

氏名	たむら たくや 田村 卓也
授与学位	博士 (工学)
学位授与年月日	平成 14 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料物性学専攻
学位論文題目	Ti-Cr-V 系合金の水素化物形成と水素吸蔵特性に関する研究
指導教官	東北大学教授 岡田 益男
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 飯島 嘉明 東北大学教授 板垣 乙未生

論文内容要旨

第 1 章 緒論

自動車の排気ガスや工場からの排煙により都市の大気汚染や二酸化炭素による地球の温暖化など地球規模での環境問題が顕在化しており、排気ガスが出ない燃料に水素を用いた燃料電池自動車の実用化が大きな関心を集めている。燃料電池自動車の水素タンクとして水素吸蔵合金を使用する場合、安全面、水素密度では有効であるが、高圧ガスボンベや液体水素タンクとは異なり、内容積すべてに合金が搭載されるため、質量当たりの水素含有率(mass%)で比較すると現用の $MmNi_5$ 系では、ボンベ重量を含めた通常の高圧ガスボンベより、わずかに大きい程度である。自動車では、自重によりその航続距離が大きく変化するため、燃料電池自動車に水素吸蔵合金タンクを搭載するには、質量当たりの水素吸放出量(mass%)がより高容量な水素吸蔵合金の開発が求められている。

Ti-Cr-V 合金は、現用の $MmNi_5$ 系合金の 2~3 倍の 3.8mass%付近まで水素を吸蔵することが知られており、活性化が容易で室温で水素を放出することから、燃料電池自動車用水素吸蔵合金タンクとしての利用が注目されている。しかし、平衡水素圧が低すぎて利用不可能な領域が存在するため、水素放出量は 2.0~2.5mass%となる。このため、低平衡水素圧領域を有効に利用することが BCC 型 Ti-Cr-V 系合金の水素放出量増加のキーポイントであることは以前から指摘されている。栗岩は、Ti-Cr-V 系 BCC 型合金では放出時に温度を上昇させる「温度差法」により、低平衡水素圧領域を有効に利用することで、水素放出量が増加することを指摘している。しかしながら、Ti-Cr-V 系 BCC 型合金の低平衡水素圧領域の PCT 曲線は調査されておらず、組成、添加元素による低平衡水素圧領域の変化などは知られていない。また、水素化物の構造、熱力学的特性なども詳しく調査されていない。

そこで本研究では、Ti-Cr-V 系合金において低平衡水素圧領域を含めた水素吸蔵特性、水素化物形成および熱力学的特性を調査し、水素放出量の更なる高容量化の指針を検討することを目的とする。本論文はこれら Ti-Cr-V 系合金の水素化物形成と水素吸蔵特性に関してまとめたもので全編 7 章より構成される。

第 2 章 実験方法

合金は、アーク溶解により作製し、Ar 雰囲気中で 1673K-1h 熱処理を施した。これらの合金について低平衡水素圧領域を含めた水素吸蔵特性や構造を明らかにするために、PCT 特性測定装置や真空領域 PCT 特性測定装置による PCT 曲線測定、X 線回折等を行った。

第 3 章 Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)合金の水素化物形成と水素吸蔵特性

Ti-Cr-V 系 BCC 合金の水素放出量増加のキーポイントは、低平衡水素圧領域を有効に利用することである。しかしながら、Ti-Cr-V 合金において、1kPa 以下の PCT 曲線は測定されておらず、組成、添加元素による低平衡水素圧領域の変化などは知られていない。そこで本章においては、Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)合金において、V 量が低平衡水素圧領域を含めた PCT 曲線、水素化物形成に及ぼす影響を調査した。

純 V においては、水素原子の規則-不規則変態のみによる β_1 - β_2 共存領域と考えられるプラトー領域が確認され、高圧プラトー領域(β_2 - γ 共存領域)の始まりは測定温度により変化せず、 $H/M=0.8$ で一定であることが判明した。

Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)熱処理合金においては、V 量減少により低圧プラトー領域においてはプラトー領域が減少、プラトー圧が上昇していき、それに伴い高圧プラトー領域の始まりの吸蔵量が低吸蔵量側に移動し、水素放出量が増加していくことが判明した。しかし、20at%V 合金以下では V 量の減少により最大水素吸蔵量が 40at%V 以上の合金より減少していくため、Ti:Cr=2:3 では 40-5at%V 熱処理合金において最大水素放出量 2.5mass%が得られることが判明した。このことから、Ti-Cr-V 合金においては水素放出量増加の指針(1)として「V 量は 40at%以下が有効」であることが挙げられる。

また、Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)熱処理合金においては、 β (BCT)相は V 量が 80at%以下から急激に c/a が減少し、60at%V 以下の合金では BCC 構造を有することが判明した。2 水素化物の γ (FCC)相は V 量が増加しても格子定数はほとんど変化しなかった。

第4章 Ti-Cr-V-Mn(Ti:Cr=2:3)合金の出現相と水素吸蔵特性

BCC 固溶体である Ti-V-Mn 合金においては、Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)合金と異なる水素化物が形成されて水素を吸蔵することが報告されており、また Ti-V-Cr-Mn 合金においても Ti 量を減少させ、V 量を増加させることにより熱処理時に析出する α -Ti 相が抑制され、水素放出量が増加することが報告されているなど、Ti-Cr-V 合金に Mn を添加した時の低平衡水素圧領域を含めた PCT 曲線の変化は、興味のあるところである。そこで本章では Ti-Cr-V-Mn(Ti:Cr=2:3)合金の出現相と低平衡水素圧領域を含めた水素吸蔵特性について調査した。

その結果、Ti-Cr-20V-Mn(Ti:Cr=2:3)熱処理合金に Mn を 15at%添加しても、BCC 単相であった。また水素吸蔵特性においては、Ti-Cr-20V-Mn(Ti:Cr=2:3)熱処理合金に Mn を添加することにより低圧プラトー領域が減少していき、それに伴い高圧プラトー領域の始まりの吸蔵量が低吸蔵量側に移動していくことが判明した。しかし、Mn 添加量が増加するにつれ最大水素吸蔵量が減少していくため水素放出量増加にはいたらなかった。また、Mn 添加量が 10at%以下では Mn を添加していない Ti-Cr-20V(Ti:Cr=2:3)熱処理合金と同様の水素放出量得られることが判明した。この Mn 添加が低平衡水素圧領域の水素吸蔵特性に及ぼす影響、つまりは Mn を添加することにより低圧プラトー領域が減少していく現象は、V 量の影響を受け、V 量が少ない組成において Mn 添加の影響が顕著に現れることが判明した。

Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)熱処理合金においては、Mn 添加に関係なく V 量の減少により低圧プラトー圧が上昇し、 β 水素化物の安定性が不安定化するということが判明し、放出時に測定温度を 313K から 368K に上昇させることにより約 0.1mass%の水素放出量の増加が得られることが判明した。このことから、水素放出量増加の指針(2)として「温度差法(放出時に測定温度を上昇)を用いる」ことが挙げられる。

第5章 Ti-Cr-20V 合金の水素化物形成と水素吸蔵特性

栗岩は、Ti-Cr-V 合金において V 量一定では Ti 量を変化させてもプラトー圧が大気圧付近にある場合は、水素放出量はほとんど変化しないと報告している。しかし、これは温度が 313K と一定で、狭い水素圧(0.005~10MPa)における測定のため、幅広い Ti:Cr 比ではなく狭い Ti:Cr 比における調査となっている。そこで本章では、幅広い Ti:Cr 比を有する Ti-Cr-20V 合金において水素吸蔵特性、水素化物形成および熱力学的特性について調査した。

その結果、Ti-Cr-20V 熱処理合金においては、Cr 量の増加により低圧プラトー領域が減少、プラトー圧が上昇していき、それに伴い高圧プラトー領域の始まりの吸蔵量が低吸蔵量側に移動していくことが判明した。一方、測定温度を上昇させることにより、低圧プラトー領域が減少、プラトー圧が上昇していくが、高圧プラトー領域の始まりの吸蔵量は測定温度を変化させても変化しないことが判明した。そのため、Cr-rich 合金において Cr-rich にすることによる高圧プラトー圧の上昇を測定温度を下げ調節することにより、水素放出量が増加することが判明した。また、この Ti-Cr-20V 熱処理合金において低圧プラトー領域は 2 相の BCC 相共存領域であることが判明した。2 水素化物の γ 相(FCC 構造)はサイクルを繰り返しても格子定数はほとんど変化しないが、 β 相(BCC 構造)はサイクルを繰り返すことにより BCC 構造から BCT 構造へ変化することが判明した。サイクルを繰り返すことによる高圧プラトー領域のヒステリシスの減少は、サイクルを繰り返すことにより β 水素化物が BCC 構造から BCT 構造へ変化し、 β - γ 変態の際のエネルギー損失が減少したためであると考えられる。また、Ti-Cr-V 合金においては、すでに報告されている VH_2 の $\Delta H = -40.2 \text{ kJ/molH}_2$ と、 $\text{TiH}_{1.97}$ の $\Delta H = -125.1 \text{ kJ/molH}_2$ 、および CrH_2 が存在すると仮定した場合に算出される CrH_2 の $\Delta H = 12.9 \text{ kJ/molH}_2$ から、2 水素化物(γ 水素化物)が形成した場合、その水素化物の ΔH は組成より概算が可能であることが判明した。

また、54~56at%Cr 付近の合金においては 2 水素化物(FCC 構造)と 1 水素化物が共存して形成され、58at%Cr 以上

においては、1 水素化物が形成されることが判明した。1 水素化物には hcp 構造、fcc 構造および Unknown 相が存在し、1 水素化物相の出現および低圧プラトー領域の消失には何らかの関係があり、2 水素化物形成における見かけの標準自由エネルギー変化量 ΔG^0 (吸蔵プラトー圧)が 1 水素化物形成における ΔG^0 よりも大きくなったことが 1 水素化物出現の主な原因と考えられる。また、1 水素化物相が形成されると最大水素吸蔵量が減少することから、水素放出量増加の指針(3)としては「1 水素化物が形成されない組成である Cr-rich 合金においてプラトー圧を測定温度で調節する」ことにより水素放出量が増加することが判明した。

第6章 Ti-Cr-V 合金における 1, 2 水素化物の出現領域

前章において、水素放出量増加の指針(3)として「1 水素化物が形成されない組成である Cr-rich 合金においてプラトー圧を測定温度にて調節する」ことにより水素放出量が増加することが判明した。このことから、Ti-Cr-V 合金における 1, 2 水素化物の出現領域が重要であると判断される。そこで本章においては、Ti-Cr-5V 合金において Cr 量を変化させて 1, 2 水素化物の出現領域を調査し、次に Ti-Cr-V(Ti:Cr=1:3)合金において V 量を変化させて 1, 2 水素化物の出現領域を調査した。

その結果、FCC 型 2 水素化物と 1 水素化物の出現領域の境界線は Fig.1 に示したように Ti-Cr-V 三元系図において直線で表され、境界線における組成では格子定数および概算した 2 水素化物の生成エンタルピーともにほぼ一定になることが判明した。また、1 水素化物形成領域においても Cr-rich 合金においては hcp 型 1 水素化物、V-rich 合金においては fcc 型 1 水素化物が形成されやすいことが判明した。また、水素化物出現の主な原因は、2 水素化物形成における ΔG^0 (吸蔵プラトー圧)が 1 水素化物形成における ΔG^0 よりも大きくなったことが原因と考えられるが、低圧プラトー領域の消失も 1 水素化物相の出現には何らかの関係で関わっているものと考えられた。

水素放出量増加の指針(1)~(3)および Fig.1 に示した 1, 2 水素化物の出現領域より、Ti-Cr-V 合金においては、Fig.1 に示した Ti-Cr-V 三元系図の斜線部分において温度差法を用いることによって最大水素放出量が得られるものと考えられる。

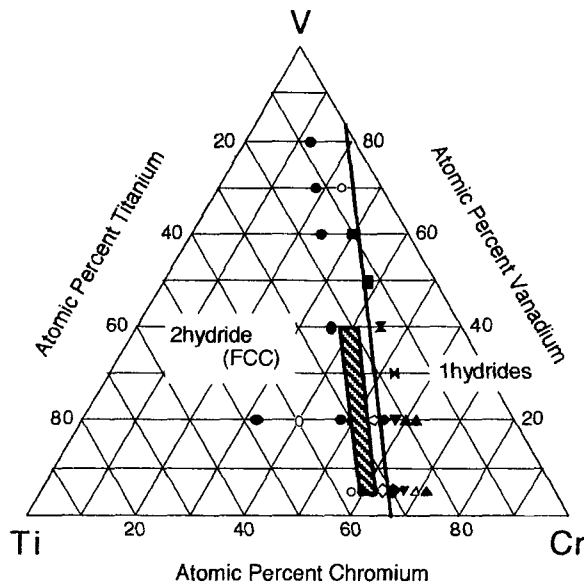


Fig.1 Ti-Cr-V 合金における 1, 2 水素化物の出現領域

第7章 総括

Ti-Cr-V 系 BCC 合金は、水素吸蔵量が 3.7mass%程度と大きく、また室温付近で水素を吸放出可能なことから、燃料電池自動車用水素吸蔵合金タンクとしての利用が検討されている。本研究では、Ti-Cr-V 合金において水素放出量が最大となる組成範囲を見出すことができた。しかし、実用化には「ヒステリシスが大きい」、「サイクルによる水素吸蔵量の減少が激しい」などの課題が残されている。本研究では、これらの課題を改善するのに有力な手がかりとなるであろう新しい現象も見出すことができ、今後の研究による Ti-Cr-V 系 BCC 合金の実用化が期待される。

論文審査結果の要旨

Ti-Cr-V系BCC型水素吸蔵合金は、水素吸蔵量が3.7mass%程度と大きく、また室温付近で水素を吸放出可能なことから、燃料電池自動車用水素吸蔵合金タンクとしての利用が検討されている。しかし、平衡水素圧が低すぎて利用不可能な領域が存在し、この領域のPCT曲線は調査されておらず、水素化物の構造、熱力学的特性なども詳細に調査されていない。本論文はこれらTi-Cr-V系合金の水素化物形成と水素吸蔵特性に関してまとめたもので全編7章より構成される。

第1章は緒論であり、本研究の背景及び目的を述べている。

第2章では、実験方法を述べている。

第3章では、Ti-Cr-V(Ti:Cr=2:3)合金において、V量が水素吸蔵特性、水素化物形成および熱力学的特性に及ぼす影響を調査し、水素放出量増加の指針として「V量は40at%以下が有効」であることなどを述べている。

第4章では、Ti-Cr-V合金にMnを添加した時の出現相と水素吸蔵特性の変化について調査し、V量が少ない組成においてMn添加の影響が顕著に現れることなどを述べている。

第5章では、Ti-Cr-20V合金において、Ti:Cr比が水素吸蔵特性、水素化物形成および熱力学的特性に及ぼす影響を調査し、Cr-rich合金において水素放出量は増加するが、58at%Cr以上においては2水素化物ではなく1水素化物が形成され、水素放出量が大幅に減少することが判明した。そのため水素放出量増加の指針として「1水素化物が形成されない組成であるCr-rich合金においてプラトー圧を測定温度で調節する」ことにより水素放出量が増加することが判明し、Ti-Cr-V合金においては、2水素化物が形成された場合、その水素化物の ΔH は組成より概算が可能であることなどを述べている。

第6章では、Ti-Cr-V合金における1,2水素化物の出現領域を調査し、2水素化物と1水素化物の出現領域の境界線はTi-Cr-V三元系図において直線で表され、境界線における組成では格子定数および概算した2水素化物の生成エンタルピーともにほぼ一定になることなどを述べている。

第7章は総括である。

本研究では、Ti-Cr-V合金において水素放出量が最大となる組成範囲を見い出すことができ、またTi-Cr-V系BCC合金においては組成の僅かな変化により形成される水素化物が全く異なってくる領域があるなど新しい特性を見い出し、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。