

水素貯蔵合金の繰り返し水素吸脱蔵特性の評価方法

奈良垣康夫 内田裕久

東海大学工学部応用物理学科
〒259-12 神奈川県平塚市北金目1117

Assessment of the Cyclic Hydriding and Dehydriding
Property of Hydrogen Storage Alloys

Yasuo NARAGAKI and Hirohisa UCHIDA

The cyclic hydriding and dehydriding property of LaNi_5 was examined with respect to pressure-composition-temperature (P-C-T) relation and hydrogen transfer using open and closed systems. Several important factors such as vacuum leak rate, hydrogen purity and temperature were found to be crucial for the cyclic property. This work points out the necessity of the standardization of measurement and assessment methods for the cyclic property of hydrogen storage alloys.

1. 諸言

水素貯蔵合金は、水素貯蔵、水素自動車、ヒートポンプ、水素精製、水素の同位体分離、Ni水素電池の負極材料、センサー、アクチュエータ、化学プロセスにおける触媒等への広範囲な利用が考えられており、一部実用化されているものもある^(1,2)。今までに、水素貯蔵合金に関する研究報告は数多くなされているが、水素貯蔵合金は構造敏感材料であるために、合金の組成、構造、実験条件などによりその特性が大きく左右される⁽³⁾。

例えば日本国内では水素貯蔵合金の水素吸収特性の評価方法を標準化する試みが行われており、P-C-T（圧力-組成-等温線）特性、反応速度特性、耐久性などの標準化に関する研究調査報告がなされている⁽⁴⁾。繰り返し水素吸脱蔵特性は大きく分けて開放型、密閉型、電気化学的方法の3つの方法に分類することができる。開放型および密閉型繰り返し水素吸脱蔵装置の特徴としては、開放型繰り返し水素吸脱蔵装置は繰り返し水素吸脱蔵に、常に新しい水素を用いるのに対して、密閉型繰り返し水素吸脱蔵装置は、最初に導入した水素を繰り返し用いている点である。

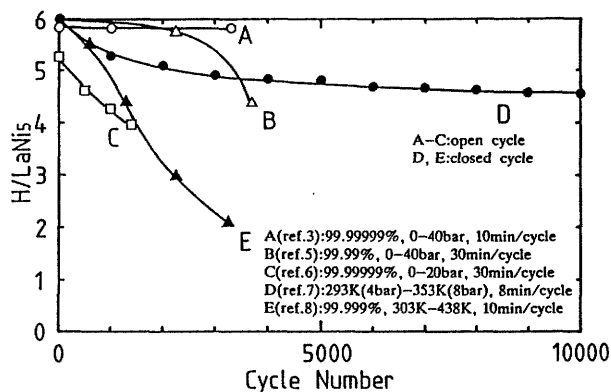


Fig-1 測定方法及び実験条件の違いによる
繰り返し水素吸脱蔵特性のばらつき

Fig-1 にこれまでに報告されてきたLaNi₅ の繰り返し水素吸収特性の結果を示す^(3, 5-8)。どの結果もLaNi₅ を用いているのにもかかわらず、繰り返し水素吸脱蔵特性は著しく異なった結果が得られている。その原因としては、繰り返し測定方法や繰り返し実験条件の相違が考えられる。

本研究では、水素貯蔵合金の長期間利用する際に最も重要な繰り返し水素吸収特性について、開放型と密閉型の2つの異なった方法を用いてLaNi₅ の繰り返し水素吸収特性についての測定を行い、測定条件の重要なパラメータと考えられる真空のリークレイト、使用ガス純度そして温度が繰り返し水素吸脱蔵特性に寄与する影響とその評価方法について検討した結果について報告する。

2. 実験方法

2-1. 試料作製方法

純度が3N(99.9%)のLaと4N(99.99%)のNiをLaNi₅ の組成になるようにそれぞれ秤量し、アルゴンガス雰囲気において高周波溶解法により、LaNi₅ のインゴットを作製した。そして、真空焼鈍炉を用いて1173K、8時間の焼鈍を行ったのち機械粉碎した。さらに歪みを取り除くために1173K、8時間焼鈍した。そしてEDXにより組成分析を行い、XRDによって結晶構造^(9, 10)を調べLaNi_{5.02±0.05}であることを確認し測定試料として用いた。

2-2. 実験装置

(a) 開放型装置による繰り返し水素吸脱蔵反応

Fig-2 に高圧Sieverts⁷型の開放型繰り返し水素吸脱蔵装置を示す。この装置は圧力検出部、制御部、水素導入系、排気系、既知の体積を持つ十字管部分と試料が封入されている反応管部分から構成されている。バルブの開閉をコンピューターによって制御することにより、あらかじめ決められた繰り返し水素吸

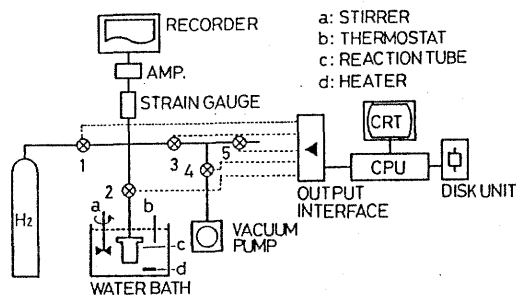


Fig-2 開放型繰り返し水素吸脱蔵装置

脱蔵操作を自動で行うことができる。恒温水槽によって、反応管部分を一定温度に保持した。また電気炉を使用することにより、試料を大気中に出すことなく熱処理が可能となっている。

水素純度 (%)	リークレイト (mbar·l/sec)	印加圧力 (bar)	印加時間 (min)	排気時間 (min)
99.99999	2.1×10^{-6}	35	10	10
99.99999	1.0×10^{-4}	40	10	15
99.99	4.5×10^{-6}	40	10	15

Table-1 開放型装置による繰り返し測定条件

Table-1 に開放型装置を用いた繰り返し水素吸脱蔵特性測定条件を示す。繰り返し水素吸

脱蔵には超高純度水素(99.99999%)と高純度水素(99.99%)の2種類の水素ガスを用いた。真空のリークレイトが繰り返し水素吸脱蔵後のP-C-T特性に及ぼす影響を調べるために、2つの異なった値のリークレイトの条件下で繰り返し水素吸脱蔵を行い、活性化直後(繰り返し水素吸脱蔵回数 N=1)と繰り返し水素吸脱蔵後(N=1000)そして熱処理後にそれぞれP-C-T特性の測定を行った。

(b) 密閉型装置による繰り返し水素吸脱蔵反応

Fig-3 に密閉型装置を示す。

この装置は圧力検出部、制御系、温度調節系、水素導入/排気系、既知の体積を持つリザーバ部分と反応管部分から構成されている。繰り返し水素吸脱蔵操作は、制御系により温度調節系を操作し、温度を周期的に加熱/冷却することによって行った。本系はSieverts装置に接続されておりP-C-T特性の測定が可能である。

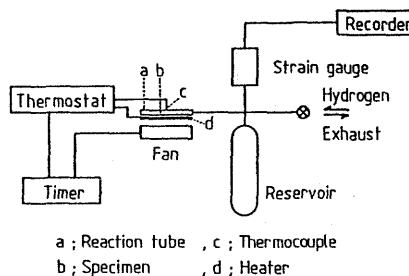


Fig-3 密閉型繰り返し水素吸脱蔵装置

Table-2 に密閉型繰り返し水素吸脱蔵装置を用いた繰り返し水素吸脱蔵特性測定条件を示す。繰り返し水素吸脱蔵には高純度水素(99.99%)を用いた。Gamo等のグループ⁽⁵⁾が報告しているように繰り返し水素吸脱蔵を密閉系で行う場合、使用している水素の純度が上がる。したがって、超高純度水素による測定は行わなかった。水素放出時の温度設定が繰り返し水素吸脱蔵特性に及ぼす影響を調べるために、353K、423K、473Kの異なった温度で繰り返し水素吸脱蔵を行った。繰り返し水素吸脱蔵のP-C-T特性への影響を調べるために、353Kで繰り返し水素吸脱蔵を行い、繰り返し回数N=3000においてP-C-T測定を行った。またXRDにより、繰り返し反応後の試料の結晶構造の確認を行った。

水素純度 (%)	リークレイト (mbar·l/sec)	初期圧力 (bar)	加熱(2min) (deg. in K)	冷却(8min) (deg. in K)
99.99	9.4×10^{-6}	9.4	353	室温
99.99	7.6×10^{-6}	9.6	423	室温
99.99	8.3×10^{-6}	9.3	473	室温

Table-2 密閉型装置による繰り返し測定条件

3. 結果及び考察

3-1. 真空のリークレイトが繰り返し水素吸脱蔵に及ぼす影響

真空のリークレイトは金属とガスの反応性を扱っていく上で非常に重要なパラメータであるが、これまでに報告されている全ての水素吸収特性の測定条件に付記されていることは極めて少ない^(11,12)。Fig-4(a),(b),(c)とFig-5にそれぞれ、超純度水素を用いてリークレ

イトが $2.1 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$ と $1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$ の値を持つ開放型繰り返し水素吸脱蔵装置によって、繰り返し水素吸脱蔵を行ったときの繰り返し水素吸脱蔵前後及び熱処理後（773K、0.5 時間）のP-C-T 測定結果を示す。最大水素吸蔵量の低下には違いは見られなかったが、プラトー領域に不連続性が現れた^(13, 14)。

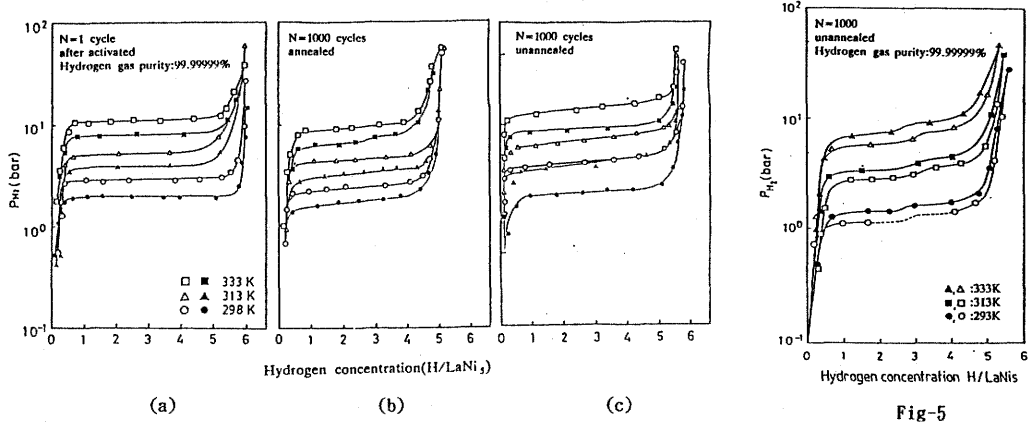


Fig-4 開放型装置による繰り返し吸脱蔵前後及び熱処理後のP-C-T 測定結果
(超高純度水素、 $2.1 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$)
Fig-5 開放型装置による繰り返し水素吸脱蔵後のP-C-T 測定結果
(超高純度水素、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$)

3-2. ガス純度が繰り返し水素吸脱蔵特性に及ぼす影響

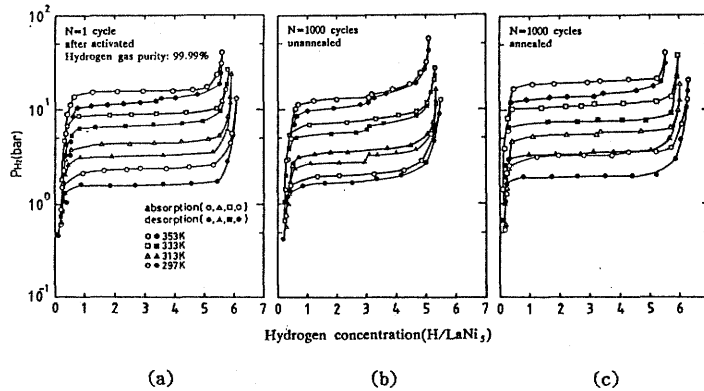


Fig-6 開放型装置による繰り返し吸脱蔵前後及び熱処理後のP-C-T 測定結果
(高純度水素、 $4.5 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$)

Fig-6(a), (b), (c)に、高純度水素を用いてリークレイトが $4.5 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{l} / \text{sec}$ の解放型繰り返し水素吸脱蔵装置によって、繰り返し水素吸脱蔵前後及び熱処理後（773K、0.5 時間）のPCT 測定の結果を示す。Fig-4(a), (b), (c)と比較すると、水素吸蔵量の低下には違いは見られなかったが、Fig-5 と同様に水素濃度が $\text{H/LaNi}_5 = 3$ に不連続な特性が現れた。この不連

続性は熱処理により回復した。以前報告したように、不連続性は大気中に長期間放置した場合や高圧酸素中で酸化させた場合にLa原子が優先的に酸化/水酸化され、LaNi₅の組成がNi過剰になるためにプラトー圧力が上昇する⁽⁹⁾。そのためにプラトー領域に不連続性が現れる。この場合には、表面の酸化被膜を取り除くことにより不連続性は現れることはなく、また熱処理により回復することはない⁽¹⁵⁾。したがって、合金の酸化による効果ではなく、金属の内部の歪みの効果であると考えられる。不連続性は、繰り返し水素吸脱蔵によりα相（水素固溶体領域）の方が水素化物相よりも機械的な歪みの影響を受けやすいために、α相に蓄積された歪みによって水素化物相の析出条件が変化し、LaNi₅ II₃相が析出したと考えられる⁽¹⁶⁾。

繰り返し水素吸脱蔵操作においては、高圧のリークレイトの影響は言うまでもなく、真空のリークレイトは水素貯蔵合金の繰り返し特性に大きな影響を及ぼすことが考えられる。真空のリークレイトが高い装置は水素純度を低下させ、試料表面にLa₂O₃やLa(OH)₃などの酸化/水酸化膜を形成させる。その結果微粉体となっている合金の比体積が減少し、合金中における水素の有効サイト数を減少させるためにP-C-T特性、最大水素吸蔵量そして水素移動量を低下させる。

3-3. 密閉型装置を用いた繰り返し条件温度が水素移動量に及ぼす影響

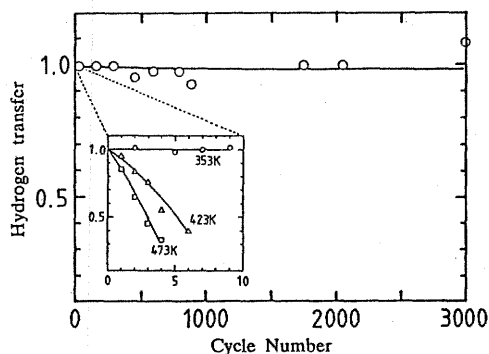


Fig-7

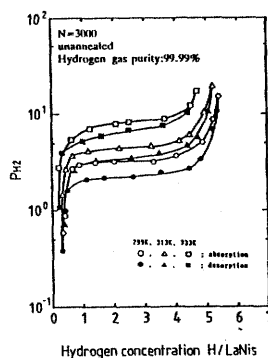


Fig-8

Fig-7 密閉型装置による繰り返し吸脱蔵に伴う水素移動量変化
Fig-8 密閉型装置による繰り返し吸脱蔵後のP-C-T測定結果

Fig-7 に密閉型繰り返し水素吸脱蔵装置によって、繰り返し水素吸脱蔵を行ったときの、水素移動量特性について示す。放出時の設定温度が353Kで繰り返し水素吸脱蔵を行った試料については優れた繰り返し水素吸脱蔵特性が得られ、ほとんど水素移動量の低下は見られなかった。また放出時の設定温度を423Kより高い温度に設定し測定したものは、353Kで測定したものに比べて急激な水素移動量の低下が見られた。Fig-8 に、水素放出時設定温度が353Kにおいて、繰り返し水素吸脱蔵特性測定後のPCT特性を示す。Fig-4(a)と比較すると水素吸蔵量が大きく低下したが、解離平衡圧力はほとんど変わらなかった。Fig-9 にXRD測定を行った結果を示す。Ni(111)ピークが確認されたことから、LaNi₅が分解されNiが析出していることが確認された。したがって、組成としてはNiが析出したためにLa過剰とも考え

られるが、プラトー圧力が変化していないこと、Table-3 に示した熱力学データから、組成は変化していないと考えられる。また最大吸蔵量が大きく低下していることから、Niが析出したことにより過剰になったLaは LaH_2 や LaO_x になっていると考えられ、La水素化物や酸化物は確認することはできなかった。最近の研究報告によると、熱処理効果は水素との反応熱によって低温でも起こることがある⁽¹⁷⁾。したがって繰り返し水素吸脱蔵特性は反応管の熱容量や試料の充填密度、放出時の温度設定により影響を受けることが考えられる。

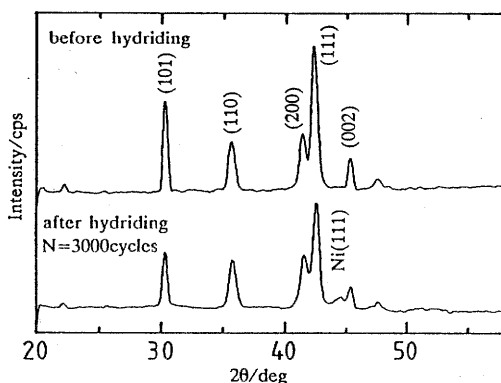


Fig-9 密閉型装置による繰り返し吸脱蔵前後のXRD測定結果

水素純度 (%)	リークレイト (mbar·l/sec)	ΔH_f (KJ/molH ₂)
99.99999	2.1×10^{-6}	-31.3
99.99	4.5×10^{-6}	-33.1
99.99	9.4×10^{-6}	-22.3

Table-3 繰り返し水素吸脱蔵後の水素化物生成エネルギー (ΔH_f)

4. まとめ

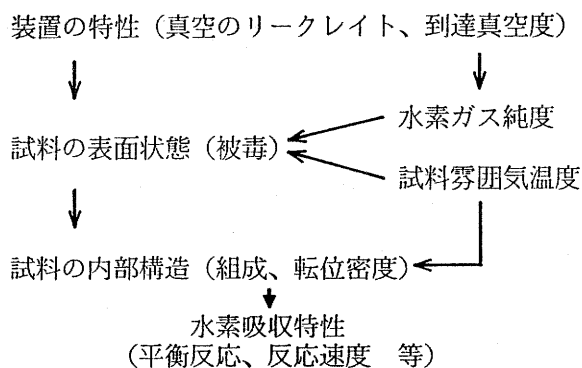


Fig-10 水素吸収特性が測定系より受ける影響の相関関係図

真空系内に活性化された水素貯蔵合金などを放置すると、ガスに対して非常に高い反応性を持っているために、真空のリークレイトの高い系や到達真空度の低いロータリーポンプを用いて測定をすると酸化/水酸化により合金表面が汚染されて反応性が低下する⁽¹²⁾。また高純度水素を用いた場合には、超高純度水素よりも不純ガスを多く含んでいるために、水素吸脱蔵特性を低下させる原因となる。また酸化及び水酸化された試料は、水素吸脱蔵による体積膨張により微粉化を促進される⁽¹⁸⁾。したがって繰り返し水素吸脱蔵特性を評価するには、開放型装置の場合には真空のリークレイトと水素純度の影響、また密閉型装置の場合には温度が影響を考慮する必要がある。

今後水素貯蔵合金が実用的に利用されるに伴い、標準化された特性評価方法とデータが必要となることは明白である。繰り返し水素吸脱蔵特性は測定条件のリークレイト、水素純度、温度から影響を受けることを報告したが、圧力、反応管の熱容量、充填密度に関する詳しい研究がさらに必要である。Fig-10に測定結果がシステムの真空のリークレイト、水素純度、温度の要因から水素吸蔵特性が受ける相関関係を示す。このことから繰り返し水素吸脱蔵特性の評価していくには、合金の使用目的に応じた評価測定条件を設定する必要があり、実験装置のリークレイト、水素ガス純度、繰り返し水素吸脱蔵温度などの繰り返し水素吸脱蔵特性に大きく影響を与えるパラメータを決める必要がある。また単に、水素吸収量の変化や水素移動量の変化だけで評価するのではなく、P-C-T 特性、熱力学データ、粒度分布⁽¹⁸⁾なども同時に考慮してゆく必要性がある。

5. 参考文献

1. F. E. Lynch, *J. Less-Common Met.*, 172-174(1991)943.
2. 境 哲男 宮村 弘 栗山 信弘 加藤 明彦 石川 博、大阪工業技術試験所季報、42(1991)23.
3. H. Uchida, K. Terao and Y. C. Huang, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 164(1989)1275.
4. 平成3年度通産商工業技術院委託、石油代替電源用新素材の試験・評価方法の標準化に関する調査研究報告書、p. 49-76.
5. T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara and T. Iwaki, *J. Less-Common Met.*, 89(1983)495.
6. P. D. Goodell, *J. Less-Common Met.*, 99(1984)1.
7. Y. Josephy, E. Bershadsky and M. Ron, *J. Less-Common Met.*, 172-174(1991)997.
8. J. M. Park and J. Y. Lee, *Mat. Res. Bull.*, 22(1987)455.
9. K. H. J. Bushow and H. H. Van Mal, *J. Less-Common Met.*, 29(1972)203.
10. J. F. Lynch and J. J. Reilly, *J. Less-Common Met.*, 87(1982)225.
11. H. Uchida and M. Ozawa, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 147(1986)77.
12. Y. Ohtani, S. Hashimoto and H. Uchida, *J. Less-Common Met.*, 172-174(1991)841.
13. S. Ono, K. Nomura, E. Akiba and H. Uruno, *J. Less-Common Met.*, 113(85)113.
14. A. L. Shilov, M. E. Kost and N. T. Kuznetsov, *J. Less-Common Met.*, 144(1988)23.
15. H. Uchida, K. Terao and Y. C. Huang, *Proc. 4th Int. Conf. Hydrogen and Materials*, Beijing, China, May 1988, published by I. S. M. C. M., Saint Ouen, France, p. 124.
16. H. Uchida and Y. Naragaki, "INFLUENCE OF CYCLIC HYDRIDING-DEHYDRIDING TREATMENT ON PRESSURE-COMPOSITION-TEMPERATURE RELATIONS OF THE LaNi_5 -H SYSTEM", *Z. Phys. Chem. N. F.*, in press.
17. M. Pons and P. Dantzer, "HEAT TRANSFER IN HYDRIDE PACKED BEDS : A SIGNIFICANT INTERACTION BETWEEN TEMPERATURE GRADIENTS AND (H/M) INHOMOGENETIES" *Z. Phys. Chem. N. F.*, in press.
18. H. Uchida, H. H. Uchida and Y. C. Huang, *J. Less-Common Met.*, 101(84)459.