

## 論文の要旨

### 題目 Study on Hydrogen Absorption Properties of Titanium with Surface Modification

(表面改質したチタンの水素吸蔵特性に関する研究)

氏名 新里 恵多

近年、二次エネルギーとして水素への関心が高まっており、水素利用技術の拡大のために金属と水素の反応が注目されている。本研究は、チタン (Ti) と水素 (H<sub>2</sub>) の反応に着目し、その反応メカニズムを明らかにすると共に、反応を制御することを目的とした。Ti は水素貯蔵合金の主要元素 (Ti 系合金) として知られているが、単体の場合は水素吸蔵反応熱が一般的な水素貯蔵合金の 3 倍以上と非常に安定な水素化物を形成するため、一般的な水素貯蔵合金とは異なる用途が考えられている。Ti への水素吸蔵は発熱反応であり、熱力学的には反応が進行する室温条件下においても反応速度が極めて遅く、水素吸蔵反応には 400 °C 程度の熱的活性化が必要とされる。したがって、現状、室温付近での水素吸蔵反応は制御できず、反応速度の改善が必要不可欠である。この課題に対して、本研究は清浄な Ti 表面と水素の反応性を理解し、反応速度改善のために 2 つのアプローチを検討した。本論文は、背景、目的、実験方法、結果と考察、結論の 5 章から成る。

第 1 章では、水素利用技術に関する研究開発、金属と水素の反応における熱力学と反応速度論を説明した。また、研究背景として、金属と水素の反応速度を改善するためのアプローチに関する先行研究や、Ti と水素の反応に関する先行研究について述べた。反応速度を改善するためには、律速段階となり得る素過程を理解し、活性化エネルギーを下げるためのアプローチを検討する必要がある。金属の水素吸蔵反応においては、(1) 金属表面への水素分子の物理吸着、(2) 水素分子の解離と化学吸着、(3) 水素原子の金属内部への拡散、(4) 水素化物の核形成といった素過程により反応が進行する。一

一般的に d 電子を有する遷移金属は、水素分子の解離能は高いとされるが、Ti の水素吸蔵反応では、Ti 表面に形成される酸化物層の外的要因により反応が阻害され、表面反応の活性化のために高温が必要と理解されている。一方で、これまでに清浄な Ti 表面と H<sub>2</sub> の反応に関する研究報告はなく、室温付近での Ti 表面の水素分子解離能をはじめ、本質的な Ti と水素の反応における律速段階となり得るプロセスは理解されていない。

第 2 章では、上記の背景から、本研究の目的を述べた。本研究は、Ti と H<sub>2</sub> の本質的な反応について調査することで、反応の制御因子を明らかにするとともに、反応速度を改善する策を検討した。

第 3 章は、試料の作製方法および試料評価方法について述べた。はじめに、Ti と水素の本質的な反応を理解するために、清浄表面を有する Ti を作製した。次に、水素吸蔵反応における Ti 表面の酸化物層の影響を抑制するために、活性点形成による表面改質、および有機溶媒やグラファイトを用いた表面改質を検討した。活性点形成による表面改質では、一般的な触媒効果ではなく、固体添加物により Ti 表面に酸化の影響を受けない活性点を形成し、Ti と水素の反応が維持されることを期待した。添加物としては、マグネシウムの水素吸蔵反応の触媒として知られており、且つ酸化されにくいニッケルとパラジウムに加えて、酸化物の状態触媒作用を示すと考えられる五酸化ニオブと五酸化バナジウムを検討した。固体触媒による活性点形成とは異なる表面改質のアプローチとして、Ti 粉末に有機溶媒を添加してボールミリング処理を行った。ミリングは試料を混合・粉砕する技法の 1 つで、有機溶媒を添加した際のミリング処理により、Ti と溶媒が反応することによる表面の改質が期待される。先行研究において、チタン鉄 (TiFe) 合金をアセトン中でミリングすると表面が改質されることが報告されている。通常 TiFe 合金は、大気に暴露されると表面が酸化されることで水素吸蔵反応が阻害され、清浄な合金表面を生成するために 400 °C、6 MPa 水素圧で活性化する必要がある。それに対し

て、アセトン中でミリングした TiFe 合金は、真空中、200 °C で熱処理するという比較的容易な方法で活性化が可能となる。また、有機溶媒による Ti の表面改質を研究する中で、グラファイトを用いた表面改質が有効であることが見出され、グラファイトを混合してミリング処理を施した試料を作製した。水素吸蔵反応性は、熱重量分析装置を用いて 1 気圧の水素気流中で Ti を加熱し、水素吸蔵による重量増加の開始温度を測定することで定性的に評価した。試料のキャラクタリゼーションは、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、粉末 X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光法 (XPS)、およびラマン散乱分光法を用いて行った。

第 4 章では、作製した試料の水素吸蔵反応性評価および、キャラクタリゼーションの結果の説明と考察を述べた。はじめに、本質的な Ti と水素の反応を理解するために、清浄な Ti 表面と水素の反応について調べた。清浄な表面を有する Ti は、XPS による表面状態分析を行った結果、TiH<sub>2</sub> を脱水素化することにより 0 価領域に主ピークが検出され、清浄な Ti 表面の生成が示唆された。この Ti の水素との反応性を評価した結果、室温付近でアルゴン雰囲気から水素に切り替えると同時に水素吸蔵反応がほぼ 100% 進化した。このことから、清浄な表面を有する Ti は、触媒添加や加熱による反応の活性化を必要とせず、水素に対して高活性であることが明らかになった。つまり、Ti の水素吸蔵反応においては、表面での水素分子の解離や原子状水素の金属内部への拡散等の素過程に熱的な活性化は必要ないことが示された。ここで、d 電子を持たないマグネシウムについて同様の実験を行った結果、1 気圧の水素気流中で 250 °C まで加熱したが、水素吸蔵反応は進行しなかった。これは、d 電子を持つ Ti は水素解離能が高く、室温でも反応が進行するのに対して、d 電子を持たないマグネシウムは水素分子の解離に触媒を必要とするという一般的な理解と矛盾しない。清浄表面を持つ Ti は室温でも水素吸蔵可能であったが、水分値、酸素値がそれぞれ 0.2 ppm 以下、5 ppm 以下のグローブボックス内で保持したにも関わらず、わずか 1 日で活性な Ti 表面は失われ、水素吸蔵開始

温度が 125 °C まで上昇することが明らかになった。以上の結果は、Ti の水素吸蔵反応速度の改善には、如何にして表面の劣化（酸化物形成）を抑制するかが重要であることを示している。次に、Ti 表面に水素吸蔵反応の触媒として知られる添加物を分散させ、水素吸蔵反応速度の改善を図った。しかしながら、今回検討した添加物は、Ti の水素吸蔵反応に対しては触媒効果を示さなかった。さらに、これら添加物を加えることで Ti 表面の劣化が促進されていることが示唆された。これは、添加物が表面の酸化反応に触媒作用を示したと考えられる。したがって、Ti の水素吸蔵反応における表面酸化の影響は、固体添加物による表面活性化の効果よりも大きいことが示唆された。以上のことから、Ti の水素吸蔵反応の改善には、表面劣化の原因となり得る水分や酸素との反応を防ぐことで高活性である清浄な Ti 表面を維持しつつ、選択的に水素と反応できるような表面改質が重要であると考えられた。このような表面改質効果を期待し、有機溶媒中でのミリング処理を行った。その結果、キシレンとアセトン中でミリング処理を行った Ti では、室温で水素吸蔵反応が進行し、水素に対して高い活性を示した。さらに、清浄表面を有する Ti は 1 日で活性が失われたのに対して、上記試料は、水素吸蔵反応に対する活性を 3～4 日間維持することが明らかになった。これは、キシレンやアセトン中でミリングすることで生成した表面改質層は、酸化反応の進行を抑制するが、水素吸蔵反応の活性は維持するといった反応選択性を示すことを示唆している。したがって、有機溶媒中でミリングすることで、水素は透過できるが、水分や酸素の透過は阻害されるような水素分離機能を有する改質層を生成できることが示された。これら、キシレンまたはアセトン中でミリングした試料について、反応選択性発現に関する知見を得ることを目的に、ラマン散乱分光法や TEM 観察を用いたキャラクタリゼーションを行った。その結果、キシレンとアセトンで処理した Ti の表面改質層は異なり、アセトン中でミリングした場合は、Ti 表面に炭素が固溶した ( $TiC_x$ ) 層が形成され、キシレン中で処理した Ti では、アモルファスカーボンが形成されていることが示唆された。また、いずれ

の試料においてもラマン散乱分光を用いた分析では、グラファイト構造でみられる  $sp^2$  混成軌道や  $sp^3$  混成軌道を有する炭素に起因する G バンド、D バンド領域にピークが観測された。そこで、更なる水素吸蔵特性の改善を期待し、グラファイトの表面改質効果を調査した。その結果、室温での水素吸蔵反応がみられ、且つ7日以上その活性を維持させることに成功した。この優れた水素吸蔵特性を示した Ti について、ラマン散乱分光法、XPS 測定、TEM 観察によるキャラクタリゼーションを行った。その結果、グラファイトにより表面改質した Ti は、キシレンで処理した場合に見られたようなアモルファスカーボンにより粒子表面が覆われており、且つ Ti とカーボンの界面にはアセトンで処理した Ti に見られた  $TiC_x$  層が形成されていることが示唆され、これらが Ti の反応選択性発現に寄与していることが分かった。

第5章では本研究の総括を述べた。本研究により、清浄な Ti 表面は  $H_2$  に対して本質的に高い反応性を示し、触媒添加や熱的活性化は必要せず、室温付近での水素吸蔵反応を制御するためには、活性な Ti 表面を維持するために表面酸化を抑えることが重要であることがわかった。また、有機溶媒やグラファイトを用いた表面改質により、水素は透過できるが、酸素や水分の透過は阻害されるような表面層が生成され、これにより Ti の水素吸蔵特性の改善が可能であることが明らかになった。