九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

水素中のNiZr系合金で生じる持続的発熱の短時間測定とその特性評価

佐藤, 友哉

https://hdl.handle.net/2324/5068197

出版情報：Kyushu University, 2022, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：Public access to the fulltext file is restricted for unavoidable reason (2)

（様式２）

氏　　名　：佐藤　友哉

論 文 名　：水素中の NiZr 系合金で生じる持続的発熱の短時間測定とその特性評価

区　　分　：甲

論　文　内　容　の　要　旨

化石資源の世界的な枯渇が危惧される中,再生可能エネルギーへの期待が高まっている.しかし,再生可能エネルギーだけで人類全体のエネルギー需要を満たすことは難しいと思われる.そのため,既存のエネルギー源の特性を活かし，適材適所に応用することが重要となる．これまでに既存のエネルギー源を活用するシステムがいくつか提案されているが，より高い持続性をもつ熱源が望まれている．そのような中，最近，水素中の金属が非常に長い時間持続的に発熱することが報告されている．本発熱現象に関する報告は，持続的な発熱が観測されたというだけに留まっており，その発熱機構は明らかにされていない.

本研究では,短時間の熱測定によって様々な条件での発熱挙動を観測し,その特性評価を行った.はじめに，持続的発熱報告のある Pd-Ni-Zr 合金（PNZ）試料を取り上げて，水素中における発熱挙動を評価した．また，水素中における水素吸蔵挙動と結晶構造変化を調べ，観測された発熱に対する水素吸蔵や合金の相転移といった既知の発熱現象の寄与を明らかにした．上記の過程で，水素の脱蔵が起こる温度域で持続的な発熱が生じることに気づいた．すなわち，水素の脱蔵が持続的発熱が生じるための条件であることが予想された．そこで，PNZ 試料と同じ方法で調製された Ni-Zr 合金（NZ）試料からの発熱挙動と水素吸蔵挙動を評価した．水素中の金属で生じる持続的発熱の条件を明らかにした本研究は，今後の研究に一つの重要な指針を与えた.

第 1 章では，本研究における背景，意義および概略を述べた.

第 2 章では，水素中における PNZ 試料の発熱挙動を評価し，その発熱に対する既知の発熱現象の寄与を調べた．発熱評価方法は，試料やガスの熱特性が測定値に与える影響を充分に考慮し，最終的に次の方法を採用した．すなわち，所定の温度まで昇温し保持する熱測定を，試料を系外から取り出すことなく，水素流通下とヘリウム流通下で連続的に行う．これらの熱出力差を水素流通下における試料からの発熱として評価した．この方法で水素に対して不活性で発熱しない試料を測定したところ，水素中とヘリウム中の熱出力が良好に一致した．一方で PNZ 試料では，水素流通下での熱出力がヘリウム流通下でのそれを上回った．温度を周期的に変動させる測定をした結果，この熱出力差が試料の熱容量変化によるものでなく，水素中の PNZ 試料が発熱していることが明らかになった．以上より，一定温度に保持する熱測定を水素中とヘリウム中で繰り返すという方法で持続的な発熱を評価できることが示された．この持続発熱は 300–500 ºC で観測され，400 ºC で最も大きくなった．一方で，水素吸蔵が起きている温度で温度を保持しても持続発熱は起こらなかった.また,水素圧力が高くなるほど発熱出力が減少することも明らかとなった.これらの挙動から,水素中の PNZ 試料の発熱は水素吸蔵に起因するものでないことが示唆された．水素中で昇温したあと，昇温から温度保持に切り替えるとともに，流通ガスを水素からヘリウムに切り替える熱測定を行った．その結果，ヘリウム中にもかかわらず発熱が生じた．よって，PNZ 試料で生じる発熱は

水素吸蔵による発熱でないこと明らかになった．また，PNZ 試料を水素中で加熱すると，$NiZr_2$ 相の非晶質化と不均化が起こった．非晶質化は 200–400 ºC に加熱することで起こった．持続発熱が生じる温度域（300–500 ºC）だけでなく，持続発熱が全く観測されない温度でも非晶質化が進行したことから，非晶質化は持続発熱に寄与しないことが分かった．不均化は 500 ºC 以上に加熱することで進行したが，400 ºC で発熱出力が最も大きくなる温度依存性を説明しなかった．したがって，水素中の PNZ 試料で起こる水素吸蔵，相転移，および非晶質化を詳細に検討した結果，いずれの現象も持続発熱にほとんど寄与しないことが示された．

第 3 章では，水素脱蔵が持続的発熱の条件であるという予想を確かめるために，PNZ 試料と同じ方法で調製された Ni-Zr 合金（NZ）試料の発熱挙動と水素脱蔵挙動を調べた．NZ 試料は PNZ 試料と同じく $NiZr_2$ 相を有する．NZ 試料を水素中で加熱すると，PNZ 試料と同様に $NiZr_2$ 相の水素吸蔵・脱蔵，不均化が起こった．また，これに加えて NiO 相の水素還元が起こった．NiO 相はあらかじめ水素還元処理をすることで除去できた．水素還元した試料の発熱挙動と水素吸蔵挙動を調べると，昇温中に水素を脱蔵しながら発熱していることが明らかになった．温度保持時にも PNZ 試料よりも持続性は低かったものの持続的な発熱が観測された．これらの発熱は PNZ 試料で生じる持続的発熱と本質的に同じものと考えられる．また，$NiZr_2$ 相の相転移熱に起因する発熱でないことも確認した．以上のことから，持続的発熱の条件が水素の脱蔵であることを明らかにした．また，PNZ 試料が NZ 試料に比べて水素脱蔵量が多かったが，これは Pd が水素の脱蔵をしやすくしていたためと考えられた．

第 4 章では，本論文の総括を述べた．

〔作成要領〕

１．用紙はＡ４判上質紙を使用すること。
２．原則として，文字サイズ１０．５ポイントとする。
３．左右２センチ，上下２．５センチ程度をあけ，ページ数は記入しないこと。
４．要旨は２，０００字程度にまとめること。
（英文の場合は，２ページ以内にまとめること。）
５．図表・図式等は随意に使用のこと。
６．ワープロ浄書すること（手書きする場合は楷書体）。
この様式で提出された書類は，「九州大学博士学位論文内容の要旨及び審査結果の要旨」の原稿として写真印刷するので，鮮明な原稿をクリップ止めで提出すること。