

Metal Hydride Production without Activation Treatment

(活性化処理不要の水素吸蔵合金製造法)

学位論文内容の要旨

水素エネルギー社会の実現に向け、安全かつ高効率な水素貯蔵技術の開発は急務の課題である。従来は圧縮や液化など分子状水素の貯蔵が主流であったが、これら物理的手法による貯蔵技術は液体水素密度を上限として高密度化には限界がある。一方、水素吸蔵合金は水素との可逆反応により水素化物を形成し、原子水素をその格子内に取り込むことから、従来技術以上の高密度水素貯蔵が期待できる。しかしながら水素吸蔵合金は合金原料、合金製造および合金水素化処理にエネルギーおよび時間を浪費し、結果として製造費が上昇するため実用的であるとは言い難い。そこで本研究では、合金の水素化処理を繰り返す「活性化処理」と呼ばれる工程が最も非効率的であることに着目し、合金水素化物の直接合成による活性化処理の省略を目的とし、水素化燃焼合成法 (Hydriding Combustion Synthesis, HCS) および気相合成法を提案しそれらの実用可能性を調査した。燃焼合成 (CS) とは原料の一端を加熱することにより発熱反応を励起させ、この化学反応により生じる反応熱を燃焼波として原料中に自己伝播させる粉末冶金の一種である。HCS では CS を水素雰囲気中で行うことにより原料粉末間の固固反応または水素と粉末間の気固反応を利用し、合金製造と水素化の同時処理が可能となる。特に反応熱の不十分な系については予熱による Thermal Explosion HCS (TE-HCS) を、反応速度の小さい系には機械的活性化 (Mechanical Activation) による HCS (MA-HCS) を試みた。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べた。

第 2 章ではマグネシウム系合金水素化物の TE-HCS を試みた。これまで代表的な水素吸蔵合金の一つ Mg_2NiH_4 の CS およびその水素化物 Mg_2NiH_4 の HCS は報告されているが、2 g 程度の試験的規模実験のみであり、実用可能性調査は充分であるとは言い難い。そこで HCS の系統的調査を行うべく、100 g 規模の生産能力を有する HCS 装置を開発した。同装置は主として TE-HCS 用であり、これは燃焼波に利用する反応 ($2Mg + Ni = Mg_2Ni + 65 \text{ kJ}$) の反応熱が比較的小さく不十分なため、大規模処理において燃焼波が完全には伝播しないためである。同装置における最適条件を決定し、加熱温度 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ・加熱時間 1 時間・水素雰囲気 4 MPa の条件において高純度 Mg_2NiH_4 の合成に成功した。加熱時間および水素圧力は合金化および水素化が完了するための必要最低条件である。加熱温度は HCS が円滑に進行する Mg-Ni 共晶点 ($506 \text{ }^\circ\text{C}$) 以上、かつ原料融点 (Mg; $650 \text{ }^\circ\text{C}$) 以下であることが重要で、融点以上の温度では共晶およびマグネシウムの揮発が顕著に発生し、製品純度を低下させた。得られた Mg_2NiH_4 は初期水素化において活性化処理を必要とせず、高い水素化活性を示した。同様に Mg-Cu 系および Mg-Ni-Cu 系合金について TE-HCS を適用し、初期活性の改善された高純度合金水素化物を得た。HCS 製品は水素を含むため酸化されにくく、加えて内部水素の放出時に微小亀裂を生じるために、反応活性面が従来品よりも大きくなり高い初期水素化活性を示すことが判明した。これらの結果から、HCS は従来問題となっていた活性化処理の省略および合金水素化物の直接合成に効果的であり、種々の合金系について適用可能であることが裏付けられた。

第 3 章では Mg_2FeH_6 の MA-HCS を試みた。Mg-Fe 系は安定相を形成しないが、水素共存下に

においてのみ水素化物相 Mg_2FeH_6 を形成する。しかし従来の Mg_2FeH_6 製造は焼結やメカニカルアロイングなどにより長時間を要し、かつ収率は 60 % 程度と低く非効率的である。そこで原料を微粉砕することにより機械的に生成反応を活性化し、 Mg_2FeH_6 の迅速合成すなわち MA-HCS を試みた。ボールミルを用いて微粉細した原料 $Mg+Fe$ を $500\text{ }^\circ\text{C}$ にて 10 時間加熱処理した結果、純度 80 % の Mg_2FeH_6 を得た。製品は活性化処理を必要とせず、製造後は繰り返し水素を吸蔵・放出した。本手法により従来法よりも短時間の加熱処理でより高純度・高活性製品を得た。これはボールミル処理によるメカノケミカル効果が焼結反応を活性化したためと推察される。

第 4 章では水素吸蔵合金 TiFe の HCS を提案した。代表的な水素吸蔵合金 TiFe は原料が安価かつ豊富であり常温常圧で作動するため実用的であるが、初期水素化活性が著しく低いため製品化されていない。そこで CS を適用し活性化フリー TiFe の合成を試みた。原料であるチタンと鉄の粉末混合体を HCS 処理し、原料中のチタンと水素の反応熱 ($Ti + H_2 = TiH_2 + 144\text{ kJ}$) を利用して高純度 TiFe を合成した。製品の水素吸蔵特性は大幅に改善されており、従来は高温で 10 回以上繰り返される活性化処理が 1 回で完了した。この結果は、今後操作条件を最適化することにより活性化処理不要の TiFe 製造技術が実現可能であることを示唆した。

第 5 章では、マグネシウムの蒸気圧が大きいことに着目し、 MgH_2 の気相合成を試みた。4 MPa の高圧水素中にてマグネシウムを加熱し、発生した蒸気をインコネル製基板上に析出させた。析出物は直径約 500 nm、全長数十ミクロンの針状 MgH_2 結晶であった。一般に金属は水素脆性によって微細化しやすく単結晶水素化物として得るのは困難であったが、本実験結果はこの常識を覆し単結晶が得られた。針状結晶の成長方向から、成長機構はマグネシウム層と水素層の交互析出であることを示唆した。水素吸蔵合金としてのマグネシウムは安価かつ高水素密度のため最有望視されつつも、水素拡散性および収率の低さから実用化が遠かった。気相合成による高効率合成が可能となれば大きな成果である。

第 6 章では、上記 2~5 章において実施した CS 法および気相合成法の有効性を調査すべく、各プロセスシステムのエクセルギー解析を行い既存手法と比較した。解析に要する操業条件は、提案法は実験条件に基づき、従来法は実プロセスおよび実験結果に基づき決定した。解析の結果、従来法は活性化前処理において全エクセルギー損失 (EXL) の 80 % を消費しており、水素吸蔵合金を直接合成し活性化処理を省略しうることにより大幅な省エクセルギー効果が見込まれることを定量的に明らかにした。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括した。

以上、本研究は従来の金属水素化物製造において最も非効率的な工程、活性化処理の省略を目的とし、HCS または気相合成法による金属水素化物の直接合成を提案した。本研究の成果は同手法の実用可能性を材料工学の観点から明らかにし、その有効性をエネルギー工学の観点から定量的に評価したことで、水素貯蔵技術の実用化に大きく貢献すると考えられる。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 秋 山 友 宏
副 査 教 授 大 貫 惣 明
副 査 教 授 松 浦 清 隆
副 査 教 授 丹 田 聡

学位論文題名

Metal Hydride Production without Activation Treatment

(活性化処理不要の水素吸蔵合金製造法)

水素社会の実現に向け、水素吸蔵合金は高密度水素貯蔵材料として期待されているが、合金製造および水素化処理にエネルギーおよび時間を浪費するため実用的であるとは言い難い。そこで本研究では、合金の水素化処理を繰り返す「活性化処理」と呼ばれる工程が最も非効率なので、活性化処理の省略を目的として水素化燃焼合成法 (Hydriding Combustion Synthesis, HCS) および気相合成法による合金水素化物の直接合成を提案し、それらの実用可能性を調査している。燃焼合成 (CS) とは原料の一端を加熱することにより発熱反応を励起し自己伝播させる粉末冶金の一種であり、HCS では CS を水素雰囲気中で行うことにより合金製造と水素化の同時処理が可能となる。

本論文は以下の 7 章から構成される。

第 1 章では本研究の背景および目的を述べている。

第 2 章では生成熱が比較的小さい Mg 系水素吸蔵合金に対して Thermal Explosion HCS (TE-HCS) を試みている。これまで代表的な水素吸蔵合金の一つ Mg_2NiH_4 の HCS は報告されているが、実用可能性調査は充分であるとは言い難い。そこで HCS の系統的調査を行うべく、100 g 規模の生産能力を有する TE-HCS 装置を開発した。同装置において、加熱温度 600 °C、加熱時間 1 時間、水素雰囲気 4 MPa の条件において高純度 Mg_2NiH_4 の合成に成功した。加熱温度は TE-HCS が円滑に進行する Mg-Ni 共晶点 (506 °C) 以上、かつ原料融点 (Mg; 650 °C) 以下であることが重要で、融点以上の温度では共晶およびマグネシウムの揮発が顕著に発生し、製品純度を低下させた。得られた Mg_2NiH_4 は初期水素化において活性化処理を必要とせず、高い水素化活性を示した。同様に Mg-Cu 系および Mg-Ni-Cu 系合金について TE-HCS を適用し、初期活性の改善された高純度合金水素化物を得た。これらの結果から、HCS は従来問題となっていた活性化処理の省略および合金水素化物の直接合成に効果的であり、種々の合金系について適用可能であることが裏付けられた。

第 3 章では、従来法では合成が困難な Mg_2FeH_6 に対して、機械的活性化 (Mechanical Activation) 後 HCS する、MA-HCS を試みた。ボールミルを用いて微粉碎した原料 $2Mg + Fe$ を 500 °C にて 10 時間加熱処理した結果、純度 80 % の Mg_2FeH_6 を得た。製品は活性化処理を必要とせず、製造後は繰り返し水素を吸蔵・放出し、ボールミル処理によるメカノケミカル効果が初期活性を改善することを明らかにした。

第 4 章では水素吸蔵合金 TiFe の HCS を提案している。代表的な水素吸蔵合金 TiFe は原料が安価かつ豊富であり常温常圧で作動するため実用的であるが、初期水素化活性が著しく低いため製品化されていない。原料であるチタンと鉄の粉末混合体を HCS 処理し、原料中のチタンと水素の反応熱 ($Ti + H_2 = TiH_2 + 144 \text{ kJ}$) を利用して高純度 TiFe を合成した。製品の水素吸蔵特性は大幅に改

善されており、従来は高温で 10 回以上繰り返される活性化処理が 1 回で完了した。この結果は今後操作条件を最適化することにより、活性化処理不要の TiFe 製造技術が実現可能であることを示唆した。

第 5 章ではマグネシウムの蒸気圧が大きいことに着目し、 MgH_2 の気相合成を試みている。4 MPa の高圧水素中にてマグネシウムを加熱した結果、直径約 500 nm, 全長数十ミクロンの針状 MgH_2 結晶がインコネル製基板上に析出した。一般に金属は水素脆性によって微細化しやすく単結晶水素化物として得るのは困難であるが、本実験結果はこの常識を覆し単結晶が得られた。高純度 MgH_2 は従来法では製造困難であるため、今後、本気相合成法による高効率合成が期待される。

第 6 章では HCS 法および気相合成法の有効性を調査すべくエクセルギー解析を行い、既存手法と比較している。解析に要する操業条件として、提案法は実験データ、従来法は実プロセスおよび実験データを採用した。解析結果は従来法は活性化処理において全エクセルギー損失 (EXL) の 80 % を消費しており、HCS 法による水素吸蔵合金の直接合成ならびに活性化処理の省略は大幅な省エクセルギー効果をもたらすことを定量的に明らかにした。

第 7 章では、本論文の研究成果を総括した。

以上、著者は従来の金属水素化物製造において最も非効率的な工程、活性化処理の省略を目的とし、HCS または気相合成法による金属水素化物の直接合成を提案し、同手法の実用可能性を反応工学およびプロセス工学の観点から新しい知見を示している。これらの結果は水素貯蔵技術の実用化のみならず、材料工学およびエネルギー工学に対しても貢献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があるものと認める。