OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Local Structures and Hydrogen Absorption Characteristics of an Amorphous Rare-Earth Alloy
Author(s)	末延, 知義
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3075114
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名	末延知義（すえのぶともよし）
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学位記番号	第 11393 号
学位授与年月日	平成6年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Studies on Local Structues and Hydrogen Absorption Characteristics of an Amorphous Rare-Earth Alloy （希土類系アモルファス合金の局所構造と水素吸蔵特性に関する研究）
論文審査委員	（主査） 教授 足立 吟也 教授 米山 宏　教授 野村 正勝　教授 池田 功 教授 永井 利一　教授 松林 玄悦

論文内容の要旨

希土類系水素吸蔵合金の $LaNi_5$ は水素を温和な条件で高密度に吸蔵できる反面，水素の吸蔵放出を繰り返すと微粉化し，これは 実用上の問題点となる。近年，この合金を非晶質化することで微粉化が全く起こらなくなることが明らかにされている。

本論文では，$LaNi_5$ 合金の水素吸蔵特性と局所構造との相関性を解明することを目的とし，$LaNi_5$ 結晶質および非晶質合金についての種々の物性の発減機構を実験的手法あるいはコンピュータを用いた理論的手法を用いて検討している。　緒言では，本研究の背景，目的，および概要を述べている。

第1章では，EXAFS（拡張X線吸収微細構造）解析により，非晶質 $LaNi_5$ 合金の局所構造を調べている。その結果，結晶質合金と局所構造の類似性が認められたが，結晶質合金との構造パラメータのわずかな差異が明かとなり，これが非晶質合金における吸蔵水素濃度の低下を引き起こす要因となることを示している。

第2章では，水素吸蔵による非晶質 $LaNi_5$ 合金の水素吸蔵の過程が局所構造変化と密接に関係していることがわかり，非晶質 $LaNi_5$ 合金の水素吸蔵のメカニズムが明らかとなっている。

第3章では，アルゴンと水素の混合ガスを用いた反応性スパッタ法によって作製した非晶質 $LaNi_5$ 合金は通常のスパッタ法によって作製した非晶質合金を上回る吸蔵水素濃度を有することが明らかになっているが，EXAFS による構造解析の結果，この違いが両非晶質合金間の局所構造違いに由来する事を見出している。

第4章では，蒸着法により作製した非晶質合金の局所構造をEXAFS により明らかにし，スパッタ法により作製した非晶質合金のそれと比較している。その結果，両者の局所構造は一致しており，この事と，両者の水素吸蔵特性から，両非晶質合金の水素占有サイトの類似性が示唆されている。

第5章では，$LaNi_5$ 水素吸蔵合金のモデルクラスターについて $X\alpha$ 法に基づく分子軌道計算を行い，その電子状態について検討している。その結果，この合金の水素吸蔵時の初期過程の機構が，金属および水素の結合性から説明できることを明らかにしている。

結論では，得られた結果についての総括を述べている。

論文審査の結果の要旨

希土類系水素吸蔵合金の非晶質合金膜は，水素混合ガスからの水素分離等への応用が可能であり，この非晶質合金基礎的物性，特に水素吸蔵特性がこれまでに明らかにされてきたが，結晶質合金とは異なる特異な水素吸蔵特性を生じさせる要因はこれまで明らかにされていない。本研究は$LaNi_5$非晶質合金の構造と水素吸蔵特性の関係を明らかにする事を目的として行われた研究をまとめたもので，その主な成果を要約すれば次の通りである。

(1) スパッタ法によって作製した非晶質$LaNi_5$合金の局所構造をEXAFSにより調べ，結晶質合金の局所構造との比較を行い，結晶質合金の構造パラメーターとの違いが明らかとなり，非晶質合金における吸蔵水素濃度が結晶質合金よりも低下する要因をその構造と結びつけて説明することに成功している。

(2) スパッタ法によって作製した非晶質$LaNi_5$合金の水素吸蔵に伴う局所構造の変化を水素雰囲気下のEXAFS実験によって観察し，非晶質$LaNi_5$合金が特異な水素吸蔵特性を示す要因を水素吸蔵サイトの構造変化を追うことにより明らかにしている。

(3) スパッタガスとしてアルゴンと水素の混合ガスを用いた反応性スパッタ法用いて，アルゴンガスのみを用いたスパッタ法よって作製した非晶質合金を上回る吸蔵水素濃度を有する非晶質合金を製作し，この非晶質合金についてのEXAFSによる構造解析を行い，吸蔵水素濃度の差異が非晶質合金中の水素占有サイトの構造の差異に起因する事を見出している。

(4) 非晶質$LaNi_5$合金を蒸着法により作製し，その局所構造をEXAFSにより明らかにし，スパッタ法により作製した非晶質合金のそれと比較し，両者の局所構造は一致と両者の水素吸蔵特性から，両非晶質合金の水素占有サイトの類似性を見いだしている。

(5) $LaNi_5$水素吸蔵合金の電子状態について解明するため，そのモデルクラスターについて$X\alpha$近似に基づくHartree-Fock-Slater-法による分子軌道計算を行い，ポピュレーション解析により各原子間の結合性を評価し，合金の水素吸蔵時の初期過程の機構が電子状態と密接に関係していることを明らかにしている。

以上のように本論文は，非晶質$LaNi_5$合金の水素吸蔵メカニズムについて多くの知見を与えており，希土類元素化学の発展に貢献するところが大きい。よって，本論文は博士論文として価値あるものと認める。