

水素吸蔵合金の水素吸蔵放出過程の in-situ X 線回折

In-situ X-ray diffraction on the hydrogenation/dehydrogenation process of hydrogen storage alloys

則竹 達夫¹⁾ 青木 正和¹⁾ 砥綿 真一¹⁾ 町田 晃彦²⁾ 綿貫 徹²⁾

Tatsuo NORITAKE Masakazu AOKI Shin-ichi TOWATA Akihiko MACHIDA Tetsu WATANUKI

¹⁾ (株)豊田中央研究所 ²⁾原子力機構

(概要)

TiMn 系合金の水素吸蔵放出におけるヒステリシス要因解明ため、水素加圧下での in-situ X 線回折を測定し、結晶構造変化を解析した。Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}の水素放出過程では、吸蔵過程に比べて格子定数・格子体積が小さく、格子定数変化にもヒステリシスがあることがわかった。

キーワード：ヒステリシス，水素貯蔵，合金，X線回折，放射光

1. 目的

常温で水素の吸蔵放出が容易な水素吸蔵合金は、燃料電池車の水素貯蔵用として有力な候補材料である。実用化への課題としては、水素貯蔵の高容量化、サイクル耐久性の向上、吸蔵放出におけるヒステリシス低減などがある。これまで高容量で高耐久性の合金を研究・開発してきた[1, 2]。今回はヒステリシスの小さい合金開発を目標として、その要因解明を行なった。ヒステリシスの要因解明には、吸蔵と放出状態の違いの解析が重要である。そこで水素加圧下での in-situ X 線回折を測定し、水素吸蔵・放出過程での結晶構造変化を解析した。今回は TiMn 系合金[3]を試料とした。TiMn_{1.5}の Ti を Zr で置換すると平衡圧が低下し、Mn を Cr で置換するとヒステリシスが減少することが知られている。

2. 方法

[試料] アーク溶解法により合金を作製し、熱処理 (Ar 中, 1200°C×4 時間) した 2 試料。

Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5} (ヒステリシス大), Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.3}Cr_{0.2} (ヒステリシス小)

[測定] SPring-8 BL22XU in-situ 時分割 X 線回折装置, 測定温度: 室温 (25°C)

X 線波長: $\lambda = 0.35334 \text{ \AA}$ (E=35.087 keV) 試料ホルダー: Al 管

動的变化: 放出 (吸蔵) 状態から 1sec 毎に吸蔵 (放出) 過程を測定。

静的変化: 各水素圧に設定し、圧力が安定してから 10sec 間測定。

3. 結果及び考察

(1) 動的变化の測定から得られた各試料の水素吸蔵・放出時間を以下に示す。

[Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}]吸蔵: 約 7 秒, 放出: 約 7 分, [Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.3}Cr_{0.2}]吸蔵: 約 1 分 30 秒, 放出: 30 分以上
吸蔵に比べて放出時間の方がはるかに長かった。一方, Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.3}Cr_{0.2} で吸蔵・放出時間が長い要因として、活性化が不十分であることが考えられる。

(2) 静的変化の測定から、水素圧の変化に伴い C14 型ラーベス構造の α 相 (水素固溶相) と β 相 (水素化物相) の比率が変化していくことが確認できた (図 1)。 α 相, β 相ともに吸蔵過程の格子体積は、放出過程よりわずかに大きくヒステリシスがあることがわかった (図 2, 3)。なお試料中の水素量 H/M はリートベルト解析による α 相, β 相の相比率から推定した。

4. 引用(参照)文献等

[1] M.Aoki et al., Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 12329.

[2] S.Towata et al., Int. J. Hydrogen Energy 38 (2013) 3024.

[3] T. Gamo et al., Int. J. Hydrogen Energy 10 (1985) 39.

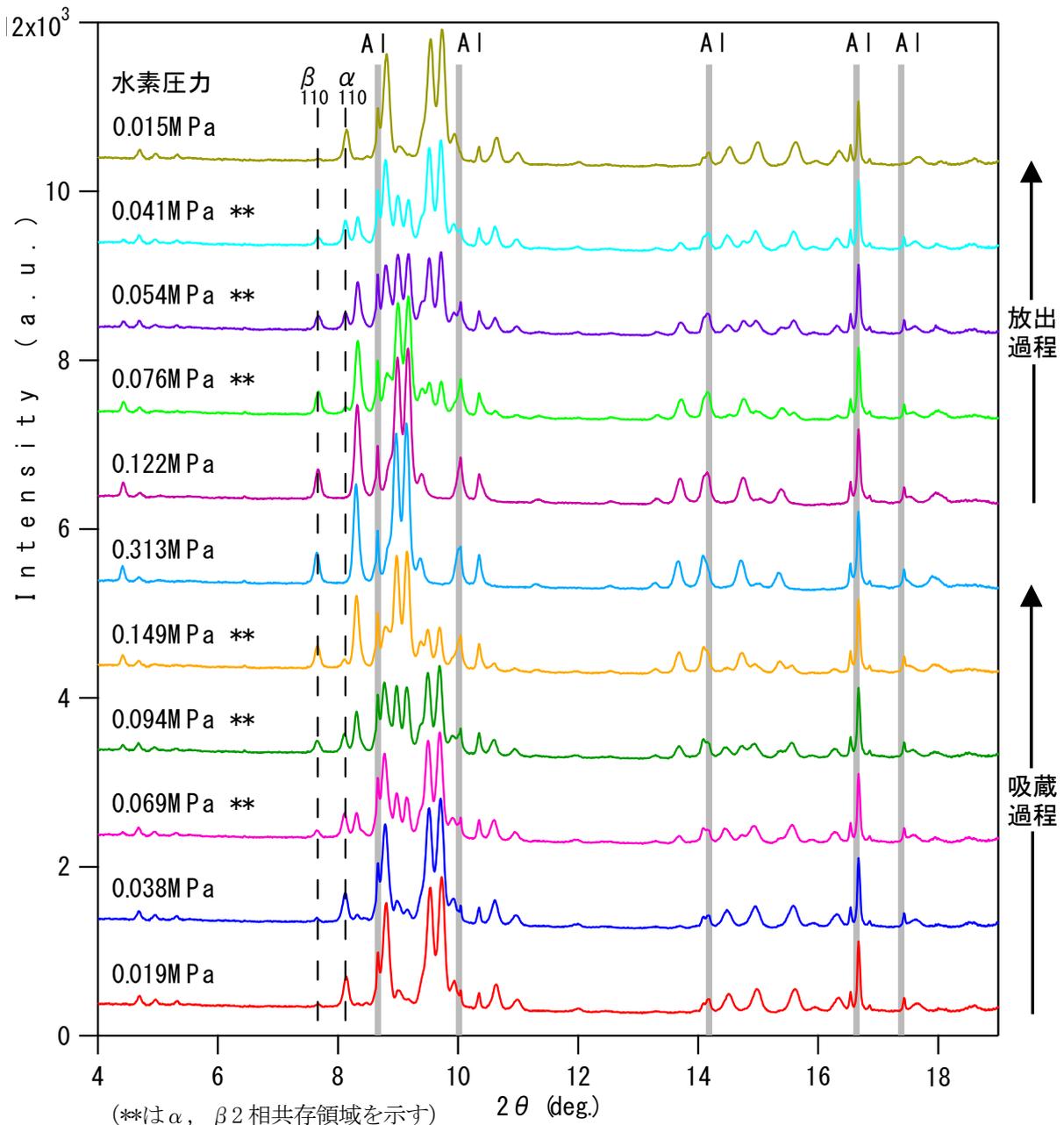


図1. $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}$ 試料の水素吸蔵放出過程でのX線回折パターン (静的変化)

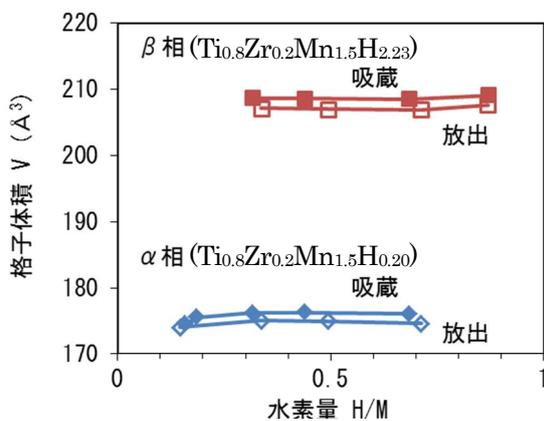


図2. $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.5}$ 試料の格子体積変化

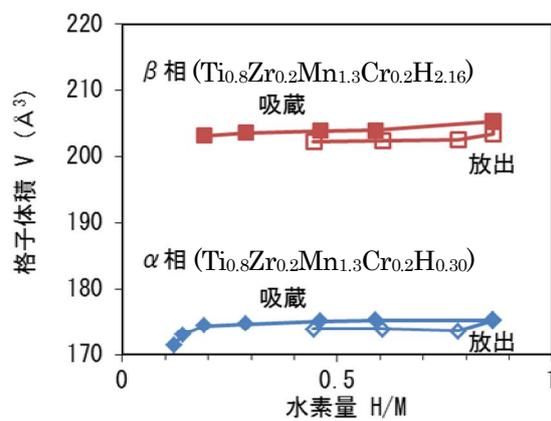


図3. $Ti_{0.8}Zr_{0.2}Mn_{1.3}Cr_{0.2}$ 試料の格子体積変化