

氏 名 岩瀬 謙二

学位（専攻分野） 博士（工学）

学位記番号 総研大甲第 988 号

学位授与の日付 平成 18 年 9 月 29 日

学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻
学位規則第 6 条第 1 項該当

学位論文題目 Ti 系 bcc 固溶体型水素吸蔵合金の構造と水素吸蔵放出特性
に関する研究

論文審査委員 主 査 教授 池田 進
教授 神山 崇
教授 飯田 厚夫
助教授 大友 季哉
教授 西山 樟生（高エネルギー
加速器研究機構）
総括研究員 秋葉 悦男（産業技術総合
研究所）

論文内容の要旨

近年、地球環境の観点から、水素エネルギーを利用した燃料電池の実用化を目指して、産官学が一体となって研究が進められている。燃料電池に水素を供給するための水素貯蔵タンクに水素吸蔵合金を利用する方法が検討されており、水素吸蔵放出特性の高性能化が求められている。水素吸蔵合金の中でもTi系bcc固溶体合金は、常温常圧下で最高容量の水素吸蔵能を有する。最大水素吸蔵量は約2.0H/M(約4重量%)に達し、貯蔵タンクへの利用が最も期待されている。しかし、第1サイクル時の放出過程において最大吸蔵量の約30%の水素が合金中に残留するため、第2サイクル以降最大吸蔵時の約70%しか吸蔵放出できないことが問題となっている。高性能化のために、水素吸蔵放出過程における結晶構造の変化や水素の位置、水素周辺の局所構造を捉え、構造が水素吸蔵放出特性にどのように影響しているのかを明らかにすることを目的とした。本研究では、高価なVを含んでいないため今後実用化が期待されるTiCrMo合金に注目した。

第1章ではまずこの研究以前の水素吸蔵合金の研究に関する背景を示している。つづいて本研究の位置づけや目的を記している。

第2章では、この研究における実験方法について説明している。本研究で用いた $Ti_{0.45}Cr_{0.55-x}Mo_x$ ($x=0.05\sim 0.30$)合金はアーク溶解法で合成した。水素吸蔵放出特性は、定容量法によるPCT(Pressure-Composition-Temperature)特性測定装置を使用し、純度7Nの水素ガスを用いてジーベルツ法にて測定した。結晶構造は粉末X線、粉末中性子回折を併用し、Rietveld法を用いて水素吸蔵放出過程の結晶構造の精密化を行った。局所構造は中性子全散乱法を用いて調べた。中性子全散乱法から2体分布関数、動径分布関数が得られ構成原子間の距離と配位数を求めることができる。また、本研究では試料合成、PCT測定(水素吸蔵放出特性)、構造解析に至るまでを一貫して行った。

第3章ではTiCrMo合金の試料合成と水素吸蔵放出特性について述べている。アーク溶解後、合金中の組織を均質化するために熱処理を行う。1673K-3時間anneal後氷水中でquenchを行った。X線回折の結果から、全ての組成についてTi, Cr, Moがランダムに固溶したほぼ単相のbcc合金が得られることを見出した。水素吸蔵放出特性について、最大水素吸蔵量はMo量に依存することなく全ての組成で約1.9H/Mを、残留水素量は約0.6H/Mを示した。

第4章ではTiCrMo合金の水素吸蔵放出過程における結晶構造について述べている。 $x=0.05\sim 0.30$ の全ての組成に対し、それぞれ水素吸蔵量の異なる最大吸蔵時(1.9D/M),中間相(1.1D/M),水素残留時(0.6D/M)の結晶構造を調べた。測定は室温で行った。X線回折の結果から、最大吸蔵時ではfcc構造、水素残留時ではbcc構造、中間相ではfcc, bcc構造の2相共存であった。水素の放出に伴いfcc構造からbcc構造へ相転移し、格子定数の僅かな変化を初めて捉えた。全ての試料について、超格子反射は観測されていないため、Ti, Cr, Moは金属格子をランダムに占有していることが明らかとなった。粉末中性子回折を用いて水素の占有位置等を調べた。最大吸蔵時では、水素はfcc格子中のTサイトのみを占有し、CaF₂-type構造を有する。水素残留時では、bcc格子中のTサイトのみを占有することが初めて明らかとなった。Bcc相の水素の原子変位パラメーターはMo量の増加と共にかなり大きくなり、局所的な構造の乱れや変化が大きいことが示唆された。

第5章ではTiCrMo合金の水素吸蔵放出過程における局所構造について述べている。最大水素吸蔵時のCaF₂-type相について、実験から得られた水素周辺の各Ti, Cr, Mo原子の配位数は、

組成比から期待される平均の配位数とよく一致しておりTサイトを占有する水素周辺のTi,Cr,Mo各原子の分布は平均に近いことが考えられる。水素残留時のbcc相について、実験から得られたTサイトを占有する水素周辺のTi,Cr,Mo各原子の配位数は、組成比から期待される平均の配位数と大きく異なり、Tiが偏在している。安定な水素化物を生成しやすいTiが偏在している四面体サイトに水素が残留することが明らかとなった。平均構造と局所構造の違いが、水素吸蔵放出特性に大きく影響することが示唆される。

第6章ではTiCrMo合金の第4元素の置換による水素吸蔵放出特性への効果と結晶構造について述べている。吸蔵特性の向上を目指し、Nb,Al,Zrで置換した。Nb, Zr置換の試料は、放出過程においてCaF₂-type構造からbcc構造へ相転移し、最大吸蔵量は約2.0 H/Mを示した。水素の占有サイトは両相共にTサイトのみであった。Nb置換は平衡圧が低下し、Zr置換ではプラトーが置換前の半分に減少した。Al置換の試料は、最大吸蔵量が0.8 H/Mに減少し、プラトーは現れなかった。最大吸蔵時の結晶構造はbcc構造を有し、水素の占有サイトはTサイトのみである。CaF₂-type構造へ相転移しないことがわかった。吸蔵特性の向上を目指し、Nb,Al,Zrで置換したが、特性の向上には至らなかった。

第7章ではTiCrV合金の水素吸蔵放出過程の結晶構造について述べている。TiCrV合金はTiCrMo合金と同等の水素吸蔵放出特性を示す。水素吸蔵放出過程において、最大吸蔵時のCaF₂-type構造から水素残留時のbcc構造へ相転移し、水素は両相共にTサイトのみを占有する。これはTiCrMo合金の結果と一致している。しかし、V量の増加と共に格子膨張しているにも関わらず、水素残留時(bcc相)の水素の原子変位パラメーターは減少した。Tiと同様にVは水素と反応して安定な水素化物を生成しやすい元素であり、VH₂(CaF₂-type構造)を形成する。Tiより原子半径の小さいVが水素周辺に偏在する可能性を示唆している。

第8章は総括である。Ti-Cr-Mo合金では残留水素が高性能化の支障になっている。粉末中性子回折による結晶構造解析と中性子全散乱法による局所構造解析を併用することによって、初めて残留水素はTサイトの中で特にTiが多い四面体中に取り残されることを明らかにした。今後の材料開発において、結晶構造だけでなく局所構造の制御も考慮した設計方針が必要であることを基礎研究的な視点から示した。

付録では第一原理計算を用いてTi-Cr-Mo、Ti-Cr-V合金の吸蔵放出特性を検討した。Mo、V置換量に対する平衡圧の変化について調べた。計算結果は実験結果が示す傾向と一致したが、計算値と実験値とのずれは大きいことがわかった。今後、実験値とのずれの原因や計算結果の信頼性等を詳細に検討する必要がある。

実用上注目される水素吸蔵合金は、 LaNi_5 に代表される AB_5 型合金、Laves相構造を有する AB_2 型合金、及び体心立方 (bcc) 構造型合金の3つに大きく分類できる。 AB_5 型合金で吸蔵量は必ずしも大きくないが吸蔵放出特性がすぐれていることからNi-MH電池において実用化されている。 AB_2 型合金においては比較的、容量が大きく吸蔵放出特性にすぐれていることから次世代の電池材料として研究が進められている。近年、TiVCr, TiVMn, TiCrMo等の固溶体で吸蔵量が大きいTi系bcc構造合金が開発され注目を集めている。しかし、大きな吸蔵量に比べて残留水素（吸蔵放出に関与しない水素）が多いため放出量が少ないことが唯一の問題となっている。

本研究は、Ti系bcc構造型合金の中で、X線および中性子の両者により構造情報が抽出しやすいTi-Cr-Mo合金及びその関連合金に注目して、水素吸蔵放出特性を系統的に詳細に測定するとともに、水素吸蔵放出下でのX線及び中性子回折実験そして中性子全散乱実験を行うことで、構造と水素吸蔵放出特性の相関を、基礎科学的視点から研究を行ったものである。

本研究により、次のような結果が得られた。

- ① Ti-Cr-Mo合金は水素吸蔵や放出に伴い、bcc構造—bcc・ CaF_2 共存— CaF_2 構造の構造変化を起こす。水素吸蔵・放出過程で超格子反射が見出されないことから、固溶体であるTi-Cr-Mo合金中の金属原子は常にランダムに配列している。
- ② 水素が合金から取り出せない残留状態では、合金全体の結晶構造はbcc型で、残留水素は総てbcc構造のTサイトを占めている。
- ③ 水素は、吸蔵量が原子数比で0.6以下の水素吸蔵段階では、結晶全体がbcc型で水素はbcc構造のTサイトに存在する。0.6を超えるとbccのTサイトにはそれ以上水素が入らずに、部分的にbcc結晶構造が CaF_2 構造に総転移し、水素量の増大とともに、 CaF_2 構造が増大する。水素は、 CaF_2 構造のTサイトの95%程度に存在する。この値は、水素量の増大とともに僅かな増大傾向がある。
- ④ CaF_2 構造中では、水素が入るTサイトの近接のTi, Cr, Mo金属の配位は、金属組成比から予想される平均配位になっており、水素はTサイトの近接の金属の配位に関係なく均等に入っていると考えられる。
- ⑤ 残留状態では、水素の周りの金属配位は金属組成比から予想される平均配位から大きくずれており、解析の結果、水素はTiの配位数が多くCrの配位数が少ない配位のbcc構造Tサイトに優先的に入っていると考えられる。

岩瀬氏は、Ti系bcc構造型合金における結晶構造、水素の位置、水素の周りの局所構造と水素吸蔵放出過程の相関を、系統的に研究を行い、初めてこれを明らかにした。岩瀬氏の研究は、水素貯蔵合金であるTi系bcc構造型合金の高性能化を妨げている残留水素がTサイトの中でも特にTiが多い4面体中に取り残された水素であることを明確に示すことに成功しており、Ti系bcc構造型合金の高性能化開発研究に貢献する非常に重要な情報となっている。

本審査委員会はこれらの学術的成果に対して、水素貯蔵合金の研究分野において、新しい学術知見を齎し、今後の学術展開のみならず産業応用展開に重要な貢献をすると認められることから、本論文は、学位論文として十分な資格があると認めた。