2 mol% TiCl₃試料の101、112ピーク強度の測定を行った。ピーク強度が低いため、統計誤差を低減させるために101ピークと112ピークの測定を繰り返し行い(0.05°刻み、1ピーク測定回数:4.6645 keV 10回、4.9395 keV 6回)、101/112相対強度の平均値を用いた。

入射X線のカウント数により規格化したピークプロファイルを図3.5.1-1と図3.5.1-2に示す。それぞれのピークのバックグラウンドを差し引き、一点鎖線により囲まれた範囲の積分強度からもとめた。

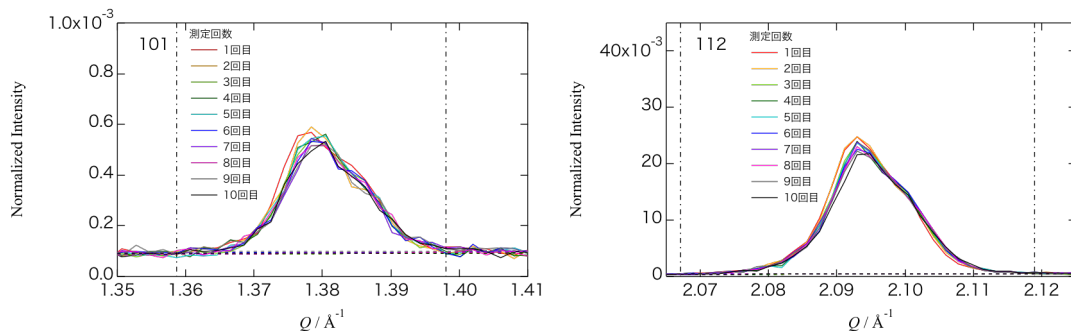


図 3.5.1-1 4.6645 keVにおける101、112ピークプロファイル。点線はバックグラウンド、一点鎖線は積分範囲

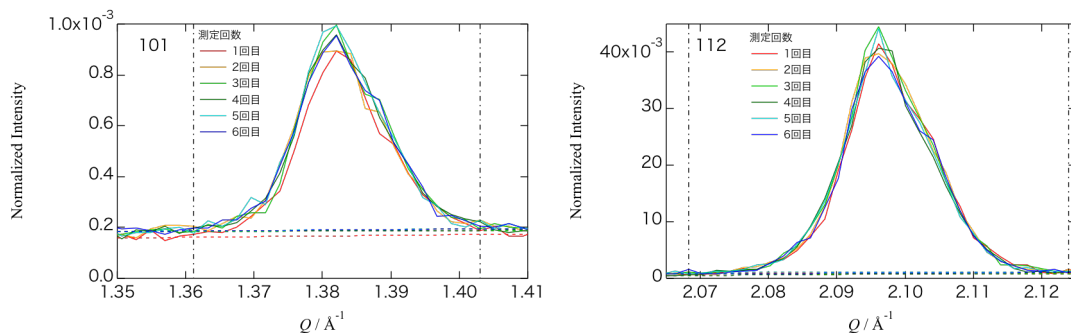


図 3.5.1-2 4.9395 keVにおける101、112ピークプロファイル。点線はバックグラウンド、一点鎖線は積分範囲

測定毎の 101/112 相対強度を図 3.5.1-3 に示す。4.6645 keV、4.9395 keV それぞれの 101/112 相対強度の平均値から相対強度比を求めた。NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ の相対強度比は以下のように定義する。

$$I_{E/4.6645\text{ keV}}^{110/210} = \frac{I_E^{110/210}}{I_{4.6645\text{ keV}}^{110/210}} \quad (45)$$

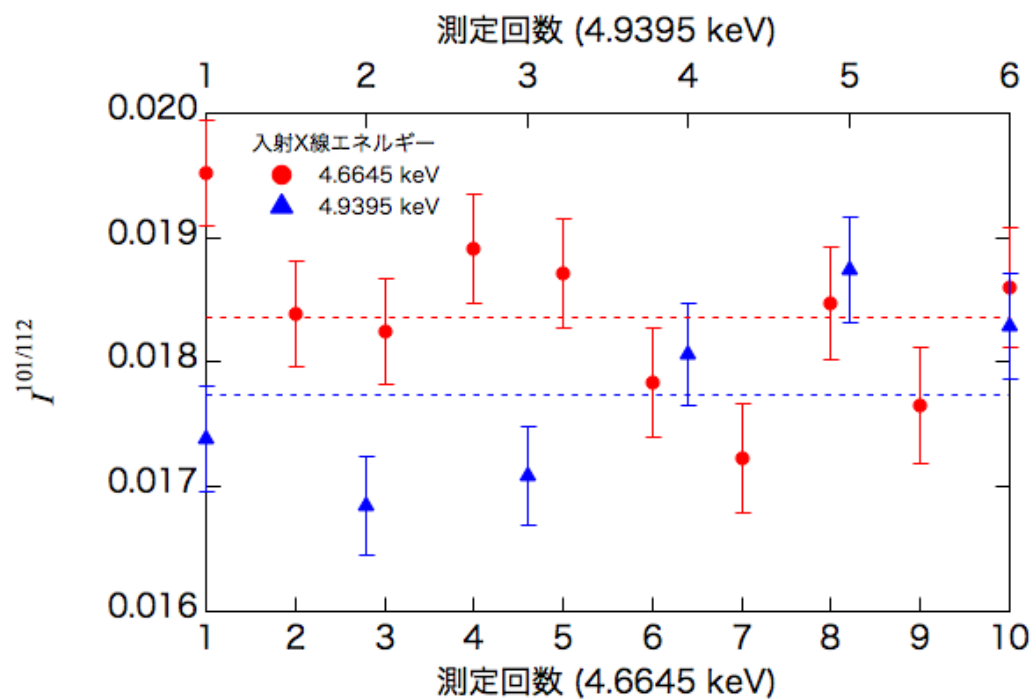


図 3.5.1-3 101/112 相対強度。点線は入射エネルギーごとの相対強度の平均値

実験値とシミュレーションの相対強度比の比較を図 3.5.1-4 示す。

また、4.6645 keV、4.9395 keV の際の多重度、ローレンツ因子、結晶構造因子を表 3.5.1-1 に示す。

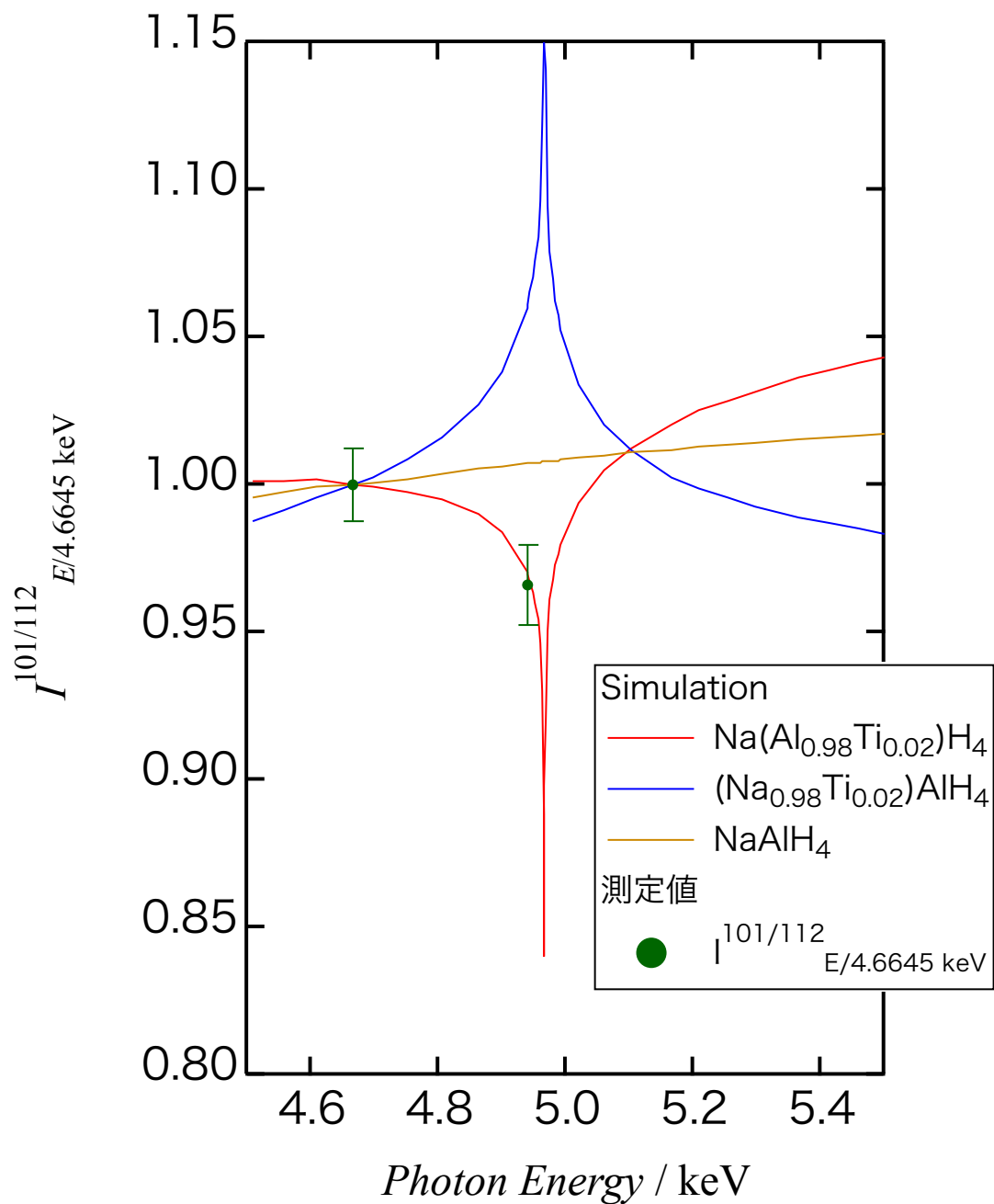


図 3.5.1-4 $\text{NaAlH}_4 - 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ の AXS 測定結果。測定値とシミュレーション値の比較

Ti 置換なし				
keV	4.6645		4.9395	
hkl	101	112	101	112
m	8	8	8	8
$L(\theta)$	6.042	2.678	6.763	2.981
$ F(hkl) $	6.241	77.154	6.235	77.013

Ti が Al サイトへ 2%置換				
keV	4.6645		4.9395	
hkl	101	112	101	112
m	8	8	8	8
$L(\theta)$	6.042	2.678	6.763	2.981
$ F(hkl) $	6.524	77.502	6.380	77.164

Ti が Na サイトへ 2%置換				
keV	4.6645		4.9395	
hkl	101	112	101	112
m	8	8	8	8
$L(\theta)$	6.042	2.678	6.763	2.981
$ F(hkl) $	5.874	77.585	6.006	77.247

表 3.5.1-1 Ti が置換していない場合、Al サイトへ置換、Na サイトへ置換した場合の 4.6645 keV、4.9395 keV における多重度、ローレンツ因子、結晶構造因子の計算値

4.6645 keV の相対強度を基準とすると、4.9395 keV の相対強度比は 0.966 ± 0.011 (統計誤差 1.2 %) であり、3.4 %減少していた。変化量が統計誤差より大きいためこの変化は有意であるといえる。この傾向は NaAlH_4 の Al サイトに Ti が置換している場合のシミュレーション結果と一致した。したがって、 NaAlH_4 に添加した Ti は Al サイトに置換していると考えられる。

また、Ti の Al サイトへの置換量を変化させた際の相対強度比の変化のシミュレーション (Al の f を $(1-x) f_{\text{Al}} + x f_{\text{Ti}}$ (ただし $0 < x < 1$) に置き換え、101、112 の強度を計算) を行った。結果を図 3.5.1-5 に示す。Ti 置換量と、相対強度変化は比例関係にあり、相対強度値から Ti 置換量を求める検量線を得た (Ti 置換量 = $-(\text{相対強度値} - 1.007) / 0.01834$)。この検量線により、Ti の Al サイトへの置換量は $2.20 \pm 0.63 \%$ であることが分かった。

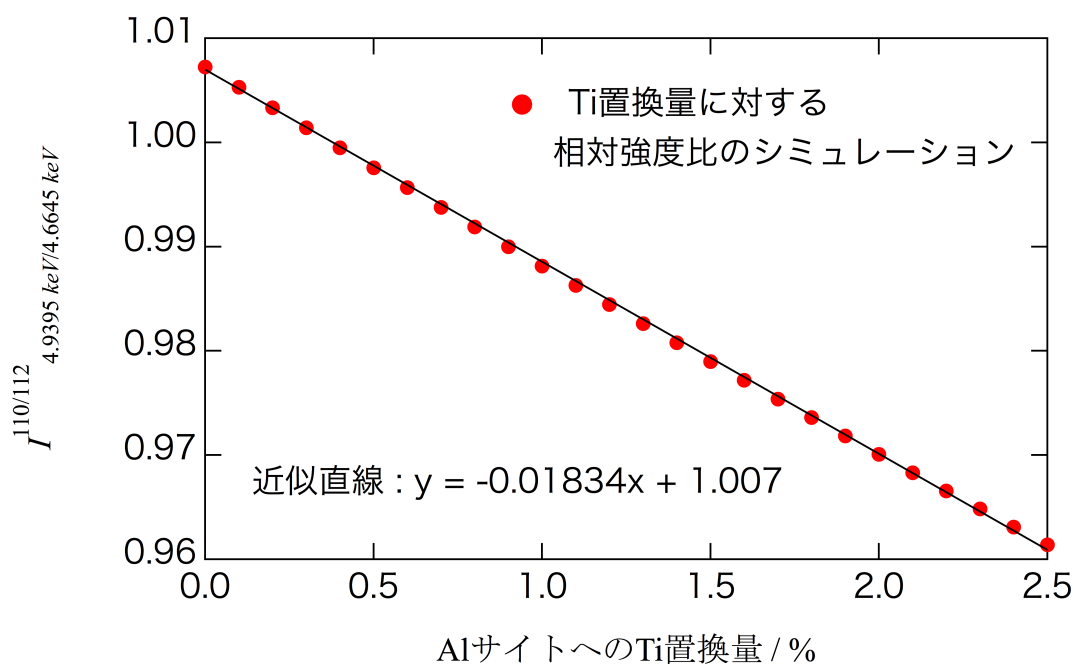


図 3.5.1-5 Al サイトへの Ti 置換量に対する相対強度比。黒の実線はシミュレーション値から求めた近似直線

3.6 Ti K-edge XAFS による局所構造・化学状態分析

Ti の化学状態や局所構造を明らかにするため、 $\text{NaAlH}_4 \cdot x \text{ mol\%TiCl}_3$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0$)、 $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\%TiCl}_3$ の水素放出後と水素再吸蔵後、標準試料 (Ti、TiO、 Ti_2O_3 、 TiO_2 、 TiH_2 、 TiCl_3 、TiAl、 Ti_3Al 、 TiAl_3) の Ti K-edge XAFS 測定を行った。

3.6.1 水素放出前試料の Ti K-edge XAFS 測定結果

図 3.6.1-1 に $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\%TiCl}_3$ 水素放出前と標準試料 (Ti、 TiAl_3 、 TiH_2 、 TiCl_3) の XANES スペクトルを示す。

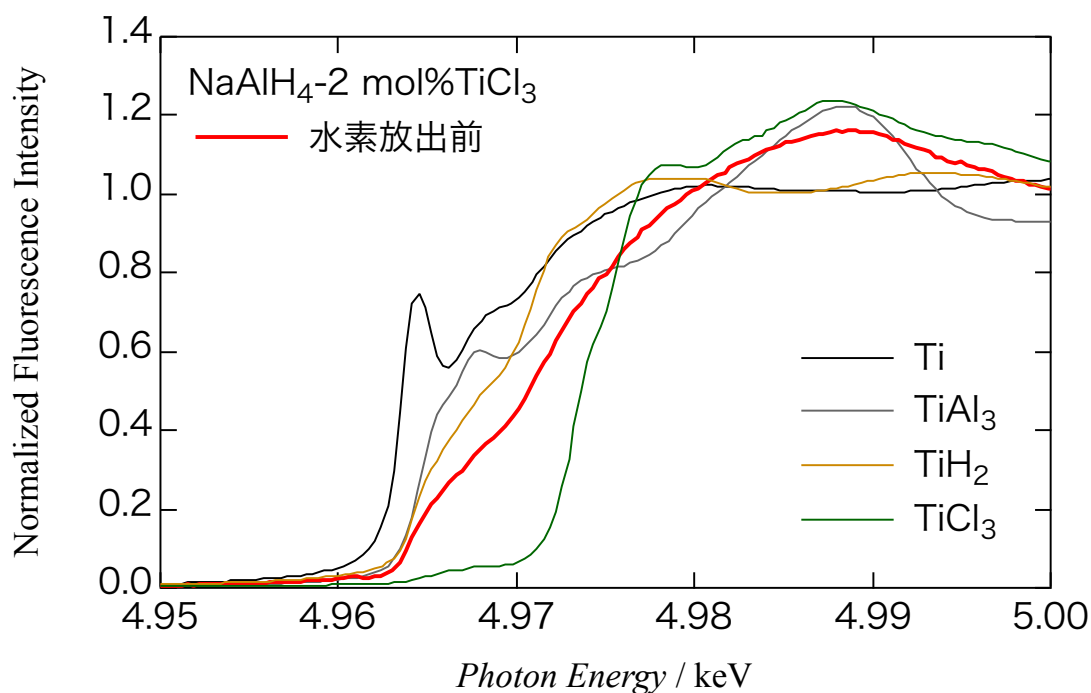


図 3.6.1-1 $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\%TiCl}_3$ と標準試料の XANES スペクトル

$\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\%TiCl}_3$ 水素放出前の XANES スペクトルはいずれの標準試料のスペクトルとも異なる。したがって、標準試料中の Ti とは異なる状態であることがわかった。

また、標準試料との E_0 の比較から NaAlH_4 に添加した Ti の価数は 2.3 であることが分かった (表 3.6.1-1)。

表 3.6.1-1 E_0 と価数の一覧 *は価数の基準値

試料名	Edge, E_0 (eV)	Edge Shift (eV)	Oxidation State
Ti*	4963.6	0	0.0
Ti ₃ Al	4963.6	0.1	0.0
TiAl	4964.4	0.8	0.3
TiAl ₃	4966.4	2.8	0.9
TiH ₂	4968.2	4.7	1.5
TiO*	4968.6	5.0	2.0
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 2 mol% 水素再吸蔵	4969.5	6.0	2.0
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 2 mol% 水素放出	4969.6	6.1	2.0
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 6 mol%	4970.5	6.9	2.3
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 1 mol%	4970.5	7.0	2.3
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 4 mol%	4970.6	7.1	2.3
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 2 mol%	4970.7	7.1	2.4
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 1.5 mol%	4970.8	7.2	2.4
NaAlH ₄ -TiCl ₃ 0.5 mol%	4971.1	7.5	2.5
Ti ₂ O ₃ *	4972.2	8.6	3.0
TiCl ₃	4973.6	10.0	3.3
TiO ₂ *	4976.3	12.7	4.0

$\text{NaAlH}_4 \cdot x \text{ mol\% TiCl}_3$ の XANES スペクトルはいずれの TiCl_3 添加量 ($x \text{ mol\%}$) においてもほぼ一致した (図 3.6.1-4)。このことから、Ti の局所構造・化学状態は Ti 添加量にほとんど依存しないと考えられる。XANES から EXAFS 領域にかけて振幅にわずかな変化があるが、この変化と Ti 添加量との相関はみられなかった。

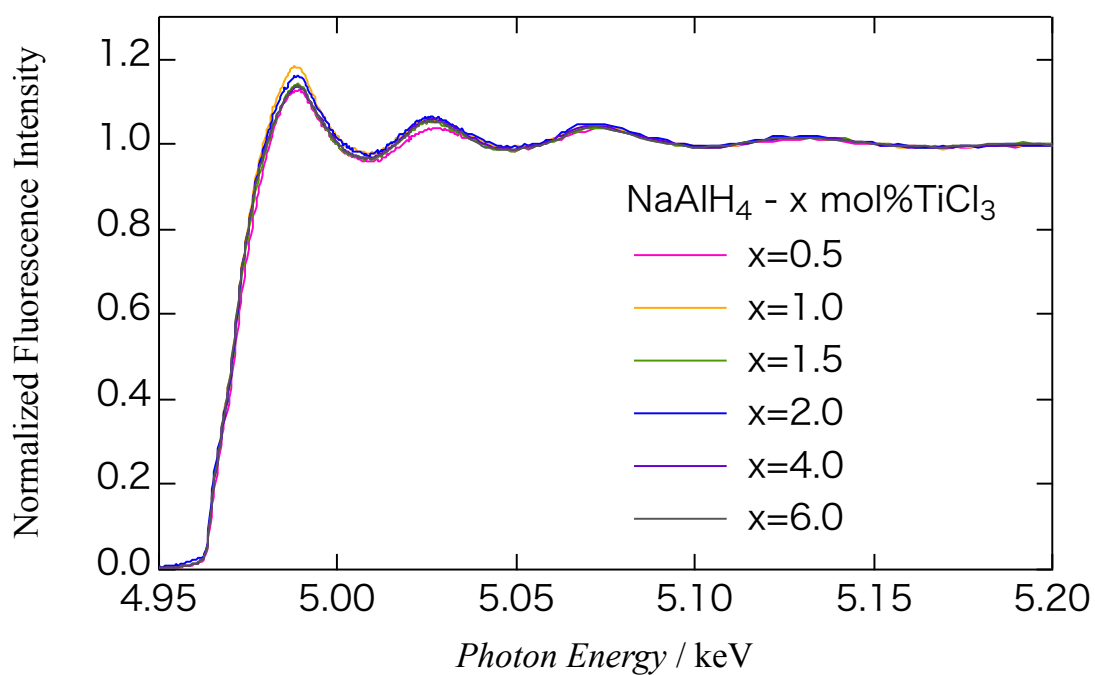


図 3.6.1-3 $\text{NaAlH}_4 \cdot x \text{ mol\% TiCl}_3$ ($x=0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 4.0, 6.0$) の XAFS スペクトル

図 3.6.1-5、表 3.6.1-2 に示すクラスターモデルを用いて $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ 水素放出前の EXAFS スペクトルから求めた動径分布関数の解析を行った。解析ソフトウェアは Artemis を使用した[59]。

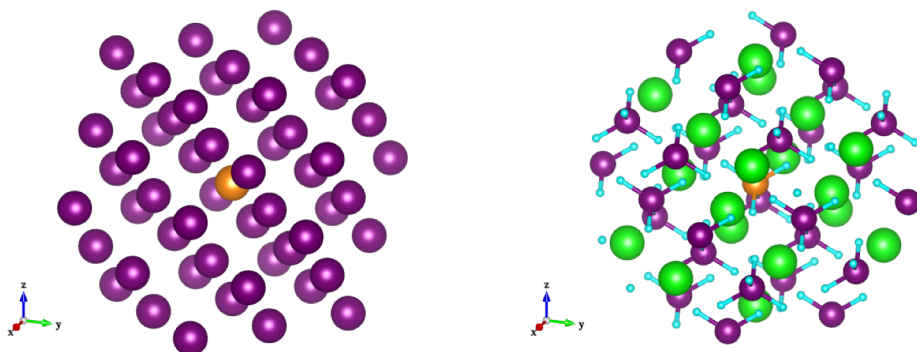


図 3.6.1-5 クラスタ構造モデル 左：Al-Ti 合金 右：Ti 置換相

表 3.6.1-2 クラスタ構造モデルのパラメーター

構造モデル名	対称性	クラスター半径(Å)	Shell	結合長(Å)	配位数	原子数
Al-Ti 合金	$Fm\bar{3}m$	6	Al	2.864	12	55
Ti 置換相	$I4_1/a$		Na	3.550	4	151
			Al	3.788	4	
			Na	3.788	4	

フィッティングに用いた関数は式 (42) である。フィッティングモデルとして A、B、C の 3 種類のモデルを仮定した。モデル A、B は Al-Ti 合金単相からなるモデルである。モデル A は透過法により測定した Ti foil の $S_0^2=0.61$ を使用し、モデル B では S_0^2 をフリーパラメーターとしている。モデル C は Al-Ti 合金と NaAlH_4 の Al サイトに Ti が置換した相（以後、Ti 置換相と呼ぶ）の 2 相からなるモデルである。そのため、 $S_0^2 = \text{相分率} \times n$ と定義した。ここで、 n はフリーパラメーターである。Ti 置換相には Ti-H 相関も存在するが、 TiH_2 の Ti-H 相関がほとんど観測できていない(図 3.6.1-4)。

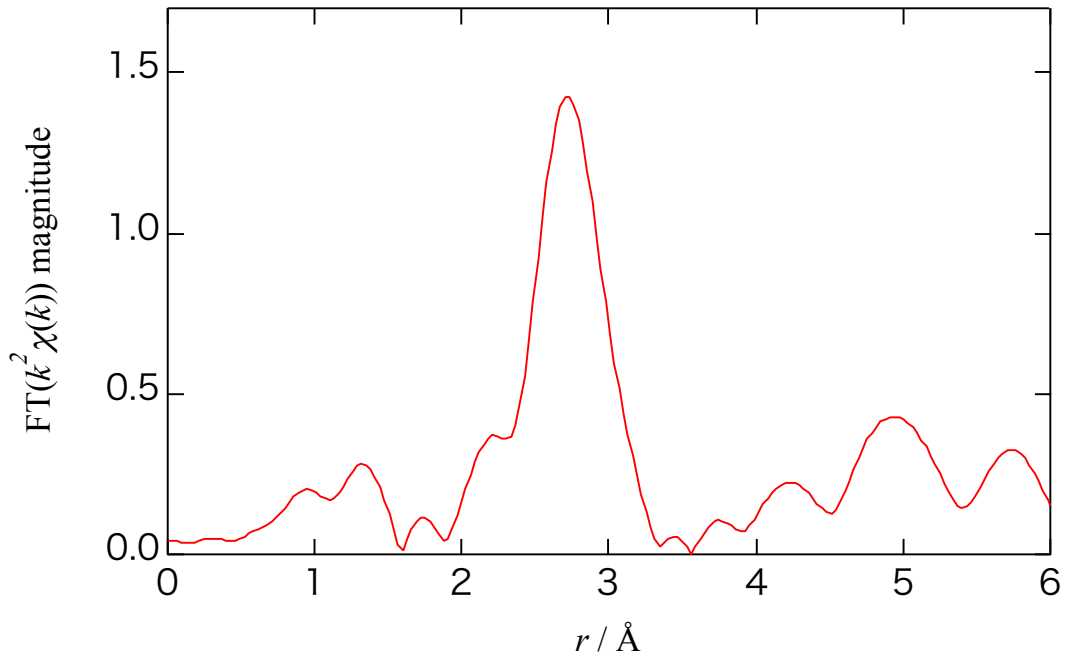


図 3.6.1-4 TiH₂の EXAFS スペクトルから導出した動径分布関数

したがって、フィッティングの複雑化を避ける為、構造モデル計算においては Ti-H の path は除外した。また、Ti 置換相は複数の path を含むため、結晶格子が等方的に膨張または収縮すると仮定し、 $S_0^2 \Delta r = r_0(\alpha - 1)$ と定義した。ここで、フィッティングパラメーターは α である。フィッティング範囲はいずれの場合も 1.6~3.5 Å とした。

フィッティング結果を図 3.6.1-6、3.6.1-7、3.6.1-8、3.6.1-9、表 3.6.1-4 に示す。

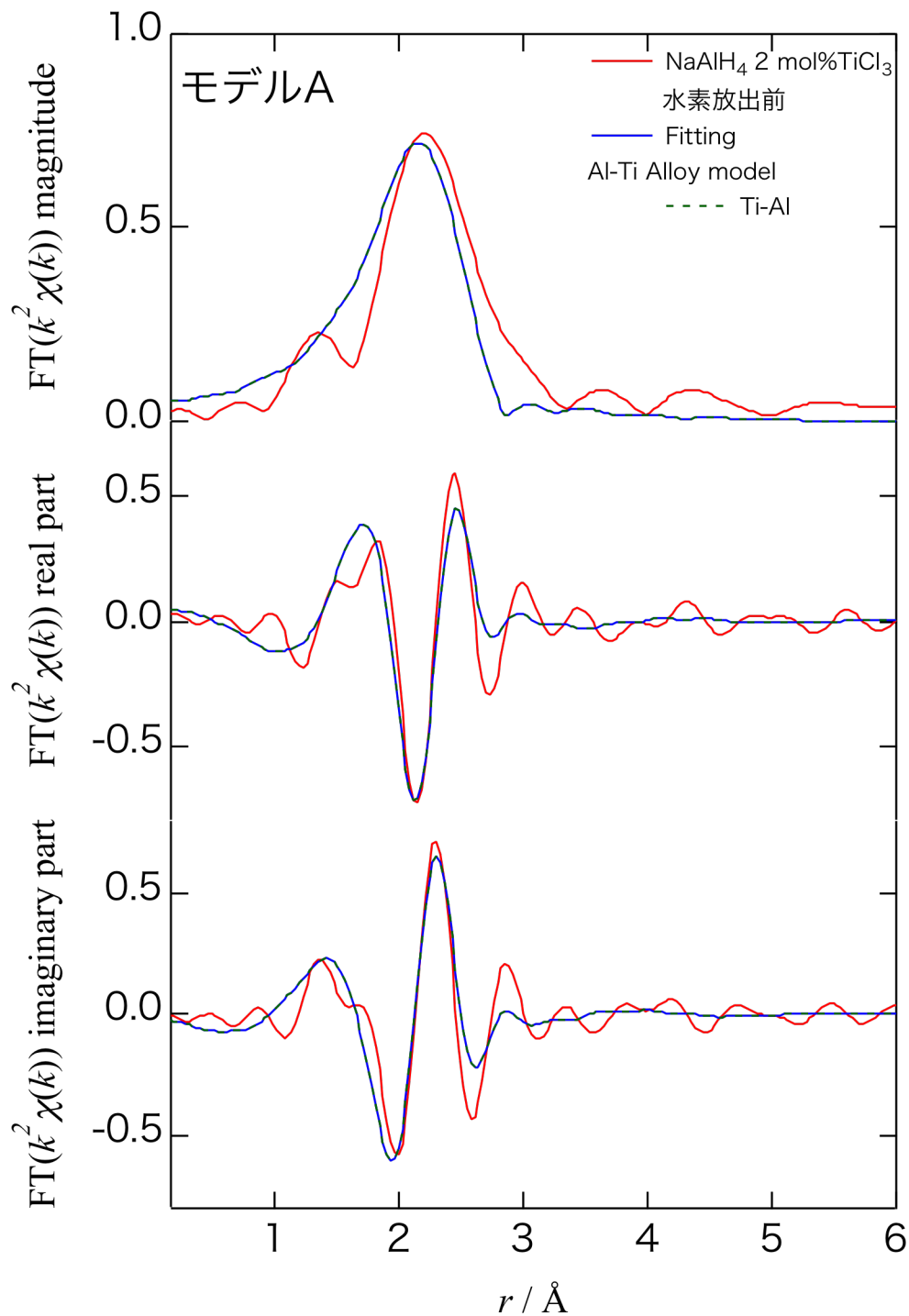


図 3.6.1-6 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の動径分布関数の解析モデル A

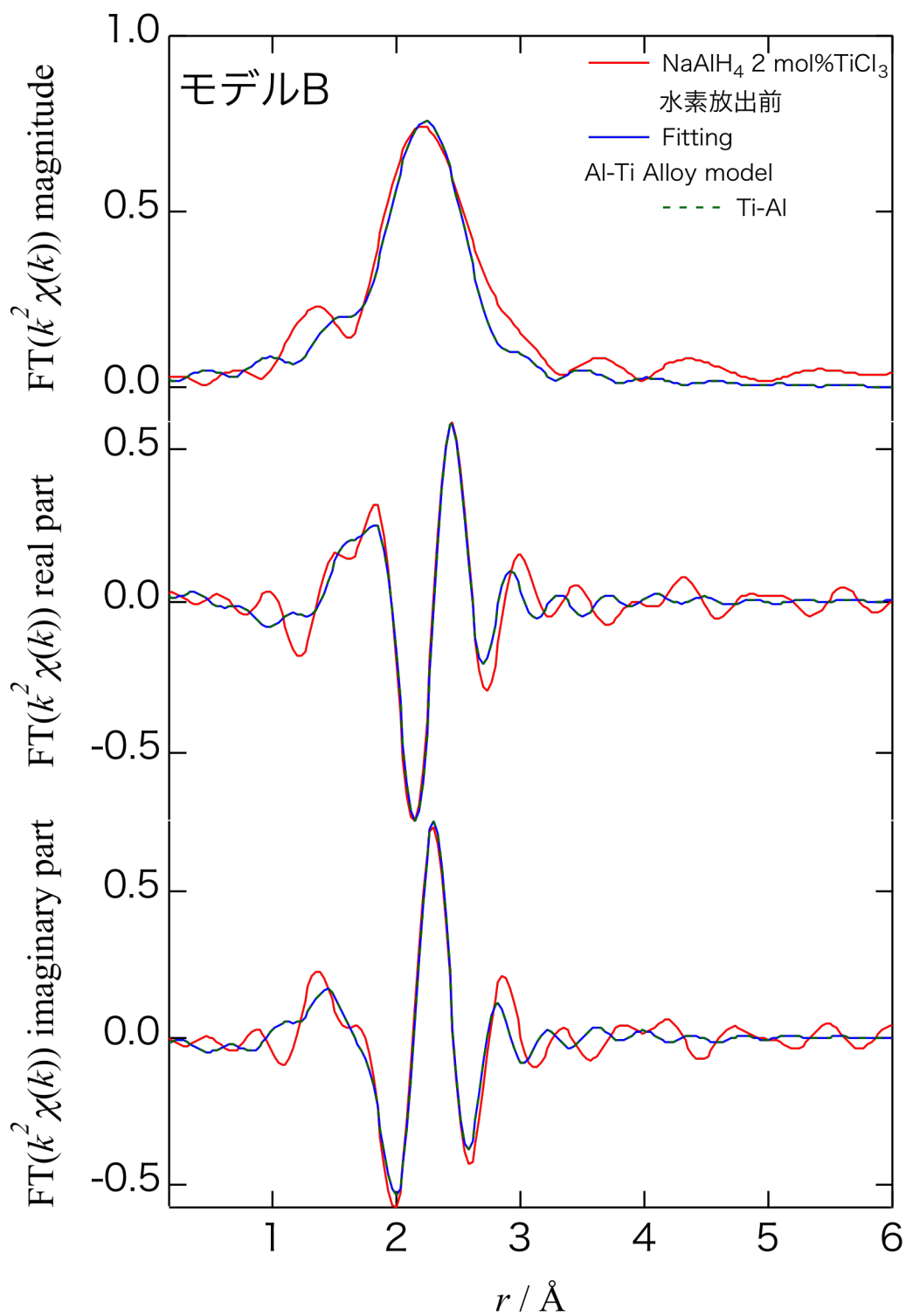


図 3.6.1-7 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の動径分布関数の解析モデル B

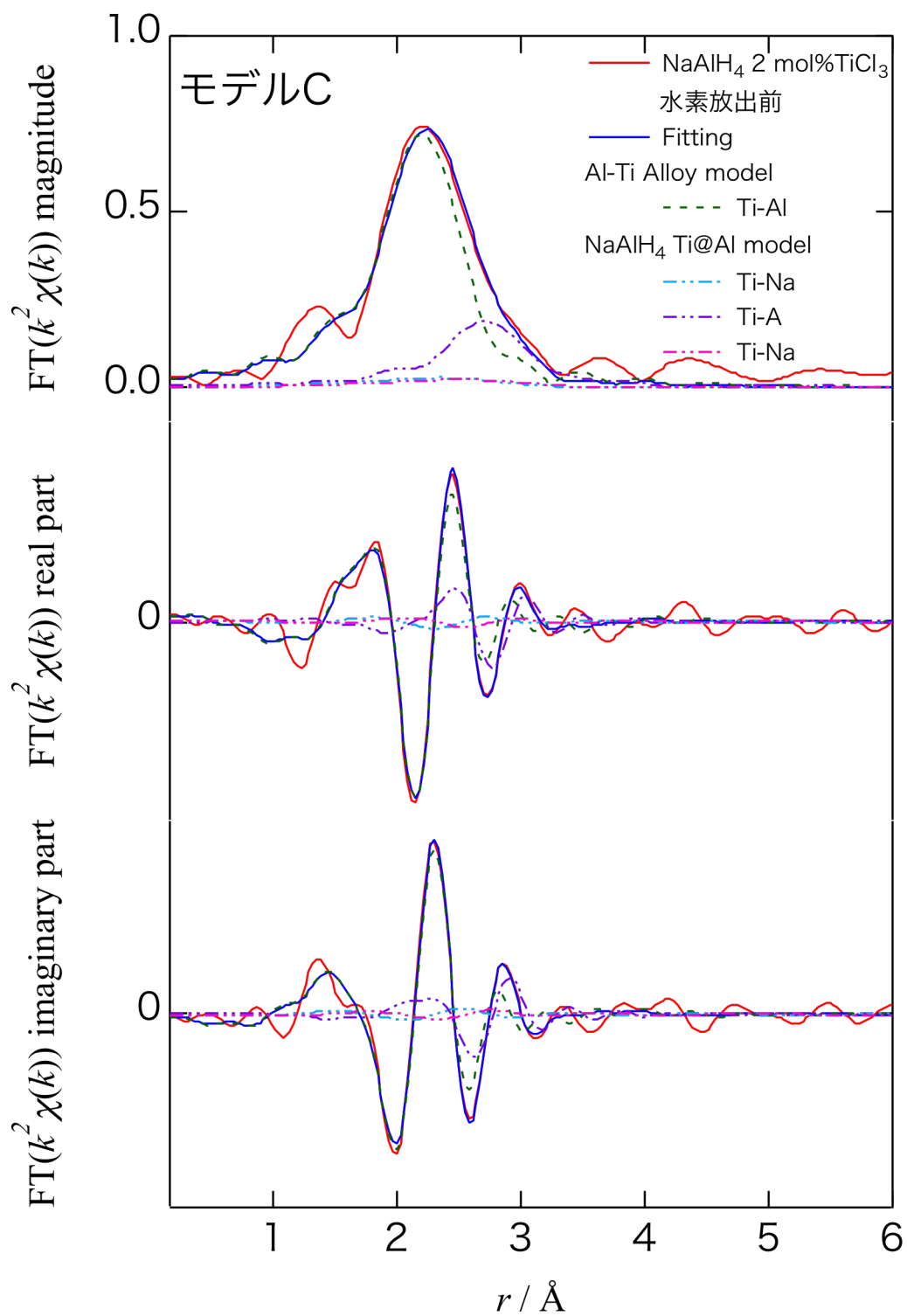


図 3.6.1-8 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の動径分布関数の解析モデル C

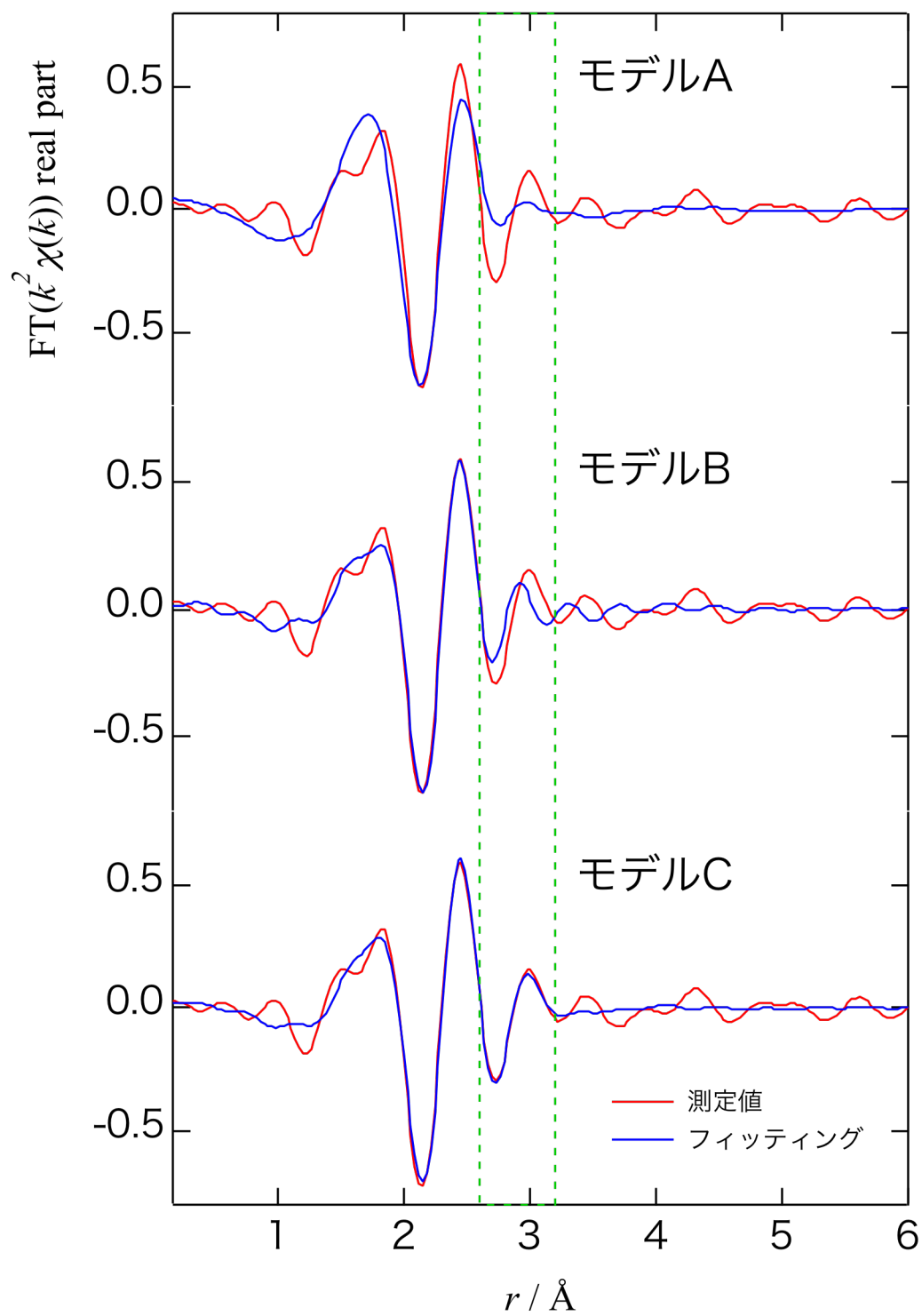


図 3.6.1-9 NaAlH₄ · 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の動径分布関数の解析モデル A、B、C

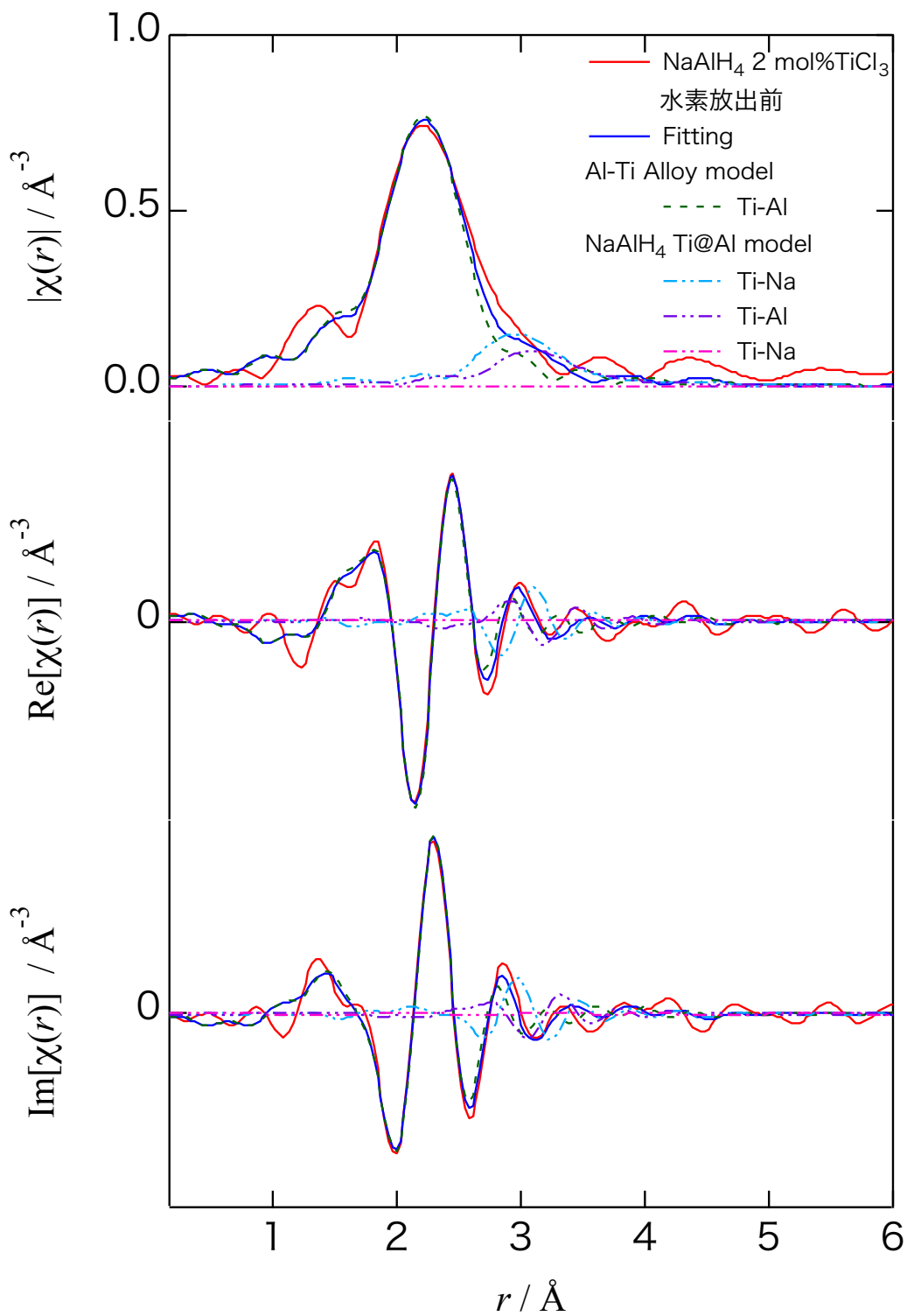


図 3.6.1-10 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前の動径分布関数の解析結果 モデル C'

表 3.6.1-4 フィッティング結果

モデル	構造 モデル	Shell	結合長 (Å)			α	S_0^2	σ^2 (Å ²)	ΔE (eV)	信頼度因子 (%)
			r (Å)	r ₀ (Å)	Δr (Å)					
A	Al-Ti	Al	2.83 (±0.05)	2.864	-0.03 (±0.05)	—	0.61	0.023 (±0.005)	-0.6 (±2)	17.8
B	Al-Ti	Al	2.83 (±0.02)	2.864	-0.03 (±0.02)	—	0.29 (±0.06)	0.007 (±0.004)	0.2 (±1)	4.9
C	Al-Ti	Al	2.81 (±0.01)	2.864	-0.05 (±0.01)	—	0.28	0.0090 (±0.0008)	-1.3 (±0.9)	0.97
	Ti 置換相	Na	3.15 (±0.05)	3.550	-0.39 (±0.05)	0.89 (±0.013)	0.23	0.05 (±0.02)	-4.0 (±3.6)	
		Al	3.37 (±0.05)	3.788	-0.41 (±0.05)			0.007 (±0.002)		
		Na	3.37 (±0.05)	3.788	-0.41 (±0.05)			0.05 (±0.02)		
C'	Al-Ti	Al	2.825 (±0.013)	2.864	-0.039 (±0.013)	—	0.29	0.0086 (±0.0005)	-0.3 (±0.9)	1.1
	Ti 置換相	Na	3.54 (±0.02)	3.550	-0.01 (±0.02)	0.998 (±0.007)	0.21	0.0002 (±未記録)	-3 (±2)	
		Al	3.78 (±0.02)	3.788	0.00 (±0.02)			0.004 (±未記録)		
		Na	3.78 (±0.02)	3.788	0.00 (±0.02)			0.11 (±未記録)		

モデル A は他の 2 モデルに比べ信頼度因子が 17.8%と明らかに大きい。しかし、動径分布関数の実部、虚部ともにスペクトル形状は再現している。したがって、Al-Ti 合金構造は妥当な構造モデルであると考えられる。モデル B は信頼度因子が改善しているが、 S_0^2 の値が 0.29 と小さくなっている。このことから、Ti-Al 配位数が仮定より少ない、または、Ti を含む相が複数あり Al-Ti 合金相の相分率が小さいことが考えられる。モデル C は信頼度因子が 1.1%とモデル A や B よりも小さい。また、動径分布関数の実部を各モデルで比較すると、2.6~3.2 Å のピーク(図 3.6.1-8)のフィッティングがモデル C は明らかに改善している。したがって、モデル C が最も適当なモデルであると考えられる。しかし、得られた構造パラメーターから計算される Ti 置換相の Ti-Na, Ti-Al 結合長が、2.6~3.2 Å のピークに合わせられたために回折測定から求めた結合長(r_0)より 10%短くなっている。

そこで、フィッティング範囲を 1.6~3.3 Å に変更し、Ti 置換相の σ^2 を相関ごとに独立した値とし (σ はデバイワーラー因子)、Al-Ti 合金相と Ti 置換相の相分率をフィッティングパラメーターとしたモデル C' を定義しフィッティングを行った。表 3.6.1-4 に示す結果より、フィッティングにより得られた結合長は回折測定から求めた結合長とよく一致した。相分率は Al-Ti 合金 : Ti 置換相 = $0.42 \pm 0.18 : 0.57 \pm 0.18$ が得られた。ただし、Ti 置換相の 3.78 Å の Ti-Na 相関の σ^2 が 0.11 と大きく不自然である。

3.6.2 水素放出後試料の Ti-K edge XAFS 測定結果

水素放出前と水素再吸蔵後の試料の主相は NaAlH_4 であり、水素放出後は NaH が主相である。これらの試料の XANES スペクトルを図 3.6.2-1 に示す。

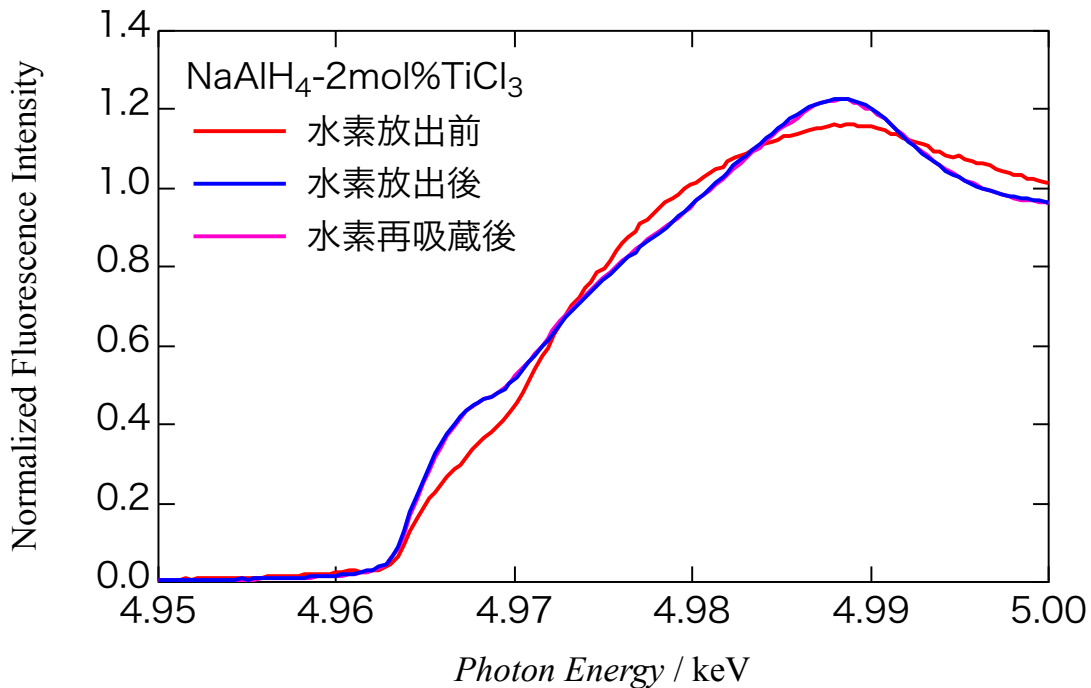


図 3.6.2-1 NaAlH_4 -2 mol% TiCl_3 水素放出前、水素放出後、水素再吸蔵後の XANES スペクトル

水素放出前と水素放出後では明らかにスペクトルが異なるが、水素放出後と水素再吸蔵後ではスペクトルはほぼ一致した。水素放出前の試料に比べ、水素放出後と水素再吸蔵後の試料は低エネルギー側に E_0 がシフトした(表 3.6.2-1)。

表 3.6.2-1 NaAlH_4 -2 mol% TiCl_3 の水素放出前、放出後、水素再吸蔵後の価数

状態	Edge, E_0 (eV)	Edge Shift (eV)	Oxidation State
水素放出前	4970.7	7.1	2.4
水素放出後	4969.6	6.1	2.0
水素再吸蔵後	4969.5	6.6	2.0

水素放出後と水素再吸蔵後の Ti の価数はいずれも 2.0 であった。これより、水素放出により Ti は還元されていると考えられる。

水素放出前、水素放出後、水素再吸蔵後の試料の動径分布関数を図 3.6.2-2 に示す。

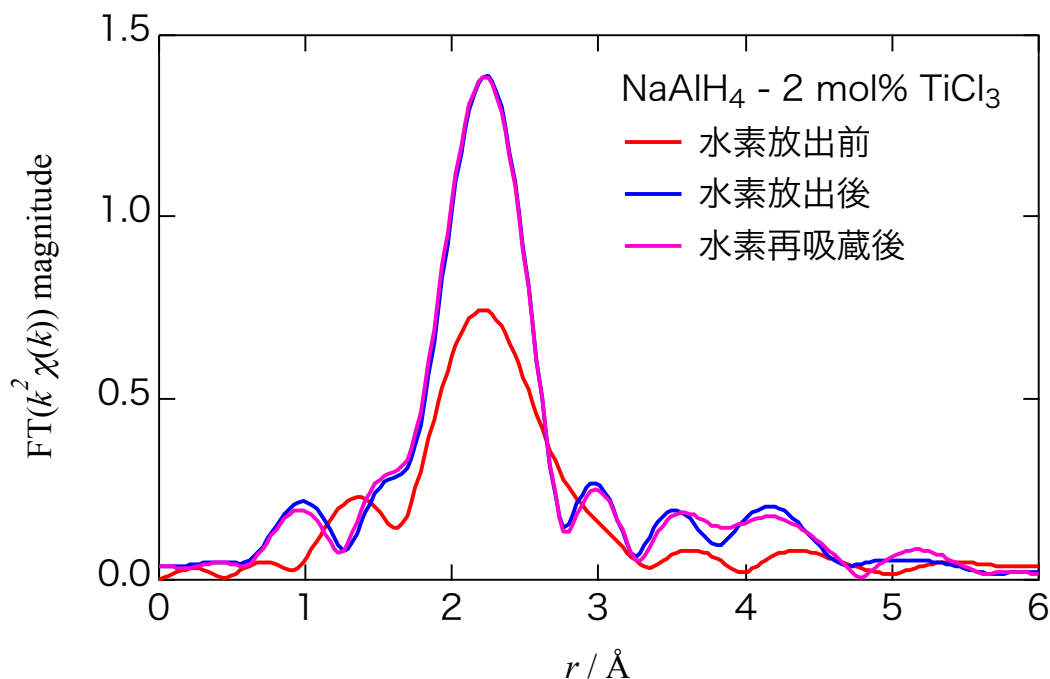


図 3.6.2-2 NaAlH₄ - 2 mol% TiCl₃ 水素放出前、水素放出後、水素再吸蔵後の EXAFS スペクトルから導出した動径分布関数

水素放出前に比べ、水素放出後・水素再吸蔵後はピークの振幅が大きくなり、シャープになっている。また、XANES スペクトルと同様に水素放出後と水素再吸蔵後は動径分布関数がほぼ一致している。水素放出後は NaAlH₄ が完全に分解し NaH となっているため、水素放出前とは異なる Ti 化合物に変化したと考えられる。動径分布関数の第一 Shell ピークの位置が水素放出前後でほぼ一致しているため、Al-Ti 合金を生成したのではないかと予想される。

構造モデルとして Al-Ti 合金を用い、 S_0^2 を 0.61 に固定した条件で水素再吸蔵後の動径分布関数の解析を行った。結果を図 3.6.2-3、表 3.6.2-1 に示す。信頼度因子は 2.2% と良好にフィッティングできた。Ti-Al 結合長は 2.78 Å となり、水素放出前の Al-Ti 合金の Ti-Al 結合長 2.82 Å より僅かに短い。したがって水素放出により、水素放出前に比べ格子定数の小さい Al-Ti 合金が生成したと考えられる。また、水素再吸蔵により NaAlH_4 が再生成しても、XAFS スペクトルに変化がないことから、水素放出後と変わらない状態であると考えられる。

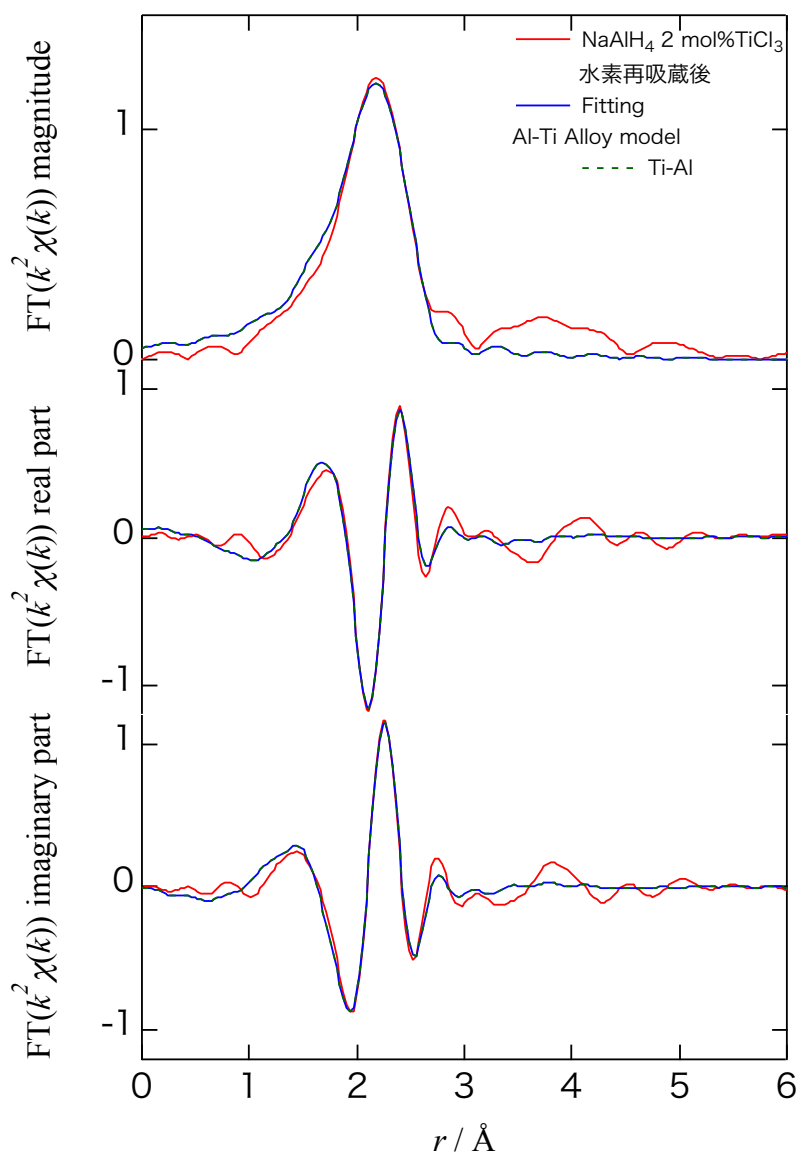


図 3.6.2-3 NaAlH_4 - 2 mol% TiCl_3 水素放出前、水素放出後、水素再吸蔵後の EXAFS スペクトルから導出した動径分布関数

表 3.6.2-1 フィッティング結果

構造モデル	Shell	結合長 (Å)			S ₀ ²	σ ²	Δ E	信頼度因子 (%)
		r	r ₀	Δ r				
Al-Ti 合金	Al	2.78 (±0.015)	2.864	-0.08 (±0.015)	0.61	0.014 (±0.0014)	-0.8 (±0.8)	2.2

3.7 Al K-edge XAFS による水素化物の化学状態分析

3.7.1 Al 水素化物の Al の化学状態

Al の化学状態や局所構造を明らかにするため、Al K-edge における XAFS 測定を行った。NaAlH₄、Na₃AlH₆、AlH₃ と標準試料 Al、Al₂O₃ の XANES スペクトルを図 3.7.1-1 に示す。NaAlH₄、Na₃AlH₆、AlH₃ はいずれも Al に H が配位した Al 水素化物であるが、吸収端・スペクトル形状ともに異なっている。NaAlH₄ は AlH₄ の正四面体ユニットをもち、AlH₃、Na₃AlH₆ は AlH₆ の八面体ユニットをもっている。AlH₃ と Na₃AlH₆ は XANES スペクトル形状の特徴が類似しているのは、どちらも Al-H の八面体ユニットを持つためであると考えられる。しかし、Na₃AlH₆ の吸収端エネルギーは AlH₃ の吸収端エネルギーにくらべ 1.3 eV 高エネルギー側にシフトしている (表 3.7.1-1)。AlH₃ では AlH₆ ユニット同士が頂点共有し、Na₃AlH₆ では Na⁺ イオン三つとイオン結合していることから、Al の価数を E₀ シフトから求めると、AlH₃ と Na₃AlH₆ の価数は、それぞれ 1.0、1.7 であった。したがって、AlH₃ にくらべ、Na₃AlH₆ は Al の電子が H に引きつけられていると考えられる。

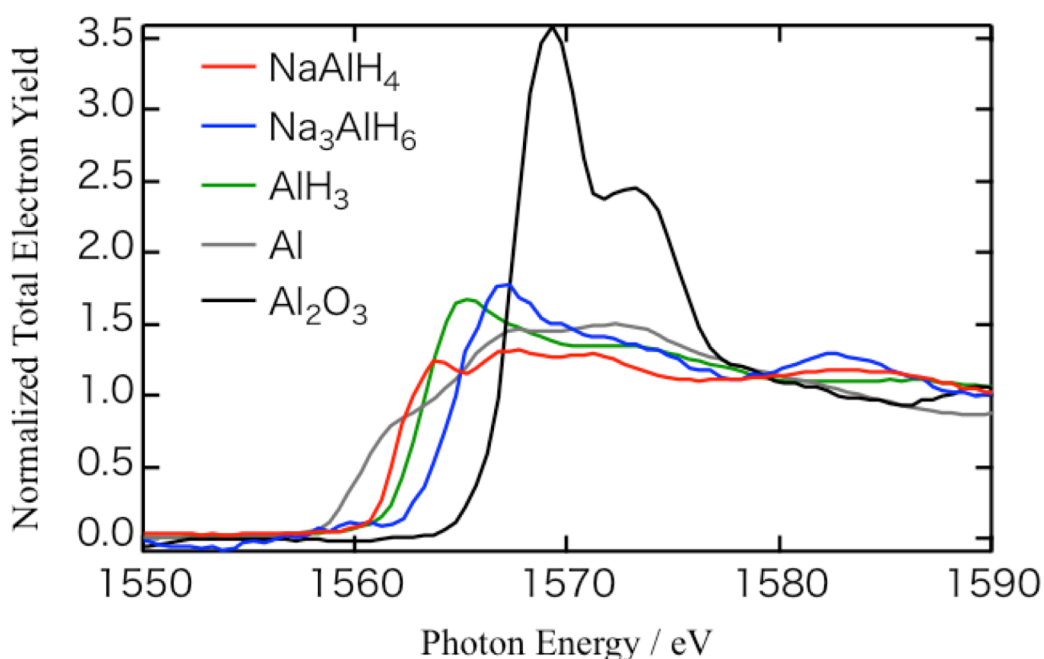


図 3.7.1-1 NaAlH₄、Na₃AlH₆、AlH₃ と標準試料の XANES スペクトル

表 3.7.1-1 Al 水素化物と標準試料の価数と構造

組成	吸収端 (eV)	Al 価数	Al 配位数	Al-H 距離 (Å)
NaAlH ₄	1561.6	0.7	4	1.60
Na ₃ AlH ₆	1563.6	1.7	6	1.75
AlH ₃	1562.3	1.0	6	1.72
Al	1560.3	0	12	2.86
Al ₂ O ₃	1566.1	3	6	1.85, 1.97

3.7.2 Al K-edge XAFS における Ti 添加による変化

NaAlH₄に0.5 mol%TiCl₃を添加すると、XANES スペクトル形状・吸収端に変化が生じる（図 3.7.2-1）。0.5 mol%の TiCl₃が NaAlH₄全体の Al に作用することは特筆すべき点である。

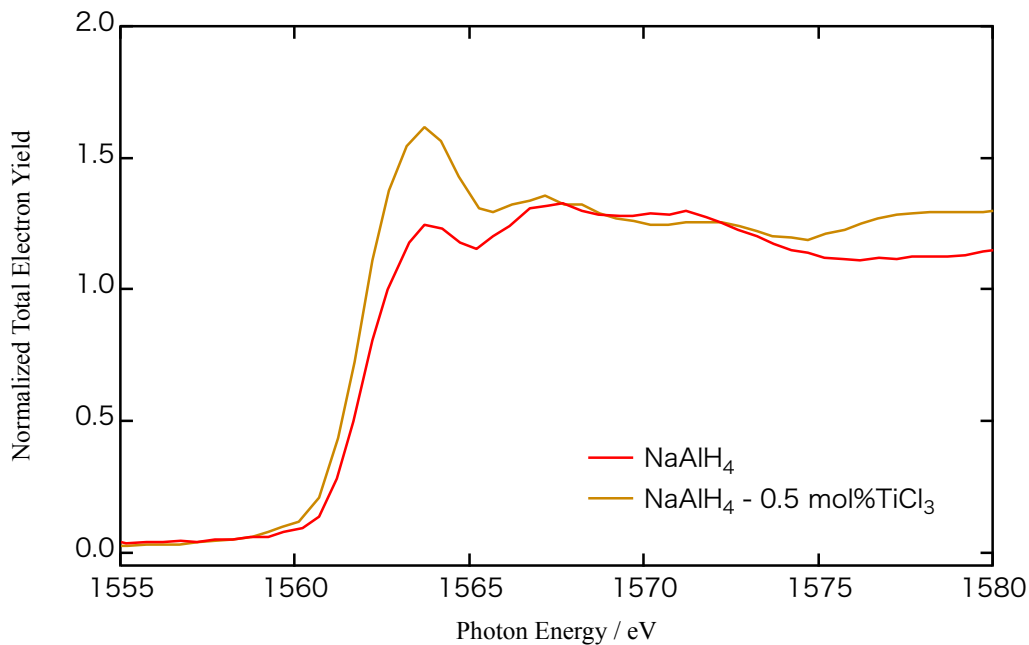


図 3.7.2-1 NaAlH₄、NaAlH₄ - 0.5 mol% TiCl₃ の XANES スペクトル

ただし、図 3.6.2-2 に示すように、熱処理温度が 423 K、403 K では Ti 添加した際のスペクトル変化に系統性が見られなかった。その理由を検討するために、異なる熱処理条件では副相の相分率が異なることから、スペクトルを主相のスペクトル (NaAlH₄) と複相 (Na₃AlH₆、Al) の足し合わせで再現できるか確認を行った。

XRD プロファイルの Rietveld 解析から得られる相分率と、単相で測定した NaAlH₄、Na₃AlH₆、Al の XANES スペクトルの足し合わせが 1540 - 1590 eV の範囲において測定値との残差が最も小さくなるような相分率をそれぞれ求めた（図 3.7.2-3）。

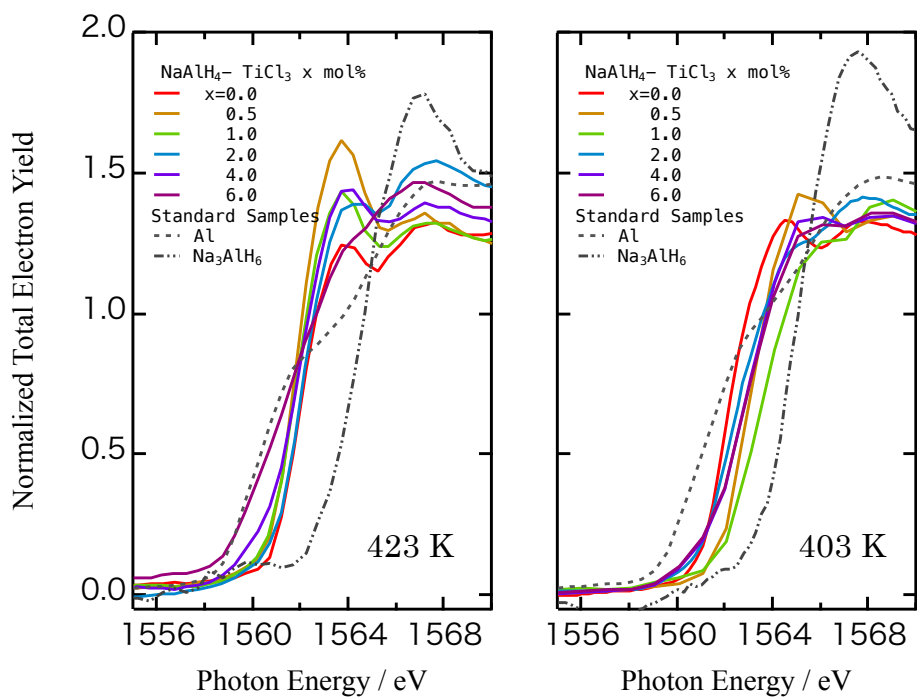


図 3.7.2-2 熱処理温度が異なる $\text{NaAlH}_4 - x \text{ mol\% TiCl}_3$ の Al K-edge XAFS
 左 : 423 K、9.5 MPa H_2 、10 時間 右 : 403 K、9.5 MPa H_2 、10 時間

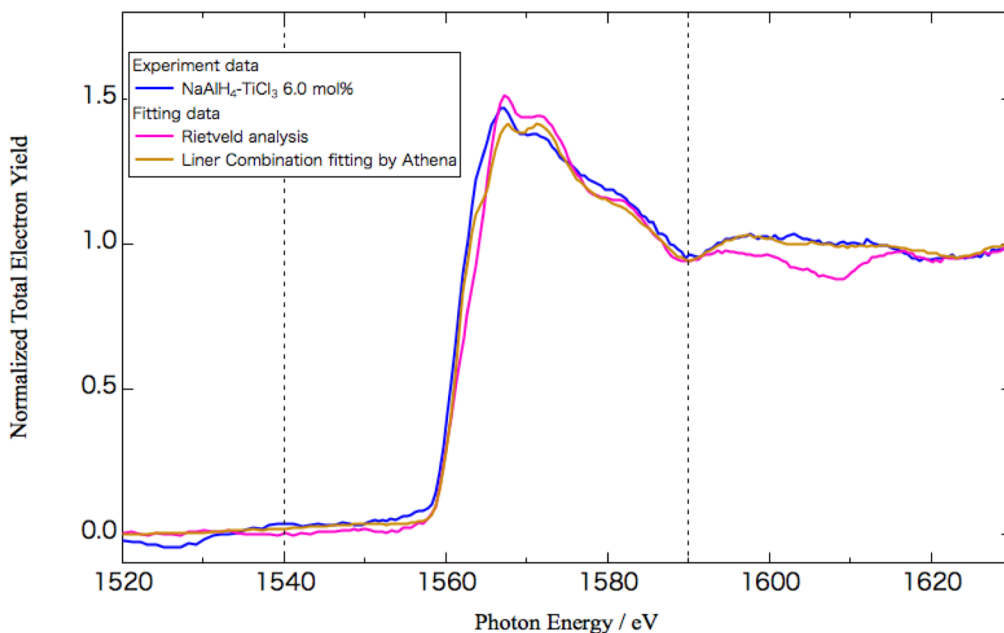


図 3.7.2-3 $\text{NaAlH}_4 - 6 \text{ mol\% TiCl}_3$ のスペクトルへのフィッティング結果。

実験値とフィッティング結果の E_0 シフトを図 3.7.2-4 に示す。

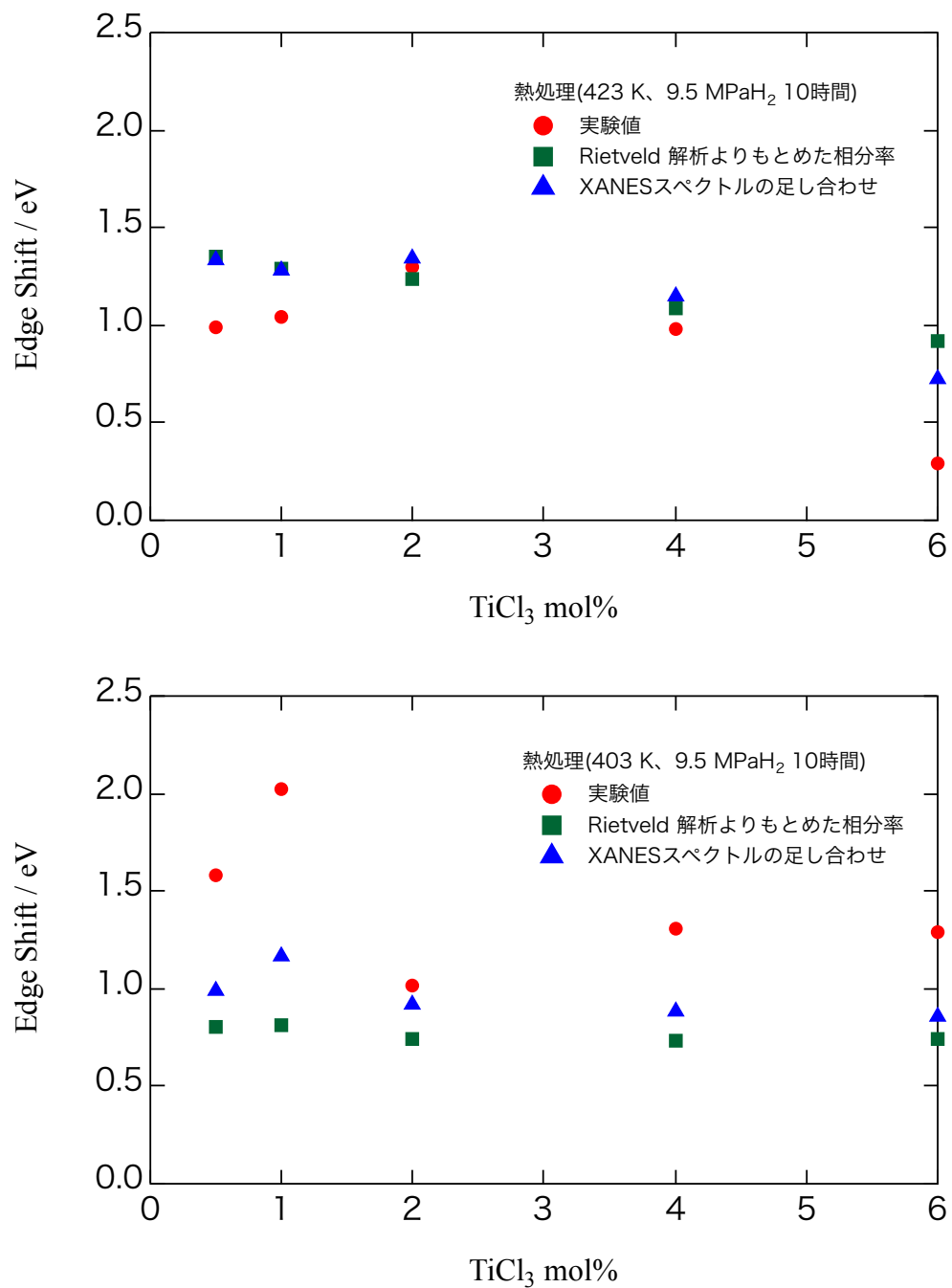


図 3.7.2-4 熱処理温度の異なる試料の E_0 シフト実験値とフィッティング上：
 423 K、9.5 MPaH₂、10 時間 下：403 K、9.5 MPaH₂、10 時間

複相を考慮すると、 E_0 シフトがよく再現された。しかし、Ti 添加量 0.5、1.0 では実験値とフィッティングのずれが大きくなった。複相生成を考慮しても、 $TiCl_3$ 添加量と XAFS スペクトル形状、 E_0 変化が熱処理温度で異なっていることは説明できなかった。

軟 X 線領域の XAFS であるために表面敏感であり、異なる熱処理条件の試料の微小な表面の違いが現れた可能性は高い。また、今回の測定では、試料をカーボンテープに塗布し Ni 試料板に固定した。全電子収量法では電流値を測定しているため、試料と Ni 試料板との接触により金属 Al のような標準試料においてもスペクトルが変形する。これらを原因として、XAFS スペクトル形状、 E_0 変化に系統性が見られなかったと考えられる。

4 考察

4.1 触媒として機能する Ti の原子位置・価数

4.1.1 NaAlH₄ に添加した直後の Ti (水素放出前)

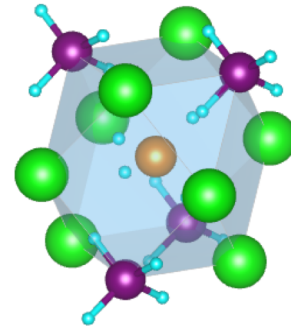
ND、XRD の解析結果より NaAlH₄ に TiCl₃ を添加することにより、NaCl と Al を生成することを確認した。これは、式 (10) の反応によるものと考えられている。NaAlH₄ に Ti 化合物を添加した直後の試料を測定した場合には、Ti が関わりと考えられる相が回折測定で観測されていない[30, 32, 34]。一方、Ti 化合物を NaAlH₄ に添加したのち、水素吸蔵放出反応を繰り返した試料では Al-Ti 合金の生成が回折測定により確認されている[30, 32, 34]。また、水素吸蔵放出を繰り返すことで、Al ピークの high *Q* 側にピークが生じる[34]。以上より、fcc 構造の Al-Ti 合金が生成すると考えられている。

本研究の AXS 測定の解析結果より、NaAlH₄ に TiCl₃ を添加した直後の試料において、NaAlH₄ の Al サイトに、 2.20 ± 0.63 % の Ti が置換していることがわかった。NaAlH₄ に添加した TiCl₃ は 2 mol% であり、この場合、Ti の置換量は最大でも 2.1 % である。今回の測定では統計誤差が大きいため、今後より精密な測定により Ti 量を導出する必要がある。これまでにも、NaAlH₄ への Ti の置換固溶が指摘されていたが[36, 37]、NaAlH₄ の格子定数が Ti 添加の前後で変化しないことから否定されていた[31, 33, 50]。しかし、AXS 測定は元素選択的な測定であることから、本研究のように試料中の微量な元素の観測においてはこれまでの回折測定の結果よりも信頼度が高いと言える。Ti K-edge XAFS の EXAFS 解析の結果も、Ti が NaAlH₄ の Al サイトに置換していることを支持している。EXAFS 解析から求めた Ti 置換相と Al-Ti 合金の相分率は Ti 置換相 : Al-Ti 合金 = 0.57 : 0.42 であった。AXS により求めた Ti 置換量の誤差を考慮しても、EXAFS の結果は置換量が小さくなっているが、AXS は系統誤差を見積もれていないために実際の誤差は導出した誤差より大きい可能性が考えられる。したがって、EXAFS と AXS の結果は互いに矛盾するものではないと結論づけられる。

一方で、本研究における ND、XRD の Rietveld 解析の結果は、Ti を Al サイトに置換することで信頼度因子は改善することから、Ti の Al サイトへの置換を否定しないが、NaAlH₄ の格子定数はこれまでの研究報告と同様にほとんど変化がなかった。Ti 置換が少なくとも 1% あるにもかかわらず、格子定数に変化がない理由は不明であり、今後解明する必要がある。EXAFS 解析においても、Ti-Na、Ti-Al 結合長に変化は見られなかった。なお、Al-Ti 合金相は、回折測定では観測できていないこと、また、EXAFS スペクトルに長距離の相関が見られないことから、微細なクラスターとして存在している

と推測する。

Tiは錯体中において4面体配置を形成し得ることが知られている[61]。TiH₄分子の場合、Ti-H 距離 1.69 Å の正四面体構造を持つ[61]。NaAlH₄ の [AlH₄]⁻ユニットの Al-H 距離 1.63 Å に類似しており、Al と Ti の原子半径 Al : 1.18 Å、Ti : 1.32 Å よりも差が小さくなっている。したがって、構造的に Ti は Al サイトに置換しやすいのではないかと考えられる。図 4.1.1-1 に示すように、Ti 置換相の Ti



周りの構造は Ti と同一平面に Na が 4 つ配位し、Na と Al がそれぞれ Ti を中心とした四面体上に 4 つずつ配位している。EXAFS の解析結果では、四面体上に配位した Na の Debye - Waller 因子が 0.11 と大きな値となった。したがって、この局所構造になんらかの乱れが生じていると考えられる。局所構造の乱れにより、NaAlH₄ の安定性が低下するのではないかと推測する。Michel[62]らの第一原理計算によるシミュレーションでは、Ti のサイト置換が生じていた場合、Al サイトに置換していた場合に最も水素放出反応が促進されると予想されており、Ti の Al サイトへの置換は水素放出反応を促進している可能性がある。

4.1.2 水素吸蔵放出に伴う Ti の局所構造・価数の変化

Ti K-edge XAFS の EXAFS データの解析から、水素放出後の EXAFS スペクトルは fcc 構造の Al-Ti 合金モデルでよく再現されることがわかった。NaAlH₄ の分解反応により、NaAlH₄ の Al サイトに置換固溶していた Ti が NaAlH₄ から放出され、Al-Ti 合金を形成したと考えられる。XANES 解析結果より、水素放出により Ti の化学状態が変化し、価数が 2.2 価から 2.0 価に減少することが明らかとなった。また、水素放出後と水素再吸蔵後の XANES スペクトルおよび EXAFS スペクトルが完全に一致したことから、生成した Al-Ti 合金は再度 NaAlH₄ には置換せず、Al-Ti 合金の生成反応は不可逆と考えられる。

NaAlH₄-Ti 添加系の水素吸蔵放出反応は、添加する Ti 化学種によらず、1 回目の水素放出量に比べ、2 回目以降の水素放出量が 20%程度減少することが知られている[12], [20]。これは、Al-Ti 合金の生成に NaAlH₄ の Al の一部が消費されるためであると推測され、Al-Ti 合金の生成が不可逆であることを裏付けている。

また、水素放出後、水素再吸蔵後は添加した Ti のほぼ全量が Al-Ti 合金に変化している。NaAlH₄-2 mol% TiCl₃ では、水素放出後の Al に Ti が全量固溶した状態において Al への Ti 固容量が 2 at% であるため、水素放出、再吸蔵により Al-Ti 合金が変化しないことを考慮すると、Ti の Al への固容量は 2 at% よりはるかに大きいことが予想される。XRD 測定により求めた水素再吸蔵後の Al 相分率は 16.3 % であり、Al と Ti の原子散乱因子の差を考慮すると、Al : Ti = 2 : 1 に近い組成であっても不自然ではない。これは、Al 中への Ti 固溶限 0.75 at% よりはるかに大きい[66]。Al 中における Ti 拡散速度が小さいことが Al への Ti 固容量が小さい原因として考えられている。メカニカルアロイングにより強制的に Ti を分散させることで、Ti 固容量 12.4 at% の Al-Ti 合金を合成した例がある[67]。したがって、何らかの方法により Al 中に Ti が高分散することにより Al 中の Ti 濃度が上昇する可能性はあると考えられる。NaAlH₄ の水素放出反応により生成する Al は 10 nm 程度と微細[6]であること、Ti 置換相の分解により Al-Ti 合金を生成するという過程を経ることが、Ti 濃度の高い Al-Ti 合金を生成する原因であると推察する。

4.2 [Al-H]ユニットの構造と結合状態

中性子回折測定より導出した NaAlD₄ の二体分布関数では 1.63 Å に位置する Al-D 相関のピークは TiCl₃ の添加前後でほとんど変化が観測されなかった。Al の XANES スペクトルは 0.5 mol% TiCl₃ を添加しただけで明らかな変化が観測された。一方、中性子回折測定結果より、TiCl₃ により NaAlD₄ の [AlD₄] ユニットは変化しないことが分かった。また、ラマン分光[63]や、中性子非弾性散乱[64]、中性子準弾性散乱[65]による研究においても、Ti 添加による変化は観測されていない。Al K-edge XAFS において変化が観測された理由は不明だが、本研究の中性子回折測定結果と先行研究の結果から TiCl₃ 添加は NaAlD₄ の [AlD₄] ユニットの構造にほとんど影響を与えないと考えられる。Sakaki らの陽電子消滅測定による NaAlD₄ の空孔に関する研究[50]では、水素放出過程において空孔が生成すると報告している。また、NaAlH₄ の水素吸蔵放出反応には水素や [AlH₄] ユニット空孔が関わっていると予測されているが[40, 62, 66]、中性子回折測定により観測可能な空孔量は数 % のオーダーであるため、NaAlH₄ 中に生じた空孔の数が少なかったために本研究において観測できなかった可能性が考えられる。また、温度上昇により NaAlD₄ の単位胞体積は 1.5% 膨張するが、Al-H 距離は 0.6% 短くなることが分かった。このような変化が NaAlD₄ から Na₃AlD₆ に構造変化する際の Na 拡散に関わっているのではないかと考えられる。

5 総括

本研究では、PCTによる物性測定、AXS、XAFS、X線・中性子回折測定などの手法を用い、 $\text{NaAlH}_4 \cdot \text{TiCl}_3$ 系の水素吸蔵放出を伴う可逆的な不均化反応機構に対し、以下のことを明らかにした。

1. 水素吸蔵放出反応にともなう触媒として働く Ti の原子位置・価数の変化

メカニカルミリング法により NaAlD_4 を合成し、 TiCl_3 を添加した試料は PCT 測定により NaAlH_4 と同様の水素吸蔵放出反応を示すことを明らかにした。合成した NaAlD_4 を用いた詳細な中性子回折測定により添加した Ti は Al サイトに置換していること、また、水素再吸蔵後では、Al サイトに置換した Ti 量が減少することが示唆された。AXS 測定により $\text{NaAlH}_4 \cdot 2 \text{ mol\% TiCl}_3$ 水素放出前試料では、 NaAlH_4 の Al サイトに Ti が置換していることが確認された。しかし、置換量は $2.20 \pm 0.63 \%$ と TiCl_3 添加量から考えられる置換量の最大値 2.1% より大きくなった。本研究の結果は統計誤差が大きく、系統誤差も大きい可能性があり、置換量の決定には今後さらに精密な測定が必要である。Ti K-edge XAFS により水素放出前は Ti 置換相と Al-Ti 合金の混相になっている可能性が示唆された。水素放出により、Ti は Al-Ti 合金を形成し、2 回目以降の水素吸蔵放出反応では $\text{Al}_{1-x}\text{Ti}_x$ 合金が触媒として働いていると考えられる。また、Al-Ti 合金の生成反応は不可逆であることを明らかにした。

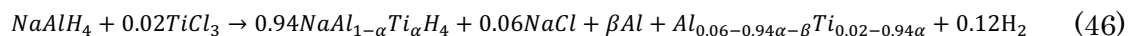
2. Ti の添加、水素吸蔵放出にともなう [Al-H] ユニットの Al-H 結合状態及び局所構造変化

0.5 mol\%TiCl_3 を添加しただけで Al の XANES スペクトルに明らかな変化があることが分かった。一方で、中性子回折測定結果より、 TiCl_3 添加により NaAlD_4 の $[\text{AlD}_4]$ ユニットの構造は変化せず、温度上昇により NaAlD_4 の単位胞体積は 1.5% 膨張するが、Al-D 距離は 0.6% 短くなることが分かった。 TiCl_3 添加は $[\text{AlD}_4]$ ユニットの構造にほとんど影響を及ぼさない。また、固相反応に関与すると考えられている Al 周りの水素の欠損、あるいは $[\text{AlD}_4]$ ユニットの欠損も観測されなかった。

3. NaAlH₄・2 mol% TiCl₃系は水素吸蔵放出反応の反応式の提案

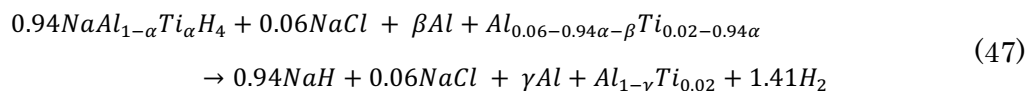
以上より、NaAlH₄・2 mol% TiCl₃の水素吸蔵放出反応の反応式として、下記の式を提案する。

TiCl₃を添加することで、Ti置換相が生成する。

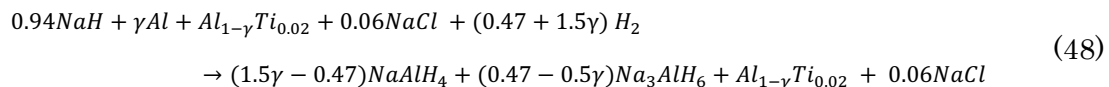


ここで、生成するAl-Ti合金の組成を決定できないため、 $0 < \alpha < 0.021$ 、 $0 < \beta < 0.06$ である。

水素放出では、TiCl₃の添加によって生成したTi置換相が分解し、Tiは全てAl-Ti合金として存在する。



生成するAl-Ti合金の組成を決定できないため、 $0 < \gamma < 1$ とする。水素再吸蔵ではTi周りの局所構造は変化せず、NaAlH₄が再生成する。また、Alの一部がAl-Ti合金として安定に存在するため、Naに対するAlの組成比が減少し、Na₃AlH₆が残存する。



4. Tiの触媒機能

本研究により、Tiの機能は添加直後（水素放出前）と水素放出後では異なっていることが明らかになった。NaAlH₄にTiCl₃を2 mol%添加した場合、Tiの大部分はNaAlH₄のAlサイトに置換固溶し、一部はAl-Ti合金を形成していると考えられる。NaAlH₄のAlサイトにTiが置換固溶することにより、熱力学的安定性が低下する。水素放出時に、NaAlH₄に置換していたTiは触媒として最適なアモルファスもしくは粒径の非常に小さいAl-Ti合金を生成し、水素放出速度を上げると考えられる。Al-Ti合金は、置換固溶を経ることでTi原子が高分散した状態となっている可能性もある。したがって、Ti置換相の生成はTiの触媒効果を高めるために重要なステップであると考えられる。

6 謝辞

本論文の執筆にあたり終始丁寧なご指導をいただいた高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所の大友季哉 教授に感謝の意を表します。

KEK 物質構造科学研究所の池田一貴 特別准教授には基本的な研究の進め方から、論文作成まで多岐にわたりご指導いただきました。日本原子力開発機構 J-PARC センター 鈴谷賢太郎 研究主幹には測定データからの構造因子導出、軟 X 線による XAFS 測定方法などについてご助言をいただきました。KEK 物質構造科学研究所の大下英敏 技師には測定技術、データの統計処理方法などをご指導いただきました。また、KEK 物質構造科学研究所の本田孝志 助教には論文作成についてご指導いただきました。感謝申し上げます。

Ti K-edge XAFS の測定、解析において KEK 物質構造科学研究所の阿部仁 准教授、Al K-edge XAFS 測定において KEK 物質構造科学研究所の北島義典 講師、AXS 測定においては東北大学金属材料研究所の杉山和正 教授、有馬寛 助教、川又透 博士に大変お世話になりました。心より感謝いたします。

東北大学金属材料研究所の折茂慎一 教授、松尾元彰 講師、佐藤豊人 助教には NaAlD₄ 合成の要である Al 水素化物を提供していただきました。また、産業技術総合研究所の中村優美子 様、榊浩司 様、Hyunjeong Kim 様には NaAlH₄ の空孔測定に関し貴重なご助言、放射光による回折測定にご協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

中性子全散乱測定における測定環境の調整では KEK 物質構造科学研究所の金子直勝 技師、瀬谷智洋 准技師にお世話になりました。Rietveld 解析について KEK 物質構造科学研究所の石川喜久 研究員にご指導いただきました。また、KEK 物質構造科学研究所の神山崇 教授、木村正雄 教授には論文審査を通じ、有益なご助言をいただきました。皆様に感謝いたします。

最後に、ここまで育ててくださった父と母、そして様々な支援をしてくださった祖母に感謝いたします。

7 参考文献

- [1] A. Züttel, P. Wenger, P. Sudan, P. Mauron, S.-i. Orimo, *Materials Science and Engineering: B*, 108 (2004) 9.
- [2] J.W. Lauher, D. Dougherty, P.J. Herley, *Acta Crystallographica Section B*, 35 (1979) 1454.
- [3] V.K. Bel'skii, C.E. Buckley, A.V. Golubeva, *Russ. J. Inorganic Chemistry*, 28 (1983) 2.
- [4] B.C. Hauback, H.W. Brinks, C.M. Jensen, K. Murphy, A.J. Maeland, *Journal of Alloys and Compounds*, 358 (2003) 142.
- [5] T.N. Dymova, Y.M. Dergachev, V.A. Sokolov, N.A. Grechanaya, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 224 (1975) 2.
- [6] S. Isobe, H. Yao, Y. Wang, H. Kawasaki, N. Hashimoto, S. Ohnuki, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 7563.
- [7] T.N. Dymova, N.G. Eliseeva, S.I. Bakum, Y.M. Dergachev, *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 215 (1974) 4.
- [8] P. Claudy, B. Bonnetot, G. Chahine, J.M. Letoffe, *Thermochimica Acta*, 38 (1980) 75.
- [9] V.P. Balema, L. Balema, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 (2005) 1310.
- [10] T. Mueller, G. Ceder, *ACS Nano*, 4 (2010) 5647.
- [11] B. Bogdanović, M. Schwickardi, *Journal of Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 1.
- [12] B. Bogdanović, R.A. Brand, A. Marjanović, M. Schwickardi, J. Tölle, *Journal of Alloys and Compounds*, 302 (2000) 36.
- [13] G. Sandrock, K. Gross, G. Thomas, *Journal of Alloys and Compounds*, 339 (2002) 299.
- [14] M. Resan, M.D. Hampton, J.K. Lomness, D.K. Slattey, *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1417.
- [15] P. Wang, X.D. Kang, H.M. Cheng, *ChemPhysChem*, 6 (2005) 2488.
- [16] C.P. Baldé, A.M.J. van der Eerden, H.A. Stil, F.M.F. de Groot, K.P. de Jong, J.H. Bitter, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 (2007) 232.

- [17] G.J. Lee, J.H. Shim, Y.W. Cho, K.S. Lee, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3748.
- [18] K.J. Gross, E.H. Majzoub, S.W. Spangler, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 423.
- [19] Y. Suttisawat, P. Rangsunvigit, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14 (2010) 1813.
- [20] P. Rangsunvigit, Y. Suttisawat, B. Kitiyanan, S. Kulprathipanja, *International Journal of Energy Research*, 37 (2013) 713.
- [21] E.H. Majzoub, K.J. Gross, *Proceedings of the Eight International Symposium on Metal Hyd (MH 2002)*, 356-357 (2003) 363.
- [22] D.L. Anton, *Journal of Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 400.
- [23] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, N. Spielkamp, *Advanced Materials*, 18 (2006) 1198.
- [24] D. Pukazhselvan, M.S.L. Hudson, B.K. Gupta, M.A. Shaz, O.N. Srivastava, *Journal of Alloys and Compounds*, 439 (2007) 243.
- [25] Y. Wang, Q. Ren, Y. Wang, L. Li, D. Song, L. Jiao, H. Yuan, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 11004.
- [26] C.P. Baldé, B.P.C. Hereijgers, J.H. Bitter, K.P. De Jong, *Journal of the American Chemical Society*, 130 (2008) 6761.
- [27] T.J. Frankcombe, *Chemical Reviews*, 112 (2012) 2164.
- [28] A. Leon, A. Balerna, G. Cinque, C. Frommen, M. Fichtner, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 3795.
- [29] C.P. Baldé, A.E. Mijovilovich, D.C. Koningsberger, A.M.J. Van Der Eerden, A.D. Smith, K.P. De Jong, J.H. Bitter, *Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 11721.
- [30] B. Bogdanović, M. Felderhoff, M. Germann, M. Härtel, A. Pommerin, F. Schüth, C. Weidenthaler, B. Zibrowius, *Journal of Alloys and Compounds*, 350 (2003) 246.
- [31] H.W. Brinks, C.M. Jensen, S.S. Srinivasan, B.C. Hauback, D. Blanchard, K. Murphy, *Journal of Alloys and Compounds*, 376 (2004) 215.
- [32] A.G. Haiduc, H.A. Stil, M.A. Schwarz, P. Paulus, J.J.C. Geerlings, *Journal of Alloys and Compounds*, 393 (2005) 252.
- [33] E.H. Majzoub, J.L. Herberg, R. Stumpf, S. Spangler, R.S. Maxwell,

- Journal of Alloys and Compounds, 394 (2005) 265.
- [34] H.W. Brinks, B.C. Hauback, S.S. Srinivasan, C.M. Jensen, Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 15780.
- [35] M.P. Pitt, P.E. Vullum, M.H. Sørby, H. Emerich, M. Paskevicius, C.E. Buckley, E.M. Gray, J.C. Walmsley, R. Holmestad, B.C. Hauback, Philosophical Magazine, 93 (2012) 1080.
- [36] D. Sun, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, C.M. Jensen, Journal of Alloys and Compounds, 337 (2002) L8.
- [37] P. Canton, M. Fichtner, C. Frommen, A. Léon, Journal of Physical Chemistry B, 110 (2006) 3051.
- [38] S.S. Srinivasan, H.W. Brinks, B.C. Hauback, D. Sun, C.M. Jensen, Journal of Alloys and Compounds, 377 (2004) 283.
- [39] A. Borgschulte, A. Zuttel, P. Hug, G. Barkhordarian, N. Eigen, M. Dornheim, R. Bormann, A.J. Ramirez-Cuesta, Physical Chemistry Chemical Physics, 10 (2008) 4045.
- [40] H. Gunaydin, K.N. Houk, V. Ozolins, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 105 (2008) 3673.
- [41] H. Oguchi, M. Matsuo, S. Kuromoto, H. Kuwano, S. Orimo, Journal of Applied Physics, 111 (2012) 036102.
- [42] M.P. Pitt, P.E. Vullum, M.H. Sørby, D. Blanchard, M.P. Sulic, H. Emerich, M. Paskevicius, C.E. Buckley, J. Walmsley, R. Holmestad, B.C. Hauback, Journal of Alloys and Compounds, 513 (2012) 597.
- [43] A. Léon, O. Kircher, J. Rothe, M. Fichtner, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 16372.
- [44] A. Leon, G. Yalovega, A. Soldatov, M. Fichtner, Journal of Physical Chemistry C, 112 (2008) 12545.
- [45] M. Fichtner, P. Canton, O. Kircher, A. Léon, Journal of Alloys and Compounds, 404-406 (2005) 732.
- [46] T.D. Humphries, J.W. Makepeace, S. Hino, W.I.F. David, B.C. Hauback, Journal of Materials Chemistry A, 2 (2014) 16594.
- [47] T. Vegge, Physical Chemistry Chemical Physics, 8 (2006) 4853.
- [48] K.J. Michel, V. Ozoliņš, The Journal of Physical Chemistry C, 115 (2011) 21454.

- [49] S. Singh, S.W.H. Eijt, J. Huot, W.A. Kockelmann, M. Wagemaker, F.M. Mulder, *Acta Materialia*, 55 (2007) 5549.
- [50] K. Sakaki, Y. Nakamura, E. Akiba, M.T. Kuba, C.M. Jensen, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010) 6869.
- [51] T. Sato, K. Ikeda, H.W. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo, *Materials Transactions*, 50 (2009) 182.
- [52] 大角泰章, 水素吸蔵合金 -その物性と応用-, アグネ技術センター, 1993.
- [53] 日本工業標準調査会, JIS H 7201 水素吸蔵合金の圧力-組成等温線 (PCT線) の測定方法, 日本規格協会, 2007.
- [54] 鈴谷賢太郎, *RADIOISOTOPES*, 60 (2011) 63.
- [55] 大友季哉, *RADIOISOTOPES*, 60 (2011) 35.
- [56] H.H. Paalman, C.J. Pings, *Journal of Applied Physics*, 33 (1962) 2635.
- [57] I. Blech, B. Averbach, *Physical Review*, 137 (1965) A1113.
- [58] Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 50 (1995) 1199.
- [59] B. Ravel, M. Newville, *J Synchrotron Radiat*, 12 (2005) 537.
- [60] R. Shannon, *Acta Crystallographica Section A*, 32 (1976) 751.
- [61] F. Weinhold, C.R. Landis, *VALENCY AND BONDING A - Natural Bond Orbital Donor-Acceptor Perspective -*, Cambridge University Press, 2005.
- [62] K.J. Michel, V. Ozoliņš, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 21454.
- [63] S. Gomes, G. Renaudin, H. Hagemann, K. Yvon, M.P. Sulic, C.M. Jensen, *Journal of Alloys and Compounds*, 390 (2005) 305.
- [64] A. Albinati, D. Colognesi, P.A. Georgiev, C.M. Jensen, A.J. Ramirez-Cuesta, *Journal of Alloys and Compounds*, 523 (2012) 108.
- [65] Q. Shi, J. Voss, H.S. Jacobsen, K. Lefmann, M. Zamponi, T. Vegge, *Journal of Alloys and Compounds*, 446-447 (2007) 469.
- [66] K.J. Michel, V. Ozoliņš, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 21465.
- [67] 堀 茂徳, 田井 英男, 松本 英一, *軽金属*, 34 (1984) 377.
- [68] 阿部 俊一, 佐治 重興, 堀 茂徳, *日本金属学会誌*, 54 (1990) 895.