Ti-Mn-V 系水素吸蔵合金の水素化特性

久保和也^{1,2,*} 伊藤秀明² 秋葉悦男³ 林 灯^{1,3,4}

¹九州大学大学院工学府水素エネルギーシステム専攻

²株式会社日本製鋼所

³九州大学水素エネルギー国際研究センター

⁴九州大学エネルギー研究教育機構

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 84, No. 3 (2020), pp. 99-108
Special Issue on Hydrogen and Materials Characteristic in Solids IV
© 2020 The Japan Institute of Metals and Materials

Hydrogenation Properties in Ti-Mn-V Alloys

Kazuya Kubo^{1,2,*}, Hideaki Itoh², Etsuo Akiba³ and Akari Hayashi^{1,3,4}

¹Department of Hydrogen Energy Systems, Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

²The Japan Steel Works, Ltd., Tokyo 141-0032

³International Research Center for Hydrogen Energy, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

⁴Q-PIT, Kyushu University, Fukuoka 819-0395

Various Ti-Mn-V based ternary alloys, known as AB₂ type hydrogen storage alloys, were prepared and evaluated in order to clarify their crystal structures and hydrogen absorption/desorption properties. As a result, Mn-rich alloys with C14 laves structure were found to show a small hysteresis loop on absorbing/desorbing hydrogen. Furthermore, the effect of doping 4th and 5th element atoms on Ti-Mn-V based ternary alloys were evaluated. Then, Mn-rich Zr doped Ti-V-Mn alloys, like Ti_{30-x}Zr_xV₁₅Mn₅₀, revealed most effective hydrogen storage capacity. Finally, we have found that a cooling process of melted alloys is important for synthesizing more homogeneous alloys, and successfully developed Ti₂₅Zr₁₀V₁₅Mn₅₀ with a rapid solidification process as one of the most effective hydrogen storage materials.
[doi:10.2320/jinstmet.JB201908]

(Received September 4, 2019; Accepted January 6, 2020; Published February 25, 2020)

Keywords: titanium-manganese-vanadium alloy, hydrogen storage material, AB₂ type

1. 緒 言

近年、再生可能エネルギーと水素エネルギーの融合が、エネルギー貯蔵の観点から注目されている。本研究では、室温付近で大量かつコンパクトに貯蔵できる、高圧ガス保安法適用外の1 MPa未満の圧力範囲で扱える、水素化合物という固形の形で水素を貯蔵できるなどの特徴を有する水素吸蔵合金による水素貯蔵に着目している。現在では、水素吸放出特性を示す圧力-組成-等温線図(P-C-T線図)において、室温付近で数気圧の平衡解離圧を有し、且つプラトー部の平坦性およびヒステリシスループの差が小さい(ヒステリシス特性が良好な)AB₅¹⁾型合金が最も適した合金だと考えられている。しかしながら、水素吸蔵合金の本格的な利用に向けては、水素吸蔵合金のさらなる高性能化が必須で、プラトー部の平坦性およびヒステリシス特性が良好で、有効水素移動量の大きな合金の開発が求められている。

その中でもAB₂^{2,3)}型合金は、特にTiと遷移金属の組合せで得られる合金にて常温・常圧近傍に平衡解離圧を有するこ

とが知られている。この中でC14型のラーベス相構造を有し、化学両論組成からTiリッチにしたTiMn_{1.5}合金が293 Kで0.8 MPa程度の平衡解離圧を持ち²⁾、プラトー部の有効水素移動量、プラトーの平坦性やヒステリシス特性等も比較的優れていることから⁴⁾、実用化に向けて種々の特性改善に関する研究がなされてきた⁵⁻⁸⁾。

本研究では、TiMn系合金の中でも大きな最大水素吸蔵量と優れた水素吸放出特性を有するTiMnV三元系合金⁹⁾に着目し、実用上具備していなければならない有効水素移動量、P-C-T線図上のプラトーの平坦性、ヒステリシス性等について、水素化特性の改善を目的として総括的に組成と結晶構造との関係を調査するとともに、それぞれの結晶構造と水素吸放出特性の相関性について考察した。また、更なる最大水素吸蔵量の増大、ならびに有効水素移動量の増大を目的として、添加元素の効果や作製プロセスの最適化について検討した。

2. 実 験 手 順

2.1 TiMnV系合金の合成

TiMnV三元系合金において、C14ラーベス構造やBCC構

* 九州大学大学院生(Graduate Student, Kyushu University)

造など種々の結晶構造を持つ TiMnV 三元系合金を総括的評価するために、Ti リッチ、Mn リッチ、V リッチなどを含む Fig. 1 に示すような合金組成で、試料を作製した。

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

また、置換元素の影響を検討する目的で、C14 ラーベス構造を安定的に持つ $\text{Ti}_{35}\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ をベースに、Ti サイトを置換した $\text{Ti}_{35-x}\text{A}_x\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ ($x = 0, 5, 10$)、Mn サイトを置換した $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{45}\text{B}_y$ ($y = 0, 5, 10$) や、 $(\text{Ti}, \text{Zr})_{50-x}(\text{V}_x\text{Mn}_{50})$ ($x = 5, 10, 15, 17, 20$) で V 含有量の最適化を実施したもの、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{60-x}\text{V}_x$ ($x = 15, 10, 5$) の 3 種類の合金をベースに Ti の一部を Zr で置換した合金を作製した。これらの合金の製造方法、熱処理条件は、上記に示したのと同様の条件を用いた。ただし、一部の試料については、熱処理条件を変えた検討も行った。

合成の過程において凝固を変化させる目的で、急速凝固した試料を合成した。最も良好な特性が得られている $\text{Ti}_{35}\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ に Zr を置換した $\text{Ti}_{35-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ ($x = 0, 5, 10$) を検討組成とし、急冷凝固合金の作製には高周波溶解部、ロール部、飛行管部等からなる日新技研(株)製水冷単ロール式の急冷凝固装置 NEV-A5M を使用した。底部に 0.5–1 mm 程度の穴をあけた石英ノズルに、予めアーク溶解炉にて溶製した合金を入れ、 10^{-3} Pa 程度まで真空引きし、その後 Ar を大気圧程度まで導入し、高周波溶解部にて合金を高周波溶解した。合金が溶湯になったことを確認し、ノズル上部より Ar 圧 (0.2 kgf/cm²) をかけ、湯をノズル下部にて 800 rpm 高速回転する水冷式 Cu ロールに噴射した。ここで、ロールとノ

ズルのギャップは 0.6 mm とした。噴射された湯をロールに接触することにより急速に冷却し、飛行管部に集めることで、厚さ数 μm –数十 μm の薄片の試料を作製した。

2.2 各種合金試料の材料解析

得られた合金材料は、大気中にて粉碎した後、マックスサイエンス製 MXP18VA を用いた XRD により、安定相の同定と格子定数の解析を行った。合金材料の組成に関しては、溶解後の試料を ICP 分析に供し、目標組成と一致しているかどうかを確認した。

合金試料は結晶粒と結晶粒界とが明確になるまでエッチング処理を行った後、光学顕微鏡を用いて組織観察をおこなった。電子線マイクロアナライザ(EPMA)を用いた元素分析も行った。

2.3 各種合金の初期活性化および水素吸放出特性評価

得られた合金について初期活性化を行った後、P-C-T 測定を行った。SUS304 の高圧水素ガスタンク、真空排気タンク、反応容器、恒温浴槽などで構成された装置を用いて、容器類や圧力計等から構成測定機器は全て恒温浴槽中で所定の温度で一定に保つ構造を有し、環境温度変化の影響はない状態で、反応容器の内容積約 20 ml に 5 g の試料を封入して、水素化に関する評価試験を実施した。

673 K で 2 h 脱ガス処理後、293 K、5 MPa で初期活性化を行い、さらに数回の水素吸収・放出を繰り返した後、293 K から 353 K の温度にて、P-C-T の測定を行った。P-C-T 測定は、0.001–5 MPa の圧力範囲にて行った。水素は公称純度 99.99999%、露点 203 K 以下の市販水素を用いた。

3. 実験結果と考察

3.1 結晶構造と水素吸放出特性の相関性について

XRD 解析結果より、熱処理温度 1373 K において、Fig. 1 の組成の合金は、Fig. 2 に示すように、BCC 構造単相、C14 ラーベス構造単相、BCC 構造 + C14 ラーベス構造混相に分類できることが分かった。

ここでは、具体的にそれぞれの結晶構造を有する合金として、 $\text{Ti}_{20}\text{Mn}_{20}\text{V}_{60}$ 、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{30}\text{V}_{30}$ 、 $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{50}\text{V}_{10}$ の 3 種の合金を

Fig. 1 Ti-Mn-V alloy compositions evaluated in this study.

Fig. 2 Crystal structures of different Ti-Mn-V alloys with the heat treatment at 1373 K.

用いて詳細な解析結果について述べる。それぞれの XRD プロファイルを Fig. 3 に示している。Ti₂₀Mn₂₀V₆₀ 合金では BCC 単相構造を示し格子定数は 3.03 Å であり、Ti₄₀Mn₅₀V₁₀ 合金では C14 ラーベス単相構造を示し格子定数は a 軸が 4.89 Å, c 軸が 8.02 Å と算出された。一方、Ti₄₀Mn₃₀V₃₀ 合金では、C14 ラーベス相構造から得られるピークの他に、41°, 59° に BCC 構造から得られるものとみられる特徴的なピークが表れており、本合金は C14 ラーベス構造と BCC 構造との混相であることが確認された。C14 ラーベス相構造の格子定数は a 軸が 4.92 Å, c 軸が 8.04 Å であり、BCC 構造の格子定数は 3.10 Å と算出された。

次に、3 種の合金の P-C-T 結果を Fig. 4 に示す。Ti₂₀Mn₂₀V₆₀ のように Ti や V 含有量の大きな合金では、大きな最大水素吸蔵量を示したものの、有効水素移動量やプラトー部の平坦性、ヒステリシス特性が良好ではないという BCC 構造特有の P-C-T 特性¹⁰⁾ が得られた。また、Ti₄₀Mn₅₀V₁₀ のように V 含有量が少なく Ti/Mn 比が小さい合金では、最大水素吸蔵量は小さいものの、特にヒステリシス特性が良好であるという C14 ラーベス構造特有の P-C-T 特性が得られた。一方、Ti₄₀Mn₃₀V₃₀ のように C14 ラーベス構造と BCC 構造の混相では、最大水素吸蔵量は Ti₂₀Mn₂₀V₆₀ と Ti₄₀Mn₅₀V₁₀ の中間程度であるものの、BCC 構造の合金と同等の水素圧から吸蔵を開始し、またプラトー部が消失するという P-C-T 特性が得られた。

水素吸蔵合金を用いて有効に水素を吸放出するためには、プラトー部の平坦性やヒステリシス特性が良好である C14 ラーベス構造単相が重要であることが明らかになったことから、更なる P-C-T 特性の改善のため、熱処理温度を変化さ

せたときの結晶構造と水素化特性について検討した。熱処理温度を 1173 K とした場合、熱処理温度を低下させることにより、Fig. 3 に比べて、Ti や V リッチ側の組成で C14 ラーベス構造単相の領域は広がることが認められた。

そこで、高温領域でも C14 ラーベス構造単相が示された Ti₄₀Mn₄₅V₁₅ と高温域では C14 ラーベス構造と BCC 構造との混相を示すが、1173 K の熱処理を施して C14 ラーベス単相

Fig. 4 P-C isotherms at 293 K for Ti₂₀Mn₂₀V₆₀, Ti₄₀Mn₃₀V₃₀, and Ti₄₀Mn₅₀V₁₀, where open and closed symbols are absorption and desorption, respectively.

Fig. 3 XRD patterns of (a) Ti₂₀Mn₂₀V₆₀, (b) Ti₄₀Mn₃₀V₃₀, and (c) Ti₄₀Mn₅₀V₁₀.

構造に変化させた $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}$ の 2 種類に対して、その場 X 線回折装置を用いて水素化時の構造変化について検討した。また、XRD プロファイルから得られた格子体積と水素貯蔵量の関係および P-C-T 特性についても検討した。

Fig. 5 に、高温域でも C14 ラーベス単相構造が示された $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ に 1173 K の熱処理を施した試料について、水素圧を 0–0.2 MPa の範囲で印加した時のその場 X 線回折測定で得られたプロファイルの変化を示す。C14 ラーベス構造から得られるピークは水素圧を 0.02 MPa まで上げると単純に低角度側にシフトした。水素圧が 0.06 MPa では、新たに水素化物のピークが現われ、0.2 MPa まで高めると水素化物のピークのみが現れた。これら XRD プロファイルから得られた格子体積と水素吸蔵量の関係及び P-C-T 線図を Fig. 6 に示している。水素吸蔵量が約 90 cc/g になるまで格子体積は直線的に増加し、90 cc/g と 190 cc/g との間で α 相(金属相)のピークと β 相(水素化物相)のピークとが共存する領域が現われた。この二相共存領域は P-C-T 曲線のプラトーとも良く一致した。

一方、高温域では C14 ラーベス構造と BCC 構造との混相を示すが、1173 K の熱処理を施して C14 ラーベス単相構造に変化させた $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}$ 合金について、水素圧を 0–0.2 MPa の範囲で印加した時の XRD プロファイルの変化を調べた結果、水素圧をあげていくと C14 ラーベス構造から得られるピークは単純に低角度側にシフトしていった。これら XRD プロファイルから得られた格子体積と水素吸蔵量の関係及び P-C-T 線図を Fig. 7 に示す。格子体積は吸蔵量とともに単調増加し、水素化物を形成することなく、水素が固溶状態で格子内に侵入していくことがわかった。これは P-C-T 曲線の形状とも良く一致した。

Fig. 5 XRD patterns of $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ under the different hydrogen pressure.

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

Fig. 6 Change in the lattice volume of $\text{Ti}_{40}\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ with its corresponding PC-isotherm, where open and closed symbols are absorption and desorption, respectively.

3.2 添加元素の影響について

3.2.1 TiMnV 三元系合金の Ti サイトへの置換の検討

TiMnV 三元系合金に第 4 元素を添加することで、結晶構造や水素吸放出特性への影響を検討した。TiMnV 三元系合金の Ti サイトに、水素との親和力があり、且つ原子半径が Ti よりも大きい元素として Zr, Nb, Hf, Ta を選択し、 $\text{Ti}_{35}\text{Mn}_{50}\text{V}_{15}$ 合金の Ti サイトに 5 at% 置換した結果、作製された合金は全て C14 ラーベス構造单相を有することが確認された。これらの四元系合金の P-C-T 測定結果を行った結果、Ta, Nb を置換した合金は、ベース合金と比較して平衡解離圧が上昇する傾向が見られた。また、水素固溶領域は減少するものの、最大水素吸蔵量も大きく減少することから、結果として有効水素移動量は減少した。一方、Hf, Zr を置換した合金は、ベース合金と比較して平衡解離圧が大きく減

少する傾向が見られた。Hf を置換した合金では、水素固溶領域は殆ど変化せず、最大水素吸蔵量が減少したために有効水素移動量は減少した。しかし唯一 Zr を置換した合金では、水素固溶領域が減少して最大水素吸蔵量が増加したため、有効水素移動量が増加することがわかった。

Fig. 8 に、種々元素の置換量に対する格子体積の変化と、置換最大水素吸蔵量と有効水素移動量の変化を示す。Zr や Hf のように Ti よりも Goldschmidt 半径の大きな元素が置換されると、格子体積が大きく増加した。一方、Nb や Ta のように Ti と Goldschmidt 半径が同じ元素が置換されると、格子体積はほとんど変化しなかった。一般的に水素化物の安定性は、周期表の 3 族 > 4 族 > 5 族の順に高いことが知られている¹¹⁾。本実験で安定に水素化物を形成する 4 族の Ti に対して 5 族の Nb や Ta を置換した合金では、水素化物の安定性が低下することから、格子体積はほぼ同等であったものの水素吸蔵能力は大幅に減少し、平衡解離圧が上昇したと考察している。

3.2.2 TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトへの置換の検討

上記の結果より、最大水素吸蔵量および有効水素移動量の観点から、Zr 置換のみで良好な特性が得られることが明らかになったことから、更なる特性改善の目的で、Zr を置換した TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに種々元素を置換した合金を作製した。Mn よりも Goldschmidt 半径の大きな元素の置換は、格子定数を大きくすることにより、水素の占有サイトを大きくし吸蔵量が増加すると予測し、TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに Mn よりも Goldschmidt 半径の大きな元素である Mo または Al を 5 at% 置換した。X 線回折測定により、どちらの五元系合金も、結晶構造は C14 ラーベス

Fig. 7 Change in the lattice volume of $\text{Ti}_{45}\text{Mn}_{35}\text{V}_{20}$ with its corresponding PC-isotherm, where open and closed symbols are absorption and desorption, respectively.

Fig. 8 (a) Unit cell volume and (b) maximum hydrogen content and effective hydrogen transfer of $\text{Ti}_{35-x}\text{A}_x\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$, where A stands for dopants.

構造であることが確認された。これらのサンプルの水素吸放出特性を評価した結果、Mo もしくは Al の置換により水素固溶領域が増加し、最大水素吸蔵量も減少したため、有効水素移動量は大きく減少した。更にプラトー部の平坦性も悪化した。そこで、TiZrVMn 四元系合金の Mn サイトに Mn よりも Goldschmidt 半径の小さな元素である Cu と Fe を 5-10 at% 置換した。その結果、P-C-T 特性の変化において、Fe もしくは Cu を置換すると平衡圧が上昇する傾向が見られた。また、水素固溶領域は大きく変化しなかったが、最大水素吸蔵量が減少したことから、結果として有効水素移動量は減少した。ここで Cu を置換した合金の P-C-T 特性を見ると、プラトー部の初期の段階では傾きが平坦になるが、中間部から曲線が立ち始めている傾向が確認された。

Fig. 9 に第 5 元素を置換したときの格子体積の変化を示す。Mn よりも Goldschmidt 半径の大きい Al を置換すると、格子体積が増加した。一方、Mn よりも Goldschmidt 半径の小さい Fe や Cu を置換すると、格子体積が減少した。一般的に、水素吸蔵合金の平衡解離圧は格子体積が増大すると低くなり、格子体積が減少すると高くなる^{12,13)}ことが知られていることから、P-C-T 特性と比較してもこれらの結果は妥当と考えられる。一方 Mo を置換すると、Mn よりも Goldschmidt 半径が大きいにも関わらず、格子体積が小さくなるという現象が見られた。この原因は明らかとはなっていないが、Mo 元素特有の現象と考えている。

3.2.3 TiMnV 三元系合金への Zr 置換の最適化：Ti, V リッチな組成の合金の Ti サイトへの置換

以上のように TiMnV 三元系合金に種々元素を置換したものの、唯一 Zr の置換が有効水素移動量の増加に対して効果が見られた。そこで、更なる有効水素移動量の増加を目論

み、C14 ラーベス構造単相合金の中で Ti, V リッチな組成の合金への Zr 置換を試みた。具体的には、熱処理条件を 1373 K とし、 $\text{Ti}_{40-x}\text{Zr}_x\text{Mn}_{45}\text{V}_{15}$ ($x = 0, 5, 10$) 合金を作製した。いずれの合金においても、BCC 構造の相が析出することなく、C14 ラーベス構造単相であることを確認した。水素吸放出特性を評価した結果、Zr 置換量とともに平衡水素圧は大きく低下した。また、今回の組成では、Zr 置換に伴う有効水素移動量の増加傾向は認められず、逆にプラトー部の幅が小さくなり、有効水素移動量が減少する結果となった。このことから、Ti や V リッチな組成の合金に対しては、Zr 置換は有効水素移動量の増大化には、必ずしも有効でないことがわかった。

3.2.4 TiMnV 三元系合金への Zr 置換の最適化：Mn リッチな組成の合金の Ti サイトへの置換

これらの結果を踏まえ、逆に Mn リッチないくつかの合金に対して Zr 置換の効果を調べた。P-C-T 特性において、Ti, V リッチな組成への置換の場合と同様に Zr 置換により平衡解離圧の低下が認められた。さらに、プラトー部の平坦性は悪化しているものの、明らかに Zr の置換により有効水素移動量は増大する傾向が認められた。

このように、Ti の一部を Zr で置換する効果は、TiMnV 系合金の組成によって異なり、Ti, V リッチな組成の合金に対しては有効水素移動量を低下させ、逆に Mn リッチな合金に対しては高める効果があることがわかった。

Mn リッチな合金への Zr 置換が有効水素移動量を高める効果が確認できたことから、 $\text{Ti}_{25}\text{V}_{30}\text{Mn}_{45}$ 、 $\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}\text{Mn}_{50}$ 、 $\text{Ti}_{20}\text{V}_{30}\text{Mn}_{50}$ においても、Zr 置換を検討した。X 線回折測定の結果より、どの合金についても C14 ラーベス構造単相が得られたものの、 $\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}\text{Mn}_{50}$ ベースの合金以外は、ピークがかなりブロード化しており、アモルファスライクな構造になっていることがわかった。また、Zr 置換により、Zr 置換前の合金と比べて格子定数が増大することが確認された。これらの P-C-T 測定を行ったところ、Zr 置換前は水素吸蔵能力を示さなかった $\text{Ti}_{25}\text{V}_{25}\text{Mn}_{50}$ と $\text{Ti}_{20}\text{V}_{30}\text{Mn}_{50}$ ベースのものでも Zr 置換によって水素の吸蔵が認められた。これは Zr 置換により格子体積が増大し、水素占有サイトが水素を吸蔵するに十分なポテンシャルを得たためと考えられる。しかしプラトー部の傾きは大きく、ヒステリシス特性も良好なものは得られなかった。

Mn, V リッチ組成において今回得られた結果をもとに、TiMnV 三元系合金ならびに TiZrMnV 四元系合金の格子定数と水素吸蔵量との相関性について Fig. 10 にまとめている。参考にこれまで最も大きい有効水素移動量が得られている $\text{Ti}_{35}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金についても合わせて示している。ここで白丸が三元系合金を、黒丸が三元系合金に Zr を置換した四元系合金について示す。Fig. 10 から、TiMnV 系合金においては、格子体積がおおよそ 163 nm^3 を境にして水素吸蔵が可能か不可能かの境界となっていることがわかった。さらに格子定数がおおよそ 173 nm^3 以上になると、XRD プロファイルにおいてピークがブロードになり、アモルファス構造に近くなることから P-C-T 特性におけるプラトー部の傾きが大きくなってしまいうことがわかった。以上のまとめより、プラトー

Fig. 9. (a) Unit cell volume and (b) maximum hydrogen content of $\text{Ti}_{30}\text{Zr}_5\text{V}_{15}\text{Mn}_{45}\text{B}_5$, where B stands dopants.

Fig. 10 A correlation between unit cell volume and hydrogen content.

特性の改善を考えた場合、格子体積を 163–173 nm³ 範囲の中に収めることが重要であることが明らかとなった。

3.2.5 TiZrMnV 四元系合金の最適化：V 量の検討

最後に、TiZrMnV 四元系合金において最も良好な特性が得られる組成の最適化に向けて、Mn 含有量を 50 at% と固定して V 量を変化させた (Ti, Zr)_{50-x}V_xMn₅₀ 合金を作製した。得られた合金はすべて C14 ラーベス構造単相を示した。P-C-T 測定により、V 量を増加させていくことで水素固溶領域が大きく減少していくことがわかった。V 含有量の増加に伴い、Ti や Zr といった水素との親和力が強い元素の割合も減っていくことから最大水素吸蔵量も減少するものの、有効水素移動量は V 置換に伴い大きく増加することがわかった。Fig. 11 に V 量と格子定数および最大水素吸蔵量との関係をまとめた。V 量の増加に伴い、格子体積は直線的に減少し、最大水素吸蔵量も同様の減少傾向を示した。これは、格子体積が減少することで、水素占有サイトの大きさも小さくなるためと考えられる。Fig. 12 に V 量と水素固溶領域および有効水素移動量の関係について示す。ここで横軸上段には A 原子を Ti と Zr、B 原子を V と Mn としたときの AB 比を示した。水素固溶領域の幅は V 置換とともに減少していき、V が 15 at% より多くなると傾きがゆるくなっていくことが確認された。一方、有効水素移動量は V 置換とともに大きくなっていき、特に A 原子と B 原子の比が 1:2 となる付近、V 量で約 17 at% 付近で最大となることがわかった。この現象は、V 量の増大に伴い初期には最大水素吸蔵量は減少するが、それ以上に α 相領域が減少するため有効水素移動量は増大した。しかし α 相領域幅は V が 15 at% 付近でその減少率を低下させるにも関わらず、最大水素吸蔵量の減少傾向は変化しないため、結果として有効水素移動量にピークが現れたと考えられる。有効水素移動量が最大となった V が 17 at% 付近の組成は、Ti や Zr を A 原子、V や Mn を B 原子と仮定すると、A:B = 1:2 つまり化学量論組成となるとところであることがわかる。もともと V は水素との親和力が強い元素ではあるが、現在 V が A サイト、B サイトどちらに占有されているかははっきりしていないため上記のような仮定を行ったが、A サイト、B サイト両方に 50% ずつ占有していると仮定すると A:B = 1:1.5 の比率で有効水素移動量は最大値を示すこととなる。このように、有効水素移動量は化学量

Fig. 11 A correlation between unit cell volume and maximum hydrogen capacity of (Ti, Zr)_{50-x}(V_xMn₅₀).

Fig. 12 A correlation between a phase width and effective hydrogen capacity of (Ti, Zr)_{50-x}(V_xMn₅₀).

論組成近傍で最大値を示すことがわかった。

この結果を結晶構造と対応させて考察する。AB₂ 組成を持つ金属間化合物の中で、Ti や Mn をベースとした合金は C14 ラーベス構造 (六方晶構造) を有することが知られている。A と B の 2 種類の金属元素を剛体球として考えると、そのサイズ比が 1.225 であったときに最密充填構造となり、サイズ比が 1.225 に近いときに C14 ラーベス構造の結晶構造が生じる。したがって C14 ラーベス構造を有する合金は、A、B 原子の広い組成範囲で存在する場合が多く、C14 ラーベス構造を有する水素吸蔵合金としては TiMn_{1.5} が知られている。このように原子半径の異なる 2 種類の原子の寸法比をうまく働かせて適当な充填構造をとることによって、ひずみエネルギーを利得する特徴を有している。C14 ラーベス構造では、Ti や Zr のように水素と親和力の強い原子 (A 原子) が入るサイト及び水素との親和力が強くない原子 (B 原子) が入るサイトが存在する。このような組成配列が規則的な構造の中では、A 原子が 2 個、B 原子が 2 個でつくられる A₂B₂ サイトに水素はまずトラップされると考えられている¹⁴⁾。しかし組成配列が不規則になり、例えば A 原子がリッチの組成になると、A 原子は A サイトのみならず B サイトをも占有するようになると思われる。そのような組成では、水素の占有サイトには A 原子が 3 つと B 原子が 1 つで作られる A₃B サイトや A 原子が 4 つで作られるような非常に安定な A₄ サイトができ、そこにまず水素が占有されるようになると思え

られる. Fig. 13 に P-C-T の模式図を示す. 水素が A2B2 サイトから占有する場合の P-C-T 曲線が図のようになると仮定すると, A 原子が増えて安定な A3B サイトや A4 サイトから水素が占有される場合, そのサイトのポテンシャルが安定で低いため, 初期の平衡圧が大きく下がると考えられる. 従って, A 原子リッチの組成を持つ合金では水素固溶領域が広がると考えられる.

3.3 急凝固の影響について

3.2 節では, 最も有効水素移動量の多い合金の組成として $\text{Ti}_{35-x}\text{Zr}_x\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金が得られたことから, さらにサンプル合成条件の影響を検討した. Fig. 14 に $\text{Ti}_{35-x}\text{Zr}_x\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ 合金の Zr 量を変化させたときの P-C-T 特性を示す. $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ に関しては, 熱処理温度が 1373 K から 1473 K に変更されている. Zr 置換量を増大させるほど有効水素移動量は増大するものの, プラトーの傾きは大きくなる傾向になることが確認された. そこで, EPMA 観察を $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ について行った. Fig. 15 に示すように, Zr 成分が偏析していることが認められた. Mn は比較的均一に分布していたが, Zr 成分が多い箇所では Ti や V 成分が少な

Fig. 13 Schematic diagram showing PC-isotherm depending on hydrogen occupation sites.

Fig. 14 PC-isotherms at 293 K for $\text{Ti}_{35-x}\text{Zr}_x\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$, where open and closed symbols are absorption and desorption, respectively.

くなっており, Zr リッチな相と Ti, V リッチな相とのミクロな混相になっていることが確認された. X 線回折測定の結果より, この合金は C14 ラーベス構造単相を示し異相の存在は認められなかったが, この合金のプラトーの傾きが大きかったのは, Ti リッチ相と Zr リッチ相とのミクロな混在が原因であることがわかった. ここで, Zr と Ti とを比べると Zr の方が Goldschmidt 半径が大きく, Zr リッチ相と Ti リッチ相では, 同じ C14 構造でも結晶格子の体積が異なる (Zr リッチ相で格子体積が大きくなる) が考えられる. 格子体積は結晶格子内の水素占有サイトのポテンシャルを変化させるものであり, 水素の平衡解離圧に非常に関係のあることが知られているが, この合金のように Zr リッチ相, Ti, V リッチ相, 母相とでミクロな混相が作られることにより, 合金内部のポテンシャルが多種類存在してしまうため, 水素の平衡解離圧が 1 点に定まらず, プラトーの傾きが斜めになってしまったと考えられる. この傾向は Zr の置換量が増えるほど増加することが考えられ, それが Zr 置換量の増大に伴いプラトー部の平坦性が悪化した原因と考えられる.

そこで, 急凝固法を用いて更に冷却速度を上昇させることで, Zr の偏析を改善し, 合金成分の均質化を試みた. Fig. 16 に熱処理後, 炉冷を施した合金と急凝固を施した合金の XRD プロファイルを示す. どちらも主相は C14 ラーベス構造単相であり, 熱処理後炉冷を施した合金の格子体積は $177.2 \text{ \AA}^3$ で, 急凝固を施した合金は $170.7 \text{ \AA}^3$ と, 格子体積が減少する傾向が見られた. また熱処理後炉冷を施した合金は 40° 付近に異相ピークが現れたが, 急凝固を施すことに

Fig. 15 An optical microscope image with the elemental analysis by EPMA of $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ without a rapid solidification process.

よりそのピークは消滅した. この異相ピークはTiもしくはZrの酸化物相からのピークであることが推定されるが, 急凝固により合金成分の均質性が高まったことにより, この相が消滅したと推測される. また, 急凝固により半価幅の減少が認められ, 合金成分が均質化されていることがここからも推測された. Fig. 17に急凝固した $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ の組織写真とEPMA観察結果を示す. Fig. 15と比較して, Zrの偏析は改善されていることが確認された. またTi, Vがリッチな相やZrがリッチな相は, 急凝固合金では存在しないことが確認された. 急凝固した $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ のP-C-T線図をFig. 18に示す. 急凝固法を用いることにより, 最大水素吸蔵量や有効水素移動量を変化させずに, プラ

Fig. 16 XRD patterns of $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ (a) with and (b) without a rapid solidification process.

Fig. 17 An optical microscope image with the elemental analysis by EPMA of $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ with a rapid solidification process.

トーの傾きを改善できることがわかった. さらに, 現存のC14ラーベス合金の中でも最も良好な特性を持つ合金の1つを見出すことに成功した.

4. 結 言

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

まず, TiMnV三元系合金の組成を広範囲に渡って調査し, その結晶構造を把握した結果, 組成によってC14ラーベス単相, BCC単相, C14ラーベス+BCC混相の3つの状態に分類されることがわかった. その中で, 最も水素吸蔵量が大きかったのはBCC単相, プラトー部の平坦性やヒステリシス特性が良好であったのはC14ラーベス単相であり, 混相はその中間の特性が得られた.

また, 熱処理条件を変化させて結晶構造や水素化特性の違いを確認した結果, 熱処理温度を1373 Kから1173 Kに下げることによって, C14ラーベス単相の析出範囲は広がることがわかった. しかし, C14ラーベス単相を示す合金でも, TiやVが多い組成では水素化特性の改善には至らなかった. 結晶構造を解析した結果, 水素化物の形成のし易さは変化することがわかり, 特に高温域から低温域まで安定にC14ラーベス単相を示す合金にて金属相と水素化物相の二相共存領域が明確に得られることがわかった.

次に, 水素吸蔵量を更に増大させるため, 添加元素の検討を行った. 種々元素を置換して水素化特性を調査した結果, 唯一Zrの置換のみ, 有効水素移動量の増大効果が確認された. Zr置換により格子体積の増大効果が得られたが, Zr置換前に水素を吸蔵しなかった合金でもZr置換により水素を吸蔵することが確認された. このことから, この合金系にお

Fig. 18 P-C-isotherms of $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ with a rapid solidification process at 293 K, 323 K, and 353 K, where open and closed symbols are absorption and desorption, respectively.

ける水素吸蔵可能な格子定体積がおおよそ 163 nm^3 以上であることを見出した。また、格子体積が 173 nm^3 以上になるとプラトー特性が悪化することも見出した。Zr を置換した合金にて組成の最適化を行った結果、 α 相領域と最大水素吸蔵量との増減関係から、有効水素移動量が最大となる組成比を見出した。

最後に、Zr 置換量の増大に伴いプラトー部の平坦性が悪化することを受けて、組織学的調査を実施したところ、プラトー部の平坦性の悪化は Zr の偏析に起因することがわかった。そこで、急冷凝固法を用いて合金の作製を試みた。その結果、Zr の偏析を抑制し成分の均質化ができることを見出した。これにより、P-C-T 特性にも大きな改善効果が表れた。現存の C14 ラーベス合金の中でも最も良好な特性を持つ合金の 1 つとして、 $\text{Ti}_{25}\text{Zr}_{10}\text{V}_{15}\text{Mn}_{50}$ を見出すことに成功した。

文 献

- 1) J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers and H.C.A.M. Bruning: Philips Res. Rep. **25** (1970) 133-140.
- 2) J.R. Johnson: J. Less-Common Met. **73** (1980) 345-354.
- 3) T. Yamashita, T. Gamo, Y. Moriwaki and M. Fukuda: J. Japan Inst. Metals **41** (1977) 148-154.
- 4) T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita and T. Iwaki: Int. J. Hydrogen Energ. **10** (1985) 39-47.
- 5) B.K. Singh, A.K. Singh, A.M. Imam and O.N. Srivastava: Int. J. Hydrogen Energ. **26** (2001) 817-821.
- 6) S. Semboshi, N. Masahashi and S. Hanada: J. Alloy. Compd. **352** (2003) 210-217.
- 7) Y. Li, S. Zheng, F. Fang, H. Zhang, Q. Zhang and D. Sun: J. Mater. Res. **24** (2009) 2886-2891.
- 8) F. Fang, Y. Li, Q. Zhang, L. Sun, Z. Shao and D. Sun: J. Power Sources **195** (2010) 8215-8221.
- 9) H. Iba and E. Akiba: J. Alloy. Compd. **253-254** (1997) 21-24.
- 10) A. Guéguen, J.-M. Joubert and M. Latroche: J. Alloy. Compd. **509** (2011) 3013-3018.
- 11) Y. Osumi: *Shinban suisokkyuzogokin -Sono bussei to oyo-*, (AGNE Gijutsu Center Inc., Tokyo, 1999) p. 24.
- 12) M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen and A.E. Dwight: Nature **269** (1977) 45-47.
- 13) M.H. Mendelsohn, D.M. Gruen and A.E. Dwight: J. Less-Common Met. **63** (1979) 193-207.
- 14) S.B. Gesari, M.E. Pronsato, A. Visintin and A. Juan: J. Phys. Chem. C **114** (2010) 16832-16836.
- 1) J.H.N. van Vucht, F.A. Kuijpers and H.C.A.M. Bruning: Philips Res.