

審査の結果の要旨

氏名 朴利鎬

水素エネルギーの有効利用促進にあたり、水素の安全かつ効率的な貯蔵を実現する水素吸蔵物質の開発は急務の課題である。水素吸蔵合金は、水素ガスとの反応により水素原子を直接結晶格子内へと取り込むため、単位体積辺りの吸蔵量に優れると共に、不純物を殆ど含まない高純度での水素貯蔵を可能とする。従来の研究により、その化学量論組成が AB_5 、または AB_2 で表される金属間化合物群が水素吸蔵合金として有望であることが示されている。後者の AB_2 型は特にラーベス化合物と呼ばれ、非常に多くの金属元素の組み合わせで形成されるため、合金設計による特性改善が期待されてきた。ラーベス化合物の水素吸蔵量を増加させるための設計指針としては、化合物を構成する A, B 原子のサイズ比をできるだけ大きくし、格子体積を大きくする方法がある。しかしながら、構成原子サイズ比が 1.37 を越えると、ラーベス化合物が水素吸蔵に伴ってアモルファス化してしまう (Hydrogenation-Induced Amorphization: HIA) という現象が見いだされ、 AB_2 型化合物の水素吸蔵性能が頭打ちとなってしまった。また、HIA 現象がなぜ起こるのかというメカニズムについても殆ど理解が進まなかったため、HIA 克服の糸口もつかめない状況であった。

上記の問題を踏まえて、本研究では HIA 現象のメカニズム解明、およびその克服を目的とし、いくつかの典型的な AB_2 型ラーベス化合物の水素化過程に伴う微細構造変化を詳細に調べた。本論文は 6 章からなる。

第 1 章は序論であり、種々の水素吸蔵合金との比較に基づいて AB_2 型ラーベス化合物の水素吸蔵特性を述べると共に、HIA がどのような経緯で見いだされたのかを整理し、本研究の目的と位置づけを明確化している。

第 2 章では、本研究を進めるにあたっての実験方法が述べられている。従来、水素化に伴って生成したとされるアモルファス構造相が、粉末 X 線回折法による検証のみであったことから、本研究では電子顕微鏡 (TEM/STEM) による微細構造直接観察を行ったことが特筆すべき点である。ラーベス化合物試料としては、原子サイズ比の影響を系統的に調べる観点から、希土類 (RE) -Ni の 2 元系合金、および Pr-Mg-Ni 3 元系合金を作成した。

第3章では、 RENi_2 ($\text{RE} = \text{Pr, Gd, La}$) ラーベス化合物に関する観察結果が述べられている。これらの化合物はいずれも原子半径比が 1.37 を越えており、水素吸蔵に伴い粉末 X 線回折パターンにおいてブラッグピークが消失することを確認した。従来は、この観察事実に基づきアモルファス化との結論がなされていた。本研究での電子回折、暗視野 TEM 観察および STEM 分光法により、水素化後の試料が粒径 1nm 程度の Ni 微結晶と REH_2 のアモルファス相からなることが判明した。すなわち、水素化に伴って微視的スケールでの相分離を生じていることが、現象の本質であることを看破したのである。この新たな知見に基づき、従来の HIA に替わって Hydrogenation-Induced Micro-Phase Separation (HIMPS)モデルを提案している。

第4章では、本研究で見いだされた HIMPS 現象について、そのメカニズムを議論している。以前の HIA に関する研究においても、結晶幾何学的パラメータである構成原子サイズ比がどのような物性値と相関を持つのか検討されていたが、明瞭な解が見いだせていなかった。本研究では、水素化に伴うラーベス構造不安定性が相分離に起因することから、熱力学的な相安定性との関連性に着目し、種々のラーベス化合物の水素化に伴うエンタルピー変化を Miedema 経験則に基づいて算出した。その値を構成原子サイズ比に対してプロットしたところ、非常によい相関を見いだすことに成功した。さらに、種々のラーベス化合物の水素化挙動を第一原理計算に基づいて検討し、構成原子サイズ比が 1.37 近傍の化合物において、ラーベス水素化物が相分離に対して相対的に不安定となる熱力学的臨界点に相当すると結論づけた。

第5章では、格子定数を組成によって系統的に変化させた擬2元系ラーベス化合物 ($\text{Pr}_{1-x}\text{Mg}_x$) Ni_2 ($x = 0.3, 0.5, 0.7$)の水素化に伴う微細構造変化を調べている。この合金系では、擬構成原子サイズ比がおよそ 1.37 となる ($\text{Pr}_{0.5}\text{Mg}_{0.5}$) Ni_2 においても水素吸蔵-放出が可能となることが報告されていた。本研究により、その水素化初期段階において、微視的には Ni の微結晶生成、すなわち局所的な相分離が進行していることが判明した。1~100 回の水素吸蔵-放出サイクルに伴う微細構造を詳細に調べた結果、局所相分離が数 nm オーダーの PrH_2 ドメイン生成により徐々に進行することが見いだされた。なぜこのような形態を取るのかは明らかでは無いが、擬2元系の合金設計により相分離速度が抑制され、水素吸蔵特性の改善が実現されると推論された。

第6章は以上の総括である。

以上を要するに、本研究は電子顕微鏡による微視的構造の直接観察を通して、代表的な水素吸蔵合金である AB_2 型ラーベス化合物の水素化時に生じる格子不安定性・アモルファス化現象が、実際には微視的なスケールでの相分離であることをこと看破するとともに、それが熱力学的な因子に基づいて合理的に説明できることを示した。これは本研究によって初めて解明された知見であり、水素吸蔵物質研究のみならず、広く材料科学の観点からも極めて意義深いと言える。

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。