

実用的水素吸蔵合金とその応用製品の開発

久保, 和也

<https://hdl.handle.net/2324/2534449>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

令和元年度 博士論文

実用的水素吸蔵合金とその応用製品の開発

九州大学 工学府
水素エネルギーシステム専攻
先進水素システム研究室

久保 和也

主査 林 灯 教授
副査 西村 伸 教授
副査 秋葉 悦男 教授

2019年7月

目次

第1章 序論	1
1.1 背景.....	1
1.1.1 エネルギー基本計画の歴史.....	1
1.1.2 第5次エネルギー基本計画にみる水素エネルギー.....	4
1.1.3 水素エネルギーの現状と各種水素輸送・貯蔵方法.....	5
1.1.4 水素吸蔵合金を用いた水素の貯蔵技術.....	12
1.2 水素吸蔵合金材料.....	13
1.2.1 水素吸蔵特性.....	13
1.2.2 水素吸蔵合金材料の分類.....	20
1.2.3 水素吸蔵合金材料に求められる特性.....	21
1.3 本研究の目的と研究アプローチ.....	23
参考文献.....	25
第2章 実験方法	27
2.1 緒言.....	27
2.2 TiMnV系合金(AB ₂ 型)の合成とキャラクタリゼーション.....	27
2.2.1 TiMnV系合金の合成.....	27
2.2.2 X線回折測定(XRD)による安定相および格子定数の評価.....	30
2.2.3 誘導結合プラズマ(ICP)発光分光分析手法を用いた組成評価.....	31
2.2.4 光学顕微鏡を用いたサンプル観察.....	31
2.2.5 電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた元素分析.....	32
2.2.6 初期活性化および水素吸放出特性評価.....	33
2.3 BCC構造を有するTiCr系合金の合成とキャラクタリゼーション.....	34
2.3.1 BCC構造を有するTiCr系合金の合成.....	34
2.3.2 材料評価.....	36
2.3.3 グロー放電質量分析法(GD-mass)を用いた微量不純物の影響検討.....	36
2.3.4 走査型電子顕微鏡(SEM)を用いた構造解析.....	37
2.3.5 初期活性化および水素吸放出特性評価.....	37
2.3.6 中性子回折測定を用いた水素化物の構造および水素占有位置の解析.....	37
参考文献.....	41
第3章 AB₂型水素吸蔵合金の開発と特性評価	42
3.1 緒言.....	42
3.2 AB ₂ 型水素吸蔵合金の組成および熱処理の影響.....	42

3.2.1	目的.....	42
3.2.2	熱処理温度 1373K 条件での実験結果.....	43
3.2.3	熱処理温度を変化させたときの実験結果.....	45
3.2.4	冷却速度を変化させたときの実験結果.....	54
3.2.5	まとめ.....	56
3.3	AB ₂ 型水素吸蔵合金の置換元素の影響.....	56
3.3.1	目的.....	56
3.3.2	実験結果と考察.....	57
3.3.3	まとめ.....	67
3.4	AB ₂ 型水素吸蔵合金の急冷凝固の影響.....	68
3.4.1	目的.....	68
3.4.2	実験結果.....	68
3.4.3	信頼性評価試験.....	76
3.5	本章のまとめ.....	81
	参考文献.....	84
第4章	BCC構造を有する水素吸蔵合金の開発と特性評価.....	85
4.1	緒言.....	85
4.2	Ti-Cr-V三元系合金の水素吸放出特性に対する組織の影響.....	85
4.2.1	目的.....	85
4.2.2	実験結果と考察.....	85
4.3	Ti-Cr-V三元系合金の微量金属不純物の影響.....	92
4.3.1	目的.....	92
4.3.2	実験結果と考察.....	93
4.4	Ti-Cr系合金の組成および添加元素の影響.....	102
4.4.1	目的.....	102
4.4.2	実験結果と考察.....	102
4.5	Ti-Cr-Mo系合金の水素位置の解析.....	109
4.5.1	目的.....	109
4.5.2	実験結果と考察.....	109
4.6	Ti-Cr-Mo-V四元系合金の水素化特性および耐久性.....	116
4.6.1	目的.....	116
4.6.2	実験結果と考察.....	116
4.7	BCC構造を有する合金の歪除去の効果.....	121
4.7.1	目的.....	121
4.7.2	実験結果と考察.....	121

4.8 本章のまとめ.....	134
参考文献.....	136
第5章 水素吸蔵合金タンクの実用化に向けた改良研究.....	139
5.1 緒言.....	139
5.2 水素吸蔵合金と樹脂との複合化.....	140
5.3 水素吸蔵合金と樹脂との複合化実験の結果と考察.....	141
5.4 大型水素吸蔵合金タンクへの適用.....	146
5.5 本章のまとめ.....	153
参考文献.....	154
第6章 総括と今後の展望.....	155
発表論文.....	161
謝辞.....	164

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 エネルギー基本計画の歴史

エネルギー基本計画とは、エネルギー政策の基本的な方向性を示すためにエネルギー政策基本法に基づき政府が策定するもので、2002年6月に制定されたエネルギー政策基本法に基づき、「安全性」、「安定供給」、「経済効率性の向上」、「環境への適合」を基本方針とし、エネルギーを巡る国内外の情勢変化を踏まえ、エネルギー政策の基本的な方向性を示している。2003年10月に初めて策定されたエネルギー基本計画は、2007年3月に第2次、2010年6月に第3次、2014年4月に第4次と改定され、最も新しいものでは2018年7月に第5次の改定がなされた。

当初策定されたエネルギー基本計画では、エネルギーの大部分を海外に依存する日本が、エネルギーの安定供給の確保を確実にを行うことを第一の方針として定めていた。これは、2001年9月の米国における同時多発テロを始めとして、世界各地においてテロ事件や紛争が頻発していたことや、世界のエネルギー需要がアジア地域を中心に増加する傾向がみられ、石油産出地域の供給余力低下の可能性が指摘され始めたことによる。このとき日本では石油の中東依存度が9割近くまで達しており、脆弱なエネルギー供給構造の改善、リスクの低減を図ることを目的に、「省エネルギー」、「供給源の多角化」、「エネルギー源の多様化」、「石油とLPガスの備蓄水準の確保」、「エネルギー供給システムの構築」といった基本方針が出された。

エネルギー基本計画が策定された以降もエネルギー供給構造に変化はなく、アジアを中心とした世界的なエネルギー需要の急増や資源産出国の供給余力の低下のほか、石油価格が2006年から2008年の2年間で2倍になるなどのエネルギー価格の高騰といった国際的なエネルギー需給の逼迫傾向は高まる一方であった。また、2005年2月での京都議定書の効力発生に伴い、エネルギー問題と気候変動問題を始めとする環境問題との一体的解決が必要となった。このような状況から、2006年5月に新・国家エネルギー戦略が策定され、「世界最先端のエネルギー需給構造の実現」、「資源外交、エネルギー環境協力の強化」といった新たな戦略の方向性が示され、特に多様なエネルギーの開発、導入および利用が本格的に検討された。このとき、資源獲得競争の激化と資源産出国による資源の国家管理・外貨規制といった動きが活発化したことも相まって、原子力推進の動きが活発化した。そのため、2007年3月に改訂された第2次エネルギー基本計画では、原子力発電の積極的な推進と新エネルギーの着実な導入拡大が第一の方針として定められた。これを契機に「原子力立国」実現に向けた政策展開が進められ、原子力発電が基幹電源として位置づけられた。

日本で原子力発電が推進される中、原油価格は2004年以降も上昇し続け、2008年7月には史上最高値となる147ドル/バレルを記録した。これは2004年年初の4倍強の価格

であった。この価格上昇は、引き続き不安視されていた「将来の需給に対する懸念」や「紛争、テロなどの地政学的リスク」が最大限に影響したことによる。しかし2008年9月に米国の投資銀行であるリーマンブラザーズの経営破綻を受け、世界的な金融危機が始まり原油価格は暴落し2009年2月には40ドル/バレルを割り込むこととなった。このような原油価格の乱高下を受けて、日本のエネルギーリスクは高まる一方、2008年7月には北海道洞爺湖サミットで、世界全体の温室効果ガス排出量を2050年までに少なくとも50%削減するとの目標で一致をみた他、2009年9月の国連気候変動首脳会合で日本は、1990年比で2020年までに温室効果ガスを25%削減することを表明するなど、エネルギー問題と環境問題の一体的解決が更に推進されることとなった。このような状況のもと、2010年6月に改訂された第3次エネルギー基本計画では、エネルギーの安定供給の確保（energy security）、環境への適合（environment）、経済効率性（economic efficiency）の“3E”の実現を図ることが第一の方針として定められた。エネルギー安全保障強化の観点からは、(1)自給率の向上、(2)省エネルギー、(3)エネルギー構成や供給源の多様化、(4)サプライチェーンの維持、(5)緊急時対応力の充実、といった要素が具体的に挙げられたが、特に自給率の向上に関しては、明確な目標の下、中長期的にぶれない取り組みを進めることが宣言された。このときエネルギー自給率は、国産エネルギー（再生可能エネルギー等）と準国産エネルギー（原子力）を一次エネルギーと定義し、2010年当時18%だったエネルギー自給率を2030年に倍増させるという目標値が示された。また、電源構成に占めるゼロ・エミッション電源（原子力および再生可能エネルギー由来）の比率を2010年当時34%から、2030年には約70%（2020年には約50%以上）とすることが定められ、「エネルギー源のベストミックスの確保」が初めて示された。このとき最も注力されたのが、非化石エネルギーとして定義された原子力と再生可能エネルギーであり、この2つのエネルギーの積極的な利用拡大が進められた。

しかし、第3次エネルギー基本計画策定後、2011年3月に発生した東日本大震災および東京電力福島第一原子力発電所事故により、日本のエネルギー政策の方向性は大規模な調整が求められることとなった。原子力発電所が停止したことにより、震災前と比較して化石燃料の輸入が増加することなどにより、日本の貿易収支は赤字幅を拡大した。これは経済活動や家計の負担を増やし、雇用や可処分所得にも影響を及ぼした。さらに2013年9月には東京においてオリンピック・パラリンピック競技大会が2020年に開催されることが決定し、エネルギー需給構造の改善および環境問題の解決のほか、早急な経済状況の改善が必要となった。このような状況のもと、2014年4月に改訂された第4次エネルギー基本計画では、それまで基幹電源とされていた原子力の位置づけが大きく変化し、原発依存度を限りなく低減するという方向性が示され、エネルギー戦略が白紙に戻された格好となった。このとき、化石燃料への依存度の増大により貿易収支が赤字に転落したことを受け、“化石燃料輸入量の増大は、すなわち国富が海外へ流出していること”という考えが広まるとともに、原子力発電の「安全神話」が崩れたことにより電源供給における安全性がより重視されることとな

った。そのためエネルギー政策の基本的視点は、従来の“3E”から“3E+S”（Sは safety）とされ、安全性が前提にあると定義された。また、一次エネルギーの重要性のみならず二次エネルギー構造の在り方についても言及され、重要な二次エネルギーとして“電気”、“熱利用”と並んで“水素”が定義された。これまでのエネルギー基本計画の中でも“水素”の文言は記載されていたものの、このとき初めて水素が日本のエネルギー構造の中に本格的に組み込まれることとなった。

近年は 2016 年 11 月にパリ協定の効力が発生したこともあり、特に温室効果ガス削減に向けてエネルギーミックスの確実な実現が求められ、エネルギー転換や脱炭素化を進める方向性が示されている。2018 年 7 月に閣議決定された第 5 次エネルギー基本計画では、「長期的に安定した持続的・自立的なエネルギー供給により、我が国経済社会の更なる発展と国民生活の向上、世界の持続的な発展への貢献を目指す」と記されており、表 1.1 のように 3E+S の原則の下、安定的で負担が少なく、環境に適合したエネルギー需給構造を実現すること、つまり「より高度な 3E+S」が目標とされている。これらを具体化する 2030 年に向けた施策として、「再生可能エネルギーの主力電源化」、「原子力依存度の低減」、「化石燃料等の自主開発の促進」、「省エネの継続」などが示されているが、これに並んで「水素／蓄電／分散型エネルギーの推進」が記されている。また 2050 年に向けた対応としては、「再生可能エネルギー」に「水素／蓄電／デジタル技術開発」を組み合わせた施策や、「水素・蓄電等」による「分散型エネルギーシステムと地域開発」といった施策も記されており、再生可能エネルギーの主力電源化・安定電源化や分散型エネルギーシステムの推進に向けて、水素の活用が大きな期待を受けている。「水素を再生可能エネルギーと並ぶ新たなエネルギーの選択枝とすべく」といった記載もあり、日本が世界に先駆けて水素社会を実現するための方向性が示された。

表 1.1 「3E+S」と「より高度な 3E+S」の比較

	3E+S	より高度な 3E+S
安全最優先 (Safety)	○	+ 技術・ガバナンス改革による安全の革新
資源自給率 (Energy security)	○	+ 技術自給率向上／選択枝の多様化確保
環境適合 (Environment)	○	+ 脱炭素化への挑戦
国民負担抑制 (Economic efficiency)	○	+ 時刻産業競争力の強化

1.1.2 第5次エネルギー基本計画にみる水素エネルギー

第5次エネルギー基本計画に水素の基本的な戦略が示された背景には、水素が一次エネルギーの多様化と自給率の向上、ならびにCO₂排出量削減の両方が達成できる可能性があることにある。

主要国のエネルギー自給率に関して図1.1に示す。2015年の日本のエネルギー自給率は7.4%であり、ノルウェーの702.6%には遠く及ばないが、他のOECD諸国と比較しても非常に低い水準となっている。そのため、日本は資源を輸入してエネルギー源を確保しているが、原油の約86%は中東から、石炭の約75%はオーストラリアからなど、資源の調達先が特定の地域に集中しており、エネルギーセキュリティの観点から不安な面が多いのが現状である。また、自動車の燃料は約98%が石油であることや、火力発電所で消費するLNGなど、燃料のほぼ全量を輸入に頼っていることは、有事の際に日本のエネルギー供給体制が大きく不安定化することを意味している。

エネルギー自給率向上に向けて、水素エネルギーは、再生可能エネルギーを含めた多種多様なエネルギー源から様々な方法で製造でき、国内外を問わずあらゆる場所での製造が可能であることからエネルギーセキュリティの問題解決にもつながると考えられる。

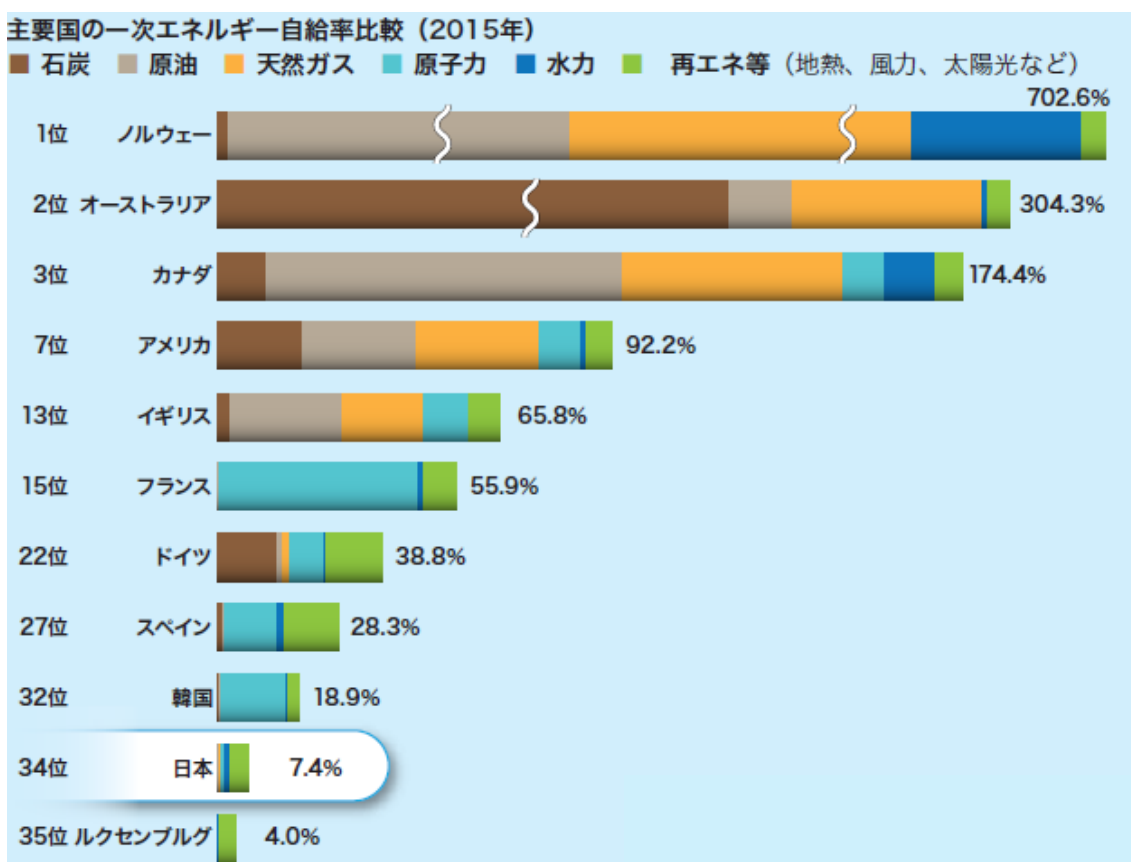


図 1.1 主要国の一次エネルギー自給率比較 (2015年) ⁽¹⁾

CO₂をはじめとする温室効果ガスに関しては、2030年に向けて26%削減、2050年に向けて80%削減を目指しているものの、2011年に発生した東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の爆発事故の影響で、LNGによる火力発電所の稼働率が高まっている状況であり、CO₂排出量削減に向けた抜本的な対策のためには、CO₂を排出しない燃料・エネルギーを導入していく必要がある。

CO₂排出量削減、再生可能エネルギーが着目されているが、電力変動や長期貯蔵に関する対策が必要不可欠である。水素は、例えば水の電気分解により製造できることから、必要となる電力を再生可能エネルギーから供給すれば、CO₂の排出はほぼゼロで水素を製造することが可能である。各種の水素製造法には、それぞれCO₂排出量に違いはあるが、いずれにしろ水素エネルギーを活用することで現状よりも大幅な削減効果があるとともに、国内外を問わずあらゆる場所での製造が可能であることからエネルギーセキュリティの問題解決にもつながると考えられる。

1.1.3 水素エネルギーの現状と各種水素輸送・貯蔵方法

2014年末のトヨタ自動車による燃料電池自動車MIRAIの市販化がきっかけとなり、特に水素エネルギーは注目されつつある。更に、水素の利用方法についても様々な検討がなされている。大量に水素を消費できるポテンシャルを有する水素発電^②などの検討や、水素を用いた蓄エネルギーシステムや分散型エネルギーシステムの開発が広く検討されている。例えば、鉄道に燃料電池電車を用いることで蓄積された水素エネルギーを地産地消で大量に消費する検討^③や、農業地域での水素利用の検討^④、電力と水素の複合エネルギーシステムの検討^⑤、建物での水素利用の検討^⑥、既存の再生可能エネルギーを用いた水素利用の検討^⑦など、様々な検討が行われている他、再生可能エネルギー由来の電力による水電解に固体高分子形水電解を用いる検討^⑧や自立型エネルギー供給システム^⑨の製品化も進められている。これらは地域の未利用資源を活用することも考慮に入っており、地域のエネルギー自給率の向上や新たな地域産業の創出なども期待されている。

以上のように様々な水素の利用方法が検討されているが、特に再生可能エネルギーからの余剰電力を気体燃料に変換して貯蔵・利用する方法をPower to Gas (PtG)と呼んでいる。再生可能エネルギーの中でも風力発電や太陽光発電などは気象条件によって発電量が変動するため、発電量が電力需要を上回るときは余剰電力を貯蔵する必要がある。従来の余剰電力貯蔵には、揚水式水力発電、蓄電池、フライホイールなどが利用されていたが、それぞれ、立地の制約、大容量化、コスト、短時間供給に限定される、といった欠点があることから、これらに代わる新たな電力貯蔵方法としてPtGが期待されている。PtGは蓄電池には難しいエネルギー貯蔵の長期貯蔵というメリットがある他、変換されるガスである水素やメタンには、燃料電池自動車や天然ガス自動車、水素発電や定置式燃料電池、石油精製の脱硫、水素還元製鉄、産業部門の熱需要、天然ガスパイプラインへの注入等、多様な用途が考えられている^⑩。PtGは2010年頃からドイツを中心に欧州で実証試験が進められてい

る。ドイツでは、既に再生可能エネルギーに起因する電力系統問題が顕在化しており、積極的に PtG の実証試験が進められている。ドイツが PtG の取り組みを推進している背景には、再生可能エネルギーの供給地と需要地間を結ぶ電力グリッドが脆弱である一方、国内のガスグリッドが発達していることがあげられる。表 1.2 にドイツでの主な PtG 実証事例を示す。1 か所あたりの設備容量が 1MW を超えるプラントが多いことが特徴である。最近では、ノルウェーの水電解装置メーカーである Nel がフランスで 2020 年までに 100 MW 級の PtG プラント建設計画を発表している他、イギリスの水電解装置メーカー ITM Power も 100 MW 級プラントのコンセプトを発表している。

表 1.2 ドイツでの主な PtG 実証事例

プロジェクト名	実施者	電解方式	入力電力 (kW)	水素発生量 (m ³ /h)	水素製造利用方法
Audi e-gas projekt	Etogas, EWE, Energie 他	Alkali	6,000	1,300	風力-水素、バイオガ スプラント-CO ₂ 、 メタン化、CNG 車
Hybridkraftwerk Prenziau	Enetrage 他	Alkali	600	120	風力-水素、 水素混焼コジェネ 風力発電出力安定化
Windpark RH2-WKA	NOW, HasseEng.他	Alkali	1,000	210	風力-水素、 コジェネ 地域へ熱電供給
Pilotanlage Falkenhangen	E.ON	Alkali	2,000	360	風力-水素、 天然ガス網へ 2%以内 で注入
Energie Park Mainz	Linde, Siemens 他	PEM	6,000	1,000	風力-水素、 天然ガス網や水素 ST へ供給
Wind Gas Hamburg	E.ON, Hydrogenics 他	PEM	1,000	265	風力-水素、 天然ガス網へ供給

このような世界の状況を受けて、わが国でも PtG の実証試験が数多く実施され始めている。表 1.3 に日本での PtG の実証事例を示す。経済産業省・NEDO や環境省などが中心となって取り組みが進められており、各機器の要素開発よりも PtG のトータルシステムとしてのエネルギー効率や経済性といった点を中心に検討がなされている。特に水素の利用方法は水素の輸送方法に特徴を持つものが多く、水素サプライチェーンの上流よりも下流に独自性を付与して進めているのが日本の PtG 実証といえる。日本は欧州と異なり、ガスグリッドの整備密度が希薄であることから、現状では水素や合成メタンのガスグリッドへの注入に課題が多い。そのため純水素燃料電池を用いた水素利用方法が主に検討されている。また、欧州と異なり MW 級の水電解装置の実証が少ないこともわが国の PtG 実証の特徴である。水素を製造するにあたり、1つの設備で大量の水素を製造できる方がコスト的にも有利に働くことが容易に想像できるが、日本ではそのような大規模な水電解装置の実証例が少なく、今後の大きな課題となっている。さらに大量の水素が製造された際の貯蔵方法も課題の 1 つである。欧州ではガスグリッドが発達していることや、広大な土地を有していることから、ガスグリッドへの水素注入や、枯渇したガス田、帯水層、岩塩空洞などに水素を地下貯蔵する方法が検討・実証されてきた。しかし、わが国ではそのような方法を採用できる環境にはないことから、今後、わが国に最適な水素貯蔵方法を探索していく必要がある。

表 1.3 日本での主な PtG 実証事例

プロジェクト名	実施者	電解方式	入力電力 (kW)	水素製造利用方法
水素（有機ハイドライド）による再生可能エネルギーの貯蔵・利用に関する研究開発	千代田化工建設 横浜国立大学	Alkali	100	風力-水素 有機ハイドライド 電力系統安定化
北海道に於ける再生可能エネルギー由来不安定電力の水素変換等による安定化・貯蔵・利用技術の研究開発	豊田通商 NTT ファシリティーズ 川崎重工業 フレイシエナジー テクノバ 室蘭工業大学	Alkali	100	風力-水素 有機ハイドライド 熱電併給

非常用電源を有する再生可能エネルギー出力変動補償用電力・水素複合エネルギー貯蔵システムの研究開発	東北大学 前川製作所	PEM	24	太陽光-水素 電力貯蔵 短期変動補償
再エネ利用水素システムの事業モデル構築と大規模実証に係る技術開発	東芝エネルギーシステムズ 東北電力 岩谷産業	Alkali	6,000	太陽光-水素 水素受給対応 電力需給バランス調整
CO2フリーの水素社会構築を目指した Power to Gas システム技術開発	山梨県企業局 東レ 東京電力ホールディングス 東光高岳	PEM	1,500	太陽光-水素 水素供給・利用
京浜臨海部での燃料電池フォークリフト導入とクリーン水素活用モデル構築実証	神奈川県、横浜市 川崎市、岩谷産業 東芝、トヨタ自動車 トヨタタービンアンドシステム 日本環境技研 豊田自動織機	PEM	50	風力-水素 簡易型水素充填車 燃料電池フォークリフト
富谷市における既存物流網と純水素燃料電池を活用した低炭素水素サプライチェーン実証	日立製作所 丸紅 みやぎ生活協同組合 富谷市	PEM	50	太陽光-水素 既存物流網での水素輸送
建物及び街区における水素普及を目指した低圧水素配送システム実証事業	大成建設、室蘭市 九州大学 室蘭工業大学 日本製鋼所 巴商会 北弘電社	PEM	5	風力-水素 水素吸蔵合金タンクでの水素輸送

このように、今後わが国が水素エネルギーを有効に利用していくうえで支えとなるのが水素の貯蔵・運搬技術である。既に商用化されている燃料電池自動車および水素ステーションに関しては、水素を高圧化^{(11),(12)}もしくは液化⁽¹³⁾して輸送・貯蔵することが推進されている。燃料電池自動車は水素を燃料とし、高い環境性能、長い航続距離、短い充填時間などのメリットを持つことから、次世代自動車としての期待が高い。2019年3月に策定された水素・燃料電池ロードマップでは、2017年12月に策定された水素基本戦略での目標値に対して新たにコスト目標が定められるなど、目標実現に向けた具体的な行動が明確化された(図1.2)。水素ステーションの水素供給方式には、水素製造装置を敷地内に有するオンサイト方式と水素製造装置を敷地内に有さないオフサイト方式、充填性能に直接関わる設備を架台に搭載して移動可能にした移動式の3種類がある。オフサイト方式では、水素ステーション以外の場所で水素を大規模生産し、これを水素ステーションに輸送しているが、圧縮水素の場合は高圧水素トレーラーで、液化水素の場合は液化水素ローリーで運搬している⁽¹³⁾。水素ステーションでは、圧縮水素の場合は水素蓄圧器に貯蔵されるが、主にタイプ3容器(アルミ合金ライナーのCFRPフルラップ複合容器)やタイプ1容器(低合金鋼で作られた金属容器)が使用されている。一方、液化水素の場合、液体水素タンクに貯蔵して水素を供給している。燃料電池自動車はタイプ4容器(プラスチックライナーのCFRPフルラップ複合容器)に水素が貯蔵されている。このように、燃料電池自動車そのものが高圧水素ガスタンクを搭載しているような利用方法においては、最終的に70MPa以上に昇圧する必要があることから、運搬時の圧縮エネルギー等が無駄になることがないため、水素の貯蔵・運搬には高圧水素や液化水素が用いられている。更なる水素の利用拡大に向けてコスト低減の具体的なアクションプランが水素・燃料電池戦略ロードマップでは明確に示されている。

基本戦略での目標		目指すべきターゲットの設定	ターゲット達成に向けた取組	
利用	モビリティ	FCV 20万台@2025 80万台@2030	2025年 <ul style="list-style-type: none"> ● FCVとHVの価格差 (300万円→70万円) ● FCV主要システムのコスト (燃料電池 約2万円/kW→0.5万円/kW) (水素貯蔵 約70万円→30万円) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 徹底的な規制改革と技術開発
		ST 320か所@2025 900か所@2030	2025年 <ul style="list-style-type: none"> ● 整備・運営費 (整備費 3.5億円→2億円) (運営費 3.4千万円→1.5千万円) ● ST構成機器のコスト (圧縮機 0.9億円→0.5億円) (蓄圧器 0.5億円→0.1億円) 	<ul style="list-style-type: none"> ● 全国的なSTネットワーク、土日営業の拡大 ● ガリガソノ/エビエ併設STの拡大
		バス 1200台@2030	20年代前半 <ul style="list-style-type: none"> ● FCバス車両価格 (1億500万円→5250万円) ※トラック、船舶、鉄道分野での水素利用拡大に向け、指針策定や技術開発等を進める	<ul style="list-style-type: none"> ● バス対応STの拡大
利用	発電	商用化@2030	2020年 <ul style="list-style-type: none"> ● 水素専焼発電での発電効率 (26%→27%) ※1MW級ガスタービン 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高効率な燃焼器等の開発
		グリッドパリティの早期実現	2025年 <ul style="list-style-type: none"> ● 業務・産業用燃料電池のグリッドパリティの実現 	<ul style="list-style-type: none"> ● 小規模の技術開発

図1.2 水素利用に対するアクションプラン
(出典 水素・燃料電池戦略ロードマップ(経済産業省))

一方、大量輸送・貯蔵の場合は液化水素⁽¹⁴⁾や有機ハイドライド⁽¹⁵⁾、アンモニア⁽¹⁶⁾などが候補としてあげられている。再生可能エネルギーを用いて製造した水素を大陸間輸送することは、30年以上前から活発に検討が行われている（表 1.4）。ユーロケベックプロジェクト（EQHHPP）では、カナダで水力発電による電力を用いて製造した水素をドイツに輸送する計画である。水素輸送媒体として有機ハイドライド（メチルシクロヘキサン）、アンモニア、液化水素について、水力発電 100 MW を電気分解して得られた水素を輸送する場合のエネルギー効率やコスト等の算出および比較を行った。ユーロケベックプロジェクトは 1986 年から 1998 年まで実施された。それ以外にも、アイスランドでは地熱または水力を用いて発電した電力によって水素を製造し、欧州各国に輸送する事業化検討（EURO-HYPORT）や、太陽光発電で製造した水素を中東と欧州間で輸送する検討（HYSOLAR）、アルゼンチンのパタゴニア地方で風力由来の電源から水素を製造して輸出するプロジェクトなどが検討された。わが国では、水素利用国際クリーンエネルギーシステム（WE-NET）プロジェクトが代表的なものであり、1993 年から 2003 年まで実施された⁽¹⁷⁾。

表 1.4 水素の国際輸送プロジェクトの概要⁽¹⁸⁾

プロジェクト	輸送区間	水素源	水素輸送形態
EQHHPP	カナダ→欧州	水力	液化水素、有機ハイドライド、アンモニア
NHGE	ノルウェー→欧州	水力	液化水素
EURO-HYPORT	アイスランド→欧州	水力、地熱	液化水素
HYSOLAR	独→サウジアラビア	太陽光	液化水素
HIHEPP	ハワイ→他国	潮流	—
風力利用	アルゼンチン→他国	風力	液化水素
氷河利用	グリーンランド	水力、氷河	液化水素
WE-NET	カナダ→日本	水力	液化水素、アンモニア、メタノール

様々な水素の輸送方法が研究開発されているが、実用化されている水素の輸送形態は、先述した圧縮水素と液化水素である。圧縮水素は気体を高密度化して輸送を効率化できるものの、容器の圧力設計の制約上、大型化に限界がある。そのため、大量輸送を行う場合は、液体として輸送する方が有利となる。液化水素は沸点が 20 K であり LNG より 90 K 以上低い他、体積あたりの潜熱も約 1/7 であることから、LNG と比較して 10 倍程度蒸発しやすい。このため、液化水素の貯蔵容器には約 10 倍の断熱性能が求められるものの、液化水

素輸送・貯蔵のための超断熱技術によるボイルオフ低減技術の開発はほぼ終了し⁽¹⁹⁾、エネルギー効率の向上が図られている。なお、陸上での液化水素輸送は既に技術が確立されているものの、海上輸送については輸送手段や荷揚げ・積み下ろし時のローディングシステム等の開発が今後必要となる。そのため 2015 年から、液化水素の長距離大量海上輸送技術および荷役技術の実証試験のため、日本とオーストラリア間の運航を行える液化水素船の設計・製作が進められているとともに、神戸空港島に液化水素基地が建設されている。

一方、有機ハイドライドによる大量輸送に関しても実証フェーズに移行している。有機ハイドライドは、水素をトルエン (C_7H_8) などの芳香族と水素化反応させて、分子内に水素を取り込んだメチルシクロヘキサン (C_7H_{14}) などの飽和環状化合物に転換することで、常温・常圧で貯蔵および輸送ができる技術として注目を集めている。1 L のメチルシクロヘキサンの液体に約 530 L の水素ガスを貯蔵することができることや、既存の大型タンクによる貯蔵やケミカルタンカー、ケミカルローリーでの輸送が可能であり、既存の石油流通インフラの転用が可能であることを特徴とする。メチルシクロヘキサンから脱水素化して生成したトルエンは、そのまま繰り返し水素化に利用される。水素化反応や脱水素化反応に用いられる触媒は、白金を 1 nm 以下の粒子にしてアルミナ担体の表面全体に高分散させた新規の触媒⁽²⁰⁾であるが、水素化反応温度は 250℃程度、脱水素化反応温度は 400℃程度を必要とする。このときの反応圧力は 1 MPa 以下である。脱水素化反応時に生成する水素にはトルエン等の有機化合物が混入することが避けられないため、燃料電池自動車など水素品質が要求される利用方法においては、不純物を除去するための精製プロセスが必須である。しかし有機ハイドライドは、既存インフラが活用でき、追加的な設備投資を削減できる長所を持つことから、2013 年には毎時 50 Nm³ の水素化反応が可能なパイロットプラントが建設され、水素化・脱水素化反応に関するデータ取得が行われた。2020 年には東南アジアのブルネイ・ダルサラーム国から川崎市に有機ハイドライドを海上輸送し、脱水素化して水素を発生させ、製油所内の火力発電設備の燃料として燃料ガスに混合利用させる実証試験が開始されており、水素の輸送方法の 1 つとして検討が進められている。

2014 年にスタートした内閣府が主導する SIP (戦略的イノベーション創造プログラム) において、アンモニアの利用について本格的な検討が行われた。この「エネルギーキャリア」事業では、アンモニアを燃料とするガスタービン、石炭ボイラーでの石炭・アンモニア混焼、工業炉バーナーでのアンモニア混焼、アンモニア燃料電池などのアンモニア利用技術が開発されるなど大きな成果があげられている。ここで使用されるアンモニアは再生可能エネルギーを電源として水電解により製造された水素と窒素を反応させて製造する CO₂ フリーのものが主に対象とされている。アンモニア合成触媒として、希土類酸化物および炭素材料を担体とする 2 種類の Ru 触媒が開発されている⁽²¹⁾。最適な反応温度は 923 K で、従来型の Ru 触媒よりも 2 倍以上のアンモニア生成速度が見出されている。2018 年に建設されたアンモニア合成の実証試験装置は、標準条件で 20 kg/day の液体アンモニアの製造能力を有している。一方、アンモニアの分解にも 923 K が必要で、生成・分解に必要とされる熱

エネルギーは大きい、アンモニア自体が肥料として流通しているということもあり、エネルギーキャリアとしての役割が近年大きくクローズアップされている。しかし、アンモニアは可燃性であることや、健康に対する有害性もあるため、取り扱いには充分注意が必要な物質である。

まだ研究開発フェーズではあるが、ギ酸 (HCO_2H) を水素キャリアとして利用する方法が注目されている⁽²²⁾。ギ酸は二酸化炭素と水素が1モルずつ反応して生成した化学式をもつため、水素キャリアとしてと二酸化炭素の固定の両方の位置付けがある。ギ酸の水素貯蔵量は、重量貯蔵密度 4.3 wt%、体積貯蔵密度 53 kg/m^3 で、アンモニア (17.8 wt%、 121 kg/m^3) より小さく、メチルシクロヘキサン (6.2 wt%、 47 kg/m^3) に近い値をもつ。特徴は脱水素にかかる反応温度であり、373 K 以下の低い温度でも反応が進行する。ギ酸を分解する際、脱水素化反応 ($\text{HCO}_2\text{H}[\text{l}] \rightarrow \text{H}_2[\text{g}] + \text{CO}_2[\text{g}]$) と脱水反応 ($\text{HCO}_2\text{H}[\text{l}] \rightarrow \text{H}_2\text{O}[\text{g}] + \text{CO}[\text{g}]$) が競争して起こる。脱水反応は一酸化炭素を発生し、燃料電池の触媒を被毒することから、脱水素化反応のみを進める触媒が研究されている。種々触媒が検討される中、一酸化炭素を含まず水素と二酸化炭素が得られる触媒も開発されており⁽²³⁾、今後の研究の発展が期待されている。

以上のように、水素の貯蔵・輸送技術は現状でも様々な方法が検討されており、既に実証フェーズに移行しているものも多い。水素は常温では気体であるため体積エネルギー密度が低いことから、いかに高密度に貯蔵するかが課題である。高密度水素貯蔵の指標としては、限られたスペースにいかに多量の水素を貯蔵できるかを表す体積貯蔵密度と、限られた重量でいかに多量の水素を貯蔵できるかを表す重量貯蔵密度、の二つが挙げられる。さらに、水素貯蔵・輸送の安全性の確保も課題となる。水素を用いた蓄エネルギーシステムや分散型エネルギーシステムにおいては、工業地域や準工業地域のみならず、住宅地域に近いところで水素を利用する実証や検討が増加してきているが、このような場所で水素を貯蔵する際は特に安全性が重要となるとともに、水素貯蔵のために広大な土地を準備できるケースが少ないことから、コンパクトに水素を貯蔵することも重要となる。

1.1.4 水素吸蔵合金を用いた水素の貯蔵技術

水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵技術は、①室温付近で水素を大量に且つコンパクトに且つ速やかに吸放出でき、数百度といった高温の媒体を必要としないこと、②高圧ガス保安法の適用範囲外となる 1 MPa 以下で扱うことができ、資格者を必要とせずに水素を取り扱うことができること、③ガス状で水素を貯蔵せず、水素化物という形の固体で水素を貯蔵することから、万が一容器に亀裂が入ったとしても一気に水素を放出することがないことを特徴とする。水素を安全に且つ手軽に扱える貯蔵媒体として使用方法の拡大が期待され、水素エネルギーの利用拡大とともに、水素吸蔵合金を用いた貯蔵技術の増大が見込まれている。

水素吸蔵合金は、1967年に米国のブルックヘブン国立研究所の Reilly らのグループが Mg_2Cu において多くの水素を容易に吸蔵することを見出した⁽²⁴⁾ことに始まるとされてい

る。しかし、 Mg_2Cu は水素を吸蔵すると不均化して MgH_2 と Cu になることから、可逆的な反応が進むことはなかった。その後 1968 年に Mg_2Ni が水素と反応して水素化合物を形成することが発見され⁽²⁵⁾、これが歴史的にみて最初の実用的水素吸蔵合金とされているが、水素貯蔵・輸送容器に利用する場合には水素放出温度が $250^{\circ}C$ 以上と高いことが問題視された。しかし、これを契機に様々な水素吸蔵合金が開発されることとなった。

希土類系水素吸蔵合金は、1968 年にオランダのフィリップス研究所によって偶発的に発見された⁽²⁶⁾。強力な永久磁石材料である $SmCo_5$ の表面を酸で洗浄すると磁力が減少する原因が、酸により発生する水素を $SmCo_5$ が多量に吸蔵することを見出したことがきっかけで、この合金が室温、2 MPa で水素を吸蔵し、圧力を下げると水素を放出することが発見された。この発見がきっかけとなり様々な希土類系水素吸蔵合金 (AB_5 型合金) が開発された。この中には代表的な水素吸蔵合金である $LaNi_5$ ⁽²⁷⁾ があり、室温で水素を可逆的に吸放出することが報告された。

米国のブルックヘブン国立研究所から、1974 年に $TiFe$ ⁽²⁸⁾ が報告された。この合金は他の合金と比べて安価で実用化されやすい合金として定置式水素貯蔵の研究対象とされてきたが、最初の水素化が困難であり、初期活性化 (水素吸蔵合金の水素吸蔵・放出反応を安定化させるために、最初に数回水素を吸蔵、放出させる処理) を容易にするための合金開発が行われた。

1976 年頃から様々な新しい水素吸蔵合金が開発されるようになり、1978 年には La を Mm (ミッシュメタル：未精製の希土類元素の混合物) に置き換えた $MmNi_5$ ⁽²⁹⁾、 Mm の置換元素として検討され始めた後それ自体の合金も開発された $CaNi_5$ ⁽³⁰⁾、1979 年には $TiFe$ の初期活性化改善として開発された $TiCo$ ⁽³¹⁾、結晶構造がラーベス相である $TiCr_2$ ⁽³²⁾、1981 年には Zr をベースにした $ZrMn_2$ ⁽³³⁾ といった代表的な水素吸蔵合金が次々と報告され、本格的な水素吸蔵合金の開発が始まった。

先述の通り、水素の貯蔵媒体として期待されている水素吸蔵合金は、安全・安心・手軽に水素を貯蔵できるという特徴から「特に水素を扱ったことはないがエネルギーとして水素を利用したい」という一般ユーザーにとって、現状でも非常に魅力的な水素貯蔵媒体であり、水素貯蔵媒体として水素吸蔵合金が普及することは、民間での水素エネルギー利用を大きく加速させることにつながると考えられる。このため、水素吸蔵合金には更なる高吸蔵化、低コスト化などが求められている。

1.2 水素吸蔵合金材料

1.2.1 水素吸蔵特性

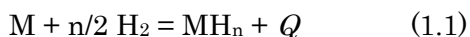
表 1.5 に水素の各種水素貯蔵方法の特性比較を示す。水素吸蔵合金を用いた水素の貯蔵は、重量貯蔵密度においては圧縮水素や液体水素での貯蔵に及ばないことから、現状では燃料電池自動車などの移動体向けの水素貯蔵媒体として適用されていない。しかし、体積貯蔵

密度では、水素吸蔵合金材料は圧縮水素や液体水素による貯蔵以上の水素密度を示していることから、コンパクトに水素を貯蔵できることが大きな特徴となっている。そのため、水素吸蔵合金は、特に定置式での水素貯蔵方法として検討されており、且つ 1 MPa 以下の低圧の水素雰囲気下で貯蔵できることから、1.1.3 でも述べたとおり住宅地域に近いところでの水素貯蔵媒体として期待されている。水素貯蔵材料としてはアンモニアやトルエンといった有機物も多くの水素を含有しているが、有機物の場合は可逆的な反応を起こさせるためには高温の条件が必要となることから、遠隔地からの大量水素輸送媒体として、港などでプラントを用いて水素を取り出す用途で主に検討が進められている。このように、水素吸蔵合金材料は現存する水素貯蔵媒体の中で最も体積貯蔵密度が高い媒体であり、特性的にも人の暮らしに近いところでの水素貯蔵に適した材料と言える。

表 1.5 各種水素貯蔵方法の特性比較

水素貯蔵方法	水素吸蔵合金	圧縮水素	液体水素
貯蔵圧力	~1 MPa	~70 MPa	~1 MPa
貯蔵温度	常温	常温	< 20.3 K
重量貯蔵密度 (容器含む)	約 0.8 wt%	約 5.7 wt%	約 5.1 wt%
体積貯蔵密度 (容器含む)	500 NL / L	275 NL / L	330 NL / L
特徴	常温・常圧下で貯蔵が可能 (高压ガス保安法適用外)	圧縮機が必要 (高压ガス保安法適用)	ボイルオフガスが発生 (1~5% / 日)

水素吸蔵合金材料のもう 1 つの大きな特徴は、単に多量の水素を貯蔵できるだけでなく、室温付近の温度にて数気圧の水素を用いた圧力操作で、可逆的に水素を吸放出できることにあり、反応も非常に速いことである。水素吸蔵合金と水素との反応は、他の化学物質と同様に化学反応であり、式(1.1)で表すことができる。



式中 M は金属を示しており、1 mol の金属と n mol の水素原子が反応し、金属水素化物 MH_n を形成することを示している。ここで Q は反応熱を示しており、水素吸蔵時は通常、発熱反応、水素放出時は吸熱反応である。したがって、水素吸蔵反応を継続させるためには発生する反応熱を除去することが必要であり、水素放出反応を継続させるためには熱を供

給することが必要となる。

水素化反応の自由エネルギー変化 ΔG° は以下の二つの式で表すことができる。

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (1.2)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (1.3)$$

ここで、 ΔH° は水素化物生成のエンタルピー変化、 ΔS° は水素化物生成のエントロピー変化、 T は絶対温度、 R は気体定数、 K は反応の平衡定数を示している。式(1.1)の反応では固体の活量は1とおけるので、平衡定数 K は式(1.4)で表すことができる。

$$K = 1 / P(\text{H}_2) \quad (1.4)$$

ここで $P(\text{H}_2)$ は平衡水素圧力を示しており、式(1.2)～式(1.4)より、以下の関係を得ることができる。

$$\ln P(\text{H}_2) = \Delta H^\circ / RT - \Delta S^\circ / R \quad (1.5)$$

式(1.5)は平衡水素圧力の対数 $\ln P(\text{H}_2)$ が $1/T$ に対して直線的に変化すること、またその傾きが ΔH° を与え、そのy切片が ΔS° を与えることを示している。ここで ΔH° は負の値であり、発熱反応となる。 ΔS° は主として気体水素の存在によるものであり、第一近似としては ΔS° を $-S^\circ_{\text{H}_2}$ (気体水素の絶対エントロピー $S^\circ_{\text{H}_2}$ は101.3 kPa、298.15 Kで130.57 J/mol·K)とおくことができる。 $P(\text{H}_2)$ がちょうど1気圧になる温度を T_0 とすると、式(1.5)から式(1.6)が得られる。

$$\Delta H^\circ = T_0 \Delta S^\circ \quad (1.6)$$

式(1.6)に、 $\Delta S^\circ = -S^\circ_{\text{H}_2}$ および $\Delta H^\circ = -\Delta H^\circ_{\text{d}}$ (分解反応の標準エンタルピー変化)を代入すると式(1.7)が得られる。

$$\Delta H^\circ_{\text{d}} = T_0 S^\circ_{\text{H}_2} \quad (1.7)$$

ここで、 $\Delta H^\circ_{\text{d}}$ と T_0 を各種金属水素化物についてプロットすると、図1.3のような直線関係が得られ、その切片はほぼ $S^\circ_{\text{H}_2}$ に近い値が得られる⁽³⁴⁾ことがわかっている。このことから、水素化によるエントロピー変化は材料によらず一定($\cong S^\circ_{\text{H}_2}$)であることが判明したが、これは気体の水素が固体に吸蔵されたため、気体の水素が持つエントロピーが失われたことに起因すると考えられる。

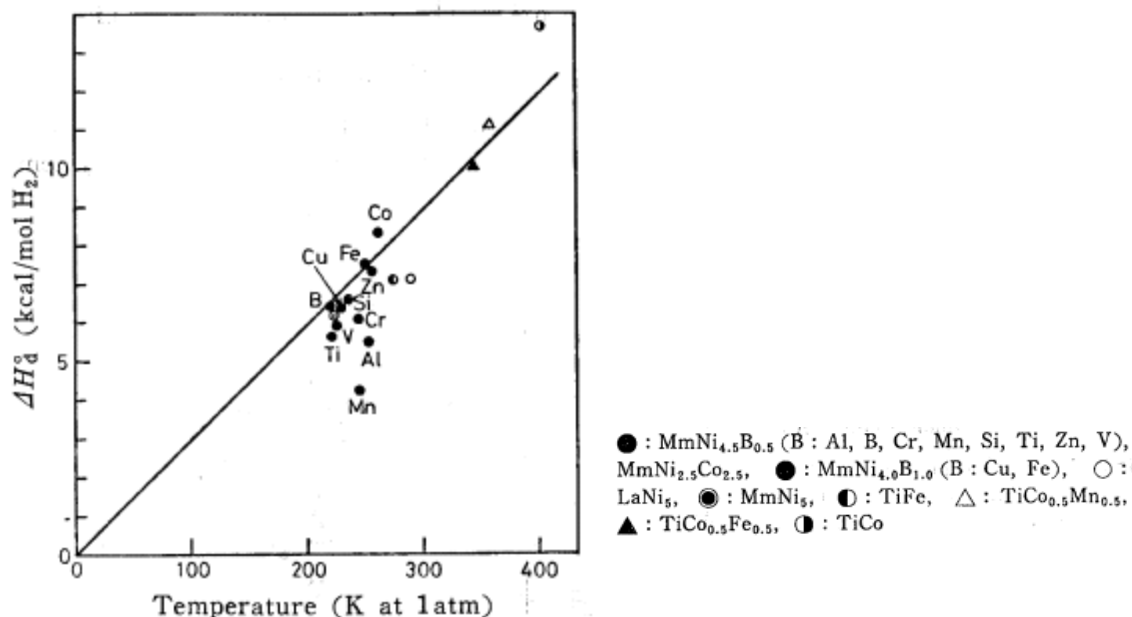


図 1.3 各種金属水素化物の分解の標準エンタルピー変化と
解離圧が 1 気圧になる温度との関係⁽³⁴⁾

式(1.5)で表される平衡水素圧力と温度 ($1/T$) との関係を図に示したものを **van't Hoff** プロットと呼んでいる。図 1.4 に種々水素吸蔵合金材料の **van't Hoff** プロット例を示す。上述のとおり、個々はほぼ直線関係を示しており、その傾きからエンタルピー変化 (ΔH^0) を求めることができる。また、個々の直線の y 切片は同じ値、すなわち $S_{H_2}^0$ に向かっていることもわかる。図 1.4 のように、合金の種類によって **van't Hoff** プロットの傾きが大きく異なるため、水素吸蔵合金を使用する温度・圧力条件によって、合金系の選択をすることができる。また、**van't Hoff** プロットから合金のエンタルピー変化を求めることで、水素吸蔵合金を使用する際の媒体条件の設計をすることができる。このように、水素吸蔵合金の水素化反応は、外部の水素圧力や合金の温度と密接に関係することから、これらのパラメーターによって反応を制御することが可能ともいえる。ここで水素化物生成のエンタルピー変化が小さいと発生する熱量が少なく、供給する媒体の量や温度の条件が緩和されることから、エンタルピー変化は $-20 \sim -30 \text{ kJ/mol H}_2$ の範囲にあることが望ましいと言われている⁽³⁵⁾。

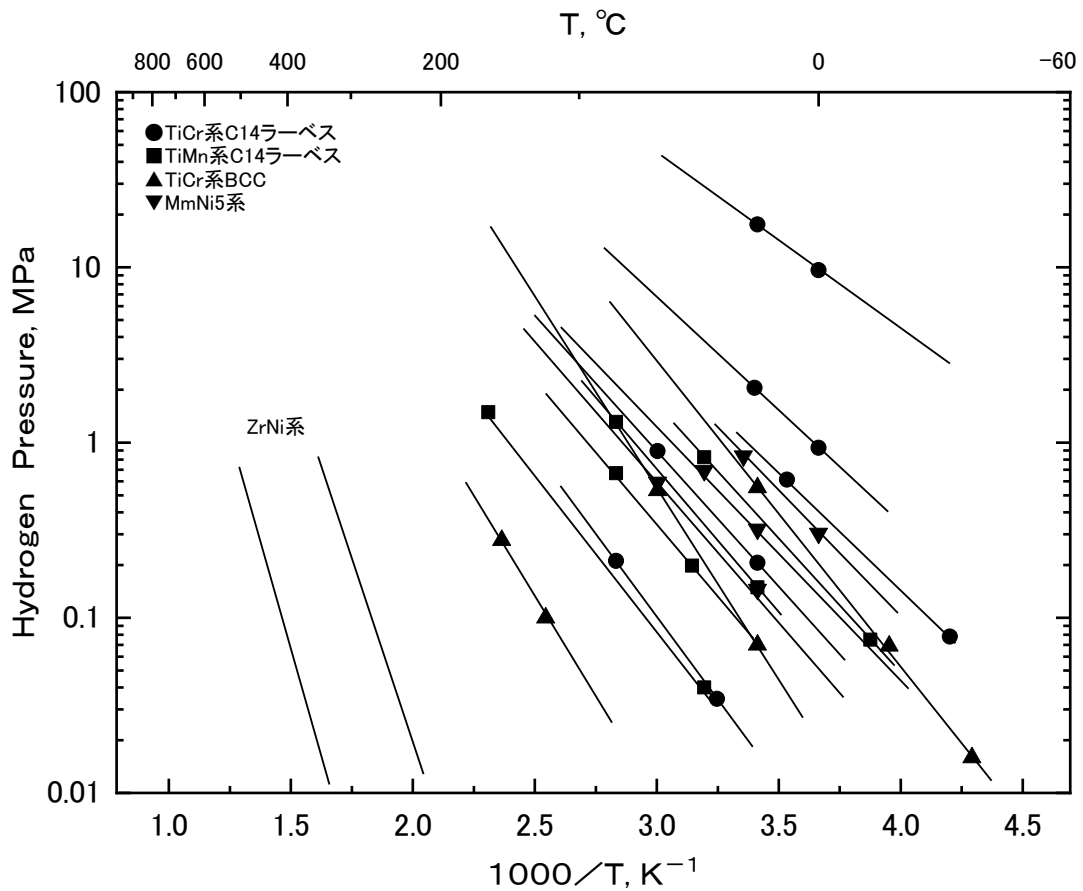


図 1.4 種々水素吸蔵合金材料の van't Hoff プロット例

図 1.5 に、金属-水素反応の典型的な圧力-組成-等温線図 (P-C-T 線図) 例を示す。金属-水素反応の平衡状態図は、反応パラメーターである平衡水素圧力、温度、金属中の水素濃度の 3 つで決定されるため、本来は三次元で表すことが適切であるが、一般的な P-C-T 線図は温度軸に直交した断面を抜き出して図示したものとみることができる。図 1.6 には、P-C-T 線図と van't Hoff プロットとの関係も示している。P-C-T 線図において、横軸の水素濃度は、金属中の水素原子の数と金属原子の数との比 (H/M) や金属 1 g 中の水素量 (cc/g) や金属中の水素重量と金属重量との比 (wt%) など表すことができる。金属表面が清浄であれば、水素は容易に金属中に吸蔵され固溶していき水素固溶体 (α 相) を形成する。水素固溶体における水素の固溶量は、水素圧力の 1/2 乗に比例して増加することが知られており⁽³⁶⁾、P-C-T 線図上では水素圧力の急激な上昇域と対応している。金属中の水素固溶量がある濃度に達成すると、水素固溶体の一部は式(1.1)に従って金属水素化物 (β 相) を形成するようになる。さらに水素を吸蔵し続けると、固溶体中の金属水素化物相の占める割合が増加していく。そして、この反応は一定水素圧力のもとで進行する。これは Gibbs の相律によって、以下のように、式(1.8)が成り立つことに由来する。

$$F = C - P + 2 \quad (1.8)$$

F (自由度)、 C (成分の数)、 P (相の数)

※二相共存領域の場合、 $C=2$ (M、H)、 $P=3$ (気相、 α 相、 β 相)

水素と既に反応した水素化物と未だ反応していない合金の二相が共に共存する領域では、式(1.8)から自由度が1(組成)となって圧力が変化しないからである。このプラトーを示す水素圧力を平衡水素圧力と呼んでおり、図 1.6 のように van't Hoff プロットを作成する基礎となっている。

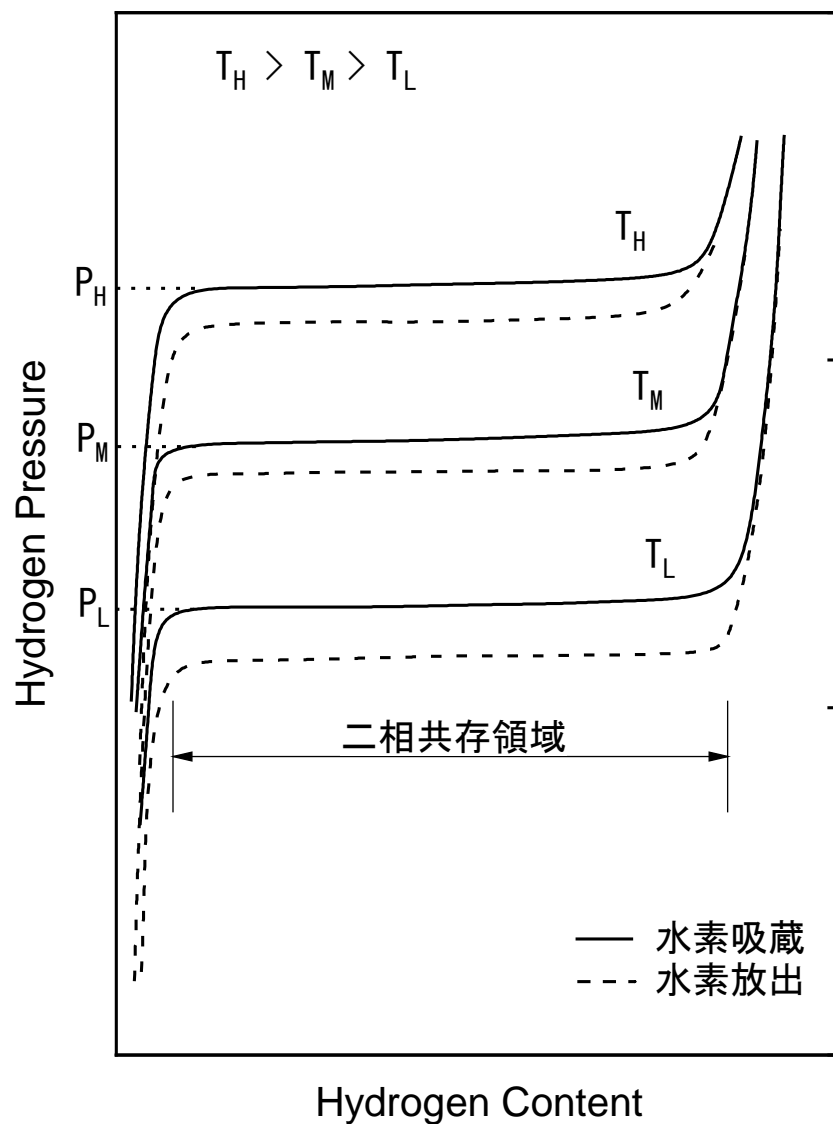


図 1.5 P-C-T 線図の例

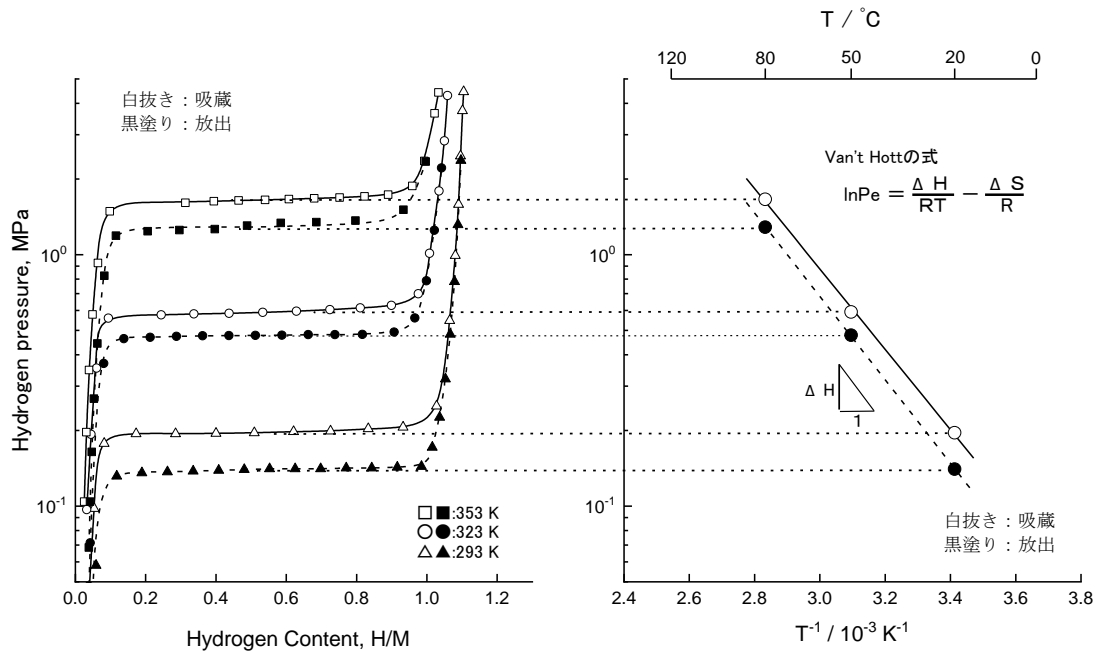


図 1.6 P-C-T 線図と van't Hoff プロットとの関係

金属すべてが水素化物を形成し終わると、金属水素化物中に水素が固溶し始め、水素圧力は再び上昇する。したがって P-C-T 線図は、最大水素吸蔵量、有効水素移動量（プラトー領域幅）、複数の水素化物相の存在などを一目で知ることができる他、水素吸蔵圧力と水素放出圧力との差（ヒステリシス特性）やプラトー平坦性などを評価することもでき、水素吸蔵合金の特性を評価するために必須のものである。

このような機能を有する水素吸蔵合金は、単に水素を吸放出する水素貯蔵媒体にとどまらず、水素ガスの圧力（機械的エネルギー）から発熱反応や吸熱反応による熱エネルギーを取り出したり、逆に熱エネルギーを投入することにより水素ガスを放出して高い圧力（機械的エネルギー）を取り出したりすることも可能である。また、水素ガスの代わりに電気化学的に発生する水素イオンを吸蔵させる場合、水素化物は電気的な中性状態を保つことから、水素イオンの持つ電荷も取り出すことができ、電気的エネルギーを貯蔵することも可能である。これらは、ヒートポンプ^{(37),(38)}、水素圧縮装置^{(39),(40)}、ニッケル水素電池⁽⁴¹⁾などで実用化あるいは研究開発されており、様々なエネルギー変換機能を有する材料とすることができる。その他、水素の選択吸収性を利用した水素の分離・精製システム^{(42),(43)}や、水素吸蔵合金の活性表面を利用した触媒利用⁽⁴⁴⁾など、様々な機能の実用化開発が進められている。

1.2.2 水素吸蔵合金材料の分類

これまでに開発された水素吸蔵合金のほとんどは、周期表の第 2 族から第 5 族に属す元素が主構成元素となっており、単体で金属水素化物を形成する金属元素 (A 元素) と遷移金属に属し水素化物を形成しない金属元素 (B 元素) との組み合わせからなる。水素はこれらの合金中に容易に固溶され、ある水素固溶濃度に達すると金属水素化物を形成するが、その際に水素は特定の格子間サイトを占有する。水素吸蔵合金の水素吸蔵特性は、この格子間サイトにおける水素と金属原子との相互作用によって決定される。そのため水素吸蔵特性は、合金の結晶構造に大きく依存する。

表 1.6 に代表的な水素吸蔵合金の分類とその水素吸蔵特性を示す。

AB_5 型合金⁽²⁷⁾は最も初期に発見され、これまでに最も精力的に合金開発や基礎的特性が調査されてきた合金系である。最大水素吸蔵量は $H/M=1$ 程度にとどまるものの、プラトー平坦性やヒステリシス特性が良好であることから、最も実用性の高い水素吸蔵合金として現在も利用されている。さらに初期活性化が非常に容易で、反応も速いことから、現状で実用化されている合金は、この合金系かこれをモディファイした合金系がほとんどである。しかし水素吸蔵合金の用途拡大のためには、更なる最大水素吸蔵量の増加が求められている。また、使用される元素が希土類元素やニッケルなどのレアメタルであることから、資源セキュリティの観点からも異なる合金系の開発が求められている。

AB_2 型合金^{(45),(46)}は A 元素に Ti や Zr、B 元素に Cr や Mn や V を用いる合金系で、その組み合わせによって多くの合金系が開発されている。この合金系では、結晶構造を変化させることなく様々な元素を置換することができ、P-C-T 特性を連続的に変化させることが可能と考えられる。また最大水素吸蔵量も $H/M=1.5$ を示す合金もあることから、潜在的な高吸蔵能を活かして更なる特性改善が図られることが期待されている。

AB 型合金⁽⁴⁷⁾は $H/M=0.5$ 付近に β 水素化物相を、 $H/M=1$ 付近に γ 水素化物相を形成する合金系であるため、P-C-T 特性において二段プラトーを示すことやヒステリシスが比較的大きいことを特徴とする。そのため、二段プラトーの改善や耐久性の改善⁽⁴⁸⁾が現在も進められている。また初期活性化が難しいことも知られており、初期活性化の改善などが現在も行われている^{(49),(50)}。この合金系は使用される元素が Ti や Fe などであることから、資源セキュリティや合金の低コスト化の観点から、水素吸蔵特性の改善が大きく期待されている。

A_2B 型合金の中では Mg_2Ni 合金⁽²⁵⁾が最も精力的に開発されてきた合金系である。最大水素吸蔵量で 3.6wt%を示す大きな水素吸蔵能力は魅力的であるが、課題は水素吸放出に必要な温度の改善にあり、これまでも様々な改善がなされてきた^{(51),(52)}。現状でも反応の低温化のための開発は種々方策にて進められているが、今のところ常温近傍で利用するための抜本的な解決策は見つかっていない。

固溶体型合金は、V や V 固溶体合金のように結晶構造が BCC 構造を有するものである。最も大きな特徴は、その水素化物が MH_2 で示され、非常に大きな最大水素吸蔵量を有することにある。さらに常温・常圧付近の水素圧力で水素吸放出が可能であり、早急な実用化が

期待されるものの、ヒステリシスが非常に大きいことが課題となっている。また、常温・常圧付近で水素吸放出できる合金系の中では最も大きな最大水素吸蔵量を示すものの、更なる水素吸蔵量の増加も期待されている合金系である。

このように各合金系は様々な特徴を持ち、且つ一長一短であり、全ての特性を網羅した合金系は開発されていない。様々な用途により、求められる特性の優先順位は変わってくると考えられるが、いずれの合金についても更なる特性改善が必要な状況である。

表 1.6 代表的な水素吸蔵合金材料の分類とその水素吸蔵特性例

型	合金	結晶構造	水素吸蔵量 (wt%)	平衡水素圧 (MPa)	ΔH (kJ/molH ₂)	比重 (g/cc)
AB ₅	LaNi ₅	D2 _d	1.49	0.18 (25°C)	-30.8	8.0~8.3
	CaNi ₅	D2 _d	1.87	0.05 (25°C)	-31.9	6.3
AB ₂	TiMn _{1.5}	C14	1.86	0.84 (25°C)	-28.7	6.4~7.1
	ZrMn ₂	C14	1.77	0.1 (167°C)	-53.2	
	TiCr _{1.8}	C14	2.43	4 (-20°C)	-20.2	
	ZrV ₂	C15	2.4	10 ⁻⁹ (20°C)	-155	
AB	TiFe	B2	1.86	0.41 (25°C)	-23.0	6.2
	ZrNi	B33	1.85	4×10 ⁻⁷ (25°C)		7.6
A ₂ B	Mg ₂ Ni	C _a (P6 ₂₂₂)	3.6	0.1 (255°C)	-64.5	3.0
固溶体 (BCC)	TiCrV	A2 (BCC)	3.8	0.1 (20°C)	-48.1	5.9~6.1

1.2.3 水素吸蔵合金材料に求められる特性

先述のとおり、水素吸蔵合金には様々な用途での活用が期待されている。各種用途で重要となる水素化特性については、以下のような項目が挙げられる。

- P-C-T 特性
 - 〔プラトー性、ヒステリシス、発熱量〕
 - 〔水素移動量〕
- P-T 特性
- 反応速度
- 微粉化抑制

- ・耐久性
- ・被毒耐久性
- ・電解液溶質性
- ・初期活性化特性
- ・合金コスト

どのような利用方法においても P-C-T 特性は重要となる。特に水素移動量の増加は、水素吸蔵合金が今後実用化されていくうえで最も重要な項目であり、輸送にあたっては重量水素貯蔵密度を増加させて軽量に且つ多量に水素を貯蔵できることが重要であるし、定置式にあたっては体積水素貯蔵密度を増加させてコンパクトに且つ多量に水素を貯蔵できることが重要である。燃料電池自動車などの場合、水素タンクの設置スペースが限られることから、重量水素貯蔵密度のみならず体積水素貯蔵密度の増加も求められる。

ここで、特に定置式の水素貯蔵用途として必要となる特性について述べる。近年、燃料電池自動車や水素ステーションのみならず、化石燃料代替のエネルギーとして水素を利用する検討や実証が積極的に実施されている。このとき水素を利用するのは何らかの資格をもった人物ではなく、一般の人物が対象となっていることから、水素を貯蔵するにあたり、法に規制されることなく安全・安心かつ簡便に扱えることが必須となる。35℃で 1 MPa 以上のガスは高圧ガスとみなされることから、このとき使用される水素吸蔵合金は図 1.7 に示すように、35℃の平衡水素圧力が 1 MPa 未満に設計する必要がある。また、対象となる機器が燃料電池となることが多いことから、水素を放出する圧力は最低でも室温付近で大気圧以上であることが望ましく、且つ比較的低温でも大気圧以上の平衡水素圧力である必要がある。そのためには、図 1.7 に示すような P-C-T 特性が必要であり、このような特性を持つ合金であれば、通常の使用の際に何ら問題なく水素を吸放出することができる。しかし、逆に使用できる圧力範囲が大気圧から 1 MPa までしかないということは、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性が悪化すると利用できる水素量が少なくなってしまうことにつながる。したがって、現在定置式の水素貯蔵用途で実用化されている水素吸蔵合金は、最大水素吸蔵量は少ないもののプラトー平坦性やヒステリシス特性に優れた AB₅ 型合金のみであり、これが最も利用できる水素移動量が大きな合金系となっている。理想的には AB₅ 型合金と同等のプラトー平坦性とヒステリシス特性をもち、更に水素吸蔵量の大きな合金が必要であり、そのような合金が開発・実用化されることにより、定置式の水素貯蔵においても水素吸蔵合金が更に利用される可能性が広がっていくと考えられる。

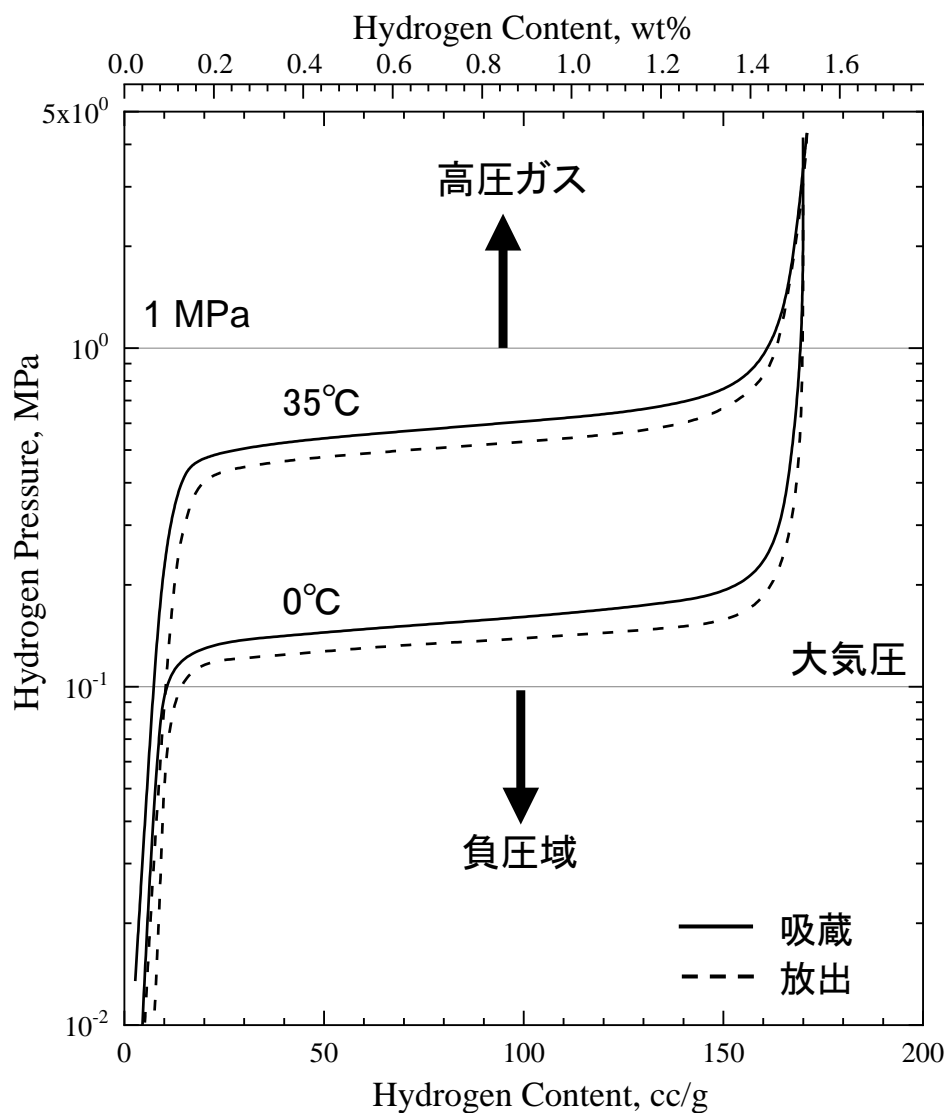


図 1.7 定置式の水素貯蔵用途における AB₅ 型合金の P-C-T 線図例

1.3 本研究の目的と研究アプローチ

1.1 および 1.2 で述べたとおり、水素貯蔵用途としての利用が期待されている水素吸蔵合金の実用化に向けては、高性能化等の課題可決が必要不可欠である。そしてその課題解決に向けては、水素化における種々の現象を明確に把握し、そのメカニズムを解析して水素化の基本原則を理解することが重要である。そこで本研究では、比較的水素吸蔵量が大きく、常温・常圧付近で水素吸放出できる AB₂ 型および固溶体(BCC)型水素吸蔵合金材料に着目した。

ここで、AB₂ 型水素吸蔵合金は AB₅ 型水素吸蔵合金と比較して最大水素吸蔵量は大きいものの、プラトー部の平坦性に課題を持つという特徴を有する。実用化のためには、プラト

一部の平坦性の改善とともに、更なる水素吸蔵量の増大も必要となる。BCC 構造を有する水素吸蔵合金は、 AB_5 型や AB_2 型と比較しても最大水素吸蔵量は非常に大きいものの、水素化初期に低圧部で安定に水素化物を生成する領域が存在することから、有効水素移動量はその $2/3$ 程度となってしまうという課題を有するとともに、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性、耐久性の改善が必要という課題も有する。

そこで、これらの水素吸蔵合金材料に対して、組成や製造プロセスを変化させて各種水素化特性を調べるとともに、その結晶構造変化との相関を調べることで、より高性能で実用的な水素吸蔵合金の開発指針を得ることを目的とした。

本論文では、第 2 章で実験方法について述べ、第 3 章では、 AB_2 型合金として TiMnV 系合金を選択し、この合金の組成や製造プロセスと水素化特性との関係や、添加元素を加えたときの水素化特性への影響を調べ、結晶構造的な観点からのメカニズム解明を行った。また反応速度や耐久性といった実用特性に関しても現象の把握と改善を試みた。また、第 4 章では、より高吸蔵な合金開発の可能性を探るため、BCC 構造を有する TiCr 系合金を選択し、水素吸放出特性と組織、置換元素、製造プロセスとの関係を調査し、そのメカニズムを解明するとともに、特性改善のための指針を示した。さらに第 5 章では、実用的な観点にたち、水素吸蔵合金をタンクに搭載した際の課題を明確にするとともに、その課題解決やタンクとしての特性改善を試みた。第 6 章では、本研究で得られた内容をまとめるとともに、水素吸蔵合金に求められている性能に対し、今後の可能性を含めた合金開発の将来展望を述べた。

参考文献

- (1) 資源エネルギー庁, 日本のエネルギー (2017年度版)、IEA, Energy Balance of OECD Countries (2017) など
- (2) 宝田恭之、江澤正名、在間信之、武信弘一, エネルギーと動力, 66 (2016) 34.
- (3) 長谷川均, 鉄道総研報告, 29 (2015) 47.
- (4) 八村幸一、井上知浩、新妻大明、樋口寿臣, 建築設備, 69 (2018) 37.
- (5) 津田理、宮城大輔, 電気設備学会誌, 37 (2017) 781.
- (6) 橘雅哉、野津剛, 空気調和・衛生工学, 91 (2017) 129.
- (7) 遠山浩二, エネルギーフォーラム, 716 (2014) 74.
- (8) 伊藤衝平、H. Li、林灯、立川雄也、分山達也, 伝熱, 57 (2018) 51.
- (9) 橘高大悟, 電気設備学会誌, 38 (2018) 259.
- (10) 柴田喜朗, 水素エネルギーシステム, 43 (2018) 11.
- (11) 内田安則, 豊田合成技報, 56 (2014) 49.
- (12) 小森雅浩, 化学工学, 80 (2016) 410.
- (13) 西村元彦, 生産と技術, 66 (2014) 23.
- (14) 西村元彦、水向健太郎、洲河誠一, エネルギー・資源, 39 (2018) 153.
- (15) 岡田佳巳、安井誠, 計測技術, 45 (2017) 20.
- (16) 秋鹿研一, エネルギーレビュー, 34 (2014) 20.
- (17) WE-NET (World Energy NETwork), <http://www.ena.or.jp/WE-NET/>., 2019.6.20 閲覧
- (18) 神谷祥二、砂野耕三、仮谷大祐、小宮俊博、山口哲、孝岡祐吉, 川崎重工技報, 176 (2015) 35.
- (19) S. Yamashita, M. Shingo, S. Unno, T. Imai and S. Sugawa, Journal of Japan Society of Energy and Resources, 37 (2016) 47.
- (20) 岡田佳巳、今川健一、三栗谷智之、安井誠, 触媒, 57 (2015) 8.
- (21) Y. Ogura, K. Sato, S. Miyahara, Y. Kawano, T. Toriyama, T. Yamamoto, S. Matsuura, S. Hosokawa and K. Nagaoka, Chem. Sci., 9 (2018) 2230.
- (22) H. Kawanami, Y. Himeda and G. Laurency, Adv. Inorg. Chem., 70 (2017) 395.
- (23) Y. Himeda, Green Chem., 11 (2009) 2018.
- (24) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem., 6 (1967) 2220.
- (25) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem., 7 (1968) 2257.
- (26) H. Zijlstra and F. F. Westendorp, Solid St. Commun., 7 (1969) 857.
- (27) J. H. N. Van Vucht, F. A. Kuijpers and H. C. A. M. Bruning, Philips Res. Rep., 25 (1970) 133.
- (28) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr., Inorg. Chem., 13 (1974) 218.
- (29) 大角泰明、鈴木博、加藤明彦、中根正典、三宅義造, 日本化学会誌, 11 (1978) 1472.

- (30) A. Yoshikawa and T. Matsumoto, *J. Less-Common Met.*, 88 (1982) 263.
- (31) 大角泰明、鈴木博、加藤明彦、中根正典、三宅義造, 日本化学会誌, 7 (1979) 855.
- (32) J. J. Reilly, *Zeit. Fur Physik. Chem.*, 117 (1979) 655.
- (33) D. G. Ivey, R. I. Chittim, K. J. Chittim and D. O. Northwood, *J. Material for Energy System*, 3 (1981) 3.
- (34) 大角泰明、鈴木博、加藤明彦、小黒啓介、中根正典, 日本化学会誌, 9 (1981) 1493.
- (35) 秋葉悦男, 水素エネルギーシステム, 31 (2006) 14.
- (36) A. Sievertz, *Z. Metallk.*, 21 (1929) 37.
- (37) 竹田晴信, 省エネルギー, 47 (1995) 48.
- (38) 岡本英之、増田正夫、小沢由行, 日本冷凍空調学会論文集, 18 (2001) 163.
- (39) 井野秀一、細野美奈子、近井学, 水素エネルギーシステム, 43 (2018) 67.
- (40) 市川貴之, 水素エネルギーシステム, 42 (2017) 238.
- (41) 岩倉千秋、浅岡賢彦、米山宏、境哲男、石川博、小黒啓介, 日本化学会誌, 8 (1988) 1482.
- (42) 勝田正文、春名祐介, 化学工業, 60 (2009) 923.
- (43) 春木仁朗、佐藤純一、神木常喜、西村勇作、脇坂裕一、竹田晴信、藤田鉄博, 電気学会電力・エネルギー部門退会論文集, 7 (1996) 263.
- (44) 今村速夫, 日本化学会講演予稿集, 66 (1993) 346.
- (45) J. R. Johnson, *J. Less-Common Met.*, 73 (1980) 3103.
- (46) 山下敏夫、蒲生孝治、森脇良夫、福田雅太郎, 日本金属学会誌, 41 (1977) 148.
- (47) J. J. Reilly and R. H. Wiswall Jr., *Inorg. Chem.*, 13 (1974) 218.
- (48) 榊浩司、H. Kim、久保和也、河原崎芳徳、伊藤秀明、中村優美子, 日本金属学会講演概要, 163 (2018) 26.
- (49) 秋葉悦男、北村総一郎、板野祥大、林理香、李海文, 日本金属学会講演概要, 162 (2018) 171.
- (50) H. Emami, K. Edalati, J. Matsuda, E. Akiba, Z. Horita, *Acta Materialia*, 88 (2015) 190.
- (51) J. L. Bobet, E. Grigorova, M. Khrussanova, M. Khristov, P. Stefanov, P. Peshev, and D. Radev, *Journal of Alloys and Comp.*, 366 (2004) 298.
- (52) F. Liu, G. Sandrock, H. Susa and S. Suda, 工学院大学研究報告, 75 (1993) 55.

第2章 実験方法

2.1 緒言

本章では、本研究に関わる実験方法として、水素吸蔵合金材料の合成方法とキャラクターゼーションについて説明する。水素吸蔵合金の合成については、第1章で述べた通り、本研究で用いた AB_2 型合金として $TiMnV$ 系合金（第3章）および BCC 構造を有する $TiCr$ 系合金（第4章）について述べる。水素吸蔵合金材料のキャラクターゼーションとしては、 X 線回折（XRD）、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析、光学顕微鏡、電子線マイクロアナライザ（EPMA）、グロー放電質量分析（GD-mass、走査型電子顕微鏡（SEM））を用いて行ったので、これらの手法について説明する。

また、本章では、合成した合金の水素吸蔵性能評価に関わる実験方法についても説明する。水素吸着特性評価に関しては、初期活性化後、 $P-C-T$ 測定を行ったので、これらの手法および条件について説明する。その他、中性子回折測定を用いた水素化物の構造および水素占有位置の解析も行ったので、測定方法および解析方法についても述べる。

2.2 $TiMnV$ 系合金（ AB_2 型）の合成とキャラクターゼーション

2.2.1 $TiMnV$ 系合金の合成

本研究では、 $TiMnV$ 三元系合金において、有効水素移動量、プラト一部の平坦性、低ヒステリシス特性等が最も良好な組成を見出すため、三元系組成の広範囲に渡って合成を行った。検討を行った $TiMnV$ 三元系合金の合金組成を図 2.1 に示す。試料は、 $C14$ ラーベス構造や BCC 構造など種々結晶構造を持つ $TiMnV$ 三元系合金を総括的評価するため、 Ti リッチ、 Mn リッチ、 V リッチなど広範囲な組成で作製した。

合成試料の原材料としては純度 99.8% のスポンジチタン（株式会社高純度化学研究所製）、純度 99.9% の電解マンガン（株式会社高純度化学研究所製）、純度 99.7% の金属バナジウム（株式会社レアメタリック製）を用いた。試料はいずれも水冷銅ルツボを用い Ar アーク炉で溶製した。 Mn を含む試料の溶解においては、溶解時に Mn のガス化により約 5% 程度の重量減少が認められたため、 Mn においてはあらかじめ所定の組成より 5% 増量させた秤量重量において溶解を実施した。試料重量は約 100 g 程度とし、直径 30 mm、高さ 20 mm 程度のプリン形状の試料を溶製した。さらに溶解後、組成の均質性を高めるために、シリコニット炉を用いて Ar ガス中で 1373 K、24 h の熱処理を施した。また、一部の試料については、高温での安定相あるいは析出相の影響を調べるために、1073 K から 1373 K の間で種々熱処理条件を変化させた。

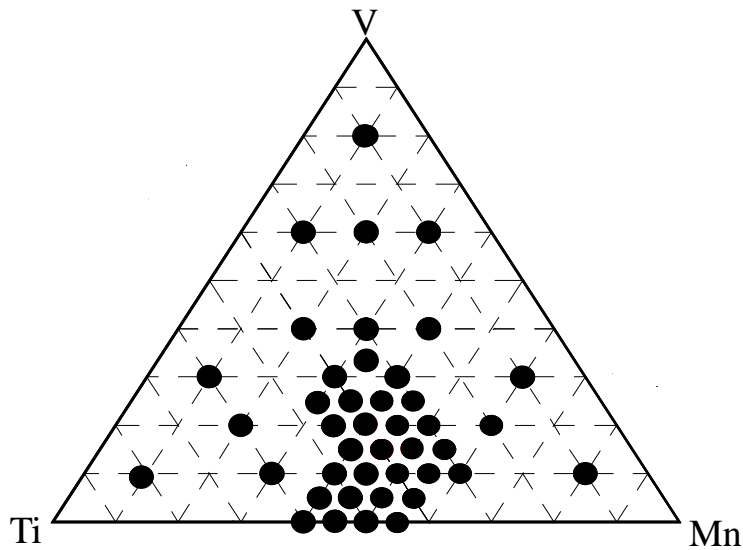


図 2.1 本研究で検討した TiMnV 三元系合金の合金組成

また、置換元素の影響を検討する目的で、C14 ラーベス構造を安定的に持つ $\text{Ti}_{35}\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ をベースに、Ti サイトを置換した $\text{Ti}_{35-x}\text{A}_x\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ ($x=0, 5, 10$) や、Mn サイトを置換した $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{45}\text{B}_y$ ($y=0, 5, 10$) についても合成した。最大水素吸蔵量ならびに有効水素移動量が最大となる合金組成を明確にする目的で、Ti が多い組成にて最大水素吸蔵量を高く保持したまま有効水素移動量の増大が可能かを検討するために、 $(\text{Ti,Zr})_{50-x}(\text{V}_x\text{Mn}_{50})$ ($x=5, 10, 15, 17, 20$) で V 含有量の最適化を実施したものと、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{60-x}\text{V}_x$ ($x=15, 10, 5$) の 3 種類の合金をベースに、形式上 Ti の一部を Zr で置換した合金を作製した。これらの合金の製造方法、熱処理条件は、上記に示したのと同様の条件を用いた。ただし、一部の試料については、熱処理条件を変えた検討も行った。

さらに、合成の過程において凝固を変化させる目的で、急速凝固したサンプルを合成した。最も良好な特性が得られている $\text{Ti}_{35}\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ に Zr を置換した $\text{Ti}_{35-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ ($x=0, 5, 10$) を検討組成とし、急冷凝固合金の作製には日新技研製水冷単ロール式の急冷凝固装置 NEV-A5M を使用した。装置は、高周波溶解部、ロール部、飛行管部等から成る。合金作製方法としては、まず底部に 0.5~1 mm 程度の穴をあけた石英ノズルに、予めアーク溶解炉にて溶製した合金を入れ、 10^{-3} Pa 程度まで真空引きし、その後 Ar を大気圧程度まで導入し、高周波溶解部にて合金を高周波溶解した。合金が溶湯になったことを確認し、ノズル上部より Ar 圧をかけ、湯をノズル下部にて高速回転する水冷式 Cu ロールに噴射した。噴射された湯はロールに接触することにより急速に冷却され、飛行管部に集められる。作製された合金の形状は厚さ数 μm ~数十 μm の薄片となった。表 2.1 に急冷凝固試験条件および図 2.2 に急冷凝固装置の模式図を示す。

表 2.1 急凝固試験条件

Ar 噴射圧	0.2 kgf/cm ²
ロール回転数	800 rpm
ロールとノズルとのギャップ	0.6 mm
ノズルの材質	石英
ノズルの穴径	0.5 mm

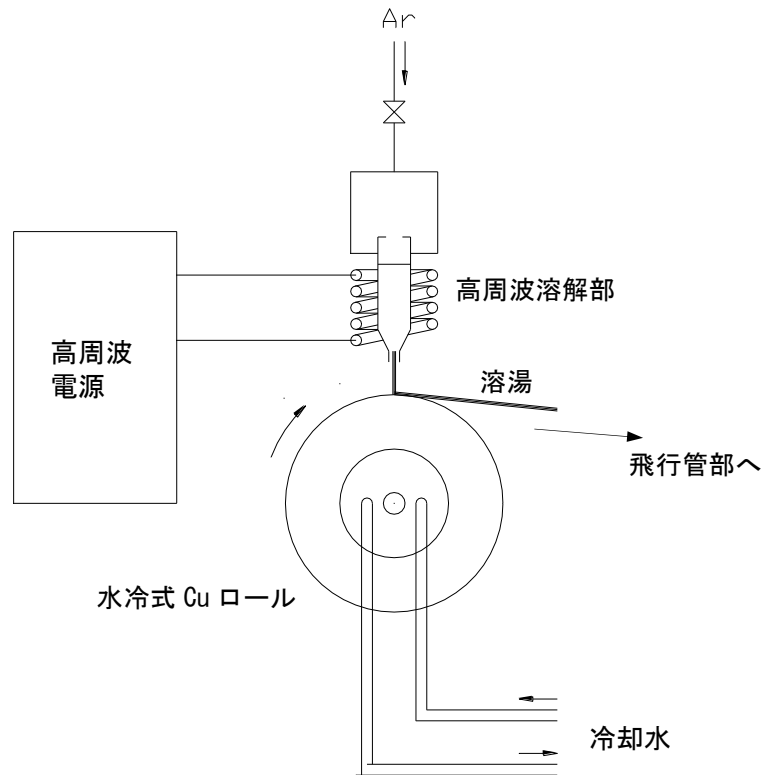


図 2.2 急凝固装置の模式図

2.2.2 X線回折測定 (XRD) による安定相および格子定数の評価

得られた合金材料は、大気中にて粉碎した後、マックスサイエンス製 MXP18VA を用いた XRD により、安定相の同定と格子定数を調べた。ここでは、XRD (X-ray diffraction) の原理について述べる。X 線源を数度ずつ移動させながら X 線を照射することで、各角度における強度を測定し、種々の物質が有するピークと照らし合わせることで物質を特定する手法である。測定原理には X 線の回折現象が用いられている。原子が規則正しく配列している物質に、原子の間隔と同程度の波長を持つ X 線が入射すると、電子により散乱した X 線は干渉し合い、特定の方向で強め合う。図 2.3 に結晶格子面からの散乱波の干渉について示す。図 2.3(a) のように平行な X 線 1、2 が角 θ で入射したとき、散乱角も θ であれば散乱 X 線の異相は揃う。したがって平面上に等しい間隔で配列した原子からの散乱 X 線は、位相が揃って互いに強め合う。 d_{hkl} の間隔で平行に配列している (hkl) 格子面 P1 と P2 を想定した場合、図 2.3(b) のように両者は互いに平行で d_{hkl} だけ隔たっている。このような面に入射した X 線 1 と X 線 2 は、X 線 2 の方が $\overline{AC} + \overline{CB} = 2d_{hkl}\sin\theta$ だけ長い距離を進むので、 $2d_{hkl}\sin\theta$ だけ位相が遅れて出射する。この光路差 $2d_{hkl}\sin\theta$ が X 線の波長 λ の整数倍のとき、X 線 1 と X 線 2 の位相が一致し、互いに強め合うこととなる。

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (\text{A})$$

ここで、 n は整数である。このように式(A)を満たすような角 θ で X 線が格子面に入射するとき、回折 X 線が観測される。この条件をブラッグの条件といい、式(A)をブラッグの式と呼んでいる。つまり、既知波長 λ の入射 X 線を物質に入射し、回折角 2θ とその X 線強度を測定することによって、回折パターンを得ることができる。

この回折パターンをもとに、ピーク位置から結晶相の定性分析や格子定数の情報が得られ、ピーク形状から結晶性の情報が得られる。格子定数は、各ピークの d 値と相対強度比から、どの結晶構造から得られたピークかを同定するとともに、下記の式などを用いて算出を行った。ここで、 a および c が格子定数を示している。

$$\text{Hexagonal : } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (\text{B})$$

$$\text{Cubic : } \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{C})$$

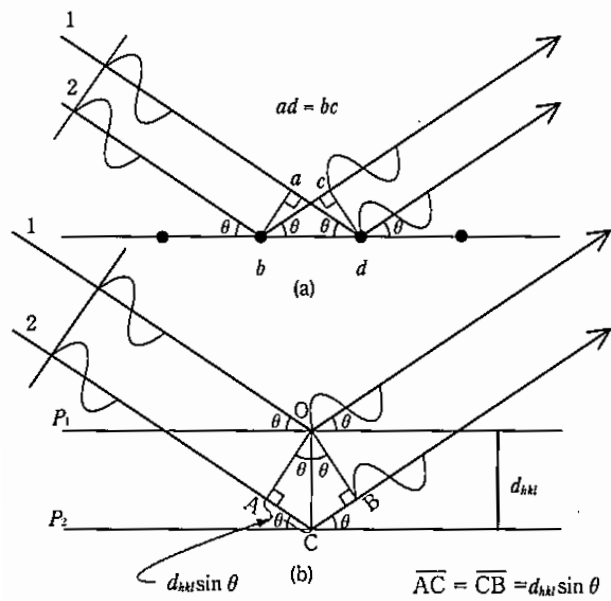


図 2.3 結晶格子面からの散乱波の干渉¹⁾

2.2.3 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分光分析手法を用いた組成評価

得られた合金材料の組成に関しては、溶解後の試料を ICP 分析に供し、目標組成と一致しているかどうかを確認した。ここでは、ICP 発光分光分析の原理について述べる。試料にプラズマのエネルギーを外部から与えると含有されている成分元素が励起される。原子は原子核と軌道電子とから成っているが、軌道電子はプラズマのエネルギーを吸収し、定常状態から高いエネルギー準位の軌道に移ることとなる。しかし、この電子は高いエネルギー準位の軌道にとどまることはできずに低いエネルギー準位に戻るが、そのときに放出されるスペクトル線を測定する方法が発光分光分析法である。このとき、スペクトル線の位置（波長）から成分元素の種類を判定し、その強度から各元素の含有量を求める。ICP は Inductively Coupled Plasma の頭文字をとったものであるが、アルゴンガスを電離したアルゴンプラズマを使用するのが一般的であり、組成分析を行う際の汎用分析手法として広く用いられている。

2.2.4 光学顕微鏡を用いたサンプル観察

得られた合金材料について、光学顕微鏡を用いて組織観察をおこなった。ここでは、光学顕微鏡の原理について述べる。図 2.3 に各種顕微鏡の原理図を示す。図 2.3 の左に光学顕微鏡の原理図を示すが、光学顕微鏡は光源、集束レンズ、対物レンズ、接眼レンズで構成されている。金属の研磨面などを観察する場合、光を試料面で反射させ反射光を対物レンズと接眼レンズにより拡大させて観察する。試料は結晶粒と結晶粒界とが明確になるまでエッチング処理を行った後、観察を行った。

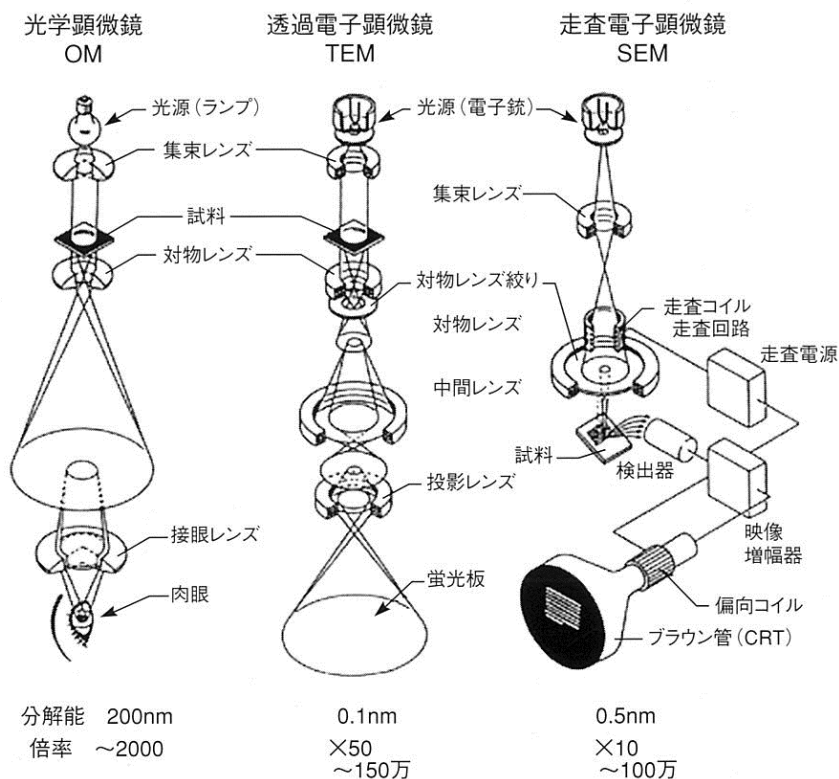


図 2.3 各種顕微鏡の原理図 2)

2.2.5 電子線マイクロアナライザ (EPMA) を用いた元素分析

得られた合金材料について、EPMA を用いた元素分析を行った。ここでは、EPMA の原理について述べる。図 2.4 に EPMA の原理図を示す。電子は加速されて物質表面に照射されると、相互作用の結果、特性 X 線、反射電子、二次電子などの各種量子が発生する。EPMA は二次電子、反射電子像によって試料の形状、組成的分布の観察を行い、特性 X 線の分光位置から定性的元素情報を得るとともに、元素がどこに分布しているか、また X 線強度から、どれだけの量があるかを分析できる。

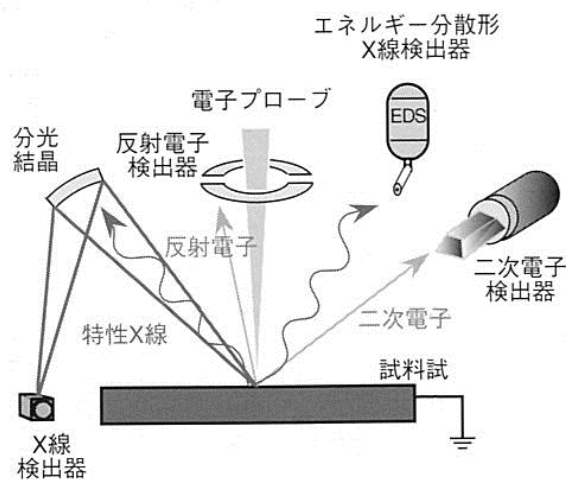


図 2.4 EPMA の原理図²⁾

2.2.6 初期活性化および水素吸放出特性評価

得られた合金について初期活性化を行い、P-C-T 測定と呼ばれる水素吸放出特性評価を行った。図 2.5 に試料の活性化および水素吸放出特性の測定に用いた装置の概略図を示す。装置部材はすべて SUS304 製で、高圧水素ガスタンク、真空排気タンク、反応容器、恒温浴槽などで構成されており、容器類や圧力計等の測定機器は全て恒温浴槽中で所定の温度で一定に保つ構造となっており、環境温度変化の影響はない装置となっている。反応容器の内容積は約 20 ml で、そこに 5 g の試料を封入して、水素化に関する評価試験を実施した。これらの処理によってほとんどの合金は水素を吸収した。比較的 V の少ない試料においては 353 K 程度の脱ガス処理においても十分に水素を吸収したが、V 量が増えるに従って初期活性化し難くなることが判明したため、脱ガス温度を 673 K まで高めた条件にて統一させた。初期活性化後、数回の水素吸収・放出を繰り返した後、293 K から 353 K の温度にて、P-C-T の測定を行った。P-C-T 測定は、0.001 MPa から 5 MPa の圧力範囲にて測定を行った。水素は公称純度 99.99999 %、露点 203 K 以下の市販水素を用いた。

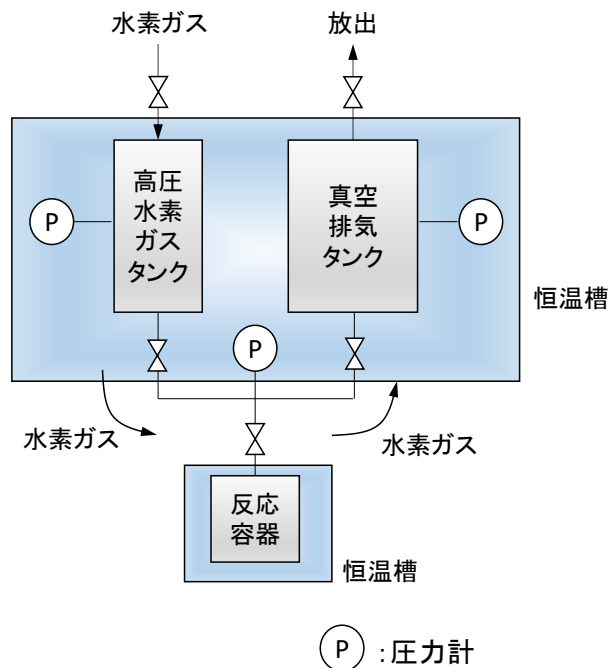


図 2.5 P-C-T 測定装置概略図

2.3 BCC 構造を有する TiCr 系合金の合成とキャラクタリゼーション

2.3.1 BCC 構造を有する TiCr 系合金の合成

合金組織の異なる試料を作製するため、Ti-Cr-V 三元系合金はアーク溶解法を用いて作製し、Ti-Cr-V-Fe 四元系合金は VIM 法を用いて作製した。このとき、Ti-Cr-V 三元系合金は $\text{Ti}_{30}\text{V}_{20}\text{Cr}_{50}$ を目標組成とし、重量 50 g で直径 30 mm、高さ 20 mm 程度の試料を作製した。Ti-Cr-V-Fe 四元系合金は $\text{Ti}_{27.8}\text{Cr}_{42.2}\text{V}_{25}\text{Fe}_5$ を目標組成とし、重量 40 kg で 17 mm×220 mm×720 mm のモールド状試料を作製した。ここで四元系合金に含有している Fe は、P-C-T 特性を大きく変化させず³⁾、合金の均質性向上の目的で添加したものである。これらの試料に対して種々条件で熱処理を実施した。熱処理温度は 1473~1673 K まで変化させ、保持時間は 1 min~24 h まで変化させた。熱処理後は、アーク溶解にて作製した試料は水冷処理を施したが、VIM にて作製した試料は試料サイズが大きいことから、熱処理炉内でガス急冷処理を施した。

微量金属不純物の影響検討のために、不純物を追加して再度アーク溶解に溶製することでも試料を作製した。

また、置換元素の影響を検討する目的で、 $\text{TiCr}_{1.8}$ をベースに Cr サイトを Mo、V にて置換した合金を合成した。検討を行った Ti-Cr 系合金の合金組成を表 2.2 に示す。

表 2.2 検討した合金組成

ベース合金	第 4 元素置換組成	置換量	置換元素
TiCr _{1.8}	TiCr _{1.8-y} X _y	y=0.2, 0.3, 0.4, 0.5	X=Mo, V

試料の原材料としては純度 99.8 % のスポンジチタン（株式会社高純度化学研究所製）、純度 99.9 % の電解クロム（株式会社高純度化学研究所製）、純度 99.8 % のモリブデン（株式会社高純度化学研究所製）、純度 99.7 % の金属バナジウム（株式会社レアメタリック製）を用いた。試料重量は約 100 g 程度とし、直径 40 mm、高さ 20 mm 程度のプリン形状の試料を溶製した。さらに溶解後、組成の均質性を高めるために、シリコニット炉を用いて Ar ガス中で 1723 K、1 min の熱処理を施した後、高温相を凍結する目的で水冷処理を実施した。

その他、中性子回折測定用のサンプルとして、Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3} 合金試料を上記と同様のアーク溶解法にて溶製した。Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3} 合金に対し、Ar 雰囲気下で 1723 K、1 min の熱処理を施した後、BCC 構造単相にするために水冷処理を行った。その後、75~300 μm に手粉碎したものを試料とした。

最後に、合金の歪除去の効果を確認する目的で、Ti₂₄Cr₃₆V₄₀ 合金を合成した。酸素等の不純物の影響を避けるため、V 原料には電子ビーム法により酸素含有量を 300 ppm に抑えた、純度 99.999 % の太陽鋳工製の V を使用した。合金作製にはアーク溶解法を用い、Ar 雰囲気下で 1673 K、4 h の熱処理を施した（以下、アーク溶解材）。また合金の均質性を高めるため、単結晶製造に用いられる Floating Zone 法を用いて一方向凝固させた試料も作製した（以下、FZ 材）。図 2.6 に Floating Zone 法の原理を示す。Floating Zone 法とは、試料棒の一部を高温に融かし、融解している部分を超徐冷することで単結晶を得たり、不純物を分離し高純度な試料を作製する手法である。試験では、あらかじめアーク溶解法にて作製した合金を直径 13 mm、長さ 100 mm の丸棒型に加工し、Floating Zone 炉にて再溶解する方法を用いた。引き下げ速度は 12 mm/h で約 70 mm の溶解を行った。アーク溶解材と FZ 材の微粉碎は、1 MPa での水素化を行い粉碎しやすくした後、Ar 雰囲気下でメノウ乳鉢を用いて手粉碎にて実施した（以下、アーク FP 材、FZ-FP 材）。その後、アーク FP 材と FZ-FP 材を石英管に封入し、石英管をロータリーポンプで真空引きした後に封をした。この石英管に対して 1273 K、30 min の歪除去焼鈍を実施した。

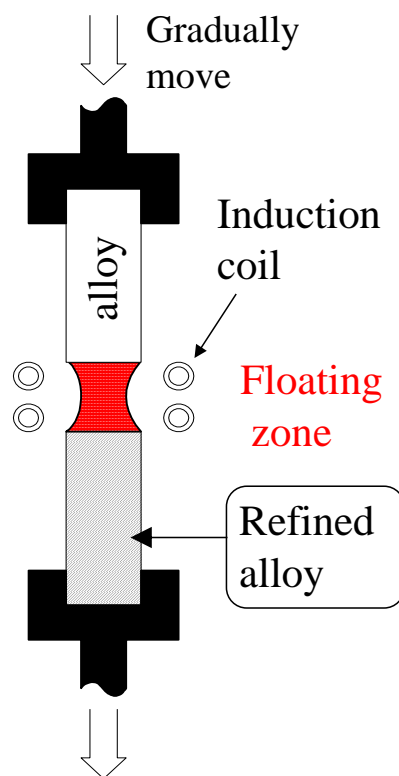


図 2.6 FZ 法の原理

2.3.2 材料評価

同様に、2.2.2 ～2.2.5 に示す方法を用いて、材料解析を行った。

2.3.3 グロー放電質量分析法 (GD-mass) を用いた微量不純物の影響検討

2.3.2 に示した材料解析に加え、微量不純物の影響を検討する目的で、GD-mass を使用して全元素分析を実施した。GD-mass は主成分から微量元素までを同時に定量分析することが可能な分析装置である。ここでは、GD-mass の原理について述べる。Ar 雰囲気下で試料をマイナス極としてグロー放電を実施し、Ar ガスが試料に衝突することで試料構成元素がスパッタされ、これらが Ar プラズマ中でイオン化された際、イオン化された原子を質量分析器で測定することができる。そのため、ppb レベルの微量元素から主成分レベルまでの分析ができ、且つ水素と希ガスを除く Li 以下のほとんどの元素について測定ができる。したがって元素の定性評価に加え、目的元素のイオン強度と主成分であるマトリックス元素のイオン強度とのイオン強度比によって各元素の濃度が算出できる。

2.3.4 走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた構造解析

合金の歪除去の効果を確認する目的で合成した $\text{Ti}_{24}\text{Cr}_{36}\text{V}_{40}$ 合金系試料については、試料表面形状を確認するために、SEM を使用した。ここでは、SEM の原理について述べる。図 2.3 の右に SEM の原理図を示すが、光学顕微鏡のように光を利用する限りでは分解能に限界があることから、光よりも波長の短い電子線を試料に照射することによって、分解能を高めた装置である。図 2.3 右のように電子を発生するための電子銃、細い電子集束を得るための集束レンズと対物レンズ、電子線を走査するための走査コイルが設置されており、これらを用いて試料表面上を直径数 nm の電子線で走査する。電子線が照射された部分からは、二次電子、反射電子、X 線、光など種々の信号が放出されるが、その中で最も信号量の多い二次電子を主に検出して観察像として表示される。

2.3.5 初期活性化および水素吸放出特性評価

2.2.6 に示す方法で、同様に初期活性化および水素吸放出特性評価を行った。2.3.1 で合成した主なサンプルに関しては、初期活性化は、353 K、1 時間の脱ガス処理後、293 K、5 MPa の水素加圧することで行った。P-C-T 測定は、285 K から 293 K、または 293 K から 353 K の温度にて、0.01 MPa から 5 MPa の圧力範囲にて測定を行った。

一方、合金の歪除去の効果を確認する目的で合成した $\text{Ti}_{24}\text{Cr}_{36}\text{V}_{40}$ 合金系試料（アーク溶解材、FZ 材、アーク FP 材、FZ-FP 材）については、異なる初期活性化および水素吸放出特性評価を用いた。アーク溶解材と FZ 材については、微粉碎の前に 293 K、4 MPa の初期活性化を行い 573 K、2 h の脱ガスを行った後、293 K にて P-C-T 測定を実施した。アーク FP 材と FZ-FP 材については、初期活性化なしで 473 K、2 h の脱ガスを行った後、293 K にて P-C-T 測定を実施した。また、水素吸放出繰り返し耐久性試験は、293 K 一定条件下で 2.0 MPa での水素吸収、真空での水素放出を 1 サイクルとした水素の吸放出を行い、各サイクル毎の水素吸蔵量を測定することで耐久性評価を行った。1 サイクルは吸収 30 min、放出 30 min にて実施した。

2.3.6 中性子回折測定を用いた水素化物の構造および水素占有位置の解析

2.3.1 に示す方法で調整した試料および水素化試料について、中性子回折測定を行った。ここで、水素化試料は、水素化物相を保持するために、オートクレーブ内で、所定の水素を吸蔵させた後、 CO_2 処理を施した。中性子回折測定は、高エネルギー加速器研究機構 (KEK) の中性子科学研究系の Vega⁴ を用い、中性子の後方散乱を利用した TOF（飛行時間法）にて室温で実施した。およそ 6 g の合金試料をバナジウム製の円筒容器に挿入し、中性子回折測定を実施した。得られたデータは、リートベルト法により結晶構造解析を実施した。ここで、中性子回折測定の原理とリートベルト法を用いた結晶構造解析について説明する。

中性子回折測定は X 線回折測定とほぼ同様で、試料に中性子を照射し、散乱される中性子線を測定して試料中の原子構造を調べる分析法である。試料に入射した中性子線は X 線

と同様にブラッグの回折条件を満たして回折する。X線は電子によって回折するため、元素に含まれる電子数、すなわち原子番号が大きいほど散乱強度が高い。水素は電子数が1であるため、X線回折では構造解析に十分な回折強度が得られないといった問題があった。一方、中性子は陽子とほぼ等しい質量を持ち、約1 ksの寿命を持つ中性の粒子である。中性子はX線とは全く異なり、原子核との相互作用で回折を起こす。従って、同じ元素であっても同位体ごとに散乱能が異なる。表2.3に幾つかの元素についてX線と中性子線の散乱能を示す。ここでX線の散乱能は散乱角によって大きく異なることから、一例としてCuK α 線で2 θ が約36°に相当する値を示した。X線の場合、原子番号の増大に伴い散乱能は増加するが、中性子の場合、元素によってさまざまであり、中性子と原子核との相互作用によって散乱能が負の値をとるものもあった。軽水素(¹H)は非干渉性散乱が大きいから、回折のバックグラウンドが高くなってしまふことから、中性子回折の場合は軽水素に代えて重水素(²H, D)を用いることが多い。また散乱能が負の値をとるということは、例えばTi-Cr-V三元系合金の中性子回折をした場合、表2.3の散乱能からTiとVとCrの回折は打ち消し合い、結晶の骨格が観測できずに水素だけが観測されるという事象が発生する。このように中性子回折をする場合には、各元素の散乱能を確認したうえで試験をすることが必要である。今回、中性子回折に供した合金はTi-Cr-Moであり、TiとCrの回折は打ち消し合うものの、Moが観測できることから金属結晶の骨格がそこから判断できる。

表 2.3 X線および中性子の散乱能の違い^{5),6)}

元素	原子番号	X線 ($\sin\theta/\lambda(\text{\AA})=0.2$)	中性子 (fm)
H	1	0.482	H -3.74 D 6.67
Li	3	1.74	-1.90
O	8	5.63	5.80
Mg	12	8.83	5.38
Ti	22	17.1	-3.44
V	23	17.6	-0.38
Cr	24	17.7	3.64
Ni	28	21.4	10.3
Mo	42	33.3	6.72
La	57	46.3	8.24

リートベルト法は、粉末 X 線回折・中性子回折のパターン全体をフィッティングして構造パラメータや格子定数などを精密化するものであり、1969 年に Rietveld⁷⁾が考案したものである。リートベルト解析では図 2.7 のように、実測パターンとできるだけ良く一致するように近似構造モデルに基づいて計算した回折パターンを当てはめていく。図 2.7 の中で、実線が実測値、その上に重ねてプロットされている小さい+シンボルが計算値、下部の曲線が実測値と計算値の差異、各反射の下に置かれている短い縦線はモデル構造からの回折角を示している。計算のために必要なモデル構造は表 2.4 のようなパラメータを設定するが、これらのパラメータを変化させながら最適化していく。リートベルト解析の進み具合や、実測強度と計算強度の一致の程度を見積もるための尺度を表 2.5 に示す。ここで最も重要な R 因子は、分子が残差 2 乗和（データと推定モデルとの差異を評価する尺度）に等しい R_{wp} であるが、 R_{wp} や R_p の分母は観測強度の総和に等しいので、回折強度やバックグラウンド強度がこれらの値を大きく左右する。そこで、統計的に予想される最小の R_{wp} に等しい R_e と、 R_{wp} とを比較するための指標 S がフィットの良さを示す実質的な尺度となる。ここで $S = 1$ は精密が完璧であることを意味するが、 S が 1.3 以下であれば満足すべき解析結果としてさしつかえない⁸⁾。

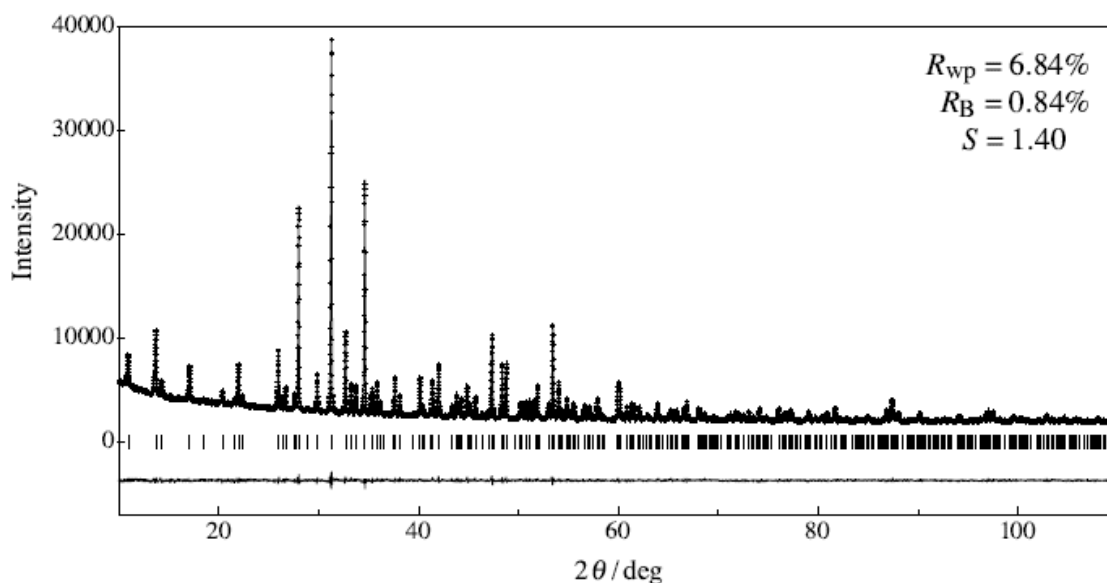


図 2.7 X 線リートベルト解析パターン例

表 2.4 リートベルト解析において精密化されるパラメータ

<u>全相に共通のパラメータ</u>	
1	ゼロ点シフト Z
2	試料変位パラメータ D_s
3	試料透過パラメータ T_s
4	表面粗さパラメータ p, q, t, r_s
5	バックグラウンドパラメータ b_0, b_1, b_2, \dots
<u>各相に割り当てられるパラメータ</u>	
6	尺度因子 s
7	対称プロファイルパラメータ $U, V, W, P, X, X_e, Y, Y_e$
8	非対称プロファイルパラメータ A_s あるいは $h_s / l_{sd}, h_d / l_{sd}$
9	選択配向パラメータ r
10	格子定数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$
11	分率座標 x_j, y_j, z_j
12	等方性原子変位パラメータ B_j あるいは 異方性原子変位パラメータ $\beta_{11j}, \beta_{22j}, \beta_{33j}, \beta_{12j}, \beta_{13j}, \beta_{23j}$
13	占有率 g_j

表 2.5 リートベルト解析の結果を評価するための指標

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(x)\}}{\sum_i w_i y_i^2} \right]$$

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - f_i(x)|}{\sum_i y_i}$$

$$R_B = \frac{\sum_K |I_K("o") - I_K|}{\sum_K I_K("o")}$$

$$R_F = \frac{\sum_K \left| |F_K("o")| - |F_K| \right|}{\sum_K |F_K("o")|}$$

$$R_e = \left[\frac{N - P}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

$$S = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

$$d = \frac{\sum_{i=2}^N [\{y_i - f_i(x)\} - \{y_{i-1} - f_{i-1}(x)\}]^2}{\sum_{i=1}^N [y_i - f_i(x)]^2}$$

参考文献

- (1) 日本分析化学会 X 線分析研究懇談会, 粉末 X 線解析の実際, 朝倉書店 (2002).
- (2) 日本電子株式会社, JEOL 製品の原理と解説 (パンフレット) .
- (3) A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai and S. R. Bharadwaj, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 13335.
- (4) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, *Physica B (Amsterdam)*, 234-236 (1997) 1093.
- (5) 秋葉悦男, 金属, 72 (2002) 644
- (6) NIST Center for Neutron Research,
<https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>, 2019.6.4 閲覧
- (7) H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 2 (1969) 65.
- (8) R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford Univ. Press (1993).

第3章 AB₂型水素吸蔵合金の開発と特性評価

3.1 緒言

第1章でも述べたとおり、水素吸蔵合金は水素エネルギー社会において安全・安心かつコンパクトに水素を貯蔵する媒体となることが期待されている。水素吸蔵合金を活用するために、固体高分子形燃料電池などから得られる常温から 373 K 以下の排熱を有効利用することが考えられており、現在ではその温度範囲で数気圧の平衡解離圧を有し、且つプラトー部の平坦性およびヒステリシス特性が良好な AB₅ 型合金が最も適した合金と考えられる。しかし、AB₅ 型合金と同等の特性を持ち、AB₅ 型合金よりも重量貯蔵密度の高い合金が求められており、様々な合金が研究されてきている。

その中でも AB₂ 型合金は、特に Ti と遷移金属の組合せで得られる合金にて常温・常圧近傍に平衡解離圧を有することが知られている。この中で C14 型のラーベス相構造を有し、化学両論組成から Ti リッチにした TiMn_{1.5} 合金が 293 K で 0.8 MPa 程度の平衡解離圧を持ち⁽¹⁾、プラトー部の有効水素移動量、プラトーの平坦性や低ヒステリシス特性等も比較的優れていることから⁽²⁾、実用化に向けて種々特性改善に関する研究がなされてきた^{(3)~(6)}。本章では TiMn 系合金の中でも大きな最大水素吸蔵量と優れた水素吸放出特性を有する TiMnV 三元系合金⁽⁷⁾に着目し、実用上具備していなければならない有効水素移動量、P-C-T 線図上のプラトーの平坦性、低ヒステリシス性等について、水素化特性の改善を目的として総括的に組成と結晶構造との関係を調査するとともに、それぞれの結晶構造と水素吸放出特性の調査を行った。また更なる最大水素吸蔵量の増大、ならびに有効水素移動量の増大を目的として、添加元素の効果⁽⁸⁾や作製プロセスの最適化⁽⁹⁾を実施した。

3.2 AB₂型水素吸蔵合金の組成および熱処理の影響

3.2.1 目的

TiMnV 三元系合金において、有効水素移動量、プラトー部の平坦性、低ヒステリシス特性等が最も良好な組成を見出すため、三元系組成の広範囲に渡って結晶構造状態の調査を実施した。結晶構造と水素吸放出特性の中でも基礎となる P-C-T 特性との関係を把握することで、水素吸放出特性の改善を進めるとともに最適組成を見出すことを目的とした。また、熱処理条件を変化させることで、特性がどのように変化するかについても調査を実施した。表 3.1 に今回製作した合金製造条件と水素化試験条件を示す。

表 3.1 合金の製造条件と水素化試験条件

溶解	Arアーク溶解、Ar圧 ; 300 Torr
熱処理	1173~1373 K、24 h Ar雰囲気
構造解析	X線回折、CuK α
初期活性化	脱ガス ; 673 K、2 h、水素加圧 ; 293 K、5 MPa
P-C-T条件	温度 ; 293 K~353 K、圧力 ; 0.01~5 MPa 脱ガス ; 673 K、2 h

3.2.2 熱処理温度 1373 K 条件での実験結果

熱処理温度 1373 K の条件において、X 線回折測定によって TiMnV 三元系合金の結晶構造を調査した。TiMnV 三元系合金の主な結晶構造を持つ組成を図 3.1 に示す。図 3.1 で示した組成の X 線回折結果を図 3.2~3.4 に示す。(A)Ti₂₀Mn₂₀V₆₀ 合金では BCC 単相構造を示し格子定数は 3.03 Å であり、(C) Ti₄₀Mn₅₀V₁₀ 合金では C14 ラーベス相単相構造を示し格子定数は a 軸が 4.89 Å、c 軸が 8.02 Å と算出された。一方、(B) Ti₄₀Mn₃₀V₃₀ 合金では、C14 ラーベス相構造から得られるピークの外に、41°、59° に BCC 構造から得られるものとみられる特徴的なピークが表れており、本合金は C14 ラーベス構造と BCC 構造との混相であることが確認された。C14 ラーベス相構造の格子定数は a 軸が 4.92 Å、c 軸が 8.04 Å であり、BCC 構造の格子定数は 3.10 Å と算出された。

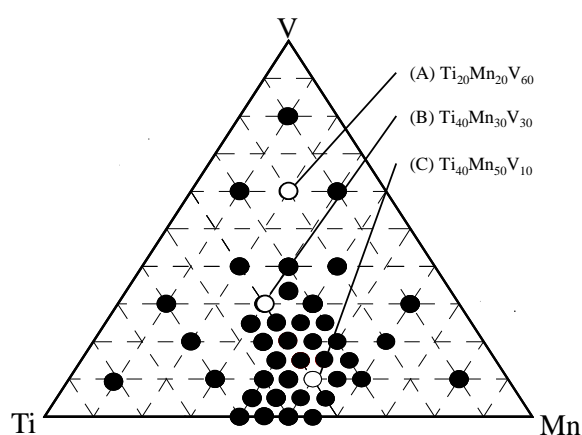


図 3.1 異なる結晶構造を持つ TiMnV 合金

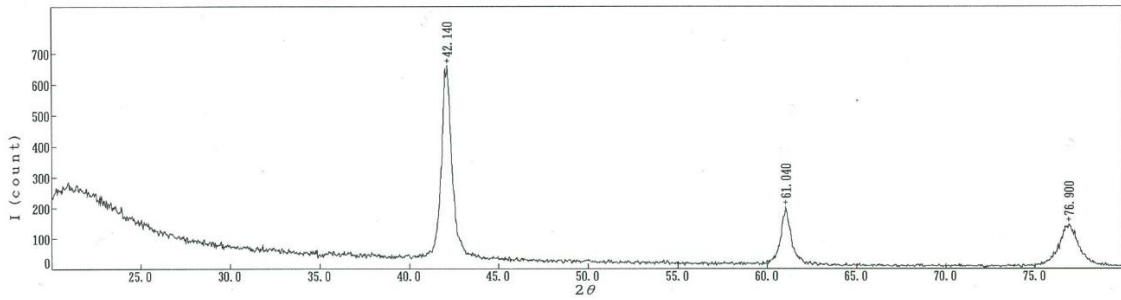


図 3.2 (A) $\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}\text{V}_{60}$ 合金の XRD プロファイル

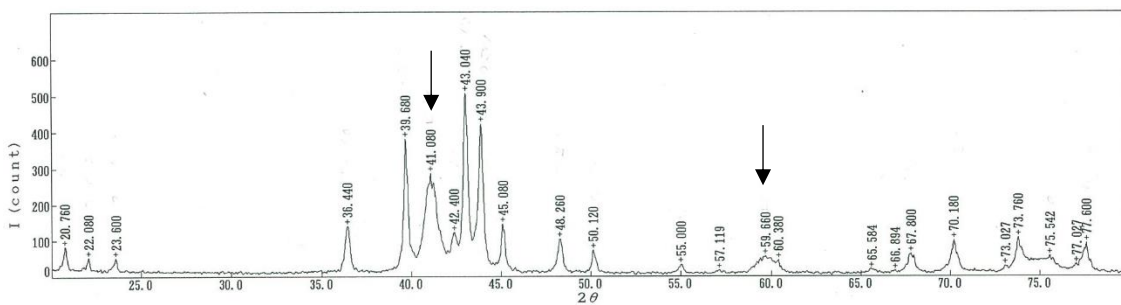


図 3.3 (B) $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{30}\text{V}_{30}$ 合金の XRD プロファイル

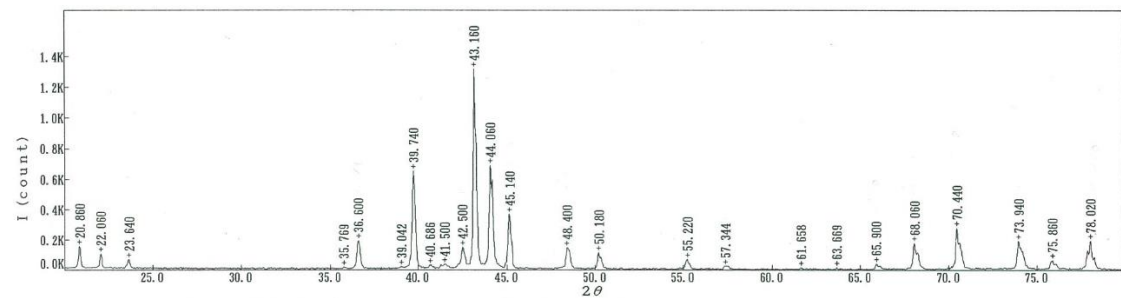


図 3.4 (C) $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{50}\text{V}_{10}$ 合金の XRD プロファイル

(A)~(C)の合金の PCT 測定結果を図 3.5 に示す。基本的には、(A)のように Ti や V 含有量の大きな合金では、大きな最大水素吸蔵量を示したものの、有効水素移動量やプラトー部の平坦性、ヒステリシス特性が良好ではないという BCC 構造特有の P-C-T 特性が得られた。また、(C)のように V 含有量が少なく Ti/Mn 比が小さい合金では、最大水素吸蔵量は小さいものの、特にヒステリシス特性が良好であるという C14 ラーベス構造特有の P-C-T 特性が得られた。一方、(B)のように C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相では、最大水素吸蔵量は(A)と(C)の中間程度であるものの、BCC 構造の合金と同様の水素固溶領域が存在し、プラトー部が消失しているという P-C-T 特性が得られた。水素吸蔵合金を用いて有効に水素を吸放出するためには、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性が良好であることが重

要であることから、C14 ラーベス構造単相を持つ合金系に改善を加えていくことが必要と考えた。今回得られた結果から、熱処理温度 1373K での三元系状態図を図 3.6 にまとめた。

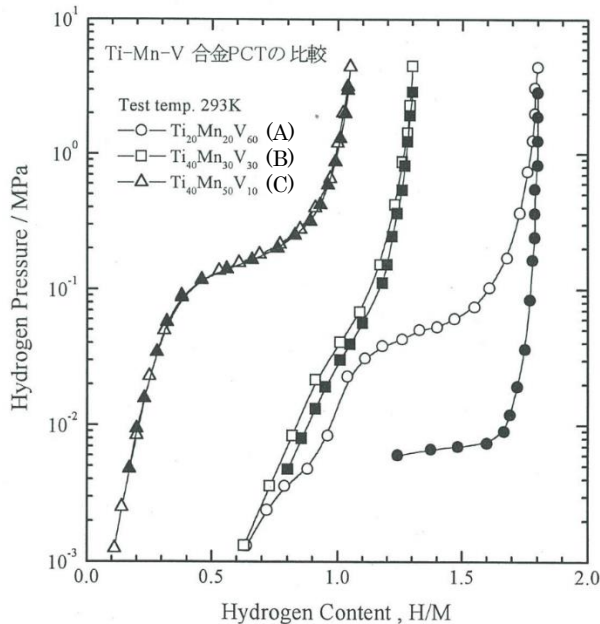


図 3.5 (A)~(C)の合金の P-C-T 測定結果
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

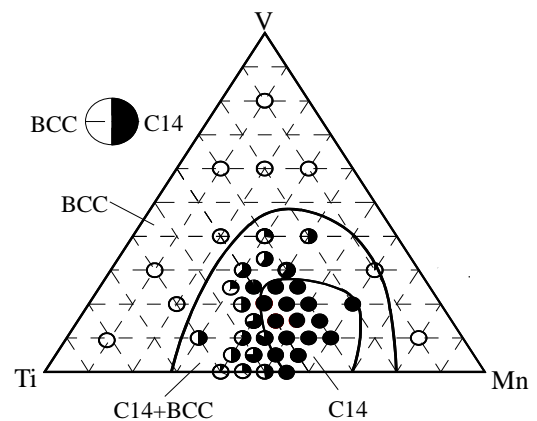


図 3.6 1373 K 熱処理での三元系状態図

3.2.3 熱処理温度を変化させたときの実験結果

前節では、1373 K 熱処理条件での構造状態を調査したが、更なる P-C-T 特性の改善のため、熱処理温度を変化させたときの結晶構造と水素化特性について調査した。検討した合金を図 3.7 に示す。

1373K 熱処理条件での 3 種類の合金の XRD プロファイルを図 3.8 に示す。解析の結果、 $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{40}\text{V}_{15}$ (E)合金、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{40}\text{V}_{20}$ (F)合金は BCC 構造と C14 ラーベス構造の混相を、また、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ (D)合金は単相の C14 ラーベス構造を示した。図 3.9 に(D)~(F)の合金の P-C-T 測定結果を示す。C14 ラーベス単相構造を示した(D)の合金は、最大水素移動量は小さいものの、ヒステリシス特性、プラトー部の平坦性などにおいて良好な特性を示した。一方、C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相となった(E)および(F)の合金では、最大水素吸蔵量は大きくなるものの、水素固溶領域が増加し、プラトー部が不明瞭になっていく傾向が認められた。以上の結果を受け、(E)合金や(F)合金のように Ti、V 含有量が多い合金で C14 ラーベス単相構造を示すことができれば、最大水素吸蔵量を維持したまま良好なプラトー特性を持つことができるのではないかと考えた。すなわち、1373 K の熱処理条件では混相であ

る合金に対して、熱処理条件を変えることで BCC 相の析出を抑制して C14 ラーベス単相構造に変化させ、最大水素吸蔵量および有効水素移動量を増加させることができないか検討を行った。

そこで、C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相を示した $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金に対して熱処理温度を 1073~1473 K まで変化させて結晶構造の変化を調査した。図 3.10 に熱処理温度を変化させたときの XRD プロファイルを示す。 $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金は熱処理温度が高いときは C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相を示すが、熱処理温度を低くすると C14 ラーベス単相構造になることが確認された。ここでは具体的に示さないが、1373 K の熱処理温度で C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相を示したその他の合金についても同様の傾向が見られ、熱処理温度を低くするにしたがって、C14 ラーベス構造単相、あるいは BCC 構造の析出割合が小さくなっていくことが認められた。これらの結果から本合金系では、高温域においては BCC 構造が安定であり、低温域においては C14 ラーベス構造が安定に存在するものと考えられる。本検討において得られた熱処理温度 1173 K における Ti-Mn-V 三元系状態図を図 3.11 に示す。熱処理温度を低下させることにより、Ti や V リッチ側の組成で C14 ラーベス構造単相の領域が広がることが認められた。そこで、このような Ti や V が比較的多い組成で且つ C14 ラーベス構造に単相化させた合金の水素化特性について更に調査を深めた。図 3.12 に、 $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金の、種々熱処理温度を変化させたときの P-C-T 特性の変化を示す。1173 K の熱処理で C14 ラーベス単相構造に変化した試料では、BCC 構造との混相を持つ高温熱処理した試料と比べて、最大水素吸蔵量が減少し、プラトー部の平坦性やプラトーフ幅の増加といったプラトー特性に殆ど変化が見られなかった。そこで、(D)~(F)の合金についても熱処理温度 1173 K を施して P-C-T 測定を実施した。測定結果を図 3.13 に示す。P-C-T 特性は、図 3.9 で示した 1373 K 熱処理条件の場合と殆ど同じ傾向であった。(E)合金や(F)合金は Ti や V が比較的多い組成であり、高温域では混相を示すが熱処理温度を低くして C14 ラーベス構造単相にした合金であるが、高温域から低温域まで C14 ラーベス構造単相を示すような組成の合金と比べて、最大水素吸蔵量は大きくなるものの、プラトー部は逆に狭くなる傾向があることがわかった。このように、C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相を示す合金を、C14 ラーベス構造単相に変化させて、最大水素吸蔵量を大きく保ちつつ、プラトー特性を良好にする目的で低温熱処理を施したが、良好なプラトー特性を得ることはできなかった。すなわち、C14 ラーベス構造単相を示す合金でも Ti や V が比較的多い組成になると明瞭なプラトー部が得られないという結果が得られたことから、結晶構造だけではなく、構成される合金組成が水素吸放出特性に大きな影響を与えていることがわかった。同じ C14 ラーベス構造単相でも水素吸放出特性が大きく異なる原因を調べるため、その場 X 線回折装置を用いて水素化時の構造変化について調べた。

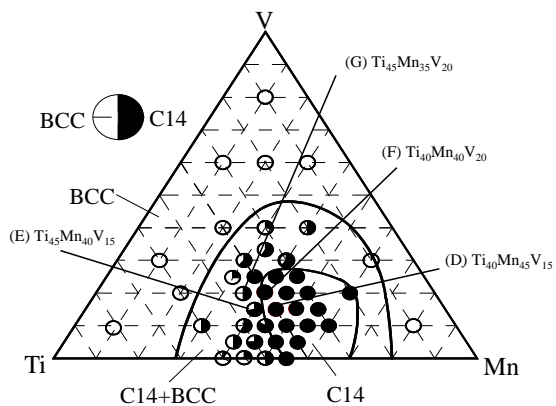


図 3.7 検討した TiMnV 三元系合金

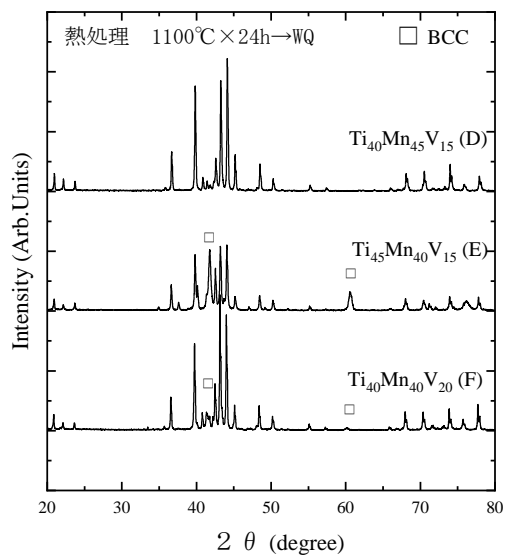


図 3.8 合金(D)~(F)の XRD プロファイル

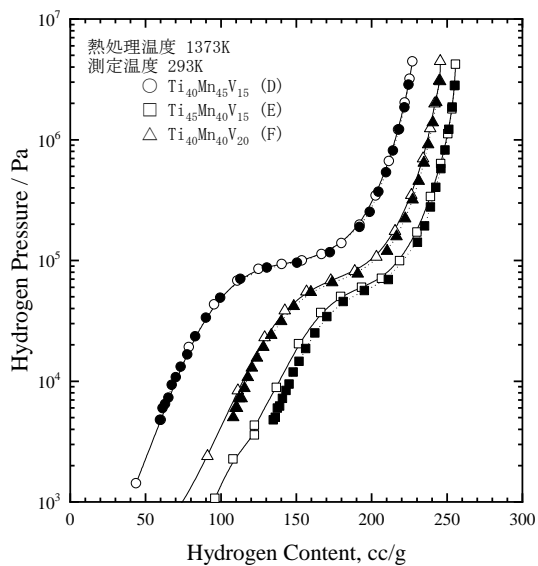


図 3.9 合金(D)~(F)の P-C-T 測定結果
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

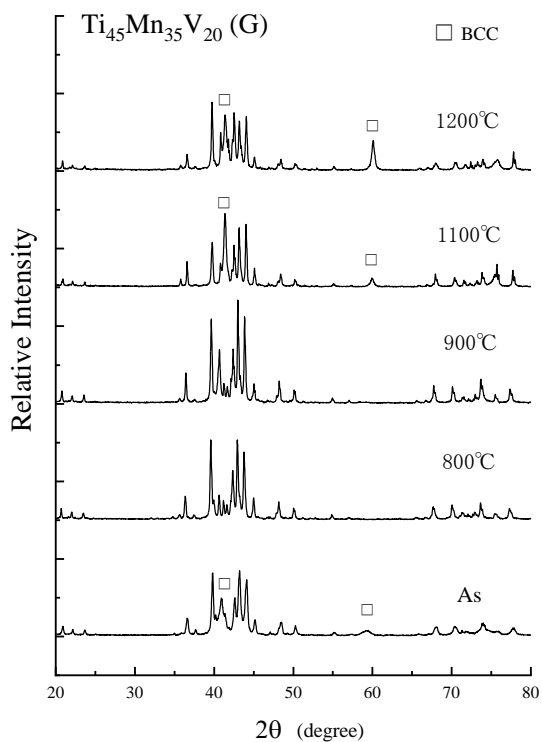


図 3.10 合金(G)の XRD プロファイル

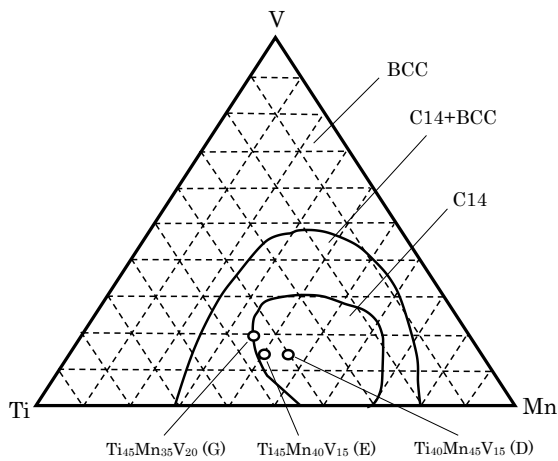


図 3.11 1173 K での三元系状態図

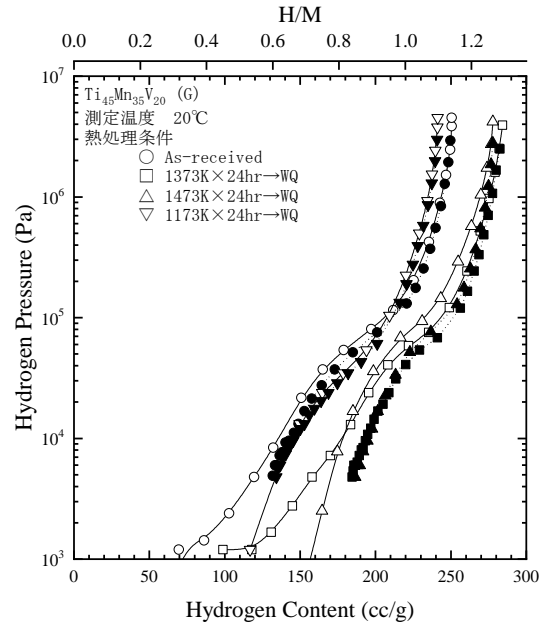


図 3.12 合金(G)の P-C-T 測定結果
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

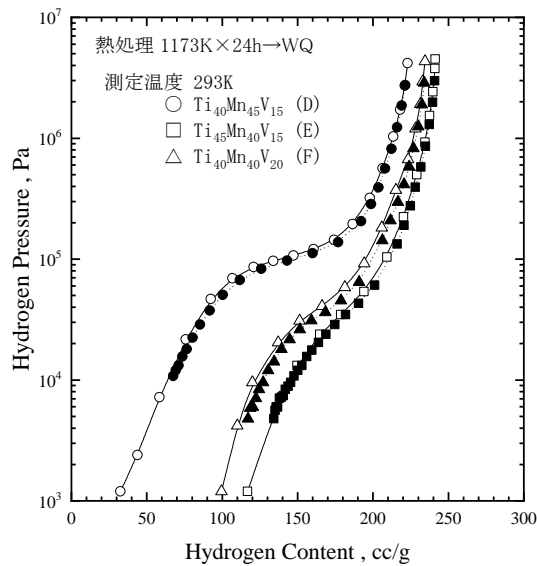


図 3.13 熱処理温度 1173 K での P-C-T 測定結果
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

図 3.14 に、高温域でも C14 ラーベス単相構造が示された $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}(\text{D})$ 合金に 1173 K の熱処理を施した試料について、水素圧を 0~0.2 MPa の範囲で印加した時のその場 X 線回折測定で得られたプロファイルの変化を示す。図中、試料の固定に使用した BeO 板からのピークには×印を示している。C14 ラーベス構造から得られるピークは水素圧を 0.02 MPa まで上げると単純に低角度側にシフトした。水素圧が 0.06 MPa では、新たに水素化物のピークが現われ、0.2 MPa まで高めると水素化物のピークのみが現れた。これら XRD プロファイルから得られた格子体積と水素吸蔵量の関係及び P-C-T 線図を図 3.15 に示す。水素吸蔵量が約 90 cc/g になるまで格子体積は直線的に増加し、90 cc/g と 190 cc/g との間で α 相（金属相）のピークと β 相（水素化物相）のピークとが共存する領域が現われた。この二相共存領域は P-C-T 曲線のプラトーとも良く一致した。

続いて同様の試験を、高温域では C14 ラーベス構造と BCC 構造との混相を示すが、1173 K の熱処理を施して C14 ラーベス単相構造に変化させた $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金についても実施した。水素圧を 0~0.2 MPa の範囲で印加した時の XRD プロファイルの変化を図 3.16 に示す。水素圧をあげていくと C14 ラーベス構造から得られるピークは単純に低角度側にシフトしていった。これら XRD プロファイルから得られた格子体積と水素吸蔵量の関係及び PCT 線図を図 3.17 に示す。格子体積は吸蔵量とともに単調増加し、水素化物を形成することなく、水素が固溶状態で格子内に侵入していくことがわかった。これは P-C-T 曲線の形状とも良く一致していた。

このように同じ C14 ラーベス単相構造を持っていても水素化に伴う結晶構造変化が大きく異なることが確認され、それが P-C-T 特性の違いに表れていることがわかった。Ti や V が比較的多い組成で C14 ラーベス単相構造を持つ合金が水素化物を形成しにくくなる原因は、Ti、V リッチな組成になることにより、一部の余剰 Ti が結晶中の Mn サイトを置換し、結果的に Ti が結晶中で不規則配列するためだと考えられる。V も同様で、その原子半径は Ti と Mn の中間に位置し、過剰に添加することによって Ti や Mn のサイトをいずれも無秩序に置換するためと思われる。一般に水素化物相を形成する際は原子配置がきちんと決まっているが、Ti リッチあるいは V リッチな組成を持つ合金では、組成配列が不規則なものとなったため、水素化物が形成しにくくなったものと考えられる。

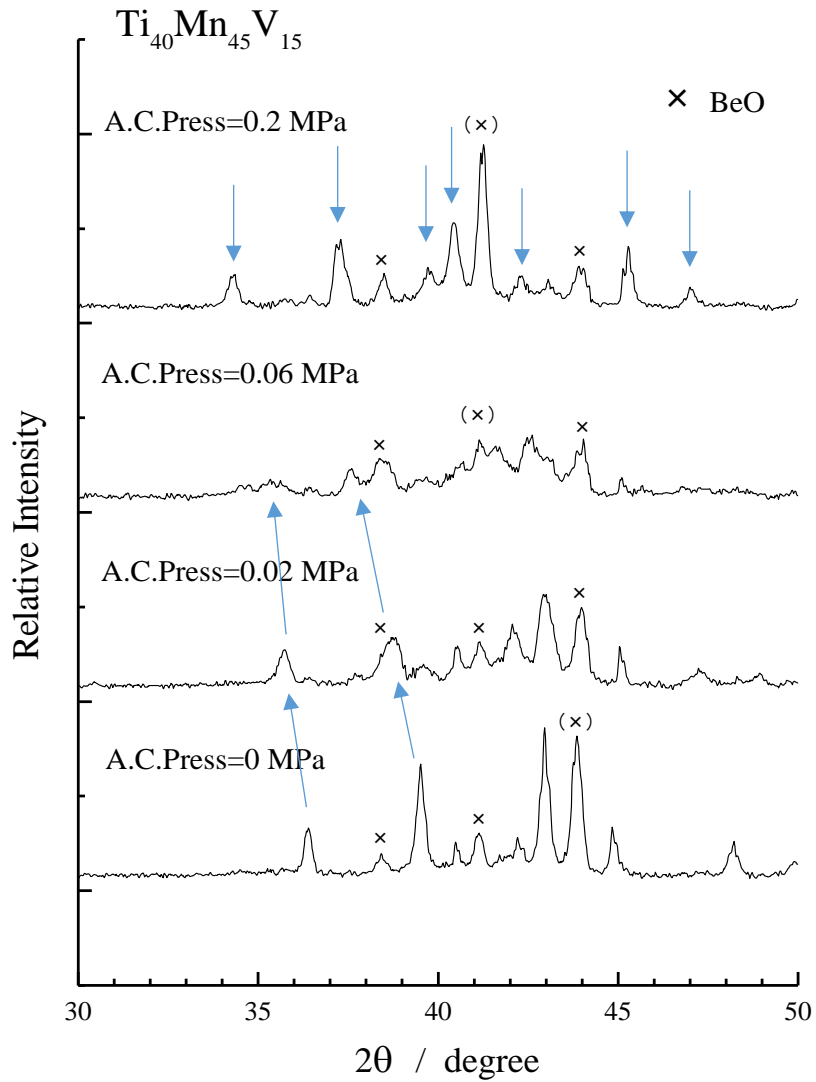


図 3.14 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}(\text{D})$ 合金のその場 XRD プロファイル

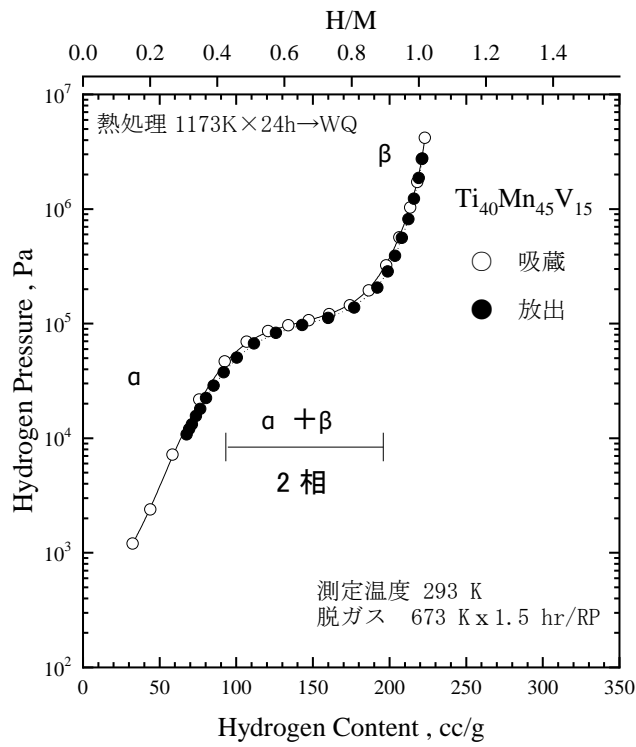
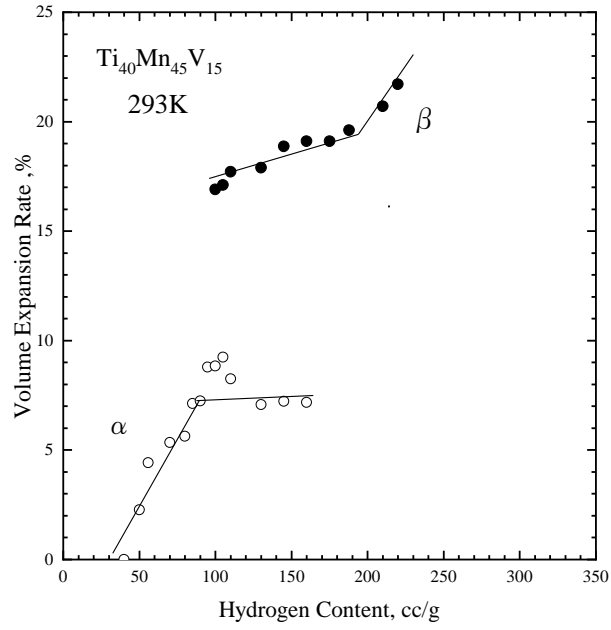


図 3.15 $Ti_{40}Mn_{45}V_{15}(D)$ 合金の格子体積と P-C-T 特性との関係

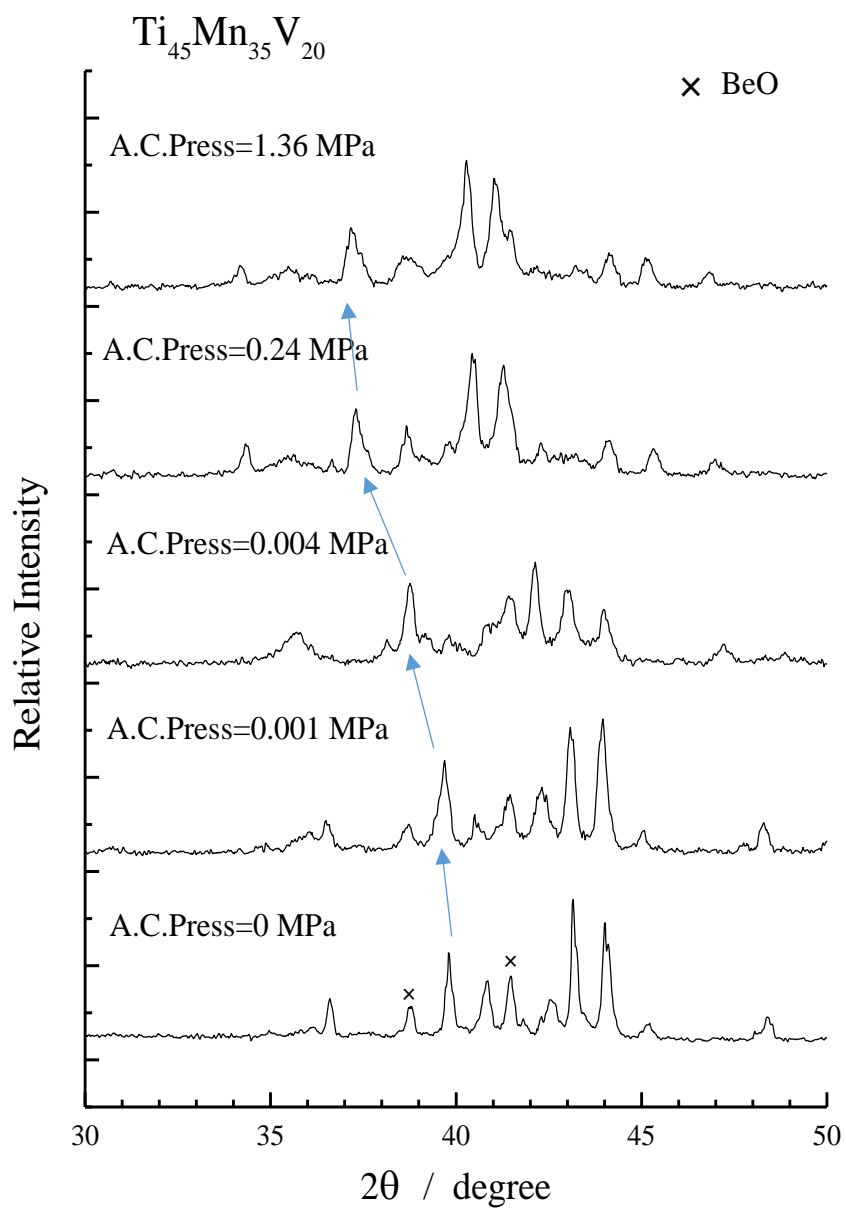


図 3.16 $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金のその場 XRD プロファイル

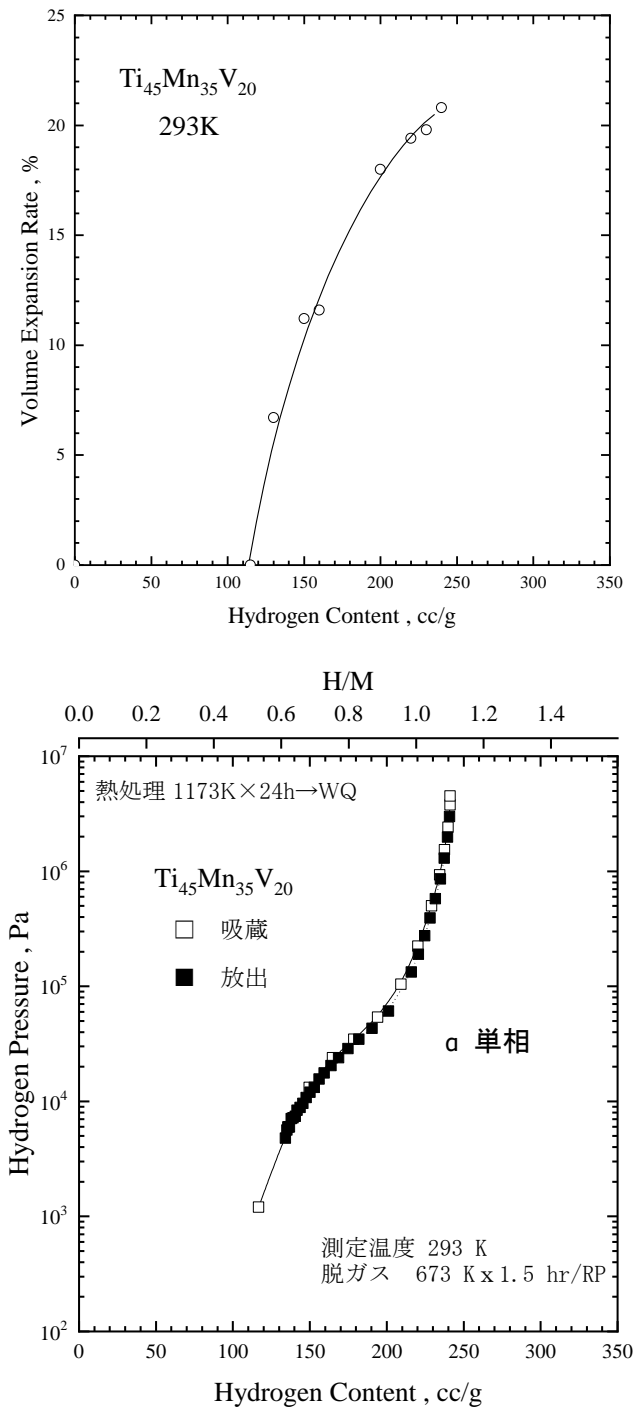


図 3.17 $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}(\text{G})$ 合金の格子体積と P-C-T 特性との関係

3.2.4 冷却速度を変化させたときの実験結果

次に冷却速度の影響について検討した。冷却方法としては熱処理後の炉冷と水冷の 2 つの方法を用い、その違いを調査した。図 3.18 および図 3.19 に、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ (D)合金および $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{40}\text{V}_{20}$ (F)合金における、熱処理温度 1373 K において冷却速度を変化させた時の P-C-T 特性の変化を示す。また、これらの組成における X 線回折パターンを図 3.20 および図 3.21 に示す。 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ (D)合金は、水冷の場合でも炉冷の場合でも C14 単相構造を示した。しかし、格子定数は炉冷の方が若干大きな値をとり、水素化特性においても若干の違いを見せた。水冷の場合と炉冷の場合を比べると、水素固溶領域や最大水素吸蔵量には変化がなかったが、プラトー部の平坦性に関しては水冷の方が優れた特性を示し、またプラトー部の平衡圧力も高くなった。 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{40}\text{V}_{20}$ (F)合金では、水冷の場合に C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相を示し、炉冷の場合に C14 ラーベス構造単相を示した。炉冷において単相となったのは、冷却速度が遅いため、冷却過程で BCC 相がより安定な C14 ラーベス相に変化したためと考えられる。これによって、水素化特性も若干の違いを見せた。水冷によって BCC 相が現れたことにより、 α 相領域が広がり、炉冷の場合と比べて有効水素移動量は小さくなった。プラトーの傾きや最大水素吸蔵量はどちらもほぼ同じであった。以上のように高温熱処理からの冷却速度の違いにより、組成によっては結晶構造の違いが見られた。また、同じ結晶構造でも、冷却速度の違いによりプラトー部の平坦性に違いが見られた。今回評価した合金が、非化学量論組成で不規則に元素配列している合金であるということを考慮すると、例えば第 4 元素を置換した場合などでは、更に結晶構造や水素化特性に変化を与えられる可能性があると考えられる。

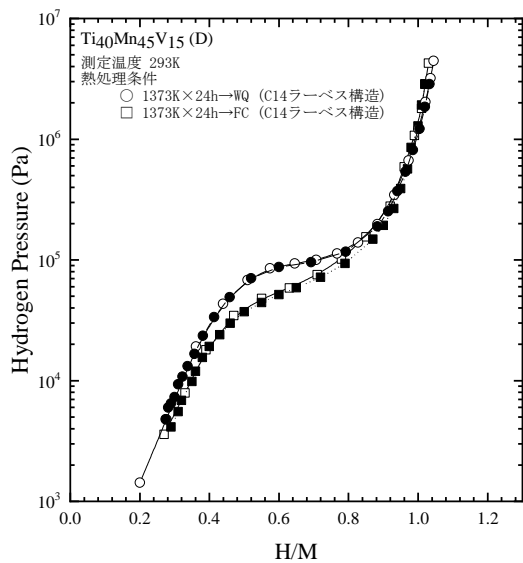


図 3.18 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ (D)の冷却速度の違い
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

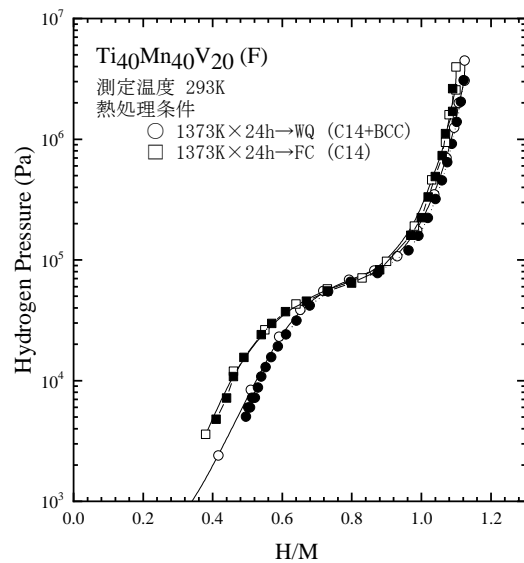


図 3.19 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{40}\text{V}_{20}$ (F)の冷却速度の違い
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

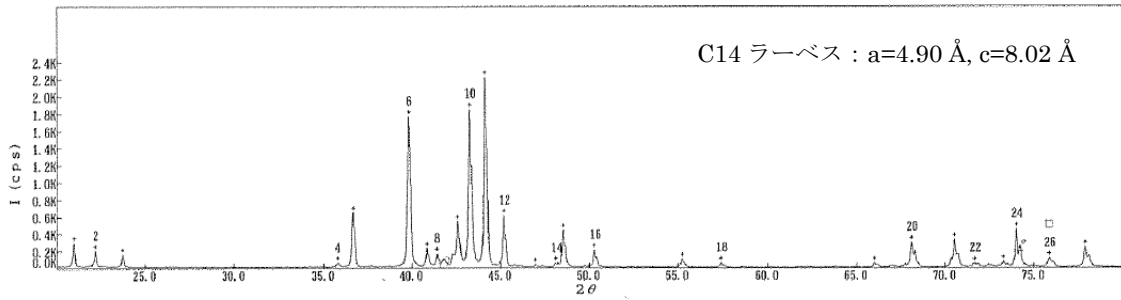
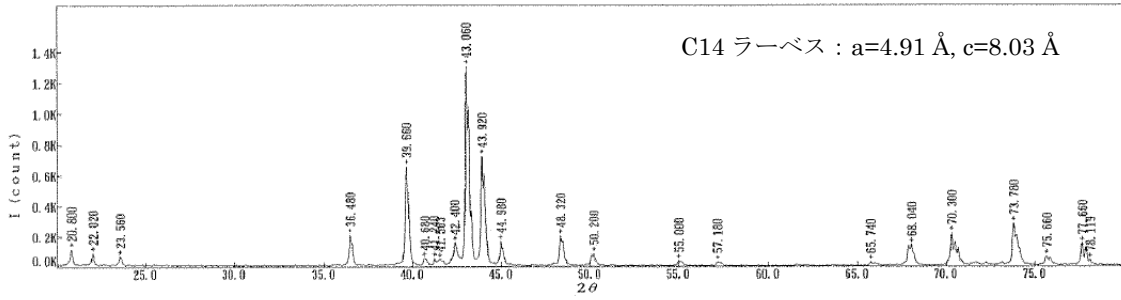


図 3.20 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}(\text{D})$ の XRD プロファイル (上 : FC、下 : WQ)

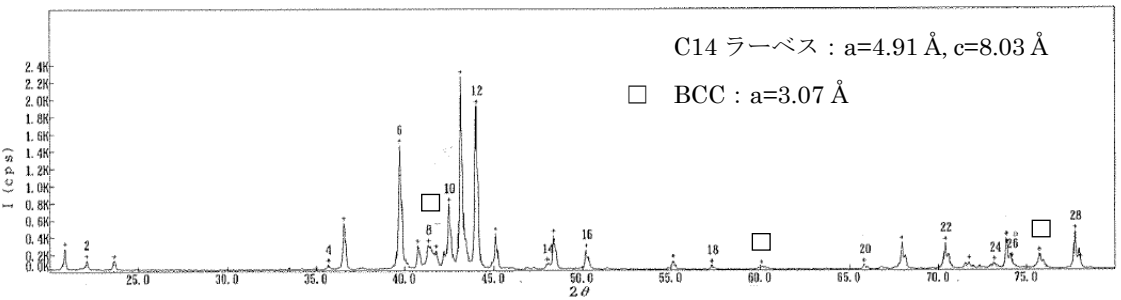
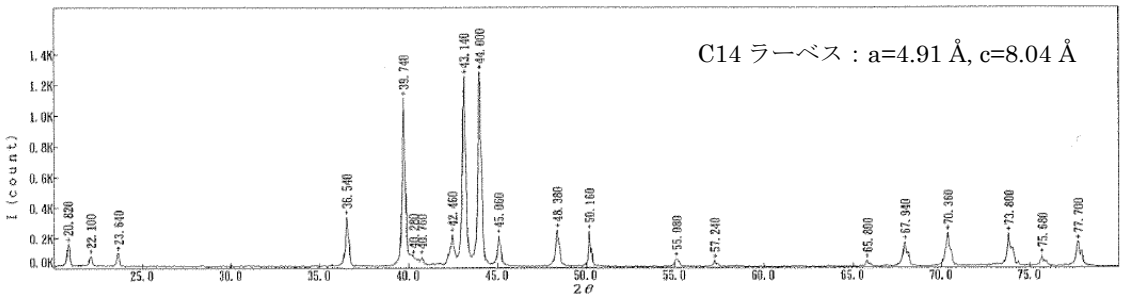


図 3.21 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{40}\text{V}_{20}(\text{F})$ の XRD プロファイル (上 : FC、下 : WQ)

3.2.5 まとめ

TiMnV 三元系合金において、組成と熱処理条件との関係について調査した。P-C-T 特性では C14 ラーベス構造単相を持つ合金において、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性に優れたものが得られた。熱処理温度 1373 K での結晶構造の変化を調査した結果、C14 ラーベス単相構造を持つためには、V 量で 25 at%以下、Mn 量で 40~60 at%の合金組成において C14 ラーベス構造単相が得られることがわかった。熱処理温度を下げることで低温安定相と考えられる C14 ラーベス構造単相を示す組成範囲は広がったものの、P-C-T 特性の改善までには至らなかった。C14 ラーベス単相構造を示す合金組成においては、熱処理後の冷却速度を速めた方がプラトー部の平坦性に効果があることが確認された。

3.3 AB₂型水素吸蔵合金の置換元素の影響

3.3.1 目的

前節では、製造プロセスにおける熱処理条件、すなわち、析出相におよぼす熱処理条件の影響や冷却速度の影響について検討を行った。これにより、析出する結晶構造の違いによって P-C-T 特性が変化するものの、合金組成も P-C-T 特性に大きく影響を与えることが判明した。そこで本節では、組成の点から最大水素吸蔵量ならびに有効水素移動量が増大できないか検討を行った。すなわち、第 4 元素置換による構造変化への影響を調査し、合わせて P-C-T 特性におよぼす影響も調査を実施した。第 4、第 5 元素置換の検討を行った合金組成を表 3.2 に示す。また、組成の最適化を検討した合金組成を表 3.3 に示す

表 3.2 第 4、第 5 元素置換を試みた合金組成

ベース合金	第 4 元素置換組成	置換量	置換元素
Ti ₃₅ Mn ₅₀ V ₁₅	Ti _{35-x} A _x Mn ₅₀ V ₁₅	x=5, 10	Zr, Nb, Hf, Ta
Ti ₃₀ Zr ₅ V ₁₅ Mn ₅₀	Ti ₃₀ Zr ₅ V ₁₅ Mn ₄₅ B _y	y=5, 10	Mo, Al, Fe, Cu

表 3.3 V、Zr 置換を試みた合金組成

ベース合金	V or Zr置換組成	Zr置換量、x	V置換量、y
Ti ₃₀ Zr ₅ V ₁₅ Mn ₅₀	(Ti,Zr) _{50-x} (V _x Mn ₅₀)	-	5, 10, 15, 17, 20
Ti ₄₀ Mn ₄₅ V ₁₅	Ti _{40-x} Mn ₄₅ V ₁₅	0, 5, 10	-
Ti ₄₀ Mn ₅₀ V ₁₀	Ti _{40-x} Mn ₅₀ V ₁₀	0, 7	-
Ti ₄₀ Mn ₅₅ V ₅	Ti _{40-x} Mn ₅₅ V ₅	0, 7	-

3.3.2 実験結果と考察

TiMnV 三元系合金の Ti サイトに第 4 元素として、水素との親和力があり、且つ原子半径が Ti よりも大きい元素を置換して、水素占有サイトの増大による最大水素吸蔵量ならびに有効水素移動量の増大の可能性について探った。原子半径が Ti よりも大きなものとして Zr、Nb、Hf、Ta を選択し、Ti₃₅Mn₅₀V₁₅ 合金の Ti サイトに 5 at% 置換したときの P-C-T 測定結果を図 3.22 に示す。ここで、作製された合金は全て C14 ラーベス構造単相を示したことを確認している。Ta、Nb を置換した合金は、ベース合金と比較して平衡解離圧が上昇する傾向が見られた。また、水素固溶領域は減少するものの、最大水素吸蔵量も大きく減少することから、結果として有効水素移動量は減少した。一方、Hf、Zr を置換した合金は、ベース合金と比較して平衡解離圧が大きく減少する傾向が見られた。Hf を置換した合金では、水素固溶領域は殆ど変化せず、最大水素吸蔵量が減少したために有効水素移動量は減少した。しかし唯一 Zr を置換した合金では、水素固溶領域が減少して最大水素吸蔵量が増加したため、有効水素移動量が増加することがわかった。

図 3.23 に、種々元素の置換量に対する格子体積の変化と、置換量に対する最大水素吸蔵量および有効水素移動量の変化を示す。Zr や Hf のように Ti よりも Goldschmidt 半径の大きな元素が置換されると格子体積が大きく増加した。一方、Nb や Ta のように Ti と Goldschmidt 半径が同じ元素が置換されると格子体積はほとんど変化しなかった。Nb や Ta の置換で格子定数に変化がないにも関わらず平衡解離圧が上昇した原因は以下のように考える。一般的に水素化物の安定性は、周期表の 3 族 > 4 族 > 5 族の順に高いことが知られている。本実験で主に水素化物を形成する元素は、4 族の Ti と Zr、5 族の V と Nb と Ta であるが、安定に水素化物を形成する Ti に対して Nb や Ta を置換した合金では、格子体積はほぼ同等であったものの水素吸蔵能力は大幅に減少したと考えられる。それに伴い水素化物が不安定になったことが平衡解離圧上昇の一因と考えられる。一方、最大水素吸蔵量と有効水素移動量の変化を見ると、Zr 置換のみで良好な特性が得られることがわかった。そこで、元素置換による更なる特性改善が得られないか、Zr を置換した TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに種々元素を置換し、特性改良を試みた。

図 3.24 に TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに Mn よりも Goldschmidt 半径の大きな元素を置換したときの P-C-T 特性の変化について示す。ここでは Mo もしくは Al を 5at% 置換したときの効果について示す。ここでは、Mn よりも Goldschmidt 半径の大きい元素の置換は、格子定数を大きくすることにより、水素の占有サイトを大きくし吸蔵量が増加することをねらっている。Mo もしくは Al を置換した場合、X 線回折測定により結晶構造は C14 ラーベス構造であることが確認された。また P-C-T 特性においては、Mo もしくは Al の置換により水素固溶領域が増加する傾向が確認された。さらに、最大水素吸蔵量も減少したため有効水素移動量は大きく減少した。更にプラトー部の平坦性も悪化するなど、本合金系では、Mn サイトに Mn よりも Goldschmidt 半径の大きな元素を置換することは、当初目論んでいた水素占有サイトの増加の効果なく、水素吸放出特性の改良のためには効果がない

ことがわかった。図 3.25 に、TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに Mn よりも Goldschmidt 半径の小さな元素を置換したときの P-C-T 特性の変化について示す。ここでは Cu と Fe を 5~10at%置換したときの効果について示す。Fe もしくは Cu を置換すると平衡圧が上昇する傾向が見られた。また、水素固溶領域は大きく変化しなかったが、最大水素吸蔵量が減少したことから、結果として有効水素移動量は減少した。ここで Cu を置換した合金の P-C-T 特性を見ると、プラトー初期の段階では傾きが平坦になるものの、プラトー中間部から曲線が立ち始めている傾向が確認された。図 3.26 に Cu を置換したときの XRD プロファイルを示すが、Cu を置換した場合のみ、 α_1 、 α_2 のピーク分離のような第 2 相のピークが見られたため、P-C-T の挙動には、この第 2 相の影響が現れているものと考えられる。

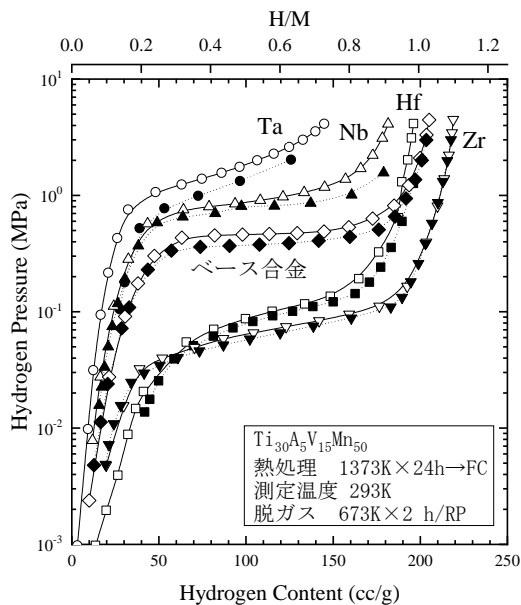


図 3.22 第 4 元素置換材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

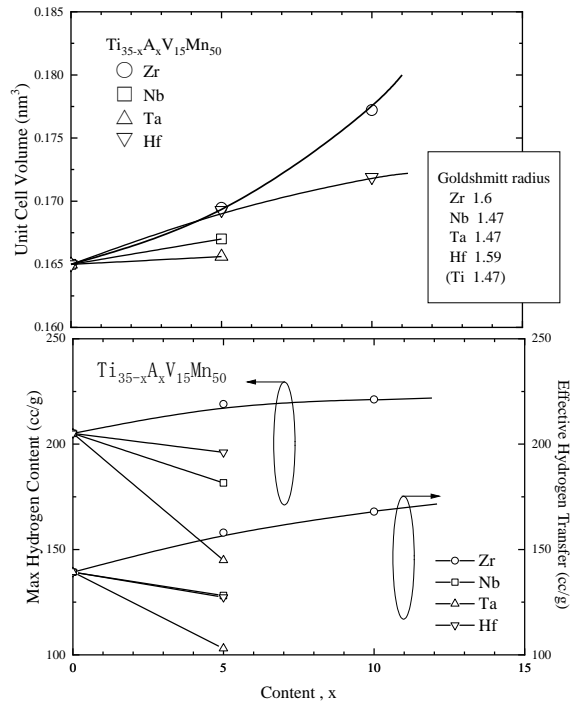


図 3.23 置換元素による格子と水素吸蔵量の変化

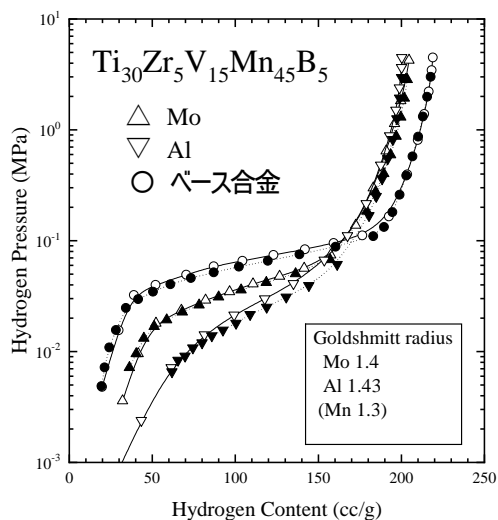


図 3.24 第 5 元素置換材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

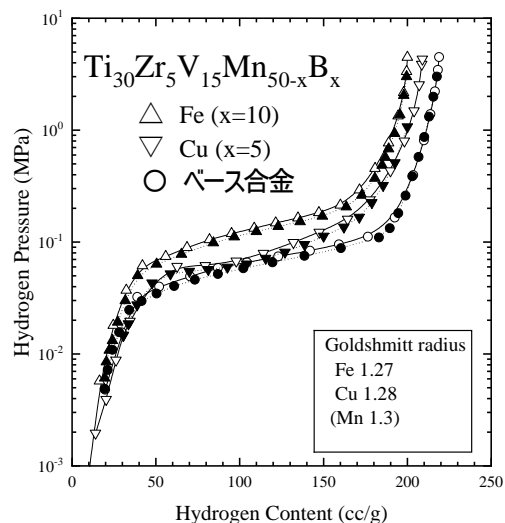


図 3.25 第 5 元素置換材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

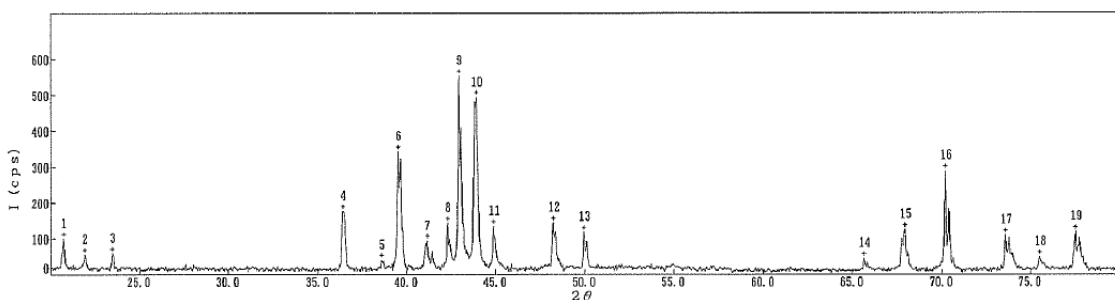


図 3.26 Cu 置換材の XRD プロファイル

図 3.27 に第 5 元素を置換したときの格子体積の変化を示す。Mn よりも Goldschmidt 半径の大きい Al を置換すると格子体積が増加した。一方、Mn よりも Goldschmidt 半径の小さい Fe や Cu を置換すると格子体積が減少した。一般的に水素吸蔵合金の平衡解離圧は格子体積が増大すると低くなり、格子体積が減少すると高くなることから、P-C-T 特性と比較してもこれらの結果は妥当と考えられる。一方 Mo を置換すると、Mn よりも Goldschmidt 半径が大きいにも関わらず、格子体積が小さくなるという現象が見られた。この原因は明らかとはなっていないが Mo 元素特有の現象と考えられる。

以上、TiZrMnV 四元系合金に第 5 元素を置換し、その構造変化および水素化特性を調べた。第 5 元素をその Goldschmidt 半径が Mn よりも大きいものと小さいものとで分類したところ、それぞれのグループにより傾向が分かれた。前者の場合、P-C-T 特性において最大水素吸蔵量の減少ならびに水素固溶領域の増大といった傾向が見られ、結果として有効水

素移動量が減少した。さらにプラト一部の傾きも増加した。このように B サイトに B 原子よりも大きな元素を置換することは、格子内空隙を広めるものの水素吸蔵能力を弱め、さらに結晶構造の中で水素が固溶する部分を増大させることがわかった。一方、後者の場合、Cu の置換においてのみ第 2 相が析出することがわかった。P-C-T 特性においては最大水素吸蔵量が減少し、水素固溶領域幅には殆ど変化は見られなかった。このように、B サイトに B 原子よりも小さな元素を置換した場合、格子内空隙を狭めるのみで、水素固溶領域の減少に対しては効果が認められなかった。

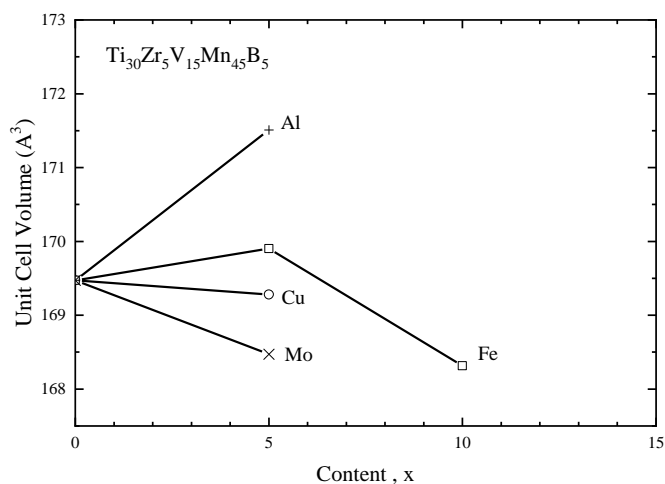


図 3.27 置換元素による格子体積の変化

以上のように TiMnV 三元系合金に種々元素を置換したものの、唯一 Zr の置換が有効水素移動量の増加に対して効果が見られた。そこで、更なる有効水素移動量の増加を目論み、C14 ラーベス構造単相合金の中で Ti, V リッチな組成の合金への Zr 置換を試み、最大水素吸蔵量を高い値に保持したままで、有効水素移動量が増大できないかという可能性について探った。図 3.28 に、 $Ti_{40-x}Zr_xMn_{45}V_{15}$ ($x=0, 5, 10$) 合金の P-C-T 線図を示す。ここで熱処理条件は 1373 K とし、いずれの合金も Zr 置換により BCC 構造の相が析出することなく、C14 ラーベス構造単相であることを確認した。Zr 置換により、置換量とともに平衡水素圧は大きく低下した。また本組成では、Zr 置換に伴う有効水素移動量の増加傾向は認められず、逆にプラト一部の幅が小さくなり、有効水素移動量が減少する結果となった。このことから、Ti や V リッチな組成の合金に対しては、Zr 置換は有効水素移動量の増大化には、必ずしも有効でないことがわかった。

これらの結果を踏まえ、逆に Mn リッチないくつかの合金に対して Zr 置換の効果を調べた。図 3.29 および図 3.30 に、 $Ti_{40}Mn_{50}V_{10}$ および $Ti_{40}Mn_{55}V_5$ 合金の、Ti の一部を Zr で置換したときの P-C-T 特性の変化を示す。Ti, V リッチな組成への置換の場合と同様に Zr 置

換により平衡解離圧の低下が認められた。さらに、プラト一部の平坦性は悪化しているものの、明らかに Zr の置換により有効水素移動量が增大する傾向が認められた。このように、Ti の一部を Zr で置換する効果は、TiMnV 系合金の組成によって異なり、Ti、V リッチな組成の合金に対しては有効水素移動量を低下させ、逆に Mn リッチな合金に対しては有効水素移動量を高める効果があることがわかった。

Mn リッチな合金への Zr 置換が有効水素移動量を高める効果が確認できたことから、TiMnV 三元系合金において水素を吸蔵しなかった組成に Zr を置換して水素を吸蔵させることを試みた。検討した組成を表 3.4 に示す。Zr を置換させたときの XRD プロファイルを図 3.31 に示す。Zr を置換すると、どの合金についても C14 ラーベス構造単相が得られたものの、Ti₂₅V₂₅Mn₅₀ 合金をベースにしたもの以外はピークがかなりブロード化しており、アモルファスライクな構造になっていることがわかった。また、どの合金も Zr 置換により、Zr 置換前の合金と比べて格子定数が增大することが確認された。このときの P-C-T 特性を図 3.32 に示す。Ti₂₅V₃₀Mn₄₅ 合金をベースにして Zr 置換した合金はもともと水素吸蔵能力があったものの、それ以外の水素吸蔵能力を示さなかった合金でも Zr 置換によって水素の吸蔵が認められた。これは Zr 置換により格子体積が増大し、水素占有サイトが水素を吸蔵するに十分なポテンシャルを得たためと考えられる。しかしプラト一部の傾きは大きく、ヒステリシス特性も良好なものとは得られなかった。そこで、Zr 置換試料の熱処理温度を高めることで、プラト一部の平坦化を試みた。Zr 置換により初めて水素吸蔵能力を示し、且つプラト一部の平坦性において比較的良好な特性を示した Ti₂₅V₂₅Mn₅₀ 合金を用い、熱処理温度を変化させたときの P-C-T 線図を図 3.33 に示す。熱処理温度を上昇させると、プラト一部の傾きが若干改善されたが、ヒステリシス特性の改善効果は見られなかった。このことから熱処理による成分均質化の効果は、金属相と水素化物相との二相共存領域であるプラト一部のポテンシャルを一定にすることに効果はあるものの、水素化物相から水素が放出され金属相が析出する際のポテンシャルの差、すなわちヒステリシス特性に対しては大きな効果はなく、合金組成が大きな影響を及ぼしていることが示唆された。今回の結果を整理するために、図 3.34 に Mn, V リッチ組成において、TiMnV 三元系合金ならびに TiZrMnV 四元系合金の格子定数と水素吸蔵量との関係をまとめた。参考にこれまでで最も大きい有効水素移動量が得られている Ti₃₅V₁₅Mn₅₀ 合金についても合わせて示した。ここで白丸が三元系合金を、黒丸が三元系合金に Zr を置換した四元系合金について示す。この図から、TiMnV 系合金においては、格子体積がおおよそ 163nm³ を境にして水素吸蔵が可能か不可能かの境界となっていることがわかった。さらに格子定数がおおよそ 173 nm³ 以上になると、XRD プロファイルにおいてピークがブロードになり、アモルファス構造に近くなることから P-C-T 特性におけるプラト一部の傾きが大きくなってしまふことがわかった。以上のまとめより、プラト一部特性の改善を考えた場合、格子定数のある範囲の中に収めることが重要であることが判明した。これは合金特性を改善していくうえでの 1 つの因子となると考えられる。

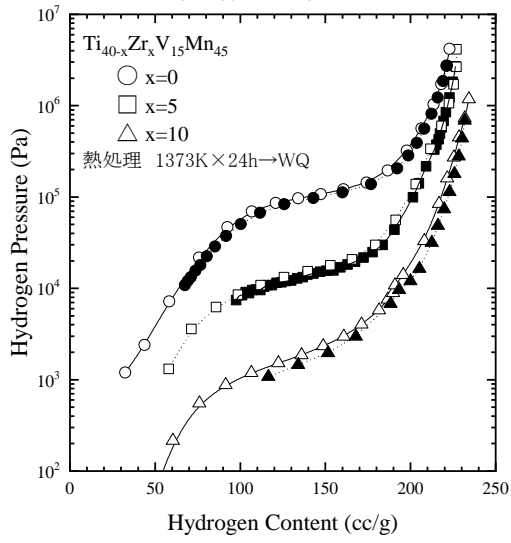


図 3.28 $\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

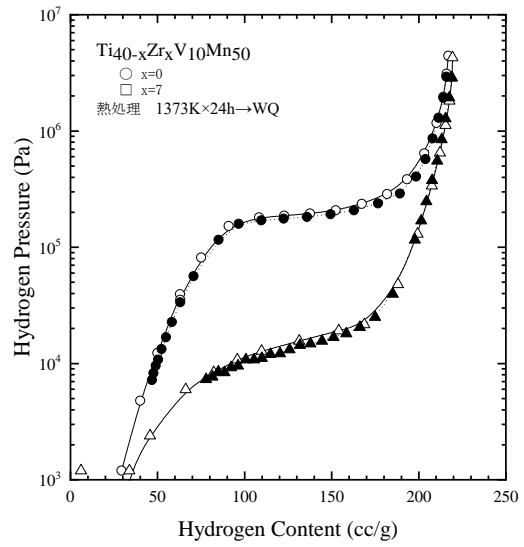


図 3.29 $\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{50}\text{V}_{10}$ の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

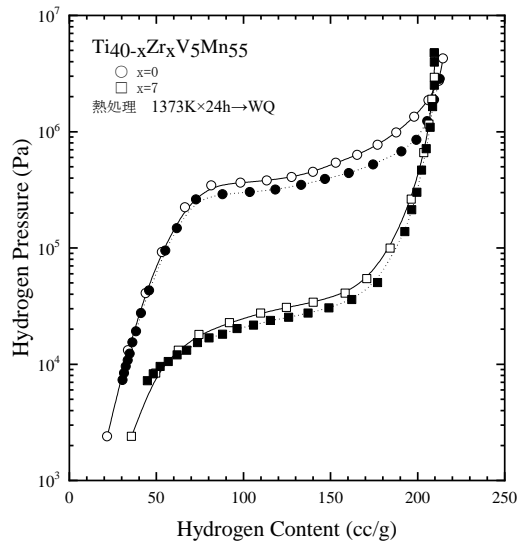


図 3.30 $\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{55}\text{V}_5$ の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

表 3.4 検討した組成

合金組成	格子体積 (nm ³)	水素吸蔵能力
Ti ₂₅ V ₃₀ Mn ₄₅	164.22716	○
Ti ₂₅ V ₂₅ Mn ₅₀	162.92371	×
Ti ₂₀ V ₃₀ Mn ₅₀	162.06386	×

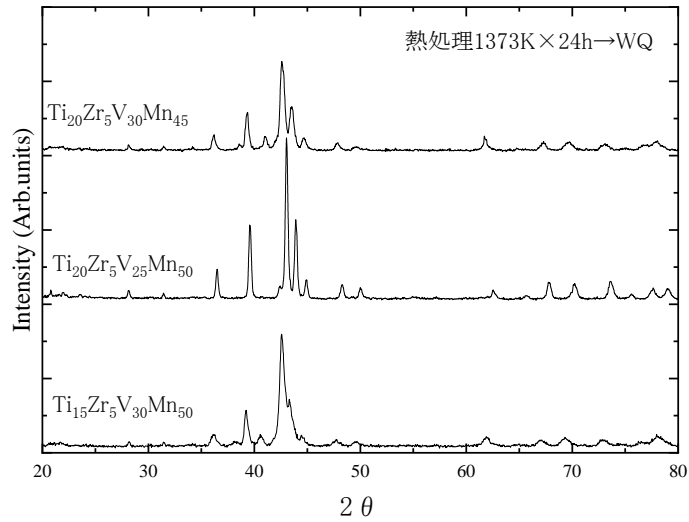


図 3.31 Zr 置換合金の XRD プロファイル

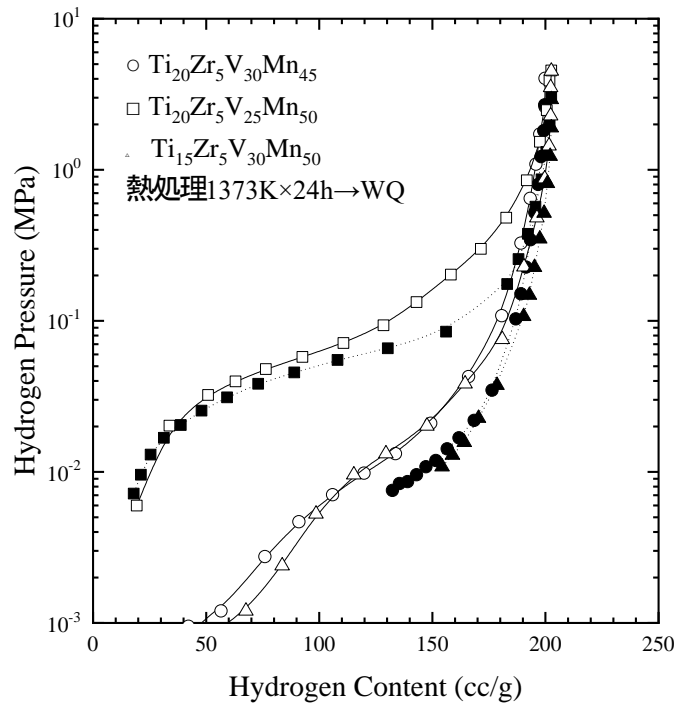


図 3.32 Zr 置換合金の P-C-T 特性 (白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

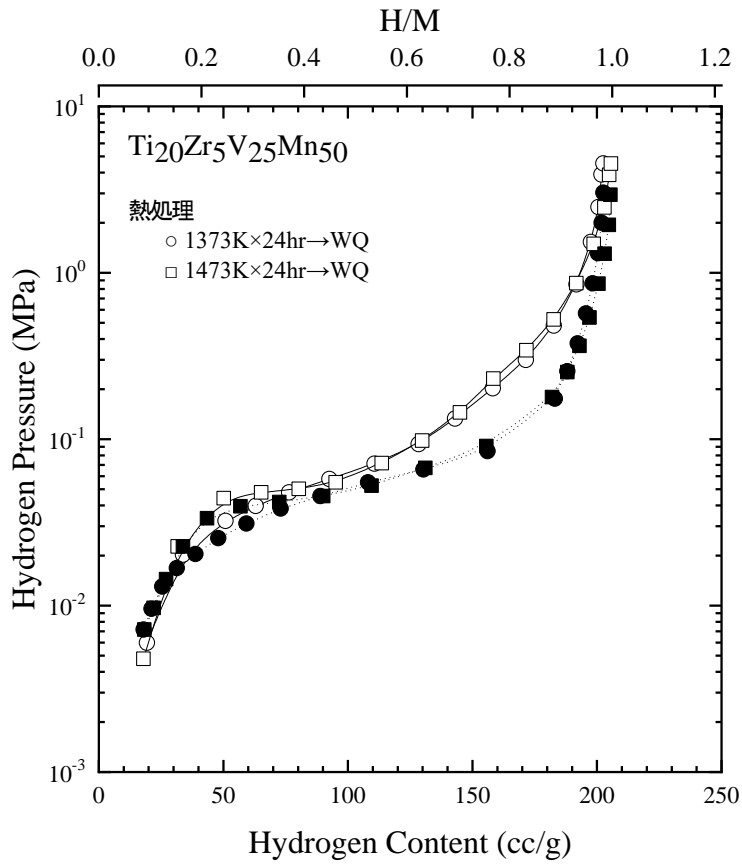


図 3.33 Zr 置換合金の熱処理温度を変化させたときの P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

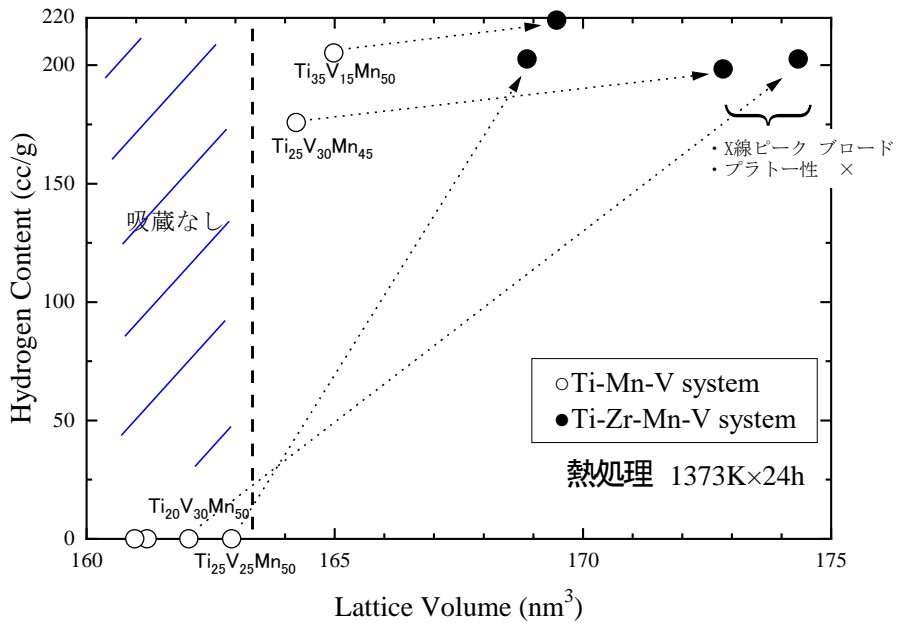


図 3.34 格子体積と水素吸蔵量との関係

以上のように、種々置換元素による特性改善効果を調査したが、唯一 Zr 置換のみが最大水素吸蔵量ならびに有効水素移動量の増加に効果があることが確認されるとともに、特に Mn リッチ組成に対して効果が大きいことがわかった。そこで、TiZrMnV 四元系合金において最も良好な特性が得られる組成を調査するため、Mn 含有量を 50at%と固定して V 量を変化させて水素化特性の変化を調査した。図 3.35 に V 量を変化させたときの P-C-T 測定結果を示す。ここで、これらの組成の合金はすべて C14 ラーベス構造単相を示したことを確認している。V 量を増加させていくことで水素固溶領域が大きく減少していくことがわかった。V 含有量の増加に伴い、Ti や Zr といった水素との親和力が強い元素の割合も減っていくことから最大水素吸蔵量も減少するものの、有効水素移動量は V 置換に伴い大きく増加することがわかった。図 3.36 に V 量と格子定数および最大水素吸蔵量との関係をまとめた。V 量の増加に伴い、格子体積は直線的に減少し、最大水素吸蔵量も同様の減少傾向を示した。これは、格子体積が減少することで、水素占有サイトの大きさも小さくなるためと考えられる。図 3.37 に V 量と水素固溶領域および有効水素移動量の関係について示す。ここで横軸上段には A 原子を Ti と Zr、B 原子を V と Mn としたときの AB 比を示した。水素固溶領域の幅は V 置換とともに減少していき、V が 15 at%より多くなると傾きがゆるくなっていくことが確認された。一方、有効水素移動量は V 置換とともに大きくなっていき、特に A 原子と B 原子の比が 1:2 となる付近、V 量で約 17at%付近で最大となることがわかった。この現象は以下のとおり説明できる。V 量の増大に伴い初期には最大水素吸蔵量は減少するが、それ以上に α 相領域が減少するため有効水素移動量は増大した。しかし α 相領域幅は V が 15 at%付近でその減少率を低下させるにも関わらず、最大水素吸蔵量の減少傾向は変化しないため、結果として有効水素移動量にピークが現れたと考えられる。有効水素移動量が最大となった V が 17 at%付近の組成は、Ti や Zr を A 原子、V や Mn を B 原子と仮定すると、A:B=1:2 つまり化学量論組成となることであることがわかる。もともと V は水素との親和力が強い元素ではあるが、現在 V が A サイト、B サイトどちらに占有されているかはっきりしていないため上記のような仮定を行ったが、A サイト、B サイト両方に 50%ずつ占有していると仮定すると A:B=1:1.5 の比率で有効水素移動量は最大値を示すこととなる。このように、有効水素移動量は化学量論組成近傍で最大値を示すことがわかった。

この結果を結晶構造と対応させて考察する。AB₂ 組成を持つ金属間化合物の中で、Ti や Mn をベースとした合金は C14 ラーベス構造 (六方晶構造) を有することが知られている。A と B の 2 種類の金属元素を剛体球として考えると、そのサイズ比が 1.225 であったときに最密充填構造となり、サイズ比が 1.225 に近いときに C14 ラーベス構造の結晶構造が生じる。したがって C14 ラーベス構造を有する合金は、A、B 原子の広い組成範囲で存在する場合が多く、C14 ラーベス構造を有する水素吸蔵合金としては TiMn_{1.5} が知られている。このように原子半径の異なる 2 種類の原子の寸法比をうまく働かせて適当な充填構造をとることによってひずみエネルギーを利得する特徴を有している。図 3.38 に C14 ラーベス構造の結晶構造図を示す。ここで A と記載されているのが、Ti や Zr のように水素と親和力の

強い原子 (A 原子) が入るサイト、B と記載されているのが、水素との親和力が強くない原子 (B 原子) が入るサイトを示している。その他は水素が入るサイトを示している。このような組成配列が規則的な構造の中では、A 原子が 2 個、B 原子が 2 個でつくられる A2B2 サイトに水素はまずトラップされると考えられている⁽¹¹⁾。しかし組成配列が不規則になり、例えば A 原子がリッチの組成になると、A 原子は A サイトのみならず B サイトをも占有するようになると考えられる。そのような組成では水素の占有サイトには A 原子が 3 つと B 原子が 1 つで作られる A3B サイトや A 原子が 4 つで作られるような非常に安定な A4 サイトができ、そこにまず水素が占有されるようになると考えられる。図 3.39 に P-C-T の模式図を示す。水素が A2B2 サイトから占有する場合の P-C-T 曲線が図のようになると仮定すると、A 原子が増えて安定な A3B サイトや A4 サイトから水素が占有される場合、そのサイトのポテンシャルが安定で低いため、初期の平衡圧が大きく下がると考えられる。従って、A 原子リッチの組成を持つ合金では水素固溶領域が広がると考えられる。

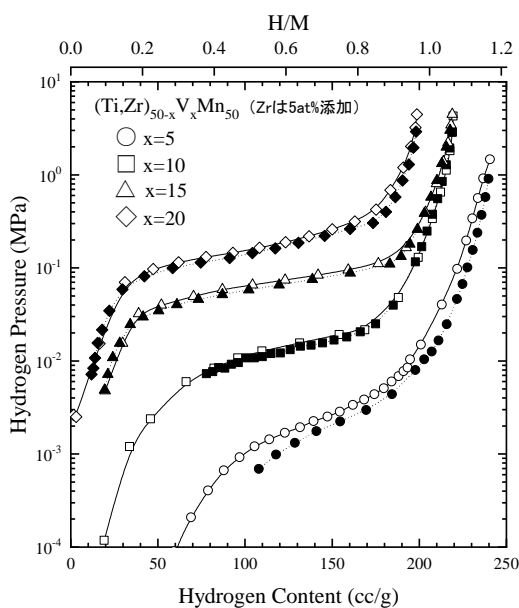


図 3.35 V 量を変化させた時の P-C-T 特性 (白抜き: 吸蔵、黒塗り: 放出)

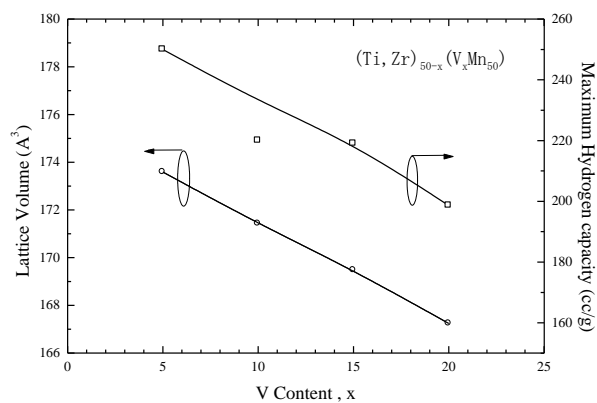


図 3.36 V 量と格子定数および最大水素吸蔵量との関係

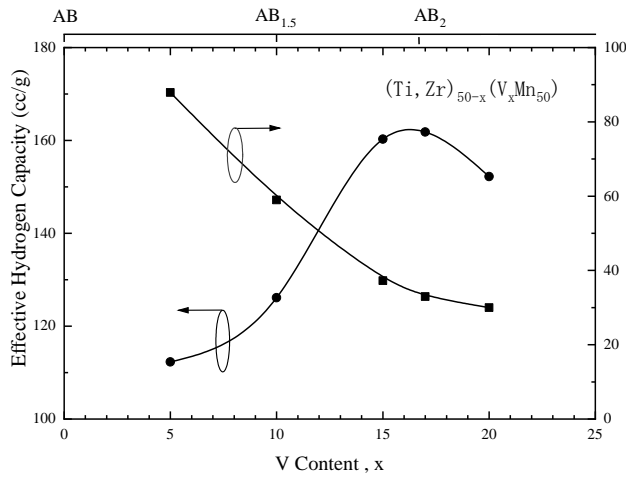


図 3.37 V 量と α 相領域および有効水素移動量との関係

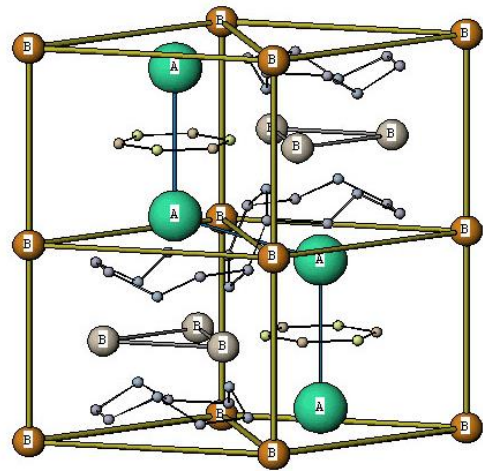


図 3.38 AB_2 合金 (C14 ラーベス) の結晶構造

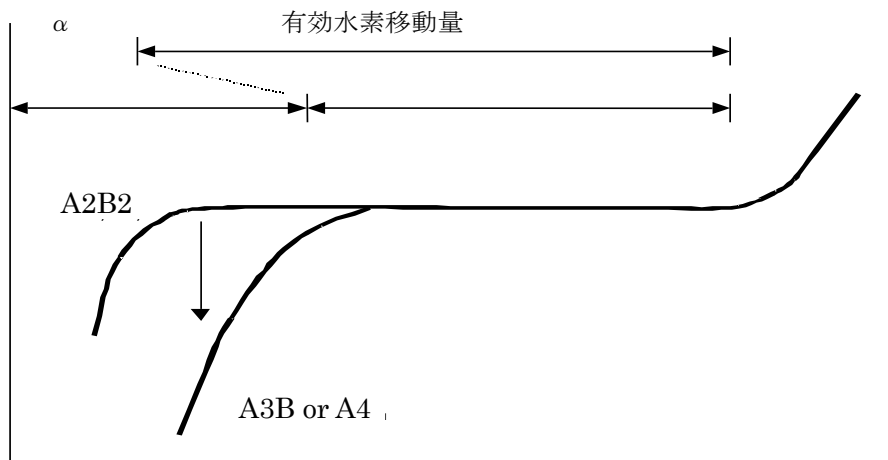


図 3.39 P-C-T 線図の模式図

3.3.3 まとめ

TiMnV 三元系合金への置換元素の効果について調査した。種々置換元素の効果を確認したものの、唯一 Zr の置換のみが P-C-T 特性の改善に寄与することがわかった。Zr 置換材において良好な P-C-T 特性を得るためには、Ti や V 含有量の多い組成よりも Mn 含有量が比較的多い組成の方が効果的であった。これは合金の結晶格子体積に大きく関係しており、Zr を置換した後でも 163 nm^3 から 173 nm^3 の格子体積を持つことが重要であることがわ

かった。更に、水素との親和力が強い元素を A 原子、水素との親和力が弱い元素を B 原子とした際、 AB_2 もしくは $AB_{1.5}$ となるような化学量論組成となる合金組成において最も大きな有効水素移動量が得られることがわかった。

3.4 AB_2 型水素吸蔵合金の急凝固の影響

3.4.1 目的

前節では、置換元素の効果について検討を行い、置換元素および最適組成について指針を得ることができた。最も有効水素移動量の多い合金として、図 3.35 に示した $Ti_{30}Zr_5V_{15}Mn_{50}$ 合金が得られたものの、更なる有効水素移動量の改善が必要である。3.2 節でも示したように、熱処理後の冷却速度を上昇させることで、プラトー部分を明確にできる可能性が示唆されたことから、凝固速度を速める（上昇する）ことで良好な P-C-T 特性が得られないか調査を実施した。具体的には、急凝固法を用いて合金を製造することで特性改善を試みた。

3.4.2 実験結果

図 3.40 に $TiZrMnV$ 四元系合金（熱処理材）の Zr 量を変化させたときの P-C-T 特性を示す。Zr 置換量を増大させるほど有効水素移動量は増大するものの、プラトーの傾きが大きくなる傾向があることが確認された。図 3.41、3.42 に熱処理材についての組織写真と EPMA 観察結果を示す。図 3.41 に示すように、Zr を置換していない三元系合金は直線上に組織が得られることがわかった。この組織形状は Zr を置換するほど消滅していくことがわかった。また、組織写真に見られている直線状の組織の部分には、Mn 成分が少ないことがわかった。この直線状の組織がどういう過程で導入され、どういう役割をしているかということについては明確ではないが、この直線状の組織は Ti, V リッチの組成をしていることから、水素を可逆的に吸放出する相ではないことが予想される。この直線状の組織が Zr 置換量の増大とともに消滅していくことから、Zr 置換により吸蔵量が増大した理由は、単に格子定数を広げ水素の占有サイトを大きくしただけでなく、このような組織制御が行われたことも 1 つの要因になると考えられる。また、全体的に見て Zr 置換のない三元系合金は組織が非常に均質化されていることから、プラトーの傾きも平坦だったと考えられる。一方、図 3.42 に Zr を 10 at% 置換した合金（熱処理材）を示すが、ここでは先ほど導入されていた直線状の組織が消滅していることがわかった。また EPMA 観察により、Zr 成分が偏析していることが認められた。Mn は比較的均一に分布していたが、Zr 成分が多い箇所では Ti や V 成分が少なくなっており、Zr リッチな相と Ti, V リッチな相とのマイクロな混相になっていることが確認された。X 線回折測定の結果より、この合金は C14 ラーベス構造単相を示し異相の存在は認められなかったが、この合金のプラトーの傾きが大きかったのは、Ti リッチ相と Zr リッチ相とのマイクロな混在が原因であることがわかった。ここで、Zr と Ti とを比べると Zr の方が Goldschmidt 半径が大きく、Zr リッチ相と Ti リッチ相では、同じ C14

構造でも結晶格子の体積が異なる (Zr リッチ相で格子体積が大きくなる) ことが考えられる。格子体積は結晶格子内の水素占有サイトのポテンシャルを変化させるものであり、水素の平衡解離圧に非常に関係があることが知られているが、この合金のように Zr リッチ相、Ti,V リッチ相、母相とでミクロな混相が作られることにより、合金内部のポテンシャルが多種類存在してしまうため、水素の平衡解離圧が 1 点に定まらず、プラトーの傾きが斜めになってしまったと考えられる。この傾向は Zr の置換量が増えるほど増加することが考えられ、それが Zr 置換量の増大に伴いプラトー部の平坦性が悪化した原因と考えられる。

今回、熱処理後の冷却方法として水冷を採用していたが、熱処理からの冷却速度が比較的高いものでもプラトー部の傾きは改善されていないことがわかった。すなわち、先ほど示した Zr の偏析が、水冷程度の冷却速度では改善されないということがわかった。そこで、急凝固法を用いて更に冷却速度を上昇させた合金にて検討を行った。急凝固法は主にアモルファス合金の作製に用いられるものであるが、今回は冷却速度を高めて合金成分の均質性を高めるために用いた。

図 3.43 に熱処理後、炉冷を施した合金と急凝固を施した合金の XRD プロファイルを示す。どちらも主相は C14 ラーベス構造単相であり、熱処理後炉冷を施した合金の格子定数は 177.2 \AA^3 で、急凝固を施した合金は 170.7 \AA^3 と、格子体積が減少する傾向が見られた。また熱処理後炉冷を施した合金は 40° 付近に異相ピークが現れたが、急凝固を施すことによりそのピークは消滅した。この異相ピークは Ti もしくは Zr の酸化物相からのピークであることが推定されるが、急凝固により合金成分の均質性が高まったことにより、この相が消滅したと推測される。また、急凝固により半価幅の減少が認められ、合金成分が均質化されていることがここからも推測された。図 3.44 に急凝固した Zr10at%置換合金の光学顕微鏡写真を示す。ここで、この写真は作製されたリボンの断面であり、写真の下側がロールとの接触面にあたる。このようにロールとの接触面では組織が非常に微細化していることがわかった。また、ロールと接触しない側は柱状組織を示し、リボンの表面に向かって方向性を持って結晶成長していることがわかった。作製されたリボンの厚さは $60 \mu\text{m}$ 程度であり、これより凝固速度は $379\text{K}/\text{sec}$ 程度であることが推察された。図 3.45 に急凝固した Zr10at%置換合金の組織写真と EPMA 観察結果を示す。図 3.42 と比較して、Zr の偏析が改善されていることが確認された。図 3.49 より、Ti、V がリッチな相や Zr がリッチな相は、本急凝固合金では存在しないことが確認された。このときの P-C-T 線図を図 3.46 に示すが、急凝固法を用いることにより、最大水素吸蔵量や有効水素移動量を変化させずに、プラトーの傾きを改善できることがわかった。これは、現存の C14 ラーベス合金の中でも最も良好な特性を持つ合金の 1 つである。

このように、C14 ラーベス構造を持つ合金に急凝固法を用いることにより、有効水素移動量が大きくプラトーの傾きやヒステリシス特性の良好な合金を開発した。これは前述のように、Zr の置換により有効水素移動量を増大させつつ、急凝固法により Zr の偏析を抑えたことにより達成された。今回提案した急凝固法は作製された合金の形状が薄片と

ということもあり、粉砕作業を簡略化できるという利点を持つ。また、熱処理工程が不要となるため、コスト削減の面からも非常に有利な合金作製方法と考えられる。

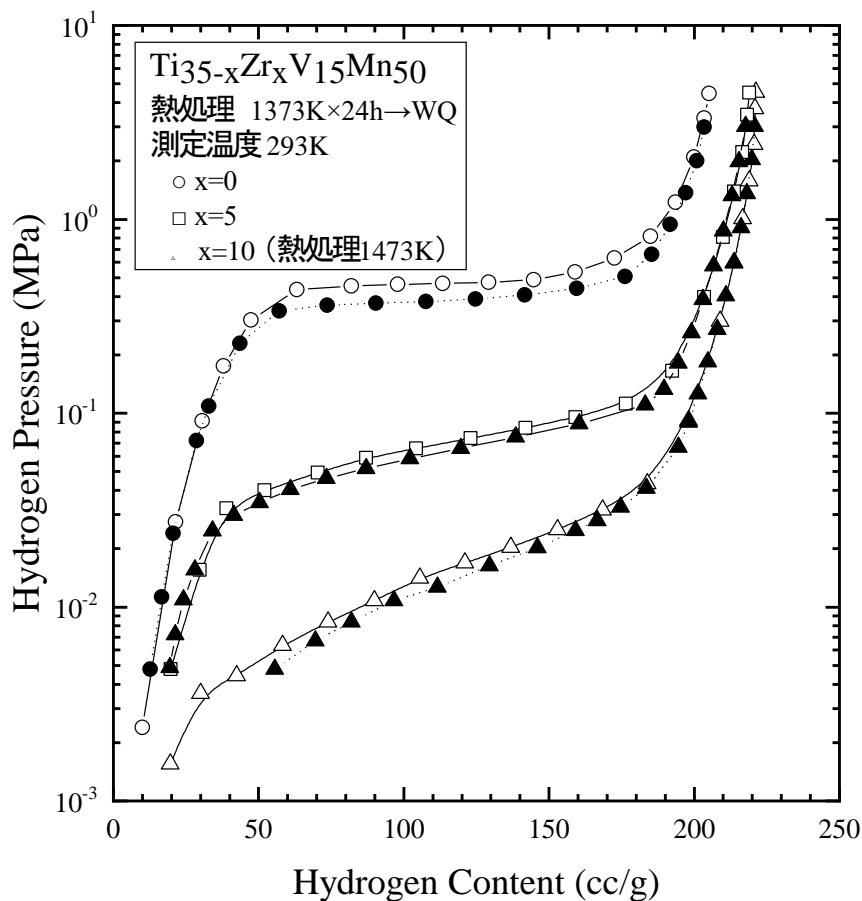


図 3.40 TiZrMnV 四元系合金の Zr 量変化による P-C-T 特性
(白塗り：吸蔵、黒塗り：放出)

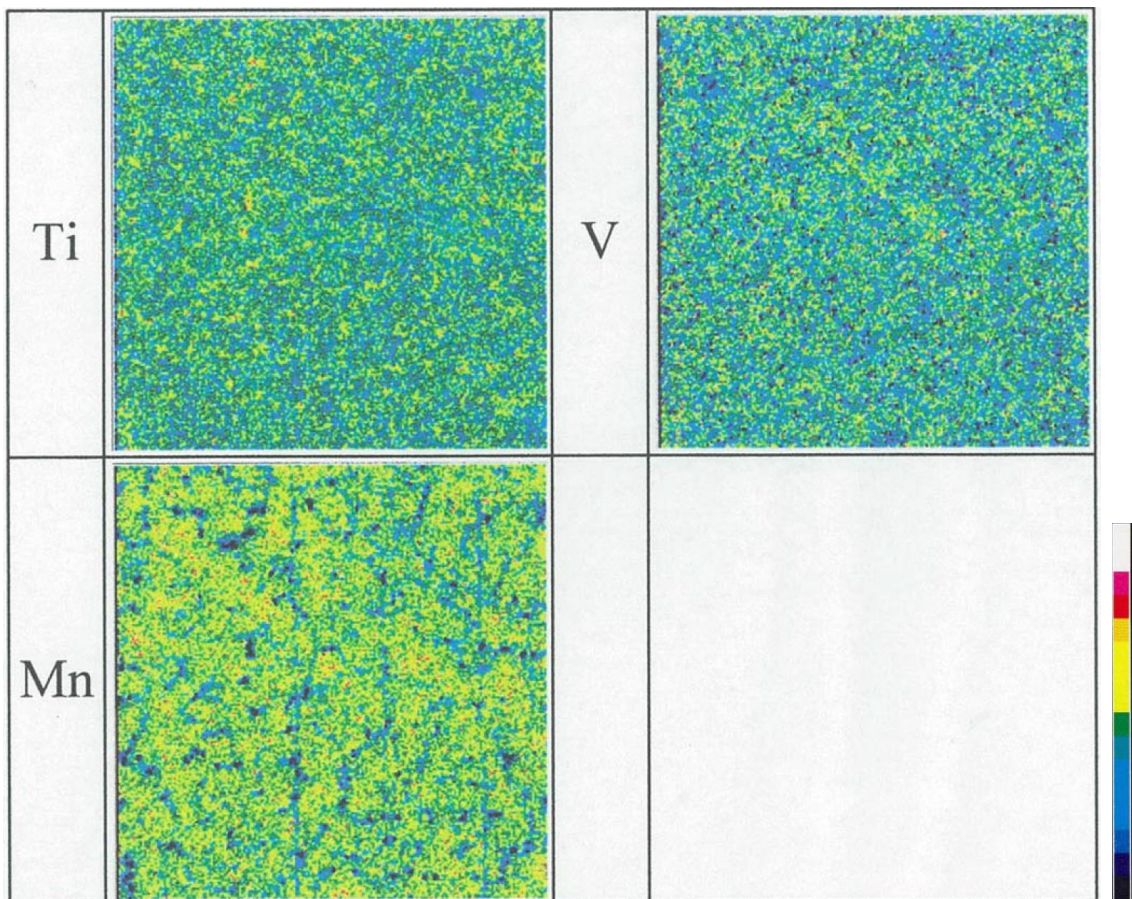
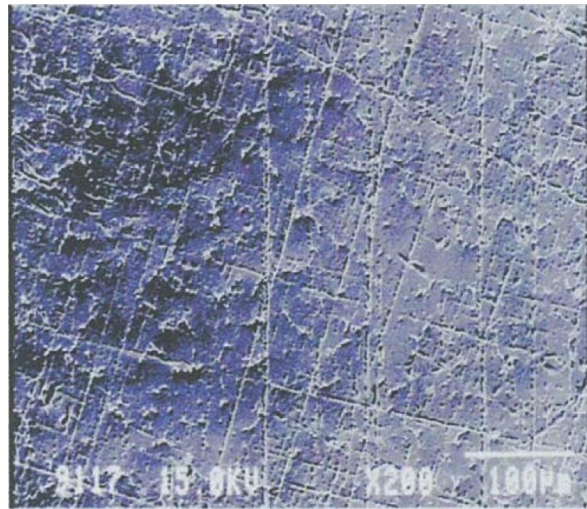


図 3.41 $\text{Ti}_{35}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金（熱処理材）の組織写真と EPMA 観察結果

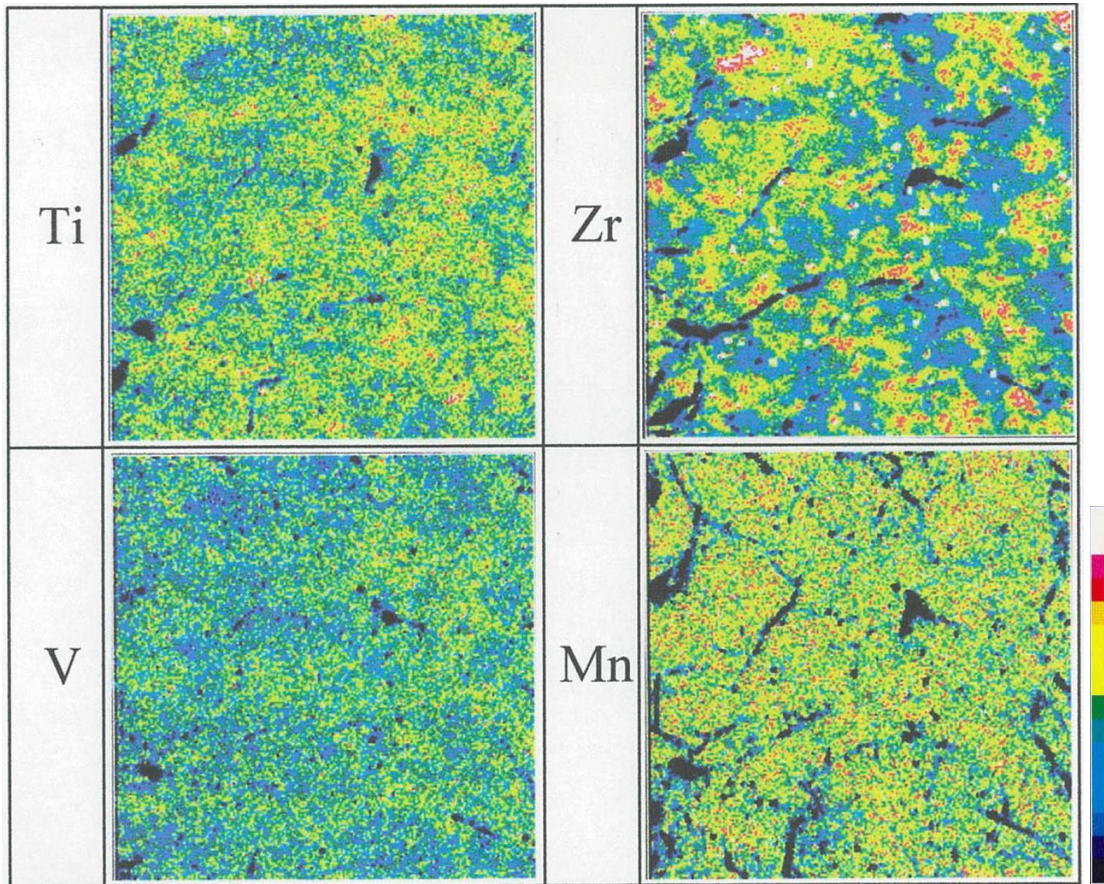
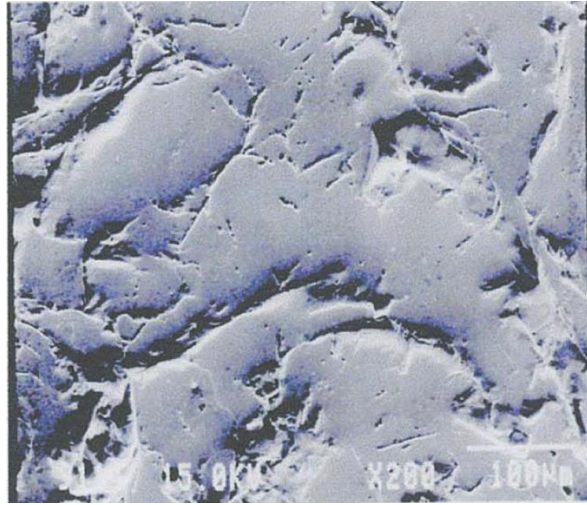


図 3.42 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金（熱処理材）の組織写真と EPMA 観察結果

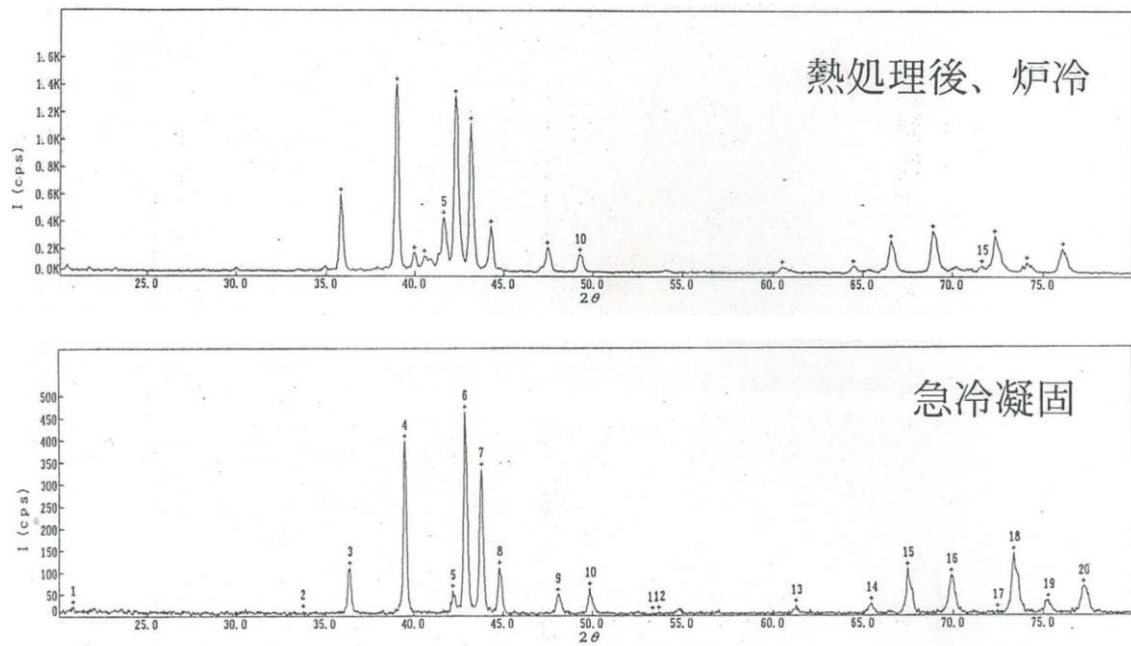


図 3.43 急冷材と熱処理材の XRD プロファイル

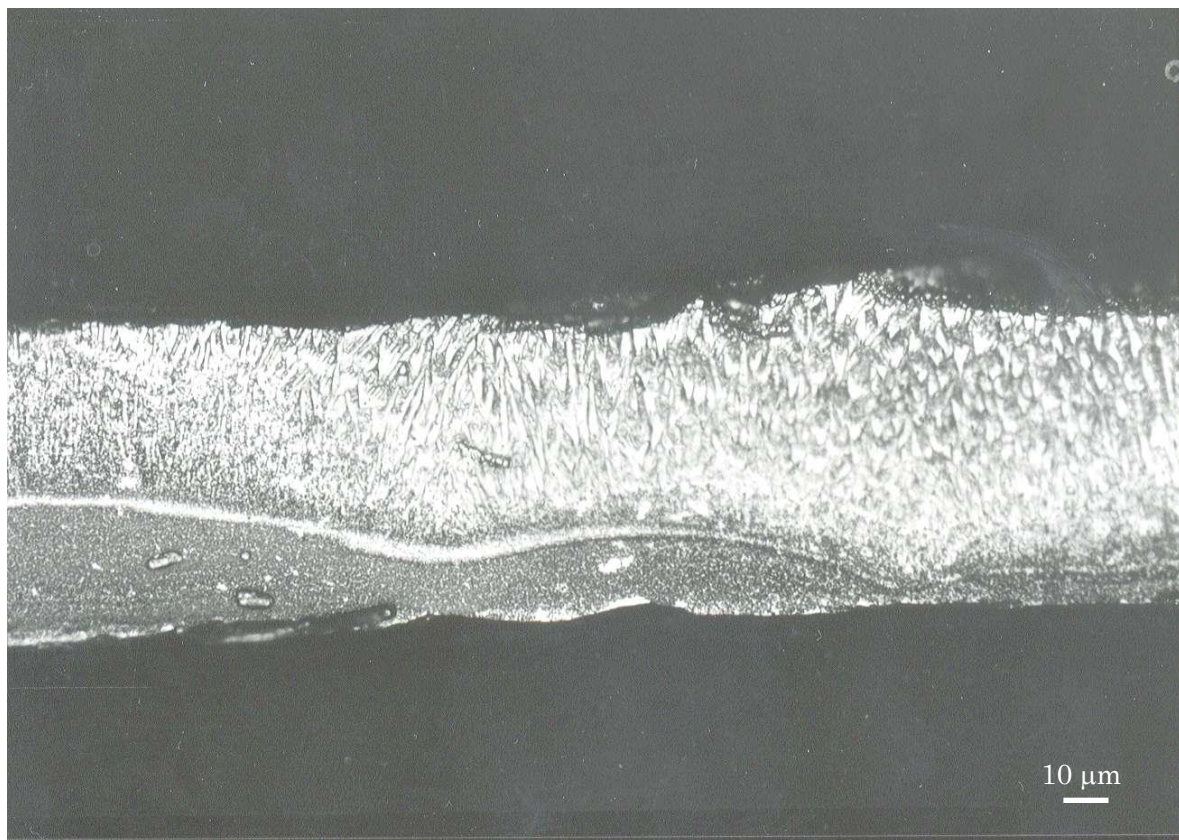


図 3.44 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金急冷凝固材の光学顕微鏡写真

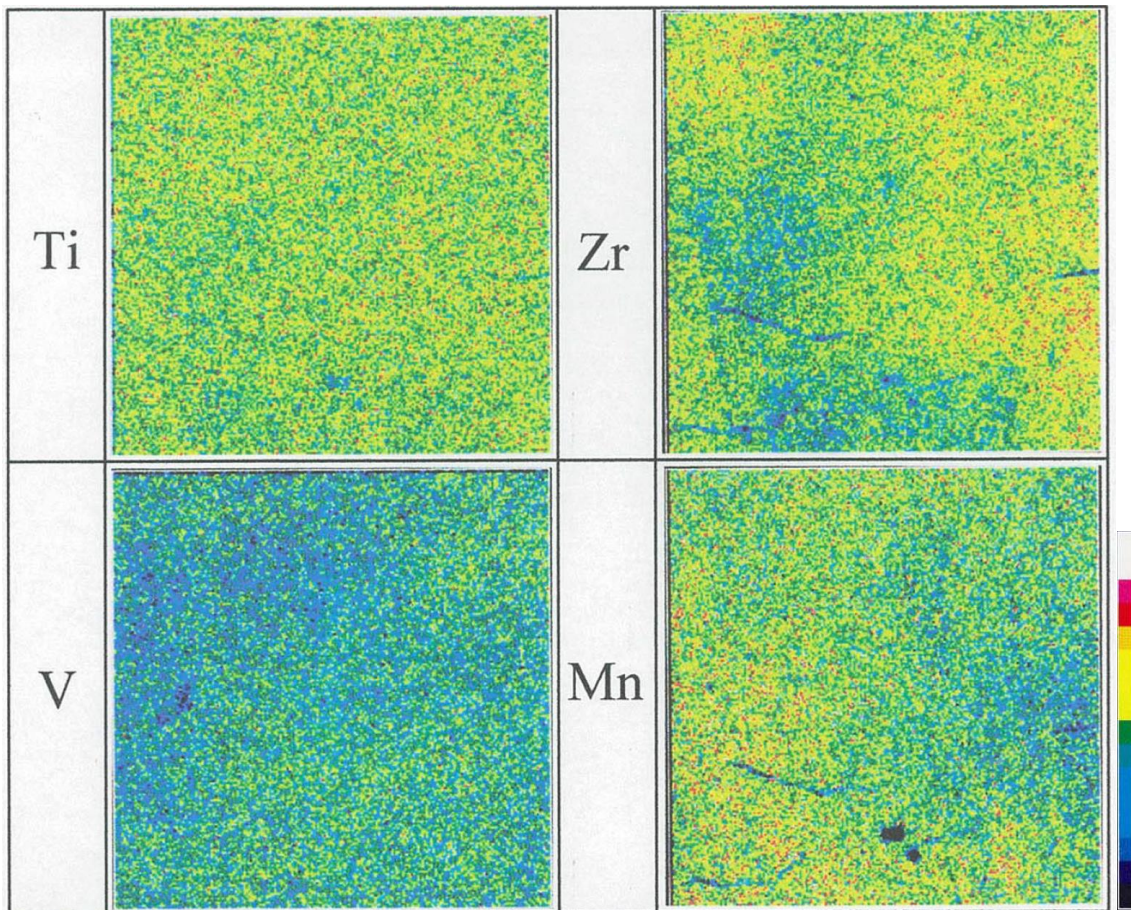
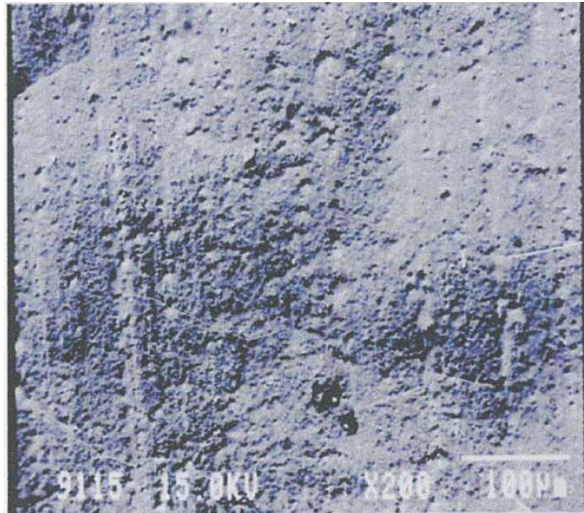


図 3.45 $Ti_{25}Zr_{10}V_{15}Mn_{50}$ 合金急凝固材の組織写真と EPMA 観察結果

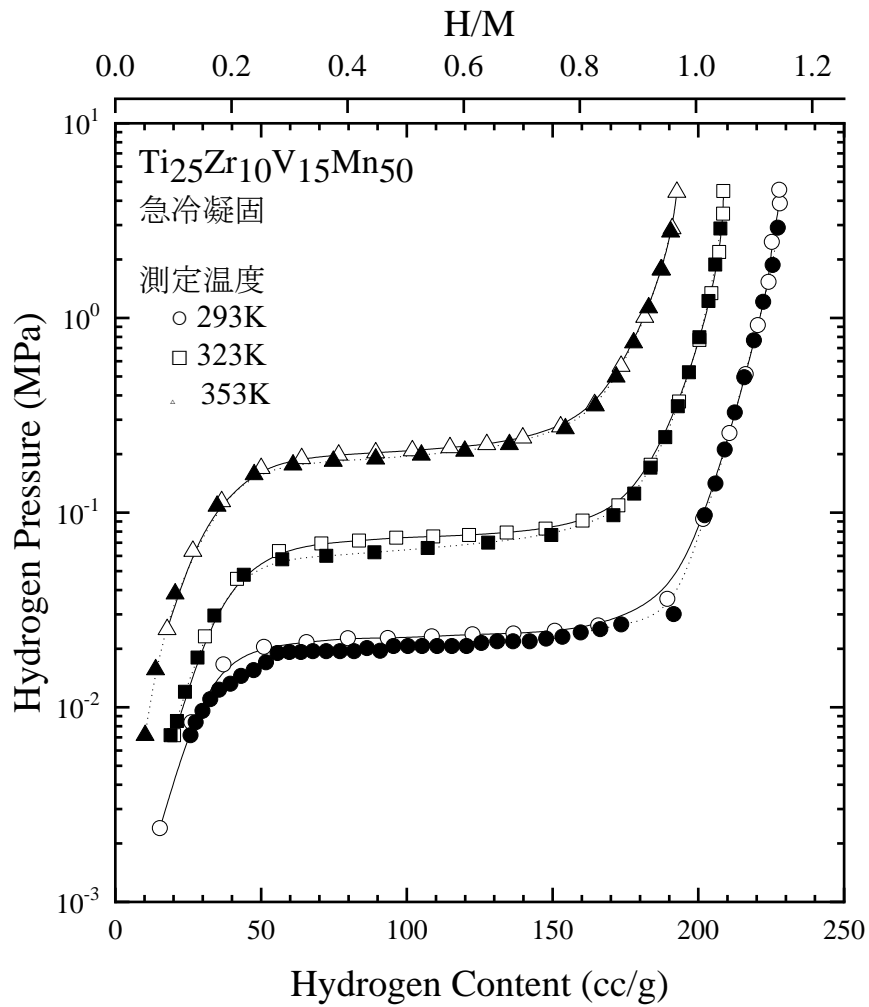


図 3.46 Ti₂₅Zr₁₀V₁₅Mn₅₀ 合金 (急冷凝固材) の P-C-T 線図
(白抜き : 吸蔵、黒塗り : 放出)

3.4.3 信頼性評価試験

TiZrMnV系合金の開発を進め合金の実用化を図る目的で、P-C-T特性以外の課題となる特性を把握するために、実用化の上で重要な反応速度に関する予備的な調査を行った。合金の反応速度については純水素ガス中での反応速度の観点から、その定性的な傾向をとらえることを目的とした。また、実用化の上で重要な水素吸蔵・放出の繰り返し耐久性に関する調査も実施した。水素吸蔵・放出の繰り返しに対する劣化については、不純物ガスによる合金表面の被毒が原因で起こる外的な劣化と、水素吸蔵・放出時の合金の膨張・収縮による結晶構造の変化による内的な劣化に分類される。ここでは、水素吸蔵合金そのものの基礎的な評価を行う目的から、内的劣化について調査を行った。

表 3.5 に反応速度試験の試験温度、反応速度測定における水素圧条件を示す。反応速度試験で用いた合金は $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ の急冷凝固材である。試験に用いた合金量は 0.5 g である。合金の反応熱による温度変化を小さくするために、また合金層の熱伝導性をできるだけ大きくするために、合金層の厚さを 0.5 mm 程度におさえ、さらに合金層に Cu のブロックをのせた。反応速度試験の前には 673 K、2 h の脱ガス後、293 K にて 2.0 MPa の水素印加を行い、初期活性化を行った。活性化させた後、反応速度を十分に安定させるため、さらに 293K にて水素吸放出を 20 回程度繰り返した後、各試験温度にて反応速度の測定を行った。吸蔵反応試験では、規定の温度に反応容器を保持した後、反応試験前に 50 cc/g の水素を合金に吸蔵させ、反応容器内の圧力が安定した後、反応容器のバルブを閉じた。その後リザーバーの圧力を、規定の圧力に反応終了の水素圧までの水素吸蔵量に相当する圧力変化分を加えた圧力に調整し、直ちにバルブを開放し吸蔵試験を行った。放出反応試験前には 180 cc/g の水素を合金に吸蔵させ、同様の操作を行った。

表 3.5 反応速度試験条件

	試験温度 (K)	リザーバー初期 水素圧 (MPa)	反応容器初期 水素圧 (MPa)	リザーバー、反応容器 最終水素圧 (MPa)
吸蔵反応	293	0.2466	0.0506	0.2000
	303	0.2414	0.0724	0.2000
放出反応	313	0.0562	0.3014	0.1000
	323	0.0481	0.4659	0.1000

図 3.47 に試験を行った合金の P-C-T の吸蔵曲線を、図 3.48 に水素吸蔵量の時間変化を示す。また、図 3.49 に試験を行った合金の P-C-T の放出曲線を、図 3.50 に水素放出量の時間変化を示す。図 3.47 および図 3.49 の P-C-T 線図上には、反応開始点および終了点での圧力値と合金中の水素量を示した。吸蔵試験では、293 K と 303 K にて 0.2 MPa の水素圧に対する吸蔵反応を、放出試験では 40 °C と 50 °C にて 0.1 MPa の水素圧への放出反応を調べた。

はじめに吸蔵反応について検討した。図 3.47 に示す P-C-T の吸蔵曲線から 0.2 MPa の水素圧に対して、試験温度の低下とともに吸蔵水素圧と平衡圧力との差が大きくなり、それにともない反応速度が速くなることがわかった。反応が終了するまでの時間はどちらも 60 sec 以内であり、十分な吸蔵反応速度を有しているといえる。次に放出反応について検討する。図 3.49 に示す P-C-T の放出曲線から 0.1 MPa の水素圧に対して、試験温度の上昇とともに放出水素圧と平衡水素圧との差が大きくなり、それにともない反応速度が速くなることがわかった。どちらも反応終了までの時間が 50 sec 以内であった。これは、システムで使用するうえで吸蔵反応および放出反応ともに十分な反応速度を有しているといえる。

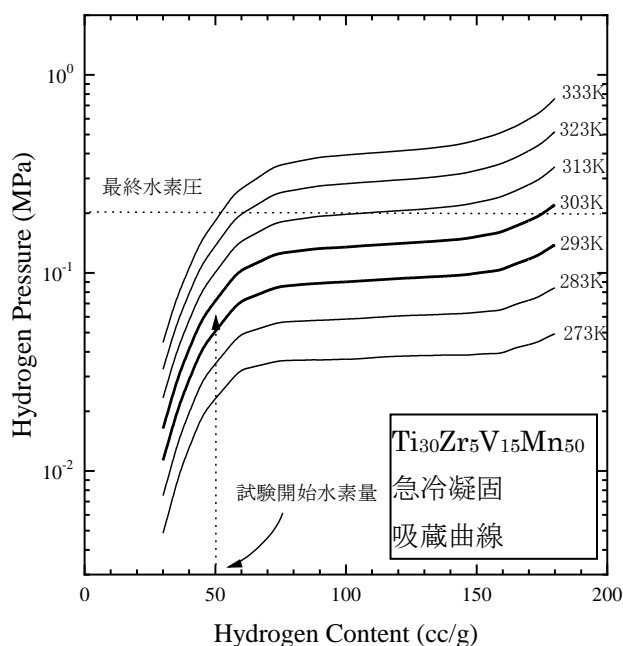


図 3.47 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (急凝固材) の吸蔵曲線

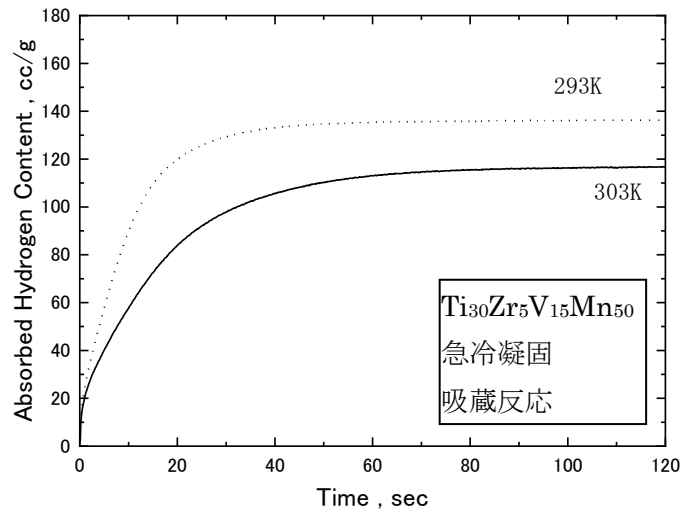


図 3.48 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (急凝固材) の吸蔵反応特性

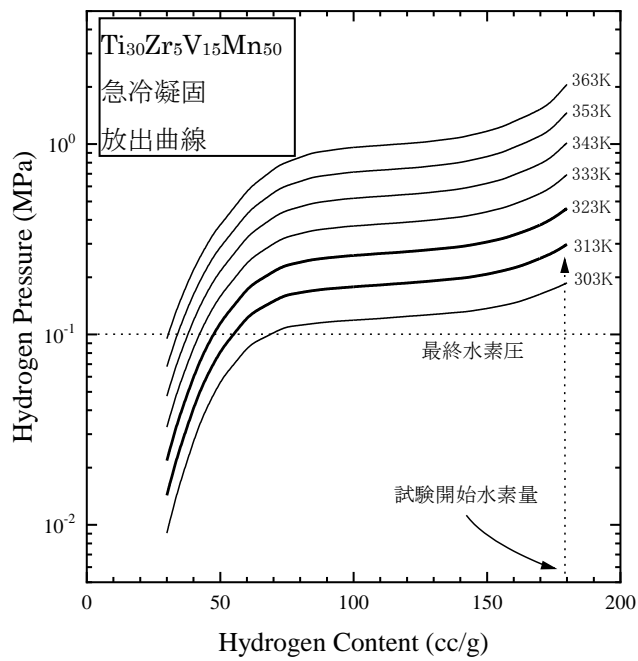


図 3.49 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (急凝固材) の放出曲線

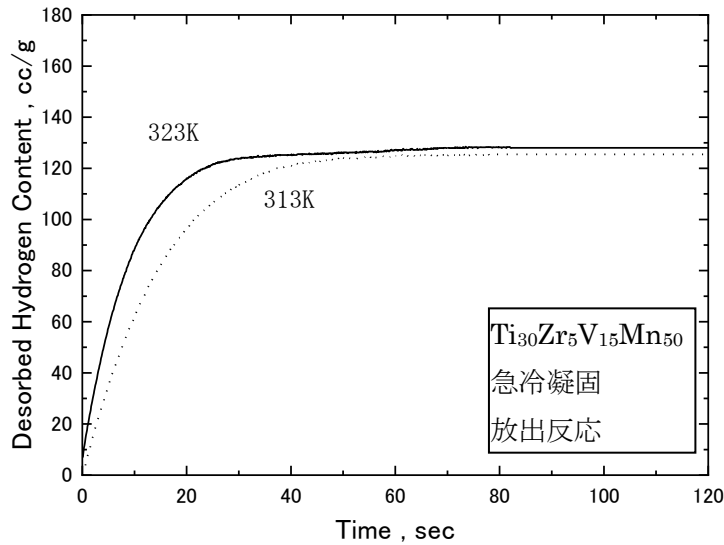


図 3.50 $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (急凝固材) の放出反応特性

次に繰り返し水素吸蔵・放出特性の評価を実施した。評価を行った合金は、 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金の急凝固材である。繰り返し試験条件での P-C-T 曲線を図 3.51 に示す。繰り返し水素吸蔵・放出試験方法は、一定温度にて水素を加圧・減圧し、水素の吸蔵・放出を行わせる圧力サイクル試験方法を用いた。繰り返し試験においては合金 1g を反応容器に挿入後、673 K にて 2 時間程度真空引きを行い、その後恒温浴槽を用いて反応容器を 293 K に保持し、直ちにリザーバタンクから反応容器に 4.0 MPa の高純度水素ガスを印加し、初期活性化を行った。水素を十分に吸蔵させ安定化した後、繰り返し試験を行う所定の温度に恒温浴槽を保持し、繰り返し試験を開始した。繰り返し水素吸蔵・放出試験条件を、表 3.6 に示す。サイクル時間はいずれも吸蔵過程 2.5 分、放出過程 2.5 分の約 5 分とした。

図 3.52 に繰り返し試験結果を示す。図 3.52 には、同じ組成の熱処理材ならびに比較材として TiCr 系 C14 ラーベス合金、 LaNi_5 合金を載せている。今回の試験により、急凝固材は 10,000 回の繰り返しで 2% の劣化という結果が得られた。合金の内的劣化の低下傾向は、対数表示された繰り返し回数に対してほぼ直線的に低下する傾向があり、この傾向から推定すると、例えば 10 万回の耐久性結果も 5% 以下の劣化程度に抑えられると考えられ、様々な使用方法にも十分に耐えられる耐久性を有していることが確認された。

今回、水素吸放出繰り返し耐久性が、比較材と比べて改善されている理由としては、急凝固により合金成分の偏析が抑制されたことが主要因と考えられる。C14 ラーベス合金は、その水素吸放出繰り返しによっても LaNi_5 や CaNi_5 のような著しい構造劣化が起きないことが知られており⁽¹²⁾、その劣化の原因としては水素吸放出繰り返しによって出現する不可逆な水素化物相が原因と考えられている。今回は急凝固により、凝固偏析(水素吸放出繰

繰り返し中に不可逆な水素化物相となる可能性のある A3B サイトや A4 サイトの存在) を抑制したことにより、耐久性が改善されたと考えられる。また、急凝固により結晶粒微細化による微粉化の抑制効果があることも知られており⁽¹³⁾、これも耐久性改善の要因の1つと考えられる。図 3.52 に見られるように、今回得られた合金の耐久性試験結果は、各種現状合金に対しても非常に優れた特性を示していることが確認された。この合金系は内的劣化に関する耐久性が良好であることが知られているが、急凝固法を用いて合金を作製することにより、さらに耐久性を改善することに成功した。

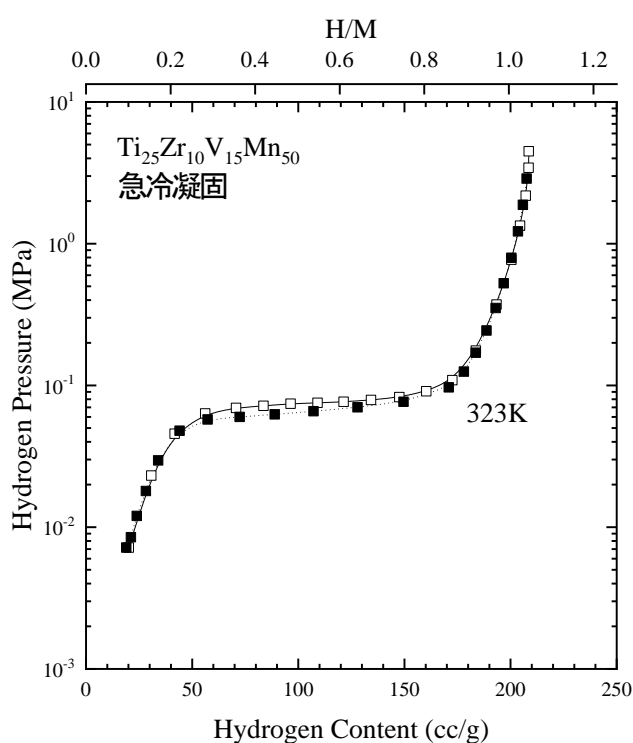


図 3.51 耐久性試験に用いた合金の試験温度における P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

表 3.6 繰り返し水素吸放出試験条件

合金組成	試験温度 (K)	吸蔵圧力 (MPa)	放出圧力 (MPa)
Ti ₂₅ Zr ₁₀ V ₁₅ Mn ₅₀ (急凝固材)	323	2.0	0.01

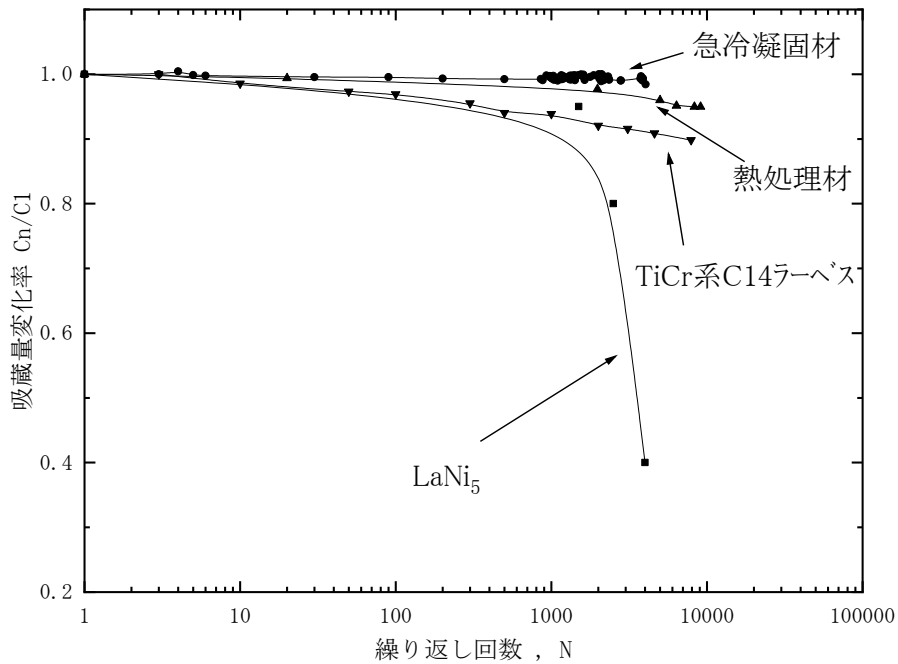


図 3.52 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (急凝固材) の繰り返し水素吸放出特性と他の合金系の繰り返し水素吸放出特性

3.5 本章のまとめ

本章では AB_2 型合金の中でも最大水素吸蔵量が大きく、比較的優れた水素吸放出特性を有する TiMnV 三元系合金に着目し、水素化特性の改善を図った。

まず、 TiMnV 三元系合金の組成を広範囲に渡って調査し、その結晶構造を把握した。1373K で熱処理をした際の三元系状態図を作成し、組成によって C14 ラーベス単相、BCC 単相、C14 ラーベス+BCC 混相の三つの状態に分類されることがわかった。その中で、最も水素吸蔵量が大きかったのは BCC 単相、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性が良好であったのは C14 ラーベス単相であり、混相はその中間の特性が得られた。

次に、熱処理条件を変化させて結晶構造や水素化特性の違いを確認した。熱処理温度を 1373K から 1173K に低温化することで、C14 ラーベス単相の析出範囲が広がることがわかった。しかし、C14 ラーベス単相を示す合金でも、Ti や V が多い組成では水素化特性の改善には至らなかった。結晶構造を解析した結果、水素化物の形成のし易さが変化することがわかり、特に高温域から低温域まで安定に C14 ラーベス単相を示す合金にて金属相と水素化物相の二相共存領域が明確に得られることがわかった。また熱処理後の冷却速度が速い方が、プラトー部の平坦性が良好となることが確認された。

水素吸蔵量を更に増大させるため、添加元素の検討を行った。種々元素を置換して水素化

特性を調査した結果、唯一 **Zr** の置換のみ、有効水素移動量の増大効果が確認された。**Zr** 置換により格子体積の増大効果が得られたが、**Zr** 置換前に水素を吸蔵しなかった合金でも **Zr** 置換により水素を吸蔵することが確認された。このことから、この合金系における水素吸蔵可能な格子定数がおよそ 163 nm^3 以上であることを見出した。また、格子体積が 173 nm^3 以上になるとプラトー特性が悪化することも見出した。**Zr** を置換した合金にて組成の最適化を行った結果、 α 相領域と最大水素吸蔵量との増減関係から、有効水素移動量が最大となる組成比を見出した。

しかし、**Zr** 置換量の増大に伴いプラトー部の平坦性が悪化していくことも確認された。そこで組織学的調査を実施したところ、プラトー部の平坦性の悪化は **Zr** の偏析に起因することがわかり、急冷凝固法を用いて合金を作製することで、**Zr** の偏析を抑制し成分の均質化ができることを見出した。これにより、**P-C-T** 特性にも大きな改善効果が表れた。これは、現存する常温・常圧近傍に平衡圧を有する合金の中でも、最大の有効水素移動量をもつ合金の1つとなった。

開発された合金に対して、水素吸蔵反応、水素放出反応、水素吸放出繰り返し耐久性、といった信頼性評価試験を実施した。水素吸蔵反応、放出反応ともに全ての反応が終了するまで 60 sec 以内と十分な速度を有し、更に 10 万回の水素吸放出繰り返しサイクル試験でも 5%以下の劣化に抑えられることが推測されるなど、実用化に向けて十分な特性を有することがわかった。

図 3.53 に本章での開発フロー図を示す。

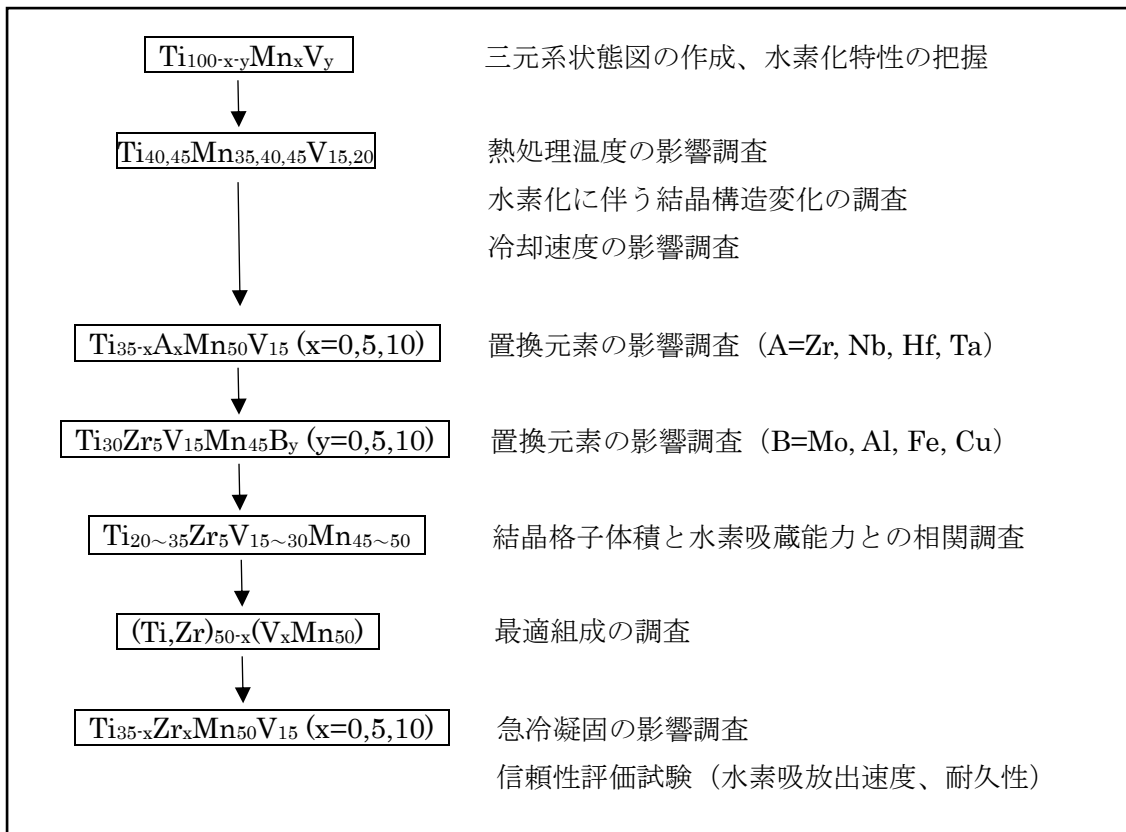


図 3.53 本章での開発フロー図

参考文献

- (1) 山下敏夫、蒲生孝治、森脇良夫、福田稚太郎：日本金属学会誌, 41 (1977) 148.
- (2) T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita and I. Iwaki: *Int. J. Hydrogen Energy*, 10 (1985) 39.
- (3) B. K. Singh, A. K. Singh, A. M. Imam and O. N. Srivastava: *Int. J. Hydrogen Energy*, 26 (2001) 817.
- (4) S. Senboshi, N. Masahashi and S. Hanada: *J. Alloy. Compd.*, 352 (2003) 210.
- (5) Y. Li, S. Zheng, F. Fang, H. Zhang, Q. Zhang and D. Sun: *J. Mater. Res.*, 24 (2009) 2886.
- (6) F. Fang, Y. Li, Q. Zhang, L. Sun, Z. Shao and D. Sun: *J. Power Sources*, 195 (2010) 8215.
- (7) H. Iba and E. Akiba: *J. Alloy. Compd.*, 253/254 (1997) 21.
- (8) 久保和也、兜森俊樹、高橋俊男：日本金属学会講演概要, 123 (1998) 462.
- (9) 久保和也、伊藤秀明、兜森俊樹：日本金属学会講演概要, 125 (1999) 288.
- (10) M. H. Mendelsohn, D. M. Gruen and A. E. Dwight: *Nature*, 269 (1977) 45.
- (11) S. B. Gesari, M. E. Pronsato, A. Visintin and A. Juan: *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 16832.
- (12) 兜森俊樹、大西敬三：まてりあ, 36 (1997) 298.
- (13) 米津育郎、古川明男、藤谷伸、名迫賢二、米崎孝広、斎藤俊彦、古川修弘：電気化学および工業物理化学, 58 (1990) 742.

第4章 BCC構造を有する水素吸蔵合金の開発と特性評価

4.1 緒言

Ti-Cr-V系合金のようなBCC構造を有する水素吸蔵合金は、他の合金系と比較して非常に大きい¹⁾³ wt%程度の水素吸蔵量を有すものの、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性、更には水素吸放出繰り返し耐久性を改善しなければ実用化は難しい²⁾。また水素化初期に低圧部に安定な水素化物を生成する領域（以下、低圧プラトー領域）が存在することから、有効水素移動量は2.3 wt%程度にとどまっており³⁾、更なる有効水素移動量の改善が求められている。

そこで、BCC型水素吸蔵合金に対して、水素吸放出特性と組織の関係、置換元素の影響、製造プロセスの影響について調査を実施し、水素化特性改善の可能性について調査を行った。

4.2 Ti-Cr-V三元系合金の水素吸放出特性に対する組織の影響

4.2.1 目的

Ti-Cr-V三元系合金の水素吸放出特性は熱履歴に大きく影響されることが知られている¹⁾。すなわち、Ti-Cr-V三元系合金において優れた水素吸放出特性を発現するためには、最適な熱処理が必要となる。水素吸蔵合金の試験をする際、試料作製にはアーク溶解を用いることが一般的であるが、水冷Cuルツボを用いたアーク溶解法では、ルツボに接した側と表面側で合金組織に相違があることが考えられる。それは、X線回折測定にて結晶構造としては単相と示されているものでも、相違があると考えられる。そこで、Ti-Cr-V三元系およびTi-Cr-V-Fe四元系合金において、合金組織が水素吸放出特性に及ぼす影響を明確にするため、BCC単相構造を持ちつつ合金組織が異なる試料を用いて、水素吸放出特性や耐久性について調査を実施した⁴⁾。具体的には、As-cast材と熱処理材の中で、組織の異なる部位をそれぞれ抽出し、X線回折測定、組織観察、P-C-T測定を実施した。初期活性化およびP-C-T測定条件を表4.1に示す。

表 4.1 初期活性化と P-C-T 測定条件

初期活性化	脱ガス：353 K、1 h、水素加圧：293 K、5 MPa
P-C-T 条件	温度：285 K～293 K、圧力：0.01～5 MPa 脱ガス：353 K、1 h

4.2.2 実験結果と考察

図 4.1 にアーク溶解法にて作製し種々の条件にて熱処理を行った Ti-Cr-V 三元系合金の

P-C-T 測定を示す。熱処理温度は 1473 K と 1673 K の 2 種類で実施したが、熱処理温度が高い方がプラトー部の平坦性が良好であることが確認された。これは、熱処理温度が高い方が合金の均質性が高まっていることに起因していると考えられる。また同じ熱処理温度で比較すると、保持時間が短い方が大きな水素吸蔵量を発現することが確認された。これは、水素吸蔵するのみで水素を放出し難い Ti リッチ相の析出が影響していると考えられる。富永らは、熱処理温度が高くなればなるほど、更に熱処理時間が長くなればなるほど Ti リッチ相が形成されることを報告しており⁶⁾、本試験結果においても同様の影響が現れたと考えられる。このように、Ti-Cr-V 三元系合金の水素吸放出特性は、熱処理条件に大きく影響されることが確認された。

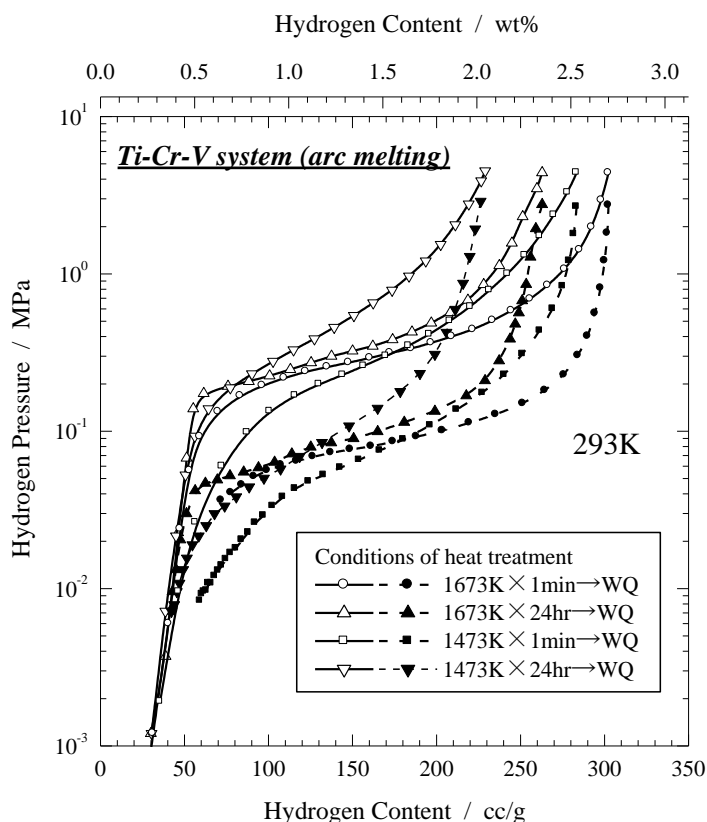


図 4.1 種々熱処理条件を施した Ti-Cr-V 三元系合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

図 4.2 にアーク溶解法で作製された試料の As-cast 材の組織観察結果を示す。試料の組織はルツボに接した側と表面側とで異なることがわかった。その境界は非常に明確に表れており、表面側にはデンドライト状の組織が成長していることが確認された。図 4.3 に 1673 K で 1 min の熱処理を施した試料の組織観察結果を示す。熱処理を施すことで表面側に見られたデンドライト状の組織が消滅していることが確認された。また表面側では、結晶粒の成長も観察され、ルツボに接した側と粒界形状が異なっていることも確認された。表面側では BCC 相が二相分離している様子も観察された。状態図を考慮すると、高温での熱処理は均質化とともに BCC 構造の単相化に効果があると考えられる。しかし Ti-Cr-V 合金においては不安定性を持ち合わせており、高温状態だとしてもデンドライト状の結晶成長は二相分離を引き起こしやすい傾向にあるものと考えられる。このような組織の違いが水素吸放出特性にも大きな違いを与えたものと考えられる。そこで、同じアーク溶解法で作製されたインゴットについて、表面側とルツボに接した側とを分離して、各々 P-C-T 測定を実施した。図 4.4 に P-C-T 測定結果を示す。各々の平衡解離圧には大きな違いが見られた。X 線回折測定の結果では、どちらも BCC 構造単相を示したが格子定数が異なっており、ルツボに接した側が表面側よりも大きくなっていることが確認された。更に成分分析を行ったところ、合金組成もルツボに接した側と表面側とで異なっていることが確認された。各々の格子定数と成分分析から得られた合金組成を表 4.2 に示す。両者を比較すると、ルツボに接した側の方が Ti 含有量の多い組成となっており、且つ格子定数が大きくなっていることがわかった。図 4.4 で示した平衡解離圧の違いは、この格子定数の違いによるものと考えられる。このように同じインゴットでも、その部位によって凝固速度が異なることで、組織の違いが生まれるとともに、組成や格子定数にも違いが表れることで水素吸放出特性は大きく異なることが確認された。

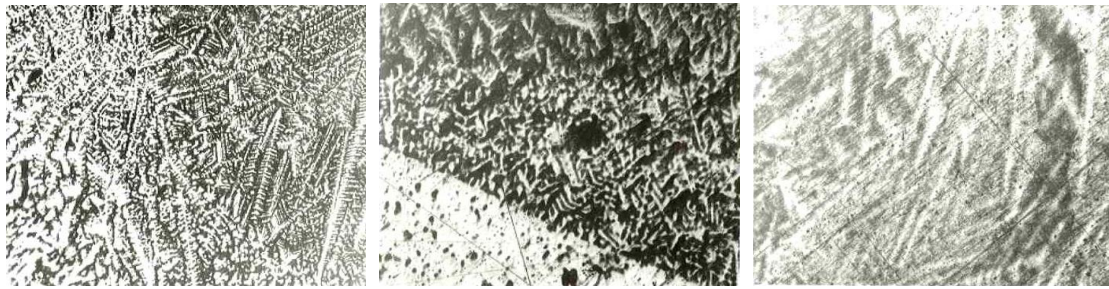


図 4.2 アーク溶解法で作製された Ti-Cr-V 合金の組織の違い
(左：表面側、中：中央部、右：ルツボ側)

表 4.2 部位による格子定数と合金組成の違い

Position	Lattice Constant (Å)	Compositions	Target Compositions
Surface	3.021	Ti ₂₉ Cr ₅₁ V ₂₀	Ti ₃₀ Cr ₅₀ V ₂₀
Crucible	3.031	Ti ₃₂ Cr ₄₈ V ₂₀	

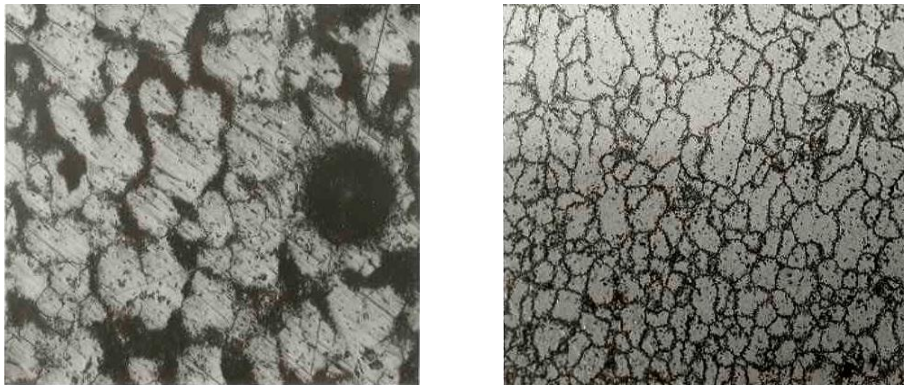


図 4.3 1673 K、1 min にて熱処理後の Ti-Cr-V 合金の組織の違い
(左：表面側、右：ルツボ側)

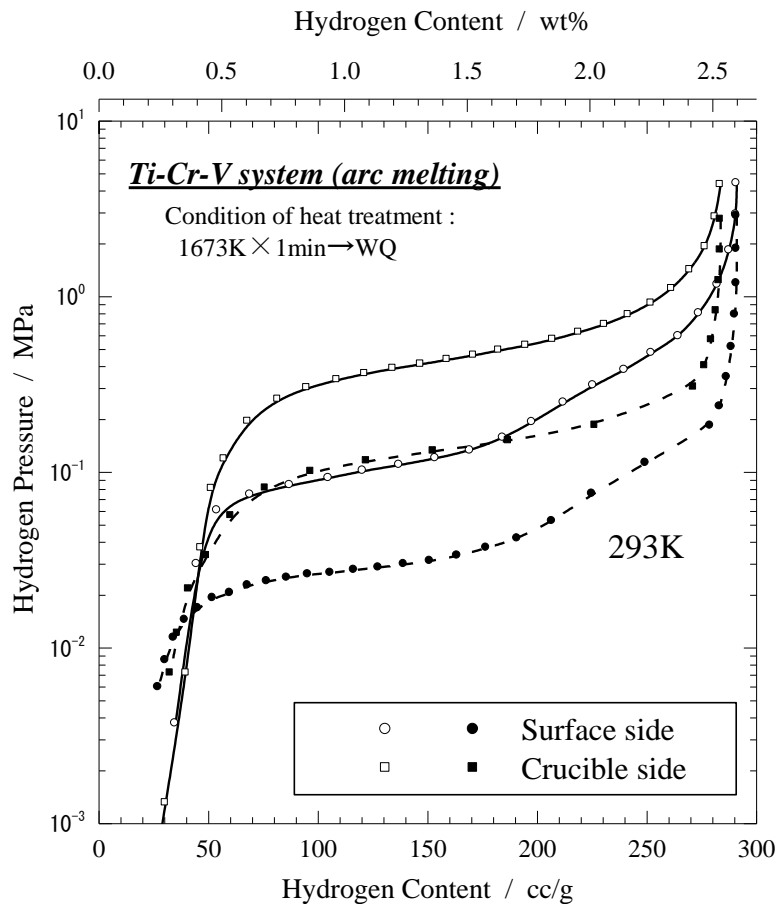
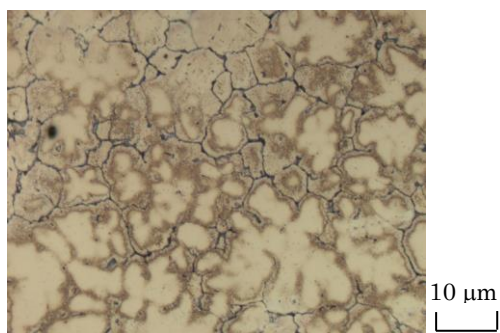


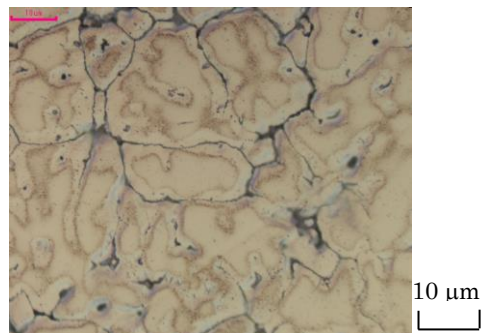
図 4.4 同じインゴットで異なる部位での P-C-T 特性の違い
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

均質性という点では、アーク溶解法よりも VIM 法で作製した方が良好であることが知られている。様々な製法によって水素吸放出特性に違いが出るかどうかを明確にするのは重要であると考え、VIM 法でも BCC 合金を作製しアーク溶解材との比較を行った。なお、Fe は均一性を高めるために添加した元素であり、四元系でも比較は可能である。VIM 法で合金を作製する際、冷却速度を高めるために鋳型としては比較的薄い 17 mm 厚さのモールドを使用した。VIM にて作製した試料は、1) 1473 K、6 h、2) 1573 K、1 h、3) 1673 K、1 min、という 3 つの条件にて熱処理を実施した。図 4.5 に種々熱処理条件で作製した試料の組織観察結果を示す。ここでは部位の違いを明確化するため、表面側と中央部についての組織観察結果を示した。表面側では、中央部よりも結晶粒が微細化していることが確認された。これは、表面側で冷却速度が速いことに起因していると考えられる。特に表面側では超微細粒で構成される球状のコロニーが存在することが特徴的であった。X 線回折測定の結果、表面側の格子定数は中央部よりも若干大きいことが確認された。これは、冷却速度の違いが結

晶粒や格子定数の大きさに影響していることを意味している。ここで、アーク溶解材の表面側で観測されたデンドライト状の組織は VIM で作製された試料からは、観察されなかったが、粒界近傍にはコントラストの異なる組織が観察された。これは、粒内で微妙に組成が異なっていることを表しているものと考えられる。VIM で作製された試料ではアーク溶解材のようなデンドライト状の組織は観察されなかったが、デンドライト状の組織は冷却速度が非常に遅いアーク溶解材の表面側特有のものであることが考えられる。図 4.6 に VIM にて作製し 1573 K、1 h で熱処理された試料の P-C-T 特性を示す。ここでは、1) インゴットの厚さ方向全ての部位を含めた試料、2) インゴットの表面側、3) インゴットの中央部、での P-C-T 測定結果を示す。P-C-T 測定の結果、平衡解離圧は表面側で最も低く、中央部で最も高いことが確認された。全ての部位を含めると、表面側と中央部のほぼ中間の平衡解離圧を示した。平衡解離圧は格子定数の大きさに依存することが知られているが、合金の作製方法によらず、冷却速度の速い方が平衡解離圧が低い傾向があることが確認された。これは、凝固速度や拡散速度、分配係数などに起因し、固液界面で若干の Ti の濃化が起こったことによるものと考えられる。そのため Ti の多い組成にて格子定数が大きくなったことが、平衡解離圧の違いに現れたと考えられる。図 4.7 に VIM にて作製し、1673 K、1 min で熱処理された試料の P-C-T 特性を示す。ここでは前述で試験した条件と同様に、部位を分別して P-C-T 測定を実施した。測定の結果、平衡解離圧の傾向は図 4.6 とほぼ変わらなかったが、表面側と全体とではほぼ同等の P-C-T 特性を示すことが確認された。これは、熱処理温度が低い場合では均質性が高まっておらず、全体部位は単純に表面側と中央部とを混合するような特性になってしまったが、熱処理温度が高い場合では短時間の熱処理時間でも均質性が向上しており、中央部のごく一部で均質化できていない部分が残存していることを意味していると考えられる。すなわち、今回の試験結果からは VIM にて作製した試料のようなサイズの大きな試料では 1 min の熱処理時間ではまだ十分に均質化できておらず、含有酸素量の増加などの特性悪化要因を抑えることが可能であれば、1673 K の熱処理温度でもう少し長い熱処理時間にて処理することが最適であること示唆された。



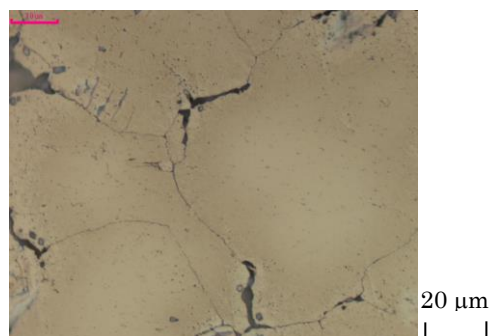
1) As-cast, surface side



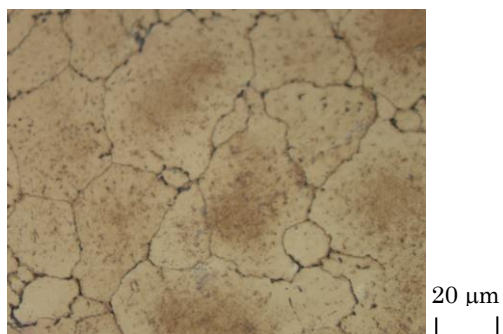
4) As-cast, center side



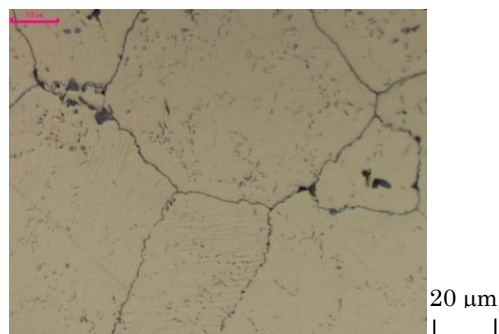
2) 1473 K, 6 h, surface side



5) 1473 K, 6 h, center side



3) 1673 K, 1 min, surface side



6) 1673 K, 1 min, center side

図 4.5 VIM で作製した Ti-Cr-V-Fe 合金の部位と熱処理条件の違いによる組織の差異

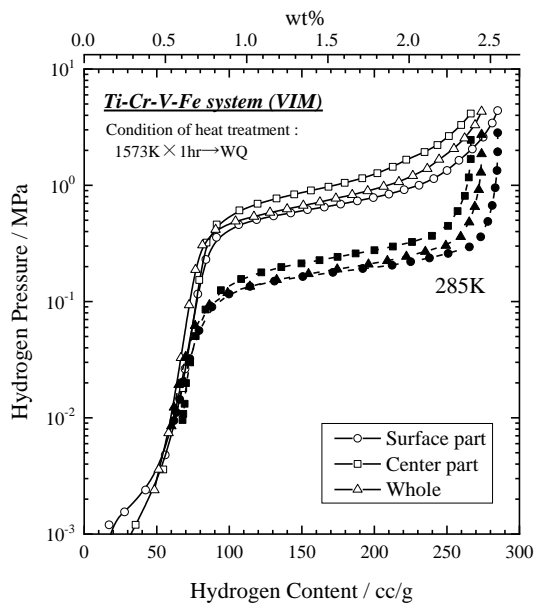


図 4.6 Ti-Cr-V-Fe 合金の P-C-T 特性
(VIM; 1573 K, 1h, WQ)
(白抜き: 吸蔵、黒塗り: 放出)

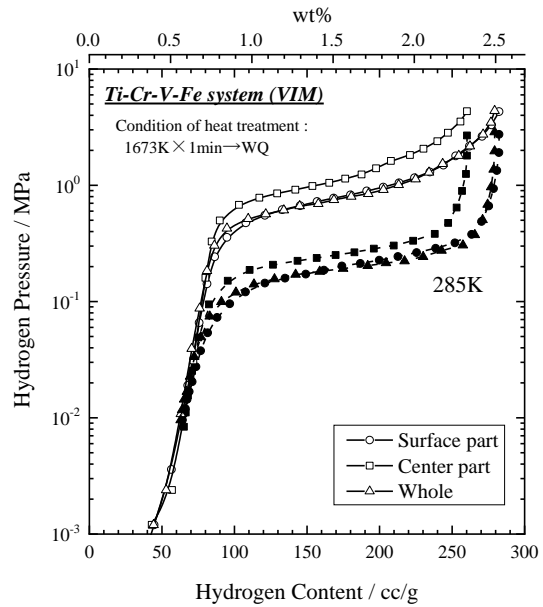


図 4.7 Ti-Cr-V-Fe 合金の P-C-T 特性
(VIM; 1673 K, 1 min, WQ)
(白抜き: 吸蔵、黒塗り: 放出)

4.3 Ti-Cr-V 三元系合金の微量元素不純物の影響

4.3.1 目的

BCC 構造を有する Ti-Cr-V 系合金では、酸素含有量が多くなると母相の Ti を奪って α -Ti と等構造な酸素富化二次相の形成をもたらすことから、平衡解離圧の上昇や水素吸蔵量の減少といった大きな特性劣化をもたらすことが知られている⁷⁾。従って合金作製の際には、含有酸素量を増加させないよう、様々な工夫が必要になる。図 4.8 に VIM 法にて作製された $\text{Ti}_8\text{Cr}_{12}\text{V}_{79}\text{Fe}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ の P-C-T 特性を示す。これらの合金は酸素含有量が同程度となるように作製されたものの、最大水素吸蔵量に違いが見られることが確認された。この 2 つの合金の違いは V 原料が異なるということのみであるが、X 線回折でも特に明確な異相は確認されず、酸素濃度、炭素濃度、窒素濃度といった製造プロセス時に混入が考えられる不純物元素はどちらもほぼ同等な値であった。

この原因を探るため、2 つの合金に含有される全ての元素量の違いを確認し、特に異なる含有量のものがあれば、それが水素化特性にどのような影響を与えるのか調査を実施した。

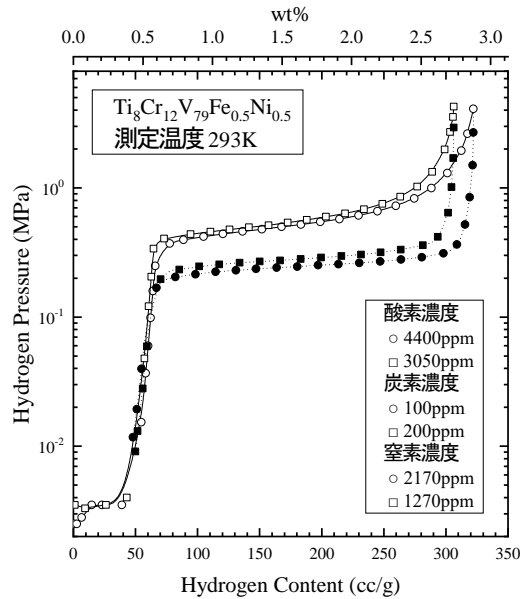


図 4.8 同じ組成の BCC 合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

4.3.2 実験結果と考察

図 4.9 に、GD-mass による全元素分析の結果から特に含有量の多かった金属不純物を抜き出した結果を示す。ここで図 4.8 中の○印でプロットした合金を“合金 A”、□印でプロットした合金を“合金 B”として、図 4.9 中に記載している。図 4.9 から、最大水素吸蔵量の大きかった合金 A では、合金 B と比較して特に Al、Si、Mo 量に大きな違いがあることが確認された。その他、Mg、P といった元素も 100 ppm 程度の含有が認められたものの、合金 A と合金 B にて特に大きな違いは確認されなかった。そこで、Al、Si、Mo についての影響を明確にするために、それぞれの含有量を意図的に増やした試料を作製して評価を実施した。表 4.3 に作製した合金を示す。合金中の Al 含有量が 800 ppm、2000 ppm、1 wt%となるように Al を微量添加することでアーク溶解法により改めて合金を作製した。ここで Al 量以外の不純物含有量は同等となるように合金作製を行った。Si や Mo についても同様に作製した。作製した合金の元素分析を行った結果、変化させたパラメータ以外の成分量はどの合金も変わらないことを確認した。

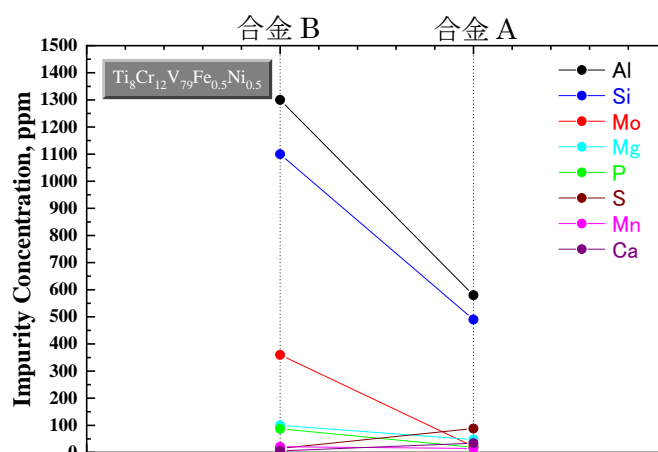


図 4.9 GD-mass による全元素分析の結果

表 4.3 再作製した合金の金属不純物量の違い

無添加（溶解方法の違いの影響を確認）			
Al	800 ppm	2000 ppm	1 wt%
Si	500 ppm	1000 ppm	5000 ppm
Mo	400 ppm	1000 ppm	5000 ppm

図 4.10 に Al 含有量を変化させた合金の XRD プロファイルを示す。どの合金も主相は BCC 構造であり、(110)面からのメインピークの半価幅に変化は見られなかった。また、格子定数は 2000 ppm までの Al 含有量では殆ど変化が見られないが、1 wt%の添加により大きく増加していることが確認された。1 wt%添加することで、合金中に Al が固溶して格子定数が増加しているものと考えられる。図 4.11 に Al 添加合金の XRD プロファイルの拡大図を示す。主相は BCC 構造からなることが確認されたが、37° 付近および 40° 付近に小さいピークではあるが異相のピークが確認された。これは Al を添加した全ての合金において確認されたことから、Al を含有する第二相と考えられる。相の断定までには至ることができなかったものの、BCC 構造に固溶可能な Al に起因する相であることから、Ti や酸素などと化合した複合化合物もしくは複合酸化物と考えられ、母相の水素吸放出特性に影響を与えるものと考えられる。

図 4.12 に Al 添加合金の P-C-T 特性を示す。P-C-T 測定の原点は 373 K、1 h にて脱ガスした点であるが、Al 含有量が 800 ppm および 2000 ppm の場合、最大水素吸蔵量は無添加合金と殆ど変わらないものの、低压プラトー領域が増大したことから有効水素移動量は減少した。更に Al 含有量が 1 wt%の場合、低压プラトー領域の幅は変わらずに最大水素吸蔵量が減少したことから、有効水素移動量は大きく減少した。また平衡解離圧も大きく上昇する結果が得られた。

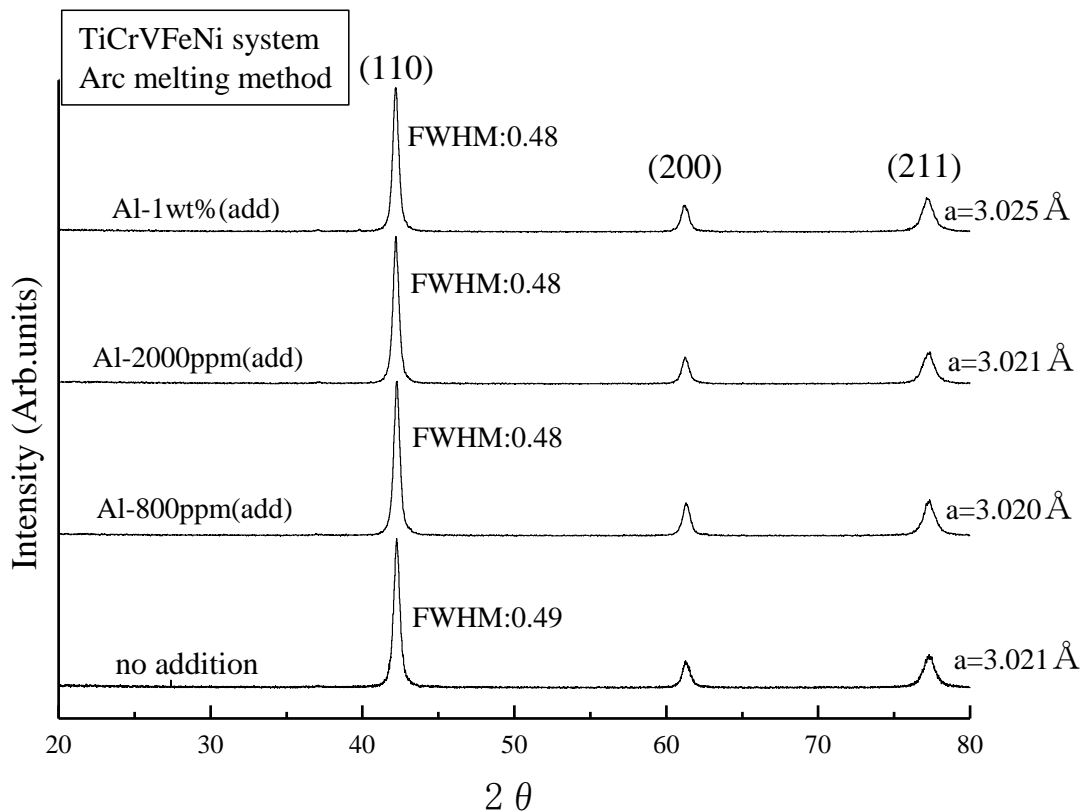


図 4.10 Al 添加材の XRD プロファイル

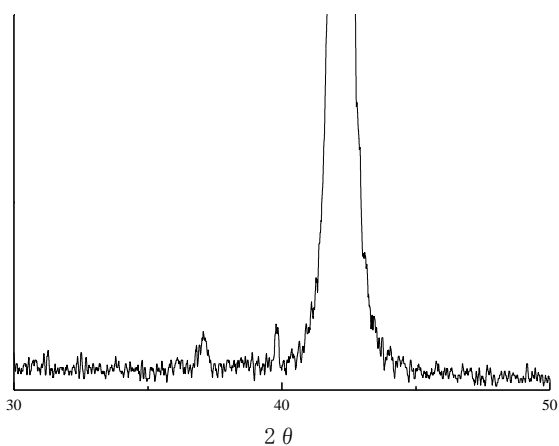


図 4.11 Al 添加材の XRD プロファイル拡大図

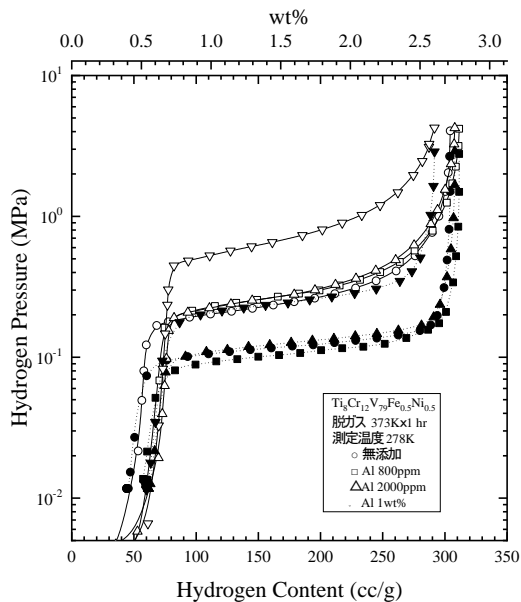


図 4.12 Al 添加材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

図 4.13 に Si 含有量を変化させた合金の XRD プロファイルを示す。どの合金も主相は BCC 構造であり、(110)面からのメインピークの半価幅に変化は見られなかった。また、格子定数は Si 含有量を 5000 ppm まで増加させても殆ど変化は見られなかった。図 4.14 に Si 添加合金の XRD プロファイルの拡大図を示す。主相は BCC 構造からなることが確認されたが、 37° 付近に小さいピークではあるが異相のピークが確認された。これは Si を 1000 ppm 以上添加した場合に確認され、 Ti_3Si 相であると同定された。このように Si 含有量の増大は、母相中から Ti を奪い複合化合物を生成することから、母相の水素吸放出特性に影響を与えるものと考えられる。

図 4.15 に Si 添加合金の P-C-T 特性を示す。Si 含有量の増大とともに、平衡解離圧が上昇する傾向が確認された。P-C-T 測定の原点は 373 K、1 h にて脱ガスした点にしているため、最大水素吸蔵量や低圧プラトー領域に関しては前後しているものの、Si 添加量の増加に伴い有効水素移動量は減少する傾向があることが確認された。

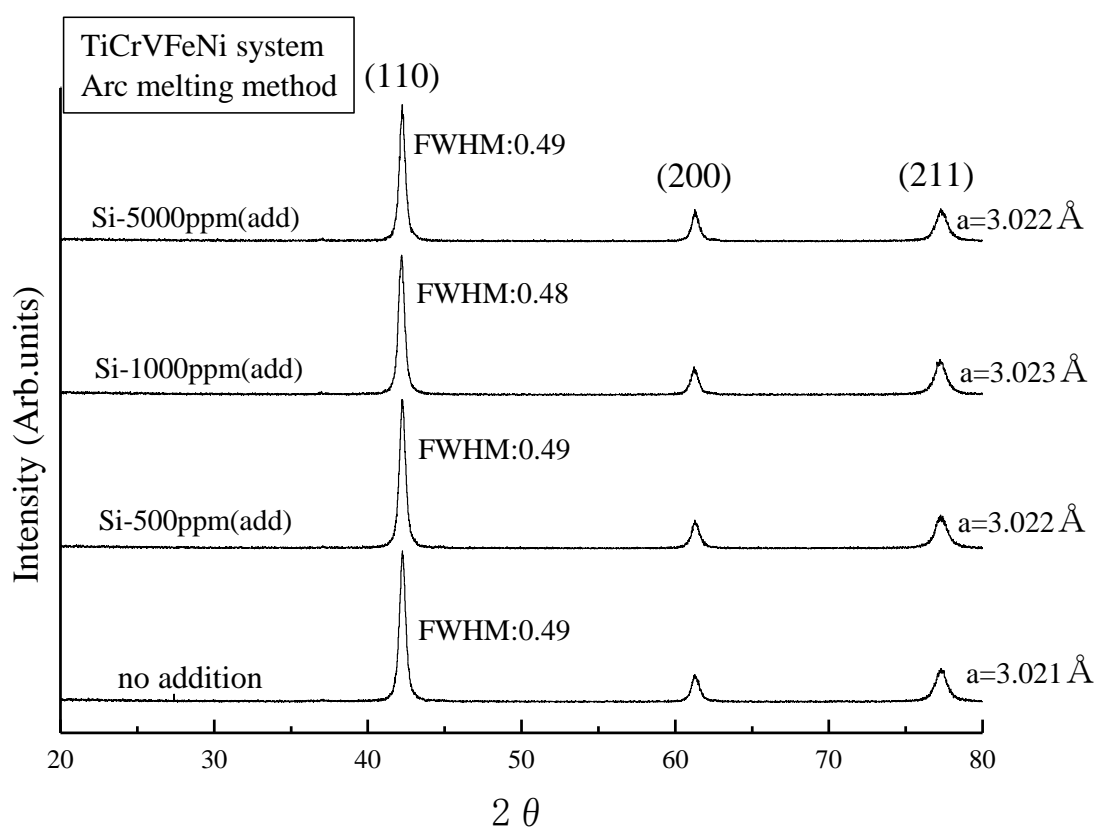


図 4.13 Si 添加材の XRD プロファイル

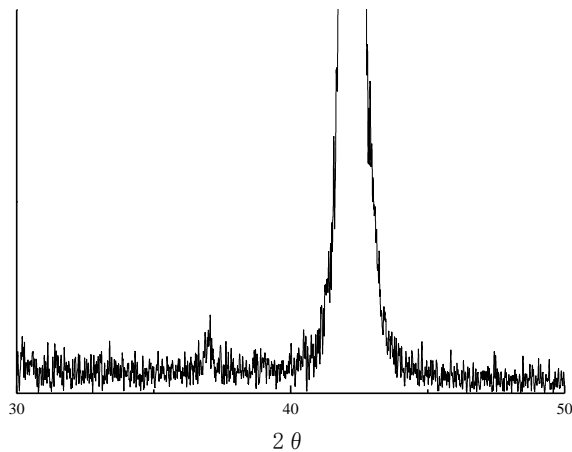


図 4.14 Si 添加材の XRD プロファイル拡大図

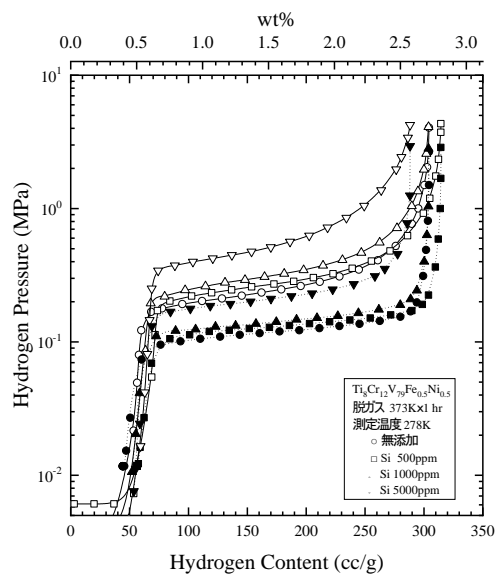


図 4.15 Si 添加材の P-C-T 特性
(白抜き:吸蔵、黒塗り:放出)

図 4.16 に Mo 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係を示す。ここで最大水素吸蔵量は活性化時の初期水素吸蔵量の値を用いてまとめた。Mo 添加合金の X 線回折測定の結果からは異相の析出は確認されなかった。つまり Mo 添加による異相の析出により水素吸放出特性に影響が与えられていることはほぼ無いと考えられる。合金 A では 20 ppm、合金 B では 370 ppm の Mo が確認されたが、図 4.16 から同程度の Mo 含有量の差異があった場合、水素吸蔵量はほとんど低下しないことが確認された。さらに 5000 ppm まで含有量を増加しても水素吸蔵量低下の傾きは平坦となっていることから、Mo の微量添加により水素吸放出特性が大きく変化することは考えにくいことがわかった。

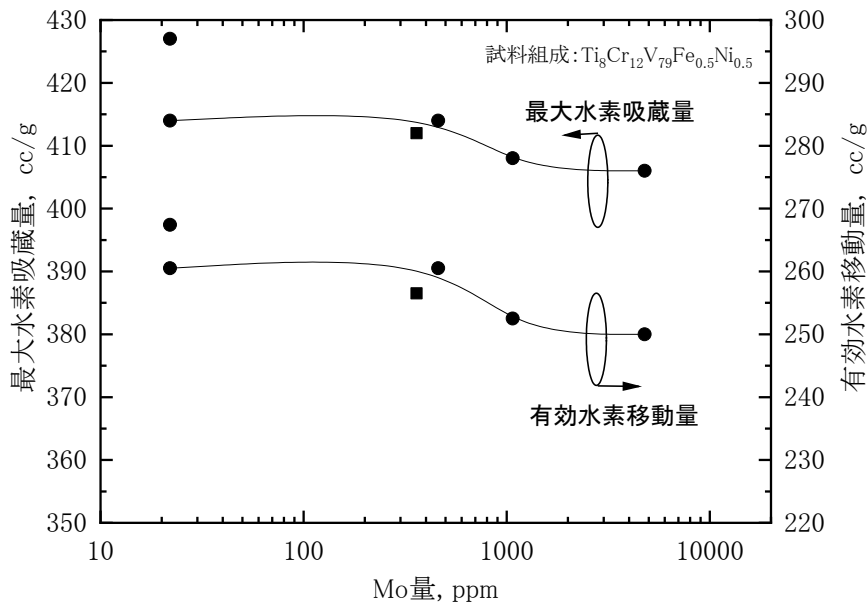


図 4.16 Mo 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係

図 4.17 に Al 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係を示す。ここで最大水素吸蔵量は活性化時の初期水素吸蔵量の値を用いてまとめた。最大水素吸蔵量および有効水素移動量は Al 含有量とともに大きく減少することが確認された。1000 ppm よりも少ない含有量ではバラつきが大きいものの、その傾向は明確であり、Al の含有が水素吸放出特性に大きく影響を与えていることが確認された。図 4.11 より Al の添加により異相の生成が確認されているが、これが母相の水素吸蔵能力を若干低下させている要因の 1 つと考えられる。合金 A では 600 ppm、合金 B では 1300 ppm の Al 含有量が確認されたが、図 4.17 から同程度の Al 含有量の差異があった場合、最大水素吸蔵量および有効水素移動量で最大 10 cc/g 程度の水素吸蔵量が低下することが考えられる。すなわち微量不純物としての Al の影響は非常に大きいと考えられる。

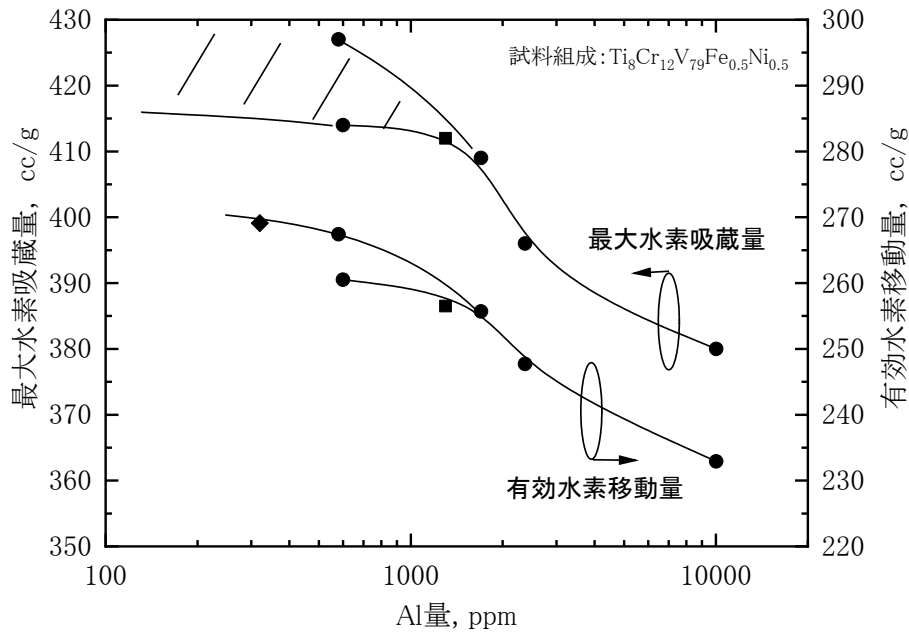


図 4.17 Al 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係

図 4.18 に Si 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係を示す。ここで最大水素吸蔵量は活性化時の初期水素吸蔵量の値を用いてまとめた。最大水素吸蔵量および有効水素移動量は Si 含有量とともに大きく減少することが確認された。1000 ppm よりも少ない含有量ではバラつきが大きいものの、その傾向は明確であり、Si の含有が水素吸放出特性に大きく影響を与えていることが確認された。図 4.14 より Si の添加により Ti_3Si 相の生成が確認されているが、これが母相の水素吸蔵能力を若干低下させている要因の 1 つと考えられる。合金 A では 500 ppm、合金 B では 1100 ppm の Si 含有量が確認されたが、図 4.18 から同程度の Si 含有量の差異があった場合、最大水素吸蔵量および有効水素移動量で最大 20 cc/g 程度の水素吸蔵量が低下することが考えられる。すなわち微量不純物としての Si の影響は非常に大きいと考えられる。

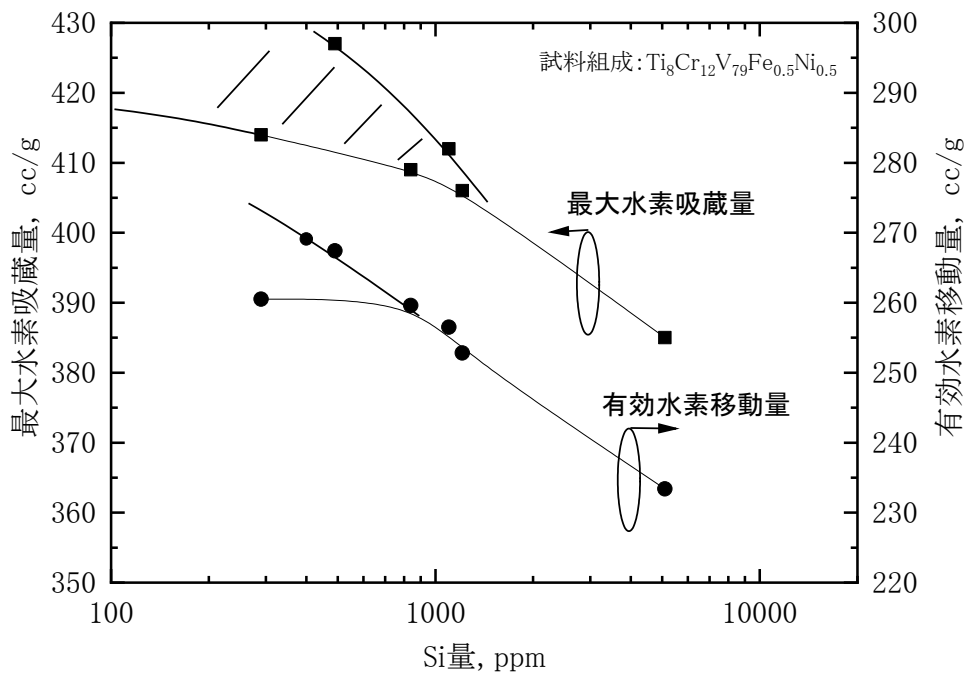


図 4.18 Si 含有量と最大水素吸蔵量および有効水素移動量との関係

図 4.19 に、BCC 構造を有する Ti-Cr-V 系合金の水素吸放出特性を悪化させる不純物として知られる酸素等のガス不純物の影響と今回調査した金属不純物の影響因子の大きさについて比較したものを示す。水素吸蔵量の低下に関して直線の傾きをとり、その影響因子の大きさを比較したところ、 $Al > Si > C > N > O > Mo$ の順に影響因子が大きいことが確認された。このように、ガス不純物だけでなく合金中の Al や Si といった金属不純物の制御によって水素吸放出特性の悪化が防げることが示された。これは、Al の場合は未同定であるが異相の析出、Si の場合は Ti_3Si 相の析出によりマトリックスの $\beta-Ti$ が減少することに起因すると考えられる。酸素不純物の場合も、 $\alpha-Ti$ と同等の構造物が第 2 相として現れることや含有量が多い場合は Ti 酸化物が生成されることが報告されているが、Ti に対する α 安定化元素として知られている Al、O、C、N などは原料中含有量の低下や製造時の混入を防ぐことが重要であると考えられる。一方、Mo 含有量が多い場合は水素吸放出特性に大きな影響を与えなかった。BCC 構造を有する TiCrV 系合金の場合、Ti に対する β 安定化元素として知られる V、Mo などは水素吸放出特性に大きな影響を与えることはないと考えられる。

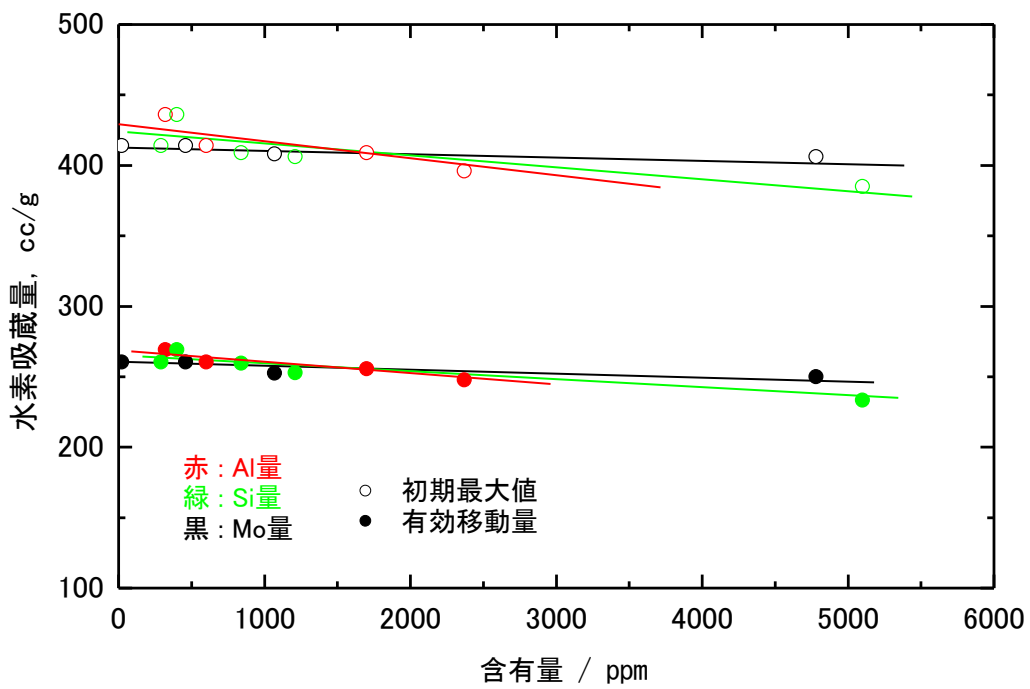
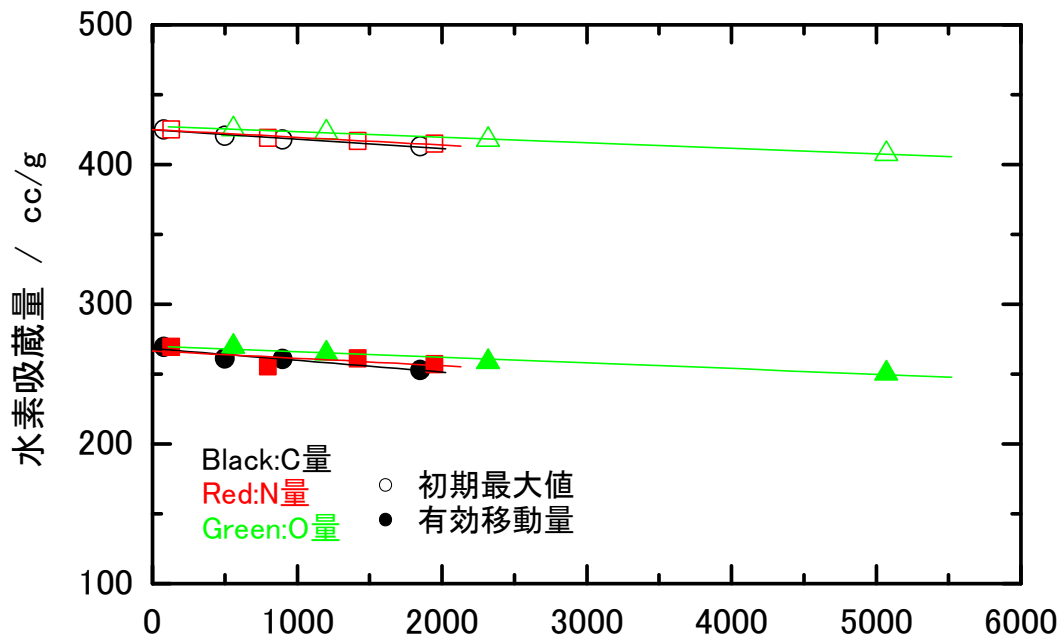


図 4.19 ガス不純物および金属不純物の水素吸蔵量への影響

4.4 Ti-Cr 系合金の組成および添加元素の影響

4.4.1 目的

前節までに調査を実施した Ti-Cr-V 三元系合金は 3.0 wt%以上の非常に大きな最大水素吸蔵量を示すが、有効水素移動量は約 2.3 wt%にとどまる。また、この合金はヒステリシスが大きい、水素吸放出の繰返し耐久性に劣る、などの課題があり、実用には至っていない。一方、同じ BCC 構造を有する Ti-Cr-Mo 合金は Ti-Cr-V 合金と同様の広いプラトー領域を示すが、組成による平衡解離圧の変化や繰返し耐久性は Ti-Cr-V 合金とは異なった挙動を示す。そこで、Ti-Cr-Mo 合金の特性を明らかにし、これらを Ti-Cr-V 合金と比較することにより、BCC 合金の安定性や水素吸蔵メカニズムを明らかにすることを目的とした。水素化における初期活性化条件および P-C-T 試験条件を表 4.4 に示す。

表 4.4 初期活性化条件と P-C-T 試験条件

初期活性化	脱ガス：353 K、1 h、水素加圧：293 K、5 MPa
P-C-T 条件	温度：293 K～353 K、圧力：0.01～5 MPa 脱ガス：353 K、1 h

4.4.2 実験結果と考察

溶解後の試料は全て ICP 発光分光分析に供し、全ての試料においてほぼ目標組成を示していることを確認した。X 線回折の結果からは、 $\text{TiCr}_{1.6}\text{V}_{0.2}$ 以外の組成ではすべて BCC 構造単相であり、 $\text{TiCr}_{1.6}\text{V}_{0.2}$ 合金中の第二相は C15 ラーベス相であることが確認された。V や Mo 量の減少により TiCr_2 組成に近づくため、C15 ラーベス相が生成しやすくなることは状態図から容易に推測される。しかし X 線回折測定の結果、 $V=0.2$ の場合に第二相が生成するのに対して $\text{Mo}=0.2$ では bcc 単相が得られたことから、Mo 元素は V よりも BCC 構造を安定化させる作用が大きいといえる。図 4.20 およびに図 4.21 にそれぞれ $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{V}_x$ 、 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ の PCT 線図を示す。Ti-Cr-V 合金は室温で大気圧付近の平衡解離圧を有しているのに対して、Ti-Cr-Mo 合金は Ti-Cr-V 系よりも平衡解離圧が高いことが判明した。どちらの合金もプラトー領域の幅はほぼ等しい値を示しているが、低圧プラトー領域は Ti-Cr-V 合金で 1 wt%以上存在するのに対して、Ti-Cr-Mo 合金では 0.5 wt%程度であり、この相違が最大水素吸蔵量の違いをもたらしていることがわかった。 $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3}$ 合金では、最大水素吸蔵量は 3.49 wt% ($H/M=1.76$)に達し、有効水素移動量も 2.05 wt%を示したのに対して、 $\text{TiCr}_{1.6}\text{Mo}_{0.2}$ 合金では、最大水素吸蔵量は 2.85 wt% ($H/M=1.53$)にとどまるが、有効水素移動量は $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3}$ 合金と等しい 2.05 wt%を示した。以上のような最大水素吸蔵量と平衡解離圧の違いから Ti-Cr-Mo 合金の水素占有サイトについて考察すると、有効水素移動量に関連するサイトの数は Ti-Cr-V 合金と等しいが、そのサイトの空間体積が狭いことが推察さ

れる。

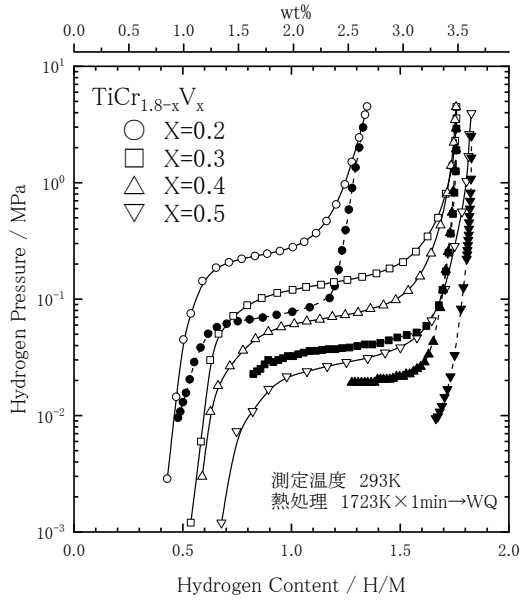


図 4.20 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{V}_x$ 合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

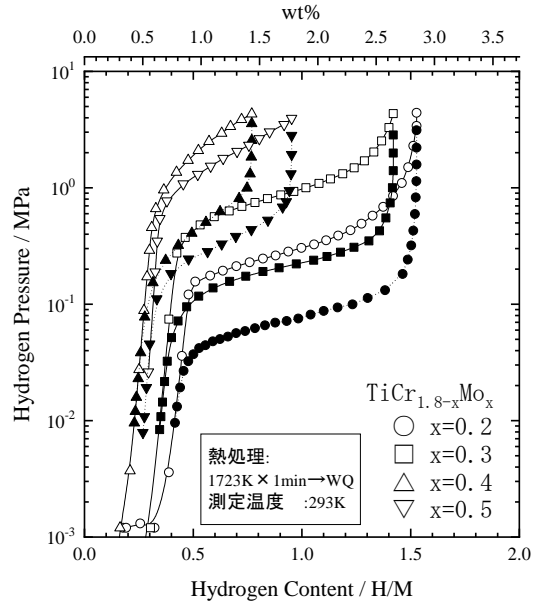


図 4.21 $\text{TiCr}_{1.8-x}\text{Mo}_x$ 合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

ここで、有望な BCC 合金である Ti-Cr-Mo 系合金に対して不純物の影響について調査を実施した。図 4.22 に $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$ 合金で酸素含有量の異なる試料の P-C-T 特性を示す。酸素含有量が 980 ppm から 4000 ppm に増大することで、平衡解離圧が大きく上昇することがわかった。更にプラトー部の平坦性も悪化したため、同一温度における最大水素吸蔵量は減少した。Ti-Cr-V 系合金と同様に、BCC 構造を有する Ti-Cr-Mo 合金においても水素吸放出特性に対する酸素の影響が大きいことが確認された。

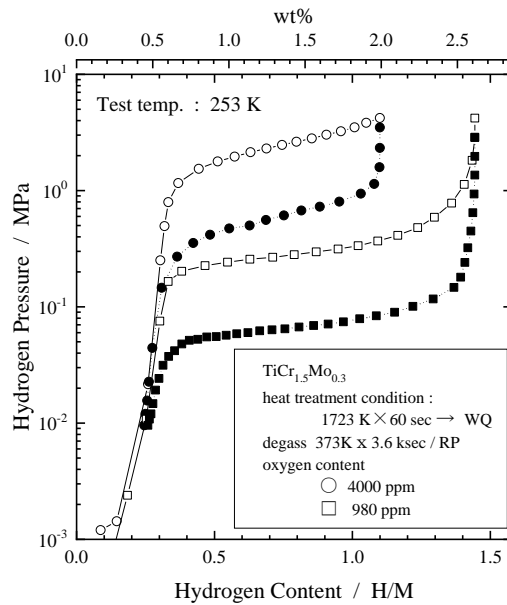


図 4.22 酸素含有量の異なる $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$ 合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

次に、 $\text{TiCr}_{1.5}\text{Mo}_{0.3}$ 合金の最適熱処理条件について調査を実施した。熱処理条件と結晶構造ならびに酸素含有量について表 4.6 に示す。種々の温度で熱処理した結果、1473 K の熱処理では熱処理時間の長短に関わらず BCC 構造と C15 ラーベス構造の混相を示した。図 4.23 に 1473 K、3 h で熱処理を施した試料と 1723 K、1 min で熱処理を施した試料を比較した P-C-T 特性を示すが、C15 ラーベス構造との混相になると水素吸蔵量が大きく減少することから、Ti-Cr-Mo 系 BCC 合金の熱処理温度は 1573 K 以上が望ましいことが示唆された。また表 4.5 から、熱処理時間が長いほど酸素含有量が多くなることがわかった。図 4.22 に示すように、酸素含有量が多くなると水素吸蔵量の低下やプラトー平坦性の悪化、平衡解離圧の上昇といった特性を低減させる影響が出ることから、均質化のためとはいえ長時間の熱処理は Ti-Cr-Mo 系合金には不適であることが確認された。以上の結果から、Ti-Cr-Mo 系合金の最適熱処理条件は、熱処理温度 1573 K 以上、熱処理時間 3 h 程度であることがわかった。

表 4.5 TiCr_{1.5}Mo_{0.3}合金の種々熱処理条件における結晶構造と酸素含有量
(上段：結晶構造、下段：酸素含有量)

	1 min	3 h	24 h
1473 K	BCC+C15 (1150 ppm)	BCC+C15 (1090 ppm)	BCC+C15 (3630 ppm)
1573 K	BCC (912 ppm)	BCC (850 ppm)	BCC (3210 ppm)
1723 K	BCC (980 ppm)	BCC (2180 ppm)	BCC (4390 ppm)

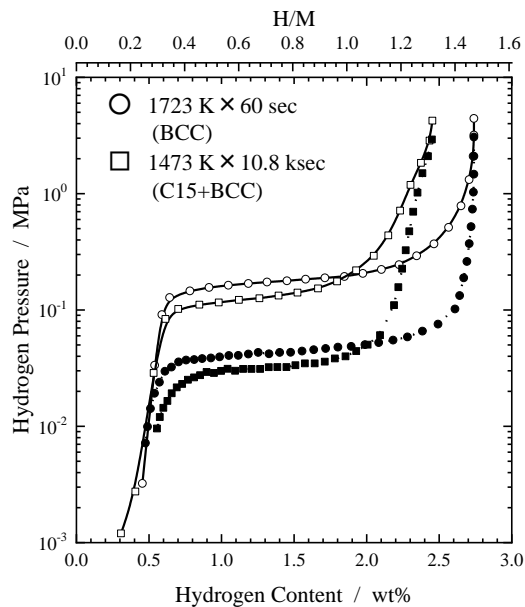


図 4.23 種々熱処理条件での TiCr_{1.5}Mo_{0.3}合金の P-C-T 線図
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

一方、図 4.20 および図 4.21 で特徴的なことは、Ti-Cr-V 合金では V による Cr 置換量の増大に伴い平衡解離圧が低くなるが、Ti-Cr-Mo 合金では Mo による Cr 置換量の増大にともない、逆にプラトー圧の上昇をもたらすことにある。表 4.6 に X 線回折により得られた BCC 相の格子定数をまとめて示す。V や Mo の原子半径は Cr よりも大きいため、Ti-Cr-V と Ti-Cr-Mo のどちらも置換量の増大に伴い格子が広がる傾向にある。図 4.24 に、Ti-Cr-V および Ti-Cr-Mo 合金の格子体積と水素放出時の平衡解離圧との関係を示す。従来の金属間化合物系の水素吸蔵合金では経験的に格子体積と平衡解離圧との間には良い相関関係が見られ^{8),9)}、格子体積の増大とともに平衡解離圧が低下する。これは格子体積の増大に伴い水

素占有サイトの空間体積も増大し、水素がより安定に占有サイトにトラップされるためと考えられる。しかし今回試験を行った Ti-Cr-Mo 合金はこの経験則に当てはまらず、格子体積の増大とともに平衡解離圧も上昇する傾向を示しており、従来の経験則ではこの挙動を説明することができなかった。

そこで、Ti-Cr-Mo 合金の挙動を説明するために、Westlake が LaNi₅ に対して様々な格子間空隙を算出した¹⁰⁾ように、格子体積に代えて水素占有サイトの半径 r について検討を行った。水素原子は殆どの BCC 構造を持つ合金で四面体サイトを占有することが知られている¹¹⁾。そこで四面体サイトが水素占有位置として、その半径を算出し、平衡解離圧との相関を調査した。BCC 構造では、金属原子どうしが接触する剛体球モデルでは格子定数 a に比例し、

$$\text{金属原子半径} : \frac{\sqrt{3}}{4} a \quad \text{四面体サイト} : \frac{\sqrt{5}-\sqrt{3}}{4} a$$

と計算されるため、そのままでは Ti-Cr-Mo の挙動を説明できない。このため、金属原子どうしの接触を必要条件とせず、X 線回折測定結果から得られた格子定数 a を用いて結晶格子中の金属原子の位置を決定し、その金属原子の半径はその金属単体が BCC 構造をとる場合の配位数 8 の平均原子半径 r' で四面体サイトの大きさが規定されるモデルを考えた。用いた原子半径は $r_{Ti} = 1.314 \text{ \AA}$ 、 $r_{Cr} = 1.249 \text{ \AA}$ 、 $r_V = 1.309 \text{ \AA}$ 、 $r_{Mo} = 1.363 \text{ \AA}$ である¹²⁾。このモデルによると、BCC 構造の四面体サイト半径 r は、

$$r = \frac{\sqrt{5}}{4} a - r' \quad (\text{A})$$

により計算される。Ti-Cr-V および Ti-Cr-Mo 合金の各組成における平均原子半径を求め、(A)式による四面体サイト半径でプラトー圧を整理すると、図 4.25 に示すように Ti-Cr-V と Ti-Cr-Mo は同じ傾向を示すことが判明した。すなわち、Ti-Cr-V 合金は Cr の一部を V で置換することにより格子定数が増大し、これに伴って四面体サイトも大きくなるのに対して、Ti-Cr-Mo 合金では Cr の一部を Mo で置換することにより格子定数は増大するものの、それ以上に平均原子半径の増大が大きいため四面体サイトを圧迫し、そのサイトを小さくする効果があるものと考えられる。四面体サイトのイメージ図を図 4.26 に示す。このように、BCC 合金のプラトー圧は格子定数のみではその挙動を説明することができず、水素占有サイトの四面体半径が、より正確にその挙動を説明できることを明らかにした¹³⁾。

表 4.6 TiCr_{1.8-x}M_x (M=V, Mo)合金の格子定数, a (Å)

M	x=0.2	x=0.3	x=0.4		x=0.5
Mo	3.023(5)	3.029(4)	3.039(4)		3.048(5)
V	3.029(5)	3.035(4)	3.038(4)		3.042(5)

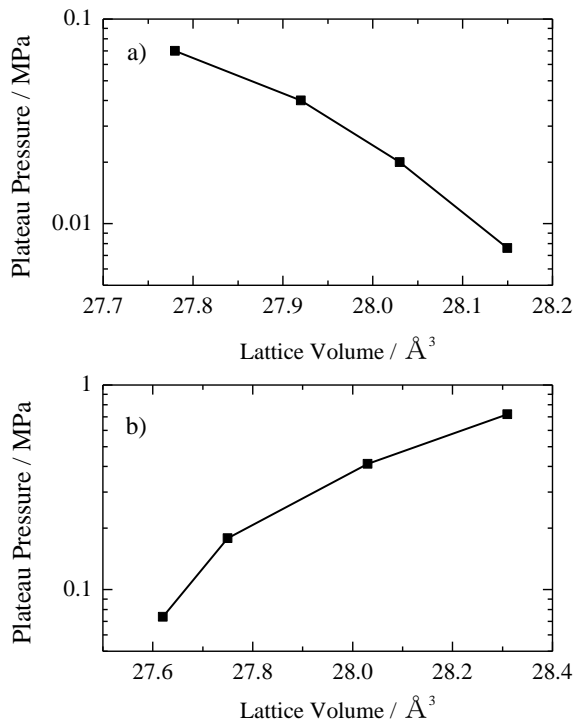


図 4.24 格子体積と放出プラトー圧との関係
a) Ti-Cr-V、b) Ti-Cr-Mo

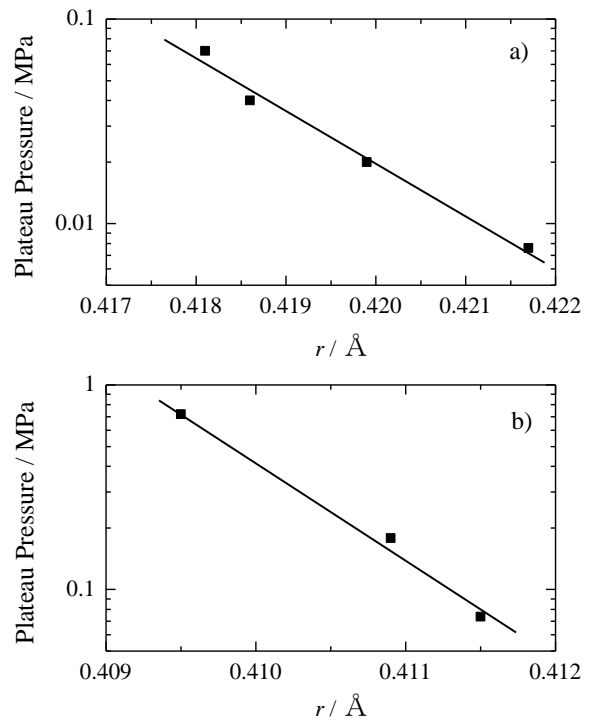


図 4.25 計算により求めた四面体サイト半径と放出プラトー圧との相関
a) Ti-Cr-V、b) Ti-Cr-Mo

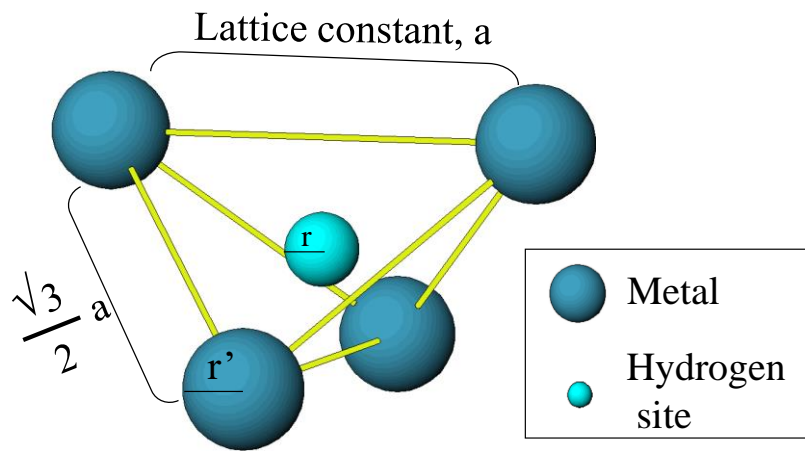


図 4.26 四面体サイトのイメージ

四面体サイト半径と同様に、八面体サイトの算出も実施した。四面体サイトと同様な条件の下、図 4.27 のようなモデルにて算出すると、BCC 構造の八面体サイト半径 r は、

$$r = \frac{1}{2}a - r' \quad (\text{B})$$

により計算される。先述と同様に Ti-Cr-V および Ti-Cr-Mo 合金の各組成における平均原子半径を求め、(B)式による八面体サイト半径を求めた結果を図 4.28 に示す。八面体サイト半径は $0.23 \sim 0.24 \text{ \AA}$ となった。Westlake は V 水素化物について水素の入る格子間を球と仮定し、その球の半径の最小値が 0.4 \AA 以上、H-H 間の最近接距離を 2.1 \AA 以上と仮定して、水素の占有個数を計算し、実測値とほぼ一致することを示した⁽¹⁴⁾。図 4.25 に示した四面体サイト半径は 0.4 \AA 以上であることから、水素は優先的に四面体サイトを占有するものと考えられる。

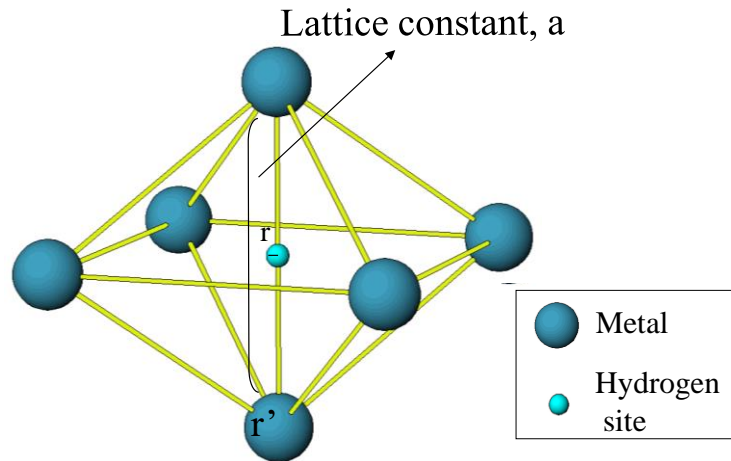


図 4.27 八面体サイトのイメージ

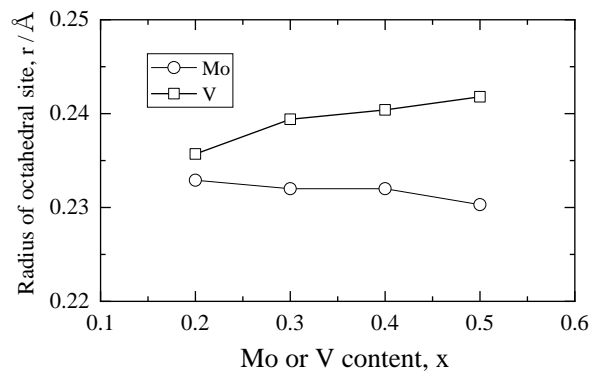


図 4.28 八面体サイト半径

4.5 Ti-Cr-Mo 系合金の水素位置の解析

4.5.1 目的

前節にて、Ti-Cr-Mo 系合金が Ti-Cr-Mo 系合金と比較してもほぼ同等の広いプラト一部を有することを確認した。また水素占有サイトについての考察も実施したが、結晶構造中の実際の水素位置を計測することは、水素化挙動を理解し特性改善を進めていくために重要である。そこで、水素化物の結晶構造および水素占有位置を中性子回折により調査し、リートベルト解析により特定を行った^{15),16)}。

4.5.2 実験結果と考察

Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3} 合金をアーク溶解法にて溶製した。作製された試料の組成は ICP 分析によって目標組成が得られているかどうか確認し、目標組成どおりであることを確認した。図

4.29 に水素および重水素を使って測定した $\text{Ti}_{1.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mo}_{0.3}$ 合金の P-C-T 特性を示す。重水素での平衡解離圧が水素の平衡解離圧より低いことが確認されたが、P-C-T の形状は同等であり、 α 相領域と $\alpha+\beta$ 二相共存領域との境界や、 $\alpha+\beta$ 二相共存領域と β 相領域との境界は水素の場合も重水素の場合も同等の H (D)/M 値であることが確認された。さらに最大吸蔵量も水素と重水素でほぼ同等であることが確認された。水素と重水素による平衡解離圧の違いは同位体効果として説明することができ、様々な合金系で報告されている^{17)~21)}。重水素化物は水素化物よりも不安定であることが数多く報告されており、これは同一温度における平衡解離圧は重水素化物の方が高いことを意味している²²⁾。 Ti-Cr-Mo 合金と同様に BCC 構造を有する V は同位体効果が大きいことが知られており、Aoki らは BCC 構造を有する Ti-Mn-V 系合金において、これまでの合金と同様の同位体効果が示されたことを報告している²³⁾。一方、Wiswall らはいくつかの V 試料においては、逆の同位体効果が示されたことを報告している²⁴⁾。今回の試験結果では、 Ti-Cr-Mo 合金が大きな同位体効果を示すことはなく、P-C-T 測定の結果からは水素化物も重水素化物もほぼ同様の水素濃度で相変態が起こるといった結果が得られたが、これは金属相から重水素化物相への相転移が、金属相から水素化物相への相転移と同様であることを示しており、重水素化物での測定結果は水素化物の挙動を反映すると判断した。図 4.30 に結晶構造解析を実施した試料の水素吸蔵量を P-C-T 線図上に示す。水素化前（重水素化前）の試料を“a”、水素吸蔵量（重水素吸蔵量）が H (D)/M = 0.5 の試料を“b”、水素吸蔵量（重水素吸蔵量）が H(D)/M = 1.8 の試料を“c”として測定および解析を実施した。

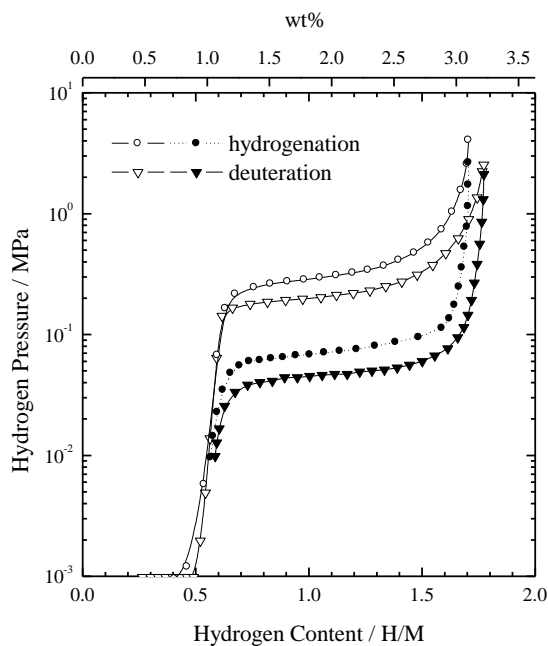


図 4.29 $\text{Ti}_{1.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mo}_{0.3}$ 合金の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

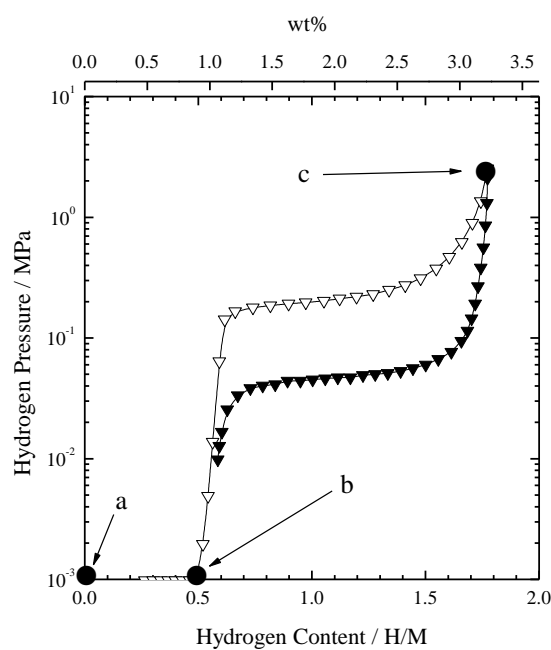


図 4.30 中性子回折測定を試料採取箇所
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

X線回折および中性子回折を用いて水素化前（重水素化前）のTi-Cr-Mo合金について結晶構造解析を実施した。解析の結果、Ti-Cr-Mo合金はBCC構造（空間群： $Im\bar{3}m$ ）を有し、Ti、Cr、Moは2aサイトをランダムに占有していることがわかった。解析により最適化された結晶構造パラメータを表4.7に、中性子回折測定からのリートベルト解析結果を図4.31に示す。ブラッグピークの強度は、バックグラウンドと比較して非常に小さいことが確認された。これは、負の散乱長（-3.438 fm）を持ったTiが、正の散乱長を持つCr（3.635 fm）やMo（6.715 fm）と同じ原子位置をランダムに占有していることを示唆している。フィッティングの良さを示すS因子²⁵⁾は1.68であり、これにより今回の解析結果は妥当であることが示された。精密化された格子定数は0.30595(6) Åであり、等方性原子変位パラメータは0.528(3) Å²であった。通常の金属の等方性原子変位パラメータは0.4~0.7 Å²であることから、本合金は一般的な金属とほぼ同等の等方性原子変位パラメータを有することが明らかとなった。

表 4.7 Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3}合金の最適化された結晶構造パラメータ
Bは等方性原子変位パラメータ

Space group : $Im\bar{3}m$, $a=3.0595(6)$ Å, $Rwp=2.55\%$, $S=1.68$						
	site	g	x	y	z	B(Å ²)
Ti	2a	0.3921	0	0	0	0.528(3)
Cr	2a	0.4872	0	0	0	0.528(3)
Mo	2a	0.1224	0	0	0	0.528(3)

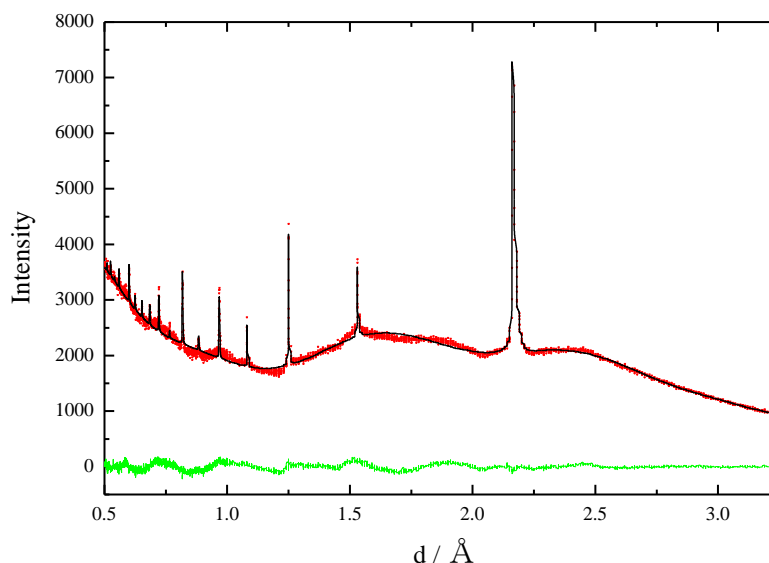


図 4.31 Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3}合金のリートベルト解析結果
パターン下部のラインは計算値と実験値との差異、計算値(-)、実験値(*)

Ti-Cr-Mo 重水素化物 (D/M=0.5) のX線回折の解析結果から、金属原子で構成される副格子はTi、Cr、Moがランダムに2aサイトを占有するBCC構造(空間群： $\bar{1}m\bar{3}m$)であることが確認された。このX線回折の解析結果を基に、中性子回折を用いて重水素占有位置や占有率の精密な解析を実施した。解析により最適化された結晶構造パラメータを表4.8に、リートベルト解析結果を図4.32に示す。ここで、S因子は1.96と比較的良好な値を示した。また格子定数は3.1383(6) Å、等方性原子変位パラメータは0.74(2) Å²が得られた。重水素吸蔵量がD/M=0.5になると、金属副格子は重水素化前と比較して8%程度の体積膨張を示した。ここで、重水素はBCC構造のO(octahedral)サイト[0, 0.5, 0.5]とT(tetrahedral)サイト[0.25, 0, 0.5]の両方を占有する結晶構造モデルにてフィッティングができた。この構造モデルでフィッティングされたそれぞれの水素占有率からD/Mを算出すると0.5076(48)となり、今回の試験で試料に吸蔵させた水素量と良い一致を示した。

表 4.8 Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3}D_{1.4} (D/M=0.5)の結晶構造パラメータ

Space group : $\bar{1}m\bar{3}m$, a=3.1383(5) Å, Rwp=2.94%, S=1.96						
	site	g	x	y	z	B(Å ²)
Ti	2a	0.3496	0	0	0	0.74(2)
Cr	2a	0.5629	0	0	0	0.74(2)
Mo	2a	0.0874	0	0	0	0.74(2)
D1	6b	0.0742(4)	0	0.5	0.5	0.86(2)
D2	12d	0.0475(4)	0.25	0	0.5	0.86(2)

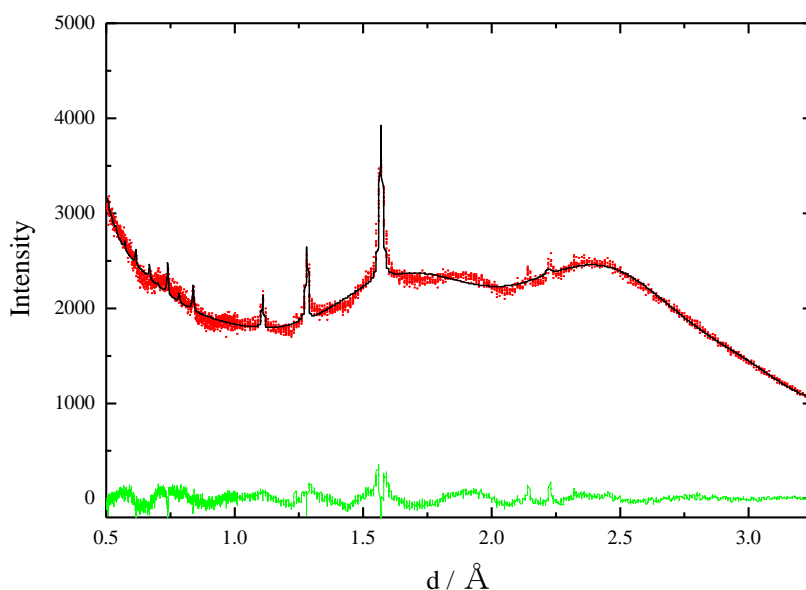


図 4.32 Ti_{1.1}Cr_{1.4}Mo_{0.3}D_{1.4} (D/M=0.5)のリートベルト解析結果
パターン下部のラインは計算値と実験値との差異、計算値(-)、実験値(*)

Ti-Cr-Mo 重水素化物 (D/M=1.8) の X 線回折測定の結果から、金属副格子は Ti、Cr、Mo がランダムに 4a サイトを占有する FCC 構造(空間群: $Fm\bar{3}m$) であることが確認された。これは BCC 合金の二水素化物の際の結晶構造として報告されている²⁶⁾。表 4.9 に最適化された結晶構造パラメータを、図 4.33 にリートベルト解析の結果を示す。ここで S 因子は 3.31、格子定数は $4.2724(7) \text{ \AA}$ が得られた。重水素の占有サイトは T サイト[0.25, 0.25, 0.25]のみに占有される構造モデルにて最適化できた。この解析結果から得られた占有率にて D/M を算出した結果は 1.8 となり、P-C-T 測定で得られた最大水素吸蔵量と一致した。S 因子は 3.31 と比較的大きな値を示したが、これは水素化によりピークのブロードが非常に大きくなったため、今回用いた解析式ではピークプロファイルに対して上手く合わせこみができなかったことに起因すると考えられる。しかし、ピーク強度のフィッティングを示す R_I は 2.25 を示しており、計算値と実測値との差に殆ど違いがないことや、解析により得られた水素占有サイトの水素占有率から算出された水素吸蔵量が P-C-T 測定から得られた最大水素吸蔵量と同等の値を示していることから、今回の解析結果は妥当であると考えられる。

重水素が T サイトを占有するという今回の解析結果は、BCC 合金にて結晶構造解析を行っている様々な結果と一致している^{27)・28)}。FCC 構造を有する金属副格子の T サイトを全て水素が占有すると H/M=2 となることから、これが遷移金属で構成される BCC 合金の理論的な最大水素吸蔵量になると考えられる。今回の試料の最大重水素吸蔵量は D/M=1.8 であり、T サイトの 90 % を占有していることとなる。したがって、合金の均質化、不純物や結晶構造の内部歪を除去するなどの方法により有効な水素占有サイトを構築することで、今回の試料よりも約 10% 水素吸蔵量を増加することが理論的にも可能であるといえる。ここで、重水素の等方性原子変位パラメータは $1.43(3) \text{ \AA}^2$ を示した。この値は D/M=0.5 のときの値と比較して 66 % も大きな値となっており、これは金属副格子の格子間位置の中を重水素がしていることを示しており、重水素が不安定化していることを表していると考えられる。しかし、Ti、Cr、Mo などの金属原子の等方性原子変位パラメータも $1.36(2) \text{ \AA}^2$ であり、この値は重水素の値とほぼ変わっていない。このことから、金属と重水素は D/M=1.8 の金属重水素化物として、いわゆる CaF_2 構造を構築していることが伺える。

表 4.9 $\text{Ti}_{1.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{5.0}$ ($D/M=1.8$)の結晶構造パラメータ

Space group : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, $a=4.2724(6)$ Å, $R_{\text{wp}}=8.53\%$, $S=3.31$						
	site	g	x	y	z	B(Å ²)
Ti	4a	0.3762	0	0	0	1.36(2)
Cr	4a	0.4823	0	0	0	1.36(2)
Mo	4a	0.1414	0	0	0	1.36(2)
D	8c	0.9262	0.25	0.25	0.25	1.43(3)

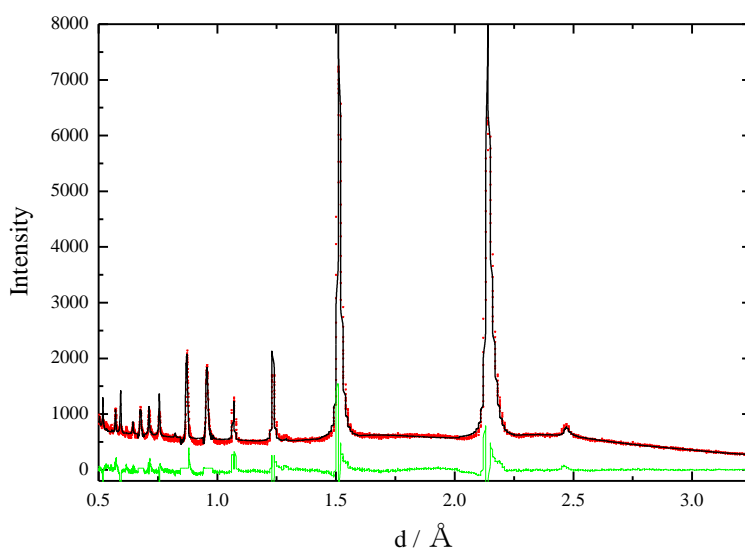


図 4.33 $\text{Ti}_{1.1}\text{Cr}_{1.4}\text{Mo}_{0.3}\text{D}_{5.0}$ ($D/M=1.8$)のリートベルト解析結果
パターン下部のラインは計算値と実験値との差異、計算値(-)、実験値(*)

Ti-Cr-Mo 合金での解析の結果、重水素は $D/M=0.5$ のときに BCC 構造の O サイトと T サイトの両方を占有し、 $D/M=1.8$ まで重水素含有量が増加すると FCC 構造の T サイトを占有し CaF_2 型の構造を形成することが明らかとなった。ここでリートベルト解析結果から得られた重水素吸蔵量は、P-C-T 測定から得られた重水素吸蔵量と同等であることも確認された。

V は水素吸蔵量の増加に伴い、BCC~BCT~FCC と構造変化することが知られており、その際の水素占有サイトはそれぞれ T サイト~Oz サイト~T サイトであることが報告されている²⁷⁾。このように、通常 BCC 合金のような低密度な合金は、ある 1 つのサイトに水素が占有されると考えられており、今回得られた O-T 混合占有という結果は非常に面白い結果であるといえる。V の場合、BCT 構造を有する金属副格子の Oz サイトのみを水素は占有するが、前節にて水素化前の Ti-Cr-Mo 合金に対して水素占有サイト (O サイトと T サイト)

ト) のサイト半径の計算¹³⁾をしたが、その結果から判断すると、水素は初めにサイト半径の大きい T サイトを占有すると考えられる。その後、水素を吸蔵していくに伴い、局所的な格子歪みが生成され T サイトの水素占有率の増大に伴い格子が膨張していくものと考えられるが、BCC 合金の場合では水素原子の作る局所的な歪み場は異方性を持っていることが知られている²⁸⁾。そのため、V では c 軸が膨張して BCT 構造を形成し、その O サイトを占有する²⁷⁾。この現象は水素原子のエネルギーや波動関数などから計算された結果からも証明されている²⁹⁾。一方 Nakamura らは、Ti-Mn-V 系 BCC 合金において、水素化に伴う BCC から FCC への構造変化の間に、擬 NaCl 構造を形成した歪んだ FCC 構造を観測した²⁸⁾。この場合でも、BCC 構造の c 軸膨張により構造変化を説明することができる³⁰⁾。しかし今回の解析では、c 軸の膨張は確認されておらず、且つ T サイトと O サイトの両方を重水素が占有していることが確認された。このときの重水素の等方性原子変位パラメータが $0.86(2) \text{ \AA}^2$ であり、この値は Ti、Cr、Mo の $0.74(2) \text{ \AA}^2$ よりも若干大きな値をとるものの、その値はほぼ同等と言ってもよい。V の場合、 α 相内の水素はどこか 1 か所の T サイトを占有しているのではなく、いくつかの T サイトをジャンプして存在していることが考えられる³¹⁾。しかし今回の解析結果からは、水素は更に近いサイト、例えば T サイトと O サイトのようなサイトをジャンプして存在していることが示唆された。

Asano らは ^1H NMR (核磁気共鳴装置) を用いて、 $\text{V}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{H}_{0.68}$ 水素化物において水素原子が O サイトのみならず T サイトを占有することを観測しており、O サイトから T サイトへの占有位置の移動は、BCT 構造の軸比率の減少に伴って起こることを報告している³²⁾。最近では、Miwa らが DFT (密度汎関数理論) 計算を用いて、VH 水素化物において T サイトと O サイトの両方を占有していることを報告している³³⁾。さらに、Akiba らは Nb をドープした Ti-Cr-V 系合金の水素化物に対して中性子回折測定を行い、水素含有量の増加に伴い、BCC~BCT~ CaF_2 型構造と構造変化をすることを見出し³⁴⁾、BCT 構造では水素は主に O_z サイトを占有するものの T_z サイトを占有する水素も存在することを報告している。この中で、水素は T サイトを通過して O_z サイト間を移動していると考えられ、 T_{xy} サイトよりも安定な T_z サイトにて水素が観測され得ることを結論づけている。

実用化に向けた BCC 構造を持つ合金の様々な合金化手法によって、相転移の変化の仕方や格子間空隙での水素の状況は大きく変化すると考えられる。Ti-Cr-Mo 系合金は実用化に向けて水素吸蔵量や水素吸放出に伴う反応速度、コスト低減などにおいて大きな改善効果が得られた合金の 1 つであるが、格子中の水素占有の仕方が V 金属とは大きく異なるという明白な改善効果がその裏には隠れているものと考えられる。

4.6 Ti-Cr-Mo-V 四元系合金の水素化特性および耐久性

4.6.1 目的

前節までに Ti-Cr-Mo 合金の水素化特性を評価し、BCC 構造を有する水素吸蔵合金の中でも低圧プラトー領域が非常に小さいものの、有効水素移動量は Ti-Cr-V 合金と変わらないことを見出した。また水素化挙動は Ti-Cr-V 合金と異なるものの、水素占有サイト半径の算出により説明できることや、水素位置も Ti-Cr-V 合金とは異なることを見出した。一方、更なる水素吸放出特性の改善のためには、Ti-Cr-Mo 合金の最大水素吸蔵量を増加させることが必須である。そこで、Ti-Cr-Mo 合金をベースに高吸蔵能力をもつ V を少量添加することで水素吸蔵量の増大効果が発現するか調査を行った。検討を行った組成は、 $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3-y}\text{Mo}_y$ ($y=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3$) とした。

4.6.2 実験結果と考察

図 4.20 および図 4.21 に示したように、Ti-Cr-V と Ti-Cr-Mo とでは、有効水素移動量は等しいが低圧プラトー領域の幅に大きな違いがみられた。BCC 合金の有効水素移動量を増大させるための一つの方策として、Ti-Cr-V 合金の大きな最大水素吸蔵量と Ti-Cr-Mo 合金の狭い低圧プラトー領域とを組み合わせる方法が考えられる。そこで Ti-Cr-V-Mo 四元系合金について、V 量や Mo 量の変化に伴う最大水素吸蔵量や低圧プラトー領域幅の変化について調査を行った。図 4.34 に $\text{TiCr}_{1.5}\text{V}_{0.3-y}\text{Mo}_y$ ($y=0\sim 0.3$) の吸蔵側の PCT 特性を示す。Mo 量の増大にともないプラトー圧が上昇するため、見かけ上は有効水素移動量が減少するように見えるが、測定温度を下げた同じ平衡解離圧で比較すると、すべての試料において有効水素移動量はほぼ等しいことが確認できた。また、低圧プラトー領域は Ti-Cr-Mo 三元系合金を除いてすべて同じ程度の幅であることが判明した。このように Ti-Cr-Mo 三元系に微量の V を添加することにより低圧プラトー領域が大きく変化することは、四面体サイトの大きさだけでは説明することができず、この要因を解明していくことが BCC 合金の高吸蔵化に向けて重要と考えられる。

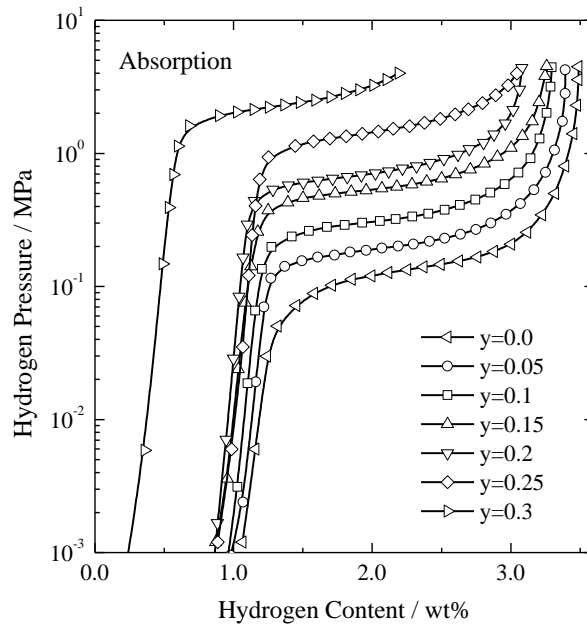


図 4.34 TiCr_{1.5}V_{0.3-y}Mo_y 合金の吸蔵 P-C-T 特性

次に、Mo 置換した合金に対して水素吸放出繰り返し耐久性に関する調査を実施した。試験に供した合金は、TiCr_{1.5}V_{0.3} 合金とそれに Mo を置換した TiCr_{1.5}V_{0.05}Mo_{0.25} 合金である。500 回の水素吸放出を実施し、サイクル試験途中で P-C-T 特性を評価することにより、そのサイクル挙動の違いについて調査を実施した。図 4.35 および図 4.36 に試験結果を示す。どちらの合金も同様の傾向を示しており、水素吸放出サイクル回数の増加に伴い最大水素吸蔵量は減少した。また水素吸蔵圧力はサイクルとともに大きく低下していき水素放出圧力がそれほど変化しないことから、ヒステリシスは低減していったものの、プラトー部の平坦性は悪化していった。しかし、水素吸蔵圧力の低減傾向は Mo を置換することで少なくなっており、その劣化の傾向が異なることが確認された。そこで、500 回の水素吸放出繰り返し試験後の試料に対して 673K、1h の真空脱ガスを行い、X 線回折測定にて結晶構造の調査を実施した。図 4.37 に XRD プロファイルを示す。ここでは、Ti-Cr-Mo 三元系合金の結果および Mo 置換量の少ない TiCr_{1.5}Mo_{0.15}V_{0.15} 合金の結果も合わせて示す。どの合金も主相は BCC 構造であることが確認された。また Mo 置換量が少なくなるとピークの幅が広くなり、強度が低くなっていることが確認された。Mo 置換量が少なくなることによって、水素吸放出繰り返しに伴い不均質化ならびにアモルファス化が進んでいる傾向が見られた。Mo 置換は水素吸放出繰り返しに伴う原子の移動および格子歪み等の構造不規則化を抑える効果があると考えられる。一方、本測定の前には 673K での脱ガスを実施しているが、Ti-Cr-Mo

三元系合金では FCC 構造が残存していることが確認された。このことから、Ti-Cr-Mo 三元系合金の水素吸放出サイクルに伴う劣化は、強固な水素化物が形成されることが主要因であり、Ti-Cr-V 系合金とは劣化のメカニズムが異なると考えられる。

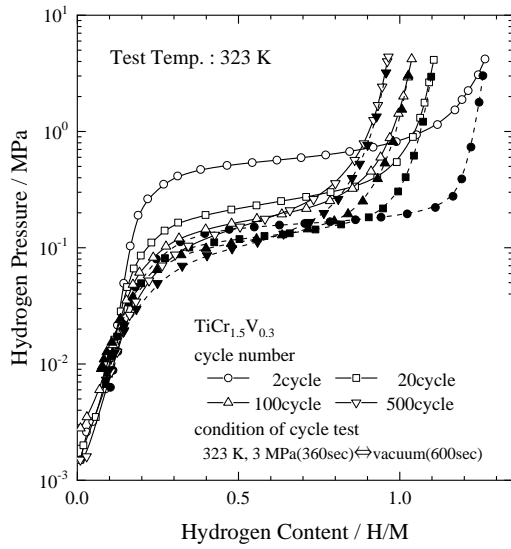


図 4.35 Ti-Cr-V 三元系合金の繰り返し水素吸放出特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

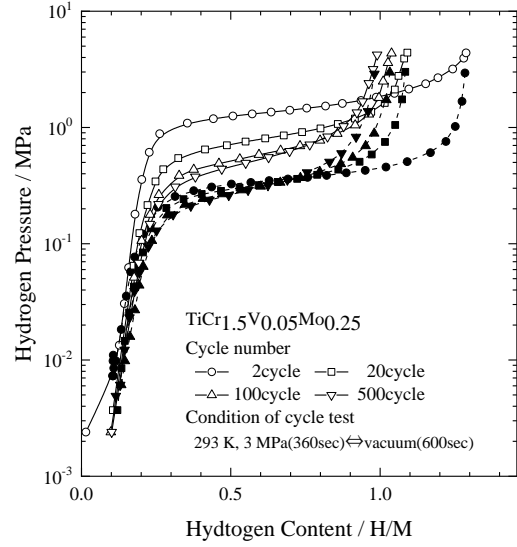


図 4.36 Ti-Cr-V-Mo 四元系合金の繰り返し水素吸放出耐久性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

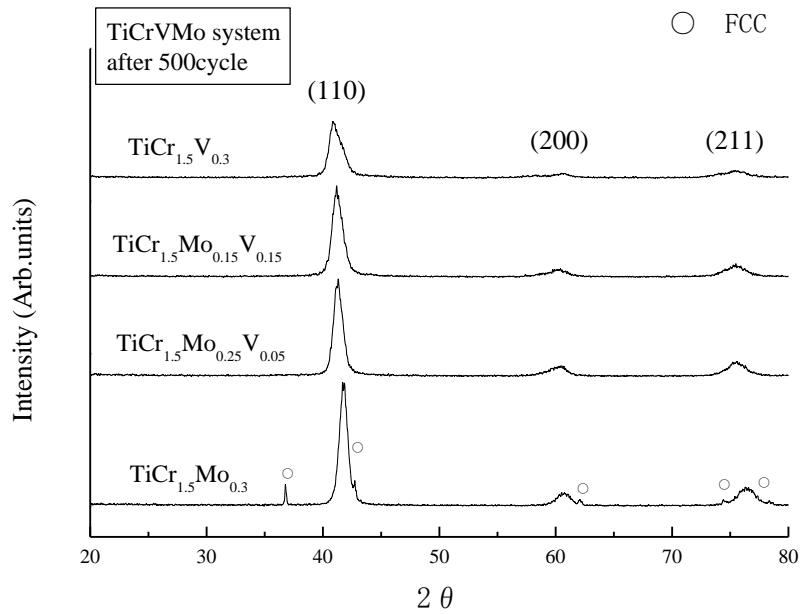


図 4.37 500 回水素吸放出繰り返し後の XRD プロファイル

ここで、Mo 置換と V 置換の効果について結晶構造変化の観点から考察する。Tamura らは Ti-Cr-V 三元系合金の構造変化を調査し、V 含有量が 70 at%V 以下の場合には BCC 相から FCC 相への構造変化、V 含有量が 70 at%V 以上の場合には BCT 相から FCC 相への構造変化であることを報告している³⁵⁾。一方、Nakamura らは Ti-Mn-V 三元系合金の構造変化を調査し、歪んだ BCC 相から FCC 相への構造変化であることを示している³⁶⁾。このように BCC 構造を持つ水素吸蔵合金においても、その構成元素や成分により水素化に伴う構造変化は様々であり、それにより劣化の傾向も異なっている。Ti-Cr-V 三元系合金の 200 回耐久性試験前後の最大水素吸蔵量の変化とヒステリシス特性を図 4.38 に、そのときのプラトー直前の格子定数 a、c の変化を図 4.39 に示す。また V 含有量が多い場合と少ない場合の構造変化のイメージを図 4.40 と図 4.41 に示す。図 4.39 から V 含有量が少ない場合、3 サイクル後のプラトー直前の BCC 構造は、水素が固溶している分だけ水素化前よりも膨張していることが確認された。しかし、200 サイクル後でのプラトー直前の構造は、a 軸が収縮し c 軸が膨張しており、BCC 構造ではあるものの、BCT 構造に近づく傾向が見られた。このとき、図 4.38 にもあるようにヒステリシスは小さくなる傾向にあった。V 含有量が多くなると、プラトー直前の構造が BCT 構造であるという V 特有の結晶構造変化を示すが、水素吸放出サイクルに伴う格子歪みの増加と構造の不規則化に伴い、V 含有量が少ない場合でも、中間相として BCT 構造に変態しようとする現象が発現するものと考えられる。このような現象が原因となり、図 4.34 で示した P-C-T 特性において V を少しでも含有すると低圧プラトー領域が現れた。図 4.37 で示した XRD プロファイルにおいて V 含有量増加とともにピーク幅が広がったものと考えられる。一方、Mo は BCC 構造を安定化させる元素であることが知られており、且つ前節でも述べたように Ti-Cr-Mo 三元系合金は水素化に伴い、BCC 構造から FCC 構造への直接変化をすることが確認された。V のような BCT 構造をもつ中間相を持たないことが、図 4.34 で示した P-C-T 特性の中で低圧プラトー領域が現れないことや、図 4.37 で示した XRD プロファイルにおいてピークがシャープになっている原因と考えられる。

以上のように、Ti-Cr-V-Mo 四元系合金の水素化特性を調査した結果、合金組成に V が少しでも含有することで低圧プラトー領域が大きくなり、また水素吸放出繰り返しサイクルにおいても劣化の傾向が異なることがわかった。Ti-Cr-Mo 三元系合金の場合、水素放出が難しい安定な水素化物相が形成されることが示唆され、それが劣化の主要因と考えられた。

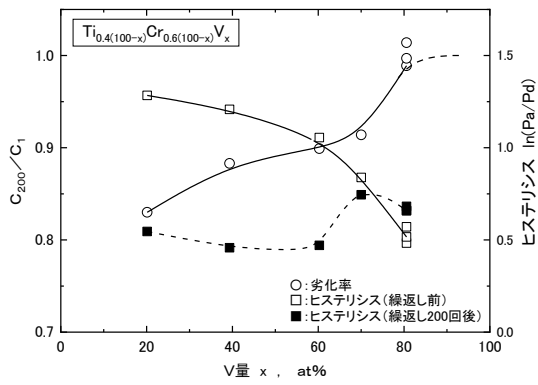


図 4.38 V 含有量と繰返し水素吸放出後の吸蔵量とヒステリシスとの関係

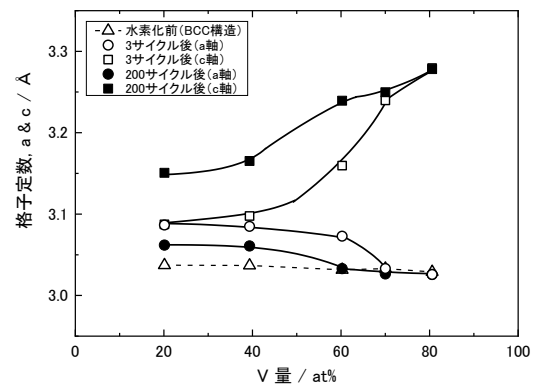


図 4.39 V 含有量と繰返し水素吸放出後の格子定数との関係

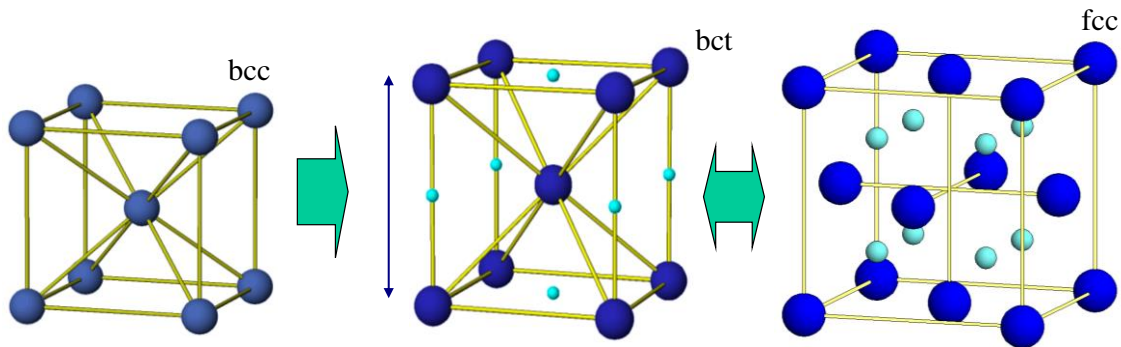


図 4.40 V 含有量が多い場合の水素吸蔵量の変化に伴う構造変化のイメージ

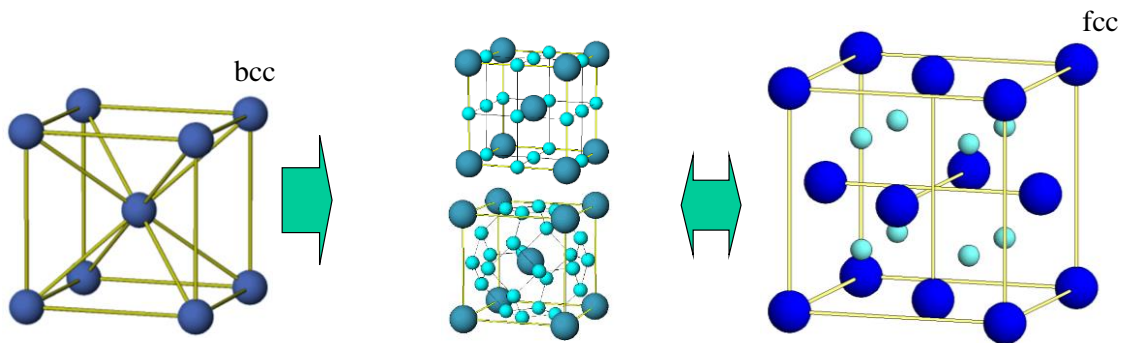


図 4.41 V 含有量が少ない場合の水素吸蔵量の変化に伴う構造変化のイメージ

4.7 BCC 構造を有する合金の歪除去の効果

4.7.1 目的

LaNi₅ 合金に対しては転位や空孔に関して、陽電子消滅法による詳細な調査^{37,38)}や、透過電子顕微鏡を用いた詳細な調査³⁹⁾が行われており、また BCC 合金においても陽電子消滅法により詳細な調査⁴⁰⁾が行われ、どちらも初期の水素化により多くの転位や空孔が生成することが知られている。これらの内部欠陥は水素を安定的に捕捉し、結果として有効水素移動量の減少を招いている。一方、一般的に水素吸蔵合金を使用する際には機械的に粉碎し粉末状で用いられるが、機械粉碎による転位の導入は水素吸放出繰り返しによりもたらされる転位に対して非常に少ないと考えられる。また、BCC 合金は対象性をもった結晶構造で多くのすべり面を有することから LaNi₅ 合金などと比較しても水素化により導入される転位や空孔は非常に多くなることが考えられる。そこで、水素化による微粉化が起こる前にあらかじめ微粉碎させた試料に熱処理を施し内部欠陥を除去した試料を作製することで、有効水素移動量の改善が可能か調査を実施した。

4.7.2 実験結果と考察

図 4.42 に Floating Zone 炉にて溶解中の様子と溶解後の合金を示す。図中、FZ 溶解部と示した部分が再溶解した部分であり、合金の均質性が高まり、高純度化している部分と判断し試験に供した。

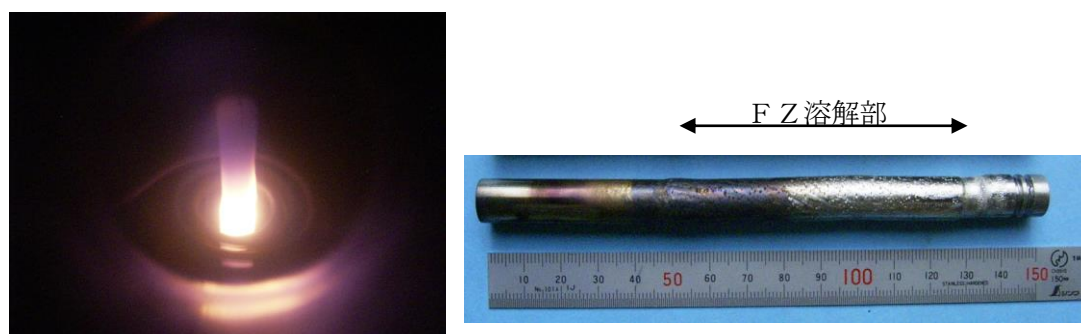


図 4.42 溶解中の様子（上）と溶解後の合金

図 4.44 にアーク FP 材と FZ-FP 材についての歪除去焼鈍直後の SEM 像を示す。どちらの試料も 1~10 μm と同程度の粒径であることが確認された。BCC 合金は LaNi₅ などの金属間化合物と比較して、微粉末まで粉碎することが困難である。図 4.43 に水素吸放出サイクルを数回繰り返した後のアーク溶解材の SEM 像を参考に示すが、数回の水素吸放出を繰り返した後でもおよそ 100 μm の粒径を有する粒子として存在することが確認された。

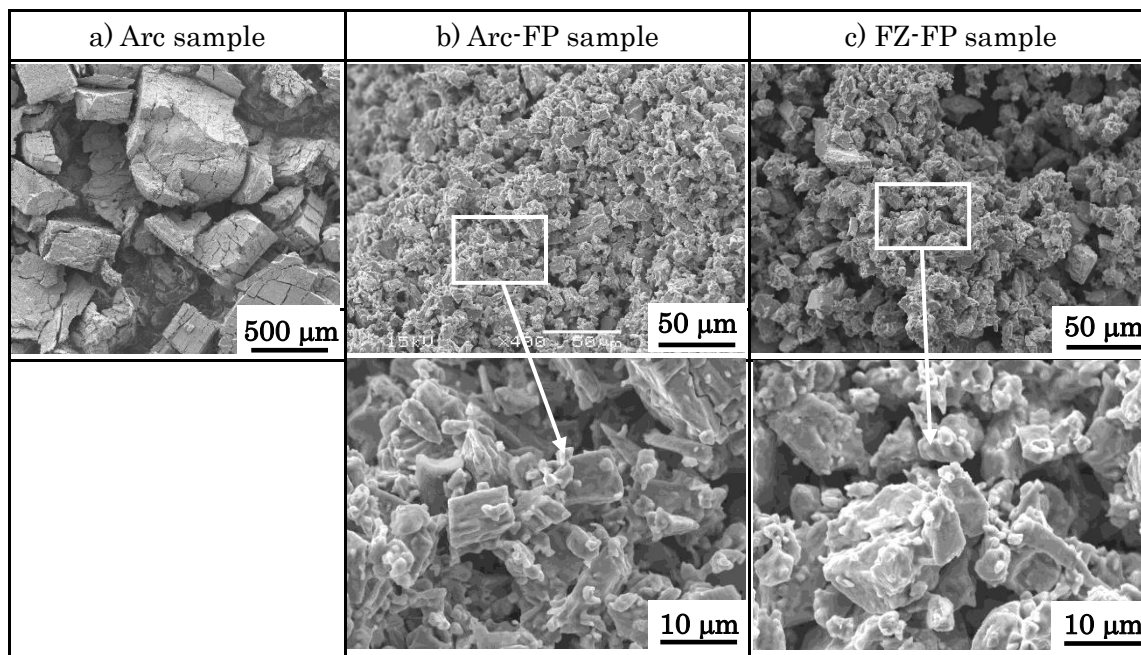


図 4.43 アーク FP 材と FZFP 材の歪除去焼鈍後の SEM 像

図 4.44 にアーク溶解材、FZ 材、アーク FP 材、FZ-FP 材の XRD プロファイルを示す。得られた合金は BCC 単相であり、格子定数に大きな違いは見られなかった。このことから、微粉碎や焼鈍の課程で不純物の混入や組成の変化などはなかったと考えられる。図 4.44 に BCC 構造から得られるメインピークである(110)面の半価幅を示した。FZ 法で作製した試料の半価幅はアーク溶解法で作製した試料と比較して小さいことが確認された。これは、内部欠陥密度がアーク溶解材よりも FZ 材の方が少ないことを示唆している。このことは、FZ 材が非常に遅い凝固速度にて作製されていることに起因していると考えられる。さらに、歪除去焼鈍を施した微粉末材の半価幅は微粉末化する前の試料よりも小さいことが確認された。このことから、微粉末材を焼鈍することで内部欠陥が容易に除去されることが考えられる。

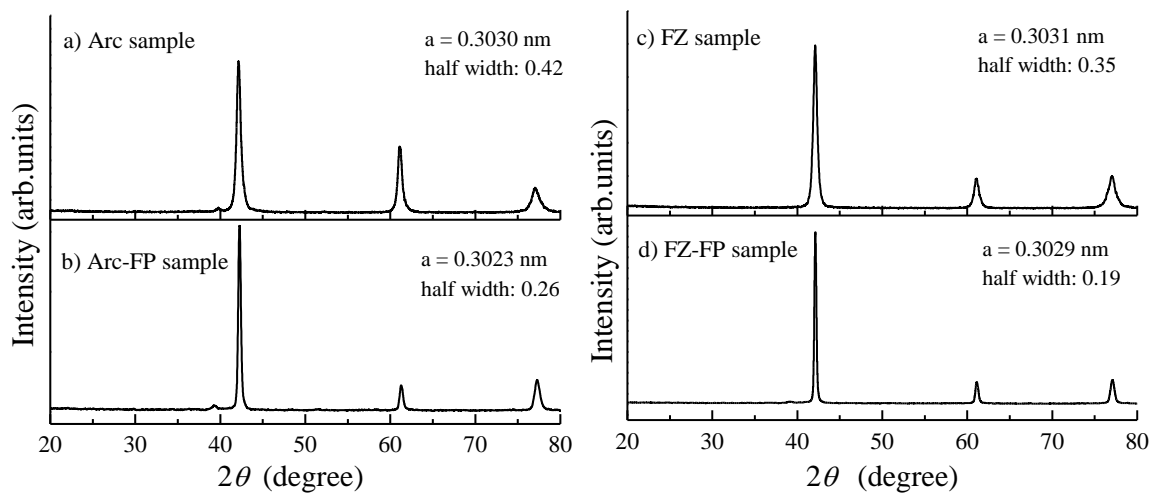


図 4.44 各試料の XRD プロファイル

図 4.45 にアーク溶解材とアーク FP 材の P-C-T 測定結果を、図 4.46 に FZ 材と FZ-FP 材の P-C-T 測定結果を示す。アーク溶解材と FZ 材は 293 K、4 MPa の初期活性化を行い 573 K、2 h の脱ガスを行った後、293 K にて P-C-T 測定を実施した。アーク FP 材と FZ-FP 材については、初期活性化なしで 473 K、2 h の脱ガスを行った後、293 K にて P-C-T 測定を実施した。アーク溶解材の吸蔵プラトー部は 1.6 mass% 付近から始まり、3.7 mass% まで水素を吸蔵することが確認された。また、放出プラトー部は吸蔵曲線のプラトー部とほぼ同等であることがわかった。この結果、有効水素移動量は約 2.1 mass% となることが判明した。一方、アーク FP 材ではアーク溶解材と比較して吸蔵曲線が低水素濃度域から立ち上がり、1.0 mass% 付近からプラトー部が始まることが確認された。水素吸蔵量は 3.3 mass% にとどまり、アーク溶解材よりも低い値を示したが、これは P-C-T 測定装置の測定圧の限界によるものと考えられる。すなわち更に高压領域まで測定が可能であった場合、アーク溶解材と同等の水素吸蔵量が得られると考えられることから、アーク FP 材はアーク溶解材よりも吸蔵プラトー部の幅は大きく増加しているものと考えられる。しかし放出曲線に関しては、最終的に吸蔵曲線のプラトー部の始まりとなる低水素濃度域まで伸びることなく、約 2.2 mass% にとどまった。

一方、FZ 材の吸蔵プラトー部は 1.4 mass% 付近から始まり、3.8 mass% まで水素を吸蔵することが確認された。また、放出プラトー部は吸蔵曲線のプラトー部とほぼ同等であることがわかった。この結果、有効水素移動量は約 2.4 mass% となることが判明した。FZ-FP 材では、吸蔵曲線が 0.5 mass% 付近から立ち上がり、吸蔵プラトー部が非常に低い水素濃度から始まることがわかった。最大水素吸蔵量は 3.8 mass% となり、プラトー部の幅は 3.3 mass% にまで達した。しかし放出曲線は低水素濃度域まで伸びることなく、1.4 mass% 付近でプラトー部が終了した。これは微粉末化していない試料と同等の値であった。結果として、

放出プラトー部の幅は 2.4 mass%にとどまった。これらの結果から、微粉末化した試料は微粉末化していない試料よりも低水素濃度からプラトー部が始まり、特に均質性に優れた FZ 材にて効果が大きいことがわかった。

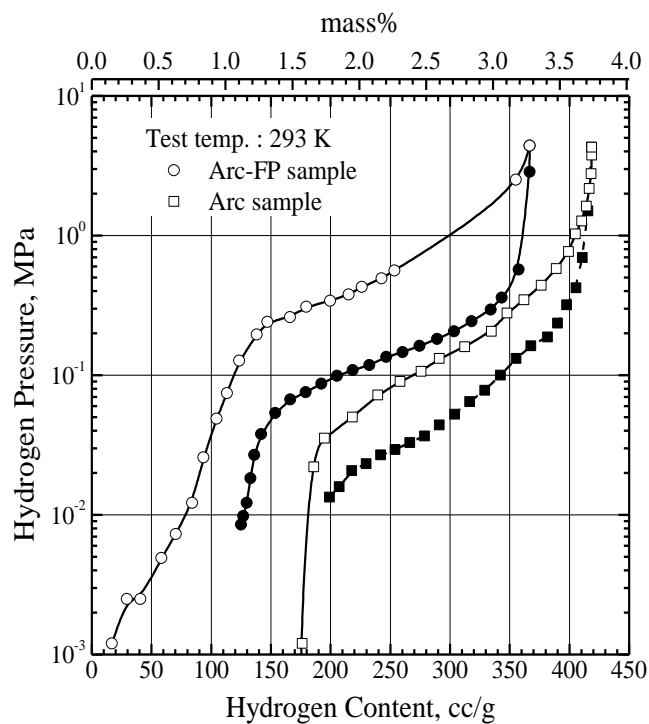


図 4.45 アーク溶解材とアーク FP 材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

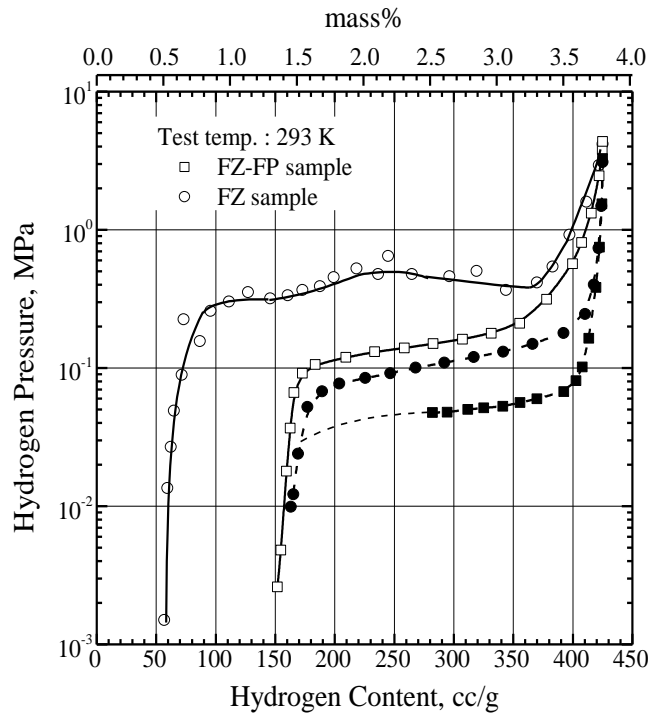


図 4.46 FZ 材と FZ-FP 材の P-C-T 特性
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

図 4.47 に水素を種々吸蔵させたアーク溶解材と FZ-FP 材の XRD プロファイルを示す。0.34 mass% および 0.72 mass% の水素を吸蔵させたアーク溶解材では、2 つの BCC 相が確認された。1 つは BCC 構造の金属相（以下、 α 相）であり、格子定数は 3.03 \AA であった。もう 1 つは BCC 構造の水素化物相（以下、 β 相）で、格子定数は 3.12 \AA であり、 α 相よりも 9 % 程度膨張した構造を持つ相であることがわかった。0.72 mass% まで水素を吸蔵させると β 相のピーク強度が増加したことから、水素吸蔵量増加に伴い β 相の相分率が増えていることを示唆している。水素を 1.54 mass% まで吸蔵させると、 α 相からのピークは観測されず、FCC 構造を有する水素化物相（以下、 γ 相）が析出した。格子定数は 4.28 \AA であった。これらの結果から、図 4.45 にて 1.5 mass% から 3.7 mass% までの間で表れているプラトー部は β 相と γ 相との二相共存領域であることがわかった。一方、水素吸蔵量が 1.5 mass% に至るまででも α 相と β 相との二相共存であることが今回の X 線回折測定により確認されたが、同様にそれに伴う低圧プラトー部の存在が報告されていることから⁴¹⁾、今回は低圧プラトー部の測定は測定範囲から外れていたためできなかったものの、結果は妥当と考えられる。以上の傾向は FZ 材でも同様であった。 β 水素化物相の組成は、 β 相の体積膨張率ならびに $H/M=2$ と考えられる γ 相の体積膨張率を考慮すると、 $MH_{-0.5}$ と推察された。

一方 FZ-FP 材では、プラトー部に入る直前の水素吸蔵量である 0.35 mass% まで水素を

吸蔵させると、 β 相のピークが現れたが、アーク溶解材と比較すると非常に小さい強度となっていることが確認された。さらにプラト一部にあたる 1.39 mass%まで水素を吸蔵させると、 γ 相のピークが非常に強い強度で表れ、アーク溶解材と異なり β 相のピークがほとんど消滅していた。FCC 構造 (γ 相) の最強ピークは 37° 付近に表れる(111)面のピークであるが、今回の結果では 42° 付近に表れる(200)面のピークの方が強度が大きいことが確認された。さらに 77° 付近に表れる(222)面のピークは 73° 付近に表れる(311)面のピークよりも強度が小さいのだが、今回の結果からは両者のピーク強度がほぼ同一であった。このことから、 α 相の(110)面、(200)面、(211)面のピークが、 γ 相の(200)面、(220)面、(222)面のピークと重なっていることが考えられる。このように、アーク溶解材とは異なり、プラト領域に入ってもかなりの量の α 相が残存していることが示唆された。従って微粉末試料においては、水素吸蔵量の増加に伴い、 α 相から γ 相への析出が促進されることが考えられる。FZ-FP 材にて低水素濃度にてプラト一部が開始し、非常に広い吸蔵プラト一部を有した原因は、 α 相から β 相 ($MH_{-0.5}$) への析出が抑制され、 α 相から直接 γ 相 (MH_{-2}) への析出が進んだためと考えられる。

β 相の析出は、転位、空孔、粒界などの初期の内部欠陥に大きく依存すると考えられることから、今回作製した微粉末材では β 相の析出が困難になったことが考えられる。内部欠陥は水素化途中にも導入されることが考えられる。アーク溶解材や FZ 材は図 4.43 に示したように 100 μm 程度の粒径を有しているが、これらの試料の P-C-T 測定は初期活性化作業の後に実施した。したがって比較的大きな粒径を持つ試料に対して、この初期活性化を行ったことで多量の内部欠陥が導入されたと考えられる。アーク溶解材と FZ 材については初期活性化を行って P-C-T 測定を実施したが、アーク FP 材と FZ-FP 材については初期活性化を実施せずに P-C-T 測定を実施した。アーク溶解材とアーク FP 材とを比較すると、内部欠陥を焼鈍により除去し、プラト一部が低水素濃度域から始まったとしても、水素化の際に多量の内部欠陥が導入されて水素放出の際には β 相が析出している可能性が示唆された。一方で X 線回折測定結果からは、微粉末化することで水素化に伴い導入される内部欠陥の量が減り、 β 相の析出が抑えられている結果も得られていることから、更なる微粉末化により α 相から γ 相への直接析出を起こすことができれば、非常に広いプラト一部の幅、すなわち有効水素移動量の増大効果が確立できると考えられる。

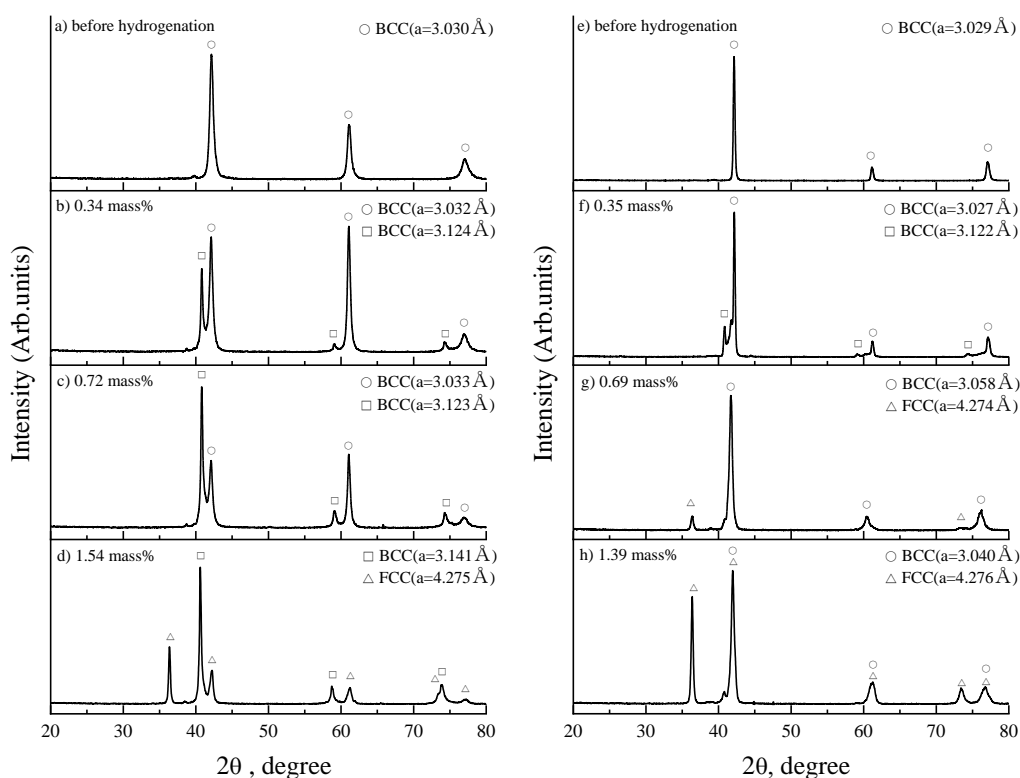


図 4.47 アーク溶解材 (左) ならびに FZ-FP 材 (右) の種々水素含有量に伴う XRD プロファイル

図 4.45 や図 4.46 で示したように、アーク FP 材や FZ-FP 材の水素放出曲線のプラトー幅はアーク溶解材や FZ 材のものと同程度であった。吸蔵曲線と比較して放出曲線のプラトー幅が減少した原因はβ相の析出によるものと考えられる。図 4.48 に、アーク溶解材、FZ 材、アーク FP 材、FZ-FP 材の水素化前および P-C-T 測定後の試料に対して X 線回折測定から得られた(110)面の半価幅の変化を示す。歪除去焼鈍を施した微粉末材 (アーク FP 材、FZ-FP 材) の半価幅は非常に小さくなっていることが確認された。しかし P-C-T 測定後の半価幅は大きく増加しており、微粉末材でも微粉末化していない試料でもその傾向は変わらなかった。これは、どの試料においても水素化に伴い多数の内部歪が導入されたことを示唆している。すなわち微粉末材においては、水素化初期の段階ではそれほど多くの欠陥は導入されないものの、水素吸蔵量の増加に伴い内部歪が増加していったものと考えられる。さらに、水素化により導入された内部歪の量は、微粉末材でも微粉末化していない試料でもほぼ同じであると考えられる。水素放出時のβ相の析出は水素化の過程で導入された多量の内部歪に起因するものと考えられる。つまり、P-C-T 特性における水素放出曲線のプラトー幅を増大させるためには、水素吸蔵時に導入される内部歪を低減させることによって、水素放出時のβ相の析出を抑制させることが必要と考えられる。

アーク FP 材のプラトー一部は、FZ-FP 材よりも水素吸蔵量の多いところから始まったが、

これは歪除去焼鈍の後でも内部歪が残存しており、 β 相が少量ではあるが析出したことに起因すると考えられる。アーク溶解材のプラト一部が比較的水素吸蔵量の多いところから始まることも、アーク溶解材に多量の内部歪が導入されていることに起因しているからと考えられる。

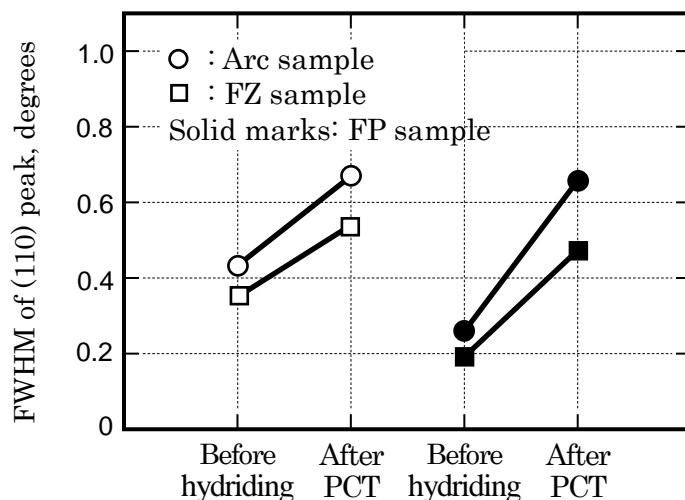


図 4.48 各種材料の水素化前後に伴う半価幅の変化

以上のように、本試験結果からは水素化初期の段階で内部歪をなくすことと、水素化に伴う内部歪の生成を低減することが特性改善につながることを示唆された。前節にて、V含有量の違いにより水素化に伴う構造変化が異なり、水素吸放出繰り返しによる劣化率が異なることを示した。すなわち、V含有量が多い組成ではc軸のみが伸長しBCT構造を形成し、水素化物相の構造であるFCC構造(γ 相)に変化するものの、V含有量が少ない組成ではa軸、c軸ともに伸長しBCC構造の格子定数が増加(β 相)した後にFCC構造(γ 相)に変化した。本節で試験に供した組成はV含有量が少ない組成に該当するが、構造変化に係る内部歪の生成は図4.49のように説明できると考えられる。c軸のみが伸長して γ 相に変化する場合、内部エネルギーの変化はほとんどなく、 α 相との界面ではc軸に垂直な面では歪の発生が少ないと考えられる。一方、a軸、c軸ともに伸長して β 相が生成する場合、増大する内部エネルギーが非常に大きく、 α 相との界面では大きな歪が生成されることが考えられる。更に β 相はa軸が収縮しc軸が伸長して γ 相に構造変化することから、水素化によって生じる内部歪が多量に入り、それが水素放出特性に大きく影響しているものと考えられる。

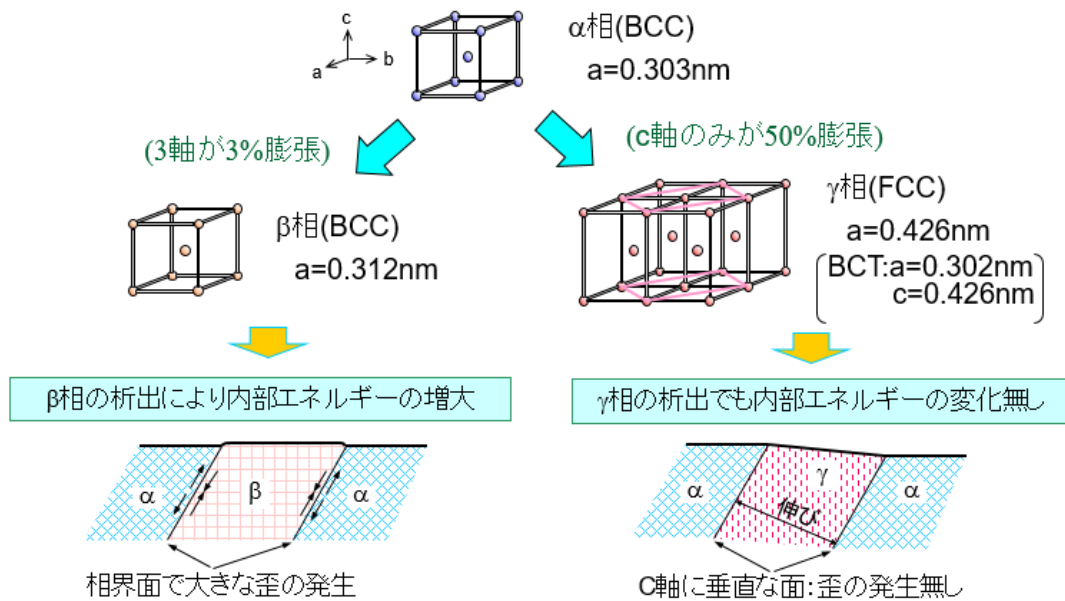


図 4.49 構造変化に伴う内部歪の生成モデル

ここで、微粉末化した効果は図 4.50 のように考えられる。水素化によりα相からβ相やγ相が生成される場合、通常の高さである数百 μm 程度の粉末では、析出先端で大きな歪場が形成され、空孔や転位等の内部歪が生成されることが考えられるが、これは水素吸蔵合金が粉末であることから粉末表面から形成されていくと考えられる。今回の組成では水素濃度の増大に伴い、まずはβ相が析出されるが、これは直接γ相を形成するよりも低いエネルギーで安定に形成されることが原因と考えられるため、まずはβ相が析出した。しかし、水素濃度が増大して更に内部エネルギーが増大すると最終的にγ相が形成されるという構造変化をたどった。一方、粒径を小さくして数 μm 程度の粉末にすることで、水素濃度の増大に伴いβ相は形成されずに直接γ相が形成されたが、これはγ相の生成エネルギーが粒径が小さくなることで減少していることを示唆しており、同じ粒内での異相からの抵抗力が少なくなり、合金組成に関わらず大きな内部歪を発生せずにγ相の析出を可能にしたものと考えられる。粒径と内部エネルギーとの関係については Yaghmaee らが数値解析を実施している⁴²⁾。それによると、Al、Ga、W、Ag といった金属原子において、粒径 100 nm (0.1 μm) 以下になってナノ粒子の基本的特性である凝集エネルギーが小さくなりはじめ、表面エネルギーが内部エネルギーを圧倒する臨界サイズは 3.6~8 nm であると結論づけられている。本試験においても、表面エネルギーが内部エネルギーを超えるような微粒子にて水素化を行うことで内部歪の生成を抑制できると考えられ、水素化特性の飛躍的な向上が期待される。一方、現状では表面の清浄度が良好なナノ粒子を製造できる技術が確立されていないことから、きちんとした確認は実施できていないものの、本論文の考え方に基づいた BCC 構

造を有するナノ粒子によって、水素化特性の改善は可能と考えられる。

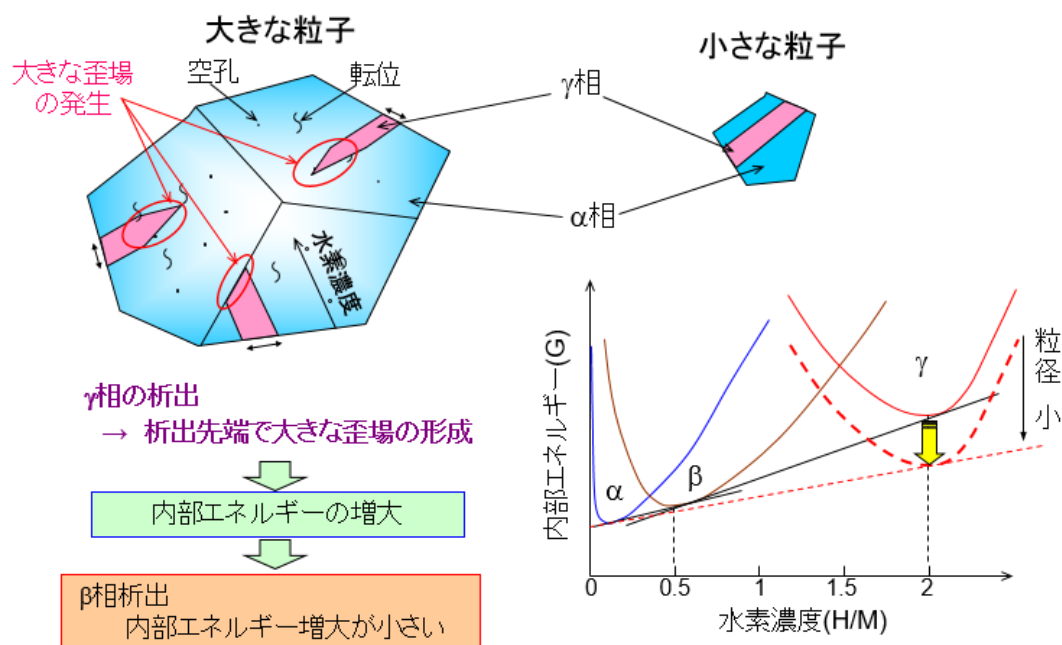


図 4.50 粒径の違いにより生成する内部エネルギーのモデル

以上のように、水素化初期の段階で内部歪をなくし、微粉末化により水素化に伴う内部歪の生成を低減することで水素吸放出特性の改善が図れることが示唆されたが、図 4.48 に示すように、今回作製した微粉末化した試料は通常の粉砕材と比較しても、水素化に伴う内部歪の量が少ないことも読み取れる。そこで、アーク溶解材、FZ 材、FZ-FP 材について水素吸放出繰り返し耐久性を測定し、特性改善ができるか評価を行った。ここで、試料量の関係から、FZ 材については FZ 法と同様の効果が認められるコールドクルーシブル法 (CC 法)⁽⁴³⁾にて試料を作製した。CC 法の概要を図 4.51 に示す。CC 法は水冷された Cu りつぼを用い高周波加熱により材料を溶融する方法であるが、磁気圧を利用して融液とるつぼ壁とは非接触となる溶融が可能であることから、高純度材料の溶解に利用されている⁽⁴⁴⁾。また溶融範囲から徐々にるつぼを引き下げることで、FZ 法と同様の効果を得ることができる。今回は装置の関係上、引き下げ速度は 60 mm/h として合金の作製を行った。得られた合金の初期活性化後の P-C-T 線図を図 4.52 に示す。ここで、コールドクルーシブルで溶製された試料を CC 材、その後 FZ-FP 材と同様に微粉末化および歪除去焼鈍された試料を CC 微粉末材とした。CC 材は FZ 材ほどのプラトー平坦性の改善は得られなかったものの、アーク溶解材と比較するとプラトー特性の改善が見られた。また、CC 微粉末材はプラトー特性が

悪化し、最大水素吸蔵量の減少効果が見られたが、これは微粉碎および歪除去焼鈍の工程で試料内に酸素が混入したことが影響していると考えられる。これらの試料の水素吸放出繰り返し耐久性試験結果を図 4.53 に示す。ここで縦軸は初期水素吸蔵量に対する n 回目の水素吸蔵量の比で示した。水素吸放出繰り返しによる耐久性は CC 微粉末材、CC 材、アーク溶解材の順に良好であることが判明した。図 4.54 に図 4.53 の横軸を対数にしたグラフを示す。ここから、いずれの試料も直線的に減少していることが確認されたことから、全ての試料において劣化の原因は水素吸放出繰り返しによる内的劣化によるものと考えられる。また、この傾きは CC 微粉末材、CC 材、アーク溶解材の順になだらかになっていることが確認された。このことから、アーク溶解材よりも不純物が低減され成分均質性や結晶性も向上する製法である CC 材にて耐久性向上の効果が見られ、且つ微粉末化することで水素吸放出に伴う歪の蓄積を抑制できる可能性が示された。このように、BCC 構造を有する水素吸蔵合金の水素吸放出特性および耐久性の改善のためには、不純物量の低下、成分均質性・結晶性の向上、歪の蓄積の抑制といったことが重要であり、本論文で示したようなアプローチを進めることで、大きな特性改善に結び付く可能性があると考えられる。

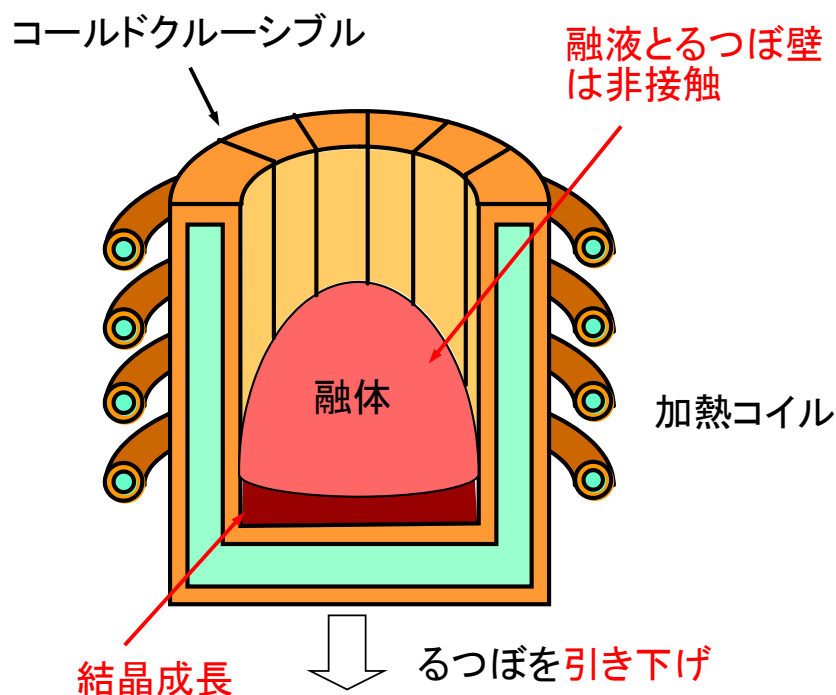


図 4.51 CC 法の概要

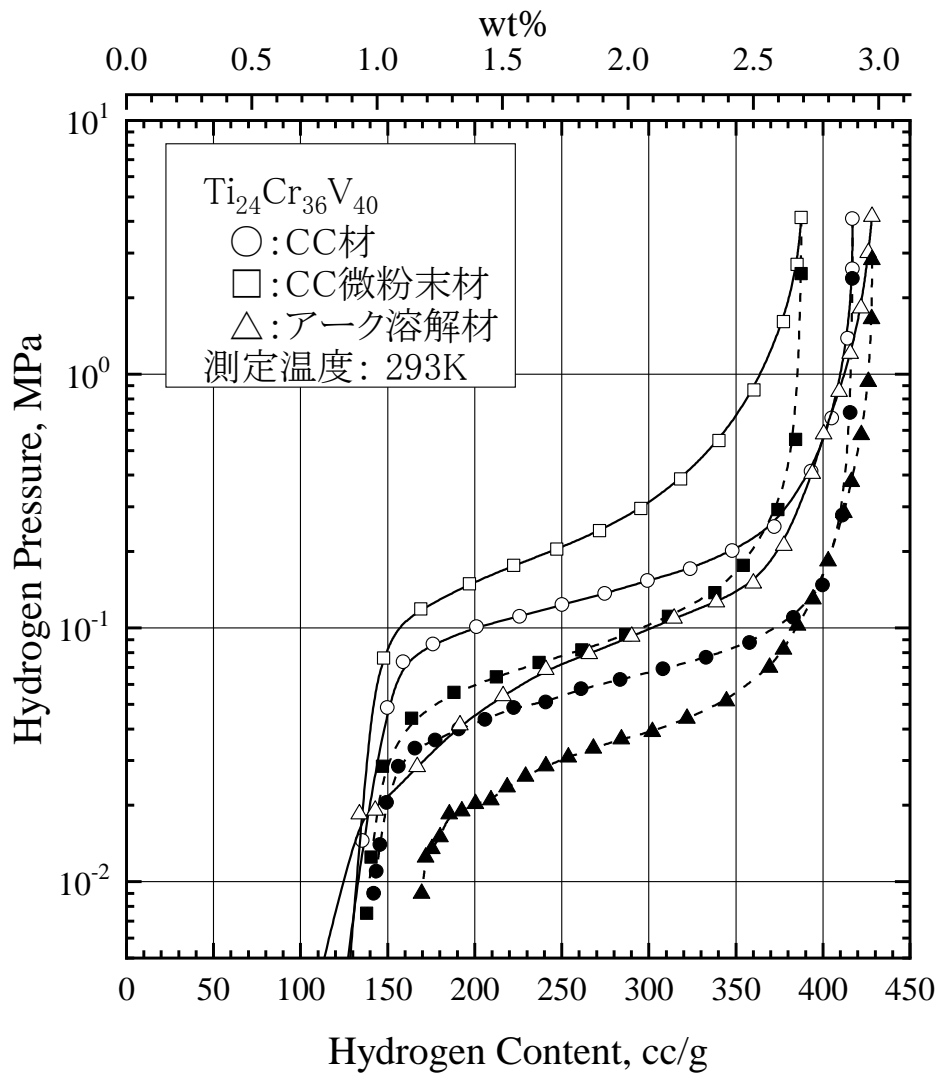


図 4.52 CC 材、CC 微粉末材、アーク溶解材の P-C-T 特性
 (白抜き: 吸蔵、黒塗り: 放出)

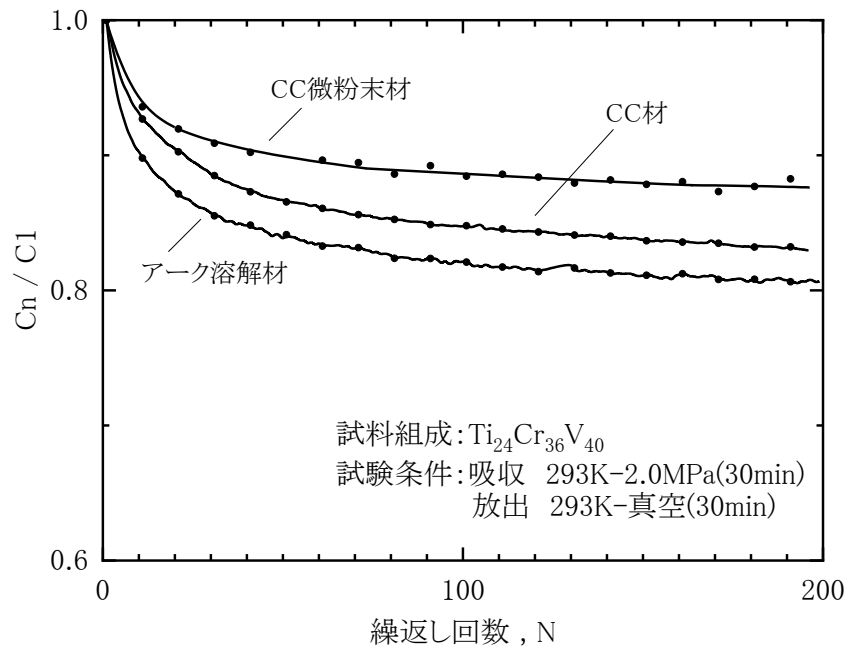


図 4.53 アーク溶解材、CC 材、CC-FP 材の耐久性試験結果

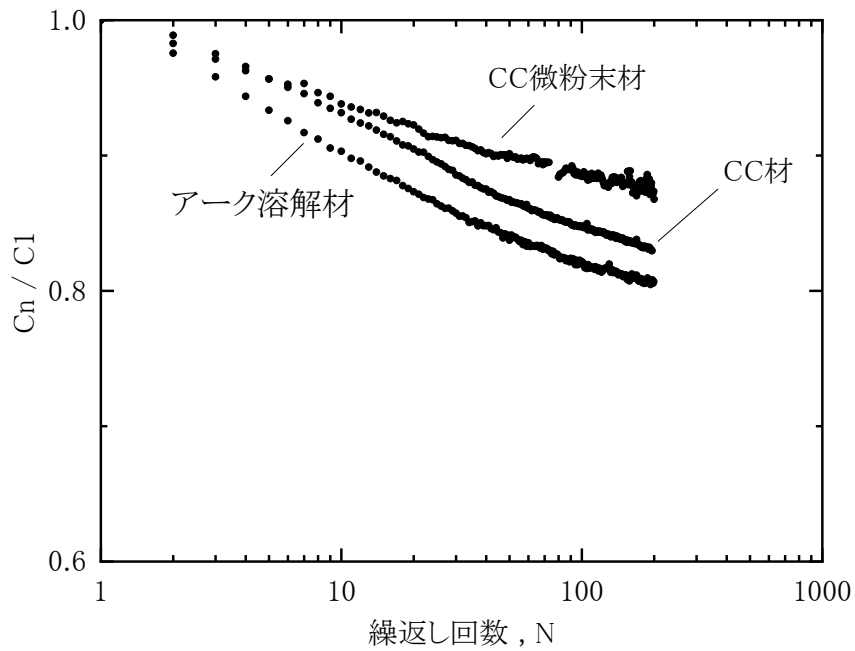


図 4.54 アーク溶解材、CC 材、CC-FP 材の耐久性試験結果 (横軸対数表示)

4.8 本章のまとめ

本章では最大水素吸蔵量は大きいものの、有効水素移動量、プラト一部の平坦性、ヒステリシス特性、水素吸放出繰り返し耐久性に課題がある BCC 構造を有する合金に着目した。その中でも Ti-Cr-V 三元系合金に対して水素化特性の改善を図った。

まず、組織の違いによる水素化特性の違いを調査した。同じインゴットでもルツボに接した側と表面側とで組織が異なり、格子定数や組成、および水素化特性も大きく異なることを見出した。これは、熱履歴の違いによって出現する特性が大きく異なることを示しており、BCC 構造を有する合金では熱処理などの均質化処理が極めて重要であることがわかった。

また、これまで研究されてきた不純物の影響を詳細に調査した。その結果、従来から知られている酸素等のガス不純物のみならず、Si 等の金属不純物も水素化特性に大きな影響を与えることを見出した。以上のような基礎的な影響要素を把握することで、BCC 構造を有する水素吸蔵合金の調達原料や製法についての指針を得ることができた。

次に、従来から研究されている Ti-Cr-V 三元系合金ではなく、新たな合金の探索を行った。Ti-Cr 二元系合金に V 以外の BCC 安定化元素を添加して水素化特性を確認したところ、唯一 Mo のみが良好な特性を得ることができた。Ti-Cr-Mo 三元系合金は低圧プラト一領域が Ti-Cr-V 三元系合金と比較して小さく、有効水素移動量が増大できる可能性が示された。そこで、Ti-Cr-Mo 三元系合金に対して、中性子回折法を用いて水素位置の解析を行った。水素吸蔵量の増加に伴い、Ti-Cr-V 三元系合金では BCC~BCT (もしくは歪んだ BCC) ~ FCC と構造変化するが、Ti-Cr-Mo 三元系合金では BCC~FCC の構造変化をすることが確認された。更に、この構造変化は結晶中の水素位置の違いによることも確認された。すなわち、V を用いた合金では、BCC の T サイトを水素が占有した後、BCT (もしくは歪んだ BCC) に構造変化をして FCC 構造に変態するが、Mo を用いた合金では、BCC の O サイトと T サイトを混合占有した後、FCC 構造に変態するということがわかった。このような構造変化の違いが、低圧プラト一領域の差に表れたと考えられる。また、Ti-Cr-Mo 合金は従来の水素吸蔵合金と異なり、結晶格子体積の増加とともに平衡解離圧が低下することがわかった。これは、これまでの経験則が成立しないことから、新たな水素占有サイトモデルを提案した。今回提案した水素占有サイトモデルによって、Ti-Cr-V 合金と Ti-Cr-Mo 合金の両方ともに結晶格子体積と平衡解離圧との相関を得ることができた。

更なる水素吸蔵量を目的に、開発された Ti-Cr-Mo 合金に高吸蔵能力をもつ V を少量添加したところ、V が少量添加されただけで低圧プラト一領域が大きく増大してしまうことが確認された。この原因は明確にできなかったが、V の添加量を増大することで水素吸放出繰り返しによる結晶性が悪化していく傾向が見られたことから、V が少量添加されただけでも、水素化に伴う結晶構造変化の違いが生まれると考えられる。

Ti-Cr-V 合金の低圧プラト一領域低減や耐久性の改善についても検討を加えた。具体的には合金を微粉末化し、更に歪除去焼鈍を加えることで、内部欠陥を除去した試料を作製し、水素化特性の調査を行った。作製された試料は 1 回目の水素吸蔵時に低圧プラト一領域の

大きな低減効果が確認されたものの、1回目の水素放出時には低圧プラトー領域が出現する結果となった。この改善のためには、ナノサイズの粉末試料の作製が必要であることが示唆された。今回作製された試料において明確な耐久性改善効果がみられたことから、BCC構造を有する水素吸蔵合金に対する高性能化のための指針を得ることができたと考えられる。今後、表面清浄度が良好なナノ粒子を製造できる技術を確認することで、より高性能なBCC構造を有する水素吸蔵合金の普及が図られることが期待される。

図 4.55 に本章での開発フロー図を示す。

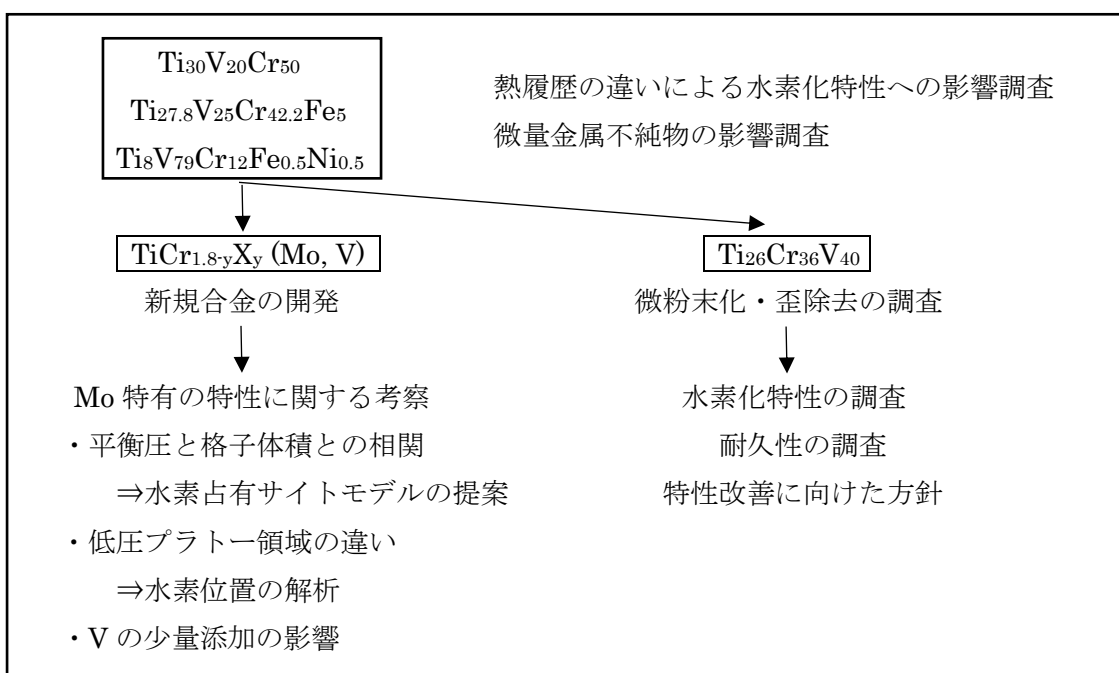


図 4.55 本章での開発フロー図

参考文献

- (1) E. Akiba and H. Iba, *Intermetallics*, 6 (1998) 461.
- (2) T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka and K. Ohnihi, *J. Alloys and Comp.*, 231 (1995) 528.
- (3) M. Okada, T. Kuriwa, T. Tamura, H. Takamura and A. Kamegawa, *Met. Mater. Int.*, 7 (2001) 67.
- (4) H. Itoh, H. Arashima, K. Kubo and T. Kabutomori, *J. Alloys and Comp.*, 330-332 (2002) 287.
- (5) A. Kumar, S. Banerjee, C. G. S. Pillai and S. R. Bharadwaj, *Int. J. Hydrogen Energy*, 38 (2013) 13335.
- (6) Y. Tominaga, T. Amamiya, K. Nunoda, T. Tamura, T. Kuriwa, S. Nishimura, A. Kamegawa, H. Takamura, and M. Okada, *Abstracts of the Japan Institute of Metals*, 124 (1999).
- (7) U. Ulmer, K. Asano, T. Bergfeldt, V. S. K. Chakravadhanula, R. Dittmeyer, H. Enoki, C. Kubel, Y. Nakamura, A. Pohl and M. Fichtner, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 20000.
- (8) M. H. Mendelsohn, D. M. Gruen and A. E. Dwight, *Nature*, 269 (1977) 45.
- (9) S. Fujitani, I. Yonezu, T. Saito, N. Furukawa, E. Akiba, H. Hayakawa and S. Ono, *J. Less-Common Met.*, 172-174 (1991) 220.
- (10) D. G. Westlake, *J. Less-Common Met.*, 91 (1983) 275.
- (11) Y. Fukai, *Japanese J. Appl. Phys.*, 22 (1983) 207.
- (12) W. B. Pearson, *A Handbook of LATTICE SPACINGS AND STRUCTURES OF METALS AND ALLOYS*, Vol.2-1 (1967).
- (13) K. Kubo, H. Itoh, T. Takahashi, T. Ebisawa, T. Kabutomori, Y. Nakamura and E. Akiba, *J. Alloys and Comp.*, 356-357 (2003) 452.
- (14) D. G. Westlake, *Material Letters*, 1 (1982) 107.
- (15) K. Kubo, H. Itoh, T. Takahashi, Y. Nakamura, A. Hayashi and E. Akiba, to be submitted.
- (16) T. Kamiyama, K. Oikawa, N. Tsuchiya, M. Osawa, H. Asano, N. Watanabe, M. Furusaka, S. Satoh, I. Fujikawa, T. Ishigaki and F. Izumi, *Physica B (Amsterdam)*, 234-236 (1997) 1093.
- (17) T. Ishimoto, M. Tachikawa, M. Yamauchi, H. Kitagawa, H. Tokiwa, and U. Nagashima, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73, (2004) 1775.
- (18) H. Hayakawa, K. Nomura, Y. Ishido, E. Akiba, S. Shin, H. Asano, F. Izumi and N. Watanabe, *J. Less-Common Met.*, 143, (1988) 315.
- (19) F. Abe, R. Hanada and H. Kimura, *Scripta Metallurgica*, 8, (1974) 955.

- (20) X. Xin, R. Johansson, M. Wolff, and B. Hjörvarsson, *PHYSICAL REVIEW B* 93, 134107 (2016).
- (21) S. W Cho, E. Akiba, Y. Nakamura and H. Enoki, *J. Alloys Comp.*, 297, (2000) 253.
- (22) G. D. Sandrock, J. J. Murray, M. L. Post and J. B. Taylor, *Mat. Res. Bull.* 17 (1982) 887.
- (23) K. Aoki, S. Hayashi, S. Mizuta, E. Akiba and H. Enoki, National organization nuclear energy experiment results report (2001) 97.1-97.3, in Japanese.
- (24) R. H. Wiswall Jr. and J. J. Reilly, *Inorg. Chem.*, 11 (1972) 1961.
- (25) F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, 321-324 (2000) 198.
- (26) Y. Nakamura, K. Oikawa, T. Kamiyama and E. Akiba, *J. Alloys Comp.*, 316 (2001) 284.
- (27) S. Kumar and R. Balasubramaniam, *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 20, No. 3 (1995) 211.
- (28) Y. Nakamura and E. Akiba, *J. Alloys Comp.* 311 (2000) 317.
- (29) Y. Fukai, *Jap. J. Appl. Phys.* Vol. 22, No. 2 (1983) 207.
- (30) H. Sugimoto and Y. Fukai, *J. Phys. Soc. Jpn.* 53 (1984) 2592.
- (31) T. Suzuki, H. Namazue, S. Koike and H. Hayakawa, *Phys. Rev. Lett.*, Vol. 51, No. 9 (1983) 798.
- (32) K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura and E. Akiba, *J. Alloys Comp.* 507 (2010) 399.
- (33) K. Miwa and H. Ohno, *Phys. Rev. B* 94, 184109 (2016).
- (34) E. Akiba, et. al., to be submitted.
- (35) T. Tamura, T. Kazumi, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada, *Mater. Trans.*, 43 (2002) 2753.
- (36) Y. Nakamura, K. Oikawa, T. Kamiyama and E. Akiba, *J. Alloys and Comp.*, 316 (2001) 284.
- (37) Y. Shirai, H. Araki, T. Mori, W. Nakamura and K. Sakaki, *J. Alloys and Comp.*, 330-332 (2002) 125.
- (38) K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai, *Material Transactions*, 43 (2002) 1494.
- (39) H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota and M. Yamaguchi, *J. Alloys and Comp.*, 330-332 (2002) 117.
- (40) A. Kawasuso, H. Arashima, M. Maekawa, H. Itoh and T. Kabutomori, *J. Alloys and Comp.*, 486 (2009) 278.
- (41) T. Tamura, M. Hatakeyama, T. Ebinuma, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada, *Material Transactions*, 43 (2002) 1120.
- (42) M. S. Yaghmaee and B. Shokri, *Smart Mater. Struct.*, 16 (2007) 349.
- (43) 佐々健介、浅井滋生, 熱処理, 30 (1990) 80.

(44) 中川翔太、渡辺稜介、佐々木巖、竹澤昌晃、堀部陽一、波多聰、開道力、小川俊文、恵良秀則, 日本金属学会誌, 82 (2018) 476.

第5章 水素吸蔵合金タンクの実用化に向けた改良研究

5.1 緒言

CO₂排出量削減や環境負荷低減を目指し、再生可能エネルギーが加速度的に普及・展開されているが、このような出力変動の激しい電力の大量導入は系統電力の不安定化を起すことから、電力貯蔵技術が必要とされている。これらの解決手段の1つとして水素があげられる。水素は、大容量かつ高出力の電力貯蔵技術として最適な貯蔵媒体であると図5.1のように提案されており⁽¹⁾、長期間の電力貯蔵媒体としても有用である。

第1章でも述べたように、水素の貯蔵方法の中で水素吸蔵合金は最もコンパクトに水素を貯めることができることから注目を集めている。しかし、水素吸蔵合金を容器に装入して使う際、水素吸蔵合金の微粉化により、容器内部で合金粉末の移動と偏在をもたらし、結果として容器に大きな変形を生じさせることがあった⁽²⁾。本章では、水素吸蔵合金を高密度充填しつつ、容器変形の問題を解決するため、合金と樹脂を混合した複合材料による特性改善について検討を行った。作製された複合材料を小型タンクに詰めて、容器の変形について評価を行うとともに、水素吸放出特性への影響についても評価を実施した。また、作製された複合材料を用いた大型タンク的设计・製作を行った⁽³⁾。

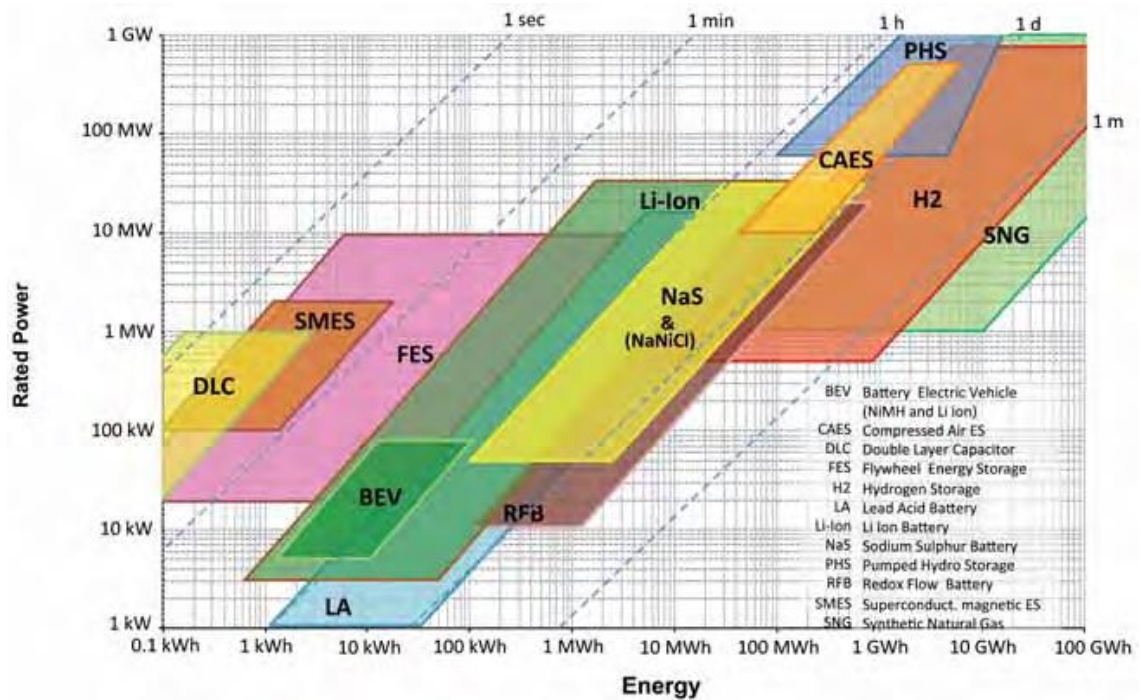


図 5.1 各種電力容量と出力に適した電力貯蔵方法⁽¹⁾

5.2 水素吸蔵合金と樹脂との複合化

試験には、水素吸蔵合金として最も流通量・生産量が多く、一般的な合金として使用されている AB_5 型合金を用いた。その中で、293 K で 0.4 MPa 程度の平衡水素圧力を有し、293 K で 1 MPa での水素吸蔵ならびに 0.1 MPa での水素放出が可能な日本重化学工業製 $MmNi_{4.4}Mn_{0.1}Co_{0.5}$ を選択し、試験に供した。合金粉末の初期粒径は約 1 mm のものを使用し、複合材料作製のための樹脂材料は 2 種類使用した。1 つは硬質樹脂として旭化成ワッカーシリコーン社製 ELASTOSIL® M4648 を使用し、これを用いて作製した複合材料を Type A と名付けた。また、軟質樹脂として旭化成ワッカーシリコーン社製 WACKER SilGel® 612 を使用し、これを用いて作製した複合材料を Type B と名付けた。樹脂材料の特徴を表 5.1 にまとめる。どちらも基本材質は水素透過率の比較的大きいシリコーンゴムであるが、硬質樹脂は高強度性を示し、軟質樹脂は高粘着性および応力緩和性を示すことから、両者の複合材料がどのような水素化特性の違いを示すか確認を行った。軟質樹脂の熱伝導率は 0.2 W / (mK) であり、一般的な水素吸蔵合金の見かけの熱伝導率 1~3 W / (mK)⁽⁴⁾ よりもかなり小さい値であるが、これによる水素化反応性への影響についても確認を行った。水素吸蔵合金と樹脂との混合温度は 298 K、混合比は重量比で 96.5 : 3.5 (水素吸蔵合金 : 樹脂) とし、ミキサーにて水素吸蔵合金粒子が十分に分散するまで混合させた。ここで、樹脂は二液を混合した後すぐに合金と混合し、塊がなくなるまで約 3 分の混合を行った。これらの複合材料を、図 5.2 に示す A5083-O 製低強度アルミ容器に充填して容器変形の評価を行った。このアルミ容器のサイズは幅 38 mm、長さ 46.5 mm、高さ 10 mm であり、容器中央部表面にひずみゲージを装着した。Type A は硬質樹脂であることから、一度硬化した複合材料を短冊状に切断し、それをアルミ容器に装入した。一方、Type B はゲル状であったことから、混合物をそのままアルミ容器に装入した。

作製した複合材料は、光学顕微鏡での観察により合金粒子の均一分散の確認を行った後、P-C-T 測定や反応速度測定を実施した。P-C-T 測定および反応速度測定は測定温度 293 K、0.001~5 MPa の圧力範囲で実施した。

表 5.1 試験に供した樹脂材料の特徴

	硬質樹脂	軟質樹脂
名称	M4648	SilGel612
基本材質	シリコーン	
引張り伸び	400 %	スライム状
引張り強度	20 kN/m	
熱伝導率	No Data	0.2 W / (mk)
備考	高強度性	応力緩和大、高粘着性

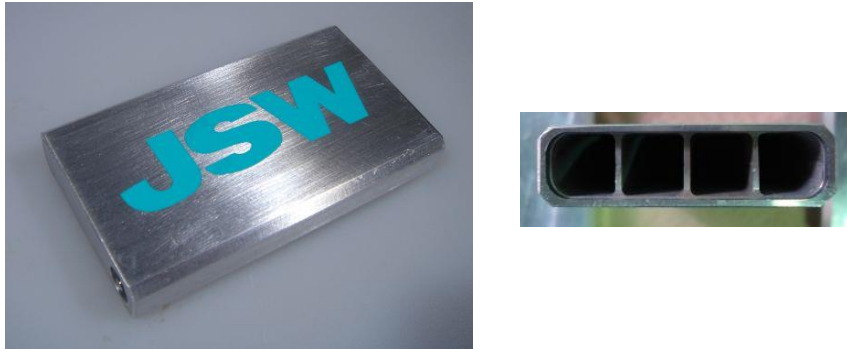


図 5.2 試験に供した低強度アルミ容器（左：全体図、右：合金装入口）

5.3 水素吸蔵合金と樹脂との複合化実験の結果と考察

図 5.3 に作製した複合材料の組織観察結果を示す。Type A および Type B のどちらも水素吸蔵合金粒子は一様に分散されていることが確認された。図 5.4 に作製された 2 種の複合材料をシート状に加工した際の外観を示す。図 5.4 の中で左に示したものが Type A であり、右に示したものが Type B であるが、樹脂が硬質か軟質かによる違いがよく表れている。どちらも水素吸蔵合金粒子は樹脂との混合により、均一分散され且つ固定化されていることを確認した。

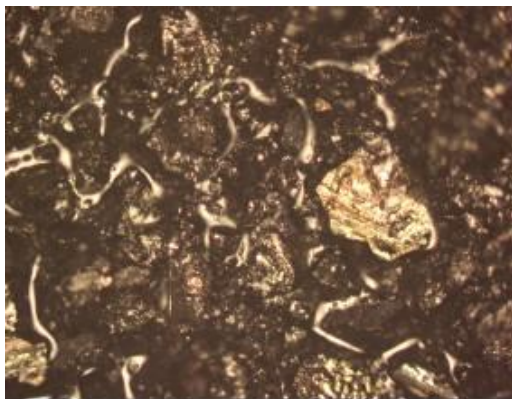


図 5.3 複合材料の組織観察結果

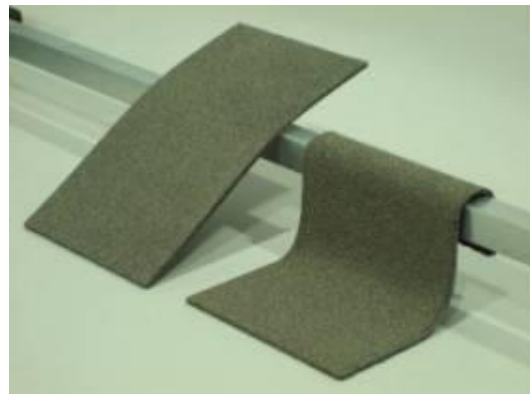


図 5.4 2種の複合材料の作製例

図 5.5 に 293 K で測定された水素吸蔵合金粉末および 2 種の複合材料の P-C-T 線図を示す。3 種の試料を測定したものの、平衡水素圧や最大水素吸蔵量などの P-C-T 特性に大き

な違いは認められなかった。Watanabe らは、樹脂中に固形化した水素吸蔵合金の平衡水素圧が合金粉末単体と比較して若干低くなることや、最大水素吸蔵量が合金粉末単体と比較して約 80%にとどまることを報告している⁽⁶⁾。このとき Watanabe らは、樹脂と水素吸蔵合金との複合材料を 393 K から 453 K の温度範囲にて作製していることから、Watanabe らの合金表面は被毒してしまっていることが考えられ、そのため反応性の低下と最大水素吸蔵量の減少という影響が出たと考えられる。一方、今回の複合材料の作製温度は 298 K であることから、水素吸蔵合金表面の被毒は抑えられ、プラトー特性や最大水素吸蔵量に大きな影響がなかったと考えられる。

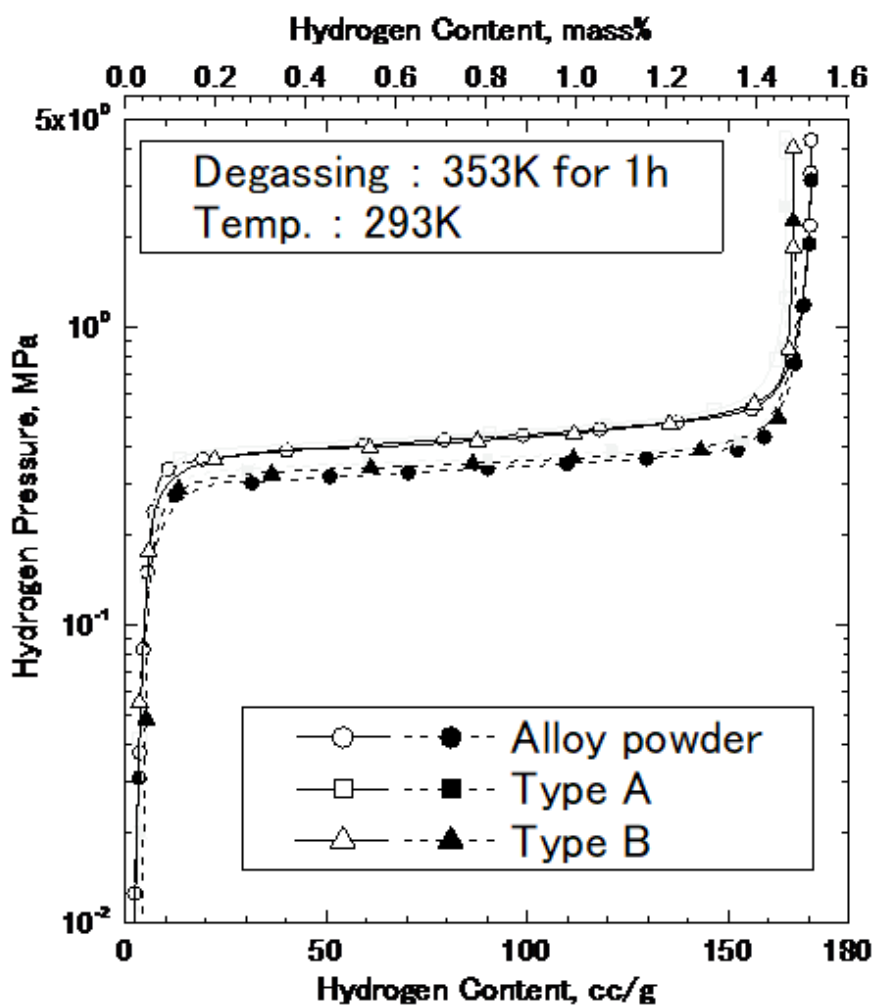


図 5.5 水素吸蔵合金粉末単体と 2 種の複合材料における P-C-T 特性の違い
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

図 5.6 に水素吸蔵合金粉末単体と 2 種の複合材料における初期活性化時の反応速度を示す。初期活性化は、353 K、2 h の真空脱ガス後、293 K の条件にて水素化を行った。初期活性化にかかる時間は、水素吸蔵合金粉末単体では非常に速いものの、樹脂と複合化することで非常に遅くなることが確認された。これは、樹脂との複合化により水素吸蔵合金の活性表面が少なくなることに起因すると考えられる。一方、Type-A と Type-B においては大きな違いがみられなかったことから、水素吸蔵合金表面の活性状況は樹脂の違いによっては大きく変化しないことが確認された。

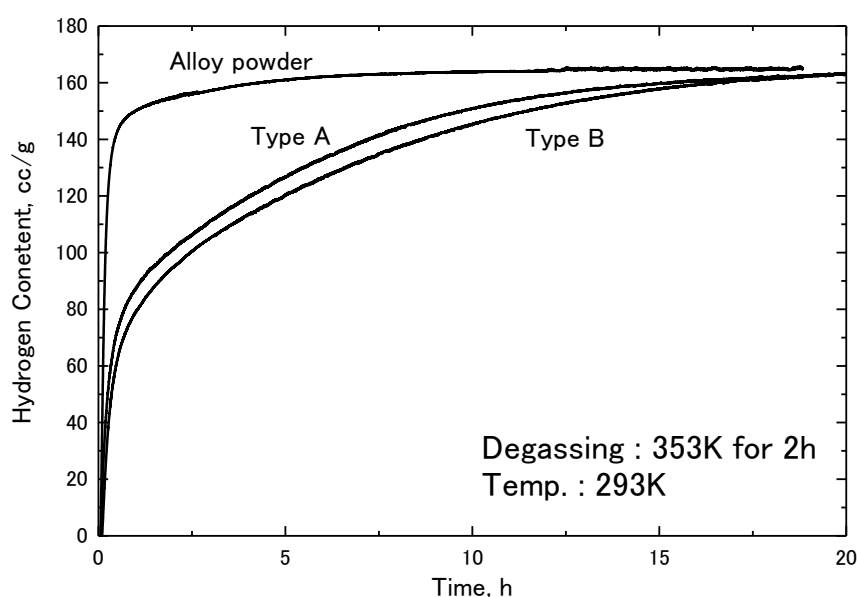


図 5.6 水素吸蔵合金粉末単体と 2 種の複合材料における初期活性化の違い

図 5.7 に、293 K での Type B と水素吸蔵合金粉末単体の初期活性化後 2 回目の水素吸蔵速度と水素放出速度を示す。このとき試料は、図 5.2 に示した低強度アルミ容器に装入した状態で測定を実施した。合金充填の際には、合金粉末と Type B 複合材料が同じ合金重量になるような条件と、合金粉末と Type B 複合材料が同じ合金体積になるような条件と 2 種類の条件にて充填を行い、それぞれ比較を行った。

同じ合金重量で比較した場合、Type B 複合材料の水素吸蔵速度は水素吸蔵合金粉末単体と比較して遅くなった。しかし水素放出速度では、その差は非常に小さくなった。この現象は、水素吸放出サイクルに伴う微粉化により合金粉末表面に新生面が表れたことに起因すると考えられる。しかし、Type B 複合材料の反応速度は水素吸蔵合金粉末単体と比較して遅くなってしまふという事実は変わらなかった。これは樹脂と複合したことにより、合金粉末表面の反応面が樹脂により若干阻害されていることによるものと考えられる。

一方、同じ容積で比較した場合、Type B 複合材料は水素吸蔵合金粉末単体と比較して水素吸蔵量が増加するとともに、見かけ上の水素吸蔵速度も増加した。これは水素放出速度の場合、顕著な違いとして現れた。この現象は、水素吸蔵合金粉末を樹脂で複合化することによって高密度充填ができたことを意味しており、あらかじめ樹脂と水素吸蔵合金粉末を混練することにより水素吸蔵合金粉末が均一分散化された後に充填することにより、水素吸蔵合金の容器への充填率が増加したことに起因するものと考えられる。

このように、水素吸蔵合金粉末と樹脂とを複合化することにより、樹脂の存在のために水素吸蔵合金粉末の表面反応が若干悪化する傾向はみられたものの、その影響以上に容器への充填率増加効果が大きく、実用化にあたって問題となる一定容積基準での水素吸放出反応速度は、合金粉末単体で充填したときと比較して大きく改善できることが確認された。

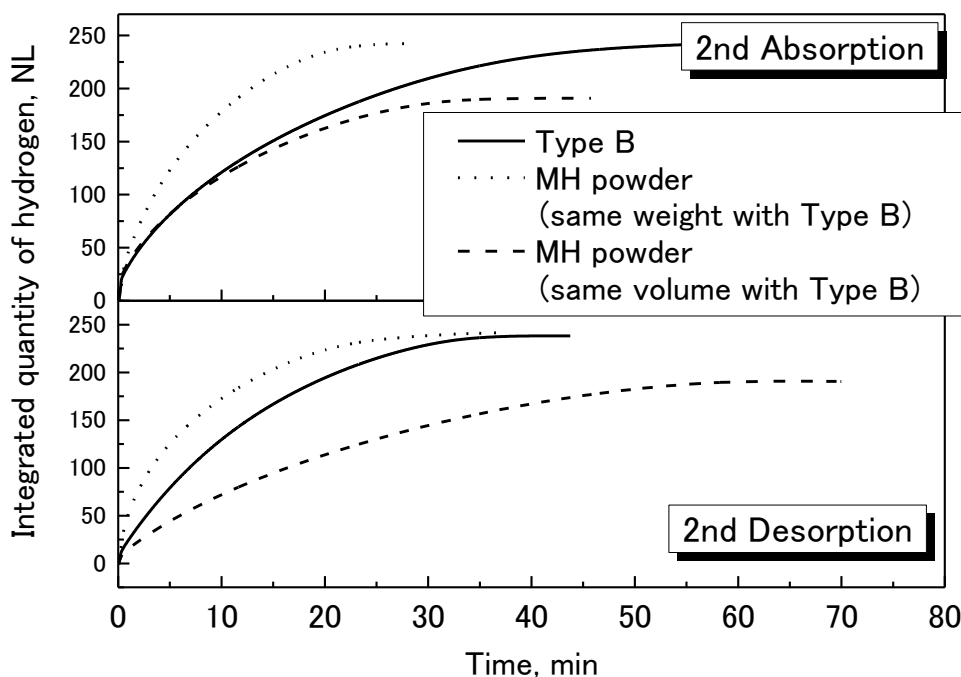


図 5.7 水素吸蔵合金粉末単体と 2 種の複合材料における反応速度の違い

図 5.8 に複合材料の形状安定性を確認するため、水素化前の Type A、Type B 複合材料の外観と 100 回の水素吸放出サイクル試験後の外観を示す。Type A、Type B とともに 100 回の水素吸放出サイクル試験後でも形状が崩れて粉末化している様子などは見られなかった。水素吸蔵合金粉末は水素吸放出に伴い微粉化するものの、数十回の水素吸放出繰り返し以降ではほとんど粒径が変化しないことが報告されている⁶⁾ことから、今回確認した 100 回の水素吸放出の時点で形状に変化がなければ、それ以降水素吸放出を繰り返したとしても、

形状の変化は見られないと考えられる。さらに水素吸放出を繰り返した後も、複合材料にはクラックも確認されなかったことから、水素吸蔵合金粉末は樹脂のような高い弾性率をもつ物質の中で均一に存在し、樹脂が水素吸放出に伴う水素吸蔵合金粉末の膨張・収縮を十分に吸蔵していることや、水素吸放出に伴って水素吸蔵合金粉末が樹脂内で固定化されていることが示唆された。

以上の結果から、水素吸蔵合金粉末と樹脂との複合材料は、形状安定性において優れた水素吸放出サイクル特性を有していることが確認された。これは実用上、水素吸蔵合金タンクを長期間使用した場合でも、容器内での水素吸蔵合金粉末の移動や偏析がないことを示しており、水素吸蔵合金タンクの耐久性や安全性にも大きな効果をもたらすと考えられる。





	Type A	Type B
Before Activation		
After 100 cycles		

図 5.8 各種複合材料の水素化前後での形状安定性

図 5.9 に容器への合金充填率と水素吸放出 100 回後のアルミ容器のひずみとの関係を示す。合金粉末単体の場合、最大の合金充填率は 37 %にとどまり、容器ひずみは非常に大きな値が示された。これは容器に塑性変形が生じているレベルであり⁽⁷⁾、容器の安全性に大きな問題があった。一方、複合材料の場合、最大の合金充填率は 50 %から 55 %を示したにも関わらず、容器ひずみは非常に小さな値を示した。これは先述のように、複合材料内で水素吸蔵合金粉末が均一分散化されていることと、樹脂による固形成の効果により容器内での水素吸蔵合金粉末の移動や偏析がないことが要因と考えられる。特に、軟質樹脂を用いた Type B において高充填率と低ひずみを実現可能であることが確認された。硬質樹脂を用いた Type A は硬化後に短冊状にカットしてから容器に装入しており、この影響で充填率が Type B ほど高まらなかったと考えられる。また、Type B と比較して Type A の容器ひずみが大きくなった理由は、樹脂の弾性率の違いによるもの大きいと考えられる。

このように 2 種類の樹脂を使用して水素吸蔵合金粉末との複合材料を作製した結果、どちらも水素吸蔵合金粉末単体よりも合金充填率および容器ひずみに改善効果が見られた。

しかし、硬質樹脂を用いた Type A よりも軟質樹脂を用いた Type B の方がより改善効果が得られたことから、水素吸蔵合金粉末と樹脂との複合化の際には、水素吸蔵合金粉末の膨張・収縮をより吸蔵できる弾性率をもった軟質樹脂を用いることが最適であることが確認された。なお、本章では AB₅ 型合金を用いて合金粉末と樹脂との複合化技術についての確認を実施したが、この技術は AB₅ 型合金以外の水素吸蔵合金についても応用可能である。

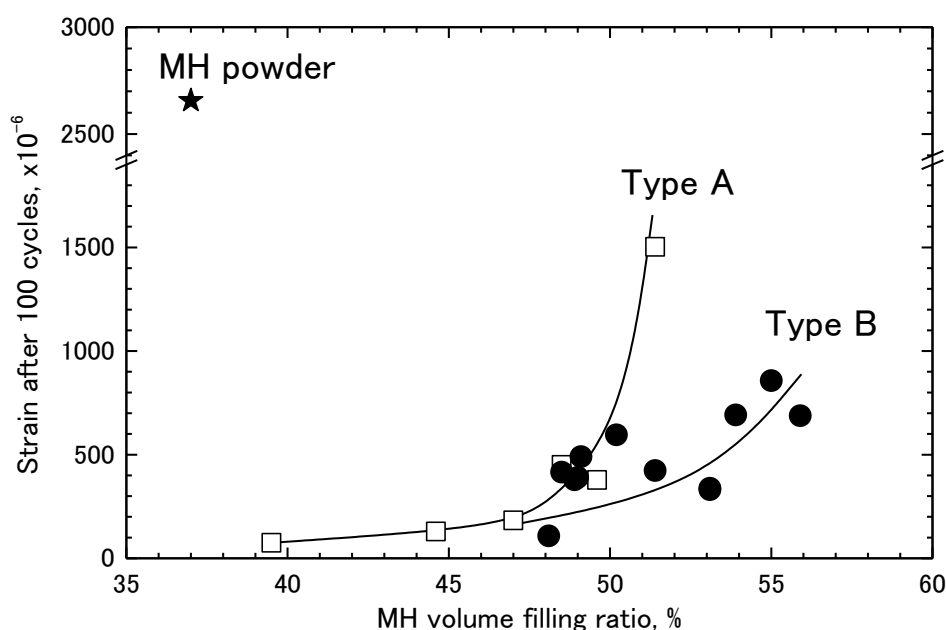


図 5.9 合金充填率と容器ひずみとの関係

5.4 大型水素吸蔵合金タンクへの適用

大型水素吸蔵合金タンク的设计には、熱交換に関する基本式を用いた。式(A)に伝熱の基本計算式を示す。ここで、 Q は熱容量、 U は総括伝熱係数、 A は伝熱面積、 ΔT は伝熱面内外の温度差を示している。 U は一般的に式(B)のように表される。ここで、 h_1 は媒体側熱伝達係数、 h_2 は合金側熱伝達係数、 A_b/A_{MH} は媒体側と合金側の伝熱面積比を示しているが、この U 値を式(B)から見積もることは非常に難しい。そこで式(C)のように式(A)の両辺を合金重量 W で割ったものを大型水素吸蔵合金タンク的设计に用いた。ここで、 Q_{H_2}/W は合金量あたりのMH発熱量、 ΔT は媒体入出温度差を示している。 Q_{H_2} 、 W および ΔT は試作の水素吸蔵合金タンクを用いて水素を吸放出させた試験をすれば得られる数値であることから、 $U \cdot A/W$ 値を実験的に得ることができる。

$$Q = UA\Delta T \quad (A)$$

$$1/U = 1/h_1 + 1/h_2 (A_b/A_{MH}) \quad (B)$$

$$Q_{H_2}/W = (UA/W)\Delta T \quad (C)$$

ここで、図 5.10 のような二重管構造の水素吸蔵合金タンクを仮定したとき、水素吸蔵合金タンクの伝熱は基本的に合金層の熱伝導に律速していることから、タンクの性能は容器半径で評価することが可能である。図 5.11 に容器半径と $U \cdot A/W$ との関係を示す。図 5.11 のように容器半径が大きくなるほど、 $U \cdot A/W$ 値は小さくなる傾向が得られた。これを用いることで、例えばユーザーから必要な容器性能が出された際に、適切な容器半径を設計することが可能となる。

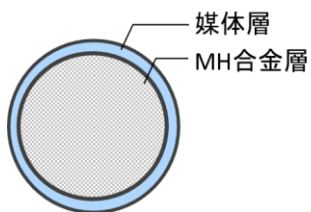


図 5.10 二重管構造の水素吸蔵合金タンク概念図

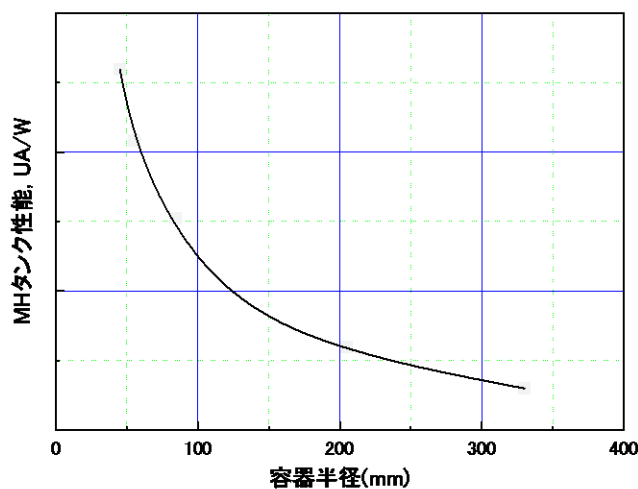


図 5.11 容器半径と $U \cdot A/W$ との関係

二重管構造の大型水素吸蔵合金タンクを設計するにあたっては、容器の半径を最適化するだけでなく、様々な改善が必要となる。例えば 303 K、大気圧にて水素を放出しなければならないという条件下で規定の水素放出速度を出すためには、水素吸蔵合金の平衡解離圧を調整しなければならない場合がある。AB₅ 型合金の P-C-T 特性改善例を図 5.12 に示すが、改善前の合金の平衡解離圧でも大気圧以上に存在するものの、水素放出速度が速い場合は吸熱反応による合金層の温度低下が大きく、実用上は水素吸蔵合金内の全量を一定速度で放出することが難しい場合がある。この場合、図 5.12 のように平衡解離圧を若干上昇させ、プラトーの平坦性も改善する必要がある。これは水素吸蔵合金の組成を改良することで対応することが可能である。実際に合金組成を改良し、図 5.12 のように平衡解離圧を 5 K 上昇させるとともに、プラトーの平坦性を改善するという P-C-T 特性の改善を行うことで、水素吸蔵合金タンクの水素放出特性を改善することができた。

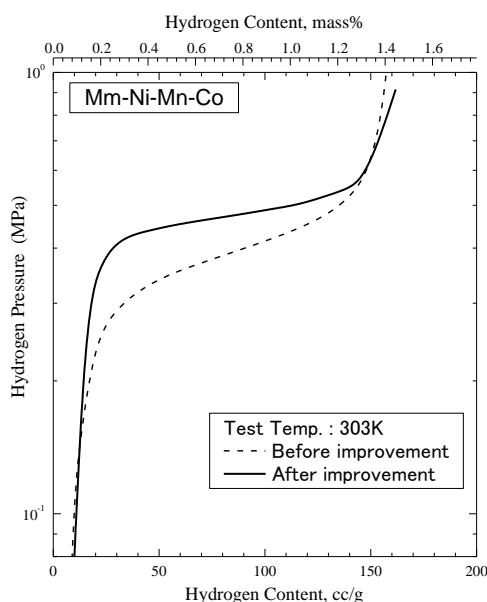


図 5.12 大型タンク向け水素吸蔵合金の P-C-T 特性改善例

水素吸蔵合金が高密度充填された容器内に水素を導入する際、容器内部の圧力損失により水素吸放出特性が大きく低下する場合がある。そのため、容器内部の通気層構造は容器の特性を決定する大きな要因となる⁽⁸⁾。図 5.13 に容器の通気層構造例を示す。容器内部の圧力損失を低減させるために、合金層内には通気材を導入しているが、現状の通気材では十分な効果を示していなかった。そこで、図 5.13 のように通気材の導入位置を増やし通気材面積率を 1.5 倍に増加させるという改善を実施した。図 5.14 に He フロー試験の結果を示す。改善前は He 流量を増大させることで圧力損失が大きく増大する傾向がみられたが、改善後

では圧力損失を大きく減少させるとともに、He 流量を増加させても圧力損失の増加傾向を抑制することができた。これにより、容器内部の圧力損失を 1/3 に低減することができた。

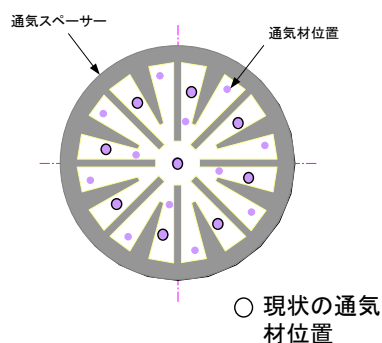


図 5.13 容器の通気層構造例

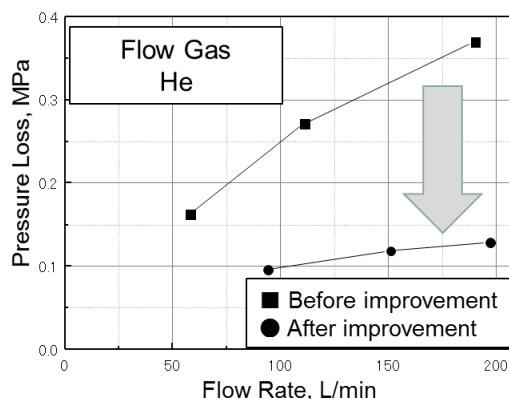


図 5.14 大型タンクの圧力損失と水素流量との関係

さらに容器の伝熱性能を上げるために、伝熱フィンピッチの変更も行った。図 5.15 に二重管構造の水素吸蔵合金タンクの概要を示すが、容器の合金層には伝熱性を高めるための伝熱フィンが装入されている。この伝熱フィンピッチを短くすることで水素吸蔵合金の伝熱面積を増加することが可能となる。この伝熱フィンピッチを 30 mm から 25 mm に変更することで、伝熱面積を 20 % 増加させることができた。

以上のような改善を加えて製作されたのが図 5.15 に示す水素吸蔵合金タンクである。水素吸蔵合金層には通気層と伝熱フィンが装入されており、水素吸蔵合金層の外側には水冷ジャケットが溶接されており、ここが媒体層となっている。今回製作したタンクは外径 242 mm、長さ 1780 mm であり、媒体層を SUS304、合金層を SUS316L で製作した。この水素吸蔵合金タンクは ASME CODE SECTION 8 DIVISION 1 の規格を取得した。タンク 1 基あたりの水素吸蔵合金量は 470 kg であり、30 Nm³ の水素を吸放出可能な特性を有している。図 5.16 に示すように 2 つのタンクを 1 ユニットとしたが、このサイズは幅 800 mm、長さ 2000 mm、高さ 500 mm となった。1 ユニットあたりの水素吸蔵量は 60 Nm³ となったが、これを 19 ユニット (38 基のタンク) とすることで 1 つの水素貯蔵システムを作り上げた。図 5.17 に水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵システムの外観を示す。このように比較的空間を必要とせず水素貯蔵システムを設置することが可能であるが、トータルの水素貯蔵量は 1100 Nm³ を超え、重量換算で約 100 kg の水素を貯蔵することができるシステムとなった。

図 5.18 に 1 ユニットあたりの水素吸放出特性を示す。水素放出速度は 303 K にて 0.187 Nm³/min (11.2 Nm³/h)、水素吸蔵速度は 303 K にて 0.094 Nm³/min (5.6 Nm³/h) が必

要な仕様であったが、仕様の 100 % の水素量を規定の速度にて吸蔵かつ放出できることが確認された。このように、コンパクトに高容量の水素を貯蔵可能で、且つユーザーが要望する速度にて水素を吸放出できるシステムを構築することができたが、この水素貯蔵システムはオーストラリアのグリフィス大学で構築された再生可能エネルギー貯蔵・利用システム⁹⁾において、水素貯蔵装置として採用された。

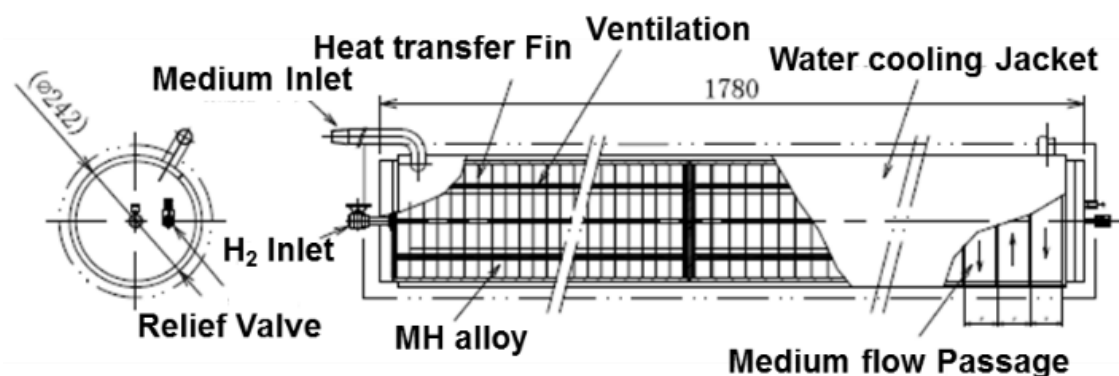


図 5.15 二重管構造の大型水素吸蔵合金タンクの概要

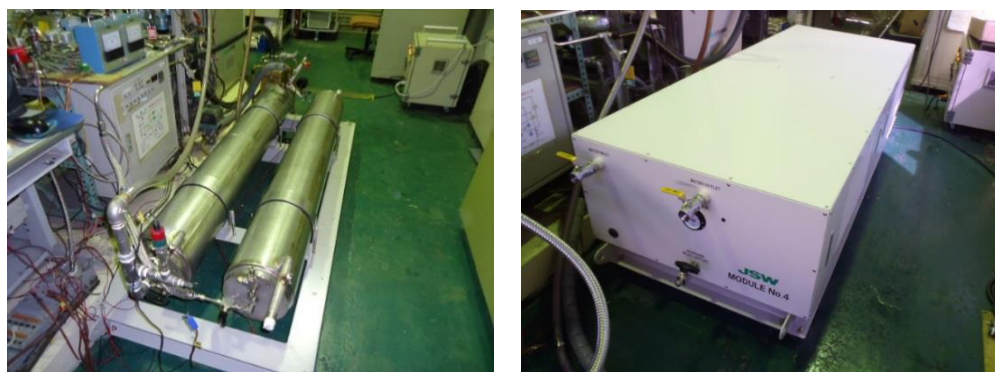


図 5.16 水素吸蔵合金タンク 1 ユニットの外観



図 5.17 水素貯蔵システムの外観

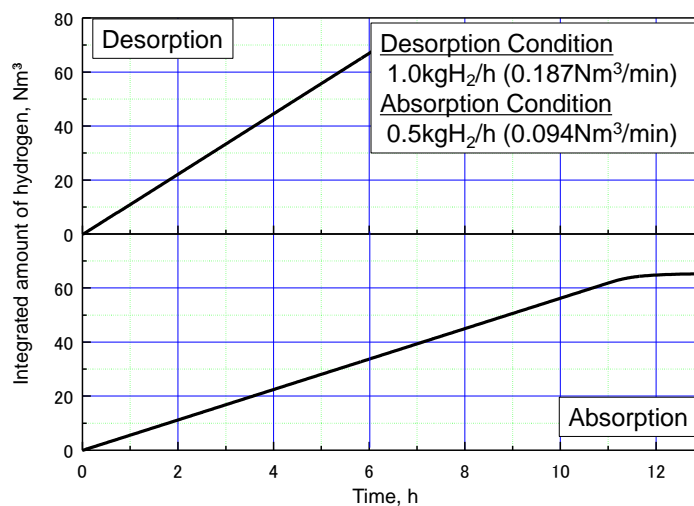


図 5.18 1 ユニットでの水素吸放出特性

前述と同様に、1000 Nm³ 級の高容量水素貯蔵システムを検討した。検討された全体システムは再生可能エネルギー、特に太陽光発電で得られた電力の貯蔵システムであるが、夏場と冬場の日射量が異なる地域で使用されるシステムであり、基本コンセプトは夏場の電力を貯蔵し、冬場にそれを利用したい、というものであった。これを蓄電池で実現しようとすると蓄電池の使用量が非常に多くなってしまい、コストや設置スペースの面で大きな障壁があり実現は難しかった。そこで、電力を水素に変換して貯蔵するとともに、水素貯蔵には水素吸蔵合金を用いることで設置スペースや安全性の問題をクリアする検討がなされた。夏場の電力を冬場を使用するという利用条件であったことから、前述の水素貯蔵システムとは異なり、速い水素吸放出速度は求められることがなかったことから、容器サイズ、特に容器半径を変更して製作することとした。容器外径は 242 mm から 340 mm に、容器長さは 1780 mm から 2850 mm に増加させることで 1 基あたりの水素貯蔵量を増大させ、シス

テムとして更なるコンパクト化を試みた。結果として、システムにおける容器数を大きく減少させることに成功した。図 5.19 に新たに製作した 1000 Nm³ 級高容量水素貯蔵システムの外観を示す。この水素貯蔵システムは幅 1800 mm、長さ 3150 mm、高さ 2145 mm であり、9 基の容器で構築されているが、トータルの水素貯蔵量としては約 1000 Nm³ の容量を有するものであった。この水素貯蔵システムは 318 K から 328 K の温度範囲で作動させることが可能であり、最大の水素吸放出速度は、水などの媒体を 30 NL/min 流すことで 70 Nm³/h を達成することが可能であった。

このように、水素吸蔵合金を用いたコンパクトで大容量の水素貯蔵システムが実現され、数々の実証システムにて適用された。今回作製したシステムのように、設置スペースをそれほど必要とせずに大容量の水素を貯蔵できるシステムは今後も需要が拡大していくものと考えられる。さらに高圧での貯蔵ではなく、液化水素などと比較しても利用は手軽で簡単であり、必要な熱エネルギーも 318 K から 328 K 程度の常温で充分であるため、水素エネルギーの利用拡大、ひいては再生可能エネルギーの利用拡大にも大きな貢献をすることが可能と考えられる。今後さらに水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵システムを拡大していくためには、水素貯蔵システムの低コスト化が一番の課題として挙げられる。そのためには、量産化手法などを用いた製造プロセスの改善の他、最もキーとなる水素吸蔵合金の改善を進めていく必要がある。その方向性としては、①原料費の安価な水素吸蔵合金をターゲットに実用化レベルまで水素吸放出特性を改善すること、②水素吸蔵合金の高吸蔵化・高性能化により、タンクの基数を減らし全体コストを下げること、の 2 つが考えられる。両方とも達成することが理想的であるが、どちらかでも達成することができれば、更なる水素エネルギーの利用が拡大されると考えられる。



図 5.19 1000 Nm³ 級水素吸蔵合金タンクシステムの外観

5.5 本章のまとめ

本章では水素吸蔵合金タンクの実用化に向けた改良研究を行った。

水素吸蔵合金を容器に装入して使用する際、水素吸蔵合金の微粉化により容器内部で合金粉末の移動と偏在をもたらし、結果として容器に大きな変形を生じることが課題となっていた。そこで、合金粉末と樹脂とを混合させた複合材料として装入することで、その改善を図った。その結果、合金粉末のみを容器に装入するよりも複合材料は充填率が高くなるとともに、容器ひずみも大きく低減できることが確認された。これは、樹脂と合金粉末とをあらかじめ混合することにより合金粉末が均一分散化されたことと、樹脂により合金粉末が固定化されることで合金粉末の移動や偏析がなくなったことが要因として考えられた。また繰り返し水素吸放出後も複合材料の形状は崩れることなく安定していたことから、耐久性にも問題がないことが確認された。一方、複合材料とすることで初期活性化が遅くなり、反応速度も低下する傾向はみられたものの、充填率を増大できた効果により体積当たりで比較すると反応速度は増大することを見出した。すなわち、水素吸蔵合金タンクとしての性能を大幅に改善することができた。

このように、容器変形の問題がなく安全性を確保したうえで容器としての体積貯蔵密度を高めることができたことから、水素吸蔵合金タンクの実用化に向けて大きな一歩を踏むことができた。なお、水素吸蔵合金粉末と樹脂とを複合化させる技術は、あらゆる水素吸蔵合金粉末に転用が可能である。

この技術を用いて、水素吸蔵合金を用いた大型タンクを製造した。容器は二重管構造とし、容器半径とタンク性能との関係を見出した。内部構造にも改善を加えることで、オーストラリアのグリフィス大学向け水素貯蔵システムや国内向け水素貯蔵システムにも適用することができた。どちらも水素吸蔵量が 1,000 Nm³ 級の水素貯蔵タンクであり、大量の水素をコンパクトに貯蔵できるシステムの製作に成功した。

参考文献

- (1) International Electrotechnical Commission, IEC White Paper (2014) 30.
- (2) K. Nasako, Y. Ito, N. Hiro and M. Osumi, *Journal of Alloys and Comp.*, 264 (1998) 271.
- (3) K. Kubo, Y. Kawaharazaki and H. Itoh, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (2017) 22475.
- (4) 門出政則、光武雄一、*日本機械学会論文集*、70 (2004) 3264.
- (5) F. Watanabe, C. Ikai, M. Hasatani and C. Marumo, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 25 (1992) 1.
- (6) F. Qin, L. H. Guo, J. P. Chen and Z. J. Chen, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 709.
- (7) 大倉一郎、長尾隆史、石川敏之、萩澤亘保、大隅心平, *ALST 研究レポート*, 1 (2007) 3.
- (8) 吉田一喜、吉島正朗、椿耕太郎、光武雄一、藤澤彰利、三浦真一, *日本機械学会九州支部総会・講演会概要*, 70 (2017) 57.
- (9) E. Gray, J. Webb, J. Andrews, B. Shabani, P. J. Tsai and S. Chan, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 654.

第6章 総括と今後の展望

本研究では、わが国が世界に先駆けて水素社会を実現するために重要な要素となる水素貯蔵技術に着目した。特に、室温付近で水素を大量に且つコンパクトに吸放出可能な水素吸蔵合金は、高圧ガス保安法の適用範囲外となる 1 MPa 以下で扱うことができることから資格者を必要とせずに取り扱いができるとともに、固体の形で水素を貯蔵することが可能なことから、安全に且つ手軽に扱える水素貯蔵媒体である。しかし水素吸蔵合金を利用するうえで上記の特徴を活かすためには、使用できる圧力範囲が大気圧から 10 気圧と狭いことから、現状ではプラト一部の平坦性やヒステリシス特性に優れた AB_5 型合金を利用するしかない。しかし、更なる適用拡大のためには水素吸蔵密度が体積的にも重量的にもより大きな合金が必要である。

そこで、水素吸蔵合金の水素化における種々現象を把握し、そのメカニズムを解析して水素化の基本原理を理解するとともに、 AB_5 型合金に代わる水素吸蔵合金の開発を行うことで、新たな水素吸蔵合金の可能性を探るとともに、高性能で実用的な水素吸蔵合金の開発指針を得ることを目的に、以下の研究開発に取り組んだ。

研究に着手した合金種の 1 つは AB_2 型合金である。 AB_2 型合金は Ti と遷移金属の組合せで得られる合金で常温・常圧近傍に平衡解離圧を有することが知られており、希土類元素やニッケルなどのレアメタルの使用量が少なく、調達セキュリティの高い合金種である。 AB_2 型合金の中でも最大水素吸蔵量が大きく、比較的優れた水素吸放出特性を有する TiMnV 三元系合金に着目し、水素化特性の改善を図った。まず、TiMnV 三元系合金の組成を広範囲に渡って調査し、その結晶構造を把握した。1373 K で熱処理をした際の三元系状態図を作成し、組成によって C14 ラーベス単相、BCC 単相、C14 ラーベス+BCC 混相の三つの状態に分類されることがわかった。その中で、最も水素吸蔵量が大きかったのは BCC 単相、プラト一部の平坦性やヒステリシス特性が良好であったのは C14 ラーベス単相であり、混相はその中間の特性が得られた。水素吸蔵量を変化させて結晶構造を解析した結果、水素化物の形成のし易さが増えることがわかり、特に高温域から低温域まで安定に C14 ラーベス単相を示す合金において金属相と水素化物相の二相共存領域が明確に得られることがわかった。次に、水素吸蔵量を更に増大させるため、添加元素の検討を行った。種々元素を置換して水素化特性を調査した結果、唯一 Zr の置換のみ、有効水素移動量の増大効果が確認された。Zr を置換した合金に対して組成の最適化を行った結果、図 6.1 にみられるように最も有効水素移動量が大きくなる組成比を見出した。しかし、Zr 置換量の増大に伴いプラト一部の平坦性が悪化していくことがわかった。そこで組織学的調査を実施したところ、プラト一部の平坦性の悪化は Zr の偏析に起因することがわかり、急冷凝固法を用いて合金を製作することで、Zr の偏析を抑制し成分の均質化ができることを見出した。これにより、図 6.2 のように P-C-T 特性にも大きな改善効果が表れた。これは、現存する常温・常圧近傍に平衡圧を有する合金の中でも、最大の有効水素移動量をもつ合金の 1 つである。開発され

た合金は、水素吸蔵反応、放出反応ともに十分な速度を有し、10万回の水素吸放出繰り返しサイクル試験でも5%以下の劣化に抑えられることが推測されるなど、実用化に向けて十分な特性を有することがわかった。

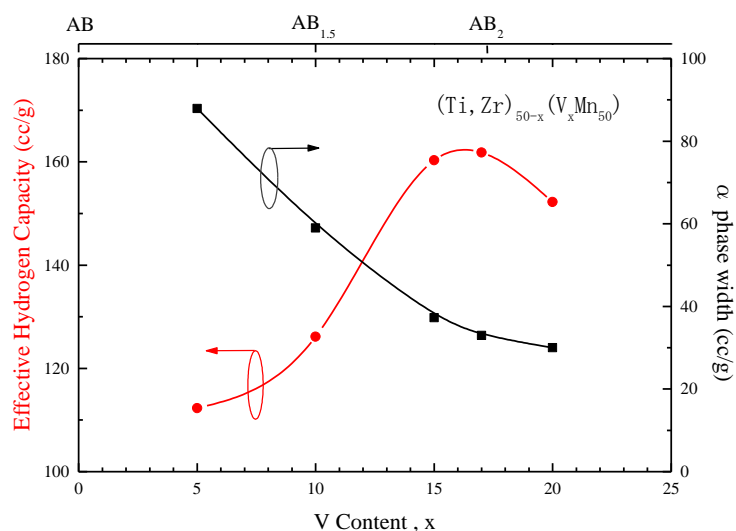


図 6.1 C14 ラーベス単相を有する AB₂ 型合金の組成の最適化結果

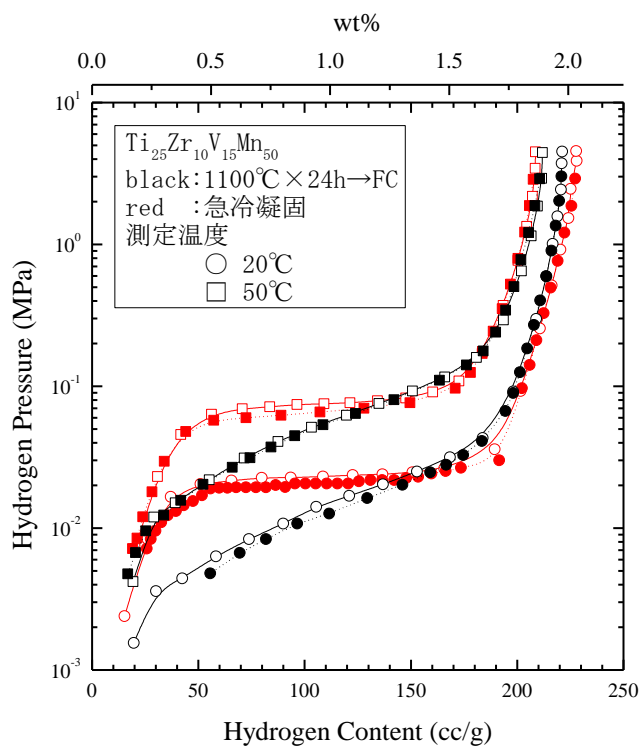


図 6.2 急冷凝固法によりプラトー部の平坦性が改善された TiZrMnV 合金
(白抜き：吸蔵、黒塗り：放出)

研究に着手したもう 1 つの合金は BCC 構造を有する水素吸蔵合金である。BCC 構造を有する水素吸蔵合金は、常温・常圧近傍にて平衡圧を有し、最大で 4 wt% 弱の水素吸蔵量を示すものの、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性、更には水素吸放出繰り返し耐久性の改善が必要であった。更に、極めて安定な水素化物を形成する水素化初期の低圧プラトー領域により、有効水素移動量が少なくなることも課題であった。そこで、BCC 構造を有する TiCrV 三元系合金に着目し、水素化特性の改善を図った。まず、組織の違いによる水素化特性の違いを調査することで、組織の違い、すなわち熱履歴の違いによって、水素化特性が大きく異なることを見出した。また、不純物の影響を調査することで、従来から知られている酸素等のガス不純物のみならず、Si 等の金属不純物も水素化特性に影響を与えることを見出した。以上のような基礎的な影響要素を把握することで、BCC 構造を有する水素吸蔵合金の調達原料や製法についての指針が得られた。次に、従来から研究されている TiCrV 三元系合金ではなく、新たな合金の探索を行った。TiCr 二元系合金に V 以外の BCC 安定化元素を添加して水素化特性を確認したところ、唯一 Mo のみが良好な特性を得ることができた。図 6.3 に示すように、TiCrMo 三元系合金は低圧プラトー領域が TiCrV 三元系合金と比較して小さく、有効水素移動量が増大できる可能性が示された。そこで、TiCrMo 三元系合金に対して、中性子回折法を用いて水素位置の解析を行った。水素吸蔵量の増加に伴い、TiCrV 三元系合金では BCC~BCT (もしくは歪んだ BCC) ~FCC と構造変化するが、TiCrMo 三元系合金では BCC~FCC の構造変化をすることが確認された。更に、この構造変化は結晶中の水素位置の違いによることも確認された。すなわち、V を用いた合金では、BCC の T サイトを水素が占有した後、BCT (もしくは歪んだ BCC) に構造変化をして FCC 構造に変態するが、Mo を用いた合金では、BCC の O サイトと T サイトを混合占有した後、FCC 構造に変態するということがわかった。このような構造変化の違いが、低圧プラトー領域の差に表れたと考えられる。また、TiCrMo 合金は従来の水素吸蔵合金と異なり、結晶格子体積の増加とともに平衡解離圧が低下するという特性が得られた。これは、これまでの経験則が成立しない特性であることから、新たに水素占有サイトモデルを提案した。今回提案した水素占有サイトモデルによって、TiCrV 合金と TiCrMo 合金の両方ともに結晶格子体積と平衡解離圧との相関を得ることができた (図 6.4)。更に、TiCrV 合金の低圧プラトー領域低減や耐久性の改善についても検討を加えた。具体的には合金を微粉末化し、更に歪除去焼鈍を加えることで、内部欠陥を除去した試料を作製し、水素化特性の調査を行った。作製された試料は 1 回目の水素吸蔵時に低圧プラトー領域の大きな低減効果が確認されたものの、1 回目の水素放出時には低圧プラトー領域が出現する結果となった。この改善のためには、ナノサイズの粉末試料の作製が必要であることが示唆された。今回作製された試料において明確な耐久性改善効果がみられたことから、BCC 構造を有する水素吸蔵合金に対する高性能化に関する指針を得ることができたと考えられる。今後、表面清浄度が良好なナノ粒子を製造できる技術を確立することで、より高性能な BCC 構造を有する水素吸蔵合金の普及が図られることが期待される。

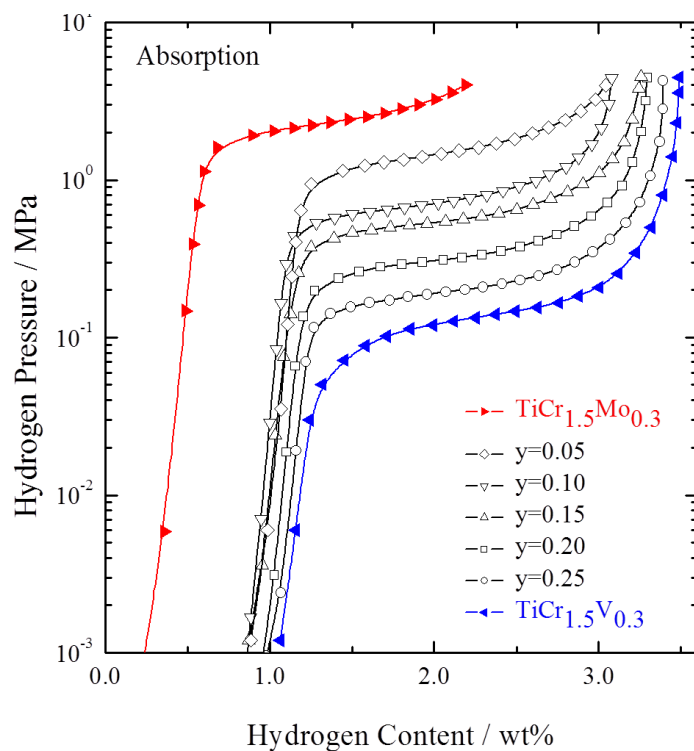


図 6.3 V を用いない新規 BCC 型合金の P-C-T 特性

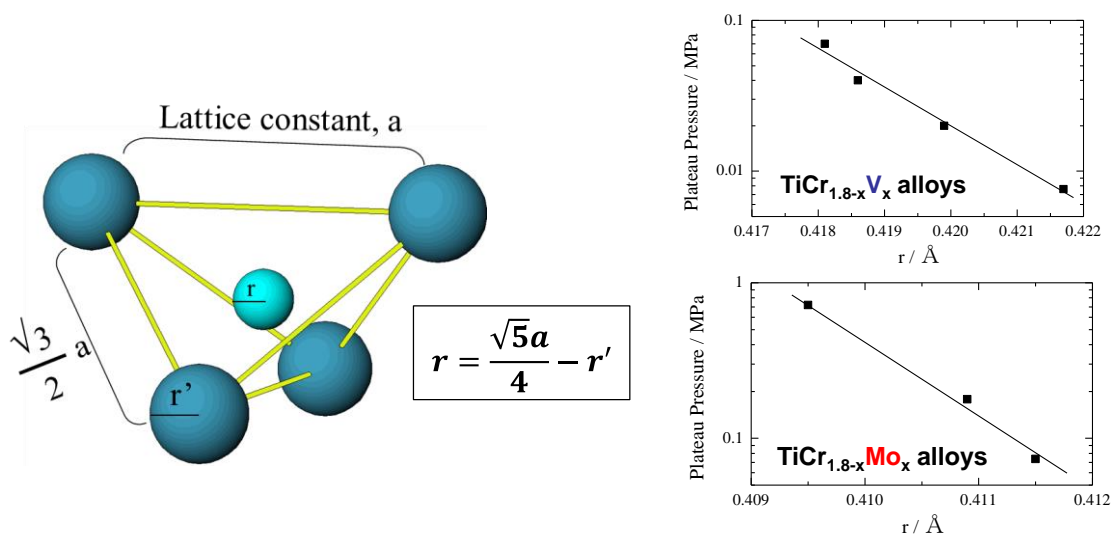


図 6.4 新たに提案した水素占有サイトモデルと、それにより計算された水素占有サイト半径と平衡解離圧との関係

最後に、水素吸蔵合金タンクの実用化に向けた改良研究を行った。水素吸蔵合金を容器に装入して使用する際、水素吸蔵合金の微粉化により容器内部で合金粉末の移動と偏在をもたらした結果として容器に大きな変形を生じることが課題となっていた。そこで、合金粉末と樹脂とを混合させた複合材料として装入することで、その改善を図った。その結果、図 6.5 に示すように、合金粉末のみを容器に装入するよりも複合材料は充填率が高くなるとともに、容器ひずみも大きく低減できることが確認された。これは、樹脂と合金粉末とをあらかじめ混合することにより合金粉末が均一分散化されたことと、樹脂により合金粉末が固定化されることで合金粉末の移動や偏析がなくなったことが要因として考えられる。このように、容器の安全性を確保したうえで合金充填率を高めることができたことから、容器としての体積水素貯蔵密度を高めることに成功し、水素吸蔵合金タンクの実用化に向けて大きな一歩を踏むことができた。この技術を用いて、水素吸蔵合金を用いた 1000 Nm³ 級水素貯蔵タンクの製作に成功した。

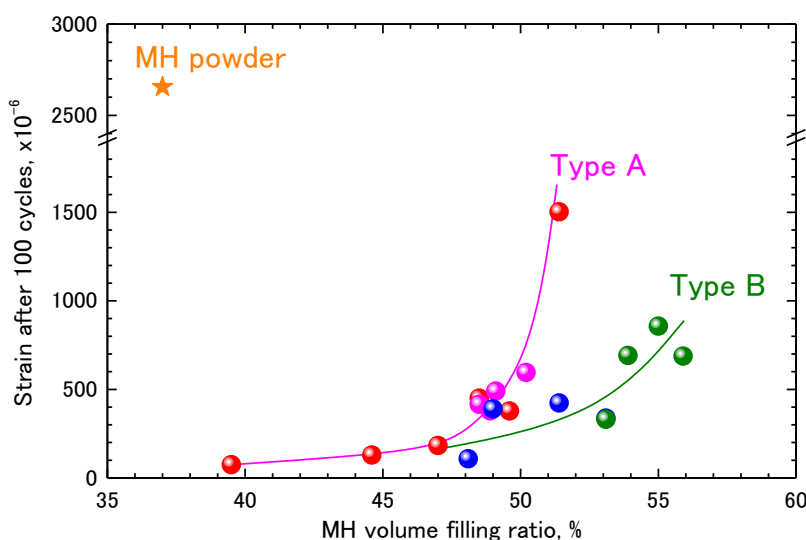


図 6.5 合金充填率と容器ひずみとの関係

今後の展望として、更なる水素吸蔵合金の開発加速を提案する。国土の狭いわが国で水素エネルギー社会を構築するうえで、コンパクトかつ安全に水素を貯蔵する技術は重要である。また災害リスクを考慮すると、各コミュニティや各建造物に水素を貯蔵しておくことは重要であり、コンパクト且つ低圧で水素を貯蔵可能な水素吸蔵合金の役割はより大きくなると考えられる。水素吸蔵合金タンクの利用拡大のためには、コストの低減が必須である。コストの削減には二つの方法があり、一つは原材料コストを低減する方法、もう一つは水素吸蔵合金の性能を上げることでタンクシステムのトータルコストを下げる方法である。

水素吸蔵合金そのもののコスト低減には、使用される原材料を安価な材料に代えていく方法がある。例えば Fe を使用した TiFe 合金の水素化特性を改善させること、安価な Mg を用いた合金の水素放出温度の低温化を図ることなどが考えられるが、これ以外にも第一原理計算等のシミュレーションを用いることで、新たな合金系に対する材料開発を実施していくことを提案する。

水素吸蔵合金の高性能化としては、BCC 構造を有する水素吸蔵合金のナノ粒子化を提案する。現在、表面清浄度が良好なナノ粒子を製造できる技術が確立されていないため、そのような特性を持つ材料の水素化に関する試験ができていないが、現状のミクロンオーダーの微粒子（歪除去焼鈍後）でも低圧プラトー領域や耐久性の改善効果が見られていることから、さらに大きな改善効果が得られる可能性がある。水素吸蔵合金の高性能化は、使用する容器数の低減やタンクシステムの更なるコンパクト化につながる可能性があることから、トータルコストの低減につながると考えられる。

発表論文

1. 論文、執筆

(1) Hideaki Itoh, Hironobu Arashima, Kazuya Kubo and Toshiki Kabutomori : “The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.330-332(2002) pp287-291.

(2) Kazuya Kubo, Hideaki Itoh, Toshio Takahashi, Takashi Ebisawa, Toshiki Kabutomori, Yumiko Nakamura and Etsuo Akiba : “Hydrogen absorbing properties and structures of Ti-Cr-Mo alloys”, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol.356-357(2003) pp452-455.

(3) 久保和也, 伊藤秀明, 荒島裕信, 高橋俊男, 兜森俊樹 : “水素貯蔵システム用 BCC 固溶体型水素吸蔵合金の開発”, *日本製鋼所技報*, 第 55 号 (2004) pp14-22.

(4) Masahito Matsubayashi, Takashi Ebisawa, Kazuya Kubo, Hironobu Arashima and Hideaki Itoh : “Observation of hydrogen distribution in hydrogen-absorbing-alloys by using neutron-radiography”, *JAERI-Review* 013 (2005) pp141.

(5) 荒島裕信, 橋邦彦, 久保和也, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 大西敬三 : “Ti-Cr-V 系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金の急冷凝固による特性改善”, *日本金属学会誌*, Vol.70 No.8 (2006) pp709-714.

(6) 鷲尾宏太, 棟方泰裕, 大貫惣明, 須田孝徳, 伊藤秀明, 荒島裕信, 久保和也, 兜森俊樹 : “Ti-Cr-V 系合金の水素化サイクル特性に及ぼす微細構造の影響”, *日本金属学会誌*, Vol.71 No.6 (2007) pp522-527.

(7) 時田大樹, 河原崎芳徳, 久保和也, 河合政征 : “水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵タンク用水素残量センサの開発”, *日本製鋼所技報*, 第 67 号, (2016) pp38-45.

(8) 伊藤秀明, 佐藤慎也, 荒島裕信, 服部公治, 久保和也, 小田知正 : “当社の水素関連事業への取り組み”, *日本製鋼所技報*, 第 68 号, (2017) pp3-13.

(9) Kazuya Kubo, Yoshinori Kawaharazaki and Hideaki Itoh : “Development of large MH tank system for renewable energy storage”, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol.42 No.35 (2017) p.22475-22479.

(10) 久保和也, 河原崎芳徳, 伊藤秀明 : “水素吸蔵合金「ハイドレージ」を用いた大型水素貯蔵タンクシステム”, *水素エネルギーシステム*, Vol.42, No.4 (2017) pp228-232.

(11) 久保和也 : “水素吸蔵合金を用いた水素貯蔵容器とその応用製品”, *技術情報協会「水素の製造、輸送・貯蔵技術と材料開発 事例集」*, (2019) pp242-251.

(12) Kazuya Kubo, Hideaki Itoh, Toshio Takahashi, Yumiko Nakamura, Akari Hayashi and E. Akiba : “Structural analysis of Ti-Cr-Mo BCC alloy containing hydrogen”, to be submitted.

2. 講演（自らの発表分のみ）

(1) 兜森俊樹, 久保和也, 寺尾勝広：“Ti-Mn-V 三元型合金の水素化特性におよぼす熱処理および組成の影響”, 日本金属学会冬季北海道支部大会 (1997).

(2) 久保和也, 兜森俊樹, 寺尾勝広：“Ti-Mn-V 三元型合金の Zr 添加効果”, 日本金属学会夏季北海道支部大会 (1998).

(3) 久保和也, 兜森俊樹, 高橋俊男：“Ti-Mn-V 三元系合金の水素化特性と添加元素の影響”, 日本金属学会秋季全国大会 (1998).

(4) 久保和也, 兜森俊樹, 伊藤秀明：“Ti-Mn-V 系ラーベス相合金の P-C-T 特性に及ぼす急冷の効果”, 日本金属学会秋季全国大会 (1999).

(5) Hideaki Itoh, Hironobu Arashima, Kazuya Kubo and Toshiki Kabutomori：“The influence of microstructure on hydrogen absorption properties of Ti-Cr-V alloys”, International Symposium on Metal Hydrogen Systems (2000).

(6) 久保和也, 高橋俊男, 伊藤秀明, 兜森俊樹：“Ti-Cr-X 系水素吸蔵合金の水素化特性”, 日本金属学会冬季北海道支部大会 (2001).

(7) 久保和也, 高橋俊男, 伊藤秀明, 兜森俊樹：“Ti-Cr-X (X=Nb, Mo, V) 系水素吸蔵合金の水素化特性”, 日本金属学会春季全国大会 (2001).

(8) Kazuya Kubo, Hideaki Itoh, Toshio Takahashi and Toshiki Kabutomori：“Hydrogen absorbing properties of Ti-Cr-Mo alloys”, 14th World Hydrogen Energy Conference (2002).

⇒CHA professional award を受賞

(9) Kazuya Kubo, Hideaki Itoh, Toshio Takahashi, Takashi Ebisawa, Toshiki Kabutomori, Yumiko Nakamura and Etsuo Akiba：“Hydrogen absorbing properties and structures of Ti-Cr-Mo alloys”, International Symposium on Metal Hydrogen Systems (2002).

(10) 久保和也, 高橋俊男, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 中村優美子, 秋葉悦男：“Ti-Cr-Mo 系水素吸蔵合金の水素位置の解析”, 日本金属学会冬季北海道支部大会 (2002).

(11) Kazuya Kubo, Toshio Takahashi, Hideaki Itoh and Toshiki Kabutomori：“Structural analysis of Ti-Cr-Mo bcc alloy containing hydrogen”, 15th World Hydrogen Energy Conference (2004).

(12) 久保和也, 荒島裕信, 後藤敏満, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 大西敬三：“均質化を目的とした BCC 合金の製造方法とその吸蔵特性”, 日本金属学会秋季全国大会 (2004).

(13) 久保和也, 荒島裕信, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 大西敬三：“BCC 固溶体型水素吸蔵合金の水素化特性に与える急冷凝固の影響”, 日本金属学会春季全国大会 (2005).

(14) 久保和也, 高橋俊男, 伊藤秀明, 兜森俊樹：“Ti-Cr-V 系 BCC 合金の水素化特性に及ぼす微量金属不純物の影響”, 日本金属学会夏季北海道支部大会 (2005).

(15) 伊藤秀明, 橋邦彦, 荒島裕信, 久保和也, 兜森俊樹, 大西敬三, 鷲尾宏太, 須田孝

徳, 大貫惣明: “Ti-Cr-V 系 BCC 合金の水素化特性に及ぼす歪除去の効果”, 日本金属学会秋季全国大会 (2005).

(16) Toshiki Kabutomori, Kazuya Kubo, Hironobu Arashima, Hideaki Itoh, Kohta Washio, Takanori Suda, Sohmei Ohnuki and Keizo Ohnishi: “Improving rechargeable hydrogen storage capacity of BCC alloys by eliminating internal defects”, The Minerals, Metals & Materials Society (2006).

(17) 久保和也, 荒島裕信, 橋邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 大西敬三: “Ti-Cr-V 系 BCC 合金の水素化特性に及ぼす歪除去の効果 (2)”, 日本金属学会春季全国大会 (2006).

(18) 久保和也, 荒島裕信, 橋邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 大西敬三: “種々水素吸蔵合金の水素化特性に及ぼす歪除去の効果”, 日本金属学会秋季全国大会 (2006).

(19) 久保和也: “燃料電池・水素関連技術に係る NEDO の取り組み”, 燃料電池セミナー in 滋賀 (2013).

(20) 久保和也: “NEDO が取り組む燃料電池技術開発”, 新エネルギー産業参入セミナー (2014).

(21) 久保和也: “株式会社日本製鋼所における水素社会に向けた取り組みについて”, グローバル水素エネルギーコンソーシアム発足記念シンポジウム (2015).

(22) Kazuya Kubo, Yoshinori Kawaharazaki and Hideaki Itoh: “Development of large MH tank system for renewable energy storage”, 15th International Symposium on Metal Hydrogen Systems (2016).

(23) 久保和也: “水素社会に向けた日本製鋼所の取り組み”, 第 19 回化学工学会北海道アカシアセミナー (2016).

(24) 久保和也: “水素社会に向けた日本製鋼所の取り組み”, 福岡水素エネルギー戦略会議 高圧水素貯蔵・輸送研究分科会 (2016).

(25) 久保和也, 河原崎芳徳, 高橋俊男, 伊藤秀明: “水素吸蔵合金を用いた大型水素貯蔵システムの開発 (基調講演)”, 日本金属学会秋季全国大会 (2017)

(26) 久保和也: “水素社会に貢献する各種水素貯蔵容器とその応用製品の開発”, 水素関連ビジネス参入促進セミナー (2017).

(27) 久保和也: “安全・安心の水素貯蔵技術「水素吸蔵合金」システムの開発”, 米倉山クリーンエネルギー研究成果報告会 (2018).

(28) Kazuya Kubo, Yoshinori Kawaharazaki and Hideaki Itoh: “Development of large hydrogen storage system using Metal Hydrides (Invited)”, World Hydrogen Technologies Convention (2019).

謝辞

本論文を取りまとめるにあたり、ご懇篤なご指導と有益な御助言を賜りました、九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻 林灯 教授、同 西村伸 教授、水素エネルギー国際研究センター 秋葉悦男 特任教授に心から感謝を申し上げます。読みやすい論文校正から研究のアピールの仕方など、研究内容のみならず、ご指導いただくとともに、多大なご支援、ご協力を頂きましたこと、厚く御礼申し上げます。

本研究は、株式会社日本製鋼所において実施されたものであり、本研究に取り組む機会を与えて頂くとともに、終始ご高配を賜った日鋼 MEC 株式会社 社長 小野信市 博士、特機本部企画 藤村浩 博士、取締役常務執行役員 柴田尚 博士、新事業推進本部 副本部長 伊藤秀明 博士に深く感謝の意を表します。

さらに、本研究のとりまとめに際し、多大な協力をいただいた、エクセルギー・パワー・システムズ株式会社 監査役 兜森俊樹 博士、産業技術総合研究所 エネルギー・環境領域創エネルギー研究部門 副研究部門長 中村優美子 博士、新事業推進本部水素事業推進室室蘭分室 分室長 荒島裕信氏、担当課長 河原崎芳徳氏、新事業推進本部金属材料事業推進室副主任研究員 高橋俊男氏に謝意を表します。また、実験の実施やデータの取りまとめにご協力頂いた室蘭研究所の方々、新事業推進本部水素事業推進室の方々に厚く御礼申し上げます。

本研究は以上の方々をはじめ、数多くの方々のご指導を得ることにより成されたものです。心より感謝の意を表します。

最後に、私を明るく励まし続けてくれた妻 恭子、息子 凜太郎に心から感謝します。