

平成 17 年 08 月 24 日

機能材料工学専攻	学籍番号	005501
申請者氏名	ファリド・ムラナ	

指導教員氏名	西宮 伸幸
--------	-------

論 文 要 旨(博士)

論文題目	炭素材料と共に遷移金属およびアラネート類をボールミリングして調製した複合水素吸蔵材料の開発
------	---

輸送セクターで応用可能な高水素容量を有する水素貯蔵材料を探索した。固相に水素を蓄える有力な手段のひとつは金属-炭素複合材料である。本研究では、炭素でカプセル化されたナノ結晶金属粒子を得る目的で、ジルコニウム-炭素複合材料およびアルカリ金属-炭素複合材料をボールミリング法により合成した。水素圧 0.5MPa のもとでジルコニウム-炭素、四元系水素化物および四元系水素化物-炭素等を合成した後、粉末X線回折(XRD)測定を窒素下で Cu K α 線を用いて行い、TG/DTA 分析を 10%水素/アルゴンのもとで行い、77K で比表面積測定および 298K で水素吸着測定をそれぞれ容量法で実施し、あわせて吸着熱を測定した。さらに、SEM およびラマン分光測定を用いた。

本論文は5章からなる。第一章では、ボールミリング法の基礎理論、炭素材料および水素貯蔵に関する文献をレビューして、研究の理論的背景を記述した。章末に本論文の目的と全体像の説明を行った。

第二章では炭素材料を基材とする水素吸蔵複合材料の調製と特性化に関する研究について述べた。グラファイト、カーボンブラック、ジルコニウムおよび ZrMn₂ 合金を出発材料として用い、水素雰囲気中でボールミリングして水素吸蔵複合材料を合成した。ジルコニウムおよび ZrMn₂ 合金を選んだ理由は、前者が作動温度の高い高温型水素化物を形成するのに対して、後者が代表的な中温型水素化物を形成するためである。グラファイトをミリングすると比表面積がミリング時間とともに増加したが、比表面積の増加とともに水素吸蔵容量が単調に増加することはなかった。複合化によって水素容量が増加する協同効果はジルコニウム-カーボンブラック系においてのみ認められた。この水素容量の増加は、ミリングの間に炭素材料上に生成された特異的なサイトによるものと考えている。ジルコニウムおよび ZrMn₂ を複合化することによるもうひとつの効果は安定化であり、複合材料は空気中で発火せず、完全な脱水素化に必要な温度が高くなった。

第三章では四元系水素化物の合成へのボールミリングの応用について述べた。新規な四元系水素化物を合成する目的で、リチウム、アルミニウムおよびニッケルを水素雰囲気中でミリングした。狙った組成の水素化物 Li_{1.6}Al_{0.8}Ni_{0.2}H₄ は得られなかったが、少量のニッケルを含有すると考えられる修飾リチウムアラネートが得られ、この物質が可逆的に水素を吸蔵することがわかった。この修飾リチウムアラネートの可逆水素容量は 297K、3.4MPa で 2.2wt.% に達した。Li-Al-H₂ 系の二段平衡の低圧側の平衡圧は 297K で 43MPa なので、測定された水素容量は LiAlH₄ のニッ

ケルによる修飾によってもたらされたものと考えられる。粒状のリチウムのかわりに市販の水素化リチウムを出発物質として用いると修飾リチウムアラネートは生成しなかった。さらにこの“LiAlH₄相”の生成には出発材料中のニッケル量が重要な因子であることがわかった。

ボールミリング合成した四元系水素化物-炭素複合材料について第四章で議論した。SCTH(SCT(8時間ミリングされた化学量論的な三元合金組成物 Li_{1.6}Al_{0.8}Ni_{0.2})が水素化されたもの)-30wt.%カーボンブラックの水素容量は、SCTHとカーボンブラックの水素容量の線形結合から予想される値よりも大きかった。SCTH-30wt.%カーボンブラックにおいて100kPaまでの低圧で認められた協同効果は、高圧水素下では観測されなかった。また、SCTH-グラファイト系では協同効果は見られなかった。グラファイト/カーボンブラックを用いると、複合材料が容器の内壁やボールに固着するのを防ぐ抗固着剤として作用するという利点が得られた。さらに、グラファイト/カーボンブラックの使用は、試料を空気に曝した際の抵抗性の向上をもたらした。最後に、第五章において、本研究で得られた結果を要約した。