

氏 名 佐次田 頌

学位(専攻分野) 博士(学術)

学位記番号 総研大甲第 2307 号

学位授与の日付 2022 年 3 月 24 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 中性子線を用いた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物の水素吸蔵放出サイクルに伴う構造変化の解析

論文審査委員 主 査 木村 正雄

物質構造科学専攻 教授

池田 一貴

物質構造科学専攻 准教授

齊藤 高志

物質構造科学専攻 准教授

本田 孝志

物質構造科学専攻 助教

大友 季哉

物質構造科学専攻 教授

榊 浩司

国立研究開発法人産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域 エネルギープロセス研究部門
水素材料グループ 研究グループ長

町田 晃彦

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構
関西光科学研究所 放射光科学研究センター
上席研究員

(様式3)

博士論文の要旨

氏 名 佐次田 頌

論文題目 中性子線を用いた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物の水素吸蔵放出サイクルに伴う構造変化の解析

水素は温室効果ガスを排出しないエネルギー源として実用化が進められている。しかし気体や液体状態での貯蔵はコストや安全性に課題があるため、水素を高密度で安定に貯蔵可能な媒体である水素貯蔵材料に関する研究が行われている。バナジウムは重量あたりの水素密度が 2.5 wt%と高く、室温において低水素圧力下の 1 水素化物と大気圧近傍の 2 水素化物との間で可逆的に水素を吸蔵放出するため有望な貯蔵材料として期待されている。V は水素吸蔵放出反応のサイクル耐久性に優れているが高価であるため、V 濃度の低い BCC 合金が検討されている。Ti:Cr = 2:3 にて V 量を変化させた V-Ti-Cr 合金において V 濃度が 70 at%以下の合金では 1 水素化物として BCC 相が生成し、70 at%以上では BCT 相が生成するが、双方の 2 水素化物は FCC 構造を形成する。BCC 相を経る水素吸蔵放出反応の水素圧力組成等温線はヒステリシスが大きく、また 100 サイクル後には水素吸蔵放出量が 20%低下するため、構造変化と耐久性との相関が議論されている。本研究では $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の構造解析を行いサイクルに依存した変化を明らかにすることを目的に、複数の水素吸蔵放出サイクルを経た合金水素化物の中性子全散乱測定を行い、2 体分布関数 (PDF) 解析による金属-水素間の 2 体相関と Rietveld 解析による金属格子および水素サイト占有率の変化を調べた。また中性子非弾性散乱測定を行い水素の振動モードの変化を調査した。試料は Ar 雰囲気中でアーク溶解にて作製した $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金およびその水素化物を使用した。 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金は純 V と同様に水素吸蔵放出反応時の構造変化に対する同位体効果が顕著であると予想される。そのため軽水素および重水素ガスを用いて合金の吸蔵放出反応を複数サイクル繰り返し、それぞれの水素放出後と水素吸蔵後を作成した。サイクル数は重水素化物では 50 回、軽水素化物では 100 回とした。J-PARC MLF の高強度中性子全散乱装置 NOVA にて中性子全散乱測定を行い、得られた構造因子 $S(Q)$ を用いて結晶構造の Rietveld 解析を行った。また、 $S(Q)$ を Fourier 変換することにより PDF を導出した。特に軽水素化物では軽水素の非干渉性非弾性散乱の影響により正しい 2 体相関が得られないため、 $S(Q)$ のベースライン補正と最近接距離未満の 2 体相関ピーク除去により正確な PDF を導出した。中性子非弾性散乱測定は J-PARC MLF の高分解能チョッパー分光器 HRC にて行った。非弾性散乱測定では軽水素の大きな非干渉性散乱断面積が不可欠であるため軽水素化物のみを測定し、水素の振動モードの変化を求めた。水素放出後重水素化物の中性子全散乱測定ではサイクル数の増加に応じて Ti-D 相関の増加と Cr-D 相関の減少が見られた。水素吸蔵後重水素化物の場合は PDF ピークのブロードニングのみが確認されるがピーク位置の変化は見られなかった。放出後軽水素化物の PDF は統計精度が低くベースライン補正が不十分であるためサイクル依存性は議論できなかったが、吸蔵後軽水素化物の PDF は重水素物と同様にピークのブロードニングが見られた。これらの PDF 解析の

結果より放出後水素化物においてサイクルに依存した構造変化が起きていることが示唆された。Rietveld 解析では水素吸蔵後の 2 水素化物 FCC 相については、中性子回折データはサイクルに依存して回折ピークのブロードニングが確認されたが、格子定数や水素サイト占有率はほとんど変化しなかった。一方、水素放出後の水素化物は BCC 構造に類似した BCT 構造の主相に加えて FCC 構造に類似した BCT 構造が低分率で存在することが示唆された。BCC 類似相の格子定数 a については明確なサイクル依存性が見られなかったが、格子定数 c と水素サイト占有率は 1-25 サイクルでは急激に増加し、25-50 サイクルでは緩やかに増加した。また、FCC 類似相の格子定数と水素サイト占有率はサイクルによらずほぼ一定の値となった。これらの結晶構造解析結果からサイクルに依存した明確な変化は水素放出後の BCC 類似相にのみ確認されたため、金属-水素間の 2 体相関や水素振動モードの変化と同様に、水素放出後相の構造変化が劣化メカニズムの解明に重要であることが明らかとなった。非弾性散乱測定では、放出後軽水素化物の水素の振動モードは 50 サイクルまでは類似しているが 50-100 サイクルの間で大きく変化し、吸蔵後軽水素化物では 1-100 サイクルまでほぼ変化しなかった。100 サイクルでの放出後軽水素化物には吸蔵後軽水素化物と共通のエネルギー範囲に振動モードピークが見られ、類似した水素サイトの存在が示唆された。この結果から水素放出後水素化物は主相の BCC 類似 BCT 相と水素吸蔵後水素化物に類似した BCT 相の 2 相から成り、水素吸蔵放出反応により放出後水素化物 BCC 類似 BCT 相中の特定の水素サイトに水素が残留し、サイトが占有されたままになることで水素吸蔵量が減るという劣化メカニズムが考えられる。

博士論文審査結果

Name in Full
氏名 佐次田 頌

論文題目 中性子線を用いた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物の水素吸蔵放出サイクルに伴う構造変化の解析

バナジウムは水素吸蔵後の 2 水素化物 (VH_2) と水素放出後の 1 水素化物 (VH) との間で可逆的に水素が吸蔵放出するため、V-Ti-Cr 系などの BCC 合金について高い水素吸蔵放出特性を示すことが知られている。しかし低 V 濃度合金では容量法 (ジーベルツ法) で測定される水素圧力組成等温線のヒステリシスが大きく、サイクルに伴って吸蔵放出量 (貯蔵量) が減少するという課題がある。本研究は実用性の高い水素貯蔵合金である $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金について、水素吸蔵・放出サイクルを繰り返すことにより生じる貯蔵量の減少、すなわち水素貯蔵合金としての性能劣化に伴う構造的な変化を、中性子散乱により明らかにすることを目的としている。

室温にて重水素を吸蔵させた後で失活化処理により得られた水素吸蔵後試料と、吸蔵後に真空引きにより重水素を放出させた水素放出後試料について、中性子全散乱測定データについて Rietveld 法による構造精密化をおこなった。水素吸蔵後試料については、サイクル数増加により、原子変位パラメーターが大きくなるものの FCC 構造の単相で精密化ができた。一方で、水素放出後の水素化物は $c/a \sim 1$ の BCT 相である主相に加えて $c/a \sim \sqrt{2}$ の BCT 相である第 2 相が低分率で存在することが示唆された。この 2 相構造モデルは、放射光 X 線回折の測定データとも整合しており、十分な妥当性があると判断された。

その上で、サイクルに依存した構造変化を 2 相モデルにより解析した。主相 ($c/a \sim 1$) の a 軸の格子定数については明確なサイクル依存性が見られなかったが、 c 軸の格子定数と水素サイト占有率はサイクル依存性が確認できた。両者の値は、1-25 サイクルでは急激に増加し、25-50 サイクルでは緩やかに増加した。また、第 2 相 ($c/a \sim \sqrt{2}$) の格子定数はサイクルによらずほぼ一定の値となった (水素サイト占有率は 1 に固定)。また、水素サイトの占有率から計算した重水素量のサイクル依存性は、水素圧力組成等温線から算出された依存性と定性的には一致した。これらの結晶構造解析結果から、サイクルに依存した水素放出後に存在する 2 相の構造や各相の水素量が劣化メカニズムの理解に重要であることが明らかとなった。

合金水素化物においては、水素の同位体効果により構造が異なる可能性があるが、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金については、軽水素放出後の構造は重水素化物の場合と同じモデルで構造精密化できることを確認した。また、軽水素水素化物の中性子非弾性散乱による水素の原子振動状態の観測から、水素放出後と水素吸蔵後で類似した水素占有サイトが存在していることも明らかとなり、2 相モデルを支持する結果となった。

佐次田氏の研究は、水素貯蔵合金の水素吸蔵・放出サイクル数に依存した水素貯蔵量

の減少について、中性子散乱を用いて水素の原子配列の観点からの情報を得ることに成功した点で、物質科学研究に大きく貢献したと判断される。水素放出後の構造について、長距離の構造だけでなく、散漫散乱による短距離の構造を含めた構造解析にも着手しており、水素の原子配列の観点からより詳細な劣化メカニズムに迫る成果となることが期待できる。

また、これらの研究成果は、金属学会や中性子科学会等で発表している。研究会等では英語でのポスター発表も行っており、英語の能力も問題ない。学術誌での論文発表は行われていないが、博士論文の成果を取りまとめ中であり、近日中に発表できると判断される。

以上の理由により、審査委員会は、本論文が学位の授与に値すると判断した。