



Title	超高压水素合成法を用いた新規マグネシウム系水素化物の創製
Author(s)	京井, 大典
Citation	大阪大学, 2004, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/44987
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名	きょう い だい すけ 京 井 大 典
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 8 6 9 3 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 16 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科マテリアル応用工学専攻
学 位 論 文 名	超高压水素合成法を用いた新規マグネシウム系水素化物の創製
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 原 茂太 (副査) 教 授 田中 敏宏 教 授 松尾 伸也 助教授 勝山 茂

論 文 内 容 の 要 旨

水素エネルギーシステムの構築においては、常温付近で高い水素含有量を示す合金の開発は不可欠と成っている。マグネシウムは、単体では高密度水素化物 MgH_2 (水素含量 : 7.6 mass%) を形成するが、常圧での水素放出温度は 673K (400°C) 以上であり、マグネシウム系水素吸蔵合金の実用化には、水素放出温度の低減が要求されている。本論文は、超高压水素合成法を用いて MgH_2 と遷移金属元素 (Mn、Cr、V、Ti) とを合金化することにより、通常の合成法では実現できない特異な構造や組成を有する高密度水素化物を探索した研究の成果をまとめたものであり、以下の 7 章より成っている。

第 1 章では、序章であり、本研究の背景および目的について述べている。

第 2 章では、アンビル式高压プレス装置を用いる高密度水素化物の超高压水素合成法の概要と超高压水素下で合成した水素化物の結晶構造解析法の概略と水素放出特性の評価法について述べている。

第 3 章では、873 K、6 GPa 以上の高压水素下で合成された単斜晶系に属する Mg-Mn-H 系新規水素化物 Mg_3MnH_6 (H : 4.3 mass%) の構造解析結果とその水素放出特性を示している。

第 4 章では、873K、8 GPa 近傍で合成した Mg-Cr-H 系の新規水素化物 Mg_3CrH_6 相 (H : 4.6 mass%) の結晶構造を解析した結果と水素放出特性について述べている。

第 5 章では、8 GPa、873 K での合成に成功した Mg-V-H 系の新規水素化物相 Mg_6VH_y の超格子構造を決定した経過およびその水素放出特性について述べている。

第 6 章では、 MgH_2 および $\text{TiH}_{1.9}$ を出発原料として 8 GPa、873 K で新規水素化物 $\text{Mg}_7\text{TiH}_{12.7}$ (H : 5.5 mass%) の合成に成功し、その結晶構造が立方晶 Mg_6VH_x と極めてよく似た超格子構造を取ることを示している。また、この新規水素化物相は、原料の MgB_2 と $\text{TiH}_{1.9}$ よりも低温の 605 K 付近において 4.7 mass% に相当する水素を放出することを明らかにしている。

第 7 章では、本研究で得られた結果を総括している。

論文審査の結果の要旨

地球環境問題に対処して、水素を利用するエネルギー循環サイクルを構築する鍵の一つは、水素吸蔵媒体の開発である。現在、水素吸蔵材料の開発目標は、水素含量 5.5 mass%以上、作動温度 150℃以下とされる。マグネシウム水素化物 MgH_2 は 7.6 mass%の水素を含むが、水素放出温度が 748 K 以上である。本論文は、マグネシウムをベースとする水素放出温度の低い合金設計の基礎として、高压水素下で新規マグネシウム系水素化物の探索を行った研究成果をまとめたものであり、以下に示すような知見を得ている。

1. MgH_2 と Mn 混合物より水素圧 6 GPa 以上、873 K で、従来知られている六方晶系と異なる単斜晶系の新規化合物 Mg_3MnH_6 (H : 4.3mass%) の合成に成功し、この化合物は 608 K で水素を放出し Mg 相と Mn 相に分解することを明らかにしている。
2. MgH_2 と Cr 混合物より水素圧 6 GPa 以上、873 K で単斜晶系の新規化合物 Mg_3CrH_6 相 (H : 4.6 mass%) の合成に成功し、この化合物は 558 K を開始温度とし 593 K を中心とする広い温度域で水素を放出し Mg 相と Cr 相に分解することを明らかにしている。
3. Mn や Cr と異なり水素と親和性の良い V と MgH_2 混合物を出発原料とし、8 GPa、873 K で新規水素化物 Mg_6VH_y 相が形成することを見出している。この相は立方晶系 (単位胞、 $a=9.437\text{\AA}$) に属し、V 原子と原子欠損が周期的に配置した超格子構造を取ることを明らかにしている。また、加熱により 550 K において水素を放出して分解し、Mg 相が生成することを明らかにしている。
4. MgH_2 および $\text{TiH}_{1.9}$ を出発原料として 8 GPa、873 K で新規水素化物 $\text{Mg}_7\text{TiH}_{12.7}$ の合成に成功している。その結晶構造は、水素化物 Mg_6VH_y 相と極めてよく似ていて、立方晶系に属し、 $a=9.532(2)\text{\AA}$ の単位胞において Ti 原子が周期的に配置した超格子構造を取ることを明らかにしている。また、この新規水素化物相は、5.5 mass% の水素を含有するが、605 K 付近で 4.7 mass%の水素を放出し Mg 相と $\text{TiH}_{1.9}$ 相に分解することを見出している。この分解による水素放出の温度は、出発原料である MgH_2 および $\text{TiH}_{1.9}$ の単体の水素放出温度と比較するとそれぞれ約 140 K、220 K 低いという興味深い結果を得ている。

このように MgH_2 をベースとして水素吸蔵特性と水素放出温度の低温化を両立できる構造設計の基礎として、8 GPa という高压水素下で多くの新規マグネシウム系水素化物を見出している。超高压水素下では、単体では Mg に固溶しない Mn、Cr のような金属元素が、水素イオン錯体を生成し固溶できる可能性があること、また、 $\text{MgH}_2\text{-VH}_2$ 系の Mg_6VH_x 相や $\text{MgH}_2\text{-TiH}_{1.9}$ 系の $\text{Mg}_7\text{TiH}_{12.7}$ 相のように、単体の水素化物よりも分解温度の低い新規複合水素化物の存在を見出したことは、科学的視点からだけでなく新規水素吸蔵材料の設計という工学的観点からも意義があり、材料工学の発展に寄与するところが大い。よって本論文は博士論文として価値のあるものと認める。