

V-Fe 系水素吸蔵合金への B 大量添加が水素吸蔵特性に及ぼす影響について ～金属中の水素分析研究 (第17報)

材料技術グループ 金属系材料チーム 門野純一郎, 丸岡 智樹, 南 秀明

要 旨

水素吸蔵合金に、Ⅲb族 (B, Al, Ga,…)、Ⅳb族 (C, Si,…)、Ⅴb族 (N, P,…)、Ⅵb族 (O, S, …) 等の非金属元素を多量に添加した場合の水素吸蔵特性は今まで研究例が少なかった。特に、非金属元素である B を 1atomic% 以上多量に添加した合金系は今まで研究例が極めて少なく、V 合金では全くなかった¹⁾。このため、本年度は B を少量添加するレベルの合金から、多量に添加した、いわば B 合金と言える系まで、幅広い合金系の水素吸蔵特性について検討した。マトリックスの合金は、当研究所で長年取り組んで来た V 系を選んだ。また、電子に着目した考察から、V-Fe 系とし系統的な V-Fe-B 合金をアーク熔解炉にて作製し水素吸蔵特性を調べた。その結果、① B 濃度を増やすにしたがって水素吸蔵反応時間が短く、すなわち反応速度が向上する傾向が認められた。②水素吸蔵反応時間は、B 無添加の 32000s に対して B 5atomic% 添加で 690s と約 1/50 に大幅に短縮、すなわち反応速度が大幅に向上していた。③一方、B 濃度を増やすにしたがって最大水素吸蔵量は減少していった。④これらを総合すると、B 5atomic% 添加合金 ($V_{85}Fe_{15}$)_{0.95}B₅ が、最大水素吸蔵量の低下がほぼ無視でき、なおかつ水素吸蔵速度が大幅に改善されていたので、今回の中ではベストバランス合金であるものと考えられた。

1. 緒言

“金属と水素の相互作用の典型的現象である「水素脆性」と「水素吸蔵」とを統一的に理解し、新しい応用に発展させる”のが一連の研究の目的である。

金属と水素の関係で特徴的な合金として水素吸蔵合金がある。水素を多量に吸蔵・放出するこの合金は水素エネルギー技術の重要な位置を占めている。水素吸蔵合金の開発において、合金開発の指針となるような理論として十分なものはいまだ見当たらない。

ところで、結合性の観点から周期律表を見ると、Ⅰa族 (アルカリ金属) の水素化物 LiH, NaH, … およびⅡa族 (アルカリ土類金属) の水素化物 MgH₂, CaH₂, … はイオン結合性水素化物、Cr 以降の遷移金属 (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, …) と水素との結合性は金属結合性と言われており、²⁾ その中間に位置する Sc, Ti, V のあたりは中間型と言われる³⁾ 微妙な元素であり、しかも V は単体で水素を吸蔵放出する数少ない元素のひとつであるため、当研究所では V 系合金に興味を持ち長年取り組んで来た歴史がある。このため、マトリックスの合金として V 系を選んだ。

また、X 原子 88 個を球状に配置し中心に水素原子 1 個を置いたときの水素原子の atomic population を H^{AP}_{X88H} 、水素原子の atomic bond population を

H^{ABP}_{X88H} と定義し、分子軌道法によって計算すると⁴⁾、電子が増えるにしたがって H^{AP}_{X88H} は減少していく。Ca 1.981, Sc 1.892, Ti 1.624, V 1.501, Cr 1.398, Mn 1.389, Fe 1.341, Co 1.273, Ni 1.246 と、Ni で最小値 1.246 をとり、なおかつ H^{ABP}_{X88H} が比較的小さい値をとることを総合すると、Co, Ni あたりで金属中の水素は最も金属結合的性格が強くなると推考される。また、水素を多量に吸蔵する金属 K, Ca, Sc, Ti, V の中では V 中の水素が最も非イオン結合的であり、したがって水素を多量に吸蔵する金属の中では最も結合が等方的であり、その結果最も塑性変形能が高い、すなわち最も脆化しにくく、したがって微粉化しにくいものと考え、このことから V を水素吸蔵合金の第一基本元素として長年研究してきた。

また、V は d 軌道に空席が多く、そのため合金の相手の元素が電子を持ち込んでも飽和し難いため合金化しても金属結合を保つものと考えられる。事実、V は隣の族の Cr のみならず電気陰性度が遠く離れた族の Fe と非常によく固溶する懐の広さを示す⁵⁾。

次に、atomic bond population H^{ABP}_{X88H} を見ていくと、K 0.001, Ca -0.006, Sc 0.006, Ti 0.022, V 0.032, Cr 0.034, Mn 0.019, Fe 0.061, Co 0.044, Ni 0.023 と Cr で第一のピーク、Fe で第二のピークを示し、Mn が谷間となっている。Fe 中の H はかなり共有結合性が強いので

である。そんな中、Mn 中の H は共有結合性が弱く、したがって結合が等方的であり、その結果最も塑性変形能が高い、すなわち最も脆化しにくく、したがって微粉化しにくい傾向があるものと考え、2012 年度は Mn を水素吸蔵合金の第二元素として選んだ⁵⁾が、今年 Fe を選び、上述した結合性理論を検証した。

従来、すでに実用段階まで開発が進んでいるのが LaNi₅ のような「遷移金属」と「希土類金属」とを組み合わせたものであり、これを超える合金を求めて膨大な合金系が研究されてきた¹⁾。研究段階の合金として、II a 族（アルカリ土類）の Mg, Ca と遷移金属とを組み合わせたものがあった。しかし、III b 族（B, Al, Ga, …）、IV b 族（C, Si, …）、V b 族（N, P, …）、VI b 族（O, S, …）等の非金属元素を多量に添加した合金系の水素吸蔵特性は研究例が少なかった。特に、非金属元素である B を atomic% 以上多量に添加した合金系は今まで研究例が極めて少なく、V 合金では全くなかった¹⁾。このため、本年度は B を少量添加するレベルの合金から、多量に添加した、いわば B 合金と言える系まで、幅広い合金系の水素吸蔵特性について検討した。

以上のような、電子に着目した考察から、V-Fe-B を選んだ。次に状態図⁶⁾から熔解法にて作製可能と判断し、合金をアーク熔解炉にて作製し、水素吸蔵特性を調べた。

2. 実験方法

2.1 合金作製

2.1.1 合金原材料

純 V は太陽鋳工製のものを使用した。化学組成を表 1 に示す。純 Fe は純度 99.9mass% の電解 Fe を使用した。純 B は高純度化学研究所製純度 99mass% のものを使用した。

表 1 純 V（ロット 2）の化学組成

化学組成	Al	Si	Fe	Mo	O	N	C	V
atomic%	0.058	0.056	0.007	0.006	0.016	0.200	0.139	99.52

2.1.2 合金作製

合金作製はアーク熔解炉により行った。超高純度 Ar ガス（純度 99.9999%）でサイクルパーズ 3 回後、ディフュージョン真空ポンプで 4×10^{-3} Pa まで真空引きし、超高純度 Ar ガスを 0.05MPa まで充填した後、Ti ゲッター操作を行い、40V, 400A のアークにて熔解後回転させ再熔解した。十分冷却した後、素早く取り出し、速やかに特殊な無酸素保存容器に封じ込めた。

2.2 水素吸蔵量測定

水素吸蔵量測定は、まず試料を無酸素保存容器から空気中に取り出し鉄ポットにて粉碎したものをアセトン溶媒で超音波洗浄した後冷風乾燥し、精秤後装置にセットし速やかに真空引きした。試料が空気にさらされる作業は 600s 以内で行った。次に、ヘリウムガスで反応系体積の精密測定を行った後、反応管を加熱炉に挿入しロータリー真空ポンプで真空引きしながら 573K で約 3600s 活性化処理を行った。純度 99.9999% の超高純度水素ガスを測定系に導入し、その後吸蔵バルブをオープンすることによって水素吸蔵を開始させた。物質保存の法則より、気体水素として存在している水素量（すなわち、吸蔵されていない状態の水素分子）と合金中に吸蔵されている状態の水素原子との合計は、反応前と後とで不変である。したがって、反応前の気体水素量から反応後に残っている気体水素量を差し引きしたものが吸蔵された水素量である。ここで、反応前の気体水素は、測定系体積 $V_{measure}$ の空間に導入圧力 P_{dosing} で存在する。吸蔵後の気体水素は、測定系体積 $V_{measure}$ と反応系体積 V_r とを合わせた空間に平衡圧力 P_r で残存する。これらを用いて気体の状態方程式にしたがって水素吸蔵量を計算した。

吸蔵時間は 6×10^5 s（約 1 週間）で打ち切った。水素吸蔵容量は理想的には飽和容量でなければならないが、実用的には限られた条件内で水素吸蔵・放出を行うことになる。このため、水素吸蔵容量は便宜上 6×10^5 s の値を採用した。

吸蔵温度 303K。最大吸蔵量の 10% に達するのに要した時間を 10% 時間 T_{10} 、最大吸蔵量の 80% に達するのに要した時間を 80% 時間 T_{80} 、 T_{80} と T_{10} との差を T_{10-80} と定義して吸蔵速度の尺度とした。

3. 実験結果及び考察

V : Fe の比率を $V_{90}Fe_{10}$ 、 $V_{85}Fe_{15}$ 、 $V_{80}Fe_{20}$ と振った合金を作製し、303K で水素を吸蔵させた結果を図 1, 2, 3 に示す。真空引き活性化処理の後、第一回目吸蔵は $V_{90}Fe_{10}$ 、 $V_{85}Fe_{15}$ については約 10^4 s の潜伏期間の後水素吸蔵反応を開始し階段状に複数回に分けて水素吸蔵反応が進行した。 $V_{80}Fe_{20}$ については潜伏期間が約 10^5 s と非常に長く、限られた実験条件の下ではわずかな水素吸蔵しか得られなかった。第二回目吸蔵はいずれの合金も潜伏期間約 10^2 s の後水素吸蔵反応を開始し、なめらかな水素吸蔵反応が進行した。 $V_{90}Fe_{10}$ について

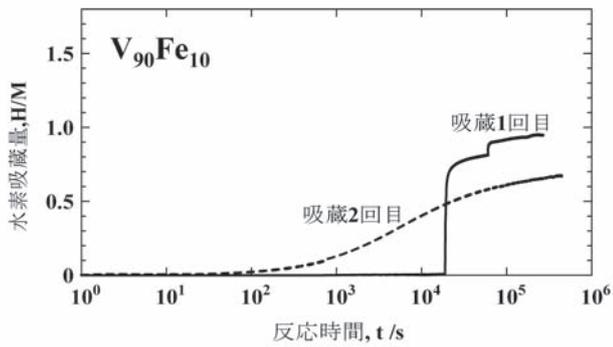


図1 V₉₀Fe₁₀合金の水素吸蔵反応 (303K)

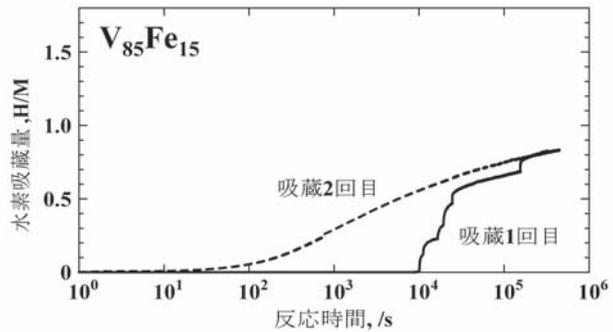


図2 V₈₅Fe₁₅合金の水素吸蔵反応 (303K)

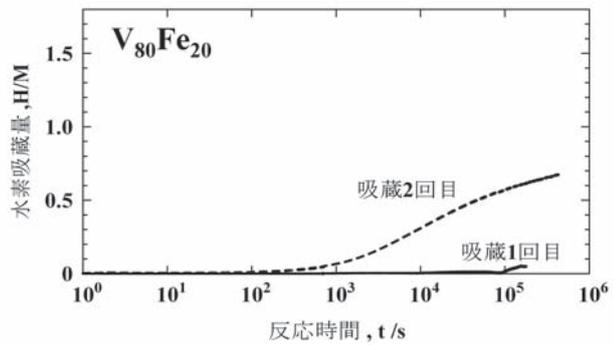


図3 V₈₀Fe₂₀合金の水素吸蔵反応 (303K)

は、 6×10^5 s という現実的な反応操作時間以内では、二回目最大水素吸蔵量は H/M にして 0.68 と、一回目に得られた量 0.95 よりかなり少なかった。V₈₅Fe₁₅ については二回目最大水素吸蔵量は一回目のそれと同じ値が得られた。V₈₀Fe₂₀ については二回目最大水素吸蔵量は H/M にして 0.68 と一回目に得られた量 0.05 よりかなり多かった。

実用的には水素吸蔵・放出操作を数回繰り返して反応がスムーズに進行するようになった時点での性能が重要であるから、第二回目の最大水素吸蔵量 H/M^{2nd} と水素吸蔵反応速度の尺度である反応時間 T_{10-80}^{2nd} とに注目し、V-Fe 合金中の Fe 濃度 C_{Fe} との関係を図 4, 5 にま

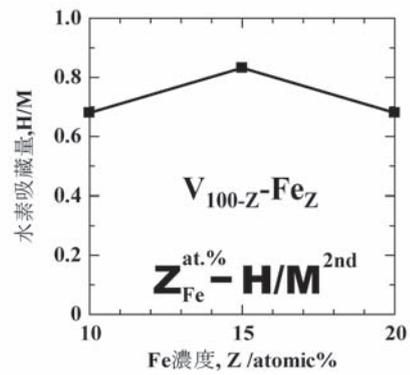


図4 V_{100-Z}Fe_Z合金の水素吸蔵容量(303K, 二回目吸蔵)

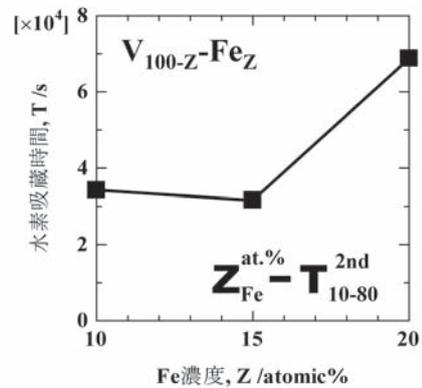


図5 V_{100-Z}Fe_Z合金の水素吸蔵反応時間 T_{10-80} (303K, 二回目吸蔵)

とめた。図4に示した通り、最大水素吸蔵量は Fe 15atomic% で最大であった。ただし、Fe 10atomic% については第一回目最大水素吸蔵量が大きいので、活性化処理に工夫を凝らすことによって第二回目の最大水素吸蔵量がまだ増える可能性があるものと思われた。一方、水素吸蔵時間はおおまかには Fe 濃度を増やすにしたがって増大、すなわち反応速度が低下していく傾向にあった。Fe 20atomic% 合金は第一回目水素吸蔵反応速度も非常に遅いので不利である。一方、Fe 10atomic% と 15atomic% とでは有意な差がなかった。ところで、市販の V-Fe 合金は Fe 15atomic% のものが多い。したがって、Fe 10atomic% の合金を製造するためには高価な純 V を使わなくてはならない。ゆえに、コストも考慮に入れて V₈₅Fe₁₅ がベストバランスと判断して以降この合金組成を基準にして B を添加していった。

次に、V : Fe の比率を V₈₅Fe₁₅ に保ったままで B を 0.5, 1, 5, 10 atomic% と段階的に添加した合金 (V₈₅Fe₁₅)_{0.995}B_{0.5}, (V₈₅Fe₁₅)_{0.99}B₁, (V₈₅Fe₁₅)_{0.95}B₅, (V₈₅Fe₁₅)_{0.9}B₁₀ を作製し、303K で水素を吸蔵させた結果を図 6, 7, 8, 9 に示す。B 無添加の時と同様、第一回目吸蔵はいずれの合金も階段

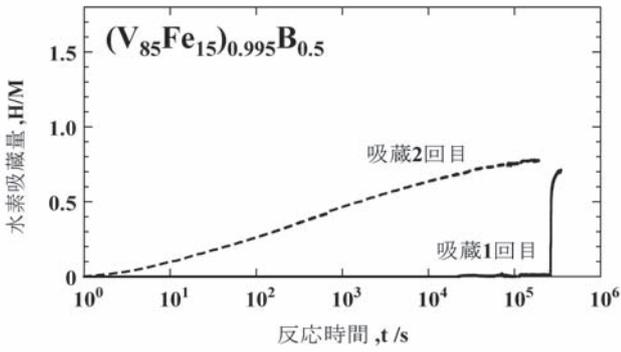


図6 $(V_{85}Fe_{15})_{0.995}B_{0.5}$ 合金の水素吸蔵反応 (303K)

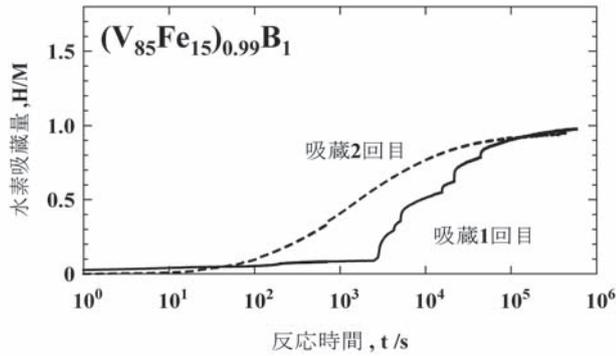


図7 $(V_{85}Fe_{15})_{0.99}B_1$ 合金の水素吸蔵反応 (303K)

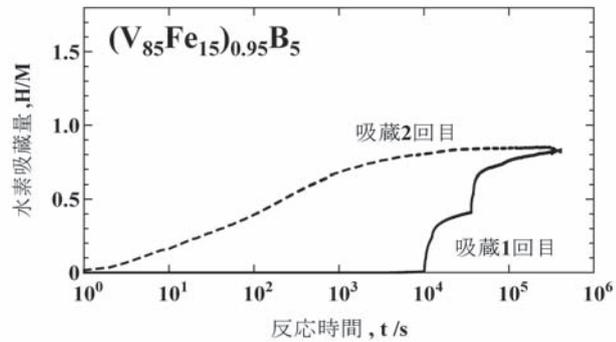


図8 $(V_{85}Fe_{15})_{0.95}B_5$ 合金の水素吸蔵反応 (303K)

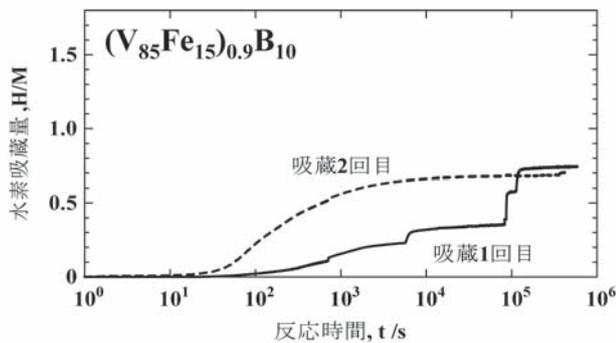


図9 $(V_{85}Fe_{15})_{0.9}B_{10}$ 合金の水素吸蔵反応 (303K)

状に複数回に分けて水素吸蔵反応が進行し反応はスムーズではなかったが、第二回目吸蔵はいずれの合金もなめらか・スムーズに水素吸蔵反応が進行した。第一回目吸蔵反応の潜伏期間は、B無添加の 10^4 sに対してB 0.5atomic%合金で 10^5 sといったん反応速度が小さくなった後B 1atomic%合金で 10^3 sと大きくなり、B 5atomic%合金で 10^4 sと再び小さくなりB 10atomic%及びB 15atomic%合金で 10^2 sと非常に反応速度が大きくなった。

第二回目の水素吸蔵反応に注目すると、図10に示したように、B添加によって反応速度が向上することがわかった。図11にB濃度 X_B と反応時間 T_{10-80}^{2nd} との関係をまとめて示した。おおまかにはB濃度を増やすにしたがって水素吸蔵時間が短く、すなわち反応速度が向上する傾向が認められた。B無添加の32000sに対してB 5atomic%添加で690sと約1/50に反応速度が大幅に短縮された後それ以上B添加量を増やしても反応速度はほぼ横這いであった。

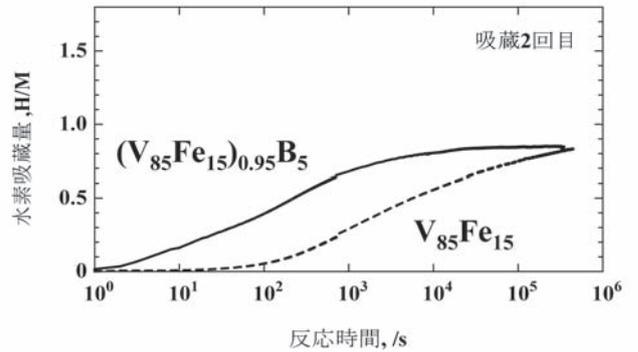


図10 B無添加合金とB添加合金の水素吸蔵反応比較 (303K, 二回目吸蔵)

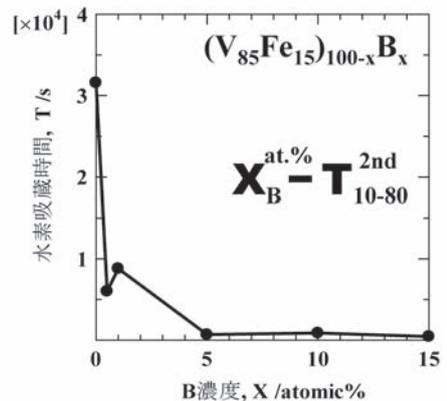


図11 $(V_{85}Fe_{15})_{100-x}B_x$ 合金の水素吸蔵反応時間 T_{10-80} (303K, 二回目吸蔵)

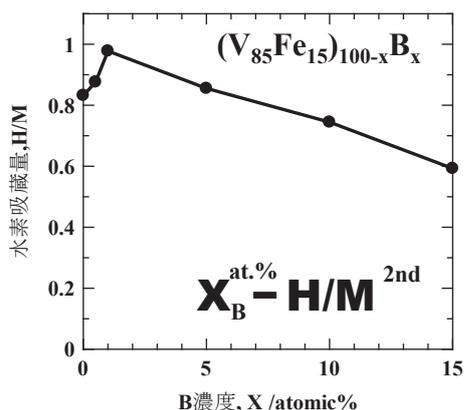


図 12 $(V_{85}Fe_{15})_{100-x}B_x$ 合金の水素吸蔵容量 (303K, 二回目吸蔵)

参考文献

- 1) Sandia National Laboratories: Hydrogen Information Center, the renewable energy carrier for the 21st century
- 2) 理化学辞典, 第4版, 岩波, 「水素化物」
- 3) 大角泰章: 水素吸蔵合金—その物性と応用, 29, アグネ, (1993)
- 4) 門野純一郎, 西内滋典: 京都市工業試験場研究報告, No.29, p.8 (2001)
- 5) 門野純一郎, 丸岡 智樹, 南 秀明, 西内 滋典: 京都市産業技術研究所研究報告, No.2, p.6 (2012)
- 6) Massalski: Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition, ASM International, 1790, (1990)

一方, 図 12 に示したように, 大まかには B 濃度を増やすにしたがって最大水素吸蔵量は減少していった。B 無添加に比較して B 添加 1 atomic% までは若干増えるか横這いの後 B 濃度を増やすにしたがって最大水素吸蔵量は着実に一定の割合で減少していった。

これらを総合すると, B 5atomic% 添加合金 $(V_{85}Fe_{15})_{0.95}B_5$ が最大水素吸蔵量の低下がほぼ無視でき, なおかつ水素吸蔵速度が大幅に改善されたベストバランス合金であるものと考えられる。

4. 結論

1. B 濃度を増やすにしたがって水素吸蔵反応時間が短く, すなわち反応速度が向上する傾向が認められた。
2. 水素吸蔵反応時間は, B 無添加の 32000s に対して B 5atomic% 添加で 690s と約 1/50 に大幅に短縮, すなわち反応速度が大幅に向上していた。
3. 一方, B 濃度を増やすにしたがって最大水素吸蔵量は減少していった。
4. これらを総合すると, B 5atomic% 添加合金 $(V_{85}Fe_{15})_{0.95}B_5$ が最大水素吸蔵量の低下がほぼ無視でき, なおかつ水素吸蔵速度が大幅に改善されたベストバランス合金であるものと考えられた。

謝辞

アーク熔解炉及び PCT 測定装置 PCT-A04-3 は平成 11 年度, 蛍光 X 線分析装置理学 ZSX Primus II は平成 19 年度日本自転車振興会設備拡充補助事業により設置された機器であり, 同振興会に対し感謝の意を表する。