

水素吸蔵高機能性化に向けた重イオン照射と表面化学処理の相乗効果

Synergic Effects of Heavy Ion Irradiation and Surface Chemistry Processing for Hydrogen Absorption Functionality Improvement

量研高崎¹, 東海大院工² °阿部 浩之¹, 青根 茂雄², 森本 亮², 内田 裕久²

QST-QuBS¹, Tokai Univ.², °Hiroshi Abe¹, Shinnosuke Tokuhira², Ryo Morimoto², Hirohisa Uchida²

E-mail: abe.hiroshi2@qst.go.jp

【はじめに】水素吸蔵材料表面において、真空中や大気中では表面酸化被膜や水素化被膜が形成されやすく、前者は気相反応系での水素分子の解離が著しく阻害され、後者では電気化学反応系での水分子における解離が阻害される。以上の阻害因子によって、水素吸蔵反応速度が低下することが知られており、水素吸蔵反応において表面状態が非常に重要な要素となってくる。そこで表面改質処理としてイオン照射[1]とアルカリ処理[2,3]を用い、それが材料の初期水素吸蔵反応速度に及ぼす影響とそれら相乗効果について調べた。

【実験】AB5型金属間化合物($\text{MmNi}_{3.48}\text{Co}_{0.73}\text{Mn}_{0.45}\text{Al}_{0.34}$ ($\text{Mm} = \text{La}_{0.35}\text{Ce}_{0.65}$))粉体 (粒径 $38\ \mu\text{m}$) をペレット状 ($12\ \text{mm}\phi \times 2\ \text{mm}$) に圧粉し、 $400\ \text{kV}$ イオン注入装置に H^+ , Mg^+ , K^+ , La^+ , Ce^+ として Bi^+ について、照射エネルギー $350\ \text{keV}$ にて各イオン照射した。その時の照射量は $\sim 10^{16}\ \text{cm}^{-2}$ 。アルカリ処理は 6M-KOH を室温で 30 分間実施した。その後、水素吸蔵実験として開放型 1 層セル (三電極法) を用いた電気化学的充放電容量測定法により 120 分の吸蔵 (充電) と放出 (放電) を繰り返し実施し、合金中に吸蔵された水素吸蔵量 (充電量: H/M) により水素吸蔵初期反応速度測定を実施した。

【結果と考察】水素吸蔵材料へのイオン照射ならびにアルカリ処理を施す事で未照射未処理に比べ、そして従来のアルカリ処理のみ (未照射アルカリ処理) の場合よりも水素吸蔵能が向上することを見いだした。図に種々のイオン照射と未照射による水素吸蔵曲線を示す。a) はイオン照射と未照射サンプルの水素吸蔵曲線で、アルカリ処理を施さない場合、b) はイオン照射と未照射に対し、アルカリ処理も施した場合を示す。両グラフは水素吸蔵開始から 120 分までの水素吸蔵量を示す。 H/M 値が高ければそれだけ吸蔵量が多い事を示し、この曲線の傾きが水素吸蔵反応速度を示す。a) ではイオン照射のみでそれでも未照射に比べ、数倍の吸蔵能が向上している、中にはイオン種や照射条件によっては、未照射よりも水素吸蔵量が減っているものもあるが、これらは照射により高密度空孔導入がなされるが、と同時に合金表面が大気に曝される為、より活性化した表面に対しその度合いに合った酸化膜層が形成されその結果、水素の解離を阻害してしまっていると考えられる。b) は a) の状態から KOH アルカリ処理を施した後に水素吸蔵させたもので、特に La^+ と Ce^+ 照射とアルカリ処理が未照射未アルカリ処理に比べ初期反応速度 (吸蔵開始から 1 分) において、 316 倍、 317 倍とそれぞれ初期反応速度が速くなった。特に希土類イオンにおいては、表面活性化された合金表面が大気暴露され、それにより形成された酸化皮膜中にカリウム原子が侵入し、これが水素の解離を促すことによって、反応が促進されたと考えられる。ある定量を超える照射を施した希土類イオン照射とアルカリ処理を組み合わせる事が、従来よりも遥かに高い吸蔵能向上を示し、それら相乗効果が発揮されることが分かった。

【参考文献】

- [1] H. Abe et al., J. of Alloy. Comp., **580** (2013) S219.
- [2] H. H. Uchida et al., J. Alloys Comp., 253-254 (1997) 525.
- [3] H. Uchida et al., J. Alloys Comp., 253-254 (1997) 547.

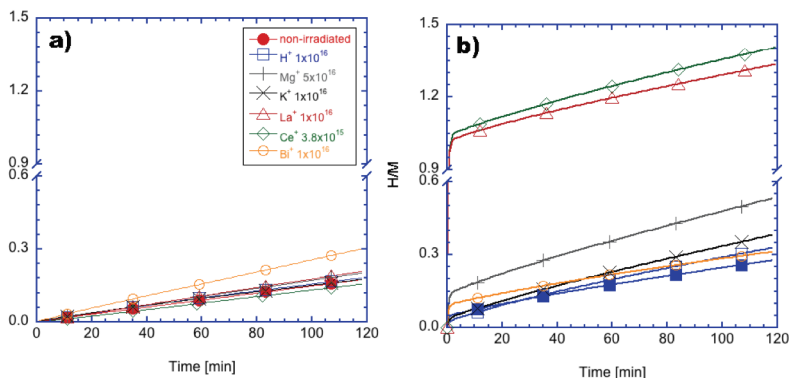


Fig. Typical hydriding curves of samples irradiated by H^+ , Mg^+ , K^+ , La^+ , Ce^+ and Bi^+ ions at $350\ \text{keV}$; (a) without and (b) with alkaline 6M-KOH pretreatment, respectively.