

審査の結果の要旨

氏名 石川 亮

水素をエネルギー媒体とする新たなクリーンエネルギーシステムの実現に向けて、水素を大量かつ安全に貯蔵するための新たな技術開発が大きな課題となっている。特に、燃料電池車の水素貯蔵タンクへの応用に対する関心は高く、その貯蔵媒体として水素吸蔵合金が期待されている。希土類(RE)-Ni 系超格子化合物は、大気圧近傍での水素吸蔵-放出特性に加えて、比較的高い水素吸蔵量を示すことから、近年注目を集めている。本論文は「 AB_2/AB_5 ブロック積層型超格子化合物の水素吸蔵特性と局所構造」と題し、(La, RE)-Ni 系超格子化合物の結晶学的特徴、および水素吸蔵特性と局所構造の関連性について論じており、全七章から構成されている。

第一章の序論では、水素吸蔵合金の歴史的背景、熱力学的視点からの水素吸蔵-放出メカニズム、および RE-Ni 系超格子化合物の従来の研究について概説している。また、本研究の位置づけ、新規性、独創性などについて記述し、研究目的について述べている。

第二章では、水素吸蔵特性を制御する際の合金設計指針について、これまでよく用いられてきた経験則について概説している。これを踏まえ、 AB_2/AB_5 ブロック積層型化合物の水素吸蔵特性を制御する際に有効と考えられる設計指針についても述べている。

第三章では、試料作製方法、水素吸蔵特性の評価法、電子顕微鏡による構造解析手法について述べている。

第四章では、RE-Ni 系超格子化合物の結晶学的特徴の決定法について述べている。積層周期の違いによって様々な構造多形体が形成されるが、CRZS (Cyclic Representation of Zhdanov Symbol) 法を用いることによって、形成可能なすべての構造多形体の空間群は7種類に限定されることを明らかにした。これに基づき、特定結晶方位からの電子回折および原子分解能走査型透過電子顕微鏡 (STEM) 観察によれば、 AB_2/AB_5 ブロック積層構造の空間群がユニークに特定可能であることを明らかにした。以上の知見を踏まえ、(La, RE)₅Ni₁₉ 系超格子化合物で形成される構造多形の特定を実験的に行ない、従来報告されてきた 2H, 3R 型構造に加え、積層周期の長い 5T, 8H, 9R, 12R, 15R 構造が存在していることを明らかにした。電子回折法と原子分解能 STEM 法を効果的に併用することにより、粉末 X 線回折法では見落とされていた超格子構造相の同定に成功した点で意義深い。

第五章では、12 種類の異なる RE (= Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er) によ

り, La サイトの一部を置換した(La, RE)₅Ni₁₉化合物の水素吸蔵特性を調べた. その結果, RE = Sc, Er による置換が水素吸蔵-放出のサイクル特性の大幅な改善に有効であることを見いだした. STEM と電子エネルギー損失分光法 (EELS) を用いた構造解析の結果, Sc, Er のみが AB₂ 層の La サイトを選択的に置換する規則構造をとることが判明した. 一般に, AB₂ 型構造相 (Laves 相) は原子サイズ化合物と呼ばれ, 原子半径の小さな元素による置換は AB₂ 格子の収縮を伴う. しかし, AB₂/AB₅ ブロック積層構造内の AB₂ 格子層は隣接する AB₅ 格子層によって強い拘束を受けており, La に対して相対的に原子半径の小さい Sc, Er が置換しても AB₂ 格子層は収縮せず, 結果として置換前よりも局所的な空隙容積が増加することになる. このような効果により, (La, RE)₅Ni₁₉ 化合物の水素吸蔵-放出のサイクル特性が改善される, との考察がなされた. 超格子化合物の局所構造の特徴を活かした元素置換により, 水素吸蔵特性の改善が図られたことになる.

第六章では, (La_{0.6}Y_{0.4})₅Ni₁₉ 合金に注目し, 水素吸蔵-放出に伴う局所構造変化の検討を行っている. この化合物では, ブロック積層構造中の AB₂ 層と AB₅ 層で異なる水素反応挙動を示すため, 全体として 2 段階の水素吸蔵過程を示すことが明らかとなった. AB₂ 層に関して特徴的な振る舞いが観察され, 1) 水素吸蔵に伴い, c 軸方向への異方性格子膨張を引き起こすこと, 2) 吸蔵水素は非常に安定な水素化物を形成し, 容易に放出されなくなること, の 2 点が見いだされた. この局所水素化物の構造解析を行った結果, 元の AB₂ 層の Ni が欠損するとともに, 局所的に Y が濃化することで安定な(La, Y)-H 水素化物が形成され, 水素を放出できなくなるということが明らかとなった. さらにこの水素化物の水素濃度を決定するため, ナノメーター領域での EELS 測定を行い, プラズモンピークのシフト量からその水素量を 8.1 ± 0.3 と見積もった. これは, マクロな PCT (Pressure-Composition-Temperature) 測定から求められる値 7.6 ± 0.1 と良い一致を示す. 自由電子近似が成り立つ水素化物系に限定されるが, ナノメーター領域における水素濃度測定が可能であることが示された.

第七章では本研究の成果をまとめ, 本論文の結論を述べている.

このように本論文では, La-Ni 系合金における AB₂/AB₅ ブロック積層型超格子化合物に注目し, これらの水素吸蔵特性を調べるとともに, 微視的構造と特性との関連性について系統的な議論を展開している. 添加元素による水素吸蔵特性の改善を実現するとともに, 電子顕微鏡の計測特性を活かした解析に基づいて, 構造多形の空間群決定法の確立や, 水素吸蔵-放出に伴う微細構造変化等の解析に成功している. ここで得られた知見を基に, ブロック積層型化合物の構造的特徴を利用した合金設計指針の提案へと結びつけており, 今後の水素吸蔵合金開発の展開も見据えた研究内容として十分に評価できる. よって本論文は博士 (工学) の学位請求論文として合格と認められる.