

80TeO₂-(20-x)Na₂O-xZnO 系ガラスにおける Nd³⁺イオン添加のガラス構造への影響 Influence of Nd³⁺ doping on 80TeO₂-(20-x)Na₂O-xZnO ternary glass system structure

Jonathan de Clermont-Gallerande¹; Taniguchi Daiki¹; Tomokatsu Hayakawa^{1,2}

¹Field of Advanced Ceramics, Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan

² Frontier Research Institute of Materials Science (FRIMS), Nagoya Institute of Technology, Gokiso, Showa, Nagoya 466-8555, Japan

Tellurium oxide-based glasses have a lot of interests due to their specific physical and chemical properties such as high refractive index, wide band infrared transmittance and large third order non-linear optical susceptibility [1]. This work will focus on 80TeO₂-xZnO-(20-x)Na₂O (TZN) ternary glassy system doped with Nd³⁺ ion and without doping. Addition of ZnO and Na₂O is known to improve the stability of tellurite glasses while preserving high optical properties [2]. In this poster presentation, Structural properties were investigated with Raman and XAFS at the Zinc threshold experiment. In this study, a detailed research on the Boson peak, which is an excess of vibrational density of states found in Raman spectroscopy at around 1THz (33.3 cm⁻¹).

The Boson peak is associated with different models: (i) The dispersion of acoustic phonons in a disordered medium by polarizability; (ii) The fluctuation of the intrinsic densities; (iii) The vibrations of small, structured clusters inside the glass; (iv) The vibrations of localized clusters inside the glass showing elastic fluctuations.

Some authors [3] have connected the Boson peak to the medium distance order inside the glass, with a study on the correlation length, here named as the blob size, performed from its evolution and the evolution of the mechanical properties.

This poster presentation will correlate the evolution of the Blob size and the results from XAFS experiment to show the influence of Nd³⁺ ions on the TZN network.

References

- [1] A. H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, Second Edition. CRC Press, (2011)
- [2] J. C. Sabadel, et al, J. Solid. State Chem.132 (1997) 411
- [3] Elliott SR. Europhys Lett EPL. 1992 Jun 1;19(3):201-6

リチウムイオン電池正極反応分布の 充放電条件依存性

Temperature and Rate Dependence of Reaction Distribution of Lithium-ion Battery Cathode

片山真祥¹、西川琢斗²、折笠有基²、稲田康宏^{1,2}

1 立命館大学 SR センター、2 立命館大学生命科学部

リチウムイオン二次電池(LIB)をはじめとする二次電池の充放電反応は種々の要因によって空間的に不均一に進行する。我々はリン酸鉄リチウム(LFP)のような電子伝導性の低い活物質を用いた合剤電極においては、電子伝導パスの不均一性に起因する反応分布が生じることをイメージング XAFS 法により明らかにした[1]。一方で、LIB 正極での放電反応は電子とLiイオンの供給のバランスが重要であるため、電極厚み方向の反応分布はイオン供給の影響を大きく受けることも明らかにしている[2]。本研究では、電子伝導パス由来の不均一な反応分布を持つ LFP 正極において、電極反応が受けるイオン供給の影響を詳細に理解するために、温度・放電レート・電解液濃度を変化させて解析を行った。

実験は PF BL-7C および立命館大学 SR センターBL-4 において実施した。Al ラミネート型のリン酸鉄リチウム LIB を作製し、所定の温度(室温、40℃、60℃)・放電レート(0.2 C、2 C)での放電過程について、二次元検出器を用いたイメージング XAFS による解析を行った。位置ごとの XAFS スペクトルを解析し、正極面内の活物質の化学状態マップを得た。充放電条件の異なるそれぞれの結果に対して、化学状態のばらつきを不均一性の尺度とし、条件が反応分布に与える影響を評価した。

解析の結果、放電レートを大きくすることで反応の不均一性が増大することと、高レート条件では充放電時の温度が高くなるほど反応の不均一性が増すことが明らかになった。本研究で得られた知見は、ますます用途が広がる二次電池にとって、電極反応分布を実際の使用環境・条件下で評価することの重要性を示している。発表では電解液濃度の効果についても報告する。

参考文献

- [1] M. Katayama, *et al.*, *J. Power Sources*, **2014**, *269*, 994.
- [2] Y. Orikasa, *et al.*, *Sci. Rep.*, **2016**, *6*, 26382.

謝辞 本研究は JSPS 科研費 18K05305 の助成を受けたものです。

***In-situ* study of heterogeneous deformation in an Fe-Ni-C alloy by simultaneous neutron diffraction, DIC and thermography techniques**

W. Gong^{a, b}, S. Harjo^b, W.Q. Mao^c, T. Yamashita^d, N. Tsuji^{a, c}

^a ESISM, Kyoto University, ^b J-PARC, JAEA, ^c Dept. Mater. Sci. & Eng., Kyoto University, ^d Osaka University

Heterogeneous deformations such as Lüders-band and Portevin-le-Châtelier (PLC) bands are often observed in various metallic materials under certain conditions. However, the relationship between such a strain localization and deformation mechanisms, such as dislocation slip, deformation-induced martensitic transformation, and twinning, are still not fully understood. Digital image correlation (DIC) and infrared thermography, that can characterize local strain and temperature distributions, reflectively, have been well developed for investigating heterogeneous deformation behavior in recent decades. On the other hand, *in-situ* neutron diffraction has the advantage for probing the subtle changes in the crystal structure by averaging over a large number of crystallites in bulky materials during deformation. Therefore, the evolution of phase fraction, lattice strain, texture, dislocation density, etc. can be provided by neutron diffraction for revealing the deformation mechanisms in real-time. Here, we *in-situ* investigated heterogeneous deformation behavior and corresponding deformation modes in a fine-grained Fe-Ni-C alloy consisting of single metastable austenite phase by using simultaneous neutron diffraction, DIC and thermography techniques.

An Fe-24Ni-0.3C (wt.%) alloy with a mean grains size of 1 μm , fabricated by cold rolling and subsequent annealing [1], was used in this study. *In-situ* neutron diffraction experiment during tensile deformation was performed on the engineering neutron diffractometer “TAKUMI” at J-PARC. The geometrical arrangement of the experiment is shown in **Figure 1a**, where the 1mm thick plate specimen with 50 mm in gauge length and 6 mm in gauge width was deformed at a strain rate of $2.86 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. A CCD camera was set to acquire digital images of the front surface of the specimen for the DIC analysis, meanwhile a thermography camera was set on the opposite side to acquire thermal distribution images of the back surface of the specimen during the tensile test. The slit size for the incident neutron beam was 5mm in width and 6mm in height. Diffraction profiles were analyzed via Rietveld refinement to obtain volume fractions of austenite and martensite. The convolutional multiple whole profile (CMWP) method was employed for profile analysis to determine dislocation densities in austenite. Microstructures of the specimen before and after the tension experiment were analyzed by EBSD.

Figure 1b shows the changes of true stress and volume fraction of martensite with true strain during tensile deformation. Three types of characteristic serrations corresponding to different strain stages can be observed from the stress-strain curve. In stage 1, the serrations having relatively low stress amplitude and high frequency occurred after yielding. In stage 2, serrations appeared periodically in a relatively large strain interval with smooth flow in the strain region from 0.064 to 0.227. After that, serrations having large stress amplitudes and high frequency dominated stage 3. The deformation-induced martensitic transformation occurred at stage 3 and showed a stepwise change in volume fraction of martensite. DIC and thermography results showed that different types of serrations resulted from the various nucleation and propagation characteristics of PLC bands. For example, as shown in strain rate and temperature maps of the gauge area of the sample (see insets in **Fig. 1b**), the bands propagated continuously in stage 2. More details of the serration behavior and corresponding neutron diffraction, DIC and thermography results will be discussed in the presentation.

References: [1] W.Q. Mao, S. Gao, W. Gong, M.H. Park, Y. Bai, A. Shibata, N. Tsuji: In Proceedings of the ICOMAT: Chicago Springer, Cham. 95-98 (2018).

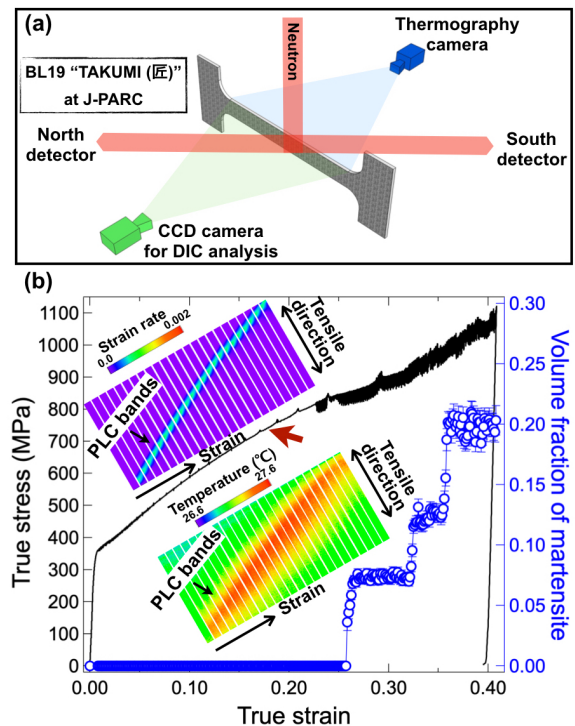


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the experimental arrangements. (b) Stress-strain curve and volume fraction of deformation-induced martensite. Insets: Strain rate and temperature maps.

β -Ga₂O₃ のすべり面と結晶欠陥

Slip planes and crystallographic defects in β -Ga₂O₃ crystal

山口博隆(産業技術総合研究所)

単斜晶系酸化ガリウム(β -Ga₂O₃)は広いバンドギャップと高い絶縁破壊電界などの物性的特性から、パワーエレクトロニクス材料としての応用が期待されている。同様にパワーエレクトロニクス応用の期待されている SiC、GaN、ダイヤモンドなどと違う特長は、融液からの結晶成長が可能であるため、良質で大口径の基板の供給が期待されることである。すでに Edge-defined film-fed growth (EFG)法によって成長された単結晶インゴットから切り出された4インチ径ウェーハが市販されている。

結晶構造は単斜晶系に属し、これまで研究されてきた半導体にはない複雑さと対称性の低さがあり、転位などの結晶欠陥については未知な部分が多い。そこで、結晶構造のもつ酸素副格子の最密面を手がかりにすべり面モデルを提案した[1]。実験的には、X線トポグラフィ実験によって転位等の欠陥解析とモデルの検証を進めた。試料は EFG 法によって成長された単結晶インゴットから切り出された基板である。

これまで得られた、($\bar{2}01$)面に部分転位ループによる積層欠陥の検出 [2]、(010)面の深い加工歪みの X 線トポグラフィによる検証[3]、(001)面の転位ループの発生[4]などの結果とともに、すべり面についての現状について整理する。

本研究は、株式会社ノベルクリスタルテクノロジーとの共同研究によって行われた。

[1] H. Yamaguchi *et al.*, Superlattice Microstruct., 99, 99 (2016);
Corrigendum 130, 232 (2019).

[2] H. Yamaguchi and A. Kuramata, J. Appl. Cryst. 51, 1372 (2018).

[3] H. Yamaguchi *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. 59, 125503 (2020).

[4] H. Yamaguchi *et al.*, in preparation.

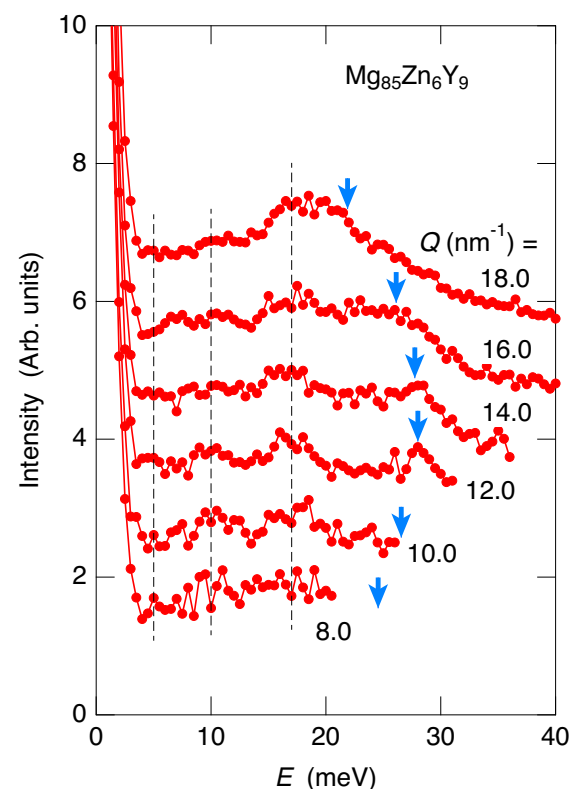
中性子非弾性散乱による Mg-LPSO 構造材料の格子振動 Phonon dynamics of Mg LPSO structural material by inelastic neutron scattering

細川伸也¹、山崎倫昭^{1,2}、河村能人^{1,2}、伊藤晋一³

¹熊本大院先端、²熊本大 Mg センター、³KEK-中性子

KUMADAI マグネシウムと呼ばれる Mg 長周期積層秩序 (LPSO) 合金[1]の持つ優れた弾性的性質が注目されている。少量の Zn および Y や Gd などの希土類金属の添加により、柔らかく燃えやすい Mg は、硬く難燃性の軽金属に変化し、航空機、地下鉄の構造材料等、多くの応用が期待される。そのマクロな弾性的な性質については、さまざまな研究がなされているが、ミクロな弾性的性質については、実験的にはあまりなされていない。これまでわれわれは、多結晶[2]および単結晶[3]の Mg-Zn-Y 合金について、X 線非弾性散乱 (IXS) を用いて格子振動の研究を行ってきた。その結果、純粋 Mg とほぼ同じ励起エネルギーで分散する縦波および横波音波モードを、さらに 5、10 および 17 meV 付近に不純物に起因する局所モードを見出した。特に、第一原理計算を併用して、不純物濃化層や Mg 層との関連を推定した。

本研究では、これらの実験事実をさらに深めるために、同じ Mg 合金について散乱断面積の異なる中性子非弾性散乱 (INS) 実験を行った。実験は J-PARC の MLF/BL12 に設置された HRC モノクロメータを用いて行った。入射中性子エネルギーは 100 meV を採用し、エネルギー分解能はおよそ 2 meV FWHM である。図は、Mg₈₅Zn₆Y₉ 合金の INS 強度の波数遷移 Q 変化を示す。図の破線および矢印はそれぞれ、IXS 実験で得られた局在モードの励起エネルギー位置および縦波フォノンの分散関係を示すが、それらに対応する非弾性散乱信号が INS でもそれらに対応する遷移エネルギー位置に存在する。発表では、実験結果を詳しく報告する。



[1] Y. Kawamura et al., Mater. Trans. 42, 1172 (2001).

[2] S. Hosokawa et al., J. Alloys Compd. 695, 426 (2017).

[3] S. Hosokawa et al., Acta Mater. 146, 273 (2018).

オペランド XAFS による 半球空洞型コバルト酸素生成触媒の開発と機能解明 Development of the Hemispherical-cavity-type Cobalt Electrocatalysts for Oxygen Evolution and its Functional Elucidation by Operando XAFS

荒木優作¹, 吉田真明²

¹ 山口大学, ² 山口大学大学院創成科学研究科

[背景]近年のエネルギー問題の解決策として、二酸化炭素を排出しない再生可能エネルギーを用いた水の電気分解が実現できれば、持続可能な水素社会が構築できるものと期待されている。そのため高効率な酸素生成触媒の開発が幅広く進められている。その一例として、炭酸コバルト(Co-C_i)触媒が高い酸素生成活性を示すことが報告された^[1]。一方で我々は、ポリスチレン粒子膜を鋳型としてナノ/マイクロ構造を持つ水酸化鉄触媒を開発し、触媒活性の向上に成功している^[2]。そこで本研究では、ポリスチレン粒子膜を鋳型にして半球空洞型 Co-C_i 触媒の開発を行い、キャラクタリゼーションやオペランド XAFS 観測で機能の解明を行った。

[実験方法]ポリスチレン粒子膜に覆われた ITO 基板上に Co-C_i 触媒を電析し、THF でポリスチレン粒子を取り除くことで、半球空洞型 Co-C_i 触媒を作製した。得られたサンプルについて、活性試験やキャラクタリゼーションを行い、KEK/PF の BL9A において硬 X 線を用いた Co-K 端 XAFS を測定した。

[結果と考察]触媒活性を調べるため、薄膜状と半球空洞型の触媒の酸素発生電流を観測した。すると、薄膜状の Co-C_i 触媒に比べ、半球空洞型触媒は高い酸素発生電流を示し、触媒の形状を変化させることで反応面積を向上できたことが示された。続いて、触媒の電子状態や局所構造を調べるため、半球空洞型 Co-C_i 触媒の Co-K 端 XAFS 測定を行った。非活性状態から活性電位にすると、XAFS スペクトルの吸収端が高エネルギー側にシフトし、触媒内の Co が酸化されることが示された。EXAFS 解析を行うと、触媒内の Co は CoOOH 構造をとっていることが分かった。以上のことから、半球空洞型 Co-C_i 触媒は CoOOH 構造を取っており、活性電位で生成された高酸化数 Co が活性サイトとして機能することで、優れた水分分解触媒として働くことが明らかになった。

[1] K. S. Joya *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **2014**, 4, 1400252

[2] K. Wang *et al.*, *Anal. sci.*, **2020**, 36, 27-34

リン酸鉄リチウム担持ニッケルの合成と化学状態解析 Synthesis and Chemical State Analysis of Nickel Supported on Lithium Iron Phosphate

大井達也¹、大崎友裕¹、山岸弘奈²、山本悠策¹、片山真祥²、稲田康宏^{1,2}

1 立命館大学大学院生命科学研究科、2 立命館大学 SR センター

[緒言] リチウムイオン二次電池の正極活物質である LiFePO_4 (LFP) は、電子伝導性が低いため、炭素などの導電助剤の添加方法によって電池性能が大きく変化する。当グループでは、LFP に直接カーボンナノチューブ (CNT) を修飾することで、電池特性の向上に取り組んできた。CNT 修飾には金属 Ni 触媒のメタン分解反応が有効であり、そのためには LFP に Ni 化学種を担持する必要がある。含浸法による試料調製では、含浸溶液にクエン酸を添加することで、Ni 粒子のサイズが小さくなることが報告されている。本研究では、クエン酸添加の有無が LFP 担持 Ni の化学状態に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。

[実験] LFP 担持 Ni は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体とした含浸法により調製した。粒子サイズの微細化を目的として、Ni と当量のクエン酸を添加した。乾燥後の試料は、大気下において 300 °C で焼成した。合成した試料の XAFS 測定は、PF の BL-12C において透過法で行った。

[結果と考察] クエン酸の有無に関わらず、焼成過程において LFP は FePO_4 (FP) へと酸化された。Ni K 吸収端の XAFS スペクトルを Fig. 1 に示す。クエン酸無添加の試料のスペクトルは NiO 標準試料と一致した。クエン酸を添加した試料では、吸収端のエネルギー位置は一致するものの、スペクトル形状は NiO とは異なった。また、動径構造関数では第二近接以降のピーク強度が著しく低下した。XRD パターンには $\text{Ni}_3\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_6$ に由来すると考えられるブロードな回折線が観測されており、微小な複合リン酸塩が FP 上に担持された状態であることが示唆された。クエン酸による粒子の微細化によって FP と Ni 化学種の界面が増加したことで、FP への Ni イオンの取り込みを促進したと考えられる。

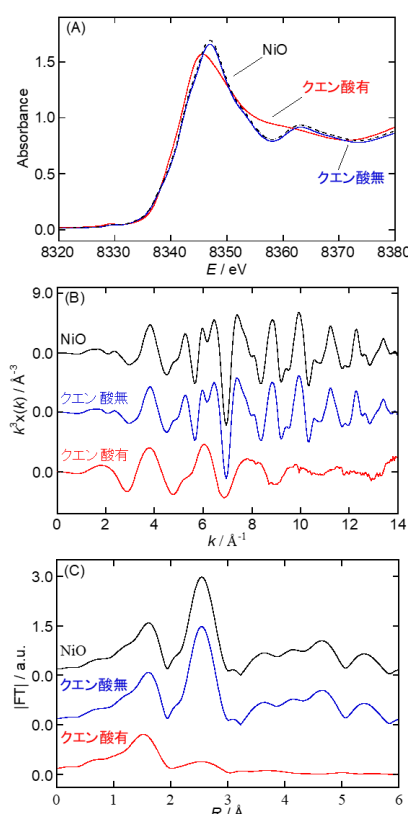


Fig. 1 焼成後の LFP 担持 Ni の XAFS スペクトル。それぞれ、(A)は XANES スペクトル、(B)は EXAFS 振動関数、(C)は動径構造関数を示している。

X線異常散乱法を用いた Al 基近似結晶の精密構造解析 Structural Analysis of Al-based approximant crystals by Anomalous X-ray Scattering

牧野友紀¹, 川又透², 杉山和正²

1 東北大学工学研究科, 2 東北大学金属材料研究所

【緒言】二十面体および十角形準結晶相の組成近傍には、準結晶と類似の原子配列を持つ近似結晶相が存在する。中でも六方晶 ξ -Al-Cu-Cr は、二十面体相と十角形相の分解過程で出現するため、準結晶の構造を理解する上で重要な鍵であると考えられている。本研究では、 ξ -Al-Cu-Cr の Cu の分布に着目した。Cu は糊付け原子として二十面体相を構成する五角形配列をつなぐ役割を担っていると考えられ、その分布を調べることで構造解明の糸口となると予測される。

【実験方法】単結晶 X 線構造解析装置 Rigaku XtaLAB Synergy を使用し、 ξ -Al-Cu-Cr について $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ と $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16}\text{Cr}_{12}$ の 2 種類の組成の構造解析を行った。また、Cu 元素の分布を確定するために、物質構造科学研究所にて異常散乱法の解析を実施した。通常の構造解析では、試料の電子密度を得ることによって構造の評価を行うが、異常散乱法では、吸収端近傍で生ずる異常分散項のコントラストをイメージ化することによって、特定の元素の分布を解明している。

【結果】一例として、 ξ - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ の解析結果を示す。通常の単結晶構造解析の結果、Cu 含有量が大いなる $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ には $\text{Al}_{72}\text{Cu}_{16}\text{Cr}_{12}$ において観察されなかったサイトが出現していた(図 1a)。このサイトに着目して、Cu 吸収端 AXS 解析を行った結果、図 1b に示すコントラストが観測され、当該サイトに Cu が分布していることが判明した。またほかの Cu が分布するサイトを決定することができた。

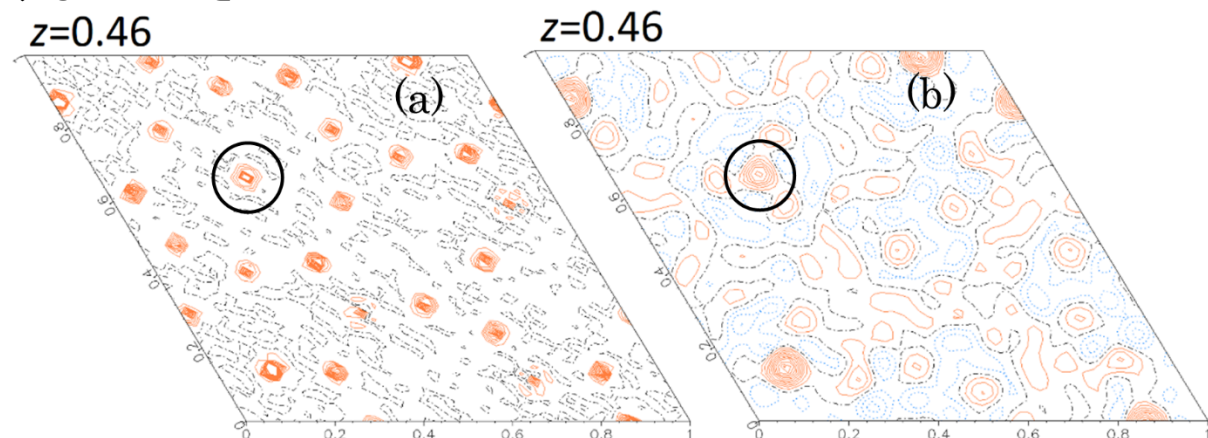


図1 ξ - $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Cr}_{15}$ の解析結果. (a)通常の構造解析によって得られた電子密度分布, (b)Cu-AXS によって求められた Cu の分布

鑄鉄が低サイクル疲労中に強化されるメカニズム The strengthening mechanism of ductile cast iron during low-cycle fatigue

ハルヨ ステファヌス¹、川崎卓郎¹、窪田哲²

1 JAEA-J-PARC センター、2 新東北メタル株式会社

球状黒鉛鑄鉄は、「フェライト」、「パーライト」及び「球状黒鉛」の 3 つの構成相（組織）を持つ鉄系の材料であり、高い外力に耐えることができ複雑な形状を作りやすいことから建設機械の油圧機器のケーシングや自動車の様々な部品、使用済み核燃料のキャスクなどに広く使われている。球状黒鉛鑄鉄を繰り返し引張圧縮変形させると強度が増加することが知られているが、なぜ強度が増すのか、そのメカニズムは未解明であった。そこで、そのメカニズムを解明するために、材料の構成相それぞれの負担する力及び組織の変化をその場中性子回折実験により観測した。

その場実験で得られた中性子回折データを解析した結果、次のことが分かった。繰り返し引張圧縮変形中に、「フェライト」の組織中に転位という結晶欠陥の蓄積が起こることで、「フェライト」の強度が増大した。「パーライト」の組織中に含まれている「セメンタイト」は、割合が 2.2%しかないため、鑄鉄全体の強度への寄与は限られていた。そして、「球状黒鉛」は驚くことに応力を負担せず、鑄鉄全体の強度へはほとんど寄与していない。

炭素に担持した Ni 化学種の XAFS 法による解析 XAFS Analysis for Nickel Species Supported on Carbon

中門康亮、北澤啓和、山本悠策、稲田康宏
立命館大学大学院生命科学研究科

【緒言】 金属粒子の粒子サイズは、触媒や電子材料等の高性能化の重要なパラメーターの 1 つである。本研究では、ポリアミドアミンデンドリマー(PAMAM)を用いて、炭素上に微小な Ni 粒子を担持し、その化学状態を明らかにすることを目的とした。

【実験】 水溶液中で Ni^{2+} と PAMAM を錯形成させ、 NaBH_4 添加し、炭素粉末を加えて試料を合成した。XAFS 測定は PF の BL-9C で行った。水素雰囲気下で 600 °C まで加熱して化学状態変化を解析した。

【結果と考察】 Fig. 1 に示す XAFS スペクトルから、合成後の試料には $\text{Ni}(\text{OH})_2$ が担持されていることが分かった。これは NaBH_4 によって水溶液が塩基性となり、 Ni^{2+} が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ として析出したためと考えられる。昇温過程の 370 °C において、金属 Ni に類似した XANES スペクトルが観測され、動径構造関数には 2.0 Å 付近に金属 Ni の Ni-Ni 相互作用が現れた。さらに昇温したところ、Ni-Ni 相互作用のピーク強度が増加した。これらの結果から、370 °C までに微小な金属 Ni 粒子が生成し、高温環境で粒子同士が凝集したと考えられる。XAFS 解析により PAMAM を活用して炭素に微小な金属 Ni 粒子を担持するための指針が得られた。

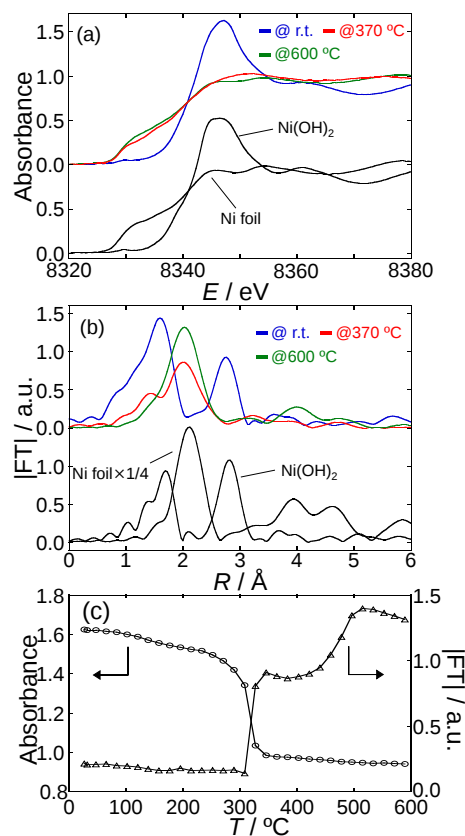


Fig. 1 昇温還元過程の XANES (a)、動径構造関数 (b)、および 8347 eV の吸光度と 2.0 Å のピーク強度の温度変化(c)。

中性子回折を用いた $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金水素化物の 水素吸蔵放出サイクルによる構造変化の解析 **Analysis of Structural Changes of $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ Alloy Hydride Dependent on Hydrogen Absorption and Desorption Cycles by Neutron Diffraction**

佐次田 頌¹、池田一貴^{1, 2, 3}、大友季哉^{1, 2, 3, 4}、本田孝志^{1, 2, 3}、大下英敏^{2, 3}

Kim Hyunjeong⁵、榑浩司⁵、中村優美子⁵、町田晃彦⁶

1 総研大、2 KEK 物構研、3 J-PARC センター、4 茨城大、5 産総研、6 量研

バナジウムは水素吸蔵後の 2 水素化物と水素放出後の 1 水素化物間で水素吸蔵放出が可能であるため水素貯蔵材料として期待されている。金属 V は高価であるので V 濃度が低い V-Ti-Cr 系などの BCC 合金の水素吸蔵放出特性が調べられている[1, 2]。低 V 濃度合金ではサイクル増加により水素貯蔵量が減少して格子定数が変化するため[3]、構造と耐久性の相関が議論されている。私たちはこれまでに、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金の水素化物について、金属-水素 2 体相関と水素振動モードのサイクル変化が劣化に影響している可能性を報告した。本研究では 50 サイクルまでの結晶構造変化を解明するため、 $V_{10}Ti_{35}Cr_{55}$ 合金重水素化物について MLF-BL21 にて中性子回折測定を行った。それらの測定データの Rietveld 解析より、金属格子および水素サイト占有率のサイクルに依存した変化を調べ、さらに水素サイト占有率と PCT 曲線から得られる水素貯蔵量とを比較した。その結果、水素吸蔵後の水素化物は FCC 構造の単相で、格子定数や 1 金属当たりの水素量(D/M)の変化はほぼ見られなかった。一方で水素放出後の水素化物は BCC 類似 BCT 相と 3-16 wt.%の FCC 類似 BCT 相であることが確認された。この BCC 類似相の単位胞体積や合計の D/M は低サイクルで急激に増加し、その後緩やかに増加しており、特に格子定数 c の伸長および水素サイト 2b の占有率の増加の影響が顕著であった。一方、FCC 類似相の格子定数変化は小さく、D/M はほぼ 2 のままであった。BCC 類似相の D/M 増加は水素放出後水素化物における残留水素量の増加を示しており、PCT 曲線から得られた水素貯蔵量の減少と定性的に一致しているため、劣化機構との相関が示唆された。

本研究の一部は KEK 中性子共同利用実験 S1 型課題(2019S06)、文科省 JSPS 科研費(JP18H05518(新学術ハイドロジェノミクス))の助成を受けたものである。

[1] T. Kazumi *et al.*, *Mater. Trans.*, 43, 2748, (2002).

[2] H. Kim *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 117, 26543, (2013).

[3] K. Kamazawa *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, 3, 39, (2013).