

	あさのこうた
氏名	浅野 耕太
授与学位	博士(工学)
学位授与年月日	平成17年3月25日
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
学位論文題目	LaNi ₅ 基合金の水素吸放出過程に関する研究
指導教員	東北大学教授 小池 淳一
論文審査委員	主査 東北大学教授 小池 淳一 東北大学教授 岡田 益男 東北大学教授 深道 和明 岩手大学教授 飯島 嘉明

論文内容要旨

第1章 序論

大気汚染や地球温暖化などの環境問題が顕在化している現在、クリーンな二次エネルギーである水素を利用したシステムの確立が期待されている。水素エネルギーは電力との相互の変換が容易であり、現段階では主な水素エネルギーの用途として燃料電池への燃料供給が考えられている。したがって、水素を安全かつ高密度に輸送・貯蔵する技術の確立は水素エネルギー利用技術の要として位置づけられる。圧縮ガスや液体水素方式といった純水素の物理的原理に基づいた状態変化を利用する方式に対して、ブレイクスルーとして期待されているのは水素貯蔵材料を用いる方式である。水素貯蔵材料の研究開発はこれまで「水素吸蔵合金」と呼ばれる金属系材料を中心として行われてきた。LaNi₅基水素吸蔵合金はその代表的な水素貯蔵材料であり、ニッケル-水素化物(Ni-MH)電池の負極電極材料などに用いられている。LaNi₅基合金に関するこれまでの研究は広い分野において行われており、結晶構造、水素占有位置、水素吸蔵量および水素化物の安定性(P-C等温曲線のプラトー圧など)に関するものが中心であった。これらは合金の熱平衡状態における物性、云わば「静的」な物性に分類されるものであり、現在ほぼ解明されつつある。しかしながら、合金-水素系の相変態や合金中の水素の拡散挙動といった水素吸放出過程における「動的」な物性の研究は、「静的」な物性におけるものに比べてあまり進んでおらず明らかになっていない点が多い。

水素吸蔵合金は多量の水素の吸放出に伴って相変態する。LaNi₅-H₂系の場合、 α (水素固溶体)- γ (LaNi₅H₆水素化物)相間の変態は室温近傍で起こる。 β 相(LaNi₅H₃水素化物)は吸蔵時の367 K以上、放出時の343 K以上で形成されるが、 α - β - γ 三相間の変態挙動の詳細を明らかにすることは合金の水素吸放出過程を理解するために必要不可欠であると考えられる。

さらに、LaNi₅-H₂系における水素吸放出過程を明らかにするには水素の拡散に関する研究が重要であるが、近年、LaNi₅合金が水素を吸蔵する際には多量の格子欠陥が合金中に導入されるとの報告があり、それらが水素の拡散におよぼす影響は殆ど明らかになっていない。したがって、本研究ではLaNi₅-H合金の(1)水素化物(γ 相)、(2)水素吸放出の繰り返しにより多量の格子欠陥が導入された水素固溶体(α' 相)および(3)固溶体範囲内で水素をチャージしたもの(α 相)の3種について水素の拡散係数を決定し、その挙動を調べることにした。

他方、LaNi₅合金の改質材料として、Niの一部をCoやAlで置換したLaNi_{5-x}Co_x合金およびLaNi_{5-y}Al_y合金、また

Ni を過剰に添加した LaNi_{5+z} 合金などが知られている。実用化されている LaNi_5 基合金はさらに La を安価な Mm (misch metal) で置換し、さらに Ni を Co, Al および Mn など で置換した多元系合金 $\text{Mm}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al}, \text{Mn})_5$ があるが、個々の置換元素の本質的な役割については不明な点が多い。したがって、 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系の相変態や合金中の水素の拡散挙動といった水素吸放出過程における「動的」な物性におよぼす置換や添加の影響を明らかにすることは、 LaNi_5 基水素吸蔵合金の特性を最大限に引き出すために必要不可欠であり、本合金系における詳細な物性解明がさらなる水素貯蔵材料の高性能化に役立つことが期待される。

そこで本研究では、まず $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系の相変態および水素の拡散挙動を明らかにし、さらに $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ 系、 $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{-H}_2$ 系および $\text{LaNi}_{5+z}\text{-H}_2$ 系において Co や Al による置換および Ni 添加の影響を調べることによって、 LaNi_5 基合金の水素吸放出過程を明らかにすることを目的とした。

第2章 実験方法

LaNi_5 、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ ($x=0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00, 5.00$)、 $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ ($y=0.05, 0.08, 0.10, 0.12, 0.25, 0.50, 1.00$) および LaNi_{5+z} ($z=1.00, 3.00$) 合金をアルゴン雰囲気中においてアーク溶解法により作製した。得られた合金インゴットの均質性を高めるためにアルゴン雰囲気中 1108~1223 K にて、48 h の焼鈍を行った。作製した合金の組成、構造および水素吸蔵量などを調べるために、SEM-EDX、X 線回折および P(Pressure)-C(Composition) 等温曲線の測定等を行った。合金の水素化・脱水素化過程の相変態挙動は高圧示差走査熱量測定 (PDSC) により調べ、合金中の水素の拡散挙動は熱放出スペクトル (TDS) 測定および水素放出実験により調べた。

第3章 LaNi_5 合金の水素吸放出過程

$\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系の 1, 2, 3, 4, 5 MPa- H_2 において昇温および降温速度 2~30 K min⁻¹ の範囲の一定速度にて PDSC 実験を行った。昇温過程においては脱水素化反応が起こり、2つの吸熱ピークが現れる。低温側のピークは $\gamma \rightarrow \beta$ 変態に、高温側のピークは $\beta \rightarrow \alpha$ 変態にそれぞれ相当する。他方、降温過程においては水素化反応が起こり、見かけ上 1つの発熱ピークが現れ、 $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \gamma$ 変態に相当する。それに基づいて、脱水素化過程における変態の活性化エネルギー E を小沢の方法を用いて算出したところ、 E の値は水素圧力の上昇に伴って大きくなり、 $E_{\gamma\beta}$ の値は $E_{\beta\alpha}$ のものよりも大きいことが示された。 E の値が水素圧力依存性を有することは、高水素圧力下ほど、合金から水素が放出されにくく、脱水素化が起こりにくくなることによるものと考えられる。また、 $E_{\gamma\beta}$ および $E_{\beta\alpha}$ の値は過去に報告されている $E_{\gamma\alpha}$ の値に比べて大きいことから、 β 相の形成によって E の値は増大し、相変態速度は遅くなるものと考えられる。

水素放出実験により $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 合金の γ 相、 α 相および α' 相中の水素の拡散係数 D を決定し、そのアレニウスプロットを作成したところ、本研究の水素放出実験より決定された D の値は NMR (核磁気共鳴法) や QNS (中性子擬弾性散乱法) によるものに比べて小さく、拡散の活性化エネルギー Q の値は大きいことが分かった。NMR、QNS などで観測される水素の拡散は隣接サイトに水素がジャンプする過程のもの、すなわちトラップ効果を受けていないものに相当するが、水素放出実験によって測定される拡散は格子欠陥によるトラップ作用を受けているものと考えられる。拡散のトラップ現象に対する Oriani の式を用いて解析したところ、 $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 合金中の水素は合金の水素化によって導入された転位や空孔などの格子欠陥にトラップされるために拡散が遅延することが示され、水素と格子欠陥の間の結合エネルギー (束縛エネルギー) E_b は 37 kJ mol⁻¹- H_2 と算出された。 $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 合金の α' 相試料について 5 K

min^{-1} の昇温速度でTDS曲線を測定したところ、2つの水素放出ピークが現れた。低温側のシャープな放出ピークは正規の格子間位置に存在する水素の放出に、高温側のブロードなピークは合金の水素化過程で導入された多量の転位や空孔などの格子欠陥にトラップされた水素の放出にそれぞれ相当する。高温側のピーク温度を用いて E_B を算出したところ $20\sim 45\text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2$ となり、Orianiの式から算出された $37\text{ kJ mol}^{-1}\text{-H}_2$ はこの値の範囲内であることが分かる。また、TDS曲線における高温側のピーク温度範囲は陽電子消滅法によって報告されている空孔の凝集および回復温度を含むことから、 $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 合金中の水素は合金の水素化過程で導入された転位や空孔などの格子欠陥にトラップされるが、主に凝集した空孔にトラップされて拡散が遅延されることが分かった。また、 D の値が γ 相、 α 相、 α' 相の順に小さくなったことは水素濃度、水素占有位置、トラップ密度（格子欠陥量）および水素と格子欠陥の間の結合エネルギー（束縛エネルギー） E_B の違いによるものである。

第4章 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ 合金の水素吸放出過程

$\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系は水素濃度および温度に依存して α 相（水素固溶体、六方晶）、 β 相（ LaNi_5H_3 水素化物、六方晶）および γ 相（ LaNi_5H_6 水素化物、六方晶）を形成するが、 $\text{LaCo}_5\text{-H}_2$ 系は α 相（水素固溶体、六方晶）、 β^1 相（ $\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$ 水素化物、斜方晶）および γ^1 相（ $\text{LaCo}_5\text{H}_{4.3}$ 水素化物、斜方晶）を形成する。 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}_2$ ($0\leq x\leq 5$)系の水素化・脱水素化過程をPDSCおよびP-C等温曲線の測定により調べたところ、 $\text{LaCo}_5\text{-H}_2$ 系の約465 K以上において六方晶構造を有する水素化物 $\text{LaCo}_5\text{H}_{2.2}$ (β^{II} 相)の形成が初めて見出された。また、脱水素化過程における変態の活性化エネルギー E を小沢の方法を用いて算出した。その結果、Coの置換により E の値は大きくなり、Ni-rich側 ($0\leq x\leq 2$)では $E_{\gamma\beta}$ の値の方が $E_{\beta\alpha}$ に比べて大きく、 $E_{\beta\alpha}$ はCo置換量 $x=1$ 付近にて極大となることが示された。 $E_{\beta\alpha}$ のCo置換量 x 依存性が単調なものではないことは c 軸方向の格子定数 x 依存性に関連しているものと考えられる。他方、Co-rich側 ($3\leq x\leq 5$)では $E_{\gamma\beta}$ の値の方が $E_{\beta\alpha}$ に比べて大きく、 β^{II} 相が形成される高温領域においては $E_{\beta\alpha}$ の値の方が $E_{\beta\beta^{\text{II}}}$ に比べて大きいことが示された。

水素放出実験により $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x\text{-H}$ ($0\leq x\leq 2$)合金中の水素の拡散係数 D を決定し、そのアレニウスプロットを作成したところ、 D の値は γ 相、 α 相、 α' 相の順に小さくなることが示された。このような水素の拡散挙動の違いは水素濃度、水素占有位置、トラップ密度（格子欠陥量）および水素と格子欠陥の間の結合エネルギー（束縛エネルギー） E_B の違いによるものである。また、TDS測定によれば、Coの置換によって合金中のトラップサイト（格子欠陥）が安定化し E_B は増大するが、トラップ密度（格子欠陥量）が低下するために合金中の水素の拡散は見かけ上促進されることが明らかになった。

第5章 $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y$ 合金の水素吸放出過程

$\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{-H}_2$ ($0\leq y\leq 1$)系の水素化・脱水素化過程をPDSCおよびP-C等温曲線の測定により調べたところ、Al置換量 $y=0.1$ 以上においては β 相は形成されることが示された。中性子回折実験によればAlの置換によって β および γ 相中の水素の占有サイト数が減少することが報告されており、このことが系の相変態挙動を変化させたものと考えられる。また、脱水素化過程における変態の活性化エネルギー E を小沢の方法を用いて算出した。その結果、Alの置換により E の値は大きくなり、 $E_{\gamma\beta}$ の値の方が $E_{\beta\alpha}$ に比べて大きいことが示された。 E のAl置換量 y 依存性は約 $y=0.1$ を境にして不連続であるが、このことはAl置換量 $y=0.1$ を境に β 相が形成されなくなること、および水

素占有サイト数が減少することによって水素のジャンプ過程が変化したことによるものと考えられる。

水素放出実験により $\text{LaNi}_{5-y}\text{Al}_y\text{-H}$ ($0 \leq y \leq 1$) 合金中の水素の拡散係数 D を決定し、そのアレニウスプロットを作成したところ、 D の値は γ 相、 α 相、 α' 相の順に小さくなることが示された。このような水素の拡散挙動の違いは水素濃度、水素占有位置、トラップ密度（格子欠陥量）および水素と格子欠陥の間の結合エネルギー（束縛エネルギー） E_B の違いによるものである。また、TDS 測定によれば、Al の置換によって E_B およびトラップ密度（格子欠陥量）が低下し、水素の拡散の活性化エネルギー Q の値は低下することが明らかになった。また、約 $y=0.1$ を境にして水素の拡散係数 D の温度依存性が著しく異なり、前指数項 D_0 の値が減少するが、このことは置換によって水素占有サイト数が減少するためと考えられる。

第6章 LaNi_{5+z} 合金の水素吸放出過程

$\text{LaNi}_{5+z}\text{-H}_2$ ($0 \leq z \leq 3$) 系の水素化・脱水素化過程を PDSC および TDS 測定により調べたところ、脱水素化 ($\gamma \rightarrow \alpha$ 変態) 温度は Ni 添加によって低下することが示された。このことは LaNi_{5+z} ($z > 0$) 合金中の LaNi_5 相を取り囲むように連続的な Ni 相のネットワークが形成され、水素化によって膨張する LaNi_5 相は Ni 相から圧縮を受けて、水素化物 (β および γ 相) が不安定化することによるものと考えられる。また、脱水素化過程における変態の活性化エネルギー E を小沢の方法を用いて算出した。その結果、脱水素化過程における相変態の活性化エネルギー E の値は Ni 添加によって大きくなり、 $E_{\gamma\beta}$ の値の方が $E_{\beta\alpha}$ に比べて大きいことが示された。Ni 添加により E の値が増加することは、圧縮効果によって脱水素化の変態温度が低下させられることによるものと考えられる。

水素放出実験により $\text{LaNi}_{5+z}\text{-H}$ ($0 \leq z \leq 3$) 合金中の水素の拡散係数 D を決定し、そのアレニウスプロットを作成したところ、Ni の添加により D の値は大きくなることが示され、 LaNi_5 相と Ni 相の境界は水素の高速拡散経路として働き、合金中に Ni 相の連続的なネットワークが形成されれば、拡散促進の度合は大きくなることが明らかになった。また、 $\text{LaNi}_{5+z}\text{-H}$ ($0 \leq z \leq 3$) 合金中の水素の拡散係数 D の値は γ 相、 α 相、 α' 相の順に小さくなる。このような水素の拡散挙動の違いは水素濃度、トラップ密度（格子欠陥量）および相の種類の違い、初期活性化（水素吸放出）処理の有無によるものである。

第7章 結論

本研究によって LaNi_5 合金の水素吸放出過程およびその過程におよぼす他元素の置換および Ni の添加の影響が系統的に明らかにされた。 $\text{LaNi}_5\text{-H}_2$ 系の相変態速度は β 相の形成によって遅くなり、 $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 合金中の水素は格子欠陥にトラップされて拡散が遅延する。また、Co 置換によって β 相は安定化するが、Al 置換によっては逆に β 相は形成されず、相変態挙動は大きく変化することが分かった。脱水素化の活性化エネルギー E および水素の拡散係数 D の値は室温付近において Co および Al 置換のいずれによっても増大するが、それぞれの置換量依存性は単調なものではない。このように本研究によって LaNi_5 基合金の水素吸放出特性におよぼす置換の影響の詳細が明らかになったが、合金のあらゆる特性を置換量のみにて調節することは困難である。したがって、本研究で取り扱った LaNi_{5+z} 合金のように合金を複相にして組織を最適化することによって、水素化物の安定性を調節すると同時に合金の微粉化を抑制し、さらに相境界が水素の高速拡散経路として働けば合金の水素吸放出特性を飛躍的に向上させることが可能であると期待される。

論文審査結果の要旨

LaNi₅基合金は代表的な水素吸蔵合金であり、ニッケル-水素化物 (Ni-MH) 電池の負極電極材料などに用いられている。合金の結晶構造、水素占有位置、水素吸蔵量および水素化物の安定性などの熱平衡状態における物性、云わば「静的」な物性はほぼ解明されつつあり、さらなる合金の高性能化を図るためには、水素化・脱水素化に伴う相変態や合金中の水素の拡散挙動といった水素吸放出過程における「動的」な物性を明らかにすることが必要である。本研究は LaNi₅ 基合金における合金-水素系の相変態や合金中の水素の拡散に関する実験データを得て、水素吸放出過程を議論したものであり、全7章で構成される。

第1章では、従来の研究を概括し、本論文の研究目的を述べている。

第2章は実験方法および解析方法について述べたものである。

第3章では LaNi₅ 合金の水素吸放出過程についてまとめている。LaNi₅-H₂ 系の脱水素化過程において、 γ 相 (LaNi₅H₆ 水素化物) \rightarrow β 相 (LaNi₅H₃ 水素化物) 変態の活性化エネルギー E の値は β 相 (LaNi₅H₃ 水素化物) \rightarrow α 相 (水素固溶体) 変態のものに比べて大きいことが示された。また、LaNi₅-H 合金中の水素は合金の水素化過程で導入された転位や空孔などの格子欠陥にトラップされるが、主に凝集した空孔にトラップされて拡散が遅延されることを明らかにしている。

第4章および第5章では、LaNi_{5-x}Co_x および LaNi_{5-y}Al_y 合金の水素吸放出過程について論じ、Co や Al 置換が合金-水素系の相変態や合金中の水素の拡散挙動におよぼす影響についてまとめている。脱水素化過程の相変態の活性化エネルギー E や水素の拡散係数 D の置換量依存性は Co および Al 置換それぞれにおいて単調なものではないが、置換によって E および D の値は増大する傾向があることを示している。

第6章では LaNi_{5+z} 合金の水素吸放出過程について論じ、Ni 添加が合金-水素系の相変態や合金中の水素の拡散挙動におよぼす影響についてまとめている。LaNi_{5+z} ($z > 0$) 合金中に LaNi₅ 相を取り囲むような連続的な Ni 相のネットワークを形成させると、Ni 相が LaNi₅ 相を圧縮する効果により脱水素化 (γ 相 \rightarrow α 相変態) 温度が低下することを示している。さらに、LaNi₅ 相と Ni 相の境界は水素の高速拡散経路として働き、Ni 相のネットワークは拡散促進の度合を大きくする働きを有することを明らかにした。

第7章では、本研究の結論をまとめ、今後の課題について述べている。

以上要するに、本論文は LaNi₅ 基水素吸蔵合金の水素吸放出過程に関する知見を幅広く提供したという意味で工学的に評価されるものであり、また、相変態および水素の拡散挙動におよぼす Co や Al 置換および Ni 添加の影響の本質を明らかにした点で材料物性学への学術的貢献は大きい。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。