

水素化により駆動する La-Ni 合金薄膜の運動曲げ歪における操作温度の影響

久保大司^{1,*1} 森田崇志^{2,*2} 及川 奨^{1,*1}
内田晴久³ 西 義武^{1,2}

¹東海大学大学院工学研究科金属材料工学専攻

²東海大学工学部材料科学科

³東海大学大学院人間環境学研究科

J. Japan Inst. Metals, Vol. 72, No. 7 (2008), pp. 515-519

© 2008 The Japan Institute of Metals

Influences of Operated Temperature on Bending Strain on Cyclic Motion of La-Ni Alloy Thin Film Driven by Hydrogenation

Daiji Kubo^{1,*1}, Takashi Mori^{2,*2}, Tsutomu Oikawa^{1,*1},
Haru-Hisa Uchida³ and Yoshitake Nishi^{1,2}

¹Department of Metallurgical Engineering, Graduate School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

²Department of Materials Science, School of Engineering, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

³Graduate School of Humanity and Culture, Tokai University, Hiratsuka 259-1292

Hydrogenation operates the bending motion of mover device, which is a platinum coated La-Ni alloy film deposited on a polyimide sheet, has been successfully developed. Influence of the operating temperature on the motion strain has been evaluated. When the operating temperature is 373 K, the maximum value of bending strain ($\Delta\epsilon$) is 408 ppm, which is 1.4 times larger than that (300 ppm) of an unheated film operated at 323 K.

(Received January 10, 2008; Accepted March 31, 2008)

Keywords: bending motion device, LaNi₅ film, responsiveness, temperature dependence, platinum

1. 緒 言

近年、世界各地で環境やエネルギー問題に対する意識が高まっており、特に石油などの化石燃料に代わるエネルギーの需要が高まっている。化石燃料に代わるエネルギーとして水素吸蔵合金があり、Ni 水素電池や燃料電池の分野で研究が盛んに行われている。LaNi₅ は、水素吸蔵合金として一般的に知られている。この LaNi₅ は水素化により約 24% もの体積膨張が生じる。本研究グループでは、ここに着想し、水素吸蔵合金をアクチュエーターとして応用することを考案した。我々はこれまでに水素吸蔵合金の水素化時の体積膨張に伴う発生応力をユニモルフ構造になるように作製し様々な研究を行ってきた。水素吸蔵合金の水素化による約 24% の体積膨張は、強力な運動機能材料とし大いに期待できる反面、バルク材のままでは自身が膨張破壊を起こし、水素の吸放出の繰り返しにより直径数 μm まで微粉化することが確認されている¹⁾。そこで本研究では、水素吸蔵合金をバルクではなく薄膜化し、水素吸放出に伴う急激な体積膨張により合金中

に生じる不均一なひずみを抑制し、膨張破壊を起こさない程度に応力緩和しながら、曲げ運動を発現する方法(ポリイミドシート上に水素吸蔵合金薄膜を形成させた多層構造の運動機能素子)を提案した¹⁾。さらに、白金を LaNi 合金薄膜上に数 nm の極薄膜を堆積させることで触媒処理を施した素子が高い反応性と大きい運動歪を示すことも報告している^{2,3)}。さらに、水素放出時に試料を加熱すると、水素の放出速度が高まることが確認されている^{4,5)}。そこで本研究では、各温度で水素吸蔵時に薄膜試料を一定温度への加熱と冷却を繰り返すことで、運動変位の振幅や感度を測定し、最適な加熱温度を見出した。合金薄膜試料の水素放出時における加熱は、これまで外部から白熱球で行う方法を実践してきた。しかし、これでは精密な温度制御が困難である。そこで、基板自体にアルメル線を仕込み、電流を流し、発生する抵抗加熱により、運動制御を試み、運動歪やその感度について検討した。

2. 実験方法

本研究では、厚さ 21.5 μm の耐熱性で難燃性のポリイミドテープ(スリーエム社製)を 8 mm × 20 mm の寸法で切りだし、アルメル線を挟み込む基板を作製した。その基板に

*1 東海大学大学院生(Graduate Student, Tokai University)

*2 東海大学学生(Under Graduate Student, Tokai University)

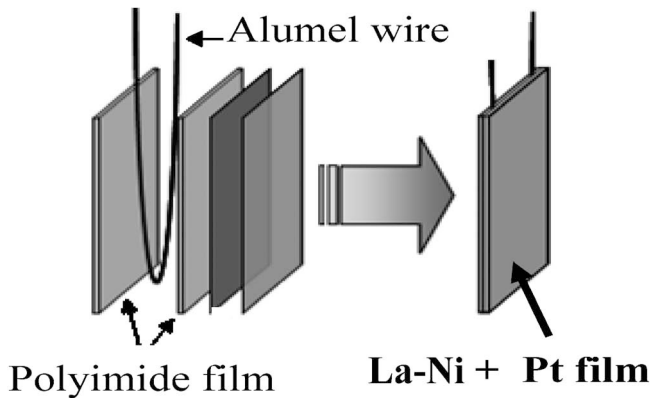


Fig. 1 Bending mover device of platinum coated La-Ni alloy film deposited on a polyimide sheet.

LaNi₅合金を蒸着させ、多層薄膜構造のバイメタル試料を作製した。Fig. 1に試料形状を示す。運動機能材料として用いるLaNi₅水素吸蔵合金薄膜の作製には、D. C. マグネトロンスパッタリング装置を用いた。スパッタリングに用いるターゲットは、乳鉢によってLaNi₅塊を粉碎し篩によって100~150 μmに粒径を揃えた粉体をステンレス製のターゲットホルダーに満遍無く敷き詰めて作製した。さらに、その表面には水素吸収速度を促進させる目的でPt表面蒸着をイオンスパッタリングによって行った。D. C. マグネトロンスパッタリング装置によるLaNi₅水素吸蔵合金薄膜の成膜条件は、到達真空度4.0 × 10⁻⁴ Pa以下、スパッタリング電力200 W、成膜時間7200 sで行った。イオンスパッタリング装置における白金表面処理条件は、到達真空度約10 Pa、AC 100 V、イオン電流15 mA、成膜時間300 sの条件で、約25 nmの膜厚となる白金薄膜を形成した。作製した水素吸蔵合金薄膜の組成は、エネルギー分散型X線分光法(EDS: EMAX-5770, HORIBA)を用いた。なお、LaNi₅合金薄膜の組成の定量分析には高純度シリコン単結晶基板を用い、その後シリコン基板のピークを除去する計算処理を行った。結果、LaNi_{5+0.1}の組成であることを確認した。表面状態は、走査型電子顕微鏡(WET-SEM: S-3200N 日立製作所製)を用いて確認した。結果、水素吸放出による薄膜の基板剥離、および微粉化は見られなかった。試料の温度調節には、定電流装置を用い基板中に埋め込んだアルメル線に電流を流し、発生する抵抗熱により制御した。温度条件は、323 K, 373 K, 423 K, 473 Kである。次に、高純度水素ガス(純度99.999%)を用いて試料を運動機能評価用のガラス管中において、試料に0.3 MPaの圧力をかけ、一定圧力を保持した。さらに、1000 s間の水素導入後に50 s間隔で通電と解除の操作を繰り返し行い、表面温度の制御を行い、試料の形状変化は、ビデオカメラにて撮影した。実験装置の概略図をFig. 2に示す。カメラに記録された映像を静止画として取り込み、その変位を確認し、各温度域での経過時間ごとに曲率半径を読み取った。この試料は、運動変形が非常に大きく、従来の曲率半径の式をそのまま適用することができないため、Fig. 3の模式図に示すように弧の縮みから曲率半径を求め、評価した。

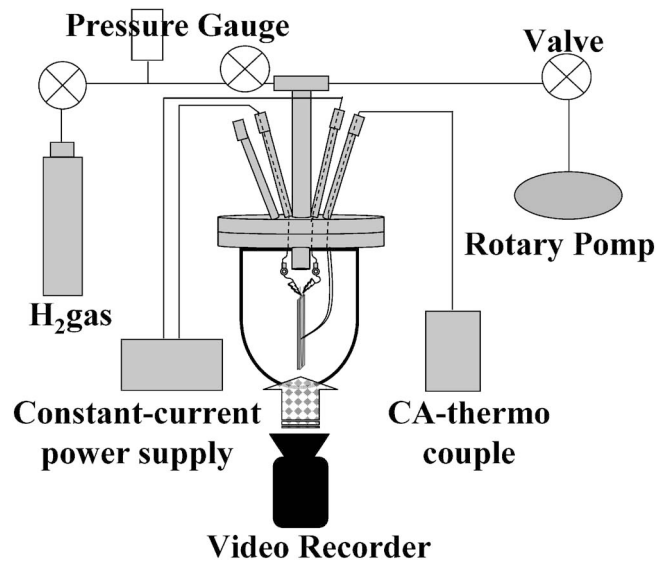


Fig. 2 Schematic diagram of measurement system for monitoring motion of mover device driven by hydrogen.

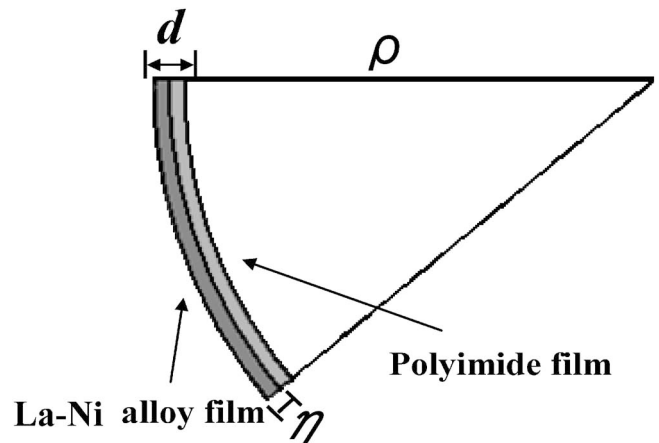


Fig. 3 Schematic diagram of unimorph structural mover device driven by hydrogen storage alloy film.

$$\varepsilon = \eta / \rho \quad (1)$$

ここで、 η は中立面からの距離、 ρ は中立面までの曲率半径である。本研究では中立面を基板と薄膜との界面とし、 η はLaNi₅合金薄膜の厚さとしている。さらに式(2)を用いて変形歪 $\Delta\varepsilon$ を算出した⁵⁾。

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_0 \quad (2)$$

ここで、 ε_0 は変形前の歪、 ε は変位によって生じた歪を示している。

3. 実験結果

Fig. 4に、各試料表面温度における表面温度の上昇・降下に伴う、繰り返し運動の曲げ歪の様子を示す。Fig. 4は、水素導入1000 sから1500 sまでの曲げ歪であり、矢印下向きが通電時、矢印上向きが通電解除時の曲げ歪であることを示している。また、Fig. 4中にゼロ点を設け、各表面温度条件の曲げ歪を変形の差分($\Delta\varepsilon$)で比較している。Fig. 4より、

どの温度条件においても、通電すると曲げ歪が減少するだけでなく、反対方向に曲げ変形する。一方、通電を解除すると、水素を吸収し、曲げ歪が増大することが分かった。また、通電および解除による繰り返し運動は、どの温度条件においても 1500 s まで規則性をもって行われていることを確認した。また、Fig. 5 に示す X 線回折図に明確なピークは見られない⁶⁾。さらに、LaNi₅ 合金薄膜形成時の成膜時間が長くなると残留気体の影響により酸化膜が形成される可能性があるが、酸化物の明確なピークは見られない。当然、作製した LaNi₅ 合金薄膜は、完全なアモルファス構造とは言い切れず、格子欠陥密度が高い微結晶が混在するアモルファス相である可能性が高い⁷⁾。

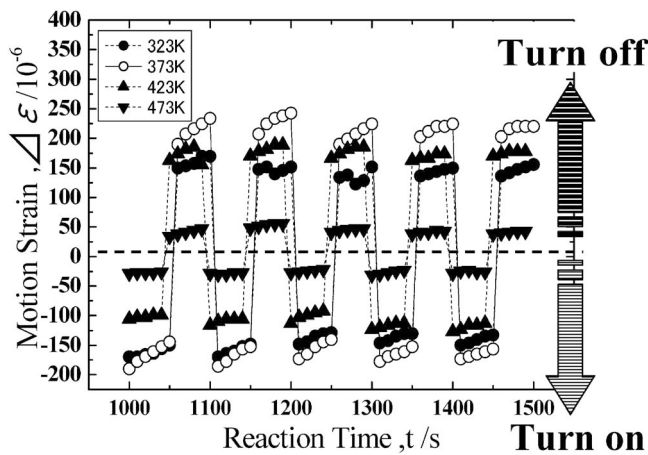


Fig. 4 Cyclic bending strain, $\Delta\epsilon$, of mover device against reaction time from 1000 s to 1500 s at each temperature.

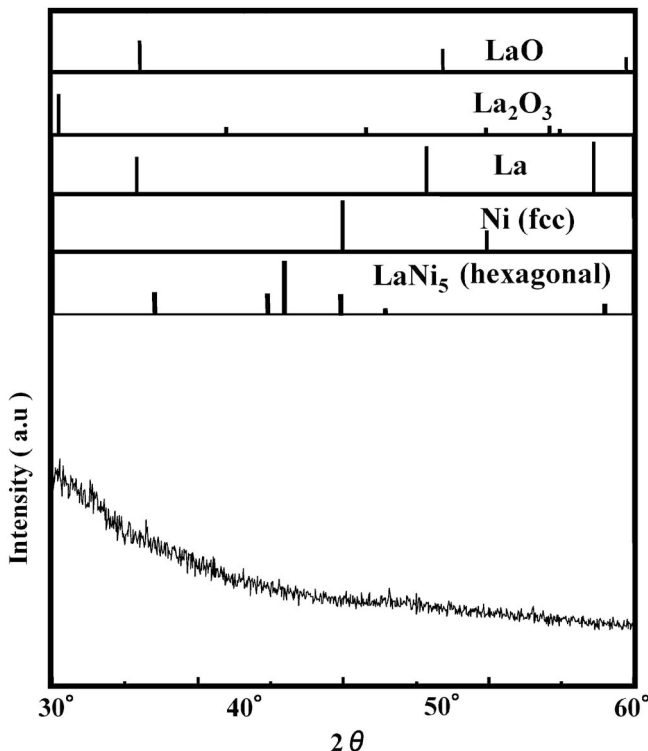


Fig. 5 XRD pattern of La-Ni alloy film prepared by sputter deposition.

4. 考 察

4.1 通電および通電解除に伴う最大変形歪

ここで、さらに詳しく各温度条件での変形歪みを分かりやすく比較するために Fig. 6 に整理した。通電時(Turn on)と通電解除時(Turn off)の曲げ変形歪の差分($\Delta\epsilon$)と各試料表面温度条件の関係を示す。Fig. 6 より、試料表面温度 323 K の条件における繰り返し運動において $\Delta\epsilon$ は、最大 300 ppm であった。さらに、試料表面温度が 373 K での $\Delta\epsilon$ は、408 ppm と大きく向上していた。一方、423 K と 473 K の条件で試料表面温度をあげた $\Delta\epsilon$ は低下した。その結果、表面温度 373 K の時が一番大きな運動変位が得られ、表面温度 473 K の時における $\Delta\epsilon$ が最も小さな変位になった。以上の結果から、LaNi₅ 合金薄膜運動素子は表面温度の違いにより、水素導入時の曲げ歪が変化することが分かった。373 K 以下の表面温度上昇に伴う運動歪の向上について考察すると、Fig. 7 に温度 (323~473 K) の逆数と LaNi₅ 合金中の水素拡散係数とのアレニウスプロットを示す⁸⁾。グラフ中の破線のプロットおよび破線は算出した値となっている。すなわち、Fig. 7 より、温度上昇に伴い LaNi₅ 合金中の水素拡散速度が上昇していると推定できる。つまり、運動機能素子の表面温度上昇により、多くの水素原子が合金中に均一に数多く拡散することによって、水素吸蔵量が増加し、Fig. 5 に示す 323 から 373 K までの温度上昇に伴う運動歪量の向上が説明しうる。当然、323 K で無限の時間かけて水素を吸収すると運動歪量はより増大するはずである。さらに、373 K 以上の表面温度上昇に伴う歪量の減少について考察すると、Fig. 8 に 0.3 MPa における、温度 (323~473 K) の逆数と LaNi₅ 合金中の水素濃度との関係を示す。グラフ中の破線のプロットおよび破線は算出した値となっている。温度上昇に伴い LaNi₅ 合金に吸蔵される水素原子濃度の低下が推定できる。つま

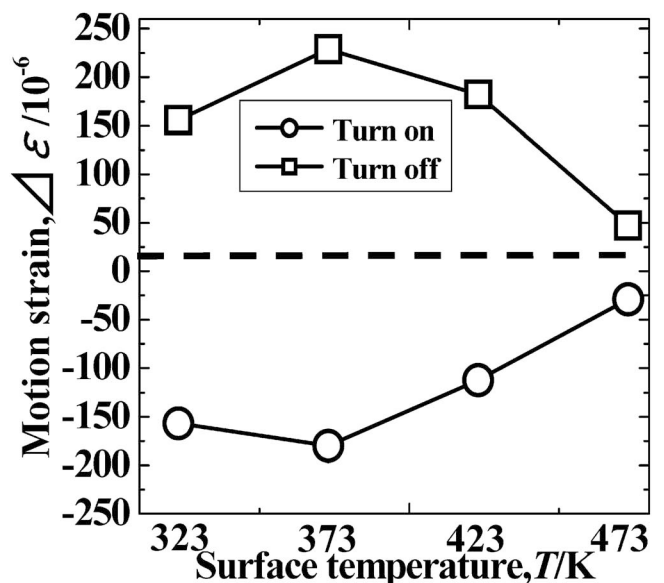


Fig. 6 The maximum value of bending strain of cyclic motion, $\Delta\epsilon$, of mover sheet device at elevated temperatures.

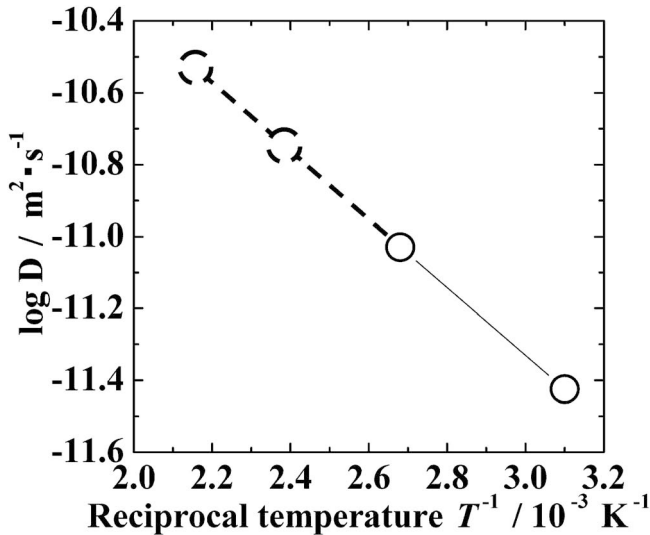


Fig. 7 Arrhenius plots of diffusion coefficient against reciprocal temperature.

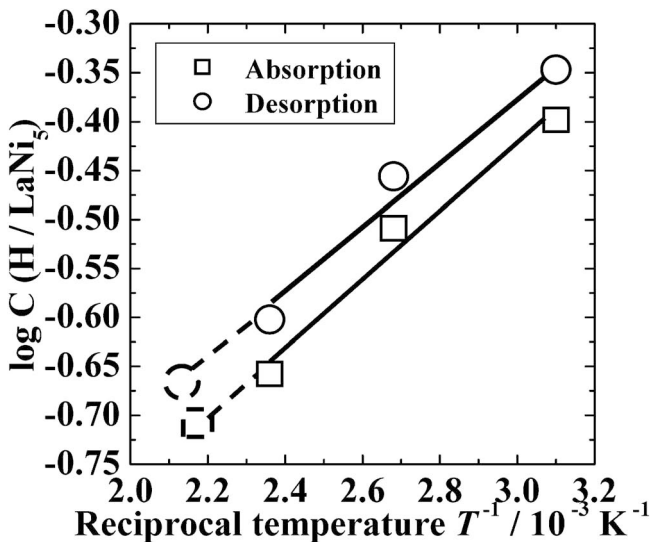


Fig. 8 Arrhenius plots of hydrogen concentration against reciprocal temperature.

り、運動機能素子の表面温度上昇により、水素吸蔵量は減少し、Fig. 6 の 373 から 473 K の運動歪量の低下が説明できる。通電および通電解除に伴う最大変形歪の考察を行うと、運動機能素子の表面温度 373 K の場合に最も大きな運動歪が発現したのは Fig. 7 および Fig. 8 で示した温度上昇における前述の水素拡散速度と水素吸蔵量に起因する。つまり、373 K が水素吸蔵と放出からなる運動機能素子の表面温度制御に最適な温度であったと結論付けた。一方、373 K 以上の温度では、LaNi₅ 合金中の拡散速度は最も高い値となるが、それに伴い、水素吸蔵量が著しく低下してしまうため、運動歪は減少傾向となる可能性が高い。しかし、Fig. 6 に示すように基準点に対して対称となることは、水素吸蔵・放出の繰り返し動作実験を繰り返し運動性能が高いことを合わせて示しており、この原理を用いたデバイスの作製に至っては非常に高い繰り返し運動性能を付加することが期待できる。

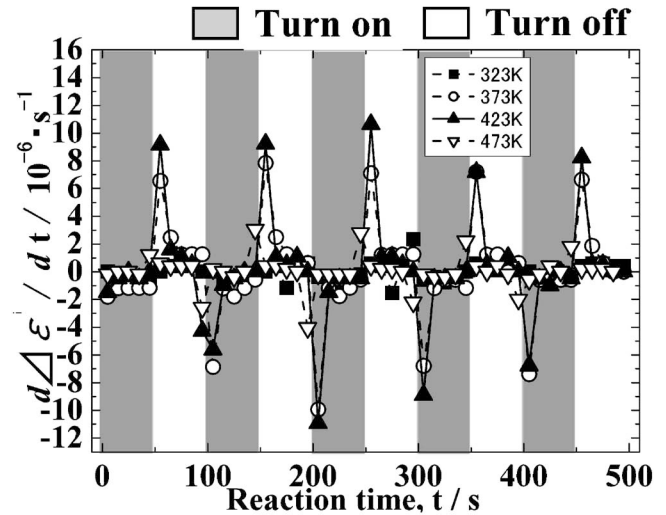


Fig. 9 Change in responsiveness against hydrogenation time.

4.2 運動の応答性(感度)

次に、Fig. 9 に水素吸収放出の感度(応答性)を示す。Fig. 9 より、試料表面温度 423 K のときの条件において、水素吸収と放出速度が最大であった。Fig. 9 より運動機能素子の表面温度 423 K の場合に最も運動歪の応答性が高いのは Fig. 7 および Fig. 8 で示した温度上昇における水素拡散速度と水素吸蔵量に起因する。Fig. 6 より温度上昇にともない拡散係数は増大する。これは応答性の増大を引き起こす。一方、423 K 以上の温度では、LaNi₅ 合金中の拡散速度は最も高い値となるが、さらに、通電による抵抗加熱によって、水素吸蔵量が低下したために、見かけ上感度が低下すると考えられる。

5. 結 言

本研究では、各温度で水素吸蔵時に薄膜試料表面を一定温度への加熱と冷却を繰り返すことで、運動変位の振幅や感度を測定し、最適な加熱温度を見出した。どの温度条件においても、通電すると曲げ歪が減少し、通電を解除すると曲げ歪が増大することが分かった。また、通電および解除による繰り返し運動は、どの温度条件においても 1500 s まで規則性をもって行われていることを確認した。

通電時と通電解除時の曲げ変形歪の差分($\Delta\varepsilon$)と各試料表面温度条件の関係を示す。Fig. 6 より、試料表面温度 323 K の条件における繰り返し運動において $\Delta\varepsilon$ は、最大 300 ppm であった。さらに、試料表面温度が 373 K での $\Delta\varepsilon$ は、408 ppm と大きく向上していた。一方、423 K と 473 K の条件で試料表面温度をあげた $\Delta\varepsilon$ は低下した。水素吸収放出の感度(応答性)を示すと、試料表面温度 423 K のときの条件において、水素吸収と放出速度が最大であった。

文 献

- 1) H. Uchida, H. H. Uchida and Y. C. Huang: J. Less-Com. Met.

- 101(1984) 459-468.
- 2) K. Numazaki, H. H. Uchida and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals. **69**(2005) 751-754.
- 3) Y. Nishi, H. H. Uchida and T. Honjo: Mater. Trans. **45**(2004) 2902-2905.
- 4) T. Honjo, K. Numazaki, H. H. Uchida, Y. Matsumura and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 58-61.
- 5) T. Honjo, K. Numazaki, H. H. Uchida and Y. Nishi: J. Japan Inst. Metals. **68**(2004) 530-533.
- 6) Y. Nishi, N. Kayama, S. Kiuchi, K. Suzuki and T. Masumoto: J. Japan Inst. Metals. **44**(1980) 1336-1340.
- 7) Y. Nishi, Y. Matsumura, A. Kadowaki and S. Masuda: Mater. Trans. **46**(2005) 3063-3066.
- 8) Y. Osumi: *Hydrogen storing alloy* (Agune Gijutsu Center, Tokyo, 1999) pp. 52-55.