

Ti-Fe 系水素吸蔵合金の特性改善に関する研究

Improvement of Ti-Fe Type Hydrogen-absorbing Alloy

山下 郁也* 上原 斎**
Ikuya YAMASHITA Itsuki UEHARA

要 旨

TiFe水素吸蔵合金は希土類系水素吸蔵合金と比較して約1.5倍の水素吸蔵量を有しながら、合金の初期活性化(初回の水素化)が困難であるため、事実上実用化されていない。著者らは、触媒活性に優れたPdに着目し、TiFe金属間化合物を構成するFeの一部をPdで置換することによりTiFe水素吸蔵合金の特性改善を試みた。開発された合金は初期活性化特性が飛躍的に改善され、実用的な条件での初期活性化処理が可能となった。

ABSTRACT

Though a hydrogen absorbing capacity of intermetallic TiFe alloy is about 1.5 times as large as that of LaNi_5 alloy, TiFe alloy actually has not been commercialized for its difficulty in an initial activation treatment. Authors intend to improve the characteristic of TiFe alloy by partial substitution of the Fe with Pd having superior catalytic and hydriding natures. It has been confirmed that the partial substitution by Pd for the Fe is much effective for mitigating the initial activation condition of TiFe alloy.

1. まえがき

近年、化石エネルギーの大量消費に伴うエネルギー資源の枯渇、ならびに NO_x 、 CO_2 等の排出による地球環境の悪化が憂慮されている。こうしたことから、自動車もその両面からの早急な対応が求められており、電気自動車やハイブリッド自動車など、エネルギーをより効率的、かつクリーンに利用できるシステムの開発が進められている。更に、抜本的な対策として、例えば太陽光、水力などの非化石エネルギーの利用も提唱されている。また、これら非化石エネルギーの貯蔵輸送媒体として「水」を介して再生可能な水素を用いたシステムが模索されている。そして、自動車においては、水素からエネルギーを取り出すことのできる燃料電池を搭載した自動車の開発が国内外で進められており、これと並行して車載用の水素貯蔵媒体の開発が求められている。

車載用の水素貯蔵媒体としては高压ガスボンベ、液体水素、水素吸蔵合金等による方法が種々検討されている

が安全性、取り扱いの簡便さ、貯蔵密度等の観点から水素吸蔵合金の優位性が認められる。

現在までに水素を可逆的に吸蔵、放出できる合金は数種類が提案されているが、特にTiFe合金は他の水素吸蔵合金に比べて構成元素が安価であり、希土類系水素吸蔵合金の約1.5倍の水素を吸蔵できることから貯蔵媒体への応用が期待されてきた^{1), 2)}。しかし、この合金は初期活性化を行うために、貯蔵容器に密封した状態(完成部品状態)で、温度700Kおよび水素圧5MPa以上の条件で数回の処理を繰り返さなければならないことから事実上実用化されていない^{1), 2)}。

初期活性化処理では金属表面(気固相界面)における水素との反応が重要なファクタであることが指摘されており、触媒の存在がその反応を促進することが示唆されている^{3)~5)}。そこで本研究では触媒活性に優れたPdを合金化することにより、TiFe合金の優れた特性を犠牲に

*和光基礎技術研究センター

**工業技術院 大阪工業技術研究所

することなく、初期活性化特性を改善することを試みた。本報ではTiFe_{1-x}Pd_x (0.05 ≤ X ≤ 0.30) 合金の冶金学的構造、初期活性化特性、水素化特性および熱力学特性について得られた知見を報告する。

2. 合金の設計

Fig.1にFe-Ti二元系平衡状態図を示す⁶⁾。この中で水素を可逆的に吸放出し得るのはTiFe相のみでTiFe₂相は水素と反応しない。また、α(β)-Ti相は水素を吸蔵するものの、非常に安定な水素化物を形成するため通常の条件下では水素を放出できない²⁾。いずれにせよ、TiとFeの原子比が50:50の化学量論組成を外れ、第二相が出現した場合、可逆的な水素吸放出量は減少することが容易に予測される。

そこで本研究ではTiFe合金のFeの一部をPdで置換したTiFe_{1-x}Pd_xで表される組成とすることで単相領域を狙った。また、Pd量による諸特性の変化を調べるため0.05 ≤ X ≤ 0.30の範囲で検討を行うこととした。

3. 実験方法

3. 1. 合金試料製造方法

合金原料としてチタン(99.8%)、鉄(99.9%)およびパラジウム(99.9%)の純金属を用い、高純度Ar雰囲気中でアーク溶解法を用いて約10gのボタン型インゴットを作製した。均質化のため、インゴットの裏表を返しながら数回溶解し、更に温度1273 Kの高真空中(<1.33 × 10⁻⁴ Pa)で24時間保持した後に急冷した。

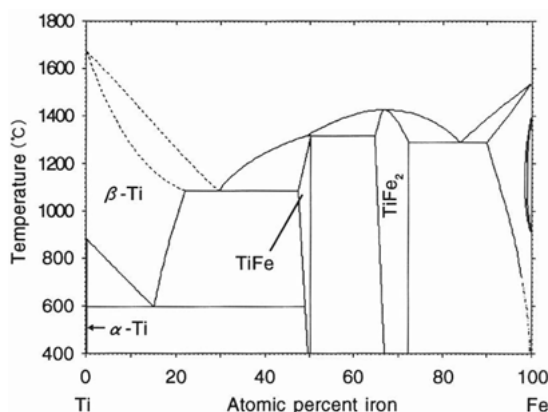


Fig.1 Binary phase diagram of Ti-Fe alloy

3. 2. 結晶構造および格子定数の測定

結晶構造の同定は粒径100 μm以下に粉砕した試料を用い、粉末X線回折法により行った。格子定数は得られた回折図形から最小自乗法を用いて計算した。

3. 3. 水素化特性および熱力学特性の測定

水素化特性および熱力学特性の測定には粒径100 μmから150 μmの間となるように粉砕した試料を用いた。

初期活性化特性は反応容器内で、水素圧力3.5 MPa、373~723 Kの間の6点の温度で2時間以上保持し、容器内の圧力変化を測定した。

圧力-組成等温線図(PCT曲線)は温度273~353 K、圧力1.0 × 10⁻³ ~ 3.3 MPaの間の条件で、Sieverts型の自動測定装置を用いて測定した。熱力学的な値はPCT曲線から得られた水素平衡圧力から計算によって求めた。

4. 結果と考察

4. 1. 結晶構造と格子定数

Fig.2にTiFe_{1-x}Pd_x (0.05 ≤ X ≤ 0.30) 合金のX線回折線図を示す。回折線図からは第二相の存在は認められず、当初の狙い通り単相合金が得られた。

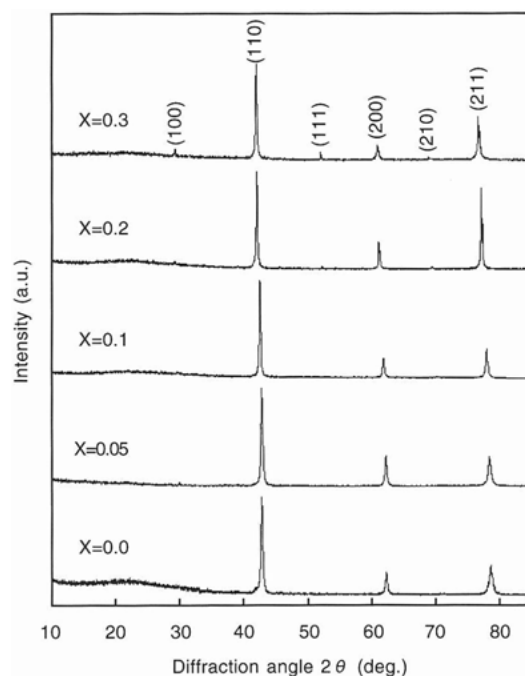


Fig.2 X-ray diffraction patterns of TiFe_{1-x}Pd_x (0 ≤ X ≤ 0.3) alloys

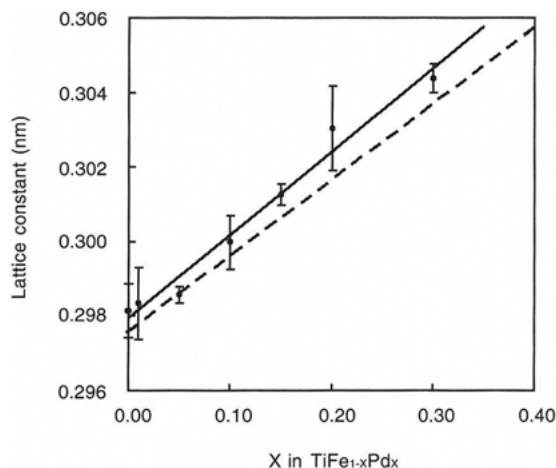


Fig.3 Change in the lattice constant with Pd concentration (X) for $\text{TiFe}_{1-x}\text{Pd}_x$ alloys

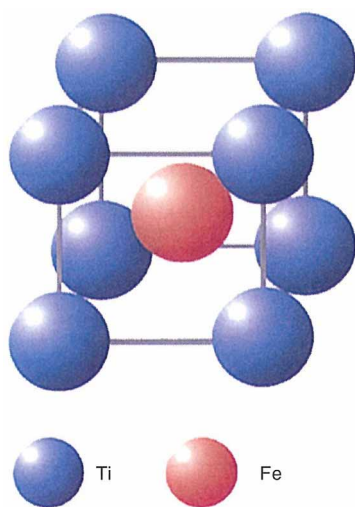


Fig.4 Structure model of TiFe (B2) intermetallic compound

また、この組成範囲では全ての合金がTiFe合金と同じCsCl型(B2)の結晶構造を持つことが確認された。

$\text{TiFe}_{1-x}\text{Pd}_x$ 合金の格子定数は、Fig.3に示すように、Pdの増加に伴い、TiFe ($a=0.2976$ nm)と β -TiPd ($a=0.3180$ nm)の格子定数を結んだ直線(図中の点線)に沿って増加する。

CsCl型結晶構造モデルをFig.4に示す。これらの結果から、添加されたPd原子は本来Fe原子が占めていた原子位置の一部を置換的に占有し、Feより大きな原子半径を持つPdが部分的に置換することにより、結晶構造を变

Table 1 Results of initial activation treatment at a hydrogen pressure of 3.5 MPa

Activation Temp. (K)	X in $\text{TiFe}_{1-x}\text{Pd}_x$			
	0	0.05	0.1	0.2
723	○	○	○	○
673	△	○	○	○
473	×	○	○	○
453	×	○	○	○
423	×	△	△	△
373	×	×	×	×

○ : Activated, △ : Insufficient, × : Not Activated

えることなく、格子体積が膨張していると考察される。

さらに、格子体積の膨張により、水素吸蔵の際に水素原子が侵入するサイトが拡張され、水素化物が安定化するであろうことが予測される。

4. 2. 初期活性化特性

Table 1に水素圧力 3.5 MPa、湿度 373～723 Kの間の種々の温度で2時間の初期活性化処理を行った結果を示す。TiFe合金を活性化するためには723 Kの温度を必要とするが、Pdで置換した合金は453 Kの温度で活性化されることが解る。

Fig.5は水素圧力 3.5 MPa、温度 453 Kで2時間の初期活性化処理を一回だけ施し、時間経過に伴う活性化処理を一回だけ施した後、時間経過に伴う水素化率を測定した結果を示す。初期活性化処理に高温高压を必要とするTiFe合金は、この条件では活性化されないため、水素との反応を示さない。一方、Pdで置換した合金は迅速に水素を吸蔵しており、一回の処理で完全に活性化されることが解る。

これらのことから、優れた触媒活性を持つPdの存在によって合金表面の酸化不動態膜が化学的に還元され、飛躍的に初期活性化特性が改善されたものと考察される。

4. 3. 熱力学的特性

水素吸蔵合金は組成によって水素平衡圧(水素化物の安定性)が変化する。通常はこの性質を利用し、添加元素の種類ならびに添加量を調整することで所望の水素平衡圧が得られる。これは合金の熱力学的な特性が構成さ

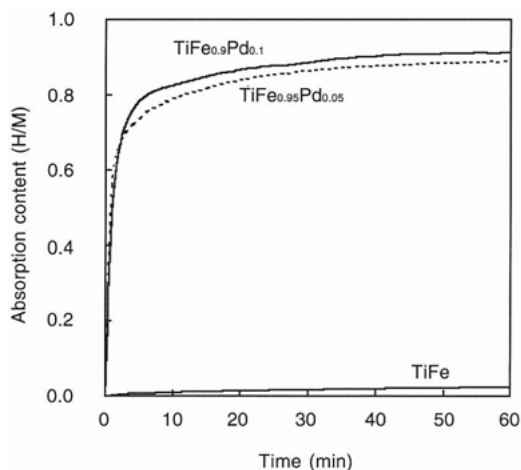


Fig.5 Hydriding curve for TiFe, TiFe_{0.95}Pd_{0.05} and TiFe_{0.9}Pd_{0.1} alloys

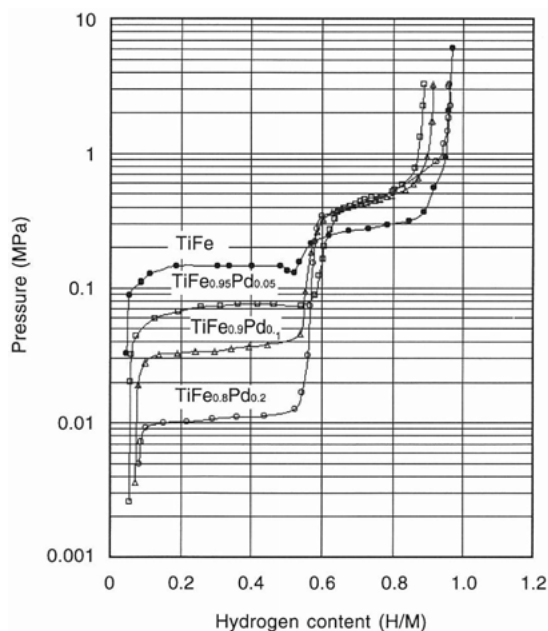


Fig.6 PCT diagrams in hydrogen desorption for TiFe, TiFe_{0.95}Pd_{0.05}, TiFe_{0.9}Pd_{0.1} and TiFe_{0.8}Pd_{0.2} alloys at 273 K

れる元素によって変化するためである。そこで、Pd量が種々異なる合金の圧力－組成等温線図（PCT曲線）ならびに熱力学的な値を調査した。

Fig.6はTiFe、TiFe_{0.95}Pd_{0.05}、TiFe_{0.9}Pd_{0.1}およびTiFe_{0.8}Pd_{0.2}合金の273 KにおけるPCT曲線を横軸に水素と金属の原子比（H/M）をとって表している。TiFe系合金に特徴的な低圧側のmonohydride（β）相および高圧側

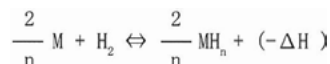
Table 2 Enthalpy changes for TiFe_{1-x}Pd_x alloys

X	Monohydride	Dihydride
	Abs. / des.	Abs. / des.
0.05	-25.5 / 31.9	-25.9 / 29.8
0.1	-29.2 / 33.4	-25.8 / 29.8
0.2	-34.7 / 40.3	-26.2 / 31.4
0.3	***** / *****	-27.3 / 31.8

(kJ/molH₂)

のdihydride（γ）相の二段の平衡圧力領域（プラト領域）が明瞭に観察された。

水素と金属Mの反応は次の熱力学方程式で表すことができ、ΔHの絶対値が大きいほど、その水素化物は安定である。なお、このΔHの値は合金が水素化ならびに脱水素化する際の発熱量ならびに吸熱量に相当する。



種々の温度T(K)においてPCT曲線を測定し、その時の平衡圧（P_{eq}）を熱力学の基本的な関係式より導かれる次式にあてはめて、最小自乗法によって直線を求めれば、その傾きから合金の水素化および脱水素化におけるエンタルピー変化の値（ΔH）が決まる。

$$\ln(P_{eq}) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}$$

Table 2に示した各合金のΔHの値からβ相はPd量の増加に伴って安定化する（平衡圧力が低下する）が、γ相はPdの影響をほとんど受けないことが解る。これらのことは、前述した部分置換による格子中の水素侵入サイトの膨張がβ相の安定化にのみ寄与していることを示唆している。

4. 4. 水素吸蔵量

過去にもTiFe合金の一部をNi、Co、Crなど他の元素で置換した多元合金が検討されてきた。しかし、これらの合金はFig.7に示すTiFe_{0.9}Ni_{0.1}合金に代表されるように、置換することによってγ相が不安定化するため高圧側のプラト領域が消滅し、結果的に水素吸蔵量が減少することが報告されている^{7)～9)}。本研究における合金は置換したPdがγ相の安定化にほとんど影響を与えず、

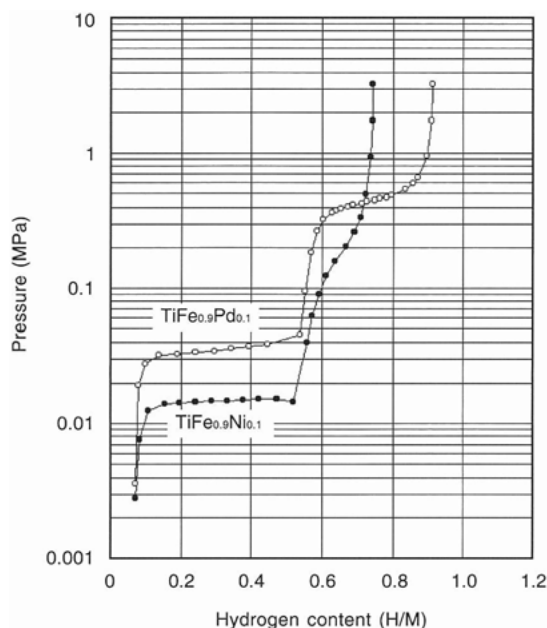


Fig.7 PCT diagrams in hydrogen desorption for $\text{TiFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$ and $\text{TiFe}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}$ alloys at 273 K

従って、 γ 相が消滅しないため優れた水素吸蔵量が達成できた。例えば、 $\text{TiFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}$ 合金の水素吸蔵量は 1.75 wt% で、これは現在ニッケル水素電池などに利用されている希土類系 (MmNi_5) 水素吸蔵合金 (約 1.2 wt%) の約 1.4 倍に相当する。

5. まとめ

TiFe 水素吸蔵合金の Fe の一部を触媒活性に優れた Pd で置換することにより、TiFe 合金の欠点とされてきた初期活性化特性の改善を検討した。本研究で得られた知見をまとめると以下の通りである。

- (1) 開発した合金は TiFe 合金と同じ CsCl 型結晶構造を持つ単相合金である。合金の格子体積は置換する Pd 量の増加に伴い、CsCl 型結晶構造を保持したまま膨張する。
- (2) Pd の触媒効果により合金の初期活性化特性は飛躍的に改善される。これにより、TiFe 合金と比較して、より低温または低圧での活性化処理が可能となる。
- (3) Pd による置換は monohydride (β) 相のみを安定化し、dihydride (γ) 相にはほとんど影響を及ぼさな

い。従って、他の TiFe 系多元合金のように γ 相の不安定化によるプラトの消滅が起こらないため、従来合金に対して約 1.4 倍の水素吸蔵量が達成できる。

- (4) 開発した合金は主成分に廉価な元素を用い、優れた水素吸蔵量を達成しているため水素貯蔵媒体としての応用が期待される。

謝辞

最後に、本研究を遂行するにあたり、通産省工業技術院大阪工業技術研究所の境哲男主任研究官、栗山信宏主任研究官、田中秀明技官ならびに竹下博之技官に御助力いただきました。記して感謝いたします。

参考文献

- 1) J. Reilly, R. H. Wiswall Jr., 「Inorg. Chem.」 13, pp.218, 1974-1
- 2) 大角泰章, 「水素吸蔵合金—その物性と応用—」 1993
- 3) L. Schlapbach, T. Riesterer, 「Appl. Phys.」 A32, pp. 169, 1983
- 4) L. Zaluski, A. Zaluska, et al. 「J. Materials Science」 31, pp.695, 1996
- 5) Susic, 「J. Serb. Chem. Soc.」 60, pp.915, 1995-10
- 6) Massalski, et al, 「Binary Alloy Phase Diagrams」 1990
- 7) J. Reilly, R. H. Wiswall Jr., 「Proc. of 1st World Hydrogen Energy Conference」 8B-3, 1976
- 8) H. Mintz, S. Vaknin, 「J. Appl. Phys.」 52, pp.463, 1981-1
- 9) M. Lee, T. P. Perng, 「Int. J. Hydrogen Energy」 19, pp.259, 1994-3

■ 著 者 ■



山下 郁也



上原 斎