

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23760677

研究課題名(和文)フェロアロイを用いたV系水素貯蔵材料の創製と貯蔵水素の挙動の解明

研究課題名(英文) Synthesis of V based hydrogen storage materials using ferrowalloys and investigation of behavior of hydrogen in the hydrides

研究代表者

浅野 耕太 (Asano, Kohta)

独立行政法人産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30415640

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：バナジウム(V)系水素貯蔵材料実用のためには低コスト化が必要である。本研究では、Vの代わりに安価なフェロバナジウムを使用すべく、V以外に含まれる元素が水素吸蔵放出性能に及ぼす影響を明らかにした。その結果、特にFeおよび酸素がVの水素吸蔵量を低下させ、水素化物相中の水素の拡散速度を低下させることが分かった。フェロバナジウムは、金属AlによるV酸化物の還元反応にて精錬されることが一般的であるため、Al量を増やして酸素濃度を低減させ、材料コストに応じてFe量を調整することが、本研究の結果より提案された。

研究成果の概要(英文)：V based alloys are one of the most promising hydrogen storage materials. However, low production cost is necessary for practical use. In this work, in order to substitute V by ferrowanadium, the effect of impurity elements in ferrowanadium on the hydrogenation and dehydrogenation properties has been studied. It has been elucidated that Fe and oxygen in V reduce the hydrogen storage capacity and suppress the diffusion of hydrogen in the V hydride phase. Ferrowanadium is commercially produced from V oxide using the thermite (Goldschmidt) reaction with Al. Therefore, reduction of the oxygen content in V by increasing the Al content and adjustment of the Fe content depending on the raw material cost have been suggested from the results.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵材料 結晶構造 拡散 相変態

### 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギーは環境適合性が高い燃料として、燃料電池に使用されることが期待されている。燃料電池実用化推進協議会(FCCJ)は燃料電池車と水素ステーションの普及に向けたシナリオを策定し、2015年における普及開始および2025年以降の本格普及を目指している。その実現のためには、常温では気体である水素を、安全性を担保しつつ高いエネルギー密度で輸送および貯蔵する技術が必要であり、その手段として水素貯蔵材料の利用が考えられている。水素貯蔵材料と高圧水素ガスを組み合わせたハイブリッド貯蔵タンクは、充填圧力35 MPaにおいて高圧水素ガスポンペに比べて約2.5倍の体積密度で水素を貯蔵できることが報告されている[1]。ハイブリッド貯蔵タンクに用いられている水素貯蔵材料はV、Ti、MnおよびCrなどから成る体心立方(BCC)構造をもつ固溶体合金がベースとなっている[2]。

BCC合金の多くはアーク溶解、高周波溶解といった溶解法にて作製される。金属素材の中でもBCC合金の主成分であるVは、酸素濃度が数1000 mass ppmを上回ると、合金の水素化物の安定性が低下して平衡水素吸蔵放出圧力が上昇すると共に、水素吸蔵量が減少することが知られている[3]。また、V以外の他の金属元素が固溶するとBCC格子の体積が変わり、水素化物の安定性は変化する。固溶金属元素の種類および量によっては、BCC相以外の相を生成して合金の水素吸蔵量が大幅に減少する場合もある。そのために高水素吸蔵量の合金の探索あるいは開発の場では、酸素、窒素、炭素および種々の遷移金属元素などの不純物濃度が低い金属素材を溶解して合金を試作することが一般的である。しかし、高純度Vの価格はkg当たり数万円を超え、燃料電池車の水素貯蔵システムに用いるにはコストを少なくとも10分の1以下に抑える必要があると考えられている。高純度Vに比べて酸素濃度が数倍高い汎用のVあるいはフェロバナジウムを素材としたBCC合金がコスト的には実用面で現実的である。したがって、汎用Vの不純物元素として代表的な酸素およびFe等による水素吸蔵放出性能変化の機構を解明することは、水素貯蔵材料の実用あるいは実用後の材料改質を進める上で重要である。

### 2. 研究の目的

本研究では、高純度Vに比べて酸素およびFeなどの不純物濃度は高いが、コストが低いフェロバナジウムをベースとした合金開発を目指すため、固体核磁気共鳴(NMR)およびX線回折(XRD)実験などを用いて、V水素化物の結晶構造、水素の占有サイトおよび拡散挙動に不純物が及ぼす影響を解明する。得られる結果を基に実用に適した水素吸蔵放出性能をもつ合金の作製方針を提案する。

### 3. 研究の方法

本研究でははじめに、酸素濃度およびFe濃度等が異なる市販のフェロバナジウムを購入して、それらの水素吸蔵放出性能を明らかにする。金属Vおよびフェロバナジウムはテルミット法にて製造されることが一般的である。その工程において金属VはV酸化物を金属Alにより還元することで得られるため、製造された金属Vには、酸素の他にAlが含まれている場合が多い。そのため、フェロバナジウムに含まれるV以外の主元素は、酸素、FeおよびAlであることが想定される。本研究ではこれらそれぞれの元素がVの水素吸蔵放出性能およびV水素化物相中の水素の占有サイトおよび拡散挙動にどのような影響を及ぼすのかを明らかにし、フェロバナジウムを水素貯蔵材料として用いる場合に適した合金作製方法を検討する。

### 4. 研究成果

#### (1)市販V材料の水素吸蔵放出性能

金属Vは室温付近において体心立方(BCC)構造をもち、水素化によって体心正方(BCT)構造をもつ1水素化物相および面心立方(FCC)構造をもつ2水素化物相を生成する。図1は市販のV材料(V(低酸素濃度100 mass ppm-O相当) V(高酸素濃度12000 mass ppm-O相当)およびフェロバナジウム(15 mass%-Fe相当)の30における平衡水素圧力(P) - 水素濃度(C)等温線を示したものである。低酸素濃度VのP-C等温線に観測されたプラトー領域は1水素化物相と2水素化物相間の水素吸蔵放出に伴う相変態に相当する。このVは水素圧力7 MPaにおいてH/M=1.94 (VH<sub>1.94</sub>)まで水素を吸蔵し、X線回折実験により2水素化物相に相当するFCC単相であることが示された。他方、高酸素濃度Vおよびフェロバナジウムでは明瞭なプラトー領域は観察されず、低酸素濃度Vに比べて水素吸蔵量が大幅に少ないことが分かった。最大水素吸蔵量がH/M<1であったことから、少なくとも本測定条件では2水素化物相は生成していないものと考えられる。

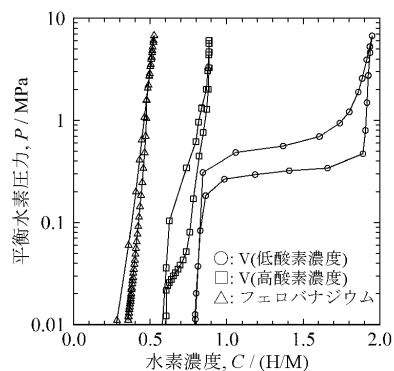


図1: Vおよびフェロバナジウムの30におけるP-C等温線。

(2)酸素濃度が V の水素吸蔵放出性能および水素化物中の水素の拡散に及ぼす影響

V 中の酸素濃度が水素吸蔵放出性能に及ぼす影響を明らかにするため、溶解法にて酸素濃度 4000 mass ppm-O 相当の V を作製した。図 2 は 30 における P - C 等温線を示したものである。V-(B)および V-(C)にて示される 4000 mass ppm-O 相当の V の結果において、水素圧力 7 MPa における水素吸蔵量に差が見られたが、これは試料中の酸素濃度に分布があったことによるものと思われる。V-(B)および V-(C)のプラトー領域は酸素濃度 100 mass ppm-O 相当の V-(A)に比べて狭く、7 MPa における水素吸蔵量は V-(B)で H/M=1.25 (VH<sub>1.25</sub>)であった。また酸素濃度の増加によって、プラトー領域の平衡水素圧力が吸蔵および放出過程共に上昇した。V 中の酸素が水素化物相の構造に及ぼす影響を明らかにするため、水素圧力 7 MPa において水素化した V-(B)の XRD 測定を行った。図 3 は XRD プロファイルの Rietveld 解析結果を示したものである。図 2 に示される P - C 等温線において本来プラトー圧力以上の水素圧力下で水素化した V は、FCC 構造をもつ 2 水素化物相 (VH<sub>2</sub>)を単相で生成する。しかし、V-(B)の場合では水素濃度が低く(VH<sub>1.25</sub>)、図 3 に示されるように FCC 相と BCT 相が観察された。また、この BCT 構造の格子定数比は c/a=1.25 であり、1 水素化物が単相で生成する場合の BCT 構造の c/a=1.1 に比べて大きいことが分かった。したがって、V 中の酸素濃度が増加すると、1 水素化物相とは異なる c 軸方向にさらに膨張した BCT 相が高水素濃度側で生成し、最大水素吸蔵量が減少することが明らかになった。

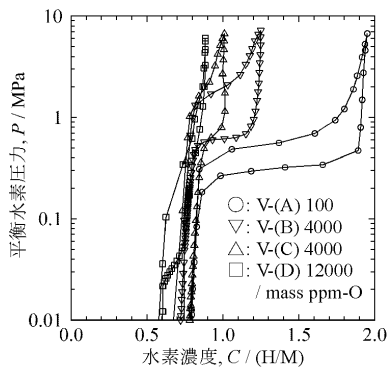


図 2 : V-H<sub>2</sub>系の 30 における P - C 等温線.

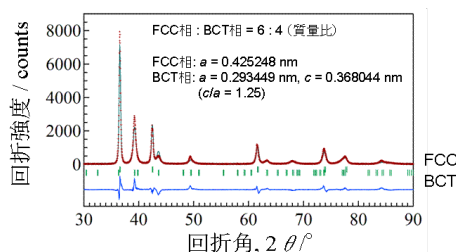


図 3 : VH<sub>1.25</sub>(4000 mass ppm-O 相当)の XRD プロファイル.

水素化物相中の水素占有サイトを推測するため、各水素化物の固体 NMR 測定を行った。図 4 は各水素濃度および酸素濃度の V 水素化物の室温における <sup>1</sup>H NMR スペクトルを示したものである。1 水素化物相に相当する VH<sub>0.68</sub> では、酸素濃度によってシグナルの線幅および位置 (シフト) に明らかな変化は見られなかった。このシグナルは c/a=1.1 の BCT 構造中における八面体 (O) サイトを占有する水素の成分に相当することが分かっている[4]。他方、2 水素化物に相当する VH<sub>1.94</sub> のシグナルは VH<sub>0.68</sub> のものに比べて線幅が大きい。このシグナルは FCC 構造中における四面体 (T) サイトを占有する水素の成分に相当する。図 3 にて示した 4000 mass ppm-O 相当の VH<sub>1.25</sub> は線幅が VH<sub>1.94</sub> のものと同程度に見えることから大半の水素は T サイトを占有していることが推察されるが、T サイトに比べてシャープなシグナルをもつ O サイトの成分が重なっているようにも見える。現段階で明確でないが、c/a=1.25 の BCT 相中の水素の一部は T サイトの他に O サイトも占有している可能性がある。以上の結果から、V 中の酸素は水素化物相中の水素の占有サイトを変化させ、生成水素化物相の種類が変わり、最大水素吸蔵量が減少するものと考えられる。

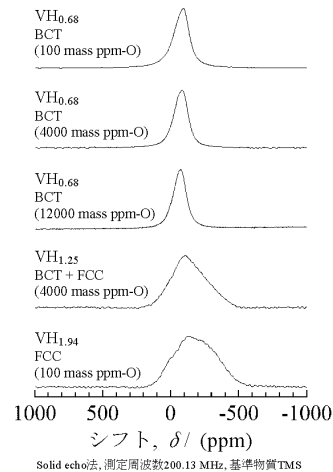


図 4 : V 水素化物の <sup>1</sup>H NMR スペクトル.

酸素濃度が V 水素化物相中の水素の拡散に及ぼす影響を明らかにするため、酸素濃度の異なる VH<sub>0.68</sub> についてスピン - 格子緩和時間 (T<sub>1</sub>) を測定した。図 5 はその一例で 4000 mass ppm-O 相当の VH<sub>0.68</sub> の <sup>1</sup>H T<sub>1</sub> の温度依存性を示したものである。この結果から水素の拡散の活性化エネルギー E を見積もることができる。VH<sub>0.68</sub> 中の O サイトの E の値は、100 mass ppm-O 相当において 25.7 kJ mol<sup>-1</sup> であり [4]、4000 および 12000 mass ppm-O 相当ではその値に比べて 2 ~ 2.5 kJ mol<sup>-1</sup> 高いことが明らかになった。これは酸素濃度の増加によって水素の拡散速度が低下することを示しており、V 中の酸素が水素をトラップする[5] ことによるものと考えられる。以上より、V 中の酸素は水素化物相の生成を変化させて

最大水素吸蔵量を減少させる他に、水素の拡散速度を低下させる効果ももつことが明らかになった。

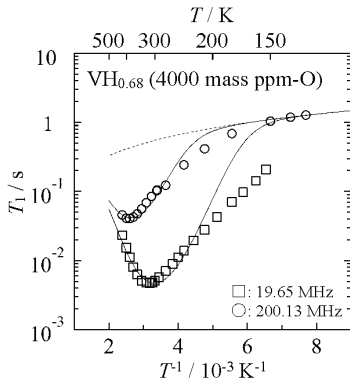


図 5:  $\text{VH}_{0.68}$  (4000 mass ppm-O 相当) の  $^1\text{H}$   $T_1$  の温度依存性。

(3) Al および Fe が V の水素吸蔵放出性能および水素化物中の水素の拡散に及ぼす影響

V 中の Al および Fe が水素吸蔵放出性能に及ぼす影響を明らかにするため、 $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x$  および  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x$  合金を作製した。図 6 および 7 に  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x$  および  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) の 30 における  $P-C$  等温線をそれぞれ示す。図 6 の  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x$  の場合、Al によって 7 MPa における水素吸蔵量が減少し、プラトー領域の平衡水素圧力が上昇することが分かった。Al 量  $x=0.05$  では本測定条件では 2 水素化物相の生成に相当するプラトー領域は観察されなかった。他方、図 7 の  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x$  の場合では、Al に比べて水素吸蔵量の減少は顕著であり、Fe 量  $x=0.03$  においてプラトー領域は観察されなかった。また、Fe 量  $x=0.10$  において  $\text{H}/\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x=0.6 \sim 0.9$  に狭いプラトー領域が観察された。

V の水素吸蔵放出反応に伴う構造変化を明らかにするため、水素濃度  $\text{H}/\text{M}=0.68$  における各水素化物の XRD 測定を行った。図 8 は XRD プロファイルを示したものである。 $\text{VH}_{0.68}$  は回折パターンより BCT 単相であることが分かる。Al 量が増えると、例えば 110 および 101 回折ピークが互いに近づき  $x=0.10$  では BCC 構造に相当する 110 回折ピークのみが観測された。Al 添加により 1 水素化物相が BCT 構造から BCC 構造に変化することが分かった。他方、Fe 量が増えると、2 つの回折ピーク間距離が増加した。また、Fe 量  $x=0.10$  では BCT 相の他に FCC 相の回折パターンも観測された。このことから図 7 における  $\text{H}/\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x=0.6 \sim 0.9$  のプラトー領域は、水素濃度が  $\text{H}/\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x < 1$  であり 2 水素化物相に比べて低いにもかかわらず、FCC 相が生成することによるものと分かった。

過去の我々の研究により、V の 1 水素化物相がもつ BCT 構造は、Mo 添加により格子定数比  $c/a$  が減少して BCC 構造に近づくことが分かっている[4]。この構造変化に伴い水素の占有サイトは O サイトから T サイトに変化する

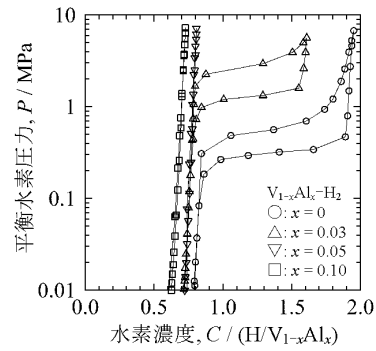


図 6:  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{-H}_2$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 系の 30 における  $P-C$  等温線。

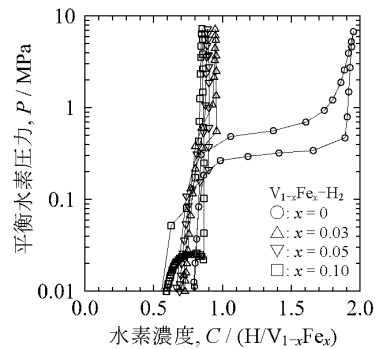


図 7:  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{-H}_2$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 系の 30 における  $P-C$  等温線。

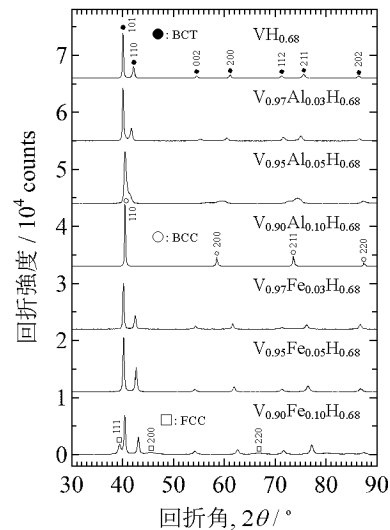


図 8:  $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{H}_{0.68}$  および  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{H}_{0.68}$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) の XRD プロファイル。

ることが  $^1\text{H}$  NMR 測定より明らかにされた。しかし、Cr 添加の場合ではそのような結晶構造および水素の占有サイトの変化は認められていない[6]。これらの結果より、Mo のように V に比べて大きい原子半径をもつ金属元素を V に添加すると、1 水素化物相における結晶構造および水素の占有サイトが変化することが推察された。本研究では、 $\text{V}_{1-x}\text{Al}_x\text{H}_{0.68}$  および  $\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x\text{H}_{0.68}$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) の  $^1\text{H}$   $T_1$  の温度依存性を測定した。その結果、Al 添加により水素の占有サイトが O

サイトからTサイトに変化することが示された。これはMo添加の場合と同様に、Vに比べて原子半径が大きいAlが添加されると、BCT格子中でAl原子に隣接するOサイトのサイズが減少し、水素がTサイトにシフトすることで結晶構造がBCC構造に変わったものと考えられる。他方、FeはCrと同様にVに比べて原子半径が小さいため、Fe添加により1水素化物相の結晶構造および水素の占有サイトが変わらなかったものと考えられる。しかし、Fe添加によって低水素濃度領域( $H/V_{1-x}Fe_x < 1$ )でFCC相が生成する機構については、本研究により明らかにすることはできなかった。

各水素化物の $^1H$  T<sub>1</sub>の温度依存性からEを算出した。図9は本研究により得られたAlおよびFe添加水素化物のEの他に、Mo[4]、Cr[6]およびTi[7]添加水素化物のものについてもまとめたものである。Vに比べて原子半径が大きいMo、AlおよびTiを添加すると格子体積が増加することにより、格子間サイトを占有する水素の拡散速度は速くなる。図9に示されるようにこれらの元素添加によりOサイトのEは低下した。また前述の通り、水素の占有サイトはOサイトからTサイトにシフトし、結晶構造はBCTからBCCに変化する。TサイトのEの値は添加元素の種類および量にほぼ依存せず約17 kJ mol<sup>-1</sup>であったが、この値はOサイトのものに比べて低い。すなわち、Vに比べて大きい原子半径をもつ元素を添加すると、OサイトのEが低下し、さらにOサイトに比べてEが低いTサイトに水素がシフトすることから、水素の拡散速度は速くなる。他方、Vに比べて原子半径が小さいFeおよびCrを添加すると格子体積が減少することにより、OサイトのEは増加する。水素の占有サイトに変化は生じず、水素の拡散速度は遅くなる。

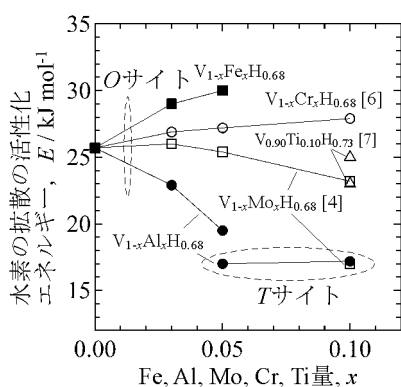


図9:  $V_{1-x}Al_xH_{0.68}$  および  $V_{1-x}Fe_xH_{0.68}$  ( $x=0, 0.03, 0.05, 0.10$ ) 中の水素の拡散の活性化エネルギー  $E$  ( $V_{1-x}Mo_xH_{0.68}$  [4]、 $V_{1-x}Cr_xH_{0.68}$  [6]、 $V_{1-x}Ti_xH_{0.73}$  [7])。

#### (4)まとめ

本研究により、フェロバナジウムに含まれるV以外の元素の中でも、特にFeおよび酸素が水素吸蔵量を低下させ、水素化物相中の

水素の拡散速度を低下させることが分かった。テルミット法にて水素貯蔵材料に用いるV素材を作製する際には、Al量を増やして酸素濃度を低減させ、材料コストに応じてFe量を調整することが提案された。

#### 〔参考文献〕

- [1] D. Mori, K. Hirose, Int. J. Hydrogen Energy, **34** (2009) 4569-4574.
- [2] E. Akiba, H. Iba, Intermetallics, **6** (1998) 461-470.
- [3] M. Tsukahara, K. Takahashi, A. Isomura, T. Sakai, J. Alloys Compd., **265** (1998) 257-263.
- [4] K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, J. Alloys Compd., **507** (2010) 399-404.
- [5] H. Y. Chang, C. A. Wert, Acta Metall. **21** (1973) 1233-1242.
- [6] K. Asano, S. Hayashi, Y. Nakamura, E. Akiba, J. Alloys Compd. **524** (2012) 63-68.
- [7] S. Hayashi, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 2227-2234.

#### 5. 主な発表論文等

〔学会発表〕(計5件)

浅野耕太、林繁信、三村耕司、榎浩利、中村優美子、Vの水素化反応と1水素化物相中の水素の拡散に及ぼす酸素の影響、日本金属学会秋期大会、2012年09月18日、松山。

浅野耕太、林繁信、三村耕司、榎浩利、中村優美子、Effect of Oxygen Content on Hydrogenation of Vanadium and Hydrogen Diffusion in the Monohydride Phase、International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012)、2012年10月24日、京都。

浅野耕太、林繁信、中村優美子、Vの水素化反応と1水素化物相中の水素の拡散に及ぼすAl添加の影響、日本金属学会春期大会、2013年03月28日、東京。

浅野耕太、林繁信、中村優美子、Site Occupation and Diffusion of Hydrogen in the Monohydride Phase of V-Al-H System Studied by  $^1H$  NMR、Gordon Research Conference, Hydrogen-Metal Systems、2013年07月15日、Lucca (イタリア)。

浅野耕太、林繁信、中村優美子、Diffusion of Hydrogen in the Monohydride Phase of the V-H System Suppressed by Fe Substitution、E-MRS 2013 Fall Meeting、2013年09月19日、Warsaw (ポーランド)。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.aist.go.jp/>

#### 6. 研究組織

(1)研究代表者

浅野 耕太 (ASANO Kohta)

産業技術総合研究所・エネルギー技術研究部門・主任研究員

研究者番号：30415640

