

# 水素吸蔵合金表面のアルカリ処理による 仕事関数の減少と水素吸収速度の向上

— 初期活性の新しい機構 —

内田 裕久・岡田 幸士・後藤 政信・山下 浩一郎

東海大学工学部応用物理学科

259-1292 平塚市北金目 1117

Reduction of Work Function and Enhancement of Hydrogen Absorption Rate  
by Alkaline Pretreatment of Surface

of Hydrogen Storage Alloys(LaNi<sub>5</sub>,LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>)

— A New Mechanism of the Initial Activation —

Hirohisa Uchida, Kohji Okada, Masanobu Gotoh and Kohichiro Yamashita

Department of Applied Physics, School of Engineering, Tokai University

1117 Kita-Kaname, Hiratsuka-City, Kanagawa 259-1292, Japan

This paper reports a new mechanism of the initial activation of hydrogen storage alloys by alkaline treatment of the alloy surface. The surfaces of LaNi<sub>5</sub> and LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> alloys were treated with an 8M KOH solution. This treatment yielded the penetration and distribution of K atoms in surface oxide layers. With increasing concentration of K atoms in the surfaces, the work function of electrons of the surfaces became reduced over 1.0eV. This reduction in work function was found effective to the increasing the initial reaction rate. Based on measured kinetic results in the gas phase and electrochemical processes, and also from results of the surface analyses of the alloys using AES and XPS, a new mechanism of the activation by alkaline atoms in the surface region is proposed.

**Key words:** activation, hydrogen storage alloy, alkaline treatment, work function,

## 1. 緒言と目的

我々は今までに水素吸蔵合金LaNi<sub>5</sub>の初期活性メカニズムの解明を系統的に追及してきた[1,2]。合金を構成するLaとNi元素に注目すると、室温でも清浄表面を持つLaと反応するH<sub>2</sub>の反応は反応確率1である。この状態においては、水素分子のすべてがLa表面上に吸着もしくは吸収される。また清浄表面を有するNi表面上でも水素分子の反応確率は1である。しかし、Ni表面にわずかな吸着酸素で覆われると水素の反応性を失うのに対し、La表面はかなりの酸素濃度を有しても水素の反応確率は10<sup>-4</sup>(1万個の分子中1分子は反応する割合)と高い。このことから、酸化されたLaNi<sub>5</sub>表面が室温でも水素ガス

と反応し、活性化が進行する原因の一つに、La酸化物の水素との高反応性を指摘した。一方、酸化されたNi表面は水素ガスで還元可能であるが、生成された水が表面を覆い、水素ガスとの反応は観測できない。酸化皮膜を有するLa表面に僅かにNiクラスターを添加すると水素の反応確率は10<sup>-5</sup>から10<sup>-2</sup>へと急速に高くなる。これは酸化皮膜上に水素分子が解離できる活性なNiが僅かに存在すれば、解離した水素原子が表面拡散、あるいはスピルオーバーし、酸化皮膜中へ侵入し、合金と反応するためと考えられる[3]。

我々は水素吸蔵合金表面にフッ化処理をすることで、反応系内に残留するCO、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>Oなどによる合金表面汚染や表面被毒を防止し、またF元素、Al元素、酸素によ

る触媒効果の出現の可能性を報告してきた[7,8,9]。さらに水素吸蔵合金のKOH, NaOH, LiOHによるアルカリ処理では、気相反応、電気化学的反応ともに初期活性化速度を著しく向上させる事実を見いだした[4-6,10]。

今回の研究では、表面状態の観点からLaNi<sub>5</sub>とLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>のH<sub>2</sub>気相反応、電気化学的反応両方の初期活性に及ぼすアルカリ処理の効果を検討した。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料

実験試料としてLaNi<sub>5</sub>及びLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>を使用した。これらの合金はアークメルティングにより作製した。その後、測定に合わせて試料の大きさを加工し、1073Kで10時間以上アニーリングした。構造確認にはXRDを使用した。組成確認はエネルギー分散型X線分光法(EDX)ならびに誘導結合プラズマ発光分析法(ICP)を用いて行った。

### 2.2 水素吸収速度の測定

気相中での水素吸収速度測定には紛体試料を用いて、ジーベルツ型装置を用いて体積法により測定した[11]。電気化学的水素吸収速度の測定には、紛体試料をCuと混合、圧縮した負極電極として行った[4,5]。三電極式開放型一相セルを用い、対極には水酸化Ni、充電電位を定電圧-0.930V(Hg/HgO)として行った[4]。ジーベルツ法で用いた試料は篩い分けで、粒径100-150μmのLaNi<sub>5</sub>粉体と、32μm以下のLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>粉体をそれぞれ用いた。反応管の熱伝導、真空リークレート、試料の表面汚染の著しい影響については十分に考慮した。詳細は既に報告してある[11]。

### 2.3 アルカリ前処理

試料表面のアルカリ処理は8M-KOHを用いた。粉体試料は373Kの溶液で30min-90min処理をした。

### 2.4 表面分析

XPSの線源はMgKα(8kV20mA)を用い、Arスツパタ(8kV, 20mA)により深さ方向の分析をした。AESによる深さ方向の分析はArスツパタ(3keV, 19mA)を用いて行った。

## 2.5 仕事関数の測定

合金表面電子の仕事関数測定はケルビン法を用いて測定した[13]。

## 3. 実験結果

### 3.1 初期水素吸収速度の向上

図1(a),(b)は初期水素圧力0.1MPaにおけるLaNi<sub>5</sub>とLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>の気相における初期水素吸収速度を示す。KOH前処理を施した合金は、水素を加圧して数10秒で水素を吸収し始めた。それに対して、未処理の合金は水素ガスを導入しても水素と反応せず、72時間測定しても未処理の合金の水素吸収反応を確認できなかった。また、KOHによる前処理を行ったLaNi<sub>5</sub>についてみると、プラトー圧力以下の水素圧力以下で反応を始めることから、アルカリ前処理により高压水素による活性処理は必要なくなることがわかる。

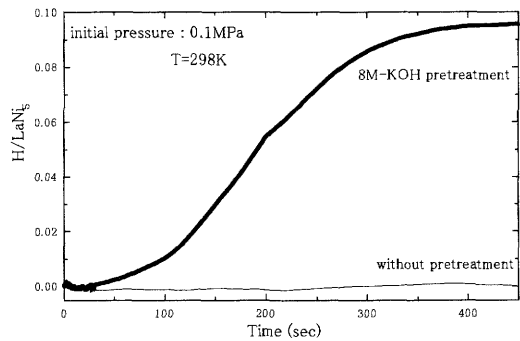


Fig.1(a) The initial hydrogen absorption rate of LaNi<sub>5</sub> with and without 8M-KOH pretreatment by gas process

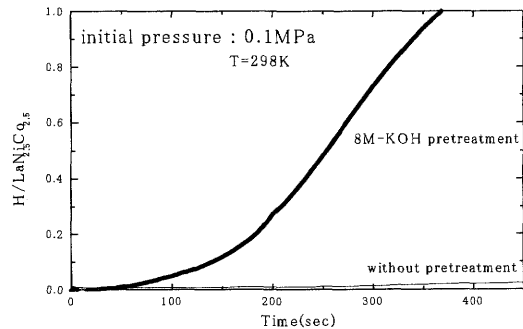


Fig.1(b) The initial hydrogen absorption rate of LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> with and without 8M-KOH pretreatment by gas process

図2にはLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>の電気化学的手法を用いて初期水素吸収速度を測定した結果を示す。未処理の合金と比較してKOH処理したものは初期水素吸収速度が著しく向上した。気相、電気化学的手法のどちらの場合もKOH処理によって初期水素吸収速度の向上が見られた。水素吸蔵合金が繰り返し水素化される場合、水素化後の水素

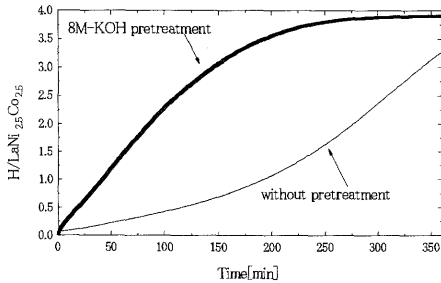


Fig.2 Hydrogen absorption curves of the LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> samples with and without 8M KOH pretreatment in an electrochemical process at a constant potential, -0.930 V vs Hg/HgO and 298 K.

放出反応は低真空や高真空条件で行われている。このような繰り返し水素化条件では、水素吸収反応速度の圧力依存性は水素分子の合金表面での解離が律速と考えられる[14]。したがって、これらの結果はアルカリ処理により合金表面での水素分子の解離が促進されていることを示唆するものである。

### 3.2 XPS と AES による分析と仕事関数の向上

図3(a)は未処理(細線)いと8M-KOHで処理(太線)したLaNi<sub>5</sub>表面のXPS分析結果である。この図でLa3dとNi2pのピークを示す。図中にある右の数値はスパッタ時間を示す。標準ピークにはLa3d<sub>3/2</sub>=853eV, La3d<sub>5/2</sub>=836eV, Ni2p<sub>1/2</sub>=870eV, Ni2p<sub>3/2</sub>=52eVを使った[15,16]。La3d<sub>5/2</sub>のピークに注目すると、未処理の合金、KOH処理合金ともにピークが2つに分離していた。これはLa酸化物が存在している場合のピークと一致する。Ni2p<sub>1/2</sub>ピークに注目すると、未処理の合金のNi2p<sub>1/2</sub>ピークは5秒スパッタ後には現われるのに対して、KOH処理した合金は300sのスパッタ後にも確認できなかった。これは、KOH処理することで合金表面でNi濃度が著しく低下していることを意味している。

図3(b)はLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>試料について未処理の合金表面(細線)と8M-KOHで処理した試料表面(太線)の

XP分析結果である。La3d<sub>5/2</sub>が分離していることから、Laの状態はLaNi<sub>5</sub>の場合と同様、表面のLaは酸化していたものと考えられる。150sのスパッタ後、Ni2p<sub>1/2</sub>のピークが確認できる。LaNi<sub>5</sub>の場合、150sスパッタしても現われなかったことから、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>の場合、NiがLaNi<sub>5</sub>の場合より表面に多く分布していることがわかった。この理由は、Co添加によってKOHによるNiの溶出が抑制されていると考えられる。KOH処理したLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>のXPSの結果を図3(c)に示す。Coは、表面には存在していないことがわかる。

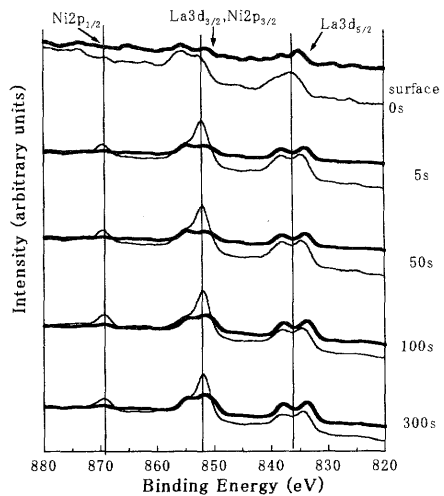


Fig.3(a) The changes in the XPS spectra of the LaNi<sub>5</sub> samples with (bold lines) and without (fine lines) 8M KOH pretreatment as a function of sputtering time.

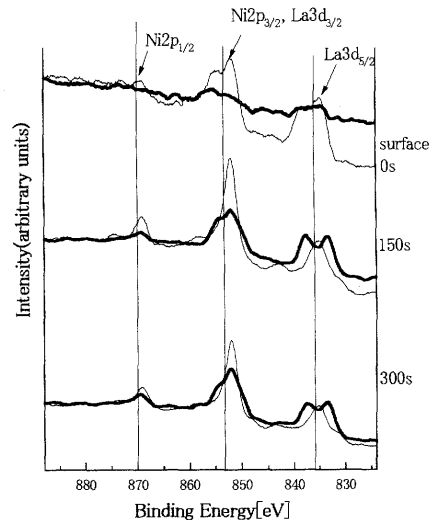


Fig.3(b) The changes in the XPS spectra of the LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> samples with (bold lines) and without (fine lines) 8M KOH pretreatment as a function of sputtering time.

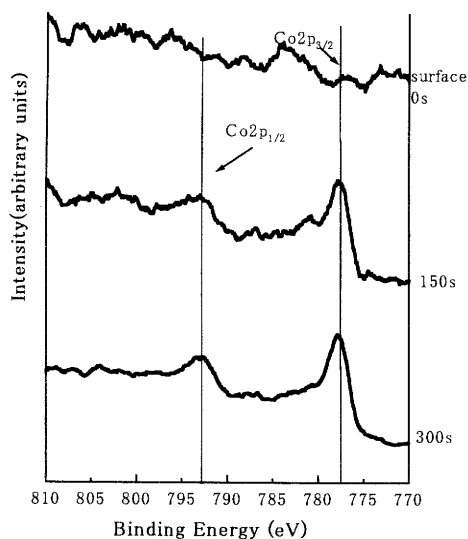


Fig.3(c) The changes in the XPS spectra of the Co in the LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> sample with 8M KOH pretreatment as a function of sputtering time.

KOH処理したLaNi<sub>5</sub>とLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>のK2pスペクトルをXPSで分析した。どちらの合金もKの状態は同じような傾向を示した。KOH溶液中に合金を置くと表面にK化合物としてではなく、K原子またはイオン化して合金表面に侵入していると考えられる。

LaNi<sub>5</sub>とLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>の処理、未処理のAES深さ方向分析結果では、表面にはKが多く存在している。また、表面からNiが減少している。表面のk原子がLaNi<sub>5</sub>とLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>表面上に存在していることは確認できたが、LaNi<sub>5</sub>のLa濃度はほとんど減少していないのに対して、LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>中のCo、Laは表面上では確認できないほど濃度が低下していた。またLaNi<sub>5</sub>の場合、KOH処理によりNi濃度が減少することが確認できた。LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>の場合、Ni、La、Coすべての合金構成元素について濃度低下が確認できた。KOH処理を行った両合金表面状態に共通することは、Kの表面濃度が高いことである。一般に、初期活性化を促進するためには合金表面にNi、Co等の存在が必要であるといわれている。しかし、KOH処理により合金表面のNiやCo濃度が著しく低下しても、K原子が存在すれば、気相中では水素分子の、電解中では水分子の解離促進が生じているものと考えられる。

図4はLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>表面の仕事関数測定結果を初期水素吸収速度との関係で表したものである。LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>合金の仕事関数はKOH処理濃度と処理時間に比例して減少した。また、これはAESの分析結果から、各合金表面上のK元素濃度はKOH処理濃度

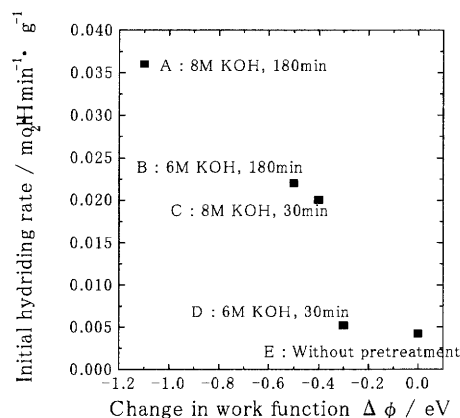


Fig.4 The effect of the KOH pretreatment on the initial hydriding rate and on the change in the work function for electrons of the LaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub> samples. Refer[4]

と時間の増加とともに高くなることが確認できた。KOH処理が合金表面の仕事関数を低下させる。仕事関数が低下すると表面電子がより反応に寄与しやすい状態となる。その結果、酸い差分子や水分子の解離反応が促進され、反応速度が向上したと考えられる。

#### 4. まとめ

LaNi<sub>5</sub>及びLaNi<sub>2.5</sub>Co<sub>2.5</sub>合金表面にKOH処理を行うことで、初期水素吸収速度は気相プロセスでも電気化学的プロセスでも向上した。XPS、AESの測定結果より、KOH処理合金表面ではLaは酸化物として存在し、Ni、Coの存在量は少ない。KはKOHとしてではなくK原子として表面に存在していると考えられる。合金表面の電子の仕事関数は合金表面近傍のK原子の存在量が多くなるほど低下し、反応速度が向上する。KOH処理の結果、合金表面に分布したKが仕事関数を低下させ、その結果、合金表面は水素分子や水分子の解離に必要な電子を放出しやすくなり、解離反応が促進され、反応速度が向上するものと考えられる。合金表面には水素の解離を促進するNi、Coの存在量が少ない。そのため反応速度の向上はNi、Coなどの触媒作用よりも合金表面のKの存在が寄与しているものと考えられる。

#### 5. 参考文献

1. H. Uchida, Y. Ohtani, M. Ozawa, T. Kawahata, T. Suzuki, J. Less-Common Met., 172-174 (1991) 983.

2. H. Uchida, M. Kawachi, K. Goto, Y.O. Watanabe, Y.A. Watanabe, H.H. Uchida, *Z. Phys. Chem.*, 183 (1994) 303.
3. T. Suzuki, T. Kawahata, H. Uchida, *Z. Phys. Chem.*, 181 (1984) 423
4. H.H. Uchida, K. Moriai, K. Aoyama, H. Kondo, T. Suzuki, *J. Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 525.
5. H. Uchida, K. Yamashida, T. Tabata, H.H. Uchida, M. Iwase, Y. Katoh, *J. Alloys Compd.* 293-295 (1999) 751
6. H. Uchida, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 861.
7. H. Uchida, N. Inoue, T. Tabata, S. Seki, H.H. Uchida, F. Aono, T. Nakazawa, H. Kikuyama, R. Hirayama, *J. Alloys and Compounds*, 253-254 (1997) 235.
8. F. Aono, M. Ito, T. Nakazawa, A. Kosuge, H. Uchida, R. Hirayama, H. Kikuchi, S. Kamasaki, *J. Surface Finishing Japan*, 48 (1997) 1212.
9. H. Uchida, F. Aono, A. Kosuge, Y. Yabe, *Proc. 4<sup>th</sup> Int. Conf. New Energy Systems and Conversions (NESC'99)*, June 1990, Osaka, Japan, ISBN4-9980752-1-7, p.425.
10. H.H. Uchida, K. Suzuki, S. Kubo, H. Kondo, *Int. J. Hydrogen Energy*, 24 (1999) 879.
11. H. Uchida, M. Ozawa, *Z. Phys. Chem.N.F.*, 147(1986)77.
12. H. Uchida, K. Terao, Y.C. Huang, *Z. Phys. Chem. N.F.*, 164 (1989) 1275.
13. D. Baikie, E. Venderbosh, J.A. Estrup, *Rev. Sci. Instrum.* 62 (1991) 725.
14. H. Uchida, H.H. Uchida, Y.C. Huang, *J. Less-Common Met.*, 101 (1984) 459
15. M. Cardona, L. Ley, ed.: "Photoemission in Solids I: General Principles", Springer (1978)
16. J. C. Fuggle, N. Martensson : "Core-Level Binding Energies in Metals", *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 21, 275 (1980).