

実用的水素吸蔵合金とその応用製品の開発

久保, 和也

<https://hdl.handle.net/2324/2534449>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

氏 名 : 久保 和也

論 文 名 : 実用的水素吸蔵合金とその応用製品の開発

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

本研究では、長期エネルギー貯蔵という重要な課題に対して、水素の貯蔵技術に着目した。水素貯蔵の中でも、特に、室温付近で水素を大量に且つコンパクトに吸放出可能な水素吸蔵合金を用いて貯蔵することに注目した。水素吸蔵合金は、高压ガス保安法の適用範囲外となる 1MPa 以下で扱うことができることから資格者を必要とせずに取り扱いができることや、固体の形で水素を貯蔵することができることから、安全に且つ手軽に扱えるという特徴を持つ。一方、水素吸蔵合金を利用するうえで上記の特徴を活かすためには、使用できる圧力範囲が大気圧から 10 気圧と狭いことから、プラト一部と呼ばれる圧力を変化させても水素吸蔵量変化が小さい領域の平坦性やヒステリシス特性に優れた水素吸蔵合金が必要不可欠となる。その結果、 AB_5 型合金と呼ばれる種類の合金しか実際利用することができないのが現状であり、水素吸蔵合金を用いた更なる適用拡大のためには水素吸蔵密度が体積的にも重量的にもより大きな合金の開発が求められている。

このような背景を受け、本研究では、 AB_5 型水素吸蔵合金に代わるものとして、最大水素吸蔵量は大きいものの、プラト一部の平坦性に課題を持つという特徴を有する AB_2 型水素吸蔵合金に着目した。また、最大水素吸蔵量は非常に大きいものの、有効水素移動量はその 2/3 程度となってしまいうという課題を持つ BCC 構造を有する水素吸蔵合金に着目した。これらの水素吸蔵合金の水素化における種々現象を把握し、そのメカニズムを解析して水素化の基本原則を理解することで、 AB_5 型合金に代わる水素吸蔵合金の開発指針を得ることを本研究の目的とした。

第 1 章では、研究背景として、わが国のエネルギー基本計画の歴史および水素エネルギーの現状と期待される点について述べた。さらに、各種水素貯蔵・輸送方法の特徴と課題、水素吸蔵合金の特徴と課題、本研究の目的と研究アプローチについて述べた。

第 2 章では、 AB_2 型水素吸蔵合金および BCC 構造を有する水素吸蔵合金の合成法と各種材料評価方法、水素化特性評価方法、結晶構造解析方法について述べた。

第 3 章では、 AB_2 型水素吸蔵合金の開発結果について述べた。 $TiMnV$ 三元系合金の三元系状態図を作成し、得られる結晶構造と水素化特性との関係性を明確化したうえで、合金組成の最適化を行い、有効水素移動量の増大効果がある置換元素を見出した。その結果、最も有効水素移動量が多くなる合金の開発に成功した。この合金に、製造プロセスとして急冷凝固法を適用することで、プラト一部の平坦性を大きく改善できた。開発された $TiZrVMn$ 急冷凝固材は、現存する常温・常圧近傍に平衡圧を有する合金の中でも、最大の有効水素移動量をもつ合金の一つとなった。また開発合金は、水素との反応速度や水素吸放出繰り返し耐久性も、実用化に向けて十分な特性を有すること

がわかった。

第4章では、BCC構造を有する水素吸蔵合金の開発結果について述べた。熱履歴や不純物の違いで特性が大きく異なることがわかり、合金を製造するうえでの基礎的な指針を得ることができた。また新たな合金種としてTiCrMo合金を開発した。TiCrMo合金は、それまで経験則として成立していた平衡解離圧と格子定数との相関性が成立しないことや、BCC構造を有する水素吸蔵合金の中では低圧部に安定に水素化物を生成する領域が極めて小さいなど、特有の特性を有していることが判明した。そこで、この特有の特性を説明するために、平衡解離圧と格子定数との相関性については、新たに水素占有サイトモデルを提案することで関係性を示すことができた。また低圧部に安定に水素化物を生成する領域が極めて小さい点については、中性子回折による水素位置の解析を行うことで説明することができた。並行してTiCrV合金の特性改善も実施した。TiCrV合金を微粉末化して歪除去焼鈍を行うという新たな製造プロセスを提案し、有効水素移動量増大の可能性を示した他、水素吸放出繰り返し耐久性にて改善効果を得ることに成功した。

第5章では、水素吸蔵合金タンクの実用化に向けた改良研究を行った。ここでは、最も一般的なAB₅型の水素吸蔵合金粉末と樹脂とを混合し複合化を行った。その結果、容器への合金充填率を大幅に増大させるとともに、容器ひずみも大きく低減することに成功した。この技術はAB₅型に限定することなく、種々の水素吸蔵合金に転用可能であり、容器の安全性を確保したうえで容器の体積水素貯蔵密度を増加することを可能にした。そこで、水素吸蔵合金を用いた大型の水素貯蔵タンク的设计、製作を実施した結果、1,000Nm³程度の水素を貯蔵可能な大型水素貯蔵システムにも成功し、オーストラリアや日本のPower to Gasシステムへの導入に繋げることができた。

第6章では、結論として、本研究で開発したAB₂型水素吸蔵合金、BCC構造を有する水素吸蔵合金、合金と樹脂との複合材料と水素吸蔵合金タンク的设计・製作手法についてまとめた。最後に得られた知見を踏まえて、今後の水素吸蔵合金の開発指針について提案した。