

チタン・マンガン系金属水素化物について

Ti・Mn Alloy Hidrides

柳 原 伸 行*
 岩 城 勉*
 小 川 博 通*

1. はじめに

現在、水素は化学、電子、金属、食品などの産業で使われており、とくに半導体分野を中心に急速に需要がのびている。さらに、近年石油の消費量が飛躍的に増加し、代替エネルギーの開発が強く望まれるようになって、資源的な心配がなく、無公害である水素が「2次エネルギー」の有力な候補として注目されはじめた。水素を各分野で有効に利用するためには、生産コストの低廉化とともに、貯蔵、輸送が容易に行なえることが重要な課題となってきた。

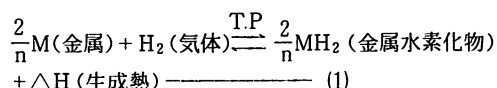
現在、水素の貯蔵、輸送はほとんど高圧ボンベで行なわれている。またごく一部では液体水素の形態で行なわれているが、安全性や取扱いやすさの点で問題がある。そこで、高圧や超低温を必要としない水素貯蔵材料として、水素を固体の形状で貯蔵し、その水素を容易に放出できる金属水素化物の利用が考えられはじめた。こうした背景のもとに、現在まで種々の水素貯蔵材料が開発されている。たとえば、米国のブルクヘブン国立研究所では最初Mg(マグネシウム)系¹⁾、つぎにTi-Fe(チタン・鉄)系²⁾をほぼ時を同じくしてオランダのフィリップス社でSmCo₅(サマリウム・コバルト)系³⁾とLaNi₅(ランタン・ニッケル)系⁴⁾を開発している。最近では、これらの合金をもとにして米国のピリングス社⁵⁾、西独のベンツ社⁶⁾が実用化のための研究を進めている。当社においてもより実用性の高い水素貯蔵材料として、一連のTi-Mn(チタン・マンガン)系を開発し、その応用展開をはかってきた。

本稿では、とくにTi-Mn系合金について、開発の進め方、水素貯蔵特性、サイクル寿命、特徴などにつ

いて述べる。

2. 金属水素化物とは

ある種の金属(主に合金)は適当な温度(T)、圧力(P)の下でつぎの反応式にしたがって水素と反応して金属水素化物を形成する。



(水素吸蔵過程は発熱反応、水素放出過程は吸熱反応)

この反応において、雰囲気気温度(T)を低くするか水素の印加圧力(P)を高くすると水素が吸蔵され、逆の操作で水素が放出される。なお、水素の吸蔵と放出の平衡圧力間にはヒステリシスが存在し、同じ圧力にはならない。このように金属中への水素の吸蔵、放出は金属-水素の相平衡反応であり、その相平衡は温度、圧力、水素量に律則される。

水素貯蔵材料として必要な条件としては、(1)水素の吸蔵、放出量が大きく、その速度が早い、(2)水素の生成熱(絶対値)が小さい、(3)水素化物からはほぼ一定の圧力で水素を放出し、その圧力が室温で数気圧である、(4)水素の吸蔵-放出サイクルによる性能の劣化がない、(5)材料が安価である、などがあげられる。

3. 金属水素化物開発の目安について

つぎに、Ti-Mn系合金を開発するにあたって、その目安として、(1)水素化生成熱、(2)合金の均質性、(3)格子定数などを取り上げた。

まず、第1の要件としての合金の水素化生成熱の値としては、室温で数kcal/mol H₂であることである。この値は水素化物の安定性にとって重要であるので、この生成熱と安定性の関係について説明する。

* 松下電器産業(株)エネルギー変換研究所

水素化物の安定性は、水素化生成熱を求める計算式(3)より

$$\Delta H(A B_n H_2 m) = \Delta H(A H_m) + \Delta H(B_n H_m) - \Delta H(A B_n) \quad (3)$$

(ここでA B_nは遷移金属の2元合金)

と推定することができる。すなわち、miedema⁷⁾による生成熱の計算式を適用して、各組成のTiMn2元系の生成熱を求めると、 $\Delta H(TiMn_2) = -17.1 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta H(TiMn_{1.5}) = -16.3 \text{ kcal/mol}$ 、 $\Delta H(TiMn_{1.0}) = -14.2 \text{ kcal/mol}$ となり⁸⁾、Tiの配合比が増大するにつれて合金の生成熱(ΔH)は減少し、安定性が悪くなる。また、これをVan Malら⁹⁾が提示している安定性の逆転則(Rule of reversed stability)なる理論にあてはめると、水素化生成熱は逆に増加し、水素化物の安定性は大きくなる(3式参照)。水素化物が安定になりすぎると合金と水素が分離しにくくなり、解離平衡圧力は低くなる。したがって、解離平衡圧力が室温で1気圧以上とし、水素を放出しやすくするためには、水素化生成熱はマイナス数kcal/mol H₂付近が最適といえよう。

第2の要件としては、合金が単一相で、しかも組成の均質性がよいことである。この条件は解離平衡圧力のプラトー領域の平坦化と拡大化に関係する。とくに、TiMn₂を基合金とするC14形構造は、組成範囲が広いので安定な金属間化合物であるTiMn₂以外では、とく同じ結晶構造であっても合金組成がずれやすい。

第3の要件は、格子定数が水素化に必要な下限値以

上にあることである。Waterstratら¹⁰⁾によって調べられたTi-Mn2元系合金の状態図(図-1)によると、TiMn₂に対応するものとしてLaves相(六方晶構造)が示され、この構造を待つTiMn₂の格子定数はHansen¹¹⁾によると $a = 4.825 \text{ \AA}$ 、 $C = 7.917 \text{ \AA}$ 、 $c/a = 1.641$ であり、LaNi₅の格子定数($a = 4.962 \text{ \AA}$ 、 $2C = 8.016 \text{ \AA}$ 、 $2c/a = 1.616$)に近いが、この合金は常温で水素をほとんど吸蔵しないことがわかった。これは、格子定数が最適値より小さいためと考えられる。一方、TiMn₂と同じ結晶を有する合金相はTiが約32~58at%の組成範囲で広がり、Laves相の範囲では格子定数がTiの配合比とともに直線的に増加することを確認している。したがって、この範囲内でTiの配合比を変えて格子定数を増加させれば、最適条件が見出せると考えた。

以上の要件を満足する合金組成が実用性の高い水素貯蔵材料といえよう。以下順次、TiMn2元から多元系合金の水素貯蔵特性について述べる。

4. Ti-Mn系合金

4-1 水素貯蔵特性

4・1・1 2元系合金

まず、上記のような要件を念頭におきながら安価で実用的な水素貯蔵材料の開発にあたり、室温付近で水素を吸蔵、放出できることを第1目標とした。単体金属の水素化物は室温で解離平衡圧力が低すぎるため、合金化により解離平衡圧力を上げることを試みた。まず、一方の単体金属として、La、Mg、Ti、V、などが考えられるが、中でも活性で水素となじみやすく比較的安価なTiを取りあげ、ついでTi系合金を構成するための他方の金属を種々検討した結果、Mnが常温で多くの水素を吸蔵することを見出した。これを開発の糸口として、Ti-Mn系合金の最適組成を見つける検討を行なった。

試料としてTiMn_{0.75}~TiMn_{2.0}の組成範囲のものを選び、各試料とも室温で水素圧35気圧で水素化を行なった。TiMn₂とTiMn_{1.75}はほとんど水素を吸蔵しなかったが、TiMn_{0.75}~TiMn_{1.5}は直ちに、しかも急激に水素化しはじめ、ほぼ10分以内で完了した。各試料とも十分水素化した後、水素を放出させる際の解離平衡圧力-組成等温線(以下P-X-Tと称する)特性を調べた結果を図-2に示す。図2より水素を放出しても圧力変化が少なく、いわゆるプラトー領域が比較的に広い合金組成はTiMn_{1.5}であることがわかった。

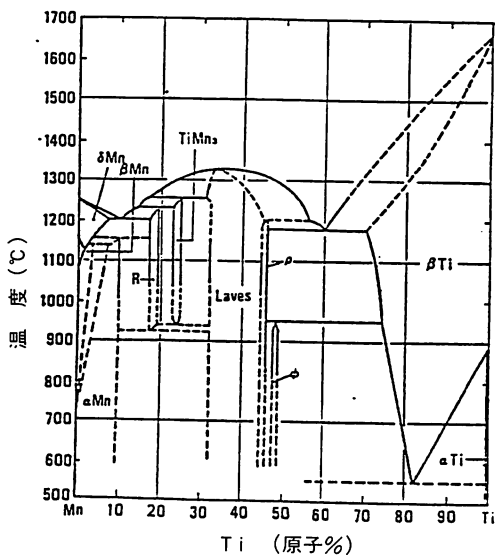


図-1 Ti-Mn 2元系合金の状態図

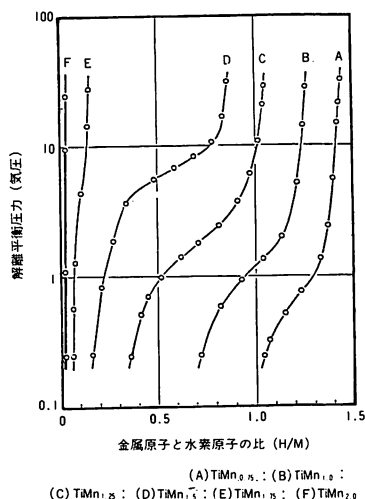


図-2 各種Ti-Mn 2元系合金の解離平衡圧力-組成等温線(20°C)

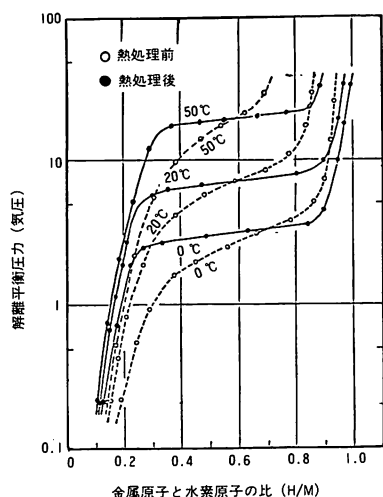


図-3 TiMn_{1.5}-H系の解離平衡圧力-組成等温線における熱処理の効果

また各組成の解離平衡圧力は、 $\text{TiMn}_{2.0}\text{H}_x$, $\text{TiMn}_{1.75}\text{H}_x$, $\text{TiMn}_{1.5}\text{H}_x$, $\text{TiMn}_{0.75}\text{H}_x$ の順に低くなっているため、当然水素化物の安定性はこの順によくなる。この結果は、先に述べた合金生成熱より計算した水素化物の安定性の理論を実証したことになる。しかし、この組成の中で $\text{TiMn}_{1.5}$ が優れているとはいえ、プラトー領域の傾斜がまだ大きい。この原因としては、おそらく結晶構造が同一でも格子定数が異なる多くの相が共存し、場合によっては、Lavas相の他に β -Ti相を含む共晶が存在するためであると考えられる。そこで、 $\text{TiMn}_{1.5}$ の単一相をより多く形成させるために熱

処理による均質化を試みた。まず、アルゴン雰囲気中において1100°Cの温度で約20時間熱処理を行ない、この合金を十分水素化した後の各温度におけるP-X-T特性を無処理の場合と対比して図-3に示す。図-3より明らかなように熱処理はプラトー領域の拡大と平坦性に大きな効果を有していることがわかる。この効果はX線回折により、均質性の向上によるものであることを確認した。

一方、格子定数は合金への水素の吸蔵、放出に対して重要な因子であることは先に述べた通りであるが、格子定数が水素の吸蔵量と放出量に対してどのような影響を与えるのかについて調べた。その結果を図-4に示す。図-4より熱処理後のTi-Mn 2元系合金においては、格子定数のaとcはそれぞれ4.82, 7.93 Å付近から水素の吸蔵と放出が開始されることがわかる。そして吸蔵量は $a = 4.85 \text{ \AA}$, $c = 7.96 \text{ \AA}$ まで、また、放出量は $a = 4.85 \text{ \AA}$, $c = 7.97 \text{ \AA}$ まで急に増加する。さらに格子定数 $a \cdot c$ が大きくなると吸蔵量は増加するが、放出量はこれを頂点として逆に減少しはじめ、この付近が最大値となることがわかる。これは結晶格子間に水素原子が侵入するのであるから、ある所まで格子間距離が大きいほど入りやすいことを意味する。しかし、格子間距離が大きすぎると安定した水素化物を形成して、水素が出にくくなる。このように合金には最適な格子定数が存在し、熱処理後における最適組成も $\text{TiMn}_{1.5}$ であることがわかった。 $\text{TiMn}_{1.5}$ は室温において225 cc/g程度の水素量を吸蔵し、1気圧のもとでは約185 cc/gの水素量を放出する。したがって、この時の水素放出率は82%であった。また、この

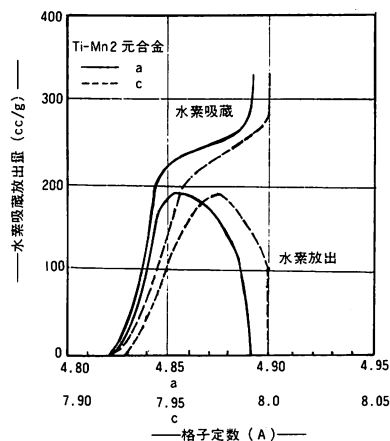


図-4 Ti-Mn 2元系合金の格子定数と水素吸蔵・放出量の関係

合金のH/M=0.6における水素化生成熱 ΔH は-6.8 kcal/molH₂であり、実用上問題のない値であった。

4.1.2 3元系合金

Ti-Mn 2元系合金の特性をさらに向上させるため3元系合金について検討した。Ti-Mn 2元系合金に新たな元素を添加して3元系合金にする方法は、Ti置換法のTi_{1-x}A_xMn₂(A:置換元素)とMn置換法のTiMn α -yBy(B:置換元素)の2通りがある。これらの方法で合金を製造する場合、置換元素がTiあるいはMnと均質に固溶することが重要である。具体的にTi_{1-x}ZrxMn α 系合金(TiのZr元素置換)。

TiMn α -yBy系合金[MnのB元素(Co, Fe, Cu, Ni, Vなど)置換]について調べた。その一例としてTi-Mn α -yBy系合金のP-X-T特性を図-5に示す。図-5からTiMn_{1.5}と同じプラトー領域を持ち、解離平衡圧力が変化していることから、解離平衡圧力を変えることができる点が、実用上有効となると考えられる。しかし、この合金も熱処理を必要とし、顕著な吸蔵量への効果は見られなかった。

4.1.3 4元および5元系合金

つぎに、安定した金属間化合物を作るTiMn₂を基本とし、より均質性の優れた合金を開発するためにTiの一部をZrで、Mnの一部をMo, Cu, Cr, Fe, Vなどで同時に置換した4元系について調べた。その結果、Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.7}Cu_{0.3}, Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{0.8}Mo_{0.2}などが2元系や3元系と異なり熱処理を行わなくとも均一性に優れ、良好なプラトー領域を示すことがわかった。4元系で一応の目的が得られたので、さらに水素

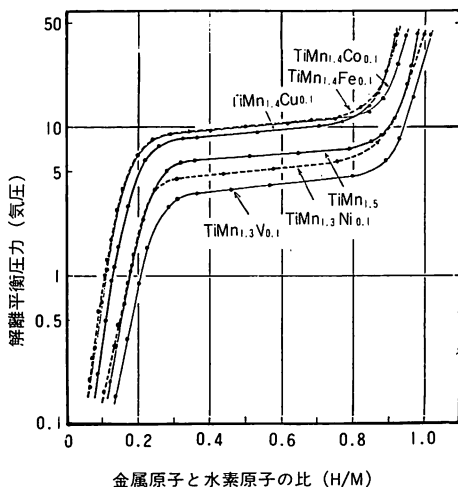


図-5 TiMn α -yBy-H系合金の解離平衡圧力-組成等温線(20°C)

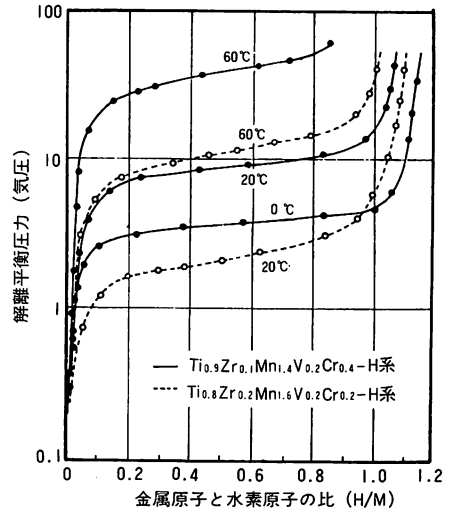


図-6 Ti-Mn 5元系合金水素化物の解離平衡圧力-組成等温線

吸蔵、放出特性の向上を目的に5元系を検討した。

基本型として、Ti_{1-x}ZrxMn_{2-y-z}ByCzを考え、置換元素BおよびCに対して、種々の元素について検討を試みた結果、VとCrがよいことを見出し、合金組成としてTi_{0.9}Zr_{0.1}Mn_{1.4}V_{0.2}Cr_{0.4}, Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.6}V_{0.2}Cr_{0.2}などが特性上とくにすぐれていることがわかった。そのP-X-T特性が図-6である。熱処理を行わなくともプラトー領域は広範囲にわたって平坦であり、解離平衡圧力も問題なく、残存水素量も少ないことなどが明らかになった。

このように5元系では大幅な改善が認められたが、今後とも有効な添加元素の探索を続けて行く必要がある。

4.2 寿命特性と形状変化について

水素貯蔵材料として金属水素化物の実用化をはかるためには、水素貯蔵量とともに合金のサイクル寿命が重要な因子となる。Ti-Mn系の中で、後述するように、とくに実用性が高いと思われるTiMn_{1.5}についてその寿命特性を検討した結果を述べる。まず、サイクル寿命試験には、市販の水素ガス(JIS規格、4級品、99.9~99.99%,不純物約100ppm)を用い、室温で試料を内蔵した密閉容器に30気圧で供給し、減圧脱ガスで放出する操作を1時間2サイクルの割合で行なった。この時、高温(500°C)で脱ガスせず室温で行なうので、完全に脱ガスできないため、見かけ上水素吸蔵量が少ない。そのサイクル寿命特性をTi-Feと対比させたものが図-7である。図7より500サイクル

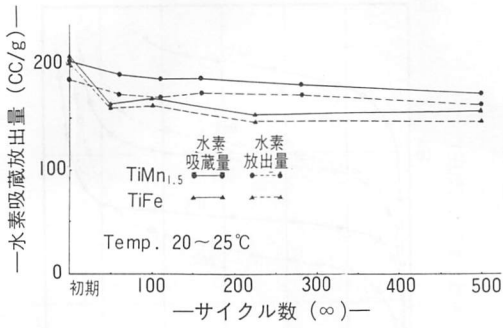


図-7 水素吸蔵・放出のサイクル寿命特性

経過後両合金とも、水素吸蔵量、放出量に多少の低下が見られる。この原因として、水素ガス中の酸素が合金表面へ吸着し、酸化皮膜を形成することによって特性に影響を与えていることが考えられる。なお、Johnsonら¹²⁾はTiFeのサイクル寿命特性において、水素ガス中の酸素濃度が10ppmの時40サイクル目で約10%程特性が低下すると報告している。

さらに、水素吸蔵-放出サイクルによる合金の粒子形状の変化も寿命に関係があると考えられるので粒子形状の変化をSEM法(走査型電子顕微鏡)で観察し、各サイクル毎の粒子分布をJIS規格によるふるい分別法で測定した。まず、TiMn_{1.5}水素化(5サイクル)後の形状をLaNi₅、TiFeと対比させた写真を図-8に示す。合金は水素化されると体積が20~30%程膨張し、その歪みで水素を吸蔵する部分より崩壊して、微粒子化が進行する。この現象は水素との親和性と合金固有の機械的性質によるところが大きく、TiMn_{1.5}は他の合金、とくにTiFeと比べてこの傾向が強いと考えられる。つぎに、水素吸蔵、放出を1、10、20サイクル繰り返した後のTiMn_{1.5}、TiFe*、LaNi₅、(*文献

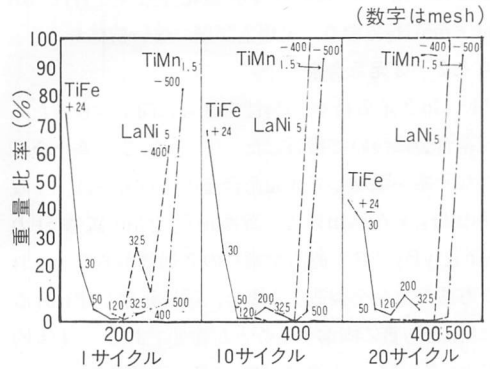


図-9 各水素吸蔵・放出サイクルにおける粒度分布

値)¹³⁾の粒度分布を図-9に示す。TiMn_{1.5}は初期の段階から細分化が急速に進行し、10サイクル目で90%以上が粒径25 μ m以下となる(平均粒径約13 μ m)。なお、dundinら¹³⁾によってTiFeの平均粒径は20サイクル目で約220 μ m、LaNi₅は約11 μ mと報告されている。合金の細分化は水素化速度を早める上に役立つといわれている¹⁴⁾。しかし、細分化が進みすぎて微粉末になると、固結化(一種の焼結現象)などが起り、水素の拡散を妨げる。また水素吸蔵時の合金の膨張による応力が容器の変形をひき起こすなどの問題点が生じる。したがって、合金の微細化を制御する工夫が必要になる。

5. 結果のまとめ

表1はTi-Mn系合金とこれまでに開発された各種金属水素化物の特性を比較したものである。Mg系合金は水素吸蔵量は大きい、放出に250 $^{\circ}$ C以上の高温を必要とする。Ti-Fe系合金は水素化の初期と放出

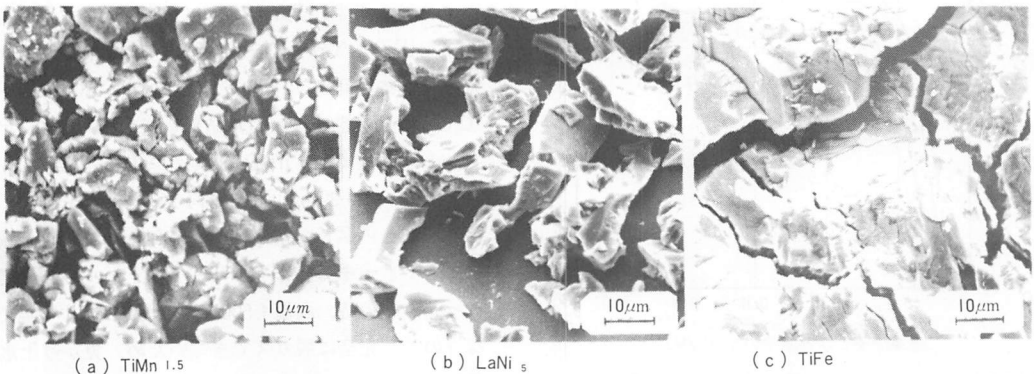


図8 水素の吸蔵・放出後の合金粒子の状態(a、b、c 5サイクル後)

表1 各種金属水素化物の特性比較

金属水素化物	吸蔵能		放出能		生成熱 (kcal/mol·H ₂)	初期水素化の 難易度	吸蔵 放出 速度	価格
	重量(%)	容積(g/cm ³)	解離圧(気圧)	初期放出率 (%)				
TiMn _{1.5} H _{2.47}	1.86	0.118	5~8 (室温)	82	- 6.8	◎	◎	◎
Ti _{0.8} Zr _{0.2} Mn _{1.8} Mo _{0.2} H _{3.0}	1.72	0.120	2~6 (室温)	88	- 7.0	◎	◎	○
Ti _{0.9} Zr _{0.1} Mn _{1.4} V _{0.2} Cr _{0.4} H _{3.2}	1.96	0.117	8~10 (室温)	97	- 7.0	◎	◎	△
MgH ₂	7.60	0.110	1 (284℃)	98	-17.8	×	△	◎
Mg ₂ NiH ₄	3.62	0.093	1 (250℃)	93	-15.4	△	△	◎
TiFeH _{1.95}	1.84	0.100	5~10 (室温)	95	- 6.7	△	○	◎
LaNi ₅ H _{6.7}	1.53	0.126	2.5 (室温)	98	- 7.2	○	○	×

速度に問題がある。LaNi₅系合金はLaが高価であることが欠点となる。これに対してTi-Mn 4~5元系合金は水素貯蔵特性は非常に優れているが、Zr, Mo, Vなどが入っているので材料費はやや高くなる。その点TiMn_{1.5}は比較的安価である。一方、3元系はTi-Mn_{1.5}と同じ特性であるが、Mnより高価な材料を加える点でコスト的メリットは少ない。このような観点より、TiMn_{1.5}の特徴をまとめるとつぎようになる。

(1)水素化がきわめて容易であり、水素吸蔵、放出速度が早い。(室温で可能)

(2)水素貯蔵量が比較的大きい。

(3)室温でほぼ一定圧力で水素を放出する。

(4)材料が比較的安価である。

6. あとがき

現在行なわれている水素の貯蔵、輸送(高圧ボンベ、液体水素)システムにおける問題点を解決するものとして、金属水素化物は有効であると考え、Ti-Mn系合金の開発にあたってきた。すでに述べたようにTi-Mn系合金は種々の特性を備え、中でも5元系合金では水素貯蔵量に大幅な改善がなされた。しかし、実用的な観点からは、TiMn_{1.5}の方がより適した材料だといえよう。

このようにTiMn_{1.5}を主体とするTi-Mn系合金は、水素貯蔵量、予測価格などの点で一応の段階に達したものと考えられるので、今後はその応用展開をはかってゆきたい。

今後期待される用途として、水素の貯蔵、輸送¹⁵⁾のほかに水素自動車⁵⁾蓄熱システム(冷暖房装置)¹⁶⁾水素の精製装置¹⁷⁾重水素分離¹⁸⁾などがあげられる。これらのうち、電子工業分野などへの高純度水素ガス

の需要が急速に伸びているので、とくに水素の精製装置への応用が有望と考えている。これらの用途に適用をはかるためにも水素貯蔵特性の一層の向上、サイクル寿命の伸長、微粉化対策、熱伝導性の解明、価格の低廉化などに今後も多大の努力を払ってゆかねばならない。

最後に、このTi-Mn系合金が水素利用システムなどを考える際に、少しでもお役に立てれば幸いである。

文 献

- 1) Reiley, J. J. et al., Inorg. Chem., 6, P. 2220 (1967)
- 2) ibid., 13, P. 218 (1974)
- 3) Zijlstra, H. et al., Solid State Comm., 7, P. 857 (1969)
- 4) Van Vucht, J. H. N. et al., Philips Reports, 25, P. 133 (1970)
- 5) Henriksen, D. L. et al., First World Hydrogen Energy Conf. Vol. III 7C-1, (1976)
- 6) Buckner, H., Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage P. 569 (1977, 8)
- 7) Midema, A. R., J. Less-Common Metals, 32, P. 117 (1973)
- 8) 山下敏夫ほか, 日本金属学会誌, 41, 2 P. 149, (1977)
- 9) Van Mal, H. H. et al., J. Less-Common Metals, 35, P. 65 (1974)
- 10) Waterstrat, R. M. et al., AIME 224 P. 512 (1962)
- 11) Hansen, M., Constitution of binary alloys. (McGraw Hill) P. 958 1245 (1958)
- 12) Johnson, J. R. et al., Miami Int. Conf. Alternative Energy Sources. (8) P. 3739 (1978)
- 13) Lundin, C. E. et al., 10th IECE conf., P. 1380, 1386 (1975)
- 14) Sandrock, G. D., Int. Sym. on Hydrides for Energy Storage. P. 353 (1977)
- 15) Robert, J. I. et al., 9th IECE conf., P. 428 (1974)
- 16) 柳原伸行ほか, 「公開特許公報」昭和51-22151
- 17) 岩城勉ほか, 日経メカニカル, P. 54 (1980.5-12)
- 18) Wismall, R. H., Inorg. Chem., 11, P. 1691 (1972)