

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20760470

研究課題名（和文） 結晶および非晶質水素吸蔵合金の局所構造観察

研究課題名（英文） Local structure of crystalline and non-crystalline metal-hydrides

研究代表者

伊藤恵司 (ITOHI KEIJI)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：80324713

研究成果の概要（和文）：

結晶・非晶質を問わず、水素吸蔵合金の構造研究は多数行われてきた。しかし、これまでの研究では水素原子の存在位置の解明に焦点が絞られており、水素吸蔵による金属原子分布の変化については研究例がほとんど無いといえる。本研究では、NiZr 非晶質合金および α -VD_x 結晶について、中性子、X線回折およびリバースモンテカルロ計算を行い、水素吸蔵による金属原子構造の変化を調べた。NiZr 非晶質合金については、水素吸蔵により Zr-Zr 距離がわずかに増加するものの、非晶質構造はほとんど変化しないことが明らかになった。また、 α -VD_x 結晶については、中性子回折実験の結果から、バナジウムと重水素間の再隣接距離は水素量が変わってもほとんど変わらないことが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Neutron and X-ray diffraction and reverse Monte Carlo (RMC) simulation were performed on Ni-Zr amorphous alloys to investigate the rearrangement of metal atoms due to the deuterium absorption. The results showed that the Zr-Zr distances slightly increase but the Zr-Ni and Ni-Ni distances remain virtually unchanged after the deuterium absorption. Additionally, the Voronoi polyhedral analysis of the RMC configurations showed that there is not much difference in the local structure around Zr and Ni before and after the deuterium absorption.

Moreover, neutron diffraction results showed that V-D distance in α -VD_x is independent with x .

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009年度	1,300,000	390,000	1,690,000
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：金属物性

科研費の分科・細目：材料工学・5401

キーワード：非晶質合金、水素吸蔵合金、中性子回折、X線回折

1. 研究開始当初の背景

結晶・非晶質を問わず、水素吸蔵合金の構造研究は多数行われてきた。しかし、これまでの研究では水素原子の存在位置の解明に焦点が絞られており、水素吸蔵による金属原子分布の変化については研究例がほとんど無いといえる。特に、Ni-Zr などの非晶質合金においては、水素吸蔵にともなう微粉化が起きにくいことが知られている。微粉化が起きにくい理由を明らかにするためには、水素吸蔵前後の非晶質構造を原子レベルで比較する必要がある。一方、結晶においては、水素吸蔵による格子膨張と微粉化は深く関係しており、水素吸蔵による局所的な格子膨張に関する知見を得ることが重要である。

2. 研究の目的

本研究では、NiZr 非晶質合金および α -VD_x 結晶について、中性子、X線回折およびリバースモンテカルロ計算を行い、水素吸蔵による金属原子構造の変化を調べた。

3. 研究の方法

中性子回折実験はラザフォードアップルトン研究所 ISIS 中性子施設に設置されている SANDALS 回折装置を用いて行われた。X線回折実験は SPring-8 の BL04B2 ランダム系ステーションに設置されている 2軸回折計を用いて行われた。中性子および X線回折実験により得られた散乱強度のデータについて、バックグラウンドや吸収等の補正および規格化を行い、構造因子を得た。さらに構造因子をフーリエ変換することにより実空間の情報である 2体分布関数を求めた。リバースモンテカルロ計算は 5000 個の原子について行われた。

4. 研究成果

(1) 図 1 に X線回折実験により得られた NiZr 非晶質合金の水素吸蔵前後の 2体分布関数を示す。X線回折実験では、原子散乱因子は原子番号に比例し、しかもその散乱強度は原子散乱因子の 2乗に比例するため、水素についての情報はほとんど得られない。したがって、X線回折実験により得られた 2体分布関数はおもに金属原子のみの相関である。水素化前後で 2体分布関数を比較すると、0.27nm 近傍の第 1 ピークは、ほとんど変化していないが、0.32nm 近傍の第 2 ピークはわずかに変化している。

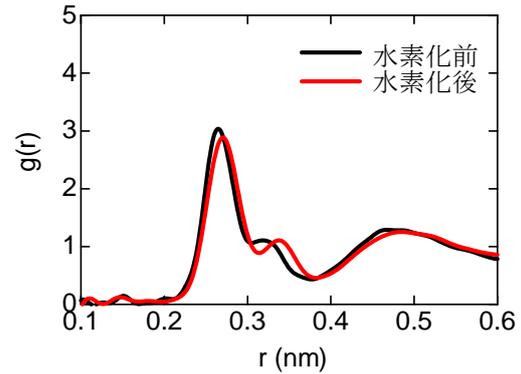


図 1 X線回折実験により得られた NiZr 非晶質合金の水素化前後の 2体分布関数。

図 2 に中性子回折実験により得られた NiZr 非晶質合金の水素吸蔵前後の 2体分布関数を示す。水素原子の中性子に対する干渉性核散乱振幅は水素吸蔵合金を構成する他の元素のそれと同程度の値を有している。したがって、中性子回折実験により得られた 2体分布関数には、水素原子に関連する相関情報が含まれる。実際、水素化により、0.17nm および 0.21nm 付近に Ni-水素相関および Zr-水素相関のピークがそれぞれ観察されている。

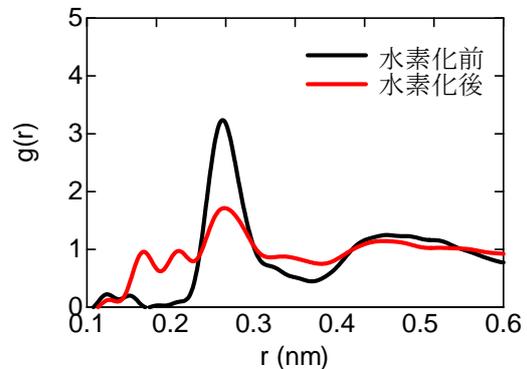


図 2 中性子回折実験により得られた NiZr 非晶質合金の水素化前後の 2体分布関数。

さらに詳細な構造情報を得るために、リバースモンテカルロ計算により 3次元構造モデリングを試みた。図 3 にリバースモンテカルロ計算により得られた水素化前後の 3次元構造モデルをそれぞれ示す。

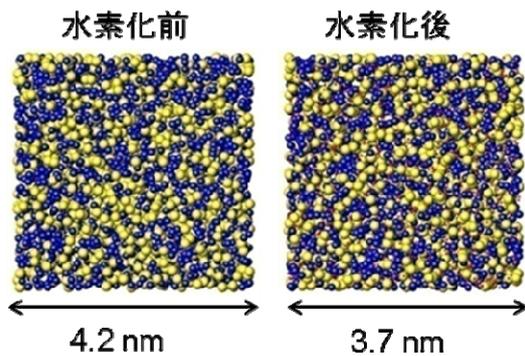


図3 リバースモンテカルロ計算により得られたNi-Zr非晶質合金およびその水素化物の3次元構造モデル。青丸はNi、黄丸はZr、赤丸は水素原子。

図4にリバースモンテカルロ計算により得られたNi-Ni、Ni-ZrおよびZr-Zr相関の部分2体分布関数を示す。水素化前後の部分2体分布関数を各相関で比較することにより、Ni-NiおよびNi-Zr相関距離はほとんど変化していないが、Zr-Zr相関距離は約5%増加していることが明らかになった。

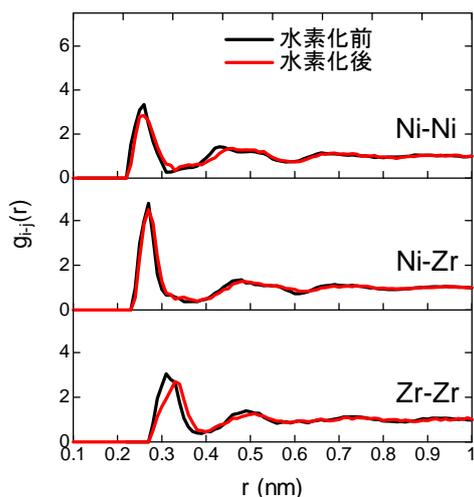


図4 Ni-Zr非晶質合金におけるNi-Ni、Ni-ZrおよびZr-Zr相関の部分2体分布関数。

さらに、水素吸蔵前後での構造変化についての詳細な情報を得るために、3次元構造モデルについてボロノイ多面体解析を行った。図5にZrおよびNi周囲の特徴的多面体の割合を示す。水素化前のNi-Zr非晶質合金には、20面体構造やプリズム構造といった特徴的な多面体が多く存在している。水素化後はこれらの多面体の割合が僅かに減少しているものの、大きな変化は見られない。

以上の結果から、NiZr非晶質合金は、水素化によりZr-Zr距離がわずかに増加するもの

の、非晶質構造はほとんど変化しないといえる。

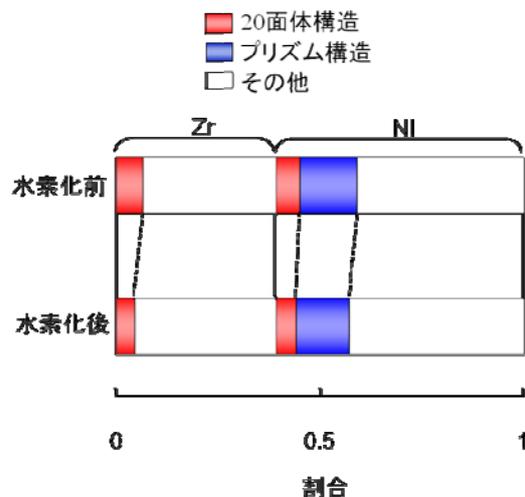


図5 ボロノイ多面体解析により得られたZrおよびNi周囲における特徴的多面体の割合。

一方、水素の占有サイトについては、図6に示すように、4Zrサイトがほとんど占有されている。また、3Zr+1Niサイトも半分程度占有されている。これらの安定なサイトを占有した水素の割合は、残留水素のそれにほぼ等しい。

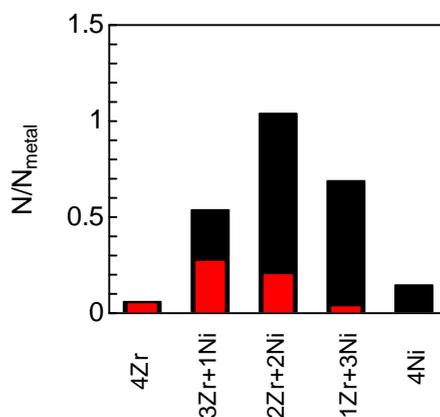


図6 水素原子の占有サイト。黒棒は金属原子で構成される4面体サイトの数（金属原子1個あたり）。赤棒はそれぞれのサイトにおける水素が占有率。

(2) α -VDx結晶については、中性子回折実験により得られた2体分布関数から、バナジウムと重水素間の再隣接距離は水素量が変わってもほとんど変わらないことが明らかに

なった。一方、水素量の増加に伴い、X線回折実験により得られた2体分布関数のピーク形状に変化が見られた。すなわち、第一配位圏に相当するピークの高距離領域の強度が増加した。この結果は、水素が格子間に侵入することにより、格子が局所的に膨張していることを示している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① K. Itoh, T. Watanabe, T. Otomo, M. Sugiyama, K. Mori, and T. Fukunaga
Structural study on Zr_{0.39}Ni_{0.61} and (Zr_{0.39}Ni_{0.61})D_{0.59} amorphous alloys by neutron and X-ray diffraction
Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 483, 2009, 213-216

[学会発表] (計1件)

- ① 伊藤恵司、森 広、杉山 正明、福永俊晴
水素吸蔵による Ni-Zr 非晶質合金の構造変化
日本金属学会 2008 年秋季(143 回)大会,
熊本大学、2008 年 9 月 24 日

6. 研究組織

(1) 研究代表者

伊藤恵司 (KEIJI ITOH)

京都大学・原子炉実験所・助教

研究者番号：80324713