

- 2-65) F. Lantelme, K. Kuroda and A. Barhoun, *Electrochimica Acta*, 44, 421 (1998).
- 2-66) 川上 敦, 名古屋大学修士論文 (1999).
- 2-67) 岩田文昭, 名古屋大学学士論文 (1998).
- 2-68) 伊藤栄一, 名古屋大学学士論文 (1999).
- 2-69) 筏 義人, 表面の化学, 産業図書 (1990).
- 2-70) 田村英雄, 水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで-, (株)NTS, (1998).
- 2-71) G. D. Sandrock, J. J. Murray, M. L. Post and J. B. Taylor, *Metallurgical Res. Bull.*, 17, 887 (1982).
- 2-72) C. Iwakura, S. Hazumi and H. Inoue, *Electrochimica Acta*, 41, 471 (1996).
- 2-73) H. Inoue, T. Ueda, S. Nohara, N. Fujita and C. Iwakura, *Electrochimica Acta*, 43, 2215 (1998).

## 第3章 熔融塩電解後の 水素吸蔵合金膜生成過程の解明

### 3-1 緒言

第2章では, 純金属が不要であり, 金属塩化物といった安価な材料から単一プロセスによって, 膜状の二元系合金を生成することができる熔融塩電解法を用いた水素吸蔵合金の生成プロセスについて研究を行った. このプロセスの特徴は, 熔融塩電解によって卑な金属を電析し, その後の基板金属との拡散反応を利用して膜状の二元系合金をその融点以下において単一プロセスで生成できる点にある. 電解における電解条件, とくに電解温度, 電解電流密度が La-Ni 系合金, Ti-Fe 系合金, Ca-Ni 系合金, Mg 系合金の生成合金相を変化させることがわかった. これらのうち La-Ni 系合金について取り上げると, Fig. 2-4-8 の電解条件と生成合金相との相関図に示したように, La を Ni 基板上に  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  で 0.4 ks の定電流電解する場合, 温度が 923 K 以上の場合には, 水素吸蔵合金として知られ, Ni が最もリッチな金属間化合物である  $\text{LaNi}_5$  が生成した. しかし, これ以下の電解温度の場合,  $\text{LaNi}_5$  あるいは  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  といった  $\text{LaNi}_5$  より La リッチな合金あるいはこれらが混合した相が生成した. これらの研究においては, 電解後の試料電極を熔融塩上に引き上げ, 室温に至るまでアルゴンガス雰囲気中で冷却しており, 電解後の合金化過程については不明で, 合金化の結果も冷却後まで知ることはできない. 電析後の合金化過程の解明は, 電極表面の合金の組成を制御する点で重要であり, これにより目的とする合金のみを正確に生成させることができる.

具体的な実験は La を Ni 基板上に電解析出させた後, オープンサーキットポテンシャルを測定するというものである. La の電解後からの時間に伴って電極表面が合金化によって表面状態が変化していく過程に対応して, このオープンサーキットポテンシャルが変化することに着目し, 合金組成の制御お

よび水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  を効率よく生成させる条件を見出すこと、La と Ni の電極表面での合金生成過程における電位と表面の合金との関連を電気化学的に考察することを目的とした。このことから得られた知見から、この実験の応用として La の電解後の試料を熔融塩上に引き上げ、室温に至るまで炉冷ただけでは  $\text{LaNi}_5$  しか生成しなかった 723 K においても  $\text{LaNi}_5$  を生成させることを試みた。723 K において  $\text{LaNi}_5$  が生成するのは  $\text{LaNi}_5$  が生成するまでの反応時間が不足しているからと考えると、熱处理的に熔融塩中に保持して La と Ni の反応時間を確保すればよいことになる。しかし、何か指標になるものがあれば、必要最低限のエネルギー、時間で  $\text{LaNi}_5$  を生成させることができる。より低温で目的とした合金を生成させることが可能になると、合金生成に要するエネルギーを削減でき、製造コストが下がるだけでなく、熔融塩の扱いが容易になる利点を有することになる。その合金生成過程の指標としてオープンサーキットポテンシャルを用いた。この章では、La-Ni 系合金を取り上げ、その生成過程について電気化学的に考察する。

### 3-2 実験方法

実験手順を Fig. 3-1 に示す。La を Ni 基板上に熔融塩電解するための混合塩の組成は第 2 章で扱ったものと同じで、Table 2-2 に示した  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3$  を用いた。電解実験は 2-3-1 で述べた同様の方法で行った。

オープンサーキットポテンシャルの測定のための La の電解は、電流効率が最もよかった電解温度 1023 K において行った。予備電解を行った後に、電流密度は  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  で種々の電解時間で定電流電解を行い La を析出させ、電流をオフにした後の、オープンサーキットポテンシャルの経時変化測定に供した。

第 2 章では、La の電解後の試料を熔融塩上に引き上げ、室温にいたるまで炉冷してきた。しかし、本章では電解後、オープンサーキットポテンシャル変化を測定するため、試料電極をそのまま熔融塩中に浸漬し、電位変化を X-

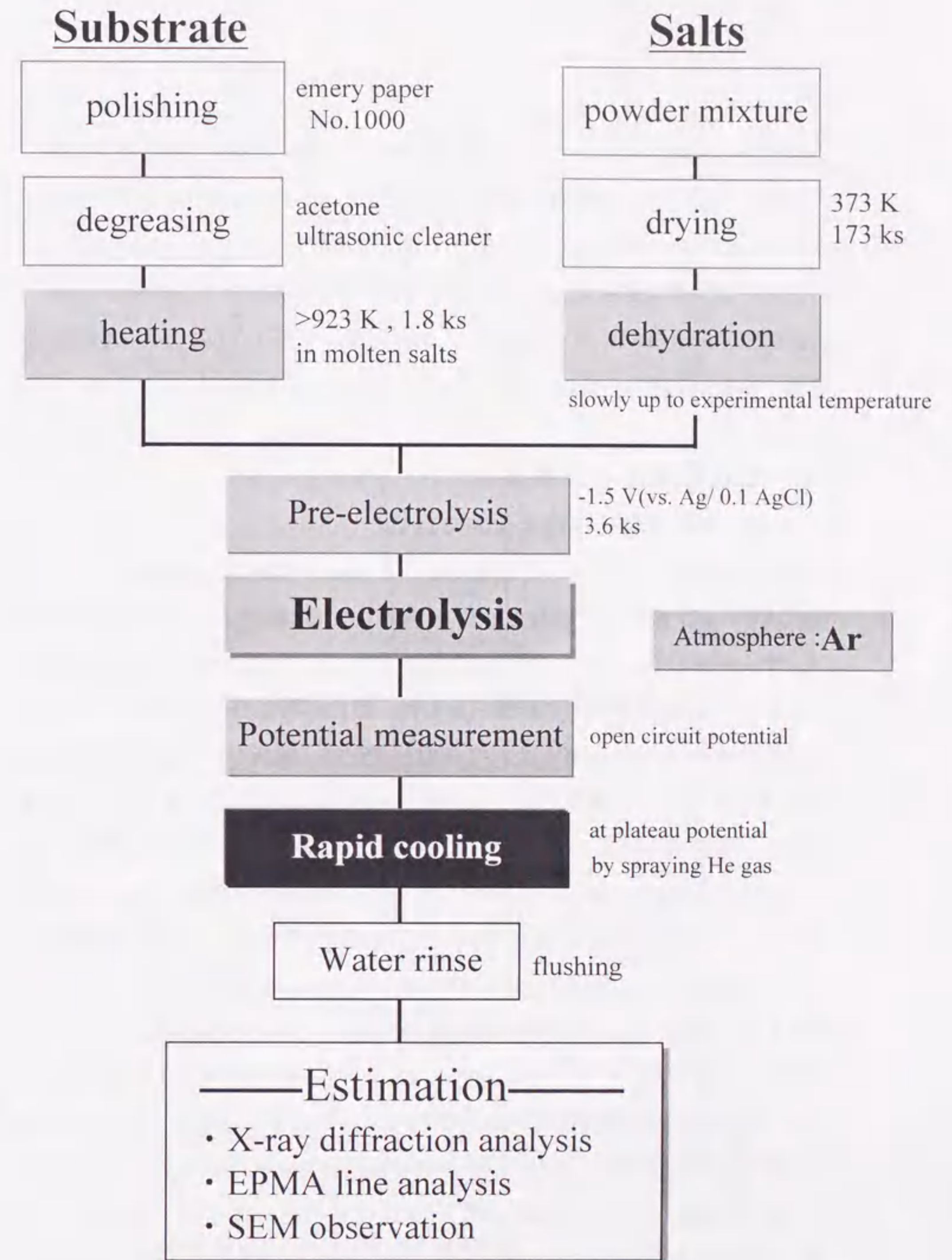


Fig. 3-1 Flow chart of experimental procedure.

Y レコーダーに記録した。その電位がプラトー電位（電位がある一定時間、一定値を示す）としてほぼ一定値を示したところで試料を熔融塩上に引き上げ、さらに炉外へ取り出し、ヘリウムガスを吹きつけて急冷した。実験セル内はアルゴンガス雰囲気とし、急冷後の試料は X 線回折 (CuK $\alpha$ 線) 分析、断面組成分析 (EPMA ライン分析)、SEM 観察、表面の EDX 分析に供し、生成膜の相の同定を行った。

### 3-3 実験結果および考察

#### 3-3-1 プラトー電位と生成合金相の対応

電解温度 1023 K において電流密度  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  で種々の電解時間によって NaCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔融塩中より La を Ni 基板上に電解した後の試料電極のオープンサーキットポテンシャル変化を Fig. 3-2 に示す。いずれの電解時間においても、La の電析後の時間経過とともに、電位が貴な方向へ変化していき、最終的に  $-0.1 \sim -0.2 \text{ V}$  に達した。この電位変化は、電析した直後の金属 La が Ni 基板と反応して、電極表面に La-Ni 合金が生成するため、それに応じた電位変化が測定されたものと考えられる。また、電位変化に要する時間は La の電析量が多いほど長くなるのがわかるが、電解時間が短いすなわち電析量が少ないと電極上の合金相の同定 (X 線回折分析などによる) が困難になり、電析量が多いと電位変化に時間を要するため、本実験では La の電解時間は  $0.2 \text{ ks}$  で行った。La を電解温度 1023 K において電流密度  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  で  $0.2 \text{ ks}$  電解した後のオープンサーキットポテンシャル変化をあらためて Fig. 3-3 に示す。電解後の時間経過にともない、Fig. 3-3 中の (b) ~ (f) においてプラトー電位が測定された。このプラトー電位は低い方から (b)  $-1.88 \text{ V}$ , (c)  $-1.76 \text{ V}$ , (d)  $-1.45 \text{ V}$ , (e)  $-0.50 \text{ V}$ , (f)  $-0.27 \text{ V}$  であった。Fig. 3-3 中の電位 (a) は、電解終了直後に測定された電位であり、 $-2.30 \text{ V}$  であった。

それぞれのプラトー電位でどのような合金が生成しているか調べるために、(a) から (f) の電位で試料電極を急冷し、X 線回折分析を行った。その結

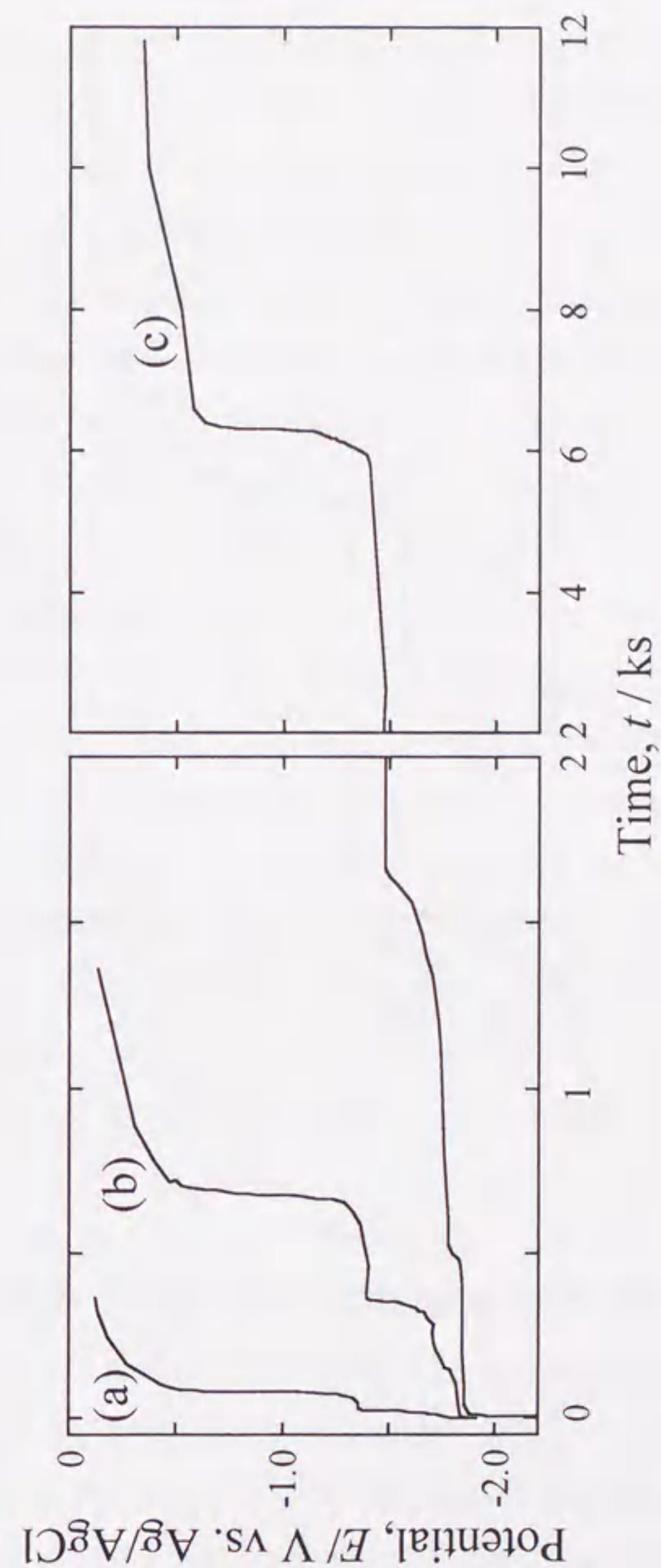


Fig. 3-2 Potential change after the La electrolysis at 1023 K with  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  for (a)  $0.01 \text{ ks}$ , (b)  $0.06 \text{ ks}$  and (c)  $0.2 \text{ ks}$ .

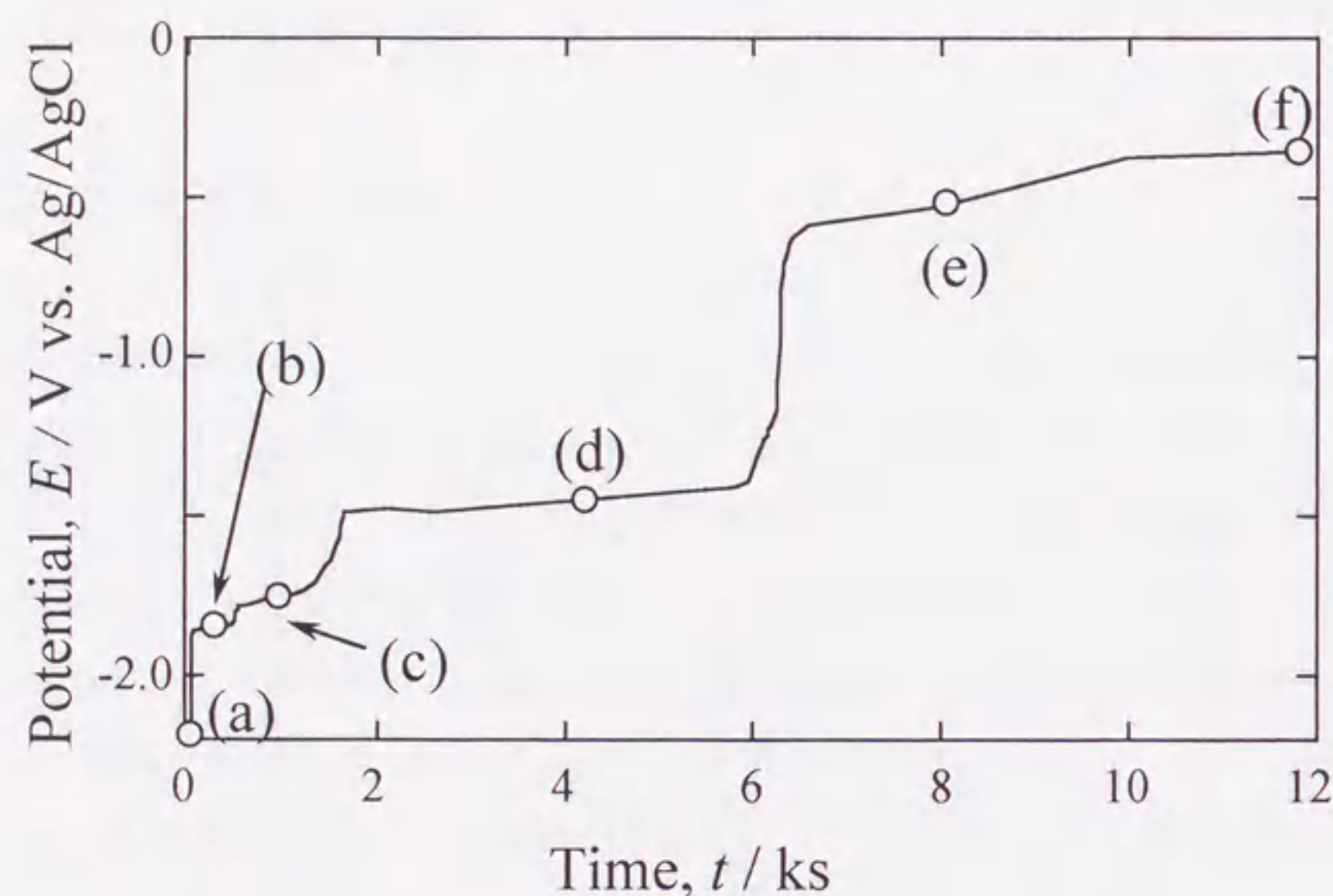


Fig. 3-3 Potential change after the La electrolysis with  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  for 0.2 ks at 1023 K.

果を, Fig. 3-4 に示す. (a)  $-2.30 \text{ V}$  では主に La 化合物 ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LaOCl}$ ) と  $\text{LaNi}_3$  が生成していることがわかる. この La 化合物は電極試料をヘリウムガスにより急冷する際にいったん炉外へ取り出したため, 空気中の酸素と La および電極に付着した熔融塩中の塩化物イオンが反応して生成したものと考えられる. この La 化合物の存在は, 電解直後には電極表面に金属 La が残っていたことを示唆している. その後, La と Ni 基板との反応が進行して, この La 化合物は (b)  $-1.88 \text{ V}$  では検出されず,  $\text{LaNi}_3$  と新たに  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  に対応する X 線回折ピークがみられる. さらに, (c)  $-1.76 \text{ V}$  では  $\text{LaNi}_3$  に対応した X 線回折ピークは検出されず  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  と  $\text{LaNi}_5$  が確認でき, (d)  $-1.45 \text{ V}$  においては目的とした水素吸蔵合金である  $\text{LaNi}_5$  のみが生成していることがわかる. Fig. 3-3 に示した (b) から (d) のプラトー電位は, それぞれの電位で生成した主な二つの La-Ni 合金あるいは Ni との平衡電位であると考えられる. しかし, 電位 (e)  $-0.50 \text{ V}$  においては  $\text{LaNi}_5$  に対応した X 線回折ピークはみられるものの, その相対強度 (d) と比較すると小さく, さらに, (f) においては検出されたのは基板に用いた Ni のピークのみである.

Fig. 3-5 にそれぞれの電位において急冷した試料電極表面に対しての平均的な組成を EDX 分析によって分析した結果を示す. 急冷したプラトー電位が貴になるほど, Ni の平均組成は高く, La の平均組成は低くなり, より Ni リッチな合金組成となっていることがわかる. しかし, Fig. 3-4 に示した X 線回折分析の結果で  $\text{LaNi}_5$  のピークが減少した (e)  $-0.50 \text{ V}$  および Ni のみであった (f)  $-0.27 \text{ V}$  では, La 成分がほとんど存在しないことが示されている. これは何らかの原因で La-Ni 合金中の La 成分が熔融塩中に溶出したためではないかと考えられる. このことを検証する意味で, 各電位で電極表面に生成した合金の断面の EPMA ライン分析と表面の SEM 観察を行った.

各試料の断面組成のライン分析および表面の SEM 観察の結果を Fig. 3-6 に示す. Fig. 3-6 (a) から Fig. 3-6 (d) までは Fig. 3-5 に示した X 線回折分析によって確認された合金層が約  $10 \mu\text{m}$  の厚さで Ni 基板上に生成していること

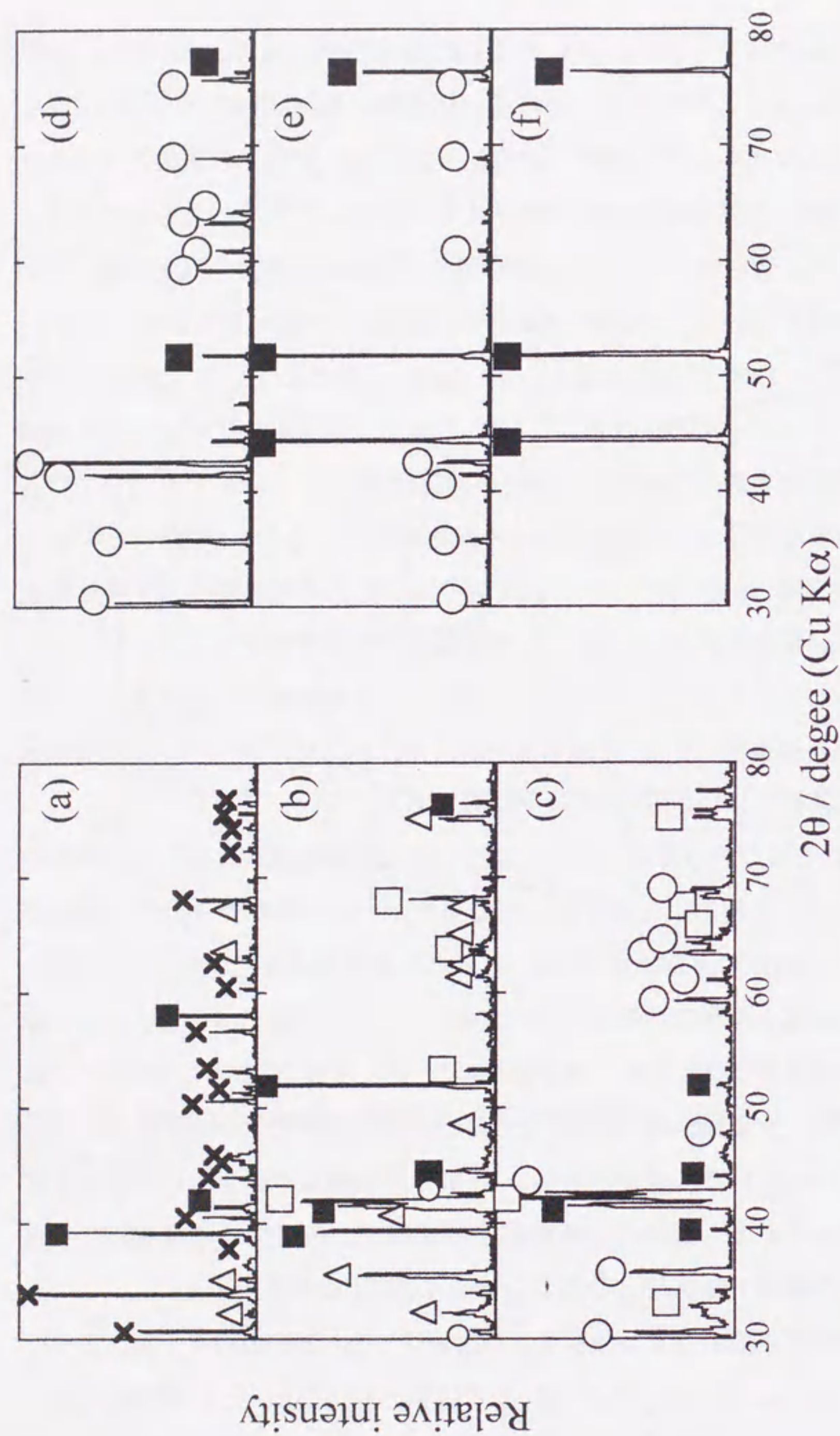


Fig. 3-4 X-ray diffraction patterns of the specimen cooled rapidly at (a) -2.30 V, (b) -1.88 V, (c) -1.76 V, (d) -1.45 V, (e) -0.50 V and (f) -0.27 V after La electrolysis with  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  for 0.2 ks at 1023 K.  $\times$ : La compounds,  $\blacksquare$ : Ni,  $\triangle$ :  $\text{LaNi}_3$ ,  $\square$ :  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\circ$ :  $\text{LaNi}_5$ .

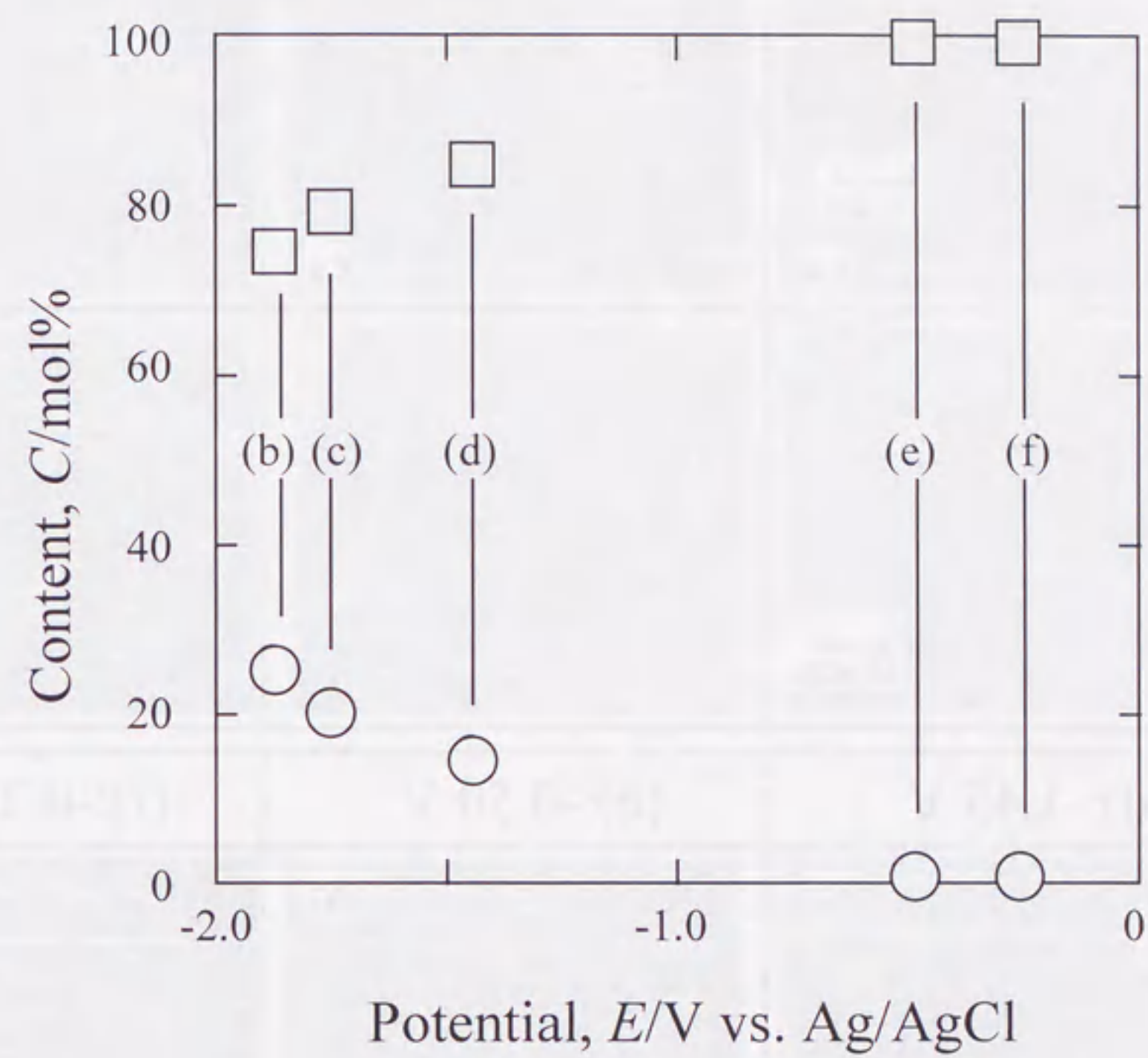


Fig. 3-5 The result of EDX analysis of the specimens cooled rapidly at (b) -1.88 V, (c) -1.76 V, (d) -1.45 V, (e) -0.50 V and (f) -0.27 V.  $\circ$ : La composition,  $\square$ : Ni composition.

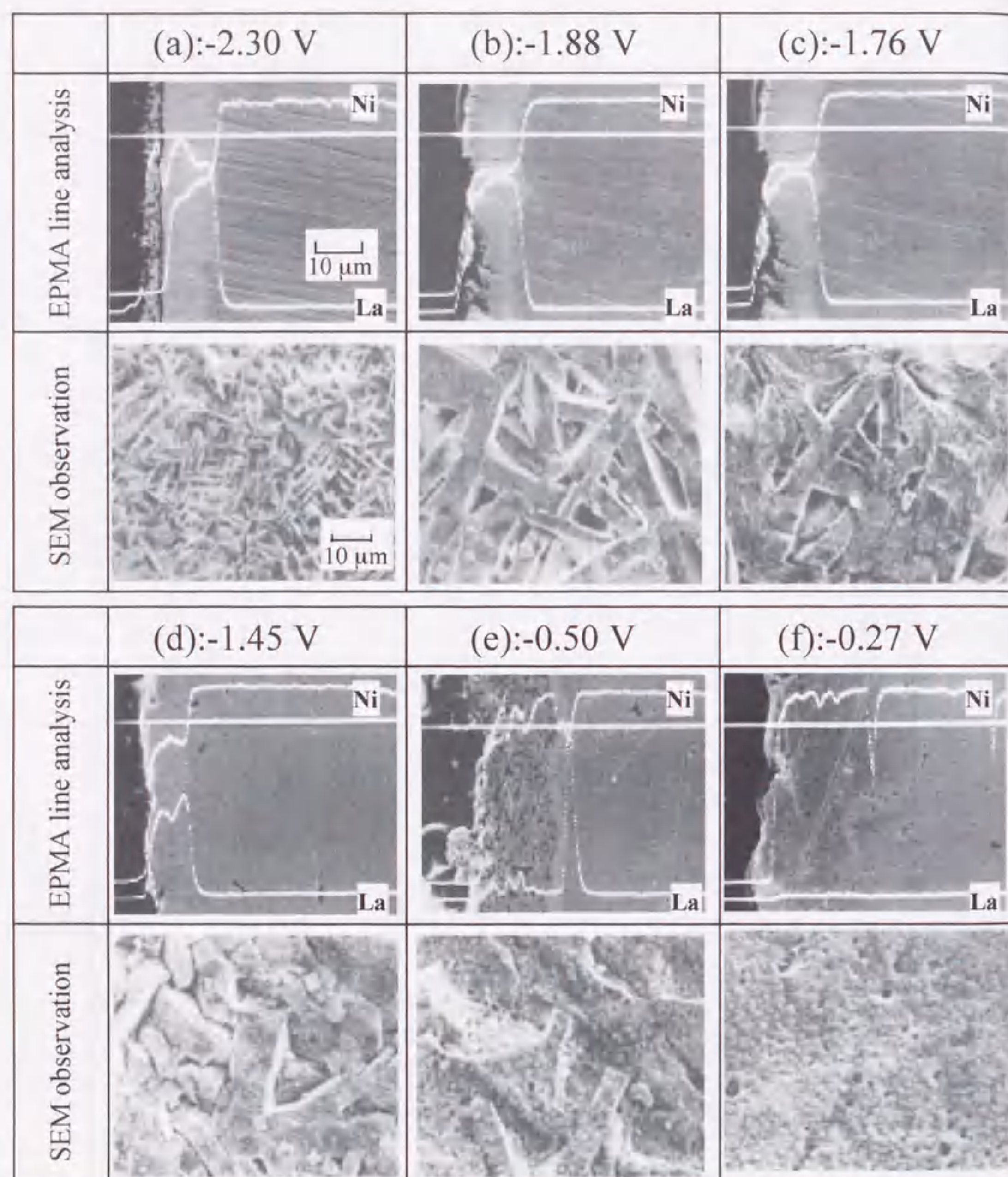


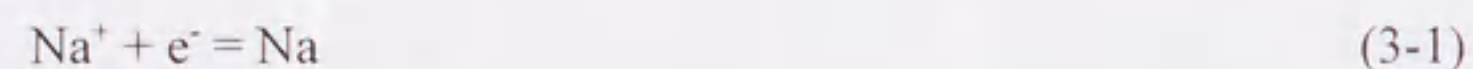
Fig. 3-6 EPMA line analysis of the cross section and SEM photographs of the surface of the specimens cooled rapidly at (a) -2.30 V, (b) -1.88 V, (c) -1.76 V, (d) -1.45 V, (e) -0.50 V and (f) -0.27 V.

が観察できる。Fig. 3-6 (a) では表面層には La の組成が高い相がみられ、これは Fig. 3-4 (a) で検出された La 化合物であると考えられる。また、これらの電位では、SEM 表面観察から La が電解した直後では細かな針状の結晶であるが、熔融塩中での浸漬時間が長くなるほどこの結晶が成長した構造がみとれる。これに対して Fig. 3-6 (e) では、EPMA ライン分析の結果から電極表面には La の成分はみられない。しかし、Ni 基板直上に約 1 μm の La-Ni 合金が存在し、Fig. 3-4 (e) の X 線回折分析の結果からみても、これは LaNi<sub>5</sub> であると考えられる。従って、LaNi<sub>5</sub> 合金膜の表面から La 成分のみが減少している状態であることを示している。このため、Fig. 3-4 (e) では LaNi<sub>5</sub> の X 線回折ピークが Ni に比べ小さくなっていったものと考えられる。Fig. 3-6 (f) では断面写真には La 成分の存在は確認できず、Ni のみとなっている。Fig. 3-6 (d) から Fig. 3-6 (f) にかけて、La 成分が溶出していく様子がわかり、Fig. 3-6 (e) は Fig. 3-6 (d) と Fig. 3-6 (f) の中間的な状態であることが示されている。さらには、Fig. 3-6 (e) と Fig. 3-6 (f) では表面や断面にいくつものピンホールが観察できる。このピンホールは La-Ni 合金 (LaNi<sub>5</sub>) 中から La が溶出した結果、形成されたものと考えられる。

熔融塩電解によってイットリウム (Y) を Ni 上に電解し YNi<sub>2</sub> を生成した後、電位走査型アノード電解をすることで、この YNi<sub>2</sub> からイットリウム原子を選択的に溶出させることができ、多孔質の Ni 相が生成したという報告がある<sup>31)</sup>。この多孔質の Ni の断面は Fig. 3-6 (e) や Fig. 3-6 (f) に示した断面とよく類似している。従って、本研究の Fig. 3-6 (e) や Fig. 3-6 (f) において観察されたピンホールは、やはり La の熔融塩電解後生成した LaNi<sub>5</sub> 合金膜から La が選択的に溶解して、前述の報告にあったような多孔質の Ni が生成したものであると考えられる。しかし、この報告の場合、Y をアノード電解することで選択的に (強制的に) 溶解させているのに対し、本研究の場合は、ただ浸漬させているだけである。従って、La を溶出させる何らかの反応、あるいは酸化剤が存在していることになる。

### 3-3-2 合金生成過程の考察

NaCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> 熔融塩中からの La イオンの Ni 基板上への還元, 合金化, La の溶出の過程をサイクリックボルタンメトリーによって検討した. 1023 K の La イオンを含まない NaCl-KCl 等モル熔融塩中ならびに NaCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> (45-45-10 mol%) 熔融塩中において, 走引速度 0.1 Vs<sup>-1</sup> で測定した Ni のサイクリックボルタモグラム (以下 CV 図) をそれぞれ Fig. 3-7 中 (a), (b) に示す. この CV 図は, 電位の走引を連続的に繰り返し, 数サイクル後の電流-電位挙動が安定したときのものである. Fig. 3-7 (a) の CV 図は -1.9 V 付近にカソード電流ピーク (R<sub>b1</sub>) とそれに対応したアノード電流ピーク (O<sub>b1</sub>) が測定された. これは, La イオンを含まない場合であることから, 次式に示す Na イオンの還元析出とアノード溶出に対応したものであると考えるのが妥当である.



また, Fig. 3-7 (a) と (b) の CV 図にはどちらも -0.25 V 付近にカソード電流ピーク (R<sub>b2</sub>) とそれに対応したアノード電流ピーク (O<sub>b2</sub>) がみられる. La イオンの存在に関係なく測定されることと, -0.25 V という比較的貴な電位であることから, これは次式に示す基板に用いた Ni の析出とアノード溶解に対応したものである.



一方, La イオンを含む場合の Fig. 3-7 (b) の CV 図では, カソード側で約 -1.6 V 付近 (R<sub>L1</sub>) からカソード電流が増加しているが, これは反応式 (2-4-1) に示した

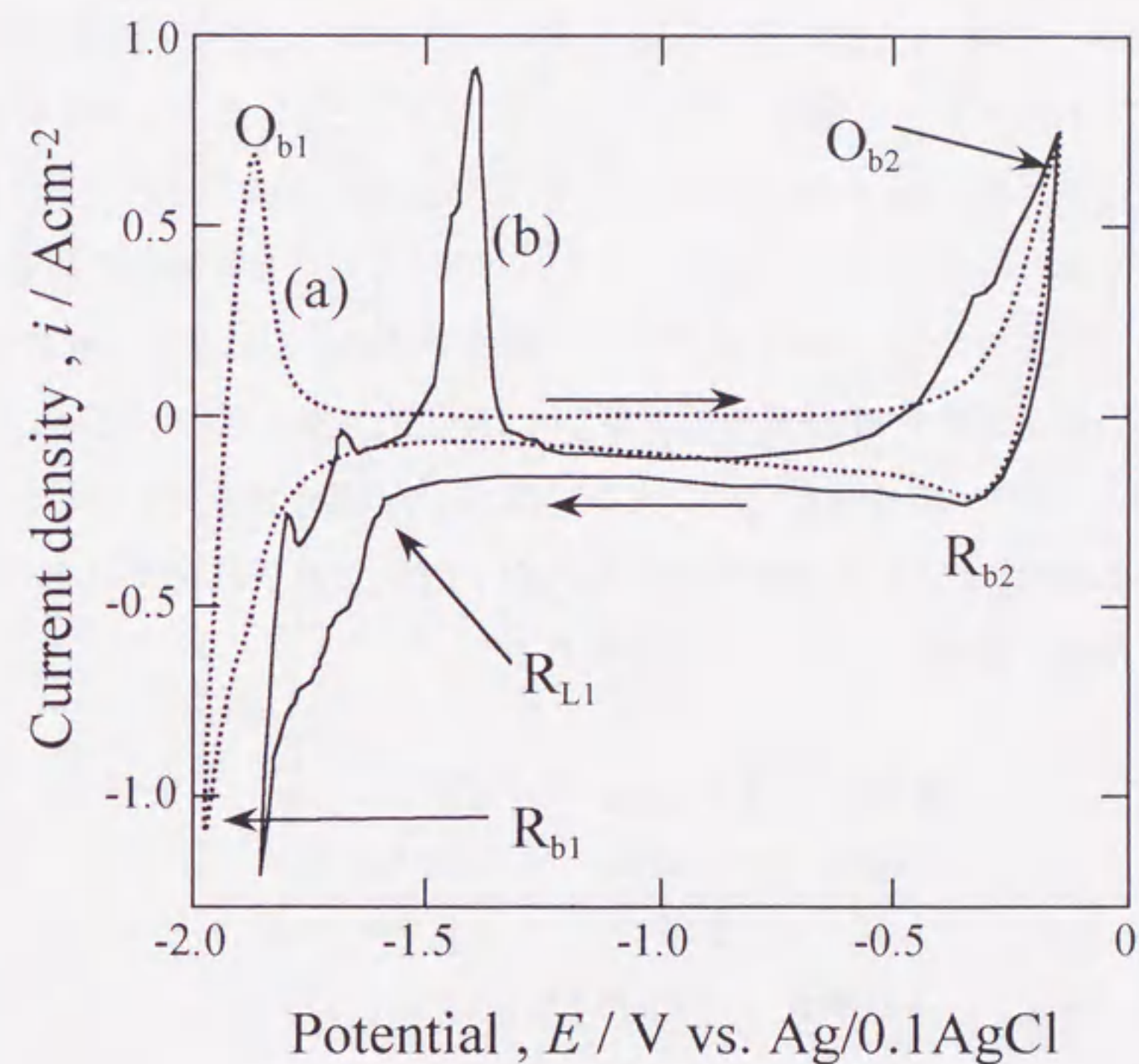


Fig. 3-7 Cyclic voltammogram of Ni in (a) NaCl-KCl and (b) NaCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> molten salts with scan rate of 0.1 Vs<sup>-1</sup> at 1023 K.



La イオンの還元析出に対応したものである。しかし、この CV 図上には La イオンの析出に対応したアノード溶解の電流ピークが四つ測定された。Fig. 3-8 にこれらを示した。電流ピーク ( $O_{L1} \sim O_{L4}$ ) が測定された電位は、それぞれ -1.80 V, -1.68 V, -1.42 V, -0.34 V であった。また、同 CV 図上に Fig. 3-3 で測定されたプラトー電位 (b) ~ (f) を “○” で示した。これらのアノード電流はただ単に La の溶出ではなく、La の析出後に生成した La-Ni 合金中、つまり  $\text{LaNi}_3$  や  $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{LaNi}_5$  からの La の溶出に対応したものであると考えられる。図中の “○” で示したプラトー電位では Fig. 3-4~Fig. 3-6 の XRD, EPMA ライン分析や SEM 観察の結果から  $\text{LaNi}_3/\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\text{La}_2\text{Ni}_7/\text{LaNi}_5$ ,  $\text{LaNi}_5/\text{Ni}$  の二つの La-Ni 金属間化合物あるいは Ni との共存状態であることがわかっているため、アノード電流ピーク  $O_{L1} \sim O_{L4}$  では、それぞれ次の (3-3) ~ (3-7) に示す反応が起きているものと考えられる<sup>3-2-3-4)</sup>。

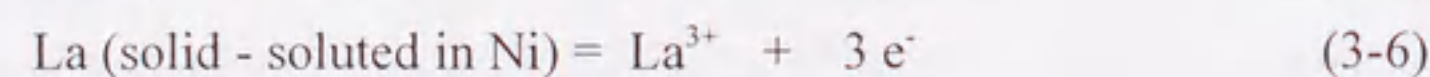
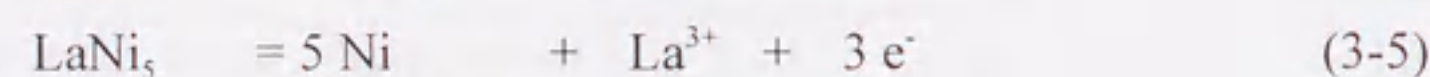
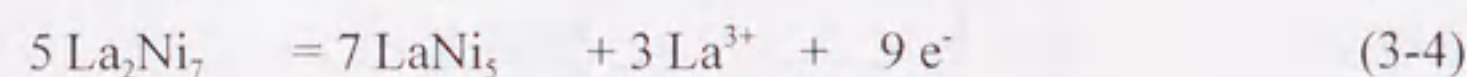
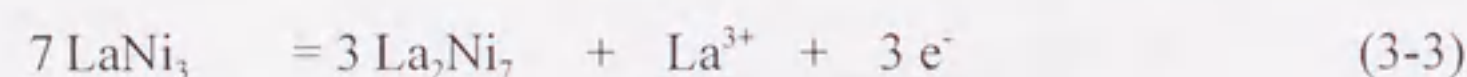


Fig. 3-3 でみられたプラトー電位が意味するところは、上記の反応の平衡電位であると考えられる。従って、Fig. 3-3 でみられたプラトー電位 (b) は反応式 (3-3), (c) は反応式 (3-4), (d) は反応式 (3-5), (f) では Ni 中に固溶した La が溶出する反応式 (3-6) の平衡電位である。プラトー電位 (e) は  $\text{LaNi}_5$  から Ni が溶出する過程の途中であったことから反応式 (3-5) と (3-6) の中間的な次式の反応の平衡電位であると考えられる。

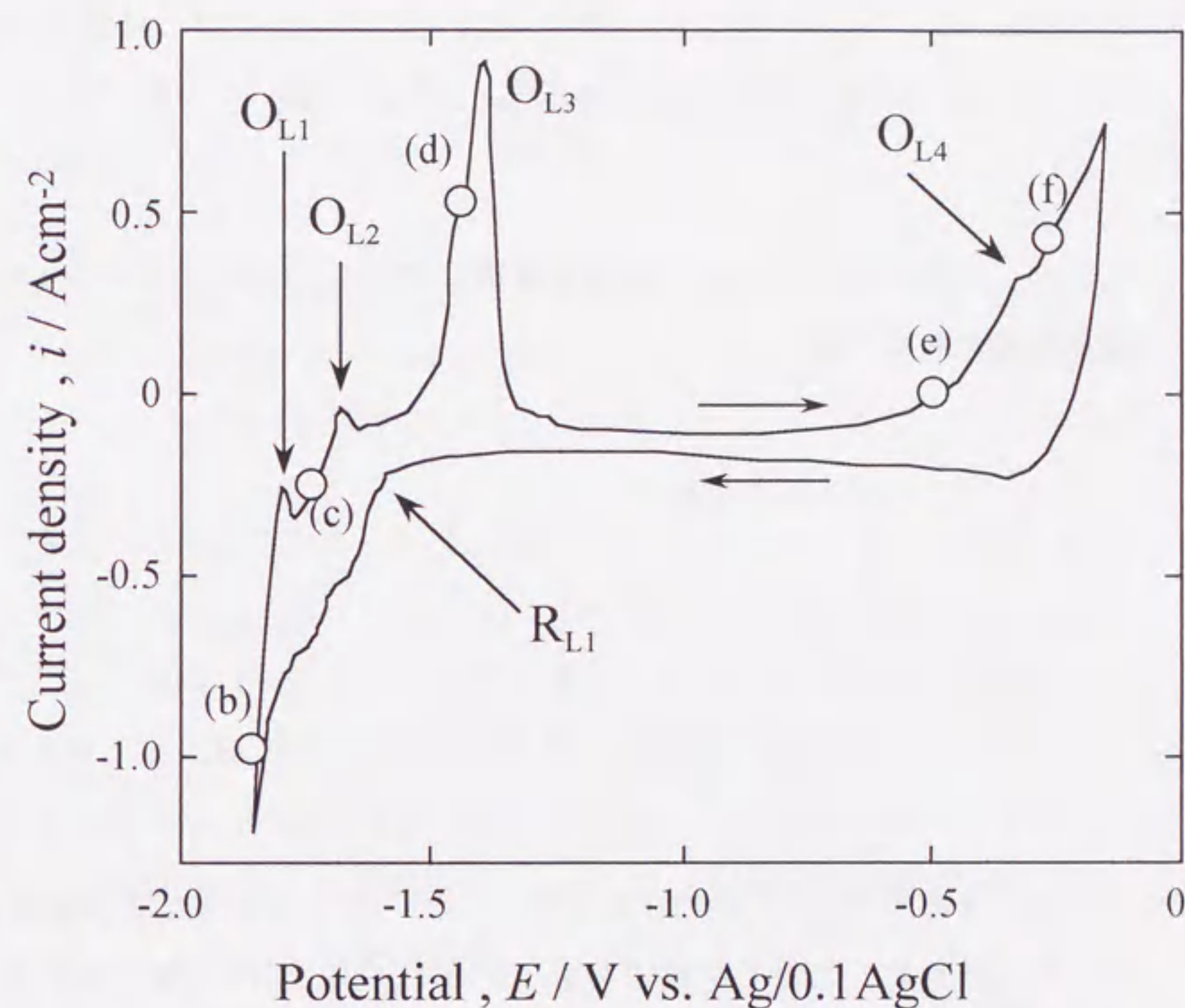
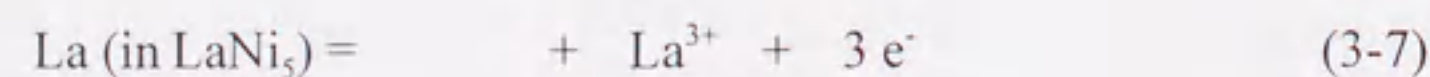


Fig. 3-8 Cyclic voltammogram of Ni in NaCl-KCl-LaCl<sub>3</sub> molten salts with scan rate of 0.1 Vs<sup>-1</sup> at 1023 K.



電位がプラトーになる理由について、Fig. 3-3 (c) のプラトー電位を例に挙げて説明する。プラトー電位 (c)，すなわち反応式 (3-4) にネルンストの式を適用すると、

$$E = E^0 + \frac{RT}{9F} \ln \frac{a_{\text{LaNi}_5}^7 \cdot a_{\text{La}}^3}{a_{\text{La}_2\text{Ni}_7}^5} \quad (3-8)$$

ここで、 $E^0$  は反応式 (3-4) の標準電極電位である。LaNi<sub>5</sub> および La<sub>2</sub>Ni<sub>7</sub> は純固体物質であるため、

$$a_{\text{La}_2\text{Ni}_7} = a_{\text{LaNi}_5} = 1 \quad (3-9)$$

となるから、式 (3-8) は、

$$E = E^0 + \frac{RT}{3F} \ln a_{\text{La}}^3 \quad (3-10)$$

と変形できる。ここで、 $E^0$  は定数であり、 $b = RT/6F$  とすると実験温度は一定に保ったため、これも定数である。従って、式 (3-10) は次式のように変形できる。

$$E = \text{const.} + b \ln a_{\text{La}}^3 \quad (3-11)$$

ここで、La イオンの活量は、熔融塩中に存在する La イオンに比べ非常に少ないと考えると、式 (3-11) の第二項が電極電位に関与するのは無視できるほど小さいため、電位はほぼ一定値となる。Fig. 3-3 のプラトー電位はどれもやや右肩上がりで測定されていて、実際には式 (3-11) の第二項は完全には

無視できないものといえる。

以上の結果から、La を熔融塩電解によって Ni 基板上に電析した後、熔融塩中に保持した場合において、La が Ni 基板と反応し合金化、および溶出していく過程を Fig. 3-9 の模式図に示し、次のように考察した。

1. La が電析された後、二つの反応が同時に起こる。一つは、Ni 基板直上 (合金内部) での電析 La あるいは La-Ni 合金と基板である Ni との拡散 (合金化) 反応、



で表される反応である。もう一つは反応式 (3-3) ~ (3-5) で示した合金表面からの La 成分の溶出反応による電気化学反応である。

2. ただし、LaNi<sub>5</sub> が Ni 上に生成するまでは La と Ni の合金化反応が主反応となる。二相が共存する場合には、浸漬電位はほぼ一定値を示す。拡散が進行し、表面の合金相が一相になるときに電位が大きく変化する。この理由を以下に考察した。La-Ni 系の金属間化合物は、Fig. 2-4-1 に示した La-Ni 系平衡状態図からもわかるように、どれも「Line-Compound」であり、La-Ni 金属間化合物単体としては組成の範囲を有さない。しかし、実際にはある程度の組成範囲をもつものと考えられ、その範囲の両端において La の活量に差が生じる。これが駆動力になって、次の反応によって電位が大きく変化するものと考えられる。



ここで、La<sub>L</sub> は金属間化合物の組成範囲を考えた場合の左端 (La 活量が大きい) における La、La<sub>R</sub> は同右端 (La 活量が小さい) における La を

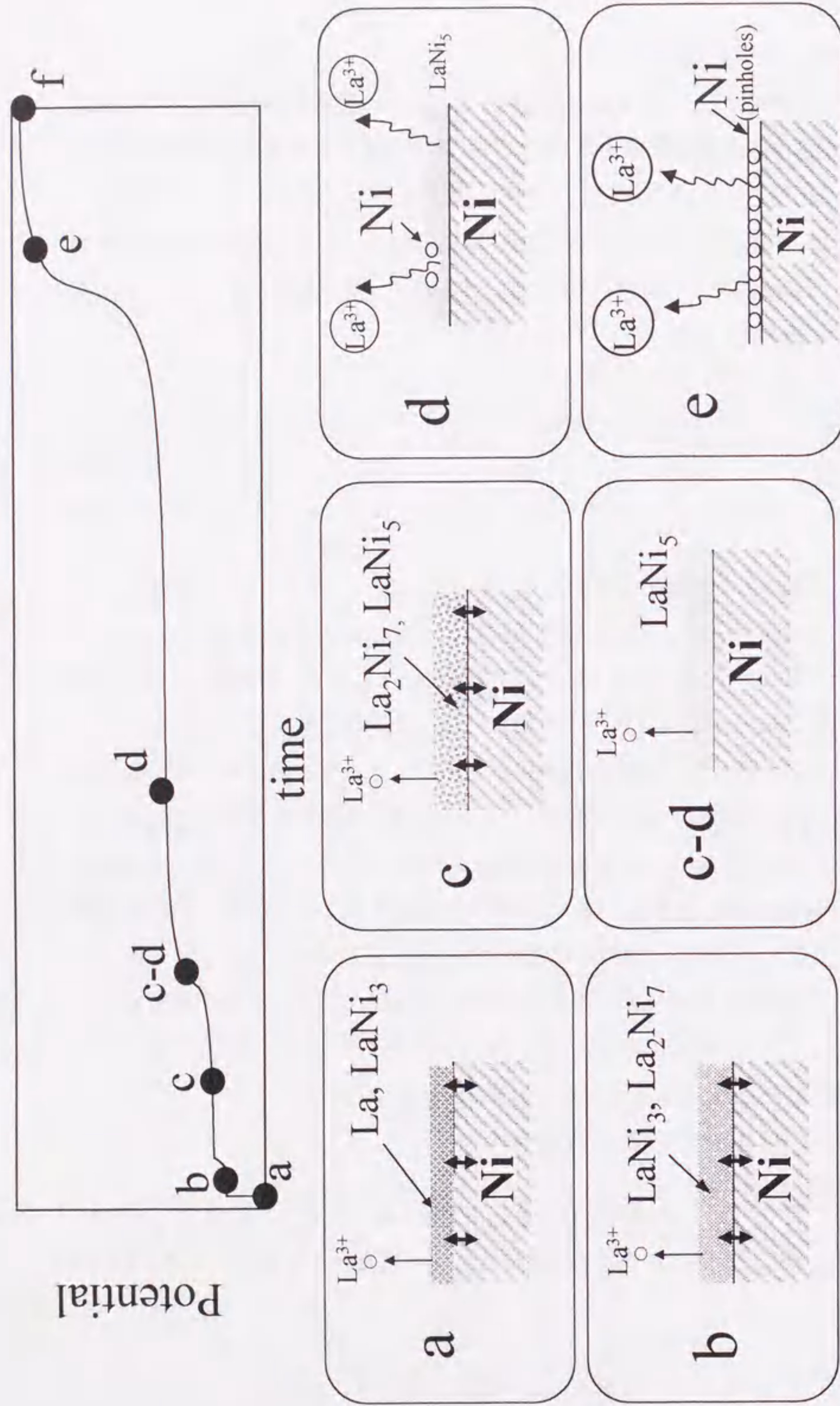


Fig. 3-9 Schematics for alloying process after molten salts electrolysis in La-Ni system.

意味する。

3.  $\text{LaNi}_5$  は Fig. 2-4-1 の La-Ni 系平衡状態図からもわかるように、基板である Ni と平衡する金属間化合物である。従って、この  $\text{LaNi}_5$  が生成すると合金化はそれ以上進まず、相対的に La の溶出速度が大きくなる。その結果、La が  $\text{LaNi}_5$  合金中から溶出し、ピンホールが形成される。

### 3-3-3 溶融塩中の水分が合金生成に与える影響

La 成分の溶出とくに、 $\text{LaNi}_5$  からの La 成分の溶出は表面に La 成分が全く残らず多数のピンホールを生成した。この原因として考えられるのが、溶融塩中の水分あるいは、合金表面の La 成分と溶融塩中の La イオンの接触によって引き起こされる一種の不均化反応である。このうち、溶融塩中の水分について検討する。この水分を取り除くため、塩の乾燥や予備電解を行っているが、除去しきれず残ったわずかな水分が  $\text{LaNi}_5$  からの La 成分の溶出に影響を与える可能性がある。そこで、市販の  $\text{LaNi}_5$  インゴットを  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3$  溶融塩中に浸漬し、その自然浸漬電位の変化を測定した。この結果を Fig. 3-10 に示す。Fig. 3-10 (a) は水分の除去のために通常行う溶融塩の予備電解を行わず  $\text{LaNi}_5$  インゴットを浸漬させた場合の電位変化である ( $\text{LaCl}_3$  は吸湿性が高く、そのままでは水分を多量に含む)。この電位は約 -0.75 V で推移した。これに対して、Fig. 3-10 (b) は水分の除去のため金属 Ca を溶融塩中に添加し、さらに予備電解を行った後、 $\text{LaNi}_5$  インゴットを浸漬させた場合の電位変化である。電位は (a) の場合と違い、大きく卑な電位、約 -1.5 V を示した。

(a)、(b) とともに  $\text{LaNi}_5$  インゴットを 4 ks 間、溶融塩中に浸漬させた後、 $\text{LaNi}_5$  インゴットの X 線回折分析を行い、溶融塩中に浸漬する前のものと比較した。この X 線回折分析の結果を Fig. 3-11 に示す。溶融塩中の水分を除去しなかった場合、通常のインゴットの X 線回折分析の結果、および溶融塩中の水分を極力取り除いた場合にはみられなかった Ni に対応する回折ピークが検出されている。また、溶融塩中の水分を除去しなかった場合に測定された  $\text{LaNi}_5$

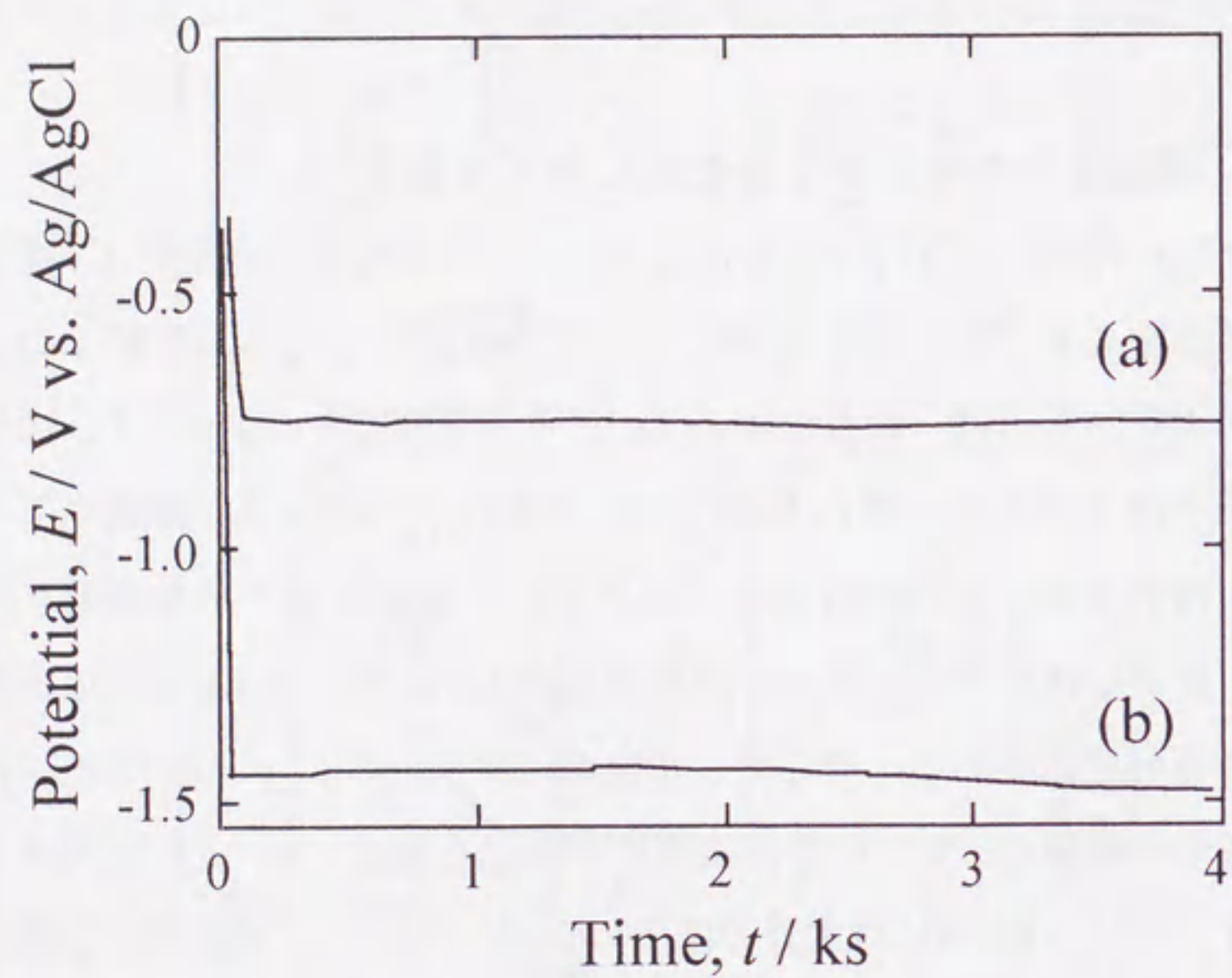


Fig. 3-10 Potential change of  $\text{LaNi}_5$  ingot in  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3$  molten salts at 1023 K (a) without pre-electrolysis and (b) after metal Ca addition and pre-electrolysis.

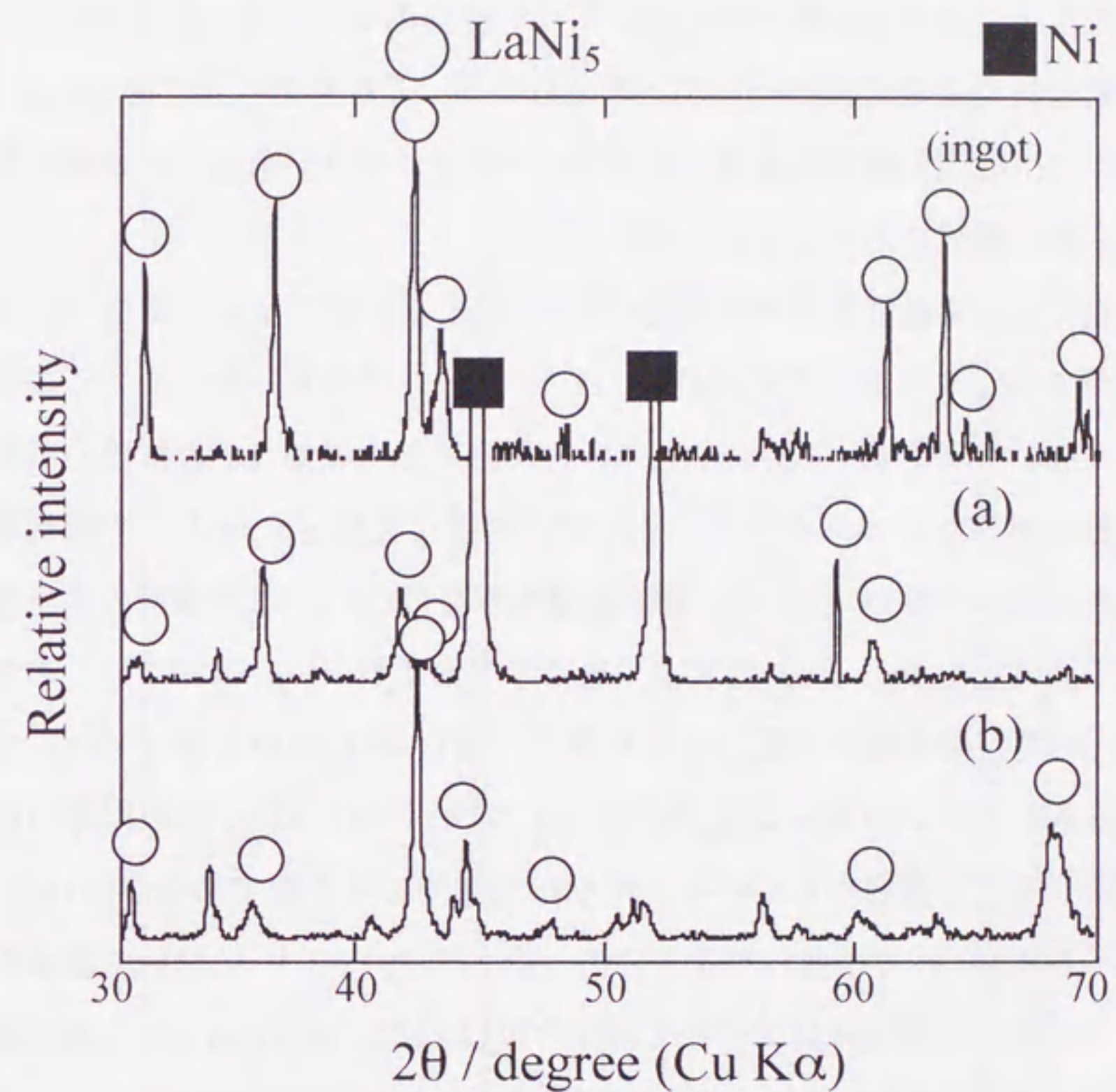


Fig. 3-11 X-ray diffraction patterns of  $\text{LaNi}_5$  ingot after immersing in  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3$  molten salts for 4 ks at 1023 K. (ingot)  $\text{LaNi}_5$  ingot before immersing in molten salts, (a) without pre-electrolysis and (b) after metal Ca addition and pre-electrolysis.

インゴットの電位-0.75 Vは, Fig. 3-8 に示した  $O_{L3}$  と  $O_{L4}$  の間の電位であり, Fig. 3-3 中のプラトー電位 (e) に近似している. すなわち, 反応式 (3-7) に示した反応により La 成分が溶出して Ni が露出したため, Fig. 11 (a) の X線回折分析の結果に表れたものと考えられる. これらのことから La の Ni 基板上への熔融塩電解後に生成した  $LaNi_5$  から La 成分が溶出した原因は熔融塩中の水分の影響であることがわかった.

それでは, 熔融塩電解後に測定された Fig. 3-3 のプラトー電位のうち, La 成分が  $LaNi_5$  から溶出する (d) -1.45 V 以下のプラトー電位で生じている反応, すなわち反応式 (3-3) ~ (3-5) の反応にみられる La の溶出も熔融塩中の水分の影響なのであろうか. そこで, 同様に金属 Ca によって熔融塩中の水分を極力取り除いた後, La の熔融塩電解を行った. この場合の熔融塩電解後の電位変化を Fig. 3-12 に示す. 通常の前電解 (Fig. 3-12 (a)) のみのものに比べて, 熔融塩中の水分を取り除いた場合では,  $LaNi_5$  からの La 成分の溶出に対応するプラトー電位 (-0.50 V) がみられないが, それ以外の電位はほぼ同じ電位で測定されている. 電位は全体的にやや卑であるが, 10 ks 後においても-1.52 V で推移したままであった. この-1.52 V において試料を急冷したところ, 生成が確認できた La-Ni 合金は  $LaNi_5$  のみであった. 反応式 (3-3) ~ (3-5) にみられる La の溶出は熔融塩中の水分の影響ではないことがわかった. そこで, この理由を次のように考えた.

Fig. 3-5 からわかるようにプラトー電位が移り変わるとき, より Ni リッチな組成になる. この際, 金属間化合物の両端での La 活量の差に起因した反応式 (3-13),



が生じ, 熔融塩中の水分に影響されず La が溶出していると考えられる. 反応式 (3-3) ~ (3-5) にみられる La の溶出はそもそも, 試料を熔融塩中に浸

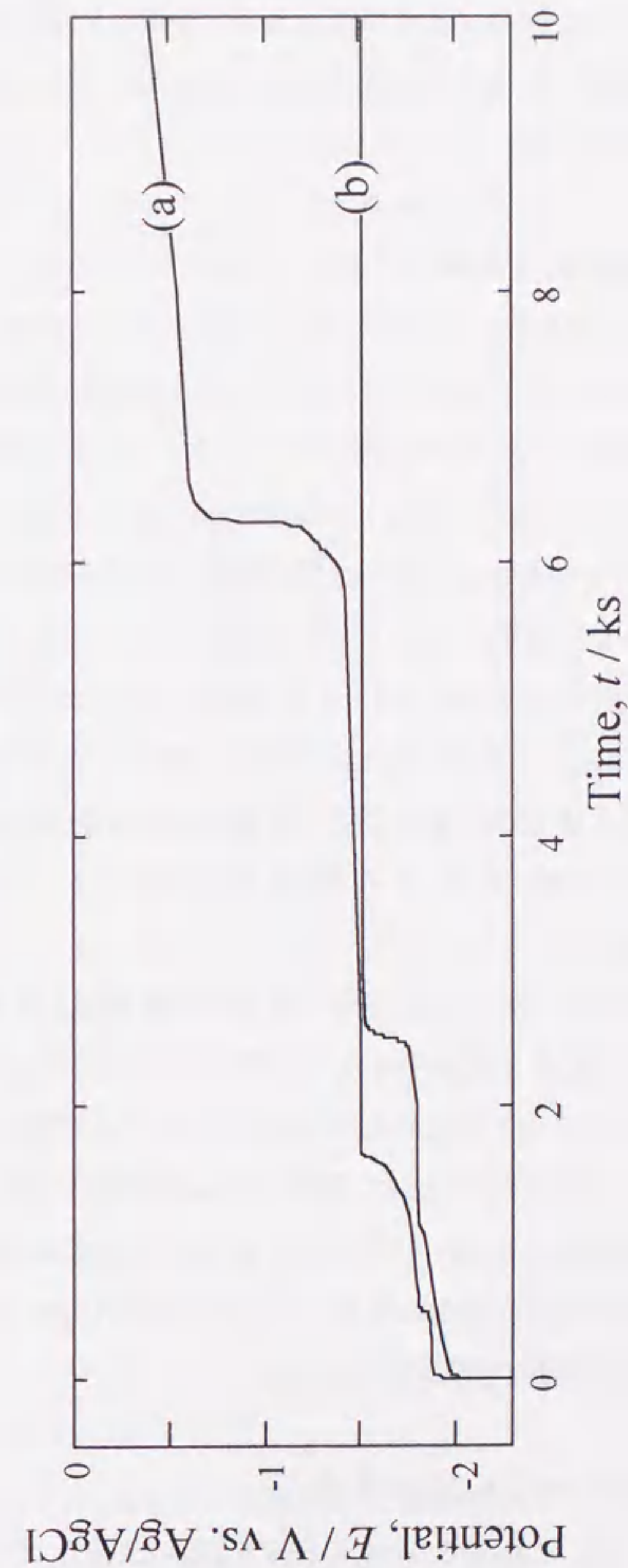


Fig. 3-12 Potential change after molten salts electrolysis with 0.1  $Acm^{-2}$  for 0.4 ks at 1023 K. (a) After usual pre-electrolysis and (b) after metal Ca addition and pre-electrolysis.

漬しているから生じるものである。試料が熔融塩中に浸漬されず、引き上げられて炉冷した場合は余剰分の La はさらに Ni 成分と反応して La-Ni 合金を生成するものと考えられる。

### 3-3-4 LaNi<sub>5</sub>が安定に存在する電位

Fig. 3-8 のサイクリックボルタモグラムから、アノードピーク O<sub>L3</sub> より貴な電位では LaNi<sub>5</sub> から La が溶出すると考えられるため、LaNi<sub>5</sub> が安定に存在する電位は O<sub>2</sub> と O<sub>3</sub> の間の電位であると考えられる。つまり、-1.42~-1.68 V の間の電位である。これは Fig. 3-3 中のプラトー電位 (d) -1.45 V や Fig. 3-10 (b) の LaNi<sub>5</sub> インゴットから La が溶出しなかった時の電位 -1.5 V も対応する。従って、水素吸蔵合金 LaNi<sub>5</sub> を効率よく生成させるためには、La を Ni 上に熔融塩電解後、電位が Fig. 3-3 中の (d) に相当する電位になったときに急冷すればよいことになる。1023 K と比較すると、低温のため合金化速度が遅く、電解後、熔融塩上に引き上げて冷却するだけでは水素吸蔵合金 LaNi<sub>5</sub> を生成できなかった 923 K 以下においても、この方法を応用して LaNi<sub>5</sub> を生成させることが可能になると考えられる。

LaNi<sub>5</sub> が安定に存在する電位がわかったので、この電位範囲で定電位電解を行えば、LaNi<sub>5</sub> のみを効率よく生成できる可能性がある。実際、定電位電解によって印加する電位によって生成合金が変化するという研究例が報告されている<sup>3-5-3-7)</sup>。しかし、設定電位において通電される電流量が小さい場合には、電解を長時間（数時間から 1 日）にわたって行わなければならない。本研究の方法であれば、生成させる厚さにもよるが、10 μm 程度であれば 0.2 ks の電解時間と電位変化に要する 1 時間程度である。

### 3-3-5 低温（923 K 以下）での LaNi<sub>5</sub>の生成

923 K 以下の温度として、723 K で LaNi<sub>5</sub> の生成を試みた。723 K では、La を Ni 上に熔融塩電解したのち炉の中で室温まで冷却した場合は Fig. 2-4-4 に

示したように LaNi<sub>5</sub> ではなく、主に LaNi<sub>3</sub> が生成した。熔融塩の組成は NaCl-KCl 系では 723 K において塩が溶融しないため、LiCl-KCl (40-60 mol%) を用いて、これに LaCl<sub>3</sub> を 10 mol% 添加した。723 K において 0.1 Acm<sup>2</sup> で 0.2 ks の条件で電析した後に、同様に電位変化を測定した。この結果を Fig. 3-13 に示す。1023 K の場合と同様に、電位は時間とともに貴な方向へ変化し、プラトー電位が測定された。温度が異なるため 1023 K の場合に測定された電位と全く同じではないが Fig. 3-3 中の (b) から (f) に対応する電位に加えて、(b) より卑な電位においてもプラトー電位が存在していることがわかる (Fig. 3-13 中の(I))。目的とする水素吸蔵合金 LaNi<sub>5</sub> を得るために、Fig. 3-3 中の (d) に対応するプラトー電位 (Fig. 3-13 中の(II)) で急冷すればよいことになる。Fig. 3-13 中の (I) -1.95 V および (II) -1.40 V で急冷した試料の X 線回折分析結果を Fig. 3-14 に示す。Fig. 3-14 (I) では La 組成が高い LaNi と La<sub>7</sub>Ni<sub>5</sub> が主に検出されている。Fig. 2-4-1 の La-Ni 系平衡状態図から 723 K ではすべての金属間化合物が固相として存在するので、1023 K では測定されなかったこのような La リッチな合金に対応したさらに卑なプラトー電位が現れたものと考えられる。Fig. 3-14 (II) では LaNi<sub>5</sub> に対応した X 線回折ピークがみられ、Ni 基板上に LaNi<sub>5</sub> の水素吸蔵合金膜が生成していることがわかる。また、Fig. 3-3 と Fig. 3-13 を比較すると、水素吸蔵合金 LaNi<sub>5</sub> が生成するまでの時間、つまり、両図中の (d) に達するまでの時間は、723 K では約 2.5 ks と温度の高い 1023 K の約 1.7 ks より長く、合金化速度が遅いことが確認できる。反応速度の違いは既に Fig. 2-4-7 に示した。この Fig. 2-4-7 は種々の La 電解時間に対して、(d) の電位に達するまでの時間をそれぞれの温度においてプロットしたものである。723 K においても、時間を要するが確実に LaNi<sub>5</sub> を生成させることができた。

以上のように電解後の浸漬電位と電極表面の La-Ni 合金相の関係が明らかになり、この電位を指標とすることで、任意の合金（金属間化合物）を生成させることができた。

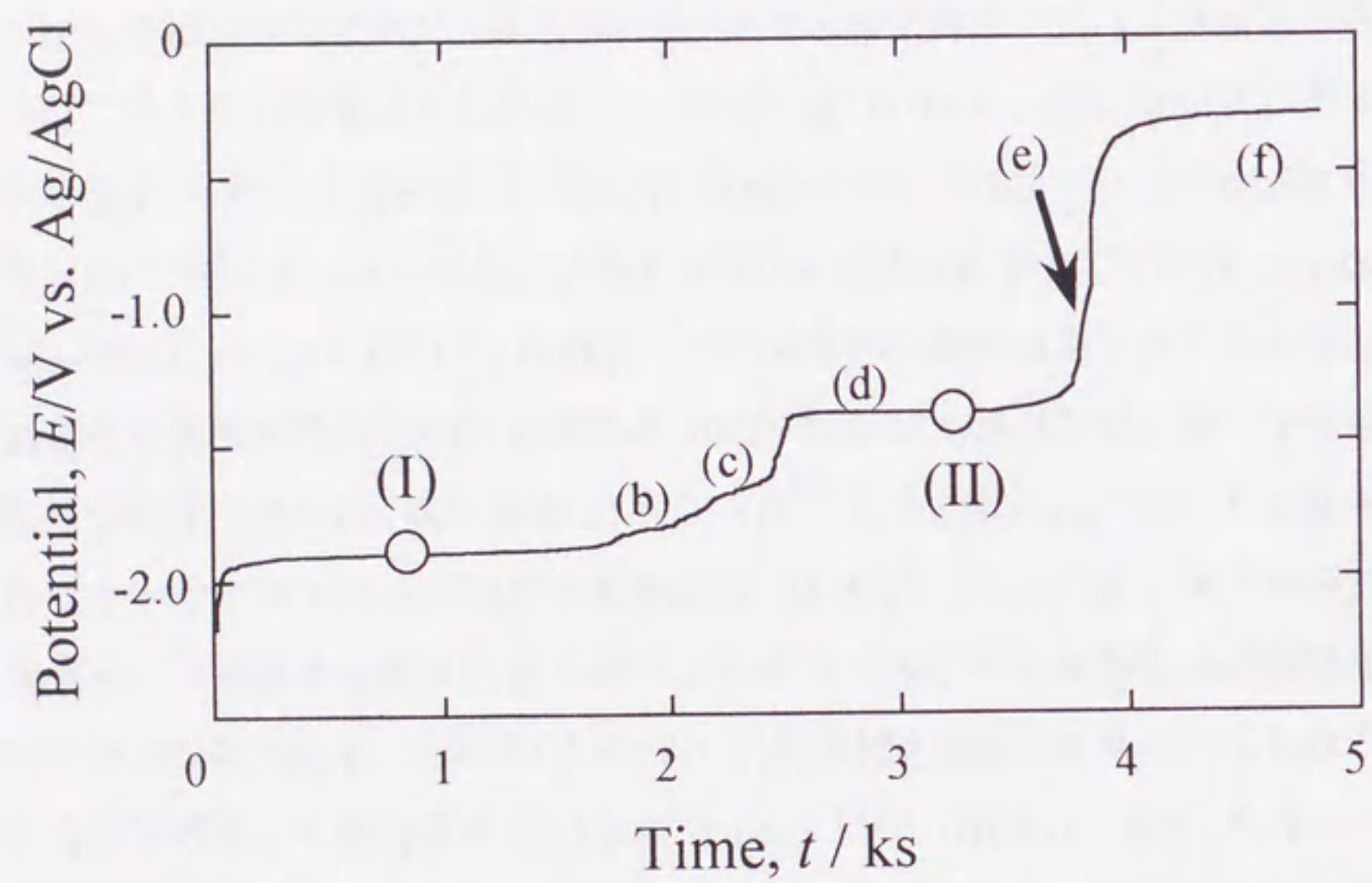


Fig. 3-13 Potential change after the La electrolysis with  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  for 0.2 ks at 723 K.

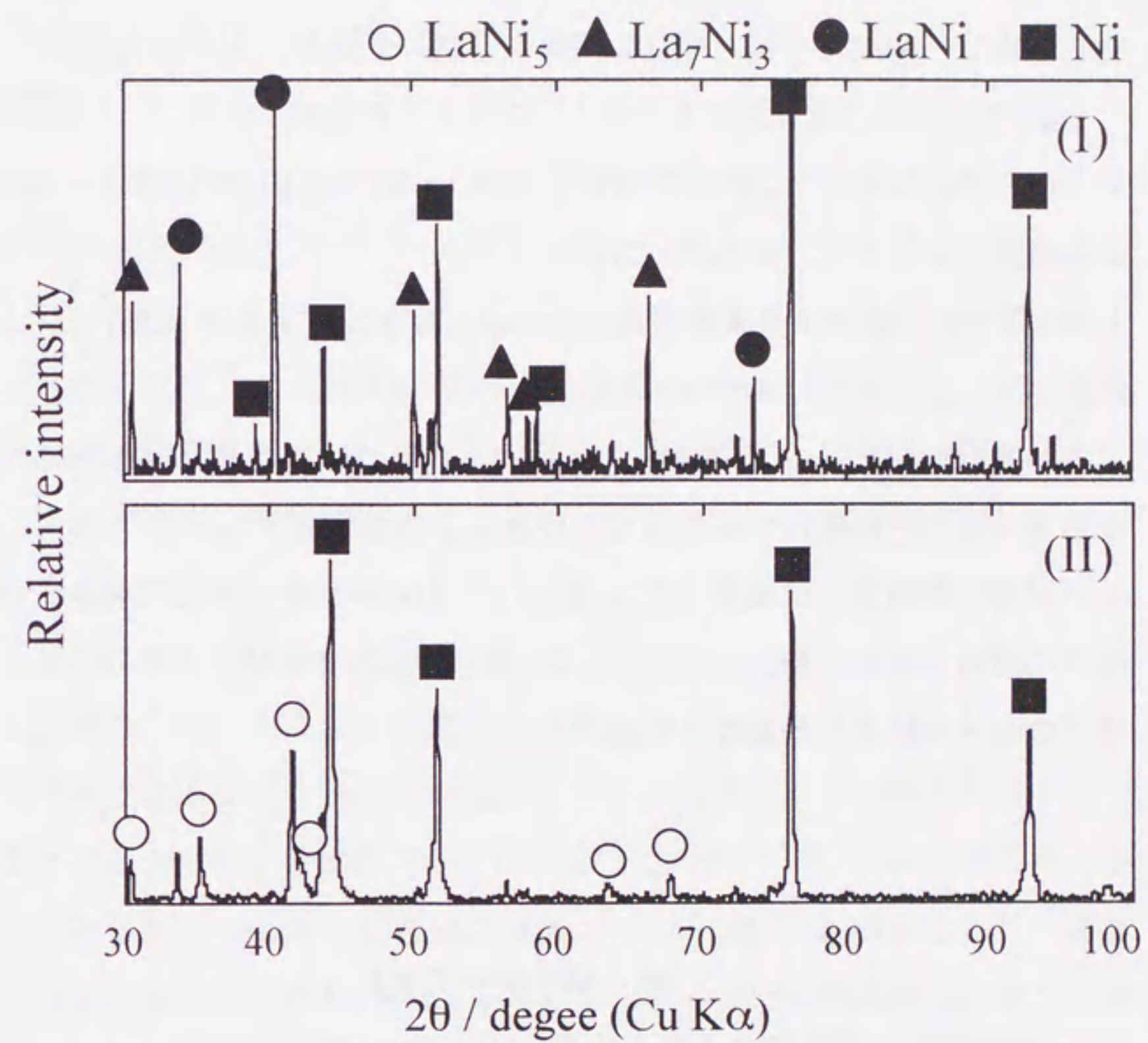


Fig. 3-14 X-ray diffraction patterns of the specimen cooled rapidly at (I) -1.95 V and (II) -1.40 V after La electrolysis with  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  for 0.2 ks at 723 K. ■:Ni, ▲:La<sub>7</sub>Ni<sub>3</sub>, ●:LaNi and ○:LaNi<sub>5</sub>.

### 3-4 小括

La を Ni 基板上へ熔融塩電解した後のオープンサーキットポテンシャル変化を測定し、生成合金相と電位の関係を考察した結果、次の知見を得た。

1. 熔融塩電解後の電位変化をみると、プラトー電位が、-1.88 V, -1.76 V, -1.45 V, -0.5 V にみられ、これらは主に 2 つの La-Ni 金属間化合物あるいは Ni との平衡電位であることがわかった。
2. 目的である La-Ni 系水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  が安定に存在する電位は 1023 K において -1.42 ~ -1.68 V であることがわかった。
3. 723 K において、La の電解後、炉冷するだけでは得られなかった  $\text{LaNi}_5$  を、電解後の電位を指標にすることで生成させることができた。
4. La 熔融塩電解後に電極上に生成した  $\text{LaNi}_5$  が、そのまま水分を含む熔融塩中に浸漬される場合、 $\text{LaNi}_5$  から La 成分が溶出することがわかった。熔融塩中の水分の除去の重要性を再確認した。

#### 【第 3 章の参考文献】

- 3-1) 伊藤靖彦, 野平俊之, 表面技術, **49**, 336 (1998).
- 3-2) 立岩健二, 多田正行, 伊藤靖彦, 表面技術, **46**, 672 (1995).
- 3-3) T. Aisaka, M. Tada and Y. Ito, *Proc. 47th International Society of Electrochemistry*, L5e-1 (1996).
- 3-4) T. Nohira, K. Amezawa and Y. Ito, *J. Appl. Electrochem.*, **25**, 48 (1995).
- 3-5) G. Xie, K. Ema and Y. Ito, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 753 (1993).
- 3-6) C. Dias and E. J. Pessine, *196th Meeting Abstract of The Electrochemical Society*, Abstract No. 2306 (1999).
- 3-7) S. Duan and G. Jin, *196th Meeting Abstract of The Electrochemical Society*, Abstract No. 2323 (1999).

## 第 4 章 三元系水素吸蔵合金膜の 作製とその評価

### 4-1 緒言

Table 1-1 からわかるように、1980 年代にはいつてから水素吸蔵合金をニッケル-水素電池の負極材として応用する研究が盛んになり、多くの研究がなされた<sup>41, 42)</sup>。ことを考えたとき、 $\text{LaNi}_5$  は通常の電池使用範囲 (常温・常圧付近) では  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  まで水素を吸蔵し (圧力が高い場合に  $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$ )、372 mAh/g と大きな理論容量をもっているが、充放電を繰り返すと合金の微粉化、それに伴う合金の破壊、電解液による腐食のために生じる酸化劣化が激しく、サイクル寿命が短いという欠点をもつ。これまで水素吸蔵特性改善や微粉化の抑制のために様々な研究がなされてきた。本研究も含めて 1-3-3 で述べたような水素吸蔵合金の生成法や生成形態を変えることも挙げられるが、その一方で大半を占めるのが合金元素を添加したり、構成元素の一部を置換することによって合金の特性を改善するというものである<sup>43-48)</sup>。La を他の希土類金属で置換したり、Ni の一部を他の金属 M (Co, Al, Cu, Mn など) で置換した三元系水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_{5-x}\text{M}_x$  をはじめとする多元系水素吸蔵合金が開発された。これらの合金化元素を増やすという手法は、電池負極材の再利用、循環利用を考えた場合、好ましい方法とは必ずしもいえないが、手っ取り早い機能拡大にはうってつけの手法である。

本研究では、本論文第 2 章で熔融塩電解法を用いた新たな水素吸蔵合金の作製方法を提案した。この方法によって作製した二元系水素吸蔵合金膜の中で最も良好な水素吸蔵・放出特性を示したのは、合金の生成状態にもよるが、La-Ni 系合金膜 ( $\text{LaNi}_5$ ) であった。この  $\text{LaNi}_5$  合金膜と市販の  $\text{LaNi}_5$  インゴットを比較した場合、本研究で作製した  $\text{LaNi}_5$  の水素吸蔵・放出、サイクル特性の方が優れていることがわかったが、インゴットより少ないものの微粉化

による合金の破壊は依然として観察された。ニッケル-水素電池の負極材としての応用・実用化を考えた場合、何らかの改善が必須である。

文献によると、置換金属に Co を用いた  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  は水素吸蔵・放出サイクル寿命が著しく改善されることが示されている<sup>43)</sup>。本研究では、基礎的な研究としてこの Co を  $\text{LaNi}_5$  に合金元素として添加した三元系水素吸蔵合金を作製し、サイクル寿命の改善を試みることにした。

本実験系において Co を添加する方法について検討した。考えられる方法として

1. La の析出と同時に Co も析出させる合金電析（共析）による方法。
2. 基板金属に Ni を用いるのではなく、Co-Ni 合金を用いる。

が挙げられる。1 の方法については、La と Co の析出電位が離れすぎている（約 1.9 V）ため同時には析出は困難であるが、Co 塩化物を少量加えておき、Co を全て電析して、その後引き続き La を電析することは可能性であり、単一プロセスで作製できる利点がある。さらに、他の複数の成分を増やすことも可能である。しかし、いきなりその段階の研究を行うのではなく、水溶液中での Co 電析、熔融塩中での La 電析という二段階のプロセスになるが基礎的な研究として、2 の方法を用いて  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  水素吸蔵合金膜を作製することにした。Co-Ni 合金といっても、Ni と Co を溶解して生成するのではなく、Co を Ni 基板上に水溶液中からあらかじめ電析しておき、この Co めっきされた Ni 基板を用いて熔融塩電解するという方法を用いた。この基板を熔融塩中（1023 K）に浸漬させることによって Ni と Co が拡散し Co-Ni 合金が生成される可能性があるが、Fig. 4-1 の Co-Ni 平衡状態図<sup>49)</sup>に示すように Co と Ni は全率固溶型の状態図で、金属間化合物が生成する心配はない。

本章においては、Co を電析した Ni 板を基板として、熔融塩電解によって La と反応させることにより、三元系水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の作製を試み、Co の電析量と生成後の  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の組成・生成合金の違いを考察する。Co を添加した合金を作製するのは水素吸蔵特性、とくにサイクル寿命の改善を

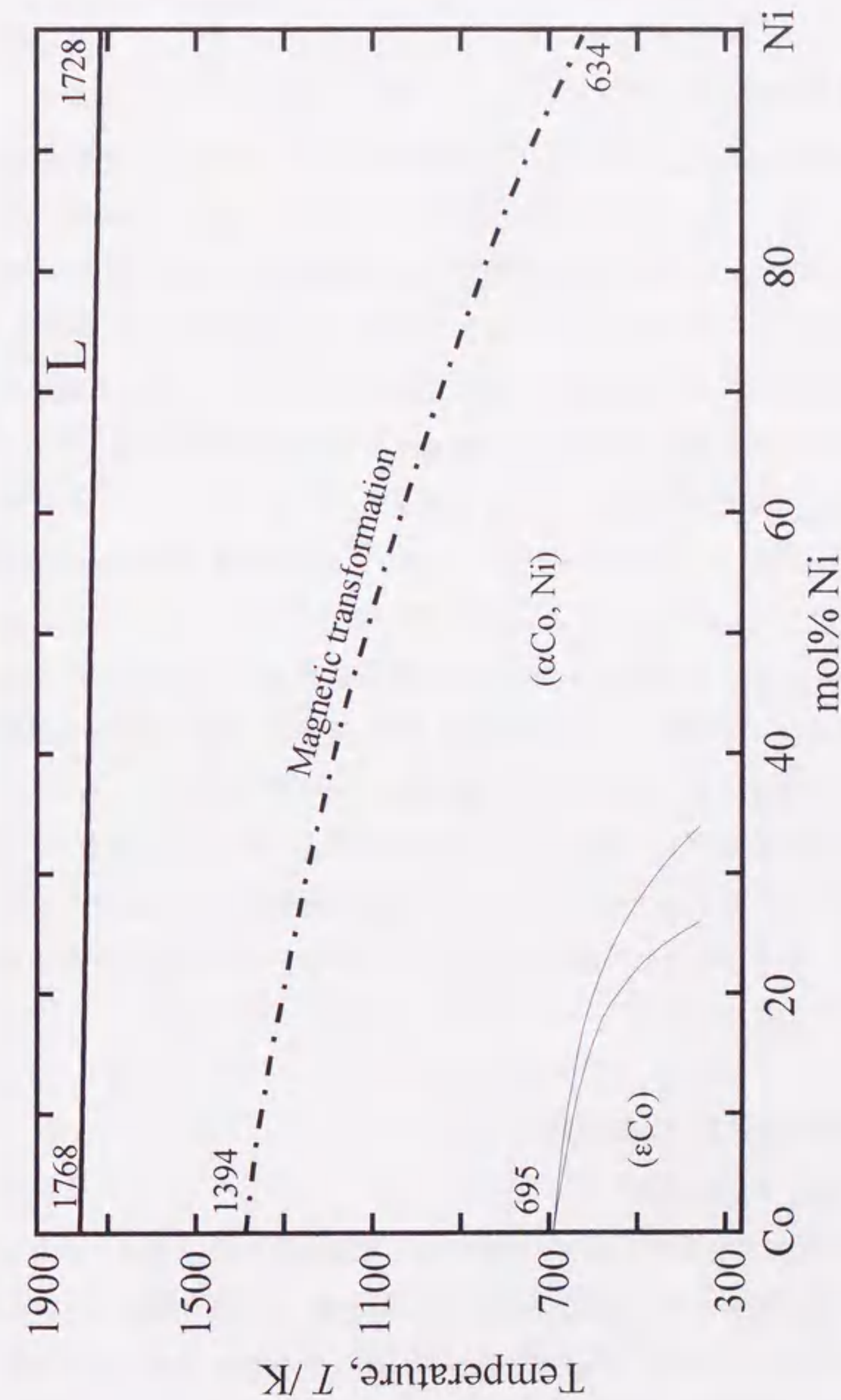


Fig. 4-1 Co-Ni binary phase diagram.



目的としているので、これらの特性が実際に改善されたかについても検討した。

## 4-2 実験方法

Co の電析には、過去の研究例<sup>4,10)</sup>を参考に次のように行った。電解液は 30 g/l の硫酸コバルト ( $\text{CoSO}_4$ ) に表面の性状をよくするため 5 g/l のフッ化ナトリウム ( $\text{NaF}$ ) を添加したものをを用いた。基板には純度 99.7%、厚さ 0.1 mm の Ni を用い、第 2 章で述べたような前処理を施した後、基板両面の電析部分 1.5 cm $\times$ 1.5 cm を残してマスキングした (表面積 4.5 cm<sup>2</sup>) は、Co の電析条件は予備実験を行った結果、電流密度 0.004 Acm<sup>2</sup> で所定時間行うことに決定した。浴温は常温、攪拌を行いながら電解を行った。

Co の電析後、よく乾燥させた後、秤量し、Co の電析量を算出した。熔融塩電解によって La を電析する方法は、第 2 章で La-Ni 系合金を作製したときと同じである。La の電析析出は、電解効率が最もよかった 1023 K において電流密度 0.1 Acm<sup>2</sup> で 0.4 ks の条件で行った。電解後の試料電極は熔融塩上に引き上げ、室温に至るまでアルゴン雰囲気中で炉冷した。

冷却後の試料は、よく水洗いし、X 線回折分析、SEM 表面観察、EDX 分析、EPMA ライン分析に供した。また、作製した合金膜に対し、水素吸蔵・放出試験、およびサイクル試験を行った。また、この結果を第 2 章で作製した  $\text{LaNi}_5$  合金膜と比較した。

## 4-3 実験結果および考察

### 4-3-1 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$ の作製

Co が少しでも添加されれば、目的である水素吸蔵・放出サイクル寿命を改善することができるが、最適といわれる Co の量 (x) は 2.5 であることが知られている<sup>43, 45)</sup>。そこで、本研究でも  $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$  を目標とした。予備実験を行った際に Co を電析した Ni 基板 (以後 Co-Ni 基板) に La を電析すると Co の

電析量にもよるが、電流効率が 60~90% (Co を電析しない場合は約 40%) になることがわかった。これは、電流効率低下の原因であった生成合金の液滴が熔融塩中に落下することが、Co が添加されることで合金の融点が高くなる、あるいは液滴となった合金の粘性が増加し落下する量が減少することなどが考えられる。従って、La の電析条件は一定にして、Co の電析量を変えて、これらが生成合金  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の組成に与える影響を調べた。

Co を所定時間電析して、質量差から膜厚を算出したところ、(1) 0.7  $\mu\text{m}$ 、(2) 3.9  $\mu\text{m}$ 、(3) 7.0  $\mu\text{m}$ 、(4) 9.6  $\mu\text{m}$  であった。それぞれの Co-Ni 基板に La を 1023 K、0.1 Acm<sup>2</sup>、0.4 ks の条件で熔融塩電解した。電解後のそれぞれの試料表面の X 線回折分析の結果を Fig. 4-2 に、断面に対する EPMA ライン分析の結果を Fig. 4-3 に示す。Co の電析量が最も少なかった (1) においては、Fig. 4-2 (1) からは、 $\text{LaNi}_5$  の回折ピークしか検出されなかったが、Fig. 4-3 (1) をみると La、Ni、Co の成分が約 10  $\mu\text{m}$  の膜内に存在することがわかり、これは La-Ni-Co 三元系合金が生成していることを示している。従って、0.7  $\mu\text{m}$  分の Co が Ni と固溶し、La と Ni が  $\text{LaNi}_5$  を生成するとき、この合金中に全て固溶したものと考えられる。一方、初期の Co 膜厚が 3.9  $\mu\text{m}$  以上の場合には、Fig. 4-2 (2) ~ (4) にみられるように Co と La の金属間化合物、 $\text{LaCo}_5$  あるいは  $\text{LaCo}_{13}$  の生成も確認できる。 $\text{LaCo}_5$  は La-Co 二元系水素吸蔵合金である。これは、Co の量が増えて、Co が La あるいは La-Ni 合金に固溶するだけでなく、La-Co 合金を生成するに至ったものと考えられる。また、この際、Fig. 4-2 から生成合金は La-Ni 合金と La-Co 合金の混合相であるが、このうち La-Ni 合金に着目すると、(2) では主に  $\text{LaNi}_5$  であったのが、Co の初期膜厚が大きくなるにつれて、すなわち (3) や (4) では、生成する La-Ni 合金は La リッチな  $\text{La}_2\text{Ni}_7$  や  $\text{LaNi}_3$  になっていることがわかる。これは、La の電析直後には表面付近には Co が多く存在するため、La-Co 合金が先に生成され、そのため La と Ni の生成反応が遅くなる (La あるいは Ni の拡散速度が遅くなる)、あるいは反応時間 (電解時間と炉冷時間) が足りなくなり、 $\text{LaNi}_5$

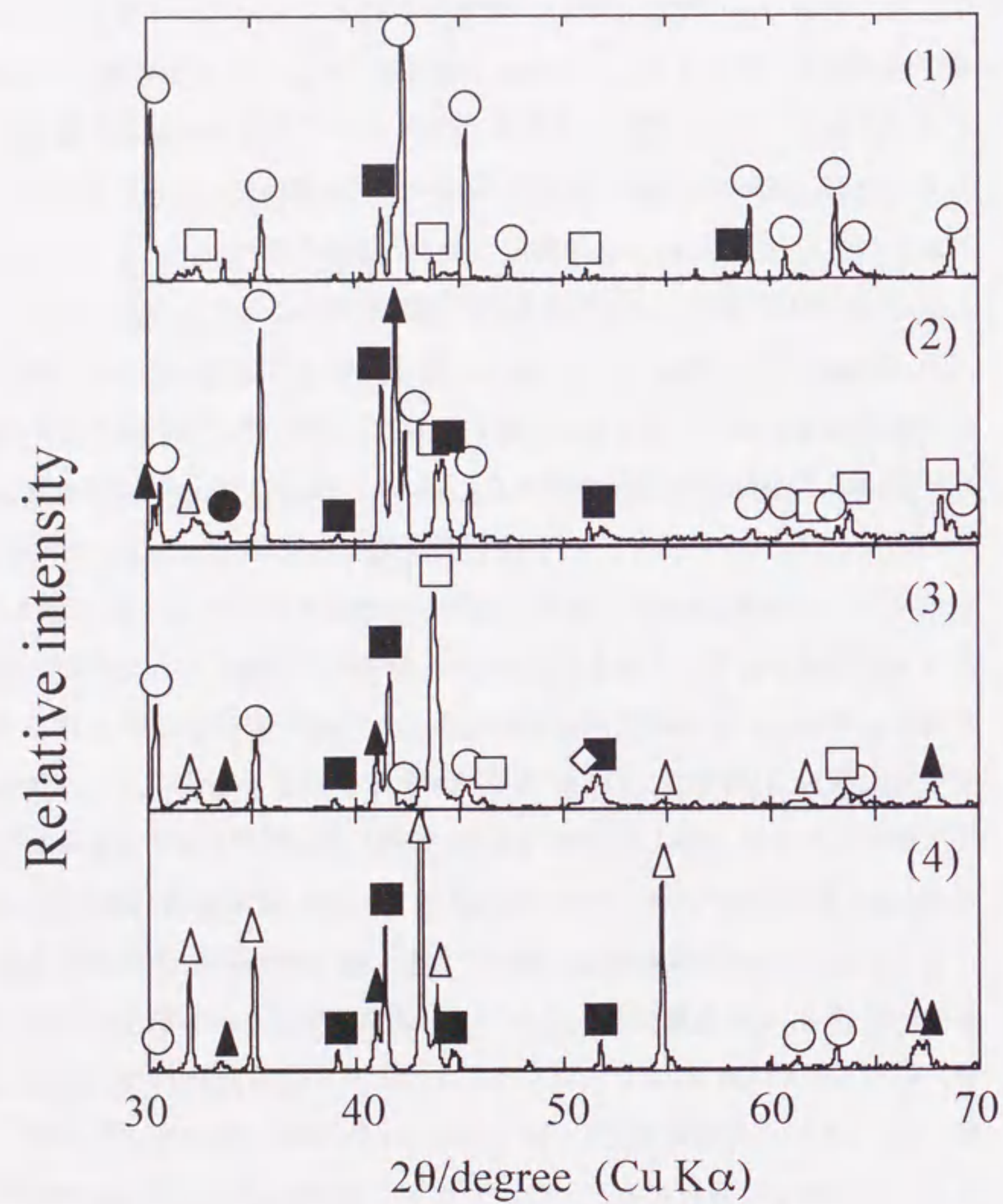


Fig. 4-2 X-ray diffraction patterns of La-Ni-Co alloy on the Co-Ni substrate. Initial Co thickness : (1) 0.68  $\mu\text{m}$ , (2) 3.94  $\mu\text{m}$ , (3) 7.00  $\mu\text{m}$  and (4) 9.60  $\mu\text{m}$ .  $\bullet$ : $\text{LaNi}_4\text{Co}$ ,  $\blacksquare$ : $\text{Ni}$ ,  $\triangle$ : $\text{LaNi}_3$ ,  $\square$ : $\text{La}_2\text{Ni}_7$ ,  $\circ$ : $\text{LaNi}_5$ ,  $\blacktriangle$ : $\text{LaCo}_5$  and  $\diamond$ : $\text{LaCo}_{13}$ .

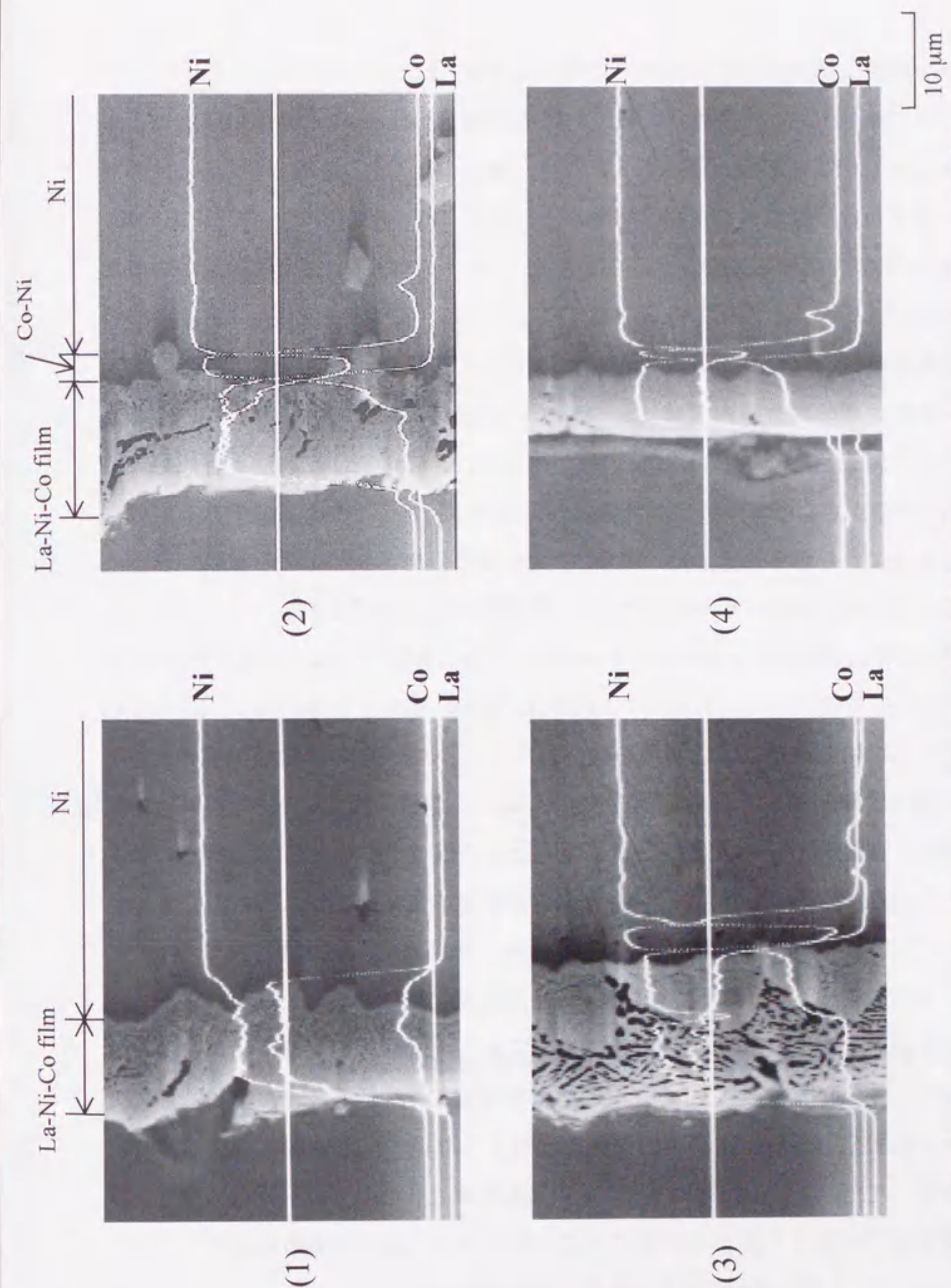


Fig. 4-3 EPMA line analysis of the cross section of La-Ni-Co alloy on the Co-Ni substrate. Initial Co thickness : (1) 0.68  $\mu\text{m}$ , (2) 3.94  $\mu\text{m}$ , (3) 7.00  $\mu\text{m}$  and (4) 9.60  $\mu\text{m}$ .

が生成するに至らなかったためと考えられる。Fig. 4-3 をみると (2) ~ (4) では、Ni 上に Co を電析した後、熔融塩電解する際に Ni との拡散によって生成した Co-Ni 相が残っていることから、電析した Co のすべてが La と反応しているわけではないことが示唆される。また、Fig. 4-3 (2) ~ (4) において、Ni の組成を基板の方向からみていくと、Ni 上の Co-Ni 相では組成がいったん低くなるが、表面相ではまた高くなっている。このことから、La と Ni の反応速度は La と Co の反応速度に比べて驚くほど速いことが推測される。

電極表面の合金膜内では La, Ni, Co がほぼ一定の組成を示していることから、組成が均一な La-Ni-Co 合金が得られた。この表面における各成分の組成を EDX によって分析し、合金膜内で組成は均一で  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  であると仮定した上で、 $x$  値を算出した。EDX により分析した La と Co の組成から、La を 1 としたときの Co の組成と Co の初期膜厚との関係を Fig. 4-4 に示す。この図から、初期の Co 膜厚が  $3.9 \mu\text{m}$  以上では  $x$  の値はほぼ一定で、約 0.45 である。このことから、初期の Co 膜厚  $0.7 \mu\text{m}$  のものは  $\text{LaNi}_{4.9}\text{Co}_{0.1}$ 、 $3.9 \mu\text{m}$  以上のものは  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  と組成を決定した。これは、La の熔融塩電解の条件を「電解温度 1023 K、電解電流密度  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$ 、電解時間 0.4 ks、電解後は熔融塩上で室温まで炉冷する」という固定条件で行っているからである。この条件のもとでは前述したように La と Co-Ni 基板の反応時間は限られてしまい、La と Co-Ni が十分に反応しないのである。初期の Co 電析量をいくら増やしても生成する La-Ni-Co 合金中の Co 組成は変化しないことになる。従って、この条件下では  $x$  の値はせいぜい 0.5 であり、目標とした 2.5 にはまだ及ばない。今後の改善としては、La の熔融塩電解条件を低電流密度で長時間に変えることや、ある程度の時間高温で保持するなどの反応時間の確保が必要である。ただ、この方法によって Co の添加された  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  三元系合金を熔融塩電解プロセスによって作製することができた。Co が添加されたことで、 $\text{LaNi}_5$  のサイクル寿命が改善された可能性がある。

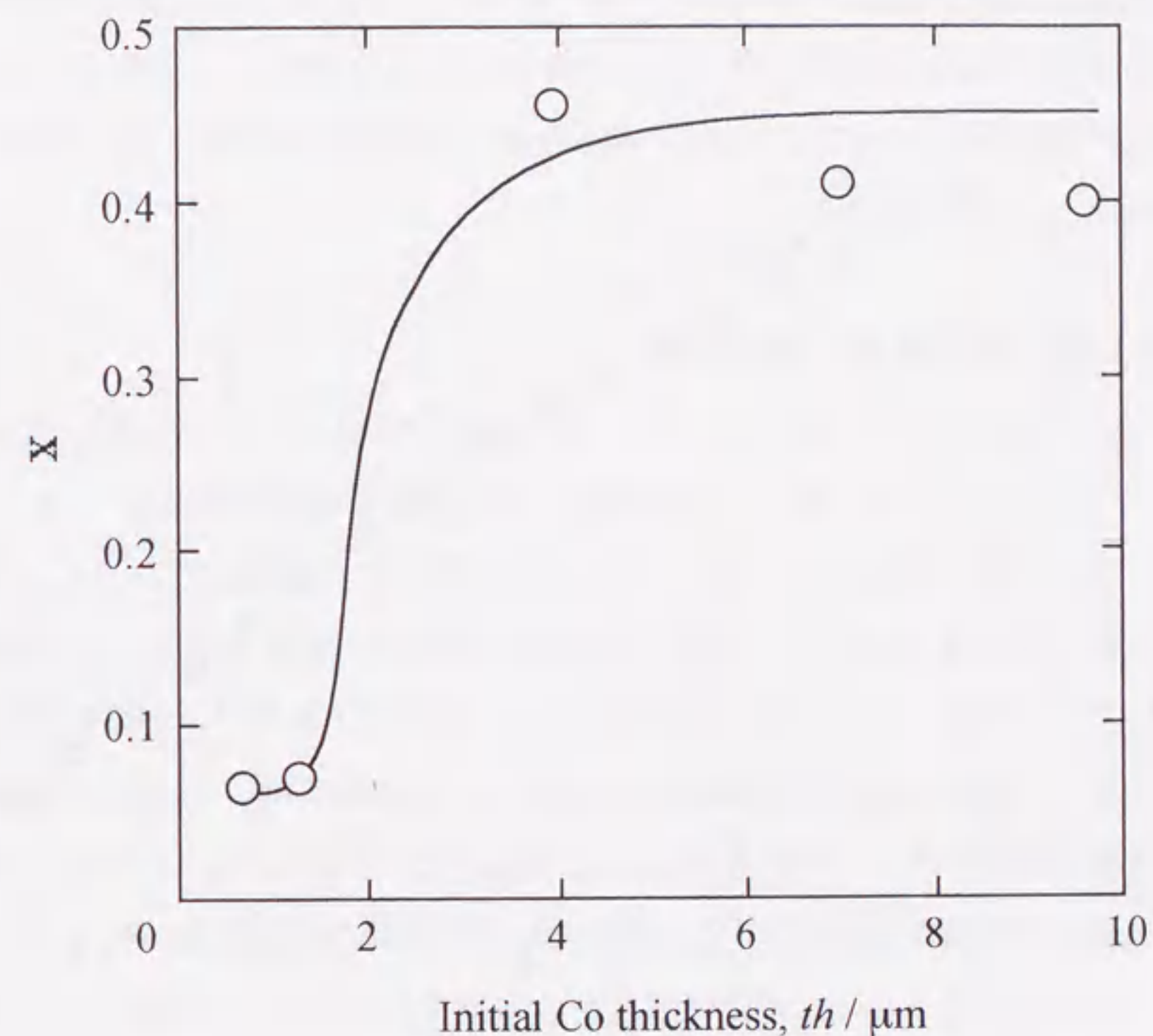


Fig. 4-4 Relationship between the initial Co thickness and  $x$  value.

#### 4-3-2 水素吸蔵・放出特性

水溶液中からの Co の電析と熔融塩中からの La の電析とで  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  合金を作製した。この合金相は La-Ni 合金と La-Co 合金から構成されるが、水素吸蔵・放出を考えた場合、 $\text{La}_2\text{Ni}_7$  や  $\text{LaNi}_3$  が生成していた初期 Co 膜厚  $7.0 \mu\text{m}$  および  $9.6 \mu\text{m}$  の試料は十分な特性を示さないと判断し、Co を  $3.9 \mu\text{m}$  電析した試料 ( $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ ) について水素吸蔵・放出試験を行い、Co を添加しない  $\text{LaNi}_5$  と比較した。

##### 4-3-2-1 水素吸蔵・放出試験

$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  に対して、298 K の 30 mass% KOH 中で水素吸蔵・放出試験を行った。La-Ni 系において水素吸蔵・放出試験での電流密度は、2-5-1 で検討したように  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  が最適であったので、この電流密度で行った。Fig. 4-5 に活性化処理を行わない状態での水素吸蔵試験の結果を示す。熔融塩電解法によって作製した  $\text{LaNi}_5$  と比較すると、図中では最終的な水素吸蔵量はほぼ等しく、H/M で約 5.4 である。しかし、グラフの傾きからまだ水素を吸蔵できる可能性があり、外挿すれば 6 にかなり近い値になる。これは、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の最大吸蔵量が H/M で 6 であることから、良好な水素吸蔵特性を示しているといえる。Fig. 4-6 に水素吸蔵試験中の電位変化を示す。この図では  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  の水素吸蔵中の電位は平均的に  $-1.0 \text{ V}$  で、 $\text{LaNi}_5$  よりも約  $0.4 \text{ V}$  高いことが示されている。このことから、水素吸蔵中の過電圧は  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  の方が小さく、 $\text{LaNi}_5$  よりも水素イオンが電極表面において吸着イオンになりやすく、吸着水素同士の結合、すなわち水素ガスの発生が起こりにくいことを示唆している。そのため、Fig. 4-5 から推測されるように  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  は  $\text{LaNi}_5$  より多くの水素を吸蔵できる可能性がある。しかし、Fig. 4-5 のグラフの傾きが  $\text{LaNi}_5$  よりも小さいことから、水素吸蔵速度は  $\text{LaNi}_5$  よりもやや遅いことがわかる。これは、Co が添加されると電極表面に酸化膜などが形成され、電極表面に吸着した水素が合金内部への拡散の障害になっているものと考えられる。

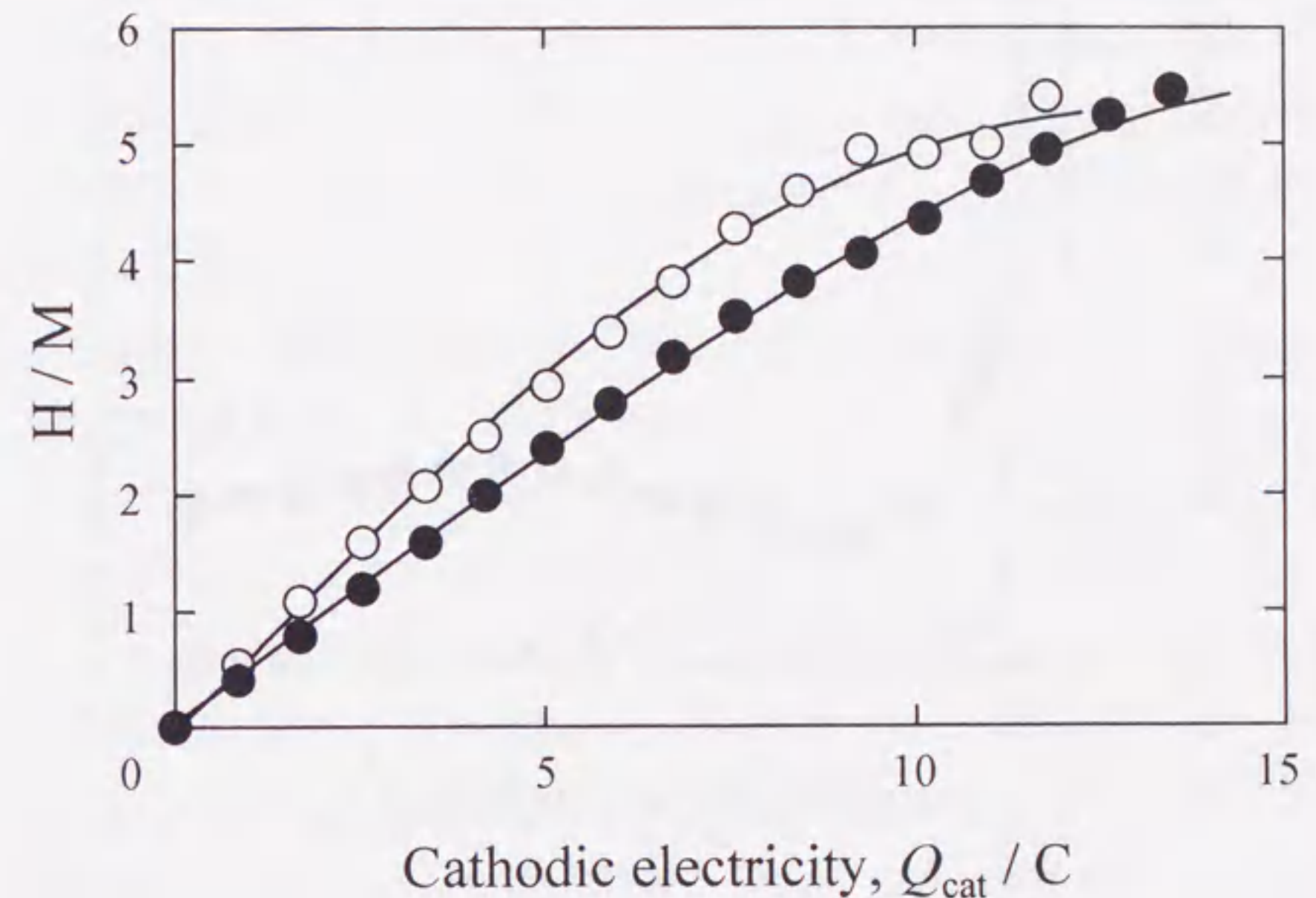


Fig. 4-5 Change of H/M with cathodic electricity.  
●:  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  and ○:  $\text{LaNi}_5$ .

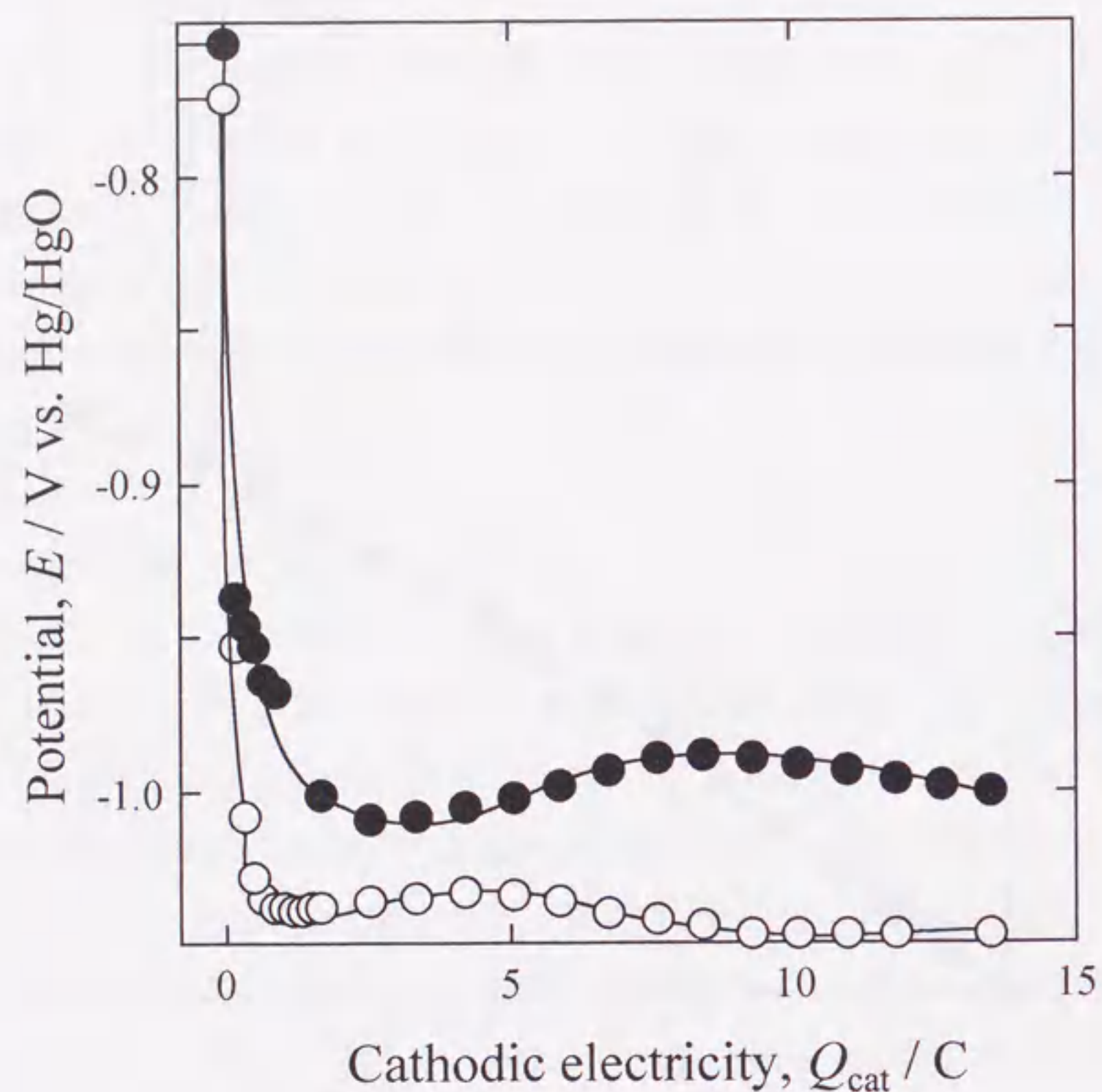


Fig. 4-6 Potential change during the hydrogen absorption test in 30 mass% KOH at 298 K with the current density of  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$ .  
 ●:  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  and ○:  $\text{LaNi}_5$ .

水素の吸蔵が終了した後、約 1.8 ks 後に電流密度  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  によって水素放出試験を行った。この水素放出時の電位変化を Fig. 4-7 に示す。水素放出に対応するプラトー電位に着目すると、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  (ca.  $-0.78 \text{ V}$ ) の方が  $\text{LaNi}_5$  ( $-0.85 \text{ V}$ ) のより  $0.07 \text{ V}$  高く、水素放出時の過電圧が大きい。また、水素放出試験開始から終止電位である  $-0.6 \text{ V}$  に達するまでの時間は  $\text{LaNi}_5$  の方が明らかに長く、多くの水素を放出していることがわかる。 $\text{LaNi}_5$  は初期の水素放出率が約 83 % であるのに対し、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  の場合、水素放出率は約 17 % にすぎない。これは、先に述べた Co の添加によって形成された酸化膜の影響であると考えられる。

平衡的な水素吸蔵・放出挙動の確認として 2-3-2-3 (e) で述べた電気化学的 PCT 曲線を測定した。本研究で作製した  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  の実験結果を Fig. 4-8 に示す。水素を可逆的に吸蔵・放出していることがわかる。Fig. 2-5-7 の  $\text{LaNi}_5$  と比較すると、プラトー平衡水素圧がやや下がっていることがわかるが、このプラトー域は平坦ではなく、やや右上がりである。この PCT 線図を文献例<sup>4-2)</sup>と比較してみた。水素吸蔵部だけに着目し、本研究で作製した  $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  および文献例の  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  の PCT 線図を Fig. 4-9 に示す。本研究で作製した  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  は吸蔵量は違うものの、平衡水素圧に関しては文献例の  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  とほぼ同じ挙動を示した。 $\text{LaNi}_5$  の PCT と比較すると、Co が添加された場合はプラトー圧や水素吸蔵量に変化がみられる。これは、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  は、本研究でも Fig. 4-2 からわかるように、 $\text{LaNi}_5$  と  $\text{LaCo}_5$  という二つの水素吸蔵合金の混合体であり、水素がそれぞれの水素吸蔵合金に吸蔵される結晶格子内のサイトの違い、およびそのときの結晶の変形の違いによるものと考えられる<sup>4-2), 4-10 - 4-13)</sup>。最大に水素を吸蔵した場合、 $\text{LaNi}_5$  は  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  を、 $\text{LaCo}_5$  は  $\text{LaCo}_5\text{H}_4$  を形成する。すなわち、 $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  および  $\text{LaCo}_5\text{H}_4$  の構造に支配された水素化物が組成比に応じて生成し、これが PCT 特性に反映された<sup>4-12)</sup>ものと考えられる。

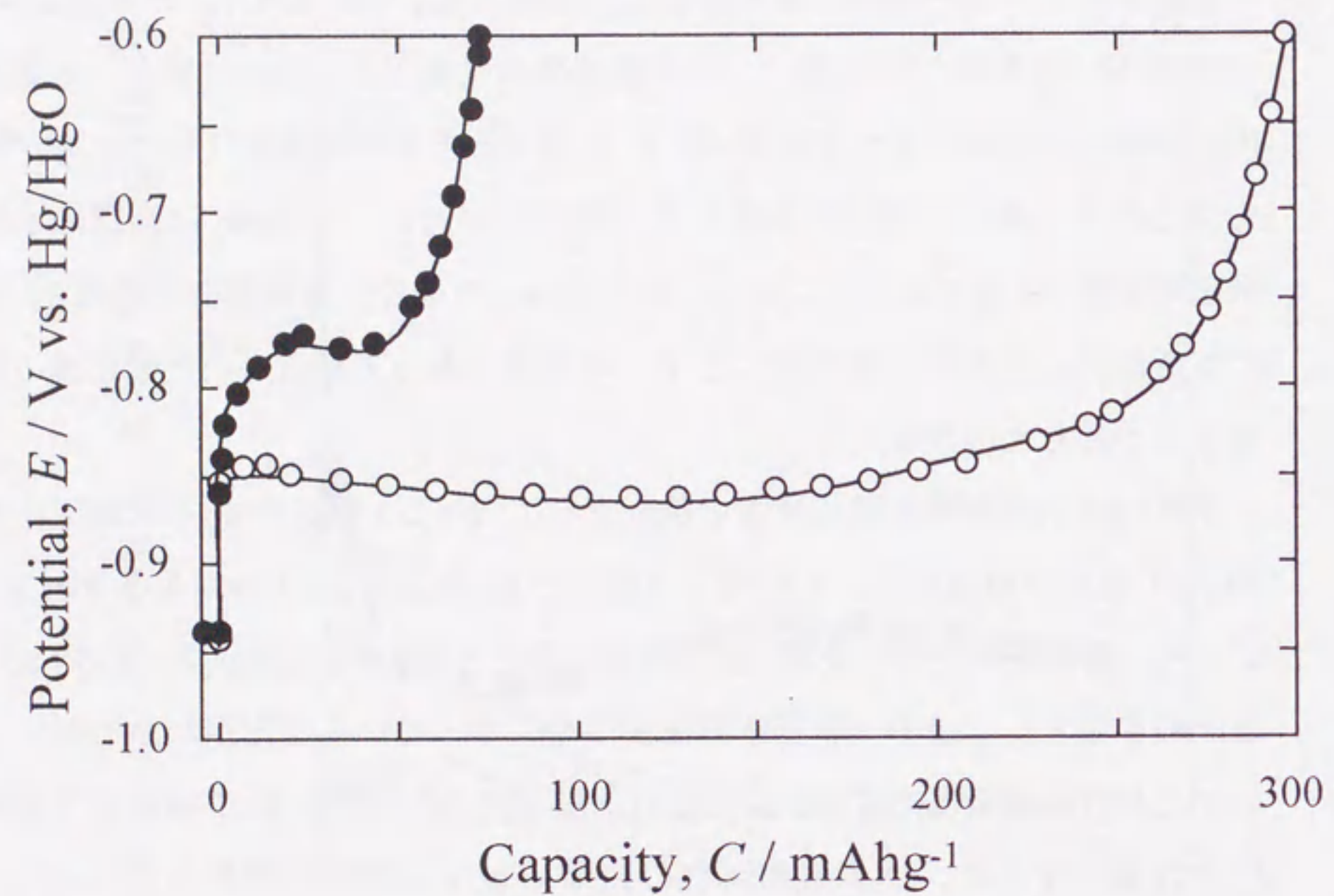


Fig. 4-7 Potential change during the hydrogen desorption test with current density of  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  at 298 K in 30 mass% KOH. ●:  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  and ○:  $\text{LaNi}_5$ .

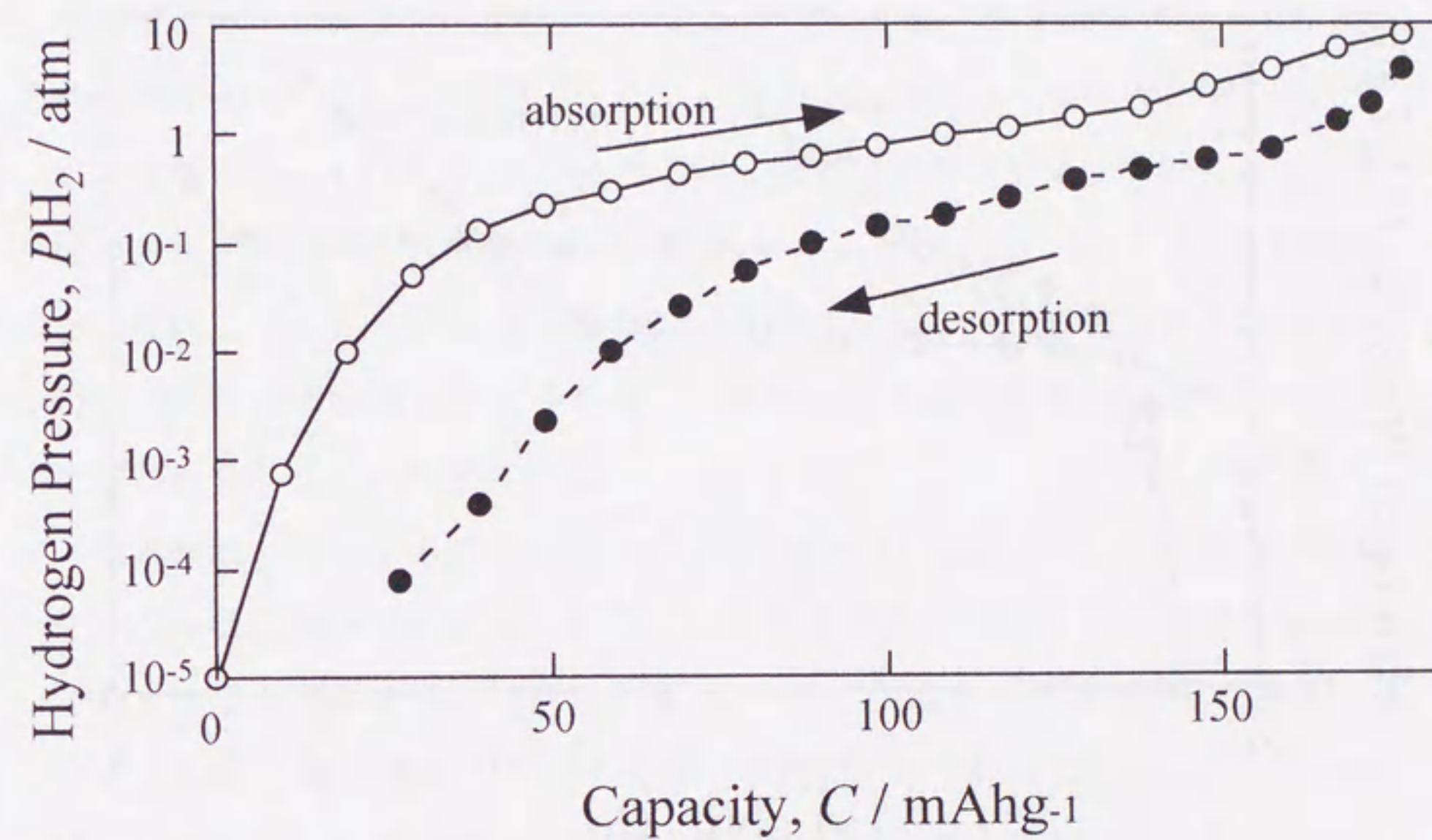


Fig. 4-8 P-C isotherms by the electrochemical method for La-Ni-Co alloy at 298 K.

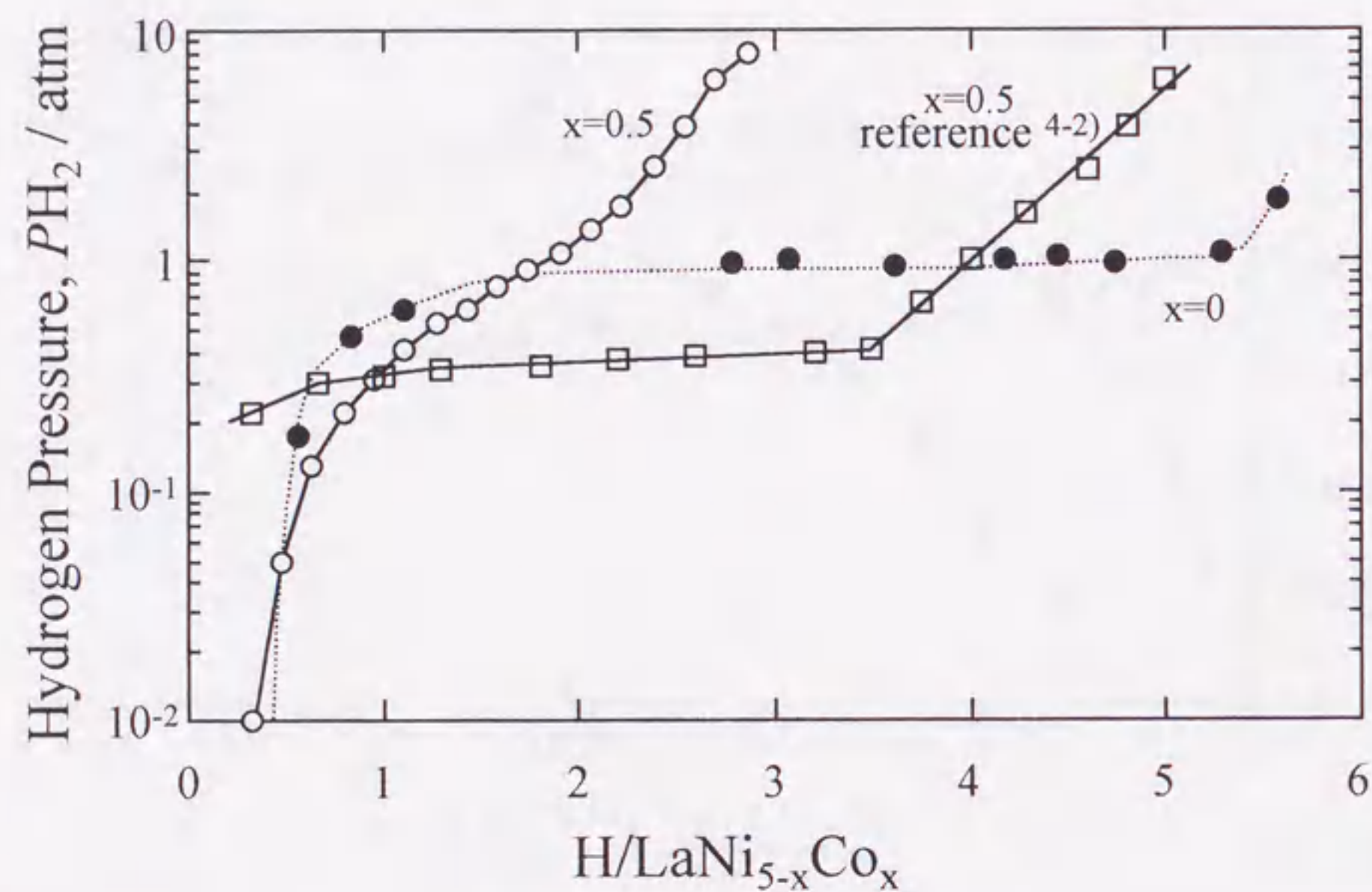


Fig. 4-9 P-C isotherms by the electrochemical method for  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  at 298 K. Produced by molten salts electrolysis for  $x=0$  and  $x=0.5$ , and  $x=0.5$  in reference <sup>4-2)</sup>.

#### 4-3-2-2 サイクル試験

Fig. 4-5, 4-7 では Co が添加されたことで水素吸蔵量は増加する傾向であるが、水素の放出には逆効果であることがいえる。しかし、これはサイクル試験でいえば第 1 サイクルの結果である。そこで、次にサイクル試験を行い、第 2 サイクル後の水素吸蔵特性を検討した。第 2 サイクル以後、所定サイクル数において、水素を電流密度  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  で 1.8 ks の時間吸蔵させ、その後、電流密度  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  で放出させた。各サイクルにおける水素放出時の電位変化の違いを Fig. 4-10 に示す。10 サイクル後には水素放出電位が低くなり、すなわち水素放出時の過電圧が小さくなった。これは、Fig. 4-7 の  $\text{LaNi}_5$  の電位とほぼ同じである。Co が添加されたことで酸化膜が生成されるようになったが、これは水素吸蔵・放出サイクルを数回行うことで簡単に除去でき、活性化が容易であることを意味する。

水素吸蔵・放出サイクル試験の結果を Fig. 4-11 に示した。この図では所定サイクル数におけるサイクル特性を、吸蔵水素量に対する放出水素量の割合である水素放出率を用いて示してある。 $\text{LaNi}_5$  の場合、初期の活性が高く、2 サイクル目で 95 % を示した。その後、水素放出率は徐々に低下した。この原因としては、この章の冒頭でも述べたが、水素吸蔵・放出の繰り返しによって結晶内部に残留応力が生じ、結晶の微粉化ならびに合金の剥離が生じたこと、さらに、電解液によって合金が腐食されることが挙げられる。一方、 $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の場合、初期の水素吸蔵放出率は 17 % にすぎないが、その後、放出率は増加し、10 サイクル目では吸蔵した水素をほぼ全て放出している。10 サイクル以後、水素放出率は 100 サイクルまで常に 80 % 以上を示した。この理由を次のように考察した。一般に Co の効果は、水素吸蔵・放出の触媒としての役割、水素の吸蔵・放出時の体積変化の低減、合金表面に保護膜を形成し電解液中での腐食を抑制することがいわれている <sup>4-7)</sup>。これらの中でも、水素の吸蔵・放出時の体積変化の低減が大きな理由と考えられる。それは、Fig. 4-12 の合金表面の SEM 写真から、推測できる。Co を添加した合金

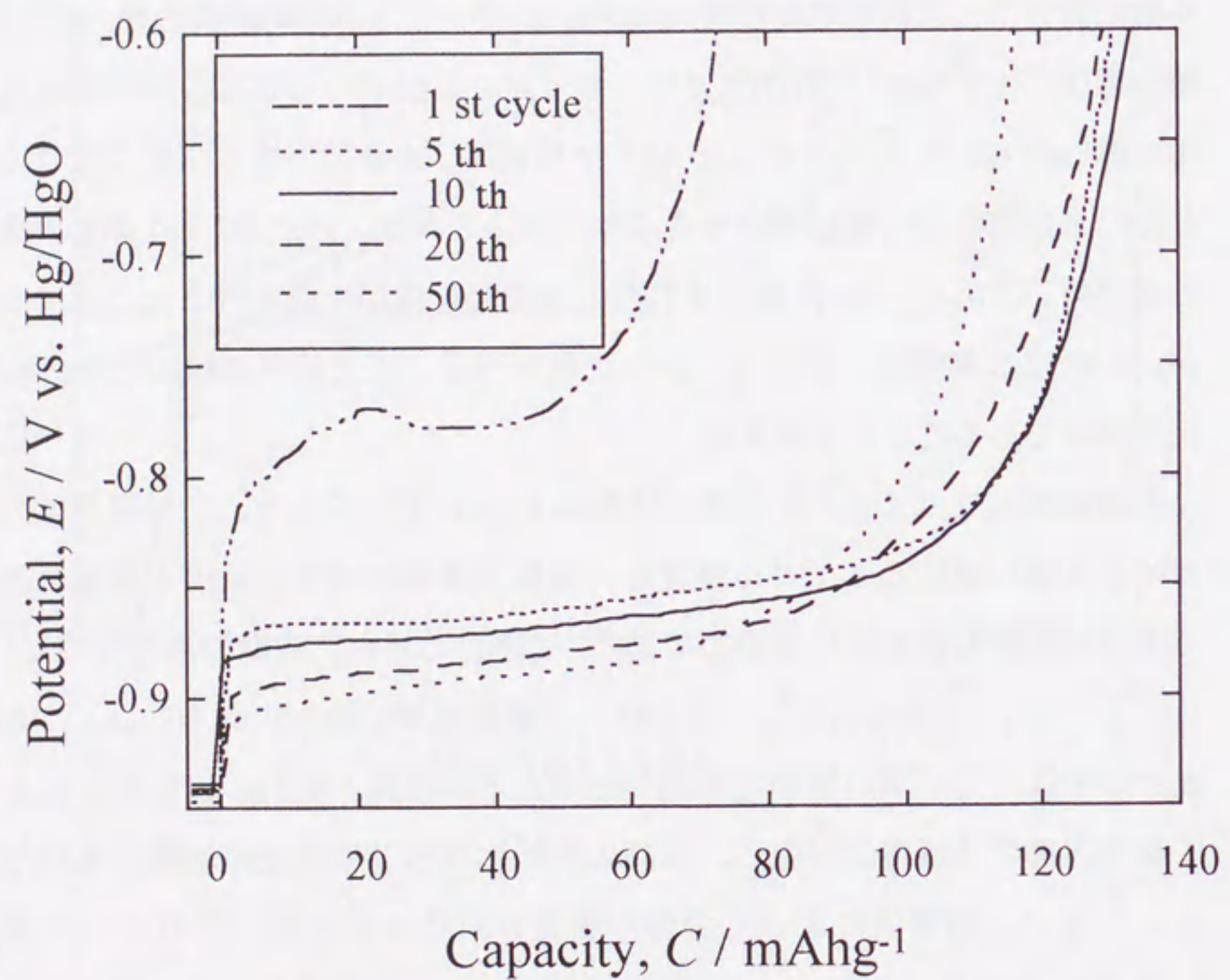


Fig. 4-10 Potential change during the hydrogen desorption test with current density of  $0.005 \text{ Acm}^{-2}$  at 298 K in 30 mass% KOH in 1 st, 5 th, 10 th, 20 th and 50 th cycle tests.

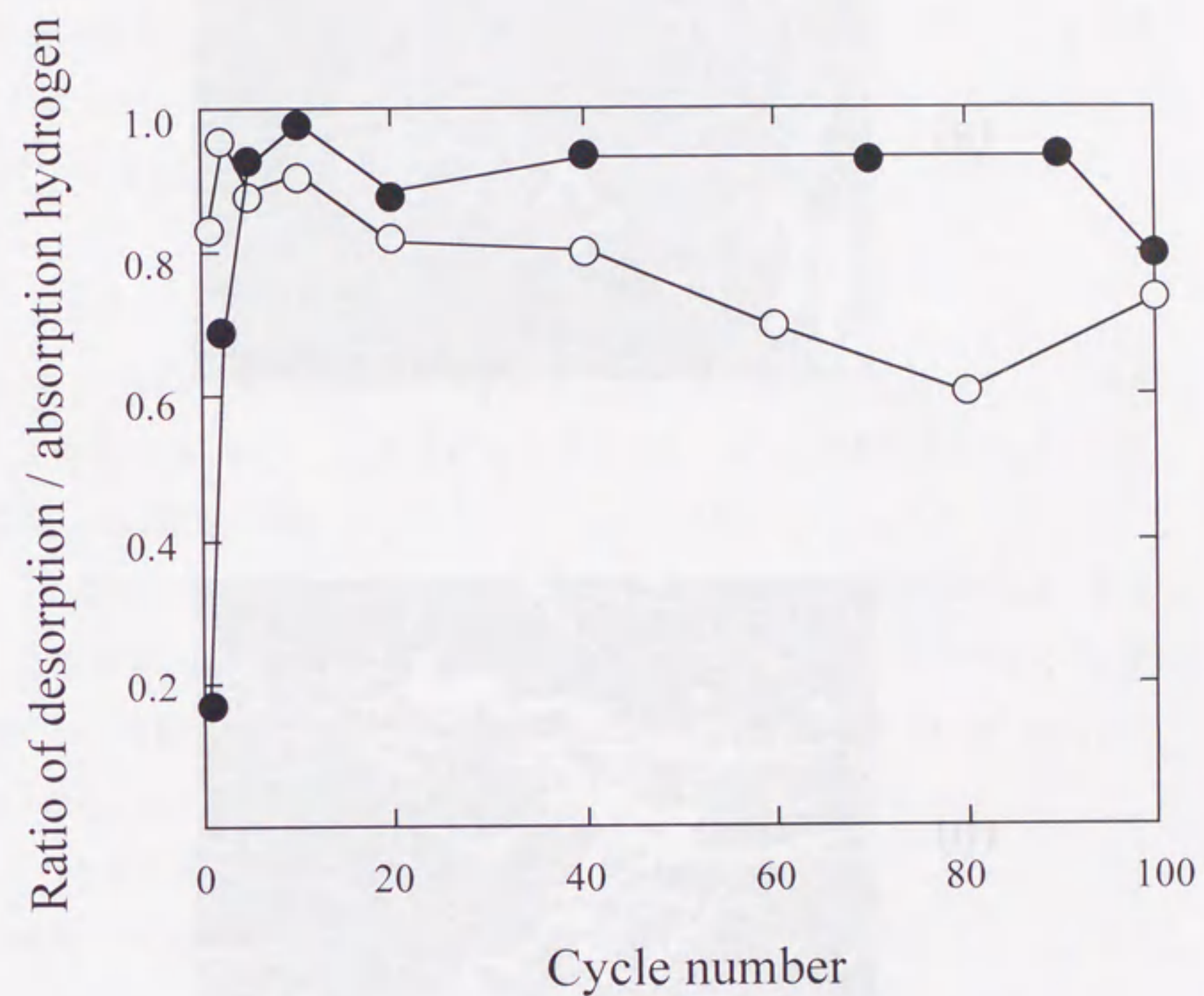


Fig. 4-11 Ratio of desorption/absorption hydrogen with cycle number.  
 ●:  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  and ○:  $\text{LaNi}_5$ .



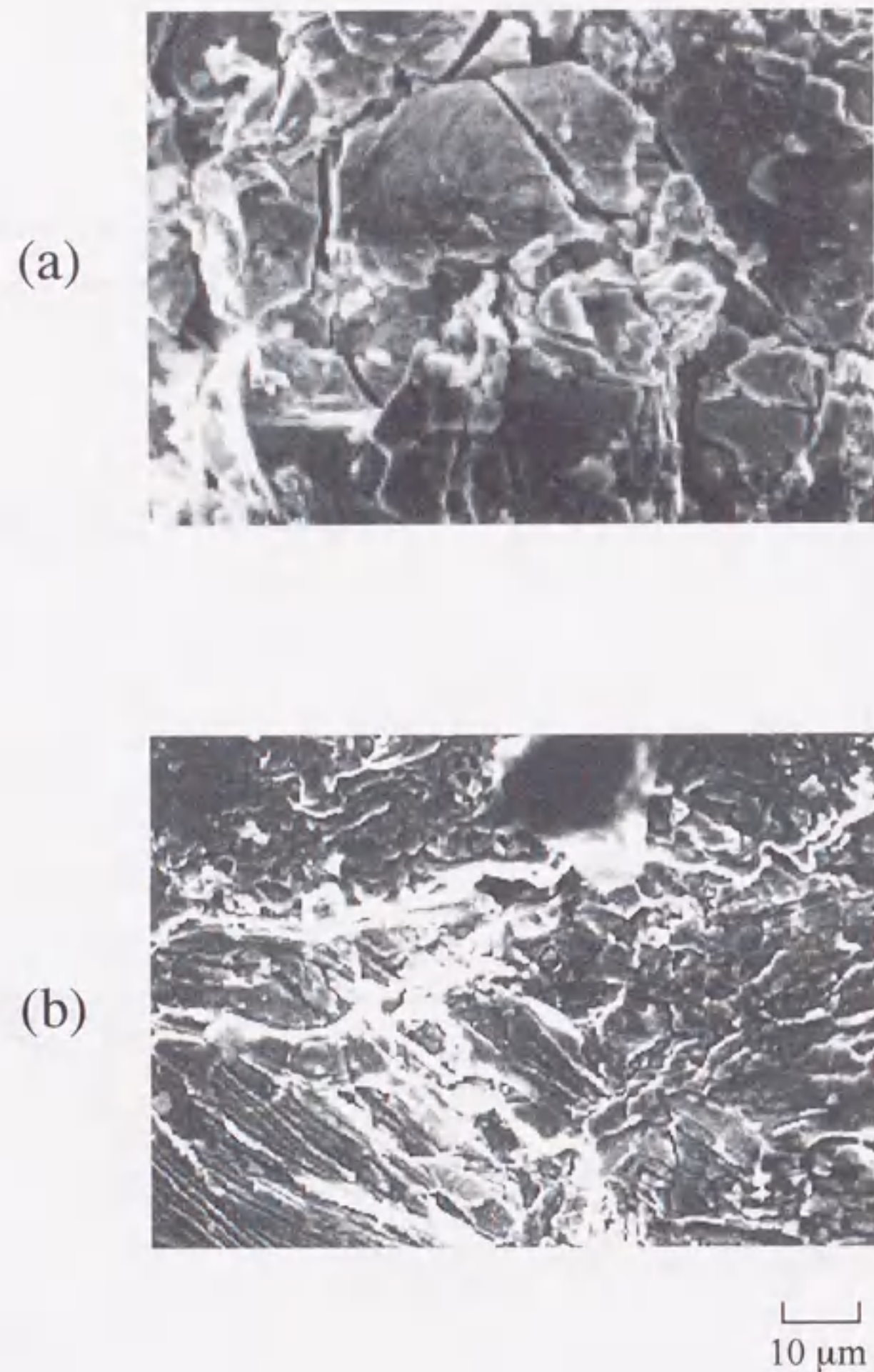


Fig. 4-12 SEM photographs of the surface of (a)  $\text{LaNi}_5$  and (b)  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$ .

$\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  は、Co を添加していない  $\text{LaNi}_5$  と比較すると結晶粒径が小さいことが観察できる。このため、微粉化の原因となる水素吸蔵・放出の繰り返しの伴う合金結晶内の残留応力が緩和されたものと考えられる。

Co を水溶液中から Ni 基板上に電析し、さらに熔融塩電解を用いて La を電析することで La-Ni-Co 系水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  が生成でき、当初の目的よりは Co の含有量は少なかったが、サイクル寿命を改善することができた。

#### 4-4 小括

Co を Ni 基板上へ水溶液中から電析した後、熔融塩電解によって La を電析し、三元系 (La-Ni-Co) 水素吸蔵合金を作製し、その水素吸蔵特性を評価した結果、次の知見を得た。

1. La の電解条件を電解温度 1023 K, 電流密度  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$ , 電解時間 0.4 ks とし、電解後の試料は室温まで炉冷すると条件を固定した場合、La と Co-Ni 基板の反応時間が限られるため、初期の Co の電析膜厚を  $3.94 \mu\text{m}$  以上にしても  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の組成は変化しなかった。
2. このときの組成は  $x = 0.5$  であった。
3.  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  は  $\text{LaNi}_5$  と比較すると、サイクル寿命が改善された。

#### 【第 4 章の参考文献】

- 4-1) 田村英雄, 水素吸蔵合金-基礎から最先端技術まで-, (株)NTS, (1998).
- 4-2) 大角泰章, 水素吸蔵合金-その物性と応用, アグネ技術センター (1993).
- 4-3) J. J. G. Willems and K. H. J. Buschow, *J. Less-Common Met.*, 129, 13 (1987).
- 4-4) T. Sakai, K. Oguro, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato and H. Ishikawa, *J. Less-Common Met.*, 161, 193 (1990).
- 4-5) T. Sakai, H. Miyamura, N. Kuriyama, A. Kato, K. Oguro and H. Ishikawa, *J. Less-Common Met.*, 159, 127 (1990).

- 4-6) D. Chartouni, F. Meli, A. Zuttel, K. Gross and L. Schlapbach, *J. Alloy and Comp.*, **241**, 160 (1996).
- 4-7) 安田清隆, 資源と素材, **114**, 455 (1998).
- 4-8) 岩倉千秋, 朝岡賢彦, 米山 宏, 境 哲男, 石川 博, 小黒啓介, 日本化学会誌, **8**, 1482 (1988).
- 4-9) T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian and L. Kacprzak, *Binary Alloy Phase Diagrams Second Edition*, The Material Information Society, United States of America (1990).
- 4-10) 秋葉悦男, 化学工業資料, **20** (2), 39 (1985).
- 4-11) E. Akiba, H. Hayakawa, Y. Ishido, K. Nomura and S. Shin, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **165**, 291 (1989).
- 4-12) H. H. van Mal, K. H. J. Buschow and F. A. Kuijpers, *J. Less-Common Met.*, **32**, 289 (1973).
- 4-13) F. A. Kuijpers, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76** (12), 1220 (1972).

## 第5章 実用化に向けての考察

### 5-1 熔融塩電解プロセスによる合金製造の将来展望

第2章では熔融塩電解によってLaやMgといった活性な金属をNiなどの基板上に析出させ、それらの合金を作製した。このうちLa-Ni系については、第4章でさらに実用合金には不可欠な合金元素であるCoを添加した三元系水素吸蔵合金膜の作製を試みた。第4章では、そのための基礎的な実験として、Coを水溶液中から電析し、その後このCo-Ni基板上にLaを熔融塩中から電析するという二段階のプロセスを用いた。今後の展開として、CoとLaを熔融塩中から単一プロセスで析出させる手法に期待したい。第4章の冒頭でも述べたが、Coの量を熔融塩中に所定量添加し、ある電流密度で電解してCoをすべて析出させ、引き続き電析してくる金属(La)と合金化させれば単一プロセスによるLa-Ni-Co合金生成が可能である。Coを水溶液中から、Laを熔融塩中から電析するというわざわざ二段階のプロセスを経る必要がなくなる。

さらには、多元系の水素吸蔵合金を作製する場合、AlやMnなどを添加することが有望である。Table2-1をみるとCoをはじめAlやMnといった金属の標準電極電位はLaのそれよりも貴である。そこで、種々の金属塩をごく少量熔融塩中に添加し熔融塩電解すれば、順次これらの合金元素にしたい金属が電析し、最後にLaを析出させ、合金化させることができると考えられる。

また、熔融塩電解法を用いた電極表面の合金化プロセスは非金属に限らず様々な金属の電解採取と合金化が同時にできる利点を有するため、水素吸蔵合金だけでなく他の機能性合金の生成にも応用できる有用な方法であると考えられる。

## 5-2 コストの見積もり

本研究は、水素を可逆的に吸蔵・放出することができる水素吸蔵合金を熔融塩電解プロセスを用いて作製した。主な二成分系の水素吸蔵合金は水素と反応し水素化物を容易に形成する金属と、水素とほとんど反応性のない金属とから構成されているが、これらのうち前者に着目すると水溶液中からの電解採取では得ることが出来ないような非常に活性な卑金属であることが多い。そこで、熔融塩中からこれら卑な金属を電解析出させ、電解に使用する基板金属と合金化（拡散反応）させることによって膜状の水素吸蔵合金を生成させるという、水素吸蔵合金の生成方法としては全く新規な手法を創出した。この手法は、活性な金属を使用せず、安価な金属塩から単一プロセスで直接膜状の水素吸蔵合金を作製できる利点を有する。総括の前に、この手法が本当にローコストな水素吸蔵合金の作成方法であるか検証した。

本研究で作製した  $\text{LaNi}_5$  についてその製造コストを見積もってみた。作成方法は 1023 K における  $\text{NaCl-KCl-LaCl}_3$  熔融塩中から  $0.1 \text{ Acm}_2$  で 0.4 ks とする。一回の実験で約 0.17 g の  $\text{LaNi}_5$  を作製できる。しかし、熔融塩中には十分な量の La イオンが存在するため、この La イオンがおよそ 1/3 の濃度になるまで連続的に同じ熔融塩で La を電解すると仮定すると、約 100 回電解することができ、約 17 g の  $\text{LaNi}_5$  が作製できる。この作製に用いる材料費は、 $\text{NaCl}$  が約 22 g 用いて約 30 円、 $\text{KCl}$  が約 28 g で 41 円、 $\text{LaCl}_3 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$  が約 21 g で 349 円であり、Ni 基板が 100 回分の電解で約 1,500 円であるので、総材料費は約 1,920 円である。次に熔融塩電解に用いたエネルギー（電気炉の昇温・温度維持、ポテンショスタットなどの利用エネルギー）を見積もらなければならないが、そのほとんどが電気炉の昇温・温度維持と電気分解に使用するエネルギーであるため、この二つに絞って考えると、総エネルギーは約 9 kWh と算出された。1 kWh あたり約 20 円として、総エネルギー費は 180 円である。従って約 17 g の  $\text{LaNi}_5$  を作製するために、約 2,100 円必要になると算出できた。これは 1 g あたり約 124 円である。ただし、アルゴンガス代や塩の

乾燥に用いた乾燥機、超音波洗浄機の電気料金、基板の研磨に用いた研磨紙や水道料金など事細かなコストは省略した場合である。市販の  $\text{LaNi}_5$  インゴットは 100 g で 20,000 円 (200 円/g) であることから、本研究の水素吸蔵合金生成プロセスは従来の方法より低コストな手法であるといつてよい。これは、主に原材料費の違い、特に La 金属粉末の価格 (100 g で 30,000 円) によるコスト高が大きいものと考えられる。

【参考】研究用基礎材料カタログ，ニラコ，No. 27，1999～2000.

GENERAL CATALOG, nacalai tesque, Vol. 25, 1999-2000.

材料の総合カタログ，フルウチ化学株式会社.

## 第6章 総括

ここでは本論文の総括として、各章の要約を述べる。

第1章では、緒言として水素吸蔵合金の有用性、その開発の歴史や製造プロセス、本研究の目的を述べた。

第2章では、二元系水素吸蔵合金膜を作製するため、熔融金属塩からの熔融塩電解と、電析金属と基板金属との合金化を利用した二元系水素吸蔵合金膜の生成について述べた。La, Ca, Ti, Mg を Ni, Fe, Cu 基板上に熔融塩電解し、水素吸蔵合金である  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{CaNi}_5$ ,  $\text{TiFe}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$ ,  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  の作製を試みた。電解条件とくに電解温度、電解電流密度によって生成合金相が変わるため、電解条件と生成合金相の関係について述べるとともに、目的とする合金（金属間化合物）を得るための最適な条件設定を模索した。目的とした水素吸蔵合金が単相で生成した場合もあるが（La-Ni系：923 K 以上において  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$  で 0.4 ks, Mg-Ni系：873 K,  $0.02 \text{ Acm}^{-2}$ , 18 ks など）、他の金属間化合物との混合相として生成したもの（Ca-Ni系, Mg-Cu系）もあった。La-Ni系, Mg-Ni系においては、電解条件と生成合金相との関連を明らかにすることができた。これによって目的とする水素吸蔵合金を単相として生成させることができる電解条件を確定することができた。作製した水素吸蔵合金膜の特性評価としてアルカリ水溶液中で水素吸蔵・放出試験、サイクル試験を行った。また、作製した合金膜は、水素吸蔵合金が単相で生成していたり、他の金属間化合物との混合相であったりするため、これらの生成状態の違いが水素吸蔵特性に与える影響についても考察した。本研究で作製した水素吸蔵合金膜の中で、最も良好な水素吸蔵特性を示したのは、La-Ni系で、1023 K において電流密度  $0.1 \text{ Acm}^{-2}$ 、電析時間 0.4 ks で La を Ni 上に電析して作製した約  $25 \mu\text{m}$  の  $\text{LaNi}_5$  であった。他の合金系の場合、同時に生成した水素吸蔵

合金ではない金属間化合物の影響で、水素は吸蔵するものの、その放出能力は乏しい結果が得られた。Mg系水素吸蔵合金膜の場合、吸蔵した水素を放出させるためには高温が必要なため、水溶液中での放出試験で放出能力を評価することはできなかった。La-Ni系において、活性化処理をしない状態では、市販のインゴットより本研究で作製した  $\text{LaNi}_5$  合金膜のほうがサイクル特性において優れていることがわかった。市販の  $\text{LaNi}_5$  インゴットからは合金の微粉化による剥離が多く観察されたのに対し、 $\text{LaNi}_5$  膜の場合は、剥離はある程度見られたがインゴットほどではなかった。合金の成分が基板であることから密着性が向上し、水素吸蔵・放出サイクル時に生じる微粉化を緩和することができたと考えられる。

第3章では、熔融塩電解後の合金生成過程を電気化学的測定によって考察した。第2章では、熔融塩電解後の試料電極を熔融塩上に引き上げ、室温に至るまでアルゴンガス雰囲気中で冷却しており、合金化の結果も冷却後まで知ることはできない。合金化過程を解明することによって、電極表面の合金の組成を制御することが可能になり、目的とする合金のみを正確に生成させることができる。そこで、La を Ni 基板上に電解析出させた後、そのまま熔融塩中で保持するとオープンサーキットポテンシャルが時間により変化することに着目し、この電位と表面に生成する La-Ni 合金との関連を明らかにした。La の熔融塩電解後のオープンサーキットポテンシャル変化の測定では、時間の経過とともに電位が貴な方向へシフトし、いくつかのプラトー電位が記録された。各プラトー電位を示した時点で、電極を熔融塩上に取り出し、さらに炉外に取り出し急冷して分析したところ、プラトー電位が異なると表面で生成している La-Ni 合金も異なり、プラトー電位が貴なほど Ni リッチな合金組成となっていた。このプラトー電位と表面での生成 La-Ni 合金とは密接に関係していることがわかった。このことから、目的とする水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  が安定に存在する電位を見いだした。しかし、熔融塩中にわずかでも水分が

混入している場合、この  $\text{LaNi}_5$  が生成した後、La 成分が溶出することもわかった。熔融塩電解後の電位を指標とすることで、生成合金の制御が可能となった。

第 4 章では、実用合金に近い 3 元系合金の作製を試みた。La-Ni 系水素吸蔵合金  $\text{LaNi}_5$  の一部を Co で置換することで水素の吸蔵・放出サイクル特性が向上するといわれており、電池などの実用合金には Co の添加は必要不可欠な元素として考えられている。そこで、基板にする Ni 金属にあらかじめ Co を水溶液中から電析し、その基板を用いて熔融塩電解することによって  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の生成を行った。初期の Co の電析量と生成合金中の Co の組成 (x) の関係や、実際にサイクル特性の向上がみられるのかについて述べた。La の電解条件を 1023 K, 0.1  $\text{Acm}^{-2}$ , 0.4 ks とし、電解後の試料は、熔融塩上に引き上げて炉冷するとした場合、初期の Co 電析量を増加させても  $\text{LaNi}_{5-x}\text{Co}_x$  の組成は  $x = 0.5$  以上にはならなかった。これは、La と Co-Ni 基板の反応時間が限定されてしまうため、各成分が十分に拡散しなかったものと考えられる。しかし、この  $\text{LaNi}_{4.5}\text{Co}_{0.5}$  は、同様に熔融塩電解で作製した  $\text{LaNi}_5$  と比較すると、サイクル特性が向上していることがわかった。少量でも Co の添加の効果が現れたものとする。

第 5 章では、本研究の将来展望について、および本研究で作製した  $\text{LaNi}_5$  の製造コストを見積もった。この結果、従来のコストの約 6 割のコストであることがわかった。

## 謝 辞

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり、終始変わらぬ懇切丁寧な御指導・御鞭撻を賜りました名古屋大学理工科学総合研究センター教授、興戸正純先生に深甚なる謝辞を表します。

ご多忙中、本論文の査読をしてくださいました名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻教授、山内睦文先生、名古屋大学理工科学総合研究センター教授、岩原弘育先生に深甚なる謝辞を表します。

本研究を遂行するにあたり、有益なご指導、ご指摘を賜りました名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学専攻講師、市野良一先生、名古屋大学理工科学総合研究センター助手、黒田健介先生にはここに厚く感謝の意を表します。

実験装置の取り扱いや機器分析など様々なご指導を賜りました川出義之技官、岡田佳浩技官には深く感謝いたします。ご多忙中 EPMA ライン分析を行っていただいた安達幸男技官に深く感謝いたします。

本研究を共に遂行していただいた、田村隆介、矢嶋 順、岩田文昭、川上 敦、伊藤栄一、犬飼成宗、坂元隆宏の各氏に深く感謝いたします。さらには、研究生生活全般にわたって様々な援助をいただきました名古屋大学大学院工学研究科材料機能工学表界面工学講座の卒業生、在校生の皆様に深く感謝しますと共に、厚く御礼申し上げます。

## 研究業績

### 1. 学術論文および著書

| No | 論文題目  | 発表雑誌および<br>発表年   | 著者  | 本論文との<br>関連 |
|----|---|--|---|-------------|
| 1  | 熔融塩電析による水素吸蔵合金膜の生成とその評価   | 電気化学<br>Vol. 66, No.5,<br>p. 549-555 (1998)            | 山本宏明<br>黒田健介<br>市野良一<br>興戸正純                      | 第2章         |
| 2  | Formation of Mg-Based Hydrogen Absorption Thin Film by Electrodeposition and Diffusion Process in Molten Chloride | MOLTEN SALTS<br>XI<br>Vol. 11,<br>p. 109-113 (1998)    | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 3  | Formation of Metallic Compounds for Hydrogen Absorption Film by Molten Salts Electrolysis                         | Molten Salts Forum<br>Vol. 5-6<br>p. 367-370 (1998)    | K. Kuroda<br>H. Yamamoto<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 4  | Formation of Mg-Ni Hydrogen Absorption Alloy Film by Molten Salts Electrolysis                                    | Electrochemistry<br>Vol. 67, No.6,<br>p.655-660 (1999) | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 5  | Potential Response during the Alloying Process After Molten Salts Electrolysis                                    | MOLTEN SALTS<br>XII,<br>Vol. 12, (1999) In<br>Print    | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第3章         |
| 6  | 熔融塩電解後の La-Ni 系合金生成時における電位応答  | 電気化学<br>(投稿中)  | 山本宏明<br>黒田健介<br>市野良一<br>興戸正純                      | 第3章         |
| 7  | Electrochemical Behavior of Lanthanum on the Nickel Substrate in Molten Salts Electrolysis                        | Journal of Applied<br>Electrochemistry<br>(投稿中)        | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第3章         |
| 8  | La-Ni合金生成およびその電位応答への熔融塩中水分の影響   | 電気化学<br>(投稿中)  | 山本宏明<br>黒田健介<br>市野良一<br>興戸正純                      | 第3章         |
| 9  | 熔融塩電解プロセスを用いたLa-Co-Ni合金の作製(仮題)  | 投稿予定   | 山本宏明<br>黒田健介<br>市野良一<br>興戸正純                      | 第4章         |

### 2. 国際会議発表

| No | 論文題目  | 発表雑誌および<br>発表年月  | 著者  | 本論文との<br>関連 |
|----|---|--|---|-------------|
| 1  | Formation of Metallic Compounds for Hydrogen Absorption Film by Molten Salts Electrolysis                         | Proceeding of the 6th<br>JAPAN-CHINA<br>Bilateral Conference<br>on Molten Salt<br>Chemistry and<br>Technology<br>p. 159-162, Kofu,<br>Japan<br>Oct. (1996) | K. Kuroda<br>H. Yamamoto<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 2  | Formation of Mg-Based Hydrogen Absorption Thin Film by Electrodeposition and Diffusion Process in Molten Chloride | 193rd Meeting<br>Abstract of The<br>Electrochemical<br>Society<br>San Diego, USA,<br>p. 1045<br>May (1998)   | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 3  | Formation of AB <sub>5</sub> - and A <sub>2</sub> B- Type Hydrogen Absorption Film by Molten Salts Electrolysis   | Proceedings of the<br>7th CHINA-JAPAN<br>Bilateral Conference<br>on Molten Salt<br>Chemistry and<br>Technology<br>p. 97-100<br>Xian, China, Oct.<br>(1998) | K. Kuroda<br>H. Yamamoto<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 4  | Hydrogen Absorption Properties of Mg-Based Alloy Films Prepared by Molten Salts Electrolysis                      | The 5th Asian<br>Surface Finishing<br>Forum<br>p. 152-153, (Poster)<br>Seoul, Korea, Oct.<br>(1998)  | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第2章         |
| 5  | Potential Response during the Alloying Process after Molten Salts Electrolysis                                    | 196th Meeting<br>Abstract of The<br>Electrochemical<br>Society<br>Hawaii, USA, p.<br>2322<br>Oct. (1999)   | H. Yamamoto<br>K. Kuroda<br>R. Ichino<br>M. Okido | 第3章         |

