

氏 名	なか の すみ あき 仲 野 純 章
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	論 工 博 第 3869 号
学位授与の日付	平 成 17 年 5 月 23 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	アモルファス水素吸蔵合金を用いた溶存水素センシングに関する研究

論文調査委員	(主 査) 教 授 河 合 潤 教 授 乾 晴 行 教 授 尾 形 幸 生
--------	--

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、水中の溶存水素をセンシングするにあたり、アモルファス水素吸蔵合金の水素吸蔵に伴う電気抵抗変化を利用するという新しいセンサの開発を行ったものである。得られた研究成果の概要は、次のようにまとめられる。

第1章は序論であり研究の背景と次章以降の要約が述べられている。

第2章では、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金を例にとり、電解水素吸蔵に伴う電気抵抗変化を測定し、これを反跳粒子検出法により測定した合金中の吸蔵水素量と対比した結果について述べている。この中で、1.0 at%の吸蔵水素量で電気抵抗が15%増加し、吸蔵水素量と電気抵抗とは良い相関があることを明らかにしている。

第3章では、 $\text{Mg}_{87}\text{Al}_3\text{Pd}_{10}$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金における電解水素吸蔵放出に伴う電気抵抗変化について述べている。電気抵抗変化を示差走査熱量測定より把握した水素存在状況と対比し、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金では水素吸蔵に伴い電気抵抗が増加するが、水素放出が困難であり電気抵抗がほとんど回復しないことを示している。一方、 $\text{Mg}_{87}\text{Al}_3\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金では水素吸蔵放出に伴う電気抵抗の増減が見られ、水素が完全に放出されると電気抵抗も初期値に戻ることを見出している。本章における考察から、原子間空隙が大きく、且つ、構成元素の水素との親和力が小さいアモルファス合金は、溶存水素センサの感応部材料として期待できるという仮説を提案している。

第4章では、水素溶存水中におけるアモルファス合金の電気抵抗変化について述べている。まず、 $\text{Mg}_{87}\text{Al}_3\text{Pd}_{10}$ 、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金について調べ、前章で提案した仮説を実証している。即ち、 $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金は溶存水素感度を示さないのに対し、 $\text{Mg}_{87}\text{Al}_3\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金は溶存水素感度を示し、例えば、1.1 ppmの希薄水素溶存水へ60秒間浸漬した場合では0.3%の電気抵抗増加が現れることを明らかにしている。また、他のMg基、Ni基、Zr基、Ti基各種アモルファス合金も作製し、同じく水素溶存水中における電気抵抗変化を調べた結果、その仮説の適用範囲を確認すると共に、特に優れた溶存水素感度を示す合金として $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金を発見している。 $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金を1.2 ppmの希薄水素溶存水へ60秒間浸漬した場合、3%の電気抵抗増加が現れることから、新規溶存水素センサの実現性が示されている。

第5章では、マグネトロンスパッタ法によるMg-Pdアモルファス合金作製を試み、液体急冷法により作製したものとの間で特性を比較した結果について述べている。溶存水素感度及び水中での腐食挙動の点で、液体急冷により得られるアモルファス合金の優位性を示すと共に、製造プロセスの差により生まれるアモルファス構造の差を指摘している。

第6章では、まず、Mg-Pd結晶合金に関する概説がなされており、各Mg-Pd相の既知情報を整理した後、現在まで構造データが皆無であった Mg_xPd 相については、その単相作製後のEBSP測定によりcubic構造であることを明らかにしている。次に、放射光を用いたX線回折測定により、 $\text{Mg}_x\text{Pd}_{100-x}$ ($x=70, 80, 85$ and 90) アモルファス合金の第三近接位置程度までのローカル構造の解明がなされている。この結果、特に注目すべき構造特徴として、局所的な結晶性を意味する第二、第三近接位置程度の原子配列規則性がMg組成の増加に伴い不明瞭になることを見出している。即ち、 $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金ではこうした原子配列の中範囲規則が不明瞭で、X線回折データにおいてその存在を示す第一回折線

(FSDP) の強度は $\text{Mg}_{70}\text{Pd}_{30}$ アモルファス合金の1/4となる。結晶性の低さは不偏な水素拡散に寄与するため、アモルファス合金が大きな原子間空隙を持ち、その構成元素と水素の親和力が小さいという要因に加え、より無秩序なアモルファス構造という要因が優れた溶存水素感度発現に必要なものであるとの感応部材料選択指針を提示している。

第7章では、 $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金に対し、各種元素を添加した際の影響について述べている。特に、系統的なNi添加によるアモルファス構造と溶存水素感度の相関を考察し、これまでに提示した感応部材料選択指針を支持する結果を得ている。

第8章では、水素の基本的物性についての説明がなされた後、本実験系に準ずる状況下での水素拡散挙動をシミュレーションし、水素爆発等の危険性の低さを実証している。

最後に結論の章があり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、「アルカリイオン水」の生理活性を生む一要因として、そこに含まれる溶存水素の寄与が有力視されているという背景の下、「アルカリイオン整水器」への搭載を視野に入れた新しい溶存水素センサの開発およびその基礎研究を行ったものである。得られた研究成果の概要は、次のようにまとめられる。

- (1) $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{20}\text{Zr}_{20}$ アモルファス合金を例にとり、電解水素吸蔵に伴う電気抵抗変化を測定し、これを反跳粒子検出法により測定した合金中の吸蔵水素量と対比した。その結果、1.0 at%の吸蔵水素量で電気抵抗が15%増加し、吸蔵水素量と電気抵抗との間に良い相関があることを明らかにした。
- (2) Mg 基, Ni 基, Zr 基, Ti 基各種アモルファス合金を用いた電気化学的水素吸蔵・放出、及び水素溶存水中における水素自然吸蔵に伴う電気抵抗変化に関する実験により、アモルファス合金が大きな原子間空隙を持ち、且つ、その構成元素と水素の親和力が小さいという要因が溶存水素感度発現に重要であることを示した。この中で、特に顕著な溶存水素感度を示す材料として $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金を発見し、1.2 ppm の希薄水素溶存水への60秒間浸漬では3%の電気抵抗増加が現れることを示し、新規溶存水素センサの実現性を示した。
- (3) $\text{Mg}_x\text{Pd}_{100-x}$ ($x=70, 80, 85$ and 90) アモルファス合金に対し放射光を用いた構造的解析を行い、これらのアモルファス構造を解明した。この結果、特に注目すべき構造特徴として、局所的な結晶性を意味する第二、第三近接原子位置における原子配列規則性がMg組成の増加に伴い不明瞭になることをX線回折により見出した。結晶性の低さは不偏な水素拡散を可能にするため、(2)に記載の構造的特徴に加え、より無秩序なアモルファス構造が優れた溶存水素感度発現に必要な要因であるとの仮説を導いた。このような感応部材料選択指針は $\text{Mg}_{90}\text{Pd}_{10}$ アモルファス合金に対してNi元素を系統的に添加し、アモルファス構造と溶存水素感度の関係を追跡することにより、確認することができた。

これらの研究は、水中における溶存水素分析を行う上で、極めて重要な成果である。

以上、要するに、本論文は、水中の溶存水素を分析するにあたり、感応部材料となるアモルファス水素吸蔵合金の水素吸蔵に伴う電気抵抗変化を利用するという新しい溶存水素センサの提案を行ったものであり、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17年4月28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。