

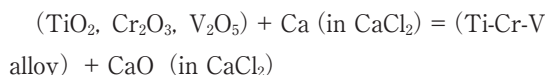
熔融塩化カルシウム中における酸化物共還元・酸化カルシウム電解再生法による Ti-Cr-V 水素吸蔵合金粉末の製造と特性評価

北海道大学大学院工学研究科

鈴木 亮 輔



3種類の自然界に安定に存在する酸化物TiO₂, Cr₂O₃, V₂O₅を乳鉢で機械的に混合した粉末を出発原料とし、780-950℃に保持した熔融塩化カルシウム溶液に設置した陰極Ti網の中に投入すると、CaOの電気分解によって発生したCaにより酸化物混合体は同時に還元され、金属粉末になるとともにTi-Cr-V三元系粉末が合成された。反応式で示すと、



反応後、試料を冷却して熔融塩から取り出し、塩を水で分離除去して得た粉末をX線回折測定装置、走査型電子顕微鏡観察、酸素濃度分析装置などで評価した。数μmの微細な粉末が軽く焼結した粒子であり、組成はほぼTi-Cr-Vの均一な固溶体合金であったが、一部分でわずかにTiやTiCr₂の生成が見られた。長時間反応させても不純物相が消失しないこと、および、陰極を熔融塩から引き出し、アルゴンガスを吹き付けて急冷したところ、不純物のない固溶体を得ることが出来たこと、などを総合すると、熔融塩中で徐冷すると固溶体から不純物相を析出するという状態図で現象を説明することが出来た。

さらに、得られた粉末を圧粉し焼結および急冷すると、水素吸蔵性を示し、アーク溶解法で得ら

れた文献値と水素吸蔵料はほぼ一致する性能であった。

なお、今回開発した反応原理はCa共還元であるので、副生成物CaOが発生する。しかしCaOは熔融塩化カルシウム中に溶けているので、その場で電気分解されて還元剤Caに再生されるので廃棄物を生じない。なお、3.2V以上では溶媒CaCl₂が分解されてしまい、1.8V以下であれば強い還元剤である純粋Caを得ることが出来ないため還元能力はかなり低下した。この間の電位で電解することにより酸化物中の酸素は炭素陽極からCOおよびCO₂ガスとして排出されることが判った。

以上、廃棄物のない新規な水素吸蔵合金合成方法を開発した。これは本合金系にとどまらず任意の合金系で大きな表面積を有する水素吸蔵合金粉末など機能性を有する合金粉末を安価でかつ大量に生産する製造方法の提案につながる。また、酸化物は微粉化しやすく混合も容易であって熔融混合などに比べると消費エネルギーも少なくすることが可能である。他の熔融塩に比べ、CaCl₂は水溶性が高いので工業的な利用に適している。このような利点を生かし、今後も本法の有用性を示すため、各種の合金粉末の製造に挑戦する予定である。