

Title	Dynamics of Hydrogen and Local Structure in Ti-V-H (D) System as Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Neutron Inelastic Scattering
Author(s)	上田, 貴洋
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3104995">https://doi.org/10.11501/3104995</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	上 田 貴 洋
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )
学 位 記 番 号	第 1 2 0 3 8 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 7 年 6 月 1 9 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 名	Dynamics of Hydrogen and Local Structure in Ti - V - H (D) System as Studied by Nuclear Magnetic Resonance and Neutron Inelastic Scattering (Ti - V - H (D) 系における水素の動態と局所構造の核磁気共鳴及び中性子非弾性散乱による研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 村 巨 男 (副査) 教 授 川 合 知 二    教 授 松 尾 隆 祐    助 教 授 稲 葉 章

### 論 文 内 容 の 要 旨

チタンとバナジウムの合金に水素を吸蔵させた三元系金属水素化物, Ti - V - H (D) においては, 水素吸蔵量の違いに応じて3つの異なる相が出現し, 水素吸蔵量の少ないものから順に $\alpha$ -相,  $\beta$ -相,  $\gamma$ -相と呼ばれている。本研究は, この三元系金属水素化物の構造の水素吸蔵量依存性と金属-水素間相互作用に定量的な評価を与え, 吸蔵水素の動態を明らかにすることを目的として, この系の $\beta$ 相に対し核磁気共鳴 (NMR) と中性子非弾性散乱の実験研究を行った。

$\beta$ -Ti - V - H の中性子非弾性散乱実験で, 三種類の局所振動モードに対応する散乱ピークが観測され, そのエネルギー解析によって水素原子が2種類の四面体型サイトと八面体型サイトを占めていること, 各サイトの占有率が合金の金属組成に依存して変化することがわかった。 $\beta$ -Ti - V - H の系は, 四面体型および八面体型サイトが同時に占有されている極めて特異な金属水素化物であるといえる。つぎに, 四面体型サイトを形成する合金格子の局所構造を記述するために提出されたクラスターモデルを八面体型サイトにも適用できる形に拡張した一般的なクラスターモデルを構築し, これによって散乱ピーク強度の金属組成依存性を定量的に解析することにより,  $\beta$ -Ti - V ではチタン原子とバナジウム原子が完全に無秩序に配列しているのではなく, それぞれの金属が局所的なクラスターを形成する傾向があることがわかった。このクラスター形成の度合いを表す短距離秩序パラメータとして $\sigma = 0.43 \pm 0.05$ を得た。

Ti - V - H (D) 系の $\beta$ 相における $^1\text{H}$ 及び $^2\text{H}$  NMRのスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) の温度変化の測定の結果,  $^1\text{H}$ 及び $^2\text{H}$ の両方において室温以下の温度で $T_1$ に極小が観測された。また, 125Kにおいても $^2\text{H}$  NMRスペクトルに核四極子相互作用による構造が観測されなかった。これらの実験結果は,  $\beta$ 相においては水素の拡散が比較的起こり易いことを示唆する。水素の運動の相関時間に分布をもたせたBPP型の緩和理論に基づいて $T_1$ の温度依存性を解析し, 水素拡散の活性化エネルギーが金属組成比に依存して $17.5\text{kJ mol}^{-1}$ から $24\text{kJ mol}^{-1}$ の間で変化することを見出した。これは水素の拡散の仕方が周りの金属の局所構造に大きく依存している事を示唆している。この結果を上述の一般化したクラスターモデルによって解析し,  $\beta$ -Ti - V - H (D) 中の金属-水素間相互作用を定量的に評価できた。NMRで決定した短距離秩序パラメータ,  $\sigma = 0.4$ は, 中性子非弾性散乱から得られた値と一致した。さらに, Vを多く含む組成

において Ti-V-H と Ti-V-D の活性化エネルギーに大きな同位体効果が観測された。これは、サイトの選択性が質量に支配されることを示唆する貴重な例であると考えられる。

## 論文審査の結果の要旨

各種の金属水素化物の構造や物性に関する研究は活発に行われているが、水素の吸蔵量がかなり大きな金属水素化物については、その生成機構や吸蔵された水素の状態、あるいは金属-水素相互作用などに関する研究はまだあまり行われていない。上田貴洋君は、あらゆる組成で単一の無秩序合金構造をとるチタン-バナジウム合金の水素化物のうちで水素をかなり大量に吸蔵する $\beta$ -チタン-バナジウム-水素と $\beta$ -チタン-バナジウム-重水素について、合金の組成を変化させてプロトンおよび重水素のスピン-格子緩和時間測定、重水素スペクトル測定、および中性子非弾性散乱実験を行った。さらに、水素がマルチサイトに分布する合金系の局所構造を記述するクラスターモデルを構築し、実験データの解析を行った。その結果、水素が二種類の異なるサイトに分布することを発見し、金属格子-水素相互作用のポテンシャルエネルギーを決定した。また、水素の分布の仕方とサイト間の水素の拡散速度が合金の組成に依存することを見出し、その原因がチタンとバナジウムがそれぞれ集まってクラスターをつくる傾向を有することにあることを突き止め、その度合いすなわち局所的な秩序定数を決定した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。