



水素吸蔵合金の劣化の原因解明と高寿命化の合金設計および組織制御

09450253

平成9年度～10年度科学研究費補助金基盤研究 (B)(2)研究成果報告書

平成12年4月

研究代表者 青木 清

北見工業大学工学部教授



00008654340

563
A 53 官庁刊行物

00008654340

北見工業大学

特別資料室

水素吸蔵合金の劣化の原因解明と高寿命化の合金設計および組織制御

09450253

平成9年度～10年度科学研究費補助金基盤研究 (B)(2)研究成果報告書

平成12年4月

研究代表者 青木 清

北見工業大学工学部教授

研究成果概要

Firstly, the experimental conditions of hydrogen-induced amorphization were examined. Next, hydrogen absorption and desorption properties of Hf-based intermetallic compounds were studied by high pressure differential scanning calorimetry (DSC) in an H₂ atmosphere and the Sieverts method. The PCT curves of HfNi and HfCo showed the pressure plateau due to the formation of HfNiH₃ and HfCoH₃ with the CrB(Bf) type hydride, respectively. Hydrogen was absorbed forming a solid solution in Hf₂Fe, Hf₂Co, Hf₂Ni, Hf₂Cu, Hf₂Pd, HfPd, HfV₂, HfCr₂, HfMn₂ and HfMo₂. Thirdly, the changes in pressure-composition isotherms (PCT), structural and magnetic properties upon cyclic hydrogen absorption-desorption were investigated for LaNi₅ and LaNi_{4.7}Al_{0.3} in order to identify the origin of their performance degradation. The hydrogen storage capacity of LaNi₅ was observed to degrade by 35% after cycling for 2000 times whereas the degradation for LaNi_{4.7}Al_{0.3} under the same cycling condition was only 13 %. Magnetic measurements showed the presence of superparamagnetic Ni precipitates in these degraded samples. Assuming that the precipitation of Ni is the result of disproportionation, our magnetic measurements yield a degradation of 13% for the LaNi₅ sample and 9 % for the LaNi_{4.7}Al_{0.3} sample, respectively. Hence, the degradation observed for LaNi_{4.7}Al_{0.3} can be mostly explained by taking into account the disproportionation reaction during cycling. On the contrary, the calculated degradation of LaNi₅ explains only ~ 1/3 of the experiment. Our structural analysis suggests that the excess portion of degradation in LaNi₅ could be due to the evolution of stable hydrogen sites in LaNi₅.

近年、水素吸蔵合金の重要性が非常に高まり、新規合金の開発・研究と並んで既存の水素吸蔵合金の使用寿命を長くすることが切望されている。本研究は水素吸蔵合金の劣化の原因を解明し高寿命化を図ることを目的として、合金設計と組織制御の立場から研究を行った。水素吸蔵合金の寿命は、不均化反応の起こり易さと密接に関係する。また、不均化反応の起こる温度直下で水素吸蔵によるアモルファス化が起こる。従って、水素誘起アモルファス化の起こる条件を明確化すれば、水素吸蔵寿命を長くする指針が得られると考えられる。そこで、研究の前半では水素誘起アモルファス化の起こる条件を調べた。寸法因子化合物であるラーベス相では原子半径比が理想値に近いほど、アモルファス化は起こり難く、また水素吸蔵寿命が長くなることが明らかになった。他の結晶構造の合金では、融点が高いほど、アモルファス化が起こりにくく、寿命も長くなる傾向が認められた。ついで、Hf 基金属間化合物の水素吸蔵特性を測定・評価した。Hf とMからなる金属間化合物のうち、水素を吸蔵すると予想される HfM₂, HfM および Hf₂M に着目した。NiHf₂, CoHf₂, FeHf₂, Cr₂Hf, PdHf および PdHf₂ は固溶体を形成して水素を吸蔵した。HfNi と HfCo の最大水素吸蔵量はそれぞれ、約 1.6 (H/M) と約 1.5 (H/M) と多く、1.5wt%にも達することが分かった。他方、Cr₂Hf 等は固溶体状態で約 0.9 (H/M) の水素を吸蔵した。100 回の水素吸蔵・放出サイクル後、走査電顕 (SEM) により試料の形態を観察し、水素化物を形成する HfNi や HfCo は

固溶体を形成する Cr_2Hf や HfV_2 に比べて著しく微粉化することが分かった。最後に実用合金である、 LaNi_5 と $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ 合金について、磁気性質やX線回折の立場から水素吸蔵寿命について検討した。

研究組織

研究代表者： 青木 清 北見工業大学工学部教授
研究分担者 大場正志 北見工業大学工学部助手

研究経費

平成 9 年度	12、900 千円
平成 10 年度	1、300 千円
計	14、200 千円

研究発表

Differential thermal analysis of hydrogen-induced-amorphization in C15 Laves compounds RFe_2
X.G Li, A. Chiba, K. Aoki and T. Masumoto
Intermetallics, 5(1997) 387

Magnetic properties of hydrogen-induced amorphous $\text{Nd}_2\text{AlH}_{5.4}$ alloy
X.G. Li, Chiba, K. Aoki and T. Masumoto
Material Science and Engineering, A222 (1997)

Amorphization of R-Al intermetallic compounds by hydrogenation
X.G. Li, A. Chiba, K. Aoki and T. Masumoto
Journal of Alloys and Compounds 255 (1997) 253

Hydrogen-induced crystalline to amorphous transformation in intermetallics
K. Aoki
Displacive Phase Transformations and Their Applications in Materials Engineering, Edited by
K. Inoue, K. Mukherjee, K. Otsuka, and H. Chen
The Minerals, Metals & Materials Society, 1998

Formation of amorphous phase of R_3In and R_2In intermetallic compounds by hydrogenation
X.G. Li, A. Chiba, K. Aoki and T. Masumoto
Materials Science and Engineering, A241 (1998) 294.

Magnetic properties of crystalline and amorphous $GdFe_2H_x$ alloys prepared by hydrogenation
K.Mori, H. Onodera, K Aoki, T.Masumoto
Journal of Alloys and Compound, 270(1998) 35.

Changes in magnetic properties of C15 Laves compounds RCo_2 due to hydrogenation
X.G. Li, A. Chiba, S.Takahashi, K. Aoki and T.Masumoto
Intermetallics, 7(1999) 207.

Hydrogen absorption properties of amorphous and crystalline alloys in the pseudobinary
ZrCo-TiNi system
E.Shimizu, K. Aoki and T. Masumoto
Journal of Alloys and Compound, 293-295(1999) 526.

Hydrogen absorption and desorption properties of Hf-based intermetallic compounds
D.Mukai, H.Miyata and K.Aoki
Journal of Alloys and Compound, 293-295(1999)417.

Degradation of $LaNi_5$ and $LaNi_{4.7}Al_{0.3}$ hydrogen-absorbing alloys by cycling
K.Suzuki, K.Isikawa and K. Aoki
Material Trans., JIM (2000) in press.