

水素吸蔵合金における水素侵入機構  
—水素吸蔵過程における格子欠陥の生成に注目して—

(課題番号 12450282)

平成12年度～平成13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14年3月

研究代表者 乾 晴 行

(京都大学工学研究科助教授)

京 都 大 学 図 書



9810053473

附 属 図 書 館

科研  
2001  
175

## は し が き

2次電池の電極材料あるいはエネルギー貯蔵材料としての応用を目指して、より優れたプロチウム吸蔵特性を持つ新規合金の研究開発が近年盛んに行われている。一般的にプロチウム吸放出圧は、当該合金の水素侵入サイトのエネルギーにより決定されると考えられるが、本研究では、 $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{FeTi}$ ,  $\text{TiMn}_2$  を供試材として取り上げ、化学的に決まる水素侵入サイトのエネルギー以外に、どのような因子が、どの程度、プロチウム吸放出圧の決定に寄与しているかを明らかにすることを目的とした。2元系およびCo添加 $\text{LaNi}_5$ では、プロチウム放出圧は殆どサイクル数に依存しないものの、吸蔵圧は第1サイクルで特に高く、それ以降はほとんどサイクル数に依存しない。微粉化は第1サイクルから顕著に起こり、5サイクル終了時には全ての粉体の粒径は20 $\mu\text{m}$ 以下になる。1サイクル終了後では、50~100 $\mu\text{m}$ 程度の大きな粒子も存在するが、微細なクラックが多数形成されており、実効的な粒径は20 $\mu\text{m}$ 程度である。第1サイクルの吸蔵過程で $10^{12}\text{cm}^{-2}$ オーダーの極めて高い密度の転位が導入される。この高密度の転位は、プロチウム化合物が形成された部分にのみ導入され、母相/プロチウム化合物間の界面に形成されるミスフィット転位と考えられ、界面の移動に伴い順次形成され、プロチウム化合物中に取り残されると考えられる。

第1サイクルの吸蔵圧が特に高いのは、クラックの導入および転位の導入に要する過水素圧が必要なためであり、クラック、転位いずれの導入も第1サイクルでほぼ完了するため、第2サイクル以降はほぼ一定の吸蔵圧を示すものと考えられる。 $\text{TiMn}_2$ のプロチウム吸放出圧のサイクル依存性、微細組織の変化はAl添加 $\text{LaNi}_5$ と類似している。すなわち、プロチウム化に伴う転位の導入はほとんど起こらず、クラックの導入のみが第1サイクルで顕著に起こる。プロチウム化に伴って転位が導入されないのは、母相/プロチウム化合物間の界面がプロチウム濃度（あるいは格子定数）に関してブロードであるためと考えられ、中間的なプロチウム濃度のプロチウム化合物が熱力学的に比較的安定なためと考えられる。これらに対し $\text{FeTi}$ では2種のプロチウム化合物が形成されるため2段のプラトーが観察されるが、1段目の吸蔵プラトーはサイクル数増加とともに順次減少する。もともと延性に富むため、微粉化はほとんど起こらず、転位の導入が各サイクル毎に起こる。従って、 $\text{FeTi}$ の1段目の吸蔵プラトー圧の低下は、転位の導入に要する過水素圧がサイクル数増加とともに変化（減少）するためであると考えられる。

### 研究組織

研究代表者： 乾 晴 行（京都大学工学研究科助教授）

伊藤 和博（京都大学工学研究科助手）

## 研究経費

平成12年度	12,800	千円
平成13年度	3,600	千円
計	16,400	千円

## 研究発表

### 論文発表

Characterization of Stacking Faults on Basal Planes in Intermetallic Compounds  
 $\text{La}_5\text{Ni}_{19}$  and  $\text{La}_2\text{Ni}_7$

Zhang Di, T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
Intermetallics, Vol. 8 (2000), No. 4, 391-397

Evaluation of Elastic Strain Energy Associated with the Formation of Hydride  
Precipitates in  $\text{LaNi}_5$

K. Tanaka, S. Okazaki, T. Ichitsubo, T. Yamamoto, H. Inui, M. Yamaguchi and M.  
Koiwa  
Intermetallics, Vol. 8 (2000), No.5, 613-618

Changes in Microstructure and Absorption-Desorption Pressures during Hydrogen  
Cycling in Some Intermetallic Compounds

T. Yamamoto, M. Hirota, H. Inui and M. Yamaguchi  
Metals and Materials, Vol. 6 (2000), No. 6, 609-615

Influence of Lattice Defects on Protium Absorption Pressures in  $\text{LaNi}_5$   
H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi

Proceedings of 1st International Symposium on Protium New Functions, (JIM, 2000),  
28-35

Deformation of  $\text{LaNi}_5$  by Uniaxial Compression and Hydrogenation

T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
Intermetallics, Vol. 9 (2001), No. 10-11, 987-991

Microstructure Evolution During Hydrogen Absorption-Desorption Cycles in Some  
Intermetallic Compounds

M. Hirota, T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
Journal of Materials Processing & Technology, Vol. 117 (2001), No.3, 1-14 (CD-ROM)

Atomic Structures and Energetics of  $\text{LaNi}_5$ -H Solid Solution and Hydrides

K. Tatsumi, I Tanaka, H. Inui, K. Tanaka, M. Yamaguchi and H. Adachi  
Physical Review B, Vol. 64 (2001), No. 10, 184105-1-10

Microstructure-Hydrogen Sorption Property Relationships in  $\text{LaNi}_5$ -Based Alloys

H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi  
Proceedings of Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and  
Processing (PRICM 4), (JIM, 2001), 429-432

Elastic Properties of  $\text{LaNi}_5$ -Based Compounds

K. Tanaka, S. Okazaki, Y. Watayo, H. Inui, M. Yamaguchi and M. Koiwa  
Proceedings of Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and  
Processing (PRICM 4), (JIM, 2001), 441-444



First-Principles Study of  $\text{LaNi}_5\text{-H}$  Solid Solutions and Its Hydrides

K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Inui, K. Tanaka, M. Yamaguchi and H. Adachi

Proceedings of Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), (JIM, 2001), 445-448

Microstructure-Hydrogen Property Relationships in  $\text{TiMn}_2$ -Based Alloys

T. Matsuura, T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi

Proceedings of Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), (JIM, 2001), 485-488

Deformation of Hydrogen-Absorbing Intermetallic Compounds

H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota and M. Yamaguchi

Proceedings of Forth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 4), (JIM, 2001), 999-1002

Formation Process of Hydride in  $\text{LaNi}_5$ -Based Alloys

H. Inui and M. Yamaguchi

Proceedings of 2nd International Symposium on Protium New Functions, (JIM, 2001), 105-108

Lattice Defects Introduced During Hydrogen Absorption-Desorption Cycles and Their Effects on PCT Characteristics in Some Intermetallic Compounds

H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota and M. Yamaguchi

Journal of Alloys and Compounds, Vol. 330-332 (2002), 117-124

Effects of Lattice Defects and Microstructures on Hydrogen Absorption/Desorption Properties in Some Intermetallic Compounds

H. Inui, K. Ito, L.T. Zhang, T. Yamamoto and M. Yamaguchi

Proceedings of Tenth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials (PFAM-X), (ASM, 2002), 131-140

Effects of Lattice Defects on Hydrogen Absorption-Desorption Pressures in  $\text{LaNi}_5$ -Based Alloys

T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi

Materials Science & Engineering, (2002), in press

$^1\text{H}$  and  $^{55}\text{Mn}$  Nuclear-Magnetic-Resonance Study of the Titanium-Manganese Laves-Phase Hydride

H. Nakamura, S. Eguchi, M. Shiga, H. Inui, T. Matsuura and M. Yamaguchi

Journal of Alloys and Compounds, (2002), in press

Elastic Constants and Chemical Bondings of  $\text{LaNi}_5$  and  $\text{LaNi}_5\text{H}_7$  by First Principles Calculations

K. Tatsumi, I. Tanaka, K. Tanaka, H. Inui, M. Yamaguchi and H. Adachi

Physical Review B, (2002), in press

#### 口頭発表

$\text{LaNi}_5$  の水素吸蔵特性に及ぼす熱処理効果  
松浦友和, 山本篤史郎, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2000.10.1)

$\text{FeTi}$  合金のプロチウム吸放出に伴う内部組織と吸蔵圧のサイクル変化  
廣田雅洋, 山本篤史郎, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2000.10.1)

V 基 bcc 合金の水素吸蔵特性に及ぼす微細組織の影響  
山根光, 山下泰治, 山本篤史郎, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2000.10.1)

Lattice Defects Introduced During Hydrogen Absorption-Desorption Cycles and Their Effects on PCT Characteristics in Some Intermetallic Compounds (Invited)  
H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi  
International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (2000.10.7)

Effects of Ternary Additions on Defect Generation During Hydrogen Absorption-desorption Cycles in  $\text{LaNi}_5$   
T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (2000.10.7)

Changes in Microstructure and Absorption-Desorption Pressures during Hydrogen Cycling in Some Intermetallic Compounds (Invited)  
H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi  
KIM-JIM Joint Symposium on Hydrogen-Absorbing Materials (2000.10.27)

Microstructure Evolution during Hydrogen Absorption-Desorption Cycles in Some Intermetallic Compounds (Oral)  
M. Hirota, T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
THERMEC'2000 Symposium on Intermetallics & Bulk Metallic Amorphous Materials (2000.12.4)

$\text{LaNi}_5$  とその水素化物の生成エンタルピーと弾性定数の第一原理計算  
巽一徹, 田中功, 田中克志, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2001.3.28)

$\text{LaNi}_5$  の転位導入とプロチウム・トラップ  
山本篤史郎, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2001.3.28)

$\text{TiMn}_2$  のプロチウム吸蔵に伴う吸蔵圧と内部組織の変化  
松浦友和, 乾晴行, 山口正治  
日本金属学会 2001 年春期大会(2001.3.28)

Microstructure-Property Relationships in Hydrogen Absorbing Intermetallics (Invited)  
H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi  
Tenth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials X (PFAM X) (2001.11.5)

Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-4) (2001, 12,11)

Deformation of Hydrogen-Absorbing Intermetallic Compounds  
H. Inui, T. Yamamoto, M. Hirota and M. Yamaguchi  
Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-4) (2001, 12,11)

Microstructure-Hydrogen Sorption Property Relationships in  $\text{LaNi}_5$ -Based Alloys  
H. Inui, T. Yamamoto and M. Yamaguchi  
Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-4) (2001, 12,11)

Microstructure-Hydrogen Property Relationships in  $\text{TiMn}_2$ -Based Alloys (Oral)  
T. Matsuura, T. Yamamoto, H. Inui and M. Yamaguchi  
Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing  
(PRICM-4) (2001, 12,11)

Elastic Properties of  $\text{LaNi}_5$ -Based Compounds  
K. Tanaka, S. Okazaki, Y. Watayo, H. Inui, M. Yamaguchi and M. Koiwa  
Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing  
(PRICM-4) (2001, 12,11)

First-Principles Study of  $\text{LaNi}_5$ -H Solid Solutions and Its Hydrides  
K. Tatsumi, I. Tanaka, H. Inui, K. Tanaka, M. Yamaguchi and H. Adachi  
Fourth Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing  
(PRICM-4) (2001, 12,11)