Ti-Ni 系水素貯蔵材料の表面・界面構造が 水素化特性に与える影響

Effect of Surface and Interface Structures on Hydrogenation Characteristics in Ti-Ni Hydrogen Storage Materials

濱 祐樹, 宮川 侑也, 山中 真也, 下坂 厚子, 白川 善幸, 日高 重助

Yuki Hama, Yuya Miyagawa, Shinya Yamanaka, Atsuko Shimosaka, Yoshiyuki Shirakawa,, Jusuke Hidaka

Received 27 March 2009; Accepted 22 July 2009

Fuel cells have been paid attention as a pollution-free power system for next-generation. For a wide-spread use of the fuel cells, the development of hydrogen storage materials is needed from the viewpoint of safe fuel supplies. Surface and inner microstructures of the materials have much effect on their hydrogenation and dehydrogenation characteristics. At present stage, it is difficult to design the useful storage material required a high hydrogen capacity and a low emission temperature.

Hydrogen molecules are decomposed into the atoms at the material surface, and the atoms are stored in the material after their diffusing. The surface has a different function with the inside of the material. Hence, if the structural control techniques for the surface and inside of the materials can be obtained, we show the guideline of high performance materials for the hydrogen storage. In this research, we made Ti-Ni composites by mechano-chemical and by liquid phase reduction. The structures, hydrogenation and dehydrogenation characteristics were investigated by means of XRD, EDX, PCT, and DSC.

Keywords: Hydrogen storage material, Mechano-chemical, Liquid phase reduction, Titanium, Nickel, Surface structure

1. 緒 言

燃料電池は、環境汚染物質を排出せずエネルギー効率の高い次世代の発電システムとして注目されている。しかし、燃料として水素を使用する場合、水素は常温・常圧において気体であるため、そのまま利用することは体積基準のエネルギー密度が低く、輸送や貯蔵の面で実用化に大きな問題を残している。燃料電池に限らず、水素利用を広く普及させるためには、水素を安全かつ高密度に貯蔵できるシステムの開発が必要である¹⁾。

水素の貯蔵方法には、高圧ガスや液体水素をタンクに充填する方法、化学反応を利用してボロハイドライドやアランなどの無機化合物、シクロヘキサン-ベンゼン系などの有機化合物へ変換する方法、Mg, Ti, Laなどの金属に水素を原子状態で吸蔵する方法などがある^{1,2)}。なかでも、金属に水素を吸蔵する方法は、金属水素化物を形成することにより、水素の体積を気体のそれと比較して約1/1000に収縮でき、高密度に貯蔵することができる。加えて、熱を供給しなければ水素を放出しないため、この特性に導かれる安全性や容易な繰り返し利用は他の方法に見られない特徴である³⁾。一方、水素吸蔵材料の実用化には、353 K以下で水素を放出することが望まれている⁴⁾。しかし、水素を吸蔵する金属は、その水素化物が安定であるため、高い水素吸蔵能力に反して水素放出能力が低いことが問題である。そこで、十分な水素吸蔵特性に高い

同志社大学 理工学部 化学システム創成工学科
(〒610-0321 京都府京田辺市多々羅都谷1-3)
TEL 0774-65-6596
Department of Chemical Engineering and Materials Science,
Faculty of Science and Engineering, Doshisha University
(1-3, Tatara-miyakodani, Kyotanabe, Kyoto 610-0321, Japan)

放出能力を併せ持つように、高水素吸蔵金属に水素と反応しにくい Ni, Fe, Co, Mn を合金化させた水素吸蔵材料の研究が数多くなされている⁵⁻⁹⁾。これらの研究は主として金属の組み合わせに注目し、実用化に向けた新規材料の開発に多大な成果をあげている。しかし、原理的に水素分子の解離・再結合は表面で起こり、拡散・貯蔵は内部で起こる。また、材料内部を粒内・粒界に分けると、それぞれ水素拡散と吸蔵能は異なる。

材料を水素貯蔵システムと考えると、表面・粒内・粒界の機能は異なるので、おのずとそれらの設計指針は変えなければならない。このような考えの基に材料を開発するには、合金化よりも複合化が最適であり、さらに、所望の複合構造を得る技術を確立する必要がある。そこで本研究は、まずは単元素で水素吸蔵能が比較的高い金属である Ti に、水素透過能力が高く、水素化能を持つ Ni を複合化させるプロセスにおいて、その構造変化と水素吸蔵特性との関係を調べ、その結果を基にどのような複合構造が水素貯蔵材料に適しているのか、一つの設計指針を提案し、実証することを試みた。

本研究の流れは次のようである。はじめに、構造変化と水素吸蔵特性との関係を調べるために、微構造が異なる様々な試料を用意しなければならない。そこで、試料作製方法としてメカノケミカル法を選択した。メカノケミカル法は2種類以上の金属粉体に対して機械的エネルギーを加えることで、対象金属の融点より低い温度で固相反応させ、合金を作製する方法である¹⁰⁾。この方法を用いると、ミリング時間により微構造を連続的に変えられ、均一な合金相を得るまでの過程における構造変化と水素吸蔵特性を逐次調べることができる。この方法で作製した試料の結果を基に複合構造モデルを提案し、そのモデル粒子を液相還元法で作製した。液相還元法は金属塩溶液に還元剤を加えて金属微結晶を析出する方法^{11,12)}であり、純物質同士の間接な複合化が可能である。

2. 実験方法

メカノケミカル法による複合試料は以下のように作製した。

まず、Ti 粉体（ニラコ株式会社：粒子径<46.9 μm, 純度 99.98%）と Ni 粉体（ニラコ株式会社：平均粒子径 10 μm 純度 99.99%）をモル比が3:2となるように 2 g 秤量して混合し、この試料を粉碎媒体（SUS304 製ボール、直径 9.85 mm：12個、15.86 mm：4 個）と

共に容量 45 ml の SUS304 製ポットに Ar 雰囲気下で封入した。このポットを遊星ボールミル（FRITCH 製 P-7）にセットし、公転速度 600 rpm, 自転速度 300 rpm の条件で 0~30 時間ミリングを行なった。なお、容器内部の温度が摩擦熱により過度に上昇することを防ぐために、60 分の処理時間ごとに 10 分間装置を休止した。

次に、液相還元を利用した複合粒子作製法について述べる。ニッケルアセチルアセトナート（ナカライテスク株式会社：純度 92%）を 2-プロパノール（ナカライテスク株式会社：純度 99.5%）200 ml に溶かし、この溶液に 2.348 g の Ti 粉体と水素化ホウ素ナトリウム（ナカライテスク株式会社：純度 95%）を 2-プロパノール 50 ml に溶かした分散溶液を混合して還元反応を行なった。ニッケルアセチルアセトナートは Ni イオンが全て還元したときに Ni が Ti の 5, 10, 15 wt% となるように秤量し、水素化ホウ素ナトリウムもそれに併せて秤量した。また、Ti は温水と反応し酸化するため、反応温度を 278 K に保った。攪拌速度は 300 rpm, 反応時間は 1~24 時間とした。所定時間反応させた分散溶液をろ過し、得られた試料を 2-プロパノールで十分に洗浄し、残留物を除去した。また、ろ過後の乾燥において試料が酸化する可能性があり、その場合、水素の吸蔵・放出に影響を及ぼすと考えられる。そこで、353 K に設定した乾燥器と 278 K の保冷器で乾燥させ、乾燥条件の影響も調べた。

得られた試料の表面状態は走査型電子顕微鏡（SEM；KEYENCE 製、VE-7800）で観察し、表面組成は、エネルギー分散型 X 線元素分析装置（EDX；HORIBA 製、EMAX-ENERGY）により定量した。内部構造は、X 線回折装置（XRD；RIGAKU 製、RINT-2500）を用いて測定した。

試料の水素吸蔵量は、水素吸蔵量測定装置（ラウンドサイエンス製、RSH-1000）を用いて測定した。この装置の測定原理はジーベルツ法（容量法）¹³⁾に基づいている。まず、試料を約 0.2 g 秤量して試料容器に入れ、He ガスを 1 MPa 以下で封入する操作を 3 回繰り返して、試料容器の容量を算出した。次に、活性化処理として 473 K で 1 時間、真空脱気処理を行った後、1 MPa, 473 K で H₂ ガスを導入し、各試料の最大水素吸蔵量を求めた。このとき、水素吸蔵量が飽和値に達するまで放置（24 時間）した。自動化装置で試料容器内の圧力値を 10 秒ごとに読み取り、水素吸蔵重量百分率（wt%）を求めた。

水素放出温度は、示差走査熱量分析装置（マックサ

Fig. 1 SEM images of (a) pure Ti and (b) Ti-Ni composite after grinding for 10 h

イエンス製 DSC3300S) で測定した。試料を Pt 容器に 20~30 mg 量り入れ、リファレンスの Pt 容器と共に装置内に設置した。昇温速度は 473 K までは 10 K/min, 473~973 K では 5 K/min とした。測定は Ar ガスを 30 ml/min の速度で流入しながら行った。これらの測定で得られた吸熱ピーク（水素放出）から放出温度を決定した。

3. 実験結果と考察

3. 1 メカノケミカル法で作製した試料の構造

水素の吸収・放出は、表面を介して起こり、侵入した水素は母体金属の格子間に固溶し、貯蔵される。したがって、構造と水素吸蔵・放出特性は直接関係し、この関係を明確にすることができれば、水素貯蔵材料としての最適化を行なうことができる。したがって、この関係を導くには、幅広く構造を変化させた試料について水素吸蔵・放出特性を測ればよい。そこで、様々な構造の試料を用意できる方法として、メカノケミカル法に注目した。ボールミルによる複合化ならびに合金化において、試料の構造は単位時間当たりの投入エネルギーとミリング時間をパラメータに時々刻々変化する。これらのパラメータを変化させながら異なる構造を持つ試料を用意し、それぞれの試料について水素特性を調べた。

はじめに、Ti-Ni 混合粉体試料の各ミリング時間に

Fig. 2 Atomic concentration at various milling times

Fig. 3 XRD patterns of Ti-Ni composite obtained by mechanochemical synthesis

における表面状態と内部構造を解析した。**Fig. 1** に、Ti 単体（ミリング前試料）と10時間ミリングした試料の SEM 画像を示す。ミリングによる粒子径の大きな変化は見られない。**Fig. 2** に、ミリング時間に対する原子数濃度の変化を示す。ミリング初期段階における複合粒子は、多少の偏析が見られるものの、Ti 原子濃度はミリング時間によらず約 60% で一定となっており、これは表面組成は変わらないことを示している。一方、内部構造は著しく変化した。各ミリング時間における試料の XRD 回折パターンを **Fig. 3** に示す。ミリング時間が増加すると純 Ti ならびに純 Ni の結晶ピーク強度は減少し、アモルファス化することが分かる。そして10時間以降では試料全体がアモルファスになっている。ミリング初期段階では純 Ti ならびに純 Ni の結晶ピークが残っていることから、Ti と Ni が複合化しながらアモルファス化し、ミリングの進行とともに均質化していくことが分かる。

3. 2 水素吸蔵・放出特性

各ミリング時間における水素吸蔵量を **Fig. 4** に示す。ミリング開始直後から吸蔵量は増加している。

Fig. 4 Hydrogen storage capacities of samples at various milling times

Fig. 5 Hydrogen emission temperatures of Ti-Ni composite at various milling times

Fig. 3 に示した構造解析の結果から、ミリング直後は複合化段階である。複合化段階で吸蔵量が増加することは、表面活性阻害物質である酸化物除去¹⁴⁾ ならびに格子歪¹⁵⁾ が原因と考えられる。一般に水素は金属の格子間隙に侵入し、水素化物となる。そのため、0.04 nm 以上の空隙半径と水素-水素間の距離が 0.21 nm 以上離れていなければならないという Westlake 基準がある。また、水素の安定サイトは、四面体もしくは八面体配位の中心であるが、ミリングにより格子歪が入り、それが全体に広がることでアモルファス化すると、三配位でも存在できることが知られている¹⁾。したがって、ミリングによって水素が侵入可能なサイトが増加し、それが吸蔵量増加の一因と考えられる。Ti-Ni 系では TiNi, Ti₂Ni ならびに TiNi₃ の金属間化合物が存在する。ミリングによってアモルファス化が進行するが、これは合金化することも意味し、局所的に上記の金属間化合物が形成されていると考えられる。これは、アモルファスのブロードなピークがシフトしていることから示唆される。TiNi および Ti₂Ni は水素を吸蔵するが、金属原子数に対して吸蔵できる水素の数は純 Ti に劣る。したがって、本実験結果が増減しながら増加傾向にあるのは、アモルファス化による水素収容サイトの増加と、金属間化合物形成による水素吸蔵能の低下との兼ね合いによると思われる。

Fig. 5 に、各ミリング時間における水素放出温度の測定結果を示す。放出温度は、ミリング直後からミリング前の放出温度である約 900 K を大きく下回った。この結果は本研究と同様な方法で行なわれた Mg-Ni 複合粒子⁹⁾ でも得られている。Ti と Mg では水素化物を形成したとき、結合様式が異なる。したがって、この放出温度低下は、吸蔵合金の種類の違いが原因ではなく、Ni との複合化によると推測される。

以上を踏まえ、水素吸蔵・放出特性の向上を図るた

Fig. 6 Schematic diagram of a model particle with high performance for hydrogen storage

めの一つのモデルを考えてみる。水素吸蔵量に関しては、本研究で対象とした Ti-Ni 系では、アモルファス化による水素収容サイトの増加と、金属間化合物形成による水素吸蔵能の低下との兼ね合いによって分かった。しかし、水素収容サイトを増加させるという目的で、どのような合金を選択するかについてはこれまで極めて多くの研究がなされてきているので、ここでは放出温度に焦点を当てることにする。ミリングの初期段階で放出温度の低下が見られたことから、原子レベルでの均質化を行なわずとも、吸蔵金属と水素化触媒の複合界面を形成することで特性を向上できることが分かった。吸蔵材料表面に吸着した水素分子は、表面で解離し、内部に拡散、貯蔵する。そして放出時には金属との結合を切って拡散し、表面で再結合して水素分子になる。金属内の水素濃度が低い場合、系は水素が拡散しやすい固溶体を形成し、高濃度では水素化物を形成する。したがって、放出が開始されると、内部の水素濃度が低下し水素化物の分解が促進されると考えられる。また、Ni は高い水素化特性と水素透過能を有するので、以上の考察より吸蔵金属に Ni をコーティングすれば水素放出特性の向上が期待できる。すなわち、**Fig. 6** に示すように、Ti 粒子を Ni 結晶で薄くコーティングすれば、Ni 表面において水素の解離が容易に起こり、粒界拡散が進行し、Ti/Ni 界面から Ti 内部への水素の吸蔵がスムーズになる。また、放出時には Ni の隣接により Ti 内での水素の分解・拡散が促進されれば、内部の Ti-H にも影響を与え、低温での放出も可能になると考えられ、複合構造は水素放出特性の向上につながると思われる。そこで本研究では、モデル粒子を液相還元法で作製し、その水素特性を調べた。

3. 3 液相還元法で作製した試料の構造

Fig. 7 に、ニッケルアセチルアセトナート 10 wt%

Fig. 7 SEM images of Ti and Ti-Ni composite obtained by liquid phase reduction method. (a) Pure Ti, (b) Dried at 353 K, (c) Dried at 278 K.

の溶液に Ti 粒子を分散させ、12時間反応させた後、353 K と 278 K で乾燥させた試料の SEM 画像を示す。353 K で乾燥させた試料は Ti の周りに針状物質が被覆している。278 K で乾燥させた試料も、微細結晶が Ti 粒子を被覆していることが分かる。また、5 wt%，15 wt% の場合も 10 wt% と同様な被覆状態であった。Ti 単体、353 K、278 K で乾燥させた試料の水素吸蔵量を **Fig. 8** に示す。Ni への還元量を同定するのは難しいため、ニッケルアセチルアセトナート濃度を横軸にした。乾燥条件によって顕著な違いは見られず、吸蔵量は 0.2~1.0 wt% となっている。これは、液相還元法が純物質同士の複合化であり、メカノケミカル法で見られた表面・界面構造の劇的な変化が起こらないためである。

Fig. 9 に、Ti 単体とニッケルアセチルアセトナート

Fig. 8 Relation between concentration of nickel acetylacetonate and hydrogen storage capacity

Fig. 9 DSC curves of hydrogen emission (a) Pure Ti, (b) Ti-Ni composite. Concentration of nickel acetylacetonate was 10 wt% and drying temperature was 353 K.

ト濃度 10 wt%，353 K で乾燥した複合粒子の DSC 結果を示す。Ti 単体粒子と複合粒子とも明瞭なピークが観測されており、複合化による水素放出挙動の阻害はないと考えられる。また、複合粒子の放出温度が Ti 粒子よりも低下していることが分かる。そこで、被覆率に対する放出温度低下の依存性を見るために、ニッケルアセチルアセトナート濃度を変化させたときの水素放出温度を **Fig. 10** に示す。Ni の被覆量が増加するにつれて放出温度が低下している。しかし、ニッケルアセチルアセトナート濃度が 10 wt% と 15 wt% を比較すると、水素放出温度がほぼ同じなので、これ以上被覆しても効果が見られないと推測される。以上より、Ti に Ni 粒子を被覆する複合化によって、純 Ti 粒子よりも水素放出温度を低下できることが確認され、設計指針に基づいて作製したモデル粒子の有効性を実証できた。

4. 結 言

メカノケミカル法を用いて Ti と Ni との複合粒子を作製し、試料の表面・界面構造が水素化特性に及ぼす

Fig. 10 Relation between concentration of nickel acetylacetonate and hydrogen emission temperatures

影響を検討した。その結果、

- 1) メカノケミカル法を用いて結晶の歪を増加させ、アモルファス構造になる方が吸蔵量増加に有効であると予想される。
- 2) 水素放出温度については、メカノケミカル法で作製した試料の結果から、均質な合金化よりも、TiとNiを近接させるだけの方が有効である。

ことが分かった。その結果を基に、モデル粒子構造を提案した。液相還元法を用いて提案したモデル粒子を作製し、構造設計指針の実証を行なった。

〔謝辞〕本研究の一部は科学研究費補助金（基盤技術(c) 課題番号18560726)、平成20年度知的クラスター創製事業（第Ⅱ期）「京都環境ナノクラスター」の支援を受けた。ここに記して謝意を表する。

References

- 1) Tamura, H. ed.: “Hydrogen Storage Alloys -Fundamentals and Frontier Technologies-”, NTS, Tokyo, pp. 54-63 (1998)
- 2) Kuriyama, N.: “Advances in Hydrogen Storage Material”, 3rd FC EXPO Seminar In Osaka Technical Seminar 1 documents distributed (2007)
- 3) Mueller, W. H., J. P. Blackledge and G. G. Libowitz: “Metal Hydrides”, 3, Academic Press (1968)
- 4) Moriya, T.: “Fuel Cell Development at Honda”, 3rd FC EXPO Seminar In Osaka Technical Seminar 3 documents distributed (2007)
- 5) Kojima, Y., Y. Kawai and T. Haga: “Magnesium-based Nano-composite Materials for Hydrogen Storage”, *J. Alloy Comp.*, **424**, 294-298 (2006)
- 6) Sun, Y., M. Uchida and S. Suda: “Effects of Zirconium on the Surface Structures of the Fluorinated Hydrogen Absorbing Alloys”, *Kogakuin Univ. kenkyuhoukoku*, **78**, 111-114 (1995)
- 7) ASM Committee on Milling: “Metals Handbook”, 9th Edition, 7, 68, American Society for Metals (1984)
- 8) Kusumoto, M. and H. Saito: “Hydrogenation Kinetics of Ni Coated Mg and Mg-Mg₂Ni Eutectic Alloy by Hybridization Method”, *J. Japan Inst. Metals*, **71**, 164-169 (2007)
- 9) Miyagawa, Y., Y. Yoshida, S. Yamanaka, H. Mio, Y. Shirakawa, A. Shimosaka and J. Hidaka: “Development of Mg-Ni Composite Hydrogen Storage by Mechano-Chemical Method”, *The Science and Engineering Review of Doshisha University*, **48**, 55-60 (2007)
- 10) Zbiral, J., G. Jangg and G. Korb: “Mechanical Alloying: Development of Microstructure and Alloying Mechanisms”, *Mater. Sci. Forum*, **88-90**, 19-26 (1992)
- 11) Shirakata, Y., N. Hidaka, A. Teramoto, T. Ohmi and M. Ishitsuka: “High Permeability and Low Loss Ni-Fe Composite Material for High-Frequency Applications”, *IEEE Trans. Magn.*, **44**, 2100-2106 (2008)
- 12) Takahashi, H., Y. Sunagawa, S. Myagmarjav, K. Yamamoto, N. Sato and A. Muramatsu: “Reductive Deposition of Ni-Zn Nanoparticles Selectively on TiO₂ Fine Particles in the Liquid Phase”, *Mater. Trans.*, **44**, 2414-2416 (2003)
- 13) Sieverts, A. and G. Zapf: “The Solubility of Deuterium and Hydrogen in Solid Palladium”, *Z. Phys. Chem.*, **174**, 359-364 (1935)
- 14) Sakashita, M., Z.-P. Li and S. Suda: “Fluorination Mechanism and its Effects on the Electrochemical Properties of Metal Hydrides”, *J. Alloy Compd.*, **253-254**, 500-505 (1997)
- 15) Weslake, D. G.: “A Geometric Model for the Stoichiometry and Interstitial Site Occupancy in Hydrides (Deuterides) of LaNi₅, LaNi₄Al and LaNi₄Mn”, *J. Less-Common Met.*, **91**, 275-284 (1983)