

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 6 月 15 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760526

研究課題名（和文） 燃料電池自動車用高容量高耐久性 V 系プロチウム貯蔵合金の創生

研究課題名（英文） Development of V-based high capacity, high durability protium storage alloys for fuel cell vehicles.

研究代表者

栗岩 貴寛（KURIIWA TAKAHIRO）

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30463780

研究成果の概要（和文）：

水素社会の実現には体積効率がよく、耐久性の高い水素貯蔵手段の開発が必要不可欠である。水素吸蔵合金は体積効率がよいものの、低温特性、耐久性に課題がある。本研究は V 系プロチウム合金の耐久性、低温特性向上を目指すものである。成果として -30°C の平衡放出圧 0.2MPa 以上、有効水素量 2mass%程度、200 サイクル時の水素容量維持率 99%以上の世界最高水準のプロチウム吸蔵合金の開発に成功した。

研究成果の概要（英文）：

For implementation of hydrogen society, development of high volume efficient and high durability hydrogen storage method is the most urgent issue. Hydrogen (protium) storage alloys are known for its volume efficiency but their poor desorption characteristics at cold temperature and durability should be improved. Through this research, V-rich V-Ti-Cr-M(M=Al, Mo) with high effective cyclic protium capacity(about 2.3mass%), high durability (maintaining 99%of initial capacity after 200 cycles) and good hydrogen desorption characteristics (0.2Mpa at -30°C). These alloys are holding state of the art performance as of Fy2011.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：工学、材料物性学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵合金、V-Ti-Cr、燃料電池自動車、低温特性、高容量、低温特性

1. 研究開始当初の背景

水素吸蔵合金は体積貯蔵率が高く、燃料電池自動車用水素貯蔵手段として注目されている。重要課題は極低温始動性と耐久性向上であり、また、実用化には、 $-20\sim-30^{\circ}\text{C}$ という極低温（寒冷地を想定）においても水素放出可能な水素吸蔵合金の開発が重要課題である。

2. 研究の目的

本研究は、体積効率の高いV-Ti-Cr系水素吸蔵合金を基に、1)、極低温における水素放出特性の向上（具体目標：燃料電池自動車の普及時に使用が想定される条件である -30°C にて水素放出圧0.2MPa以上）、2)、高耐久性合金の開発（具体目標：200サイクル時、初期容量の98%以上維持）を目指すものである。また、合金組成と平衡放出水素圧について体系的に調査を行い、結果を公表することも本研究の目標である。

3. 研究の方法

合金組成を変化させた試料を作製、格子定数や水素放出特性などの特性評価を行い、次バッチ試料の改良を行う、という手法を用いた。

実験方法

試料はアークメルトにて溶解後、処理温度（1673K）にて均質化処理、急冷を行い評価用試料とした。合金の出現相、格子定数はX線回折により分析を行い、合金の組織観察、組成分析はSEM-EDXにより行った。

水素吸蔵特性はPCT装置にて行い、測定温度は -30°C ～室温までとした。一

水素化時の反応熱量はPCT測定を異なる数点の温度にて行い、Van' t Hoff plotより算出

した。

4. 研究成果

(1) V-Ti-Cr合金の高耐久性化、高作動圧化

初めにV-Ti-Cr三元系BCC固溶体合金において、合金中のV含有量60at%～90%とした合金においてV含有量の耐久性への影響について調査を行い、75at%V合金において高容量、高耐久性を見いだした（200サイクル時初期水素容量の99%を維持）。

また、本合金系ではTi/Cr比を変化させる（原子半径の小さいCrの含有量を増すことにより平衡水素放出圧が上昇する）ことにより平衡水素放出圧を制御可能ではあるものの、過剰にCrへと置き換えると水素吸蔵量が急激に低下する事が知られている。しかしながら本合金系において極めて重要と考えられるV含有量と高压化限界との明確な関係は調査がなされていなかった。そこでV含有量と高作動圧化（＝低温作動化）の限界について調査を行い、V含有量と高压化限界についてある種の直線的な関係を見だし、V-Ti-Cr系合金における高压化限界に関する重要な基礎データを得た。一方更なる低温作動性向上（ex. -20°C ）には置換元素の導入が不可欠であることも判明した。

(2) 75at%V-Ti-Cr-Al合金における低温作動化

低温作動性向上のため、Alを導入、Al含有量と作動圧の関係について調査を行い、Al量増加にほぼ比例して、低温作動性の向上がなされた。Al導入合金はV-Ti-Cr合金と比較して高压化限界が大きく改善され、V系BCC合金におけるAlの新しい役割を見だし、また、 -30°C においても水素放出の容易な

75at%V-Ti-Cr-3at%Al合金の開発に成功、前節(1)の結果と併せて第18回国際水素会議にて報告した(WHEC2010)。

(3) 75at%V-Ti-Cr-M合金(M=Mo, W)における低温作動化

Al以外にもV-Ti-Cr系へ第四元素導入による高圧化が期待される。そこでTi-Cr系合金に対するBCC形成能力が高く、ヤング率の高い(=硬度の高い)MoおよびWを用いた75at%V-Ti-Cr-Mo合金および75at%V-Ti-Cr-W合金において、MoまたはWの導入量と平衡水素放出圧の高圧化の関係について調査を行い、MoおよびWを導入することにより平衡水素放出圧が向上し低温特性の向上がなされ、-30℃においても平衡放出水素圧が0.2MPa以上を有する、低温における水素放出が容易な合金の開発に成功した。この結果は日本金属学会秋期大会にて報告した。

(4) 75at%V-Ti-Cr-Al合金におけるAl量、Ti/Cr量と平衡水素圧の関係の算出

前掲2)にて良好な低温特性を有することが確認された75at%V-Ti-Cr-Al合金を中心に合金中のAl量を1, 2, 3および5at%とし、合金中のCr量(およびTi量)を変化させた場合のCr含有量-平衡放出水素圧マップを作成した(Al量を一定とすれば平衡圧力の対数値はCr量に比例することが確認された)。また、水素吸放出温度を変化させて、平衡放出水素圧のVan't Hoff plotを求め、合金の水素放出時の反応熱量も求め、V-Ti-Cr-M系BCC固溶体型合金において合金組成から動作圧力(平衡放出水素圧)を予測することを可能とした。

(5) 70および80at% V-Ti-Cr-Al合金におけるAl量、Ti/Cr量と平衡水素圧の関係

V含有量を70at%および80at%として合金中のAl含有量を1~5at%としてCr量を変化させた試料を作製、平衡水素放出圧力について調査を行ったところ、合金中のCr量に対して平衡放出水素圧力の対数値が比例すること、およびV含有量の平衡水素圧の高圧化への影響についてもある種の直線関係が得られ、前年度の調査、解析結果と併せてV-Ti-Cr-Al系合金(V量60~85at%, Al量0~5at%)において合金組成から各温度における放出水素圧を予測することが可能となった。

(6) V-Ti-Cr-M系(M=Al, MoおよびW)合金における合金組成と格子定数、平衡放出水素圧の関係の算出

一般に水素吸蔵合金の格子定数と平衡水素圧は密接な関係がある。本合金系はBCC固溶体合金であり、格子定数と平衡水素放出圧の関係は他の水素吸蔵合金系と比べてより明瞭となりうる。そこでV含有量、置換元素の添加量およびCr(Ti量)と格子定数、平衡放出水素圧の関係について整理を行った。原子半径の大きなAl添加を行った合金系ではAl添加量が増えることによりほぼ直線的に格子定数が増加するものの、平衡水素放出圧も直線的に増加することも確認され、V系BCC固溶体型合金におけるAlの特異な効果が確認された。一方、MoおよびWにて添加を行った合金系においては格子定数の増加により水素放出圧が低下する事が確認され、MoおよびW置換系における水素放出圧の増加は天下元素の高いヤング率によるものと考えられる事がわかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕（計 1 件）

- (1) “Development of V-rich V-Ti-Cr and V-Ti-Cr-Al Alloys with High Hydrogen Desorption Pressure for High Pressure MH Tank”

○T. Kuriwa, A. Kamegawa, M. Okada, T. Maruyama

18th World Hydrogen Energy Conference 2010 - WHEC 2010

Parallel Sessions Book 4: Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations

Detlef Stolten, Thomas Grube (Ed.)

Forschungszentrum Jülich GmbH, 2010

ISBN 978-3-89336-654-5, P. 151-158

上記論文は下記URLにて取得可能

http://juwel.fz-juelich.de:8080/dspace/bitstream/2128/4088/1/HS2a_pp_Kur_Kuriiwa_rev0604.pdf

〔学会発表〕（計 1 件）

- (1) 高压容器用 V-Ti-Cr-M 系水素吸蔵合金の開発 (M=Mo, W)

○平井尚子、栗岩貴寛、亀川厚則、岡田益男

日本金属学会2010年秋期大会、北海道

2010年9月26日

〔図書〕（計 0 件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

栗岩 貴寛 (KURIIWA TAKAHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30463780

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：