

水素吸蔵合金の表面改質による活性および 耐久性向上の研究

学位論文内容の要旨

地球環境問題の深刻化や化石燃料入手の困難化は現在から未来への社会的問題である。この解決のため、水素は大量に貯蔵が可能で電気や熱エネルギーへの変換が容易であり、今後のエネルギー社会を支える中核的な媒体として期待されている。現在、この水素燃料電池の円滑な導入・普及を図るための国家プロジェクトにより、水素の製造・輸送・貯蔵・充填等に関する技術開発が盛んに行われている。中でも水素貯蔵技術への要求は高く、自動車用として 5.5 mass. % 以上で 2000 サイクル後の性能が初期の 90 % 以上、定置貯蔵用として 3 mass. % 以上で 5000 サイクル後の性能が初期の 90%以上とされている。

水素吸蔵合金は定置貯蔵用としての期待が大きく、家庭用、工業地区用、燃料電池車用水素ステーション等、様々な用途と規模が考えられる。大規模になるほど初期活性化処理は重要な問題となる。すなわち、初期活性のために数百度の温度と高真空および数 MPa 以上の水素圧を要する場合は、大容器を加熱する設備や耐圧容器が必要になり、イニシャルコストは非常に高くなる。また、不純物ガスの混入により表面活性が低下した場合、回復には大規模設備ほど工学的課題は大きい。

本研究の目的は、合金の表面活性や表面被毒による性能劣化の対策として、イオンビームや高速気流中衝撃による表面処理から吸蔵合金の活性の向上と耐久性の改良を行うことである。

第 1 章では、水素エネルギーシステムと水素吸蔵合金の概要と課題、さらに表面処理法について概説し、本研究の目的について述べた。

第 2 章では、水素吸蔵合金の初期活性と耐久性に強くかかわる微粉化現象の材料学的要因を検討した。延性的合金 (TiFe や ZrNi など) は微粉化の進行が遅いのに対して、脆性的合金 (TiMn_{1.5} や LaNi₅ など) は典型的な微粉化を示した。脆性合金では水素化後の微細組織構造は数 nm 程度の微結晶粒からなり、数度以上の方位差があることから、局所的変形がその要因と推定された。また、延性合金では塑性変形が比較的均一に進行するが、脆性合金では多数の局所的クラックが生じ、微粉化に至ることがわかった。

第 3 章では、表面活性に与えるイオンビーム種の効果について示した。水素化によるクラックや粉化の過程を検討する目的から、研究対象は延性的合金の ZrNi とした。イオン注入は 100 keV の水素、ヘリウム、アルゴン室温で $\sim 3.4 \times 10^{16}$ ions/cm² まで行い、初期活性に有効なイオン種を明確にした。すなわち、水素イオンは初期活性化を促進するが、アルゴンとヘリウムは明確に抑制した。水素イオンによる活性化促進の要因として、表層の欠陥形成、水素化物形成、酸化皮膜の破壊などが考えられた。一方、アルゴンやヘリウムイオンでは表面層が非晶質化した、多量に注入してもガスバブルが

出現しないことから不活性ガスは表層に高濃度に分散し、水素分子の分解や水素の拡散を妨げると推定した。

第4章では、種々の溶質元素の蒸着成膜イオンミキシングの活性化に及ぼす効果を述べた。研究対象は延性的合金の ZrCo と ZrNi とし、初期水素化過程を高温顕微鏡のその場観察から検討した。また、最適な水素化条件を明確にするとともに、進行過程、促進効果の定量化とその原因などを示した。ZrCo のイオンミキシングの場合、Co と Ni のイオンミキシングは水素化をが促進し、水素化物形成の潜伏期はほとんど変化しないが、成長速度が最大で約3倍まで増加した。Cu と Al の促進効果はなく、Au の場合は抑制された。表面分析の結果から、Co と Ni の促進効果は ZrO_2 の安定酸化皮膜を破壊し、また表面近傍の Co や Ni は触媒効果を持つと推定した。

第5章では、TiFe でのイオンビームの効果について述べた。この合金は吸蔵量が大きく廉価のため実用化の期待が大きい、難活性の問題解決が要望される。イオンミキシングは、種々の蒸着膜 (LaNi₅、Ni、Mm、Ti) と3種類のイオン照射 (水素、ヘリウム、アルゴン) を実施し、活性の改善は LaNi₅ に対してのみであった。また、その効果はアルゴンのミキシングで顕著であり、活性化条件を 373 K で 1MPa まで大幅に改善することができた。この理由は Ti の表面への移動による β Ti 相の析出や LaNi₅ 微結晶の析出による水素化の核の提供、また、酸化皮膜の破壊や導入欠陥による水素拡散の促進などが推定された。

第6章では、新規の表面改質法である高速気流中衝撃法を LaNi_{4.9}Al_{0.1} 合金への Ni コーティングに適用し、CO 被毒と回復挙動に対する改良効果を述べた。CO を 1000ppm 混入した水素ガスで被毒試験を実施した結果、CO 被毒は Ni コーティングでも防止できずに吸蔵量は減少した。また被毒は水素化温度に依存し、高温処理で耐被毒性が高いことが判明した。50 サイクル後の被毒回復試験では、Ni コーティングにより水素化温度が 333 K で完全に回復することが判明した。形態観察と比表面積測定の結果、未処理では微粉化と表面クラックが顕著に進行したのに対して、Ni コーティングでは水素化前後でほとんど変化しない。すなわち、Ni コーティングにより粒子の脱落を防止し、微粉化を抑制できた。この原因として、表層の Ni 単体相が CO の脱離を容易にすること、被毒表面積を減少させること、活性な表面を保護することなどの要因が推定された。

以上、本論文では表面活性や被毒などによる耐久性の劣化に対し、これまで検討例のないイオンビームと高速気流中衝撃法による表面改質の効果について明らかにした。これらの結果は、定置用水素吸蔵合金の実用化の方策として有用である。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 大 貫 惣 明

副 査 教 授 毛 利 哲 夫

副 査 教 授 市 野 瀬 英 喜

副 査 教 授 秋 山 友 宏

学 位 論 文 題 名

水素吸蔵合金の表面改質による活性および 耐久性向上の研究

今後の社会を支える重要なエネルギー媒体である水素の貯蔵材料として新規水素吸蔵合金の開発が重要であるが、これらの合金では初期活性化と不純物による被毒・劣化などの工学的課題がある。本研究は水素吸蔵合金の表面活性や被毒による性能劣化を解決するために、イオンビームならびに高速気流中衝撃による表面処理を行い、吸蔵合金の活性の向上と耐久性の改良を目的としたものである。その主要な成果は次の点に纏められる。

① 水素吸蔵合金の初期活性と耐久性に関連する微粉化現象の材料学的要因を検討した。延性合金では塑性変形が比較的均一に進行して微粉化が遅れるのに対して、脆性合金は局所的クラックから典型的微粉化が生じることを明らかにし、これにより微細構造変化とマクロ的機械的性質をはじめて関連付けた。

② 延性合金の ZrNi を対象としてイオンビームによる表面活性の改質を試みた。クラックや粉化の過程に着目して有効なイオン種を探した結果、水素イオンが有望であった。水素イオンは初期活性化を促進するのに対して、アルゴンとヘリウムイオンは抑制することがわかった。水素イオンによる活性化促進の要因は表層欠陥や水素化物の形成、酸化皮膜の破壊と結論した。アルゴンやヘリウムイオンの場合は、ガスバブルが発生せず表面層が非晶質化することから、不活性ガスは表層に高濃度に分散して水素の分解反応や拡散を抑制すると推定した。

③ イオンビームミキシングにより表面活性の改質を試みた。延性合金である ZrCo と ZrNi の水素化過程を高温顕微鏡でその場観察し、効果的な水素化条件と進行過程を明確にし、その原因を推定した。その結果、Co と Ni のミキシングは水素化物形成を促進して成長速度を約3倍に増加させるのに対し、Cu と Al のミキシングは影響がなく、Au は逆に抑制することを明確にした。表面分析の結果から Co と Ni の促進効果は安定な酸化皮膜の破壊とそれらの触媒効果によると推定した。

④ 高吸蔵量と低廉価で実用化の期待される TiFe の難活性化の解決のため、オンビームミキシングを適用した。各種イオンとミキシング法を組み合わせた結果、活性化に最も効果が認められたのは

LaNi₅のミキシングであり、特にアルゴンイオンで活性化条件を大幅に改善することに成功した。さらに、この原因は β Ti 相や LaNi₅ 微結晶の析出による表面での水素化物の核形成促進や酸化皮膜の破壊や導入欠陥による水素拡散の促進と推定した。

⑤ 新規の表面改質法として高速気流中衝撃法を LaNiAl 系合金の Ni コーティングに適用し、CO 被毒と回復挙動の改良を試みた。CO 混入ガスによる被毒試験では高速気流中衝撃と高温処理を組み合わせることにより被毒が著しく回復することを見出した。加えて、Ni コーティングにより粒子の脱落が防止されて微粉化が抑制されるモデルを提唱した。また、この Ni の効果は、CO 脱離を容易する触媒効果と活性表面の保護であることを明らかにした。

これを要するに、著者は、水素吸蔵合金の表面活性挙動と不純物被毒による耐久性の劣化に対して、イオンビーム注入法や高速気流中衝撃法など新規性に富む表面改質を試み、この改良を達成しあわせてその原因も検討した。これらの成果は定置用水素吸蔵合金の実用化の方策として有用であり、材料工学およびエネルギー工学の発展に貢献するところ大なるものがある。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があるものと認める。