

氏 名	なか むら ゆ み こ 中 村 優 美 子
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3649 号
学位授与の日付	平 成 14 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	Structure Study of Metal Hydrides (金属水素化物の構造に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 山 口 正 治	教 授 田 村 剛 三 郎	教 授 河 合 潤
--------	----------------------	---------------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水素を安全かつ高密度に貯蔵するための材料として注目されている水素吸蔵合金に関して、その水素化特性を理解する新たな視点を得ることを目的として、異なるスケールで定義される3種類の構造、「結晶構造」、「格子構造」、「局所構造」の観点から行った研究結果をまとめたものである。研究の対象として、実用的な特性をもつ合金材料の中で最も大きい水素吸蔵量を示すことが知られている BCC 固溶体合金と、すでにニッケル・水素2次電池の負極材料として広く使われている LaNi_5 系合金の2つの合金系を取り挙げている。

第1章は序論であり、金属水素化物の基本的な性質とその研究の歴史的背景を要約するとともに、本研究の目的を述べている。

第2章は金属-水素系を理解する上で必要な基礎的事項を述べている、まず、安定な水素化物を生成する純金属の種類を示し、それら金属元素を基に水素貯蔵用として探索されてきた合金と金属間化合物について述べている。また、水素吸蔵・放出特性を知るための基本データである圧力-組成等温線 (P-C 曲線) とその温度依存性について説明している。

第3章では、3種類の構造、「結晶構造」、「格子構造」、「局所構造」の定義と、それぞれを特徴づける因子を示している。結晶構造は約0.1 mm 以上のスケールにおける原子の周期的配置として定義され、格子定数、単位胞体積、単位胞内の原子(平均)位置により特徴づけられる。格子構造は0.1 mm から1 nm 程度のスケールにおける格子の完全性によって定義され、格子欠陥、格子歪みに影響される。局所構造は1 mm 以下のスケールで、ある原子の周りの原子配置を表すものとして定義される。また、金属水素化物では、水素原子は金属格子の格子間位置を占有することから、その構造を考える上で重要な格子間位置の種類について金属格子の種類別に示している。

第4章は実験および解析方法であり、合金試料および水素化物試料の作製、水素化特性測定、X線回折、中性子散乱についての原理、装置、測定手順などについて述べている。また、粉末X線および中性子回折データの解析に用いたリートベルト解析についての詳細を述べている。

第5章はTi-V-M (M: Mn, Cr) 系 BCC 固溶体合金およびその水素化物の結晶構造についての結果をまとめたものである。まず、P-C 曲線測定とX線回折を用いて、合金の水素化に伴う相変化および結晶構造変化を調べている。その結果、Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金からは歪んだ FCC 構造をもつ一水素化物相と FCC 構造をもつ二水素化物相が生成することを見出している。さらに、これら2種類の水素化物相の結晶構造を中性子回折によりさらに解析し、一水素化物相が擬 NaCl 構造、二水素化物が CaF_2 型構造をとることを明らかにしている。前者は、BCC 構造をもつ遷移金属合金から NaCl 型構造の一水素化物が安定に生成することを示す初めての報告例である。次に、合金組成の異なる Ti-V-Mn 合金間での比較を行い、水素化前の合金の格子定数が合金組成(構成元素の割合)に依存し、その単位胞体積と水素化物生成・解離平衡水素圧力の対数との間に直線関係が得られることを示している。二水素化物相生成の平衡水素圧力の方が一水素化物生成の平衡水素圧力よりも単位胞体積変化に敏感に相関することを見出し、それが水素占有位置のサイズの違いに起因するものであると考察している。また、比較のため調べた Ti-V-Cr 系合金では BCC 固溶体相から一水素化物相を生成せずに二水素

化物相を生成することを見出し、水素化前の結晶構造が同じであっても生成する水素化物相は必ずしも同じでないことを示している。

第6章はTi-V-M (M: Mn, Cr) 系 BCC 固溶体合金およびその水素化物の局所構造についての結果をまとめたものである。まず、Ti-V-Mn 系 BCC 固溶体合金から生成する水素化物の中性子非弾性散乱を測定し、格子間水素の振動励起スペクトルを得ている。CaF₂ 構造をもつ二水素化物相中の水素の振動はほぼ調和的で、励起エネルギーは金属、合金の組成によらず類似の値をとることを明らかにしている。さらに、全散乱型の X 線・中性子散乱を測定し、近距離構造を示す動径分布関数を導いている。その結果、局所的な水素-水素間距離が結晶構造から得られる値よりも大きいことを見出し、これが水素-水素間の反発によるものであると考察している。この反発により水素は格子間中心位置からわずかに変位しており、それがサイトの水素占有率を1.0より小さくしているものと考えられる。すなわち、結晶構造では平均化されている局所的な変位が、各サイトの水素占有率に影響することを示唆している。

第7章はLaNi₅ 系合金を対象とした格子構造に関する研究をまとめたものである。まず、LaNi₅ の水素化前と初期活性化後の X 線回折プロファイルと比較し、初期活性化過程において著しい異方性ブロードニングが生成・残存することを示している。リートベルト解析の結果によりピークブロードニングの原因が $\langle h k 0 \rangle$ 方向の異方性歪みであること、TEM 観察により見出された α 転位による格子歪みと方向が一致することを示している。さらに、活性化過程を In-situ X 線回折測定により調べ、2 相共存状態における固溶体相と水素化物相のそれぞれについて歪みの大きさと結晶子サイズを同時に解析することに成功している。さらに、その結果をもとに初期水素化の機構について検討し、水素化物相生成が 100 nm 程度の結晶子の単位で起こり、水素化物相と固溶体相は互いに格子歪みを及ぼさない状態で共存するモデルを提案している。また、Ni の一部を Al, Mn, Fe, Cu で置換した各合金についても格子歪みの生成挙動を調べ、とくに Al の置換が格子歪み生成を抑制することを明らかにしている。また、実用的な観点では、活性化時に生成する格子歪みの大きさと繰り返し吸放出時の劣化の度合いとの間に直線的な関係が得られることを示している。

第8章は総括であり、本論文で得られた結果を総括するとともに、今後の研究の方向について述べている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、水素を安全かつ高密度に貯蔵するための材料として注目されている水素吸蔵合金および金属間化合物の水素化特性を理解する新たな視点を得ることを目的として、異なるスケールで定義される3種類の構造、「結晶構造」、「格子構造」、「局所構造」の観点から行った研究結果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. Ti-V-M (M: Mn, Cr) 系 BCC 固溶体合金およびその水素化物の結晶構造の研究では、X 線回折および中性子回折測定により、Ti-V-h 合金からは NaCl 型構造をもつ一水素化物と CaF₂ 型構造をとる二水素化物が続けて生成することを明らかにした。前者は、BCC 構造をもつ遷移金属合金から NaCl 型構造の一水素化物が安定に生成することを示す初めての報告例である。また、Ti-V-Mn 合金では、二水素化物生成の平衡水素圧力の方が一水素化物生成の平衡水素圧力よりも単位胞の体積変化に強く相関し、それが水素占有位置のサイズの違いに起因するものであることを指摘した。また、Ti-V-Cr 系合金では BCC 固溶体相から一水素化物を生成せずに二水素化物を生成することを見出し、水素化前の結晶構造が同じであっても生成する水素化物は必ずしも同じでないことを示した。

2. Ti-V-M (M: Mn, Cr) 系 BCC 固溶体合金およびその水素化物の局所構造の研究では、水素化物の中性子非弾性散乱測定から格子間水素の振動励起スペクトルを調べ、CaF₂ 構造をもつ二水素化物相中の水素の振動はほぼ調和的で、格子間水素の振動励起エネルギーは金属、合金の組成によらず類似の値をとることを明らかにした。さらに、全散乱型の X 線・中性子散乱測定より近距離構造を示す動径分布関数を導き、局所的な水素-水素間距離が水素-水素間の反発により結晶構造から得られる値よりも大きくなり、その変位がサイトの水素占有率に影響する可能性を指摘した。

3. LaNi₅ 系合金を対象とした格子構造に関する研究では、まず LaNi₅ では初期活性化過程において著しい異方性格子歪みが生成することを X 線回折プロファイルのリートベルト解析により示し、TEM 観察により見出された転位による格子歪みとの関連を明らかにしている。次に、活性化過程を In-situ X 線回折測定により調べ、2 相共存状態における固溶体相と水素化物相のそれぞれについて歪みの大きさと結晶子サイズを同時に解析することに成功した。その結果をもとに、初期

水素化物相生成が100 nm程度の結晶子の単位で起こり、水素化物相と固溶体相は互いに格子歪みを及ぼさない状態で共存するモデルを提案した。さらに、実用的な観点では、活性化時に生成する格子歪みの大きさと繰り返し吸放出時の劣化の度合いとの間に直線的な関係が得られることを示した。

以上本論文は、代表的な水素吸蔵合金および金属間化合物の水素化特性に関して重要な研究成果を挙げたものであり、学術上、実際に寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成14年1月29日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。