

氏名	かめがわ あつのり 亀川厚則
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成16年3月10日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第2項
最終学歴	平成9年3月 東北大学大学院工学研究科材料物性学専攻博士課程前期課程修了
学位論文題目	Ti-Cr系BCC固溶体型水素吸蔵合金に関する研究
論文審査委員	主査 東北大学教授 岡田益男 東北大学教授 花田修治 東北大学教授 飯島嘉明

## 論文内容要旨

### 第1章 序論

水素を2次エネルギーとして利用することを目的としたシステムにおいて、水素を安全かつ高密度に貯蔵・輸送する媒体として水素吸蔵合金が注目されている。水素吸蔵合金は、水素と反応し金属水素化物を形成する合金の中でも、常温常圧付近で水素吸蔵・放出の反応が速く、その可逆性に優れた合金について称される。この合金の用途として、水素貯蔵タンク用媒体、Ni-MH電池の負極材料、コンプレッサー、ヒートポンプ等が挙げられ、評価される特性として、水素吸蔵・放出量、動作温度・圧力、吸放出サイクル特性(耐久性)、反応速度、プラトーの平坦性、初期活性化能、電極活性能、コスト等があるが、それぞれの応用に要求される特性を具備する合金が用いられている。

一方、V系BCC固溶体型合金については、常温常圧において動作する合金としては、現用のLaNi<sub>5</sub>系や、Ti系ラーベス合金を凌駕する水素吸蔵量を有することから、水素貯蔵タンクへの用途を目的として更なる高吸蔵量化が検討されてきた。Vは単金属として唯一、大量の水素を吸放出可能な金属であることから、当初この合金系においてVは水素吸蔵を担うキーエレメントであると考えられていた。しかしながらVが高価であることから、合金組成中のV含有量を低減させた合金が探索された。近年、Ti-Cr-V系においてVを20at%以下に減じても、この合金の水素吸蔵量が減少せず、常温常圧において最大の有効水素吸蔵量約2.4~2.8mass%を有すると報告され、この合金の主要組成となるTi-Cr系においてVは、主にBCC安定化元素としての役割を担っていることが示唆された。このことから、Ti-Cr系水素吸蔵合金において、Vに替わるBCC安定化元素により新たな合金系を探索することを目的とした。またTi-Cr-Vを含むTi-Cr系水素吸蔵合金について、これまでに十分な検討がされていない吸放出サイクル特性についても調査することを目的とした。さらに、現用合金より大きな水素吸蔵特性を有する本系合金の、Ni-MH電池負極材料への適応可能性についても調査した。

### 第2章 実験方法

Ti-Cr系合金として、母合金はAr雰囲気中においてアーク溶解法により作製した。得られた母合金をas-cast合金とし、一部を主に1400℃、1時間の熱処理後、水中急冷しインゴット急冷材を得た。また別の

母合金については、石英ノズルを配した単ロール式メルトスパン装置により、急冷薄帯とした。これらの合金試料について、水素吸蔵特性の評価には 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、組織や構造の観察するために SEM-EDX、X 線回折等を行った。また電気化学特性は、定電流法により放電容量を測定した。合金組成の表記方法は at%を用いた。

### 第3章 Ti-Cr-M 系合金の出現相と水素吸蔵特性

Ti-Cr 二元系状態図において Cr 量 50~80at%の組成域で、BCC 固溶体相の出現領域は 1300℃以上と比較的高い温度であり、この Ti/Cr 組成比において高い吸蔵量と常温常圧付近に平衡解離圧を有することが知られている。このため、Ti-Cr 系合金は、V を BCC 安定化元素として合金組成中に加えたり、高温からの急冷熱処理を施すことによって、BCC 固溶体相を得ている。この Ti-Cr 系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金において、これまでに Ti-Cr-V 系合金については、組成と出現相や水素吸蔵特性に関する研究が多く報告されており、BCC 相が得られる組成範囲で V 量を減らすことにより高吸蔵量が得られると報告されている。しかしながら V 以外の BCC 安定化元素については、ほとんど検討されていない。そこで、Ti-Cr-M 系合金として、BCC 安定化元素 M として、Mo、W、Nb、Ta を選択し、新しい合金系として BCC 固溶体型合金の探索を行った。また、本系合金について急冷熱処理に替わる新しい合金作製方法として、液体急冷法の導入の可能性についても検討した。

その結果、Ti-Cr-2.5Mo 系合金は、Ti-Cr-V 系合金と同等の、最大水素吸蔵量 3.6mass%、有効水素吸蔵量 2.5mass%を示し、新たな組成を有する合金として得られた。この Mo 量について詳細に調査を行った結果、as-cast 状態では 5Mo 以上で BCC が主相として得られ、10Mo 以上では BCC 相のみが観察された。これら合金の PCT 曲線は、BCC 相が得られた全ての組成でヒステレシスを有しており、5~30Mo で傾いたプラトー領域が観察された。これらの合金に急冷熱処理を施したところ、2Mo 以上で BCC 相のみが得られ、2~30Mo の範囲で平坦なプラトー領域が得られた。

次に、合金インゴットの急冷熱処理に替わる新しい作製方法として、液体急冷法（メルトスパン法）の導入の可能性について検討した。Ti/Cr 比が 2/3 付近の合金組成において、常温常圧付近でプラトー圧を有することが分かっているが、この組成比を有する Ti-60Cr 合金は、インゴット急冷材ではラーベス相と BCC 相が得られるが、急冷薄帯試料においては BCC 相が得られなかった。このことから、本メルトスパン法はインゴット試料を水中急冷するよりも大きな急冷速度が得られていない可能性が示唆された。そこで、BCC 安定化元素として Mo を添加した Ti-Cr-Mo 系において急冷薄帯を作製した。Mo 量を変化させた Ti-Cr-Mo 系において、5at%Mo 含有急冷薄帯が最も大きな吸蔵量 1.6mass を示した。

さらに、薄帯作製時の合金溶湯のノズルからの湯流れを改善するために、溶存酸素の脱酸効果を目的として希土類元素を母合金中に添加し、液体急冷を施すことで、湯流れが改善し、水素吸蔵量の増加およびプラトー領域における PCT 曲線の傾きが減少した。特に 0.5at%La を添加することで、最も大きな吸蔵量が得られ、Ti-Cr-5Mo-0.5La 急冷薄帯において、本研究における急冷薄帯では最高の有効水素吸蔵量 2.0mass%が得られた。同様に Ti-Cr-V 薄帯について、効果のあった 0.5La を添加して V 量を変化させたところ、V 量が 12.5at%以上で、BCC 相がほぼ単相として観察され、有効吸蔵量 2.0mass%が得られた。これにより、インゴット材と同様に、Mo は V より少量で BCC 相を安定化させることが分かった。また、Ti-Cr-5Mo-0.5La において、インゴット急冷材と急冷薄帯の PCT 曲線を比較したところ、急冷薄帯はプラトーが傾き、高圧部での吸蔵の飽和が十分でなく、また吸蔵量が約 0.4mass%程小さいことが分かった。

#### 第4章 Ti-Cr-M系合金の水素吸放出サイクル特性

水素吸蔵合金を水素貯蔵タンク用の媒体へ応用する際に、最も重要な特性として水素吸蔵量の他に吸放出サイクル特性が挙げられる。しかしながらサイクル特性について BCC 型水素吸蔵合金に関する報告例はほとんどない。そこで、本章では Ti-Cr 系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金の吸放出サイクル特性を調査するために、代表的な合金系である Ti-Cr-V 系および前章で開発した Ti-Cr-Mo 系合金を選択した。またサイクル劣化機構についての知見を得るために、合金の微粉化による粉末粒径やピッカース硬さ、水素化相変態における水素化物相の結晶構造について調査した。

Ti-Cr-2.5Mo および Ti-Cr-xV (Ti/Cr=2/3, x=0~80) 合金について、サイクル数に対する有効水素吸蔵量およびプラトー圧の変化について調査した。60at%以上の V を含有する合金では、有効吸蔵量およびプラトー圧について顕著な変化は観察されなかったが、それより低い V 量や V を含まない組成の合金では劣化が顕著であった。低 V 組成において、サイクルによる吸蔵量の減少率が大きく、有効水素吸蔵量とサイクル数 N の対数軸との間にはほぼ直線関係が得られていることが分かった。

Ti-Cr-V 系合金について、水素吸放出のサイクル数が増加するにつれて合金の微粉化が進行する。第 20 サイクル後の合金粉末粒径を比較すると、合金中の V 含有量が多いほど粉末粒径が大きい。また、第 1 サイクルに対する第 20 サイクル後の水素吸蔵量の減少割合はピッカース硬さが増加するにつれて大きくなり、as-cast 合金および熱処理合金に関係なく、減少割合とピッカース硬さとの間にはほぼ直線関係が成立した。

サイクル劣化が顕著であった Ti-Cr-20V 合金について、水素化相変態における一水素化物  $\beta$  相は BCC 構造を有しており、二水素化物  $\gamma$  相は FCC 構造であることが報告されている。一方で、サイクル劣化がほとんどないとされる純 V 金属は、 $\beta$  相が BCT 構造である。このことから、V 量を変化させた Ti-Cr-xV (Ti/Cr=2/3, x=20~80) 合金における水素化物相の構造について詳細な調査を行った。水素吸蔵前および  $\gamma$  水素化物相は全ての試料において、それぞれ BCC 相および FCC 相が観察されたが、 $\beta$  水素化物相は 70at%V 以上の合金では BCT 相であり、60at%V 以下の合金では BCC 相であることが分かった。前述の水素吸蔵特性のサイクル特性の変化の様相が 60at%V を境にして異なることを鑑みると、水素化物相の結晶構造がサイクル特性に影響していることが示唆された。 $\beta$ - $\gamma$  変態に注目すると、80at%V 以上含有合金では結晶のほぼ一軸異方的な膨張収縮による変態であり、a 軸方向への格子伸縮に伴うエネルギーが小さいことに対して、60at%以下の合金においては、水素吸蔵により a 軸方向が縮み、c 軸方向は大きく膨張するという結晶格子におけるストレスの大きな変態であることが分かる。吸放出サイクルが、結晶格子に大きなストレスを与えていると考え、吸放出サイクルによる水素化物相の構造が変化している可能性が推察される。そこで、Ti-Cr-20V 合金の第 1, 第 30, 第 100 サイクルにおける  $\beta$  水素化物相の構造を観察すると、第 1 サイクル後では BCC 構造を有するが、第 30 サイクル以後では BCT 構造に変化しており、その BCT 構造における格子定数の c/a 比は第 30 サイクル後で 1.029、第 100 サイクル後で 1.045 と、吸放出サイクルに伴い増加することが分かった。一方、 $\gamma$  水素化物相の変化は観察されなかった。そこで、第 1 サイクルおよび 100 サイクルにおける  $\beta$ -水素固溶体領域付近の PCT 曲線について真空 PCT 測定装置を用いて観察したところ、1 サイクルの曲線より高吸蔵量側にシフトしており、初期のサイクルと比較して 100 サイクル後の  $\beta$  水素化物層の水素量が増加していることが分かった。さらに、その後の 200℃, 1 時間の昇温脱水素処理により、十分な脱水素が施され、 $\beta$  相の構造はサイクル初期と同様の BCC 構造であった。さらに、第 1 サイクルにおいて有効水素吸蔵量が 2.5mass%であったが、第 100 サイクルでは 2.0mass%まで減少し、それに続く昇温脱水素処理により 2.35mass%まで吸蔵量およびプラトー圧の回復が観察された。これらのことを鑑みると、 $\beta$  水素化物において吸放出サイクルによる水素固溶量の増加は、占有サイト内で安定化した水

素が増加し、結果として $\beta$ - $\gamma$ 相変態に寄与する水素の吸放出量となる有効水素吸蔵量を減少させたと推察される。

## 第5章 Ti-Cr-M系合金の電極特性

Ti-Cr系 BCC 固溶体合金は、Ni-MH 電池の負極材料として用いられている  $MmNi_5$  の基本組成である  $LaNi_5$  の吸蔵量より大きな値を有する。ところで、Ni-MH 電池の理論放電容量は、負極材の水素吸蔵量に比例することが知られている。Ti-Cr系 BCC 固溶体型合金の最大吸蔵量 3.7mass%を、電気化学的な容量に換算すると 1000mAh/g 以上になり、現用負極材料の2~3倍程度の放電容量を有することが期待される。しかし、Ti-Cr系合金はアルカリ溶液中において水素と反応しないため、この合金を電池負極材料として放電容量を発現させるためには、電極活性を付与する事が必要である。ところで、V-Ti-Ni系合金において、主相に高吸蔵量を担う BCC 相、粒界相に電極活性可能を有する  $TiNi$  基相をネットワーク状に析出させることにより、これまでの電極材料と比較して高い放電容量 450mAh/g を示すことが報告されている。そこで、本章では Ti-Cr-V および Ti-Cr-Mo 系合金について、合金組成中に Ni を含有させることにより、微細組織への第二相を析出させて複合化を試み、本系合金の電池負極材料としての適応の可能性について調査することを目的とした。

その結果、Ti-Cr-V-Ni as-cast 合金は主相に BCC 相、粒界相に  $TiNi$  相を持ち、電極活性を有する。 $TiNi$  粒界相は Ni 量の増加に伴い増加した。しかし、熱処理を施すことにより、気相における水素吸蔵量は増加するが、粒界相は電極活性に寄与する  $TiNi$  相が減少し、電極活性に乏しい  $Ti_2Ni$  相との混相となり放電容量が低下することが判明した。また合金組成について検討した結果、Ti-Cr-xV-13Ni において V 量を 35at% 以上とすることにより BCC 相と  $TiNi$  基相の二相組織が得られるが、V 量の減少は  $Ti_2Ni$  相およびラーベス相が出現する。また Ti-Cr-35V-xNi において、Ni 量の増加により PCT 曲線における水素吸蔵量は減少するが、水素吸蔵量より求められる理論放電容量と電気化学的測定で得られる放電容量について 13Ni 以上で良い一致を示し、微細組織においてはネットワーク上に繋がった  $TiNi$  基の粒界相を有することがわかった。その結果、電極活性可能を十分に付与した条件で最大の水素吸蔵量を得ることにより、放電容量の増加が得られることが分かった。本研究では Ti-Cr-35V-13Ni as-cast 合金において、最大放電容量 458mAh/g が得られた。

さらに、Ti-Cr-Mo 系合金に Ni を合金組成に加えたところ、 $TiNi$  基相は得られず、BCC 相の他に主に  $Ti_2Ni$  相とラーベス相が得られた。その結果、十分な電極活性が発現せず、充電反応が起こらなかった。

本章の結果より、Ti-Cr系水素吸蔵合金において、BCC 安定化元素として V を選択し、合金組成中に Ni を加えることによって、電池負極材料としての応用される可能性が得られた。

## 第6章 総括

本論文の総括として、第3章から5章までの結果を要約して示した。また Ti-Cr系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金の用途開発の指針として、合金組成と諸特性についてまとめた。低原料コスト合金を得る場合は新しい組成とした Ti-Cr-Mo 系合金が有効であり、V よりも少ない添加量で BCC 相を得ることができる。またわずかに水素吸蔵量は減少しプラトーは傾くが、熱処理を施さなくとも BCC 単相が得られる Mo 量が判明した。また 60at%以上の高い V 量が必要であるが、高サイクル特性が得られる。また本系合金の電池負極材料としての可能性についても示した。

## 論文審査結果の要旨及び学力確認結果の要旨

論文提出者氏名	亀川厚則
論文題目	Ti-Cr系BCC固溶体型水素吸蔵合金に関する研究
審査委員及び 学力確認担当者	主査 教授 岡田益男      教授 花田修治 教授 飯島嘉明
<b>論文審査結果の要旨</b>	
<p>Ti-Cr系水素吸蔵合金は常温常圧で最大の吸蔵量を有するが、Ti-Cr-V以外の合金組成や応用に要求されるサイクル特性および電極特性についてほとんど報告されていない。本論文は、新たなTi-Cr系合金系の探索、液体急冷法導入の可能性、吸放出サイクル特性に関する調査、およびNi-MH電池負極材料への適応可能性について検討したもので、全編6章よりなる。</p> <p>第1章では、序論として、Ti-Cr系BCC固溶体型水素吸蔵合金研究に関する背景、本研究の目的について述べている。</p> <p>第2章では、各章に共通する実験方法について述べている。</p> <p>第3章では、Vに替わる新たなBCC安定化元素の探索と、Ti-Cr系水素吸蔵合金の新しい製造方法として、液体急冷法の導入の可能性について検討されている。その結果、MoはVよりも少量のモル添加量でTi-Cr系合金のBCC相を安定化させる効果があることを明らかにした。さらにTi-Cr系水素吸蔵合金の作製方法について液体急冷法を導入するにあたり、冷却速度が課題であることを指摘している。</p> <p>第4章では、Ti-Cr系合金の水素吸放出サイクルによる諸特性の変化について検討している。その結果、V含有量を80at%以上含有する合金が優れたサイクル特性を有し、低Vおよび低Mo組成合金はサイクルによる吸蔵量の劣化が著しいことを指摘している。またサイクル劣化が著しいTi-Cr-V合金の<math>\beta</math>水素化物相の結晶構造がBCCを示し、吸放出サイクルにより<math>\beta</math>相での水素含有量が増加しBCT構造になることを明らかにした。これにより有効吸蔵放出量がサイクルにより減少することを指摘している。</p> <p>第5章では、Ti-Cr-V系については合金組成中にNiを加えることにより、TiNi相が析出し、電極活性化能が生じることを明らかにしNi-MH電池負極材料への適応される可能性があることを示唆している。</p> <p>第7章では、総括として、各章のまとめと、Ti-Cr系水素吸蔵合金について応用される可能性がある合金組成についての指針が述べられている。</p> <p>以上要するに、本論文はTi-Cr系BCC固溶体型水素吸蔵合金について、新規組成合金や、高耐久性が得られる合金設計の提示や、また本系合金の電池負極材料への応用の可能性について示唆したもので、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。</p>	
<b>学力確認結果の要旨</b>	
<p>平成15年12月15日、審査委員ならびに関係教官出席のもとに、学力確認のための諮問を行った結果、本人は材料物性学に関する十分な学力と研究指導能力を有することを確認した。</p> <p>なお、英学術論文に対する理解力から見て、外国語に対する学力も十分であることを認めた。</p>	

## 論文審査結果の要旨

Ti-Cr 系水素吸蔵合金は常温常圧で最大の吸蔵量を有するが、Ti-Cr-V 以外の合金組成や応用に要求されるサイクル特性および電極特性についてほとんど報告されていない。本論文は、新たな Ti-Cr 系合金系の探索、液体急冷法導入の可能性、吸放出サイクル特性に関する調査、および Ni-MH 電池負極材料への適応可能性について検討したもので、全編6章よりなる。

第1章では、序論として、Ti-Cr 系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金研究に関する背景、本研究の目的について述べている。

第2章では、各章に共通する実験方法について述べている。

第3章では、V に替わる新たな BCC 安定化元素の探索と、Ti-Cr 系水素吸蔵合金の新しい製造方法として、液体急冷法の導入の可能性について検討されている。その結果、Mo は V よりも少量のモル添加量で Ti-Cr 系合金の BCC 相を安定化させる効果があることを明らかにした。さらに Ti-Cr 系水素吸蔵合金の作製方法について液体急冷法を導入するにあたり、冷却速度が課題であることを指摘している。

第4章では、Ti-Cr 系合金の水素吸放出サイクルによる諸特性の変化について検討している。その結果、V 含有量を 80at%以上含有する合金が優れたサイクル特性を有し、低 V および低 Mo 組成合金はサイクルによる吸蔵量の劣化が著しいことを指摘している。またサイクル劣化が著しい Ti-Cr-V 合金の $\beta$ 水素化物相の結晶構造が BCC を示し、吸放出サイクルにより $\beta$ 相での水素含有量が増加し BCT 構造になることを明らかにした。これにより有効吸蔵放出量がサイクルにより減少することを指摘している。

第5章では、Ti-Cr-V 系については合金組成中に Ni を加えることにより、TiNi 相が析出し、電極活性化能が生じることを明らかにし Ni-MH 電池負極材料への適応される可能性があることを示唆している。

第7章では、総括として、各章のまとめと、Ti-Cr 系水素吸蔵合金について応用される可能性がある合金組成についての指針が述べられている。

以上要するに、本論文は Ti-Cr 系 BCC 固溶体型水素吸蔵合金について、新規組成合金や、高耐久性が得られる合金設計の提示や、また本系合金の電池負極材料への応用の可能性について示唆したもので、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。