The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	チタン系ラーベス相水素吸蔵合金とその応用に関する研究
Author(s)	蒲生, 孝治
Citation	大阪大学, 2001, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3184501
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

チタン系ラーベス相水素吸蔵合金とその応用に関する研究

Studies on Hydrogen Absorbing Alloys with Titanium-System Laves Phase and Their Applications

2001年

蒲生 孝治

目 次

第1章　序 論 ・・・

第4章　Ti-Mn2元系合金の結晶構造解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
4.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・41
4.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
4.2.1　結晶構造解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・42
4.2.2　試料の作製と組成および密度測定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
4.2.3　X線構造解析 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・43
4.3　実験結果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
4.3.1　組成と密度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・45
4.3.2　格子定数 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・46
4.3.3　構造因子の計算 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・47
4.3.4　結晶構造モデルの妥当性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・49
4.3.5　TiおよびMnの配列状態 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・51
4.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・55

第5章　チタン系ラーベス相多元合金水素化物の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・56
5.1　緒言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・56
5.2　Ti-Mn3元系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
5.2.1　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{\alpha}$系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・57
5.2.2　$TiMn_{\alpha-y}B_y$系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・61
5.3　Ti-Mn4元系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・62
5.3.1　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・63
5.3.2　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・66
5.4　Ti-Mn5元系合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・68
5.4.1　合金組成の最適化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・68
5.4.2　P－C－T特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・71
5.5　各種水素吸蔵合金の諸特性比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・72
5.6　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・74

第6章チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の基本特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・76
6.1　水素吸蔵･放出サイクル寿命 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
6.1.1　特性測定方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・76
6.1.2　水素吸蔵･放出サイクル後の合金特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・77
6.1.3　水素吸蔵･放出サイクル寿命特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・85
6.2　水素吸蔵･放出反応速度 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・89
6.3　水素同位体効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・93
6.4　スラリー化による反応速度制御 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98
6.4.1　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・98
6.4.2　実験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・100

6.5　相変化と高温水素化特性 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・102
6.5.1　ラーベス相C14型合金とC15型合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・102
6.5.2　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・104
6.6　非金属元素添加による高性能化 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110
6.6.1　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110
6.6.2　実験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・110

第7章　ラーベス相C15型水素吸蔵合金の開発と蓄電池への応用 ・・・・・・・・・123
7.1　ラーベス相C15型水素吸蔵合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・123
7.1.1　実験方法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・123
7.1.2　実験結果と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・124
7.2　電気化学的水素吸蔵 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・127
7.3　電極用AB_2型ラーベス相合金 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・128
7.3.1　電極評価実験 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・128
7.3.2　電極用合金組成の選定 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・130
7.3.3　電極特性と考察 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・134
7.3.4　蓄電池用Zr-Ni5元系合金の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・139
7.3.5　AB_5型希土類系合金との比較 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・141
7.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・143

第8章　チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の応用 ・・・・・・・・・・・・・・・・144
8.1　水素貯蔵･輸送容器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・144
8.1.1　開発概要 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・144
8.1.2　シリンダ型水素貯蔵容器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・146
8.1.3　多管型水素貯蔵容器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・147
8.1.4　小型機器用水素供給容器 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・149
8.2　金属水素化物ヒートポンプ ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・152
8.2.1　金属水素化物ヒートポンプの原理 ・・・・・・・・・・・・・・・・152
8.2.2　反応熱応用水素吸蔵合金の開発 ・・・・・・・・・・・・・・・・・153
8.2.3　冷房･暖房装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・158
8.2.4　急速冷却装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・159
8.2.5　中高温廃熱回収用ヒートポンプ装置 ・・・・・・・・・・・・・・・161
8.3　水素ガス精製装置 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・166
8.3.1　特性測定法 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・166
8.3.2　水素ガス純化効果 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・167
8.3.3　水素ガス精製装置の試作と性能評価 ・・・・・・・・・・・・・・・171
8.4　結言 ・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・173

第9章　結論・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・175

参考文献　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・179

謝辞　・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・184

著者発表論文リスト・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・185

第1章
序論

1.1　水素吸蔵合金の沿革

新しく21世紀を迎えた今、無尽蔵でクリーンな「水素」が脚光を浴びてきた。水素脆性などの点から、従来、材料の嫌われものとして否定的にとらえられてきた水素が、地球環境に優しい新エネルギー源として見直されるに伴い、材料の中に大量の水素を貯蔵しうる水素吸蔵合金はこれまで以上に重要になってきている。

水素吸蔵合金の開発歴史は以下のようである。

金属材料の劣化は、酸化物などの錆によるものを除けば一般に水素脆性といわれ、環境から材料内に進入した水素、あるいは元々材料内に存在していた水素によるものである。このようにチタンやバナジウムなどある種の単体金属が水素を吸収し、脆くなることは約100年前から知られていたがこの現象を有効に利用することはなかった。

しかし、1968年に米国ブルックヘブン国立研究所で、Mg_2Ni合金(A_2B型)が250℃以上の温度でMg_2NiH_4の組成式に相当する大量の水素を吸収し、可逆的に放出することが見出された。また、1970年にオランダのフィリップス研究所で希土類系合金の$LaNi_5$(AB_5型)が見出された。$LaNi_5$は活性化が容易であり、室温付近で速やかに水素を吸蔵・放出し、組成式$LaNi_5H_6$に相当する水素を吸蔵する。$LaNi_5$は六方晶の結晶構造で、金属原子数と水素原子数の比(H/M)は約1.0であり、水素密度は液体水素の約1.5倍である。これら2つの発見が水素吸蔵合金の開発の発端となった。また、1974年にはブルックヘブン国立研究所がTiFe合金(AB型)を発表した。この合金は初期水素活性化に高温を要するなど難点があるが、活性化後は室温付近で水素の吸蔵・放出が可能で、$TiFeH_{1.95}$の水素化物を形成し、H/Mは約0.9、結晶構造はCsCl型構造である。

大量の水素を容易に吸蔵・放出できるこれらの合金は、いずれも水素と親和力が強く、水素を吸収する能力が大きい金属(Mg、La、Tiなど)と、水素との親和力が小さく水素を吸収する能力が小さい金属(Ni、Fe、Mnなど)とを組み合わせた合金である。これら3種(Mg系、La系、Ti系)の合金の発見は未来のエネルギーと考えられる水素の貯蔵・保持・輸送に極めて好都合であるばかりでなく、各種のエネルギー変換など多彩な応用面があることが明らかになり、その物理的・化学的な性質と応用に関する研究が世界の注目するところとなった。しかしながら、実用面からは課題も多かった。

表1.1に、本研究までに得られていた単体金属および合金の水素貯蔵特性を、水素ガスと比較して示す[1-2]。

表1.1　各種水素および代表的な単体金属水素化物と合金水素化物

貯蔵媒体	水素密度 (10^{22}H原子数／cm^3)	水素含有率 (重量%)	水素放出圧 (MPa,℃)
標準状態の水素ｶﾞｽ	5.4×10^{-3}	100	-
液体水素	4.2	100	-
TiH_2	9.1	4.0	0.1 (600℃)
MgH_2	6.6	7.6	0.1 (290℃)
Mg_2NiH_4	5.6	3.6	0.1 (250℃)
$TiFeH_{1.9}$	5.7	1.8	0.3 (20℃)
$LaNi_5H_6$	6.2	1.4	0.2 (20℃)

一方、わが国でも第一次オイルショック後の1974年頃から、新規なAB_2型ラーベス相構造を有する合金系の開発が松下電器中央研究所で、また大阪工業技術試験所(現在の大阪工業技術研究所)でフィリップス社が開発した六方晶AB_5型構造を有する希土類系合金の改良研究が開始された。

水素吸蔵合金の初めての本格的な実用化は1991年頃からで、水素吸蔵合金を負極に使用し、アルカリ液中での水素イオンの吸蔵･放出反応を利用したニッケル水素蓄電池である。民生用ニッケル水素蓄電池はIT社会における情報通信機器の急成長とあいまって、また大型ニッケル水素蓄電池は地球環境保全の点からハイブリッド自動車用電源として大きな市場を形成している。

1.2　ラーベス相水素吸蔵合金の研究経緯

第一次オイルショック後の1974年初頭、筆者は日本で初めて本格的に水素吸蔵合金の開発に着手した。来るべき21世紀は水素エネルギーの時代であることを確信したことが早期着手の最大の理由である。目指すところは、多くの応用が期待できる実用的な新規水素貯蔵用合金の開発である。

研究開発のスタートに先立ち開発目標を設定した。今までに見出されている水素吸蔵合金(特に、特性が良好な$LaNi_5$)を上回る性能でなければならないことから、開発目標を(a)水素吸蔵量が200ml/g以上、(b)水素吸蔵･放出の可逆性が良好($LaNi_5$なみ)、(c)反応速度が大きい($LaNi_5$の10倍以上)、(d)低価格($LaNi_5$の1/10以下)の4点とした。

水素は周期律表の最初に示される元素であり、その原子は最も簡単な電子構造(1s軌道に1個の電子)を持っている。水素はほとんどの元素と反応して、種々の水素化合物をつくる。図1.1は、元素の周期律表によって水素化合物を示したもので、大別すると、イオン結合性水素化物(塩類似水素化物)、金属結合性水素化物(侵入型水素化物)および共有結合性水素化物(分子状水素化物)の三種類に分類される[3-4]。

イオン結合											共有結合	
IA	IIA										IIIA	IVA
3 LiH	4 BeH	金属結合									5 B_2H_6	
						複合共有結合						
11 NaH	12 Mg_2H	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIA	VIIIA		IB	IIB	13 AlH_3	14 SiH_4
19 KH	20 CaH_2	21 ScH_2	22 TiH_2	23 VH VH_2	24 CrH CrH_2	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 NiH	29 CuH	30 ZnH_2	31 GaH_3	32 GeH_4
37 RbH	38 SrH_2	39 YH_2 YH_3	40 ZrH_2	41 NbH NbH_2	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 PdH	47 Ag	48 CdH_2	49 InH InH_3	50 SnH_4
55 CsH	56 BaH	57~71 RE	72 HfH_2	73 TaH	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 HgH_2	81 TlH TlH_3	82 PbH_4

57 LaH_2 LaH_3	58 CeH_2 CeH_3	59 PrH_2 PrH_3	60 NdH_2 NdH_3	61 Pm	62 SmH_2 SmH_3	63 EuH_2	64 GdH_2 GdH_3	65 TbH_2 TbH_3	66 DyH_2 DyH_3	67 HoH_2 HoH_3	68 ErH_2 ErH_3	69 TmH_2 TmH_3	70 YbH_2 YbH_3	71 LuH_2 LuH_3

89 AcH_2	90 ThH_2 ThH_3	91 PaH_3	92 UH_3	93 NpH_2 NpH_3	94 PuH_2 PuH_3	95 AmH_2 AmH_3	96 CmH_2	97 BkH_2

図1.1　全単体元素の水素化物の分類

金属結合性水素化物について言えば、一般に温度上昇に伴い水素溶解度が減少する発熱型金属Aと、温度上昇に伴い水素溶解度が増加する吸熱型金属Bの二つに分けられる。発熱型金属Aの例はTi、Zr、Pd、V、Ta、Laなどの水素化物を形成しやすい金属で、LaH_2のような安定な金属結合性水素化物を形成し、その生成熱ΔHは負に大きい。一方、吸熱型金属Bの例は、Fe、Co、Ni、Cr、Pt、Cuなどの遷移金属の一部で、触媒的な役割を有するが水素化物を形成しにくい金属で、その水素溶解熱または水素化物生成熱ΔHは正の値を有する。これらは水素と直接反応して固溶体を生成する。

既存の水素吸蔵合金である$LaNi_5$、TiFe、Mg_2Niなどは元素の組成比から、それぞれAB_5型、AB型、A_2B型に分類される。先の開発経緯でも見られるように、多量の水素が室温付近で低い水素圧で吸収され、かつ容易に放出される機能を有するためには、A原子とB原子の組み合わせからなる合金でなければならない。また、安価で環境負荷を与えにくい合金という観点からは、構成元素を地球上に豊富にある元素から選択すればよい。表1.2に地球の表面付近をつくる元素割合(クラーク数)[5]を示す。

表1.2　地球の表面付近をつくる元素割合(重量%)[クラーク数]

多い順	元　素		クラーク数	多い順	元　素		クラーク数
1	酸素	O	49.5	14	炭素	C	0.08
2	ケイ素	Si	25.8	15	イオウ	S	0.06
3	アルミニウム	Al	7.56	16	窒素	N	0.03
4	鉄	Fe	4.70	17	フッ素	F	0.03
5	カルシウム	Ca	3.39	18	ルビジウム	Rb	0.03
6	ナトリウム	Na	2.63	19	バリウム	Ba	0.023
7	カリウム	K	2.40	20	ジルコニウム	Zr	0.02
8	マグネシウム	Mg	1.93	21	クロム	Cr	0.02
9	水素	H	0.87	22	ストロンチウム	St	0.02
10	チタン	Ti	0.46	23	バナジウム	V	0.015
11	塩素	Cl	0.19	24	ニッケル	Ni	0.01
12	マンガン	Mn	0.09	25	銅	Cu	0.01
13	リン	P	0.08	26	その他		0.052

筆者はクラーク数を考慮して、安価で水素親和力の大きい材料という点からA元素としてⅣチタン族遷移金属のTiを、B元素として安価で豊富に存在し、融点が比較的低くTi系元素と合金を作りやすいⅦマンガン族遷移金属のMnを選択し最適水素吸蔵合金を探索した。目的とする組成は、結晶構造が$LaNi_5$と同じ六方晶系、組成はB元素の割合がA元素より大きいAB_2型合金、すなわちラーベス相合金を狙った。

1.3　本研究の意義と目的

蓄電池の電極材料として既に実用化されている水素吸蔵合金は、安全で高密度に水素を貯蔵･輸送することができるだけでなく、容易に放出できること、また水素を媒体とした機能性材料として、ヒートポンプ(冷暖房･冷凍･蓄熱)、アクチュエータ、更には水素ガスの精製、水素化触媒(水素添加反応)などにも応用できることが大きな特徴である。図1.2に水素吸蔵合金の主な利用分野を示す。

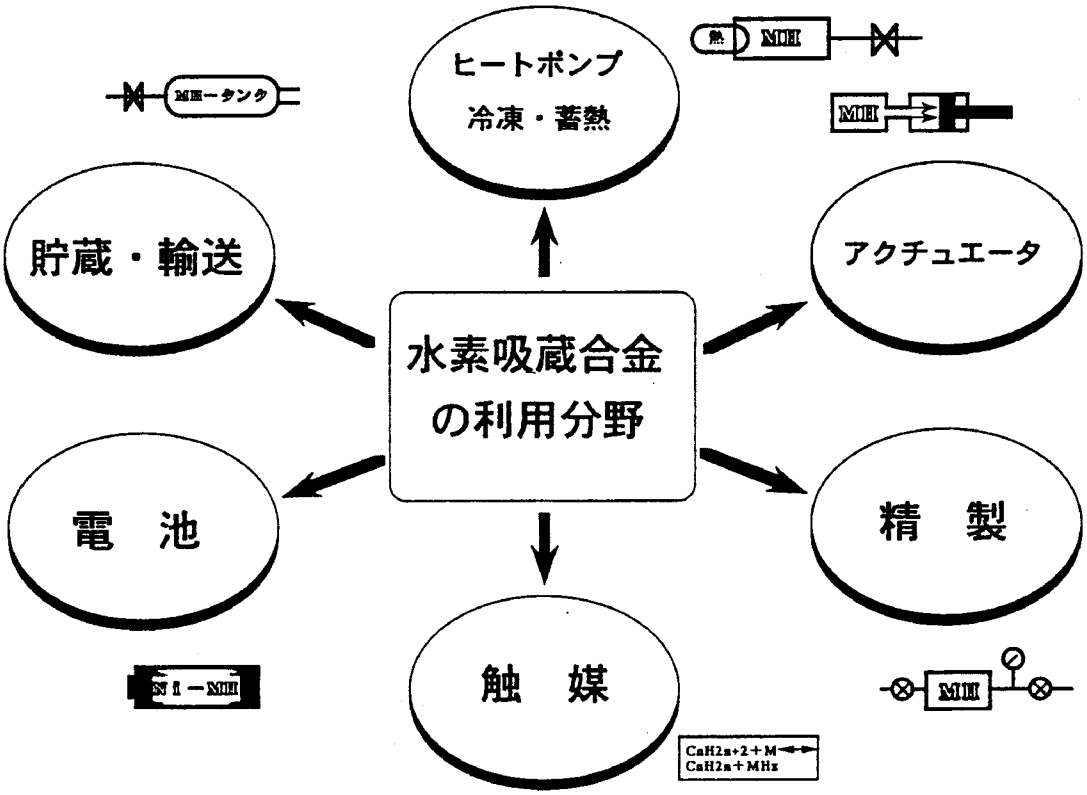


図1.2　水素吸蔵合金の主な利用分野

水素吸蔵合金では、水素は金属格子の間隙を占有し水素化物を形成することによって貯蔵される。実用的な水素貯蔵用材料としての要件は、(1)水素吸蔵密度が大きいこと、(2)水素化物生成熱 $-\Delta H$ kJ/molH_2が適当(約−30kJ/molH_2)であること(水素の燃焼熱: 243kJ/mol H2、 TiH_2の生成熱: −123.8kJ/molH_2)、(3)高水素濃度の水素化物相と低水素濃度の固溶体が共存する領域(プラトー領域)が大きいこと、(4)室温付近で水素化物の解離平衡圧が数気圧であること($TiH_{1.5}$の解離圧は800℃で0.013MPa)、(5)安価であること、(6)水素吸蔵･放出速度が大きいこと、(7)水素化物の吸蔵･放出を繰り返しても性能が劣化しないことなどである。例えば、Ti単体のTi-H系についてみると比較的(1)と(3)の条件は満足するが、(2)と(4)の条件を満たしていない。上記の7つの条件を同時に満たす金属単体は存在しない。従って、実用化するためにはA元素とB元素をうまく組み合わせて、合金で条件を満足するものを見出す必要があった。

本研究の目的は、水素の実用的な貯蔵･保持･輸送媒体として期待される水素吸蔵合金の (a)普遍的な開発因子を見いだすこと、(b)得られた開発因子をベースに新規で実用的に優れた(貯蔵水素量大、安価など)水素吸蔵合金を開発すること、(c)開発された合金の水素貯蔵特性を十分に把握し、この水素吸蔵合金を使って21世紀の資源循環型社会に適合する新しい機能を有する応用機器を提案することである。

1.4　本論文の概要

本研究は1974年以来、25年間取り組んできた水素吸蔵合金に関する研究開発のうち、ラーベス相構造を有するチタン系水素吸蔵合金とその応用に関する研究をまとめたものである。

水素の貯蔵･保持･輸送法として、金属水素化物の形で固形化する方法がある。しかし、既存のTiFeや$LaNi_5$などの合金は水素貯蔵特性や寿命、価格など解決すべき多くの課題があった。筆者は、実用的な水素吸蔵合金が具備すべき条件を①結晶格子定数、②水素化物生成熱、③結晶性の観点から定めて新規合金系を探索研究した結果、ラーベス相と邇して知られていた六方晶系$MgZn_2$型(C14型、AB_2型)構造を有する金属間化合物$TiMn_2$を基合金とするある種の合金が、コストパフォーマンスの点で実用上優れた材料であることを発見した。

本論文の構成は全体で9章からなる。第1章では、水素吸蔵合金の研究開発について総括的に展望し、本研究の文化的工学的立脚点ならびに本研究の必要性を明らかにすると共に、着眼点に触れ、方向付けを行う。

第2章では、水素吸蔵合金が水素を蓄える原理、およびこの原理に基づいた各種合金結晶中への水素侵入の可能性、新規合金を開発するための具体的なアプローチ、そして得られた水素吸蔵合金の性能を評価するための具体的な方法について論じる。

第3章では、$TiMn_2$～Ti_2Mnの組成範囲のラーベス相Ti-Mn2元系合金について、良好な水素化特性を有する$TiMn_{1.5}$合金を開発した過程を論ずる。まず具体的な合成方法、合金の性能評価方法、実験の結果である金属学的特性と水素化特性、合金の均質性を改善するために行った熱処理効果を検討し、そしてこれらTi-Mn2元系水素吸蔵合金の開発研究によって得られた金属学的･化学的知見から、実用的な水素吸蔵合金を開発するための普遍的指針となる合金の具備すべき条件を、結晶格子定数、水素化物生成熱、結晶の均質性･均一性の点から提案する。

第4章では、金属結晶学的な見地からTi-Mn2元系合金の各組成の原子位置座標、密度などを調べると共に、非化学量論組成のTi-Mn2元系合金が安定に存在しうる理由、中でも$TiMn_{1.5}$の水素化特性が最も良好な理由を明らかにする。

第5章では、第3章で提案した開発指針の有効性を検証すると共に、より高性能な水素吸蔵合金を開発する目的で、AB_2型ラーベス相を有するチタン族系多元(チタンやジルコニウムを含む3元･4元･5元)合金を検討した。各種置換元素の効果および配合組成の最適化から実用的な多元系合金の開発に成功した過程を述べる。

第6章では、得られた実用的なラーベス相Ti-Mn系合金について、用途開発への基礎データとなる諸特性(水素の吸蔵･放出サイクル寿命特性、反応速度、水素の同位体効果特性、スラリー化による反応速度制御、高温水素化特性)を詳細に調べると共に、水素貯蔵性能と制御性の更なる向上のために、非金属元素の添加による高性能化を試みる。

第7章では、理論上より大きい水素吸蔵能が期待される種々の組成のラーベス相C15型(MgCu2型)水素吸蔵合金を探索し優れた合金の開発に成功した経緯について論ずる。中

でもNiを含む合金は蓄電池用負極として有用である。合金組成の最適化への試み、および本合金系の好適な用途であるニッケル水素蓄電池に適用した際の電気化学的特性について述べる。

第8章では、開発した水素吸蔵合金を使って、水素供給･保持用の水素貯蔵･輸送装置、および熱応用としての金属水素化物ヒートポンプ(冷暖房装置、冷却装置、廃熱回収装置など)、水素ガス精製装置などを試作し、評価した結果について論じ、これら応用開発のための水素吸蔵合金設計および応用装置の特性を確認し、本実用化の可能性について検討する。

最後に、第9章では、本研究で得られた成果を総括し、本研究の意義を確認すると共に、解決すべき残された課題について述べる。

第2章
水素吸蔵原理と新規合金開発アプローチ

本章では、単体金属または合金が水素を吸蔵し可逆的に放出する反応原理、その要素となる合金の結晶構造と結晶格子中へ侵入した水素の位置について述べ、次いで合成した合金の実用的優劣を判断する際の性能評価方法について論ずる。

2.1　水素吸蔵合金とは

水素原子は、すべての原子の中で最も小さく電子構造も簡単である。そのため、ほとんどの水素と反応して種々の水素化物あるいは水素化合物を作る。特にMg、Pd、Ti、Zr、V、希土類金属(La、Ceなど)(仮にA金属と呼ぶ)が水素ガスと反応して、金属結晶の格子間に多量の水素を吸蔵して金属水素化物を生成することは古くから知られている。しかし、これらの金属水素化物を水素貯蔵用として用いるためには、吸蔵した水素を放出させなければならない。ところが上記単体金属は水素吸蔵能力は大きいものの、水素放出能力は小さい。

一方、Fe、Ni、Co、Mnなど(仮にB金属と呼ぶ)は前記A金属と異なり、水素と反応しにくく、水素と反応させるには高温、高圧を要する。

ところが、水素反応能力の高いA金属と反応能力が低いB金属とを合金化すると水素吸蔵能力と水素放出能力を併せ持つ合金となる。これを一般に水素吸蔵合金(Hydrogen Absorbing Alloys)と呼ぶ。

水素吸蔵合金の性質は以下のとおりである。

(1) 水素保有密度が液体水素より大きい。

(2) 常温で数10気圧以下の水素と容易に反応する。

(3) 適度な加熱または減圧により容易に水素を吸蔵する。

(4) 水素化反応速度が速く、水素吸蔵･放出の可逆性がよい。

2.2　水素吸蔵の原理

金属や合金は表面で水素と接触すると、水素分子はファンデルワールス力により金属や合金の表面に吸着する。表面では金属の触媒作用などによって、分子状で物理吸着した水素のH-H結合が切れ原子状の化学吸着水素に解離する。図2.1に例として$LaNi_5$の表面状態を模式的に示す。

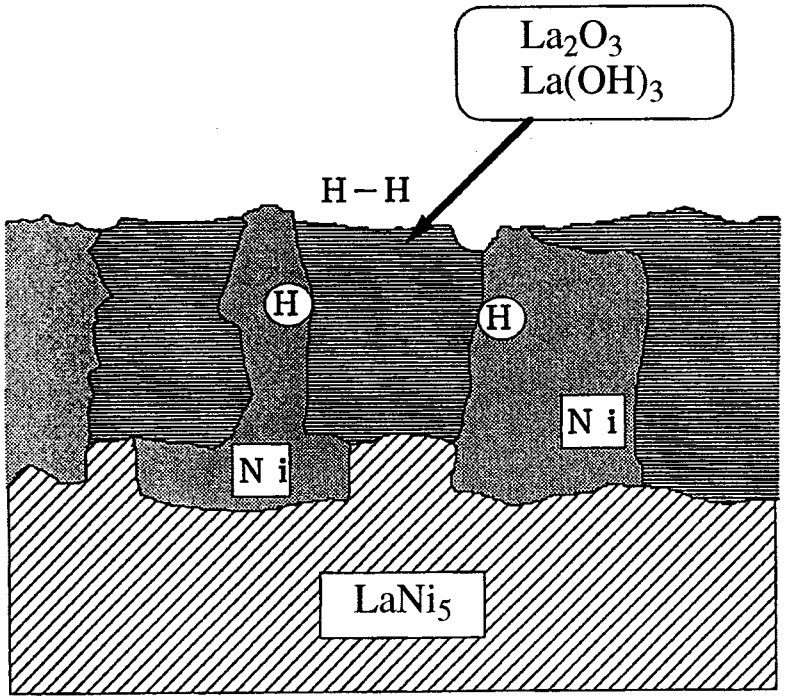


図2.1　$LaNi_5$の表面状態

原子状の吸着水素は表面から金属や合金内部に拡散し、金属原子の隙間に侵入して固溶体を形成する。水素濃度の高まりと共に、金属中に固溶した水素はさらに内部へと拡散する。この拡散には化学吸着から溶解への転換の活性化エネルギーが必要である。固溶体が水素で飽和されると、過剰水素原子は固溶体と反応して金属水素化物を生成する。その際、溶解熱を発生する。このようにして金属や合金は水素を吸蔵して金属水素化物となる。

金属や合金(M)が水素ガスと直接反応して、金属水素化物(MH_n)を生成する反応は次のような熱化学反応式で表すことができ、合金が水素吸蔵するときは発熱を伴い、逆に水素化物から水素が放出されるときは吸熱を伴う。

$$\frac{2}{n}M(\text{固体})+H_2(\text{気体}) \rightleftharpoons \frac{2}{n}MH_n(\text{固体})+\Delta H \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式(1.1)}$$

ここで、ΔHは水素1モル当たりの水素化反応熱(水素化物生成熱:水素化反応のエンタルピー変化)である。また数値nは水素量に対応しており、1～2に近い値である。反応式(1.1)から、周囲水素の圧力が高いかまたは低温では右向き、すなわち金属が水素を吸蔵して水素化物を形成する方向に反応し、逆に水素圧力が低いか高温では左向きの水素化物が金属と水素に分解する反応が起きやすい。反応熱ΔHは通常負の値で各種の水素吸蔵合金に固有の値であり、個々の金属の水素吸蔵反応を特徴付ける物性値である。

表2.1にこれまでに開発された代表的な水素吸蔵合金の組成と水素化物生成熱(ΔH)を示す。水素の吸蔵･放出時の平衡水素圧と温度との関係は、ほとんど反応熱(ΔH)によって決まる。エントロピー変化量(ΔH)によって平衡水素圧が決まるため、合金の組成によ

って平衡水素圧(水素解離圧や水素吸蔵圧)を制御することが出来る。

表2.1　これまでに開発された代表的な水素吸蔵合金の組成と水素化物生成熱

金属水素化物	水素含有率 (wt%)	水素分解圧 (MPa)	生成熱 (kJ/mol H_2)
MgH_2	7.6	0.1 (290℃)	−74.5
$Mg_2NiH_{4.0}$	3.6	0.1 (250℃)	−64.4
$MgCaH_{3.72}$	5.5	0.5 (350℃)	−72.8
Mg_2CuH_3	2.7	0.1 (239℃)	−72.8
$La_2Mg_{17}H_{17}$	2.4	0.5 (30℃)	—
$CaNi_5H_{4.0}$	1.2	0.4 (30℃)	−33.5
$LaNi_5H_{6.7}$	1.4	0.4 (50℃)	−30.1
$MmNi_5H_{6.3}$	1.4	0.34 (50℃)	−26.4
$MmCo_5H_{3.0}$	0.7	0.3 (50℃)	−40.2
$MmNi_{4.5}Mn_{0.5}H_{6.6}$	1.5	0.4 (50℃)	−17.6
$MmNi_{4.5}Al_{0.5}H_{4.9}$	1.2	0.5 (50℃)	−23.0
$LaNi_{4.6}Al_{0.4}H_{5.5}$	1.3	0.2 (80℃)	−38.1
$TiFeH_{1.9}$	1.8	1.0 (50℃)	−23.0
$TiFe_{0.85}Mn_{0.15}H_{1.9}$	1.8	0.5 (40℃)	—
$TiCoH_{1.4}$	1.3	0.1 (130℃)	−57.7

また、合金の単位格子体積と水素解離圧との間には相関関係があり、一般に水素原子が入る空間が小さいほど、解離圧は高くなる。このことは合金を多成分化することによって水素平衡圧の調整が可能であることを示している。

2.3　結晶構造と侵入水素位置

2.3.1　金属中の水素の位置

水素分子は金属表面で原子状水素に分解し、金属格子中に多量に固溶して侵入型水素化物を形成する。母体金属の格子形状はほとんど変わらず、侵入水素原子は格子間位置を占め、水素の規則配列をもった金属水素化物となる。水素原子が占有しうる格子間位置は結晶を構成する原子の隙間であり、4個の金属原子で囲まれた4配位の四面体格子間位置(Tサイト)と6個の金属原子で囲まれた6配位の八面体格子間位置(Oサイ

ト)がある。結晶の格子間位置は、一般に水素原子を容易に収容できる広さをもち、その広さは結晶構造によって異なっている。図2.2 (1)、(2)、(3)に代表的な結晶構造の格子間位置と最近接原子までの距離を示す[6]。

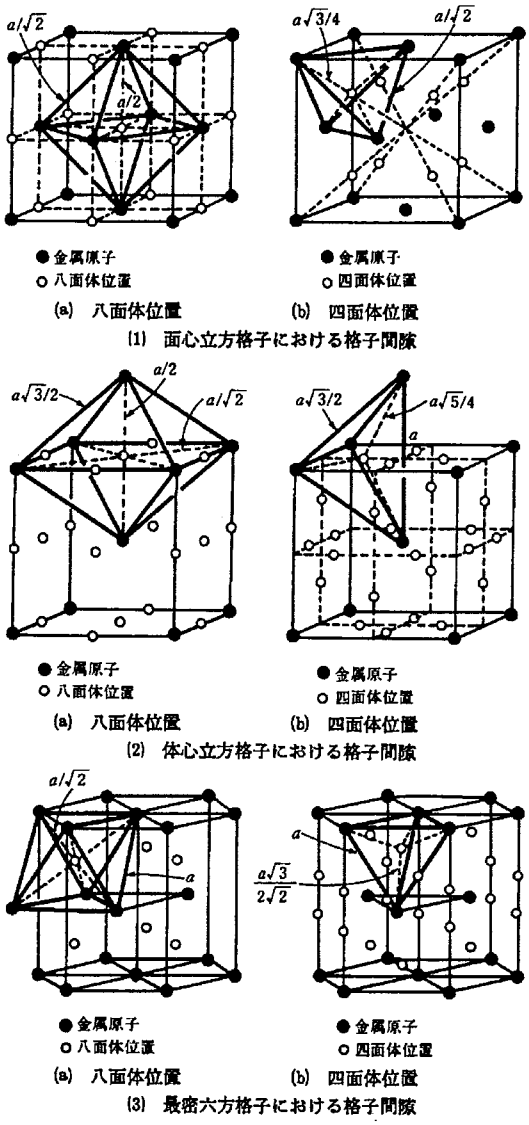


図2.2　代表的な結晶構造の格子間位置

水素原子が八面体格子間位置または四面体格子間位置のどちらに入るかは、金属の原子半径あるいは結晶格子定数に関係している。格子間位置の間隙は、面心立方格子、体心立方格子、最密六方格子、共に八面体位置の方が広いから、金属の原子半径が小さいPdやTiなどの場合には、水素は八面体位置を占め、金属の原子半径の大きい希土類元素やZrなどでは四面体位置を占める傾向がある。

実際の水素位置は、NiやPdなどのように、母体金属が面心立方格子(fcc)の場合には

Oサイト、またV、Nb、Taなどのように、母体金属が体心立方格子(bcc)の場合にはTサイト、Sc、Y、Ti、Zr、希土類元素などのように母体金属が最密六方格子(hcp)の場合には主としてTサイトである。

金属原子1個あたりの格子間位置の数は、面心立方格子中にはOサイトが1個、Tサイトが2個で合計3個、最密六方格子中にはOサイトが1個、Tサイトが1.7個で合計2.7個、体心立方格子中にはOサイトが3個、Tサイトが6個で合計9個である。表2.2に各種結晶構造の最近接距離と水素の侵入位置数を示す。

水素の占有可能性は上記の数だけあるが、通常はこれらの一部だけが占有される。

表2.2　各種結晶構造の最近接距離と水素の侵入位置数

結晶構造	最近接距離		水素侵入位置数 (H)		母合金原子数 (M)	H/M	
	8面体	4面体	8面体	4面体		8面体	4面体
fcc	a/2	$a\sqrt{3}/4$	4	8	4	1	2
bcc	a/2	$a\sqrt{5}/4$	6	12	2	3	6
hcp	$a/\sqrt{2}$	$a\sqrt{3}/2\sqrt{2}$	6	10	6	1	1.7

隙間のサイズについて、代表的な六方晶系の$LaNi_5$に関して言えば、La原子とNi原子を積み重ねたときに出来る隙間は半径0.4Å以上で、そこに水素が入る。水素分子の大きさ約3Åに比べ水素化物中の水素は約1Åと小さく、相互に約2Åまで近づくことができる。なお、水素の原子半径は0.37Å、イオン半径はH^+では0.00、H^-では1.5Åである。一方、体心立方のTiFeは単位格子あたり12個のTサイトと6個のOサイトを有しているが、2個のFe原子と4個のTi原子で囲まれたOサイトだけが水素によって占められる。またTサイトには水素は入らない[7]。

水素が侵入するかしないかは、隙間の大小とその隙間に通じる水素の侵入経路の大小による。金属の格子間位置に水素が入り込むと、格子の膨張が起き、その大きさは金属の種類によらずほぼ一定の水素原子1個あたり2.6±0.5Åとなる[1]。

2.3.2　ラーベス相合金とは

ラーベス相化合物はA-B-2元合金系のAB_2組成でできる金属間化合物の一つで、その成因が構成原子の原子半径比に強く依存した最密充填構造である。金属間化合物は2元以上の合金系にできる構成金属の固溶体とは異なった新しい相の物質をいい、その形成には一定の要因があり、組成、平均電子濃度、特定の結晶構造などで特徴づけられる。例えば、金属間化合物は形成要因と関連して、電子化合物、寸法因子化合物、共有性金属間化合物、侵入型化合物などに分類される。代表的な金属間化合物であるラーベス相はこれらの中の寸法因子化合物であり、原子半径の異なる2種類の原子がその寸法比をうまく生かし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。すなわち、異なる大きさの2種類の原子のうち、大きな原子をAで、小さな原子をBで表すと、原子半径比が1.225($\sqrt{3}/\sqrt{2}$)に近い値をもったAB_2組成のところでラーベス相が形成される。 ラーベス相ではA、B原子はそれぞれ特有の格子位置<A>と<B>を占めるが、<A>と<B>はそれぞれ12×<B>+4×<A>と6×<A>+6×<B>によって取り囲まれた配位数16と12の格子点となっている。

ラーベス(Laves)相合金は1927年に米国のFriauf[8]によって見い出されたが、その結晶学的特徴をつかみ、体系付けたのはラーベス(Laves)である[9]。ラーベスは1939年、金属元素および金属間化合物における原子の大きさの重要性から、金属元素の結晶格子78個の大部分は、面心立方、最密六方もしくは体心立方に属することを指摘した。

ラーベス相には図2.3 (a)(b)(c)に示すように、六方対称の$MgZn_2$(C14、空間群$P6_3/mmc$)型、立方対称の$MgCu_2$(C15、空間群Fd3m)型、および六方対称の$MgNi_2$(C36、空間群$P6_3/mmc$)型の3種類の結晶構造がある[10]。これらのいずれもMg原子層とCu(ZnまたはNi)原子層が交互に積み重なり、Mg原子層は大三角の平面編み目格子を、Cu原子層は大三角もしくはかご目の平面編み目格子を形成している。$MgCu_2$、$MgZn_2$および$MgNi_2$型の相違は、単にA、B原子面の積層の仕方の相違にすぎない。

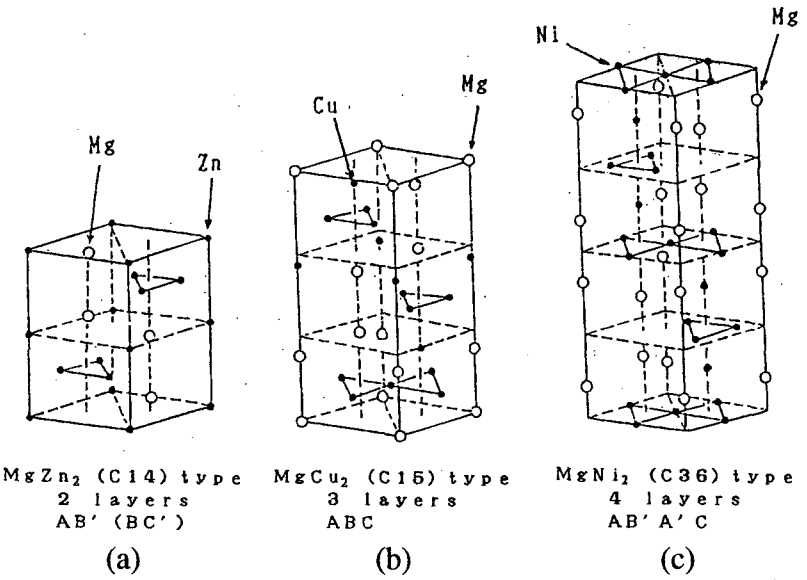


図2.3　ラーベス相に属する3種類の結晶構造

表2.3に示すように、いずれの構造でもA原子層は間隣のもう一つのA原子層と結合して1組となり、二重層を作り、その組の重なり方が各結晶構造で特有のものとなっている[11]。また、表2.4にこれまでに見出されている代表的なラーベス相合金を示す[12]。

表2.3　ラーベス相の結晶構造の各層の重なり方

合金系	結晶構造	積層の連結
$MgZn_2$型	六方晶	AB'
$MgCu_2$型	立方晶	ABC
$MgNi_2$型	二重六方晶	AB' A' C

表2.4　代表的なラーベス相合金

$MgCu_2$型(C15型)
$CaAl_2$, $CeCo_2$, $CeMg_2$, $HfFe_2$, HfV_2, HfW_2, $LaAl_2$, $LaMg_2$, $NdNi_2$, $SmCo_2$, $SmMg_2$, $SmNi_2$, $TaCr_2$, $TiBe_2$, $TiCr_2$, $TiCo_2$, $ZrCo_2$, $ZrMo_2$, ZrV_2, ZrW_2, $ZrZn_2$
$MgZn_2$型(C14型)
$BaMg_2$, $CaLi_2$, $CaMg_2$, $HfCr_2$, $MgCo_2$, $MgZn_2$, $NbFe_2$, $TaFe_22$, $TiCr_2$, $TiFe_2$, $TiMn_2$, $TiZn_2$, WFe_2, $ZrAl_2$, $ZrCr_2$, $ZrMn_2$
$MgNi_2$型(C36型)
$CdCu_2$, $HfMo_2$, $MgNi_2$, $NbZn_2$, $ScFe_2$, UPt_2, $ZrCr_2$

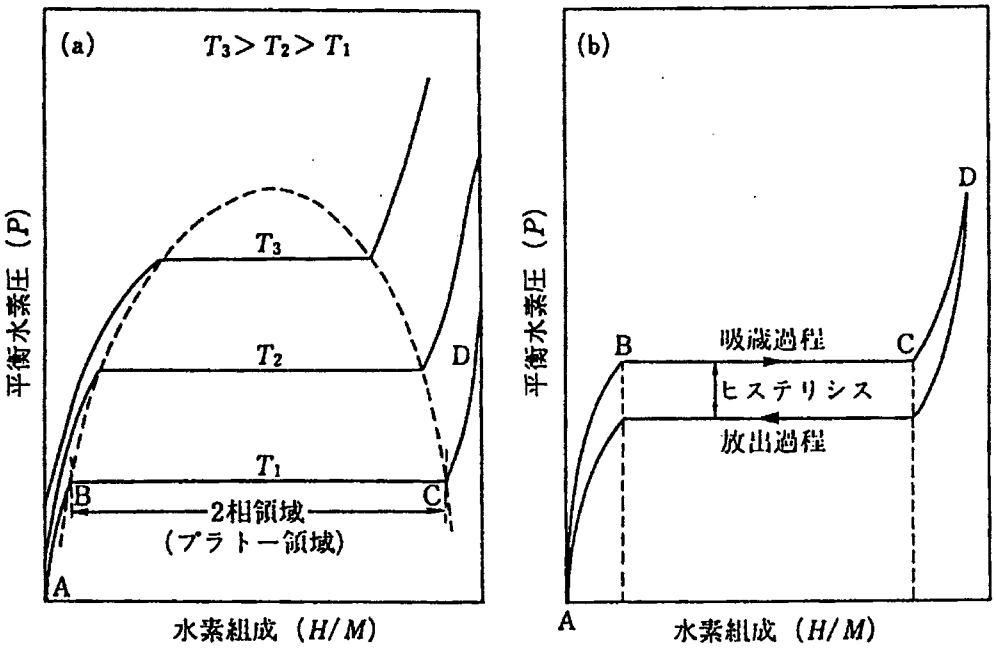
2.3.3　ラーベス相合金の水素化

一般に、希土類金属RあるいはⅣa族遷移金属Tと3d遷移金属Mとの間に、RM_2型あるいはTM_2型のラーベス相合金が形成される。ラーベス相合金では水素の占めうる格子間位置が四面体配位サイトしか存在せず、水素の占めるサイトとしてT2M2、TM3およびM4の三つの配位サイトがあるが、実際には水素濃度の低いうちはT2M2サイトを優先的に占め、残りがTM3サイトを占めている。Westlakeは実験事実を基にした原子配置の幾何学的考察より、安定な水素化物を形成するためには、(a)水素の占める格子間空隙は最低～0.040nm以上のホール半径が必要、また(b)水素と水素の近づきうる最短距離は0.21nm以上必要という二つの条件が満たされなければならないことを経験的に示している[13]。こうしたサイズ効果と安定性を電子論の立場から吟味する試みが重要である。

2.4　水素吸蔵合金の性能評価法

2.4.1　P－C－T特性

水素吸蔵合金を、一定の温度に保ち水素ガス中に置くと水素は合金に固溶し始める。水素圧を上げれば固溶する水素量は多くなるが、やがて限界に達すると水素化物相と呼ばれる新しい構造に変化し始め、すべての金属相が水素化物相に変化すれば、それ以上水素圧を上げても合金に入る水素量はごくわずかにすぎない。このように、一般に水素吸蔵時に発熱反応を伴う金属や合金の場合、金属－水素系の関係は水素圧力(P)－水素濃度 (C)－温度 (T)の相関で表される圧力－組成等温線図(P－C－T特性)と呼ぶ等温線図で合金の性能を評価する。図2.4 (a)、(b)に圧力－組成等温線図を模式的に示す。ここで三本の等温線は、T_1、T_2、T_3と3種類の温度での水素圧力と固相の組成との関係を示したものである。横軸は、水素濃度を表すために全金属原子数に対する吸蔵された水素原子数の比(H/M)を取っており水素組成と言う。縦軸は反応の平衡状態での水素圧力(P)であり対数表示する。なお、横軸には、合金1モル当たりに吸蔵している全水素原子数を取る場合もある。



(a)　圧力－組成等温線図　　(b)　吸蔵・放出過程のヒステリシス

図2.4　P－C－T特性

図2.4に示すように密閉系で一定温度T_1に保ったまま、水素圧力を上げていくと、金属中に水素が溶解し、H/Mは曲線ABにそって急激に増大する。このAB間は金属表面に吸着した水素が解離し、金属相内に水素原子が溶解し固溶体(α相)を作っていく

過程でありB点が限界点である。この場合、金属内に溶解している水素濃度は、金属上の水素圧力の平方根に比例するという“Sievertsの法則”が成立する。水素組成がB点に達すると水素化物相(β相)が形成されはじめ、金属は多量の水素を吸蔵し水素組成が著しく増大する。C点に達するとα相は全てβ相に変わる。BC間はα相とβ相が共存する二相領域であり、その範囲では定温条件で平衡水素圧が一定となり、「プラトー領域」と呼ぶ。プラトーの存在はGibbsの相律から理解できる。式(1.1)のnはプラトー右端における組成と対応している。D点が水素吸蔵量の限界である。一般に水素吸蔵過程と水素放出過程の等温線とはズレを生じ、この現象を「ヒステリシス」と呼ぶ。圧力－組成等温線図(P－C－T特性)は一定温度に対して書かれるが、温度を$T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow T_3$と上げていくと、図2.4のように平衡水素圧は順に高くなる。

P－C－T特性の測定方法は「水素吸蔵合金の圧力－組成等温線(P－C－T線)の測定方法(JIS H7202-1991)」として標準化されている。図2.5にP－C－T特性測定装置の一例を示す。測定方法には主に二種類あり、第一の方法は真空原点法と呼ばれるもので以下の通りである。まず金属に適当な圧の水素を印加して水素化し、次に適当な温度に加熱しながら真空排気して吸蔵水素を排出させる。この操作を反復して合金が水素吸蔵に対して充分に活性になるまで行う。充分に活性化され、真空脱ガスされた合金を水素を含まない出発基準試料とする。この試料に、恒温槽で一定温度に保持しながら、既知体積の蓄圧容器に充填されている水素を導入して水素吸蔵の平衡に到達させる。合金の吸蔵水素量あるいは水素組成は、水素導入前後の圧力変化と系の内容積から気体の状態方程式に基づいて計算で求める。計算の際には、水素は理想気体ではないので、厳密には実在気体の状態式で計算する。この操作を飽和に達するまで繰り返す。次いで、別の温度での測定に移る。本方法は活性化したのち真空排気を行った時点での合金内の水素残量をゼロと見なして計算するが、排気による脱水素が不完全であれば水素組成が不正確となる恐れがある。

第二の方法は、通常活性化前原点法と呼ばれるもので、原点の取り方に違いがある。すなわち、反応容器に所定量の合金を入れ、系内を十分に真空排気する。蓄圧容器には高純度水素ガスを所定圧で導入する。この導入水素量(モル数)はタンク容積と圧力から求められる。次にバルブを開きタンクから反応系内に水素を導入する。合金の水素吸蔵が十分に飽和値に達するまで合金温度を上下したり、水素ガス圧力を加圧･減圧することで水素化･脱水素化を反復する。等温線は通常、放出側から測定し、系外に放出される水素ガスはメスシリンダーなどの水素ガス溜めからの排出で行い、常に水素ガス量は定量され、系内の既知の全水素全量から計算で求められる。既知の内容積の蓄圧容器から導入される水素ガスを都度測定することによって、吸蔵時のP－C－T特性を得ることができる。

水素吸蔵合金の性能を評価するには、第一にこのP－C－T特性を用いる。実用的に優れた合金とは、P－C－T線図のプラトー領域が長く、ヒステリシスが小さく、プラトー圧が数気圧であり、水素吸蔵･放出サイクル寿命が長いものである。P－C－T特性の優れた合金は、多量に水素を吸蔵･放出しうる。これらのほかに、初期水素化が

容易で、水素吸蔵･放出反応が早く、水素化物生成熱が小さく、合金価格が安いことも実用上重要である。

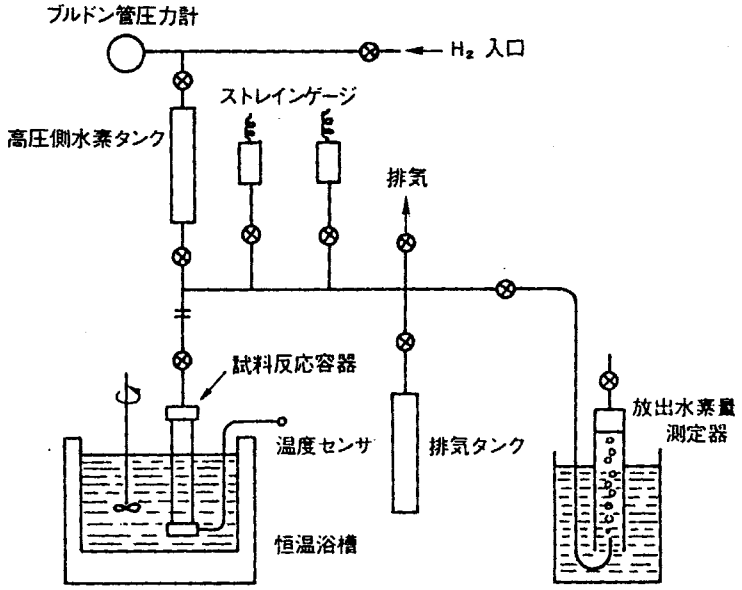


図2.5　水素化特性の測定装置

2.4.2　P－T特性

水素吸蔵合金の反応式(1.1)を熱力学的に述べれば、ΔHは通常、1モルの水素吸蔵についての生成系(水素化物)と元の系(金属と水素)との熱エネルギー差であり、金属－水素間の結合の強さに対応しており、水素化物がエネルギー的に安定か不安定かの目安となる。ΔHの絶対値が小さい場合は水素化による発熱量は少ない。すなわち、水素化物はわずかの熱を与えれば金属と水素に分解し、その水素化物の安定性が低く不安定であることを意味する[14]。

一般に、式(1.1)の反応の平衡定数(K_p)は近似的に次式で与えられる。

$$K_p = (P_{H2})^{-1} \quad \text{式(2.1)}$$

ここで、金属と水素化物の活量(activity: α)は純粋な固体と見なして1とし、水素の活量(fugacity)は定圧では近似的に水素圧力(P_{H2})に等しいとした。

また熱力学の第2法則から

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT\cdot\ln(K_p) \quad \text{式(2.2)}$$

$$K_p = \exp(-\Delta G/RT) \quad \text{式(2.3)}$$

ここで、ΔGは反応の標準自由エネルギー変化量、ΔSは標準エンタルピー変化量、Tは絶対温度、Rはモル気体定数である。

式(2.1)と式(2.2)から

$$\Delta G = RT \cdot \ln(P_{H2}) \quad \text{式(2.4)}$$

$$\ln(P_{H2}) = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R) \quad \text{式(2.5)}$$

が得られる。この式をファント・ホッフ(Van't Hoff)の式と呼ぶ。

ΔHおよびΔSが温度によってあまり変化しなければ、$\ln(P_{H2})$(平衡水素圧の対数)を、1/T(絶対温度の逆数)に対してプロットすると直線が得られる。この直線をVan't Hoffプロットと呼び、水素平衡圧力(P)－温度 (T)直線、すなわちP－T特性と呼ぶ。直線の勾配から式(2.5)の反応のエンタルピー変化量ΔHを、y切片からエントロピー変化量ΔSが求められる。図2.6にこれまでに開発された各種の金属水素化物の水素解離平衡圧の温度依存性をP－T線図で示す。

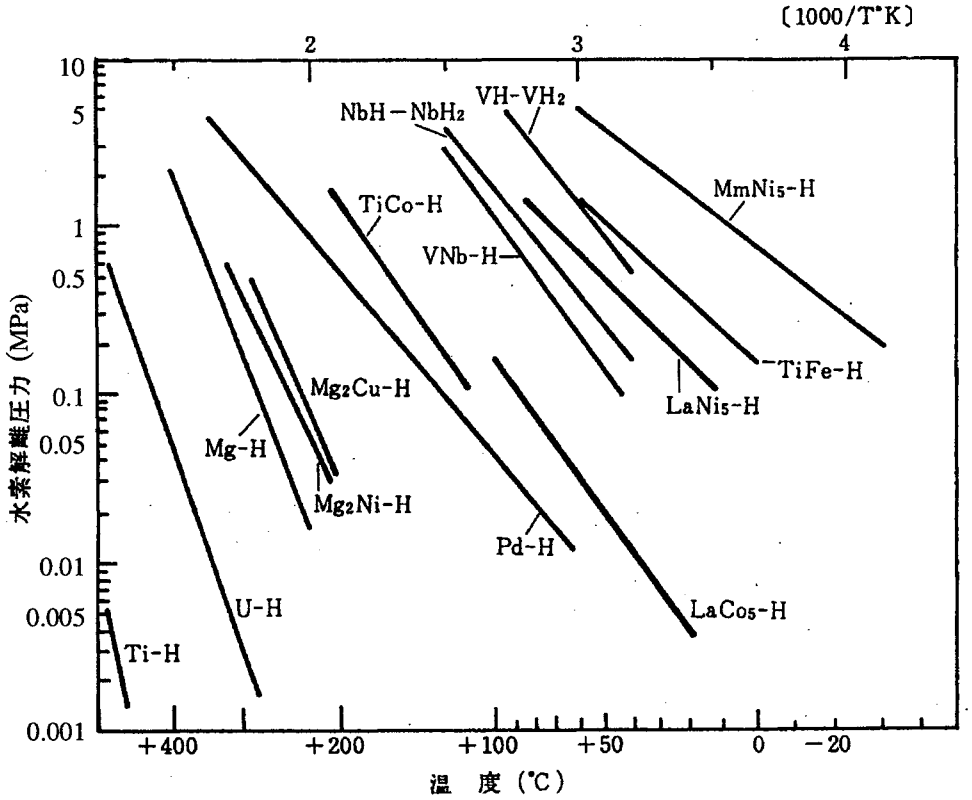


図2.6　各種金属水素化物のP－T特性

ΔHは負の大きな値で発熱反応値であり、ΔSは金属や合金の種類によらず、主として気体水素の存在に依るもので近似的にほぼ−134J/molH_2·Kの一定値である。従って、式(2.5)の反応の平衡水素圧P_{H2}はほとんど標準エンタルピー変化量ΔHによって決まってくると考えてよい。

そこで、理想的な金属水素化物の水素解離圧の範囲を、0.01～1.0MPaの2オーダー

の範囲とすれば、ΔSを約−134J/molH_2·Kとして、ΔHは−29〜−46kJ/molH_2の範囲となり、この値が使用目的に応じた水素吸蔵合金の探索の目安の一つとなる。

第3章
ラーベス相Ti-Mn2元系合金水素化物の開発

本章では、筆者が世界で初めて開発に成功したAB_2型ラーベス相2元系合金水素化物の研究開発過程と、一連の実験によって得られた知見について詳述する。

3.1　緒言

<水素をたっぷり吸う新合金－松下電器で開発－体積の千三百倍も－「クリーン車」実現へ道－常温で反応(朝日新聞)>、<水素貯蔵に新合金－チタン･マンガン系開発－常温で素早く放出－松下電器－材料コストも安い(日刊工業新聞、日本工業新聞)>、いずれも昭和54年(1979年)11月20日(火曜日)の朝刊の見出しである。新聞社の記者が研修のために研究所を見学に訪れたときの土産話として「こんなこともやっている」という形で漏らした談話が記事になった。

以下では、1974年、「究極のクリーンエネルギー水素」の実用化を目指して日本で初めて水素貯蔵用水素吸蔵合金の探索研究をスタートし、翌年の1975年3月の春分の日の前日にTi-Mn2元系水素吸蔵合金の開発に成功し、つづいて最適化をはかった経緯を述べる。

これまでに見出されている金属水素化物の中で、水素貯蔵用材料として比較的実用性があるとされているものに、Mg_2Cu[15]、Mg_2Ni[16]などのMg系、$LaNi_5$[17]で代表される希土類系、FeTi[18]で代表されるTi系などがある。これらの中でFeTi合金は比較的安価であり、水素の解離圧も常温で数気圧あり、吸蔵･放出を繰り返しても劣化しないなどの点で最も実用性が高い。しかし、初期水素化において高温、高圧を要する点や反応速度に難がある。

筆者はこのFeTi合金の欠点を改善し、より実用性の高い水素貯蔵用材料を開発するために行った一連のTi系合金水素化物の研究において、Ti-Mn2元系の一部のものが常温でも極めて容易に水素化することを見い出した。

Ti-Mn2元系合金の水素化物に関しては、これまでにTi-3.25wt%Mn～Ti-16.7wt%Mn合金中の水素の挙動を内部摩擦により調べた染野らの報告[19]と、TiおよびZrの水素化特性に及ぼすCu、Mn、Niなどの合金元素の影響を調べたJonvilleらの報告[20]があるが、これもMnの配合比は33.3at%の場合のみである。筆者が見出した水素化が極めて容易なTi-Mn2元系合金はTi-33.3at%Mn～Ti-66.7at%Mnの組成範囲にあり、本報告はこの組成範囲の合金の水素化について詳細に調べたものである[21-28]。

3.2　実験方法

3.2.1　試料の調製

Ti-Mn2元系合金の状態図はまだ完全なものは得られていないが、Maykuth[29]、Margolin[30]、Waterstratら[31]によってかなり詳細に調べられている。Waterstratら[31]によるTi-Mn2元系合金の平衡状態図を図3.1に示す。この状態図によると、中間相としては、TiMnに近いものでϕ相とρ相、$TiMn_2$に対応するものとしてLaves(ラーベス)相が示され、約32～約45原子%Tiと広い固溶域を有している。

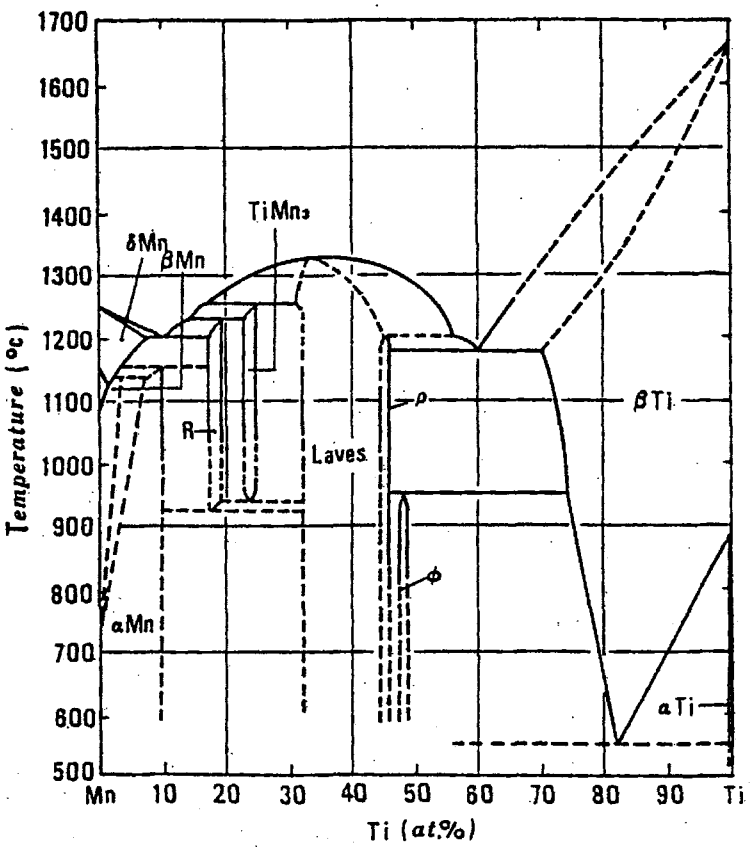


図3.1　Ti-Mn2元素合金の状態図

検討試料は$TiMn_2$～Ti_2Mnの組成範囲の中から表3.1に示すような配合組成のもの7種類とし、アルゴン雰囲気中で水冷銅坩堝を使用し、アーク溶解によって作製した。原材料は直径約8mm、長さ約10mmの純度99.9%の棒状チタンと、厚さ約1.5mm、純度99.99%の板状電解マンガンを10mm角ぐらいの大きさに分割して用いた。アーク溶解は試料の均一性を良くするために、一溶解毎に裏返して5～6回溶解を繰り返した。

アーク溶解による減量はすべて1%以下であったが、Mnの方が蒸気圧が高く飛散しやすいので減量のほとんどはMnによるものであった。所望の合金組成を得るため配

合組成は減量を考慮した。

こうして得られたボタン状の合金塊は比較的もろく容易に破砕可能である。試料を数個に分割して、一部をX線回折および化学分析用の試料とし、残りをそのまま水素化用の試料とした。X線回折は、FeKα線を用い粉末法によって行った。

表3.1　試料の組成

No.	x (for $TiMn_x$)	組成(原子%)	
		Ti	Mn
1	0.5	66.7	33.3
2	0.75	57.1	42.9
3	1.0	50.0	50.0
4	1.25	44.4	55.6
5	1.5	40.0	60.0
6	1.75	36.4	63.6
7	2.0	33.3	66.7

3.2.2　水素化および特性測定法

金属を水素化物にするには高圧水素ガスと反応させて行うのが普通であるが、最初に水素化を行う場合には、金属の表面に酸化被膜や、吸着ガスなどが付着しているために水素化がさまたげられ、完全に水素化するまでに非常に長時間を要するものもある。このような場合には何らかの活性化処理を行う必要がある。

例えばFeTi合金の初期水素化では、あらかじめ試料を10メッシュぐらいの粒状にしておいて400～450℃で真空脱ガスした後、室温まで温度を下げ、約6.5Mpaの高圧水素ガスと接触させることによって水素化されるが、完全に水素化させるためには上記の操作を繰り返す必要がある。これに対して、$LaNi_5$のように比較的水素化が容易で、塊状のままでも特別な活性化処理なしに水素加圧のみで充分水素化するものもある。

一方、水素化物の特性を知るためには、金属中の水素濃度(H/M)と水素解離平衡圧(P_{H2})と温度との関係を測定する必要がある。そこで、水素化および水素化物の特性測定用としては前章の図2.5に示したような密閉可能なSieverts装置を使用し、温度−70℃～100℃、水素圧力0.01Mpa～10Mpaの範囲で測定した。

この装置は高圧水素ガス導入部、水素ガス貯蔵容器(内容積30ml)、試料反応容器(内容積約20ml、内径10mm)、試料加熱部、排気タンク(内容積73ml)、真空排気系、排出水素量測定系(水上置換法)、圧力測定系などより構成されている。高圧水素ガスは市販の純度99.99%、13.0MPaの水素ボンベを用い、これを約4.5MPaに減圧して水素導入部より装置内に導入する。圧力の測定はブルドン管式コンパウンド圧力計(最高10MPa)と自動記録用としてストレインゲージ式圧力変換器(高圧用: 10MPa、負圧用:

0.2MPa)を併用する。

水素化特性の測定は、試料を5～10メッシュの大きさに砕いたもの約20gを反応容器に入れ、装置の内部を常温で真空脱ガスした後、約4.0MPaの高圧水素ガスを水素ガス貯蔵容器に充填しておき、ストレインゲージで圧力を記録しながらこの高圧水素ガスを反応容器に導入する。試料が水素を吸蔵すると圧力が下がるので、この操作を試料が完全に水素化するまで繰り返し、全吸蔵水素量を圧力変化より算出する。

一般に金属が水素を吸蔵する際は発熱反応となるので、水素化すると試料の温度は上昇する。この温度変化は、反応容器底部に装着した熱電対で圧力変化と同時に記録する。試料の温度は100℃以下では恒温浴槽で、さらに高温の場合には電気炉で常に一定温度に保持されている。

圧力—組成等温線(P－C－T特性)の測定は、本実験では水素解離圧—水素濃度等温線を測定した。その具体的方法は以下の通りである。すなわち、あらかじめ飽和するまで水素化させた試料を所定の温度に保ち、その温度における水素解離圧が0.1MPa以上の場合には、ニードルバルブを通じて一定量の水素を段階的に放出し、放出した水素の体積は水上置換法で測定し、その後平衡に達したときの圧力をストレインゲージで測定する。この操作を平衡圧力が約0.2MPa以下になるまで繰り返し、0.2MPa以下になったら、ストレインゲージを負圧用に切り替え、排気タンク内をロータリーポンプで真空に引き、反応容器より排気タンク内に水素を放出させ、圧力の変化を記録し、この操作を繰り返して0.2MPa以下の解離圧と放出水素量を測定する。

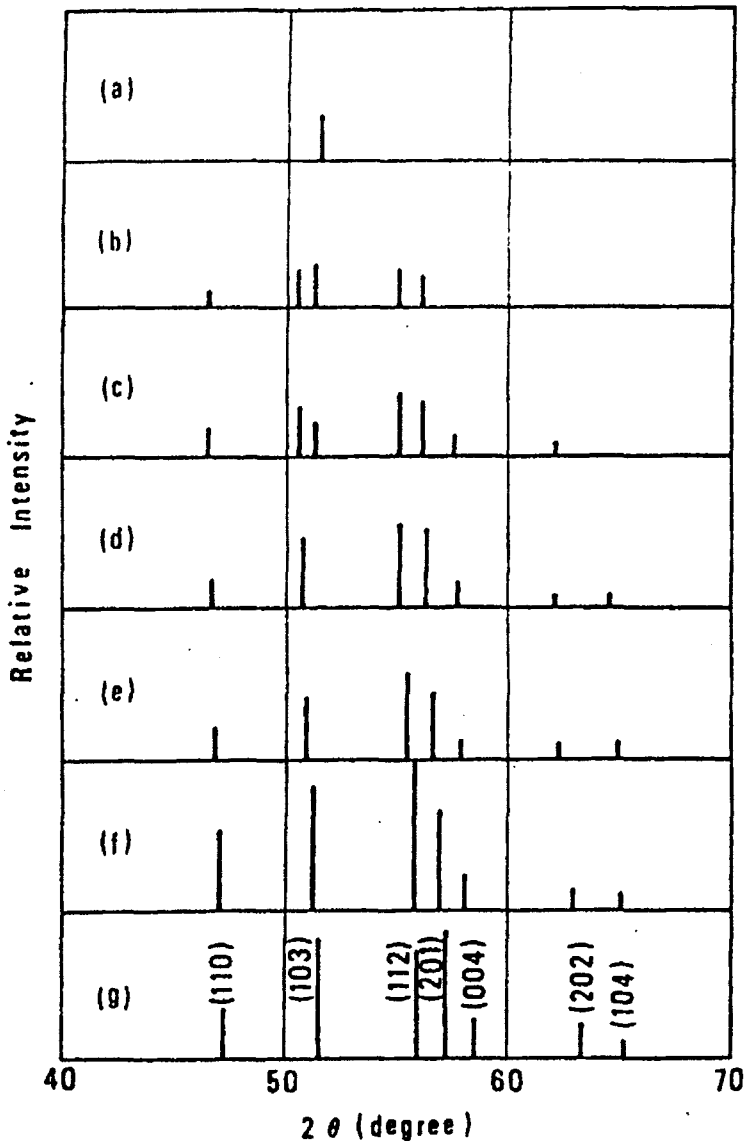
以上の測定結果を、あらかじめ試料を入れないで測定しておいたPV曲線の変化と比較して正味の放出水素量と解離平衡圧の関係を算出して解離圧－組成等温線(P－C－T特性)を得る。

温度を変えて同じような測定を行う場合には、その前の測定で試料中に残存していた水素量を次の測定時の吸蔵水素量に加算する。また試料中に残存している水素を完全に除去するためには、試料を10^{-2}Pa以下の真空中で500℃、30min以上加熱して脱ガス処理を行う。

3.3 実験結果

3.3.1 X線回折

図3.2にTi-Mn2元系合金各試料のX線回折結果を模式図で示す。各回折線の強度は、試料間の組成の均一性の良否も比較できるように、全試料で最も高いピークを基準にノルマライズした。図中に示した$TiMn_2$の回折線に対応する面指数はASTMカードより決定した。



(a) $TiMn_{0.5}$ (b) $TiMn_{0.75}$ (c) $TiMn_{1.0}$ (d) $TiMn_{1.25}$
(e) $TiMn_{1.5}$ (f) $TiMn_{1.75}$ (g) $TiMn_{2.0}$

図3.2 Ti-Mn2元系合金試料のX線回折パターン

各試料はアーク溶解したものをそのまま粉砕したので、図3.1に示したTi-Mn2元系合金の平衡状態図の対応する合金相とは必ずしも一致しない回折結果となった。

$TiMn_2$～$TiMn_{1.25}$の組成範囲では、状態図通りにすべて$MgZn_2$型(C14型)のラーベス相であったが、$TiMn_{1.0}$～$TiMn_{0.75}$の範囲では、Margolin[30]らのas-castの場合に相当するγ相とβ-Tiに対応すると思われる回折線が見られた。Margolinら[30]によると、γ相はas-castの場合には約43～58原子%Tiの組成に現れ、1150℃で24時間アニールしたものでは43原子%Tiの場合にのみ現れると言われている。そして、このγ相も、$TiMn_2$と同じ結晶構造で、53原子%Tiではa = 0.4906nm、c = 0.8040nmであると言わ

れている。$TiMn_{0.5}$ではβ−Tiに対応すると思われる回折線のみでγ相はほとんど認められなかったが、組織の顕微鏡観察より、やはりγ相とβ−Tiからなっていることを確認した。$TiMn_{0.5}$の顕微鏡組織の一例を図3.3示す。

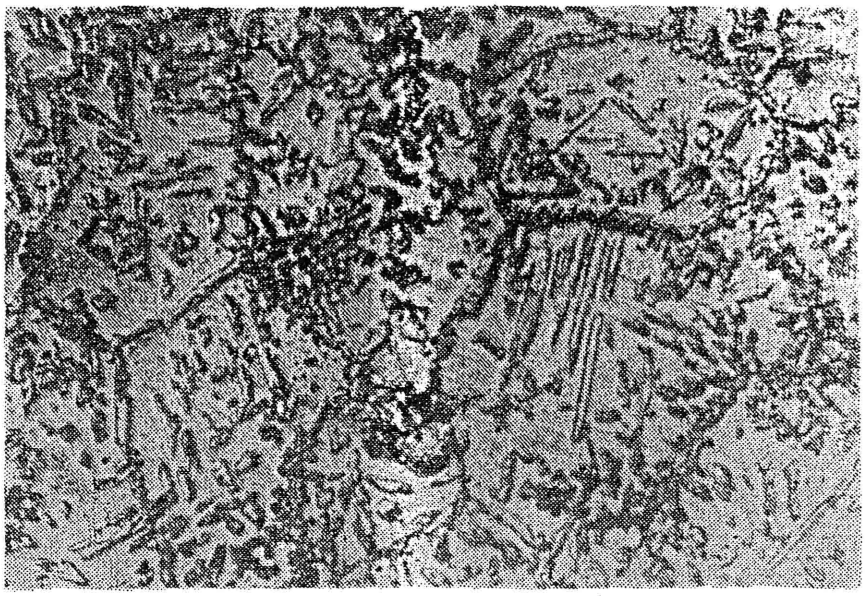


図3.3　$TiMn_{0.5}$合金の顕微鏡組織写真 (×600)

以上の結果から、アーク溶解したままのTi-Mn合金は、約32～58原子%Tiの組成範囲では、Tiの配合比が多くなるとβ−Tiが現れるが、母相は同じ$MgZn_2$型(C14型)のラーベス相となることがわかった。組成の均一性は図3.2に示すように、$TiMn_2$に近いものは良好だが、Tiの配合比が多くなるにつれて悪くなっていた。また、X線回折結果より算出した各試料の格子定数aおよびcと組成との関係を調べると、図3.4に示すように、状態図のラーベス相の範囲(32～45原子%Ti)では格子定数が組成比とともに直線的に変化しており、いわゆるVegardの法則を満足することが確認された。γ相+β−Tiの範囲では格子定数の変化はほとんどなく、Tiの配合比が多くなるにつれてβ−Tiの比率が増大することがわかった。

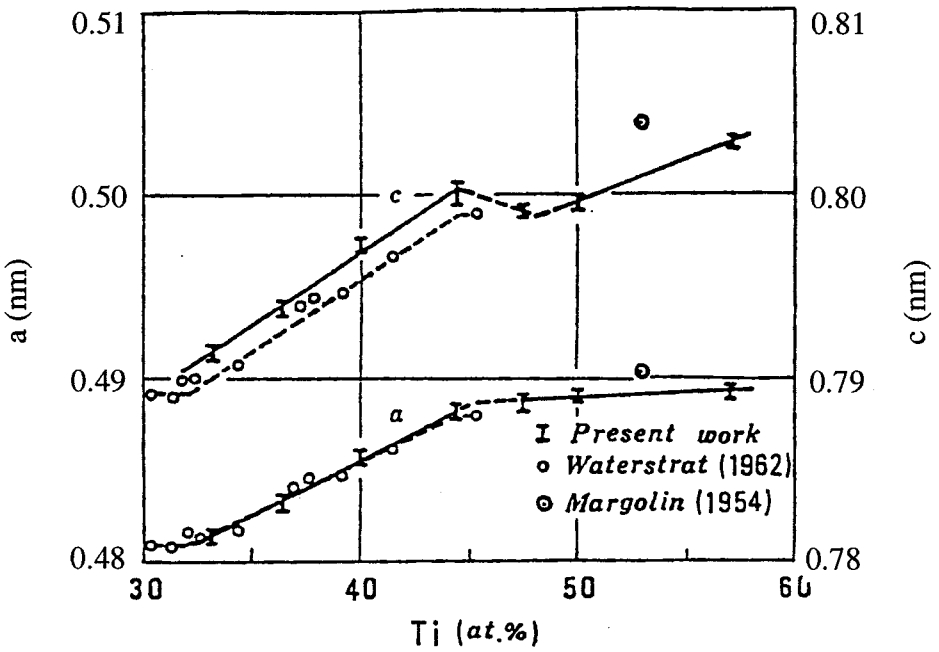
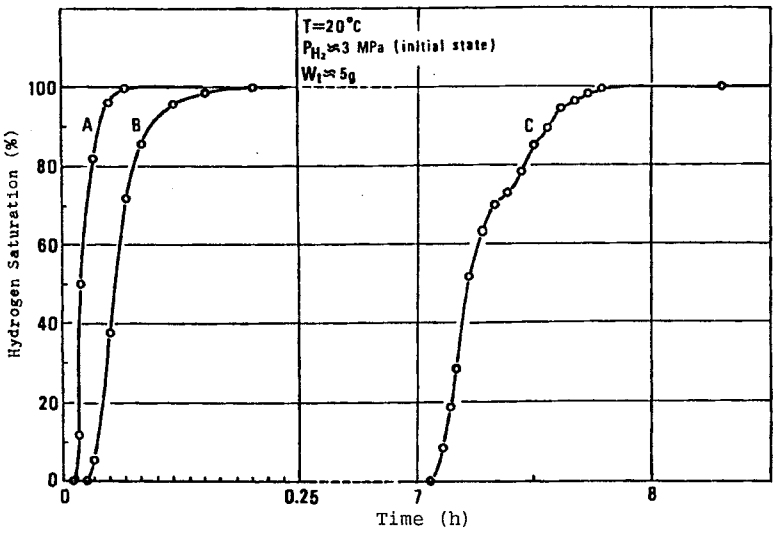


図3.4　Ti-Mn2元系合金の組成と格子定数の関係

3.3.2　水素化特性

初期水素化は各試料とも室温で水素圧3.5MPaにて行った。試料の中で$TiMn_2$と$TiMn_{1.75}$はほとんど水素を吸収しなかったが、その他のものは3.5MPaの水素ガス圧を加えると直ちに、しかも急激に水素化し始め、比較的短時間で水素化が完了した。図3.5に$TiMn_{1.0}$および$TiMn_{1.5}$の初期水素化曲線を示す。図中に比較のために同じ条件で水素化した$LaNi_5$の初期水素化曲線も示しておいた。



(a) $TiMn_{1.0}$　(b) $TiMn_{1.5}$　(c) $LaNi_5$

図3.5　Ti-Mn2元系合金の初期水素吸蔵速度

この初期水素化曲線は、初期水素圧3.0MPaとし吸蔵後の飽和水素圧が2.0MPa以下にならないように、試料の量を少なくして(約5g)水素圧を加えた時点からの圧力変化を直接記録することによって測定した。

Ti-Mn合金は初期水素化のみで非常に微細な粉末となる。図3.6に塊状のTi-Mn2元系合金が水素を吸蔵して微粉化する様子を示す。また、一度水素化し、微粉末化したTi-Mn水素化物は非常に活性で、真空中で500℃に加熱して吸蔵水素を完全に除去した後でも、急に空気中に取り出すと発火する場合がある。不活性ガス雰囲気中で取り出して、徐々に空気に触れさせると発火しない。このようにして取り出した試料の走査型電子顕微鏡写真(SEM写真)の一例を、図3.7に吸蔵・放出を10回行った後の$LaNi_5$と比較して示す。

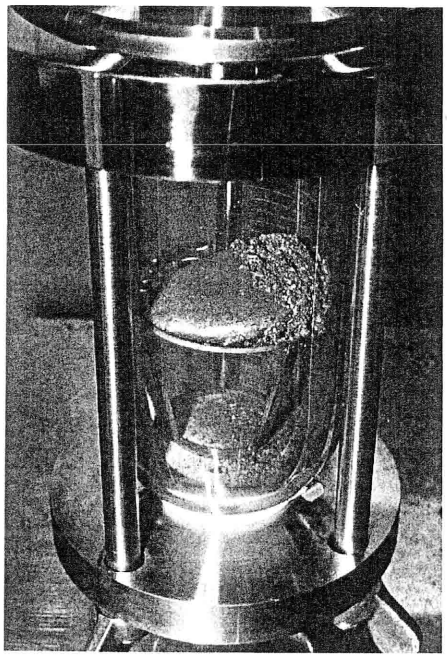
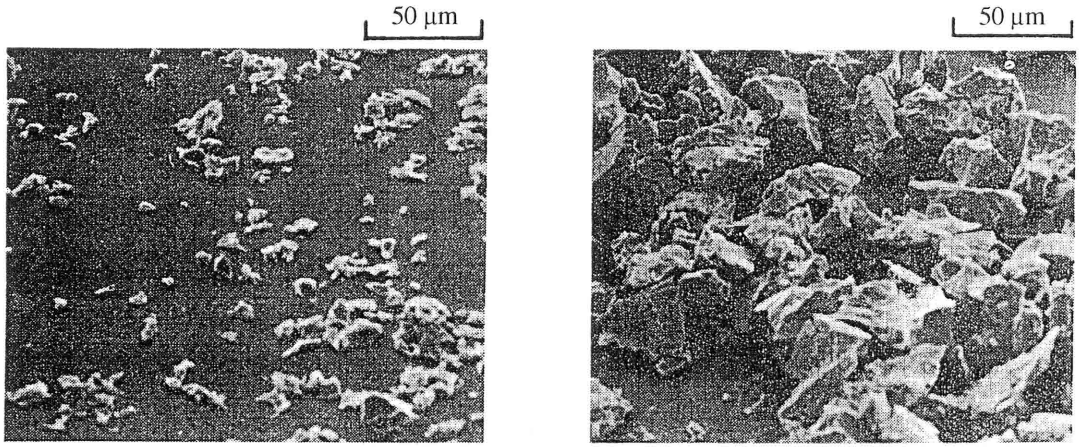


図3.6　Ti-Mn2元系合金の初期水素化の様子



(a) $TiMn_{1.25}$ (初期水素化後)　　(b) $LaNi_5$ (水素吸蔵, 放出10回後)

図3.7　水素吸蔵放出後の水素吸蔵合金の状態

3.3.3　P－C－T特性

充分飽和するまで水素を吸蔵させた試料について、水素を放出する際のP－C－T線図を種々の温度で測定した。その中から、$TiMn_{1.0}$と$TiMn_{1.5}$の場合について、図3.8および図3.9に示す。$TiMn_{1.0}$の場合には、各温度におけるP－C－T線図に水素を放出しても圧力変化の少ない、曲線の傾斜のゆるやかな部分(プラトー領域)がほとんどないが、$TiMn_{1.5}$の場合には明らかにプラトーらしきものが認められた。

前章でも述べたように、水素吸蔵合金としてはこのプラトー領域がH/Mの広い範囲にわたって平坦で、しかもプラトー領域の平衡圧(プラトー圧)が常温で数気圧あることが望ましい。

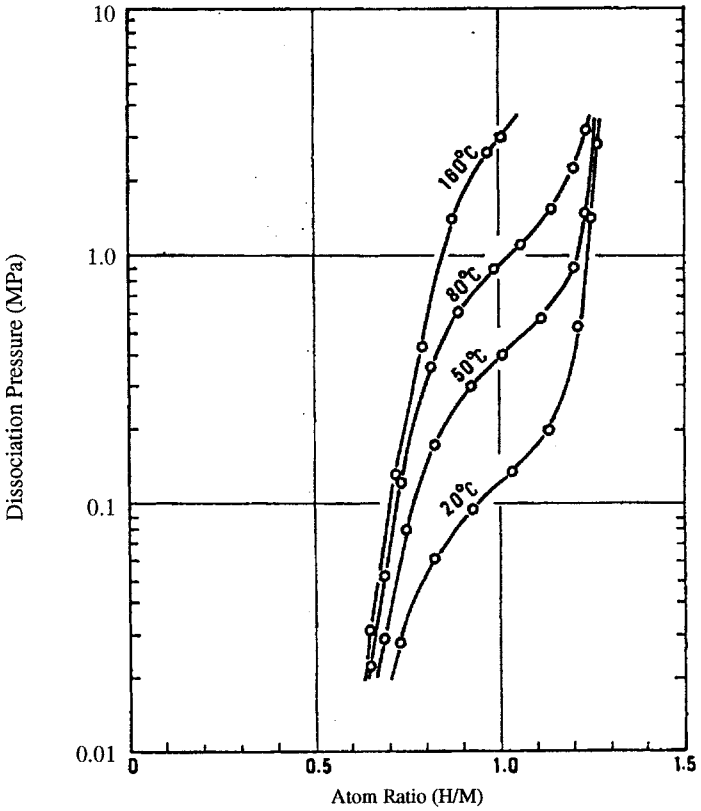


図3.8　$TiMn_{1.0}$-H系のP－C－T特性

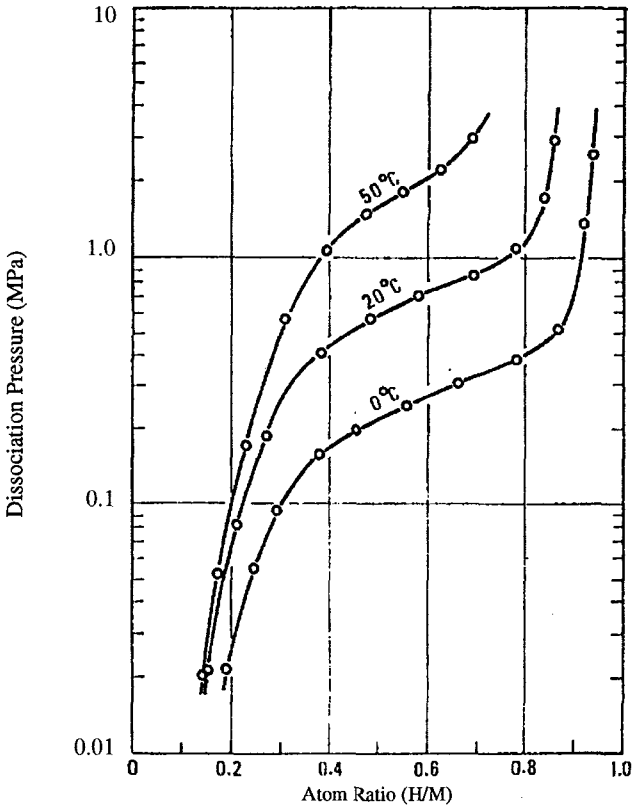


図3.9　$TiMn_{1.5}$-H系のP－C－T特性

図3.10に常温における各試料の水素解離時のP－C－T特性をまとめて示す。これより$TiMn_{1.5}$が一番プラトーもはっきりしており、プラトー圧も常温で数気圧あることから、水素貯蔵材としてはTi-Mn2元系合金の中で最も適していることがわかる。また$TiMn_{1.5}$の場合には常温で3.5MPaの水素圧の印加により、飽和状態で$TiMn_{1.5}H_{2.14}$の水素化物が得られたが、この水素量は約200ml/gであった。

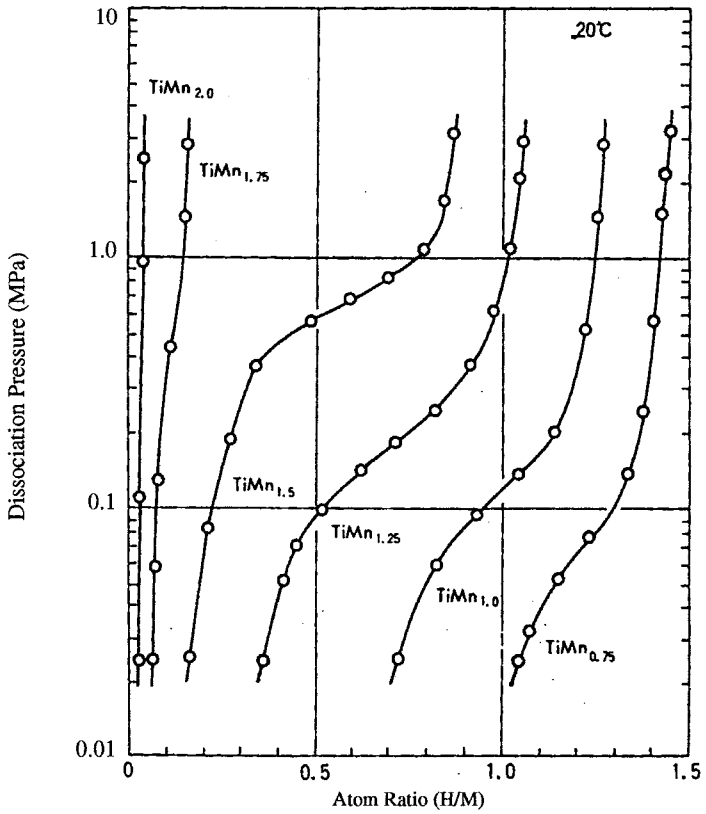


図3.10　各種Ti-Mn2元系合金のP－C－T特性 (20℃)

3.3.4　P－T特性

図3.9の等温線より、水素濃度H/M = 0.6における解離(放出)圧の対数と温度の逆数との関係をプロットすると図3.11の直線が得られ、この直線がファント・ホッフ(Van't Hoff)の式

$$\ln(P_{H2}) = (\Delta H/RT) - (\Delta S/R) \quad \text{式(2.5)}$$

にしたがうことから、水素化によるエンタルピーの変化(生成熱)ΔHと、エントロピーの変化ΔSを求めると、それぞれΔH = −29.3kJ/molH_2、ΔS = −116.4J/K·molH_2の値が得られた。

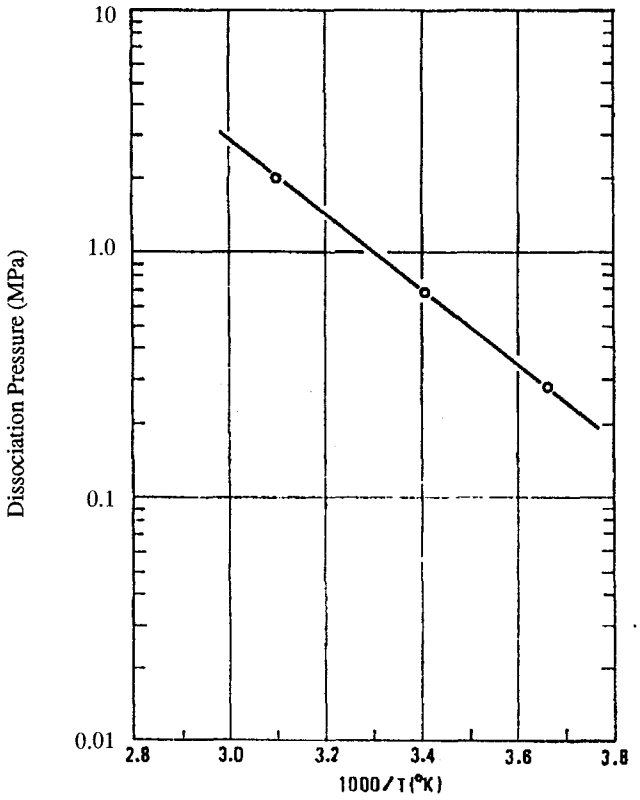


図3.11　$TiMn_{1.5}$-H系のP－T特性 (H/M = 0.6にて)

図3.10から常温における吸蔵水素量(P_{H2} = 3.5MPaの場合)および放出水素量(P_{H2} = 0.1MPaの場合)と組成との関係を求めると図3.12のようになった。これより、吸蔵水素量はTiの配合比が大きくなるにつれて増大するが、放出水素量は$TiMn_{1.5}$(40at%Ti)の付近でピークとなり、Tiの配合比がさらに大きくなると逆に減少することがわかった。

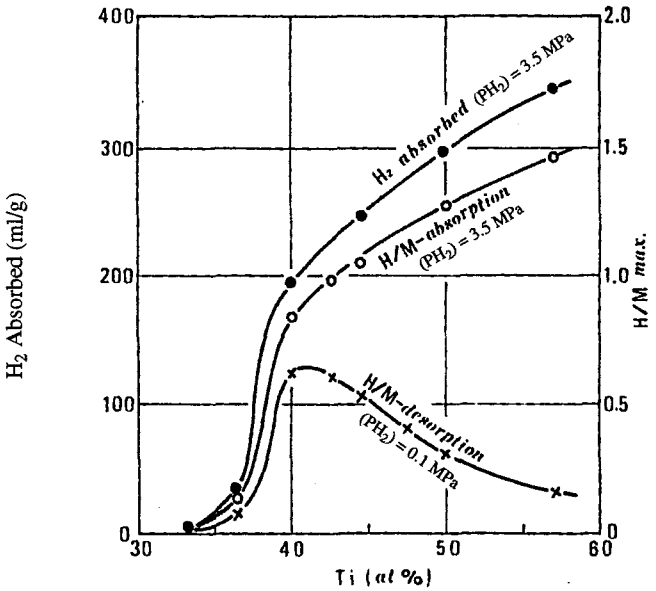


図3.12　Ti-Mn2元系合金の組成に対する水素吸蔵水素量、放出水素量の変化 (20℃)

$TiMn_{1.5}$の水素化物の常温における水素放出率は約75%であった。また水素放出率も考慮した場合の良好な水素化特性の得られる組成範囲は大体39～45原子%Tiの範囲と考えられる。

3.4 実用的水素吸蔵合金の具備すべき条件

3.4.1 結晶格子定数と水素化特性

上記のTi-Mn2元系水素吸蔵合金の特性を元に、実用的な水素吸蔵合金の開発指針である“合金の具備すべき条件”を考察する。

$TiMn_2$は六方晶C14型($MgZn_2$型)のラーベス相に属しており、このラーベス相は、約32～45原子%Tiとかなり広い固溶範囲をもっている。この固溶範囲では、格子定数aおよびcはTiの配合比と共に直線的に変化しているので、同じ結晶構造で格子定数のみが変化した場合の水素化特性との関係を調べるには好都合である。今回の一連の実験では、このラーベス相の固溶範囲の中に$TiMn_2$、$TiMn_{1.75}$、$TiMn_{1.5}$、$TiMn_{1.25}$の4種類の試料が含まれているがX線回折の結果ではいずれもC14型($MgZn_2$型)のラーベス相の単一相からなっていた。ここで格子定数と吸蔵水素量、格子定数と放出水素量、格子定数と解離圧との関係を調べてみる。

図3.4と図3.12より、吸蔵水素量は格子定数が大きくなるにつれて増大しているが、特に$TiMn_{1.75}$(36.4at%Ti)と$TiMn_{1.5}$(40at%Ti)の間で急激に増大しており、この間に水素化に必要な格子の広がりの下限が有るものと思われる。一方、放出水素量は$TiMn_{1.5}$の付近にピークがあり、それ以上格子定数が増大しても逆に減少している。これは、ラーベス相において、Tiが過剰になるとラーベス相+(β-Ti)またはγ相+(β-Ti)となり、これを水素化すると安定なTiの水素化物が生じるために合金中への残存水素量が多くなるものと考えられる。

また、図3.4と図3.10より水素解離圧と格子定数の関係を調べてみると、格子定数が小さくなるほど解離圧は増大している。

3.4.2 水素化物生成熱と水素化特性

Ti-Mn2元系水素吸蔵合金の解離圧の変化を、Ti-Mn系合金の水素化物の生成熱との関連において考えてみる。単体金属の水素化物生成熱[32]を図3.13に示す。図のようにⅣa族であるTiは比較的大きな負の溶解熱を持っているが、Ⅶa族のMnは、他のⅥa～Ⅷ族のものがPdを除いて正の溶解熱を持っているのに対して、Pdと同じように比較的小さい負の溶解熱をもっているので、Ti-Mn合金の水素溶解熱は、Mnの配合比が大きくなるほど小さくなる。したがって、Ti-Mn合金の水素化物生成熱は、Tiの配合比が増すにつれて大きくなり、より安定な水素化物を作るために解離圧が低くなるということが考えられる。

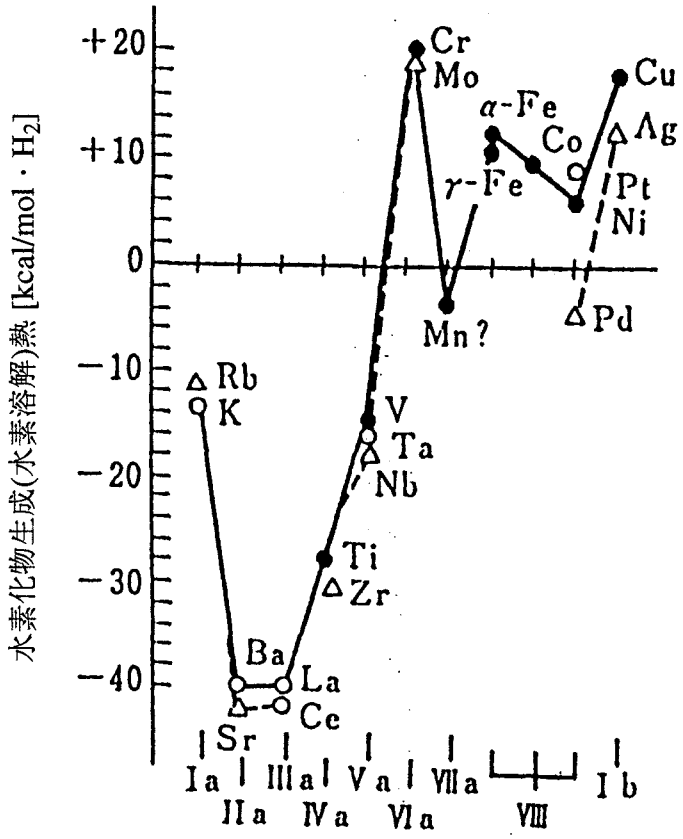


図3.13　単体金属水素化物の生成熱

Van Malら[33]は$LaNi_5$型の化合物や、一部のラーベス相化合物およびこれらの水素化物の安定性に関して、安定性の逆転則"rule of reversed stability"なる理論を提案している。この理論は、$LaNi_5$の水素化物とその水素化物を例に取れば、$LaNi_5$に水素が侵入すると、一方ではLa-Hの結合が生じるために安定性が増すが、他方ではLa-Niの結合が減じるために安定性が悪くなるので、安定性の尺度に化合物の生成熱を用いると、$LaNi_5$の水素化物の生成熱は主としてLaの水素化物の生成熱と、$LaNi_5$の生成熱の差によって決まるので、$LaNi_5$の安定性が大きいほど、その水素化物の安定性は逆に小さくなるという考えに基づいている。

この理論を$TiMn_x$化合物とその水素化物に適用してみる。$TiMn_x$の生成熱のデータが得られなかったのでMiedema[34]の遷移金属の2元合金における生成熱の計算式を用いて算出すると$\Delta H(TiMn_2) = -71.6$kJ/mol、$\Delta H(TiMn_{1.5}) = -68.2$kJ/mol、$\Delta H(TiMn_{1.0}) = -59.4$kJ/molとなり、xが小さくなるにつれて安定性が悪くなることがわかった。したがって、安定性の逆転側からすれば、$TiMn_x$の水素化物の安定性は、xが小さくなるほど良くなるはずである。$TiMn_2$は格子定数が小さ過ぎるために水素化物を作らないので、$TiMn_{1.5}$、$TiMn_{1.25}$、$TiMn_{1.0}$の水素化物の安定性を比較すると、図3.10のxを変えた場合のP−C−T線図より、xが小さくなるにつれて水素解離圧が低く

なる傾向にあることから、$TiMn_x$とその水素化物に関しては安定性の逆転則がよく適合するといえる。

3.4.3　結晶性と熱処理効果

Ti-Mn2元系の中で最も特性のよい$TiMn_{1.5}$の場合でもプラトーの傾斜が大きいのは、$TiMn_2$と同じラーベス相の単一相ではあるが、正規組成の$TiMn_2$よりもTiが過剰であるために、アーク溶解したままでは過剰のTiが試料全体に均一に固溶していないためと考えられる。そこでアーク溶解したままの$TiMn_{1.5}$の試料をWaterstratら[31]と同じ方法で、1100℃で真空中またはアルゴン中で10～30時間(h)、均質化熱処理した。その結果、X線回折のピークの形状は鋭くなり、合金の均質性と結晶性は共に著しく向上した。水素化後、解離時のP－C－T特性を測定した結果、図3.14に示すようにプラトー域の拡大と平坦化に顕著な効果が認められた。

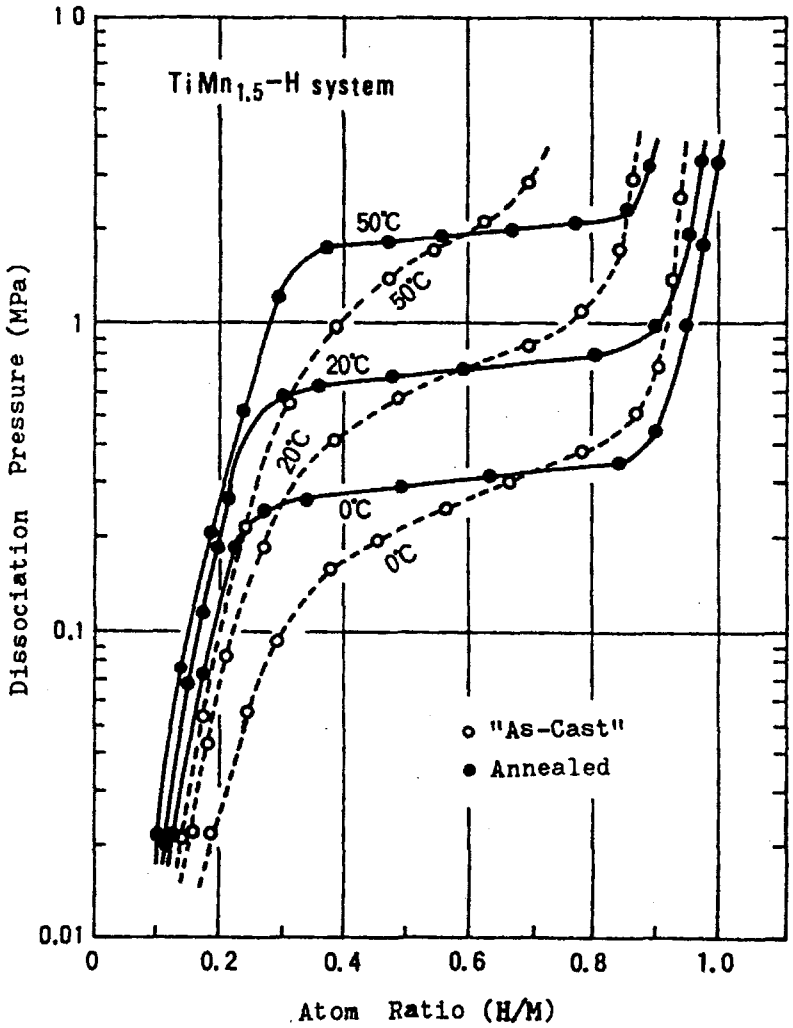


図3.14　$TiMn_{1.5}$-H系のP－C－T特性における熱処理効果

さらに、熱処理による合金の変化を調べるために、X線回折によって結晶性、均質性などを調べた。$TiMn_{1.5}$について熱処理前後の結果を図3.15に示す。熱処理により回折パターンのピークの形状が鋭くなり、合金の結晶性と均質性はともに著しく向上していることがわかる。

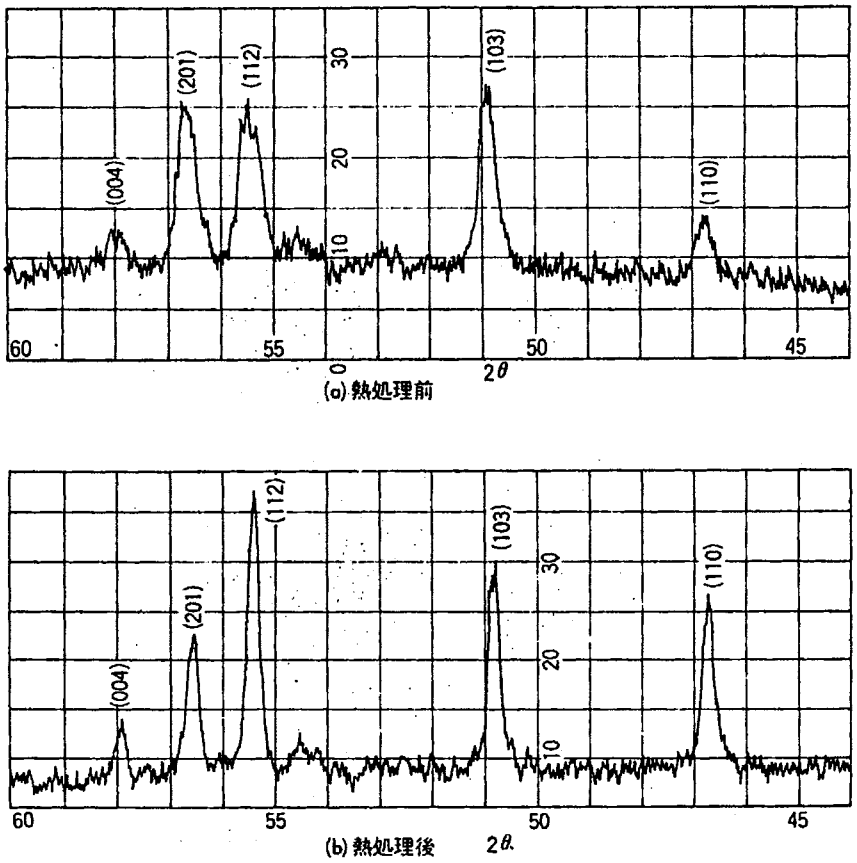
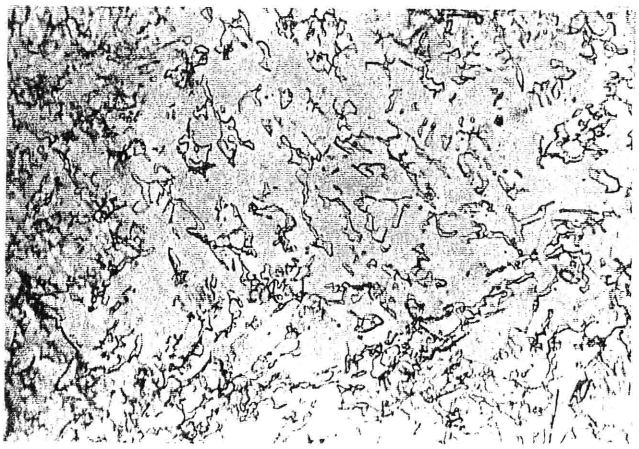
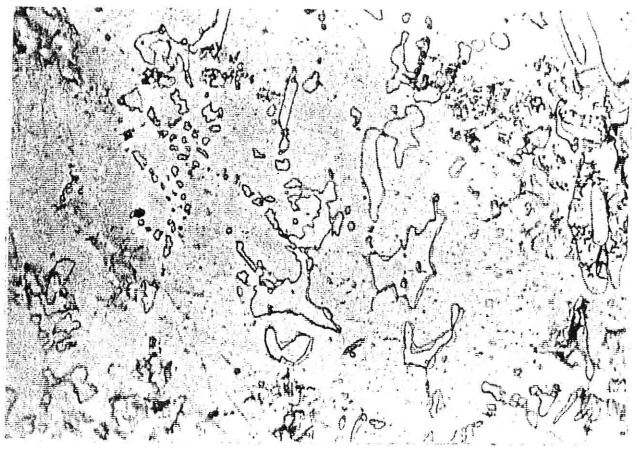


図3.15　$TiMn_{1.5}$の熱処理前後のX線回折パターン

次いで合金組織を観察した。各試料を鏡面に仕上げて、5～6%濃度のフッ化水素酸プラス塩酸(5～10ml)の混合液で4～6秒エッチンングして組織を出し、光学顕微鏡で観察した。その結果を図3.16に示す。図の(a)は無処理のTiMn1.5、(b)は1100℃、50時間真空中で熱処理したものである。図のように、組織は島状組織とラーベス相からなるマトリックス組織からなり、熱処理によって島状組織は丸みをおびて小さくなっていく傾向が見られ幾分減少した。島状組織はβ-Tiとラーベス相との共晶組織であると思われる。熱処理によってTiリッチ相がマトリックス相に固溶し均質化が図られたものである。



(a) as-cast (熱処理なし) (×400)



(b) 1100℃、50h 熱処理後、急冷 (×400)

図3.16　$TiMn_{1.5}$の熱処理による合金組織の変化

熱処理後の$TiMn_{1.5}$の各種温度(−45℃～+50℃)における水素吸蔵･放出時P－C－T特性を図3.17に示す。図のように水素吸蔵･放出ヒステリシスは低温度ほど大きかった。今後、これらの課題はTi-Mn多元系合金を検討することによって改善していく。

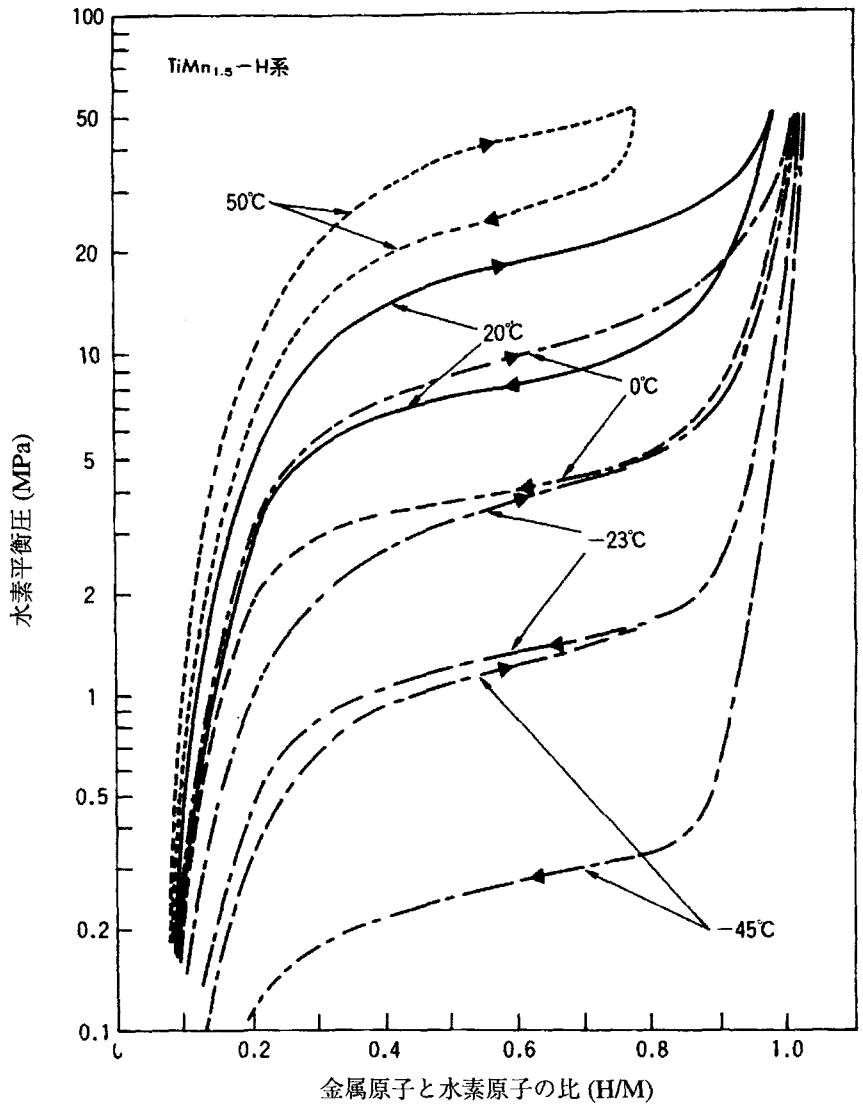


図3.17　$TiMn_{1.5}$-H系 (熱処理後)のP－C－T特性

つぎにTi-Mn2元系合金の熱処理前後について、常温での水素の吸蔵量、放出量と組成の関係を図3.18に実線で示す。これより熱処理によって放出量に大きな改善効果が認められ、40at%Ti付近では放出量が増え、それ以上になると減少し、50at%Ti以上では放出しなくなることがわかる。これは放出時の平衡圧力が著しく低下することに起因している。

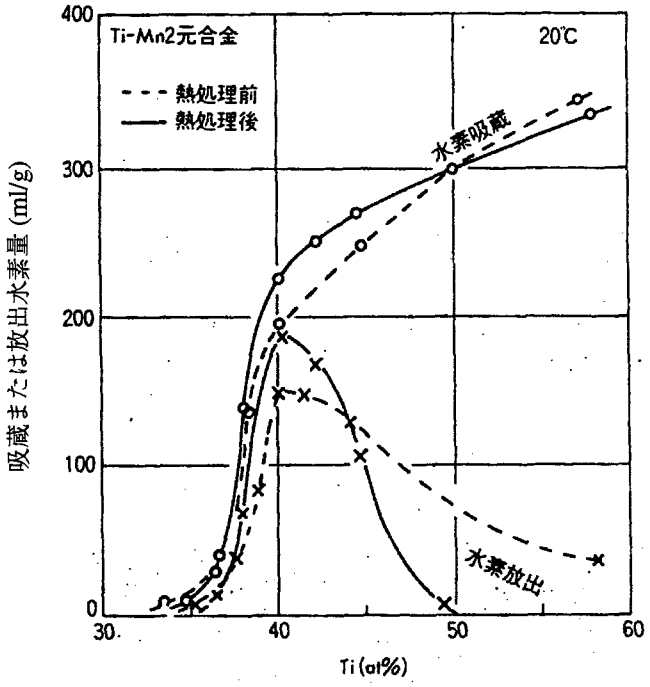


図3.18　Ti-Mn2元系合金の熱処理による水素吸蔵量、水素放出量の変化 (20℃)

熱処理後の$TiMn_{1.5}$は常温で$TiMn_{1.5}H_{2.4}$の水素化物を形成し、約225ml/gの水素を吸蔵し、0.1MPaの大気圧のもと約185ml/gの水素を可逆的に放出することがわかった。放出率は約82%に増加した。また、H/M = 0.6における相対部分モルエンタルピーΔHは、$-28.5kJ/molH_2$であった。

熱処理効果を検討した一連の結果は以下の通りである。

① Ti-Mn2元系合金で、従来のアーク溶解したものをさらに熱処理することによって、特性を著しく向上させることができた。

② 最適熱処理条件は、試料を石英アンプル中に真空封入し、1100℃、25hの熱処理を行い、その後、直ちに急冷するものであった。

③ 熱処理によってMnが約1wt%蒸発する。配合組成はこの蒸発分を考慮することが必要である。

④ 熱処理効果はマトリックスのラーベス相組成の均質化が主な原因であった。

3.4.4　$LaNi_5$との比較

これら3つの要因すなわち、結晶格子定数、水素化物生成熱、結晶性を既存の$LaNi_5$と比較して考察すれば以下のことが言える。

第1の要件である材料の結晶構造と格子定数については、現存する水素吸蔵合金のうちで、特性の面から最も優れている$LaNi_5$の結晶型は六方晶で、その結晶格子定数

は、Hansenの2元合金状態図[35]によるとa = 0.4962nm、c = 0.4008nm(2c = 0.8016nm)、2c/a = 1.616である。まず、これらに近い値のものを探索すると、$TiMn_2$は同じ六方晶で、その結晶格子定数は、a = 0.4825nm、c = 0.7917nm、c/a = 1.641である。しかし、水素吸蔵能について言えば、金属間化合物$TiMn_2$(33.3at%Ti)は、常温では水素を吸蔵しない。この理由は格子定数が小さすぎるためと思われ、Tiの配合比を増大し、格子定数を大きくすれば水素を吸蔵しやすくなるはずである。Ti-Mn2元系合金の最適格子定数は図3.4から得られ、a = 0.483～0.490nm、c = 0.792～0.800nm付近である。この値はほぼ$LaNi_5$に近いといえる。

第2の要件は合金の水素化物生成熱の値である。$LaNi_5$–HのΔHは約–30.1kJ/molH_2であるから、この値に近いものが得られれば良いと考えられる。

先に述べたVan Malらの提案している安定性の逆転則(rule of reversed stability)[33]からすれば、安定性の尺度に化合物の生成熱を用いると、$TiMn_x$の水素化物の生成熱は主としてTiの水素化物の生成熱と、$TiMn_x$の生成熱の差によって決まるので、$TiMn_x$の安定性が大きいほど、すなわちxが2に近いほどその水素化物の安定性は逆に小さくなる。

この理論をTi-Mn2元系合金とその水素化物に適用すれば、Ti-Mn2元系合金の水素化物の安定性は、Tiの配合比が大きくなるほど良くなるはずである。すなわち、Ti-Mn2元系合金の水素化物生成熱の絶対値は、Tiの配合比が増大するほど増大する。$TiMn_{1.5}$の水素化物生成熱は約–28.5kJ/molH_2であった。従って、室温付近で数気圧の解離平衡圧を得るためには、Tiの原子%を減少させて水素化物生成熱ΔHの値を、$LaNi_5$とほぼ同等の–30kJ/molH_2程度になるように組成を決定する必要がある。

第3の要件は合金の単一性、均質性の問題である。$LaNi_5$は化学量論組成を有する合金である。したがって、普通の溶解方法で容易に良好な単一性、均質性を得ることができる。Ti-Mn2元系についてのX線解析によれば、$TiMn_2$～$TiMn_{1.25}$の組成範囲では図3.1の状態図どおり、すべてC14($MgZn_2$)型のラーベス相単相であったが、$TiMn_{1.0}$～$TiMn_{0.75}$では、Margolinらのγ相とβ–Tiに対応する相が現れた。この単一相の量の効果は、P－C－T線図のプラトー領域の平坦化と拡大化に関係し、単一相で、しかも均質であるほどプラトーは幅が広く水平となる。

以上はTi-Mn2元系合金の中でC14型($MgZn_2$型)のラーベス相に属するものの水素化特性について検討してきたが、水素溶解熱が負のⅣa族またはⅤa族と、正のⅥa～Ⅷ族の金属の組み合わせからなる同じC14型のラーベス相に属する合金であれば、良好な水素化物を得るための要件は、Ti-Mn2元系の場合とほぼ同じと考えられる。

3.5 結言

Ti-Mn2元系合金の水素化について$TiMn_2$～Ti_2Mnの組成範囲で検討した。その結果を要約すると次の通りである。

(1) $TiMn_2$～$TiMn_{1.25}$の組成範囲の合金はas-cast状態で六方晶C14型(または$MgZn_2$型)のラーベス相の単一相となる。

(2) $TiMn_{1.0}$～Ti_2Mnの組成範囲の合金はas-castの状態では、ラーベス相+(β–Ti)の混晶となる。

(3) $TiMn_2$および$TiMn_{1.75}$はほとんど水素を吸収しない。

(4) $TiMn_{1.5}$～Ti_2Mnの組成範囲では、活性化処理なしで、常温で3.5MPaの水素印加のみで極めて容易に水素化し、Tiの配合比が多いほど吸蔵水素量は多くなるが、放出水素量は$TiMn_{1.5}$の付近で最大となる。

(5) $TiMn_{1.5}$はas-castの状態でも$TiMn_{1.5}H_{2.14}$の水素化物を形成し、H/M = 0.6の場合の生成熱は–29.3kJ/molH_2となり、0℃における水素解離圧も1気圧以上で、Ti-Mn2元系合金の中では最もよい特性を有している。また、これをアニール(熱処理)したものはさらに水素化特性が改善され、水素貯蔵材として優れた特性を有している。

(6) C14型($MgZn_2$型)のラーベス相合金で良好な水素化特性を得るための要件は、

① 単一相でしかも組成の均一性がよいこと、

② 結晶格子定数が、水素化に必要な下限値以上に制御されていること

③ 合金の水素化物の生成熱が約30kJ/molH_2(数kcal/molH_2)になるように、構成元素が組み合わされていることなどで、Ti-Mn2元系合金の場合には、$TiMn_{1.5}$(またはTi_2Mn_3と表記)の付近がこの要件を最もよく満たしている。

第4章
Ti-Mn2元系合金の結晶構造

第3章では、$TiMn_{1.5}$が最も水素化特性が良好であることを見い出した。そこで、本章では水素貯蔵用Ti-Mn合金の水素貯蔵の機構を解明するために、Ti-Mn2元系合金の結晶構造の解析を行った。X線構造解析法などの実験方法、組成と密度、原子位置などの実験結果、そして得られた結果から$TiMn_{1.5}$がなぜ最も水素化特性が良好かを推察する。

4.1　緒言

Ti-Mn系合金水素化物は水素貯蔵、輸送を第一の目的として開発されたもので、前章で述べたように以下のような特長を有している。

(1) 初期水素化が極めて容易である。($TiMn_{1.5}$: 常温、2.5MPaの水素圧で速やかに吸蔵)
(2) 水素吸蔵･放出反応速度が速い。
(3) 水素貯蔵量が大きい。($TiMn_{1.5}$: 常温で185ml/g)
(4) ほぼ一定の圧力で水素を放出する。($TiMn_{1.5}$: 常温で0.5～0.8MPa)
(5) 材料価格が比較的安価である。

このような水素貯蔵特性は、合金の組成および結晶構造と密接な関係がある。Ti-Mn2元合金の中で、水素貯蔵特性を有する合金は$TiMn_2$型の合金のみである。この$TiMn_2$型を有する合金はすべて六方晶$MgZn_2$と同じ結晶構造のラーベス相に属しており[10]、[36-37]、$TiMn_{2.0}$から$TiMn_{0.72}$、までの広い範囲で安定に存在している。この組成範囲において、組成と水素の解離平衡圧との関係を見ると、図3.10に見られるように、組成が$TiMn_{1.5}$付近でP－C－T曲線にプラトー領域が存在し、わずかな圧力変化で多量の水素を吸収し放出することができる。また、水素吸蔵量のみに着目すると、図3.12に見られるように格子定数が大きくなるにつれて吸蔵量は増えており、その増加率は格子定数の増加の割合にほぼ比例している。ただし、放出量は必ずしも格子定数に比例していない。

このように、水素貯蔵特性は、結晶構造と密接に関係しているが、詳細についてはまだ不明な点が多い。そこで、水素貯蔵特性と結晶構造との関係を明らかにするために、ラーベス相におけるTi、Mnの組成比およびTi、Mnの配列状態、そして原子座標との関係を明らかにした。[38-39]

4.2 実験方法

4.2.1 結晶構造解析

TiとMnの原子配列および座標の決定は、以下の過程に従って行う。

(1) Ti-Mn合金の格子定数a, cを測定し、単位格子の体積vを求める。

$$v = a^2c \cdot \sin 120^\circ \quad \text{式(4.1)}$$

(2) 合金の組成を測定し、組成$TiMn_x$のxの値を決定する。

(3) 密度ρを測定する。

(4) 単位格子に含まれる$TiMn_x$の分子数m_0を決定する。

$$m_0 = (\rho \cdot N \cdot v)/M \quad \text{式(4.2)}$$

但し、$N = 6.023\times10^{23}$ (アボガドロ数)

M = 分子数

(5) 単位格子内のTiおよびMnの個数を決定する。

(6) 結晶の空間群を決定する。

空間群が決定すると、存在し得る配列の種類および座標の自由度が決定される。本解析では、Ti-Mn合金がラーベス相の空間群$P6_3/mmc$–D^4_{6h}に属するものとした。この空間群では、Ti(3m)のz座標とMn(mm)のx座標が未知数として残されているのみである。具体的な座標を表4.1に記す。

表4.1 C14型ラーベス相$TiMn_2$の原子座標

サイト	座標 (x, y, z)
Ti (3m)	$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, z)$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \bar{z})$; $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{2}+z)$; $(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{2}-z)$
Mn ($\bar{3}$m)	(0, 0, 0); $(0, 0, \frac{1}{2})$
Mn (mm)	$(x, 2x, \frac{1}{4})$; $(2\bar{x}, \bar{x}, \frac{1}{4})$; $(x, \bar{x}, \frac{1}{4})$; $(\bar{x}, 2\bar{x}, \frac{3}{4})$; $(2x, x, \frac{3}{4})$; $(\bar{x}, x, \frac{3}{4})$

(7) X線回折強度I(hkl)を測定する。I(hkl)は理論的には次式で与えられる[37]。

$$I(hkl) = I_o \cdot e^4/m_e^2c^4v^2 \cdot \gamma^3 A/32\pi r \cdot \tfrac{1}{2}\mu \cdot (1 + \cos^2 2\theta' \cos^2 2\theta)/\sin^2\theta \cdot \cos\theta(1+\cos^2 2\theta) \cdot \exp(-B\sin^2\theta/\gamma^2) \cdot m \cdot |F(hkl)|^2 \quad \text{式 (4.3)}$$

I_o:	入射×線強度	e:	電子の電荷
m_e:	電子の質量	c:	光の速度
v:	単位格子の体積	γ:	入射×線の波長
A:	試料の面積	r:	回析装置の光学的半径

θ: ブラッグ角	θ': モノクロメータのブラッグ角
μ: 試料の線吸収係数	m: 面の多重度
B: 等方性温度因子	

F(hkl)は構造因子で、式(4.4)で与えられる。

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^{n} f_j \exp [2\pi i (hx_j + ky_j + lz_j) \quad \cdots\cdots\cdots\cdots \text{式 (4.4)}$$

ここで、f_j:原子散乱因子、(x_j, y_j, z_j): j原子の座標

なお、式中の和の計算は、単位格子中のすべての原子について行う。

(8) I(hkl)に、式(4.3)の補正を行い、構造因子の積$|F(hkl)|^2$を求める。

(9) 配列モデル、座標を仮定する。

(10) fj、(x_j, y_j, z_j)の近似値を式(4.4)に代入し、各(hkl)に対する$|F_{cal}(hkl)|$を計算する。

(11) $|F_{obs}(hkl)|$と$|F_{cal}(hkl)|$が最もよく一致するようにf_jと(x_j, y_j, z_j)の値を、試謬法で決める。

(11)の段階で求めたfjおよび(x_j, y_j, z_j)の値によって、$TiMn_x$の原子配列および座標を決定する。

4.2.2 試料の作製と組成および密度測定

構造解析に用いた試料は、秤量値が$TiMn_{2.000}$、$TiMn_{1.750}$、$TiMn_{1.547}$、$TiMn_{1.500}$および$TiMn_{1.250}$の5試料(No.1～5)と、これらを均質化熱処理した5試料(No.6～10)の計10試料とした。

これらの合金は、原材料として純度99.4%、径約8mmϕ、長さ約15mmの棒状チタンと純度99.9%以上、厚さ約1mmの板状電解マンガンを所定の配合組成比で秤量し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解して合成した。熱処理はアルゴン雰囲気中で1100℃、20時間(h)行った。Ti-Mn合金の組成は、Tiは容量法、Mnは吸光光度法により測定した。また、密度はJIS K7112に従い、ピクノメータ法にて水温23.5℃で測定した。

4.2.3 X線構造解析

(1) 格子定数の測定

試料の格子定数は、標準試料としてシリコン粉末を200メッシュ以下に粉砕してTi-Mn合金に混合させ、シリコンの回折角を基準とし試料の回折角を補正して求めた。また、格子定数の計算には最小二乗法を用いた。

(2) X線回折強度測定

回折強度は、0.05°(2θ/ステップ)のステップスキャン法を用いて、積算強度を測定した。各組成では3試料測定し、強度計算にはそれらの平均値を用いた。

(3) 配列モデルの検討

$TiMn_{2.0}$は、$MgZn_2$型のラーベス相に属し、単位格子中に$TiMn_{2.0}$を4分子含む六方晶の結晶である。組成が変化、例えば$TiMn_{1.25}$になると単位格子中に含まれるMnの個数は、1.25×4 = 5個になり、$TiMn_{2.0}$に比べてMnは3個減少している。

このような大きな変化にもかかわらずラーベス相の結晶系が保たれている事実から推測すると、原子の再配列が起きていることが予想される。$TiMn_x$合金の組成変化に対する原子の再配列について、以下の5種類が考えられる。すなわち、

(A) Mn空隙モデル: ラーベス相中で、単位格子あたり4(2−x)個のMn空隙が生じ、Tiは4個の(3m)座標を満たしている。

(B) Ti侵入モデル: ラーベス相中で、単位格子当たり4((2/x)−1)個のTi侵入が生じ、Mnは8個の($\bar{3}$m)、(mm)座標を満たしている。

(C) (Mn空隙+Ti侵入)モデル: ラーベス相中で、単位格子あたり、Mnは8個の($\bar{3}$m)、(mm)座標のうち、2(2−x)個の空隙席を生じ、Tiは4個の(3m)座標の他に2((2/x)−1)個の侵入を生じる。

(D) 50%Ti置換モデル: ラーベス相中で、$Ti(Mn_yTi_{0.5(1-y)})_2$の形で、50%の置換率で、Mnの座標位置にTiが侵入し、席を占めている。

(E) Ti完全置換モデル: ラーベス相中で、$Ti(Mn_yTi_{(1-y)})_2$の形で、100%の置換率でMnの置換位置にTiが侵入し、席を占めている。

表4.2に、これらの結晶構造モデルをまとめて示す。

表4.2　$TiMn_x$の結晶構造モデル

No.	モデル	組成式	各モデルの説明
A	Mn空隙モデル	TiMnx	単位格子中、4(2 − x)個のMn空隙席が生じる
B	Ti浸入モデル	$Ti_{(2/x)}Mn_2$	単位格子中、4(2/x − 1)個のTi浸入席が生じる
C	(Mn空隙+Ti浸入)モデル	$TiMn_x + Ti_{(2/x)}Mn_2$	単位格子中、2(2 − x)個のMn空隙席と2(2/x − 1)個の浸入席が生じる
D	50% Ti置換モデル	$Ti(Mn_y Ti_{0.5(1-y)})_2$ $y = \frac{2x}{x+2}$	単位格子中、TiがMn空隙席に50%浸入する
E	Ti完全置換モデル	$Ti(Mn_y Ti_{(1-y)})_2$ $y = \frac{3x}{2(x+2)}$	単位格子中、TiがMn空隙席に100%浸入する

(4) 構造因子の計算と解析精度評価

本解析では、式(4.3)、式(4.4)をプログラム化し、構造因子の計算の迅速化を図った。また、構造因子の測定値と計算値の一致具合の評価として、次のような因子を用いた。

$$R = \Sigma \left| |F_{obs}| - |F_{cal}| \right| / \Sigma |F_{obs}| \quad \text{式(4.5)}$$

$$R1 = \Sigma (|F_{obs}| - |F_{cal}|)2 \quad \text{式(4.6)}$$

式(4.5)において、R値が20%以下に収斂すると、仮定した結晶構造は基本的に可能性が高いといえる。そこで、本解析ではR値が20%以下で、かつ式(4.6)のR1が最も小さくなる結晶構造を求めた。

4.3　実験結果

4.3.1　組成と密度

表4.3に、$TiMn_x$の組成分析および密度の結果をまとめて示す。x値の測定誤差は±0.1%であった。また、秤量した配合組成に対し、分析した組成は熱処理前、熱処理後ともに2%以内で一致していた。

また、密度は熱処理後の合金において$TiMn_x$のx値の減少とともに減少しており、x = 1.96のとき ρ = 6.5g/cm^3、x = 1.23のとき ρ = 6.2g/cm^{3}であった。

表4.3　Ti-Mn合金の組成、密度、格子定数

試料	組成		実測密度	格子定数		
	配合	実測値	(g/cm^3)	a(Å)	c(Å)	c/a
1	2.000	1.956 ± 0.002	6.7	4.830 ± 0.001	7.930 ± 0.002	1.642
2	1.750	1.759 ± 0.002	6.4	4.847 ± 0.002	7.953 ± 0.004	1.641
3	1.547	1.527 ± 0.002	6.3	4.860 ± 0.004	7.967 ± 0.007	1.639
4	1.500	1.481 ± 0.001	6.4	4.863 ± 0.009	7.995 ± 0.014	1.644
5	1.250	1.237 ± 0.001	6.5	4.893 ± 0.006	8.002 ± 0.010	1.635
6	2.000	1.960 ± 0.002	6.5	4.827 ± 0.002	7.929 ± 0.003	1.642
7	1.750	1.726 ± 0.002	6.5	4.847 ± 0.002	7.953 ± 0.003	1.641
8	1.547	1.529 ± 0.002	6.5	4.862 ± 0.001	7.979 ± 0.002	1.642
9	1.500	1.472 ± 0.001	6.4	4.869 ± 0.001	7.983 ± 0.002	1.640
10	1.250	1.229 ± 0.001	6.2	4.879 ± 0.009	7.987±0.014	1.637

4.3.2　格子定数

表4.3にTi-Mn合金の格子定数、格子定数の比c/aをまとめて示す。また、図4.1にTi-Mn2元系合金の組成と格子定数の関係を示す。図4.1において、合金中のTiの割合が増加するに従って、格子定数a、cは共に増加する。一方、格子定数の比c/aは、表4.3のようにほぼ一定(≈1.64)であるので、体積は相似的に変化していることがわかる。

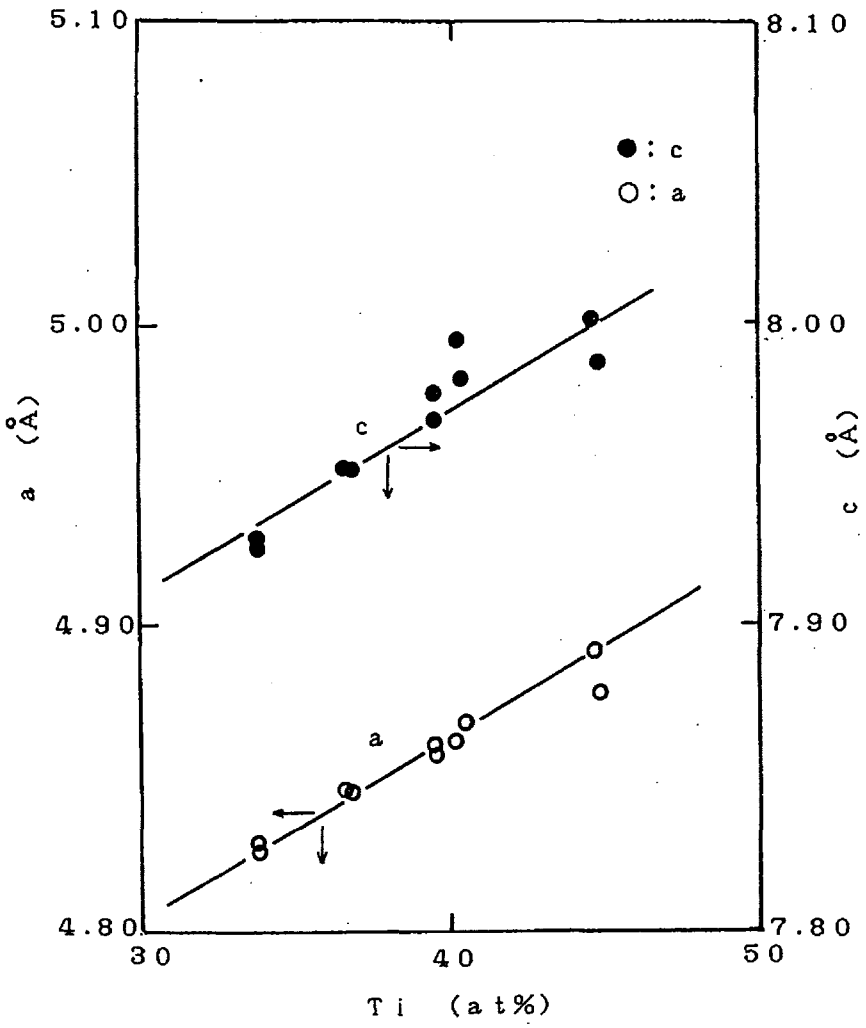


図4.1　Ti-Mn系合金の組成と格子定数の関係

4.3.3　構造因子の計算

表4.3に示した各試料について、積分強度法による回折強度を測定し、次いで式(4.3)を用いて構造因子$|F_{obs}(hkl)|$の値を計算した。次いで、モデル(A)、(B)、(C)、(D)、(E)に対して、式(4.4)を用いて計算した構造因子についての評価因子R1を求めた。構造因子の計算は、Mnのx座標については、$x = 0.830$から$\Delta x = 0.001$の増分、Tiのz座標は、$z = 0.050$から$\Delta z = 0.001$の増分でそれぞれ変化させて行い、評価因子R1の値が最も小さくなるxとzの座標値を求めた。

表4.4に、各試料について、配列モデルごとの原子座標と評価因子をまとめて示す。

表4.4　各モデルにおける原子座標と評価因子

試料 No.	組成	(A) Mn-空隙モデル				(B) Ti-侵入モデル			
		X座標	Z座標	R (%)	R1	X座標	Z座標	R (%)	R1
1	$TiMn_{1.956}$	0.830	0.060	13.4	1385.7	0.830	0.060	13.4	1385.7
2	$TiMn_{1.721}$	0.832	0.050	20.7	6969.5	0.832	0.056	20.7	6969.5
3	$TiMn_{1.527}$	0.830	0.052	21.3	7125.5	0.833	0.052	21.3	7125.5
4	$TiMn_{1.481}$	0.833	0.058	20.9	5160.3	0.833	0.058	20.9	5160.3
5	$TiMn_{1.237}$	0.840	0.056	19.6	4506.4	0.840	0.056	19.6	4506.4
6	$TiMn_{1.960}$	0.830	0.059	16.6	3064.4	0.830	0.059	16.6	3064.4
7	$TiMn_{1.725}$	0.826	0.066	16.1	2701.1	0.826	0.066	16.1	2701.1
8	$TiMn_{1.528}$	0.832	0.062	16.3	2592.2	0.832	0.062	16.3	2592.2
9	$TiMn_{1.472}$	0.831	0.058	19.5	3605.5	0.831	0.058	19.5	3605.5
10	$TiMn_{1.229}$	0.835	0.055	23.1	5995.1	0.835	0.055	23.1	5995.1
試料 No.	組成	(C) (Mn-空隙+Ti-侵入) モデル				(D) 50% Ti-置換モデル			
		X座標	Z座標	R (%)	R1	X座標	Z座標	R (%)	R1
1	$TiMn_{1.956}$	0.830	0.060	13.2	1375.0	0.830	0.060	13.5	1406.2
2	$TiMn_{1.729}$	0.834	0.057	22.4	7266.7	0.830	0.056	20.7	7321.8
3	$TiMn_{1.527}$	0.837	0.050	24.5	8092.6	0.829	0.050	22.2	7475.5
4	$TiMn_{1.481}$	0.832	0.058	26.1	8063.6	0.830	0.057	20.3	5006.1
5	$TiMn_{1.237}$	0.836	0.064	31.0	11673.6	0.830	0.056	12.6	2148.9
6	$TiMn_{1.760}$	0.830	0.059	16.4	3040.6	0.830	0.059	16.8	3093.3
7	$TiMn_{1.725}$	0.828	0.067	19.0	3416.5	0.824	0.066	17.5	2712.0
8	$TiMn_{1.528}$	0.830	0.060	23.0	5492.5	0.829	0.061	15.2	2342.4
9	$TiMn_{1.472}$	0.831	0.058	28.7	7843.4	0.827	0.057	14.6	2300.7
10	$TiMn_{1.229}$	0.835	0.064	38.0	16673.9	0.830	0.056	18.2	3186.2
試料 No.	組成	(E) Ti-完全置換モデル							
		X座標	Z座標	R (%)	R1				
1	$TiMn_{1.956}$	0.830	0.060	13.5	1411.0				
2	$TiMn_{1.721}$	0.830	0.056	20.9	7435.0				
3	$TiMn_{1.527}$	0.828	0.050	22.6	7730.7				
4	$TiMn_{1.481}$	0.829	0.057	20.9	5219.6				
5	$TiMn_{1.237}$	0.832	0.056	13.3	2323.1				
6	$TiMn_{1.960}$	0.830	0.059	16.9	3099.3				
7	$TiMn_{1.725}$	0.824	0.066	17.8	2764.0				
8	$TiMn_{1.528}$	0.829	0.061	15.9	2478.9				
9	$TiMn_{1.472}$	0.827	0.056	15.0	2313.3				
10	$TiMn_{1.229}$	0.829	0.056	19.0	3320.1				

4.3.4　結晶構造モデルの妥当性

表4.4から以下のことが言える。

(1) (C)の(Mn空隙+Ti侵入)モデルは、$TiMn_x$のx値が1.53以下では、x値の減少につれてR値は20%を超えて増加しており、試料10の$TiMn_{1.229}$ではR = 38.0%である。このR値は、他の配列モデルに比べて最も大きい値を示していることから、(C)モデルは妥当な結晶構造モデルではないと推察される。

(2) 配列モデル(A)、(B)、(D)、(E)は、組成比の変化および熱処理の前後において、R値はほぼ20%以下であり、R値のみの判断では各モデルの有意差は認められない。

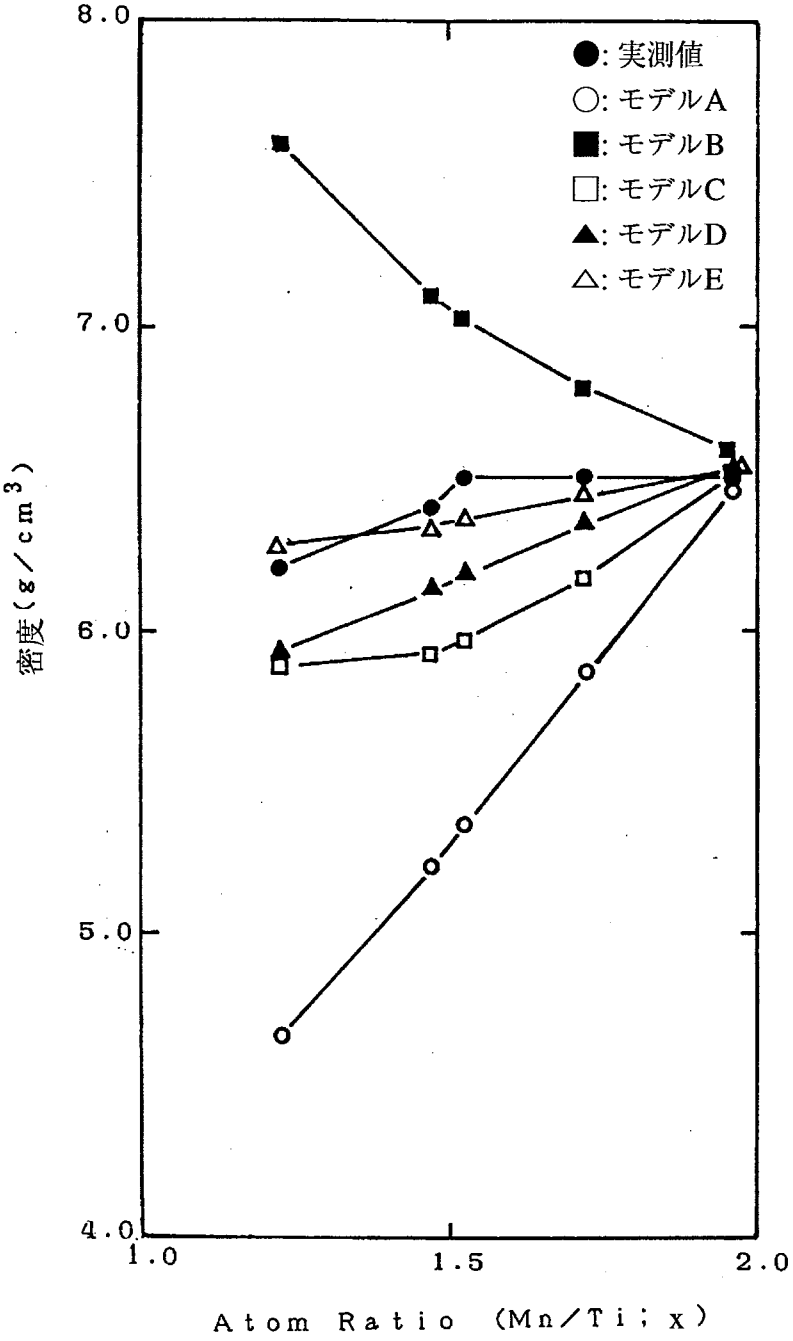
(3) 次に、$TiMn_{1.229}$についてR1値を比較すると、(A)5995.1、(B)5995.1、(D)3186.2、(E)3320.1となり、(D)と(E)は(A)、(B)の約50%である。したがって、(A)、(B)に比べて(D)、(E)の方がより妥当性のある結晶モデルと言える。

(4) 実測密度と各モデルの計算密度を表4.5に比較して示す。また、図4.2に熱処理後の試料について組成比と密度の関係を示す。この図4.2からも(A)、(B)、(C)モデルでは密度の実測値と計算値の差が大きく、モデルとして妥当ではない。この結果はX線での解析とも一致している。モデル(D)、(E)について比較すると、モデル(D)の方は、$TiMn_x$のx値の減少とともに実測密度と計算値の差は大きくなっており、No.10の試料(x = 1.229)では、実測密度6.2g/cm^{3}に対して、モデル(D)では5.93 g/cm^3、モデル(E)では6.27 g/cm^{3}であった。従って、モデル(E)が上記5つのモデルのうちで、実測密度と計算密度が最もよく一致していた。

表4.5　実測密度と各モデルの計算密度

	試料 / モデル	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10
		$TiMn_{1.956}$	$TiMn_{1.729}$	$TiMn_{1.527}$	$TiMn_{1.481}$	$TiMn_{1.237}$	$TiMn_{1.960}$	$TiMn_{1.925}$	$TiMn_{1.528}$	$TiMn_{1.472}$	$TiMn_{1.229}$
	実測密度	6.7	6.4	6.3	6.4	6.5	6.5	6.5	6.5	6.4	6.2
A	Mn－空隙モデル	6.44	5.87	5.37	5.24	4.64	6.46	5.86	5.36	5.22	4.66
B	Ti－侵入モデル	6.59	6.78	7.04	7.08	7.50	6.59	6.79	7.02	7.09	7.58
C	Mn－空隙＋Ti－侵入モデル	6.49	6.17	5.98	5.92	5.82	6.50	6.17	5.96	5.91	5.87
D	50% Ti－置換モデル (TiがMn－空隙席に50%侵入する)	6.52	6.35	6.19	6.14	5.89	6.53	6.35	6.18	6.13	5.93
E	Ti－完全置換モデル (TiがMn－空隙席に100%侵入する)	6.54	6.45	6.38	6.34	6.22	6.54	6.45	6.36	6.33	6.27

(単位　g/cm^3)



○,Mn void only; ■,interstitial Ti only; □, Mn void and interstitial Ti;
▲, 50% Ti substitution; △, complete Ti substitution.

図4.2　各モデルの計算密度と実測密度 (熱処理後)

以上から、構造解析および密度測定の結果を考慮すれば、(E)のTi-完全置換モデルが最も妥当な構造であると言える。

4.3.5　TiおよびMnの配列状態

図4.3(a)、(b)は本解析で明らかにした結晶構造である。この結晶構造において、(mm)サイトの3個のMn原子の距離は互いに等しく、

$$d1 = |3x-2|a$$

で与えられる。次に、(mm)サイトのMn原子と($\bar{3}$m)サイトのMn原子との最近接距離、例えば(x, 2x, 1/4)と(0, 0, 0)との距離は

$$d_2 = \sqrt{3(x-1)^2a^2+\frac{1}{16}C^2}$$

また、(3m)サイトのTiの最近接距離、例えば(1/3, 2/3, z)と(2/3, 1/3, ½ + z)との距離は、

$$d_3 = \sqrt{\frac{1}{3}a^2+4z^2c^2}$$

で与えられ、第二近接距離、例えば(1/3, 2/3, z)と(1/3, 2/3, ½ − z)との距離は、

$$d_4 = |\frac{1}{2}-2z|c$$

で与えられる。

例えば、試料8の$TiMn_{1.528}$では、

$d_1 = 2.37$Å、$d_2 = 2.46$Å、$d_3 = 2.97$Å、$d_4 = 3.02$Å

である。このことから、Mnについては、近似的に$d_1 \fallingdotseq d_2$、Tiについては、近似的に$d_3 \fallingdotseq d_4$が成り立っていることがわかる。

一方、$d_1 = d_2$を仮定すると、Mnのx座標は式(4.7)で与えられ、

$$x^2 - x + \frac{1}{6} - \frac{1}{96}\left(\frac{c}{a}\right)^2 = 0 \quad \text{式(4.7)}$$

同様にd3 = d4を仮定すると、Tiのz座標は式(4.8)で与えられる。

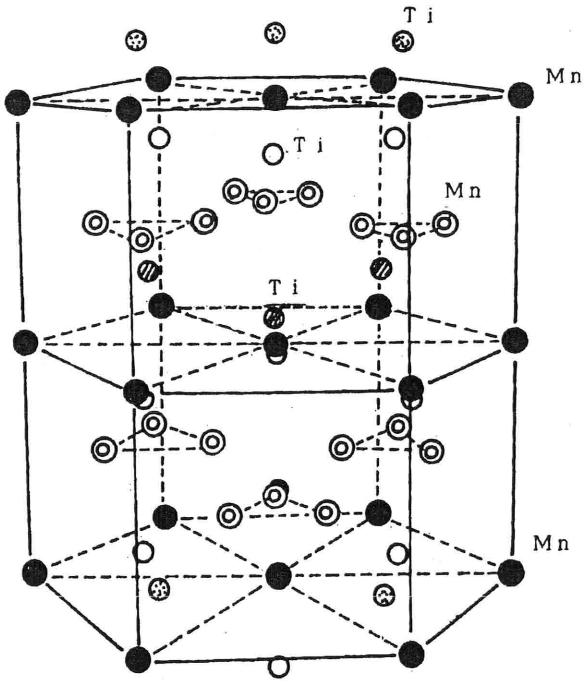
$$z = \left(\frac{1}{8}\right) - \left(\frac{1}{6}\right)\left(\frac{1}{\frac{c}{a}}\right)^2 \quad \text{式(4.8)}$$

式(4.7)、式(4.8)はMnのx座標およびTiのz座標が格子定数の比の値($\frac{c}{a}$)によって、一義的に決められることを示している。

表4.5において、格子定数の比($\frac{c}{a}$)は組成比が変わってもほぼ一定の約1.64である。今、$\frac{c}{a} = 1.64$を式(4.7)、式(4.8)に代入すると、

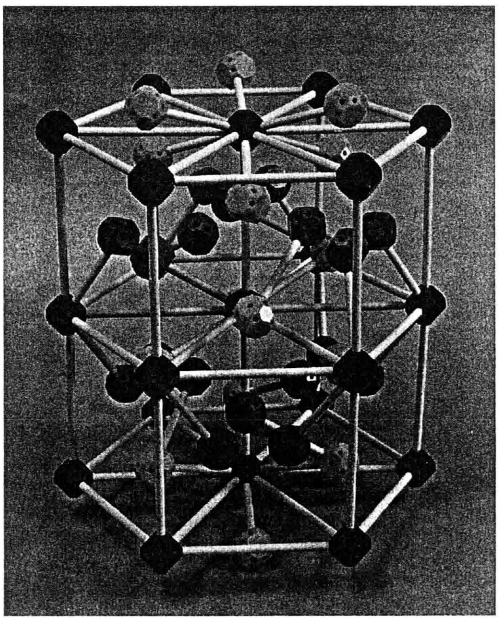
$x_0 = 0.834$, $z_0 = 0.063$ (単位はオングストローム:Å)

と求めることができる。



◎: Mn atom of (m m) site with coordinates (x, 2x, 1/4),
●: Mn atom of ($\bar{3}$ m) site with coordinates (0, 0, 0),
○: Ti atom of (3 m) site with coordinates (1/3, 2/3, z),
⊗: Ti atom of (3 m) site with coordinates (2/3, 1/3, 1/2+z),
⊘: Ti atom of (3 m) site with coordinates (1/3, 2/3, 1/2-z).

(a)



(b)

図4.3　C14型ラーベス相を有するTi-Mn2元素合金の結晶構造

これに対して、X線解析で決めたMnとTiの座標値は、試料間のばらつきは少なく、x座標の平均値は0.829、z座標の平均値は0.058であった。以上の事実から、Tiの完全置換構造において、組成が変化してもMn、Tiの配列は、Mn間の距離、Ti間の距離が、それぞれ等しくなるように配列されている。言い換えればxとzの座標値は、

$d_1 = d_2$、および$d_3 = d_4$

が成立し、$x_0 = 0.834$、$z_0 = 0.063$からわずかに変位したところに分布している。

図4.4、図4.5は試料8($TiMn_{1.528}$)の結晶構造のそれぞれ[110]、[001]投影図である。Ti、Mnの金属結合半径をそれぞれ、1.47Å、1.37Åとして原子殻の大きさを明示した。図4.4、図4.5において、試料8($TiMn_{1.528}$)の結晶構造は、TiおよびMnが互いに稠密に充填しており、それぞれの金属結合半径内への侵入はほぼ均一であり、その値は小さい。

以上の考察から、$TiMn_x$の結晶構造は(E)のTi-完全置換モデルが最も妥当な構造であると結論される。

従って、$TiMn_x$の分子式は$Ti(Mn_yTi_{1-y})_2$、ここで$y = 3x/(2(x+1))$と書き換えられ、単位格子中でTiの置換により、Mnの空隙席を生じない結晶構造である。

次いで、水素貯蔵特性と結晶構造との関連性を考察する。試料8($TiMn_{1.528}$)の配列をみると、x座標は0.829、z座標は0.061であり、先に仮定した座標値$x_0 = 0.834$、$z_0 = 0.063$に最も近い。この$TiMn_{1.528}$は、第3章で述べたように水素吸蔵のプラトー域が存在する$TiMn_{1.5}$に最も近い組成を有する試料である。

以上のX線構造解析の結果を表4.6に示す。例えば、試料10においては、a = 4.879Å、c = 7.987Åの六方晶中に、$Ti(Mn_{0.827}Ti_{0.173})_2$の形で、Tiは(3m)席に4個、本来Mnが占める($\bar{3}$m)および(mm)席に8×0.173 = 1.38個、合計5.38個、Mnは($\bar{3}$m)および(mm)席に8×0.827 = 6.62個存在している。

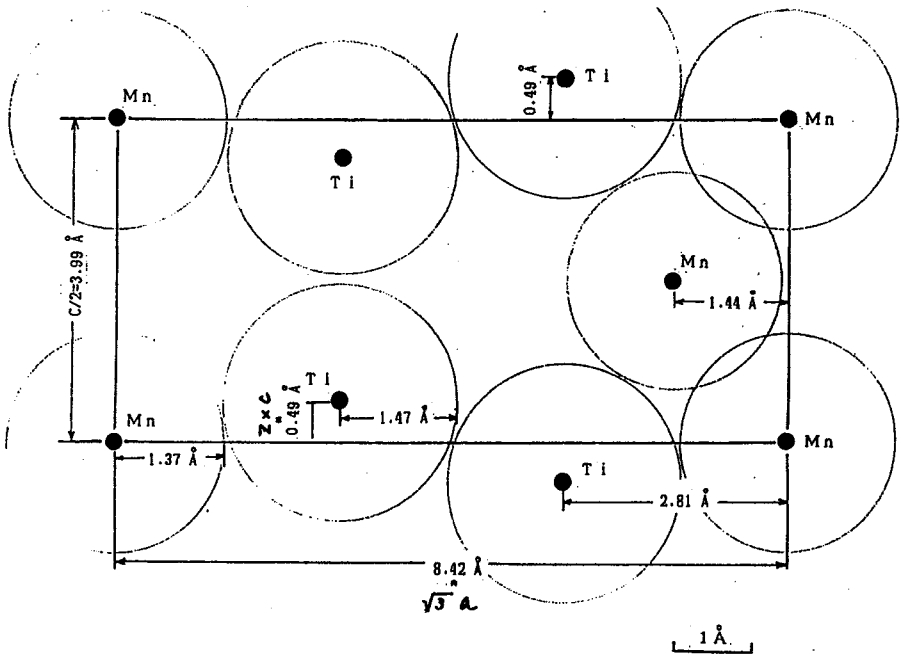


図4.4　$TiMn_{1.528}$の結晶構造 [110投影]

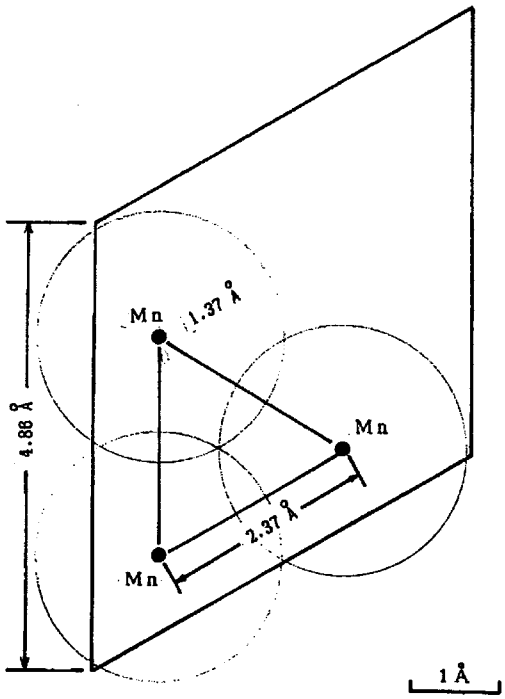


図4.5　$TiMn_{1.528}$の結晶構造 (Z = 1/4) [001投影]

表4.6 Ti-Mn2元系合金の結晶構造

試料	組成式	分子式	MnのX座標 (mm)	TiのZ座標 (3m)	Mnの個数	Tiの個数
1	$TiMn_{1.956}$	$Ti\ (Mn_{0.992}Ti_{0.008})_2$	0.830	0.060	7.94	4.06
2	$TiMn_{1.729}$	$Ti\ (Mn_{0.950}Ti_{0.050})_2$	0.830	0.056	7.60	4.40
3	$TiMn_{1.527}$	$Ti\ (Mn_{0.906}Ti_{0.094})_2$	0.828	0.050	7.25	4.75
4	$TiMn_{1.481}$	$Ti\ (Mn_{0.895}Ti_{0.105})_2$	0.829	0.057	7.16	4.84
5	$TiMn_{1.237}$	$Ti\ (Mn_{0.829}Ti_{0.171})_2$	0.832	0.056	6.63	5.37
6	$TiMn_{1.960}$	$Ti\ (Mn_{0.993}Ti_{0.007})_2$	0.830	0.059	7.94	4.06
7	$TiMn_{1.725}$	$Ti\ (Mn_{0.930}T_{i0.050})_2$	0.824	0.066	7.60	4.40
8	$TiMn_{1.528}$	$Ti\ (Mn_{0.907}Ti_{0.093})_2$	0.829	0.061	7.26	4.74
9	$TiMn_{1.472}$	$Ti\ (Mn_{0.893}Ti_{0.107})_2$	0.827	0.056	7.14	4.86
10	$TiMn_{1.229}$	$Ti\ (Mn_{0.827}Ti_{0.173})_2$	0.829	0.056	6.62	5.38

4.4 結言

以上のTi-Mn2元系合金の結晶構造解析に関する実験から以下の結論を得た。

(1) ラーベス相の$TiMn_2$型合金において、TiとMnの比が化学量論比の2からずれて、Tiリッチになった場合、結晶構造は$Ti(Mn_yTi_{1-y})_2$の形でMnの空隙席にTiが侵入した構造で安定している。

(2) MnおよびTiの配列は、Mn間の距離およびTi間の距離がそれぞれほぼ等距離になるように配列しており、水素吸蔵･放出のプラトー域を示す$TiMn_{1.5}$が最もこの等距離構造に近い。

第5章
チタン系ラーベス相多元合金水素化物の開発

第3章ではラーベス相Ti-Mn2元系合金に関する一連の研究を行い、$TiMn_{1.5}$が最も優れ常温で185ml/g以上の水素を可逆的に吸蔵･放出し得ること、および金属学的性状と水素化特性との比較から実用的水素吸蔵合金の具備すべき3つの条件を得ることが出来た。しかし、本研究開発の目標は$LaNi_5$より2割以上大きい水素貯蔵量、すなわち200ml/g以上の水素吸蔵合金を開発することである。また第4章ではなぜ$TiMn_{1.5}$合金の水素化特性が最も良好であるかを解明するために、Ti-Mn2元系合金の詳細な結晶構造解析を行い、各合金組成の有する原子座標の特徴を見いだした。そこで、本章では前2章の結果を基本に、より高性能な水素吸蔵合金を開発するためにチタン族系ラーベス相多元合金水素化物の検討を行った。

5.1　緒言

ラーベス相水素吸蔵合金の具備すべき条件を基に、図5.1に示すような流れで、$TiMn_2$合金を基本とし、Tiの一部を同族のZrやHfで、Mnの一部を遷移金属のMo、Cu、V、Cr、Niなどで置換した一連のTi-Mn多元系合金を検討し、多種多様な特性を有する合金を開発した。

これらの合成法は、2元系合金と同様に、材料の純度99.5%以上の各成分金属を組成比どおり配合し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解法によって作製した。この合金を粉砕して水素化および特性測定に用いた。特性測定は、X線回折法による結晶性と格子定数の測定、X線マイクロアナリシスおよび顕微鏡による金属組織観察などの金属学的解析を詳細に行い、これらと水素貯蔵特性との関係および熱処理効果などについて調べ、水素貯蔵特性の優れたTi-Mn多元系合金のほぼ最適組成を見い出した。

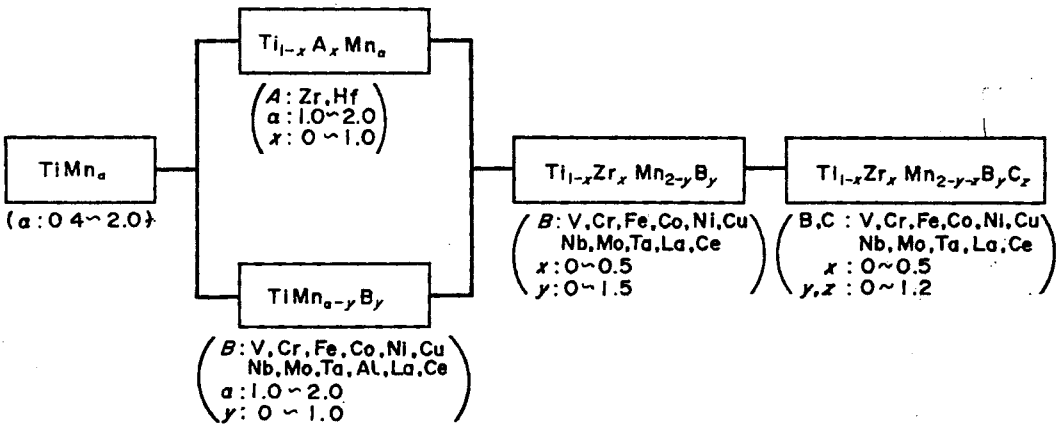


図5.1　チタン系ラーベス相多元合金の研究開発の流れ

5.2 Ti-Mn3元系合金

Ti-Mn2元系合金に新たな元素を添加して3元系合金にする方法には、図5.1に示すようにTi置換法である$Ti_{1-x}A_xMn_{\alpha}$(A: 置換元素)と、Mn置換法である$TiMn_{\alpha-y}B_y$(B: 置換元素)の2通りがある。この方法によって合金を合成する場合、重要なことは、まず置換元素がTiあるいはMnと均質に固溶することである。置換元素が固溶せず分離して安定な析出物などを形成するものでは均質化は図れない。次にラーベス相の$MgZn_2$(C14)型構造における合金の単一性、均質性は$TiMn_2$が最も優れており、Mnの組成比が2からずれると合金の単一性、均質性が悪くなるのでTiの1原子に対してMnが2原子に近い組成にすることが望ましい。さらに、水素化の格子定数も最適値に保持しなければ実用的に優れた水素貯蔵特性は得られない。

5.2.1 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{\alpha}$系合金

Ti(チタン)は周期律表のIVa族の元素であり、同族のZr(ジルコニウム)、Hf(ハフニウム)はTiとよく固溶する。ここでは、とくにTiのZr置換について述べる。$Ti_{1-x}Zr_xMn_{\alpha}$系合金は、Ti-Mn2元系合金中で最も優れた特性を有する$TiMn_{1.5}$のTiを少量のZrで置換し、置換によって格子定数が大きくなるので、それに対応してMn量を増加させて格子定数の伸びを抑え最適範囲に調整したものである。この3元合金試料の組成と格子定数を表5.1に示す。しかし、これらの3元合金も$TiMn_{1.5}$と同様に、均質化熱処理を行っていない合金の水素貯蔵特性は期待したほど良くはなく、この場合も特性改善のために均質化熱処理を必要とした。

表5.1 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{\alpha}$系合金組成と格子定数

記号	格子因子 / 合金組成	a (nm)	c (nm)	c/a
A	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}$	0.49174	0.80646	1.640
B	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.9}$	0.48953	0.80368	1.642
C	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.6}$	0.48914	0.80380	1.643
D	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.7}$	0.48843	0.80275	1.644
E	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.8}$	0.48726	0.79808	1.638
F	$Ti_{0.95}Zr_{0.05}Mn_{1.6}$	0.48822	0.80020	1.639

表5.1に示す6種類の試料について、X旋回折を行ったところ、すべてラーベス相、C14型の六方晶構造を有する単一相であった。代表例として$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}$合金のX線回折パターンを図5.2に示す。このX線回折パターンから比較的均質性が優れていることがわかる。均質性はαが一定の時はxが小さいほど、またxが一定の時はαが2.0に

近いものほど良く、均質性のみに着目すれば$TiMn_2$が最も良いことになる。しかし、水素貯蔵特性は結晶構造、格子定数、および水素化物生成熱なども考慮しなければならないことから、xは最大0.2まで、αは1.6～1.9が最適であることがわかった。図5.3に$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系合金のZr置換量と格子定数a、cとの関係を示す。図のように、Zrの割合が増大するにつれて、結晶格子定数は単調に増加していた。

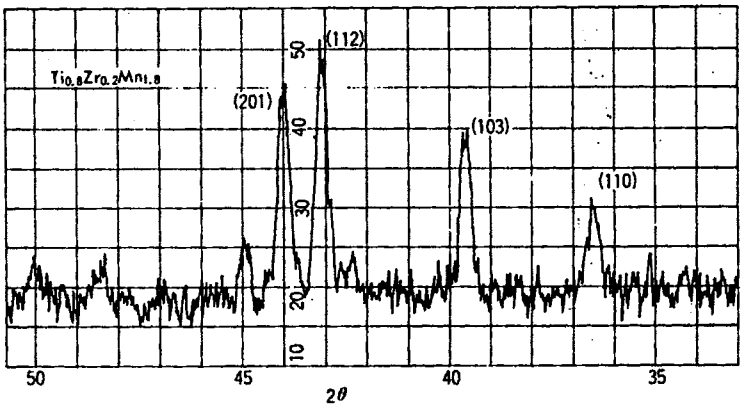


図5.2　$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}$のX線回析パターン

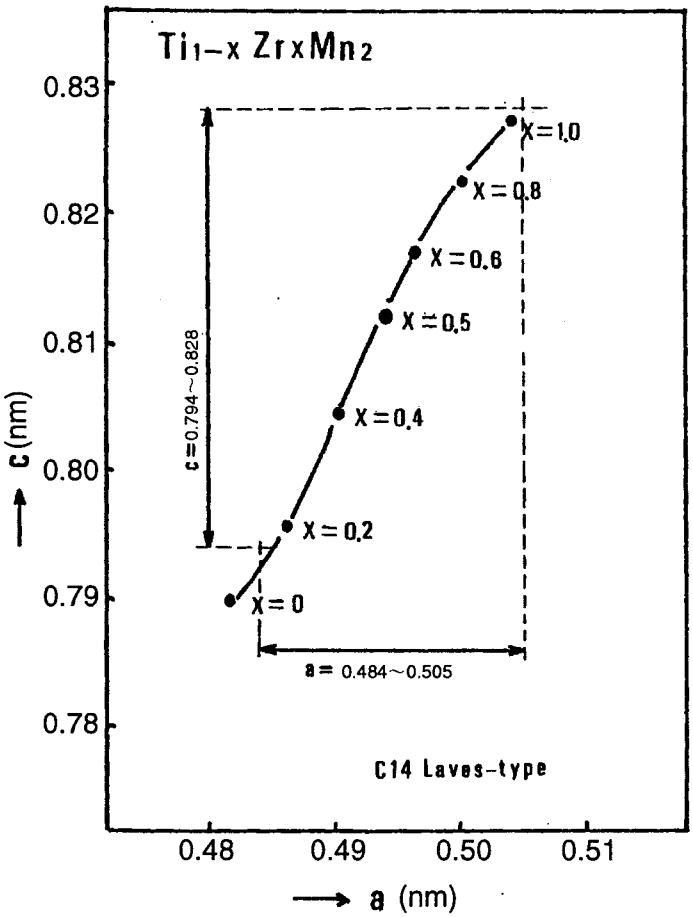


図5.3　$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系合金のZr置換量と格子定数との関係

このTi$_{1-x}$Zr$_x$Mn$_2$系合金の熱処理前の20℃での水素解離平衡圧－組成等温線(P－C－T特性)を図5.4に、また温度を変化させた場合の代表的なP－C－T特性を図5.5に示す。これらの図からわかるように、Zrの割合が増加するにつれて水素吸蔵量は増加するが、Zrが増えるほど安定であるために温度を上げなければ水素を放出しない。また、Ti$_{1-x}$Zr$_x$Mn$_\alpha$系合金の中で代表的な合金の熱処理後の水素解離平衡圧－組成等温線図5.6示す。TiのZr置換は解離平衡圧力を大きく変化させ、Zr置換量の増加によりその圧力は低くなるので、Mn量を増加させて常温で0.1MPa～1.0MPaの範囲に調整した。この系の合金はTiMn$_{1.5}$と比べて残存水素量が少なくなっている。このことは有効水素量を多量に得る上で大切なことであり、今後の展開に役立った。

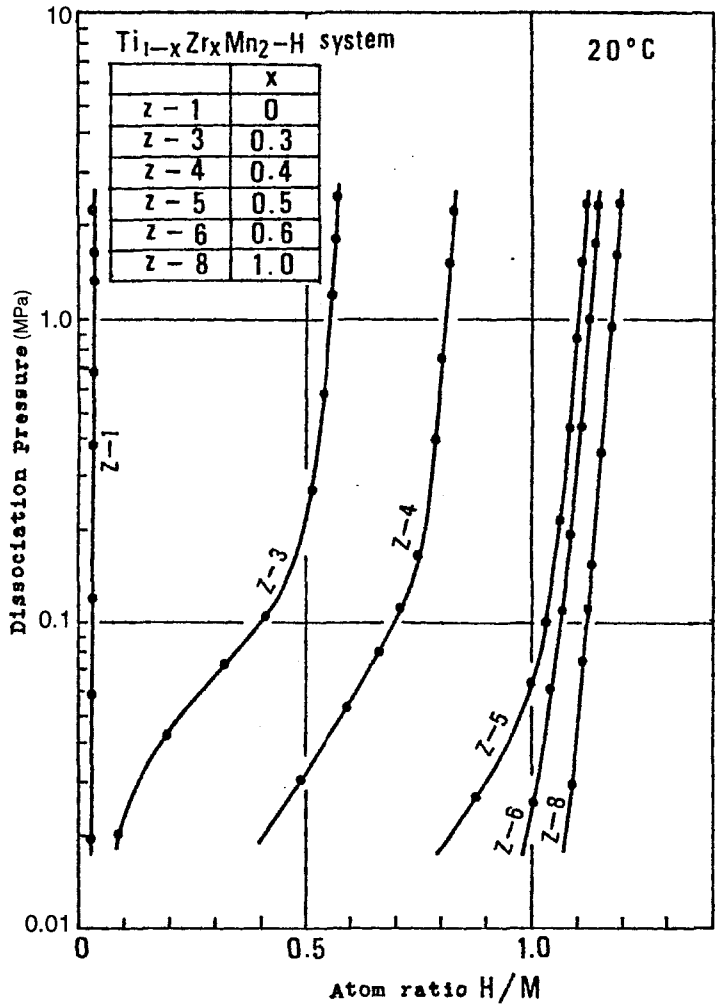


図5.4　Ti$_{1-x}$Zr$_x$Mn$_2$系合金の水素放出時のP－C－T特性（20℃）

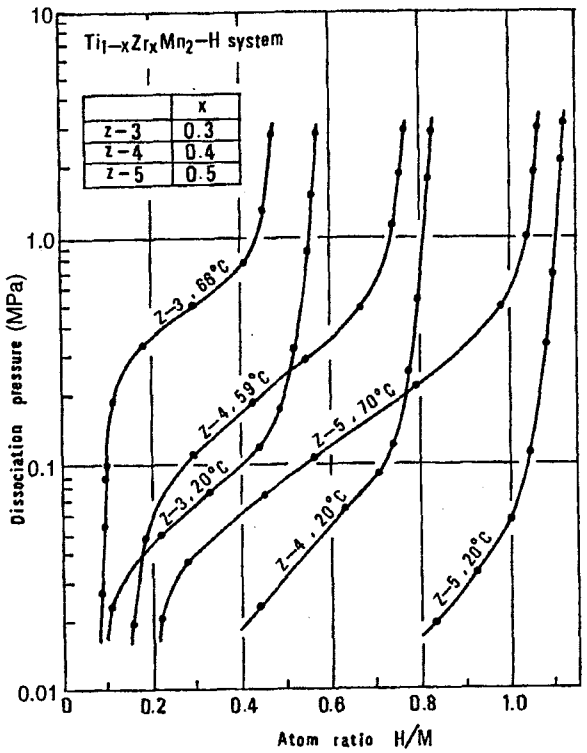


図5.5　$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系合金の水素放出時のP－C－T特性（20℃～70℃）

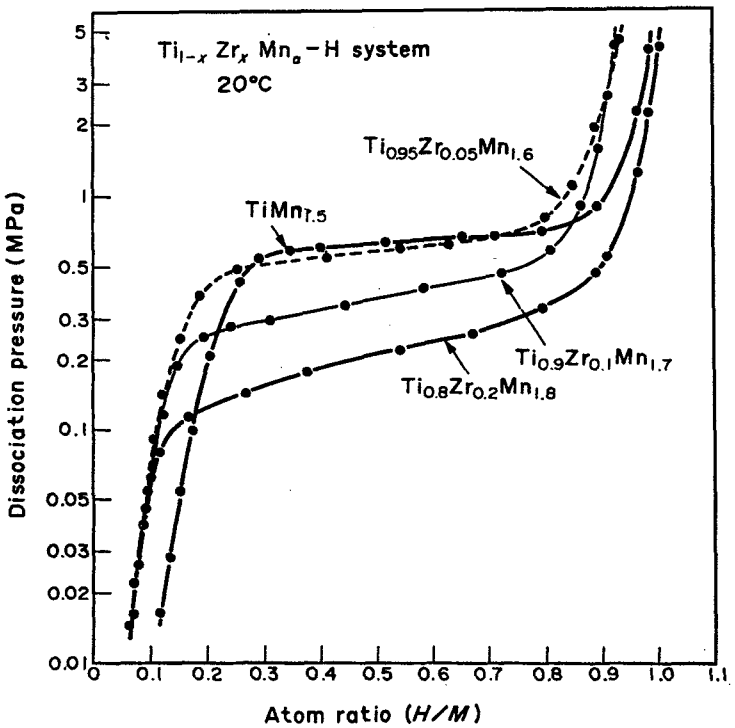


図5.6　$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系合金（熱処理後）の水素放出時のP－C－T特性（20℃）

5.2.2　$TiMn_{\alpha-y}B_y$系合金

Mnの一部を置換した$TiMn_{\alpha-y}B_y$系合金において、Bの元素としてCo、Fe、Cu、Ni、V、Moなどを選び、原子比αとy値を変動させ、解離平衡圧力－組成等温線(P－C－T特性)を測定した。その代表例として比較的水素貯蔵特性の優れた組成の合金についてまとめたのが図5.7であり、Mn量と置換元素量を固定した場合のP－C－T特性が図5.8である。いずれも1100℃で24時間、熱処理を行っている。これらの図に示すように、B元素によるMn置換体は$TiMn_{1.5}$とほとんんど同じプラトーの平坦性を示し、B元素としてCo、Fe、Cu、Ni、VなどはMnと均質に溶解し、ほぼ完全に置換することがわかった。また、解離平衡圧は、置換元素種やTiに対するMn量によって変化し、平衡圧変化の割合はTiに対するMn量の方に、より大きく影響を受けると考えられる。このようにMnの一部を第3元素で置き換えることにより、解離平衡圧のプラトーの平坦性を保持しつつ、平衡圧を上下させることが可能になった。

これらの検討により2元系と同様に均質化のための熱処理を必要とするが、比較的安価な材料も使え、また合金の組成比を変化させることによって、解離平衡圧力を自由に調整できる特長が認められた。これらの水素化物は、Ti-Mn2元系合金と同様に、非常に低いプラトー圧を有するTiの多い合金の水素化物相がまだ存在し、残存水素量が多い。しかし、第3元素の添加によってTi-Mn2元合金から3元合金への展開が実証され、このことは特性の改善のための多元系合金の可能性を示唆している。

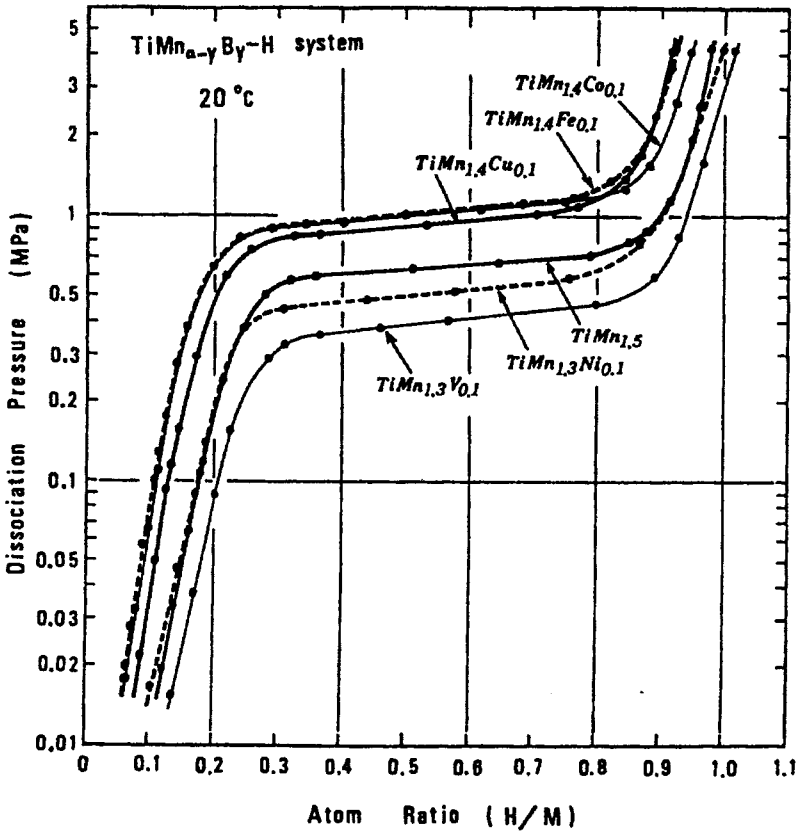


図5.7　$TiMn_{\alpha-y}B_y$系合金の水素放出時のP－C－T特性（20℃、B＝Co、Fe、Cu、Ni、V）

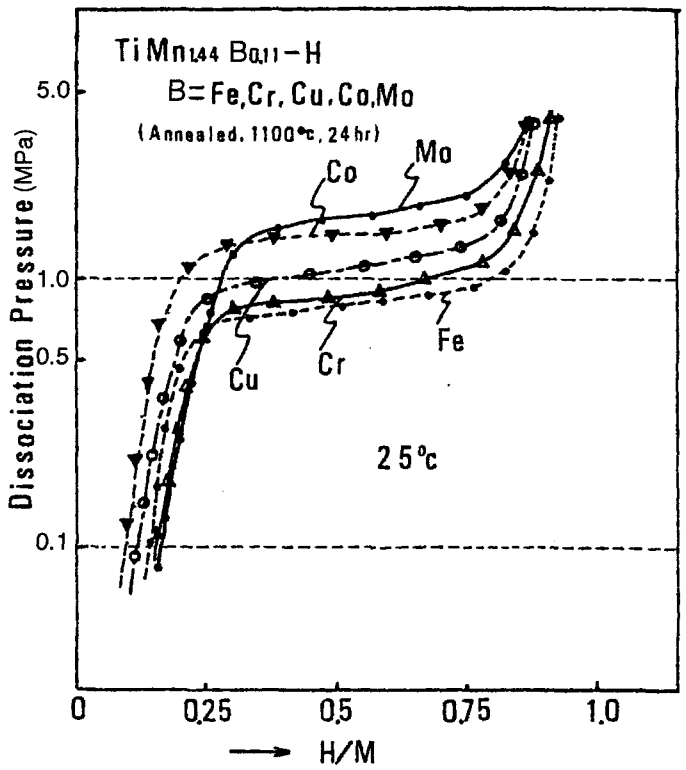


図5.8　$TiMn_{1.44}B_{0.11}$系合金の水素放出時のP－C－T特性（25℃、B=Mo、Co、Fe、Cr、Cu)

5.3　Ti-Mn4元系合金

安定な金属間化合物である$TiMn_2$を基本とし、Tiの一部をZrで、Mnの一部をMo、Cu、Co、Ni、Cr、Fe、Vなどで置換した4元系合金の水素貯蔵特性について調べたところ、その中でMo、Cuの場合が比較的良好な特性を示した。そこで、合金組成の原型として、$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$($0 \leqq x \leqq 1.0$)合金を用い、この3元系合金を発展させて表5.2に示すような組成、$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$($0.1 \leqq x \leqq 0.3$、$0.1 \leqq y \leqq 0.3$)合金と$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$($0.2 \leqq x \leqq 0.5$、$0.1 \leqq y \leqq 0.5$)合金について水素貯蔵特性を調べた。

表5.2　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}B_y$系合金組成

合金No.	$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$		$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$	
	x	y	x	y
1	0.1	0.1	0.2*	0.3
2	0.1	0.2	0.3*	0.3
3	0.2	0.1*	0.3	0.5
4	0.2	0.2*	0.4	0.1
5	0.2	0.3*	0.4*	0.3
6	0.3	0.1	0.4	0.5
7	0.3	0.2	0.5	0.1
8	0.3	0.3	0.5*	0.3

(*P－C－T特性の代表例として選んだ組成)

5.3.1　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合金

$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合金試料は、X線回折の結果からすべて$MgZn_2$型(C14型)のラーベス相を示し、その結晶格子定数は$TiMn_2$と$ZrMn_2$の中間域に分布した。これらの格子定数a、cと合金組成との関係を図5.9に示す。また、これら合金の各格子定数(a、c)と水素吸蔵量および放出量の関係を図5.10に示す。

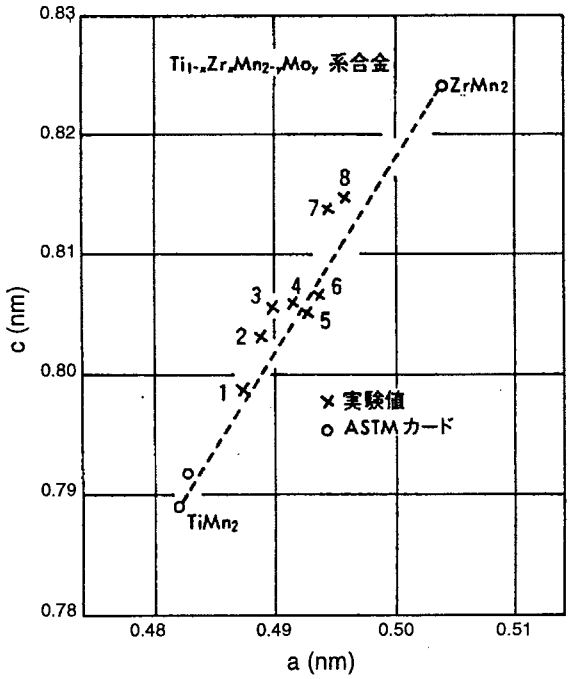


図5.9　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合金の組成と格子定数a、cとの関係

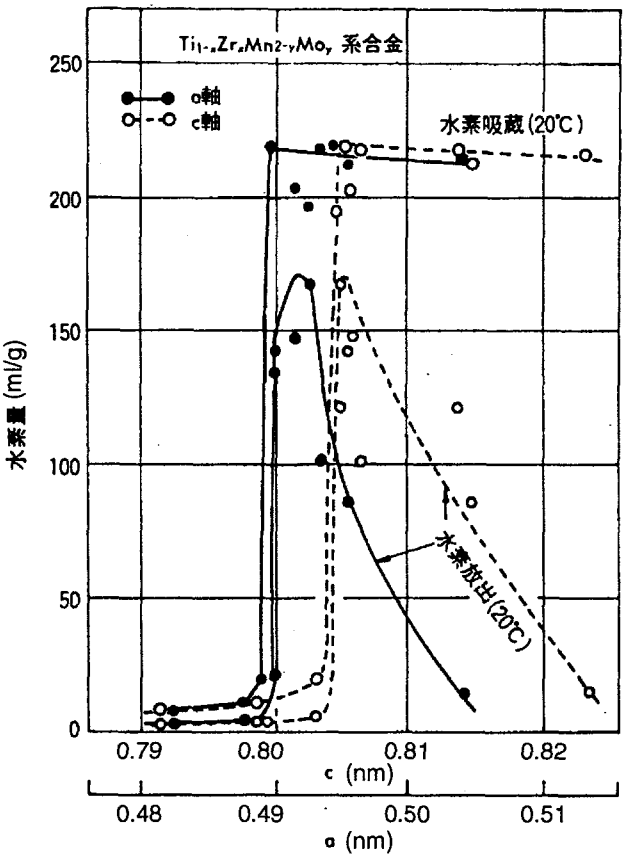


図5.10　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合金の格子定数(a、c)と水素吸蔵量放出量の関係

格子定数aについては、0.492nm付近に、cについては、0.805nm付近に、それぞれ水素放出量の最大値がある。この最大値を示す合金組成が最適組成である。4元系合金でもTi-Mn2元系合金の場合と同じように、格子定数が小さいときは、水素の吸蔵が困難となり水素化に要する圧力も高くなる。一方、格子定数が大きくなると容易に水素を吸蔵するが、解離平衡圧力も低くなるために、大気圧下での水素の放出が困難となる。

図5.11および図5.12に、比較的良好な格子定数を有する合金組成の水素放出時のP－C－T特性を示す。図5.11の場合はxの値を0.2に固定し、yの値を0.1～0.3の範囲で変化させ、図5.12の場合はyの値を0.2に固定し、xの値を0.1～0.3の範囲で変化させたものである。常温においてyの値を増加させると解離平衡圧が上昇し、水素吸蔵量は減少しているが、残存水素量を含めると水素放出量には大きい差は認められない。また、温度が高くなると解離平衡圧力が上昇し、水素吸蔵能は低下する。

図5.13に、前記の図5.11および図5.12から得られたP－T特性を示す。図からy値よりもx値(TiのZr置換量)により多く依存していることがわかる。

本合金系では、特に常温で数気圧のプラトー圧を有する$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.6\sim1.8}Mo_{0.2\sim0.4}$合金が良好な材料とであった。

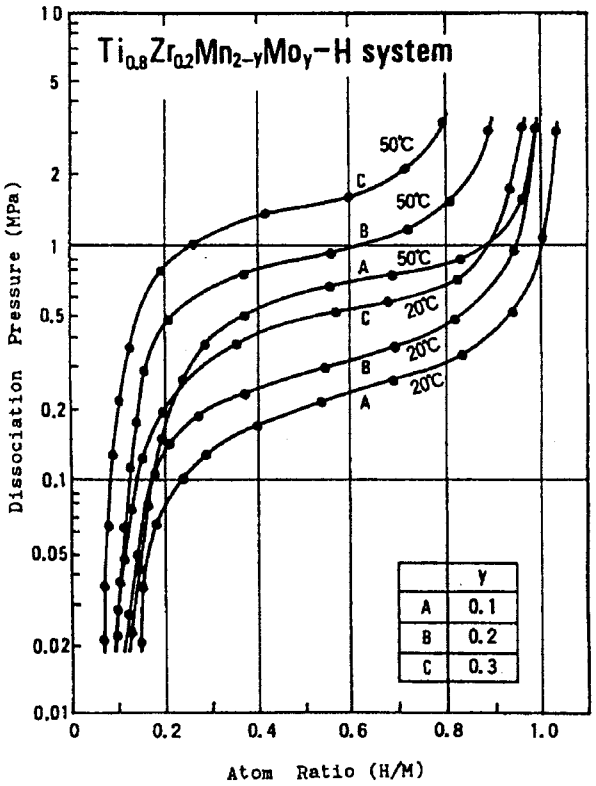


図5.11　$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{2-y}Mo_y$合金の放出時のP－C－T特性

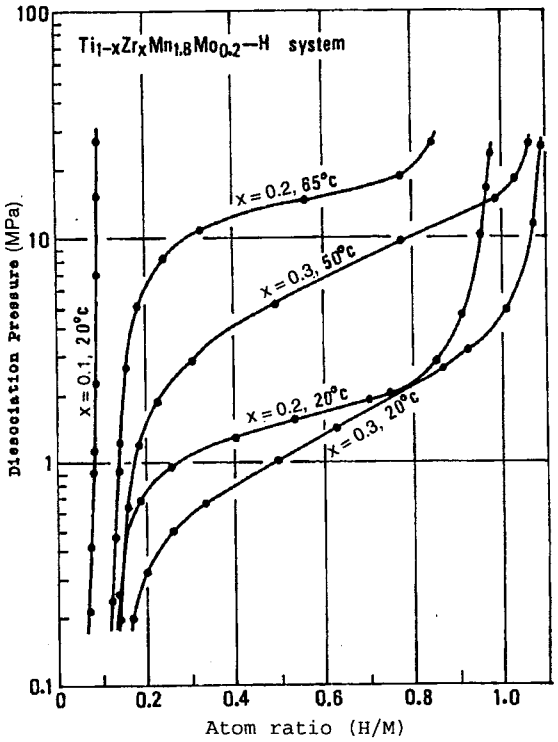


図5.12　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.8}Mo_{0.2}$合金の放出時のP－C－T特性

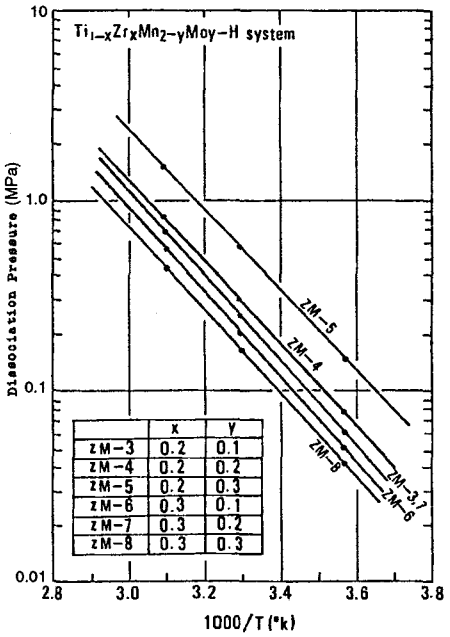


図5.13　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Mo_y$系合金のP－T特性

5.3.2　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$系合金

同様にして、$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$系合金について、比較的良好な特性を示した合金の水素放出時のP－C－T特性を図5.14および図5.15に示す。図5.14はyの値を0.3に固定し、xの値を0.2～0.5の範囲で変化させたものである。xの値が大きくなると、解離平衡圧が下がり、xの値が0.3のとき常温で0.1MPa以上の比較的平坦なプラトー域をもつ合金が得られた。

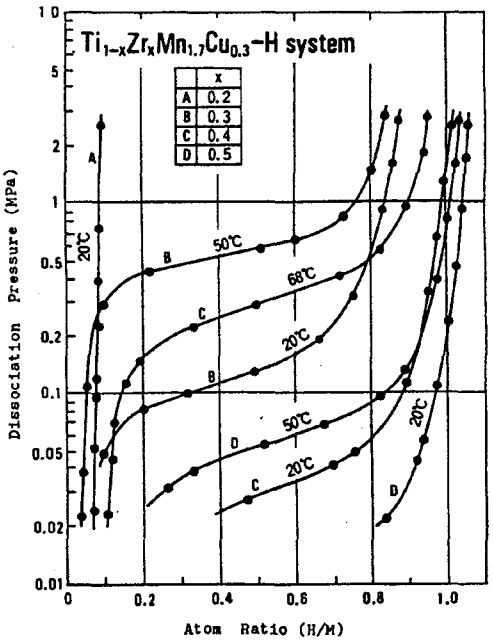


図5.14　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.7}Cu_{0.3}$系合金の水素放出時のP－C－T特性

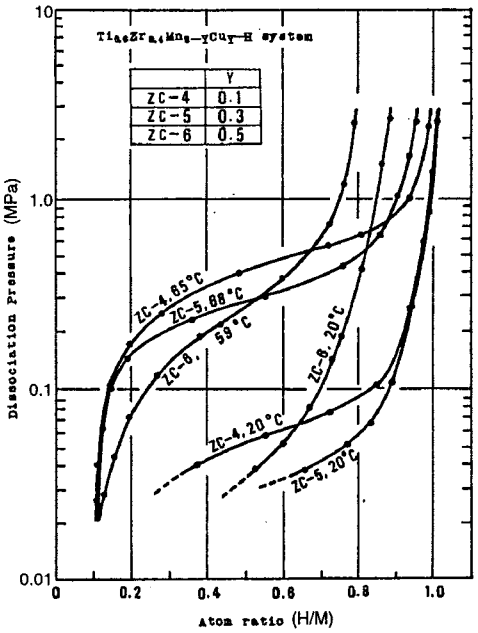


図5.15　$Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{2-y}Cu_y$系合金の水素放出時のP－C－T特性

また、図5.15はxの値を0.4に固定し、yの値を0.1～0.5の範囲で変化させたものである。yが0.1の時に比較的広い範囲のプラトー域が得られた。また、図5.16に、前記の図5.14および図5.15から得られたP－T特性を示す。同図からもプラトー圧はx値(TiのZr置換量)に大きく依存していることがわかる。

以上のようにTi-Mn2元系合金を基にしてTiの一部をZrで置換し、さらにMnの一部をMoまたはCuなどで置換した合金系は、熱処理することなく大気圧下での水素放出率が増加し、プラトー域の平坦化に効果があった。

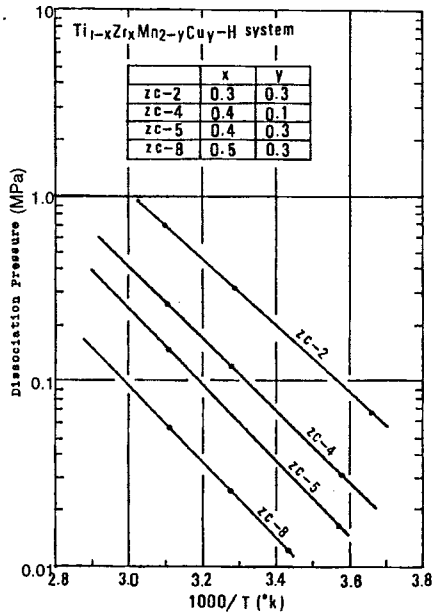


図5.16　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cu_y$系合金のP－T特性

5.4 Ti-Mn5元系合金

5.4.1 合金組成の最適化

前記$MgZn_2$型ラーベス相を有するTi-Mn4元系合金は熱処理をしなくても溶解後のas-castの状態で単一相を形成するが、プラトー域の平坦性、残存水素量などにまだ問題が残っていた。そこで、さらに合金の結晶性を改善し、水素の吸蔵、放出特性の向上をはかる目的で5元系合金の検討を試みた。すなわち、合金の一般式が$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}B_yC_z$で表現される合金系について、まず最適なB元素とC元素を探索し、ついで合金組成としてx、y、zの最適値を求めた。出発物質である$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系合金のMnの一部を、置換元素であるBとCとして、V、Cr、Fe、Co、Ni、Cu、Moなどの遷移金属元素を選び、数多くの合金を作製した。これらの水素吸蔵特性を測定した結果、CrとVがとくに優れていることがわかった。そこで、BおよびCとしてCrとVを用いた$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yV_z$について詳細に述べる。

まず、yの値を0.4と0.6とし、zの値を0.2に定め、3元素(Mn、Cr、V)の組成を固定して$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.2}Cr_{0.6}V_{0.2}$と$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$のx値と水素放出量の関係を調べた。その結果は図5.17に示すように、いずれの合金の場合でもxの値が0.1付近で水素放出量が最大値を示した。

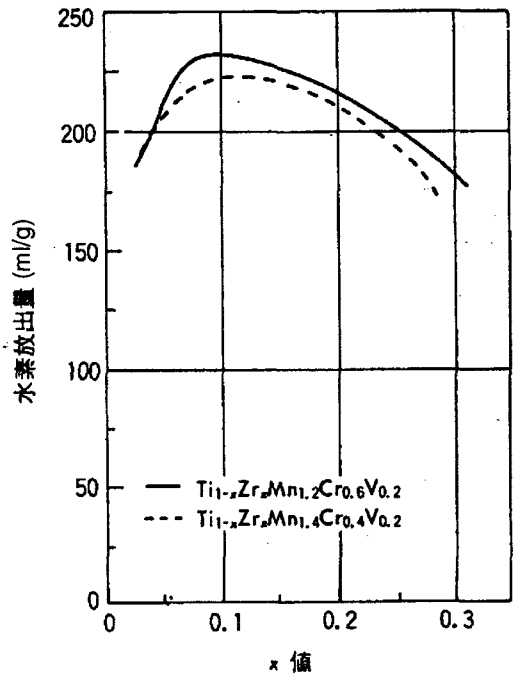


図5.17 $Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-0.2}Cr_yV_{0.2}$系合金のX値と水素放出量の関係(20℃)

つぎに、xの値を0.1と0.2とし、zの値を0.2に定め、Ti、Zr、Vの組成を固定した$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{2-y-0.2}Cr_yV_{0.2}$と$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{2-y-0.2}Cr_yV_{0.2}$のy値と水素放出量の関係を調

べた。その結果を図5.18に示す。同図に示すように、いずれの合金の場合でもyの値が0.2～0.6付近に水素放出量の最大値が認められた。さらに、yの値を最適値である0.2と0.4に固定した$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{2-0.2-z}Cr_{0.2}V_z$と$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{2-0.4-z}Cr_{0.4}V_z$のz値と水素放出量の関係を調べた。その結果を図5.19に示す。同図に示すように、両合金ともzの値が0.2付近で水素放出量の最大値が認められた。このようにして、一連の試料の水素化特性から各元素のパラメータx、y、zの最適値を決定した。その結果、Ti-Mn5元系合金の中で、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$および$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.2}$が水素吸蔵特性、水素放出特性において、特に優れていることを見い出した。

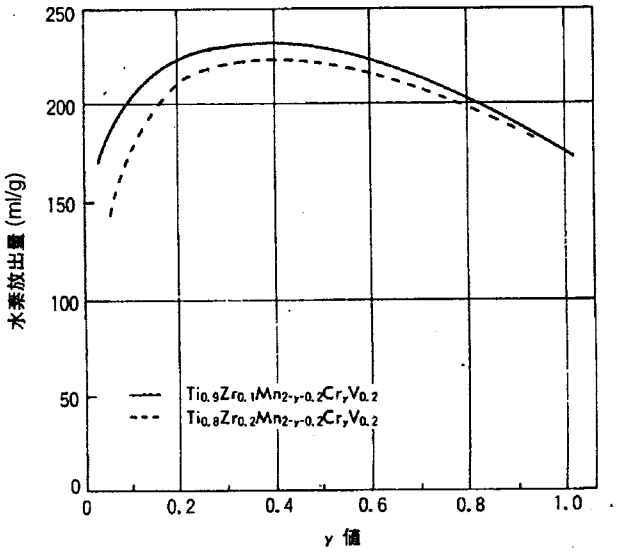


図5.18　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-0.2}Cr_yV_{0.2}$系合金のy値と水素放出量の関係(20℃)

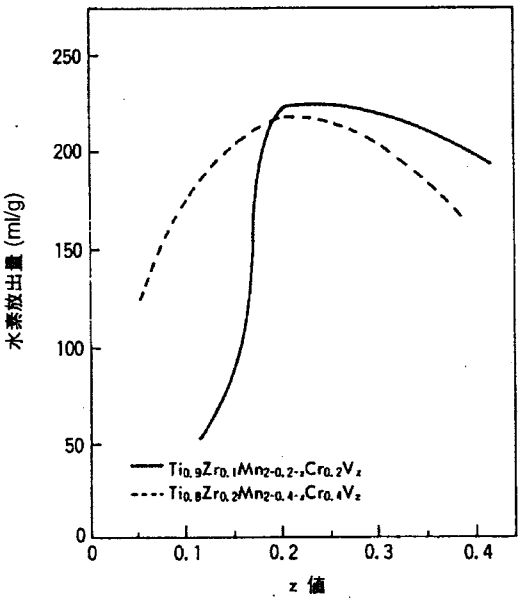


図5.19　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yV_z$系合金のZ値と水素放出量の関係(20℃)

また、これらの5元系合金に対して、最大水素吸蔵量の限界を検討するために、結晶格子定数と水素吸蔵量との関係を調べた。その結果、格子定数a、cそして格子定数比a/cに関して図5.20に示す特性を得た。同図のように、最大水素貯蔵量H/Mが1.0以上を有するTi-Mn5元系合金の結晶格子定数について、格子定数aに関しては0.488～0.494nm付近に、格子定数cに関しては0.800～0.810nm付近に、格子定数比a/cに関しては0.61付近に分布していることを見いだした。これらの知見は水素吸蔵能の向上に極めて有効である。

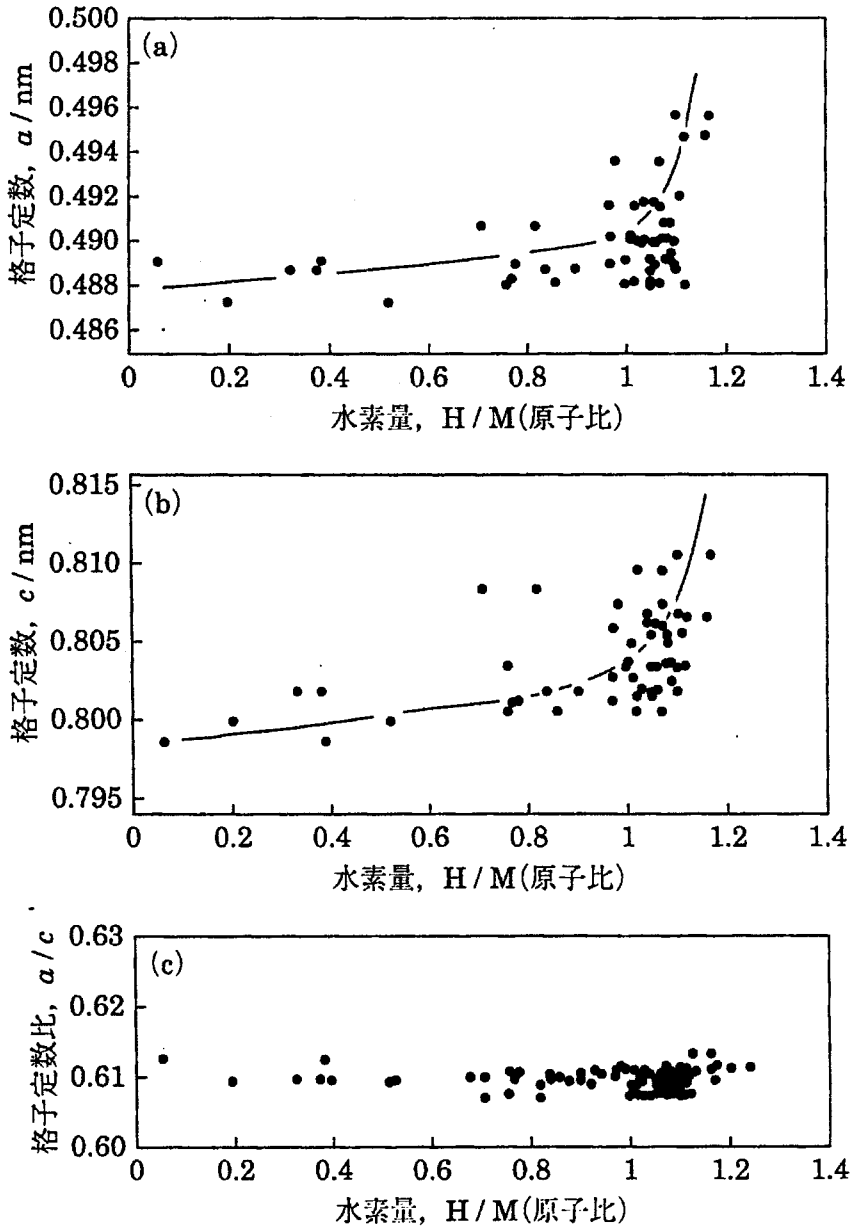


図5.20　Ti-Zr-Mn-Cr-V系ラーベス相合金の結晶格子定数と水素吸蔵量との関係。
(a) 格子定数aと水素吸蔵量との関係。
(b) 格子定数cと水素吸蔵量との関係。
(c) 格子定数比(a/c)と水素吸蔵量との関係。

5.4.2　P－C－T特性

上記Ti-Mn5元系合金水素化物の水素解離時のP－C－T特性を測定した。それらの代表例として、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.8-y}V_{0.2}Cr_y$系合金においてy値すなわちCr量を変化させた場合の20℃におけるP－C－T特性を図5.21に、また$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$および$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.2}$のP－C－T特性を図5.22に示す。これらの図より5元系合金の水素解離平衡圧のプラトー域は広範囲にわたって平坦で、傾斜が小さいことがわかる。また、実用上重要となる常温での解離平衡圧力も0.2MPaから1.0MPaの範囲内にあり、残存水素量も非常に少なくなっており、その結果、有効水素移動量はいずれもH/M = 1.0以上を示していることがわかる。このように5元系合金は熱処理が不要で、しかも解離平衡圧力、プラトー域の平坦性、さらに水素吸蔵･放出能などの特性面で多くの特長を有し、前述の2～4元系合金よりも優れていることがわかった。

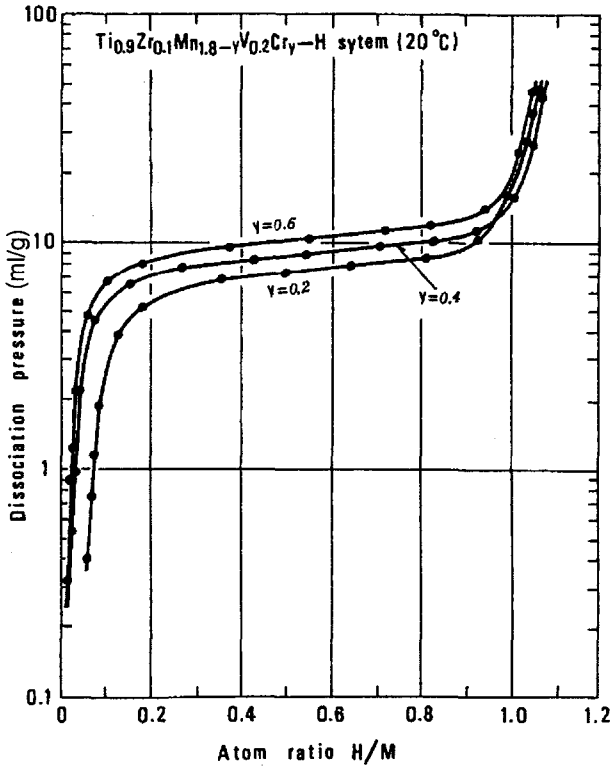


図5.21　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.8-y}V_{0.2}Cr_y$系合金の水素放出時のP－C－T特性 (20℃)

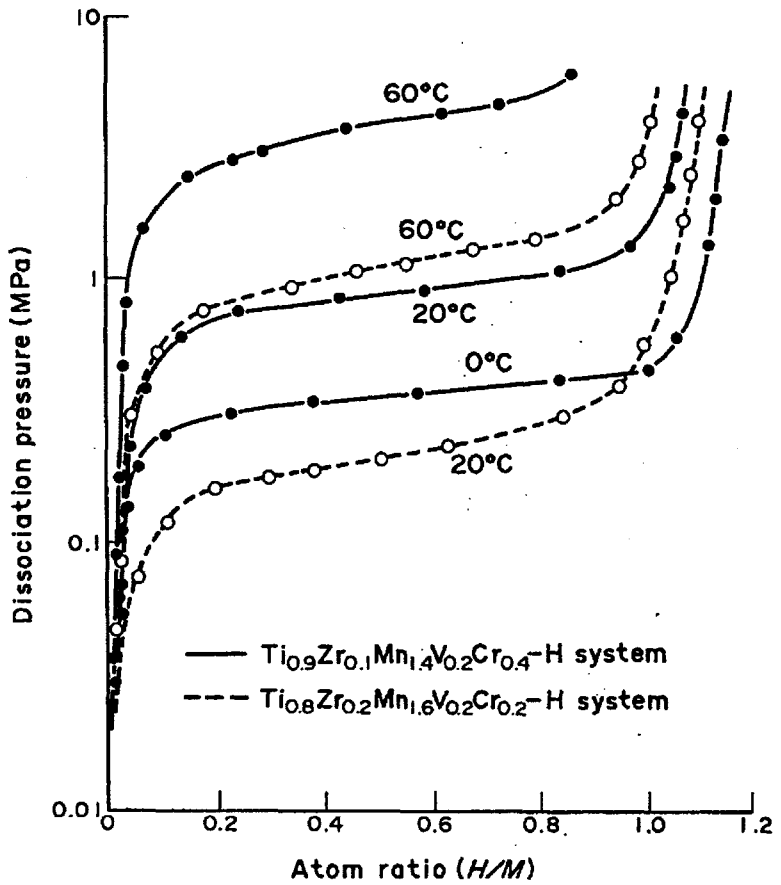


図5.22　Ti-Mn5元素合金水素化物の水素放出時のP－C－T特性

5.5　各種水素吸蔵合金の諸特性比較

これまでに開発した水素貯蔵用Ti-Mn2元系および多元系合金水素化物の特性を、従来の代表的な金属水素化物と比較した。P－C－T特性を図5.23に、またその諸特性を表5.3に示す[21]。表5.3からわかるように、Mg系合金は単位重量あたりの水素吸蔵能は大きいが、水素の放出に約250℃以上の高温を必要とする。また、TiFeは材料が比較的安価であるが、初期水素化に高温、高圧を要するという問題がある。一方、$LaNi_5$は常温で水素を吸蔵･放出でき、プラトー域も平坦で明瞭ではあるが、Laが高価であること、単位重量あたりの水素吸蔵能が小さいことが欠点である。これらに対して、Ti-Mn2元系で最適組成の$TiMn_{1.5}$およびTi-Mn多元系で最適組成の$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$などは、(1)水素吸蔵能が大きい、(2)水素解離平衡圧が常温で大気圧(0.1MPa)以上有り、プラトー域も平坦である、(3)水素化物の生成熱の絶対値が小さい、(4)初期水素化が容易で水素吸蔵、速度放出速度が大きい、(5)原材料が他に比べて安価である、などの実用面から見た多くの特長を有している。しかし、合金の微粉化対策、水素吸蔵能のより一層の増大、寿命の確認など、まだ解決すべき課題が残されている。

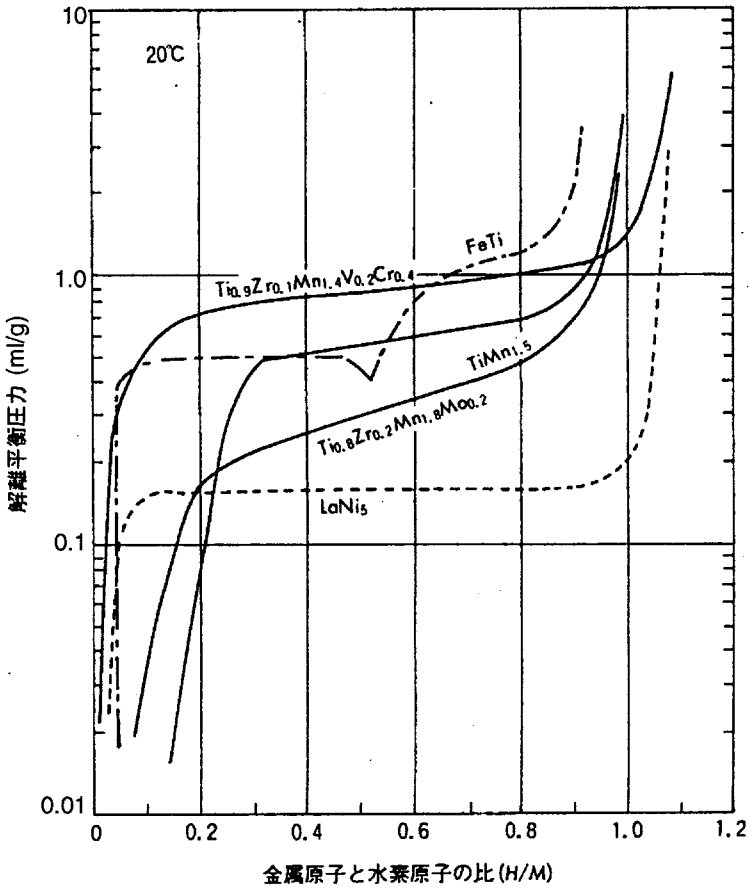


図5.23　Ti-Mn多元系合金と従来の水素吸蔵合金とのP－C－T特性比較(20℃)

表5.3　Ti-Mn系合金と従来の水素吸蔵合金の水素貯蔵特性比較

金属水素化物	吸蔵能		放出能		生成熱 (kJ/mol·H_2)	初期水素化の難易度	吸蔵·放出速度
	重量 (%)	容積 (g/cm^3)	解離圧 (Mpa)	初期放出率 (%)			
$TiMn_{1.5}H_{2.67}$	1.87	0.118	0.5～0.8 (室温)	82	–28.5	◎	◎
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.8}Mo_{0.2}H_{3.0}$	1.72	0.120	0.2～0.6 (室温)	88	–29.3	◎	◎
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.2}Cr_{0.4}H_{3.2}$	2.10	0.124	0.8～0.9 (室温)	98	–29.3	◎	◎
MgH_2	7.60	0.110	0.1 (284℃)	98	–74.5	×	△
Mg_2NiH_4	3.62	0.093	0.1 (250℃)	93	–64.5	△	△
$TiFeH_{1.95}$	1.84	0.100	0.5～1.0 (室温)	95	–28.0	△	○
$LaNi_5H_{6.7}$	1.53	0.126	0.25 (室温)	98	–30.1	○	○

5.6 結論

水素吸蔵合金の具備すべき条件を基に、$TiMn_2$合金のTiの一部を同じIV族のZrで置換し、Mnの一部を他の遷移金属のCr、Cu、Co、V、Ni、Feなどで置換する手法で多種多様な優れた特性をもったTi-Mn多元系合金を得た。本章でのラーベス相Ti-Mn多元系水素吸蔵合金の探索研究の結果、以下の知見を得た。

(1) 格子定数a、cが増大すれば吸蔵水素量も増大する傾向があり、最適格子定数はTi-Mn2元系合金より少し大きいa = 0.488～0.494nm、c = 0.800～0.810nm、最大水素吸蔵量(H/M) = 1.2程度である。

(2) ラーベス相を形成する水素吸蔵合金の、格子定数の比(a/c)は、組成によらずほぼ一定で約0.610である。

(3) P－C－T特性における水素平衡圧(プラトー圧)について、格子定数が増大すればプラトー圧は単調に低下する傾向がある。

(4) 構成元素種については、Tiに対するZrの比、Mnに対するVの比が増大するほど格子定数が増大して水素吸蔵量が増え、一方、Mnに対するNi、Fe、Crなどの比が増大するほど格子定数は減少し水素吸蔵量は減少する。

図5.24に代表的なTi-Mn系合金水素化物のP－T特性を、また表5.4にそれらの結晶格子定数と吸蔵水素量をまとめて示す。図表に示したように本C14型ラーベス相結晶構造を有するTi-Mn系水素吸蔵合金は、温度範囲–20～+140℃、圧力範囲0.01～10MPaの広範囲の温度･圧力条件のもとで使用可能であり、種々の用途に展開しうる可能性を有している。

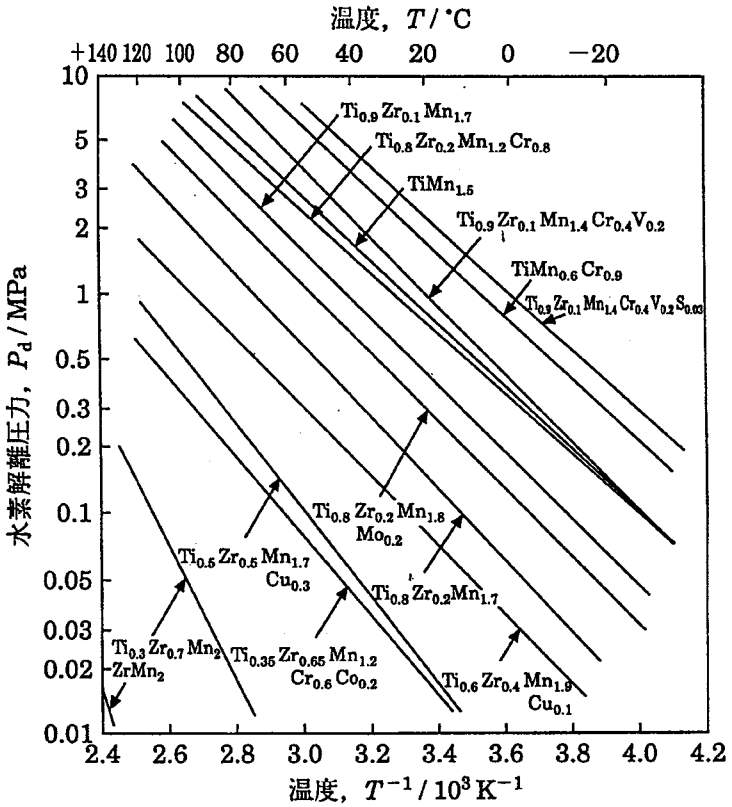


図5.24　Ti-Mn系水素吸蔵合金の平衡水素解離圧力と温度との関係

表5.4　代表的なTi-Mn系合金水素化物の結晶格子定数と吸蔵水素量 (20℃)

合金組成	結晶格子定数		吸蔵水素量 (20℃)	
	a (nm)	c (nm)	水素原子／合金分子	ml/g
$TiMn_{1.0}$	0.4915	0.8030	2.40	283
$TiMn_{1.5}$	0.4863	0.7976	2.49	232
$Ti_{0.7}Zr_{0.3}Mn_2$	0.4878	0.8032	1.74	122
$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_2$	0.4946	0.8130	3.36	226
$Ti_{0.2}Zr_{0.8}Mn_2$	0.5001	0.8226	3.54	222
$ZrMn_2$	0.5040	0.8274	3.60	215
$TiMn_{1.4}Fe_{0.1}$	0.4876	0.7980	1.80	219
$TiMn_{1.3}Cr_{0.1}$	0.4886	0.8001	2.60	246
$TiMn_{0.8}Co_{0.2}$	0.4980	0.8118	2.09	242
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.9}Mo_{0.1}$	0.4900	0.8050	3.10	218
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}Cu_{0.5}$	0.4890	0.8030	2.00	139
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$	0.4893	0.8054	3.08	222
$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.2}$	0.4881	0.8034	3.16	237
$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Fe_{0.2}$	0.4891	0.8019	2.81	154

第6章
チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の基本特性

本章では、前章までで開発したTi(Zr)系ラーベス相水素吸蔵合金の実用化に際して、基本的な特性となる水素吸蔵･放出サイクル寿命、水素吸蔵･放出反応速度、水素同位体効果、スラリー化による反応速度制御、相変化と高温水素化特性などについて調べた。その結果、製品設計に有用な種々の基礎データを取得すると共に、合金材料の組成や処理方法、実用的特性を最大限に引き出すためのシステム最適化に有用な知見を得た。また、新しい試みとして通常避けることが常識化していた非金属元素を、合金組織の母相に少量添加することにより、ラーベス相水素吸蔵合金のさらなる高性能化を試みた。

6.1　水素吸蔵･放出サイクル寿命

6.1.1　特性測定方法

水素吸蔵合金の水素吸蔵･放出繰り返し寿命は、水素貯蔵用として実用化の際に重要な特性の一つである。水素吸蔵･放出サイクル寿命の測定用試料として、Ti-Mn系合金の中から$TiMn_{1.5}$、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.9}Mo_{0.1}$、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$を、また比較用として先にフィリップス社で開発された理想的な水素化特性を有すると言われる$LaNi_5$(希土類系合金)、および米国ブルックヘブン国立研究所で開発されたTiFe、さらにAB_5型合金の$CaNi_5$を選び、サイクル寿命試験を行い、水素吸蔵･放出繰り返し後の諸特性を調べた。$LaNi_5$やTiFeについてはすでにいくつか報告[49-50]されているが、これらの結果との比較検討も行った。

試料は純度99%以上の単体原材料をアルゴン雰囲気中でアーク溶解することによって作製した。水素吸蔵･放出サイクルは、約20メッシュ(840μm)程度に粉砕した合金約30gをステンレス鋼製反応容器に収納し、水素吸蔵過程では、常温で一般工業用水素(JIS4級品)を毎回最高4.0MPaまで導入し、ついで放出過程では常温で大気圧に解放後、油回転ポンプで約1Paまで排気するという水素圧力を増減する方式で、水素化(吸蔵)－脱水素化(放出)反応を、1サイクル約30分で繰り返した。これらの操作は、自動運転で、作動はすべてガス圧作動の自動自動弁によった。また、水素化物粉末が系統内に混入するのを防ぐために、系の途中に孔径1μm以下のフィルターを用いた。図6.1に水素吸蔵･放出サイクル寿命自動測定装置の概略図を示す。図に示すように、各反応容器は常温の水槽中に浸し、反応熱による吸熱、放熱を緩和した。

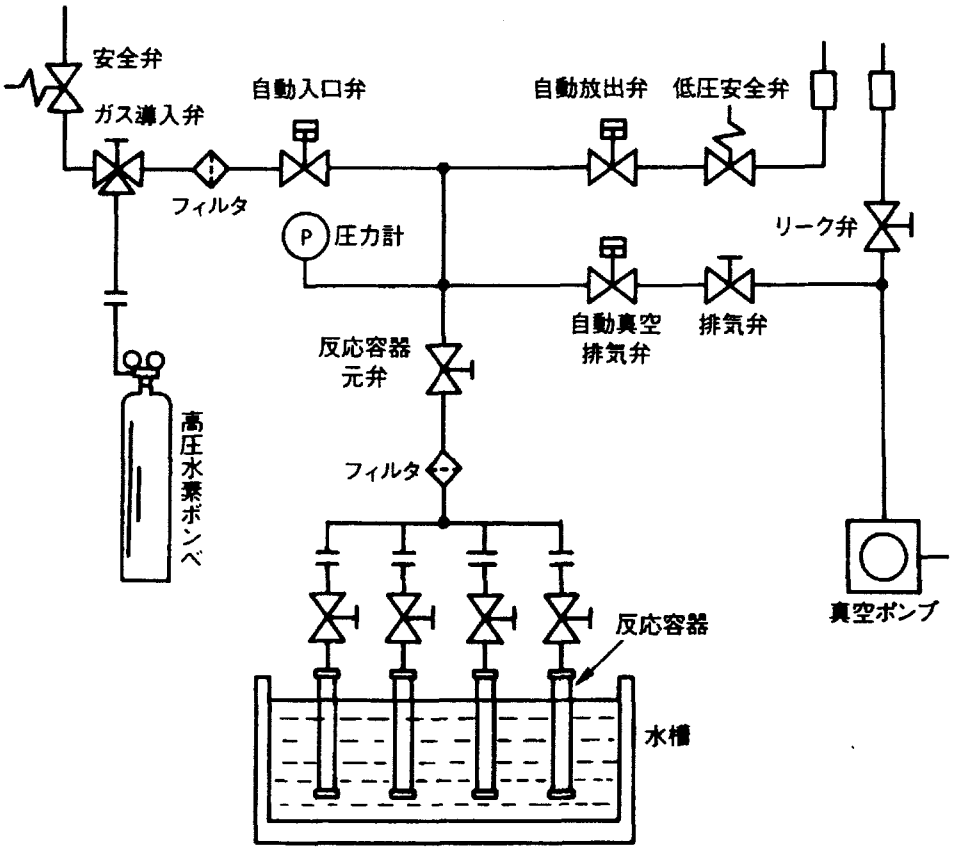


図6.1　水素吸蔵･放出サイクル寿命自動測定装置

各試料について所定のサイクルごとに、吸蔵および放出P－C－T線図、劣化率((放出減少量/初期放出量)×100)の経時変化を測定した。また、劣化した試料の再生化の可能性を調べるため、500℃、3時間、約1Paの真空下で加熱脱ガスを行う処理方法で水素貯蔵能の回復度を調べた。さらに、サイクル寿命の測定完了後、各試料を水中で取り出し、発火を防止しながら回収した粉末状合金について粒子形状をSEM(走査型電子顕微鏡観察)法で、粒径分布を島津製遠心沈降式粒度測定法で、また結晶性をCuKα線による粉末X線回折法で調べた。

6.1.2　水素吸蔵･放出サイクル後の合金特性

サイクル後の合金特性を調べることは、水素化物の劣化要因、水素純化機構、反応の容易性などを知る上で重要である。

水素吸蔵合金は水素の吸蔵･放出時に膨張と収縮を繰り返して崩壊し細分化する。ラーベス相を有するTi-Mn系水素吸蔵合金は何ら活性化前処理なしに、室温で約2.5MPaの水素を導入すると直ちに吸蔵し微粉化した。図6.2(a)、(b)に$TiMn_{1.5}$の水素吸蔵･放出繰り返し1サイクル後と1000サイクル後の粉末の粒子径分布を示す。図に示すようにTi-Mn系合金は1サイクルの水素吸蔵反応後でも重量平均粒径は約0.57μmと

1μm以下の微粉末となり、その後は極めて徐々に微粉化が進行し、1000サイクル後は約0.34μmとなった。その後はほぼ一定の粒子径に揃うものと思われる。

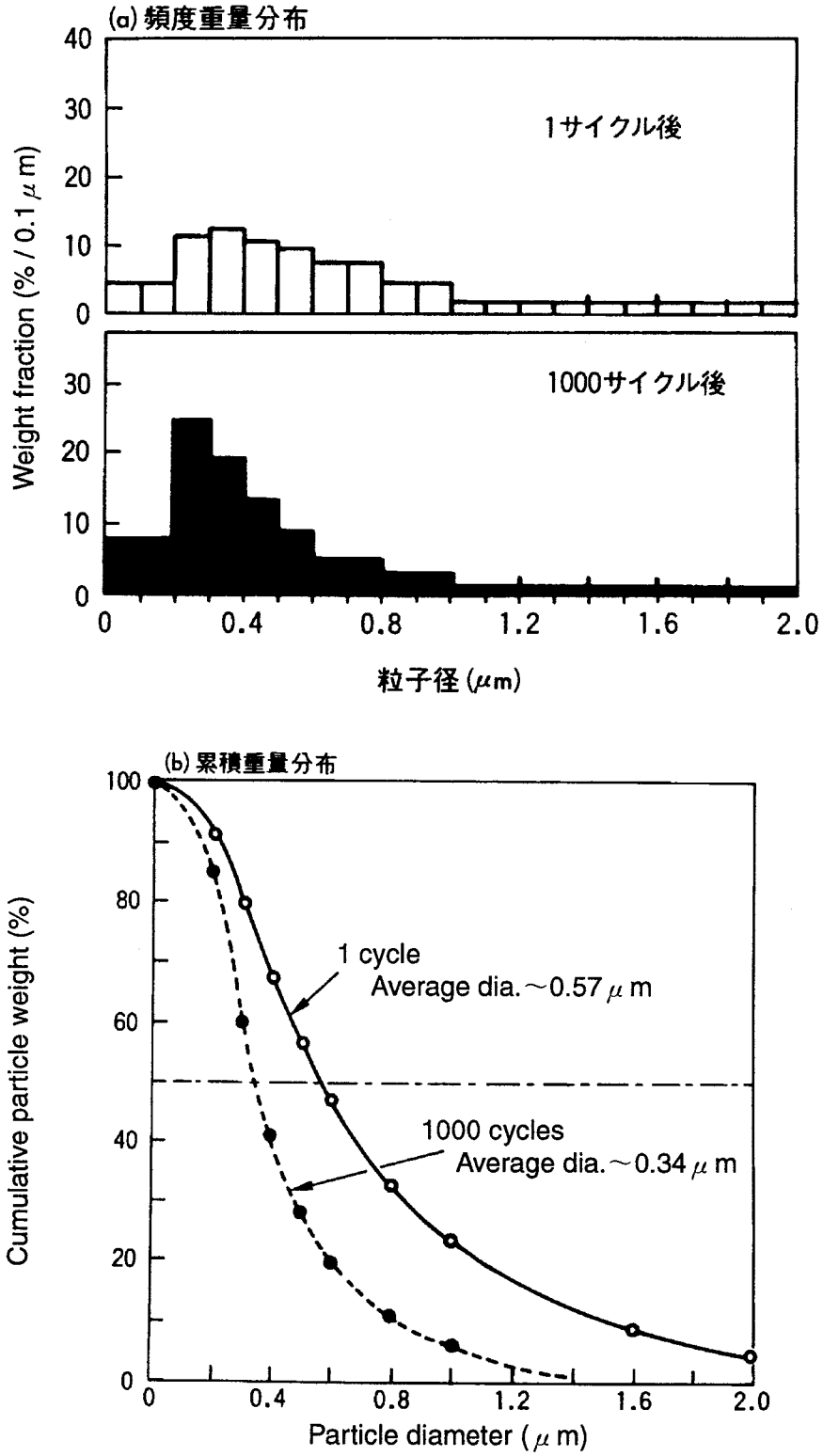


図6.2　$TiMn_{1.5}$の水素吸蔵・放出リサイクル後の粒子径分布

また同様に図6.3に$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$の粒子径分布の変化を示す。同図のように、重量平均粒径は1サイクルで約0.62μm、6000サイクルで0.23μmであった。また比較のために測定したTiFeの1500サイクル後の粒径は図6.4に示すように約230μmで、サイクルを繰り返してもあまり微粉化しなかった。

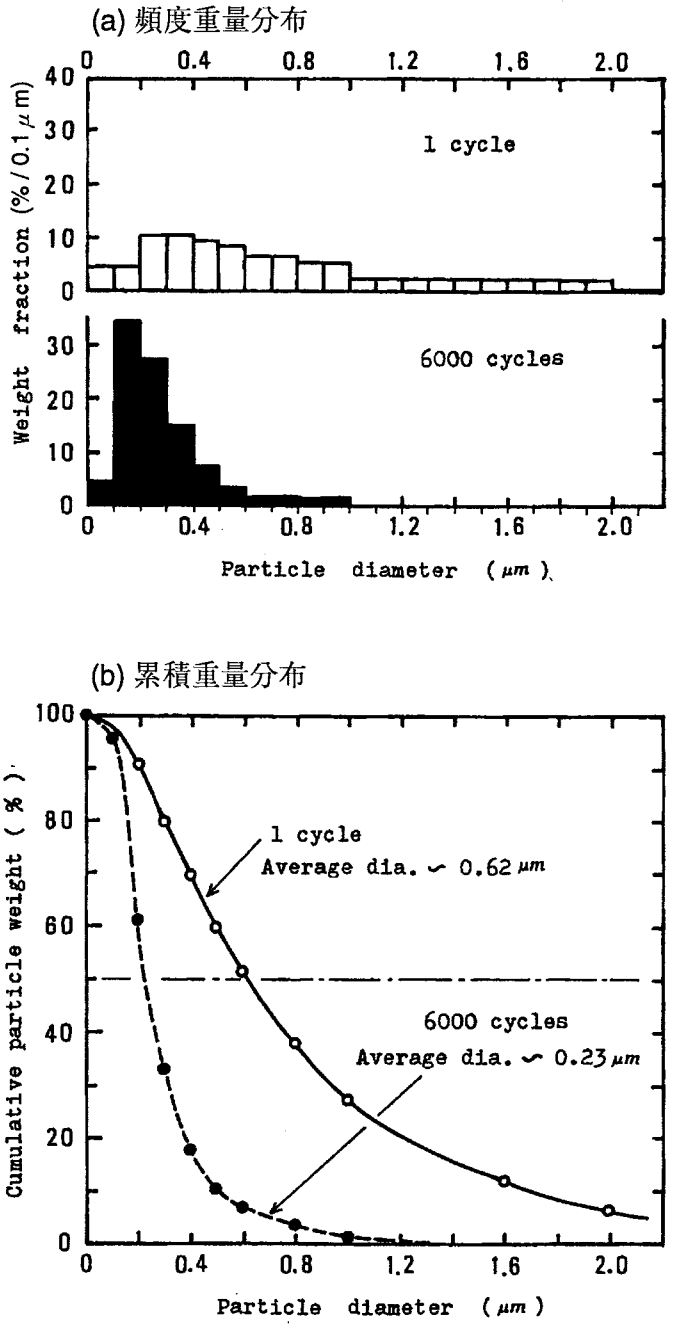


図6.3　$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$の水素吸蔵･放出サイクル後の粒子径分布

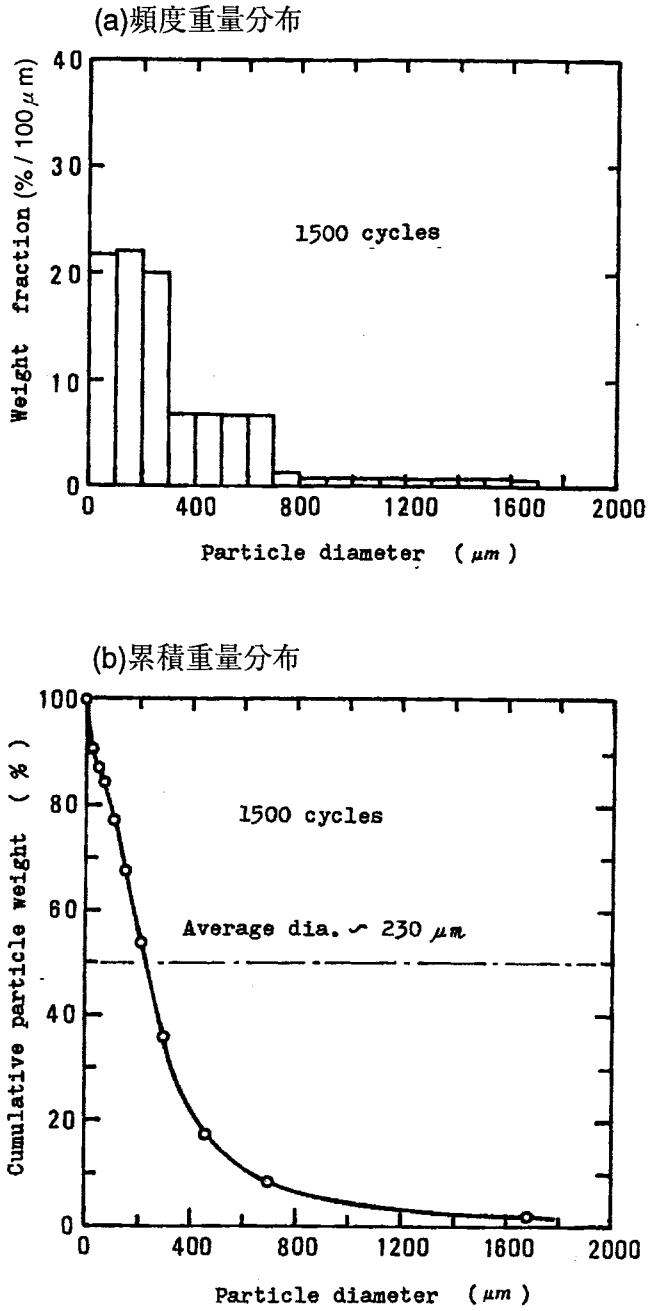
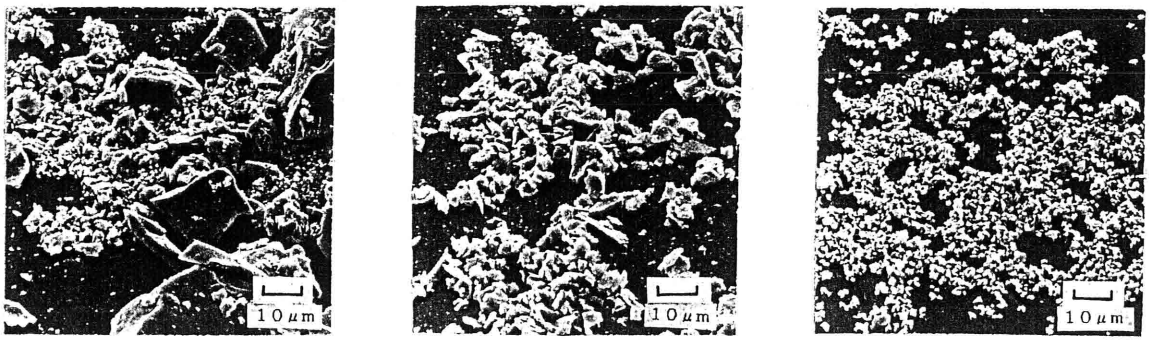


図6.4　TiFeの水素吸蔵･放出サイクル後の粒子径分布

この水素化繰り返しによるTi-Mn系合金の微粉化状態をSEM像により観察した。図6.5(a)、(b)、(c)に水素吸蔵･放出1サイクル後(b)および10000サイクル後(c)の粉末状$TiMn_{1.5}$のSEM写真を、水素吸蔵前の合金を300メッシュ(46μm)以下に機械的に粉砕したもの(a)と比較して示した。図に見られるように10000サイクル後では平均粒径1μm以下に粉砕されると共に、高倍率のSEM写真からβ-Ti相と思われる糸状構造体の分離が観測できた。これは安定なβ-Ti水素化物を形成した相だけが常温サイクルでは

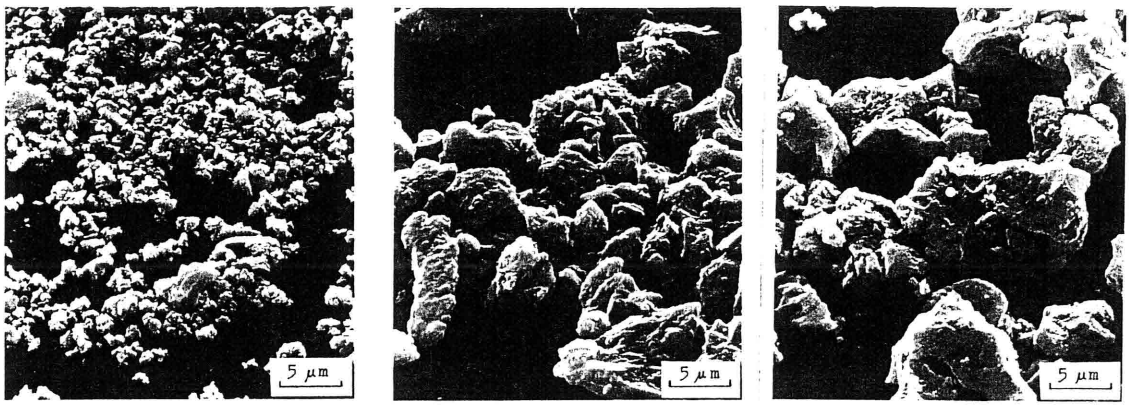
水素放出過程が進行しないため、微粉化されずに遊離したものと考えられ、この合金相の多少が残存水素量に影響を与えた。



(a) 水素吸蔵前　(b) 水素吸蔵・放出1サイクル後　(c) 水素吸蔵・放出10000サイクル後

図6.5　水素吸蔵･放出サイクル後の$TiMn_{1.5}$のSEM写真

また、図6.6(a)、(b)、(c)に$TiMn_{1.5}$の1000サイクル後のSEM写真をTi-Fe系合金と共に示す。$TiMn_{1.5}$はTi-Fe系合金より細かく粉砕されることがわかる。



(a) $TiMn_{1.5}H_x$　(b) $TiFeH_x$　(c) $Ti_{0.98}Zr_{0.02}Fe_{0.98}Cr_{0.02}H_x$

図6.6　水素吸蔵･放出1000サイクル後の(a)$TiMn_{1.5}$、(b)TiFe、(c)$Ti_{0.98}Zr_{0.02}Fe_{0.98}Cr_{0.02}$のSEM写真

合金の結晶状態が水素化繰り返しによって、いかに変化していくかは図6.7($TiMn_{1.5}$)および図6.8($Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$)に示すX線回折パターンから理解できる。図6.8に示すように6000サイクルで半値幅が約2倍に増大するなど、サイクル数が多くなるほど各回折線の幅が広くなり相対強度も小さくなることから結晶性が極端に悪くなったようにみえる。しかし、これは多分に合金が微粉化したことによる影響が現れているものと思われる。各回折線の数や存在位置はサイクル数によってほとんど変化なく、他の合金相が現れていない。すなわち、TiFeや$LaNi_5$と異なり、水素化前

の有効合金相が徐々に他相に変化していくという現象は見られず、依然としてC14($MgZn_2$)型結晶構造を保持している。これが後述する長寿命の一つの要因になっている。

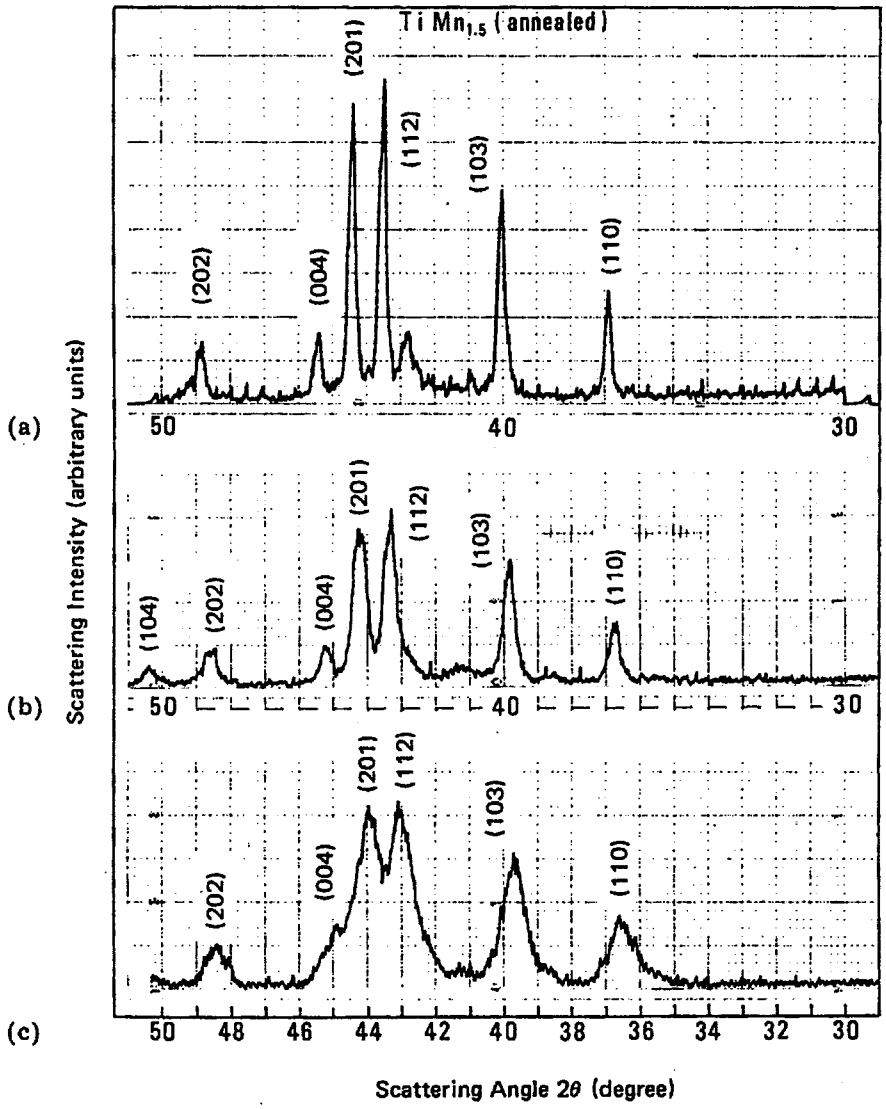


図6.7　$TiMn_{1.5}$の水素吸蔵･放出サイクルによるX線回析パターンの変化
(a)水素吸蔵前、(b)1サイクル後、(c)1000サイクル後

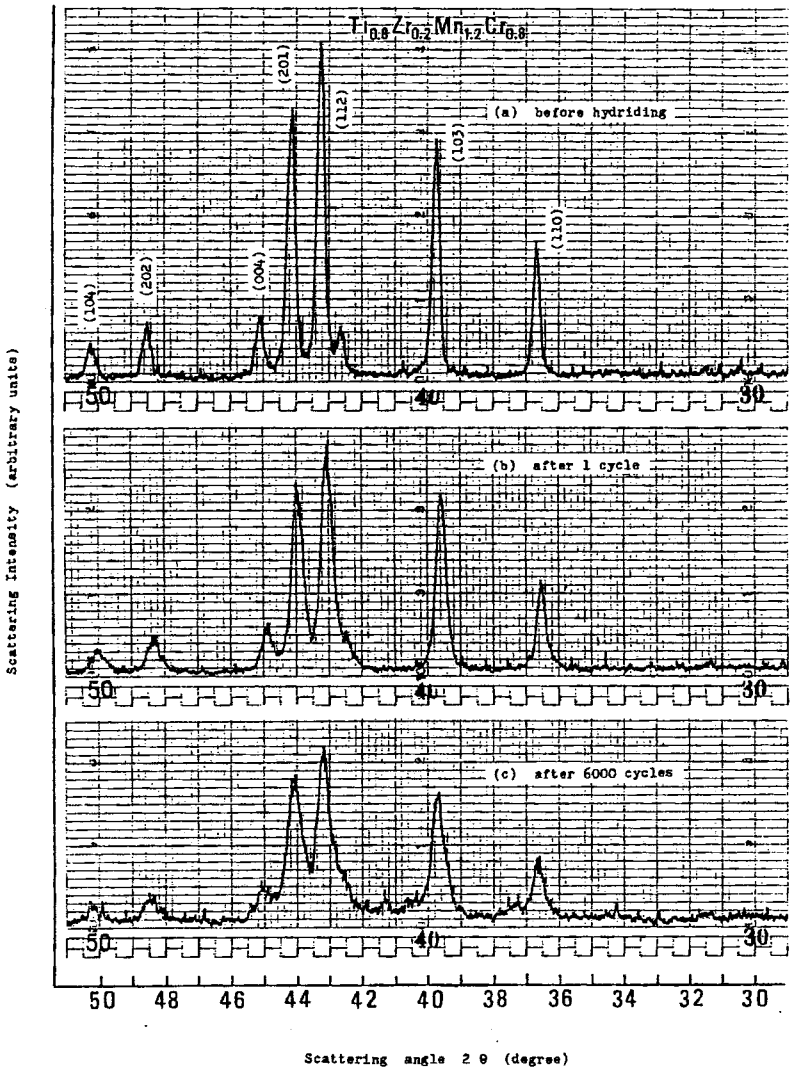


図6.8　$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$の水素吸蔵･放出サイクルによるX線回析パターンの変化
(a)水素吸蔵前、(b)1サイクル後、(c)6000サイクル後

ついで、各サイクル経過後の水素貯蔵特性の変化を調べるためにP－C－T特性を測定した。図6.9(a)、(b)、(c)に$TiMn_{1.5}$-H系、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$-H系、$LaNi_5$-H系の多数回サイクル経過後の等温線を水素化2サイクル目のものと比較して示す[51]～[55]。また、図6.10に$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$-H系について、サイクルごとの放出P－C－T線図の変化を示す。図に見られるように、Ti-Mn系合金ではサイクル数の増大とともに等温線が全体に左側にずれてくることから、水素吸蔵量の減少と残存水素量の減少がわかる。同時に、プラトー圧の上昇や吸蔵プラトー圧と放出プラトー圧の幅(いわゆるヒステリシス幅)の減少化も生じた。一方、$LaNi_5$ではTi-Mn系よりかなり少ないサイクル数でも同様の現象が生じるとともに、最も顕著なこととしてプラトー圧領域が消滅していくことがあげられる。このことは水素貯蔵のために有効な合金相が徐々に減少していくことを示している。

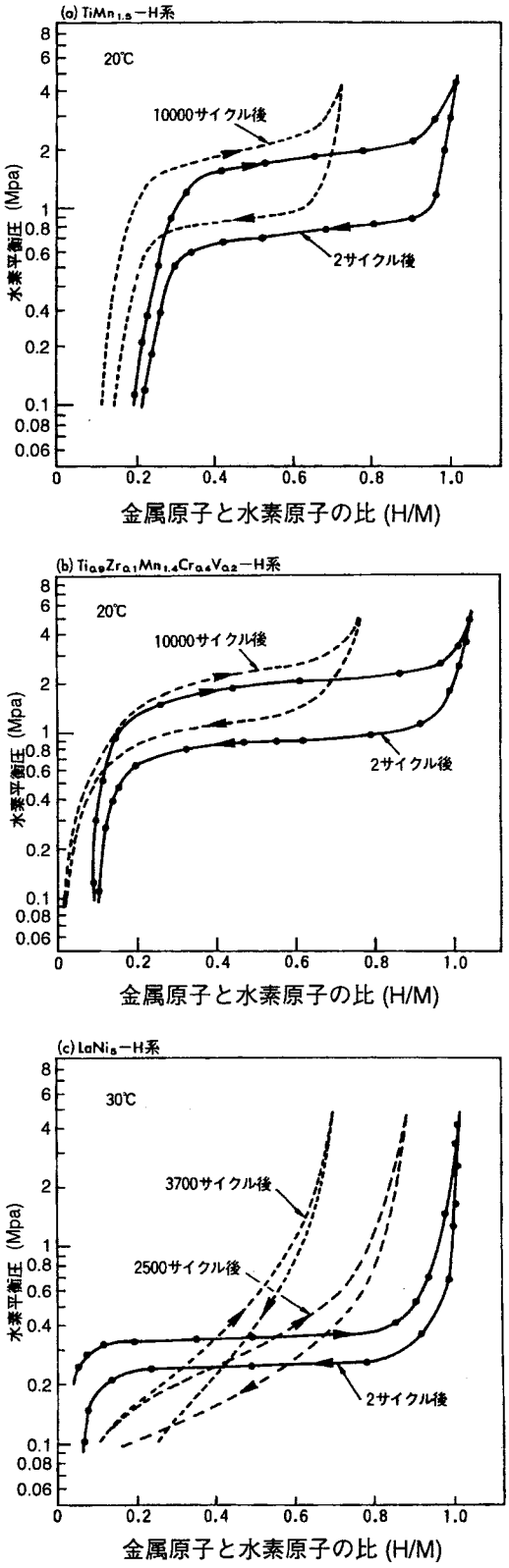


図6.9　水素吸蔵･放出サイクル後のTi-Mn系合金と$LaNi_5$のP－C－T特性比較

(a)$TiMn_{1.5}$、(b)$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$、(c)$LaNi_5$

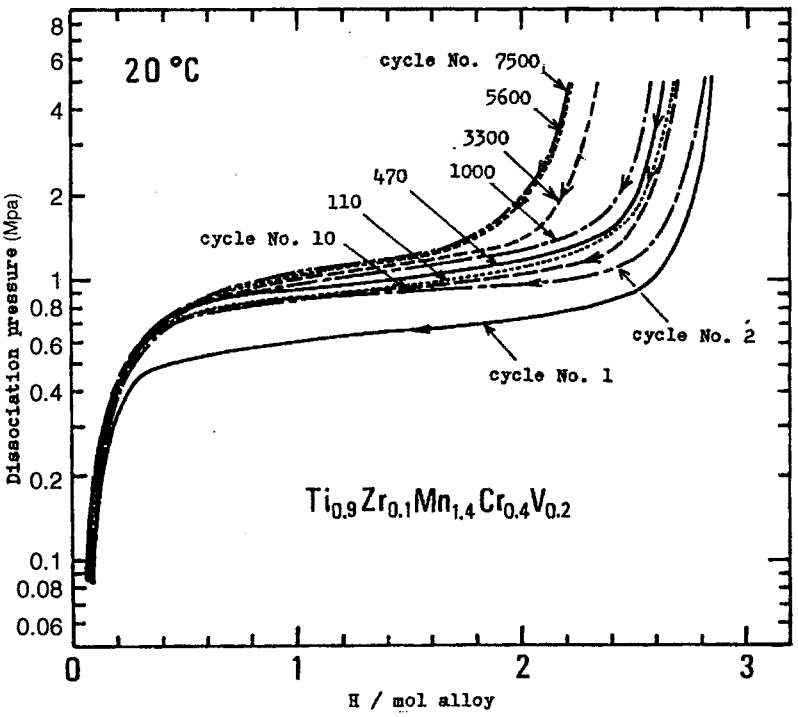


図6.10　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$-H系の水素吸蔵･放出サイクル毎のP－C－T線図

6.1.3　水素吸蔵･放出サイクル寿命特性

前記のP－C－T線図から、各試料について圧力増減方式による水素吸蔵･放出繰り返しサイクル数と貯蔵可能な水素量との関係を知ることができる。所定の温度における各試料の放出水素量を通常の方法で測定した。この値をもとに放出水素量の初期値に対する減少割合を劣化率(%)として求め、さらに劣化後の水素貯蔵材を真空中で500℃で3時間、加熱脱ガス処理することによる回復の度合(再生化処理前の劣化率－再生化処理後の劣化率)も測定した[20]、[24]、[26]。これらの結果を図6.11(a)、(b)および図6.12に示す。これらの図から次のことがわかった。

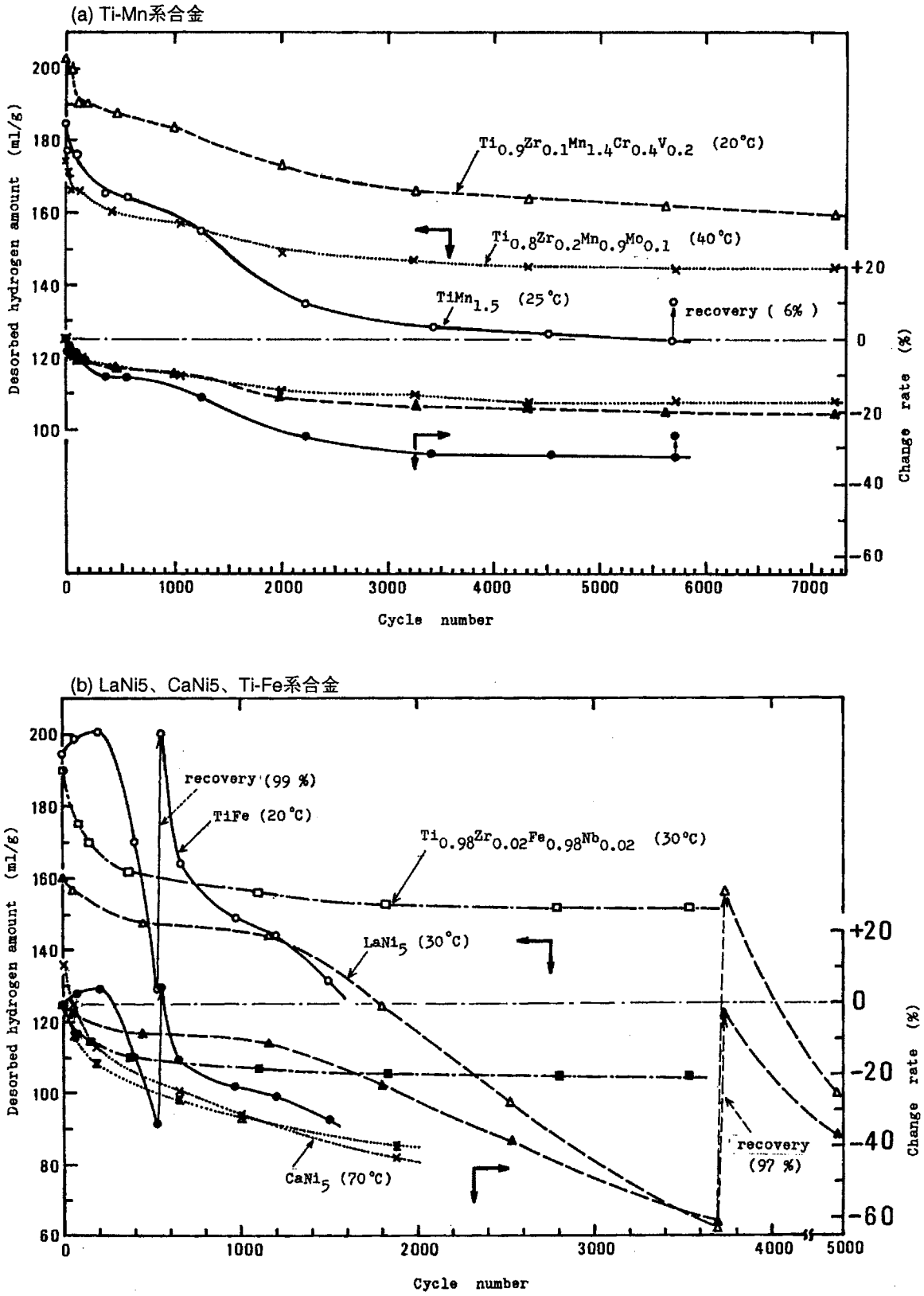


図6.11　各種水素吸蔵合金とTi-Mn系合金の水素吸蔵･放出サイクル特性
および回復率の比較
(a)Ti-Mn系、(b)$LaNi_5$、$CaNi_5$、Ti-Fe系

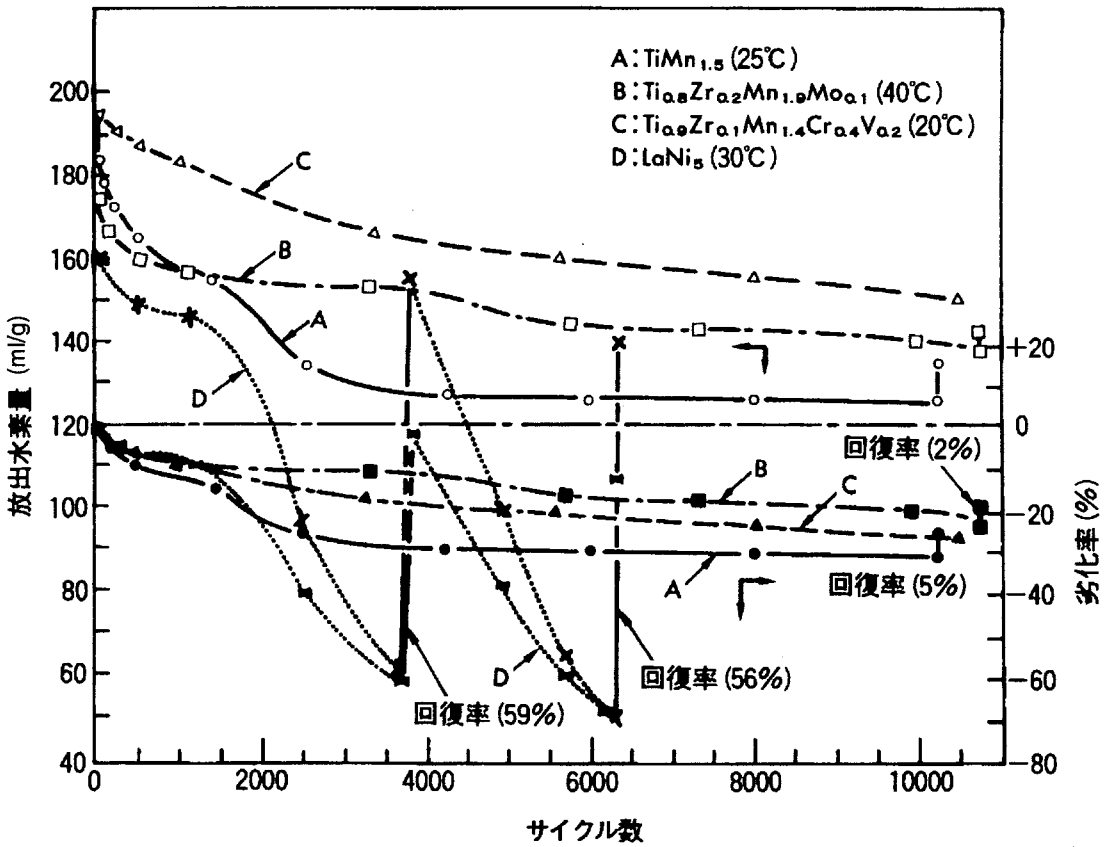


図6.12　Ti-Mn系合金と$LaNi_5$の水素吸蔵･放出サイクル寿命特性の比較

(1) $TiMn_{1.5}$は約2000サイクルまでは比較的早く劣化するが、その後は非常に緩慢で約10000サイクル経過後でも約30%劣化したに過ぎなかった。

(2) Ti-Mn多元系合金(例えば$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.9}Mo_{0.1}$や$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$)は初期約100サイクルまでは比較的急激に劣化するが、それ以降は極めて劣化は少なく、約10000サイクル後でも20～25%の劣化率であった。

(3) $LaNi_5$は初期約100サイクルまで急激に劣化し、続く約1000サイクルまでは、Sandrockらが報告[56]しているように比較的緩慢に劣化したが、その後は再び急激に劣化し、約4000サイクルでは60%以上の劣化率を示した。
$CaNi_5$は$LaNi_5$とほぼ同様の振る舞いをした。

(4) TiFeは初期約300サイクルまでは逆に水素吸蔵能が増大したが、その後は急激に劣化し、約600サイクルで40%以上の劣化率を示した。

(5) 再生化のための加熱脱ガス処理によって、Ti-Mn系合金はほとんど吸蔵能が回復しなかった(10000サイクル後では約5%回復)が、$LaNi_5$はかなり大きな(6000サイクル後では約60%)回復能を示した。また、TiFeは、300サイクルから600サイクル間で急激に劣化したが、熱処理によってほぼ完全に回復した。

Ti-Mn系合金の回復率が小さい理由は、数多く水素吸蔵･放出を繰り返すうちに導入

水素中の不純物ガスによって、活性な合金表面に安定な酸化物層や窒化物層を形成したか、あるいは真空加熱脱ガス中に油回転ポンプから発生するオイル蒸気によって逆に合金表面が汚染されたことが考えられる。いずれにせよ、図6.12に示したサイクル寿命測定の結果は水素貯蔵用としてTi-Mn系合金がかなり長寿命であることを示しており、一応の目安として劣化率30%以内を耐用期間(寿命)とすれば、1日2サイクルの水素吸蔵･放出を行なったとしても約13年間使用が可能であることを示している。また、図6.12の結果を、図6.7～図6.9と関連付けて考察すれば、$LaNi_5$は水素化を繰り返すうちに水素貯蔵に有効であった合金相が他相に変態していくのに対して、C14型Ti-Mn系合金は幾分結晶性が悪くなるものの、安定な水素化物相が増加したり、有効な合金相の変態や消滅はないものと理解できる。従って、Ti-Mn系合金の水素貯蔵能の劣化要因は表面の被毒、すなわち不純物ガスによる酸化、窒化や化学的吸着、物理的吸着にあると思われる。これらの劣化機構は不純物ガスの種類によって異なり、COやCO_2は加熱脱ガス処理によってほぼ完全に回復することから弱く表面に吸着し、一方O_2やH_2Oなどはかなり強く結合しているようである。

以上の結果から、本Ti-Mn系合金水素化物をケミカル･ヒートポンプへの応用のように、密閉系での温度操作によって水素吸蔵･放出サイクルを繰り返すような使用法に適用すれば、被毒性不純物ガスは蓄積しないので、Ti-Mn系合金はほとんど劣化しないものと推定できる。

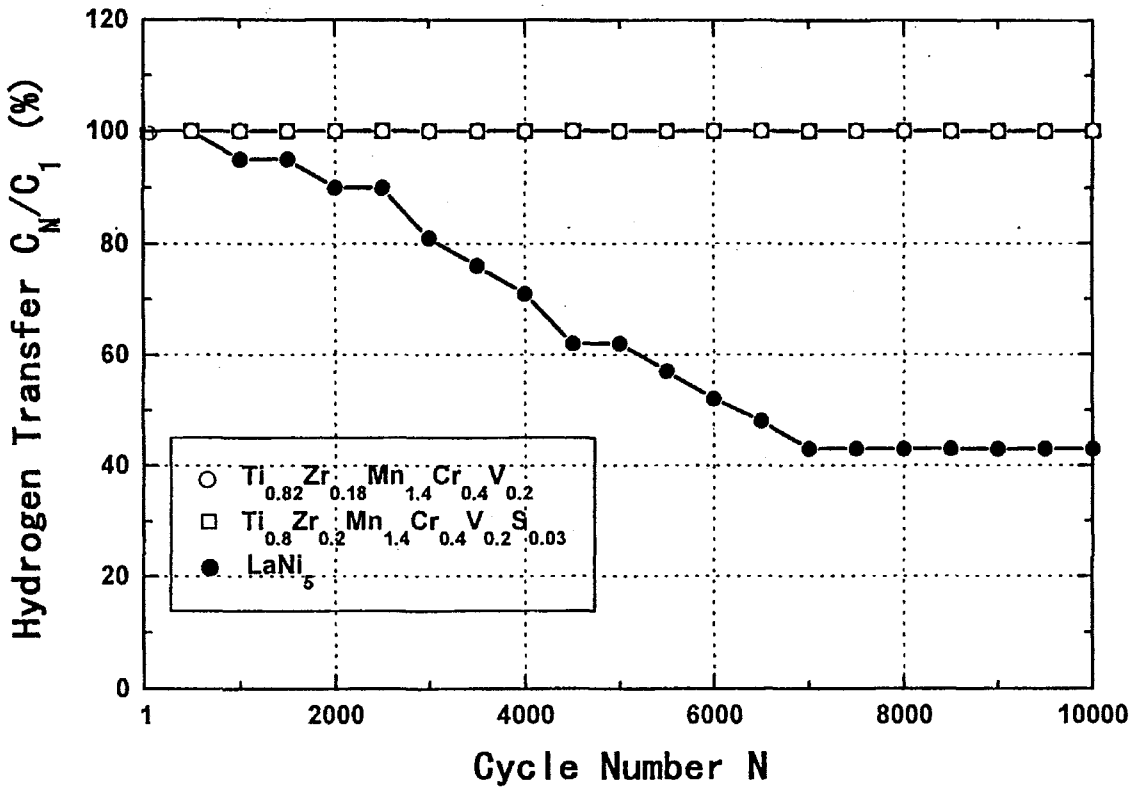


図6.13　Ti-Mn系合金と$LaNi_5$の水素吸蔵･放出サイクルによる水素移動量の変化率

そこで、JIS記載の水素吸蔵合金の繰り返し水素ガス吸蔵・放出特性試験方法による熱サイクル寿命試験装置を製造し、Ti-Mn系多元合金($Ti_{0.82}Zr_{0.18}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$)、および$LaNi_5$の寿命特性を調べた[55]。合金量は1.5g、水素吸蔵条件は5℃で3min、水素放出条件は120℃で3minとした。この条件での水素移動量は、各試料とも最大水素吸蔵量の80%以上であることを確認した。各合金の水素吸蔵・放出サイクルによる水素移動量の変化率を図6.13に示す。予想どおり$LaNi_5$は水素移動量がサイクル数と共に著しく減少した。一方、AB_2型のTi-Mn系合金はわずかな水素移動量の減少が見られるだけで、優れた寿命特性を示した。

6.2 水素吸蔵・放出反応速度

水素吸蔵反応は、①金属表面でのH-H結合の解離を伴う物理吸着から化学吸着への過程、②金属あるいは水素化物中の水素拡散、③水素化物相と金属相の界面における相転移が連続して起こるものであり、これらの中で特に大きなエネルギー差を要する過程がある場合、その過程が律速と見なされる。多くの場合、律速過程は一つの合金種においても反応条件によって変化し、条件によっては律速過程が特定できない場合もありうる。また、水素吸蔵・放出速度は、水素圧、温度、金属中の水素含有量の関数と考えられるが、水素中の不純物、金属の表面状態、反応熱による温度変化などその他の諸条件によっても大きく影響される。

これまでのP－C－T線図や水素吸蔵・放出サイクル寿命などの測定において、Ti-Mn系合金の水素吸蔵・放出速度が他合金系に比べてかなり速いことが定性的にわかっていた。この反応速度特性は後述する高純度水素精製装置やヒートポンプ装置などに本合金系を適用する際、システム装置全体の性能、合金充填量、システムの形状やサイズ、価格など応用機器設計に直接影響する重要な因子の一つである。

そこで、高圧用として信頼性の高いテレダイン・ヘイスティング社製の質量流量計をセンサーとした水素ガス流量計を使って、水素開放系(圧力変動型)でのTi-Mn系合金の水素吸蔵・放出速度を測定した。実験試料としては、Ti-Mn系合金の基準となる$TiMn_{1.5}$を約2.1g用いた。この反応速度は周囲温度と水素圧力に大きく依存するため、水素吸蔵・放出を数回繰り返した後、水素吸蔵速度は0～30℃範囲の一定温度で、

$$\log(P_i/P_e) = 0.2、\log(P_f/P_e) = 0.1$$

[ここで、P_i: 初期印加水素圧、P_e: 水素吸蔵平衡圧、P_f = 水素吸蔵完了圧]

なる水素圧力条件で測定した。各温度で初期にP_i気圧の水素を印加し、水素吸蔵過程がP_f気圧で完了するまでの速度を測定した。一方、水素放出速度は放出開始圧を0.5、1.0、1.5、2.0、2.5MPaと定め、H/M = 0.6においてプラトー圧がこれらの定めた水素圧を示すように周囲温度を設定してから、密閉系を瞬間的に大気に開放し、その後の圧力上昇速度より水素放出速度を算出した[40][57-58]。

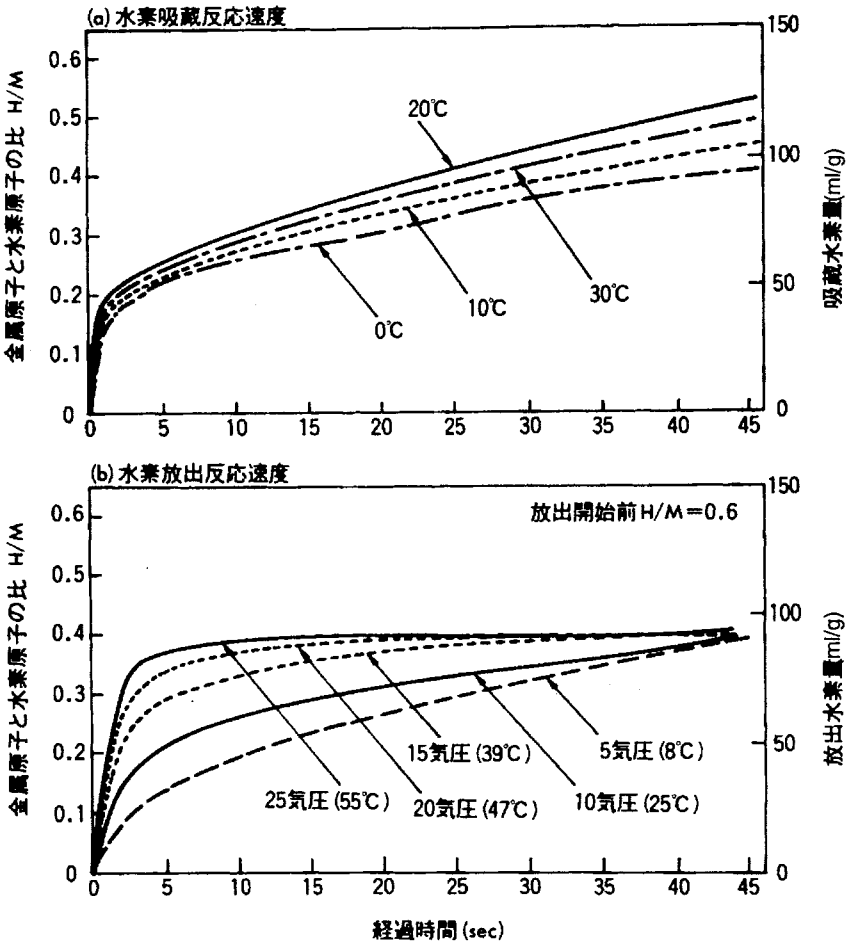


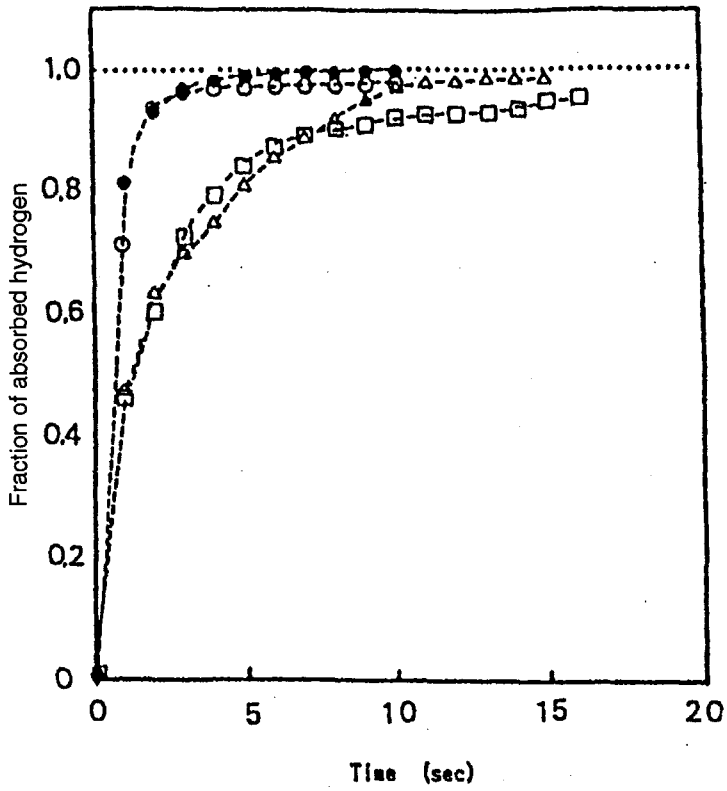
図6.14　$TiMn_{1.5}$ 水素化物の(a)水素吸蔵反応速度と(b)水素放出反応速度

その結果を図6.14(a)、(b)に示す。これらの結果から、反応初期10秒以内における室温での平均反応速度は、図から吸蔵時約410ml/g·min、放出時約340ml/g·minであった。また反応初期5秒間における室温での平均反応速度は、前記実験条件で、吸蔵時は約600ml/g·min、放出時は約500ml/g·minであった。また放出反応速度は温度が高いほど大きいこと、および吸蔵反応速度には最大値を示す最適な温度(本条件では約20℃)が存在することなどがわかった。

ついでAB_5型(La-Ni系)やAB型(Ti-Fe系)など他の合金系と比較するために水素吸蔵·放出反応速度を、JISに示された以下の測定条件で測定した。この方法は1g程度のごく少量の合金を熱容量の大きな銅製の反応容器に入れて試験するので反応が伝熱に律速されず、水素吸蔵合金固有の性質が評価できるものである。

- 試料組成:　①$Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$
  ②$LaNi_{4.9}Al_{0.1}$
  ③$FeTi_{1.16}O_{0.07}$

•試料量: 1.00g　　•サイクル回数: 50回目
•測定温度: ①La-Ni系およびTi-Fe系は40℃
②Ti-Mn系は10℃および30℃
•反応初期圧: 10.52kgf/cm^2　　•最終圧: 10.00kgf/cm^2
•放出時間: 1min　　•放出圧力: 1.04kgf/cm^2
•測定系容積: 348.3cm^3
•反応容器: 試料充填部厚さ1mm以下で、40mm径の円柱平板型銅製容器



-●- $Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ (30℃−46∞, P_f = 16atm)
-○- $Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ (10℃−35∞, P_f = 12atm)
-△- $LaNi_{4.9}Al_{0.1}$(40℃−70∞, P_f = 10atm)
-□- $FeTi_{1.16}O_{0.07}$(40℃−58∞, P_f = 20atm)
(P_f: final pressure)

図6.15　AB_2型合金(Ti-Mn系)とAB_5型合金(La-Ni系)、AB型合金(Ti-Fe系)の水素吸蔵反応速度の比較

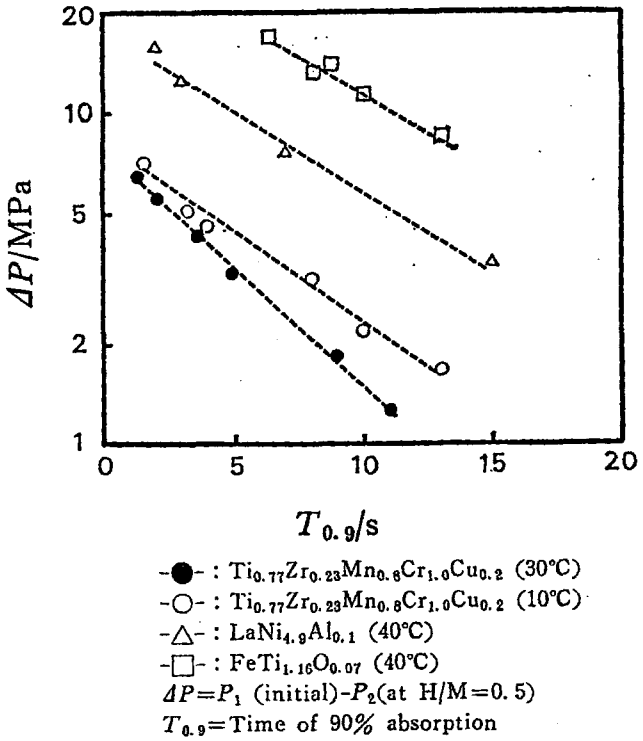


図6.16　水素吸蔵反応時における吸蔵反応率90%の所要時間と
反応開始時の印加水素圧とプラトー圧の差の関係

水素吸蔵反応速度の測定結果を図6.15および図6.16に示す。図6.15のように、Ti-Mn系合金は反応速度が改良された既存の合金系と比較して極めて速い水素吸蔵反応速度を示した。$T_{0.9}$(反応率90%の所要時間)とΔP(反応開始圧力P_1とP－C－T線図から求めたH/M = 0.5での水素吸蔵平衡圧力P_2との差)の関係を調べたところ、図6.16のように小さい圧力差で速い反応速度を示していることが判明した。これらの速い反応は、他の合金系と比較して微粉化による比表面積が大きいこと、表面で水素分子を水素原子に解離しやすいこと、金属結晶内部で水素の拡散が速いことなどが起因していると考えられる。

なお、反応速度の測定値は反応時の合金収納容器の熱交換性能(反応熱の消去能力)によって大きく左右され、熱交換性能の改善によっては、より大きな値が得られる可能性がある。

6.3　水素同位体効果

核融合などへの応用として、水素同位体(軽水素、重水素、3重水素)の分離特性は興味がある。そこで本節では、水素吸蔵合金の基本的特性であるP－C－T特性および水素吸蔵･放出反応速度の観点からTi-Mn系合金の重水素分離への応用の可能性を検討した[59]。

試料として$TiMn_{1.5}$および$ZrMn_2$を取り上げ、アーク溶解後、1100℃で20時間熱処理した。試料は組成(化学分析)および結晶性(X線回折)を確認後、活性化前原点法によるP－C－T測定(20℃、30℃)と水素吸蔵速度(10℃)、水素放出速度(55℃)の測定を軽水素(H)、重水素(O)について行い特性を比較した。なお、水素吸蔵速度測定時の条件として、

$$\log(P_i/P_e) = 0.2、\log(P_f/P_e) = 0.1$$

とした。ここで、P_iは水素印加時の圧力、P_eはその温度での水素吸蔵平衡圧力、P_fは吸蔵最終圧力である。用いた金属原料の純度は99.9%以上、軽水素、重水素の純度は各々99.99%以上、99.7%以上であった。

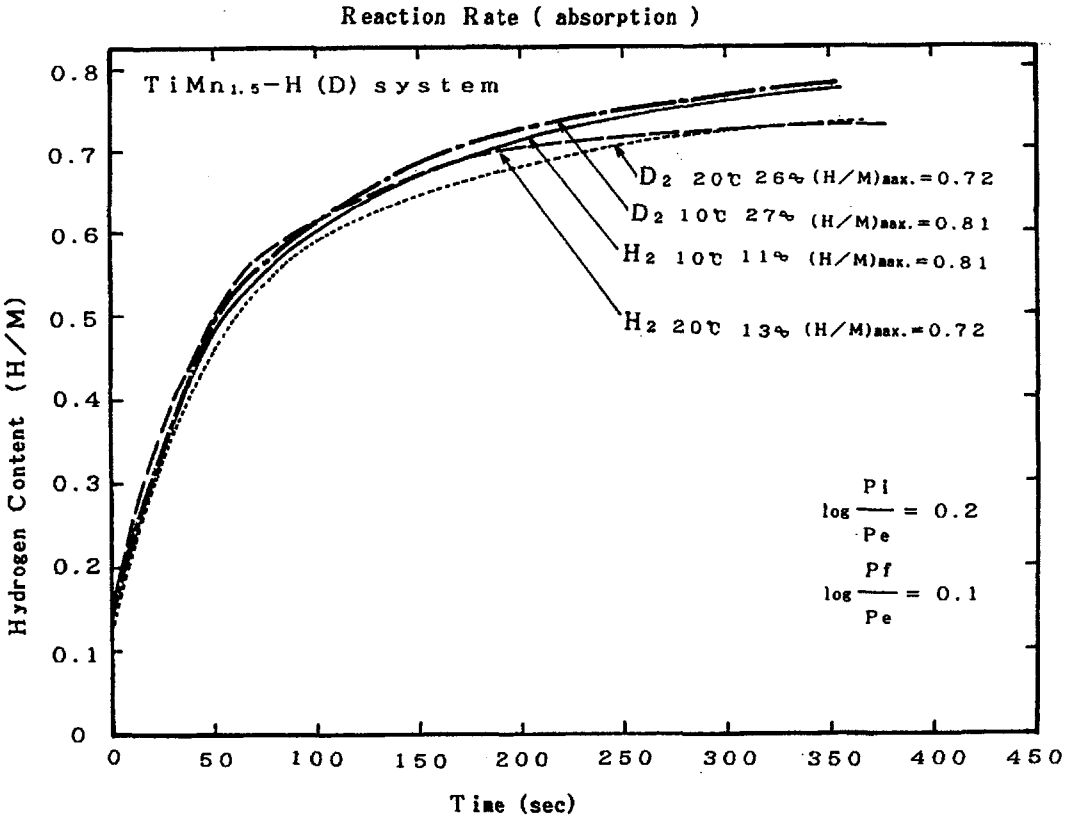


図6.17　$TiMn_{1.5}$の軽水素(H)、重水素(D)の吸蔵速度 (10℃、20℃)

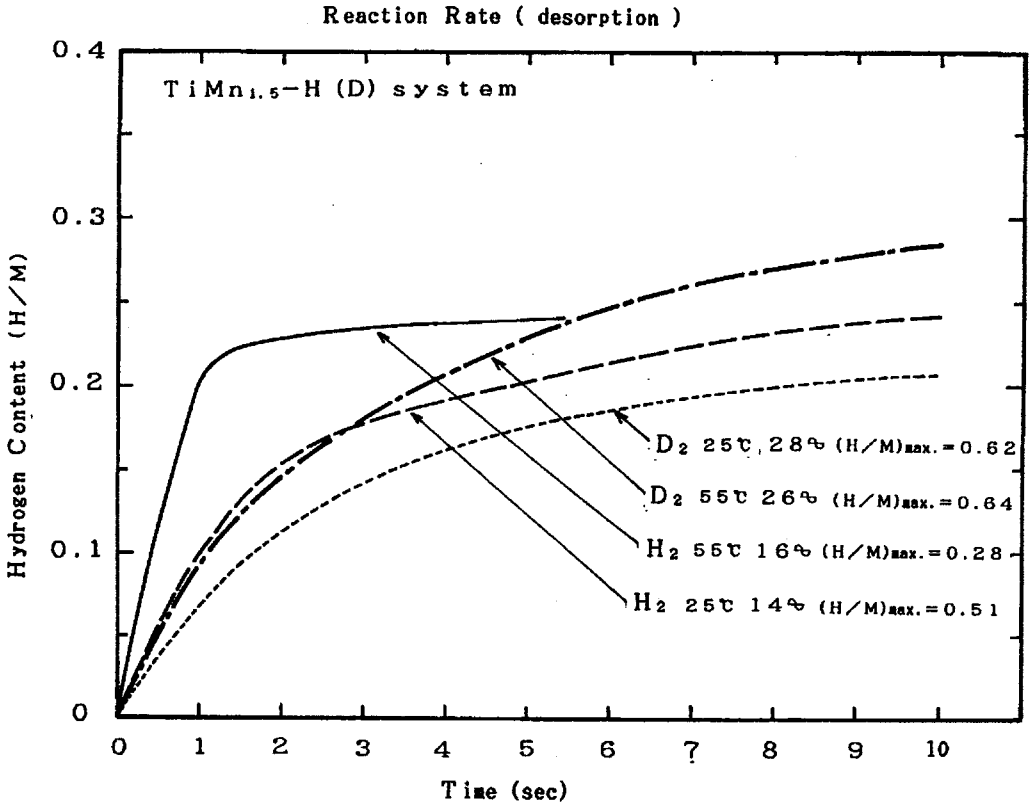


図6.18　$TiMn_{1.5}$の軽水素(H)、重水素(D)の放出速度(25℃、55℃)

実験結果は以下のとおりであった。図6.17に$TiMn_{1.5}$の10℃および20℃での軽水素および重水素の水素吸蔵速度を、また図6.18に25℃および55℃での放出速度を示す。測定時のサイクル数は図中に示す通りである。軽水素と重水素の差は、吸蔵時ではほとんどなかったが、放出時は軽水素の方が明らかに反応が速く(約2倍)数秒で飽和に達した。次に、図6.19に20℃での$TiMn_{1.5}$のP−C−T特性、図6.20に30℃での$TiMn_{1.5}$のP−C−T特性について軽水素と重水素とを比較して示す。またこれらのP−C−T特性から得られたP−T特性を図6.21にエントロピー変化−ΔS、エンタルピー変化−ΔH(水素化物生成熱)と共に示す。図から明らかなように、軽水素と重水素の最大吸蔵量はほぼ同じであるが重水素の方がプラトー圧が低く、軽水素と重水素の平衡圧の差は水素吸蔵時の方が大きく、また低温ほど大きいことを確認した。吸蔵時の圧力差は20℃では最大約9atm(約0.9MPa)、30℃では最大約8atm(約0.8MPa)であった。一方、放出時は20℃で最大約2atm(約0.2MPa)、30℃でも同様に最大約2atm(約0.2MPa)であった。また水素化物生成熱は、放出時、軽水素の23.3kJ/mol·H_2に対し、重水素(D)では28.7kJ/mol·H_2と、明らかに重水素の方が大きかった。このことは重水素の方が安定であることを示している。

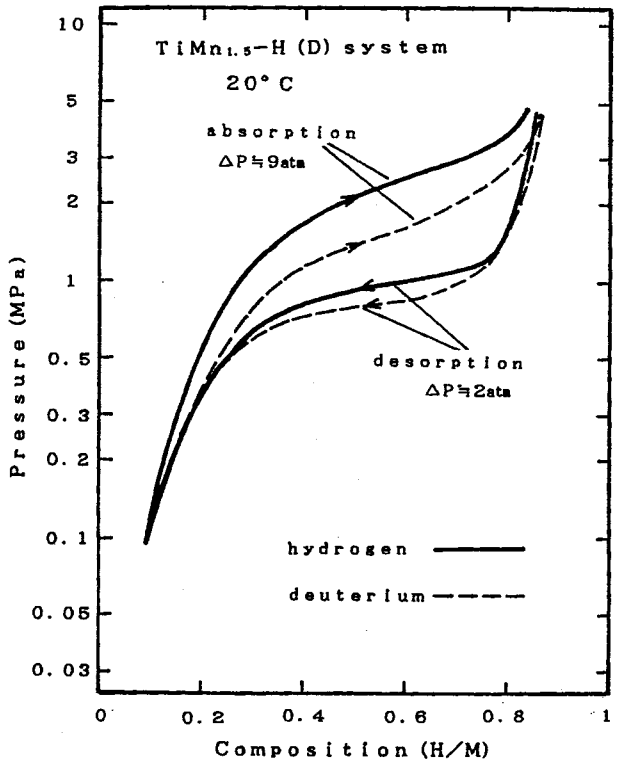


図6.19　$TiMn_{1.5}$の軽水素(H)、重水素(D)のP－C－T特性 (20℃)

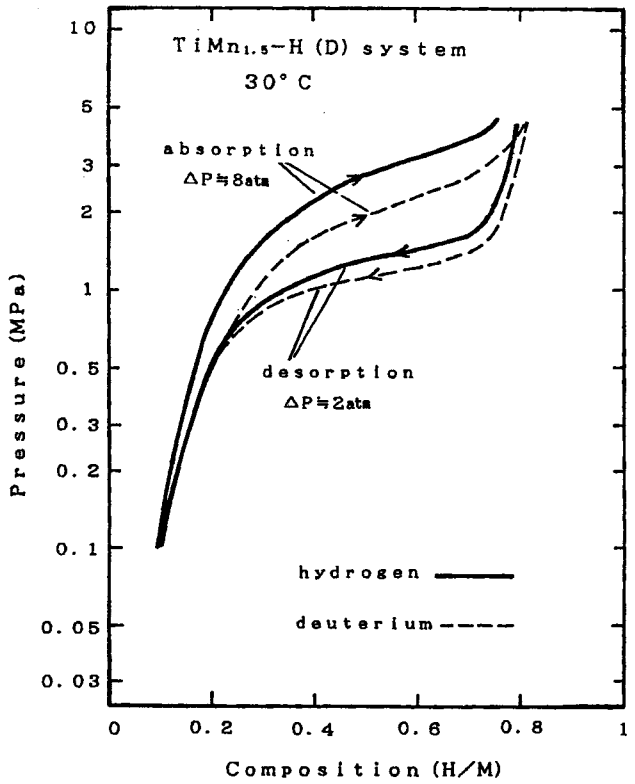
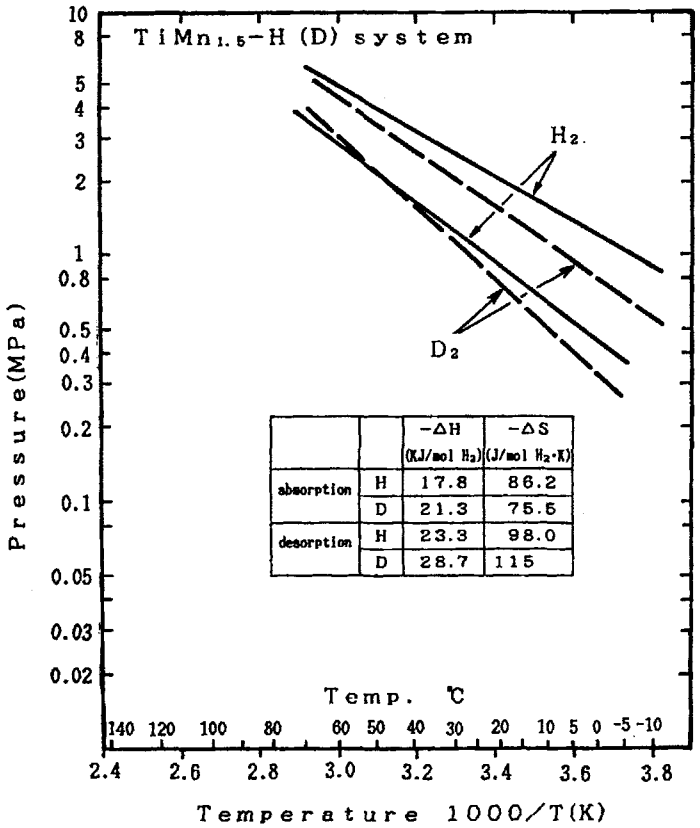


図6.20　$TiMn_{1.5}$の軽水素(H)、重水素(D)のP－C－T特性(30℃)



		−ΔH (KJ/mol H_2)	−ΔS (J/mol H_2·K)
absorption	H	17.8	86.2
	D	21.3	75.5
desorption	H	23.3	98.0
	D	28.7	115

図6.21　$TiMn_{1.5}$の軽水素(H)、重水素(D)のP－T特性(H/M = 0.5)

$ZrMn_2$の重水素吸蔵時のX線回折パターンを軽水素水素化物のものと共に図6.22に、またこれから求めた軽水素、重水素吸蔵時の結晶格子定数a、cの値を表6.1に示す。重水素の飽和吸蔵時でaが約8%、cが約7%格子定数が伸び、格子体積は約24%増大した。最大吸蔵時の格子定数の伸びは軽水素、重水素ともに大きいが、増加率は重水素の方がわずかに小さかった。

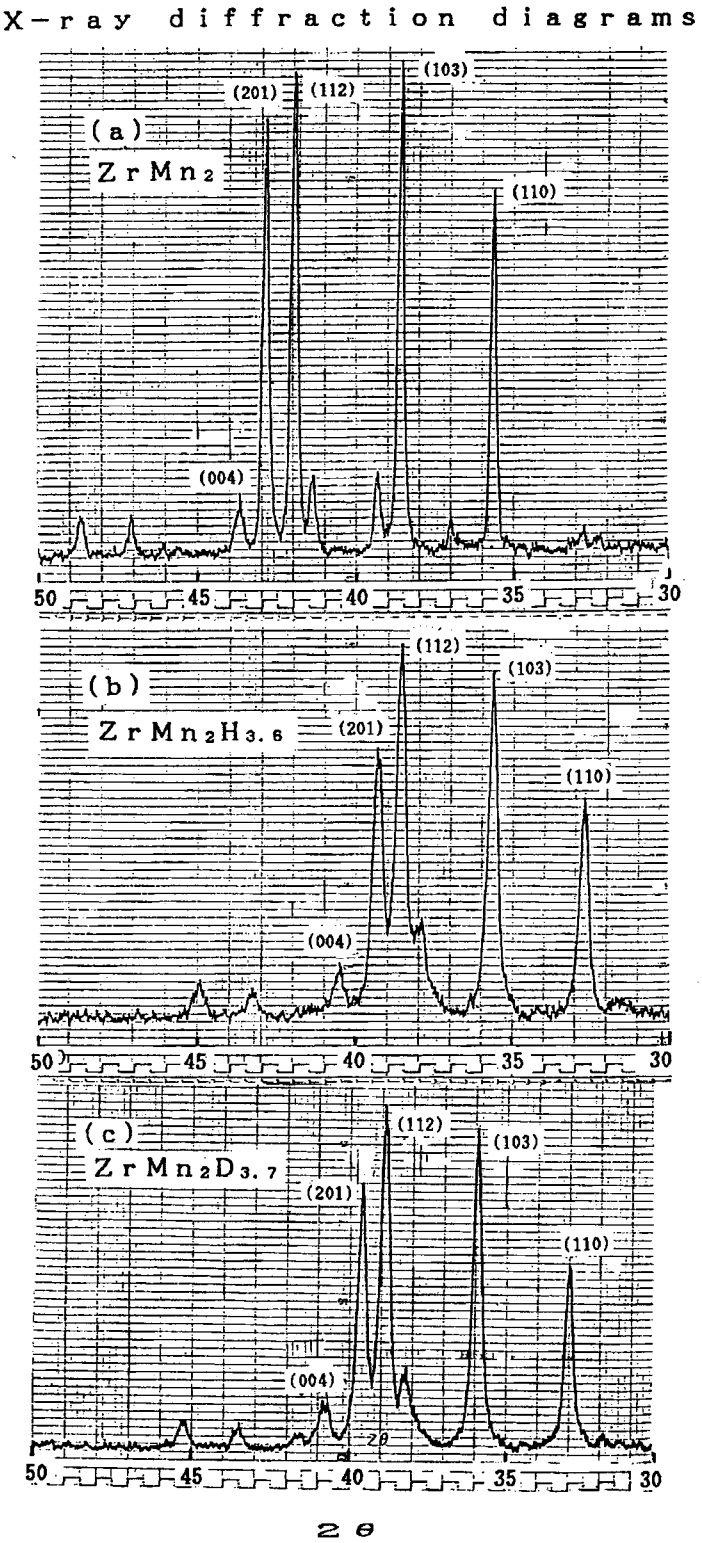


図6.22　$ZrMn_2$の軽水素(H)化物、重水素(D)化物のX線回析パターン(20℃)

(a)$ZrMn_2$、(b)$ZrMn_2H_{3.6}$、(c)$ZrMn_2D_{3.7}$

compound	a(Å)	$\Delta a/a$ (%)	c(Å)	$\Delta c/c$ (%)	V(Å^3)	$\Delta V/V$ (%)
$ZrMn_2$	5.040	—	8.283	—	182.2	—
$ZrMn_2H_{3.6}$	5.473	8.6	8.902	7.5	230.9	26.7
$ZrMn_2D_{3.7}$	5.432	7.8	8.844	6.8	226.0	24.0

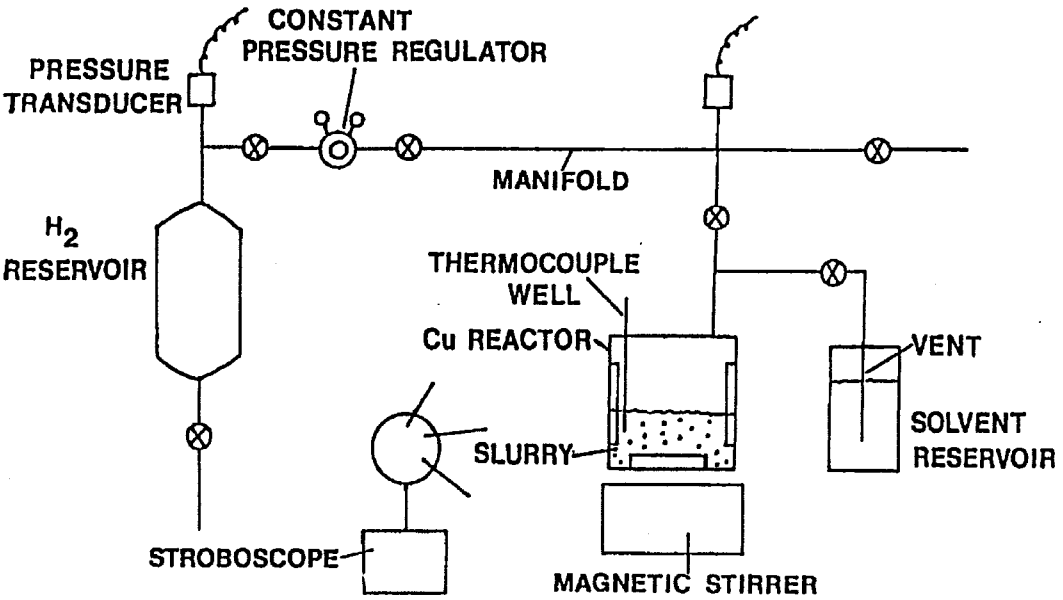


図6.23　流動溶媒中での水素吸収特性実験装置

表6.1　$ZrMn_2$の軽水素化物および重水素化物の結晶格子定数と格子の伸び率

これらの結果から、C14型ラーベス相を有するTi-Mn系水素吸蔵合金により、水素同位体の分離が可能であることが明らかになった。その時の操作条件は、反応速度差を利用する場合は高温での放出反応を、また平衡圧力差を利用する場合は低温での吸蔵反応を使用するのが分離能力が大きく好適であることがわかった。

6.4　スラリー化による反応速度制御

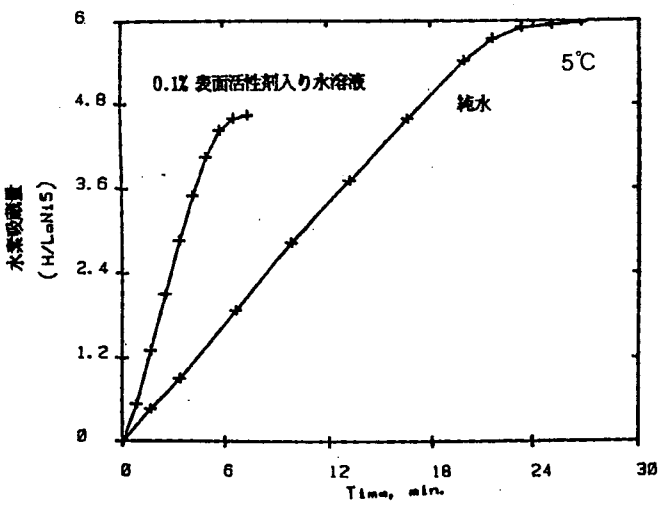


図6.24　水系溶媒中の$LaNi_5H_x$の水素吸収速度(5℃)

Ti-Mn系合金、La-Ni系合金などの水素吸蔵合金は2次エネルギーとしての水素の貯蔵・輸送媒体だけではなく、冷暖房、水素および不可性ガス精製、蓄電池用負極などの要素材料として注目されている。しかしながら、これらの合金は水素の吸蔵・脱蔵の繰り返しにより微粉化し、微粉体の流出、熱伝導性能の低下、容器の膨張破壊、不純物ガスによる被毒など実用面で問題をかかえている。

そこで、筆者が留学していたBNL(米国ブルックヘブン国立研究所)では、上記問題を解決する新しい試みとして、流動溶媒中に水素吸蔵合金を懸濁して溶媒過多のスラリーとし、液相中で水素を吸脱蔵する方式を提案した[60]。前述したように筆者は先にTi-Mn系水素吸蔵合金を開発しその高性能化と実用化検討を行っているが、この新方式の有用性の評価とTi-Mn系合金応用機器への適用条件の更なる最適化、および低価格化をBNLと共同で行った[61-63]。

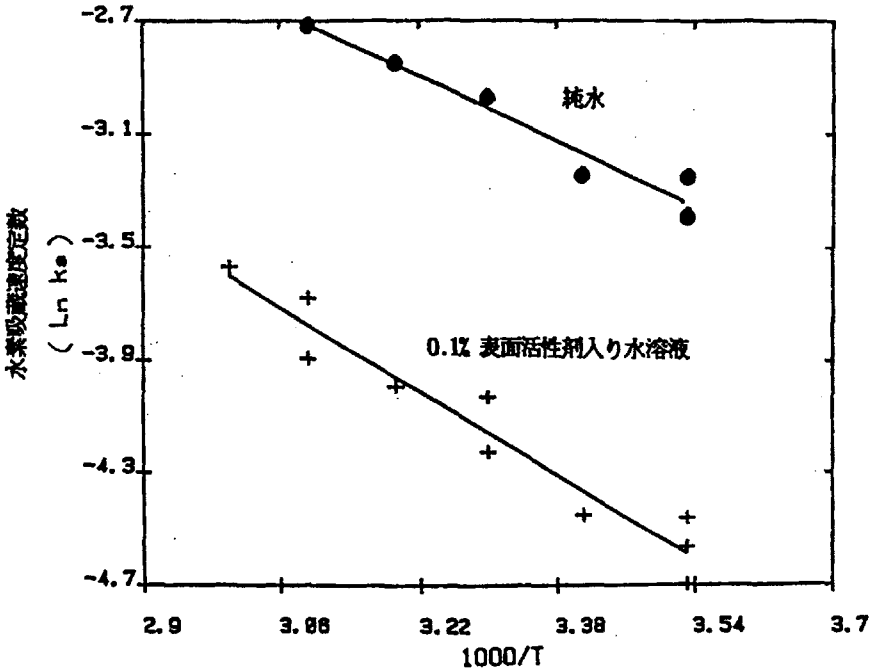


図6.25　水系溶媒中へ水素溶解時の水素吸収速度定数の$^{1}/_{T}$プロット

6.4.1　実験方法

流動溶媒中における水素吸蔵合金の特性として、水素吸収速度、吸収水素量、水素溶解・吸収の活性化エネルギー、合金の劣化度などを取り上げ、数種類の溶媒を用いて評価した。

水素吸蔵合金として、プラトー性の良好な(プラトー領域が長く、平坦)純度99%の$LaNi_5$を主として用いた。溶媒は純水、0.1%界面活性剤入り水および純度99%のn(ノルマル)－ウンデカンを用い、水素は純度99.999%のものを用いた。また、水素に純度

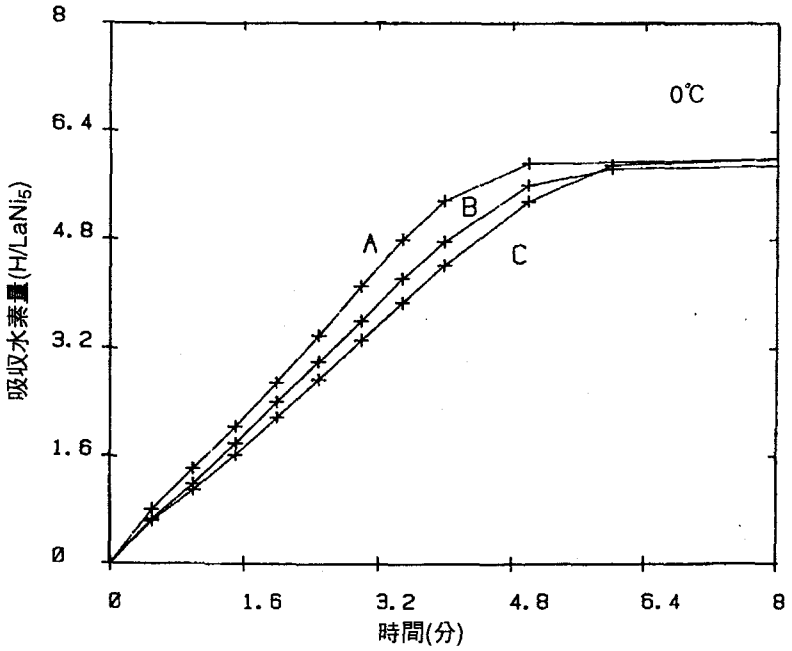


図6.26　n－ウンデカン中の$LaNi_5H_x$のメタン混入水素吸収速度
(水素圧: 757kPa、0℃)
A: 25%メタン入り水素　　B: 5%メタン入り水素　　C: 水素

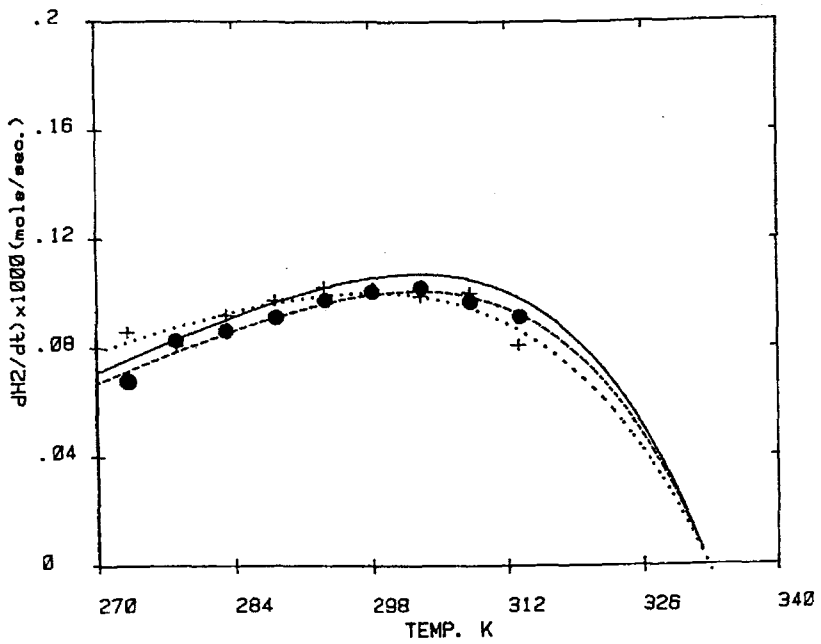
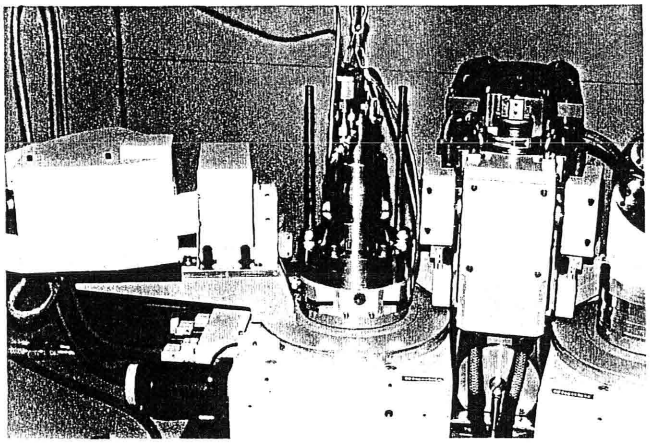


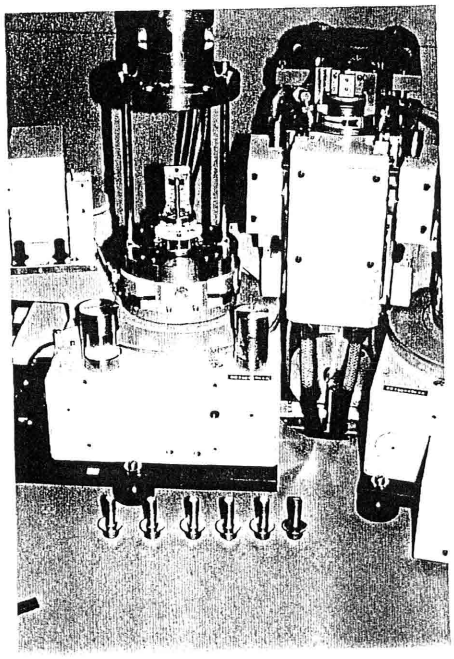
図6.27　n-ウンデカン中の$LaNi_5H_x$のメタン混入水素吸収速度の温度依存性
(水素圧: 757kPa)
+: 25%メタン入り水素　　●: 5%メタン入り水素　　••••: 水素

99%のメタンを含む混合ガスも試験に加えた。

実験装置の概要を図6.23に示す。直径5cm、高さ7.5cmのバッフル付きの銅製反応容器を使用し、これに約3gの$LaNi_5$を入れた。室温下、約10気圧で水素化し、合金を充分吸蔵させた後、脱蔵した。この操作を数回繰り返した後、He(ヘリウム)雰囲気中で約50mlの溶媒を導入し懸濁液を合成した。次いで、液相のもと再び数回水素およびメタン(濃度5mol%と25mol%)を含む水素を吸脱蔵し、合金の水素吸蔵能を安定させた後、約600rpmで撹拌しつつ、水素吸蔵量の時間変化を測定した。反応中、水素圧は10気圧(1.0MPa)、温度は0～60℃の範囲で一定に保持した。また、合金の劣化度は水素吸蔵量の減少とBET法による表面積値から評価した。なお、吸収水素量は内容積と



（a）全体外観



（b）試料部

図6.28　合金結晶解析用X線回析装置の外観

圧力変化から、また活性化エネルギーは反応速度から算出した。

6.4.2　実験結果と考察

図6.24に溶媒として純水および0.1%界面活性剤入り水を用いた際の水素吸収速度を示す。図のように、経過時間に対して吸収水素量は直線であり、本方式により水素反応量を時間で制御できることがわかった。また、溶媒の比較では界面活性剤入りの方がかなり速度が大きかった。

水素吸蔵合金の溶媒中での反応速度式は以式で与えられる。

$$dH_2/dt = A\,(\exp(-Es/RT))\,(a-a') \quad \text{式(6.1)}$$

ここで、 a:　溶媒中の水素分子の活性度、a': 圧力がPa'の時の水素分子の活性度

Es: 溶媒中での水素分子の活性化エネルギー

A:　定数(ガス－液体界面、合金の活性度などによる)

速度単位: $molH_2/sec$

図6.25に水素吸蔵速度定数(Lnk_s)を絶対温度の逆数(1/T)に対してプロットした。両溶媒ともアレニウス(Arrhenius)の式に従った。ここで、$K_s = A\cdot\exp(-Es/RT)$である。同図から算出した水素吸収反応の活性化エネルギーは、純水で約15.5kJ/$molH_2$、界面活性剤入り水で約11.9kJ/$molH_2$であった。また、20サイクル後の表面積は約3m^2/gで、気相系での約0.3m^2/gに比べかなり大きかった。

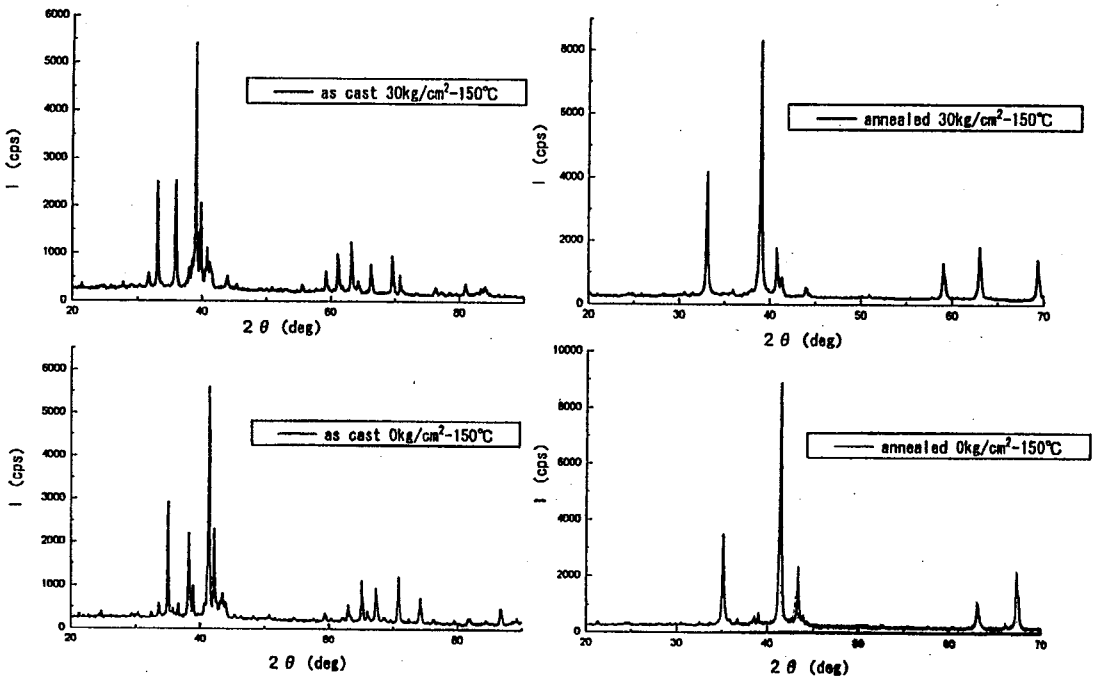


図6.29　$ZrCr_2$の高温高圧X線回析図形(150℃)

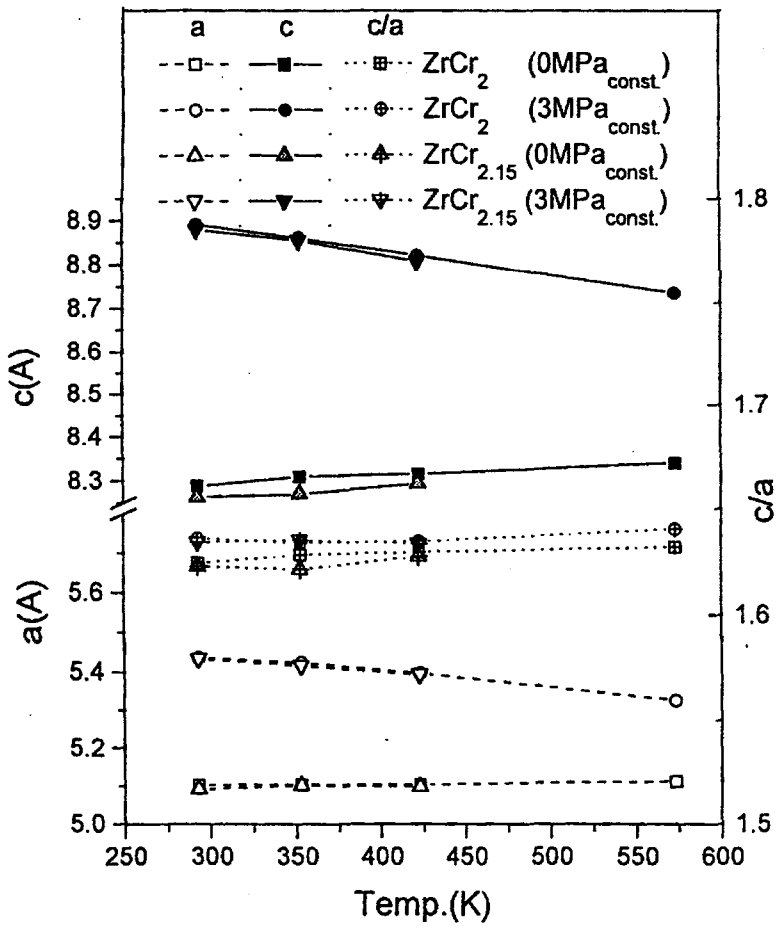


図6.30　C14型Zr-Cr系合金の格子定数の温度変化

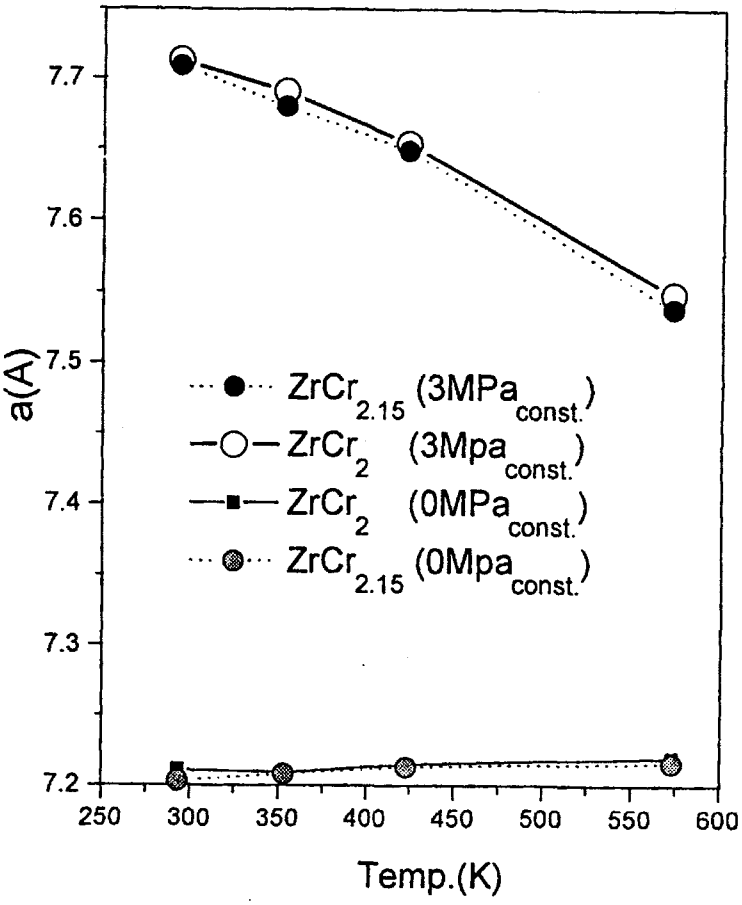


図6.31　C15型Zr-Cr系合金の格子定数の温度変化

図6.26にn－ウンデカン中でのメタン混入水素に対する水素吸収速度を示す。図のようにメタンが多いほど速度が大きく、また図6.27に示すように約30℃に速度のピーク($dH_2/dt = 1\times10^{-4}molH_2/sec$)があった。同図から算出した活性化エネルギーは、メタン5mol%に対して約9.3kJ/molH_2、メタン25mol%に対して約5.6kJ/molH_2であった。

以上2種類の測定から得られた水素－合金－溶媒系の活性化エネルギーは気相系の半分以下であり、水素－溶媒系のそれとほぼ同じ値を示した。

ここで、溶媒中での水素の吸蔵過程は以下の通りである。

①水素ガス分子→②溶媒中に水素分子として溶解→③液相/固相の界面で固相へ移動→④固体表面で水素分子が化学吸着→⑤水素分子が原子に解離→⑥水素原子がα相を通って固体内へ拡散→⑦α/β界面でβ相(金属水素化物相)を形成。

このことから、溶媒中で水素吸蔵合金の水素吸収速度を決定する主な因子は、溶媒の水素溶解速度、すなわち水素雰囲気中での溶媒の表面張力(溶解速度は表面張力に依存する)に関係することが明らかになった。

以上のように水素吸蔵合金を流動溶媒中で使用する方式は、システムとして溶媒と撹拌手段が必要ではあるが、微粉化･固結化などの前記問題点のほとんどを解決し、容易に反応速度を制御し得るなど他の特長も有し、水素吸蔵合金の実用化を早める有

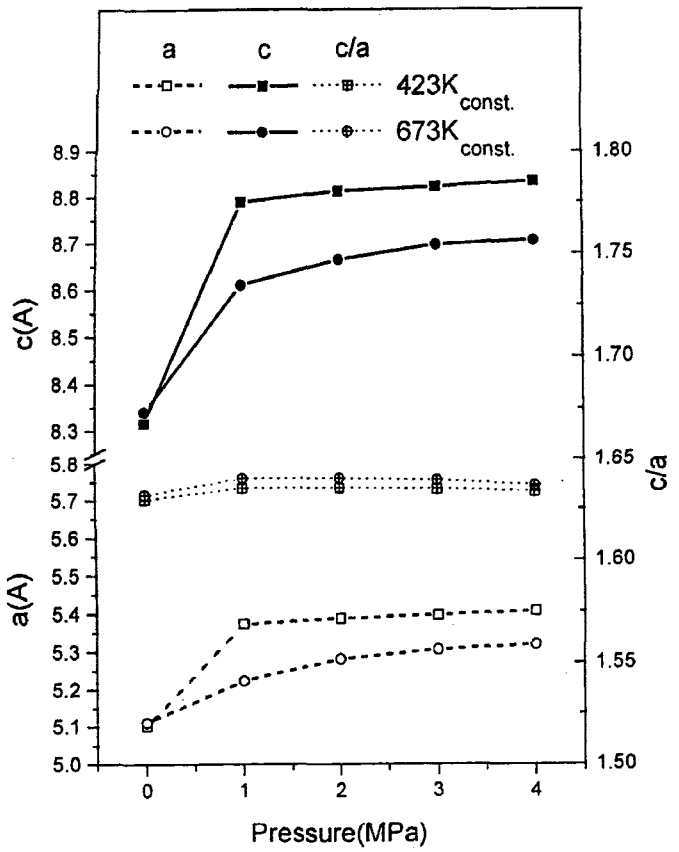


図6.32　C14型$ZrCr_2$系合金の格子定数の印加水素圧による変化

効な手段と思われる。今後は、より活性なチタン系合金への適用可能性および低価格

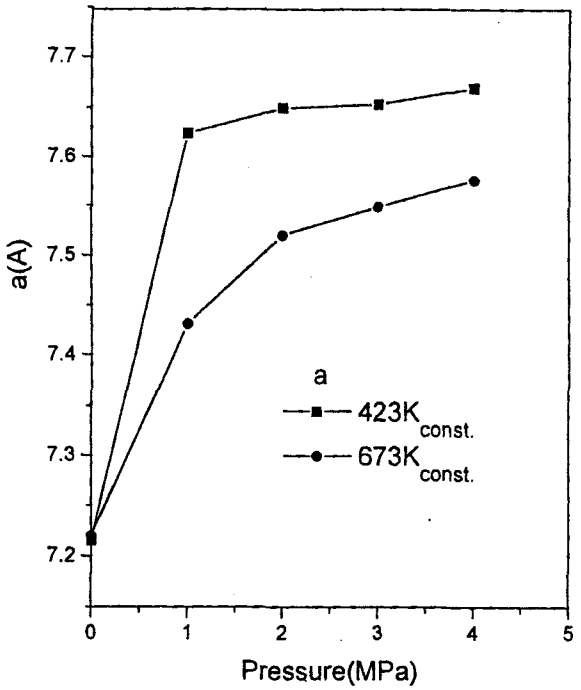


図6.33　C 15型$ZrCr_2$の格子定数の印加水素圧による変化

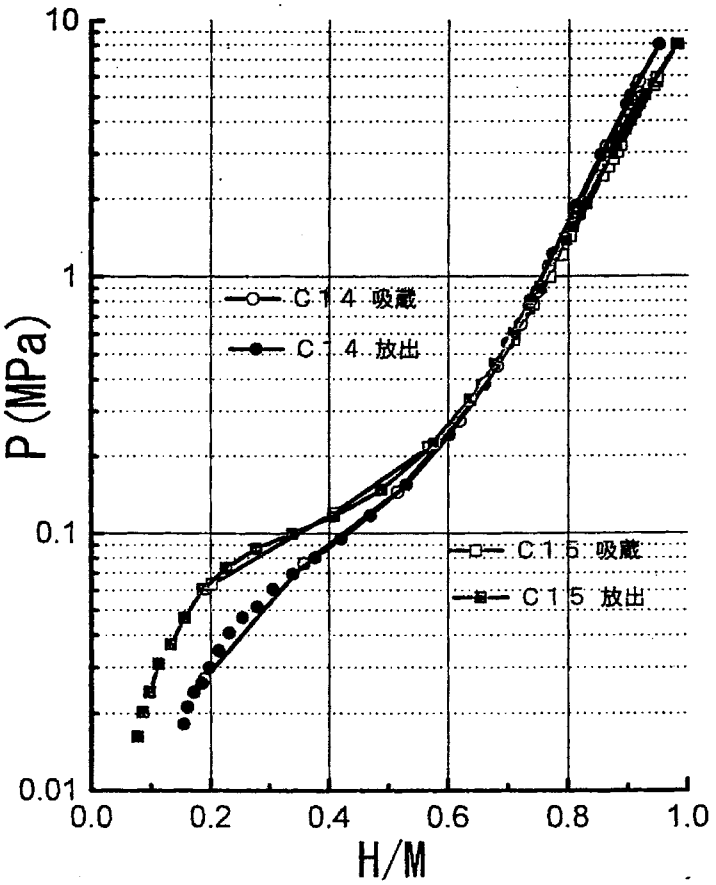


図6.34　$ZrCr_2$(熱処理)のP－C－T特性(150℃)

で表面張力の小さい溶媒の選択、溶媒撹拌方法など系の最適化を行う必要がある。

6.5　相変化と高温水素化特性

水素吸蔵合金の応用の一つに、従来は捨てられていた100℃以上の中･高温廃熱を有効に回収するシステムがある。これは2種類以上の水素吸蔵合金を用いてヒートポンプを組み、廃熱をより高温熱にあるいは冷房用熱に変換し、有効に利用するシステムである。この場合、合金が常に200℃近い高温にさらされるため、合金相の安定性や寿命に悪影響を及ぼす可能性があり、高温での水素吸蔵による種々の現象(膨張、他相への変態など)を知ることは重要である。本節では高温、高水素圧に耐えうる特殊な解析装置を世界で初めて試作しその場観察することによって、ラーベス相合金水素化物の高温･高水素圧特性や温度変化に伴う相変態について調べ、多くの重要な知見を得た[64-67]。

6.5.1　ラーベス相C14型合金とC15型合金

ラーベス相を有する水素吸蔵合金の高温特性を検討するために、ここでは200℃以

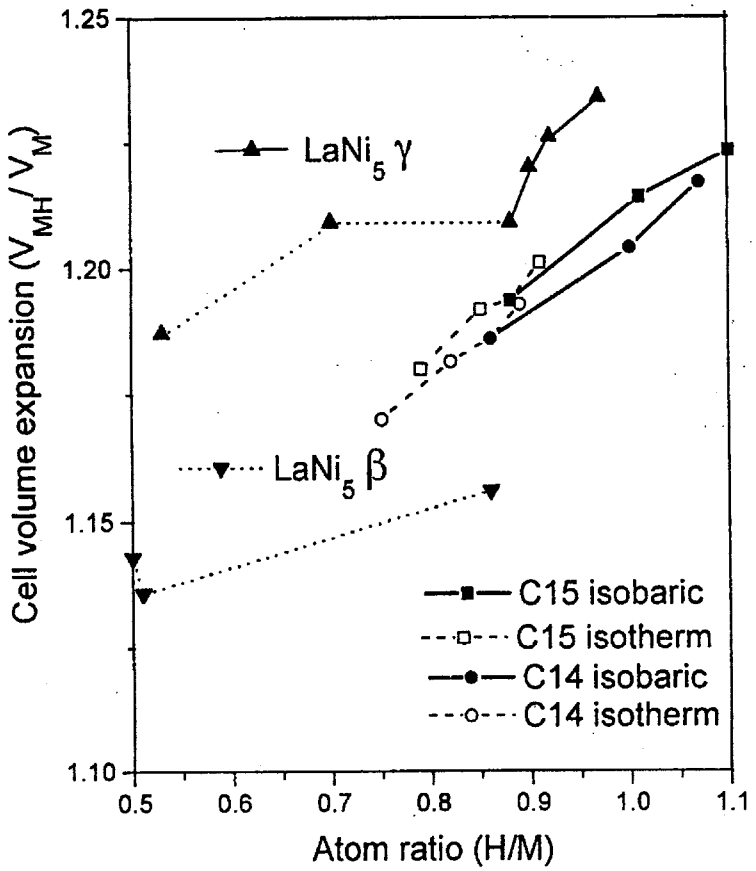


図6.35　$ZrCr_2$水素化物の吸蔵水素量による格子体積膨張の変化

上の高温でも多量の水素を安定して吸蔵しうるZr-Cr系合金を用いた。$ZrCr_2$を基合金とするZr-Cr系ラーベス相合金はCr/Zr原子比が約1.78～2.23の間でラーベス相をとる。またこの時、常温ではC15型が安定相であるが、as-cast試料では準安定相としてC14型が現れる。そこで、後述する高温高圧用合金結晶解析装置を用い、同じ組成で母合金の結晶構造の違い(C14型とC15型)が水素化特性に与える影響と、水素化による結晶構造変化を把握するために、熱処理後の安定相であるC15型に変態させた試料とas-cast試料について、高圧水素雰囲気下での粉末X線回折および静的平衡状態でのP－C－T特性測定によって比較検討した。

化学量論組成の$ZrCr_2$は室温下で、C14型の場合$ZrCr_2H_{3.4}$[68]、C15型の場合は$ZrCr_2H_{4.0}$[69]の水素化物を形成する。また、C14型Zr-Cr系合金は423K(150℃)の高温で、H/M = 0.9～1.0の水素を吸蔵しうる[70]。Zr-Cr系には平衡状態で、γ $ZrCr_2$(C14型六方晶)、β $ZrCr_2$(C36型六方晶)、α $ZrCr_2$(C15型立方晶)の3つのタイプのラーベス相が存在する。

6.5.2　実験方法

(1) 高温高圧用X線回折装置の試作

通常市販の合金結晶解析用のX線回折装置を改造し、サンプルホルダー部に

6.6　非金属元素添加による高性能化

水素吸蔵特性の改善および製造コストの低減を目的として、今まであまり検討されていない非金属元素の添加をラーベス相水素吸蔵合金に適用することに着眼し、水素吸蔵特性に及ぼす非金属元素添加の効果に関して研究した[72-85]。非金属元素としてはB、C、O、S、Seを取り上げた。検討の結果、特にTi-Mn系ラーベス相合金に対する少量のS元素の添加はP－C－T特性を著しく改善する効果を有することを見出した。

6.6.1　実験方法

対象としたTi(Zr)-Mn系ラーベス相合金の組成として、$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}E_y$ (E: 非金属元素)で示される合金系を取り上げた。ここでxの値は0.1、0.2および0.3とし、yの値はそれぞれのx値に対して0～0.045とした。これらの組成合金を、原材料としてスポンジチタン(99.5 mass%)、スポンジジルコニウム(99.5 mass%)、電解マンガン(99 mass%)、板状クロム(99 mass%)、フレーク状バナジウム(99.3 mass%)、さらに非金属元素を添加の場合は非金属元素を含む粉末状TiもしくはZr化合物(99.9 mass%)をそれぞれ用いることによって、アルゴン中でアーク溶解法で作製した。溶解量は約30gで、アーク時に5回程度上下反転して合金の均質化を図った。得られたas-cast合金、および一部熱処理(1100℃、24h)を施した合金について、組成分析をICP発光分光分析法によって、また非金属元素については酸素気流中燃焼－赤外線吸収法によって行った。バルク試料について光学顕微鏡組織観察を行うと共に、SEM像観察、粉末X線回折法によって結晶構造の同定および最小二乗法による格子定数の測定を行った。P－C－T測定では、いずれの試料も室温で10.8ks真空脱ガス後、8MPaまで水素を印加して吸蔵後、放出させる操作を5サイクル施してから真空原点法により温度5℃～27℃で測定した。

具体的な非金属の添加原材料としてはTiB_2、ZrB_2、TiC、ZrC、TiO_2、ZrO_2、TiS_2、ZrS_2、$TiSe_2$、$ZrSe_2$のいずれかを用い、非金属のB、C、O、S、Seを、目標値で母合金組成の最大1.0at%添加した各合金のas-cast合金および熱処理合金を試料とした。

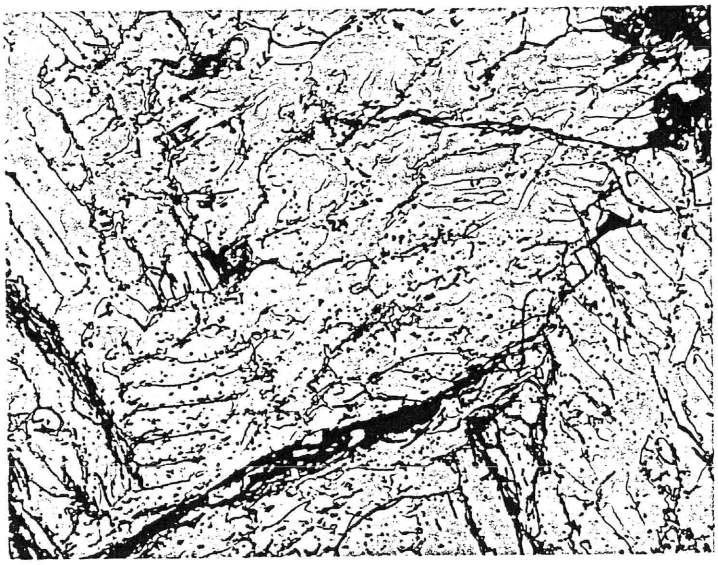
6.6.2　実験結果と考察

得られた合金の組成分析の結果、各合金ともMnの分析値が目標値よりも約1mol%低くなった他は、いずれの元素もほぼ目標値どおりの組成であることが確かめられた。Mn量の減少は蒸気圧が高くアーク溶解中に蒸発したためと考えられる。

一例として、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$組成のas-cast合金、熱処理合金、および$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$組成のas-cast合金、熱処理合金の光学顕微鏡組織写真を各々図6.36(a)、(b)および図6.37(a)、(b)に示す。

Ti0.9Zr0.1Mn1.4Cr0.4V0.2(as-cast)

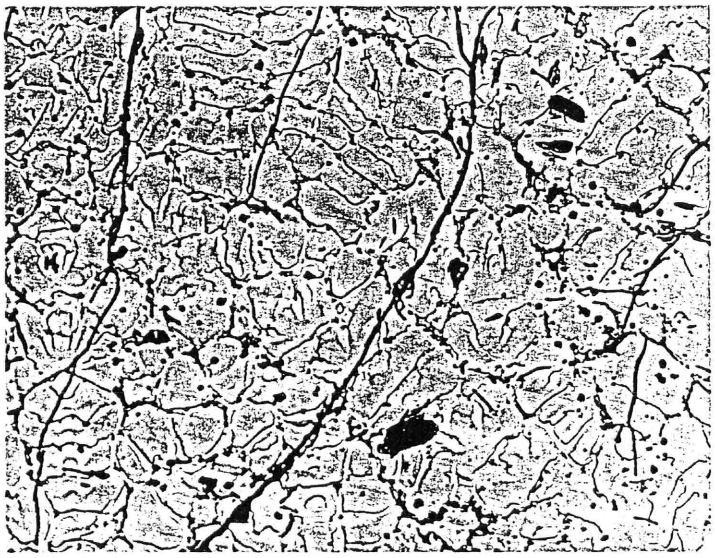
(a)



100μm

Ti0.9Zr0.1Mn1.4Cr0.4V0.2(1100℃x24h)

(b)



100μm

図6.36　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$の光学顕微鏡組織写真

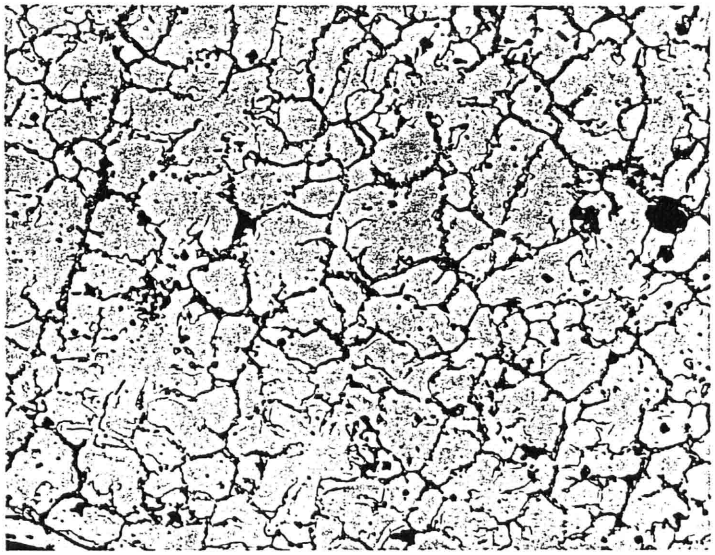
Ｔｉ0.9Ｚｒ0.1Ｍｎ1.4Ｃｒ0.4Ｖ0.2Ｓ0.03 (as-cast)

(a)

100μm

Ｔｉ0.9Ｚｒ0.1Ｍｎ1.4Ｃｒ0.4Ｖ0.2Ｓ0.03 (1100℃x24h)

(b)



100μm

図6.37　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$の光学顕微鏡組織写真

金属組織は、初晶として晶出した主相部分と残液凝固部分とから成る多相組織を呈したが、この組織形態は非金属を含まない当合金系で既に知られている組織と同じであった。この金属組織の特徴はZrが多くなった合金でも同じで、光学顕微鏡組織観察では1.0at%程度のS添加では、いずれの合金でも顕著な金属組織の変化は見られなかった。各合金についてX線回折を行った結果、得られた回折図形から$MgZn_2$(C14)型結晶構造と同定することができ、金属組織で主相に相当する部分がラーベス相であることが確かめられた。図6.38に$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$組成の(a)as-cast合金と(b)熱処理合金のX線回折図を示す。

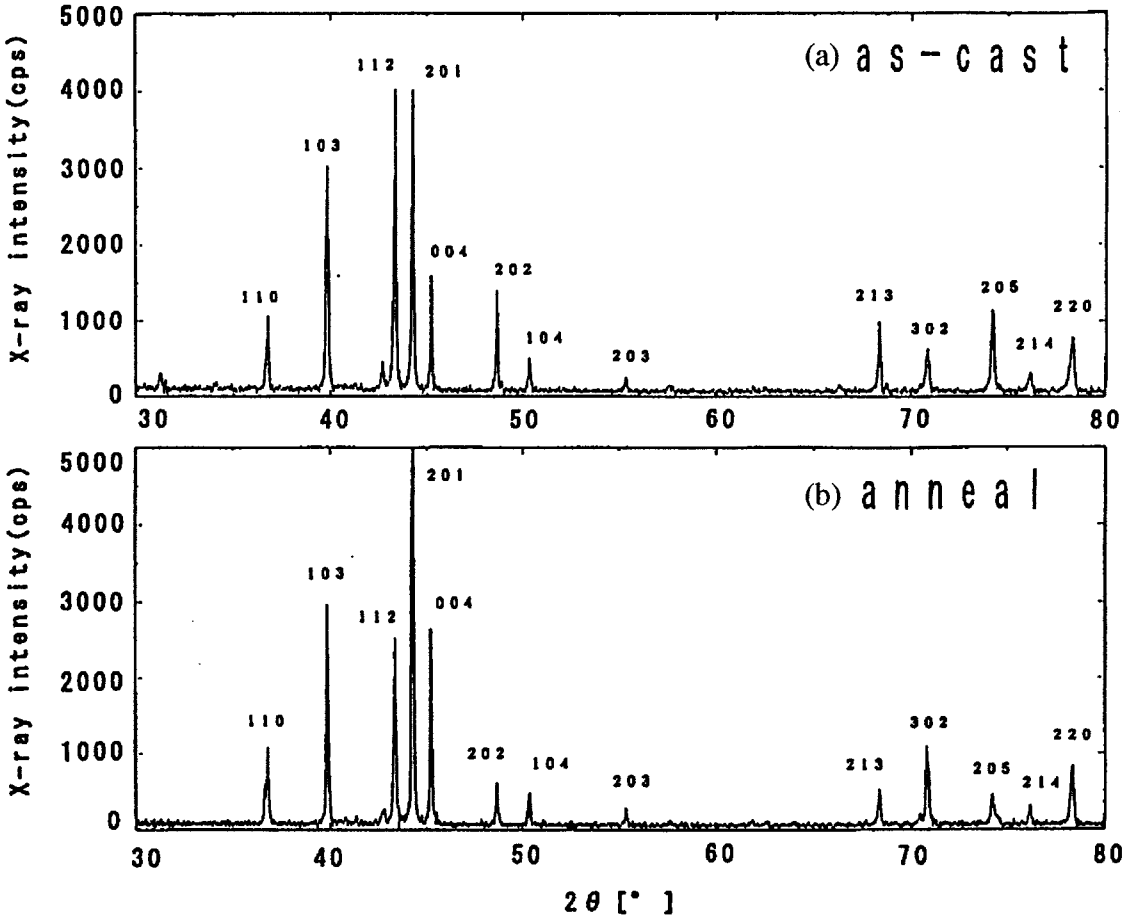


図6.38　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$のX線回析図

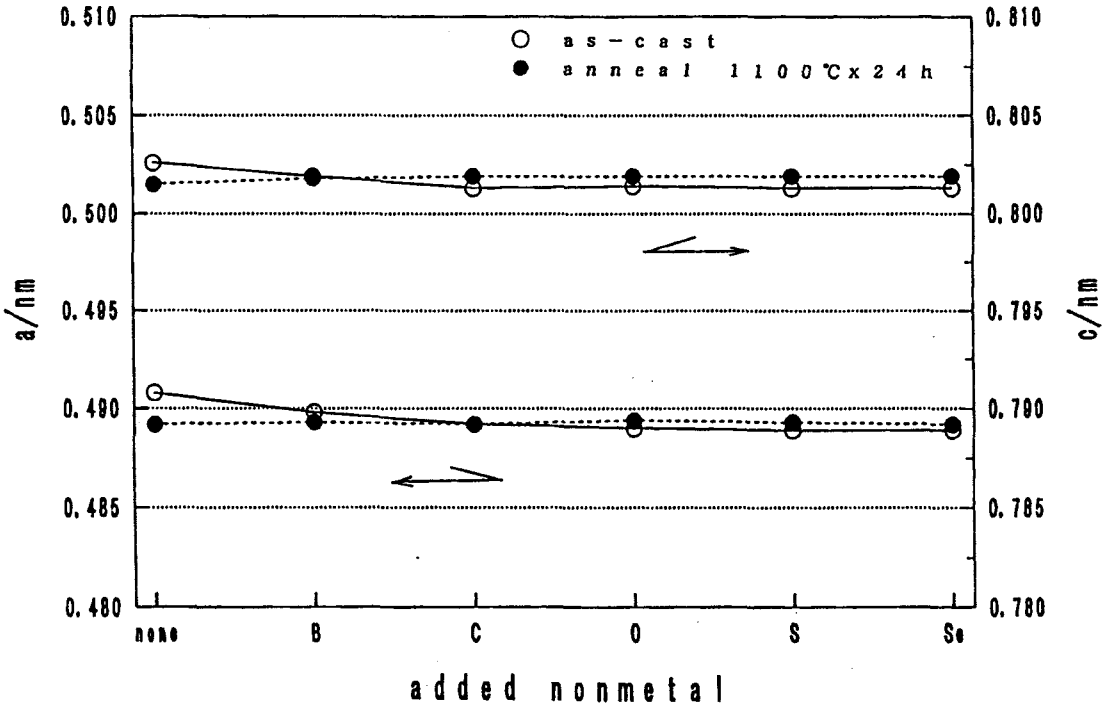


図6.39　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$への非金属元素添加による格子定数の変化

非金属元素添加による格子定数の変化を図6.39に示す。図のように非金属元素の添加による格子定数の変化は小さいが、例えば、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$合金の格子定数がa = 0.491nm、C = 0.803nmであるのに対し、S添加合金の格子定数はa = 0.489nm、c = 0.801nmとわずかながら減少した。TiとZrとの比が異なる他の合金でも非金属元素の添加によって格子定数がa、cともわずかに減少した。また、これら非金属原子はラーベス相を構成する他の金属元素よりも原子半径が小さいから、添加による格子定数の減少は非金属原子がラーベス相に置換型固溶していることを示唆するものと考えられる。また、図6.38では熱処理合金はas-cast合金よりピーク位置が低角度側にシフトしており、格子定数が大きくなっていること、および各元素種によらず一定になっていることがわかる。これは溶解時に生じた母合金原子の空隙を余剰の構成原子で埋めることによると思われる。

図6.40に、$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$as-cast合金、および$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$ as-cast合金についてそれぞれ278Kで測定したP－C－T線図を示す。両合金とも最大吸蔵量は、H/M(水素原子数と合金原子数の比) = 約0.9とS添加によってほとんど変化しなかった。一方、S添加するとプラトー圧が著しく上昇すると共にヒステリシスも増大するが、プラトーの平坦性がかなり改善されるようになった。H/M = 0.5におけるプラトー圧の上昇幅は、水素吸蔵時に約0.9MPa、放出時に約0.3MPaであった。プラトーの平坦性に着目すれば、従来Ti-Mn系合金のプラトーの平坦性改善のために均質化熱処理を施してきたが、本結果は非金属元素の添加によって熱処理を行わなくても

プラトーの平坦性改善が可能であることを意味し、実際の合金作製プロセスの簡素化においても意味がある。図6.41(a)、(b)にC(炭素)を添加した同じ合金系(熱処理)の7℃と27℃のP－C－T特性を示す。図のようにC添加でも同じ傾向が見られた。

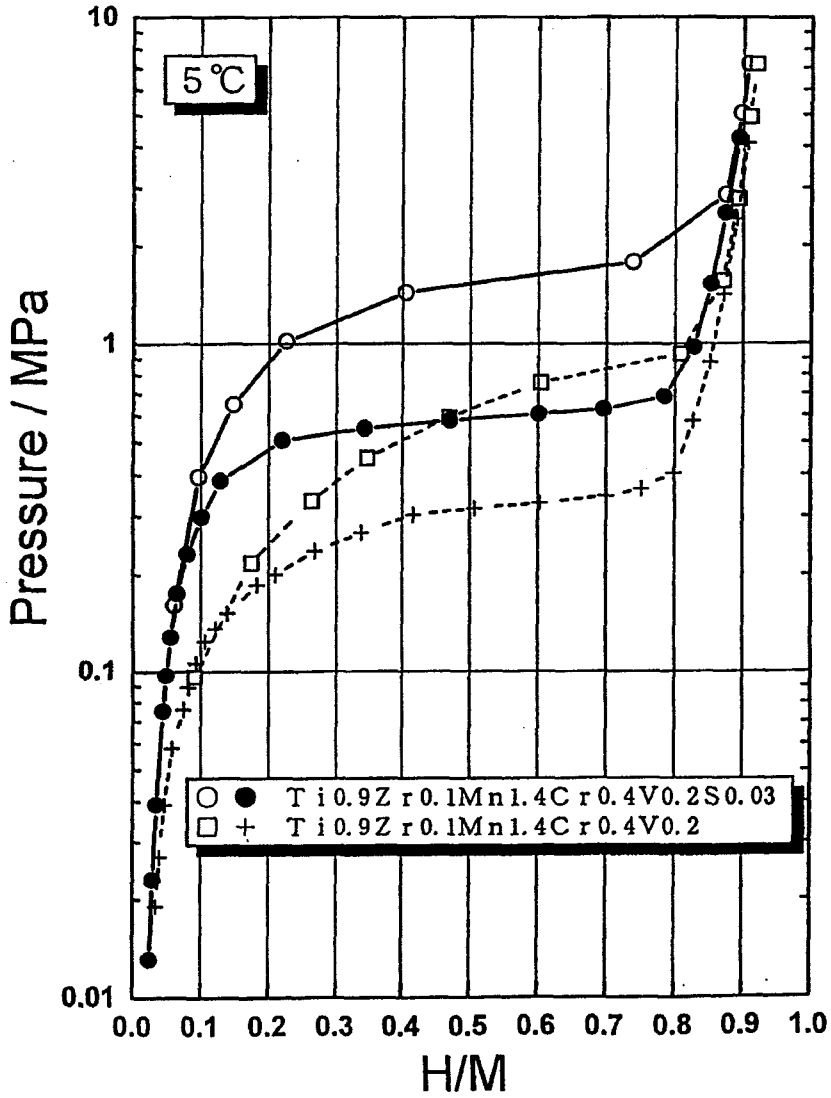


図6.40　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$および$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$の as-cast合金のP－C－T特性(5℃)

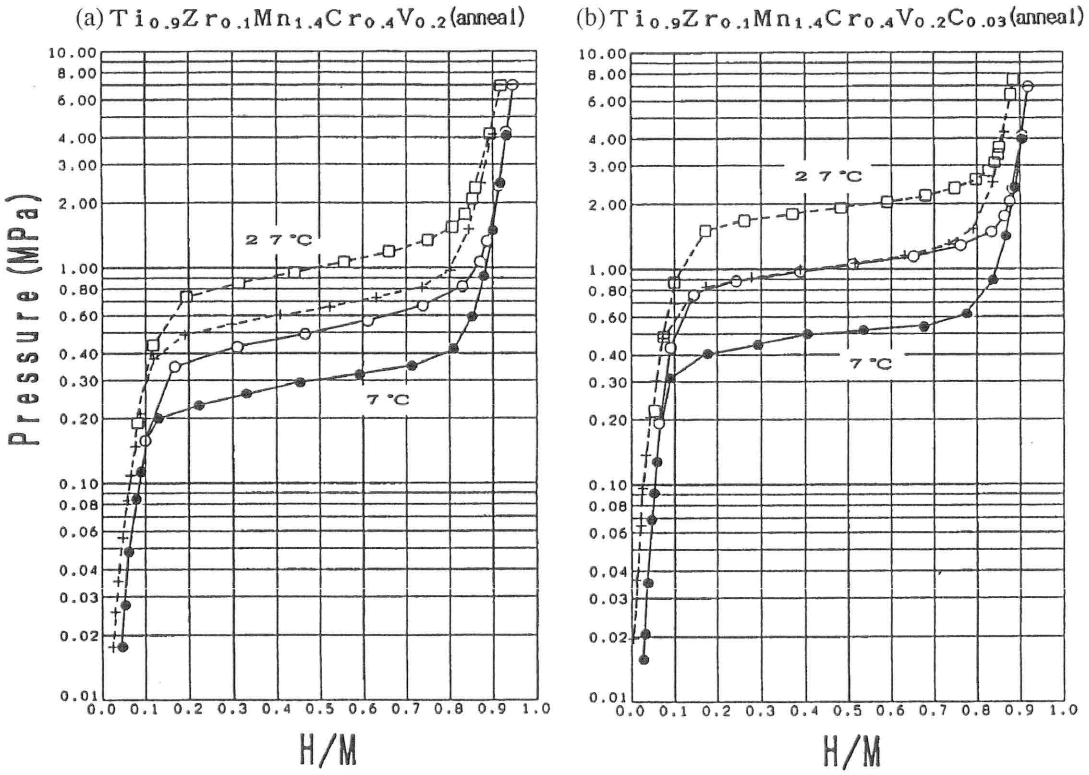


図6.41　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}MnCr_{0.4}V_{0.2}$のC無添加、C添加合金のP－C－T特性(7℃、27℃)

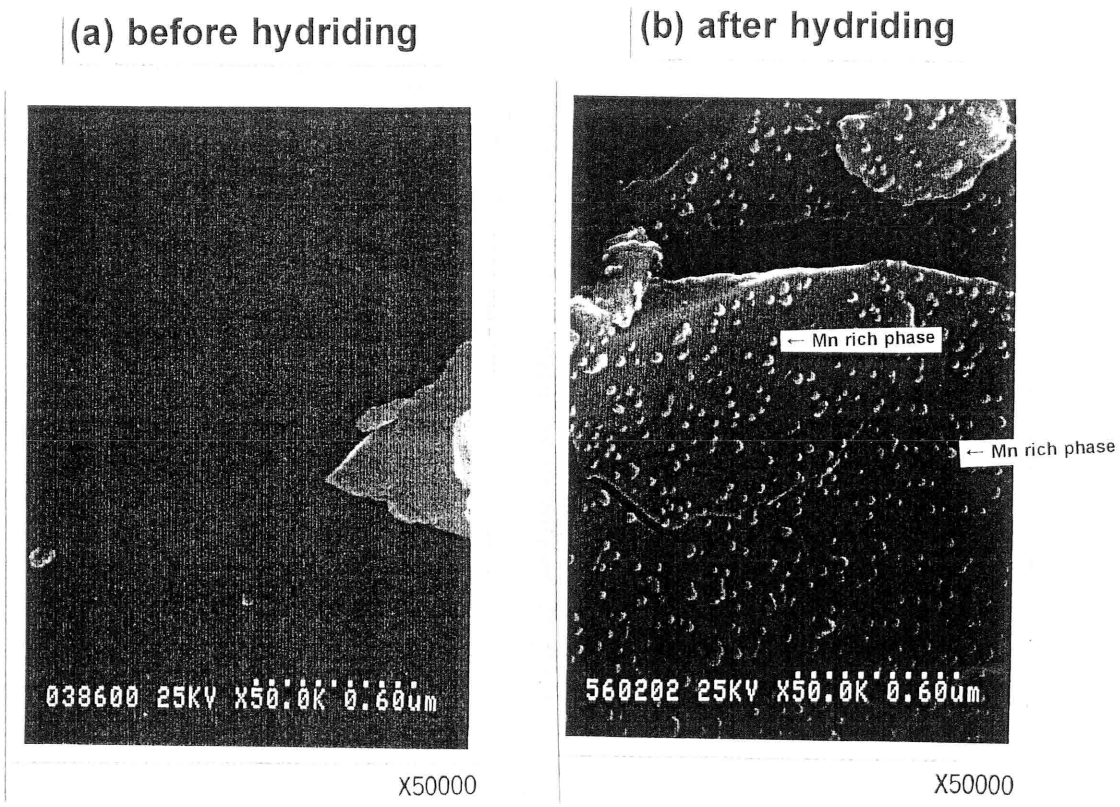
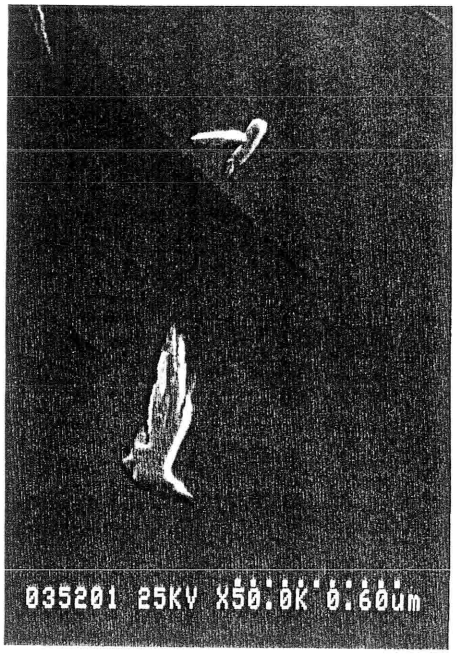
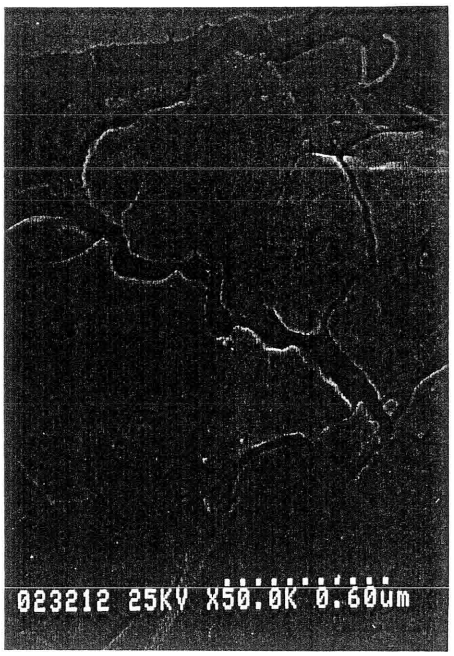


図6.42　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$(熱処理)合金粒子のSEM像



X50000



X50000

図6.43　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$(as-cast)合金粒子のSEM像

これらのP－C－T特性に見られる水素吸蔵特性は金属組織に見られる主相のラーベス相に起因するものであり、S添加によるP－C－T曲線への影響が大きいことから、S元素はラーベス相に固溶していると考えるのが妥当である。

これらの現象を理解するためにSEMによって粉末表面の微細組織観察を行った。図6.42(a)、(b)に熱処理した$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$合金、図6.43(a)、(b)にas-castの$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$合金粉末の水素化前後(6サイクル)の粉末表面組織を示す。無添加合金では水素化によって大きさが20～30nmの微粒子が数多く出現することが見出された。この微粒子について、TEM(透過型電子顕微鏡分析)観察によって粉末表面におよそ平行な方向から観察した結果を図6.44に示す。TEMによる元素分析から、この微粒子は少量のTiとCrを含むMn90at%の組成粒子であることがわかった。また、この組成合金に対するSの添加で微粒子が出現しなくなった。このMn粒子は、母相に溶け込み、母相のMn濃度が上昇したものと思われる。表面でのMnリッチな微粒子の存在およびラーベス相内のMn濃度が、非金属添加合金の特性に大きく影響しているものと思われる。また、S添加によるプラトー圧の上昇とプラトー性(S_f)の改善効果については、微粒子の生成によるラーベス相中のMn濃度の変化とS添加の有無の関係で考察することが重要である。

図6.44　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.2}V_{0.2}$(as-cast)合金の水素化で生じた表面微粒子のTEM観察

一般にプラトーの平坦性改善は合金の均質性に起因すると言われているが、本実験では顕著な差を認めることはできなかった。さらに、プラトー圧の著しい上昇も、第3章で述べたような格子定数の減少からは充分に説明できない。なぜなら、図6.39では格子定数がほとんど同じであったからである。今後は、微細構造の分析も含めた手段で結晶評価することが非金属元素添加効果の起因解明のために必要である。

また、このS添加によるプラトー圧上昇効果の波及効果として、水素吸蔵合金の利用が、一般にはある一定の圧力で利用されることから、S添加合金ではプラトー圧を逆に下げる元素であるZr量の増加が可能となる。実際、一定のプラトー圧となるように、S無添加合金として$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$のas-cast合金を、またS添加合金として$Ti_{0.72}Zr_{0.28}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.015}$のas-cast合金を選びP－C－T測定した結果、図6.45に示すようにS添加合金の方が10%以上の水素吸蔵量の増大が確かめられ、水素吸蔵量の増大化といった改善が可能であることがわかった。この非金属元素Sの添加による水素吸蔵合量の増大効果を用いて、Ti(Zr)-Mn系ラーベス相合金の高性能化を系統的に試みた。

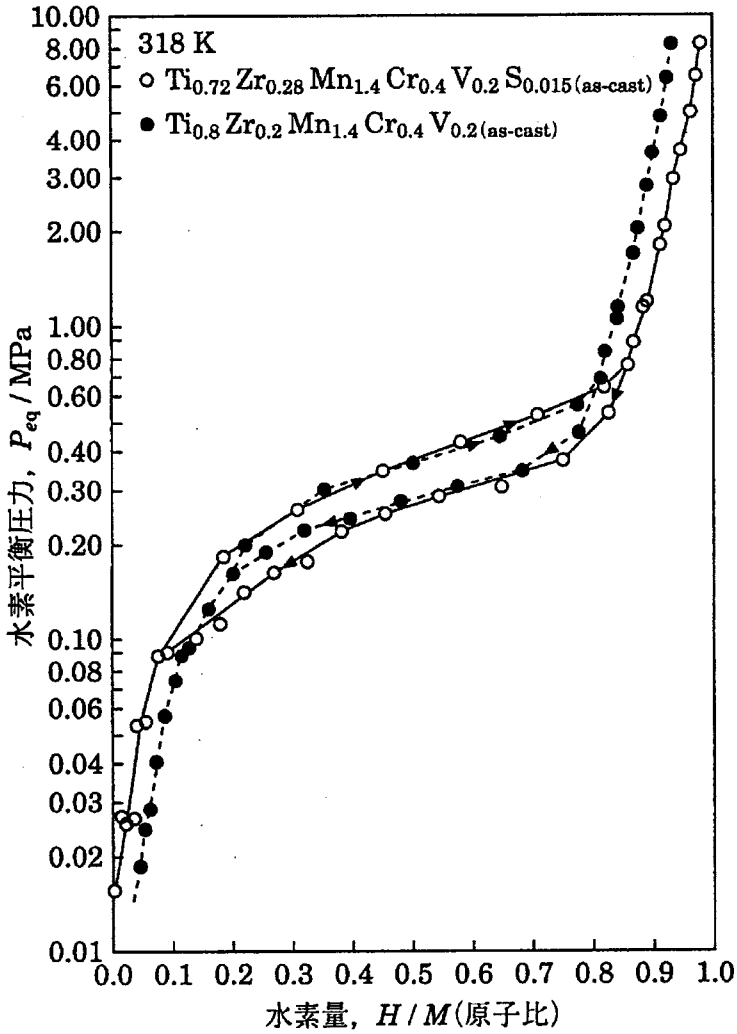


図6.45　S添加による最大水素吸蔵量の増大化効果

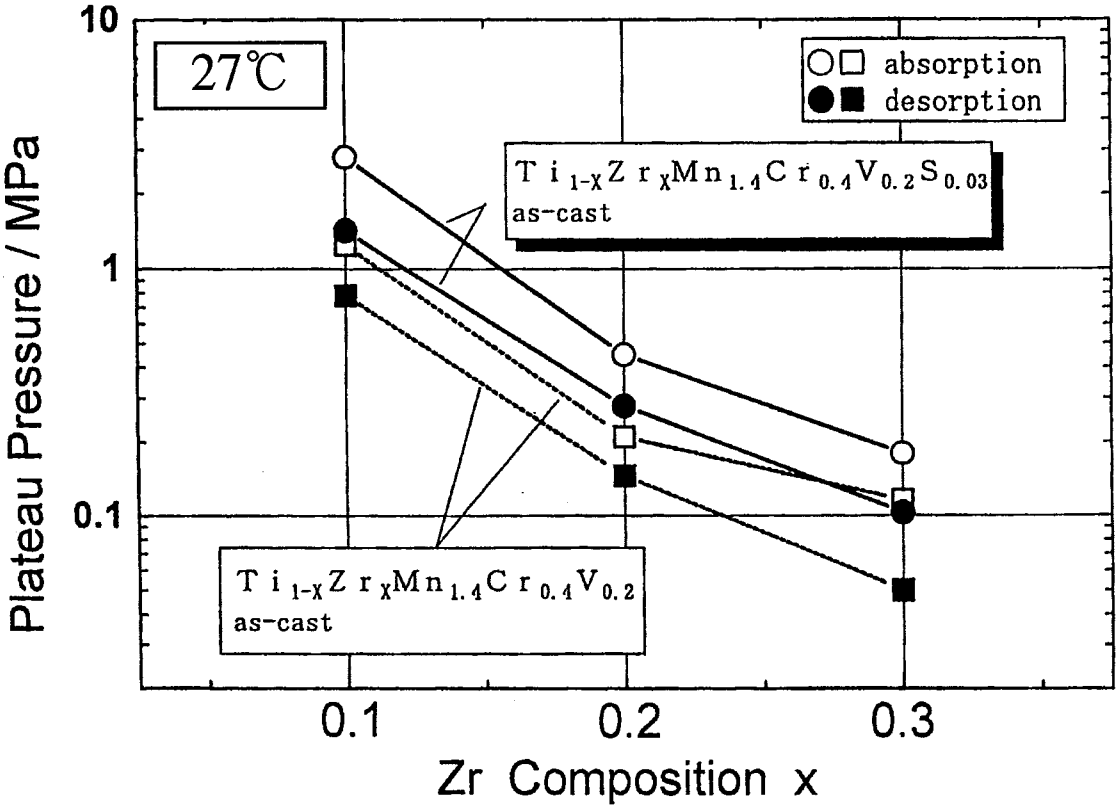


図6.46　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$と$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}S_{0.03}$の
Zr量によるプラトー圧の変化 (27℃)

図6.46は実験を行ったZr量の異なる$Ti_{1-x}Zr_xMn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$ラーベス相合金のS無添加およびS添加as-cast合金について、300Kで測定したP－C－T線図におけるプラトー圧の高さの変化を示したものである。各組成合金のプラトー圧は最大吸蔵量の1/2に相当する水素濃度における値とした。プラトー圧はZr量が増加するにつれてS無添加合金およびS添加合金両者の場合共に減少するが、Ti(Zr)量が同一の組成合金であればS添加合金の方がS無添加合金よりも明瞭にプラトー圧が上昇していることがわかった。これらの合金系はいずれも反応熱が目標値の23kJ/mol·H_2に近いものであり、有効水素移動量も多い。

また、図6.40、図6.41からもわかるように、1.0at%程度の非金属元素の添加によって最大吸蔵量が減少するということはなかった。一方、非金属の添加がプラトーの平坦性(S_f因子)、プラトー圧の高さ、およびヒステリシスの大きさに効果があることが確かめられた。as-cast合金および熱処理合金それぞれについて、プラトーの平坦性、プラトー圧の高さ、およびヒステリシスの大きさに及ぼす5種類の非金属添加効果をまとめた結果を表6.2に示す。ここで、S_f因子は最大水素吸蔵量の75%と25%の平衡水素圧力を$P_{0.75}$および$P_{0.25}$とし、$S_f = \ln(P_{0.75}/P_{0.25})$として求めた。また、ヒステリシス因子$H_f$は、最大水素吸蔵量の50%の平衡水素圧力を吸蔵時$P_a$および放出時$P_d$とし、

$H_f = \ln(P_a/P_d)$として求めた。表6.2に示すように添加効果はSが最も大きかった。図6.47にS添加量によるプラトー圧の上昇効果を、また図6.48にS添加量によるプラトーの平坦性改善効果を示す。

表6.2　$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$合金に対する非金属添加効果(S、Se、C、O、B)

	As-cast						Annealed					
Plateau Pressure (Mpa)	none	≦B	≦O	<C	<Se	<S	none	≦O	≦B	<C	<Se	<S
Absorption (H/M = 0.5)	1.3	1.5	1.6	2.1	2.5	2.9	1.0	1.2	1.4	1.9	2.2	2.7
Desorption (H/M = 0.5)	0.76	0.85	0.95	1.2	1.3	1.4	0.65	0.76	0.77	1.1	1.2	1.4
Plateau Slope Factor (S_f)	S	≦C	<Se	≦B	<none	<O	C	≦S	<Se	≦B	≦none	≦O
Absorption	0.52	0.57	0.72	0.81	1.0	1.2	0.30	0.37	0.42	0.49	0.52	0.59
Desorption	0.42	0.42	0.50	0.50	0.57	0.77	0.30	0.30	0.39	0.41	0.42	0.42
Hysteresis Factor (H_f)	O 0.44	<none 0.51	≦B 0.53	≦C 0.55	≦Se 0.58	<S 0.69	O 0.48	≦none 0.50	<B 0.58	≦C 0.62	≦Se 0.65	<S 0.69

The values measured refer to at 27℃

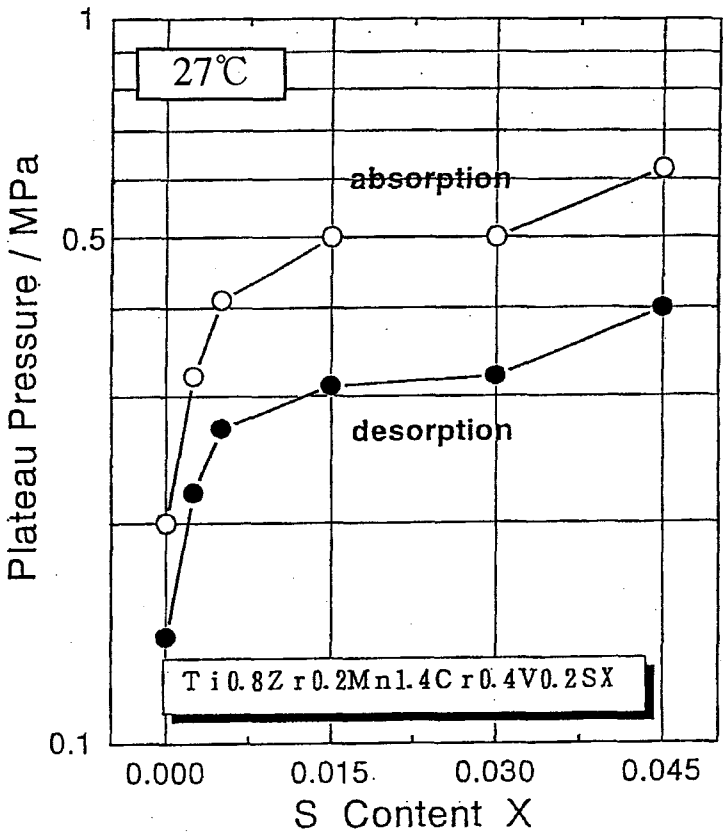


図6.47　S添加によるプラトー圧の上昇効果

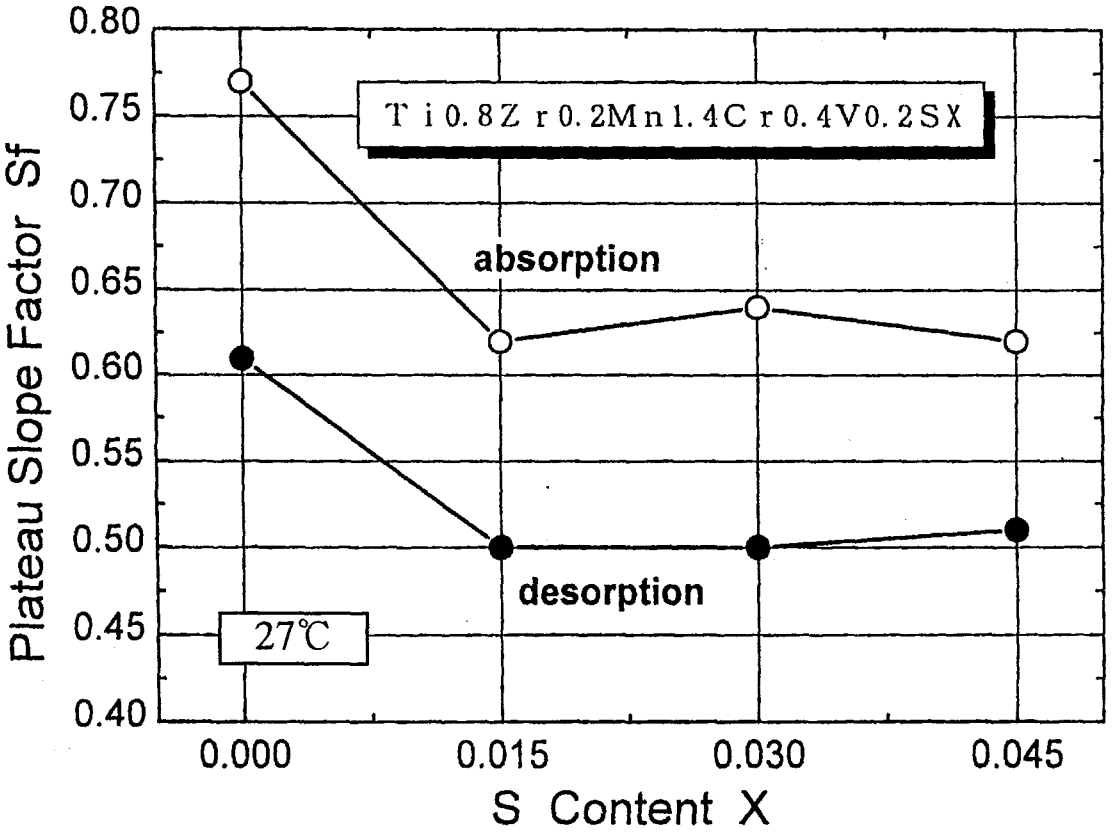


図6.48　S添加量によるプラトーの平坦性改善効果

なお、上記では述べなかったが、熱処理を1373Kで86.4ks施した場合の合金について言えば、S添加によるプラトー圧の上昇、プラトーの平坦性改善、ヒステリシスの増大といった変化はすべて同じであった。また、表6.2に示したように、非金属元素の中ではSが最も添加の影響が顕著であったが、他の非金属元素のCやSeも添加効果が明瞭に観測された。

本研究によって、Ti-Mn系ラーベス相合金において、S、CあるいはSeの添加がP－C－T線図におけるプラトーの平坦性の改善、さらにはプラトー圧の上昇に有効であること、一方、ヒステリシスは拡大することなどが見出された。これらの効果は、合金の有効水素移動量の増加あるいは実際の合金製造プロセスの改善につながる重要な意義を持つものである。

第7章
ラーベス相C15型水素吸蔵合金の開発と蓄電池への応用

第6章までは、主としてチタン系C14型ラーベス相合金の開発過程および開発した合金そのものの基本的特性を調べてきた。本章からは主にラーベス相水素吸蔵合金の応用について述べる。本章では、まずラーベス相のもう一つの結晶系であるC15型合金について触れ、ついで水素吸蔵合金の初めての本格的実用化となったニッケル水素蓄電池への適用を検討する。現在、負極材料として実用されている合金は希土類系のAB_5型合金であるが、更なる高容量化のために気相でより高水素吸蔵能を有するチタン系ラーベス相水素吸蔵合金の適用が期待されている。そこで結晶構造がラーベス相C15型($MgCu_2$型)を有する蓄電池用水素吸蔵合金の開発とこれを用いた蓄電池特性について論述する。

7.1　ラーベス相C15型水素吸蔵合金

ラーベス相C14型合金の水素吸蔵能は今のところ最大2wt%である。現存する各種用途において水素吸蔵合金が実用化されるためには、水素吸蔵能の更なる向上が必要である。そこで水素吸蔵量2wt%以上を目指しチタン系C15型合金を探索した。

7.1.1　実験方法

C15型合金は面心立方構造(fcc)を有し、表2.2に示すように理論的には稠密六方晶系のC14型合金より高い水素吸蔵能を有する。合金試料としてZrV_2、$TiCr_2$、$ZrMo_2$などの2元系およびこれらをベースとする多元系合金を選んだ。各合金は純度99%以上の原材料を用いてアルゴン中でアーク溶解により作製した。得られた合金について、適宜均質化熱処理を行い、各試料について組成分析、X線回折およびP－C－T特性を調べた。表7.1に実験試料と結晶構造、格子定数を水素吸蔵量とともに示す。

表7.1　実験試料と諸特性

番号	合　金　組　成	結晶構造	格子定数(Å)	吸蔵量 (at.H / mole.Alloy)
1	$TaCo_2$	C15	6.757	常温不活性
2	$ZrFe_2$	C15	7.072	0.09
3	$CeFe_2$	C15	7.303	2.97
4	$ZrMo_2$	C15＋他相	7.593	1.94
5	$Ti_{0.8}Mo_{0.2}Cr_2$	C15	6.988	0.91
6	$ZrCr_{1.25}V_{0.75}$	C15	7.273	4.48
7	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.5}Mo_{0.5}$	C15+C14	7.141	2.26
8	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.5}Mo_{0.5}$	C15	7.300	5.30
9	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{0.5}Mo_{1.5}$	C15＋他相	7.340	1.16
10	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$	C15	7.230	5.10
11	$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Cr_{1.5}Mo_{0.3}V_{0.2}$	C15＋他相	7.103	2.88

7.1.2　実験結果と考察

基合金である$TiCr_2$などは、高温域でC14型($MgZn_2$型)、低温域でC15型構造を示す。したがってアーク溶解法のような急冷合成法では一般的にC14型をとり、その後の均質化処理でもかなり長時間行わないと他相が混入し、完全なC15型単相を得ることは難しかった。C15型構造を得ることができた組成のうち大きな水素吸蔵能を確認した合金である$ZrCr_{1.25}V_{0.75}$、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.5}Mo_{0.5}$、$ZrFe_2$のX線回折図を図7.1に、また$ZrCr_{1.25}V_{0.75}$-H、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.5}Mo_{0.5}$-H、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}$-HのP－C－T特性を図7.2に示す。図7.2のように$ZrCr_{1.25}V_{0.75}H_{4.48}$、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.5}Mo_{0.5}H_{5.30}$、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.2}V_{0.8}H_{5.10}$と水素吸蔵能の大きい水素化物を得ることができた。水素吸蔵能は$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Cr_{1.5}Mo_{0.5}H_{5.30}$で最大H/M = 1.77、約3重量%であった。また、C15型構造を有する各種合金の検討から常温で多量の水素を吸収する合金の格子定数aは、図7.3に示すようにa = 7.30Å付近に格子定数のピークがあることがわかった。図7.2のように上記合金は大量の水素を吸蔵するものの、常温ではかなり安定な水素化物を形成し、大気圧下ではほとんど水素を放出しなかった。この放出能の改善が今後の課題である[95]。

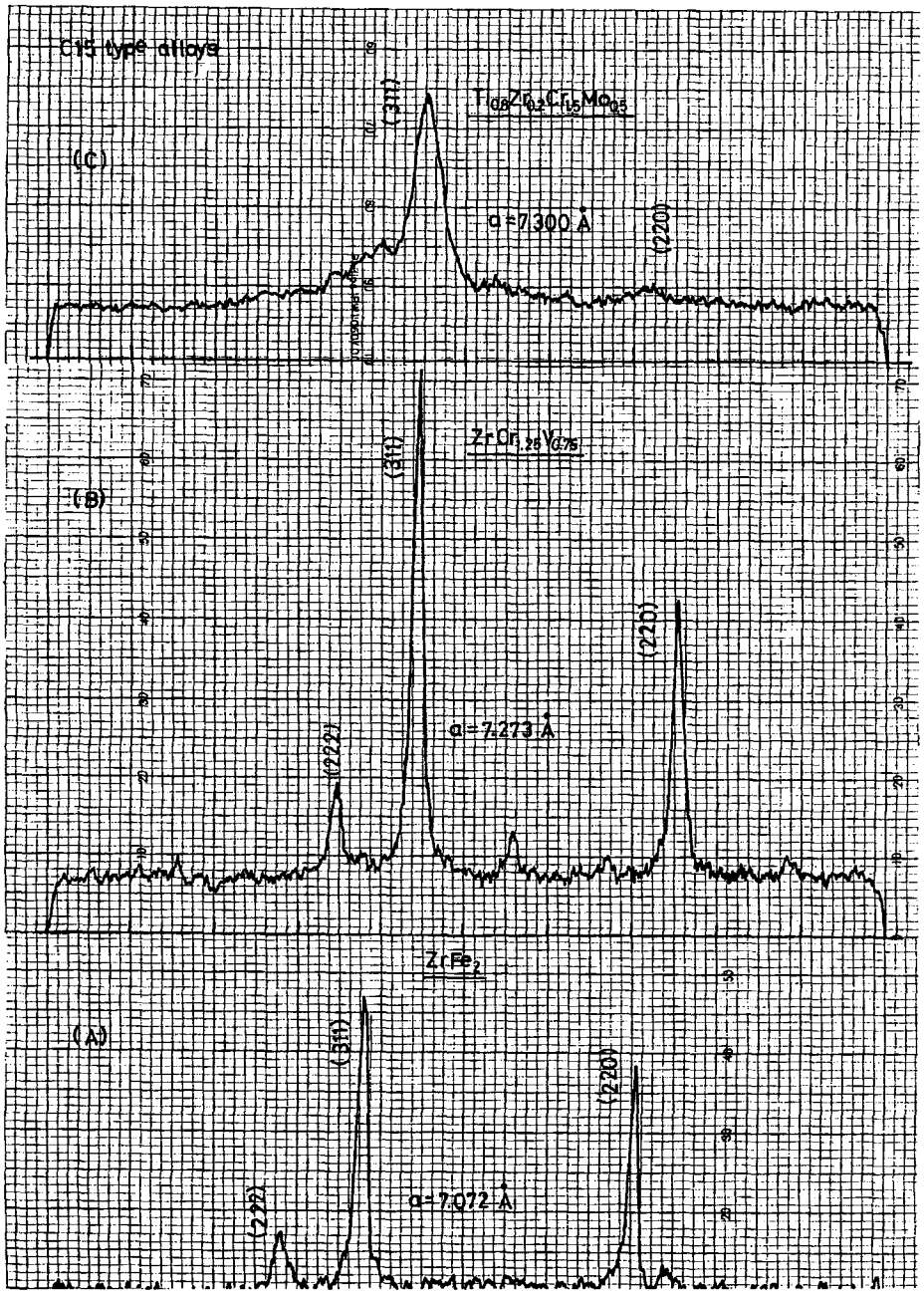


図7.1　代表的なラーベス相C15型合金のX線回析図

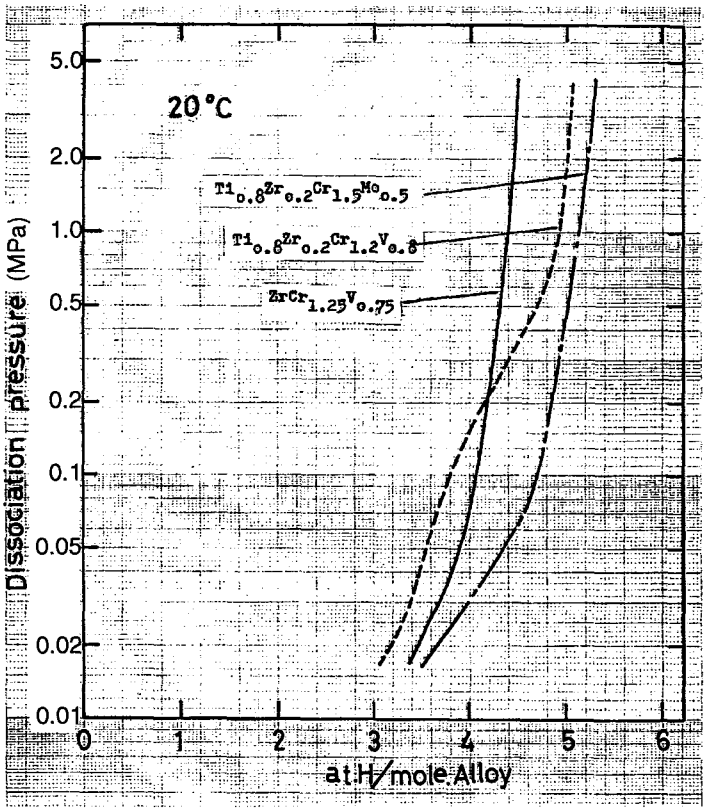


図7.2　代表的なC15型合金のP－C－T特性 (20℃)

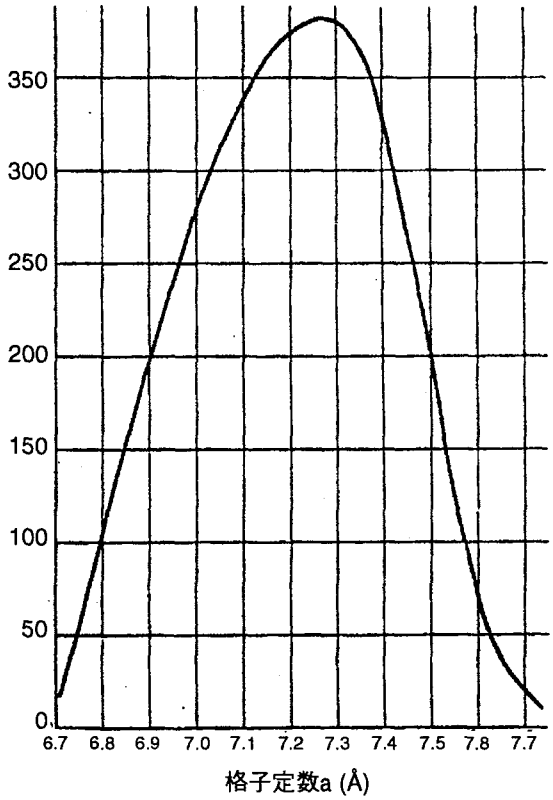


図7.3　ラーベス相C15型合金の吸蔵水素量と格子定数の関係

7.2　電気化学的水素吸蔵

密閉型ニッケル水素蓄電池は、図7.4に電池内部構成を模式的に示すように、水素吸蔵合金そのものを可逆的水素電極(負極)として使用し、充電時の水素を合金に蓄え、放電時にはこれを活物質とするもので、正極にはニカド電池に用いられているニッケル酸化物を用いる。ニッケル水素蓄電池の充放電反応は以下のようである。

$$\text{(正極)}\ Ni(OH)_2+OH^- \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftharpoons}} NiOOH+H2O+e^- \quad \text{式(7.1)}$$

$$\text{(負極)}\ M+H_2O+e^- \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftharpoons}} MH+OH^- \quad \text{式(7.2)}$$

$$\text{(全体)}\ Ni(OH)_2+M \underset{\text{放電}}{\overset{\text{充電}}{\rightleftharpoons}} NiOOH+MH \quad \text{式(7.3)}$$

ここで、MHは水素を吸蔵した金属水素化物を表す。上の式のように、負極活物質は金属水素化物の形で存在する水素原子であり、充放電反応は見かけ上、単に水素原子が移動するだけで充放電に伴う電解液(KOH)の濃度変化はなく、過充電や過放電に対しては保護機能がある。電池電圧はニカド電池とほぼ同じ約1.2Vであり、理論エネルギー密

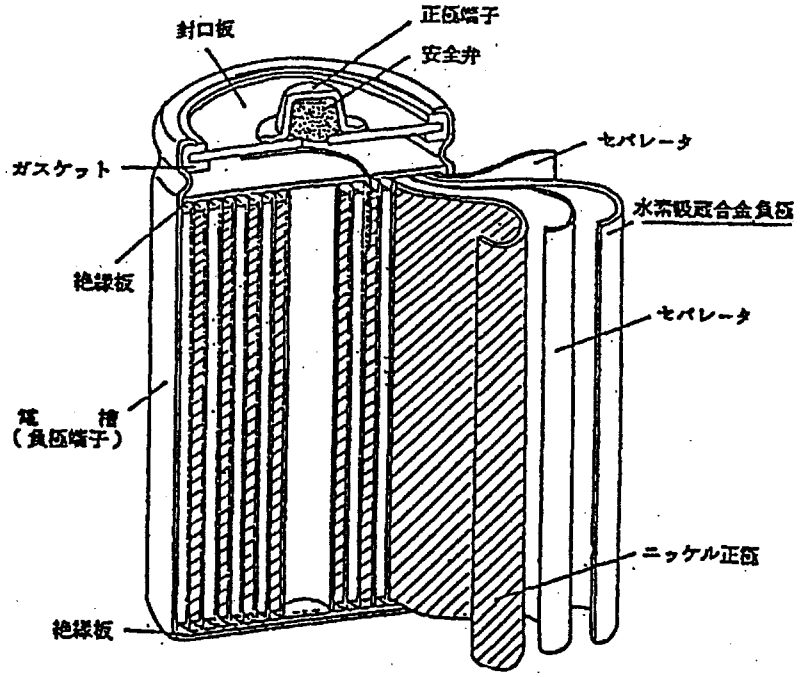


図7.4　円筒状ニッケル水素蓄電池の内部構成の概要

度は単位体積および単位重量当たり、ニカド電池の209Wh/kg、751Wh/ﾘｯﾄﾙに対して、ニッケル水素蓄電池では275Wh/kg、1134Wh/ﾘｯﾄﾙ($LaNi_5$の場合)で、高エネルギー密度が達成できる。ラーベス相水素吸蔵合金は気相では明らかに$LaNi_5$より20%以上(重量当たり)水素吸蔵能が大きいため、より高エネルギー密度の蓄電池を開発することができる可能性がある。

ここで、負極用水素吸蔵合金に要求される諸条件は以下のようなものである。

(1) 高効率で水素を吸蔵(充電)･放出(放電)し、電気化学的に利用できる吸蔵水素量が多い。
(2) アルカリ電解液中で安定で、耐酸化性に優れている。
(3) 水素の吸蔵(充電)･放出(放電)の繰り返しによる性能劣化が少ない。
(4) 原材料が資源的に豊富で比較的安価である。
(5) 環境保全性に優れている。

水素吸蔵合金のP－C－T特性のプラトー域の水素平衡圧(P_{H2})は電極電位(Eeq)と充電効率に関係しており、ネルンストの式に従うと仮定すれば、常温、常圧付近での電極電位は式(7.4)で与えられる[86]。プラトー域の平衡圧は経験的に0.01～0.5MPaであることが好ましい。

$$Eeq(V) = -0.9324-(RT/2F)\ln P_{H2} \quad \text{式(7.4)}$$

式(7.4)中のRはモル気体常数、Fはファラデー常数であり、(RT/2F)は常温では0.0291Vと小さい値であるから、平衡水素圧やプラトー域の平坦性はあまり問題ではない。

以下では、ラーベス相C14型、C15型構造を有する一連の合金の中から、ニッケル水素蓄電池用負極として比較的優れた特性を有するZr(Ti)-Ni系合金に関し、最適合金の探索経緯、合金組成、結晶構造、水素化特性、電極特性、試作した電池特性などについて調べた結果を述べる[87-110]。

7.3 電極用AB_2型ラーベス相合金

アルカリ蓄電池用負極材としてはこれまでの研究から電気化学的触媒能を有するNiは必須元素である。そこでAB_2型合金において水素親和力の強いZr(またはTi)をAサイトとし、BサイトとしてNiを必須元素とし、これにMn、Cr、V、Al、Co、Cr、Moなどの元素を、ラーベス相構造を崩さない範囲で置換または添加元素として取り上げた。

7.3.1 電極評価実験

ラーベス相合金は、Ti、ZrをA、その他をBとしてA:B = 1:2の組成を中心にA、Bを変えて配合し、アルゴンアーク溶解炉で反転させつつ4回溶解して作製した。その一部は真空中1080℃で12時間熱処理を行った。ついで400メッシュ(37μm)以下に粉

砕した合金を用いてX線回折、P－C－T特性測定および電極評価などを行った。X線回折やP－C－T測定は前記の通常の方法で行った。

電極評価は以下の通りである。電気化学的な電池特性は開放形半電池および円筒密閉型電池を構成して評価した。まず開放形半電池試験は通常Hセルを用い、例えば、粉末状合金試料2gにINCO社製Ni粉末2gとポリエチレン微粉末0.1gを加えて混合し、ペレット状(25.4mm ϕ×2.5mm厚)にプレス成型する。これを汎用の焼結式Ni極からなる対極(正極)と組み合わせ、比重1.3のKOH水溶液にLiOH 40g/水・1Lを加えた電解液を用いて、電解液リッチな負極容量規制で、室温のもと単電池試験を行った。この際、充電は例えば、200mAで4時間、放電は100mAで行い、電圧0.8Vでカットして次の充電に入った。

また、単電池試験で優れた性能を示した合金については、円筒密閉形電池試験を行った。具体的には前記と同様の粉末状試料合金を、発泡ニッケル板に、例えばPVAを結着材として充填し、80℃で12時間アルカリ処理して試料用負極とした。正極には汎用の発泡メタル式Ni極を用い、ナイロンセパレータを介して前記と同様の電解液を用いて正極容量規制(約2.5Ah)のSC(サブC)サイズ円筒密閉形電池(22.5mm ϕ×42.5mm高)を構成して充放電特性を調べた。充放電特性試験条件は、例えば20℃で充電は300mA、10時間、放電は600mAで行い、最終電圧を0.8Vとした。図7.5(a)(b)に、評価用電極であるNi粉末添加プレス電極および発泡状Ni支持体電極の概観写真を、また図7.6に試験したSCサイズの密閉電池の断面概観写真を示す。

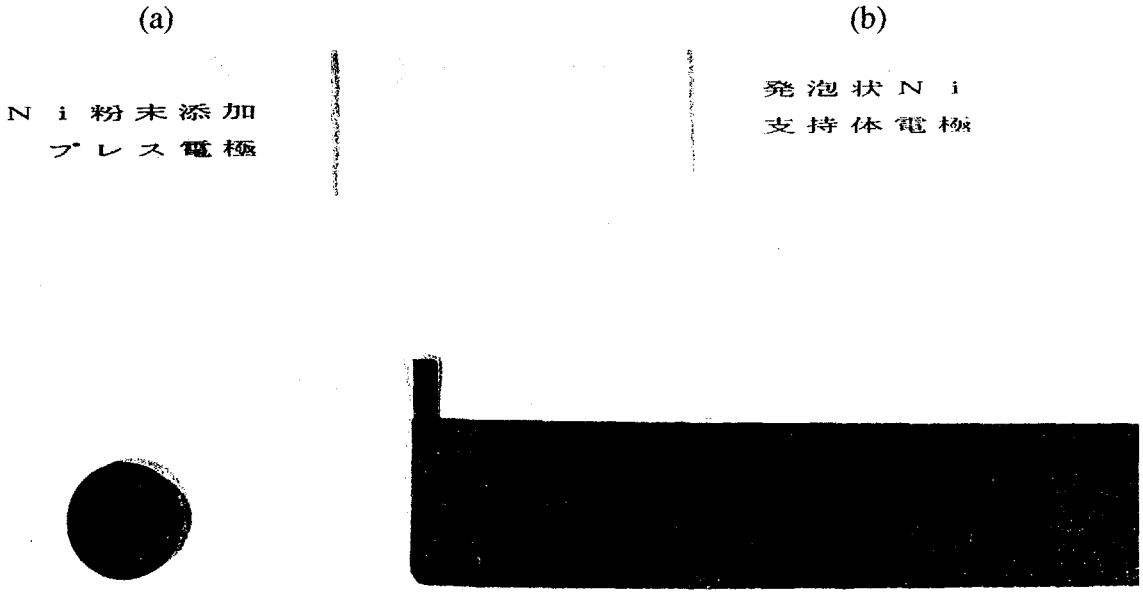


図7.5　評価電極の外観写真

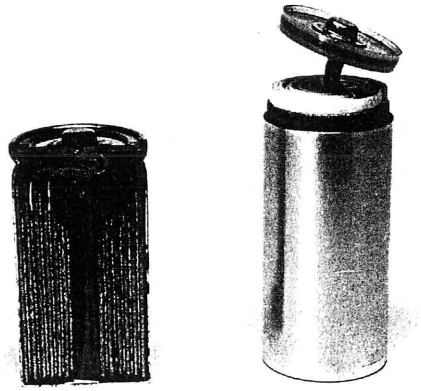


図7.6　試験したSCサイズの円筒密閉形電池の断面外観写真

7.3.2　電極用合金組成の選定

水素ガス状での水素化特性で評価する前に、まず単極電池試験によって組成を絞り込んだ。図7.7に種々のAB_2型ラーベス相水素吸蔵合金の単極試験結果を示す。合金中にNiを含まないものも比較のために示しているが、この場合はほとんど放電容量は得られなかった。なお、別に調べたNi配合量は30～60at%が適当であり、これ以上では逆に本来の水素吸蔵能を低下させる結果となった。また、AB_2型ラーベス相合金の中でAの構成元素がTi主体の場合には優れた電極特性は得られず、より原子半径の大きなZrが主体の場合に良好な結果を示した。

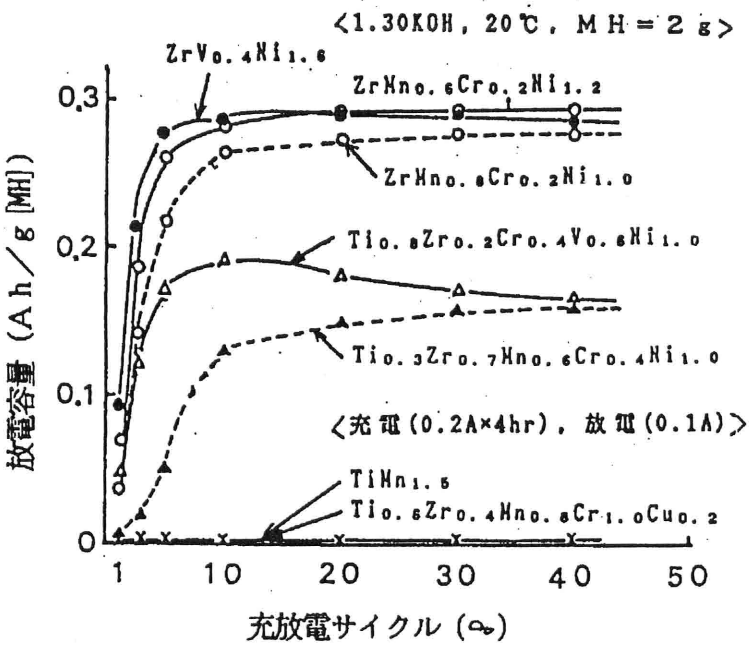
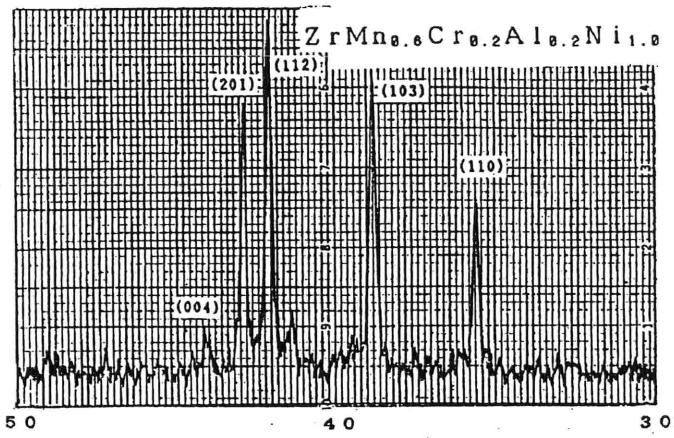


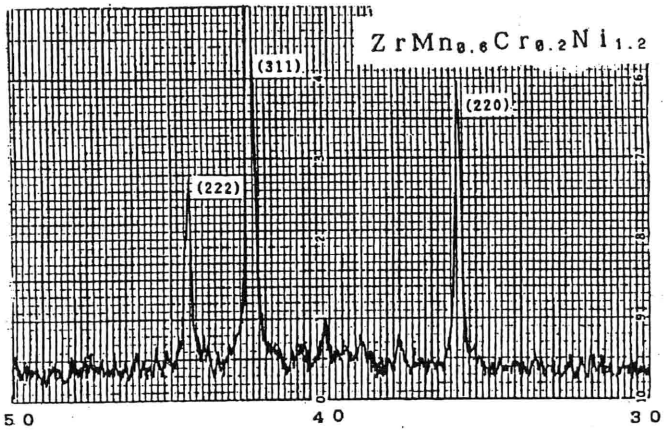
図7.7　各種ラーベス相水素吸蔵合金の開放形電池充放電サイクル特性

図7.7の結果からZr-Mn-Cr-Ni系合金が比較的高い放電容量を示し、電極材として優れていることがわかった。以下ではC15型結晶構造を有する$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$合金を選び、この合金系のMnとCrの比率を変えた$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(x = 0.2～0.8)系合金、およびA(Zr)とB(Mn、Cr、Ni)の比率を変えた$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金を取り上げ詳細に調べた。ついでさらに高い水素吸蔵量を得るためにC15型ラーベス相合金の格子定数の拡大化を目指し、Bサイトへ V を添加した$ZrMn_{(0.6-x)}Cr_{0.2}V_xNi_{1.2}$系合金と$ZrMn_{0.3}Cr_yV_{0.15}Ni_{(1.55-y)}$系合金を検討した。

図7.8(a)、(b)にZr-Mn-Cr-Ni系合金2種のX線回折図を示す。また図7.9にC15型結晶構造を有する$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金のX線回折図を示す。これらの図のように電極材として有望なラーベス相合金は少しの組成の違いによってC14型とC15型を行き来する。



(a) C14型Laves相



(b) C15型Laves相

図7.8　ラーベス相C14型(a)とC15型合金(b)のX線回析パターン例
(両合金とも1080℃、真空中12時間熱処理)

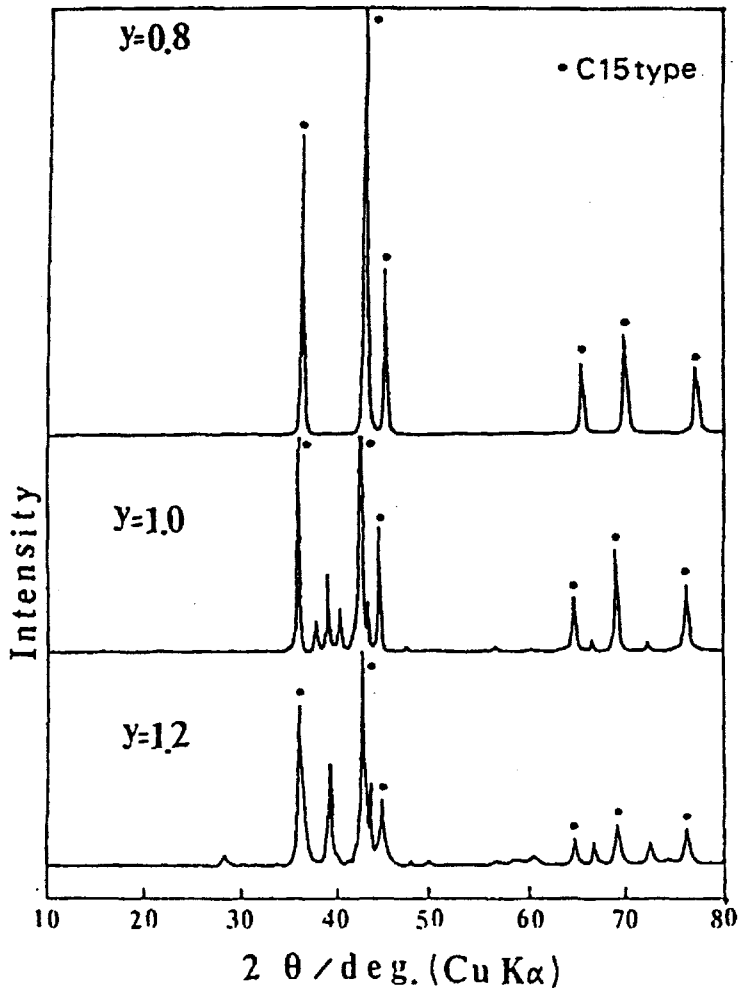


図7.9　$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金のX線回析図形

つぎに放電容量の飽和値(最大値)を調べるために図7.10に$ZrMn_xCr_{0.2}Ni_y$系合金の75℃の、図7.11に$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(y = 0.2～0.8)系合金の45℃の、そして図7.12に$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金の45℃の気相でのP－C－T特性をそれぞれ示す。これらの図のように、A/B比、Mn/Ni比、Mn/Cr比を少し変化させるだけで水素吸蔵量とプラトー圧が大きく変化する。

ここで、組成構成元素の効果について考察する。図7.11に示した$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(y = 0.2～0.8)系合金に関するX線回折分析の結果から、いずれの組成でもC15型を主体とする結晶構造を有し、Crが増加しても合金の均質性や結晶格子定数(a = 7.054～7.061 Å)に大きな変化は認められなかった。しかし、水素化特性においてはCrの増加によって図7.11に示すように、ヒステリシスの減少とプラトー圧の平坦性の低下を招いた。また、図7.9に示す$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金の解析から、化学量論組成からZrを減らすことによってきれいなC15型金属相を得ることができた。Zrが化学量論組成から減少した場合、結晶格子定数は小さくなり(y = 0.8の時a = 7.010、y

= 1.0の時a = 7.055)、また図7.12のように水素平衡圧の上昇と、水素吸蔵量の減少が見られた。逆に、Zrを極端に増やすと合金の均質性が低下し、吸蔵放出の可逆性を低下させサイクル特性が劣化した。

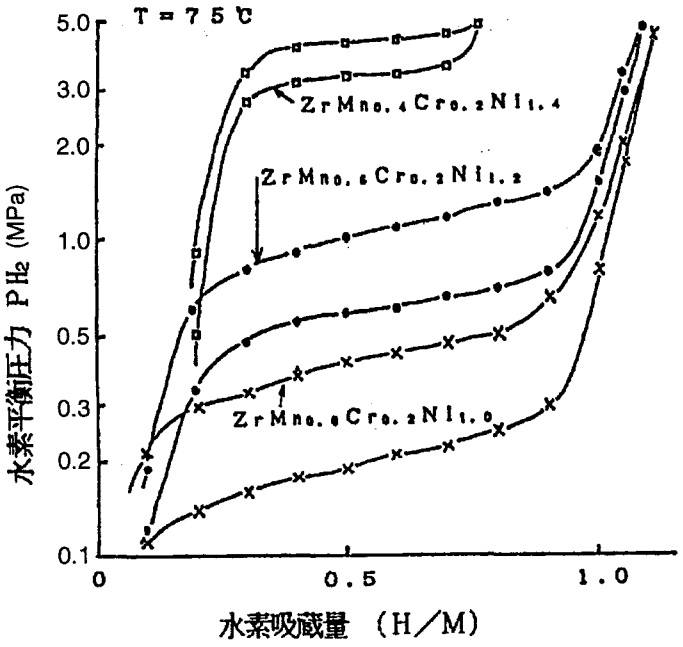


図7.10　C15型$ZrMn_xCr_{0.2}Ni_y$系合金のP－C－T特性 (75℃)

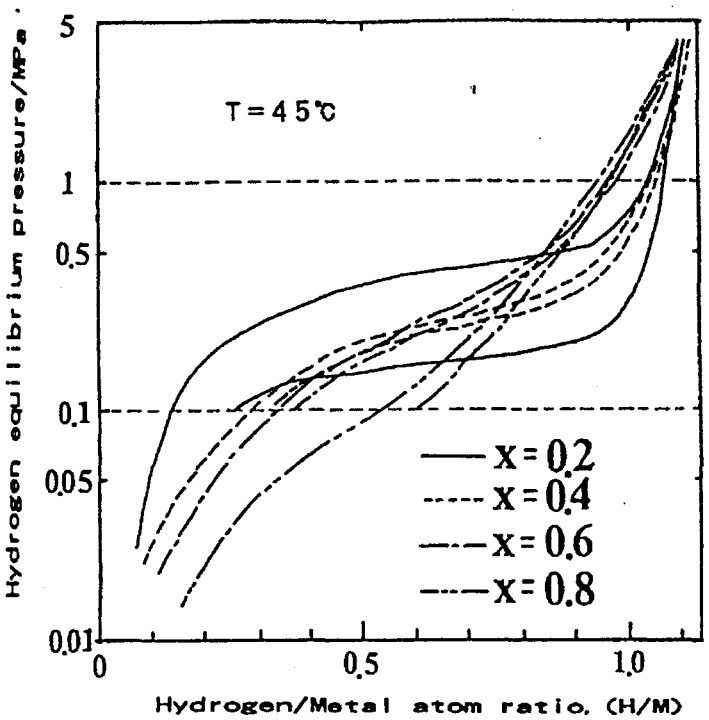


図7.11　$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(x = 0.2–0.8)系合金のP－C－T特性 (45℃)

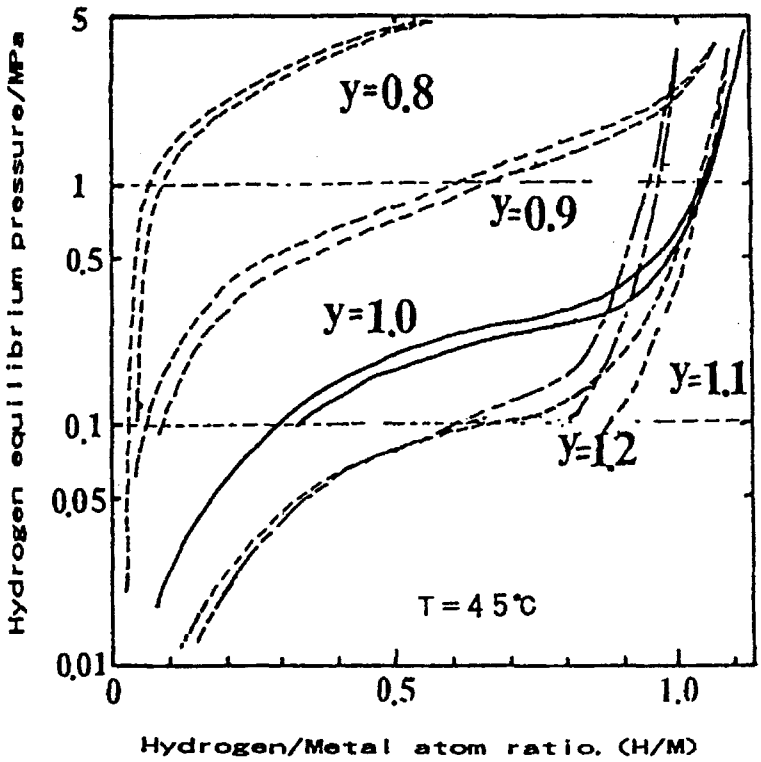


図7.12　$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8–1.2)系合金のP－C－T特性 (45℃)

7.3.3　電極特性と考察

図7.13に図7.10で示した$ZrMn_xCr_{0.2}Ni_y$系合金の単電池試験の結果を示す。図7.10からMnに置換するNi量を増やすと、順次水素吸蔵量は低下し、水素平衡圧は上昇することがわかる。また、Ni量の多い$ZrMn_{0.4}Cr_{0.2}Ni_{1.4}$は初期サイクルの放電容量の立ち上がりは他の合金より優れているが、水素吸蔵量が少なく放電容量も少ないことが図7.13からわかる。一方、Ni量の少ない$ZrMn_{0.8}Cr_{0.2}Ni_{1.0}$では放電容量の立ち上がりが遅く、またP－C－T特性から期待されるほどには高い放電容量は得られなかった。その中間の$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$が最も高い放電容量を示した。この合金系が優れている理由を考察する。一般に水素吸蔵量は格子定数の伸びと共に増し、放出量には格子定数の最適値が存在した。電気化学的な水素吸蔵にはNiが必要だが、Niは格子定数を小さくするので水素の放出の点では好ましくない。そこで格子定数を大きくするZrを増加すればNi量を増やしても放出量の低下を抑制し、ひいては放電容量の増加にも貢献すると思われる。

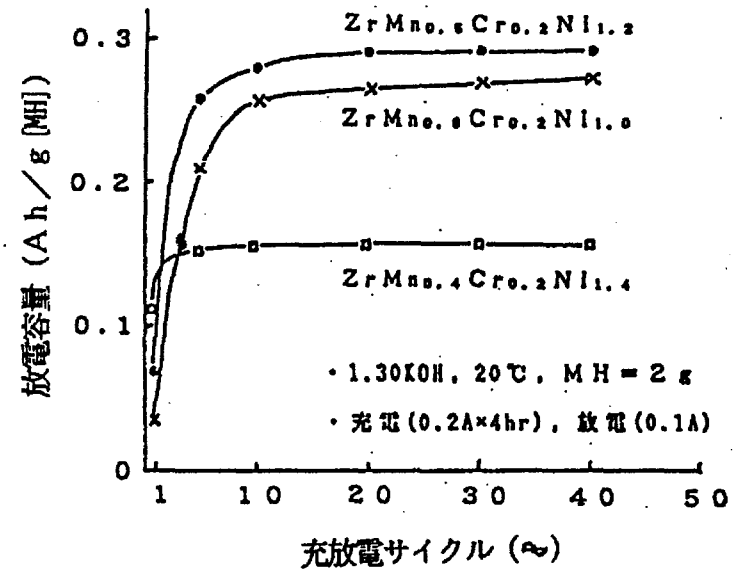


図7.13　$ZrMn_xCr_{0.2}Ni_y$系合金電極の開放形充放電サイクル－放電容量特性
(20℃、充電: 0.2A、4h、放電: 0.1A、0.8Vカット)

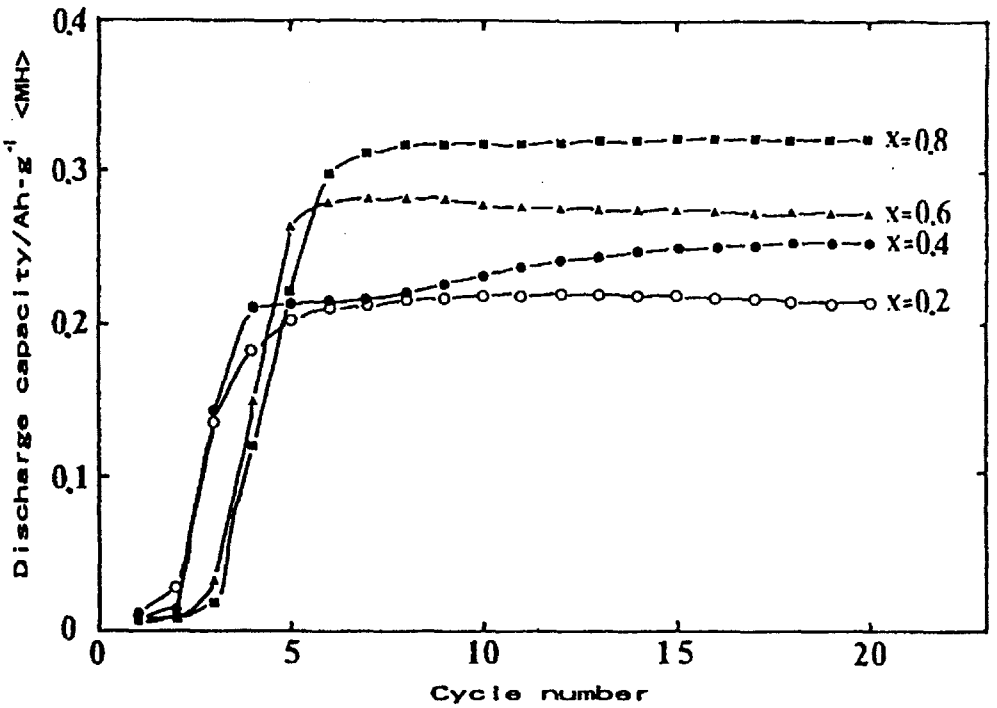


図7.14　$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(x = 0.2～0.8)系合金電極の開放形
充放電サイクル－放電容量特性
(25℃、比重1.30のKOH、合金量1g、充電: 0.1Aで5.5h；放電: 0.05Aで0.8Vカット)

図7.11でP－C－T特性を示した$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(y = 0.2～0.8)系合金の電極特性を図7.14に示す。この図のようにCr量が増えるのに伴い放電容量の向上が見られた。また、図7.12に示した$Zr_yMn_{0.4}Cr_{0.4}Ni_{1.2}$(y = 0.8～1.2)系合金の場合はy = 1.0が最も放電容量が高く初期充放電での立ち上がりも良好であった。このことからも組成が化学量論組成からあまりずれない合金が良好である。

図7.11のP－C－T特性から算出した放電容量と実際に単電池試験よって得られた放電容量の関係を図7.15に示す。ここで、容量の算出基準はP－C－T曲線で20℃で0.5MPa以下の水素放出可能領域を設け、(実際の放電容量)/(P－C－T計算容量)から計算した。図からわかるように、Cr量が増加するにつれて、気相での水素吸蔵量はほとんど変化しないが、放電容量は増大し利用率が大きく向上した。なお、利用率の向上には合金表面の制御も重要である。

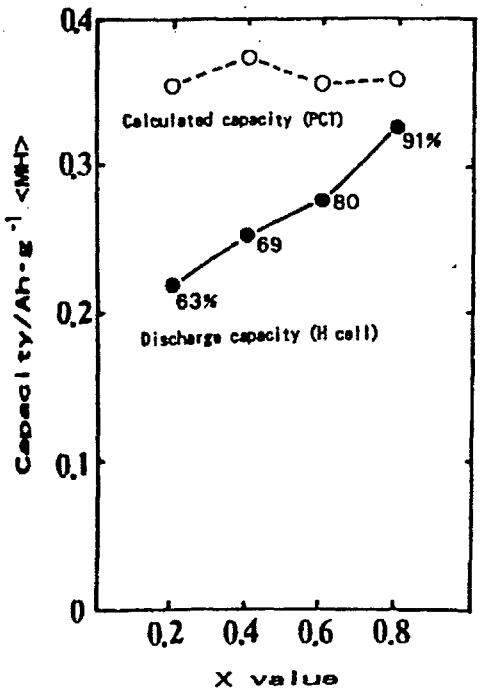


図7.15　$ZrMn_{0.8-x}Cr_xNi_{1.2}$(x = 0.2～0.8)系合金のP－C－T理論容量と放電容量の比較

また、最適組成を求めるために行った種々の元素の置換検討から、本系における元素の効果についてまとめれば、Mnはプラトー領域を拡大し水素吸蔵量を増大化する。Crは初期サイクルでの立ち上がりは遅くなるものの利用率(放電効率)を大きくし、放電容量を増大させ、耐アルカリ性を向上する。Vは合金の均質性を低下させるが、結晶格子定数を増大させ、平衡圧の低下と共に放電容量を増大させる。FeやCoの置換は合金の均質性向上および耐アルカリ性を向上させ、初期サイクルでの放電容量を向上させる傾向があった。

次に$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$(熱処理)電極でSCサイズの円筒密閉形電池を構成して密閉電池での充放電特性を調べた。結果を図7.16に示す。初期は比較的放電容量が低く、その後サイクルの増加と共に放電容量が増加した。図7.17に同合金を使った場合のニッケル水素蓄電池の80サイクルでの充放電特性を示す。図のように容量2.5Ah、エネルギー密度187Wh/Lを記録した。

ここで、水素化電極の挙動を調べるために、$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$を用いた開放形電池での電極の表面状態をSEM写真で観察した。図7.18(a)、(b)に充電前と比較して示す。図から明らかなように粒子に多くの亀裂が生じ、BET法による比表面積は、図7.19に示すようにサイクル数と共に増加していくことがわかった。これが充放電を繰り返すと放電容量が増加する主たる理由と思われる。

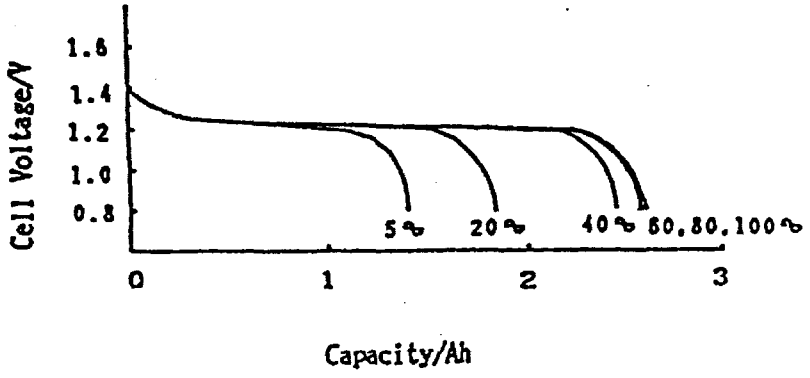


図7.16　$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$を負極に使用した密閉形電池のサイクル数と放電容量の関係

(•Size-Sub C　•Temp. 20℃
•Charge-0.3A, 10hr　•discharge-0.6A, 0.8V cut off)

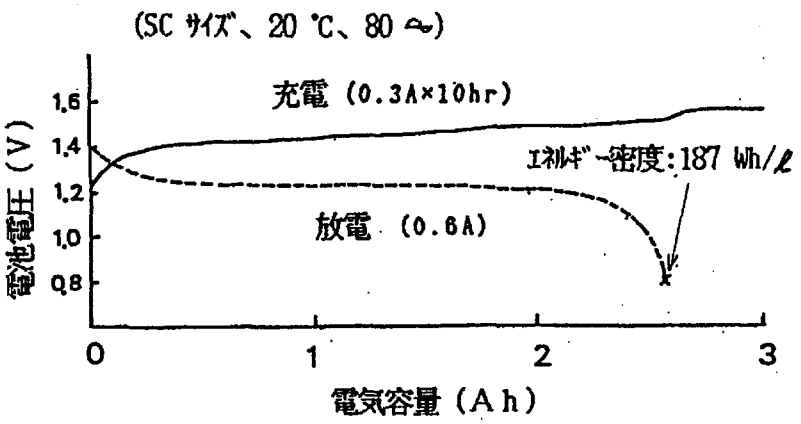
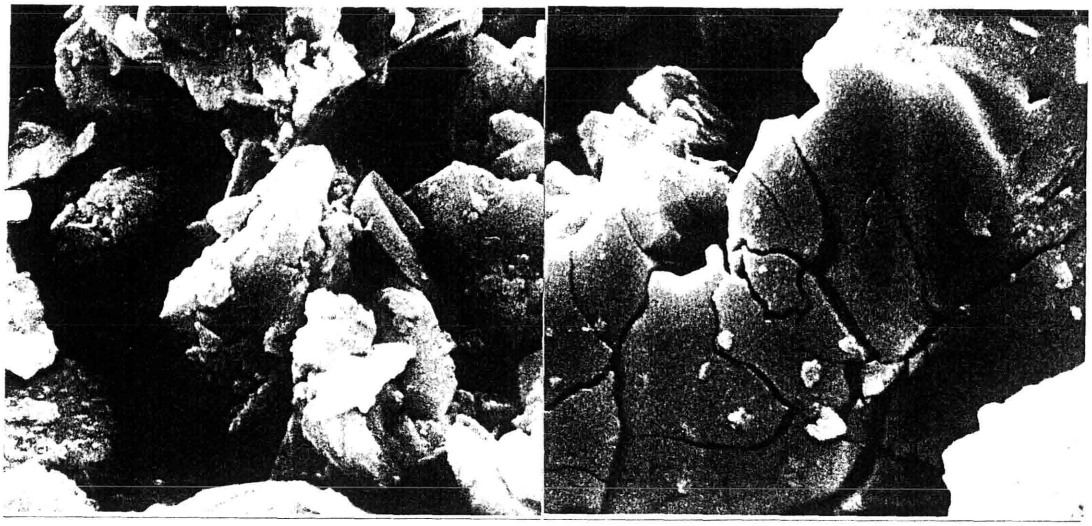


図7.17　$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$を負極に用いた密閉形蓄電池の放電曲線 (20℃、80サイクル)

(a) 水素吸蔵合金粉末
($ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$)

(b) 水素吸蔵合金電極 ($ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$:Ni=1:1)
— 充放電7サイクル経過後 —



1 μm　　1 μm

図7.18　$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$の充放電7サイクル経過後の電極のSEM写真

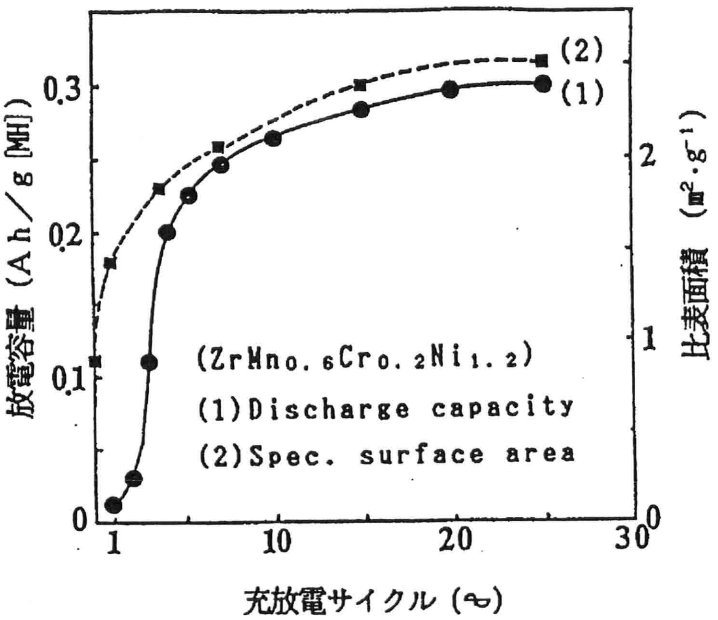


図7.19　開放形充放電サイクルによる放電容量、比表面積の変化
($ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$合金)

7.3.4　蓄電池用Zr-Ni5元系合金の開発

更なる電極特性の向上を目的にZr-Ni5元系合金を検討した。まず$ZrMn_{(0.6-y)}Cr_{0.2}M_yNi_{1.2}$(M: Al、Sn、Pb、Ag、V)系合金を前述の7.3.1に記載の評価方法を用いて評価した結果、Vのみが有効合金相の結晶格子定数を増大させ高容量化に効果があった。表7.2に合金組成のX線回折結果と放電容量を示す。Vを添加した合金系の合金相はVの添加量が増えると共に有効なラーベス相の均質性は低下したが、結晶格子定数はやや大きくなった。これらのP－C－T特性をVを添加していない$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$合金と比較して図7.20に示す。Vの添加によって水素吸蔵量の向上が認められ、図7.21に見られるように単電池試験でも大幅な放電容量の向上が確認された。

そこで有効なVを固定して、引き続き$ZrMn_{0.6}V_{0.2}M_{0.1}Ni_{1.2}$(M: Cr、Fe、Co、Ni、Mn)系5元系合金を検討した。図7.22に電極特性を示すようにC15型単一相となるB/A = 2.1の組成で、Niに対するCo、Cr、Feの置換はすべて放電容量とサイクル寿命を向上させた。結果として、$ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$負極が約393mAh/g (20℃、10mA/cm^2)を示し最も大きい単極放電容量であった。

表7.2　$ZrMn_{(0.6-x)}Cr_{0.2}V_xNi_{1.2}$(x = 0～0.03)のX線回折結果と
P－C－T特性から計算した理論容量

Alloy composition	*X-ray diffraction analysis*		*Capacity calculated from P–C–T data*
	Main ingredient	*Residual*	
$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{1.2}$	C15, a = 7.054 Å	C14 etc.	0.353 A h g^{-1}
$ZrMn_{0.5}Cr_{0.2}V_{0.1}Ni_{1.2}$	C15, a = 7.067 Å	C14 etc.	0.405 A h g^{-1}
$ZrMn_{0.3}Cr_{0.2}V_{0.3}Ni_{1.2}$	C15, a = 7.082 Å	C14 etc.	0.395 A h g^{-1}

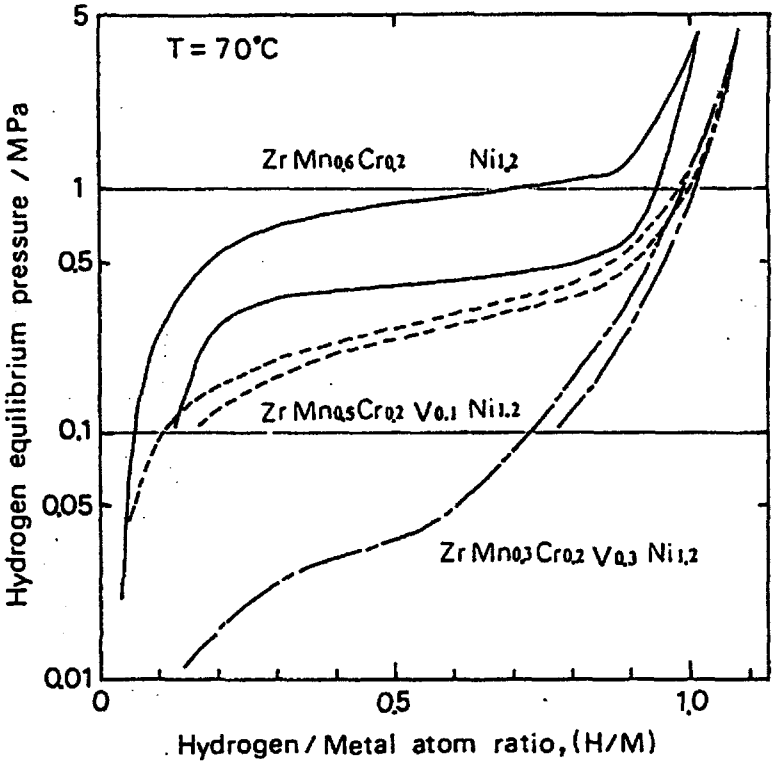


図7.20　$ZrMn_{(0.6-x)}Cr_{0.2}V_xNi_{1.2}$系合金のP－C－T特性 (70℃)

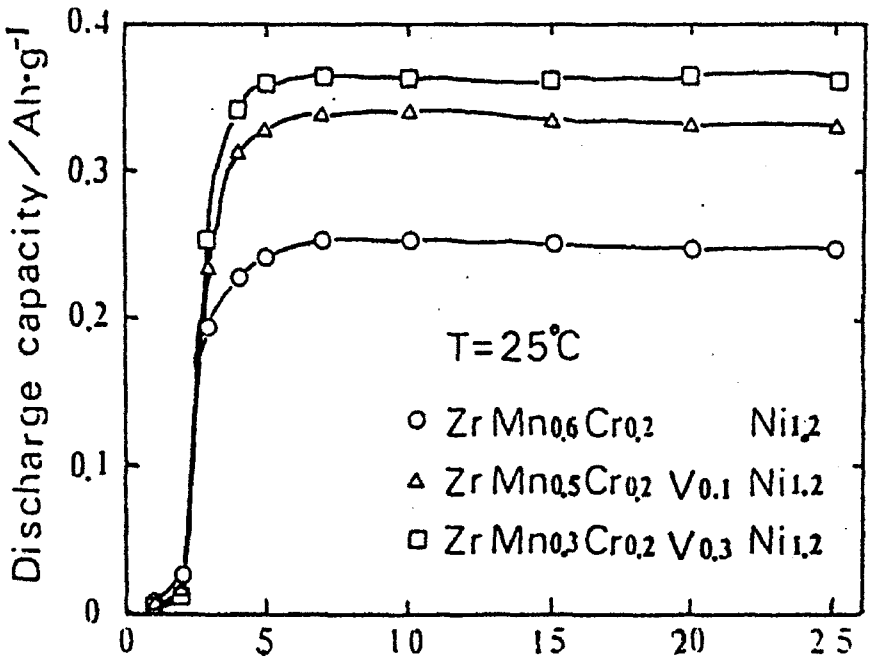


図7.21　$ZrMn_{(0.6-x)}Cr_{0.2}V_xNi_{1.2}$(x = 0～0.3)系合金電極の開放形充放電サイクル－放電容量特性

(25℃、比重1.30のKOH、合金量1g、充電: 0.1Aで5.5h、放電: 0.05Aで0.8Vカット)

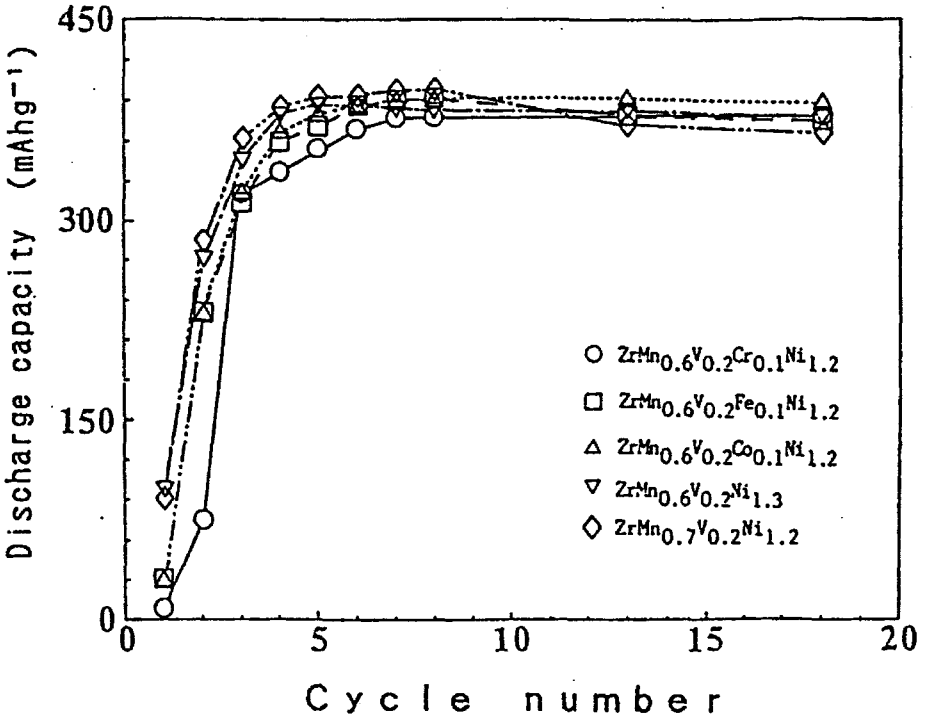


図7.22　$ZrMn_{0.6}V_{0.2}M_{0.1}Ni_{1.2}$(M:Cr,Fe,Co,Ni,Mn)系合金の開放形
充放電サイクル－放電容量特性
(25℃、電解液比重: 1.30、KOH、充電: 0.1A、5.5h、放電: 0.05A、0.8Vカット、合金量1g)

7.3.5　AB_5型希土類系合金との比較

すでに実用化されているニッケル水素蓄電池に使用されているAB_5型希土類系合金電極と本AB_2型ラーベス相合金電極の電極活性を比較するために、複素インピーダンス解析(コール・コールプロット)により、各インピーダンス成分と電極特性との関係を調べた。

(1) 実験方法

・合金試料: AB_5型は$MmNi_{3.7}Mn_{0.4}Al_{0.3}Co_{0.6}$
　　AB_2型は$ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$

・電極: 発泡ニッケル式(1.0cm×1.0cm×0.35mm厚)、合金量は約0.15g

・活性化: 下記の放電条件で放電容量が一定になるまで充放電を繰り返す。
　　セル: ガラス製開放型2室
　　電解液: 31%KOH(比重1.30)
　　対極: 水酸化ニッケル
　　充電: 100mA/gで5.5h
　　放電: 50mA/g、端子電圧0.8Vでカットオフ
　　温度: 25℃

・交流インピーダンス測定: 放電状態で下記の条件で行った

セル: ガラス製開放型2室

対極: Niスポンジ

参照極: Hg/HgO

装置: ソーラトロン(周波数応答解析装置)

温度: 26℃

(2) 実験結果

結果を図7.23に示す。図7.23のコール・コールプロットより、2つの円弧が見られることがわかった。高周波側の円弧より求めた抵抗値はAB_2型とAB_5型ではほとんど差はなかったが、低周波側に現れる円弧より求めた抵抗値はAB_2型の方が約4倍大きかった。この抵抗は合金表面での水素の吸蔵・放出の反応抵抗を示しており、AB_2型合金の方がAB_5型合金に比べて、表面の反応活性が劣っているものと考えられる。

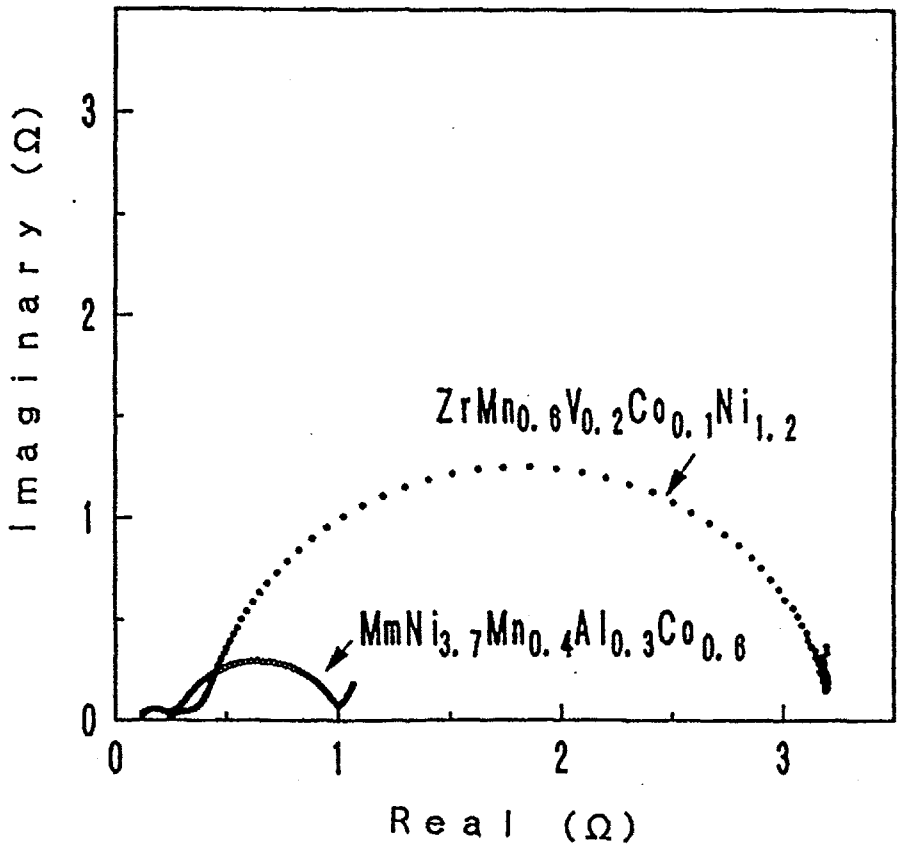


図7.23 AB_2型ラーベス相C15型合金電極とAB_5型希土類系合金との複素インピーダンス解析 (コール・コールプロット) の比較
(25℃、周波数範囲: 10mHz～10kHz)

7.4 結言

ニッケル水素蓄電池用電極材として、C15型ラーベス相合金を探索しZr-Mn-V-Co-Ni系の多元合金が最も優れた電極特性を有することを見出した。この材料の単極放電容量は常温で約400mAh/gであり、現在のAB_5型電極より約25%大きく、充放電の安定性にも優れていた。本章で得られた知見をまとめると以下のとおりである。

(1) 充放電特性には合金本来の水素吸蔵能力とともに適切な量のNiが必要である。Niが不足すると充電での水素吸蔵が困難であり、初期サイクルでの放電容量の低下を招き、逆にNiが多いと結晶格子定数を小さくし水素平衡圧力を増大させ、結果的に放電容量が低下した。

(2) AB_2型ラーベス相合金の中でAの構成元素がTi主体の場合には優れた電極特性が得られなかった。これは格子定数が小さくなりすぎるために本来の水素吸蔵量が低下することに起因すると考えられる。従って、より原子半径の大きいZrが主体の合金であることが必要であった。

(3) Zr-Ni系4元合金のうち、$ZrMn_{0.6}Cr_{0.2}Ni_{0.2}$合金電極は初期の放電容量がやや少ないが、充放電サイクルを繰り返せば、安定した高放電容量の維持が可能であった。

(4) $ZrMn_{0.6}V_{0.2}Co_{0.1}Ni_{1.2}$合金電極はZr系ラーベス相合金の中で最も優れた電極性能を有し、放電容量は約400mAh/gと希土類系合金より約25%高い値を得た。

(5) C15型ラーベス相合金電極は希土類系AB_5型合金電極と比べて、合金表面での水素の吸蔵･放出の反応抵抗が大きく、水素のイオン化反応活性が劣っている。

上記のごとくC15型ラーベス相Zr-Ni系合金の放電容量は大きいが、すでに実用化されているMm-Ni系(ミッシュメタル系)AB_5型合金に比べると、表面の反応抵抗が約3～4倍大きく、特に初期サイクルで低容量で、大電流放電で高容量が得られないなど電気化学的触媒活性が低いことがわかった。ラーベス相合金電極は今のところ気相での大きな水素吸蔵能を充分に活かしきれていない。表面積の拡大、Ni粒子の表面付着化などアルカリ電解液中で水素活性を高める新たな製法や触媒機能、電極修飾法などの開発により、この課題が解決されれば、電気自動車用などに多量に使われているニッケル水素蓄電池の画期的な高容量化に貢献できるものと思われる。

第8章
チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の応用

第6章まではチタン系ラーベス相水素吸蔵合金そのものに焦点を当て、合金材料の開発研究のプロセスと見出された知見について述べてきた。続く第7章では水素吸蔵合金の応用の第一番目として本格的に実用化されたニッケル水素蓄電池に関し、材料開発および電気化学的特性について調べた。本章では、チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の広範囲な温度域(−50℃～300℃)と広い圧力領域(0.001MPa～10MPa)で多量の水素を貯蔵･放出し得るという優れた特長を生かし、蓄電池に続いて水素貯蔵･輸送容器、金属水素化物ヒートポンプ、水素ガス精製装置など各種応用機器を試作し検討した。ここでは各種用途に最も適合したラーベス相水素吸蔵合金の高性能化研究について述べると共に、これら各種の新規試作機の原理と設計仕様を検討し、その性能を評価する。

8.1　水素貯蔵･輸送容器

8.1.1　開発概要

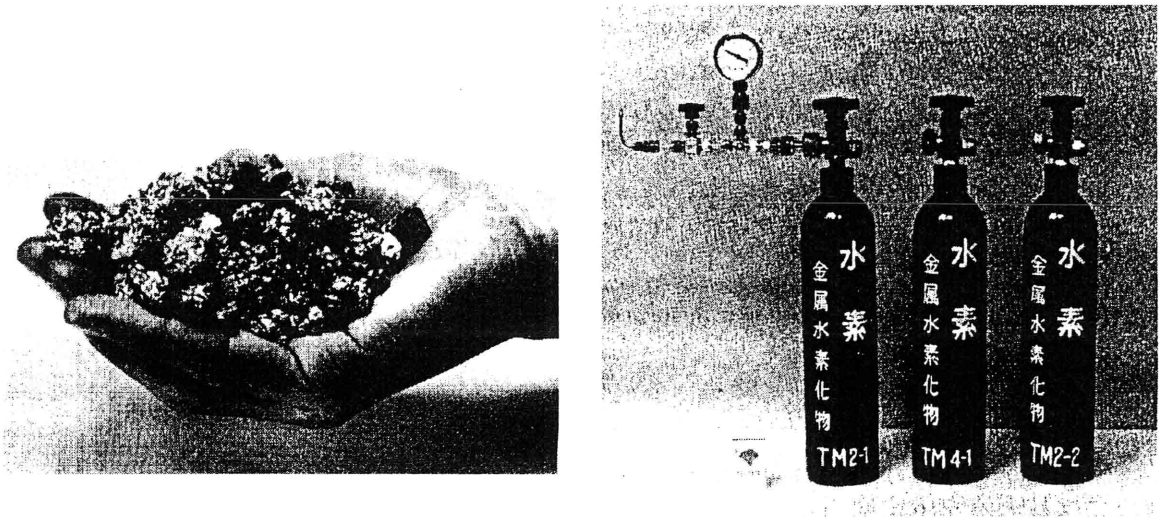
水素の貯蔵･輸送システムを実用化するためには、効率的で安全な水素貯蔵･輸送容器の開発が必須課題である。現行の水素ボンベでは120～200kg/cm^{2}の高圧が用いられ、また液体水素にするには−253℃以下の低温が必要である。

1968年頃に水素吸蔵合金が開発されてから、これを用いた水素貯蔵容器は、小型で安全な水素貯蔵･運搬手段として注目され、合金自体の開発はもちろん、容器の内外構造や合金収納の仕方、容器材質などが活発に研究開発されてきた。しかしながら、これまで水素自体の供給インフラの不備や合金自体の高コストのために、本格的商用化には至らず、ニッケル水素蓄電池などの合金開発を主体とする研究開発に移行していった。しかし、水素吸蔵合金固有の優れた特性を最大限に活かす最適な用途は、ガス状態で水素を安定に蓄え得、純度の高い水素を随時に供給しうる「水素貯蔵容器」であることは疑う余地もない。筆者は、この水素吸蔵合金本来の応用に開発初期の1975年頃から着手し、実機を試作し性能を評価した。

以下ではチタン系ラーベス相水素吸蔵合金を用いて新規に設計試作し、その性能を評価した3種類の水素貯蔵･供給用容器について述べる[40]、[111-116]。

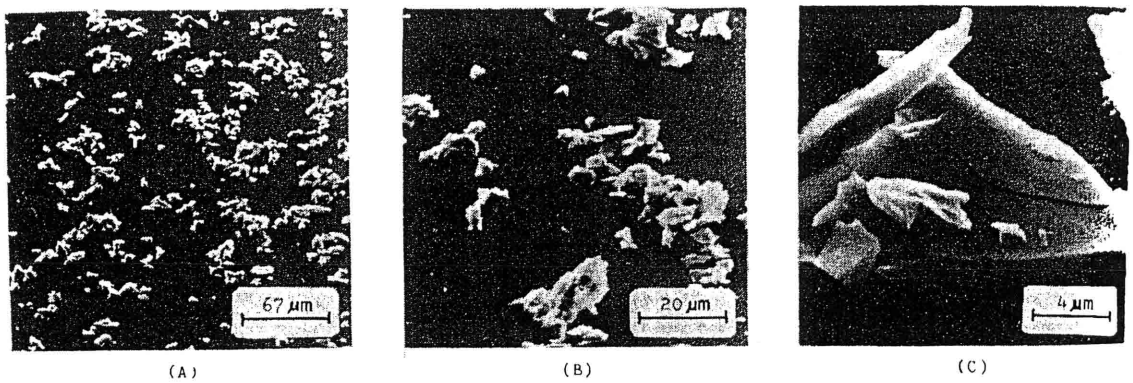
表8.1　$TiMn_{1.5}$ (熱処理後) の主な物性値

項目	値
融点 (℃)	1320
密度 (g/cm^3)	6.2
粉末充てん密度 (g/cm^3)	3.5
比熱 (cal/g·deg)	0.11 (常温)
粉末熱伝導率 (kcal/m·h·deg)	0.2～0.3 (常温)



(a)　　(b)

図8.1　Ti-Mn系水素吸蔵合金(a)と、これを内蔵したシリンダ型水素貯蔵容器(b)の外観



(A)　　(B)　　(C)

図8.2　水素吸蔵・放出後の$TiMn_{1.5}$合金粒子

8.1.2　シリンダ型水素貯蔵容器

金属水素化物を用いた水素貯蔵容器は、できる限り貯蔵容積の小さいものが望ましく、またできるだけ軽量化をはからねばならない。これらを考慮して前述の約185ml/g以上の有効水素移動量をもつTi-Mn系合金水素化物を内蔵した円筒状シリンダ型水素貯蔵容器を試作した。Ti-Mn系合金を内部に充填した容器を設計するためには、種々の設計要件がある。まず第一は水素吸蔵時の合金の体積膨張(約20%)で、外壁への圧力を緩和するためにある程度の空間部を設ける必要がある。次いで水素化反応熱の影響を抑制する工夫、および吸収時スムーズに水素が合金まで行き渡り、放出時合金から取り出せる水素流路の確保などが重要である。これらの設計指標の基礎データとなる合金物性値の一例を$TiMn_{1.5}$を例にとり表8.1に示す。Ti-Mn系ラーベス相合金では他の組成でもほぼ同様な値を示していた。図8.1(a)、(b)に、使用した合金と容器の概観写真をそれぞれ示す。容器本体はすべて内容積2Lのアルミニウム製とし、写真の容器TM2-1とTM2-2には共に$TiMn_{1.5}$を、TM4-1にはTi-Zr-Mn-Cr4元系合金をそれぞれ使用した。第3章でも述べたように水素吸蔵した合金は水素を吸蔵すると微粉化する。微粉化した$TiMn_{1.5}$合金のSEM写真を図8.2に示す。微粉化対策のため、図8.1(b)に示したこれらの容器の上端口には、合金粉末の流出を防止するために焼結合金フィルタを取り付けている。表8.2に代表例として容器TM2-1の主な特性をまとめて示す。また、図8.3に、本容器の水素放出特性として、水素放出時の流速度を一定に維持したときの水素圧力変化を示す。このように流速によって全放出時間と圧力は変動するものの、貯蔵容器に合致した適当な流速以下で使用すれば、本容器は市販の高圧ボンベと比較して同量の水素を蓄えるのに、体積比で約1/4、重量比で約3/4ですみ、しかも1.0MPa(10気圧)以下で水素を貯蔵できるため安全性の面でも大幅に改善することができた。

表8.2　$TiMn_{1.5}$水素化物を内蔵したシリンダ型水素貯蔵容器の特性

項目		特性
合金	組　成	$TiMn_{1.5}$
	重　量	6.5g
容器	材　質	アルミニウム
	重　量	3.0kg
	外　径	102㎜
	高　さ	500㎜
	内容積	2リットル
合金充てん率		50%
貯蔵水素量		$1.2Nm^3$
合金水素吸蔵圧力		25気圧
合金水素吸蔵温度		20℃
水素貯蔵時圧力		8気圧
水素放出温度		20℃
容器の型式		シリンダ型 (空洞)

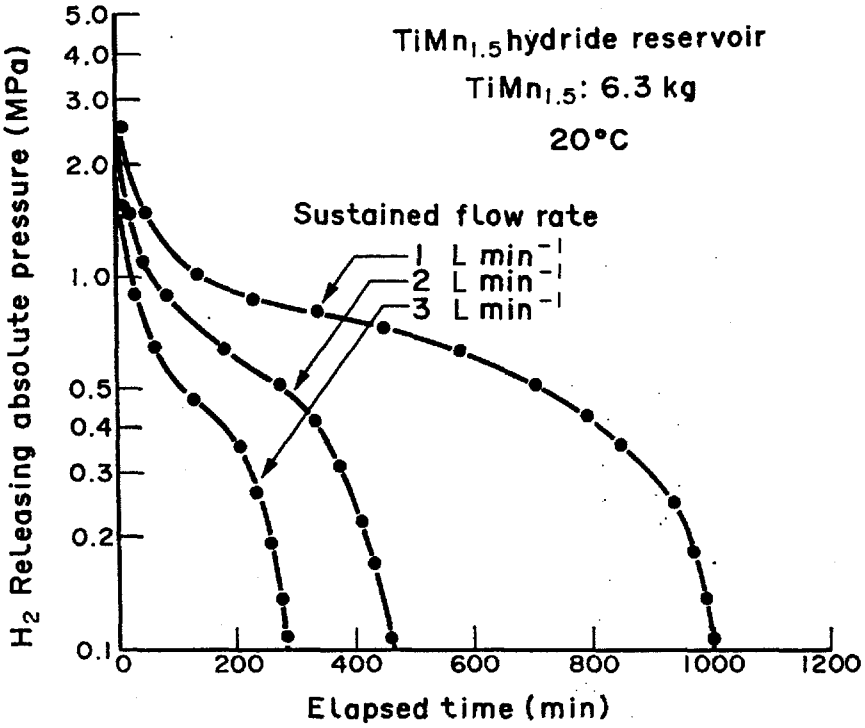


図8.3　$TiMn_{1.5}$水素化物を用いたシリンダ型水素貯蔵容器の経過時間と水素放出圧の関係 (20℃)

8.1.3　多管型水素貯蔵容器

水素貯蔵容器として性能を左右する重要な因子の1つは熱交換の能力である。つまり、水素吸蔵時の発熱、水素放出時の吸熱をいかに速く除去できるかが利用可能な水素量および放出圧力を決定するポイントとなる。この観点からみれば、図8.1(b)に示したシリンダ型容器は内部の空洞に粉末状合金が詰まっているだけであるため、容器自体の製造や合金の充填が容易で、体積利用効率も大きいが、水素取り出し可能流速、水素利用可能量、合金粉末の固結化防止などの点で必ずしも満足できるものではない。

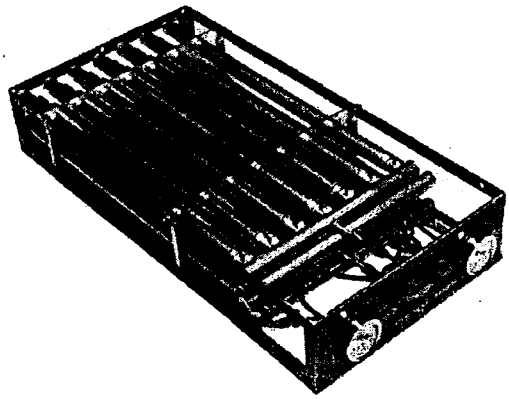


図8.4　$TiMn_{1.5}$水素化物を内蔵した多管型水素貯蔵容器の外観

表8.3　$TiMn_{1.5}$水素化物を内蔵した多管型水素貯蔵容器の特性

項目			特性
合金	組　成		$TiMn_{1.5}$
	重量	インナフィンなし	8.9kg
		インナフィン付き	7.7kg
容器	材　質		アルミニウム (JIS6063)
	重　量		12.6kg
	寸　法		370(W)×760(D)×120(H)
	体　積		33.7l
合金充てん率			50%
貯蔵水素量			$2.9Nm^3$
合金水素吸蔵圧力			25気圧
合金水素吸蔵温度			20℃
水素貯蔵時圧力			8気圧
水素放出温度			20℃
容器の型式			多管型 (Al管28本)

そこで、これらの改善を目的として図8.4に示すような多管型水素貯蔵容器を試作した。表8.3にその特性をまとめて示す。この容器は外径1インチ(25.4mm ϕ)、厚さ1.5mm、長さ530mmのアルミニウム製管28本(7本×4段)から構成されており、これらのうち下2段には内部に4枚のアルミニウム製フィンを十字形に取り付けたインナフィン付き管を用いた。また、各管の取り出し口にはシリンダ型と同様に焼結合金フィルタを圧入して$TiMn_{1.5}$粉末の流出を防止した。図8.5(a)(b)に各々インナフィンを備えていない容器と、インナフィンを備えた容器の水素放出特性(水素放出量と水素放出圧の関係)を示す。図8.5に示すように、多管型容器はシリンダ型容器に比べ数倍速い速度で水素を放出･吸蔵することができる利点がある。なお、この種の多管型容器は粉体と熱媒体との熱伝達が非常に良好で、このため水素貯蔵用ばかりでなく、後に述べる水素精製装置あるいは金属水素化物ヒートポンプにも合金収納容器として適用すれば有効であった。

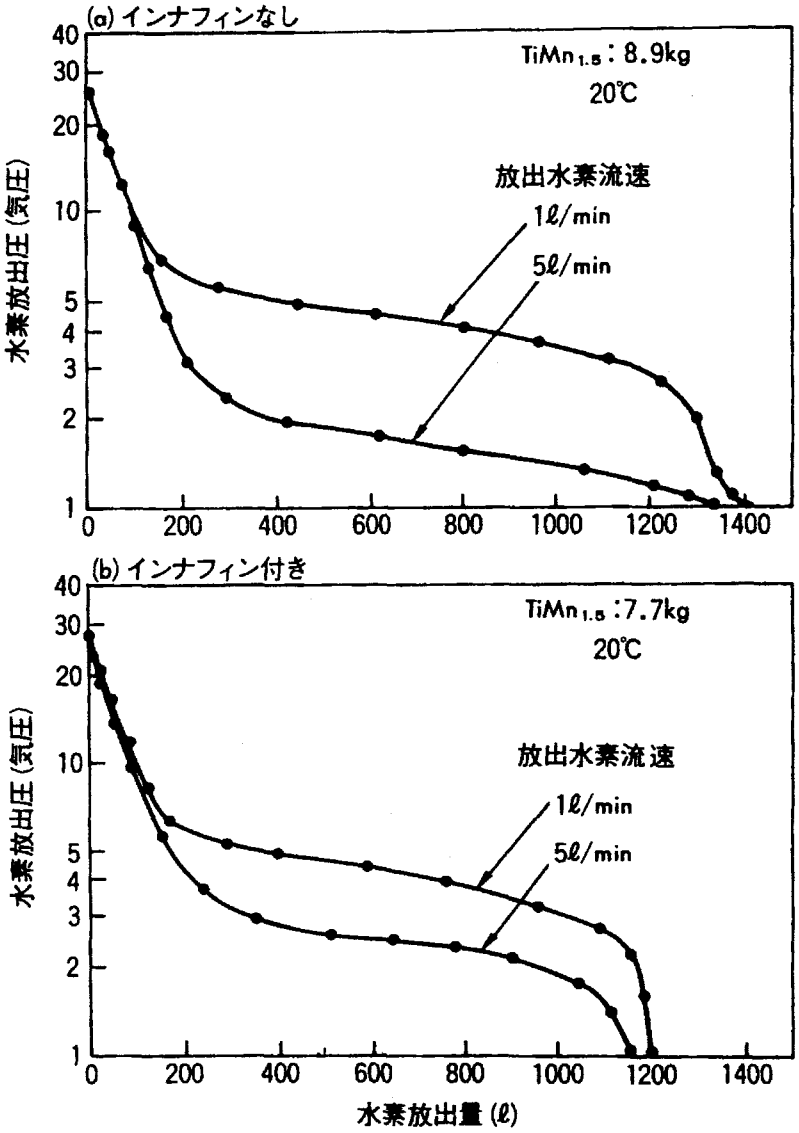


図8.5　$TiMn_{1.5}$水素化物を用いた多管型水素貯蔵容器の水素放出量と水素放出圧の関係
(a) インナフィンなし　(b) インナフィン付き

8.1.4　小型機器用水素供給容器

地球環境保全に貢献し、効率的なエネルギー源として燃料電池が注目されるにつれて、純度の高い水素供給源として水素吸蔵合金を用いた小型水素タンクが脚光を浴びている。そこで小型燃料電池用水素供給タンクを試作し性能を評価した[114-115、118]。

試作した6種類の水素タンクを表8.4に示す。これらの水素タンクは、ステンレス鋼製の角型形状で、補強材としてステーを設けた構造とした。各タンクに、AB_2型チタン系ラーベス相水素吸蔵合金またはAB_5型の水素吸蔵合金を充填し、活性化処理後、初期圧力を1.0MPaに調節したのち水素放出試験を行った。また最適な合金の開発では

圧力領域1.0MPa～0.1MPaにおける有効水素吸蔵量の値で比較検討した。代表的な水素貯蔵タンクは、大きさ45×134×18mm^{3}で、内容積90cm^3、有効水素吸蔵量42Lであった。それらの外観写真を図8.6に、タンクの内容積、体積当たりの水素吸蔵量、全貯蔵水素量などの水素貯蔵性能を図8.7に示す。

表8.4　試作した小型機器用水素供給容器

No.	本体サイズ (mm)	外容積 (cm^3)	内容積 (cm^3)	総重量 (g)	水素量 (L)	特長
1	45×75×29	100	55	390	24	(アルミニウム) Al 製タンク クイックコネクター
2	52×98×18	90	74	370	32	
3	50×115×20	117	92	480	43	SUS製ステー付き 改良虫ゴムコネクター
4	同上	同上	同上			No.3と同一、合金種類検討用
5	45×134×18	108	90	450	42	SUS製ステー付き、小型圧力調整器、手動弁付き
6	85×134×18	189	160	800	74	No.5の本体サイズを増大

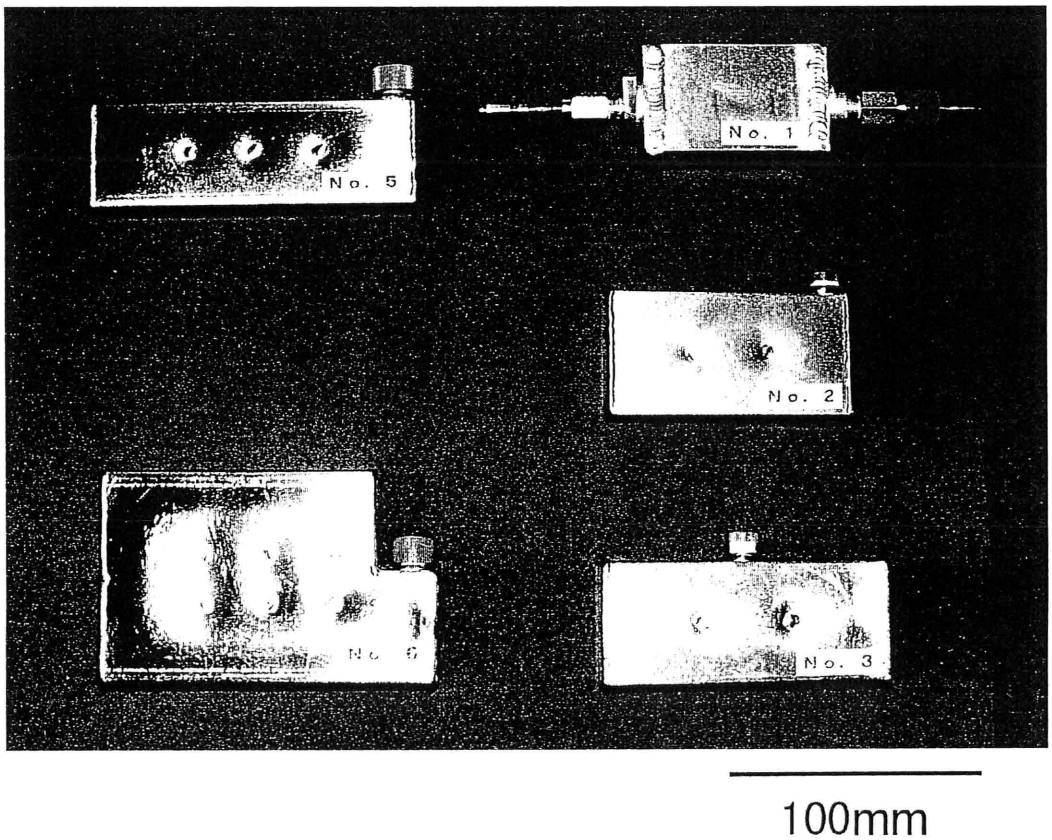


図8.6　小型機器用水素供給容器の外観

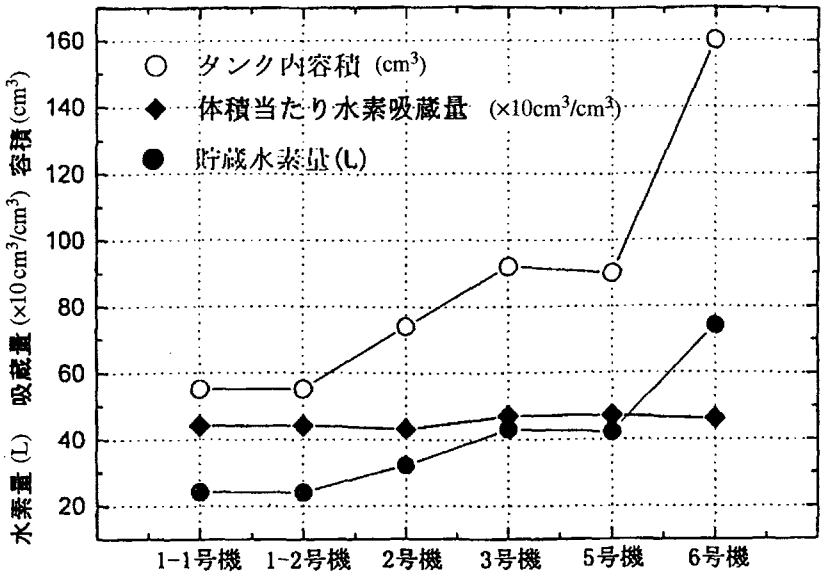


図8.7　小型機器用水素供給容器の水素貯蔵性能

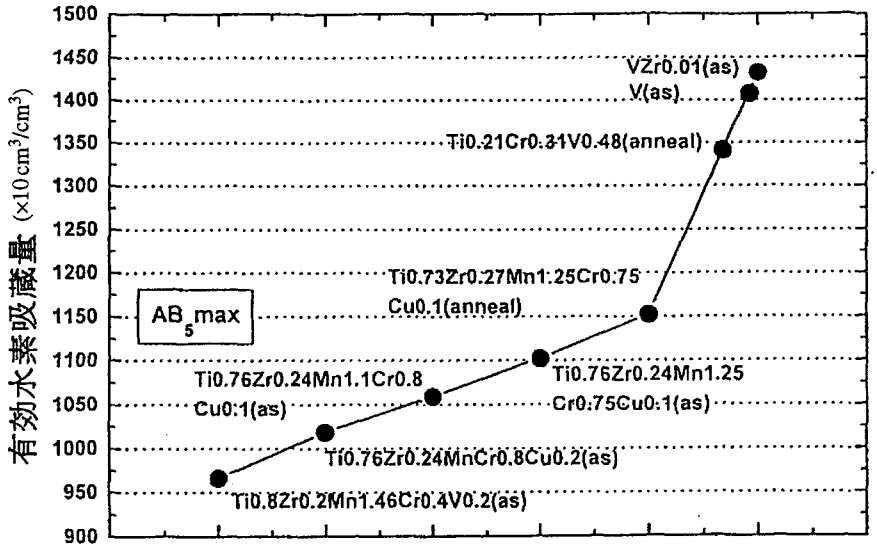


図8.8　各種水素貯蔵合金の有効水素吸蔵量の比較

小型のコネクター、オンオフバルブ、圧力調整器を接続し小型燃料電池で試験した結果、いずれの容器からも水素ガスが安定して放出され、接続された燃料電池が安定に動作することが確かめられた。合金設計では図8.8に示すように、AB_2型ラーベス相合金はAB_5型合金よりも大きい有効水素吸蔵量を得ることができた。

石油代替用でしかも低公害の自動車として水素自動車が取り上げられ、駆動源として液体水素と共に合金吸蔵水素が考えられている。理論上のエネルギー密度(Wh/kg)は、水素吸蔵合金中でもっとも大きいMg_2NiH_4で1100である。ガソリンの12800には

はるかに及ばないが、同じ目的の電気自動車の値40～150よりは大きい。

これら容器の今後の開発ターゲットは、水素吸蔵合金自体の高性能化と共に、反応速度を一層向上させる容器設計、そして高い安全性を有し顕熱ロスが小さい材質選定、そしてもちろん経済性を考慮した容器開発である。

8.2 金属水素化物ヒートポンプ

8.2.1 金属水素化物ヒートポンプの原理

平衡水素圧の異なる2種類の金属水素化物を組み合わせて一対とし、その間の平衡水素圧力差を推進力として水素吸蔵－水素放出反応を起こさせると、それぞれの反応に伴って発熱と吸熱の現象が見られる。このような反応を二対以上組み合わせて連続して起こさせると、一つのつの熱エネルギー変換サイクルの構成が可能で、低い温度の熱を供給して、高い温度の熱を得たり、高温の熱源から低温の熱を効率良く得るような、つまり昇温と冷却あるいは熱量増加を目的としたヒートポンプサイクルが可能になる[117-118]。

この原理を説明するために、図8.9(a)、(b)に金属水素化物ヒートポンプサイクルのP－T特性(水素平衡圧－温度関係図)を示す。(a)は昇温を目的とした温度取得型ヒートポンプ動作を示し、M_Aを高圧側金属水素化物、M_Bを低圧側金属水素化物とすると、M_AからM_Bへの水素が流れ込むことにより温度T_M(例えば廃熱温度)から温度T_H(所望の高温度)を得ることができる。一方、(b)は温度T_Mの熱をM_AとM_Bの2箇所で発生させる、すなわち熱量取得、あるいは温度T_Lの冷熱発生を目的としたヒートポンプ動作を説明している。これらの熱効率を考えれば、温度取得を目的とする場合は熱の入出力比は2対1となるのに対し、冷熱発生の場合は1対1、熱量取得の場合は基本的に1対2となる。

チタン系ラーベス相水素吸蔵合金を用いた金属水素化物ヒートポンプの特徴としては、-50℃～300℃程度の広い温度範囲で作動できるので、太陽熱から工業排熱まで各種廃熱が有効利用でき、静かな熱機関であることである。

ヒートポンプの熱効率(COP)は、系に加えた熱量に対して利用できる熱量の比で表され、例えば冷凍サイクルでは、

$$COP = \{\Delta H^b_{TL} - C_{pb}(T_M - T_L)\}/\{\Delta H^a_{TH} + C_{pa}(T_H - T_M)\} \quad \cdots\cdots \quad 式(8.1)$$

となる。ここでΔHは水素化物の生成熱または分解熱で、aとbは2種の合金、C_{pa}とC_{pb}は各合金の熱容量、T_L、T_M、T_Hは温度でこの順に低い。

筆者は式(8.1)に示した熱効率を大きくするために後述する熱サイクルを二つ以上組み合わせた多重効用型金属水素化物ヒートポンプを提案した。

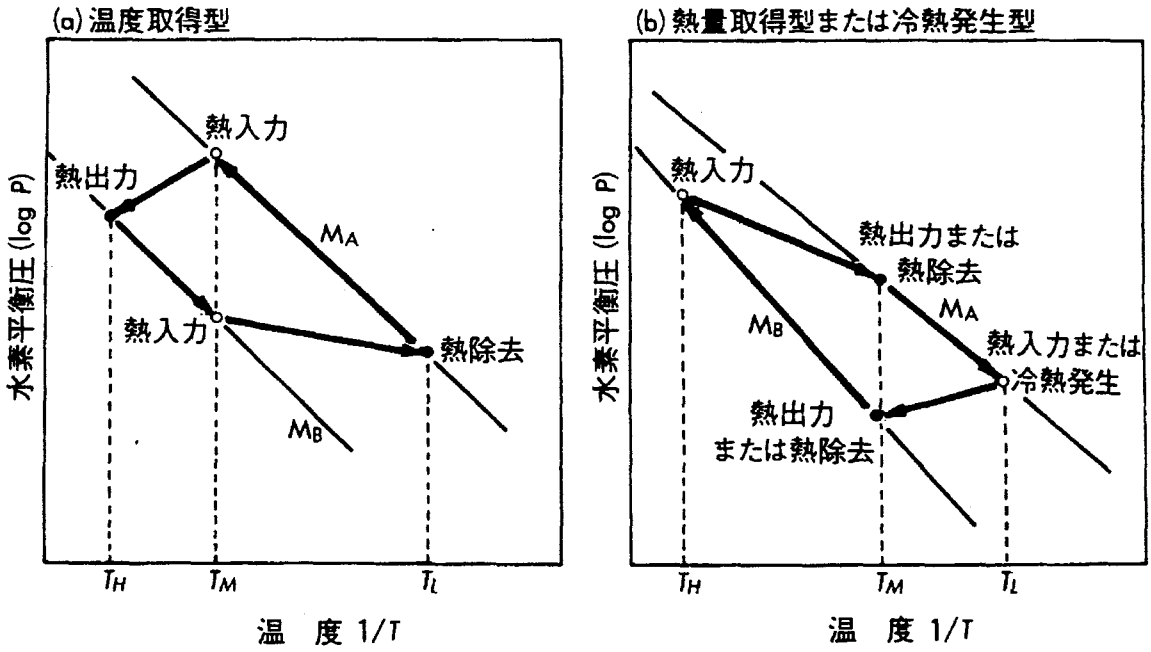


図8.9　金属水素化物ヒートポンプの原理図
(a)温度取得型　(b)熱量取得型または冷熱発生型

8.2.2　反応熱応用水素吸蔵合金の開発

水素吸蔵合金が有する水素化特性のうち、金属水素化物ヒートポンプ用水素吸蔵合金には、特にP－C－T線図におけるヒステリシスとプラトー特性の向上が求められる。チタン系ラーベス相を有するTi-Mn系多元合金について、これらの特性を合金組成や製造法を検討することによって改善した[57][119]。

(1) 実験方法

一般にヒートポンプ用合金に要求される特性は、広い温度範囲での水素平衡圧の自由な制御、小さなヒステリシス、優れたプラトー性、大きな有効水素移動量、大きな反応速度、長寿命、初期水素化の容易性などである。とりわけ150℃以上の温度域で平衡圧力を制御できること、ヒステリシスやプラトー性の改善が重要である。

まず、ヒートポンプ用水素吸蔵合金として3種類の温度域に対応できるように、合金の作動温度と目標平衡圧力を定めた。すなわち低温用は10℃で0.385MPa、30℃で0.760MPa、中温用は130℃で1.42MPa、75℃で0.314MPa、高温用は280℃で1.72MPa、200℃で0.456MPaとした。まず、平衡圧力の制御のために$TiMn_2$、$ZrMn_2$を基本に、$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系、$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cr_y$系、$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y-z}Cr_yM_z$(M = Cu、Niなど)系を検討した。ここで、TiをZrで置換したのは格子定数を大きくして水素平衡圧を低下させるためであり、MnをCu、

Niなどで置換した主な目的はヒステリシスやプラトー性の改善にある。

プラトー性とヒステリシスの評価は6.6節の非金属元素添加による高性能化の項でも述べたように、図8.10に示すようにそれぞれ次の式を用いて評価した。

$$S_f = \ln(P_{H/M=0.75}/P_{H/M=0.25}) \quad \cdots\cdots \quad 式(8.2)$$

$$H_f = \ln(P_a/P_d) \quad \cdots\cdots \quad 式(8.3)$$

ただし、P_a、P_dはH/M = 0.5での吸蔵平衡圧力と放出平衡圧力を各々表す。

この場合、目標は$(S_f + H_f) < 0.5$とした。

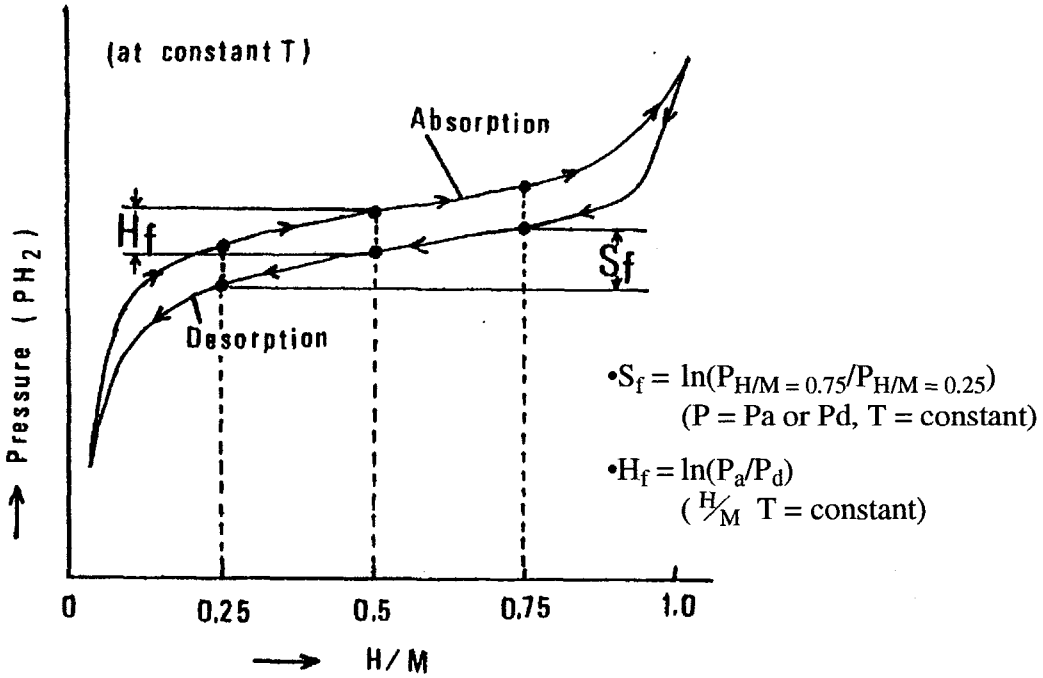


図8.10　P－C－T特性におけるプラトー性 (S_f) とヒステリシス (H_f) の定義

(2) 実験結果

$Ti_{1-x}Zr_xMn_2$系では結晶性の良い合金が得られなかった。一方、Ti-Mn4元素およびTi-Mn5元素では比較的優れた合金を得ることができた。$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cr_y$系合金のP－C－T特性を図8.11に示す。図のようにMn/Cr一定のもとではZr量とともにH_fは減少する(向上する)傾向を示し、Zr量一定ではCrが多いほどH_fは良好になることがわかった。また、図8.12に示すように$Ti_{1-x}Zr_xMn_yCr_z$系では、Mn/Cr比を1/1.5として(y+z)値を順次変えた場合のP－C－T特性を比較してみると(y+z)値が2.0の場合にプラトー領域が最も平坦であった。平坦化に有効な元素はCrとCuであった。図8.13は$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_2$のMnにCuを置換し、さらに熱処理をおこなった例である。Cuの置換によってS_fが2.04から1.0になり、熱処理によってさらに0.24まで改善できた。

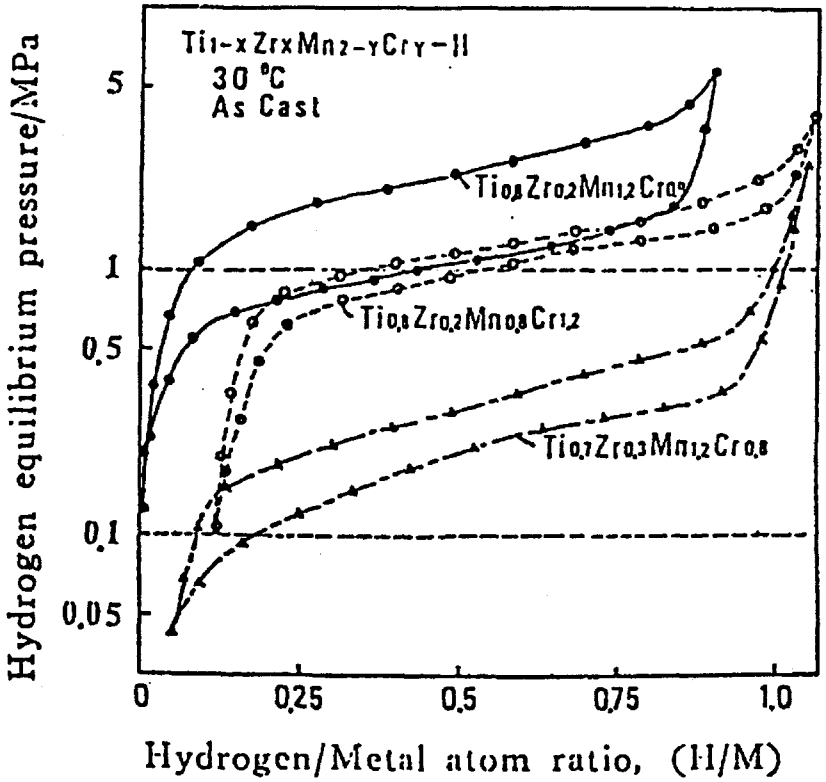


図8.11　$Ti_{1-x}Zr_xMn_{2-y}Cr_y$系合金のP－C－T特性 (30℃)

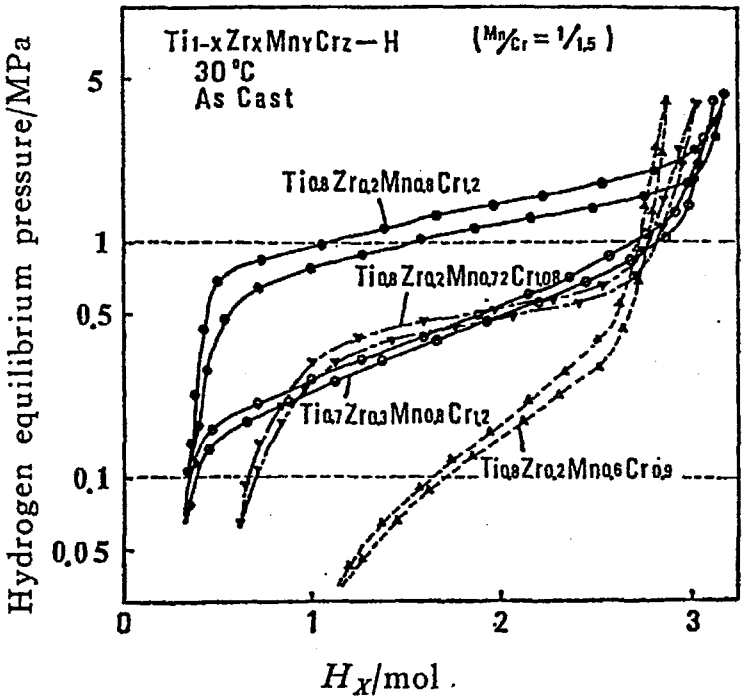


図8.12　$Ti_{1-x}Zr_xMn_yCr_z$系合金のP－C－T特性 ($^{Mn}/_{Cr} = {}^{1}/_{1.5}$, 30℃)

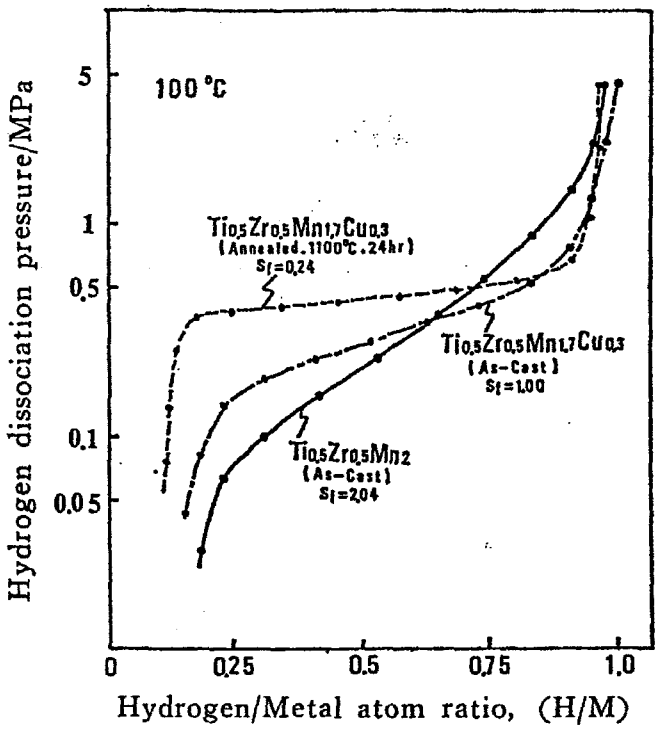
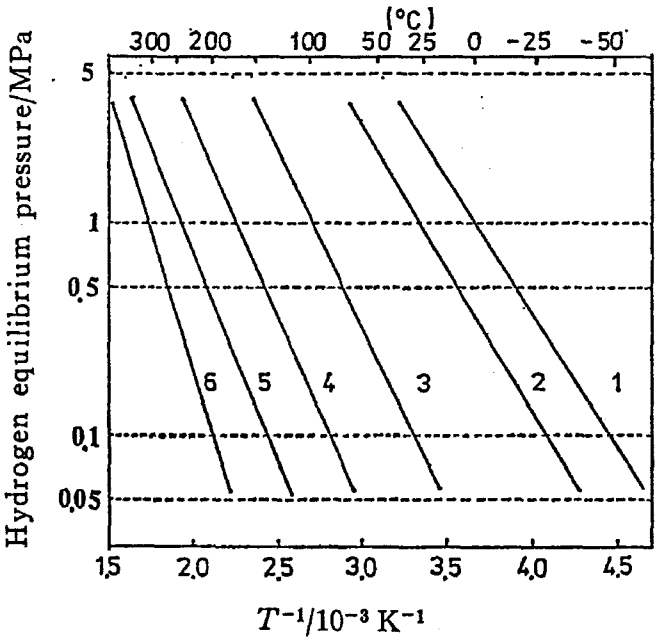


図8.13　$Ti_{0.5}Zr_{0.5}Mn_2$の熱処理とMnのCu置換によるプラトー性 (S_f) の改善



1: $TiMn_{0.6}Cr_{0.94}$,　2: $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$,
3: $Ti_{0.6}Zr_{0.4}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$,　4: $Ti_{0.4}Zr_{0.6}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$,
5: $Ti_{0.2}Zr_{0.8}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$,　6: $ZrMn_{1.5}Cr_{0.5}$

図8.14　Ti(Zr)–Mn–Cr系合金のP－T特性

以上の検討結果から各種温度に対応できるTi-Mn多元素合金の組成による平衡圧力特性を図8.14に示す。図8.14はH_f、S_f特性を考慮して基本的には$Ti_{1-x}Zr_xMn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$合金をベースに選定しているが、平衡圧力が最も高い材料は例えば$TiMn_{0.6}Cr_{0.94}$が適当であり、逆に平衡圧力が最も低い材料としては$ZrMn_{1.5}Cr_{0.5}$が適当であった。このようにTi(Zr)-Mn系合金によって平衡圧が1.013×10^5Paを示す温度をほぼ−50〜+300℃の範囲で自由に変化させることができた。

結果的に3種類の温度域に最適な合金は低温用$Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$、中温用$Ti_{0.53}Zr_{0.47}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$、高温用$ZrMn_{1.15}Cr_{0.5}Ni_{0.35}$であった。これらの($S_f$+$H_f$)の値はほぼ目標どおりの0.5程度であった。これらのうち低温用合金と高温用合金のP−C−T特性を図8.15および図8.16に各々示す。

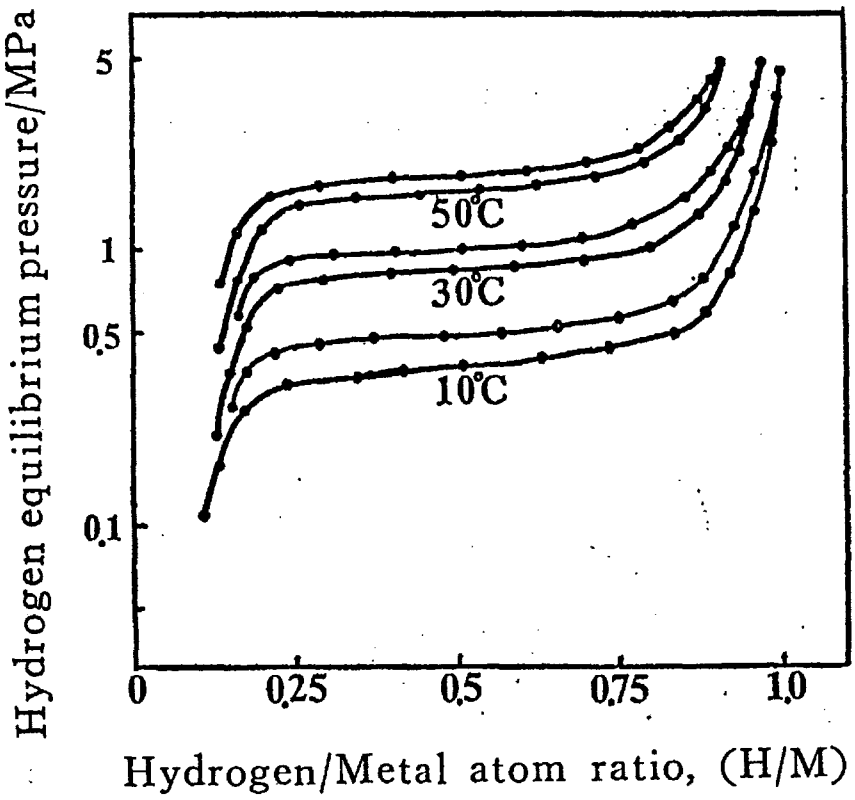


図8.15　低温用$Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$ (熱処理: 1100℃、24h) のP−C−T特性

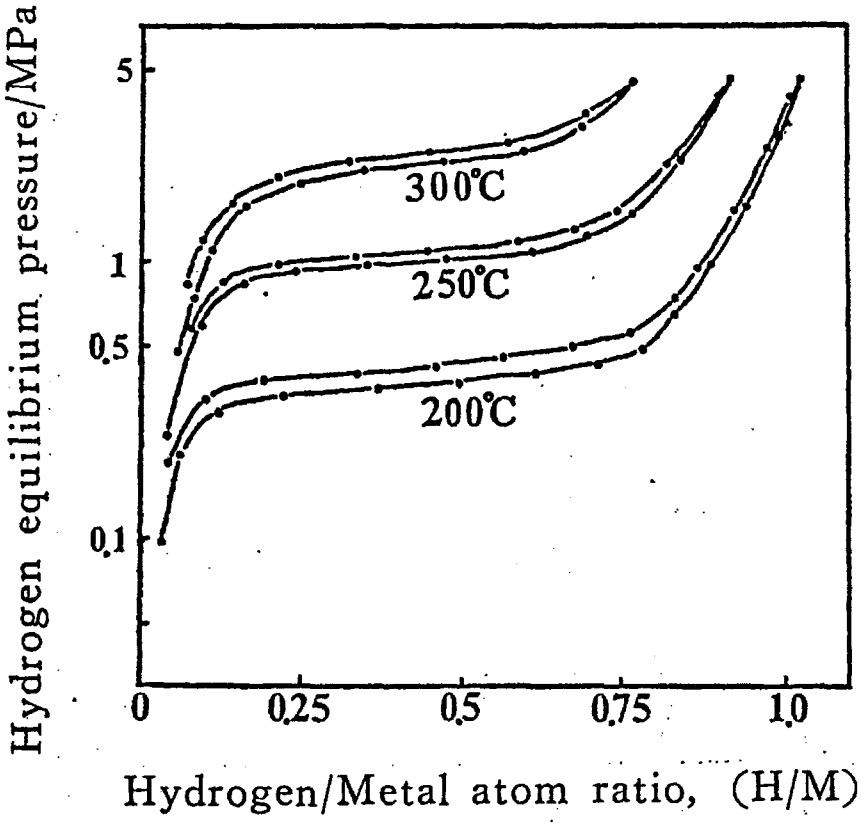


図8.16　高温用$ZrMn_{1.15}Cr_{0.5}Ni_{0.35}$ (熱処理: 1100℃、24h) のP－C－T特性

8.2.3　冷房・暖房装置

図8.17に製作した金属水素化物利用の冷暖房用ヒートポンプの外観を示す[40]、[119-124]。本装置は目標冷房能力1600kcal/hとして設計したもので、連続運転するために高圧側と低圧側の組からなる金属水素化物の対、二対すなわち4つの水素吸蔵合金収納容器から構成されている。合金材料は高圧側に$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.2}$約17kg、低圧側に$LaNi_5$約18kgを使用し、これらの粉末状合金をインナフィンを有するシェルアンドチューブ型二重銅管内のシェル側に収納し、これらの銅管多数を束ねて熱媒体用管中に収めて一組の熱交換容器として組み立てた。本試作装置の特長は、加えた熱量よりも大きい熱量の取得が理論的に可能であることと、反応速度が速いため単位時間あたりのサイクル数を多くすることにより、小型化、低価格化をはかれることである。市水を熱交換器中に流した性能評価実験では、出入り口の流水温度差の測定結果から、配管の伝熱による熱損失や容器自体の顕熱量に消費される熱損失が問題点として残ったものの、水素吸蔵・放出反応による冷暖房効果を確認した。

このように、ノンフロン型金属水素化物ヒートポンプは低騒音、低公害で、またエネルギー有効利用の観点からも多くの特長を有している。

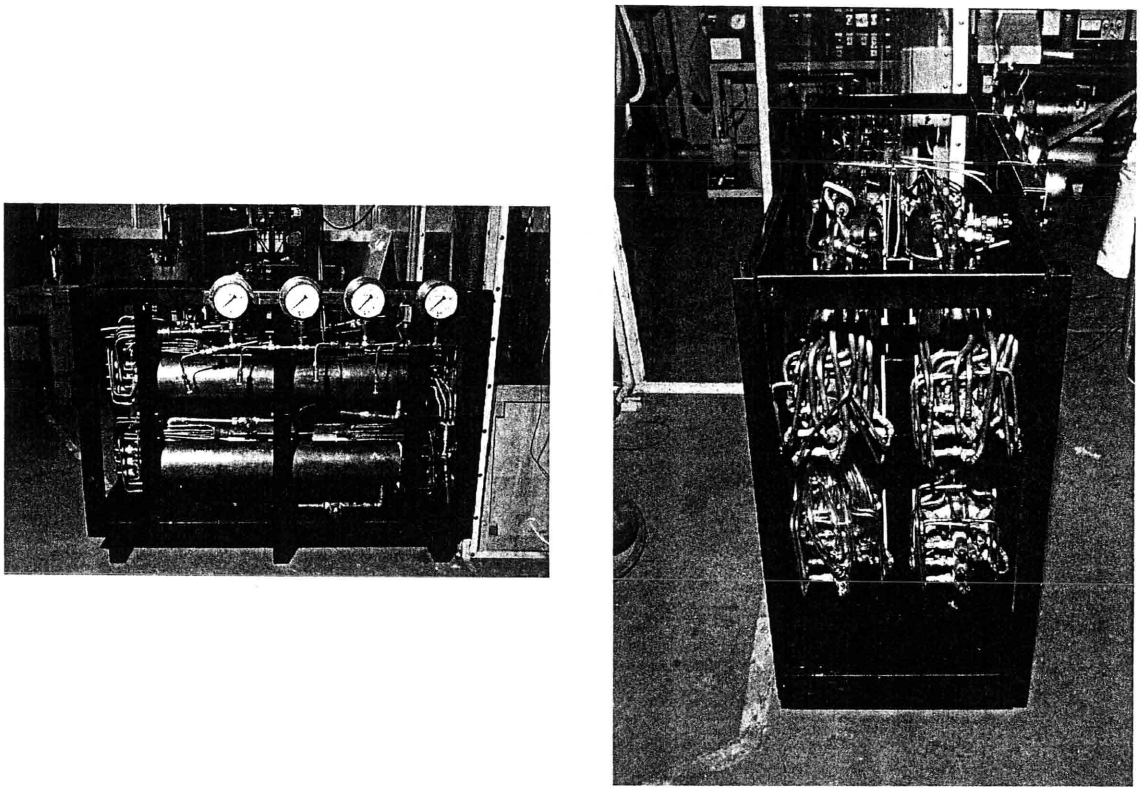


図8.17　試作したチタン系ラーベス相水素吸蔵合金を使用した
冷房・暖房用金属水素化物ヒートポンプの外観

8.2.4　急速冷却装置

前記冷暖房用ヒートポンプに使用した低圧側合金を、より一層低い水素平衡圧をもった合金に置き換えると、高圧側合金を例えば零下20℃までにも急速に冷却可能なヒートポンプを構成することができる。図8.18に2種類のTi-Mn系合金水素化物を用いて試作した急速冷却用ヒートポンプの外観を、またその主な特性を表8.5に、および冷却速度特性を図8.19に示す。本装置は約150℃の駆動用熱源を使って、−20℃の低温を5分以内で得ることを目的としたもので、図に見られるように、評価実験の結果ではほぼ目標を達成することができた[40][122-123]。

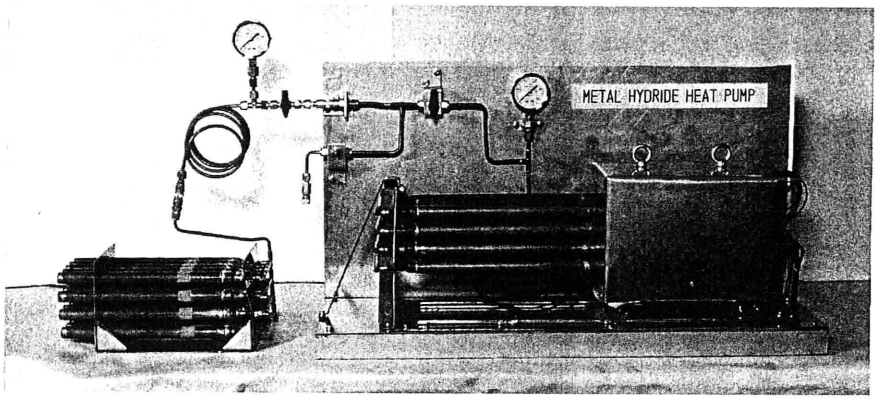


図8.18　2種類のTi-Mn系合金水素化物を用いた急速冷却用ヒートポンプの外観

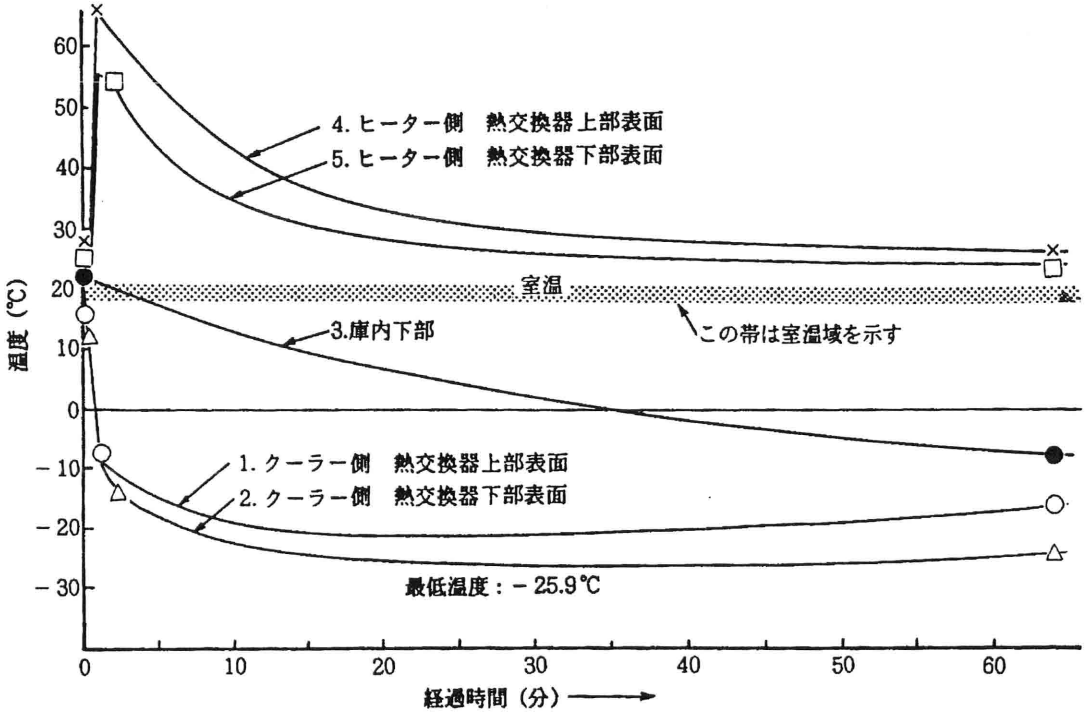


図8.19　Ti-Mn系ラベース相合金を用いた急速冷却用金属水素化物ヒートポンプの冷却速度特性

表8.5　Ti-Mn系ラーベス相合金を用いた急速冷却用金属水素化物ヒートポンプの設計仕様と特性

金属水素化物(高圧用)	組成	$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Cr_{1.2}$	H_2(使用時) →	金属水素化物(低圧用)	組成	$Ti_{0.35}Zr_{0.65}Mn_{1.2}Cr_{0.8}Co_{0.2}$
	重量	2kg			重量	2kg
	反応熱量	129kcal			反応熱量	114kcal
	放出プラトー圧(30℃)	11気圧			吸蔵プラトー圧(30℃)	0.4気圧
	反応速度(30℃放出)	1.5ℓ/g・min			反応速度(30℃吸蔵)	2.5ℓ/g・min
	充てん率	50%	← H_2(充てん時) 水素移動量:350ℓ		充てん率	30%
熱交換器	種類	神鋼製インナフィンチューブ(Cu管,Aℓフィン)		熱交換器	種類	古河電工製りん脱酸銅継目無管
	寸法	19φ×1.0t×250ℓ(20本)			寸法	19φ×1.0t×260ℓ(20本)
	重量	3.5kg			重量	3kg
	熱容量	380cal/deg			熱容量	280cal/deg
冷却速度(室温20℃)	1分後→−9.7℃ 2分後→−13.1℃ 20分後→−25.2℃(管の表面)			全寸法	420W×140D×100H	
全寸法	330W×130D×120H					

8.2.5　中高温廃熱回収用ヒートポンプ装置

(1) 低圧作動二重効用ヒートポンプシステムの設計

一般に工場から排出される200℃以上の高温排熱は多量に存在するにもかかわらず、現在効率よくは利用されていない。そこで、チタン系ラーベス相合金の高温特性を活かして金属水素化物ヒートポンプの二重効用化による有効利用システムの設計を試みた[57]。二重効用の方法としては、これまで基本サイクルと同じ合金対の組み合わせや、水素平衡圧の異なる3種の合金による多段サイクルが提案されている。しかし、この場合は水素の高低圧差が大きくなり、耐圧性を考慮して合金容器を製作すると熱容量が大きくなる問題があった。そこで筆者は、高低圧差が基本サイクル(単効用)とほぼ同様の新しいサイクルを提案し、前記8.2.2に記載する3種の水素吸蔵合金を用いて、実用機の基礎となる25104kJ/h(6000kcal/h)の冷房および暖房と給湯が可能な低圧作動二重効用ヒートポンプシステムを開発した。

システムは図8.20に示すように低温用、中温用、高温用の3種類の合金を用いて、低温用と高温用で第1の、また低温用と中温用で第2のヒートポンプサイク

ルを形成している。高温廃熱を想定した280℃の燃焼ガスで高温用合金を加熱し、これによって二つのサイクルの低温用合金吸熱反応によって5℃の冷却出力を、同じく低温用合金の発熱で35℃の暖房出力を、さらに中温用合金の発熱で45℃の暖房出力を得られるように設計した。また、第1のヒートポンプサイクルの高温用合金の水素吸蔵時の発熱を、第2のヒートポンプサイクルの中温用合金を139℃に加熱する熱源として利用できるように熱移送ループを設け二重効用化を行った。また、加熱・冷却によって生じる熱を有効に活用するために二組のセット間で熱交換を行い顕熱を回収した。

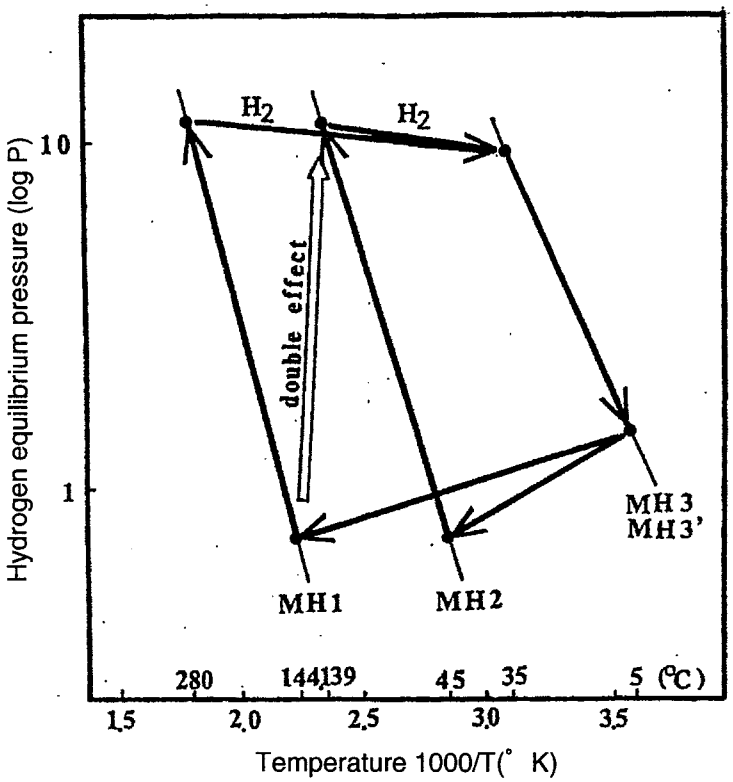


図8.20　低圧作動二重効用ヒートポンプの原理図
(MH1: 高温用合金、MH2: 中温用合金、MH3、MH3': 低温用合金)

(2) 実機試作と性能評価

8.2.2で開発した3種の合金を使って実機を試作した。試作したシステムの外観写真を図8.21に示す。また、3種の水素吸蔵合金(高温用MH1、中温用MH2、低温用MH3とMH3')を収納した熱交換容器の仕様を表8.6に示す。合金量はMH1 ($Zr_{1.0}Mn_{1.15}Cr_{0.5}Ni_{0.35}$) を25kg、MH2 ($Ti_{0.53}Zr_{0.47}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$) を26kg、MH3 ($Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$) を19.47kg、MH3' ($Ti_{0.77}Zr_{0.23}Mn_{0.8}Cr_{1.0}Cu_{0.2}$) を22.66kg使用した。これらの量の決定は各水素吸蔵合による移動水素量がシステムとして最適になり、各合金からの反応熱が最大となるよう設計した結果である。MH1用熱交換器は、バーナーの高温ガスにより加熱される高温用熱交換器

でシェルアンドチューブ型の構造とし、二重管の環状部に金属水素化物を収納し、内管には顕熱回収および二重効用化のための熱媒体(水)が循環する。110本のステンレス管の配列は合金温度を均一に上昇させるために最適化をはかった。MH2は拡散溶接法により製作した中温用熱交換器で、合金層と熱媒体循環流路層とを交互に積層して構成した。MH3(MH3')は低温用出力段の熱交換器で合金層の熱伝導度を向上させて反応速度を上げるためにインナーフィンを設け、かつ容器熱容量を低減することにより有効取り出し出力の増大化をはかっている。なお、システム中のバルブはすべて電動化し、水素圧力・合金温度などを検出し、あらかじめ設定した運転条件にしたがってプログラマブル・コントロールし自動運転を行った。

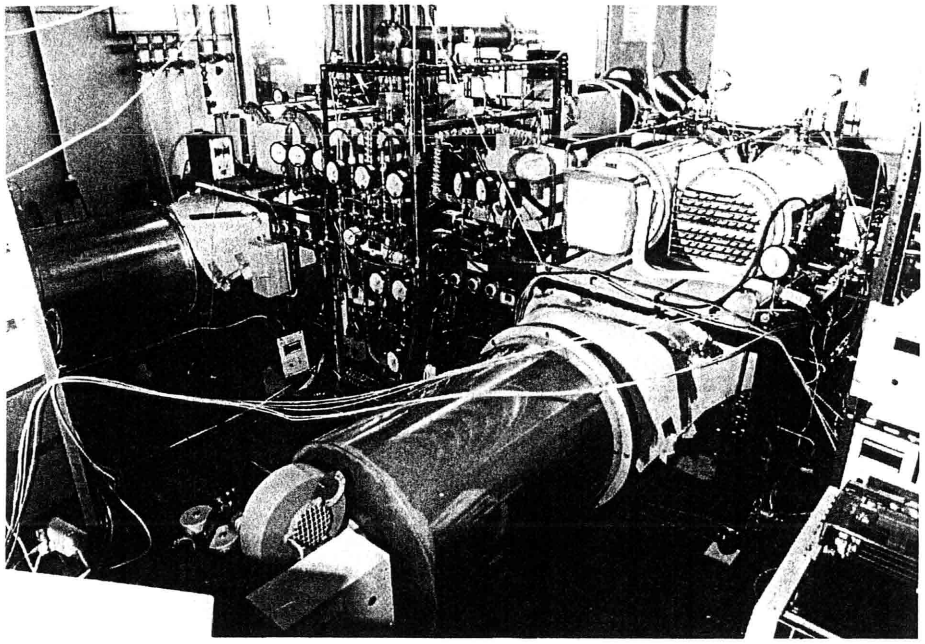


図8.21　高温廃熱利用の顕熱回収式低圧作動二重効用型冷房・暖房・給湯ヒートポンプシステムの実証機の外観

表8.6　3種のTi-Mn系合金水素化物を収納した熱交換容器の仕様

	MH1	MH2	MH3	MH3'
熱交換容器形状	二重管 外管 15.88 mm 肉厚 1mm 内管 6.35 mm 肉厚 0.8mm	積層平板型 巾 172 mm 奥行 320 mm 高さ 294 mm	インナーフィンチューブ 外径 15.88 mm 肉厚 0.8 mm フィン肉厚 0.3 mm	同 左
熱交換容器材質	ステンレス	ステンレス	銅	銅
容器本数（本）	110	21 （積層枚数）	61	71
単位容器当り 合金充てん量（g/本）	227	—	319	319
ボイド率（%） （合金体積/収容空間）	51	46	50	50
（容器＋合金）/合金 （重量比）	2.5	2.79	2.04	2.04
顕熱容量（kcal/deg）	6.9	8.0	4.37 (7.02)*	5.08 (7.68)*
総合金量（kg）	25	26	19.47	22.66

＊管接続部などの熱容量を含めた値

各容器の3種類の合金をそれぞれ数回、水素化･脱水素化を行い最大水素吸蔵能を確認したのち、各容器間で所要の水素量に調節し、これらを連結した。表8.7にサイクルタイム(CT: 1サイクルの水素反応時間)と冷却出力の関係を示す。冷却出力はCT内の積算値で表し、入力はシステムに実際に入った熱量で表している。CTを長くすることによって出力は大きくなり成績係数もよくなるが、反面、時間あたりの出力は低下する。これはCT内での水素移動量は増すが、反応速度的には遅いところも利用するためである。表8.8にCTが10分の時の実験結果の代表的な数値を示す。出力に関し1時間値はこの表の6倍で与えられるが、冷却出力は目標値の60%程度であり、かなり予想を下回った。これは10分間の水素移動量が設計値の75%程度であることが一因で、低温用熱交換器の反応速度向上の工夫も結果的にやや不十分であったことと、出力取り出しに際して系外へ逃げた熱損失が15%程度あることから説明ができた。一方、成績係数に関しては、冷房で約0.65、暖房で約1.78とこれまでにない高い値が得られた。しかし、とくに冷却出力に関して合金温度と出力水温との差が大きく、実用温度に達していない。従って、実用化にあたっては合金の熱伝導度の改良が必要である。

表8.7　試作システムのサイクルタイムと冷却出力の関係

Cycle time=CT (min)	7	10	15
Cooling capacity (kJ/CT)	1744	2543	3213
Heat input (kJ/CT)	3777	3886	3781
COP cooling	0.462	0.654	0.850
Cooling capacity (kJ/h)	14950	15260	12850
Water flow rate : 3.83×10^{-4} m^3/s.			

表8.8　試作した中高温発熱回収用ヒートポンプシステムの実証実験結果

Evaluated item	MH 1	MH 3	MH 2	MH 3'	
Alloy temperature (°C)	145	12.8	135	31.4	First system
Final pressure (MPa)	0.219		1.201		
Water temperature (°C)	—	14.7	—	31.0	
Capacity (kJ)	—	1146(c)	—	1916(h)	
Alloy temperature (°C)	270	30.0	47.3	10.0	Second system
Final pressure (MPa)	0.933		0.180		
Water temperature (°C)	—	28.8	45.0	13.1	
Capacity (kJ)	—	1435(h)	3556(h)	1397(c)	
Total capacity (kJ)		2543(c)	6907(h)		
Heat input (kJ)		3886			
Cop		0.654(c)	1.78(h)		

金属水素化物ヒートポンプは、平衡圧の異なる2種類の金属水素化物間の平衡圧力差を推進力として、水素吸蔵と水素放出の反応を3種類の異なった温度で起こさせることが原則である。従って、利用できる熱源温度の領域や種類によって用いる金属水素化物の特性は異なってくると同時に、設計条件にかなった組み合わせを行うことが大切である。熱利用効率などヒートポンプの性能に影響を与える金属水素化物の特性は、主に水素吸蔵過程と放出過程の水素平衡圧の差、すなわちヒステリシスと、P−C−T線図のプラトー域の平坦性であり、ヒステリシスは小さいほど、またプラトー域は長く平坦なほど良好なヒートポンプサイクルを構成できる。上記のようにかなり合金の高性能化をはかったもののヒートポンプを目的として水素化物を評価すると、チタン系ラーベス相合金といえどもまだ充分満足できる材料とは言い難く、より一層の高性能化、低価格化を進めることが肝要である。

8.3 水素ガス精製装置

これまでに室温下で水素の吸蔵･放出特性に優れたラーベス相Ti-Mn系合金を開発してきた。その開発過程で、水素吸蔵合金は水素だけしか吸収しないため、水素化物から放出される水素は非常に純度が高いことが予想された。本節ではこの事象を検証するために、まずチタン系ラーベス相合金による水素ガス純化効果を調べ、ついで水素ガス精製装置を試作し、その性能を評価した。

8.3.1 特性測定法

$TiMn_{1.5}$および$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$を試料とし、これらの粒状合金各6.5kgを充填した内容積2Lのアルミニウム製水素貯蔵器を試作した。これらを市販の工業用水素(公称純度99.9%以上)および特定量の不純物を含有した標準水素を用い、最高5.0MPa(50気圧)まで印加して水素吸蔵を行い純度測定用とした。測定は水素化10回後、1日放置した貯蔵器から取り出される水素ガスの純度を連続的に分析し、また水素化－脱水素化を数千回繰り返した後の試料についても同様に調べた。また比較のために$LaNi_5$と、$TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$(Ti-Fe系合金)についても同様の実験を行なった。純度分析法としてはガスクロマトグラフ分析法(柳本製G180HID、FID+CH4-2型)と露点計(浜田式IH-880型)による方法を採用した。表8.9に測定の対象とした不純物ガスの種類とその検出限界および分析方法を、図8.22にガスクロマトグラフ分析のガス流路図を示す。一般に、ガス中の不純物濃度を感度良く測定するには、カラムの選択、検出器温度、キャリアガスの流量などを最適値に設定する必要がある。本実験ではキャリアガスとして使用したHe(ヘリウム)の流量を45ml/min(HID側)、その他の条件を表8.9のように設定することによって高精度測定が可能になった。

表8.9 水素ガス中の不純物濃度測定方法

種類	検出限界	分析方法
O_2	0.1 ppm	ガスクロマトグラフ分析 ヘリウムイオン化検出器(HID) カラム：MS-5A(15℃) 検出器温度：80℃
N_2	0.1 ppm	
(CH_4)	0.1 ppm	
CO	0.05ppm	ガスクロマトグラフ分析 水素炎イオン化検出器(FID)＋ メタンコンバータ カラム：活性炭(80℃)，検出器温度：80℃
CH_4	0.05ppm	
CO_2	0.1 ppm	
H_2O	−75℃	浜田式直読露点指示計(IH-880型)

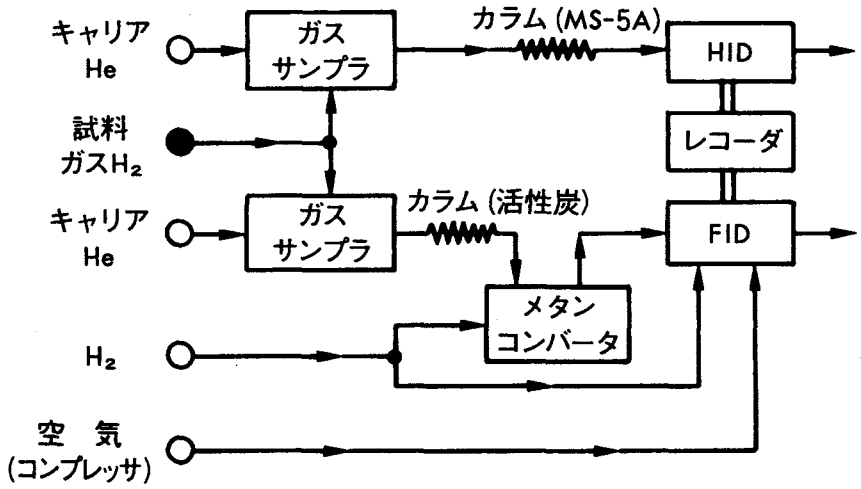


図8.22　ガスクロマトグラフ分析のガス流路図

8.3.2　水素ガス純化効果

Ti-Mn系合金の中から代表例として$TiMn_{1.5}$について水素ガス純化効果を調べた[40][125-127]。図8.23に水素吸蔵･放出10サイクル後の20℃における放出時のP－C－T線図を示す。この図の中に、後述の水素化物中の水素含有量や放出水素圧と、水素ガス純度とを対比させるため、測定点を示している。水素化物から放出された水素のガスクロマトグラフ分析のチャート例を図8.24に示す。図からわかるように原料水素中の0.3ppmの酸素、11.1ppmの窒素、0.19ppmのメタン、0.02ppmの一酸化炭素、0.42ppmの二酸化炭素のいずれもが検出できないレベルに達した。図8.24は図8.23上のG点(放出水素圧が1.0MPa)から放出された水素中の不純物ガス濃度である。図8.24には比較のために、水素吸蔵に用いた市販の工業用4級水素(公称純度99.9%以上)の結果も示した。図から市販の工業用水素中のO_2、N_2、CO、CO_2およびCH_4などの不純物は、$TiMn_{1.5}$水素化物から放出される水素ではいずれも検出されず、検出限界を考慮すると、G点での水素ガス純度は99.9999%以上であると推定できる。同様の方法で分析した図8.23のA～K点での結果を表8.10にまとめて示す。この表に見られるように、水素解離圧が約1.5MPaで、ブリードガス量の割合が全吸蔵量の約3%であるF測定点より低い放出圧の領域では検出限界以下の不純物濃度である。この結果から判断して、$TiMn_{1.5}$水素化物によると、3%程度の水素ガスを廃棄した後の水素純度は市販の高純度水素よりもさらに高い純度99.9999%以上の水素ガスを非常に効率よく得られるので、その性能はパラジウム合金拡散膜法と比較しても同等以上といえる。なお、$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$も$TiMn_{1.5}$と同様な能力を有していた。

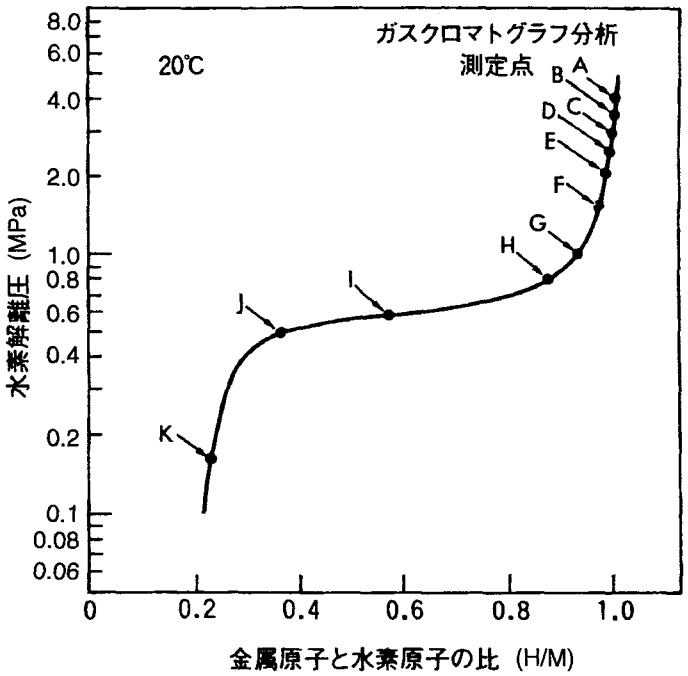


図8.23　$TiMn_{1.5}$の放出P－C－T線図上における水素ガス純化効果の側定点

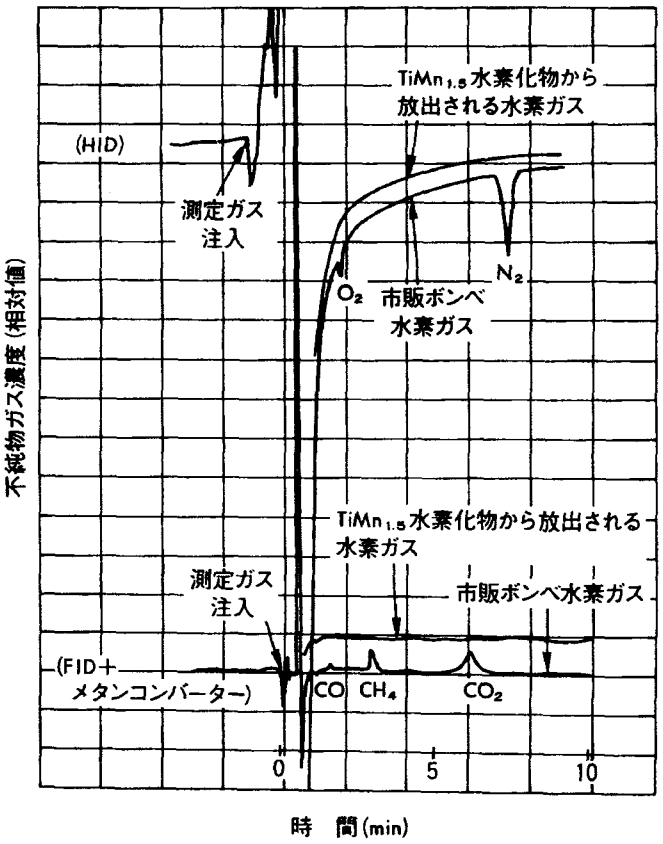


図8.24　$TiMn_{1.5}$水素化物から放出された水素と市販ボンベ水素の
ガスクロマトグラフ分析

表8.10　$TiMn_{1.5}$水素化物から放出される水素ガス中の不純物濃度

解離圧－組成等温線上の測定点	不純物ガス濃度(ppm)						露点(℃)
	O_2	N_2	CH_4	CO	CO_2	Ar	H_2O
A	1.3	5.5	0.6_7 *1	—— *2	——	0.5	−58
B	0.4	1.9	0.5_8	——	——	0.4	−72
C	——	0.2	0.3_6	——	——	0.2	−73
D	——	——	0.2_3	——	——	0.1	−74
E	——	——	0.1_2	——	——	——	−74
F	——	——	——	——	——	——	−75
G	——	——	——	——	——	——	−75
H	——	——	——	——	——	——	−75
I	——	——	——	——	——	——	−75
J	——	——	——	——	——	——	−75
K	——	——	——	——	——	——	−75
水素吸蔵に用いた市販の工業用水素	0.3	11.1	0.1_7	0.0_2	0.4_2	——	−65

*1 小さい数字は不確定値を示す。
*2 —印は検出限界以下を示す。

また、水素純化効果を他の合金系と比較するために、$TiMn_{1.5}$、$LaNi_5$および$TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$の水素吸蔵・放出10サイクル後の不純物濃度をブリードガス量(廃棄ガス量)の割合に対して測定した。図8.25にO_2、N_2、CH_4についての結果を示す。なお、他の不純物ガスは検出されなかった。図8.25に示すように同じ純度の水素ガスを導入しても、放出ガス中の不純物濃度は大きく異なっている。$LaNi_5$や$TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$は$TiMn_{1.5}$に比べ、初期ブリードガス中の不純物濃度が高く、しかも99.9999%以上の純度を得るためには、ブリード水素ガス割合が$TiMn_{1.5}$では約3%と少なかったのに対して、$TiFe_{0.9}Mn_{0.1}$では約9%、$LaNi_5$では約11%も必要であった。これらの結果からTi-Mn系合金は他の系の合金よりも水素純化効果が大きいことがわかった。

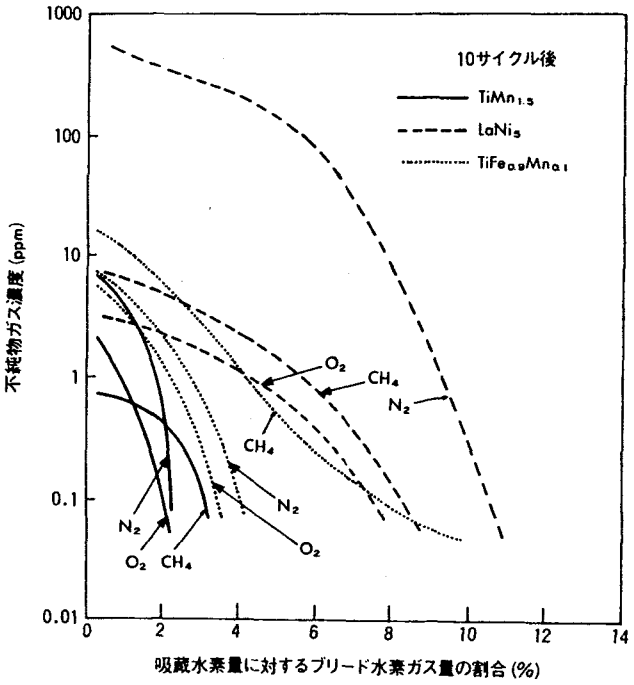


図8.25　各種合金水素化物から放出された水素中の不純物濃度のブリードガス量による変化 (10サイクル後)

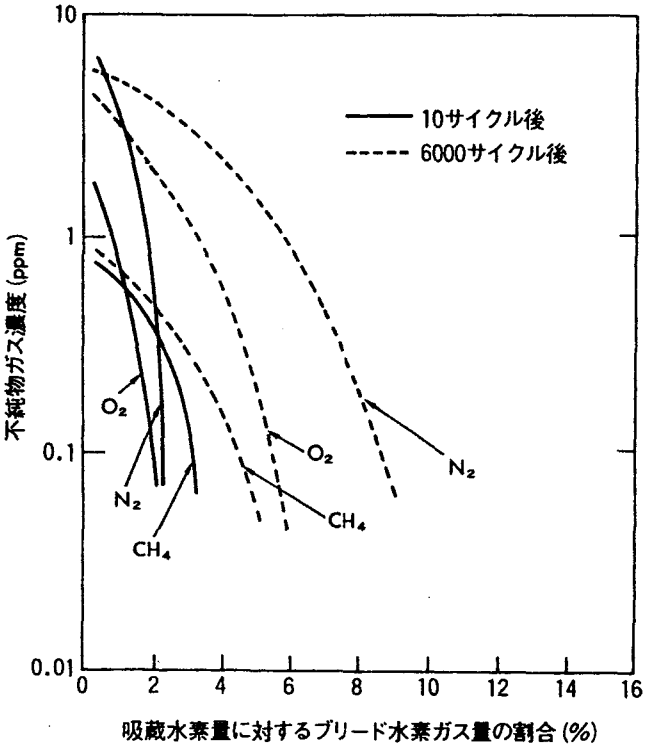


図8.26　$TiMn_{1.5}$水素化物から放出された水素中の不純物濃度の水素吸蔵・放出サイクル依存性 (10サイクル後と6,000サイクル後)

ついで、Ti-Mn系水素化物の水素純化特性の水素化サイクル依存性を調べた。水素吸蔵･放出を繰り返した後の$TiMn_{1.5}$水素化物の水素純化特性の一例として、図8.26に6000サイクル後の不純物濃度特性を10サイクル後のそれと比較して示した。なお、このサイクル依存性試験は、使用した高濃度酸素入り水素ガスを、市販の工業用水素中の酸素濃度を基準としてサイクル数を換算した加速試験である。図に見られるように、6000サイクル相当繰り返しても水素純化効果は依然として顕著に認められ、10サイクル時より多い約9%のブリード水素ガス割合で99.9999%以上の純度が得られた。また、高濃度(約1000ppm)の不純物を含有する水素を導入した試験も行った。その結果、初期ブリードガス水素中の不純物濃度は増大するものの、同様に優れた水素の純化効果を示した。なお、水分については、10サイクル後の露点は−75℃(ブリードガス量5%)、6000サイクル後では−65℃(ブリードガス量20%)であり、水分の純化効果の限界が感じられた。

以上の測定結果から、Ti-Mn系合金水素化物の水素ガス純化機能は、Ar(アルゴン)を除くすべての不純物ガスが、水素吸蔵過程で表面積の大きい粉末状金属水素化物の清浄で活性な表面で吸着除去され、残部の高濃度不純物ガスは放出の初期に、水素化物から生成される高濃度水素ガスによって置換されながら外部に排出されるために純度の向上がはかられると思われる。また、不純物ガスに固有の吸着能力の差が表8.10のA、B点で示される初期放出ガス中のO_2、CH_4、Arなどの濃縮として現れている。

Ti-Mn系合金は水素ガス純化の過程で不純物による吸着を大きく受けながらも、サイクル寿命特性に優れ、純化効果の劣化も少ない原因は、水素吸蔵によって得られる粉末が極めて活性で、かつ微細なため表面積が非常に大きいこと、有効合金相であるC14型ラーベス相の変態や分離消滅が生じないこと、および構成元素のMnが何らかの有効な触媒的作用(酸化膜の還元など)を起こしていることによるものと考えられる。

8.3.3 水素ガス精製装置の試作と性能評価

近年、純度99.9999%以上の高純度水素ガスの需要が半導体産業を中心に金属冶金や化学工業分野などにおいて急速に伸び、その量は約500万m^3/年以上にも達している。現在、高純度水素の製造法には吸着法やパラジウム合金膜拡散法などがある。これらのうち後者はあらゆる不純物ガスに対して同等に純化能力をもち、精製水素ガスの純度も高い優れた方法ではあるが、装置が高価であることや膜の耐久性、操作性(高温度と温度管理、窒素ガス置換、真空排気)などの点でいくつかの問題点を有している。

水素ガスの純化効果の項で述べたように、水素貯蔵用合金は水素に対する選択吸着性が極めて大きいので、この特性を利用することによって水素の分離、精製を効率的に行うことが可能である。この原理を利用してこれまでにも水素の純化を目的とした装置の製作が試みられている[128]が、従来の材料では繰り返し使用したときの合金の劣化が大きいと言われていた[129]。

ところがTi-Mn系合金水素化物は、水素吸蔵･放出を数千サイクル繰り返した後でも

依然として水素純化効果は大きい。筆者は、図8.27に概観を示すような$TiMn_{1.5}$を使用した高純度水素精製装置を試作し性能を評価した。図8.28に装置の内部構成を説明した水素流路図を、表8.11に本装置の特性をまとめて示す。試作した装置では、水素化反応速度を促進するために、図8.28中の水素化物収納用MHコンテナのA(2本)とB(2本)を上下2枚のアルミニウム製熱交換板ではさみ、連続運転時に同時に発生する水素化と脱水素化の反応熱を相互に打ち消すことによって、熱交換効率を高めるよう工夫した。

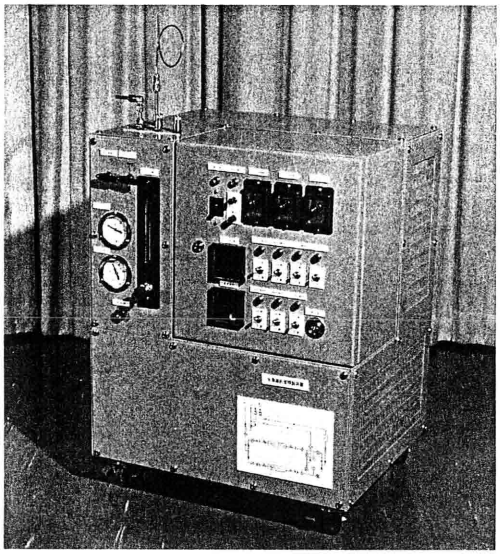


図8.27　$TiMn_{1.5}$水素化物を用いた高純度水素精製装置の外観

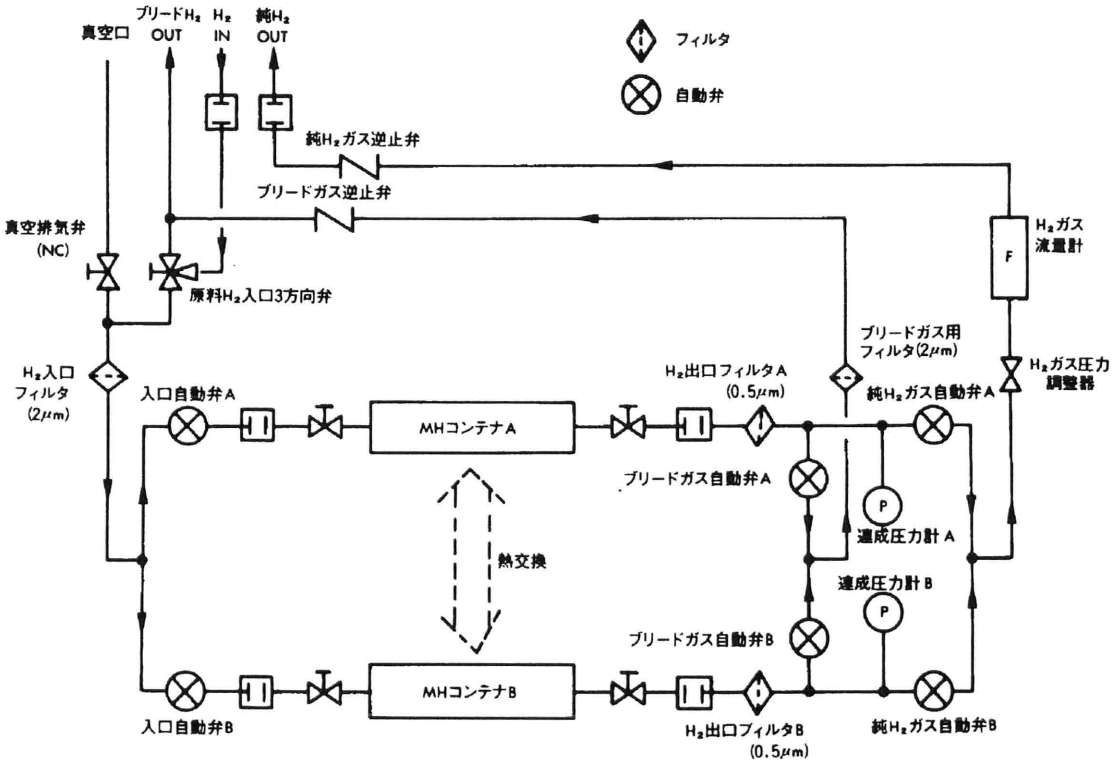


図8.28　$TiMn_{1.5}$水素化物を用いて試作した高純度水素精製装置の水素流路図

表8.11　$TiMn_{1.5}$水素化物を用いた高純度水素精製装置の主な性能

項　　目	特　　性
精製方法	金属水素化物応用
金属水素化物	$TiMn_{1.5}$ (0.88kg×2)
精製能力	最大　5ℓ/min (連続)
精製純度	99.9999% 以上
精製ガス圧力	0～10kg/cm²
ブリードガス量	3.0%
原料ガス	市販ボンベ水素 (3.0MPa)
動作	シーケンス制御による全自動 (空気圧操作バルブ使用)
消費電力	50VA(バルブ制御用)
寸法	600(W)×500(D)×700(H) mm

純度分析の結果によると、装置から放出される水素ガスの純度は市販の高純度水素ガス(製鉄化学製Zero-U)よりもさらに高純度(99.9999%以上)であり、約200サイクル後においても予想どおり性能は劣化しなかった。また、動作特性試験の結果によると、放出水素流速1.0L/minの場合は、MHコンテナA(またはB)を約140分以内、2.0L/minの場合は約40分以内で水素吸蔵・放出サイクルを行えば所定の流量を連続的に安定して得ることができることがわかった。さらに大きな流速を得る場合は1サイクルの時間をこれより短くすればよい。

Ti-Mn系合金は水素の純化作用が非常に大きく、得られる純度は6ナイン以上である。この純化機構は不純物の水素化物による吸着が支配的であり、残部は水素化物から生成する高純度水素とともに放出の初期に外部に放出されるため、残り大部分の水素の純度が向上するものと考えられる。このようにTi-Mn系合金は高純度水素が必要な各種用途に対応できる可能性が高いことが明らかになった。

8.4　結言

チタン系ラーベス相水素吸蔵合金の各種応用の中から、本格的な実用化が期待される水素貯蔵・輸送容器、金属水素化物ヒートポンプ、水素ガス精製装置について、実機を設計試作し性能を評価した。その結果、以下のような知見を得た。

(1) 水素貯蔵・輸送容器への応用展開では、シリンダ型水素貯蔵容器、多管型水素貯蔵容器および小型機器用水素供給容器を試作した。特に定置式の水素貯蔵容器は、市販の高圧ボンベと比較して同量の水素を蓄えるのに、体積比で約1/4、重量比で

約3/4ですみ、しかも1.0MPa(10気圧)以下で水素を貯蔵できるため安全性の面でも大幅に改善することができた。また、小型機器用水素供給容器は小型燃料電池などポータブル機器用水素供給源として有望である。

(2) 金属水素化物ヒートポンプへの応用展開では、まず反応熱応用水素吸蔵合金の開発を行った。その結果、Ti-Zr-Mn-Cr-Cu系合金で、P－C－T特性のヒルテリシス(Hf)およびプラトー性(Sf)が著しく良好なチタン系ラーベス相多元合金の開発に成功した。これらの(Sf+Hf)の値はほぼ目標どおりの0.5以下であった。

(3) 金属水素化物ヒートポンプの応用として、冷房･暖房装置、急速冷却装置、中高温廃熱回収用ヒートポンプ装置を試作し評価した。その結果、ほぼ目標どおりの性能を達成することができた。ノンフロン型金属水素化物ヒートポンプは低騒音、低公害で、またエネルギー有効利用の観点からも多くの特長を有していることがわかった。

(4) $TiMn_{1.5}$および$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$を使用して水素ガス精製装置を試作した。3%程度の水素ガスを廃棄した後の水素ガス中からは、いずれも市販の工業用水素中のO_2、N_2、CO、CO_2およびCH_4などの不純物は全く検出されず、水素ガス純度は99.9999%以上であることを確認することができた。

このように、試作した上記3種類の水素吸蔵合金応用装置は、新規な多くの優れた特長を有することが明らかになった。しかしながら、エネルギーコストの高揚など周囲事情にもよるが、現存の機器と比較した場合、トータル性能でまだ置き換わることは不可能であろう。装置全体システムの更なる最適化、高性能化はかると共に、チタン系ラーベス相合金自体の、より一層の高性能化、低価格化を進めることが肝要である。

第9章
結 論

本研究の主たる目的は、今21世紀中には到来するであろう水素エネルギー時代を実現するために不可欠な水素の貯蔵・保持・運搬手段に関して、従来の高圧ボンベ式や液体水素式に有する低い水素貯蔵密度や危険性を伴うなどの永年の問題を解決し、貯蔵・輸送効率を大幅に改善できる高効率で安全な新しい水素の貯蔵・輸送技術を確立することにある。

特に、国家のインフラ作りのレベルだけではなく、産業界分野においても地球環境にやさしく、資源循環型社会で受け入れられるクリーンエネルギー水素に関する実用化技術が要望されている。本研究は水素の生産、貯蔵・輸送、使用からなる水素の利用フローの中で、特に貯蔵・輸送・使用に焦点を当て、低環境負荷と利便性の点から、機能性材料である「水素吸蔵合金」によって、従来の課題を解決し実用的な代替技術を提供することを目標とした。「水素吸蔵合金」による水素貯蔵・輸送法は、TiFeや$LaNi_5$など既存の合金では性能が不十分ではあるが、固体化ゆえ安全で、より高性能化によって貯蔵・輸送効率を大幅に改善できる可能性を有するからである。

このため筆者は、まず新規合金の開発に着手した。従来の水素吸蔵合金のうち最も特性が良好なAB_5型の希土類系合金をターゲットとし、これを上回る性能と実用性を有すべきことから、開発目標を①水素吸蔵量が大きい(有効水素移動量200ml/g以上)、②水素吸蔵・放出の可逆性が良好(10000サイクル以上)、③反応速度が速い($LaNi_5$の10倍以上)、④低価格であること($LaNi_5$の1/10以下)の4点と定め探索研究した。その結果、結晶構造がラーベス相構造を有するAB_2型チタン系水素吸蔵合金が開発目標をクリアし、コストパフォーマンスの点で極めて優れた水素化特性を有することを見出した。この合金系は広範囲の温度域(–50℃～300℃)で、多量の水素(例えば200ml/g)を数十気圧(数MPa)以下の容易な条件で蓄えることができる。その後、さらなる高性能化研究、低価格化研究などの合金材料研究と共に、ニッケル水素蓄電池のほか、水素貯蔵容器、金属水素化物ヒートポンプや水素ガス精製装置などの応用開発研究を遂行し有効な数多くの知見を得た。現在、これらの応用機器は実用化直前段階まできている。

以下に本研究によって得られた主要な成果を要約して示す。

(1) C14型ラーベス相構造を有するTi-Mn2元系合金について水素化特性を調べた結果、$TiMn_{1.5}$～Ti_2Mnの組成範囲で活性化処理なしで、常温3.5MPaの水素印加で極めて容易に水素を吸蔵すること、Tiの配合比が多いほど吸蔵水素量は多くなるが、放出水素量は$TiMn_{1.5}$の付近で最大となり、その有効水素移動量は常温で$LaNi_5$より約20%大きい185ml/gを示すことを確認した。また、$MgZn_2$型(C14型)のラーベス相合金で良好な水素化特性を得るための要件は、

① 単一相でしかも組成の均一性がよいこと、

② 結晶格子定数が、水素化に必要な下限値(a=0.483nm、c=0.793nm)以上に制御されていること、

③ 合金の水素化物の生成熱が約30kJ/molH_2(数kcal/molH_2)になるように、構成元素が組み合わされていることの3点であることを見出した。(第3章)

(2) Ti-Mn2元系合金の結晶構造解析から、

① ラーベス相の$TiMn_2$型合金において、TiとMnの比が化学量論比の2からずれて、Tiリッチになった場合、結晶構造は$Ti(Mn_yTi1_{1-y})_2$の形でMnの空隙席にTiが侵入した構造で安定していること。

② 安定化しているMnおよびTiの配列は、Mn間の距離およびTi間の距離がそれぞれほぼ等距離になるよに配列しており、水素吸蔵・放出のプラトー域を示す$TiMn_{1.5}$が最もこの等距離構造に近いこと

を明らかにした。(第4章)

(3) Ti-Mn2元系合金で確立した「水素吸蔵合金の具備すべき条件」を基に、$TiMn_2$のTiの一部を同じⅣa族のZrで、Mnの一部を他の遷移金属で置換する手法で、2元系合金より一層優れた水素貯蔵特性を有するTi-Mn多元系合金を開発した。特に$Ti_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}Cr_{0.4}V_{0.2}$は最適組成で、有効水素移動量は常温で230ml/gを有することを確認した。(第5章)

(4) 水素吸蔵・放出サイクル寿命特性を調べた結果、既存の$LaNi_5$やTiFeは開放系試験で3000サイクル後の水素貯蔵能が50%以上劣化するのに対し、チタン系ラーベス相合金は10000サイクル経過後でも20～30%であった。また、密閉系試験ではほとんど劣化しないことを確認した。(第6章6.1)

(5) C14型ラーベス相合金の水素化反応速度は、数百ml/g程度あり、既存の合金系と比較して極めて速いことを確認した。(第6章6.2)

(6) C14型ラーベス相を有するTi-Mn系合金を使って水素同位体の分離が可能であることが明らかにした。分離の操作条件は、反応速度差を利用する場合は高温での放出反応を、また平衡圧力差を利用する場合は低温での吸蔵反応を使用するのが好適であることを明らかにした。(第6章6.3)

(7) 流動溶媒中の水素吸蔵合金の水素吸収速度を決定する主な因子は、溶媒の水素溶解速度、すなわち水素雰囲気中での溶媒の表面張力に関係することを明らかにした。このことによって、水素吸蔵合金を流動溶媒中で使用し水素貯蔵する方式は、システムとして溶媒と撹拌手段が必要ではあるが、微粉化・固結化などの問題点を解決し、反応速度を容易に制御することができ、水素吸蔵合金の実用化を早める有効な手段であることを確認した。今後は低価格で表面張力の小さい溶媒の選択、溶媒撹拌方法など、系の最適化を行う必要がある。(第6章6.4)

(8) Ti(Zr)系ラーベス相合金は、水素化による構造タイプの変化がないこと、C14型、C15型いずれも水素化によるピークの広がりが見られず、水素化が結晶構造に与える影響は少ないことを確認した。(第6章6.5)

(9) Ti-Mn系ラーベス相合金において、非金属元素であるS、CあるいはSeの添加がP－C－T線図におけるプラトーの平坦性の改善、さらにはプラトー圧の上昇に有効であること、一方、ヒステリシスが拡大することを確認した。(第6章6.6)

(10) ニッケル水素蓄電池用電極材として、C15型ラーベス相合金を探索しZr-Mn-V-Co-Ni系の多元合金が最も優れた電極特性を有することを見い出した。この材料の単極放電容量は常温で約400mAh/gあり、現在のAB_5型電極より約25%大きく、充放電の安定性にも優れていることがわかった。しかしながら、C15型ラーベス相合金電極は希土類系AB_5型合金電極と比べて、合金表面での水素の吸蔵・放出の反応抵抗が大きく、水素のイオン化反応活性が劣っており、大電流放電時や初期サイクル時の電池特性が芳しくない。現在のところ、大きな水素吸蔵能を充分活かし切っていないことを明らかにした。この課題の解決のため、表面積の拡大、Ni粒子の表面付着化などアルカリ電解液中で水素活性を高める新たな製法や触媒、電極修飾法などのより一層の研究が必要である。(第7章)

(11) 水素貯蔵・輸送容器への応用展開では、シリンダ型水素貯蔵容器、多管型水素貯蔵容器および小型機器用水素供給容器を試作し性能を評価した。特に定置式の水素貯蔵容器は、市販の高圧ボンベと比較して同量の水素を蓄えるのに体積比で約1/4、重量比で約3/4ですみ、しかも1.0MPa(10気圧)以下で水素を貯蔵できるため安全性の面でも大幅に改善できることを確認した。また小型機器用水素供給容器は、小型燃料電池などポータブル機器用水素供給源として有望であることを明らかにした。(第8章8.1)

(12) 金属水素化物ヒートポンプへの応用展開では、まず反応熱応用水素吸蔵合金の開発を行った。その結果、P－C－T特性のヒルテリシス(H_f)およびプラトー性(S_f)が著しく良好なチタン系ラーベス相を有するTi-Zr-Mn-Cr-Cu系合金の開発に成功した。これらの(S_f+H_f)の値は目標どおりの0.5以下であることを確認した。(第8章8.2)

(13) 金属水素化物ヒートポンプの応用として、冷房・暖房装置、急速冷却装置、中高温廃熱回収用ヒートポンプ装置を試作し評価した。その結果、ほぼ目標どおりの性能を達成することができた。ノンフロン型金属水素化物ヒートポンプは低騒音、低公害で、またエネルギー有効利用の観点からも多くの特長を有していることを明らかにした。(第8章8.2)

(14) $TiMn_{1.5}$および$Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.2}Cr_{0.8}$を使用して水素ガス精製装置を試作した。3%程度の水素ガスを廃棄した後の水素ガス中からは、いずれも市販の工業用水素中に含まれるO_2、N_2、CO、CO_2およびCH4などの不純物は全く検出されず、水素ガス純度は99.9999%以上であることが確認できた。(第8章8.2)

チタン系ラーベス相水素吸蔵合金をシステムの中心機能材として適用し、試作した水素吸蔵合金応用装置は、新規な多くの優れた特長を有することを明らかにした。しかしながら、現存の機器と比較した場合、今のところトータル性能としてほぼ同程度であり、

エネルギーコストや政治的状況など周囲事情にもよるが、まだ代替できるところまでには至っていない。今後、装置全体システムの更なる最適化、高性能化をはかることはもちろんであるが、チタン系ラーベス相水素吸蔵合金自体の、より一層の貯蔵能向上(50%アップ)とプラトー性やヒステリシスなどの特性の高性能化および低価格化を進めることが重要である。

参考文献

1. 大角泰章:「水素吸蔵合金」アグネ技術センター(東京)(1993)15.
2. 若尾慎二郎:「水素吸蔵合金」パワー社(東京)(1993)3.
3. Kenneth E.Cox and K.D.Williamson, Jr: "Hydrogen: Its Technology and Implications" Volume Ⅱ, Transmission and Storage, CRC PRESS Inc.(Ohio)(1977)11.
4. William M.Mueller, James P.Blackledge and George G. Libowitz: "METAL HYDRIDES", ACADEMIC PRESS(New York)(1968)3.
5. 木野崎吉郎 他:「理科学習表」第一学習社(広島)(1963)96.
6. 蒲生孝治, 柳原伸行: 金属(アグネ), 54(1984)17.
7. 藤井博信, 岡本哲彦: 日本物理学会誌, 39(1984)657.
8. J.B.Friauf: J.Amer.Chem.Soc. 49(1927)3107; J.B.Friauf: Phys.Rev., 29(1927)34.
9. F. Laves: Naturwiss "Kristallographie der Legierungen", 27(1939)65.
10. 小林幸友: 日本金属学会報, 4(1965)497.
11. (社)日本金属学会編:「金属物性基礎講座 非化学量論的金属化合物」丸善(東京)(1975)277.
12. Jack H. Wernick: Chpter 12, Topologically Closed-Packed Structures "Intermetallic Compounds", ed. J.H.Westbrook, Robert E.Krieger Publishing Company, Huntington, New York, (1977)199.
13. D.G.Westlake: Proc.NATO Institute Symp.Electronic Properties and Properties of Hydrogen in Metals, 1982, ed. P.Jana and C.B. Satterthwaite(Plenum, New York and London, 1983)85.
14. 若尾慎二郎:「水素吸蔵合金」パワー社(東京)(1993)14.
15. J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Jr.: Inorg.Chem., 6(1967)2220.
16. J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Jr.: Inorg.Chem., 7(1968)2254.
17. F.A.Kuijpers: Philips Res.Rep. Suppl., 2(1973)19.
18. J.J.Reilly, R.H.Wiswall, Jr.: Inorg.Chem., 13(1974)218.
19. 染野 檀, 斎藤 宏: 金属学会誌, 33(1970)273; 金属学会誌, 35(1971)103.
20. P.Jonville, H.Stohr, R.Funkand and M.Kornmann: THEME Conference, Miami Beach, Fl., Mar., 18-20(1974)S8-25.
21. 蒲生孝治, 森脇良夫, 山下敏夫, 福田雅太郎: 日本金属学会 昭和51年度秋期大会(第79回・仙台)一般講演概要, (1976.10)307.
22. 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.
23. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 山下敏夫: チタニウム・ジルコニウム, 25(1977)159.
24. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 山下敏夫, 岩城 勉: National Technical Report, 25(1979)941.
25. 岩城 勉, 柳原伸行, 蒲生孝治, 森脇良夫: 日経メカニカル, 1980年5月12日号(1980)54.
26. T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara, T.Yamashita and T.Iwaki: Proc. 3rd World Hydrogen Energy Conf., Tokyo, Japan, June 23-26, 1980, Vol.4, Pergamon Press, Oxford, (1980)2127.
27. T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara, T.Yamashita and T.Iwaki: Int.J.Hydrogen Energy, Vol.10, No.1(1985)39.
28. T.Gamo, Y.Moriwaki and T.Iwaki: Progress in Batteries & Solar Cells, Vol.7(1988)385.
29. D.J.Maykuth, H.R.Ogden and R.J.Jaffee: Trans.AIME, 197(1953)225.
30. H.Margolin and E.Ence: Trans.AIME, 200(1954)1267.
31. R.M.Waterstrat, B.N.Das and P.A.Beck: AIME, 224(1962)512.

32. 中村恵吉: 化学の領域, 12-2(1975)144.

33. H.H.Van Mal, K.H.J.Buschow and A.R.Miedema: J.Less-Common Metals, 35(1974)65.

34. A.R.Miedema: J.Less-Common Metals, 32(1973)117.

35. Dr.Phil.Max Hansen: "CONSTITUTION OF BINARYALLOYS" Second Edition McGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, (1958)888, 958.

36. 小林幸友: 日本金属学会報, 14(1975)19.

37. 仁田 勇: 「X線結晶学」上巻(1959), 下巻(1961), 丸善株式会社(東京).

38. T.Gamo, T.Kurumizawa and Y.Moriwaki: Abstracts of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals and Applications, Banff, Alberta, Canada, September 2-7, (1990)P-W11.

39. 蒲生孝治, 胡桃沢利光, 森脇良夫: 日本金属学会 昭和63年度秋期大会(103回・大阪)講演概要, (1988.11)619.

40. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 岩城 勉: National Technical Report Vol.29, No.1(1983)78.

41. 蒲生孝治, 盛田芳雄: まてりあ(日本金属学会)第36巻, 第2号(1997)113.

42. 柳原伸行, 蒲生孝治, 森脇良夫: NIKKO MATERIALS, Vol.1, No.2(1983)64.

43. 蒲生孝治, 森脇良夫, 山下敏夫, 福田雅太郎: 日本金属学会 昭和52年度春期大会(第80回・東京) 一般講演概要, (1977.4)143.

44. 蒲生孝治, 盛田芳雄, 倉中 聡: 化学工学会第28回秋季大会(北海道大学・札幌)講演要旨集, (1995.9.27-29)311.

45. 森脇良夫, 蒲生孝治, 柳原伸行, 岩城 勉: 第6回 水素エネルギーシステム研究発表会(東京 1983.9.5), 予稿集, (1983)69.

46. 蒲生孝治: 第4回燃料協会関西支部講習会(大阪科学技術センター, 1988. 2. 9-10)「エネルギー開発に期待される先端材料」要旨集, (1988)56.

47. 柳原伸行, 蒲生孝治, 森脇良夫, 岩城 勉: 電気学会研究会(電子デバイス, 新・省エネルギー合同研究会, 1980.5.30)資料, ESC-80-28(1980)63.

48. 森脇良夫, 蒲生孝治, 岩城 勉: 「新しい電子材料の基礎」講演概要集(日本電子材料技術協会, 東京 1989.6.9)(1989)35.

49. E.Lebsanft, et al.: Proc.2nd Int. Congr. on Hydrogen in Metals, Paris, 1(1977)1E10.

50. R.L.Cohen, et al.: J.Less-Common Met., 73(1980)273.

51. T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara and T.Iwaki: J. Less-Common Met., 89(1983)495.

52. T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara and T.Iwaki: Proc. the International Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides, Toba, Japan, May 30-June 4(1982)495.

53. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 岩城 勉: 日本金属学会 昭和56年度秋期大会(第89回・京都) 一般講演概要, (1981.11)400.

54. 柳原伸行, 蒲生孝治, 森脇良夫, 岩城 勉: 化学工学協会第14回秋季大会(横浜 1980.10.14-16) 研究発表講演要旨集, (1980)811.

55. 盛田芳雄, 蒲生孝治, 鈴木 譲, 浜西 衛: 日本金属学会 1998年春期大会(第122回・東京) 講演概要, (1998.3)224.

56. G.D.Sandrock et al.: J.Less-Common Met.73, No.1(1980)161.

57. 森脇良夫, 蒲生孝治, 竹下 功, 岩城 勉: 日本化学会誌, No.8(1988)1282.

58. 倉中 聡, 蒲生孝治, 盛田芳雄, 鈴木 譲, 浜西 衛: 日本金属学会 1997年春期大会(第120回・東京)講演概要, (1997.3)291.

59. 蒲生孝治, 森脇良夫, 岩城 勉: 日本金属学会 昭和62年度秋期大会(第101回・熊本)一般講演概要, (1987.10)383.

60. J.J.Reilly, J.R.Johnson : J. Less-Common Met., 104(1984)175.

61. T.Gamo, J.R.Johnson and J.J.Reilly: J.Less-Common Met., 131(1987)81.

62. J.J.Reilly, J.R.Johnson and T.Gamo : J. Less-Common Met., 131(1987)41.

63. T.Gamo, J.R.Johnson and J.J.Reilly : Proc. the International Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides, Maubuisson, France, May 25-30, (1986)81.

64. S.Kuranaka, T.Gamo and Y.Morita: J.Alloys and Compounds, 253-254(1997)268.

65. 倉中 聡, 盛田芳雄, 蒲生孝治: 平成7年(1995年)日本結晶学会年会(名古屋大学東山キャンパス)講演要旨集, (1995.10.5-7)110.

66. 倉中 聡, 盛田芳雄, 蒲生孝治: 日本金属学会 1996年春期大会(第118回・千葉)講演概要, (1996.3)177.

67. S.Kuranaka, Y.Morita, and T.Gamo: Abstract Booklet of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals & Applications, Les Diablerets, Switzerland, August 25-30, (1996)F2: 04.

68. A.Pebler and E.A.Gulbransen: Electrochem.Technol., 4(5-6)(1966)211.

69. D.Shaltiel, I.Jacob, and D.Davidov: J.Less-Common Met, 53(1977)117.

70. 内田雅樹, 須田精二郎: 工学院大学研究報告, 71(1991)41.

71. S.Ono, K.Nomura, E.Akiba and H.Uruno: J.Less-Common Met, 113(1985)113.

72. 盛田芳雄, 蒲生孝治: 日本金属学会誌, 第59巻, 第10号(1995)1084.

73. Y.Morita, T.Gamo and S.Kuranaka: J.Alloys and Compounds, 253-254(1997)29.

74. 盛田芳雄, 倉中 聡, 蒲生孝治: 平成8年度水素機能研究会報告書(平成8年2月), 日本金属学会, (1996)51.

75. 盛田芳雄, 蒲生孝治: 真空, 第39巻, 第11号(1996)574.

76. T.Gamo, Y.Morita, S.Kuranaka and S.Kaida: Abstract Booklet of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals & Applications, Les Diablerets, Switzerland, August 25-30, (1996)M1: 14.

77. 蒲生孝治: 化学工学会第28回秋季大会(北海道大学・札幌)講演要旨集, (1995.9.27-29)342.

78. 蒲生孝治, 盛田芳雄, 倉中 聡, 貝田 理: 日本金属学会 1996年春期大会(第118回・千葉)講演概要, (1996.3)179.

79. 盛田芳雄, 倉中 聡, 蒲生孝治: 日本金属学会 1995年春期大会(第116回・東京理科大学)講演概要, (1995.4.4-6)125.

80. 盛田芳雄, 倉中 聡, 蒲生孝治: 平成7年(1995年)秋季 第56回応用物理学会学術講演会(金沢工業大学)講演予稿集, (1995.8.26-29)73.

81. 盛田芳雄, 倉中 聡, 蒲生孝治: 日本金属学会 1996年春期大会(第118回・千葉)講演概要, (1996.3)178.

82. 盛田芳雄, 蒲生孝治, 倉中 聡: 日本金属学会 1996年秋期大会(第119回・北海道)講演概要, (1996.9)450.

83. 盛田芳雄, 蒲生孝治, 平木博久, 北川輝浩: 日本金属学会 1997年春期大会(第120回・東京)講演概要, (1997.3)289.

84. Y.Morita, S.Kuranaka and T.Gamo : Abstract Booklet of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals & Applications, Les Diablerets, Switzerland, August 25-30, (1996)M1: 20.

85. 盛田芳雄, 蒲生孝治: MH利用開発研究会 平成9年度・第3回研究会(つくば市)予稿集, (1997.11.25)9.

86. 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, 境 哲男, 石川 博, 大黒啓介: 日本化学会誌, (1988)1482.

87. T.Gamo, Y.Tsuji and Y.Moriwaki: Proc. of the Symposium on hydrogen and metal hydride batteries, Volume 94-27, The Electrochemical Society, Inc., (1994)155.

88. T.Gamo, Y.Morita, S.Kuranaka, J.Suzuki, M.Uchida, A.Ohta and N.Itoh: HYDROGEN ENERGY PROGRESS 12, Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos, Aires, Argentina, INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR HYDROGEN ENERGY, (1998)1105.

89. 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城 勉: 電気化学および工業物理化学第57巻, 第6号(1989)488.

90. Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri and T.Iwaki: J. Less-Common Met., 172-174(1991)1211.

91. T.Gamo, Y.Moriwaki and T.Iwaki: EXTENDED ABSTRACTS VOLUME Ⅱ OF 40TH ISE (International Society of Electrochemistry)MEETING(KYOTO, JAPAN, SEPTEMBER 17-22, 1989)d5, 19-14-04-P(1989)1230.

92. T.Gamo, Y.Moriwaki and T.Iwaki: Abstracts of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals and Applications, Banff, Alberta, Canada, September 2-7, (1990) O-MB-T-AM.

93. T.Gamo: Abstracts of The 3rd IUMRS International Conference on Advanced Materials, Sunshine City, Ikebukuro, Tokyo Japan, August 31- September 4, (1993)I-5.

94. T.Gamo, Y.Tsuji and Y.Moriwaki : EXTENDED ABSTRACTS of ECS 186th Meeting, VOLUME 94-2, FALL MEETING, MIAMI BEACH, FLORIDA, OCTOBER 9-14, (1994)77.

95. 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行, 岩城 勉: 日本化学会第46秋季年会(新潟 1982.10)講演予稿集, (1982).144

96. 蒲生孝治, 森脇良夫: 日本金属学会 1989年春期大会(第104回・横浜)講演概要, (1989.4)350.

97. 蒲生孝治, 胡桃沢利光, 森脇良夫: 日本金属学会 1990年春期大会(第106回・東京)講演概要, (1990.4)385.

98. 柳原伸行, 川野博志, 蒲生孝治: 化学工学協会第17回秋季大会(仙台 1983.9.29-10.1)研究発表講演要旨集, (1983)34.

99. 生駒宗久, 川野博志, 蒲生孝治, 森脇良夫, 柳原伸行: 電気化学協会 第51回大会(福岡・春日 1984.4.28-30) 講演要旨集, (1984)224.

100. 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城 勉: 第28回電池討論会(東京 1987.11.18-20)講演要旨集, (1987)111.

101. 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城 勉: 第29回電池討論会(宇部 1988.10.19-21)講演要旨集, (1988)117.

102. Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri and T.Iwaki: Abstracts of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals and Applications, Banff, Alberta, Canada, September 2-7, (1990)P-T8.

103. 蒲生孝治, 森脇良夫, 岩城 勉: 電子情報通信学会技術研究報告(信学技報, 電子部品・材料 1989.1.20) 資料 CPM88-102, (1989)17.

104. 蒲生孝治: 日本MRS 第2回年次総会・学術シンポジウム 講演要旨集, (川崎市KSP 1990.12.13-14) 2-2.

105. 蒲生孝治: 電気化学協会関西支部第32回電気化学セミナー 講演要旨集, (京都 1992.7.14-15)77.

106. 蒲生孝治: 日本工業技術センターセミナー 講演要旨集, (東京 中央大学 1992.7.16-17)16.

107. 蒲生孝治: 東北大学金属材料研究所 平成5年度ワークショップ「材料の機能性に関する水素の挙動」, (東北大学金研講堂 1993.10.28～29(1993))

108. 蒲生孝治: 日本金属学会 第Ⅱ, Ⅳ総合分科企画 シンポジウム「水素と材料機能」予稿, (国立教育会館 1994.5.30(1994))37.

109. 蒲生孝治: 日本金属学会セミナー「高性能二次電池と関連金属材料-基礎から最新技術まで-」テキスト, (メルパルク大阪 1996.6.5(1995))41.

110. 森脇良夫, 蒲生孝治, 岩城 勉: 第254回電池技術委員会資料2-12(1990.12.12 近畿地方発明センター講演室)

111. 蒲生孝治: 第6回新材料UMフォーラム(大阪 大阪科学技術センター)講演資料集, (1992.9.9)

112. 蒲生孝治: 第29回電子工業技術大会 資料集, (大阪 インテックス大阪 1992.10.14～16)81.

113. 蒲生孝治: 名古屋大学 理工科学研究センター 公開シンポジウム「クリーンエネルギー媒体としての水素-そのシステムと機能材料-」 テキスト, (名古屋大学工学研究科 1998.3.10(1998))5.

114. T.Gamo, Y.Morita, S.Kuranaka, J.Suzuki, M.Uchida, A.Ohta and N.: HYDROGEN ENERGY PROGRESS 12, Proceedings of the 12th World Hydrogen Energy Conference, Buenos, Aires, Argentina, INTERNATIONAL ASSOCIATION FOR HYDROGEN ENERGY, (1998)1105.

115. 盛田芳雄, 蒲生孝治, 倉中 聡, 鈴木 譲: 日本金属学会 1998年秋期大会(第123回·松山)講演概要, (1998.9)460.

116. 蒲生孝治: 日本金属学会 東海支部学術討論会「最近の水素吸蔵合金の開発動向」 テキスト, (名古屋大学豊田講堂 1998.12.15(1998))41.

117. D.M.Gruen: Proc.Int.Semi. on Thermochemical Energy Storage, Stockholm, (1980)139.

118. 須田精二郎: ケミカル·エンジニヤリング27, No.3(1982)224.

119. Y.Moriwaki, T.Gamo and T.Iwaki: J.Less-Common Met., 172-174(1991)1028.

120. 蒲生孝治: 省エネルギー Vol.47, No.6(1994)52.

121. Y.Moriwaki, T.Gamo and T.Iwaki: Abstracts of International Symposium on Metal-Hydrogen Systems Fundamentals and Applications, Banff, Alberta, Canada, September 2-7, (1990)P-T12.

122. 蒲生孝治: 水素エネルギー技術会議(日本能率協会, 東京 1988.2.22-25)資料, (1988)2-33.

123. 蒲生孝治: (財)省エネルギーセンター主催 第14回エネルギー管理者研修「エネルギーレクチャー」, (愛知県産業貿易館 1995.11.1(1995))73.

124. 蒲生孝治, 盛田芳雄, 谷口 昇, 倉中 聡, 安本栄一: エコ·エネ都市プロジェクト成果発表会 予稿集, (新エネルギー·産業技術総合開発機構 1997.7.3(1997))35.

125. 森脇良夫, 蒲生孝治, 柳原伸行, 岩城 勉: 化学工学協会第15回秋季大会(金沢 1981.10.13-15) 研究発表講演要旨集, (1981)415.

126. 柳原伸行, 蒲生孝治, 森脇良夫: 化学工学協会第19回秋季大会(名古屋 1985.10.17-19) 研究発表講演要旨集, (1985)607.

127. 森脇良夫, 蒲生孝治, 柳原伸行, 光亦忠泰, 岩城 勉: 電気学会研究会(電子デバイス, 新·省エネルギー合同研究会, 1983.7.15)資料 ESC-83-22, (1983)21.

128. J.C.McCue: J.Less-Common Met., 74, No.2(1980)333.

129. 大角泰章: ソーダと塩素, 32, No.9(1981)467.

謝辞

本論文は、大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻 足立吟也教授のご指導によってまとめたものです。ご多忙な中、終始ご懇切で心温まるご指導を賜りました足立教授に対し、心より深く感謝申し上げます。さらに、数々の御指導とご助言を賜りました大阪大学大学院物質化学専攻 城田靖彦教授、ならびに大阪大学先端科学技術共同研究センター 町田憲一教授に深く御礼申し上げます。

大阪大学大学院工学研究科物質化学専攻 今中信人助教授をはじめとする足立研究室の皆様には、終始有益な御助言、御協力を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たり終始励ましと多大なご指導を賜りました大阪大学名誉教授 故吉永弘博士、大阪大学名誉教授 三石明善博士、元大阪大学教授 中島信一博士(現、宮崎大学教授)に心より感謝申し上げます。また本論文をまとめあげるに際し、常に暖かい励ましと有益なご教示をいただきました元大阪大学大学院工学研究科応用物理学専攻教授 志水隆一教授(現、大阪工業大学教授)に改めて深く感謝申し上げます。

本研究の場を与えていただいた松下電器産業株式会社 常務取締役 森 和弘氏、松下電器産業株式会社客員(元同社技術本部長、元同社環境本部長)新田恒治博士、また本論文をまとめるに際し、多大なご協力・ご理解を賜った松下電器産業株式会社 理事 環境本部長 伊藤信久氏、同 副理事 八木澤一臣氏、同 吉村孝史氏に心より感謝申し上げます。

本研究の発端は、筆者が所属していました松下電器産業株式会社 本社技術部門勤務中に、元中央研究所所次長 福田雅太郎博士、および元同材料研究所室長 山下敏夫氏から研究開発の機会を与えていただいたことであります。ご指導・ご鞭撻に対し、ここに改めて心より感謝申し上げます。また、本研究の遂行に当たり、常に暖かい激励の言葉を賜った元同社生活システム研究センター所次長 飯島孝志博士、元同社エネルギー変換研究所長 小川博通博士、元同社技術本部主幹研究員 岩城勉博士、元同社主任技師 柳原伸行氏に深く感謝申し上げます。

共同研究者として、実験計画、遂行から実験結果解析まで、多大なご協力、有益なご議論やご助言をいただいた松下電池工業株式会社商品開発センター主席技師 森脇良夫氏、同 技師 倉中 聡博士、松下電器産業株式会社くらし環境開発センター主任技師 盛田芳雄博士、そして、同 燃料電池開発グループの皆様に深く感謝申し上げます。

本研究を遂行するあたり、試料の構造解析、試験分析にご協力いただいた(株)松下テクノリサーチ 主幹技師 中村 英氏、同主任技師 貝田 理氏、および松下電器産業株式会社環境本部 副参事 胡桃沢利光氏(元、(株)松下テクノリサーチ)をはじめ、(株)松下テクノリサーチの皆様に対しまして厚く御礼申し上げます。

筆者の留学先である米国ブルックヘブン国立研究所のライリー博士とジョンソン博士には水素吸蔵合金研究の基本的手法と心構えをお教えいただきました。また国際共同研究と国際親善に深いご理解とご尽力を賜りました。両博士とご家族に心より感謝申し上げます。

本論文の終わりに当たり、終始深い理解と協力をいただいた、父親 故 高、母親 ヨシエ、そして妻 美知子と子供達(祥子、泰子)に心から感謝いたします。

著者発表論文リスト

本研究に関する論文は以下の通りである。

1) 山下敏夫, 蒲生孝治, 森脇良夫, 福田雅太郎 "Ti-Mn2元系合金の水素化" 日本金属学会誌, 第41巻, 第2号 (1977) p.148～153

2) T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara and T.Iwaki "LIFE PROPERTIES OF Ti-Mn ALLOY HYDRIDES AND THEIR HYDROGEN PURIFICATION EFFECT" J. Less-Common Met., 89 (1983) p.495～504

3) T.Gamo, Y.Moriwaki, N.Yanagihara, T.Yamashita and T.Iwaki "FORMATION AND PROPETIES OF TITANIUM-MANGANESE ALLOY HYDRIDES" Int. J. Hydrogen Energy, Vol.10, No.1 (1985) p.39～47

4) T.Gamo, J.R.Johnson and J.J.Reilly "THE KINETICS OF THE ABSORPTION OF HYDROGEN BY $LaNi_5Hx$ SUSPENDED IN AQUEOUS SOLUTIONS" J. Less-Common Met., 131 (1987) p.81～88

5) J.J.Reilly, J.R.Johnson and T.Gamo "THE EFFECT OF METHANE ON THE RATE OF HYDROGEN ABSORPTION BY $LaNi_5Hx$ IN LIQUID SUSPENSION" J. Less-Common Met., 131 (1987) p.41～49

6) T.Gamo, Y.Moriwaki and T.Iwaki "TITANIUM-MANGANESE ALLOYS WITH C14-TYPE STRUCTURE FOR HYDROGEN STORAGE" Progress in Batteries & Solar Cells, Vol.7 (1988), p.385～388

7) 森脇良夫, 蒲生孝治, 竹下 功, 岩城 勉 "ヒートポンプ用Ti(Zr)-Mn系水素吸蔵合金" 日本化学会誌 No.8 (1988) p.1282～1288

8) 森脇良夫, 蒲生孝治, 新谷明美, 岩城 勉 "Ni/H2二次電池用Laves相水素吸蔵合金電極" 電気化学および工業物理化学, 第57巻, 第6号 (1989) p.488～491

9) Y.Moriwaki, T.Gamo and T.Iwaki "CONTROL OF HYDROGEN EQUILIBRIUM PRESSURE FOR C14-TYPE LAVES PHASE ALLOYS" J. Less-Common Met., 172-174 (1991) p.1028～1035

10) Y.Moriwaki, T.Gamo, H.Seri and T.Iwaki "ELECTRODE CHARACTERISTICS OF C15-TYPE LAVES ALLOYS" J. Less-Common Met., 172-174 (1991) p.1211～1218

11) 盛田芳雄, 蒲生孝治 "S添加によるTi-Mn系ラーベス相合金の水素吸蔵特性の改善" 日本金属学会誌, 第59巻, 第10号 (1995) p.1084～1085

12) Y.Morita, T.Gamo and S.Kuranaka "EFFECTS OF NONMETAL ADDITION ON HYDRIDING PROPERTIES FOR Ti-Mn LAVES PHASE ALLOYS" J.Alloys and Compounds, 253-254 (1997) p.29～33

13) S.Kuranaka,T.Gamo and Y.Morita "POWER X-RAY DIFFRACTION UNDER A HIGH-PRESURE HYDROGEN ATMOSPHERE FOR Zr-Cr BASED LAVES PHASE ALLOYS" J.Alloys and Compounds, 253-254 (1997) p.268～271