

ゾルゲル処理による水素吸蔵合金への耐水性付与

西宮伸幸・檜村一輝

豊橋技術科学大学物質工学系

441-8580豊橋市天伯町雲雀ヶ丘1-1

Water Resistant Hydrogen Storage Alloys Encapsulated with Sol-Gel Derived Shells

Nobuyuki NISHIMIYA and Kazuki Kashimura

Toyohashi University of Technology

1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580

In order to impart resistance against water vapor, a Laves phase alloy, $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{1.5}$, was encapsulated by ceramic cover layer derived from tetraethoxysilane (TEOS), which was one of the raw materials for sol-gel encapsulating method developed earlier. Although TEOS treated samples showed substantially no capacity loss under humidified hydrogen (partial pressure of water: 0.61 kPa), they showed unfavorable increase in apparent equilibrium pressures. Another problem to be resolved was lack of cyclic durability. Isotherms for TEOS treated samples approaches those for untreated ones through cycling. An improvement comprising introduction of rubber-like segments into sol-gel capsules brought about durability on cycling. Extrinsic loss of hydrogen capacity was minimized for a typical BCC alloy, $\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{V}_{0.8}$, which was assessed by a temperature swung hydriding-dehydriding cycles.

Keywords: hydrogen storage alloy, sol-gel method, water resistance

1. 緒言

水素吸蔵合金を固体高分子形燃料電池の水素供給材料に用いた場合、固体高分子膜から拡散してくる水蒸気によって水素吸蔵合金が劣化する懸念がある。比較的水蒸気に強い LaNi_5 の場合でも、300 ppmの水蒸気を含む水素雰囲気下では水素吸蔵容量が顕著に低下する[1]。水素吸蔵合金が空気に触れると発火したり酸素による容量低下が起ったりするが、200 ppmの水蒸気が引き起すダメージは酸素100 ppmによるダメージと同等であるという研究例があり[2]、水素中の水分は水素吸蔵合金を実用化する際に問題を起す可能性がある。 ZrMn_2 は種々のC14型Laves相合金の母合金であり、燃料電池への応用を含む種々の目的に応じた平衡圧を有する多元合金に修飾できるが[3,4]、 ZrMn_2 自身は水に弱く、一晩水に浸漬すると水素吸蔵能力を失う[5]。テトラエトキシシラン(TEOS)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、酸触媒および水を原料とするゾルゲル法由来の皮膜で合金を被

覆すると水に対して耐久性を持つようになるが、この方法で十分な耐水性を得るには被覆処理による質量増加を数十%とせねばならず、また、皮膜形成処理そのものもたらす容量劣化がゼロではない[5,6]。

そこで本研究ではゾルゲル法と同等の皮膜形成反応をTEOSと合金表面の自然酸化皮膜の間で行わせることを試み、被覆処理による質量増加が数%以下という条件で耐水性を付与する方法を探索した。また、TEOS由来のシリカ系の膜では水素化-脱水素化の際の試料の膨張-収縮による皮膜の割れが懸念されたため、シリコーンゴムの前駆体をTEOSと混和させる新規なゾルゲル法についても検討した。さらに、従来の耐水性評価が水素吸蔵合金を水に入れるという苛酷な実験であった[5,6]のを改め、実際に受けるダメージに近い水蒸気被毒を厳しい条件で与えて評価した。 ZrMn_2 基C14型Laves相合金の中で平衡圧が高く水素容量も大きい $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{1.5}$ を主として用い、室温と353 Kの間の温度スウィングでサイクリング評価を行う最終段階では、平衡圧が更に高いTi-Cr-V系

BCC合金[7,8]を使用した。

2. 実験

(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}合金はアルゴン雰囲気中で高周波溶解して製造し、窒素雰囲気下でステンレス製乳鉢を用いて粉碎した後、623 Kでの真空脱ガスと3.5 MPaの水素による水素化を7回繰り返して活性化した。Ti-Cr-V系BCC合金としては株式会社日本製鋼所から提供されたTi_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8}を同様に活性化してから使用した。

耐水性付与のための処理は、活性化処理後水素雰囲気中で室温まで放冷した粉体を窒素雰囲気下でTEOSに24 h浸漬することによって行い、濾過後真空乾燥して試料とした(TEOS処理とよぶ)。比較のために行ったゾルゲル処理(SG処理)は従来の処方どおりであり[5,6]、TEOS、水、メタノールおよびリン酸を原料として得られるゾルに活性化処理後の粉体を浸漬し、真空乾燥することによって試料を得た。これらの処理による試料質量の増加は、天秤で直接秤量する方法および炭素分析に基づく推算によって数値化した。炭素分析にはHORIBA 金属中炭素分析装置 EMIA-110を使用した。TEOS由来のシリカ系の膜にシリコーンゴムの前駆体を混和させた新規なゾルゲル法(SSG処理とよぶ)は、ジメチルジメトキシシラン、水酸化ナトリウム水溶液およびメタノールを原料として調製したゾルにTEOSを加え、一様なゾルとしたものに活性化処理後の粉体を浸漬し、真空乾燥することにより実施した。

99.99%の水素の水素吸収等温線および0.61 kPa (273 Kの水の飽和蒸気圧)の水蒸気が共存するもとの水素吸収等温線を測定し、両者の比較により試料の耐水性を評価した。試料の前処理として623 Kで2 hの真空排気を行い、等温線測定は容量法で水素吸収の平衡時間を2 hとして行った。ほかに、試料の前処理後に0.61 kPaの水蒸気に24 h触れさせ、その後で等温線を測定する評価も行った。水素の吸蔵放出を繰り返した際のサイクリング耐久性は、真空を用いる方法と大気へ水素放出させる方法の2種で評価した。各々50サイクルからなる。前者は、298 K、1.5 MPa、0.25 hの水素吸収および353 K、0.5 hの真空脱水素からなり、後者は、298 K、1.5 MPa、0.25 hの水素吸収および353 K、0.5 hの逆止弁を介した大気中への水素放出からなる。この時も、測定装置に設けた水だめを氷水で定温に保ち273 Kの飽和水蒸気を測定装置に拡散

させることにより、水蒸気共存の影響を評価した。

3. 結果

本研究で使用した2種の合金(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}およびTi_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8}の水素吸蔵等温線を、それぞれ活性化直後と0.61 kPaの水蒸気による24 hのダメージ後とで比較してFig. 1およびFig. 2に示す。水蒸気ダメージ後の等温線は僅かに左方にシフトしたように見え、水素容量の低下はゼロではない。実際の値で比較すると、Fig. 1の“original”の高圧部分の3点は0.74、1.09、1.57 MPaでそれぞれ1.69、1.71、1.72 wt.%であるのに対して、“after damage”の高

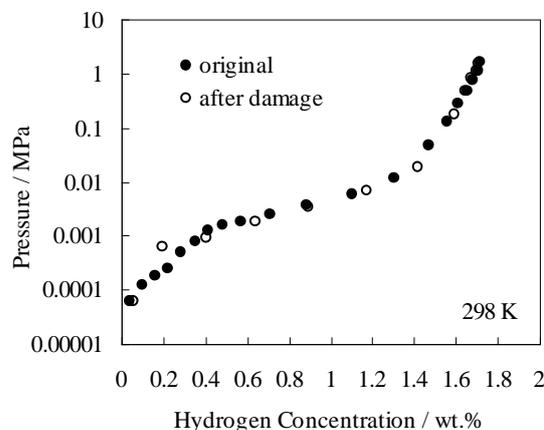


Fig.1 Hydrogen absorption isotherms at 298 K for as-activated (Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5} (original) and the one after damaged under 0.61 kPa of water for 24 h.

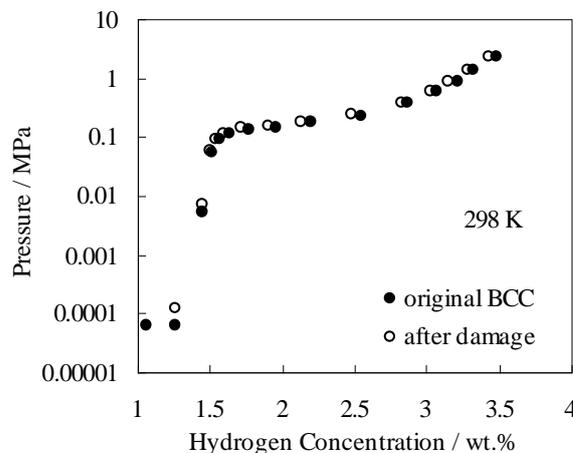


Fig.2 Hydrogen absorption isotherms at 298 K for as-activated Ti_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8} (original BCC) and the one after damaged under 0.61 kPa of water for 24 h.

圧部分の3点は0.77、1.11、1.45 MPaでそれぞれ1.68、1.70、1.71 wt.%であり、0.5%程度の水素容量低下が認められる。なお、本論文では、固相の水素濃度wt.%は、全て、水素吸蔵材料の質量に対する水素の質量という形で表示している。Fig. 2のTi_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8}の水素吸蔵等温線から同様の計算を行うと、このBCC合金の容量低下は1.5%程度である。

TEOS処理した(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}合金の水蒸気共存下および非共存下での水素吸収等温線を未処理合金と比較してFig. 3に示す。未処理の“original”は水分が共存するとほとんど水素を吸収しないのに対して、TEOS処理した“TEOS”では、水蒸気共存下でも水蒸気が無い場合と同様の水素貯蔵量を示している。TEOS処理によってできた皮膜が合金に耐水性を付与したように見える。炭素分析によると、この時の“TEOS”は1.3 wt.%の炭素を含有していた。金属酸化物を触媒としてTEOSを室温でゲル化させた時の組成はNMRによってSiO_{1.5}OC₂H₅と推測されており[9]、未処理の合金の炭素含有量は0.1 wt.%以下だったので、“TEOS”にはTEOS由来の含炭素皮膜ができていない可能性が高い。1 MPaの圧力付近では未処理合金が飽和近くまで水素吸収しているのに対して、“TEOS”では飽和に達していない。未処理の試料に比べて平衡圧が上がったように見える。

Fig. 3の未処理合金の等温線で水蒸気共存の場合の最初の点(平衡圧が一番低い点)を得た時の気相には、0.36

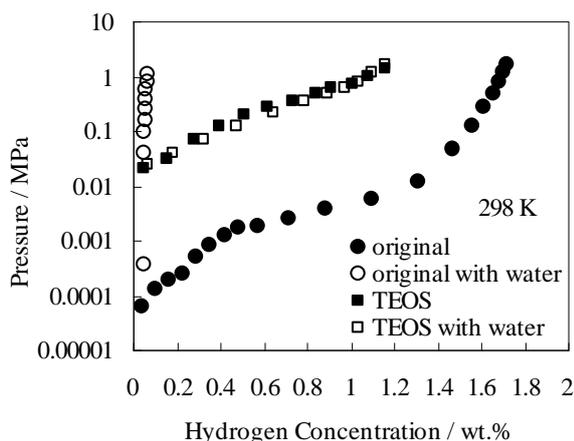


Fig.3 Hydrogen absorption isotherms at 298K in the absence of water for as-activated (original) and TEOS treated (TEOS) (Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5} and those in the presence of water for uncoated (original with water) and TEOS treated (TEOS with water) ones.

kPaの水素と0.61kPaの水蒸気が存在していた。気相の物質の63%を水が占めている。等温線を測定する際の導入水素圧を意図的に変え、水の割合を35%に下げると、Fig. 4のように水素吸収が増加した。図の△印の圧力最低の点が水分35%に対応している(水素1.14 kPa、水蒸気0.61kPa)。その35%の点に至るまでの間を平衡待ち時間0.15 hで水分割合を52%からだんだん下げていく過程では等温線が横になって水素が順調に吸蔵されたのに対して、水分35%の点で待ち時間を2 hにした途端に等温線が

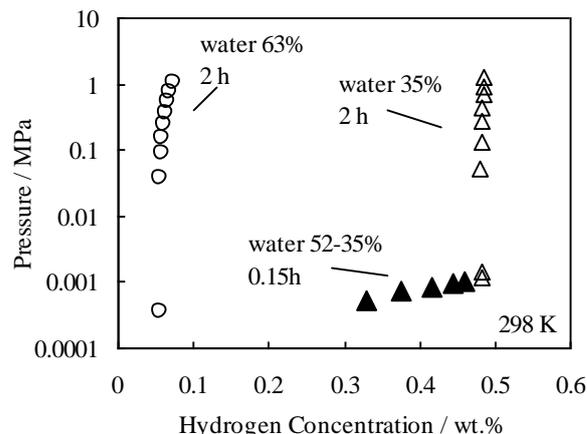


Fig.4 Variation of hydrogen pressures with concentration at 298K under varied proportions of water vapor for as-activated (Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5} with equilibrating time varied.

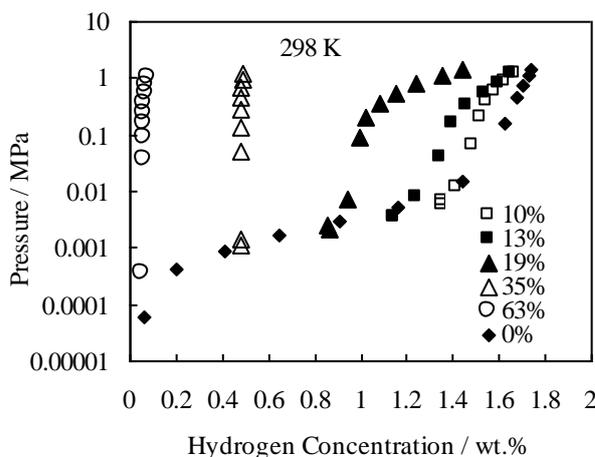


Fig.5 Variation of hydrogen pressures with concentration at 298K under varied proportions of water vapor for as-activated (Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5} with equilibrating time 2 h.

立ち上がっている。待ち時間を2 hに揃えて種々の水分割合で最初の点を測定した場合の等温線を、水蒸気が共存しない場合の等温線と重ねて示したものがFig. 5である。いずれの等温線においても、最初の点は水蒸気非共存の等温線上にあり、そこから圧力を上げていくと等温線が急激に立ち上がり、水素吸収しにくくなる傾向が認められる。つまり、最初系内に導入された水素を水分非共存の等温線に従って合金が吸収し、その平衡点での静置時間が0.15 hであれば続いて導入される水素を再び水分非共存の等温線に従って吸収するが、平衡点での静置時間が2 hになると、その後の水素吸収が抑制されている。

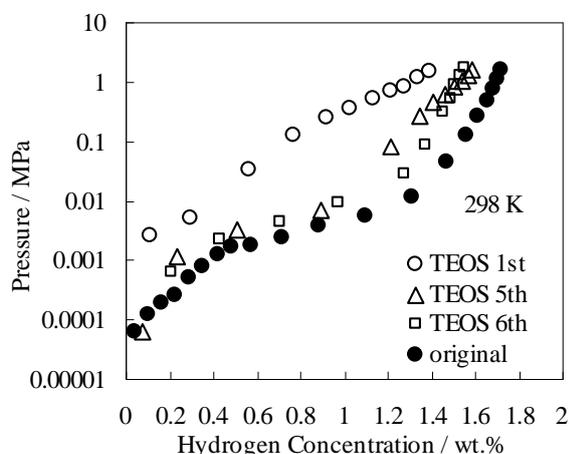


Fig.6 Repeated hydrogen absorption isotherms at 298 K for TEOS treated $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}$ in the absence of water.

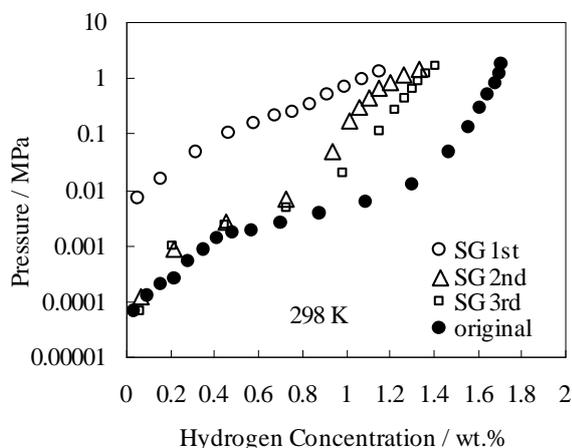


Fig.7 Repeated hydrogen absorption isotherms at 298 K for SG treated $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}$ in the absence of water.

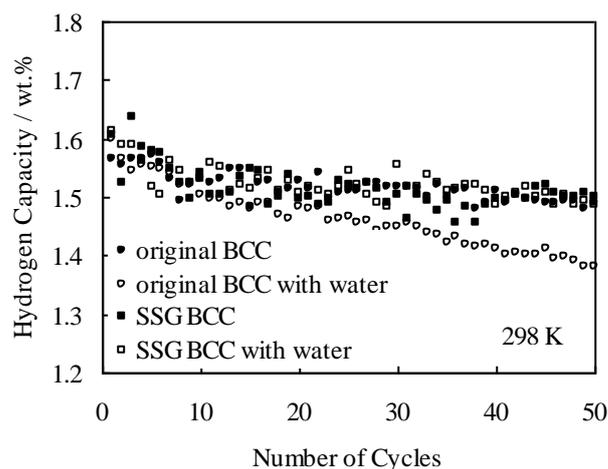


Fig.8 Cyclic dependence of hydrogen absorption capacity as measured by a belching out method in the absence and presence of water vapor for as-activated (original BCC) and SSG treated (SSG BCC) $Ti_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8}$.

TEOS処理をすると等温線のこのような立ち上がりが起らず、水素吸収が水蒸気によって阻害されない。

Fig.6は別のロットのTEOS処理試料の等温線を繰り返し測定した時の変化を示す。水素吸収を繰り返すたびに“original”の等温線に近づいている。TEOS処理によってできた皮膜が水素吸収を繰り返すうちに割れ、地金が出て来たのが原因であると考え、皮膜を厚くする対策を検討した。ゾルゲル処理(SG処理)を施した際の結果をFig. 7に示すが、第1回目と2回目の間で大差があり、やはり“original”の等温線に近づいている。現象の理解は不十分であるが、水素貯蔵材料に繰り返し耐久性を持たせるには体積変化しても割れない皮膜にする必要があると判断し、皮膜に伸縮性を持たせる処方の開発に取り組んだ。

シリコーン鎖をゾルゲル法で生成させる方法[10]を参考にし、触媒の種類や量、ジメチルジメトキシシランとTEOSの比などを変え、放置した時にガラス状の固形物とならない処方(SSG処理)を探索した。水酸化ナトリウム水溶液を触媒とし、ジメチルジメトキシシラン対TEOSの質量比が3:1の時に得られた結果をFig. 8に示す。 $(Ti_{0.5}Zr_{0.5})(Fe_{0.2}Mn_{0.8})_{1.5}$ 合金に代えて $Ti_{0.1}Cr_{0.1}V_{0.8}$ を用いた理由は、298 K、1.5 MPa、0.25 hの水素吸収および353 K、0.5 hの真空脱水素からなるサイクリングでは水素容量の劣化が未処理合金でも起らず、SSG処理の効果を評価できなかったためである。298 K、1.5 MPa、0.25 hの水素吸収および353 K、0.5 hの逆止弁を介した大気中へ

の水素放出からなるサイクリングで初めてFig. 8に示されるSSG被覆効果が認められたが、この実験のためには $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{1.5}$ 合金の平衡圧では値が低すぎた。最初の10サイクルあたりまではどの試料も容量低下を示すが、それ以降は未処理で水分共存の場合に水素吸蔵容量が減るだけで、他のものではほぼ一定の水素容量が維持されている。SGG処理によってBCC系合金固有の容量低下[7]を抑えることはできないが、水分共存による見掛けの容量低下も、皮膜形成処理そのものがもたらす容量低下もゼロにすることができた。

4. 考察

Fig. 3においてTEOS処理した試料は耐水性を有するように見える。本研究の目的が達成されたかに見えるが、TEOS処理そのものによる水素容量低下が問題にならない程度かどうか、Fig. 3からは判断できない。未処理のもの比べて等温線の形状が違いすぎている。炭素分析値1.3 wt.%およびゲルの典型的な組成 $\text{SiO}_{1.5}\text{OC}_2\text{H}_5$ [9]から推算すると、TEOS由来の含炭素皮膜は4 wt.%程度の割合を占めている。見掛け上平衡圧が高くなったように見える原因は、速度論的なものである可能性がある。皮膜が水素透過のバリアとなって吸収反応を高圧側へシフトさせたものと考えている。測定時に平衡を得るための待ち時間は2 hであり、0.1 h後の系の水素圧は2 h後の水素圧と数%の差しかないが、TEOS処理品では真の平衡には到達していない可能性を否定できない。Fig. 7で検討したSG処理の際の質量増加は7.9 wt.%であり、TEOS処理よりも皮膜を厚くする狙いが達成された可能性が高いが、Fig. 6と比べると繰り返し耐久性は改善されていない。皮膜による被覆効果は合金に接する層がどの程度緻密になっているかによって支配され、その外に厚い膜を堆積させても効果は限定的であるらしい。

TEOS処理をすると、Fig. 4およびFig. 5で見られた等温線の立ち上がりは起らず、水素吸収が水蒸気によって阻害されない。しかし、Fig. 6のように等温線が変形して未処理のものに似た形状になった際は、水蒸気共存下の等温線がFig. 4およびFig. 5のような立ち上がりを見せるようになった。水素の吸収放出に伴う体積変化によって皮膜に割れが入るのが原因だと推測しているが、未だ証明できていない。また、未処理合金で観察された等温線の立ち上がりも、水による表面酸化が原因だとは考えに

くい。実際、Fig. 5の実験の後、試料を623 Kで2 h真空排気してから水分非共存で等温線を測定したところ、Fig. 1の活性化直後の等温線が再現された。試料表面に吸着した水が互いに水素結合して水素に対するバリアをつくる、この過程は緩慢に進行するため平衡点での静置時間が2 hになるとバリア機能を発揮できるが静置時間が0.15 hであればバリアが未完成なので続いての水素吸収を阻害しない、623 Kで2 h真空排気すると蒸発し去るため後に影響を残さない、という一連の仮定で現象が説明できると考えている。TEOS処理をすると表面が親水的ではなくなるため(別途アルミ板上に形成した膜の水に対する接触角は90°程度)、水膜形成が阻害される結果、水蒸気共存下でも等温線形状が変化しないのであろう。この解釈が真であれば、Fig. 3のような測定で耐水性が評価できたとは言い切れない。Fig. 8のような測定が望ましいと考えられる。

ジメチルジメトキシシラン対TEOSの質量比が3:1の時にFig. 8に示す耐水性が得られたが、この時の処理による炭素量の増分は0.02 wt.%であった。 $\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{V}_{0.8}$ 合金粉末上のゲルの組成が不明なので、加水分解の割合が最も進んだ状態を仮定してこの炭素量から最大の皮膜質量を見積ると、0.3 wt.%となる。SEM観察によって得られた $\text{Ti}_{0.1}\text{Cr}_{0.1}\text{V}_{0.8}$ 合金粉末の直径約10 μm を用い、皮膜の密度として1.2 g cm^{-3} を仮定すると、皮膜の厚さは0.01 μm の数倍程度と計算できる。これが最大厚みなので、実際は0.01 μm 程度だと考えている。皮膜による被覆効果は合金に接する層の緻密さに支配されるという上述の仮説と矛盾しない。今後は、皮膜構造の解析や耐水性付与機構を明らかにするとともに、真空排気によって元に戻ることのない不可逆的なダメージに対する耐久性が付与されているかどうかとも評価する必要がある。

5. 結言

テトラエトキシシラン(TEOS)単体またはこれを主剤とするゾルにLaves相合金 $(\text{Ti}_{0.5}\text{Zr}_{0.5})(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{1.5}$ を浸漬し、水蒸気共存下でも水素の吸蔵放出が可能な水素貯蔵材料を開発した。TEOS単体および従来のゾルゲル法の処方では水素の吸蔵放出を繰り返すと皮膜の割れが原因と考えられる性能劣化が起るが、シリコーン鎖からなる柔軟なセグメントを介在させる改良(SSG法とよぶ)により、50回の水素吸蔵放出後も外因劣化の無い水素貯蔵複

合材料を得た。

謝 辞

本研究の遂行に多大な支援をくださいましたガステックサービス株式会社、BCC合金をご提供いただきました株式会社日本製鋼所 兜森俊樹氏および株式会社鈴木商館 鈴木讓氏に厚く御礼申し上げます。

参考文献

1. G. D. Sandrock and P. D. Goodell; *J. Less-Common Metals* **73**, 161-168 (1980).
2. K. Nishimura, K. Sato, Y. Nakamura, C. Inazumi, K. Oguro, I. Uehara, S. Fujitani and I. Yonezu; *J. Alloys and Compounds* **268**, 207-210 (1998).
3. A. Suzuki, N. Nishimiya, S. Ono, S. Higano and K. Kamino; *Chemistry Lett.* 75-78 (1982).
4. Y. Komazaki, M. Uchida, S. Suda, A. Suzuki, S. Ono and N. Nishimiya; *J. Less-Common Metals* **89**, 269-274 (1983).
5. N. Nishimiya, M. Suzuki, T. Wada, A. Matsumoto and K. Tsutsumi; *Hydrogen Energy Progress* **XII** 1065-1074 (1998).
6. N. Nishimiya and K. Kashimura; *Int. J. Hydrogen Energy*, to be published (2006).
7. T. Kabutomori, H. Takeda, Y. Wakisaka and K. Ohnishi; *J. Alloys and Compounds* **231**, 528-532 (1995).
8. E. Akiba and H. Iba; *Intermetallics* **6**, 461-470 (1998).
9. M. Salou, S. Yamazaki, N. Nishimiya and K. Tsutsumi; *Colloids and Surfaces* **A139**, 299-310 (1998).
10. 飯田、中村、澤; *電学論* **A119**, 1005-1010 (1999).