

# 金属水素化物の電気抵抗と相変化

山口益弘<sup>1</sup>、石川文洋<sup>1</sup>、手賀 仁<sup>2</sup>、山本 勲<sup>1</sup>、

1. 横浜国立大学工学部  
〒240 横浜市保土ヶ谷区常盤台156

2. 京セラ (株)  
〒899 43 鹿児島県国分市山下町1-4

Relationship between the Electrical Resistivities and the Metal Hydride Phases

Masuhiro YAMAGUCHI, Fumihiko ISHIKAWA,  
Hitoshi TEGA and Isao YAMAMOTO

## Abstract

Electrical resistivities for the metal hydride  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  and  $\text{LaCo}_5\text{H}_x$  have been in situ measured by a newly developed method which prevents the fracture of samples upon hydrogenation. For activated samples the variation in the resistivity with hydrogen pressure is correlated with the pressure-composition isotherm, and for virgin samples the intrinsic electrical resistivity of hydride was measured in first absorption of hydrogen.

This is the first observation of the electrical properties for unstable ternary hydrides having relatively high equilibrium pressures of hydrogen.

## 1. 緒言

金属水素化物の物性研究は多岐の分野にわたって行われているが、常に問題となるのが水素吸蔵時の格子の膨張に起因する試料の粉末化である。このために正確な物性値が得られていない場合が多い。

水素化物材料として代表的な物質である  $\text{LaNi}_5$  は、水素吸蔵による体積膨張が 27.3%<sup>[1]</sup> であり、この結果、微粉化してしまう。このため電気抵抗の測定は粉末試料<sup>[2]</sup> か薄膜試料<sup>[3]</sup> による測定に限られていた。これらは一応の結果を導き出してはいたものの、それぞれ試料形態が引き起こす影響を無視できない。

このような不確定さを取り除くためにはやはりバルク状試料の測定が必要となる。我々は新たにバルク状水素化物試料を作成する方法を開発した。バルク状試料作成用サンプルホルダーを図 1 に示す。試料を石英粉末と共にサンプルホルダーに封入する。石英粉末から試料表面に平均的に圧力が加わり試料の急激な膨張は妨げられ、試料の微粉化を防ぐことができる。このサンプルホルダーを水素化用反応管に収め水素を導入し水素化を行う。この方法で得られた  $\text{LaNi}_5$  の PCT 曲線 ( $T=293\text{K}$ ) を図 2 に示す。最大水素吸蔵量、プラトー圧力など粉末試料と同一の結果が得られた。

この方法を応用し、 $\text{LaNi}_5$ 、 $\text{LaCo}_5$  のバルク状金属水素化物試料の電気抵抗の測定を行った。

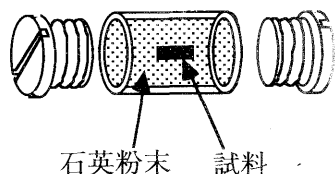


図1 バルク状試料作成用サンプルホルダ

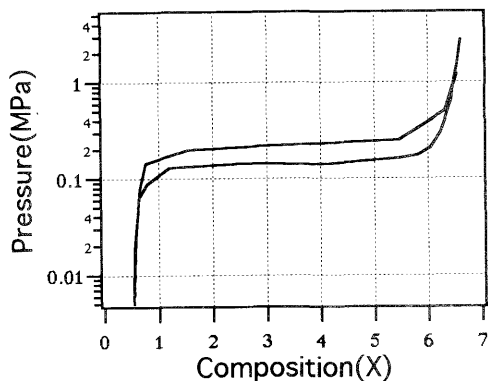


図2 LaNi5のPCT曲線(293K)  
(図1のホルダを使用した物)

## 2.実験方法

LaNi5及びLaCo5はLa(99.9%)、Ni(99.99%)、Co(99.99%)よりアーク溶解し、1223Kで48時間Ar雰囲気中でアニール処理を行った。電気抵抗測定に4端子法を用いるため、試料はカーボランダムを用いておおよそ2mm×2mm×10mm程度の矩形に整形した。電圧測定端子には細い導線をハンダ付けし、電流端子はハンダそのものを端子とした。

図3に電気抵抗測定用のサンプルホルダーを示す。試料に付けた4端子をホルダー側の端子にハンダを用いて取り付け、ホルダー容器内に石英粉末を充填した。

試料を取めたサンプルホルダを反応管に入れ水素化を行った。反応管は恒温槽に入れ、反応中の温度を一定に保った。

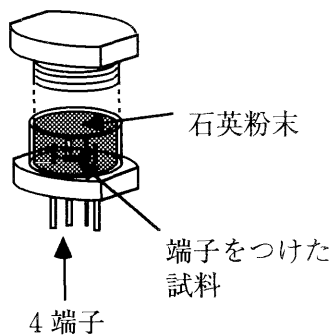


図3 電気抵抗測定用サンプルホルダ

## 3.実験結果および考察

図4に活性化処理を行ったLaNi5試料の抵抗率-水素圧特性 (T=293K) を示す。図2のPCT曲線と比較すると、 $\alpha$ 、 $\beta$ 各相に対応して電気抵抗が変化を示しており、 $\alpha + \beta$ 相 (プラトー領域) では吸蔵時、脱蔵時にヒステリシスが存在する。 $\beta$ 相における抵抗値が $20 \mu\Omega$ であるのに対して、 $\alpha$ 相では $200 \mu\Omega$ と約10倍なった。

図5に活性化処理を行ったLaCo5試料の抵抗率-水素圧特性 (323K) を示す。LaCo5は $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ の3相を有しており、 $\alpha\beta$ 間、 $\beta\gamma$ 間のプラトー圧力は20kPa、600kPaである。PCT<sup>14)</sup>と比較すると各相に対応して電気抵抗が変化していることがわかる。水素吸蔵時の変化は $\alpha$ 相では $75 \mu\Omega$ 、 $\beta$ 相では $25 \mu\Omega$ 、 $\gamma$ 相では $30 \mu\Omega$ であるが、ここから減圧し $\beta$ 相に戻すと電気抵抗値は $32 \mu\Omega$ と大きくなる。

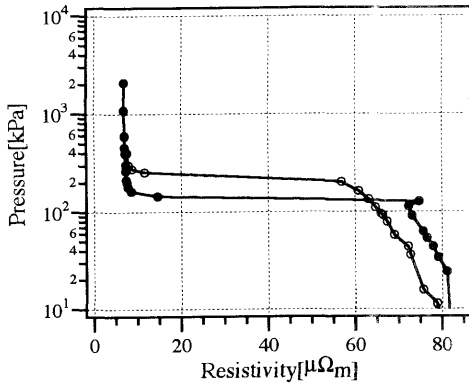


図4 LaNi5-H系における抵抗率-温度特性(293K)  
[○水素吸蔵時、●水素脱蔵時]

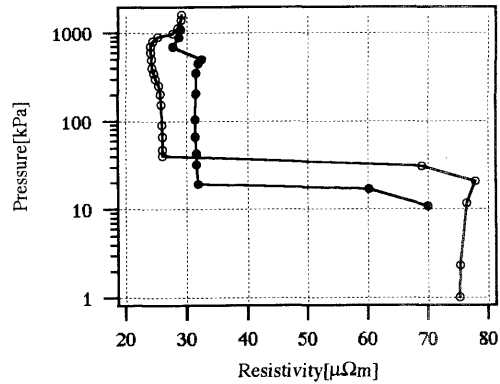


図5 LaCo5-H系における抵抗率-温度特性(323K)  
[○水素吸蔵時、●水素脱蔵時]

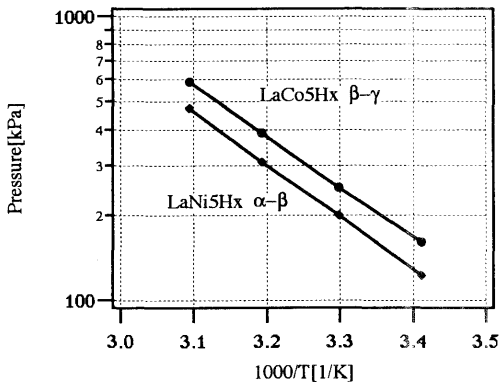


図6 水素解離圧と温度の関係  
水素解離圧は抵抗の変化した値  
●LaCo5 ■LaNi5

表1 電気抵抗の変化する圧力から得られる  
エンタルピー変化とエントロピー変化

	$\Delta H^0$ [kJ/molH <sub>2</sub> ]	$\Delta E^0$ [kJ/molH <sub>2</sub> ]
LaNi5-H	-35	-123
LaCo5-H	-34	-120

このようにLaNi5、LaCo5両試料において相変化に伴い大きく電気抵抗の変化することがわかった。逆に電気抵抗の変化から相変化の存在を知ることができる。図6に温度と電気抵抗の変化(増加)した圧力の関係を示す。この圧力を水素解離圧力と考え図からエンタルピー、エントロピーを変化求めると、表1のようになる。これらの値は文献値<sup>1)</sup>と等しい。このことから電気抵抗変化が相変化に完全に対応すると考えられる。

しかしながら、(1)水素吸脱蔵サイクルを繰り返し行くとそれに伴い電気抵抗率が増加する、(2)LaCo5においてβ相での抵抗値が吸蔵時と脱蔵時とで異なっている、という2点が疑問として残る。

我々はこの原因を水素脱蔵時に体積が収縮し、試料にクラックが生じるためと考えた。つまり石英粉末の充填により水素吸蔵時の急激な体積膨張は避けられるが、水素脱蔵時には石英粉末の充填に関係なく体積が収縮するために試料に多くのクラックが生じ、その結果として電気抵抗の増加が観測されるものと考えた。この現象は当然活性化の過程にも起きることなので、クラックの影響を取り除くためには、活

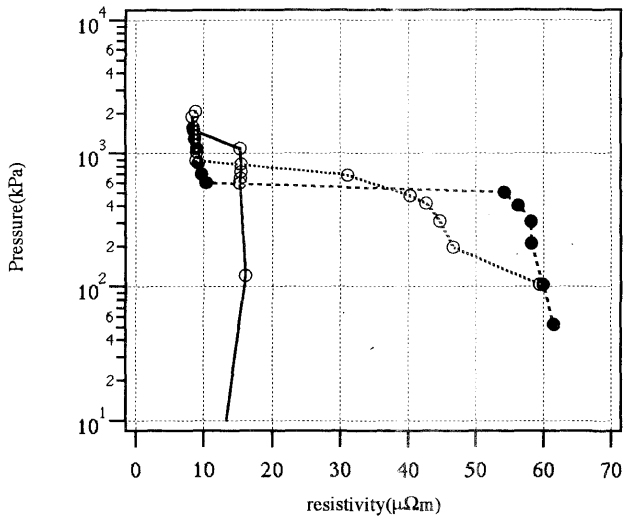


図7 水素初回吸蔵時を含むLaNi5の抵抗率-水素圧特性(323K)  
[実線:初回吸蔵時、○:吸蔵時●:脱蔵時]

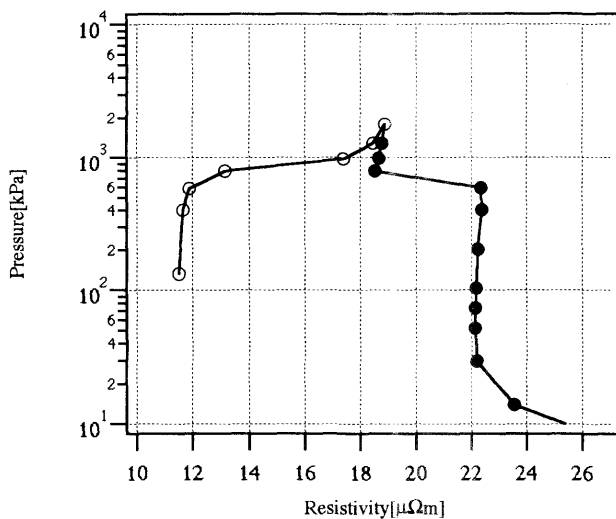


図8 水素初回吸蔵時を含むLaCo5の抵抗率-水素圧特性 (323K)  
[○:初回吸蔵時●:脱蔵時]

抵抗の変化と、その圧力が $\alpha$   $\beta$ 間のプラトー圧より高く、 $\beta$   $\gamma$ 間のプラトー圧より低いことから $\beta$ 相水素化物が形成しているとした。金属状態から $\beta$ 相の形成に際して電気抵抗は $1.5 \mu\Omega m$ から $11.5 \mu\Omega m$ まで増加、さらに $\gamma$ 相においては $18.8 \mu\Omega m$ まで増加した。 $\gamma$ 相から圧力を下げ $\beta$ 相にすると電気抵抗は増加した。

このように初回水素導入時にもはっきりとした電気抵抗の変化が現われており、これが水素化物の本来の電気抵抗の値であると考えられる。

性化を行っていない試料による測定が必要になる。

LaNi5、LaCo5両試料は活性化処理なしでも水素化物を形成することができる。そこで初回水素導入時の水素化物の電気抵抗測定を試みた。このようにして得られた水素化物試料はクラックの少ない試料と考えることができる。図7にLaNi5について、図8にLaCo5についての結果を示す。

LaNi5に関しては $T=323K$ 、 $100kPa$ の水素雰囲気中に放置して $\alpha$ 相水素化物の電気抵抗の測定を行った。 $\alpha$ 相水素化物であることは、そのプラトー圧以下の水素圧と電気抵抗の変化から確認した(図中○実線)。金属状態(電気抵抗は $1.3 \mu\Omega m$ )から電気抵抗は増加する( $15.3 \mu\Omega m$ )。さらに水素圧力を上げて $1000kPa$ 以上になると $\beta$ 相に達し、 $\alpha$ 相から電気抵抗は減少する( $8.5 \mu\Omega m$ )。この状態から減圧すると電気抵抗は増加する( $\sim 60 \mu\Omega m$ 、図中●点線)。この状態からもう1度水素圧を上げていくと、電気抵抗は減少し、最終的には第1回目の値に近い値となる( $8.8 \mu\Omega m$ 、図中○点線)。

LaCo5に関しては $\alpha$   $\beta$ 間のプラトー圧が低く、活性化なしの試料に対して反応が望めない圧力であるために $\beta$ 相水素化物の作成を試みた。 $T=323K$ 、水素圧 $100kPa$ で放置し、LaNi5と同じく、電気

## 4,まとめ

LaNi<sub>5</sub>、LaCo<sub>5</sub>のバルク状金属水素化物の電気抵抗の測定が可能になった。バルク状試料の作成には特殊な新しい方法を開発し、電気抵抗の測定は水素雰囲気中での測定を行った。これらから水素化物の相変化に伴い大きく電気抵抗が変化することがわかった。同じ水素化物相であるにもかかわらず、水素の吸脱蔵サイクルの回数を重ねると電気抵抗の値が増加していた。これは水素吸脱蔵時の体積変化に起因して試料にクラックが入ることにより電気抵抗が増加するものと考え、LaNi<sub>5</sub>、LaCo<sub>5</sub>が水素化に活性化を要しない試料であることから、初回水素導入時の電気抵抗の測定を行った。これらの結果を表1に示す。

表2 LaNi<sub>5</sub>-H系、LaCo<sub>5</sub>-H系の電気抵抗率 (T=323K)

	Metal( $\mu\Omega\text{m}$ )	$\alpha$ Phase ( $\mu\Omega\text{m}$ )	$\beta$ Phase ( $\mu\Omega\text{m}$ )	$\gamma$ Phase ( $\mu\Omega\text{m}$ )
LaNi <sub>5</sub> -H	1.3	15.3	8.5	—
LaCo <sub>5</sub> -H	1.5	—	11.5	18.8

## 参考文献

- [1]F.A. kuijpers; RCo<sub>5</sub>-H system and LaNi<sub>5</sub>-H system ,Philips Res.Repts. Suppl , No.2,1,(1973)
- [2]S.Annapoomi, G.Markandeyulu and K.V.s.Rama Reo : Electrical Resistivity Measurements on Ho<sub>0.85</sub>Tb<sub>0.15</sub>Fe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> and Dy<sub>0.73</sub>Tb<sub>0.27</sub>Fe<sub>2</sub>H<sub>x</sub> Systems, J.Phy.Soc.Jpn, Vol.59,No.8,p.3014-3015,(1990)
- [3]G.Adachi, H.Sakaguchi, K.Niki, H.Nagai and J.Shimokawa: Preparaton of LaNi<sub>5</sub> films and their electrical properties under a hydrogen atmosphere,J.Less-Comm.Met, 108,P107-114(1985)