水素吸蔵合金を用いたソフトアクチュエータ用 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}$) 合金の開発^{*1}

榊 浩司^{1,*2} Hyunjeong Kim¹ 榎 浩利¹ 細野美奈子²
吉村真一³ 井野秀一¹ 中村優美子¹

¹国立研究開発法人産業技術総合研究所創エネルギー研究部門水素材料グループ

²静岡県工業技術研究所沼津工業技術支援センター

³株式会社飛鳥電機製作所

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 79, No. 5 (2015), pp. 257-264
© 2015 The Japan Institute of Metals and Materials

Development of $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Al}, \text{Fe}, \text{Cu}$) Alloys for a Soft Actuator Using Hydrogen Storage Alloys

Kouji Sakaki^{1,*2}, Hyunjeong Kim¹, Hiroto Enoki¹, Minako Hosono²,
Shin-ichi Yoshimura³, Shuichi Ino¹ and Yumiko Nakamura¹

¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Tsukuba 305-8565,

²Industrial Research Institute of Shizuoka Prefecture, Numadu 410-0022

³Aska Electric Co., Ltd., Osaka 531-0041

The effect of substitution elements on hysteresis and flatness of the equilibrium pressure plateau in $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0}$ was investigated. For a metal hydride (MH) actuator in rehabilitation devices, the suitable hydrogen storage alloys were developed. The equilibrium pressure decreased with increasing Zr/Ti ratio. By Al substitution, the hysteresis factor became smaller, while Fe and Cu substitution did not change the hydrogenation properties. It was confirmed that ferrovanadium is available in these alloys to reduce not only the material cost but also the hysteresis factor leading to better properties for the MH actuator. The developed $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ showed no significant reduction of hydrogen capacity and no significant change in the shape of the pressure-composition (P - C) isotherms even after 1000 cycles. [doi:10.2320/jinstmet.J2015005]

(Received January 19, 2015; Accepted January 22, 2015; Published May 1, 2015)

Keywords: hydrogen storage, soft actuator, hysteresis, cyclic durability

1. 緒 言

アクチュエータとは任意のエネルギー源から動力を生み出すデバイス的一种であり、電磁モータやポンプを利用した油圧、空気圧アクチュエータなど、様々なタイプのものが日常的に使用されている。しかしながら、人が装着するようなりハビリテーション機器で使用するには、これらのアクチュエータには重さや振動、騒音といった問題点があり、快適に長期間使用できるとは言い難い。リハビリテーション機器のような用途には、アクチュエータは安全であることはもちろ

ん、コンパクトかつ静かで、人間の関節のようなしなやかな動作(緩衝性)が実現可能なことが求められる^{1,2)}。これに対し、私たちは大量の水素をコンパクトに貯蔵できる特徴を有する水素吸蔵合金を用いたアクチュエータ(以下、水素吸蔵合金アクチュエータ)の開発に取り組んでいる³⁾。水素吸蔵合金アクチュエータでは、水素吸蔵合金から放出される水素ガスを使って動力を生み出す。水素吸蔵合金は加熱により水素を放出し、冷却によって水素を吸蔵する。そのため、アクチュエータの駆動速度や得られる力は水素吸蔵合金の温度によって制御できる。さらに、動力源が水素ガスであるため、水素吸蔵合金アクチュエータは空気圧アクチュエータと同様に緩衝性を有する²⁾。私たちはこの水素吸蔵合金アクチュエータを災害救助用のジャッキとして利用する試みも行っている⁴⁾。水素吸蔵合金アクチュエータは、例えば必要となる熱を CaO と H_2O による化学反応から生み出せば、電気のインフラがない状態でも駆動させることができる。実際、デモ機を使って 6 g の $\text{LaNi}_{4.45}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.05}$ で 60 kg のブロックを

^{*1} Mater. Trans. **55**(2014) 1168-1174 に掲載。英文掲載時と異なる点は以下のとおり。①サンプル名を具体的に示したタイトルにしたため、英文タイトルを変更。②Fig. 1 と Fig. 2 の掲載順序を変更し、デモ機の写真を追加。③3.4 としてアクチュエータのデモ機を用いた動作確認実験結果を加筆。それに伴い Fig. 11, 結論および著者を追加。

^{*2} Corresponding author, E-mail: kouji.sakaki@aist.go.jp

持ち上げることに成功している⁴⁾。

アクチュエータ用の水素吸蔵合金に求められる特性には、良好な耐久性、適した水素吸蔵・放出平衡圧力、小さなヒステリシス、平坦なプラトー、初期活性化の容易さおよび材料コストがある。水素吸蔵合金の体積水素密度は十分高く、使用する合金量が数~100 g 程度であるため、質量当たりおよび体積当たりの水素密度はそれほど重要ではない。Fig. 1 に異なる温度での圧力組成等温線の模式図を示す。アクチュエータとして得られる力は、低温での水素吸蔵プラトー圧力よりやや高い圧力(Fig. 1 の黒丸の点)と高温での水素放出プラトー圧力よりやや低い圧力(Fig. 1 の白丸の点)の圧力差である。ヒステリシスを小さく、また、プラトーを平坦にできれば得られる力が大きくなったり、同じ力を得るために投入する熱量を減らしたりできる。そのため、ヒステリシスが小さく、プラトーが平坦な水素吸蔵合金を開発することが重要である。

これまでに LaNi_5 ⁵⁾, TiFe ⁶⁾, V 系 BCC 合金^{7,8)} および TiMn_2 ^{9,10)} など様々な合金系の水素吸蔵合金が開発されている。 TiFe や V 系 BCC 合金は初期活性化、ヒステリシス、耐久性に課題が残されている。 LaNi_5 はプラトーが比較的平坦で初期活性化が容易であり、元素置換によって耐久性が向上することなどが知られている^{11,12)}。そのため、水素吸蔵合金アクチュエータ用として高いポテンシャルを有し、 $\text{LaNi}_{4.45}\text{Co}_{0.5}\text{Mn}_{0.05}$ を用いた実証研究も行われている^{4,13)}。 $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{Mn}_2$ 系合金は LaNi_5 系合金と同等の水素吸蔵特性を有している。さらに、 Ti/Zr 比を変えることで、幅広い圧力範囲で平衡水素圧力を制御できる^{10,14)}。また、Morita らはヒートポンプ用として研究を行い、組成の調整や熱処理条件を最適化することで、ヒステリシスの大きさやプラトーの平坦性を改善している¹⁵⁾。しかしながら、私たちが想定しているリハビリテーション機器用の水素吸蔵合金アクチュエータでは、さらにヒステリシスを小さくする必要があり、かつ、作動条件がヒートポンプとは異なるため、新たな材料を開発する必要がある。

そこで、本研究では、 $\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0}$ のヒステリシスおよびプラトーの平坦性に対する添加元素の効果を調べ、

リハビリテーション機器に使用できる水素吸蔵アクチュエータに適した $(\text{Ti}, \text{Zr})\text{Mn}_2$ 系水素吸蔵合金の開発を行った。

2. 実験方法

約 20 g の合金を水冷銅鑄型上でアルゴン雰囲気でのアーク溶解にて作製した。溶解材はアルゴン雰囲気中で 1273 K で 1 日の熱処理を行った。組成の最適化後、実証研究用として $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ は日本重化学工業から購入した。作製する試料質量を除いて、購入した試料(数 kg)の作製条件は、ラボ(約 20 g)での作製条件と同じである。1 mm 以下の粒径の粉末をステンレス製試料容器に充填し、圧力組成等温線の測定を行った。圧力組成等温線の測定前に 423 K で数時間の真空排気を行った。圧力組成等温線は 293 K から 353 K の温度範囲で行った。繰り返し耐久性評価は 298 K または 303 K で行った。耐久性評価での初期水素圧力は、充填した試料の水素吸蔵後でも系内の水素圧力が平衡水素圧力より十分高くなるように設定した。水素放出はロータリーポンプで真空排気することで行った。水素吸蔵・放出時間はそれぞれ 15~30 分とした。ヒステリシスおよびプラトーの平坦性は以下のように評価した。

$$\text{ヒステリシスファクター} = \ln(P_{\text{ab}}/P_{\text{des}})$$

$$\text{スロープファクター} = \ln(P_{\text{@1}}/P_{\text{@2}})/(H/M_{\text{@1}} - H/M_{\text{@2}})$$

P_{ab} および P_{des} は吸蔵・放出時の平衡水素圧力である。

$H/M_{\text{@1}}$ および $H/M_{\text{@2}}$ はプラトー領域の両端での水素濃度で、 $P_{\text{@1}}$ および $P_{\text{@2}}$ はそれぞれ $H/M_{\text{@1}}$ および $H/M_{\text{@2}}$ での水素圧力である。

温度変動水素吸蔵・放出実験では、容量法を用いて水素量の評価を行った。水素吸蔵時は合金容器を 298 K の冷媒に、放出時は 353 K の熱媒に浸けることで評価した。また、アクチュエータとしての動作確認実験を行うために、Fig. 2 に示すようなデモ機を作製した。動作確認実験では 20, 40 および 60 kg のブロックを用いて行った。このアクチュエータは $\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ を含んだ合金容器(合金質量 11.3 g)、アクチュエータ部、重石から構成されている。温度変動水素吸蔵・放出実験と同様に合金容器を 298 K の冷媒と 353 K の熱媒に投入することで動作確認実験を行った。

合金および水素化物の X 線回折データは、 $\text{Cu-K}\alpha$ X 線を

Fig. 1 A schematic image of P - C isotherms.

Fig. 2 A demonstration version of the MH actuator; (a) a schematic image and (b) a photo of the MH actuator.

用いて評価した．回折計は Rigaku 製 RINT 2500V である．データは $15^\circ \sim 100^\circ$ の範囲で測定した．すべての X 線回折データは RIETAN-2000 を用いてリートベルト解析を行った¹⁶⁻¹⁸⁾．NIST 640c のシリコン粉末を回折計の校正に用いた．

3. 結果と考察

3.1 圧力組成等温線に対する Zr/Ti 比の効果

作製したすべての合金で主相はラーベス相(空間群: $P6_3/mmc$)であった．Zr (0.162 nm) と Ti (0.147 nm) の原子半径の違いに起因して，格子定数は Zr/Ti 比の増加とともに単調に増加した．このような傾向は他の $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_2$ 系合金でも報告されている¹⁹⁾．Fig. 3 には 293 K で測定した圧力組成等温線，ヒステリシスファクターおよびスロープファクターの Zr 濃度(x)依存性を示す．これらの試料は可逆的に水素を吸蔵・放出し，1 MPa で 1.0 H/M 以上の水素を吸蔵した．また，平衡水素圧力は Zr/Ti 比の増加とともに減少した．水素吸蔵・放出の両過程における形成エネルギーの絶対値は，Zr/Ti 比の増加とともにそれぞれ 29.5 kJ/mol H_2 か

ら 35.2 kJ/mol H_2 および 33.3 kJ/mol H_2 から 39.7 kJ/mol H_2 まで増加した．リハビリテーション機器に使用する水素吸蔵合金アクチュエータでは，平衡水素圧力は室温で 0.1 MPa 近傍であることが望ましい．それゆえ，上記結果を踏まえると，Zr 濃度 x は 0.5~0.6 であることが望ましい．ヒステリシスファクターとスロープファクターを定量的に評価した結果(Fig. 3(b))，スロープファクターは 0.45 以下と十分に小さかったが，ヒステリシスファクターは 0.45~0.71 と大きく，改善する必要があることが分かった．

Fig. 4 には $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{1.0}$ の 2 サイクル目と 50 サイクル目の圧力組成等温線，50 サイクル目までの耐久性およびヒステリシスとスロープファクターのサイクル数依存性を示す．圧力組成等温線の形状には全く変化が見られず，最大水素吸蔵量の低下率も 2% 以下であった．さらにヒステリシスとスロープファクターも水素吸蔵サイクルによって変化しなかった．これらの結果から， $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{1.0}$ は優れた耐久性を有していることが明らかとなった．

3.2 ヒステリシスに対する元素置換の効果

$\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{1.0}$ への元素置換がヒステリシスに及

Fig. 3 P - C isotherms of $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{1.0}$ at 293 K (a) and change in hysteresis and slope factors (b) against Zr content.

Fig. 4 Cyclic properties of $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{1.0}$ at 293 K; (a) P - C isotherms, (b) change in capacity and (c) change in hysteresis and slope factors.

Fig. 5 P - C isotherms of $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{X}_{0.1}$; (a) $\text{X}=\text{Ni}$, (b) $\text{X}=\text{Fe}$, (c) $\text{X}=\text{Cu}$, (d) $\text{X}=\text{Al}$.

ぼす効果を調べた。置換した元素は Fe, Cu, Al, Sn で、化学組成は $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{M}_{0.1}$ である。Sn 以外でラーベス相の単相が得られた。Fig. 5 および Fig. 6 に示したように、Fe および Cu の置換は圧力組成等温線にはほとんど影響を与えなかった。Al を置換すると格子定数 ($a = 0.49608 \text{ nm}$, $c = 0.80865 \text{ nm}$) が $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0}$ ($a = 0.49511 \text{ nm}$, $c = 0.80667 \text{ nm}$) に比べて大きくなったため、平衡水素圧力は減少した。さらに、ヒステリシスファクターは Al 置換によって、0.45 から 0.08 まで減少した。Sn 置換もヒステリシスファクターを小さくする効果が見られたが、Sn の固溶量が小さく、Al ほど十分な効果は見られなかった。そのため、これら置換元素の中で Al が最もヒステリシスファクターを小さくするのに有効な元素であることが明らかとなった。LaNi₅ 系合金への元素置換がヒステリシスに及ぼす効果はすでに調べられている²⁰⁻²²⁾。Fe 置換した LaNi_{5-x}Fe_x ($x \leq 1$) ではヒステリシスに変化が見られていない²⁰⁾。また、Al や Sn の置換はヒステリシスファクターを激減させ、置換量とともに平衡水素圧力が低下することが知られている^{21,22)}。したがって、 $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0}$ への元素置換効果は LaNi₅ と同様の傾向であった。

上記実験にて Al 置換がヒステリシスの減少に効果的であったため、 $\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0-x}\text{Al}_x$ ($x \leq 0.1$) の水素吸蔵特性に対する Al 置換量依存性を調べた。X 線回折パターンから、格子定数は Al 置換量の増加とともに大きくなった。それに伴って、Fig. 7(a) に示すように、平衡水素圧力は低下し、プラトー領域の幅も狭くなった。Fig. 7(b) にはヒステリシスファクターとスロープファクターの Al 置換量依存性を示す。ヒステリシスファクターは置換量とともに減少し、スロープファクターは増加する傾向にあった。

Fig. 6 Change in hysteresis and slope factors in $\text{Zr}_{0.6}\text{Ti}_{0.4}\text{V}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Ni}_{0.9}\text{X}_{0.1}$ ($\text{X}=\text{Ni}$, Fe, Cu and Al).

$\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0-x}\text{Al}_x$ の水素吸蔵特性に対する Al 置換量依存性は LaNi₅ の場合と類似であった²²⁾。(Ti, Zr)Mn₂ 系合金では水素は A₂B₂ ユニットの四面体サイトを占有すると言われている²³⁻²⁵⁾。少量の Al を置換すると、この A₂B₂ ユニットの一部分は Al を含む A₂Al₂ や A₂B₁Al₁ となる。LaNi₄Al-H 系の第一原理計算では、水素は Al 原子から離れる傾向にあり、また、占有エネルギーが高くなるため、Al 原子を含むサイトに水素が占有できなくなる傾向があることが示されている²⁶⁾。このことを踏まえると、 $\text{Zr}_{0.55}\text{Ti}_{0.45}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{1.0-x}\text{Al}_x$ の最大水素吸蔵量が Al 置換によって減少した原因は、LaNi₅ 系合金と同様に水素の占有エ

Fig. 7 Effect of Al substitution on P-C isotherms (a) and change in hysteresis and slope factors (b) of $Zr_{0.55}Ti_{0.45}V_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{1-x}Al_x$.

Fig. 8 Effect of purity of Vanadium on P-C isotherms (a) and change in hysteresis and slope factors (b) of $Zr_{0.55}Ti_{0.45}V_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{1.0}$; LOV, HOV and FV are low oxygen containing vanadium, high oxygen containing vanadium and ferrovandium, respectively.

エネルギーが高くなったためと考えられる。そして、置換量が増加すると A_2Al_2 および $A_2B_1Al_1$ の割合が増加し、水素の占有エネルギーに分布ができるため、Al 置換によってプラトーが傾斜したと考えられる。

次に、バナジウム原料の純度が水素吸蔵特性に及ぼす影響を調べた。ベースの組成は $Zr_{0.55}Ti_{0.45}V_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{1.0}$ である。実験には、酸素濃度が約 200 ppm のバナジウム(上記すべての実験に用いてきた原料)、酸素濃度が約 10000 ppm のバナジウムおよび組成が $V_{80}Fe_{10}Al_8Si_2$ であるフェロバナジウムを用いた。すべての試料はラーベス相の単相であった。Fig. 8 に示すように、酸素濃度の高いバナジウムを用いてもこれまでと同等の水素吸蔵特性が得られた。純バナジウムや V-Ti-Mn 系 BCC 合金では酸素濃度の増加によって平衡水素圧力が増加することが知られている^{7,27,28}。今回の場合、 $Zr_{0.55}Ti_{0.45}V_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{1.0}$ 中のバナジウム濃度が純バナジウムや V-Ti-Mn 系 BCC 合金に比べて低いため、酸素による効果が無視できるほど小さくなったと考えられる。フェロバナ

ジウムを用いた場合、格子定数が a 軸, c 軸ともに約 0.13% 増加し、平衡水素圧力が減少した。さらに、ヒステリシスファクターが減少し、スロープファクターはわずかに増加した。EDX の結果、フェロバナジウムを用いて作製した $Zr_{0.55}Ti_{0.45}(FV)_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{1.0}$ 中の Al 濃度は約 1 at% であった。また、比較のため、Al 濃度が同じく約 1 at% である低酸素バナジウムを用いて作製した $Zr_{0.55}Ti_{0.45}V_{0.2}Mn_{0.8}Ni_{0.975}Al_{0.025}$ の圧力組成等温線、ヒステリシスファクターおよびスロープファクターを Fig. 8 に示す。これら圧力組成等温線は重なり、ほぼ同等のヒステリシスファクターおよびスロープファクターであった。このことは不純物としてフェロバナジウム中に存在していた Al がヒステリシス低減に効果的であったことを示している。また、Si のような他の不純物元素は濃度も低く、ほとんど水素吸蔵特性に影響を与えなかったと考えられる。これらを踏まえると、フェロバナジウムの利用は、水素吸蔵合金アクチュエータ用として効果的であると言える。

Fig. 9 P - C isotherms before and after cyclic measurement and cyclic properties of $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ ((a), (b)) and $LaNi_{4.45}Co_{0.5}Mn_{0.05}$ ((c), (d)).

3.3 繰り返し耐久性および水素吸蔵・放出反応速度

Fig. 9(a) および (b) に $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ の 2 サイクル目と 1000 サイクル目の圧力組成等温線およびサイクル試験結果を示す。また、比較のため、これまでに水素吸蔵合金アクチュエータに使用してきた $LaNi_{4.45}Co_{0.5}Mn_{0.05}$ の結果についても Fig. 9(c) および (d) に示す。 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ は 1000 サイクル後も圧力組成等温線にほとんど変化が見られなかった。また、最大水素吸蔵量の劣化量も 2% 以下であった。一方、 $LaNi_{4.45}Co_{0.5}Mn_{0.05}$ では平衡水素吸蔵圧力がサイクルとともに減少し、プラトーの平坦性が悪くなった。さらに、700 サイクル目で最大水素吸蔵量の劣化率が 8% に達した。また、700 サイクルの時点で水素吸蔵量、平衡水素吸蔵圧力およびプラトーの平坦性の変化が飽和していないため、さらに特性の劣化はサイクルとともに進むと考えられる。この結果からも、本研究で開発した $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ は水素吸蔵合金アクチュエータ用途として優れた特性を有していると言える。

Fig. 10 に $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ の温度変動水素吸蔵・放出実験の結果を示す。303 K, 0.22 MPa で 0.812 H/M まで完全に水素を吸蔵した状態をスタートとした。354 K の熱媒に試料容器を浸けると、水素放出に伴って系内の水素圧力は 0.56 MPa まで増加し、水素濃度は 0.226 H/M まで

Fig. 10 Temperature swing cyclic measurements of $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$.

減少した。次に、試料を 303 K の冷媒に浸けると、水素吸蔵反応が開始し、系内の水素圧力は 0.22 MPa まで減少し、水素濃度は 0.813 H/M まで増加した。これらの結果は、本実験条件では加熱・冷却に伴ってはほぼすべての合金が可逆的に水素吸蔵・放出していることを示している。80% の反応率に到達するまでに要する時間が、水素吸蔵・放出それぞれで 2 分および 7 分であった。 $LaNi_{4.45}Co_{0.5}Mn_{0.05}$ ではそれぞ

Fig. 11 Results of performance test of $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ for the MH actuator, (a) 20 kg, (b) 40 kg and (c) 60 kg.

れ 3 分および 6 分であり、両合金の反応速度はほぼ同等であった²⁹⁾。リハビリテーション機器での使用を想定すると、特に水素放出反応を 3~5 分程度に改善することが望ましい。これまでにを行った予備的検討では、 $LaNi_{4.45}Co_{0.5}Mn_{0.05}$ を和紙の繊維の隙間に充填・混合すると飛躍的に反応速度が向上した²⁹⁾。このことは、試料の充填方法を変え、熱伝導度を向上させることで課題である水素放出反応時間を短縮できることを示唆している。

3.4 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ を用いた水素吸蔵合金アクチュエータの動作確認試験

Fig. 2 (b) に示したデモ機で 11.3 g の $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ を用いた水素吸蔵合金アクチュエータの動作確認試験を行った。Fig. 11 に各種質量に対する動作確認試験の結果を示す。試料容器を 353 K の熱媒に浸けた際、試料温度は急激に上昇し、水素放出に伴う系内圧力の上昇が見られた。動作開始初期は水素ガスが放出されてもステージの上昇は見られず、20, 40 および 60 kg のブロックが動き始めるのにそれぞれ 13, 30 および 72 秒かかった。また、本アクチュエータの最大変位の 80% に到達するために要した時間は、ブロックの質量が 20 kg および 40 kg の際はそれぞれ 35 秒および 123 秒であった。動作開始に要する時間および荷重の持ち上げ動作速度は荷重の重さとともに遅くなった。ステージが動き始めた際の系内の水素圧力は、それぞれ 0.24, 0.375 および 0.515 MPa であり、ブロックの質量と水素ガス圧力には直線関係があった。 $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ の 353 K における水素放出圧力が 0.675 MPa であるため、この結果をもとに概算すると、83 kg のブロックをこのアクチュエータで動かすことができると考えられる。一方、ステージが動き始めた際の水素ガス圧力は、ブロックがアクチュエータに与える圧力よりも大きかった。これは、放出された水素ガスはブロックの質量を持ち上げると同時に、アクチュエータ内の金属ペローズを伸長させるためにも消費されているためである。ペローズ伸長に

よるエネルギー消費を減らすと共に、より柔らかな水素吸蔵合金アクチュエータを実現するため、私たちはラミネートフィルムを用いた新たなペローズの開発にも取り組んでいる¹³⁾。

続いて、試料を 298 K の冷媒に浸けると試料温度は急激に減少し、水素吸蔵に伴う系内の水素圧力の減少が見られた。20, 40 および 60 kg のブロックが最初の位置に戻るのに、それぞれ 174, 83 および 34 秒かかった。この時の系内の水素ガス圧力は、それぞれ 0.223, 0.356 および 0.493 MPa であった。冷却過程でのアクチュエータの動作速度は荷重の増加とともに速くなり、加熱時とは逆の傾向であった。これは、荷重が大きいほど、冷却温度における平衡圧と系内の水素圧力差が大きかったためと考えられる。

アクチュエータに求められる動作速度、持ち上げ可能な荷重、変位などは、対象とするアプリケーションと設計した系、充填する水素吸蔵合金の量によって変化する。しかしながら、今回の動作確認試験の結果から、本研究で開発した $Zr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{0.9}Al_{0.1}$ が水素吸蔵合金アクチュエータとして十分利用できることが分かった。特に、11.3 g で 60 kg の持ち上げに成功したことは当初の目標であった、出力質量比に優れたコンパクトなリハビリテーション機器の開発可能性を切り開いたと言える。

4. 結 論

$Zr_xTi_{1-x}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{1.0}$ 合金のヒステリシスおよびプラトーの平坦性に対する置換元素の効果を調べ、リハビリテーション器機に使用する水素吸蔵合金アクチュエータに適した水素吸蔵合金の開発を行った。Al は $Zr_xTi_{1-x}Mn_{0.8}V_{0.2}Ni_{1.0}$ のヒステリシスを小さくするのに最も効果的な元素であった。また、フェロバナジウムの利用は、材料コストを低減するだけでなく、不純物として存在する Al がヒステリシスを小さくするため、有効であった。現状のデモ機を用いてアクチュエータとしての性能テストを行った結果、11.3 g の

$\text{Zr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.8}\text{V}_{0.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Al}_{0.1}$ で 60 kg を持ち上げることに成功し、かつ、当初の目標であった高い出力質量比で十分な動作性能を有していることを確認した。

本研究の一部は科研費(25242057)の助成で行われた。

文 献

- 1) N. Tsagarakis and D. G. Caldwell: *Autonomous Robots* **15** (2003) 21–33.
- 2) T. Tsuruga, S. Ino, T. Ifukube, M. Sato, T. Tanaka, T. Izumi and M. Muro: *Adv. Robotics* **14** (2001) 579–595.
- 3) Y. Wakisaka, M. Muro, T. Kabutomori, H. Takeda, S. Shimizu, S. Ino and T. Ifukube: *IEEE Trans. Rehabil. Eng.* **5** (1997) 148–157.
- 4) T. Hayashi, S. Ino, K. Sakaki, Y. Nakamura, M. Sato and S. Yoshimura: Abstracts of the International Symposium on Metal–Hydrogen Systems —Fundamentals and Applications—, (2012) p. 443.
- 5) K. H. J. Buschow and H. H. van Mal: *J. Less-Common Met.* **29** (1972) 203–210.
- 6) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr.: *Inorg. Chem.* **13** (1974) 218–222.
- 7) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr.: *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1678–1682.
- 8) H. Iba and E. Akiba: *J. Alloy. Compd.* **231** (1995) 508–512.
- 9) T. Yamashita, T. Gamo, Y. Moriwaki and M. Fukuda: *J. Japan Inst. Metals* **41** (1977) 148–154.
- 10) T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita and T. Iwaki: *Int. J. Hydrogen Energy* **10** (1985) 39–47.
- 11) P. D. Goodell: *J. Less-Common Met.* **99** (1984) 1–14.
- 12) R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn, C. K. Witham and B. Fultz: *J. Alloy. Compd.* **217** (1995) 185–192.
- 13) S. Ino, M. Sato, M. Hosono and T. Izumi: *Sens. Actuators B Chem.* **136** (2009) 86–91.
- 14) O. Bernauer, J. Töpler, D. Noréus, R. Hempelmann and D. Richter: *Int. J. Hydrogen Energy* **14** (1989) 187–200.
- 15) Y. Morita, T. Gamo and S. Kuranaka: The Annual Report; the Eco-Energy City Project by Matsushita Electric Industrial Co., (the New Energy and Industrial Technology Development Organization, NEDO, 1997).
- 16) F. Izumi: *Rigaku J.* **17** (2000) 34–45.
- 17) F. Izumi: <http://fujioizumi.verse.jp/>
- 18) F. Izumi: *The Rietveld Method*, ed. by R. A. Young, International Union of Crystallography, (Oxford University Press, 1993) p. 13.
- 19) Y. Moriwaki, T. Gamo and T. Iwaki: *J. Less-Common Met.* **172–174** (1991) 1028–1035.
- 20) J. Lamloumi, A. Percheron-Guegan, C. Lartigue, J. C. Achard and G. Jehanno: *J. Less-Common Met.* **130** (1987) 111–122.
- 21) S. Luo, W. Luo, J. D. Clewley, T. B. Flanagan and L. A. Wade: *J. Alloy. Compd.* **231** (1995) 467–472.
- 22) T. Kodama: *J. Alloy Compd.* **289** (1999) 207–212.
- 23) D. Fruchart, J. L. Soubeyroux and R. Hempelmann: *J. Less-Common Met.* **99** (1984) 307–319.
- 24) S. V. Mitrokhin: *J. Alloy. Compd.* **404–406** (2005) 384–387.
- 25) L. Pontonnier, S. Miraglia, D. Fruchart, J. L. Soubeyroux, A. Baudry and P. Boyer: *J. Alloy. Compd.* **186** (1992) 241–248.
- 26) R. J. Zhang, Y. M. Wang, D. M. Chen, R. Yang and K. Yang: *Acta Mater.* **54** (2006) 465–472.
- 27) M. Tsukahara, K. Takahashi, A. Isomura and T. Sakai: *J. Alloy. Compd.* **265** (1998) 257–263.
- 28) Y. Nakamura, J. Nakamura, K. Sakaki, K. Asano and E. Akiba: *J. Alloy. Compd.* **509** (2011) 1841–1847.
- 29) K. Sakaki, Y. Nakamura, S. Yoshimura and S. Ino: to be submitted.