

学位論文題名

実用的水素吸蔵合金の開発とその水素化特性に関する基礎研究

学位論文内容の要旨

水素吸蔵合金は、言うまでもなく多量の水素を吸蔵し得る点に特徴があるが、そればかりではなく、種々のエネルギー変換など多くの機能を有しており、これによって多様な利用形態が考えられている。それには、熱の有効利用のための熱エネルギー変換材料、電気エネルギー貯蔵のためのバッテリー用材料、水素の有効利用を図るための水素の貯蔵・回収・精製用材料、有機合成用の触媒材料、将来的なエネルギーとなる核融合炉用のトリチウム燃料サイクル取り扱い材料等があり、非常に広い産業分野で利用が期待されている。しかし、実用化にあたっては経済的観点からの考慮も必要で、これを含め、より優れた水素吸蔵合金の開発が望まれている。このような背景から、本論文では、種々の合金における水素吸蔵量、平衡解離圧特性、耐久性等の水素化特性を調べることによって、これらの現象を支配している物理的な因子について検討を行い、これらの知見から、より高性能かつ実用的な水素吸蔵合金の開発を行うことを目的とした。

本論文は、8章から構成されている。以下、各章について概要を述べる。

第1章では、水素吸蔵合金の水素との反応が、合金の結晶学的な性質に強く依存することに注目して、水素吸蔵合金をその構成元素の組成比率に従ってタイプ化し、それぞれの合金タイプ別に、研究動向を調べるとともにその問題点を整理し、本研究の背景と目的を述べた。

第2章では、 AB_5 型合金として $CaNi_5$ を取り上げ、平衡解離圧特性とそれを支配する結晶学的な因子に関して検討するとともに、繰り返し水素吸収・放出にともなう内的劣化についても検討を行った。 $CaNi_5$ の平衡解離圧におよぼす各種置換元素の影響および平衡解離圧の制御因子を調べ、その結果、平衡解離圧はこれまで $LaNi_5$ で言われていた格子体積に依存するのではなく、格子間空隙のサイズによって説明できることを明らかにした。また、 $CaNi_5$ 合金の内的劣化は、従来言われていた不均化反応ではなく、繰り返しとともに結晶格子が大きく歪むことによって進行することを明らかにした。さらに、Alによる部分置換が劣化阻止に有効であることも明らかにした。

第3章では、 AB_2 型合金として $TiCr_2$ を取り上げ、その平衡解離圧におよぼす各種置換元素の影響を調べた。その結果、平衡解離圧の制御範囲は、 AB_5 に比べ広く取れることがわかった。また、その平衡解離圧は、 AB_5 と同様に結晶中の格子間空間の大きさによ

って決定されることが分かった。繰り返し水素吸収・放出特性を調べた結果、この合金系はほとんど内的劣化を示さず、 AB_5 のような結晶粒径の微細化が起こりにくく、繰り返しに対して安定な合金であることがわかった。

第4章では、水素吸蔵量の観点から AB および A_2B 型合金を取り上げた。AB 型合金としては ZrNi を、 A_2B 型合金としては Ti_2Co を選択し、水素吸蔵量、平衡解離等の水素化特性について検討を行った。 Ti_2Co 合金および ZrNi 合金ともに大きな水素吸蔵量を示し、これらのタイプの合金が良い性質を持つことがわかった。また、 Ti_2Co 合金は、多数の水素化物相を形成し、これが多段の水素吸蔵特性をもたらすが、置換元素の適切な選択によって水素化物の数を減らし、有効水素吸蔵量を増大させ得ることがわかった。

第5章では、水素吸蔵量の大きさから注目されている固溶体型の BCC 合金を取り上げ、その水素化の特徴を明確にするとともに、BCC 合金の劣化の問題についても検討を加えた。BCC 合金の水素吸蔵量は、格子中の四面体サイトの大きさに強く依存することがわかった。また、水素吸収・放出の繰り返しでは、繰り返し初期において水素吸蔵量が著しく低下したが、これとともに不均一格子歪みの著しい増大が認められ、これが原因で水素吸蔵量が減少したものと推察した。

第6章では、水素吸蔵量、平衡解離圧特性および繰り返しによる内的劣化の3点について、これらを支配している物理的な因子について考察を行うとともに、これらの現象を推測するモデルについて検討を加えた。水素吸蔵量に関して、Westlakeのモデルを改良し、水素吸蔵前の合金の結晶構造パラメータから水素吸蔵量を予測するモデルを立てた。このモデルにより、簡便に水素吸蔵量を予測できることがわかった。水素化物の平衡解離圧や反応熱についても、同様に格子間空隙の大きさとの関連性で定性的に説明できることがわかった。水素の吸収・放出にともなう内的劣化については、水素吸収・放出時の格子の膨張・収縮の繰り返しと、これによって誘起される原子レベルでの構造の変化、それから発展する安定な析出相等について検討し、内的劣化の機構について統一した解釈を行った。

第7章では、2章から5章までに開発した合金を、水素精製・回収装置、冷凍用 MH ヒートポンプおよびアクチュエータ等の実際の応用システムへ適用した例を述べた。各システム要求値に合わせ、本論文で得られた水素化特性の制御技術を用いて水素化特性の最適な合金設計を行った。その結果、これらの設計合金を用いた装置は、いずれも初期設計値通りの性能を出力することを確かめた。

第8章では、本論文で得られた結果を総括し、結論を述べた。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 丸 川 健三郎
副 査 教 授 前 晋 爾
副 査 教 授 堤 耀 広
副 査 教 授 大 貫 惣 明

学位論文題名

実用的水素吸蔵合金の開発とその水素化特性に関する基礎研究

水素吸蔵合金は言うまでもなく多量の水素を吸蔵し得る点に特徴があるが、そればかりでなく、その他多くの機能も有しており、各種の機能材料としての利用が考えられている。それには、熱エネルギー変換材料、電気エネルギー貯蔵のためのバッテリー用材料、水素精製用材料、有機合成の触媒材料、トリチウム燃料サイクル用材料、ガス圧を利用したアクチュエータ等があり、広い産業分野に亘っている。しかし、その実用化にあたっては経済的観点からの考慮も必要で、これを含め、より優れた水素吸蔵合金の開発が望まれている。このような背景から、本論文では、種々の合金について水素吸蔵量、平衡解離圧、耐久性等の特性を広範囲に調べており、これによりこれらの特性の支配因子を検討し、さらに、その知見に基づいて、高性能かつ実用的な水素吸蔵合金の開発を行っている。

以下に本論文の要旨を示す。

第1章は序論であり、本研究の背景と目的を明らかにしている。また、水素吸蔵合金を結晶構造に基づいて分類するとともに、それぞれのタイプの特徴をまとめており、合金開発の方向づけを行っている。

第2章では、 AB_5 型合金を取り上げており、とくに $CaNi_5$ 合金について、水素吸蔵量や解離圧等の水素化特性を詳細に調べている。この合金における性能劣化の原因が従来言われていた不均化反応ではなく結晶格子の歪増大にあること明らかにしており、これより構成元素の一部をAlで置換することが劣化防止に有効であることを見いだしている。

第3章では、 AB_2 型合金として $TiCr_2$ 合金を取り上げ、平衡解離圧への各種元素の置換効果を調べている。その結果、この合金では適切な成分置換により、平衡解離圧を広範囲に制御出来ることを明らかにしている。また、この合金が耐久性に富み、繰り返し使用に耐えることを示している。

第4章では、AB型および A_2B 型合金としてZrNiおよび Ti_2Co 合金を調べている。その結果、これらの合金が大きな吸蔵量を示すこと、さらに、置換元素の適切な選択によって、さらに吸蔵量を増やし得ることを明らかにしている。

第5章では固溶体型合金を取り上げ、主として Ti-Cr合金について調べた。この系で水

素吸蔵量の組成比による変化を調べ、これが結晶格子の空隙の大きさ変化によって説明出来ることを示した。また、この合金の劣化機構について調べ、繰り返し使用による格子歪の増大が水素吸蔵量の低下をもたらすことを明らかにしている。

第6章では各種タイプの合金について得られたデータを総合し、各特性の支配因子について検討している。水素吸蔵量については、結晶の構造パラメータから吸蔵量を予測する新しい方式を考案した。また、平衡解離圧や反応熱についても同様に構造パラメータに基づいて定性的に説明できることを示している。繰り返し使用における特性劣化については、低温における劣化原因が格子の膨張と収縮の繰り返しによる格子歪の増大にあること、また、高温における劣化原因は合金内部での不均化反応であることを結論している。

第7章では、2章から5章までで開発した合金を実際のシステムに適用した例について述べている。示された例は、水素精製装置、冷凍用ヒートポンプ、および車椅子用アクチュエータ等であり、これらに適した合金系の設計とその利用に際しての経験が示されている。また、これらの実例において吸蔵合金が期待通りの性能を示すことが確かめられている。

第8章は総括であり、水素吸蔵合金開発の要約と将来展望が述べられている。

以上のように、本論文は水素吸蔵合金についてその高性能化を目指した研究を広範囲に行ったものであって、各種特性の支配因子を明らかにするとともに、これを指針として新しい水素吸蔵合金を開発することに成功しており、応用物理学、金属物性学の進歩に寄与するところ大である。

よって、著者は北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。