

氏名	おおや やすひさ 大矢 恭久		
取得学位	博士 (工学)		
学位授与年月	平成11年3月25日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科、専攻の名前	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 量子エネルギー工学専攻		
学位論文題目	遷移金属における水素と重水素の吸蔵・脱離特性に関する研究		
指導教官	東北大学教授 阿部 勝憲		
論文審査委員	主査 東北大学教授 阿部 勝憲	東北大学教授 松井 秀樹	
	東北大学教授 山口 貞衛	東北大学助教授 飯沼 恒一	

論文内容要旨

本論文は、水素吸蔵合金、水素エネルギー応用、核融合炉の水素同位体利用等における主要材料元素である6種類の金属に着目し、これらへの水素(H)と重水素(D)の吸蔵・脱離特性について実験的に調べ、これら金属における水素吸蔵・脱離に及ぼす同位体効果を明らかにしたものであり、全編6章よりなる。

第1章 緒言

近年のエネルギー消費について概説し、環境問題の観点から化石燃料にかわるクリーンなエネルギーシステム構築の必要性を示し、近年の国際的な取り組みについて述べた。さらに、これらのクリーンなエネルギーシステム構築のために現在、特に注目されているものとして水素およびその同位体の重要性を指摘し、これらの利用について次のようにまとめた。

- (1) 一次エネルギーとして核融合炉の燃料として利用することができる。
- (2) 二次エネルギーの観点から水素エネルギーとして活用でき、余剰エネルギーの効率的な利用に寄与することが期待されている。

これらの効率的な水素や水素同位体利用において水素吸蔵合金が注目されているが、水素吸蔵・脱離過程における水素の同位体効果について十分に明らかにされていないことを指摘し、これらの特性について調べ、その機構を検討することが、さらなる水素吸蔵合金利用において重要であると考えた。

そこで、本研究では水素吸蔵合金の主要構成元素のうち結晶構造と周期律表の族に注目して、hcp構造で4族であるチタン(Ti)、ジルコニウム(Zr)、bcc構造で5族であるバナジウム(V)、ニオブ(Nb)、fcc構造で10族であるニッケル(Ni)、パラジウム(Pd)の6種類の金属に着目し、金属試料による水素吸蔵・脱離挙動の違いを明らかにすることとした。

第2章 実験方法

本章では、試料の初期活性化処理と電気分解法による水素吸蔵試料の調整方法について詳細に述べた。また、反跳粒子検出法では、その測定装置について概説し、グラファイト標準物質を用いた水素と重水素の吸蔵率評価方法等について説明した。さらに、二次イオン質量分析法、光学顕微鏡観察と微小領域

X線回折法についてそれぞれ概説し、それぞれの測定方法について述べた。

第3章 反跳粒子検出法と二次イオン質量分析法を用いた金属中の水素同位体吸蔵率と水素同位体比の測定

水素吸蔵率(H(D)/Me、金属原子数に対する水素あるいは重水素原子数の比)についてまとめた。

反跳粒子検出法による単独水素吸蔵試料における水素同位体比(D/H)はTiで0.66、Zrで0.68、Vで0.33となり、特にVで大きな水素同位体効果が生じた。Nbでは0.94、Pdでは1.00となり、これらは単独電気分解において大きな水素同位体効果は発現しないことが分かった。一方、同時電気分解においてはTi、Zr、Vでそれぞれ0.43、0.52、0.40という水素同位体比になることが明らかとなった。図1、2にZrとPdの同時水素吸蔵試料における水素吸蔵率深さ方向分布をそれぞれ示した。NbとPdでは水素同位体比が0.17、0.10となり単独電気分解とは異なり大きな水素同位体効果が発現していることがわかった。また、Niでは単独電気分解、同時電気分解ともに水素をほとんど吸蔵しないことを確認した。さらに等時加熱測定を行い、各試料における脱離挙動について調べた。図3にPdにおける同時電気分解後の水素と重水素の加熱温度に対する水素吸蔵率の変化を示す。

二次イオン質量分析法を用いた深さ方向分析では反跳粒子検出法における測定結果とよく似た傾向を示し、Nbでは水素同位体比は0.09、Pdでは0.15となることが明らかとなった。一方、Ti、ZrとVでは水素同位体比は反跳粒子検出法の結果よりも低くなった。

第4章 光学顕微鏡における金属材料の断面観察およびX線回折法による試料表面と内部の格子定数変化

試料内部での水素吸蔵を確認する為に光学顕微鏡とX線回折法を用いて調べた結果をまとめた。

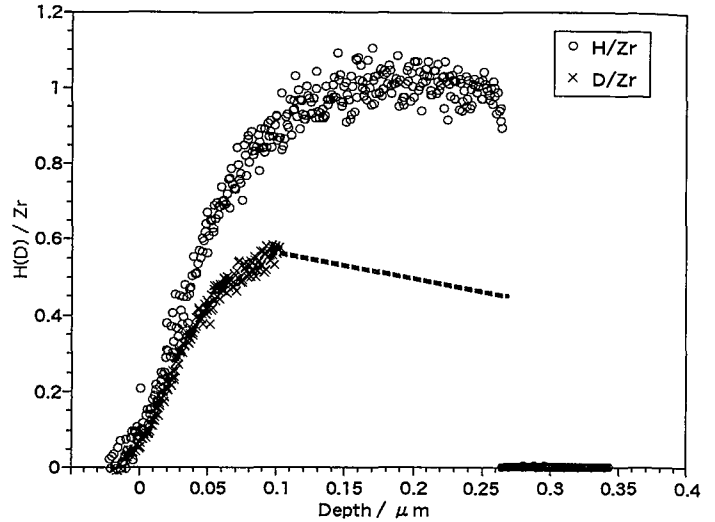


図1 同時電気分解におけるZr中の水素吸蔵率深さ方向分布

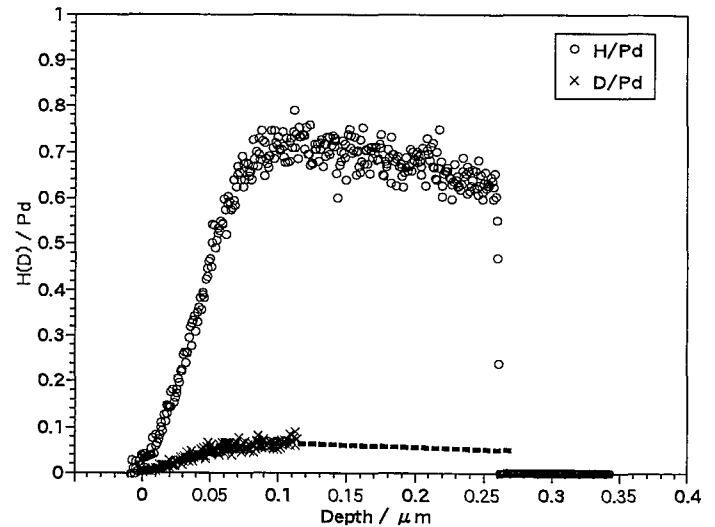


図2 同時電気分解におけるPd中の水素吸蔵率深さ方向分布

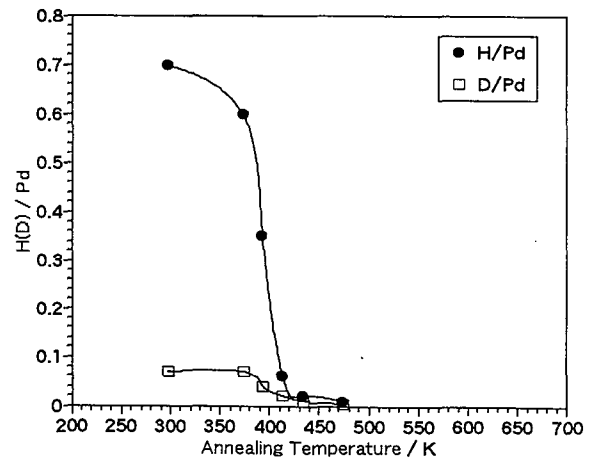


図3 Pdを用いた等時加熱における再放出曲線

光学顕微鏡観察ではTiとZrで表面約10 μmにおいて金属内部とは異なる相が形成されていた。

X線回折測定ではそれぞれの試料における水素吸蔵前、水素吸蔵後と再焼鈍し水素を放出させた試料について測定した。水素を吸蔵させることによりX線回折スペクトルの半値幅が広がること及び電気分解を行うことによってNi以外の試料は水素化物を形成していることを確認した。また、再焼鈍することによって水素を放出し水素化物からもとの金属に戻ることも確認した。

試料断面について径100 μmのコリメータを用い、微小領域X線回折測定を行った結果、試料表面の水素吸蔵前試料と吸蔵後試料におけるスペクトルを比較してTi、Zrでは試料表面では内部と比べて高濃度の水素化物を形成していた。一方、V、NbとPdでは試料内部と表面近傍のX線回折スペクトルはよく一致しており、試料内部まで水素が吸蔵されていた。これらの結果は光学顕微鏡による断面観察結果とも一致した。

第5章 考察

図4に示した水素吸蔵モデルを基に考察し、質量平衡方程式を検討した。この時、単位時間あたりの水素吸蔵量変化 dn_{ab}^H/dt は(1)式のように表すことができる。

$$\frac{dn_{ab}^H}{dt} = \xi_{ab}^H n_{ad}^H \quad (1)$$

ただし、 n_{ab} は吸蔵水素量、 n_{ad} は吸着水素量、 ξ_{ab} は吸蔵転換係数である。

同時電気分解では、単位時間あたりの吸着水素量変化は(2)式のようにになる。

$$\frac{dn_{ad}^H}{dt} = \phi_{H^+} n_e \sigma_{ad}^H - \xi_{ab}^H n_{ad}^H - 2K^{HH} (n_{ad}^H)^2 - K^{HD} n_{ad}^H n_{ad}^D \quad (2)$$

ただし、 ϕ はイオンフラックス、 n_e は電荷、 σ_{ad} は吸着断面積、 K は再結合定数を示している。準平衡状態での解は(3)式のように表される。

$$n_{ad}^H = \frac{-(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H) + \sqrt{(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H)^2 + 8K^{HH} \phi_{H^+}}}{4K^{HH}} \cong \frac{\phi_{H^+}}{\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H} \left(1 - \frac{4K^{HH} \phi_{H^+}}{(\xi_{ab}^H + K^{HD} n_{ad}^H)^2} \right) \quad (3)$$

これらを用いて水素吸蔵過程における同位体効果発現機構について検討し、

- 1) 水素同位体比が試料表面へ到達するイオンフラックスに依存する：Nb, Pd
- 2) 試料表面での吸蔵過程と再結合過程との競合によって決定される：Ti, Zr, V

に分類することができることを示した。この場合、Vで計算値は実験値よりも約1/2倍に小さくなるが、その原因として水素吸蔵過程においても、試料中から水素を放出する過程を考慮する必要があることを

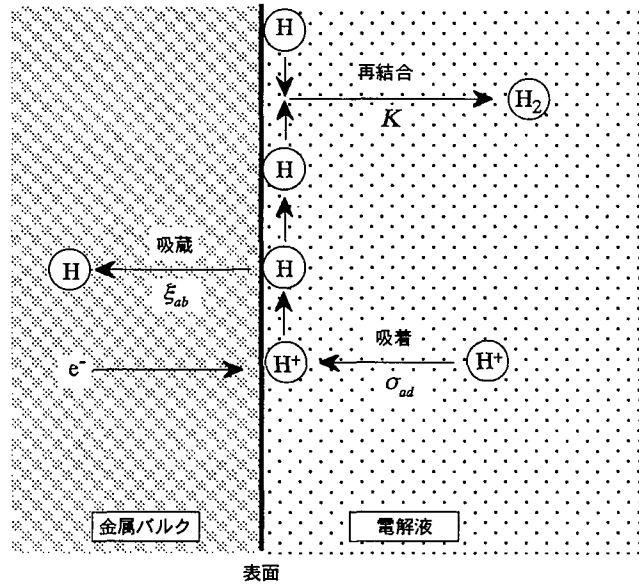


図4 水素吸蔵モデル

指摘した。

本研究における反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法、水素吸蔵モデルに基づく計算結果を表2にまとめた。

水素脱離過程については水素原子の金属表面でのポテンシャル図を基に考察した。

また、金属元素の影響についても検討し、金属中の水素の拡散係数と

相図から各試料における水素吸蔵挙動と水素化物形成との関係について検討した。

表2 ERDA,SIMSにおける水素同位体吸蔵測定結果

	Ti	Zr	V	Nb	Ni	Pd
ERDA測定						
単独電気分解						
H / Me	1.00	2.50	0.60	1.80	< 0.02	0.70
D / Me	0.66	1.70	0.22	1.70	< 0.01	0.70
D / H	0.66	0.68	0.37	0.94	-----	1.00
同時電気分解						
(H+D) / Me	1.00	1.60	0.70	1.40	-----	0.77
H / Me	0.70	1.05	0.50	1.20	< 0.02	0.70
D / Me	0.30	0.55	0.20	0.20	< 0.01	0.07
D / H	0.43	0.52	0.40	0.17	-----	0.10
SIMS測定						
同時電気分解						
D / H	0.20	0.35	0.11	0.09	0.05	0.15
計算値						
同時電気分解						
D / H	0.32	0.33	0.16	0.11	-----	0.11

第6章 総括

本研究で得られた知見を総括した。水素吸蔵合金の主要構成元素について水素同位体吸蔵特性を系統的に明らかにし、これに基づいて水素同位体利用における各金属元素の役割と可能性について指摘した。

審査結果の要旨

クリーンなエネルギーシステム構築のために水素や水素同位体が注目されている。これらの利用において水素吸蔵合金の役割が重要と考えられるが、水素吸蔵・脱離過程における水素の同位体効果については未だに十分明らかにされていない。

本論文は、水素吸蔵合金における主要構成元素である6種類の金属(Ti, Zr, V, Nb, Ni, Pd)に注目し、これらへの水素(H)と重水素(D)の吸蔵・脱離特性について反跳粒子検出法、二次イオン質量分析法、X線回折法と光学顕微鏡観察により実験的に調べ、これら金属における水素吸蔵・脱離に及ぼす同位体効果を明らかにしたものであり、全編6章よりなる。

第1章は緒言であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、本研究で用いた試料作製方法、測定方法、解析方法について述べている。

第3章では、反跳粒子検出法と二次イオン質量分析法を用いた金属中の水素同位体吸蔵率と水素同位体比の測定結果について述べている。水素と重水素を単独または同時に金属試料中へ吸蔵させると金属試料により水素同位体の吸蔵率に大きな変化があることを見出している。

第4章では、光学顕微鏡における金属材料の断面観察およびX線回折法による試料表面と内部の格子定数変化について述べている。

第5章では、水素吸蔵モデルを基に質量平衡方程式を検討し水素吸蔵過程における同位体効果発現機構について考察し、試料表面へ到達するイオンフラックスに大きく依存する場合と、試料表面での吸蔵と再結合との競合過程に依存する場合に分類できることを示した。さらに水素脱離過程については水素原子の金属表面でのポテンシャル図を基に考察するとともに、金属中の水素の拡散係数や相図から各金属における水素吸蔵挙動と水素化物形成との関係について考察している。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は将来の水素エネルギーシステム等において重要な水素吸蔵合金の主要構成元素について水素と重水素を単独または同時に吸蔵させたときの水素同位体効果の違いを実験的に明らかにし、これらの同位体効果発現機構について考察したものであり、量子エネルギー工学の発展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)の学位論文として合格と認める。