

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

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

佐次田 頌

目次

1 序論

- 1.1 水素貯蔵材料
- 1.2 Vの水素吸蔵放出特性
- 1.3 V系 BCC 水素貯蔵合金の特性と構造解析
- 1.4 水素貯蔵合金における水素同位体効果
- 1.5 水素貯蔵合金構造解析における中性子散乱の有用性
- 1.6 目的

2 実験方法

- 2.1 試料合成
 - 2.1.1 V金属水素化物
 - 2.1.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物
- 2.2 PCT 測定
 - 2.2.1 原理
 - 2.2.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の PCT 測定
- 2.3 中性子全散乱測定
 - 2.3.1 原理
 - 2.3.2 高強度全散乱装置 NOVA
 - 2.3.3 データ補正
 - 2.3.4 NOVA における $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の中性子全散乱測定
- 2.4 中性子非弾性散乱測定
 - 2.4.1 原理
 - 2.4.2 高分解能チョッパー分光器 HRC
 - 2.4.3 HRC における $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の中性子非弾性散乱測定
- 2.5 構造解析手法
 - 2.5.1 Rietveld 法
 - 2.5.2 PDF 法
 - 2.5.3 RMC モデリング

3 結果・考察

- 3.1 PCT 測定結果
- 3.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の Rietveld 法による構造解析
 - 3.2.1 水素吸蔵後の構造
 - 3.2.2 水素放出後の構造
 - 3.2.3 水素吸蔵放出特性と構造の相関について
- 3.3 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の RMC 法による構造解析
 - 3.3.1 V金属水素化物への適用

- 3.3.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物への適用
- 3.4 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の構造解析
 - 3.4.1 非干渉性散乱の補正
 - 3.4.2 Rietveld 法による解析
 - 3.4.3 非弾性散乱測定による水素振動状態分布解析
- 3.5 水素吸蔵放出サイクルによる構造変化について

1 序論

1.1 水素貯蔵材料

近年、新しいエネルギー資源として水素が注目を集めている。石油や石炭、天然ガスといった化石燃料は、燃焼時に放出される二酸化炭素が主な原因となって地球温暖化が進むこと等の問題がある[1]。今後は再生可能エネルギーの需要拡大が予想されるが、太陽光や風力、水力などの多くの再生可能エネルギーは自然状況に発電量が左右され不安定であるため、需要に合わせた電力供給が非常に難しいという課題がある。そこでエネルギーのバッファとして供給過多の際に余剰発電分で水素を製造・保存し、不足時に水素からエネルギーを取り出し供給するシステムが検討されている[2]。水素を利用する利点としては次の理由が挙げられる。まず、水素は余剰電力を用いた電気分解だけでなく、化石燃料やバイオマス等の改質、化学工場・鉄鋼製造からの副生水素といった様々な方法で製造可能であり[3]、その製造可能量もほぼ無尽蔵である。また、水素は様々なエネルギーへ変換が可能であり、燃料電池を用いた電気エネルギー変換では、水素と酸素を反応させ水が生成するという水の電気分解の逆反応を利用して水素と大気中の酸素を電気化学的に反応させ、理論的に約 60% という高い変換効率で電気を取り出すことが可能である[4]。このほかにも水素を内燃機関で燃焼させ運動エネルギーを取り出すエンジンや発電[5]、後述する水素貯蔵材料において水素を吸蔵・放出する際の温度変化を利用したヒートポンプのように熱エネルギーを取り出す方法[6]がある。いずれの利用法においても原理的に温室効果ガスのような環境負荷の高い物質を生成することはなく、非常にクリーンなエネルギー源である。加えて水素は重量あたりのエネルギー密度が 142 kJ/kg と高く、これはガソリンの約 3 倍である[7]。現在では水素を利用する燃料電池自動車や家庭用燃料電池が市販化されており、今後水素エネルギーの活用領域は急速に拡大していくと考えられる。

水素エネルギーの実用化にはいくつかの解決すべき重要な課題が存在し、その一つが水素貯蔵である。水素は重量エネルギー密度が高い一方で、体積当たりのエネルギー密度が低いという欠点があり、常温・常圧の気体状態で貯蔵する場合、巨大な容器が必要となる[8]。この課題を解決するために、圧縮水素、液体水素、媒体を用いた水素貯蔵（水素貯蔵材料）の 3 種類の貯蔵方法が検討されている。圧縮水素や液体水素は物理的に水素を圧縮または冷却し、高圧ガスや液体の状態での貯蔵する方式であり、水素を分子状態で貯蔵するため充填・放出が技術的に最も容易である。しかし圧縮水素では容器を含めた質量当たりのエネルギー密度が小さくなること[8]や、車載用 70 MPa の高圧タンクでは予備冷却が必要となり、圧縮・冷却に多大なコスト・エネルギーを要する。一方、液体水素は圧縮水素よりも高密度であるため、容器を含めたエネルギー密度は改善されている[8]。しかし常温で臨界温度以上であるため、加圧では液化せず $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで冷却する必要がある、容器も断熱性を確保しなければならず高コストとなる[9]。水素貯蔵材料は分子状の水素を材料表面に吸着させる物理吸着および化学吸着、原子状水素と材料が化合する化学結合の形態がある。

水素吸蔵過程では化学反応や水素加圧により材料中の構成原子へ水素が吸着・結合し、水素放出過程は熱・水などによる分解・反応や圧力変化による不安定化により水素と母相が切り離される反応が進行する。水素貯蔵材料には多くの種類があり、液体水素以上の体積エネルギー密度を有するものも存在するが、一方で水素放出速度が遅く吸蔵・放出が不可逆な材料も少なくなく、現在課題を改善するために様々な水素貯蔵材料の研究が盛んに行われている[10]。

水素貯蔵材料の一種として水素吸蔵合金が存在し、これは水素ガス圧力や温度変化によって可逆的に水素の吸蔵・放出が可能な合金の総称である。合金は基本的に水素と親和性の高い Ti や La 等の A 金属と、親和性の低い Mn や Cr 等の B 金属で構成されており、原料とする A 金属と B 金属の組成比で AB 型、AB₂ 型、AB₅ 型、A₂B 型などに分類され、金属の種類や組成比で主に構造が決定される[6]。水素吸蔵合金は一般的に水素ガス圧力のみで水素吸蔵・放出が可能であり、体積水素密度が高いという利点があるが、重量あたりの水素貯蔵密度が低いために定置型としての実用化や、高压タンクとの複合化により重量水素密度を向上させる研究[11]が進んでいる。

1.2 バナジウム(V)の水素吸蔵放出特性

V は低水素ガス圧力下でも安定な BCC(BCT)構造の 1 水素化物と FCC 構造の 2 水素化物との間で可逆的な水素の吸蔵放出が可能な水素貯蔵材料である。

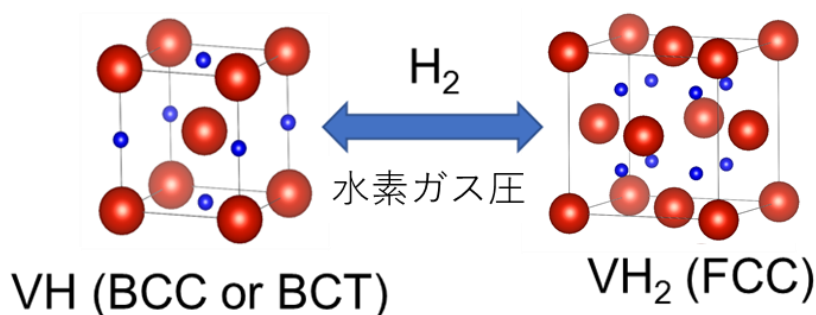


図 1.2-1 金属 V 水素化物の水素吸蔵放出による構造変化

常温において利用可能な水素量である水素貯蔵量は重量水素密度にして 2.4 wt.% と高く、常温において 0.1 MPa 前後の水素ガス圧力変化により吸蔵放出が可能であり、吸蔵放出サイクル耐久性に優れているという優れた特性を示す。

1.3 V 系 BCC 水素貯蔵合金の特性と構造解析

V は優れた水素貯蔵特性を示すものの、高価な元素である。そこで、V の濃度を低下さ

せ安価で利用可能な水素貯蔵合金が、VとBCC固溶体合金を生成するV-Ti-Cr系やV-Ti-Cr-Mn系合金について水素貯蔵材料としての特性が調べられている[12]。これらの合金の水素量もV金属単体での2.4wt.%と同程度となっている。また低V濃度でTi:Cr=2:3の組成比のV-Ti-Cr系合金では常温で大気圧付近の水素ガス圧力変化での吸蔵放出も可能[13]である。一方で低V濃度では吸蔵放出サイクル耐久性に課題があり、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金では100サイクルで水素貯蔵量に約20%の低下が報告されている。V系合金の中性子回折測定データを用いたRietveld法による構造精密化として、 $Ti_{25}Cr_{50}V_{20}Mo_5$ の水素放出後はBCT構造とFCC構造の2相であることが報告されている[14]。また、 $Ti_{25}V_{25}Cr_{25}Nb_{25}$ の水素放出後はBCT構造であり、PDF解析より水素はTiとVにより多く配位していることが報告されており[15]、V系合金中の水素位置は多様であり合金組成によっても異なることが示されている。V系合金の実用化において、サイクル数に依存した水素貯蔵量の低下の原因を明らかにすることが重要である。

1.4 水素貯蔵合金における水素同位体効果

金属V水素化物は水素の同位体効果により異なる相をとることが報告されており、常温における水素放出後相は軽水素化物ではOサイトに水素が占有したBCT構造となり、重水素化物ではTサイトに水素が占有したBCC構造をとる[16]。

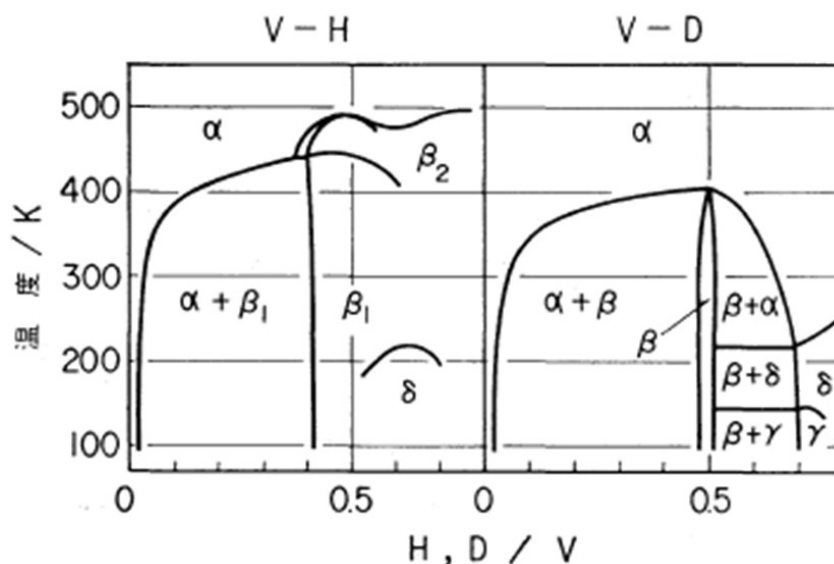


図 1.4-1 異なる水素同位体での金属V水素化物の状態図の比較

また、V-Ti-Cr系合金水素化物について、常温における水素平衡圧力は軽水素が重水素より高くなることが報告[17]されている。

1.5 水素貯蔵合金構造解析における中性子散乱の有用性

中性子は、質量が陽子とほぼ同じで、電荷を持たず、スピン 1/2 を持つ粒子である。物質波として、波長が物質の原子間距離と同程度であり、かつエネルギーは物質中原子の振動エネルギーと同程度である。したがって、中性子を物質に入射し、物質による散乱（波の干渉）を調べることにより原子の配置（構造）を知ることができる。さらに、散乱過程における中性子のエネルギー変化から物質中原子の振動状態を調べることができる。水素の観測における中性子散乱の有用性として、構造解析によく利用される X 線回折と異なり散乱強度が電子数の自乗に比例せず、ほぼ一定であることが挙げられる。これにより X 線回折では困難な金属中の水素原子の観測が容易となり、水素-水素相関や金属-水素の観測も可能となる。また、熱中性子や冷中性子のエネルギーは物質中の水素原子の振動や回転エネルギー(0.001 – 0.5 eV)と近い[18]ため中性子非弾性散乱により水素の振動状態の観測が可能である

1.6 目的

本研究では $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の水素吸蔵放出サイクルの増加に伴って水素貯蔵量が減少することに着目し、中性子全散乱測定や中性子非弾性散乱測定を用いて水素占有位置を観測することで貯蔵量減少の要因となる構造変化を解明することを目的とした。

- [1] 気候変動に関する政府間パネル, 第 5 次評価報告書, 2014.
- [2] 渡邊久夫 他, 再生可能エネルギーを活用する水素電力貯蔵システム, 東芝レビュー, 68, 7, 35-38, 2013.
- [3] 経済産業省, 水素・燃料電池戦略ロードマップ, 2014.
- [4] 水素・燃料電池ハンドブック編集委員会, 水素・燃料電池ハンドブック, オーム社, 2006.
- [5] 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 燃料電池・水素技術開発ロードマップ 2010, 2010.
- [6] 深井有 他, 水素と金属, 内田老鶴圃, 2002.
- [7] 秋葉悦男, 水素を高密度に貯蔵輸送する方法とその展望, 日本燃焼学会誌, 53, 163, 16-21, 2011.
- [8] 大角泰章, 水素吸蔵合金 その特性と応用, アグネ技術センター, 1999.
- [9] 山下誠二 他, 水素液化貯蔵システムの開発, エネルギー・資源学会誌, 37, 4, 1-8, 2016.
- [10] 小島由継, 燃料電池自動車用水素貯蔵技術の現状と将来展望, 水素エネルギーシステム, 33, 49-58, 2008.
- [11] 森大五郎 他, 水素貯蔵材料を利用した車載水素貯蔵システムの研究 高圧型水素貯蔵合金タンク, 金属誌, 69, 2005.

- [12] 上原斎, 水素吸蔵合金による水素の貯蔵, 水素エネルギーシステム, 25, 2, 2000.
- [13] T. Tamura *et al.*, Mater. Trans., 41 (2001) 1862.
- [14] K. Kamazawa *et al.*, Adv. Energy Mater., 3 (2013) 39.
- [15] Magnus M. Nygård *et al.*, Acta Mater., 205 (2021) 116496.
- [16] 浅野肇, 日本金属学会会報, 21 (1982) 579.
- [17] S.W. Cho *et al.*, J. Alloys Compd., 297, (2000) 253-260.
- [18] 福永俊晴 他, 日本金属学会会報, 43 (2004) 225.

2 実験方法

2.1 試料合成

2.1.1 V 金属水素化物

産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門 水素材料グループより提供された試料を使用した。水素吸蔵後の V 金属水素化物は室温では 1MPa 以上の水素ガス圧力下で安定であるため、大気圧下でも水素が試料内に保持されるように失活化処理が施された。水素吸蔵後の試料が 2MPa 程度の水素ガスまたは重水素ガスで保持されたステンレス配管を 77 K まで冷却した後、水素ガスを排気して試料を素早く取り出し、アセトン中で粉碎して微粉末を得た。この手順は水素化物粉末の表面を不動態化し、熱力学的に不安定な状態にある水素の放出を抑制することが可能である。

2.1.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物

産業技術総合研究所 創エネルギー研究部門 水素材料グループより提供された試料を使用した。 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金は Ar 雰囲気のアーク溶解にて作製され、また、水素放出前後の合金水素化物 1, 3, 10, 25, 50, 100 サイクルまで重水素または軽水素ガスの吸蔵放出を繰り返して合成された。水素吸蔵後の $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物は室温では 1MPa 以上の水素ガス圧力下で安定であるため、大気圧下でも水素が試料内に保持されるように V 金属水素化物と同様の失活化処理が施された。

2.2 PCT 測定

2.2.1 原理

水素ガス加圧および減圧による金属の水素吸蔵放出反応の平衡状態を表すため、一般には水素ガス圧 P、温度 T、固相の組成(金属に対する水素量、H/M)C 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に表現しづらいため温度を一定とした水素圧力-組成等温線で表現する方法が用いられ、水素圧力組成等温線(Pressure-Composition-Temperature : PCT)と呼ばれる。典型的な PCT 図を図 2.2-1 に示す。

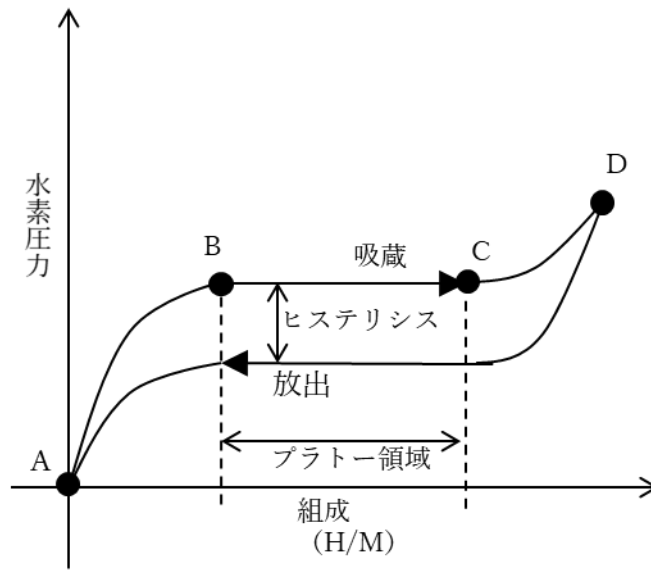


図 2.2.1-1 水素圧力-組成等温線

定温で水素ガス圧力を上昇させると金属原子の格子間に水素が固溶し、曲線 AB 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。B 点に到達すると水素化物相 β 相が生成する。 α 相がすべて β 相に変化すると C 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。 α 相と β 相の 2 相共存領域が存在する場合、その間の平衡水素圧力は一定となる。図 2.2.1-1 の BC 間に当た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力と呼ぶ。水素の吸蔵過程と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。

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。

$$f = c - p + 2 \quad (1)$$

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(1)に代入すると、

$$f = 4 - p \quad (2)$$

となる。水素固溶領域 A→B では、相は気相と固相の 2 つであり、 $p = 2$ となり、 $f = 2$ から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→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、温度一定において圧力は組成によって変化せず、圧力一定のプラトーを形成する。

また、金属や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[1]。

PCT は容量法(Sieverts 法)により測定される。PCT 測定装置の簡略図を図 2.2.1-2 に示す[2]。

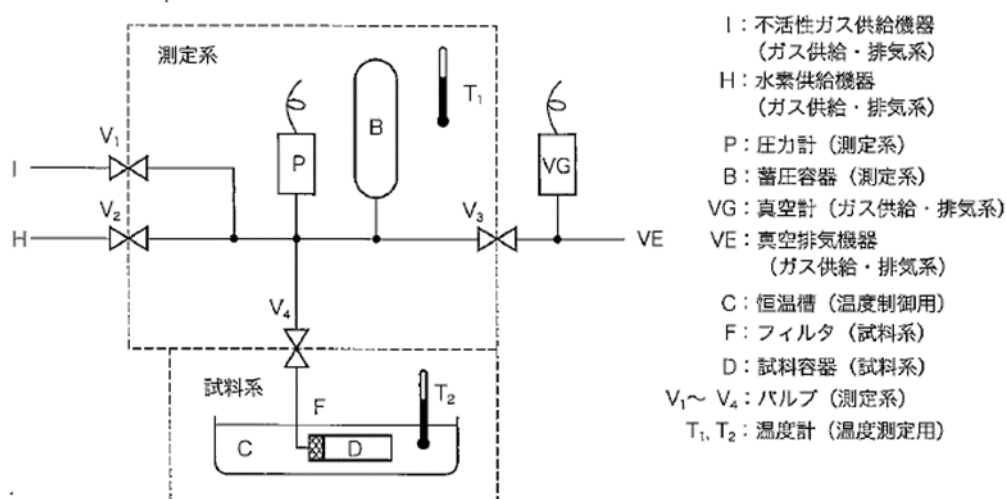


図 2.2.1-2 PCT 測定装置

PCT 測定手順、吸蔵量の導出式を以下に示す[2]。

吸蔵線の測定

1. 測定対象温度またはそれ以上の温度で、バルブ(V₁)及び(V₂)を閉じ、バルブ(V₃)及びバルブ(V₄)を開け、測定系内及び試料系内を真空脱気して試料から水素を放出させる。
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($p_{d(0)}$ MPa)を第 0 回目として測定する。バルブ(V₃)を閉じて、測定系全体の圧力が平衡に達するまで放置した後、平衡水素圧($p_{r(0)}$ MPa)、測定系温度($T_{d(0)}$ K)及び試料系温度($T_{r(0)}$ K)を測定する。
3. 第 n 回目の測定として、バルブ(V₄)を閉じ、バルブ(V₂)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($p_{r(n-1)}$ MPa)よりも高い適切な値まで増加させた後、バルブ(V₂)を閉じ、その時の測定系の水素圧力($p_{d(n)}$ MPa)を測定する。バルブ(V₄)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($p_{r(n)}$ MPa)、測定系温度($T_{d(n)}$ K)及び試料系温度($T_{r(n)}$ K)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. 測定回数 n は、吸蔵線の測定からの通番とする。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(3)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(V₄)を閉じ、バルブ(V₃)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(V₃)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(V₄)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。

測定で得たデータを次式に代入し、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。

$$\Delta W_{(n)} = \frac{2A_H}{RX} \left[\left(\frac{p_{d(n)}v_d}{z_1 T_{d(n-1)}} + \frac{p_{r(n-1)}v_r}{z_2 T_{r(n-1)}} \right) - \left(\frac{p_{d(n)}v_d}{z_3 T_{d(n)}} + \frac{p_{r(n)}v_r}{z_4 T_{r(n)}} \right) \right] \times 100\% \quad (3)$$

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

また、各項の分母にある圧縮率因子($z_1 \sim z_4$)は各項の圧力及び温度をそれぞれ式(4)の圧力(p)及び温度(T)に代入して算出する。

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

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(5)によって算出する。

$$W_{(n)} = \sum_{i=1}^n \Delta W_{(i)} \quad (5)$$

$W_{(n)}$ 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(6)によって算出する。

$$\left(\frac{H}{M} \right)_{(n)} = \frac{W_{(n)}}{100\%} \times \frac{A_M}{A_H} \quad (6)$$

A_H 水素の原子量 = 1.00794

A_M 金属の原子量

2.2.2 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅合金のPCT測定

V₁₀Ti₃₅Cr₅₅合金のPCT測定データは、産業技術総合研究所創エネルギー研究部門水素材料グループより提供された。測定はV₁₀Ti₃₅Cr₅₅合金をバルブ付きステンレス製のセルに入れ密封してPCT測定装置に取り付け、室温にて重水素または軽水素ガスを用いて吸蔵放出をそれぞれ1, 3, 10, 20, 50, 80, 100サイクル繰り返して行われた。

2.3 中性子全散乱測定

2.3.1 原理

中性子は物質中の水素の位置情報を得るために有効であり、全散乱法を用いることで結晶のように規則的に元素が配置している構造だけでなく、非晶質や液体の不規則な配置の構造解析も可能である。水素吸蔵合金では水素吸蔵放出反応による結晶格子の歪みや格子欠損等の不規則化が起きる。さらに今回使用した $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金のような V 系の水素吸蔵合金では水素は金属原子の格子間に固溶するが、水素占有サイト間の距離が近い場合は水素が同時には占有しないため水素位置は不規則な配置となる。そのため中性子全散乱測定を用いた構造解析を行うことが重要である。

全散乱測定は比較的エネルギーの高い中性子を利用して原子の距離相関を動径分布として得る測定法であり、測定データは物質の静的構造因子 $S(Q)$ として得られる。ここで Q は散乱ベクトルと呼ばれ、結晶の格子面間隔 d と次式の関係にある。

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad (7)$$

この $S(Q)$ を Fourier 変換することにより 2 体分布関数 $G(r)$ を導出する。 $S(Q)$ と $G(r)$ の関係を次式に示す。

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (8)$$

$G(r)$ はある原子から距離 r だけ離れた位置に他の原子が存在する確率を意味しており、 $G(r)$ の分解能は測定した最大 Q 値 (Q_{\max}) の逆数に比例する。そのためより詳細な構造解析を行うためには広い Q 範囲で $S(Q)$ の測定を行う必要がある。そこで J-PARC MLF BL21 NOVA にて中性子全散乱測定を行った。

2.3.2 高強度全散乱装置 NOVA

NOVA の鳥瞰図を図 2.3.2-1 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 ($0.01 < Q < 100 \text{ \AA}^{-1}$) と高い Q 分解能 ($\Delta Q/Q = 0.35 \%$) の両立を実現している。また $G(r)$ の分解能は測定した最大 Q 値 (Q_{\max}) の逆数に比例するため、NOVA では最高 0.06 \AA の分解能で $G(r)$ の解析が可能である[3]。

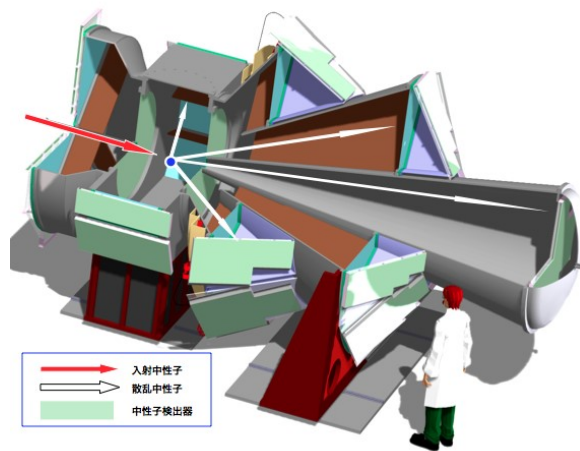


図 2.3.2-1 NOVA 鳥瞰図

2.3.3 データ補正

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[4]。

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

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 2.3.3-1 に示す。

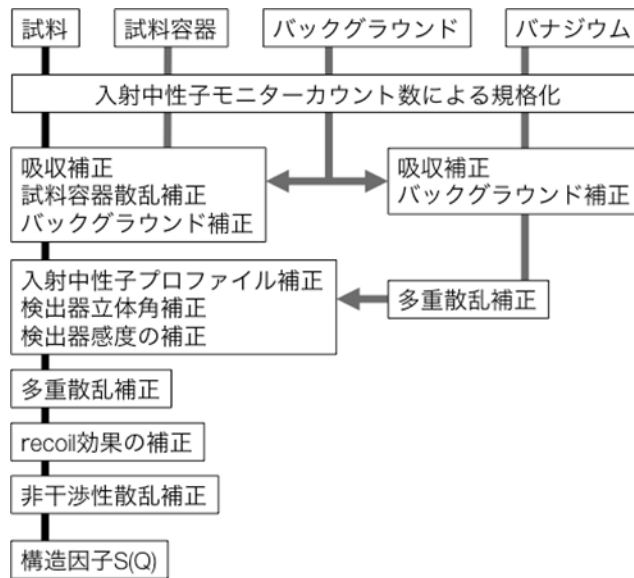


図 2.3.3-1 パルス中性子による全散乱測定データの解析の流れ

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 $I_{s+c}(\lambda, 2\theta)$ 、試料容器の散乱を $I_c(\lambda, 2\theta)$ 、装置のバックグラウンドを $I_B(\lambda, 2\theta)$ とすると、試料容器からの散乱の差し引きは下記のようなになる

$$I_{\text{corr}}(\lambda, 2\theta) = \frac{1}{A_{s,s+c}(\lambda, 2\theta)} \left[\{I_{s+c}(\lambda, 2\theta) - I_B(\lambda, 2\theta)\} - \frac{A_{c,s+c}(\lambda, 2\theta)}{A_{c,c}(\lambda, 2\theta)} \{I_c(\lambda, 2\theta) - I_B(\lambda, 2\theta)\} \right] \quad (9)$$

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[5]の手法が用いられる。

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 2.3.3-2 に示すように波長に依存した分布 $i_0(\lambda)$ 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 $I_{\text{corr}}(\lambda, 2\theta)$ 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。

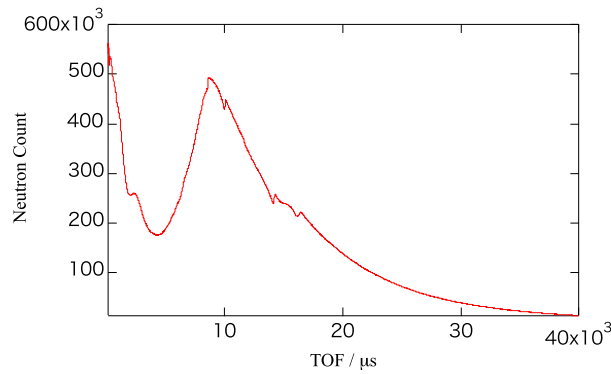


図 2.3.3-2 NOVA の入射中性子波長分布

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 Bragg 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 $I_{corr}(\lambda, 2\theta)$ を吸収補正後のバナジウムの散乱データ $I_{corr}^v(\lambda, 2\theta)$ で割ることで式(10)の補正に代えることができる。

$$I'(\lambda, 2\theta) = \frac{I_{corr}(\lambda, 2\theta)}{i_0(\lambda)\eta(\lambda, 2\theta)} \quad (10)$$

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。

$$I''(\lambda, 2\theta) = I'(\lambda, 2\theta) - \Delta_m(\lambda) \quad (11)$$

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[6]が用いられる。

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。

$$I_{coh}(\lambda, 2\theta) = I''(\lambda, 2\theta) - I_{inc} \quad (12)$$

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(13)、(14)により、原子 1 個からの散乱に規格化し $S(Q)$ を導出する。中性子照射された試料体積中の原子数を N 、干渉性散乱長を b とする。単原子系

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{Nb^2} \quad (13)$$

多原子系

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{N \langle b^2 \rangle} + 1 - \frac{\langle b^2 \rangle}{\langle b \rangle^2} \quad (14)$$

2.3.4 NOVA における $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の中性子全散乱測定

大気中にて $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物を V-Ni 合金製のセル (図 2.3.3-3) に封入した。セル内の試料高さを NOVA の中性子ビーム高さに合わせて 20 mm としたところ、試料量は 1.5 g 前後であった。中性子全散乱測定は室温で行い、陽子ビームパワーと測定時間は 150 kW, 11 h (1st, 10th)、500 kW, 2 h (25th, 50th)、150 kW, 5 h (100th) であった。



図 2.3.3-3 *ex-situ* 中性子回折測定用セル

2.4 中性子非弾性散乱測定

2.4.1 原理

中性子非弾性散乱は、中性子のエネルギー変化を解析することで物質の構造や運動状態の情報を同時に調べることができる測定法である。格子振動や磁気励起を観測することで構造解析が可能なほか、原子や分子の振動や回転、拡散等の状態の解析が可能である[7]。水素の振動状態は、水素の周りの金属の配置、すなわち水素占有サイトにより異なるため、水素占有サイトの同定への適用も可能である。そこで、水素吸蔵放出サイクルにより変化する $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金中の水素占有サイトを調べるために中性子非弾性散乱測定を行った。

2.4.2 高分解能チョッパー分光器 HRC

高分解能チョッパー分光器 HRC は J-PARC MLF BL12 に設置されている装置で、比較的高いエネルギーの中性子を用いて高エネルギー分解能($\Delta E/E_i \geq 2\%$)で中性子非弾性散乱測定が可能である。J-PARC では加速された陽子が水銀のターゲットに照射され、水銀の原子核を崩壊させることにより中性子が得られる。この時発生した中性子は様々なエネルギーを持っており、非弾性散乱測定に用いるために、HRC では T0 チョッパーや Fermi チョッパーを通して測定に必要な入射エネルギーに単色化される。チョッパーは中性子の遮蔽材で構成されるローターをパルス中性子の周期に合わせて高速で回転させることで特定のエネルギー以外の中性子を除去する装置である。T0 チョッパーは水銀ターゲットに近い側に設置されており、周期の初期の時間帯で遮蔽を行い、装置内に入射する高エネルギー中性子によるバックグラウンドノイズを低減することが目的である。Fermi チョッパーはスリットが設置されたローター形状となっており中性子を単色化するために使用される[7,8]。

2.4.3 HRC における $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の中性子非弾性散乱測定

大気中にて薄く広げた粉末試料を Al 箔で包み、Al 製のセルの内壁に沿うように Al 箔を曲げつつ封入した。使用した試料量は 4 g 前後であった。測定は室温で行い、使用した中性子のエネルギーと測定時間は 300 meV, 7 h (水素放出後 1st, 10th)、300 meV, 5 h (水素吸蔵後 1st, 10th)、300 meV, 3 h (25th, 50th)、300 meV, 10 h (100th) であった。

2.5 構造解析手法

2.5.1 Rietveld 法

Rietveld 法とは、粉末試料の X 線・中性子回折パターンを最もよく再現する回折パターンを結晶構造モデルに基づいて精密化することで結晶構造パラメーターと格子定数を得る解析手法であり、Hugo M. Rietveld によって 1969 年に考案された。この解析法では式(15)のように実測強度 y_i から計算強度 $f_i(x)$ を引いた非線形最小二乗値 $S(x)$ が最小になるよう、一連のパラメーター群 x を当てはめることにより構造の精密化を行っている[9,10]。

$$S(x) = \sum_{i=1}^N \omega_i [y_i - f_i(x)]^2 \quad (15)$$

式中の $S(x)$ は残差二乗和、パラメーター群は x 、観測点数は N であり、観測点 i における実測回折強度が y_i 、理論回折強度が $f_i(x)$ 、観測点ごとの重みが $\omega_i = 1/y_i$ である。波長が一定で 2θ が可変の角度分散型回折法の場合、理論回折強度は式(16)で示される。

$$f_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F(h_K)|^2 P_K L(\theta_K) G(\Delta 2\theta_{iK}) + y_b(2\theta_i) \quad (16)$$

ここで、 $A(\theta_i)$ (吸収因子)、 $D(\theta_i)$ (一定照射幅補正因子)、 K (反射の番号)、 m_K (多重度)、 $y_b(2\theta_i)$ (バックグラウンド) は測定時の条件により与えられる関数であり固定値である。実際に補正する関数は、 s (スケール因子)、 $S_R(\theta_i)$ (表面粗さ補正因子)、 $|F(h_K)|^2$

(結晶構造因子)、 P_K (選択配向因子)、 $L(\theta_K)$ (ローレンツ・偏光因子)、 $G(\Delta 2\theta_{iK})$ (プロファイル関数)、 $y_b(2\theta_i)$ (バックグラウンド関数) である。また、波長が可変で 2θ が一定の飛行時間(Time of flight : TOF)型回折法の場合、理論回折強度は式(11)となる。

$$f_i(x) = s\Phi(t_i)A(t_i) \sum_K m_K E_K |F(h_K)|^2 P_K L(t_K) G(\Delta t_{iK}) + y_b(t_i) \quad (17)$$

ここで、 t_i (観測点での TOF)、 t_K (回折点での TOF)、 $\Phi(t_i)$ (入射中性子スペクトル)、 E_K (消衰因子) であり、その他の関数は角度分散型と同様である。これらの関数を補正することにより計算強度 $f_i(x)$ を実測強度 y_i に近づけることにより構造の精密化を行うが、互いに相関性の高いパラメーターもあるので解析時に一つずつ解析条件を変更して精密化を行うなど、注意が必要である。今回は解析ソフトに Z-Rietveld を使用し、前述の NOVA にて TOF 回折法で測定された構造因子 $S(Q)$ を用いて Rietveld 法による構造解析を行った。

2.5.2 PDF(Atomic Pair Distribution Function)法

PDF 法は式(8)で構造因子 $S(Q)$ を Fourier 変換して得られる拡張 2 体分布関数 $G(r)$ を利用した解析法である。この方法ではブロードな散乱曲線として現れる散漫散乱を含めて散乱強度を絶対値として扱うことで、結晶の回折ピークのみが消滅則から導かれる空間群では表現できないサイトの原子の局所構造情報も求めることが可能であり、この点が Rietveld 法と異なる。基本的には $G(r)$ は 1 次元の情報であり、3 次元構造を得るためには構造モデルの構築が必要である。そのため $G(r)$ から最小二乗法により構造を決定する実空間最小二乗法 (PDFFIT) がある[11]。本研究では解析ソフトに PDFgui を用いて PDF 法による構造解析を行った。

2.5.3 RMC モデリング

$S(Q)$ や $G(r)$ から 3 次元構造を導く手法として、Reverse Monte-Carlo (RMC) 法がある。試料と同じ組成と原子数密度を持つ初期構造モデルを用意し、そこに含まれる原子をランダムに選択して動かし、実測の $S(Q)$ や $G(r)$ を再現する 3 次元構造モデルを構築する手法である。構造モデルは次式を最小にするように形成される。

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n [G^E(r_i) - G^C(r_i)]^2}{\sigma^2} \quad (18)$$

ここで、 $G^E(r_i)$ は実験で得られた $G(r)$ 、 $G^C(r_i)$ はモデルの $G(r)$ 、 n はデータ点の数、 σ は実験値の標準偏差である。RMC モデリングでは、1 つの原子を動かす前後で χ^2 を計算し、 χ^2 が小さくなれば原子を動かした後の構造を採用する。一方、 χ^2 が小さくならない場合は、原子を動かす前後で計算された χ^2 の値を用いた以下の式で与えられる確率 p によって原子を動かした後の構造を採用するか決定する。

$$p = \exp \left[-\frac{(\chi_{new}^2 - \chi_{old}^2)}{2} \right] \quad (19)$$

ここで、 χ_{old}^2 は原子を動かす前の χ^2 、 χ_{new}^2 は原子を動かした後の χ^2 である。今回は解析ソフトに RMCProfile を用いて V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金の RMC モデリングを行った。

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 鈴谷賢太郎, RADIOISOTOPES, 60 (2011) 63.
- [4] 大友季哉, RADIOISOTOPES, 60 (2011) 35.
- [5] H.H. Paalman, C.J. Pings, Journal of Applied Physics, 33 (1962) 2635.
- [6] I. Blech, B. Averbach, Physical Review, 137 (1965) A1113.
- [7] S. Itoh, et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 631 (2011) 90.
- [8] S. Yano, et al., Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A, 654 (2011) 421.
- [9] 中井泉, 泉富士夫, 粉末 X 線回折の実際 第 2 版. 株式会社 朝倉図書, 2009.
- [10] 泉富士夫, RADIOISOTOPES, 59 (2010) 191.
- [11] 社本真一, RADIOISOTOPES, 59 (2010) 355.
- [12] R. McGreevy and L. Pusztai, Mol. Simul., 1, 359-367 (1988).

3 結果・考察

3.1 PCT 測定結果

図 3.1-1 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金化の重水素ガスに対する 1 サイクル目の PCT 測定結果を示す。PCT 曲線の縦軸は水素ガス圧力であり、横軸は合金内の金属に対する水素のモル比を表しており、水素量 D/M (軽水素化物の場合は H/M) と示す。点線は水素ガス圧力の上昇により合金に水素を吸蔵させた際の水素量変化であり、実線は圧力低下により水素を放出させた際の水素量変化である。V 系合金は二段階の水素化反応を示すため PCT 曲線は 2 つのプラトーを示すが、1 段階目のプラトー圧力は 10^{-7} MPa 程度と低くすぐさま反応が進むため本装置の測定範囲では D/M が 0.5 以下のプラトー圧力領域を検出できていない。さらに加圧すると、2 段階目のプラトー圧力は 0.1 MPa 付近に検出され、最大 D/M ~ 1.83 に達した。減圧による放出時には、プラトー圧力は吸蔵時よりも低くなり、ヒステリシスが見られた。0.01 MPa 程度の真空度で生成した水素放出後の水素化物は安定であり、室温ではそれ以上の水素は放出されない。2 サイクル目以降は、0.01 MPa 以下の真空状態から水素ガスの加圧を開始し、真空原点法を適用した容量法(Sieverts 法)を用いているため、PCT は D/M がゼロから開始する曲線として測定される。各サイクルでの水素量を比較するために水素ガス圧力が 2 MPa の状態を水素吸蔵後、水素放出時の PCT 曲線において水素ガス圧力が 0.01 MPa の状態を水素放出後としてそれぞれの D/M を見積もり、その差分の水素量を水素貯蔵量 $\Delta D/M$ とする。

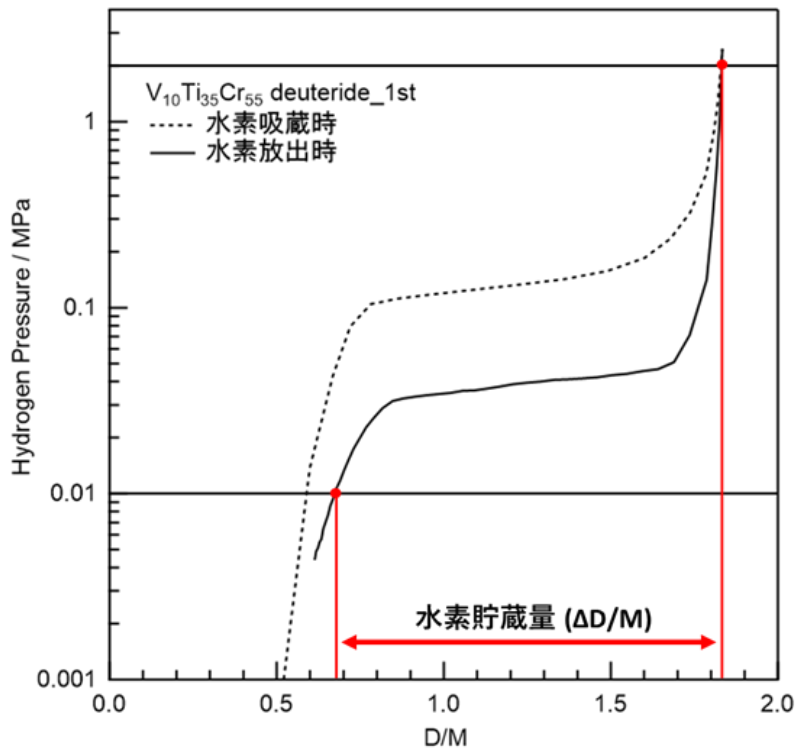


図 3.1-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の水素放出時の PCT 曲線

図 3.1-2、表 3.1-2 に V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金の重水素ガスに対する PCT 測定結果を示す。水素吸蔵後と水素放出後の D/M は 1 サイクル目と 3 サイクル目以降で大きく異なるが、差分である $\Delta D/M$ は比較可能である。図 3.1-3 に各サイクルにおける $\Delta D/M$ と 1 サイクル目の $\Delta D/M$ を 100%としたときの割合を示す。 $\Delta D/M$ は 100 サイクルで約 20%の減少となり、サイクル毎の減少量はサイクル初期で大きく、次第に緩やかになることが明らかになった。

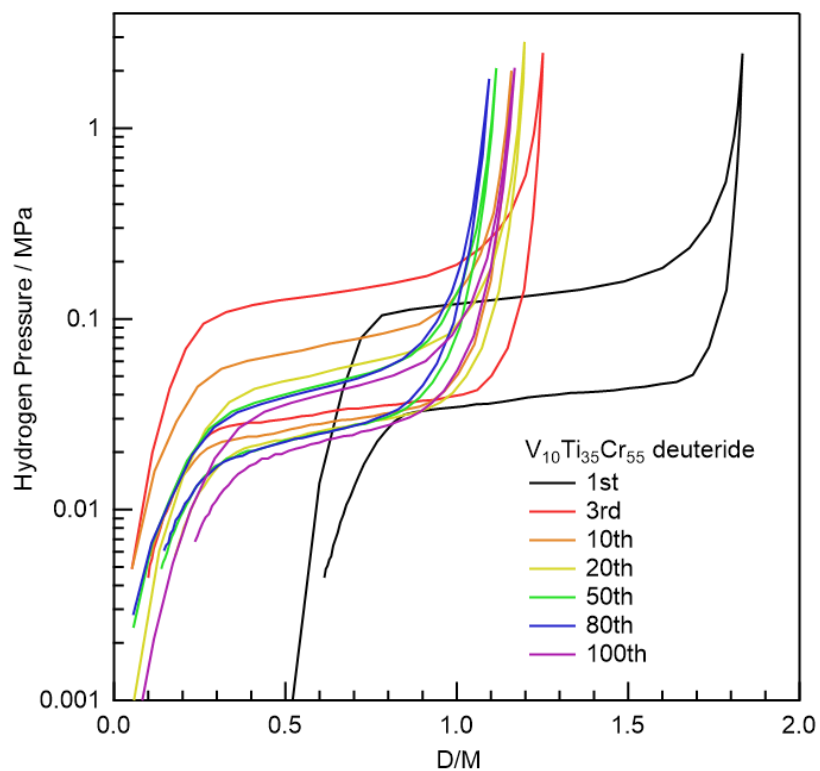


図 3.1-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の重水素ガスに対する PCT 曲線

表 3.1-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素量

サイクル	水素放出後 D/M	水素吸蔵後 D/M	水素貯蔵量 $\Delta D/M$
1	0.646	1.83	1.18
3	0.122	1.25	1.13
10	0.120	1.16	1.04
20	0.189	1.19	1.00
50	0.161	1.12	0.959
80	0.158	1.09	0.932
100	0.236	1.17	0.934

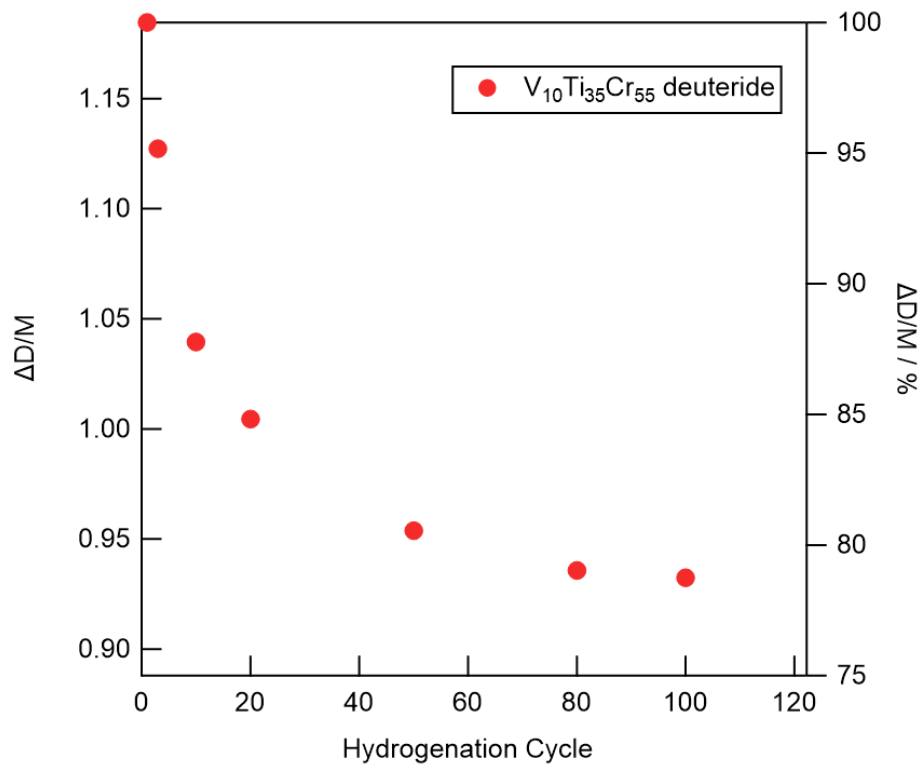


図 3.1-3 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素貯蔵量変化

図 3.1-4、表 3.1-2 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の軽水素ガスに対する PCT 測定結果を示す。また図 3.1-5 に各サイクルにおける $\Delta H/M$ と 1 サイクル目の $\Delta H/M$ を 100%としたときの割合を示す。1 サイクル目のプラトー圧力は重水素化物の 0.04 MPa に対し、軽水素化物が 0.1 MPa となり同位体効果が確認された。 $\Delta H/M$ は重水素化物と同様にサイクル初期で大きく減少し、100 サイクル目では軽水素化物の方が 1 サイクル目よりも 2%程度小さい $\Delta D/M$ となった。

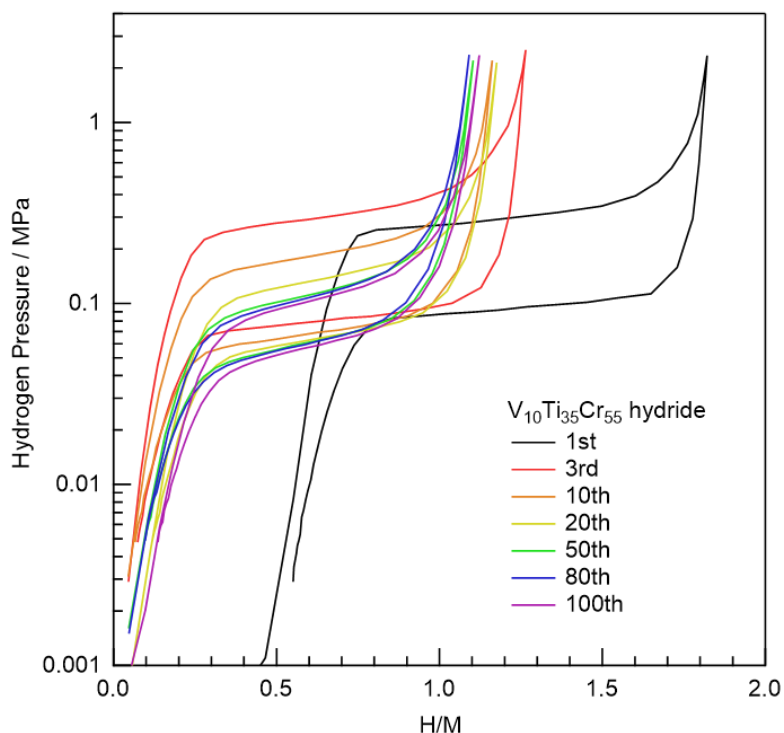


図 3.1-4 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の軽水素ガスに対する PCT 曲線

表 3.1-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の水素量

サイクル	水素放出後 H/M	水素吸蔵後 H/M	水素貯蔵量 $\Delta H/M$
1	0.577	1.81	1.23
3	0.0889	1.26	1.17
10	0.0807	1.15	1.07
20	0.142	1.16	1.02
50	0.115	1.09	0.975
80	0.111	1.07	0.959
100	0.155	1.11	0.955

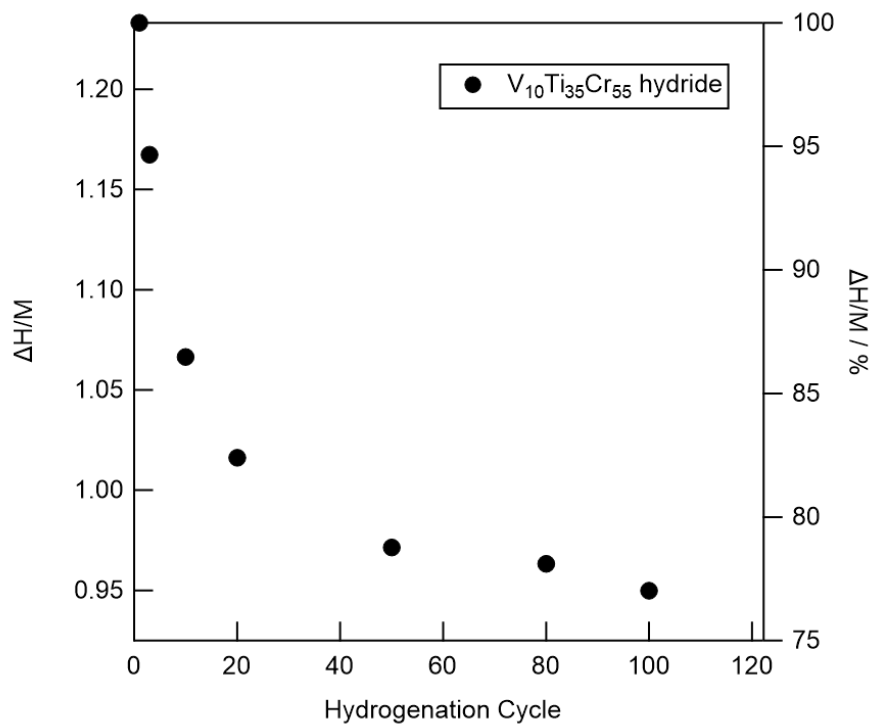


図 3.1-5 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の水素貯蔵量変化

3.2 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の Rietveld 法による構造解析

図 3.2-1 に V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の重水素放出後と重水素吸蔵後の中性子全散乱測定から求めた構造因子 $S(d)$ を示す ($S(d)$ は $S(Q)$ の導出後に Q を d に変換したものである)。水素吸蔵後は Bragg ピークが明確であるため Rietveld 法による構造解析は有効である。一方で水素放出後は吸蔵後と比較して Bragg ピークが著しくブロードになり、ピークに対するベースラインやノイズの強度が同程度であるため、Rietveld 法による構造解析では吸蔵後よりも信頼度が低下することが予想された。

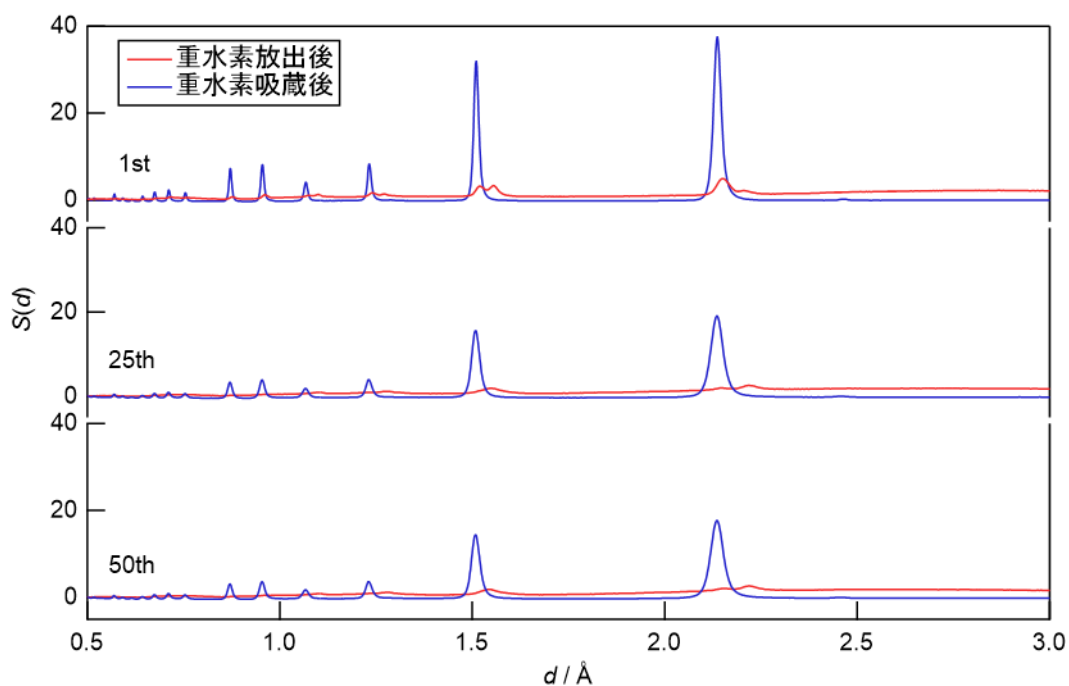


図 3.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の $S(d)$

3.2.1 水素吸蔵後の構造

図 3.2.1-1 に V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の水素吸蔵後試料に対する中性子全散乱測定から求めた構造因子 $S(d)$ を示す。サイクル増加によってピーク位置は変化しないが、1-25 サイクル間でピーク強度の低下とブロードニングが確認された。一方で、25-50 サイクル間では顕著な変化が見られなかった。Rietveld 法に使用する構造モデルは、V 重水素吸蔵後の FCC 構造 ($Fm-3m$) を参考に $4a$ サイトにおける V 金属の占有率を V:Ti:Cr = 10:35:55 とし、水素サイトは占有する可能性のある $4b$ サイトと $8c$ サイトを使用した。図 3.2.1-2、表 3.2.1-1 に精密化の結果を示す。FCC 単相モデルにて測定データを再現することができ、水素サイト占有率は $4b$ が 0%、 $8c$ が 100% であった。サイクルによる格子定数の変化は 0.1% 以下であり、水素サイト占有率は変化しなかった。

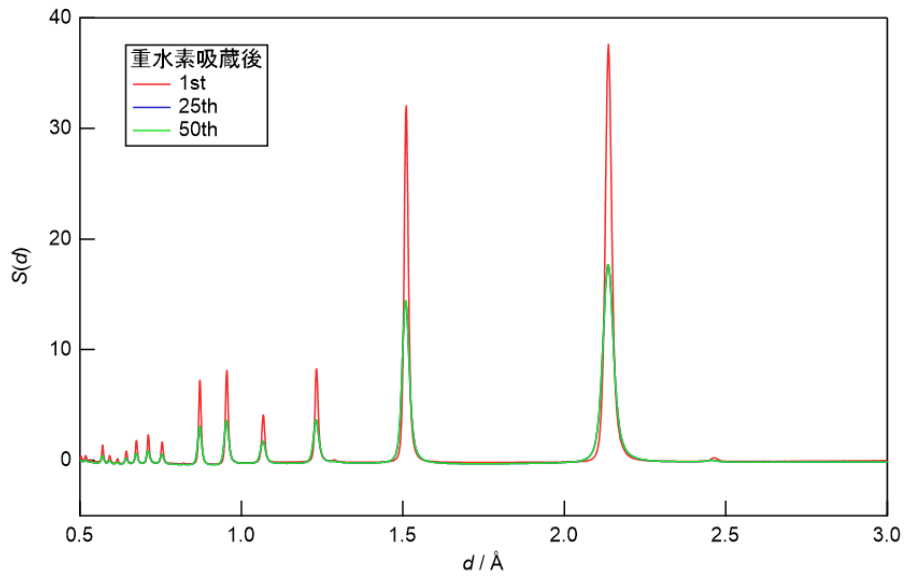


図 3.2.1-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物水素吸蔵後の $S(d)$

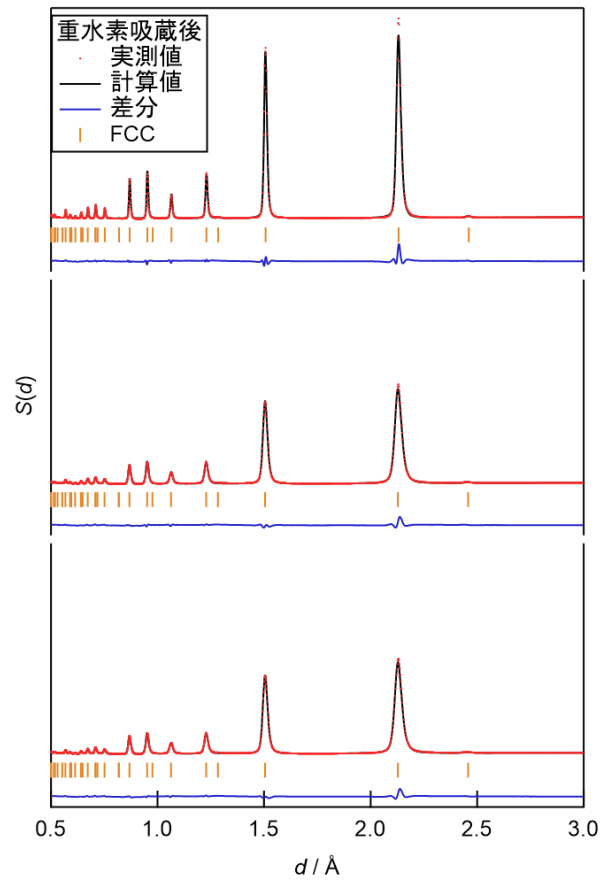


図 3.2.1-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物水素吸蔵後の Rietveld 精密化結果

表 3.2.1-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物水素吸蔵後の精密化結果

	サイクル	1		25		50	
FCC 相	格子定数 a	4.268461	(4)	4.263950	(8)	4.264092	(6)
	体積	77.77		77.52		77.53	
	D/M 4b(O)	0		0		0	
	D/M 8c(T)	2		2		2	
	D/M 合計	2		2		2	
	RF(%)	17.38		21.35		23.05	
	Rwp(%)	9.00		8.43		8.55	

3.2.2 水素放出後の構造

図 3.2.2-1 に V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の水素放出後試料に対する中性子全散乱測定から求めた構造因子 $S(d)$ を示す。水素吸蔵後と比較すると Bragg 散乱に対して散漫散乱が顕著であった。1 サイクル目では 2.15、1.52、1.24、1.07 Å 付近に 2 つに分裂したピークが見られた。1-25 サイクル間では分裂したピークの低 d 側の強度が低下し全体的にブロードニングしたが、25-50 サイクル間ではピーク形状は変化しなかった。

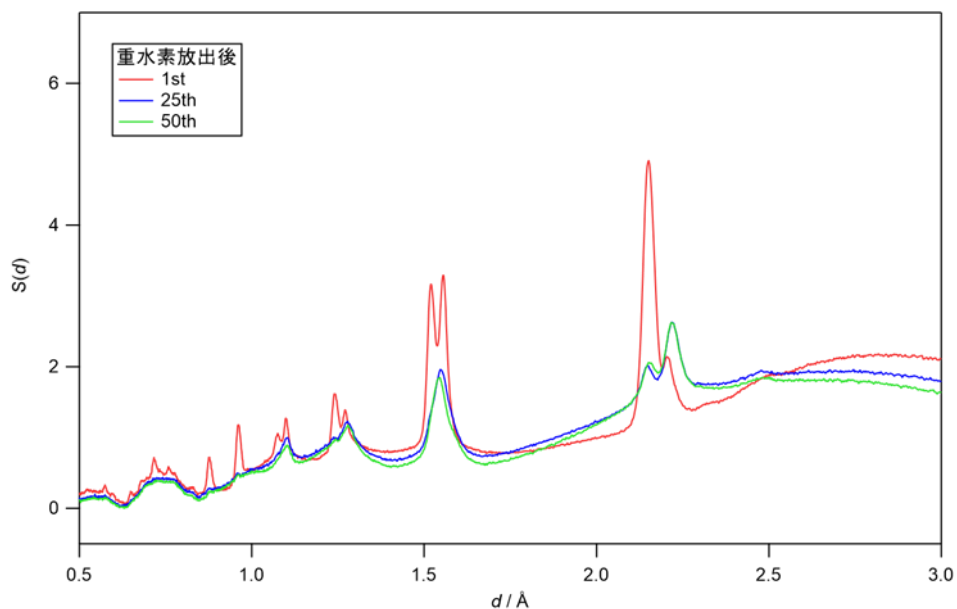


図 3.2.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物水素放出後の $S(d)$

Rietveld 法による解析では VD の BCC 構造($Im\bar{3}m$)から合金重水素化物の BCT 構造

($I4/mmm$)に対称性を低下させたモデルを初めに検討した。水素占有サイトは2種類のOサイト(2*b*と4*c*)と2種類のTサイト(4*d*と8*j*)の計4種類が対称性の変化から考えられる。図3.2.2-2に1サイクル目におけるBCT構造モデルによる精密化の結果を示す。このモデルでは測定値に見られたピークの分裂を再現できておらず、精密化は困難である。

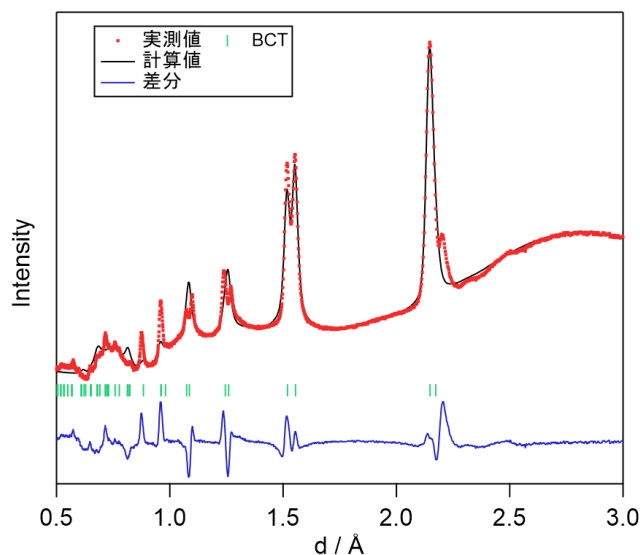


図 3.2.2-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後1サイクルに対する単相構造モデルによる Rietveld 精密化結果

分裂したピークの低 *d* 側の位置が水素吸蔵後における回折ピークに近く、V系合金の一部がBCTとFCCの2相構造である報告[14]があることから、2相構造モデルを使用したRietveld法による解析を進めた。2相モデルは初めに検討したBCT構造モデルに加えて水素吸蔵後のFCC構造を2相目として追加した。FCC構造は水素吸蔵後と同じ対称性が保たれているか不明であるため、図3.2.2-3に示すようにFCC構造を元にBCT構造($I4/mmm$)に変化させたモデルを使用した。この場合、格子定数比 c/a が $\sqrt{2}$ の時に元のFCC構造と同じ構造となる。2相のどちらもBCT構造であるため、格子定数比 c/a が1に近い1相目をBCC類似BCT相、 c/a が $\sqrt{2}$ に近い2相目をFCC類似BCT相とした。図3.2.2-4に2相モデルの結晶構造、図3.2.2-5に1サイクル目における2相モデルによる精密化の結果を示す。2相モデルを採用したところ分裂ピークの高*d*側をBCC類似相、低*d*側をFCC類似相で精密化することで回折曲線を再現することが可能となり、相分率はBCC類似相:FCC類似相=93:7であった。FCC類似相はBCC類似相に比べて相分率が非常に小さいにも関わらずピーク強度はBCC類似相よりも大きい。

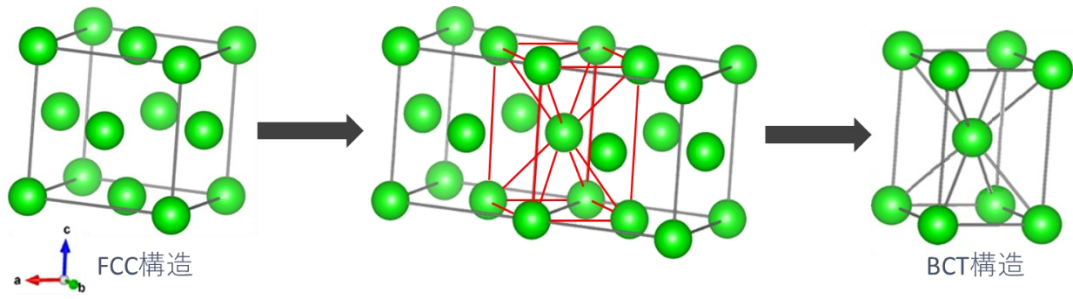


図 3.2.2-3 FCC 構造と BCT 構造の関係

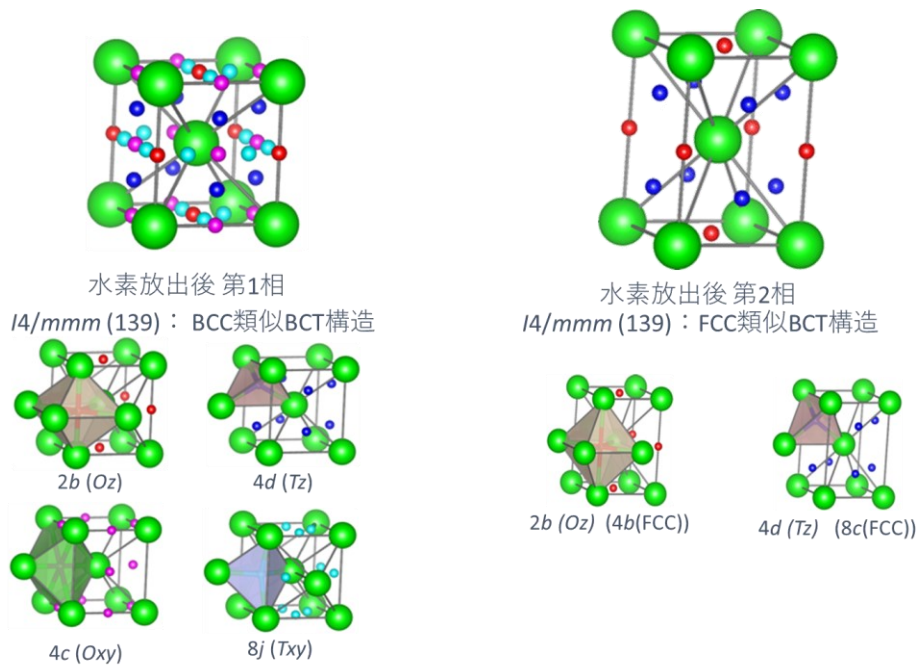


図 3.2.2-4 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後に対する Rietveld 解析に使用した 2 相構造モデル

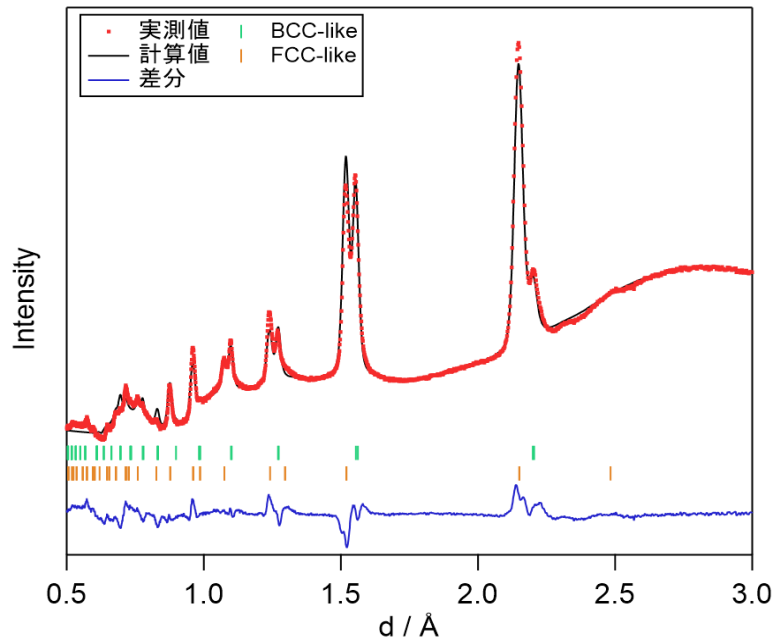


図 3.2.3-5 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後 1 サイクルに対する 2 相構造モデルによる Rietveld 精密化結果

ピーク強度比と相分率が大きく異なることの検証として相分率を BCC 類似相 : FCC 類似相 = 50 : 50 と 93 : 7 に固定した構造因子の X 線と中性子のシミュレーション回折曲線を図 3.2.2-6、図 3.2.2-7 に示す。その結果 X 線では相分率とピーク強度は対応しており、93 : 7 という相分率の場合には X 線回折データでは単相と判断される可能性が高いことが示された。

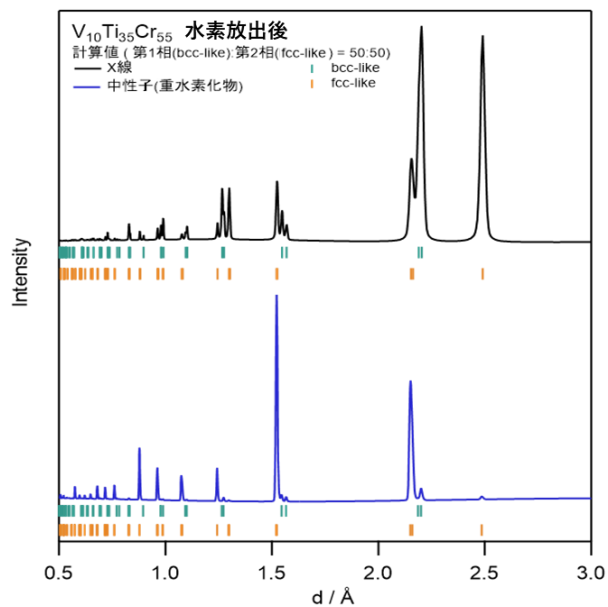


図 3.2.2-6 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後に対して相分率を固定(BCC 類似相 :
FCC 類似相 = 50 : 50)した $S(d)$ のシミュレーション回折曲線

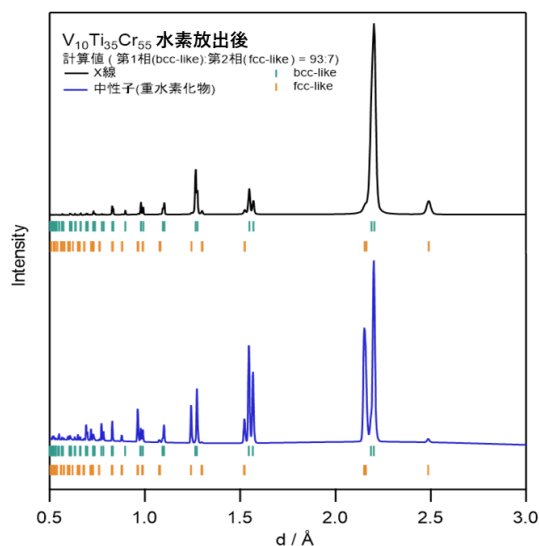


図 3.2.2-7 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後に対して相分率を固定(BCC 類似相 :
FCC 類似相 = 93 : 7)した $S(d)$ のシミュレーション回折曲線

図 3.2.2-8、表 3.2.2-1 に 1-50 サイクルでの Rietveld での精密化結果を示す。Rietveld 法による解析ではサイクル増加に依存して、BCC 類似相の格子定数 c 及び $2b$ 、各水素サイトの占有率と多重度から計算した水素原子総数から求めた D/M (以後、合計 D/M と呼ぶ)が増加した。その他の水素サイトや FCC 類似相の格子定数には、明確なサイクルに依存した変化は見られなかった。

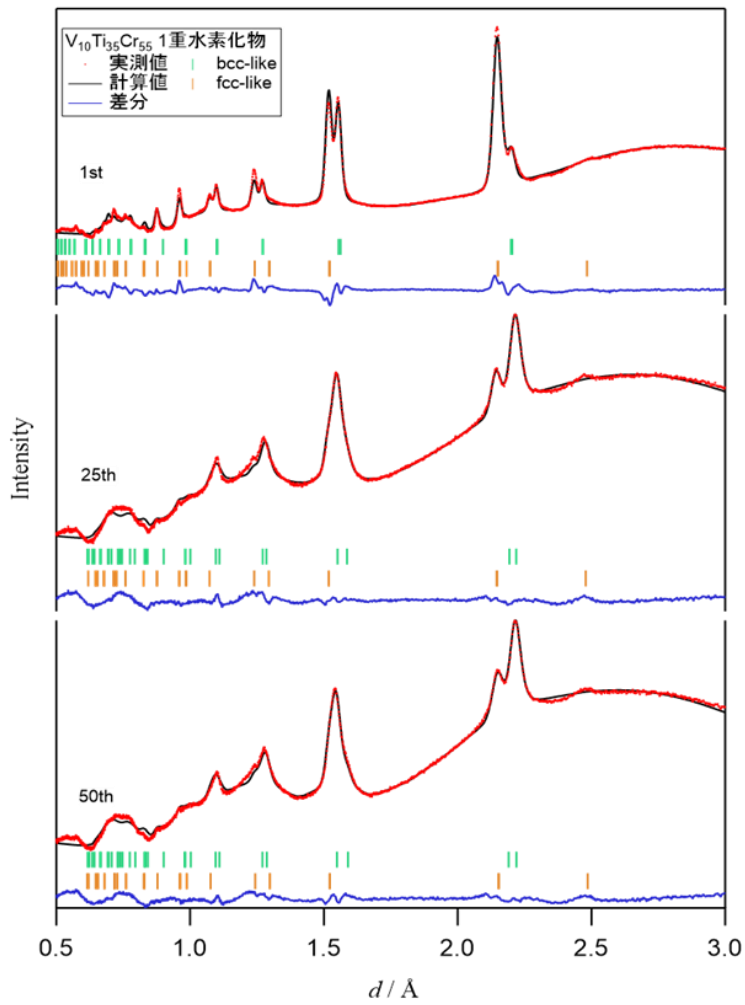


図 3.2.2-8 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の水素放出後に対する 2 相構造モデルによる Rietveld 精密化結果

表 3.2.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金重水素化物の水素放出後に対する精密化結果

	サイクル	1		25		50	
BCC-like 相	a=b	3.1159	(2)	3.1058	(1)	3.1003	(2)
	c	3.1245	(2)	3.1779	(2)	3.1851	(3)
	c/a	1.003		1.023		1.027	

	体積	30.34		30.65		30.61	
	質量比(%)	92.0	(7)	96.5	(1)	95.0	(1)
	D/M 2b(Oz)	0.20	(1)	0.43	(1)	0.50	(1)
	D/M 4c(Oxy)	0.14	(2)	0.27	(1)	0.25	(1)
	D/M 4d(Tz)	0.180	(4)	0.29	(1)	0.31	(1)
	D/M 8j(Txy)	0.12	(7)	0.148	(8)	0.128	(8)
	D/M 合計	0.649		1.149		1.202	
	RF(%)	33.68		22.91		13.20	
FCC-like 相	a=b	3.0487	(3)	3.0	(1)	3.052	(1)
	C	4.297	(1)	4.3	(5)	4.295	(6)
	c/a	1.409		1.4		1.407	
	体積	39.94		39		40.01	
	D/M 4d(Tz)	2		2		2	
	D/M 合計	2		2		2	
	RF(%)	11.67		19.68		13.36	
全体	D/M	0.757		1.179		1.242	
	Rwp(%)	3.72		2.69		2.54	

3.2.3 水素吸蔵放出特性と構造の相関について

図 3.2.3-1、図 3.2.3-2 に水素放出後の主相である BCC 類似相のサイクルに依存した構造変化を示す。BCC 類似相の格子定数 c 及び単位胞体積、合計 D/M は 1-25 サイクル間で大きく増加し、25-50 サイクル間で緩やかに増加する傾向が見られた。サイクルに依存した D/M の変化が最も大きいのは $2b$ サイトであることから、合計 D/M の変化には $2b$ サイトが比較的大きく影響しており、また格子定数 c と $2b$ サイトの D/M は相関関係にあることが示唆された。水素吸蔵後の構造がサイクルに依存して変化しないことから、水素放出後の水素化物中に放出されずに残留する水素が増加することで、水素貯蔵量が減少することが考えられる。ただし、水素放出後の $2b$ サイトは水素吸蔵後における水素占有サイトとは異なることから、水素は水素吸蔵後の $8c$ サイトから水素放出後の $2b$ サイトに水素が移動する必要がある。

図 3.2.3-3 に PCT 曲線と Rietveld 法による構造解析から算出される Δ D/M の比較を示す。両者のサイクル依存性は定性的には合致していることがわかる。つまり、水素量の減少は、水素放出後の残留水素量の増加に起因していると考えられる。

ただし、Rietveld 法の結果から見積もられた Δ D/M の変化の割合は PCT 曲線の 2 倍ほどの大きな差が見られ、定量的な精度は不十分である。Rietveld 法による精密化においては、

散漫散乱をベースラインとして除去しているが、散漫散乱にも水素の構造に由来する散乱が含まれており、水素の構造情報が失われている可能性がある。

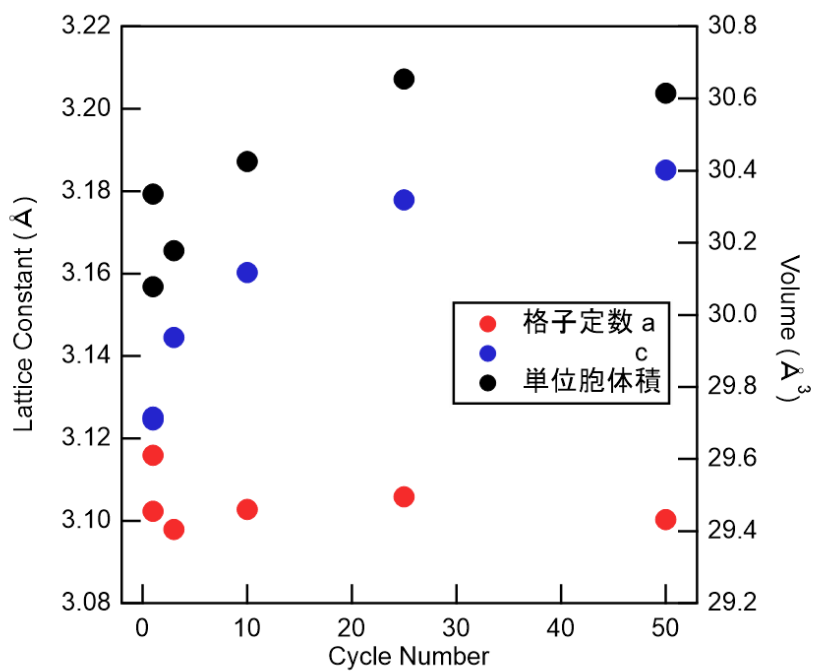


図 3.2.3-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後 BCC 類似相におけるサイクルに依存した格子定数と単位胞体積変化 (標準偏差はエラーバーとして示したがマーカーに埋もれて確認できないほど小さい値)

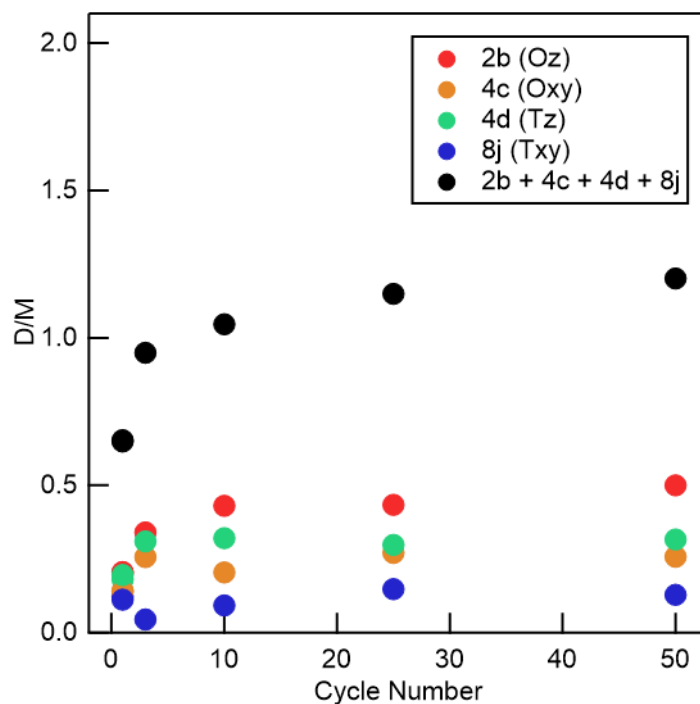


図 3.2.3-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後 BCC 類似相におけるサイクルに依存した各水素占有サイトの水素量変化

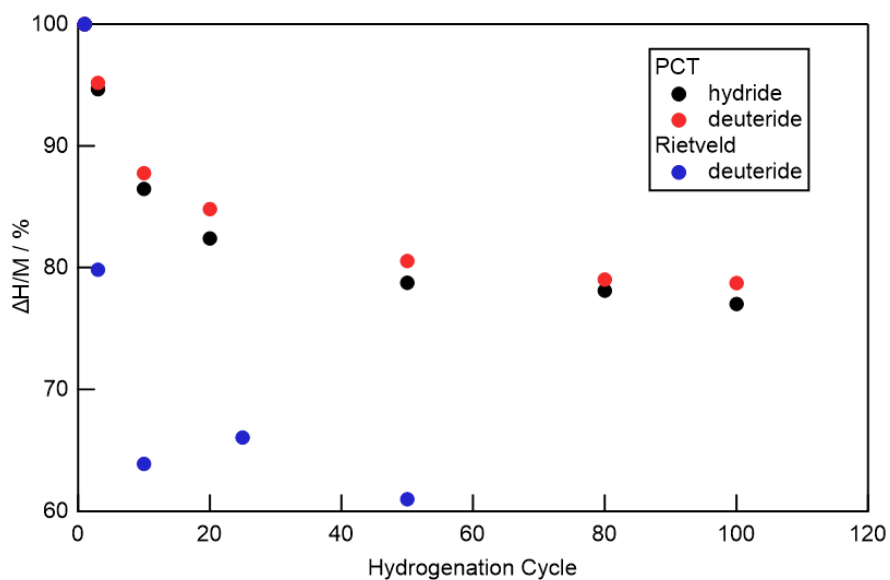


図 3.2.3-3 PCT 曲線から得られる水素貯蔵量と Rietveld 法による構造解析から算出される水素貯蔵量の水素吸蔵放出サイクルに対する変化

3.3 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅合金重水素化物の RMC 法による構造解析

回折曲線の散漫散乱成分がどのような構造に由来するものであるのかを調べるため RMC 法によるモデリングを試みた。

3.3.1 V 金属水素化物への適用

図 3.3.1-1 に V 金属重水素化物の水素吸蔵後、図 3.3.1-2 に水素放出後の $G(r)$ 実測値、RMC 法によるモデリング結果と Rietveld 法により得られた構造パラメーター（平均構造）を用いた PDF シミュレーションを示す。ここで図の縦軸の $G(r)$ _RMC は、PDF 法で使用される $G(r)$ とは式(20)の関係にある。

$$G(r)_{RMC} = \frac{\langle b \rangle^2 G(r)}{4\pi r \rho} \quad (20)$$

ここで、 $\langle b \rangle$ は各原子の平均の中性子散乱長、 ρ は平均の原子数密度である。水素吸蔵後の 2 体相関は平均構造を用いた PDF シミュレーションと RMC のどちらも実測データを再現しており、水素吸蔵後は平均構造で表現できた。水素放出後の PDF シミュレーションでは、実測には存在しない D-D 相関が $r=1.1\text{\AA}$ に現れるが、RMC 法では D-D 最近接距離を $r > 2\text{\AA}$ としてモデリングが可能であり、平均構造では再現の難しい低 r 側の 2 体相関を含めて再現できることが確かめられた。これは水素占有サイトの水素の存在が占有率として表現される平均構造では、実際には共存しないサイト間の相関を除去できないためと理解される。以上より、V 金属水素化物への RMC 法の適用が可能であることを確認した。

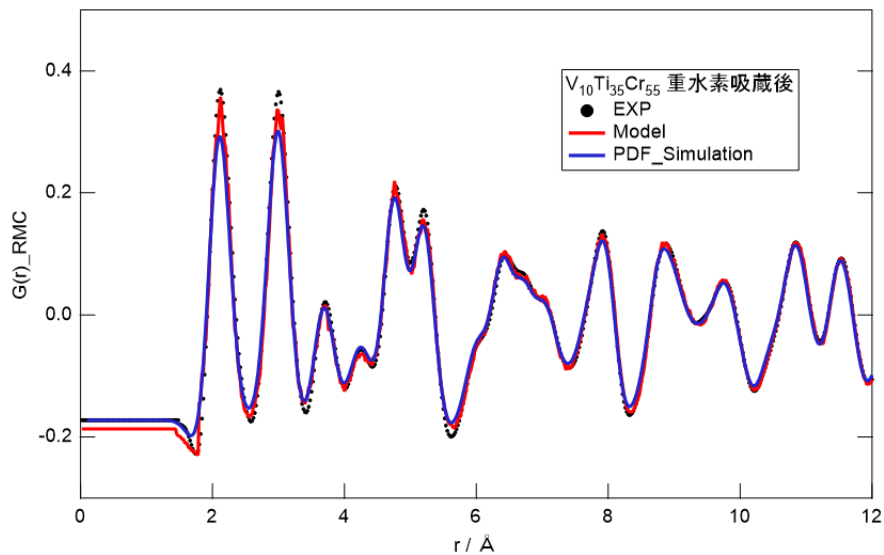


図 3.3.1-1 金属 V 重水素化物の水素吸蔵後の RMC 法によるモデリング結果と平均構造を用いた PDF シミュレーションの比較

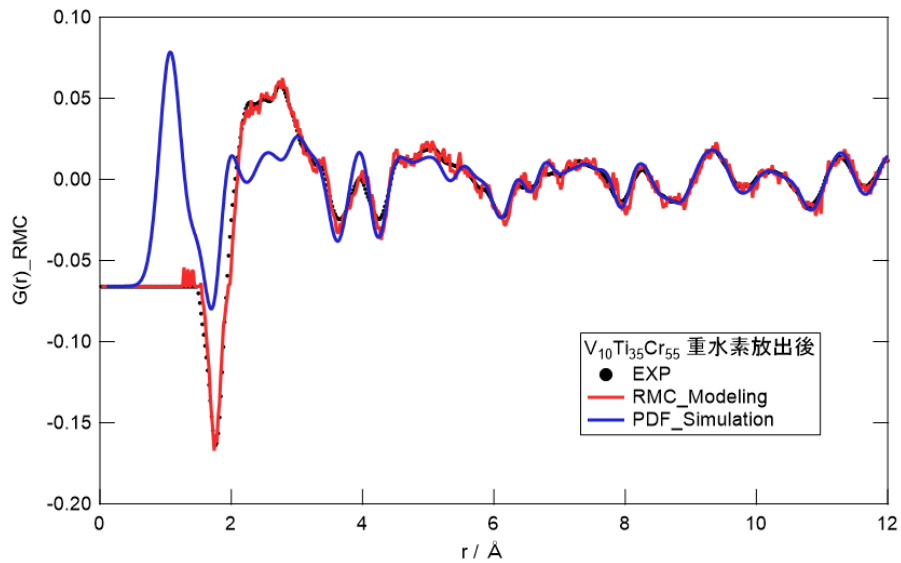


図 3.3.1-2 金属 V 重水素化物の水素放出後の RMC 法によるモデリング結果と平均構造を用いた PDF シミュレーションの比較

3.3.2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物への適用

図 3.3.2-1 に中性子全散乱測定にて得られた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素吸蔵後に対する 2 体分布関数 $G(r)$ を示す。サイクル増加によってピーク位置は変化しなかったが、全体的なブロードニングが見られた。図 3.3.2-2 は水素吸蔵後の 1 サイクル目の RMC モデリング結果であり、水素吸蔵後では測定値に対する RMC モデリングが適用可能であることが確認された。図 3.3.2-3 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後に対する 2 体分布関数を示す。サイクル増加により 1.8 Å の Cr-D 関連のピーク強度が減少し、2.0 Å の Ti-D 関連の増加が確認された。図 3.3.2-4 に水素放出後の 1 サイクル目の RMC 解析結果を示す。GSAS-II を使用した RMC モデリングは単相構造しか対応していないため、初期構造には、主相であり Rietveld 法による精密化においてもサイクル変化が見られた BCC 類似相を使用した。しかしピーク強度が測定値と大きく異なっているほか全体的にノイズも多く含まれており、RMC によるモデリングはできなかった。

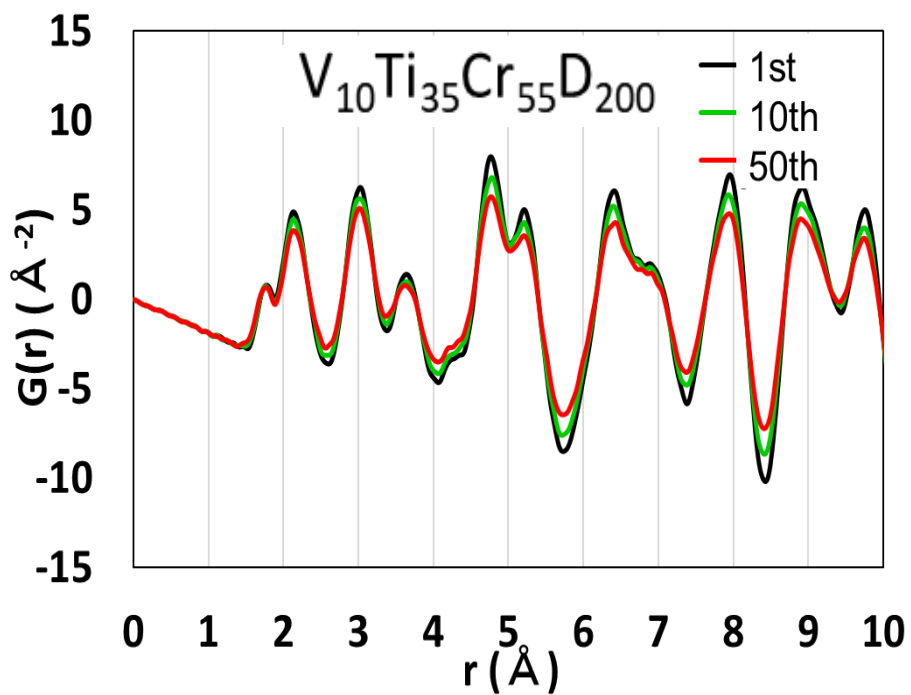


図 3.3.2-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素吸蔵後に対する $G(r)$

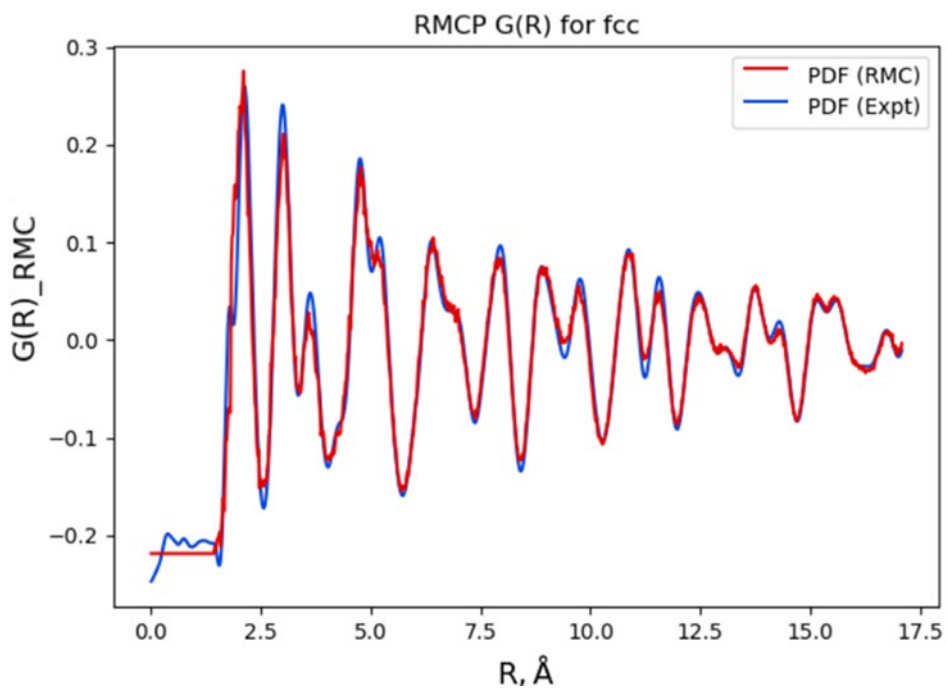


図 3.3.2-2 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素吸蔵後 1 サイクル目に対する RMC モデリング結果

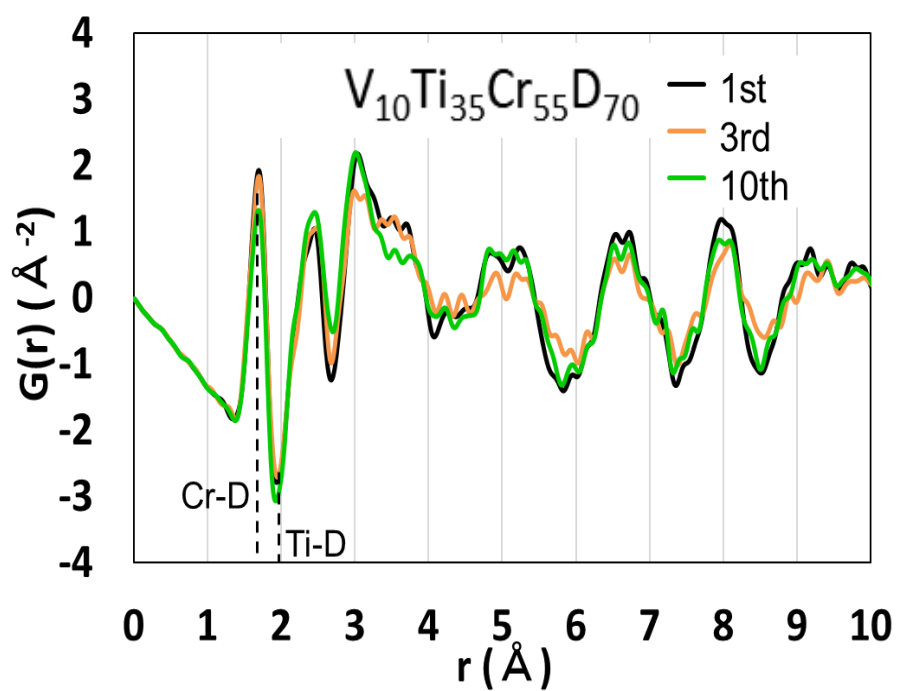


図 3.3.2-3 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後に対する $G(r)$

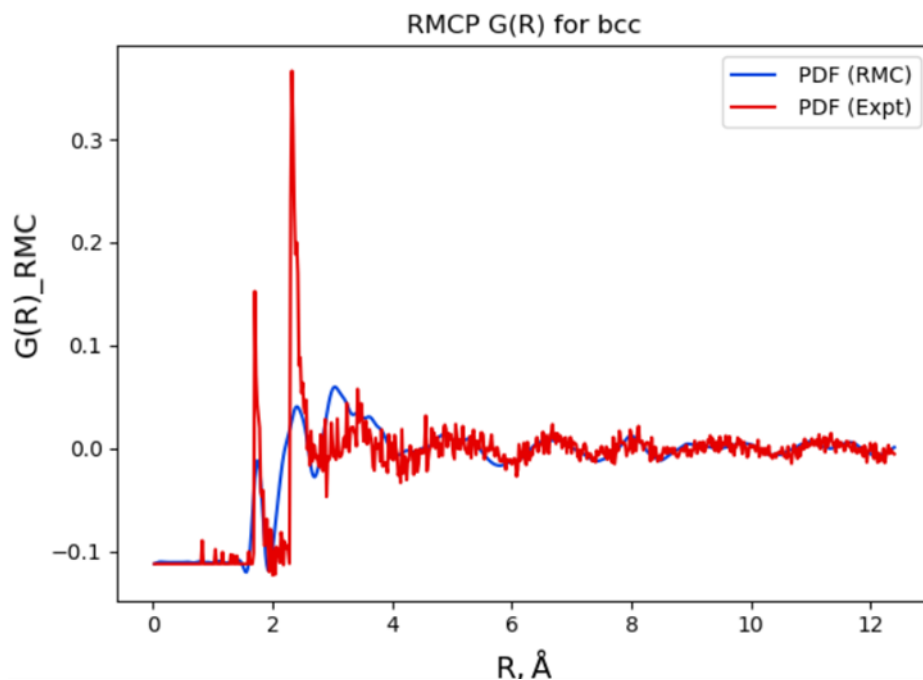


図 3.3.2-4 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物の水素放出後 1 サイクル目に対する RMC モデリング結果

3.4 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金軽水素化物の構造解析

3.4.1 非干渉性散乱の補正

図 3.4.1-1 に V 金属の軽水素化物と重水素化物の相図を示す。V 金属水素化物では水素の同位体効果が著しく、V 系合金においても重水素化物と軽水素化物で構造が異なる可能性がある。中性子回折測定では軽水素による非干渉性非弾性散乱が構造解析の障害となるため重水素化物が典型的に使用されるが、実用は軽水素であるため軽水素化物の構造解析も必要である。軽水素化物の補正には Bragg ピークを除いて多項式フィットしたベースラインを非干渉性非弾性散乱とみなして差し引くというベースライン補正を行った。図 3.4.1-2 にベースライン補正前後の水素吸蔵後軽水素化物と補正無しの重水素化物の構造因子を示す。重水素化物と同等の構造因子が得られている。また図 3.4.1-3 に水素吸蔵後軽水素化物について補正した構造因子から求めた 2 体分布関数とシミュレーション曲線を示す。2 体分布関数は既報の結晶構造情報から導出したシミュレーション曲線と類似した。以上より、V 金属軽水素化物の水素吸蔵後ではベースライン補正は妥当なものであると判断した。

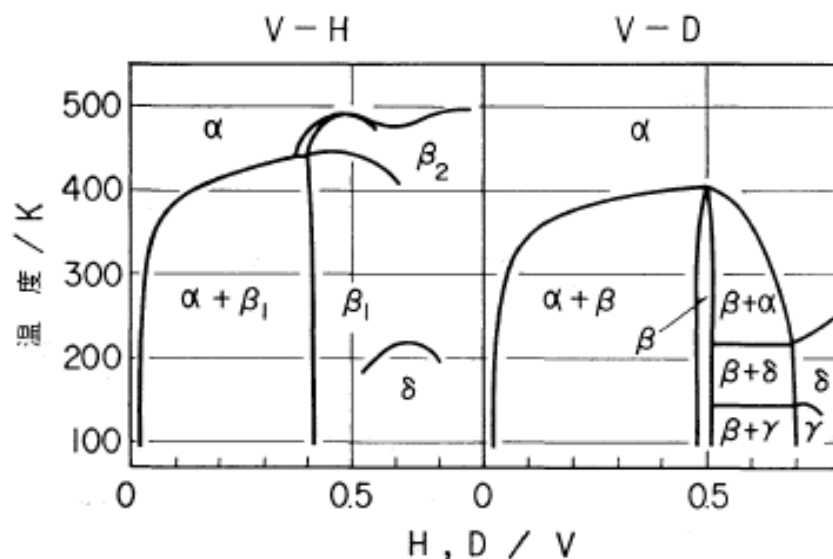


図 3.4.1-1 V 金属の軽水素化物と重水素化物の温度と水素量による相変化

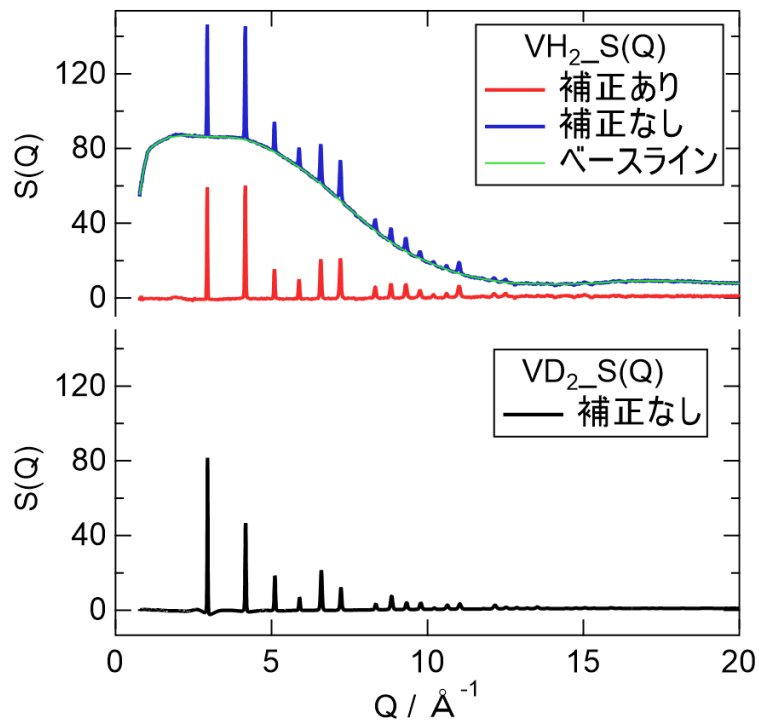


図 3.4.1-2 補正前後の V 金属水素吸蔵後軽水素化物と補正無しの重水素化物の $S(Q)$ 比較

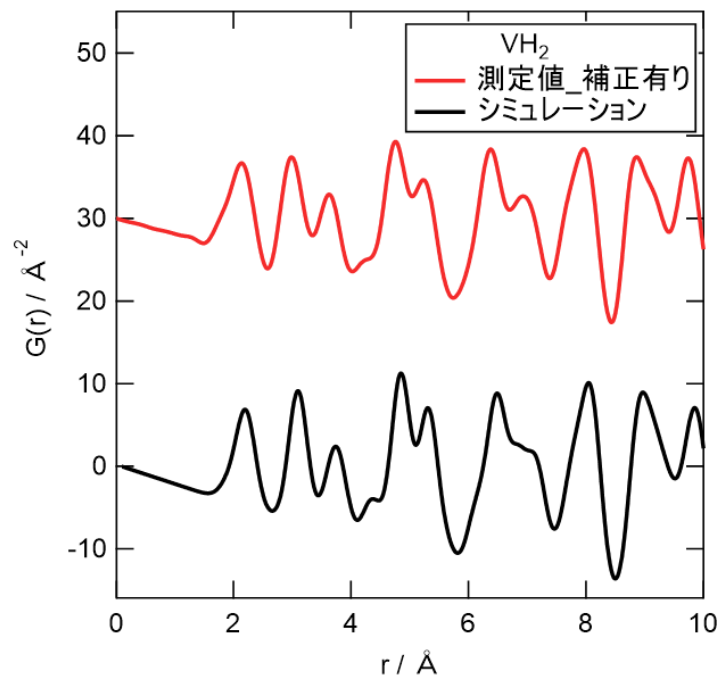


図 3.4.1-3 V 金属水素吸蔵後軽水素化物の補正した $S(Q)$ から求めた $G(r)$ とシミュレーション曲線の比較

3.4.2 Rietveld 法による解析

図 3.4.2-1、表 3.4.2-1 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の水素吸蔵後に対する中性子全散乱測定結果と Rietveld 法による精密化結果を示す。精密化に使用する回折曲線には非干渉性非弾性散乱の補正を適用した。水素吸蔵後ではサイクル数の増加によりピークがブロードニングしており重水素化物と同様に FCC 構造で精密化できたが、サイクルによる構造変化に有意な差は見られなかった。また、図 3.4.2-2、表 3.4.2-2 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の水素放出後に対する中性子全散乱測定結果と Rietveld 法による精密化結果を示す。水素放出後は重水素化物と同様に 2 相モデルでの精密化が可能であった。また 50-100 サイクル間で FCC 類似相の増加が確認された。重水素の 100 サイクル試料は、軽水素の混入が疑われるデータとなっており、十分な解析ができないが、FCC 類似相のピークの増大が見られており、軽水素試料と同様に 100 サイクル目で FCC 類似相が増加している可能性がある。

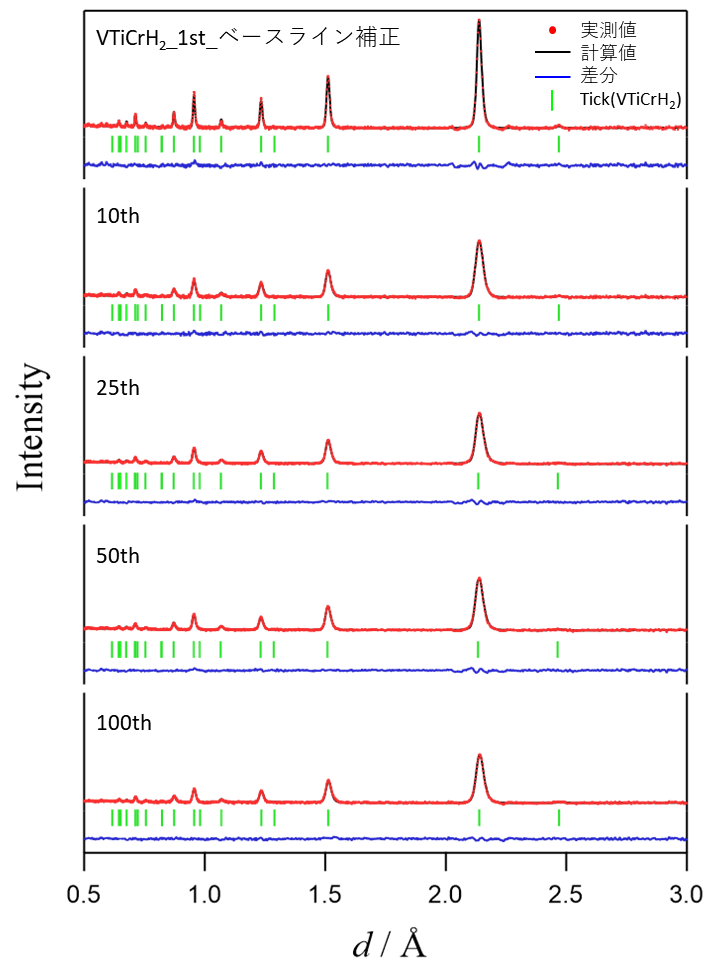


図 3.4.2-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の水素吸蔵後に対する Rietveld 解析結果

表 3.4.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金軽水素化物の水素吸蔵後に対する精密化結果

	サイクル	1	10	25	50	100
FCC 相	格子定数 a	4.28267(6)	4.2835(1)	4.27424(8)	4.27187(8)	4.2829(1)
	体積	78.55	78.60	78.09	77.96	78.56
	H/M 4b(O)	0	0	0	0	0
	H/M 8c(T)	2	2	2	2	2
	H/M 合計	2	2	2	2	2
	RF(%)	19.52	11.23	8.86	8.89	14.72
	Rwp(%)	3.48	2.42	1.67	1.58	3.32

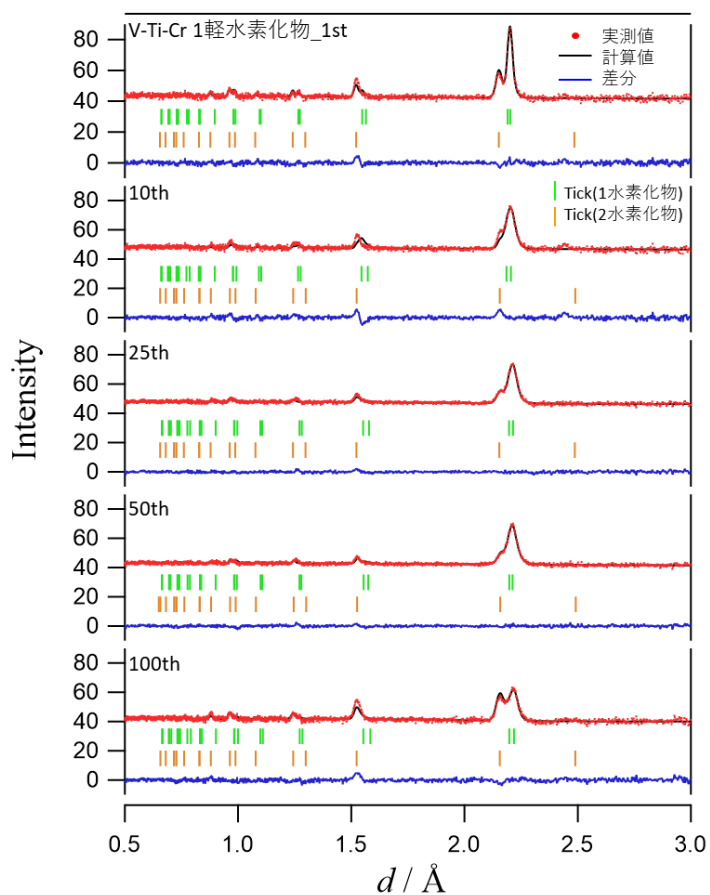


図 3.4.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金軽水素化物の水素放出後に対する 2 相構造モデルによる Rietveld 解析結果

表 3.4.2-1 V₁₀Ti₃₅Cr₅₅ 合金軽水素化物の水素放出後に対する精密化結果

	サイクル	1	10	25	50	100
BCC-like 相	格子定数 a	3.102(2)	3.106(4)	3.088(3)	3.10(1)	3.115(5)
	格子定数 c	3.134(2)	3.148(9)	3.165(3)	3.15(2)	3.171(6)
	c/a	1.01	1.01	1.02	1.02	1.02
	体積	30.16	30.37	30.18	30.27	30.77
	相分率(%)	95.1(4)	95.3(9)	95.4(6)	95.7(5)	89(1)
	H/M 2b(Oz)	0.18(2)	0.15(2)	0.17(1)	0.19(2)	0.10(3)
	H/M 4c(Oxy)	0.062(1)	0.08(2)	0.02(1)	0	0.07(2)
	H/M 4d(Tz)	0.06(1)	0.10(3)	0.076(9)	0.06(1)	0.10(3)
	H/M 8j(Txy)	0.071(5)	0.046(8)	0.084(6)	0.099(6)	0.07(1)
	H/M 合計	0.373	0.38	0.35	0.35	0.34
	RF(%)	16.13	21.07	15.01	13.45	19.21
FCC 相	格子定数 a	4.3114(7)	4.326(2)	4.311(2)	4.321(1)	4.3171(9)
	体積	80.14	80.96	80.12	80.68	80.46
	H/M 8c(T)	2	2	2	2	2
	H/M 合計	2	2	2	2	2
	RF(%)	16.33	21.07	19.57	6.35	23.61
全体	H/M	0.45	0.45	0.43	0.42	0.52
	Rwp(%)	2.31	1.95	0.86	0.89	2.48

3.4.3 非弾性散乱測定による水素振動状態分布解析

図 3.4.3-1 に $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の中性子非弾性散乱測定結果を示す。水素放出後では 50-100 サイクル間で顕著に変化したが、水素吸蔵後では振動モードはサイクルに依存した変化は見られなかった。振動モードの帰属はできていないが、水素吸蔵後に顕著な 150 meV の振動は水素吸蔵後唯一の水素占有サイトである $8c$ サイト (FCC 構造) であることが示唆された。水素放出後では 50-100 サイクル間で 150meV 付近の水素吸蔵後と共通する振動モードの強度が増加しており、Rietveld 法による解析から得られた FCC 類似相の相分率が増加することを示唆する結果となった。

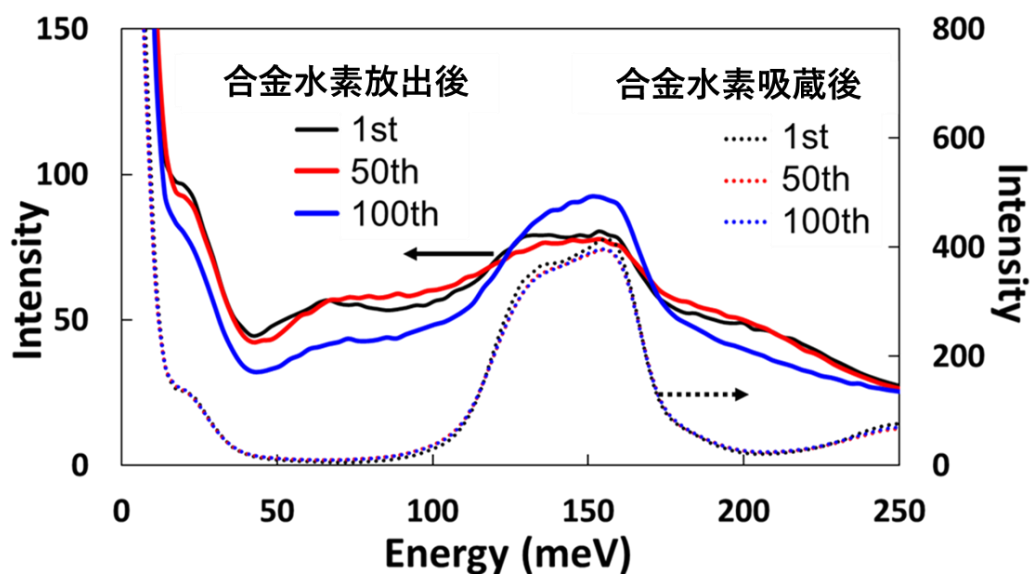


図 3.4.3-1 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金軽水素化物の中性子非弾性散乱測定結果

3.5 水素吸蔵放出サイクルによる構造変化について

合金重水素化物の水素放出後は、2相モデル（BCC類似相およびFCC類似相）のRietveld法にて結晶構造の精密化が可能であり、BCC類似相において1-50サイクル間で c 軸の伸長と相関して主に $2b$ (O_z)水素占有サイトの占有率と全体の水素量が増加した。PCT曲線における水素吸蔵放出サイクルに依存する水素貯蔵量の減少は水素放出後において放出されない水素の増加により定性的に説明できる。合金軽水素化物も水素放出後は2相で構成されており、結晶構造の同位体効果は小さいと考えられる。合金軽水素化物の水素放出後は、50-100サイクル間でRietveld法による精密化ではFCC類似相の相分率の増加が見られた。これは非弾性散乱測定にて水素吸蔵後(FCC相)と共通の振動モード成分が増加していることと整合する。また、重水素化物との比較については、重水素化物水素放出後の100サイクルの全散乱測定結果(図3.5-1)からバックグラウンドが大きく軽水素の混入が疑われるため構造精密化による比較は難しいが、50-100サイクル間でFCCピークの強度比が増加していることからFCC類似相の相分率の増加が示唆され、これは軽水素化物とも整合する。

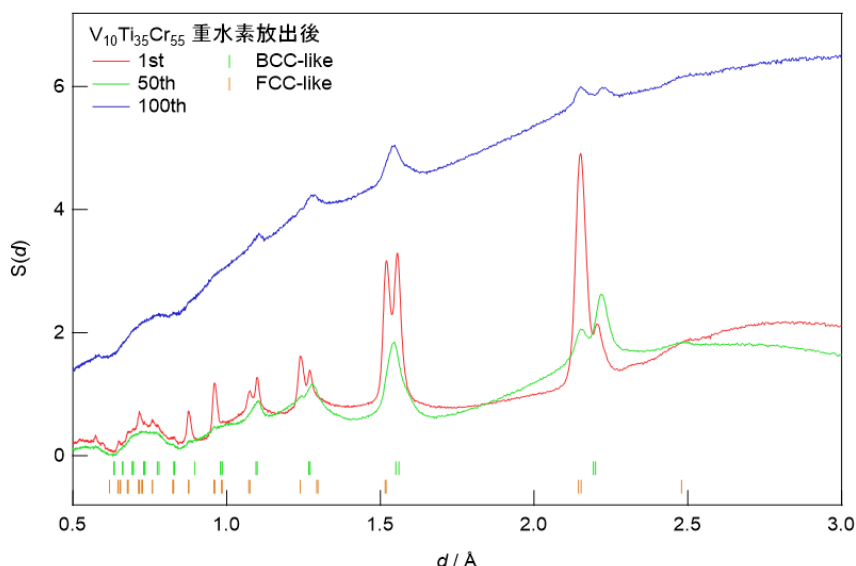


図 3.5-1 1-100 サイクルでの $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物水素放出後の $S(d)$

FCC相の増加は1-50サイクル間において重水素化物で見られたBCC類似相における水素量の増加と異なるサイクル依存性であり、変化が見られたサイクルが異なっていることから水素放出後における水素量の増加には複数の要因があることも推測される。水素放出後の構造因子は散漫散乱の寄与が大きく、Rietveld等の平均構造解析では信頼度の低い結果しか得られない。そのため、2相モデルを用いたRMCモデリングにより水素位置や水素貯蔵量を解析する必要がある。