

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20560615

研究課題名(和文) 水素吸放出サイクル時に導入される格子欠陥の解明と水素吸蔵合金の高寿命化への応用

研究課題名(英文) A study on defect formation in hydrogen absorbing alloys during hydrogen absorption-desorption cycling

研究代表者

荒木 秀樹 (ARAKI HIDEKI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：20202749

研究成果の概要(和文)：水素吸蔵合金は、クリーンエネルギーへの転換に欠かせない材料である。LaNi₅系合金は水素吸蔵合金として実用化されている合金であるが、水素吸蔵・放出を繰り返すことによって、吸蔵量が低下するなどの性能劣化が起こることが問題となっている。本研究では、248KにおけるLaNi₅およびLaNi_{4.8}Sn_{0.2}合金の水素吸蔵・放出繰り返しによる劣化過程を、陽電子寿命測定を用いて調べ、水素化物生成過程で形成される格子欠陥が水素吸蔵量低下の原因であることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Hydrogen absorbing alloys are ingredients essential for switching to clean energy. LaNi₅-based alloys are most frequently used as hydrogen storage materials for electrodes of rechargeable batteries, purification of hydrogen and so on, and it is known that their reversible hydrogen absorbing capacities are decreased by the hydrogen absorption-desorption cycling. In this work we have studied, with positron lifetime spectroscopy, the degradation of LaNi₅-based alloys during the pressure-induced cycling at 248K, and revealed that the decrease in hydrogen absorbing capacity is attributed at least partly to lattice defects formed during hydriding.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：格子欠陥

1. 研究開始当初の背景

水素は、環境を汚染しないクリーンな燃料であり、水素+酸素=水+エネルギーのリサイクルを完成させることにより、燃料資源の枯渇問題、地球環境問題を解決できる。このため、水素エネルギー・システムの実現のために、水素吸蔵合金として

(1) 使用しやすい温度で水素を吸蔵・放出す

ること(たとえば、水素吸蔵：室温、1MPa、水素放出：100°C、0.1MPaが目安)

(2) 有効水素吸蔵量(有効吸蔵水素量/合金重量または容積)が高いこと(たとえば、有効水素吸蔵量 3mass%がWE-NET計画での目標値。)

(3) 安定で使用寿命が長いこと

(4) 安価であること

が求められている。水素吸蔵合金としては、これまでに AB_5 型 ($LaNi_5$ 、 $MmNi_5$ など)、 AB_2 型 ($TiMn_{1.5}$ 、 $ZrMn_2$ など)、 AB 型 ($TiFe$ 、 $TiNi$ など)、 V 系 ($V(Ti, Cr)$ など)、 Mg 系 (Mg_2Ni など) が開発されているが、現在、工業的に最も多く利用されているのは AB_5 型合金である。そこで、本研究では AB_5 型水素吸蔵合金の基本 2 元系合金 $LaNi_5$ を取り上げる。

水素吸蔵・放出繰り返しによる $LaNi_5$ 系合金の劣化は、1980 年に Cohen らによる報告 [1-1] が、最初である。彼らは、 $LaNi_5$ 合金を水素圧力 21.4atm のもとで室温と 573K の間で往復させることによって水素の吸蔵・放出を 1550 回繰り返すと、水素の有効吸蔵量が当初のわずか 26%まで低下することを発見した。その後、同様の劣化現象は一定温度の元で水素圧を増減して水素吸放出行う圧力サイクルによっても生じることが、Schlapbach らによる研究 [1-2] で明らかになり、その原因解明が望まれている。

参考文献

[1-1] R. L. Cohen, K. W. West and J. H. Wernick, *J. Less-Common Met.*, **73**(1980), 273.

[1-2] L. Schlapbach, A. Seiler, F. Stucki, P. Zuercher, P. Fischer and J. Schefer, *Z. Phys. Chemie Neue Folge* **117**(1979), 205.

2. 研究の目的

Cohen らは、「被毒」(poisoning, 不純物による汚染。酸化も含む)などの外的要因を総て排除した理想的な実験を行っても、 $LaNi_5$ 系合金の有効水素吸蔵量は水素吸蔵・放出サイクルを繰り返すと減少することを示し、劣化は水素吸蔵合金自らの内的(intrinsic)要因によることを明らかにした [2-1]。Cohen ら [2-1] は、この内的要因の例として、不均化反応 (disproportionation reaction) $LaNi_5H_x \rightarrow LaH_{x/2} + 5Ni + H_2$ が起こっているためであると推論したが、実験的確認を得てはいない。

Bowman らは最大 60%に低下するほどまで水素吸蔵・放出サイクルを繰り返した $LaNi_5$ 系合金を X 線回折と透過電子顕微鏡で調査した [2-2]。水素吸蔵・放出サイクルを沢山経験し激しく劣化している試料ほど不均化反応の生成物である LaH_x 相と Ni 相の存在量が多いことを示し、劣化の原因は不均化反応であると結論づけている [2-2]。

しかし、彼らの実験は、室温と 500K の間を行き来させる熱サイクルによって水素を吸蔵・放出させた場合のみしか行っておらず、低温において水素吸蔵・放出サイクルを繰り返した際に起こる劣化のメカニズムについては不明である。さらに言えば、 $CaCu_5$ 規則構造 ($P6/mmm$) を有する $LaNi_5$ 相中の Ni 原子の拡散速度は低温においては相当遅いため、低温での水素吸蔵・放出サイクル中に不均化反応

が吸蔵量を数十%も低下させるほど進行するとは考えられない。低温における劣化挙動の原因は、不均化反応以外であると推定されるが、その原因は未だ不明である。水素吸蔵合金の (1) 水素の貯蔵・輸送用途、(2) 二次電池の水素電極用途や (3) 水素の分離・精製用途での利用を考えると、低温における水素吸蔵・放出繰り返しによる水素吸蔵合金の劣化の原因究明は、極めて重要である。

本研究では、水素吸蔵合金として現在最も広く利用されている $LaNi_5$ 系水素吸蔵合金を取り上げ、陽電子消滅法を用いて水素吸蔵・放出サイクル中に導入される格子欠陥の種類と量を明らかにして、各種の格子欠陥がどのようにして水素吸蔵特性の劣化を引き起こすのか、を明確にする。この結果に基づき、使用寿命の長い水素吸蔵合金開発指針を得ることが目的である。

参考文献

[2-1] R. L. Cohen, K. W. West and J. H. Wernick, *J. Less-Common Met.*, **73**(1980), 273.

[2-2] R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn, C. K. Witham and B. Fultz, *J. Alloys Compd.* **217**(1995), 185.

3. 研究の方法

高周波溶解およびアーク溶解にて、 $LaNi_5$ と $LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$ 合金を溶製した。それらを Ar 雰囲気中、1223K、36ks の均質化処理を行い、その後、粉碎して粉末にした。その後、この粉末にする際に試料に導入された格子欠陥を完全に除去するために、1223K、14.4ks において熱処理を試料に施した。

水素吸蔵・放出サイクル試験は、248K の一定温度において、3MPa の水素圧力下で水素化を行い、その後、ローターリーポンプで真空排気することによって脱水素化を行うサイクルを繰り返すことによって行った。最初の 5 サイクルの間は、十分に試料を活性化させるため、水素化と脱水素化のホールディング時間は 18ks で行い、十分に活性化したその後のサイクルでは、ホールディング時間は 1.8ks に短縮した。

Sieverts' method を用いて、P-C 曲線を測定し、試料の水素吸蔵量を評価した。陽電子寿命測定は、190ps の時間分解能 (FWHM) を有する fast-fast timing coincidence system を用いて測定を行った。線源成分および分解能関数は、RESOLUTION [3-1] を用いて決定し、陽電子寿命スペクトルは POSITRONFIT EXTENDED プログラム [3-2, 3-3] を用いて解析を行った。また、不均化反応による生成物を検出するために、 $CuK\alpha$ 線を用いた粉末 X 線ディフラクトメータ測定も行った。

参考文献

[3-1] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen and N. Pederson, *Comput.*

Phys. Commun. **23**(1981), 307.

[3-2]P.Kirkegaard and M.Eldrup, Comput. Phys. Commun. **3**(1972), 240.

[3-3]P.Kirkegaard and M.Eldrup, Comput. Phys. Commun. **7**(1974), 401.

4. 研究成果

図 1 および 2 に、 LaNi_5 および $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の(a)水素化前、(b)1 サイクル後、(c)100 サイクル後、(d)300 サイクル後の XRD プロファイルを示す。 LaNi_5 および $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の水素化前のプロファイルは、鋭い回折ピークを示し、その回折ピークは CaCu_5 構造を有する相ただ一つで指数づけすることができた。 LaNi_5 および $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ はどちらも、回折ピークの幅が、サイクル数とともにかなり増加した。その増加速度は、 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の方が LaNi_5 より明らかに小さく、Bowman ら[4-1]の研究結

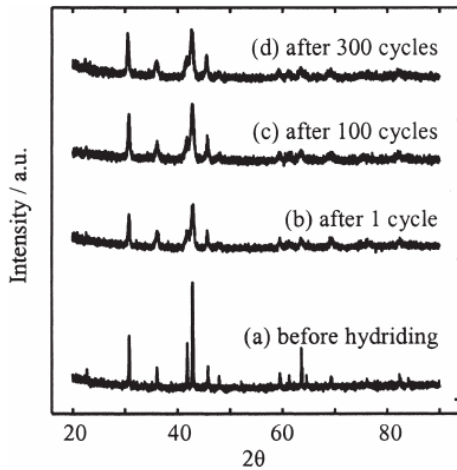


図 1 LaNi_5 の XRD プロファイル(a)水素化前、(b)1 サイクル後、(c)100 サイクル後、(d)300 サイクル後。

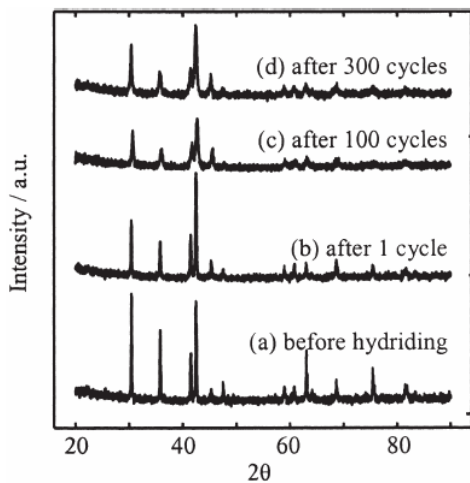


図 2 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の XRD プロファイル(a)水素化前、(b)1 サイクル後、(c)100 サイ

果とよく一致している。しかし、後に示すように、 LaNi_5 の水素化-脱水素化サイクル 300 サイクル後には、吸放出可能な水素吸蔵量はおよそ 40%も減少しているにもかかわらず、その XRD プロファイルにおいてさえ、不均化反応の生成物、すなわち、 LaH_x および Ni の回折ピークは見られなかった。

図 3 は、サイクル試験中の LaNi_5 および $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の水素吸蔵量と陽電子平均寿命の変化を示している。サイクル試験の最初では、 LaNi_5 の水素吸蔵量は $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の吸蔵量より大きい、サイクル試験が進むほど LaNi_5 の水素吸蔵量は著しく減少するのに対して、 $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の水素吸蔵量は、ほとんど変化しない。そして、水素化-脱水素化 100 サイクル後には、ついに、 LaNi_5 の水素吸蔵量は $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の吸蔵量より小さくなる。 LaNi_5 と $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の間の劣化挙動のこの違いは、Bowman ら[4-1]の研究の中で見つけられた挙動と類似しているが、本研究の XRD プロファイルの結果は、この劣化が不均化反応に原因があるのではないことを示している。

水素化前の LaNi_5 および $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の陽電子平均寿命は、どちらも 128ps であり、この結果はどちらの試料中にも、陽電子寿命法の検出限界より低い濃度の空孔と転位しか存在していないことを示している。そこに 1 回の水素化-脱水素化サイクルを施すと、 LaNi_5 の陽電子平均寿命は、182ps まで増加し、水素化-脱水素化を 100 サイクル施すと 193ps

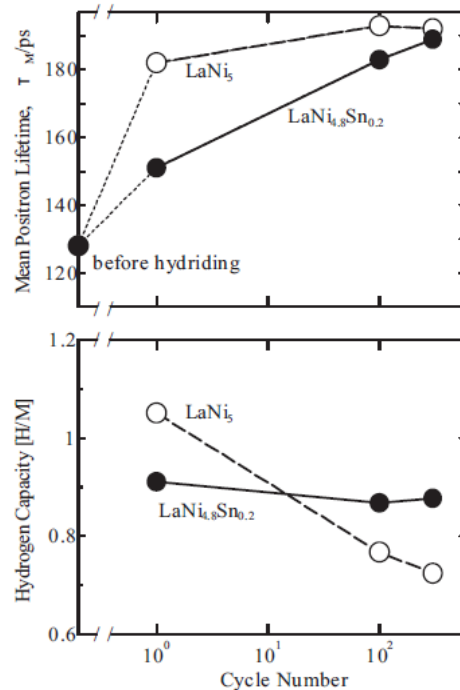


図 3 LaNi_5 と $\text{LaNi}_{4.8}\text{Sn}_{0.2}$ の水素吸蔵量と陽電子平均寿命の水素化-脱水素化サイクル試験中の変化

まで増加し、その後は飽和する。水素化-脱水素化1サイクル後の陽電子平均寿命でさえ、電子線照射によって得られた単空孔中の陽電子寿命160ps[4-2]よりずっと高いので、水素化によって空孔クラスターが形成されていることは明らかである。榊ら[4-3]は、温度296K、水素圧力3MPa下において、十分に水素化することによって形成された原子空孔濃度は、Wuら[4-4]の論文に基づいて十分に水素化されることによって形成される転位密度を $4.8 \times 10^{12} \text{cm}^{-2}$ と仮定すると、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$ の範囲にあり、残留水素は主に原子空孔と空孔クラスターにトラップされ、原子空孔と空孔クラスターが消滅する450~650Kの温度範囲において放出されると考えられることを報告している。水素化によって形成された原子空孔に数個の水素原子がトラップされ、サイクル試験温度においては放出されないと仮定すると、数百回の水素吸放出サイクル後の吸放出可能な水素吸蔵量減少を説明し得る原子空孔濃度は、 10^{-1} のオーダーである。その濃度は、1回の水素吸放出サイクルによって形成される原子空孔濃度を考慮すると、可能性がある。それゆえ、本研究で得られた劣化は少なくとも一部は、水素化によって形成された原子空孔に水素がトラップされているためであると考えらるべきである。LaNi_{4.8}Sn_{0.2}中の平均陽電子寿命は、サイクル数とともに単調に増加するが、しかし、その増加率は明らかにLaNi₅のそれより小さい。この結果は、水素化と脱水素化の間の*in-situ*陽電子寿命測定の結果[4-5]、つまり、LaNi_{4.8}Sn_{0.2}の水素化によって導入された転位と原子空孔は、LaNi₅と比べて、低い濃度であり、なおかつ、原子空孔は脱水素化によってほとんど取り除かれるという結果とよく一致している。さらに、測定された1サイクル後のLaNi₅と100サイクル後のLaNi_{4.8}Sn_{0.2}の陽電子平均寿命は、ほとんど等しいが、転位密度が 10^{10}cm^{-2} のオーダーであると見積もられる[4-5]水素化-脱水素化100サイクル後でのLaNi_{4.8}Sn_{0.2}中の原子空孔濃度は、転位密度が 10^{12}cm^{-2} のオーダーであると見積もられる[4-4]水素化-脱水素化1サイクル後のLaNi₅中の原子空孔濃度より2オーダー低い。これは、原子空孔はサイクル試験されている試料中で転位と競合して陽電子をトラップするためである。たとえ、原子空孔が水素原子をトラップし、簡単には放出しないと仮定しても、 10^{-3} オーダーの原子空孔は、水素吸放出可能な水素吸蔵量の劣化にほとんど影響を与えない。それゆえ、Snの添加が原子空孔の形成を抑制し、その結果、水素吸放出可能な水素吸蔵量の減少の抑制に繋がっていると本研究は示している。

参考文献

[4-1]R. C. Bowman, Jr., C. H. Luo, C. C. Ahn,

C. K. Witham and B. Fultz, J. Alloys Compd. 217, 185(1995).

[4-2]H. Nakamura, Y. Nakamura, S. Fujitani and I. Yonezu, Int. J. Hydrogen Energy 21, 457(1996).

[4-3]K. Sakaki, H. Araki and Y. Shirai, Mater. Trans., 43, 1494(2002).

[4-4]E. Wu, E. H. Kisi and E. Mac A. Gray, J. Appl. Crystallogr. 31, 356(1998),

[4-5]K. Sakaki, Y. Nakamura, Y. Shirai, R. C. Bowman, Jr. and E. Akiba, Proceedings of the MRS Fall Meeting 2005, Boston, Massachusetts, USA, 27 November-1 December 2005.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計3件)

(1) Kouji Sakaki, Ryosuke Date, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yumiko Nakamura, Yasuharu Shirai, Robert C. Bowman Jr., Etsuo Akiba, "Behavior of vacancy formation and recovery during hydrogenation cycles in LaNi_{4.93}Sn_{0.27}", Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 477巻, 2009年, 205-211.

(2) Kouji Sakaki, Etsuo Akiba, Masataka Mizuno, Hideki Araki, Yasuharu Shirai, "The effect of substitutional elements (Al, Co) in LaNi_{4.5}M_{0.5} on the lattice defect formation in the initial hydrogenation and dehydrogenation", Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 473巻, 2009年, 87-93.

(3) Masataka Mizuno, Hideki Araki and Yasuharu Shirai, "First-principles study of vacancy formation in LaNi₅", Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有, 20巻, 2008年, 275232-1-275232-5.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荒木 秀樹 (ARAKI HIDEKI)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：20202749