



Title	FeTi _{1.1} 水素貯蔵合金による水素吸収の速度論
Author(s)	諸住, 高; 伊藤, 邦雄
Citation	北海道大學工學部研究報告, 134, 69-77
Issue Date	1987-01-31
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42022
Type	bulletin (article)
File Information	134_69-78.pdf



[Instructions for use](#)

FeTi_{1.1} 水素貯蔵合金による水素吸収の速度論

諸住 高 伊藤 邦雄*

(昭和61年9月30日受理)

Kinetics of hydrogen absorption in FeTi_{1.1} reservoir alloy

Takashi MOROZUMI and Kunio ITO

(Received September 30, 1986)

Abstract

Kinetic studies were pursued on hydriding of non-stoichiometric iron-titanium reservoir alloy, and the effects of temperature and hydrogen gaseous pressure upon the reaction rate were determined. At temperatures above 273 K, the rate changed in a proportional manner to the square root pressure driving force, $P^2 - P_e^2$, and the available vacancy density, Δn_{H_2} . As the most plausible mechanism, non-linear diffusion was postulated, in which the diffusion constant varied with Δn_{H_2} . The potential field assisted diffusion with a finite pressure drop was also suggested as another possible mechanism. At $T < 263$ K, the rate indicated a dependency of higher order upon both of gaseous pressure and Δn_{H_2} , but the exact explanation was not yet obtained.

1. 緒 言

非量論組成鉄・チタン合金は、他の水素貯蔵合金に比べそん色なく高い水素吸収速度を有し、しかも、非常によい初期活性を示す。水素貯蔵合金による水素吸収の速度論にたいし、従来、多くの研究がなされており、種々の律速過程にもとづく多くの反応速度表式が提案されている。しかし、その多くは一般の固体反応にたいするものを形式的に準用したものであり、どちらかという巨視的な機構設定によるものであって、水素貯蔵合金の特異な微視構造にたいする配慮が欠けがちである。

鉄・チタン合金における水素貯蔵サイトは2個の鉄原子と4個のチタン原子に囲まれた正八面体位置であるとされている。前報の平衡特性、等温線、に関する考察によると、これらのサイトの水素ポテンシャルは決して均一なものではなく、幅広く変化している¹⁾。このため、水素原子の合金マトリックス内の拡散が、これらのサイト間のジャンプ機構で起るにしても、水素親和力の差によるポテンシャルの高低に加え、外圧(気相水素圧)との落差を伴う複雑なポテンシャル場のそれであり、単純な Fick 拡散としての取扱いが妥当でないおそれがある。また、総括反応が気相の分子状水素と合金内の空孔(空サイト)間の反応であるから、反応系の要因として利用可能な空サイト密度が関ってくることも考えられる。また、比較的小さな駆動力のもとでの速い反応であること、あるいは負の見掛け活性化エネルギーを伴う場合があるなど、反応速度論上の未解

明なところも少なくない。

著者らは先に初期活性向上を図って非量論組成の鉄-チタン系の水素貯蔵合金を開発した^{2)~4)}。この水素貯蔵合金が室温付近において低温になるほど水素吸収速度が早くなる特異な性質があることに注目し、その詳細な測定と速度論解析を試みた。この報告においては、その検討の経緯と主要な結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

実験試料として量論比よりもチタンを10%過剰にした $\text{FeTi}_{1.1}$ 合金を使用した。純度99.9%の電解鉄と純度99.5%のスポンジチタンを原料として、アルゴンふん囲気中においてアーク溶解する操作によって、この合金試料を調製した。これらの原料を所定の原子比となるよう予め秤量してから、純アセトン中で超音波洗浄、乾燥したのち、混合してアーク溶解を行った。溶解物を水冷銅ルツボに受けて急冷し凝固させた。原料が均一に混合するように、溶解と凝固を少なくとも3回繰返した。急冷は合金組織を安定化させず、このため、不揃いな水素ポテンシャルを持つサイトを形成している可能性があるが、徐冷すると初期活性が劣化する傾向があるため、あえて急冷する方法を採用している。一回に溶解する量を多くすると、バッチ溶解のため、冷却がうまく行われなくなるので、一回の処理量は35g以下にとどめた。ボタン状に凝固した試料はそのままの形で保存しておき、使用前に粉砕、し別して粒度を整えて実験に供した。

2.2 水素吸収速度の測定方法

水素吸収速度の測定には、Fig. 1に示す測定システムを使用した。所定量の合金試料を体積やく14 cm³の反応容器に収容し、まず、373 Kにおいて1 ksにわたり真空処理した。ついで、反応容器を所定の測定温度に戻し内圧を10⁻²Paまで下げておき、いっぽう、水素導入系容器(体積30 cm³)を室温に保持したままで所定圧の水素ガスを充した。これらの準備ができたところで、反応容器と導入系容器を結ぶパイプに取付けたバルブを手早く開き、開放直後の圧力を初期圧として、以後の圧力変化を圧力センサを用いて追跡記録した。その測定結果と、測定系各部の温度ならびに体積から、合金内に吸収した水素量を計算により求め、水素たい合金元素(Fe+Ti)の原子比、 n_{H_2} 、の時間変化として吸収曲線を決定した。水素導入系容器を予め減圧しておく、同様の操作・手順により放出曲線が求められるが、この研究では前者の吸収速度曲線のみを検討することとした。

Fig. 1 Experimental apparatus: C, gas cylinder; R, reactor; M, pressure gauge; F, sintered s. s. filter; J, 4-way valve; P. G., pressure transducer

測定試料の性能を安定化するため、本測定の前に10サイクル程度のならし水素吸脱操作を行った。あまり、多数回の測定操作を繰返すと、試料の粉化などによる性能劣化が徐々に起るので、1試料による測定は、ならし操作のあと10~15回程度に止めた。前述した373 Kにおける真空処理は各測定回の前に必ず行うこととしている。

3. 実験結果と考察

3.1 水素吸収曲線の測定結果

水素吸収曲線の実測例を Fig. 2 と Fig. 3 に示した。このうち、Fig. 2 は測定系の温度を室温 (293 K) に固定し、初期圧を 0.05 から 1 MPa まで変化させたときの吸収曲線を比較している。また、Fig. 3 のほうは初期圧を 1 MPa に一定として、反応容器温度を 273 K から 343 K まで変化させたときの吸収曲線を比較している。水素吸収速度は、初期圧が高いと当然大きくなるが、温度が高くなるとかえって小さくなるということを示している。圧力効果は駆動力の増大として容易に説明できるが、温度効果のほうはいわば負の見掛け活性化エネルギーに該当しており、速度論上簡単に説明しにくい特異現象である。

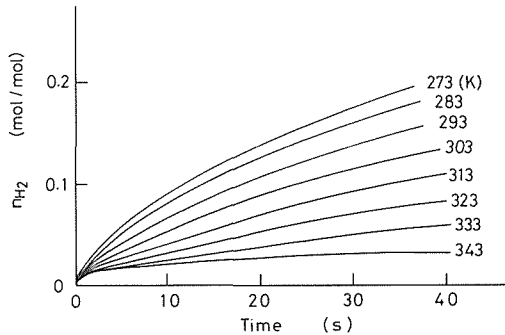


Fig. 2 Effect of temperature on hydrogen absorption curve (initial gaseous pressure is 1 MPa).

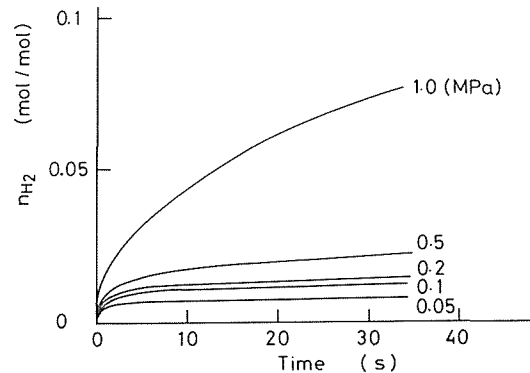


Fig. 3 Effect of initial gaseous pressure on hydrogen absorption curve (temperature 313 K).

吸収曲線による単純な比較は、従来も指摘されているような合金内水素の平衡“蒸気圧”の影響があるので、とくに温度が異なる測定結果は仮りに気相の水素圧 P を一定にしても、反応駆動力を一定に揃えたとは言えないため、問題がある。利用サイト数の目減りも加わるので、これらを十分に配慮した解析方法の導入が必要である。

3.2 気相水素圧ならびに温度による水素吸収速度の変化

前節の実測曲線は合金の水素化に伴って水素量 n_{H_2} が增大するいっぽう、気相水素圧 P が減少する過渡変化にたいするものである。したがって、温度、気相圧ならびに合金内水素量の影響をしらべるには、まず、水素吸収曲線を微分して吸収速度の瞬間値を求め、これらの速度論パラメータとの関係を知る必要がある。Fig. 4 は種々の条件での吸収曲線から、 dn_{H_2}/dt たい n_{H_2} の関係をまとめて示したものである。圧力パラメータとして気相の水素圧 P そのものをとるやり方ももちろんあるが、 n_{H_2} の増加と温度上昇は平衡圧 P_e を増大し、圧力駆動力を実質的に減少するので、その補正を行った $P - P_e$ を圧力パラメータとして採用した。律速する反応機構が変わると有効な圧力駆動力の形が違ってくるが、現時点ではその支配機構が不明であるので一次項によるもので代表させた。Fig. 4 の a から d 図までに、 $P - P_e$ を 0.55, 0.45, 0.34 と 0.1 ならびに 0.05 MPa とした場合の吸収速度と合金内水素量の関係を、各温度にたいして示してある。

それらによると、圧力項 $P - P_e$ の増大により吸収速度が大きくなることが明らかである。また、どの条件においても、一定の $P - P_e$ と温度にたいし、吸収速度が合金内水素量の増加とともに急速に減少する特性が示されている。平衡圧が気相圧に比べ相対的に小さくなる 223 K および 243 K などの低温においては、 dn_{H_2}/dt の n_{H_2} 依存が極端に大きくなっている。温度がこれより高くなると、この曲線の傾斜はややなだらかになっている。

たとえば、温度上昇によって水素吸収速度が減少する原因にたいして、従来は、平衡圧増加に

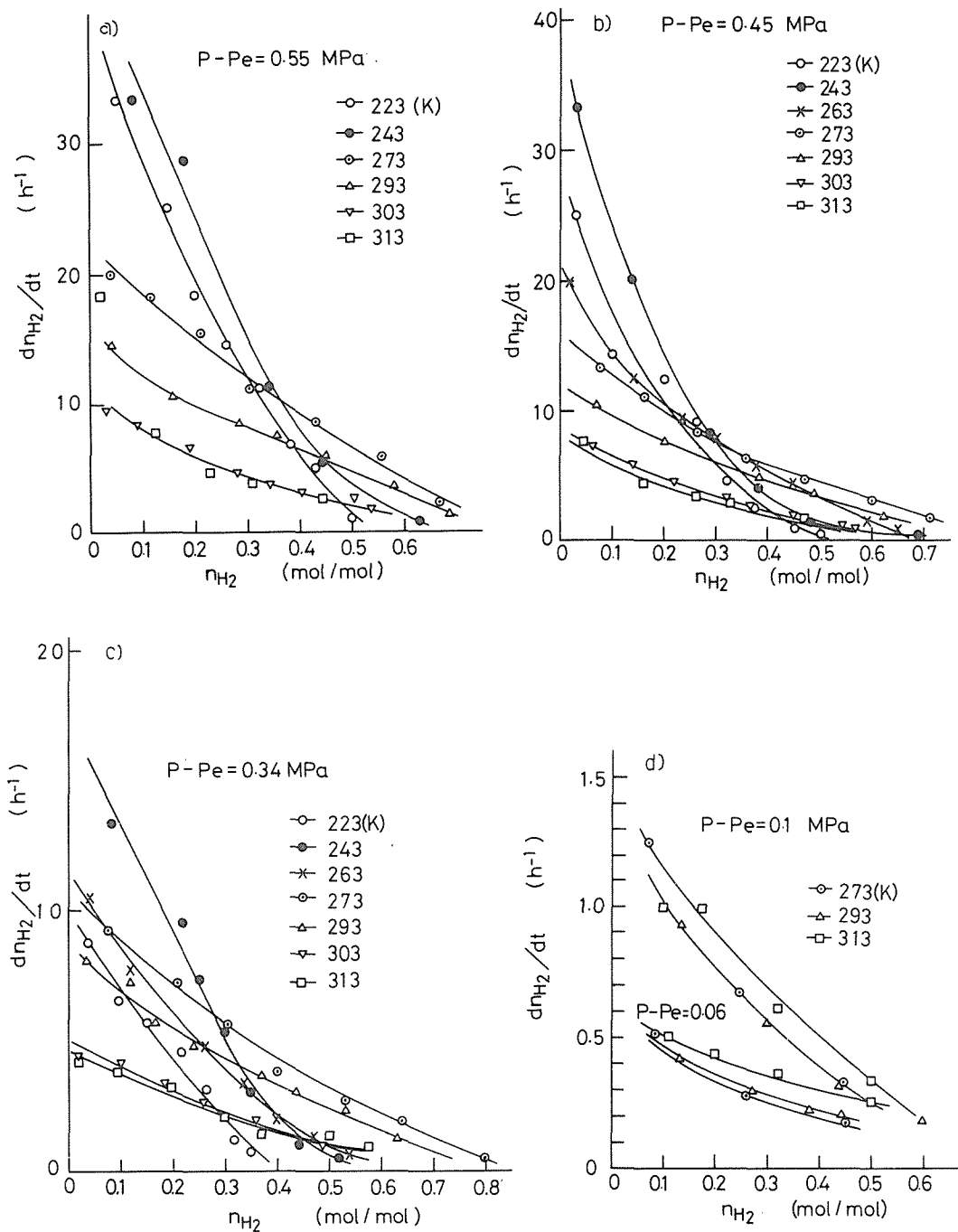


Fig. 4 Relationship between hydrogen absorption rate and hydrogen content in alloy.
 a) $P - P_e = 0.55$ MPa b) 0.45 MPa c) 0.34 MPa d) 0.1 and 0.06 MPa

よる駆動力減少によって説明されることが多い。上述データ整理のやり方では、一応、 $P-P_e$ を圧力パラメータにとることによって、平衡圧上昇の効果にたいする補正がなされていると言える。それにもかかわらず、合金内水素量の増加はもちろんのこと、常温付近からの温度上昇によって水素吸収速度の減少効果が顕著に残っている。圧力駆動力以外の要因が予想されるので、さらに以下のような解析を行ってその解明を試みた。

3.3 残存利用可能サイト密度と水素吸収速度の関連性

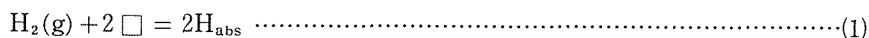
貯蔵合金による水素吸収過程にたいして、一般論として Table 1 に示すような種々の素過程が関与し、そのいずれが律速段階になるかによって速度式の形が変わることが指摘されている⁵⁾⁶⁾。これらの素過程は、気相の水素が貯蔵合金表面に吸着、原子状に解離し、合金粒子表面から内部に向って拡散する一連の反応の一部を構成する。水素原子が收容されるサイトは合金結晶の格子間位置のうち、特定の正八体位置であり、水素原子の拡散はこの格子間位置をフルに利用して移動する機構で起るとみられる。

Table 1 Rate equations of hydrogen absorption in hydrogen reservoir alloy with various controlling mechanisms.

controlling mechanism	rate equation ($=dn_{H_2}/dt$)
〈atomistic〉	
1) Langmuir adsorption	$\{(A_1/B_1) + E_1P_e\}(P - P_e)$
2) molecular dissociation	$A_2(P - P_e)/(B_2 + E_2P)$
3) H-atom migration on oxide-alloy interface	$A_3(C_o - C_e)$
4) interface diffusion	$A_4(C_o - C_e)$
5) inner alloy-matrix diffusion	$A_5(P^{1/2} - P_e^{1/2})$
6) allotropic change	$A_6(P^{1/2} - P_e^{1/2})$
〈mass flow〉	
7) Poiseuille flow	$A_7(P^2 - P_e^2)$
8) Knudsen flow	$A_8(P - P_e)$

A, B and E denote constants, C concentration, P pressure and suffix "e" equilibrium.

ここで、水素原子によって占有されていない空サイトは一種の空孔とみなしうるので、貯蔵合金の水素化の総括反応は、



という気相の水素分子と空孔が反応系を構成する反応として表すことができる。したがって、反応速度支配要因として、水素圧のほかに空孔密度が関与する可能性もある。従来、この空孔の役割にたいし適切な配慮が払われていない。

さらに、前報に述べたように、個々のサイトごとに水素ポテンシャルが相違するので、すべての空サイトが反応に与るわけではなく、気相の水素圧と温度によって利用可能な空サイト密度が変わる。既にある量の水素が吸収されていれば、それを差引いた残存利用可能サイト密度と吸収速度の関係が注目される。吸収過程の平衡圧 P_{abs} にたいし、近似的に、

$$P_{abs} = 7.54 \times 10^4 \exp(-3,200/T) (n_{H_2}^2 + 0.14) \dots\dots\dots(2)$$

という実験式が成立する。ここで、T を指定して、 $P_{abs} = P$ にたいする n_{H_2} 値を求めると、その温度と水素圧にたいする利用可能サイト密度 n_{H_2a} がえられる。合金中に既に吸収されている水素量

n_{H_2} を差引いて、 $\Delta n_{H_2} = n_{H_2,a} - n_{H_2}$ を求めると、残存利用可能サイト密度が求まる。

水素吸収の律速過程が水素原子の合金マトリックス拡散になることがあり、その場合の吸収速度は $(P^{1/2} - P_e^{1/2})$ に比例するとされている。その場合を想定して、 dn_{H_2}/dt の値をこの圧力の $1/2$ 乗項で割ったものと Δn_{H_2} の関係をまず、調べてみることにした。圧力 P の種々異なる条件の測定値を同一図にプロットして、ひとつの曲線上に収束するかどうかを検証した。収束のわるい場合は、もっと高次の圧力依存している可能性があるので、 dn_{H_2}/dt を P の一次、あるいは二乗で割ったものについても、同じように検討した。低温の場合ほど高い次数の圧力項で割ったほうが収束がよかったが、その条件においては、平衡圧 P_e は気相圧 P に比べ相対的に小さくなるので、 P_e を無視して P^n で割ったものについて上の関係をしらべることとした。もっとも収束のよいプロット例を Fig. 5 から Fig. 10 までに、各温度ごとに示した。

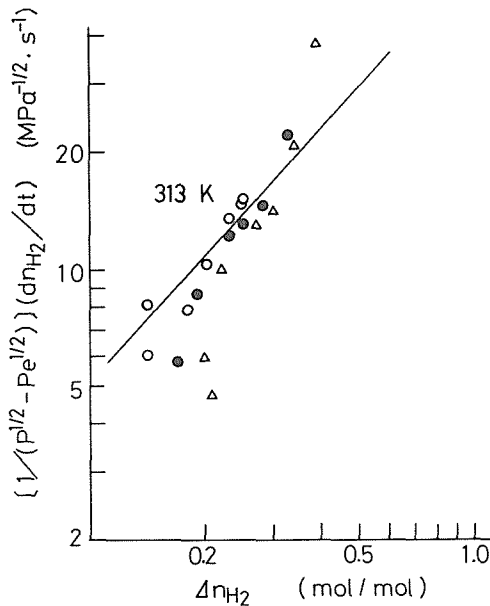


Fig. 5 plot of $\{1/(P^{1/2} - P_e^{1/2})\} (dn_{H_2}/dt)$ versus Δn_{H_2} at 313 K.
 ○ $P - P_e = 0.34$ MPa,
 ● 0.45 MPa, △ 0.55 MPa.

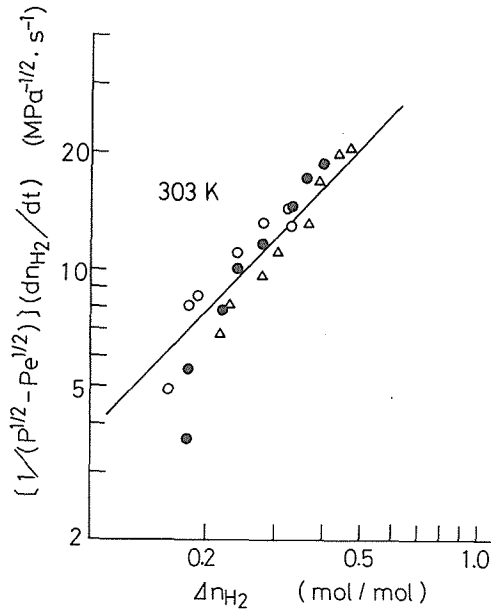


Fig. 6 Plot of $\{1/(P^{1/2} - P_e^{1/2})\} (dn_{H_2}/dt)$ versus Δn_{H_2} at 303 K.
 ○ $P - P_e = 0.34$ MPa,
 ● 0.45 MPa, △ 0.55 MPa.

293 K より高い温度では $(P^{1/2} - P_e^{1/2})$ で割った場合がもっともよく整理され、その商はかなりよい Δn_{H_2} との比例関係が成り立っている。243 K と 263 K においては $P^{1/2}$ 項を P の一次に、223 K では P^2 に置きかえたもので、もっともまとまりのよいデータ整理ができた。273 K はその上下の温度域にたいする特性の中間的な型となり、大部分の測定値は $(P^{1/2} - P_e^{1/2})$ によって整理されるが、 $P - P_e = 0.55$ MPa にたいする測定値だけがややはずれ、むしろ P の一次による整理のほうがまとまりがよかった。263 K 以下の解析値の Δn_{H_2} 依存は一次の関係は成立せず、かなり高次の比例関係となった。これらの吸収速度と水素圧ならびに Δn_{H_2} 依存関係は次の実験式で表わすことができる。

$$T > 273 \text{ K} \quad dn_{H_2}/dt = k_1 (P^{1/2} - P_e^{1/2}) \Delta n_{H_2} \dots\dots\dots (3)$$

$$T < 263 \text{ K} \quad dn_{H_2}/dt = k_2 P^m (\Delta n_{H_2})^n \dots\dots\dots (4)$$

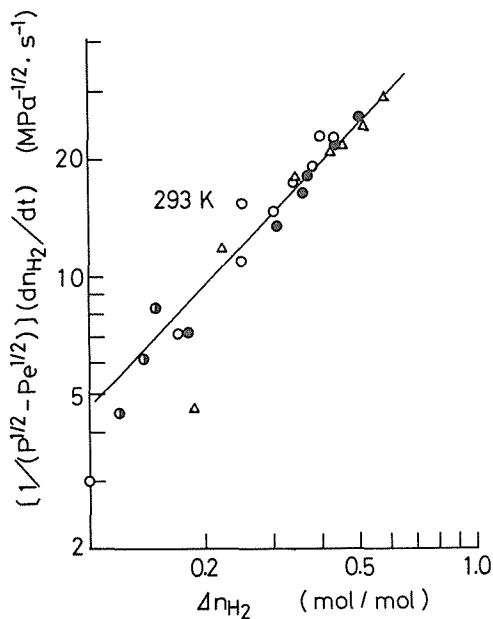


Fig. 7 Plot of $\{1/(P^{1/2} - P_e^{1/2})\} (dn_{H_2}/dt)$ versus Δn_{H_2} at 293 K.
 ○ $P - P_e = 0.34$ MPa,
 ● 0.45 MPa, △ 0.55 MPa.

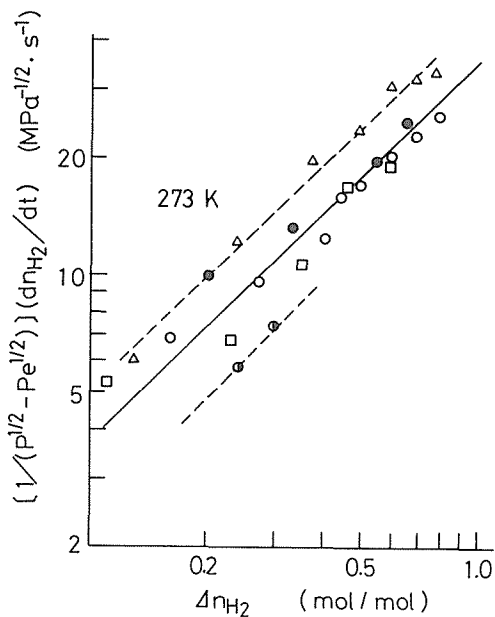


Fig. 8 Plot of $\{1/(P^{1/2} - P_e^{1/2})\} (dn_{H_2}Kdt)$ versus Δn_{H_2} at 273 K.
 ○ $P - P_e = 0.1$ MPa,
 □ 0.25 MPa, ○ 0.34 MPa, ● 0.45 MPa,
 △ 0.55 MPa.

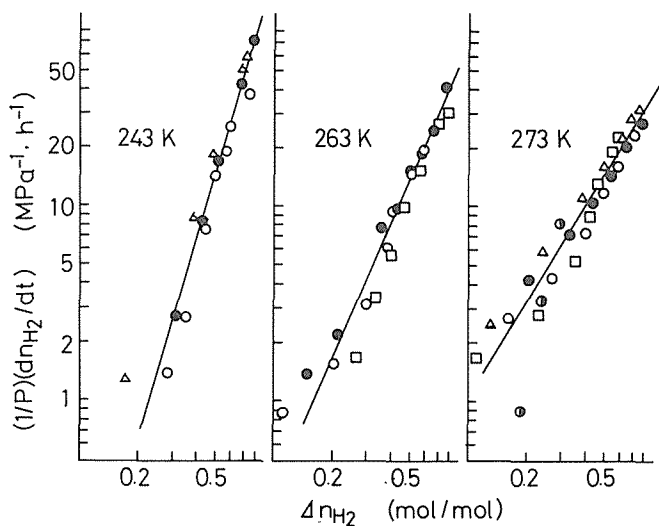


Fig. 9 Plot of $(1/P)(dn_{H_2}/dt)$ versus Δn_{H_2} at 243, 263 and 273 K.
 ● $P - P_e = 0.1$ MPa, □ 0.25 MPa, ○ 0.34 MPa,
 ● 0.45 MPa, △ 0.55 MPa.

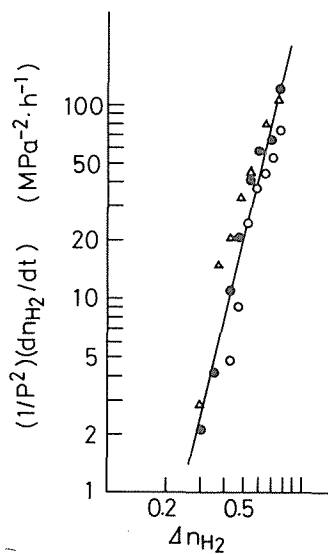


Fig. 10 Plot of $(1/P^2)(dn_{H_2}/dt)$ versus Δn_{H_2} at 223 K.
 ○ $P - P_e = 0.34$ MPa,
 ● 0.45 MPa, △ 0.55 MPa.

ただし、 $m=1\sim 2$ 、 $n=2\sim 4$ であった。また、各温度における k_1 の値はおおよそ次のようであった。

T(K)	273	293	303	313
$k_1(\text{h}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-2})$	3.5	4.7	4.0	5.7

k_1 は多少の前後はあるけれども温度の上昇とともに微増の傾向を示した。

3.4 反応機構にかかる考察

従来信じられている一般的な解釈として、水素原子の合金マトリックス内拡散が律速段階となる可能性が強く、その場合は Fick 拡散モデルにより水素吸収速度は $P^{1/2}-Pe^{1/2}$ に比例するとされている。圧力効果でみるかぎり、273 K 以上の測定—解析結果はこの拡散律速機構によって解釈できるようにみえる。また、拡散種が空孔にあたる利用可能な空サイトであるとすれば、拡散速度は空孔の濃度こう配に比例する。したがって、拡散路の距離が一定であれば、その速度は Δn_{H_2} に比例することにもなる。上述の $P^{1/2}$ 項は水素分子の解離平衡による固相内水素原子密度から導入されたものであるから、重ねて Δn_{H_2} が関与することは駆動力としての濃度こう配が二重に働く形となっており、通常の Fick 拡散とは若干趣きを異にしている。

このような特異な拡散挙動は、水素貯蔵合金の場合、次の二つの理由によって起りうると考える。まず、固相の Fick 拡散は、通常、微量成分である不純物拡散を対象とすることが多い。この拡散が空孔機構あるいは格子間機構のいずれの形をとるにせよ、拡散路が無数にある中のごく一部を使って行われるから、拡散成分の密度による拡散路の数における目減りを配慮する必要がない。水素貯蔵合金の場合、特定の貯蔵サイト、すなわち格子間位置 (FeTi 合金の場合は 2 個の Fe 原子と 4 個の Ti 原子に囲まれる正八面体位置)、とこれらを結ぶチャンネルが拡散路を形成するので、拡散路が無数に存在することに変わらないが、その大部分がフルに使われ、水素化の進行とともに逐次水素原子によって埋めつくされることになるので、水素含有量が増すと使えない拡散路がふえてくる。拡散路を構成するサイトがすべて水素原子によって占有され、空孔が存在しなくなると、その経路を伝っての水素原子の移動が行われなくなる。巨視的には拡散式中の拡散定数が空孔濃度に依存することになる。仮りに、拡散定数 D が Δn_{H_2} に比例するとすれば、常温以上の温度についての(3)式の特性が拡散機構によって説明できる。

もう一つの可能性ある解釈はポテンシャル場における拡散機構である。サイトからサイトへの水素原子の移動にたいして、駆動力として濃度場以外に圧力差が働いている。充たされたサイトから空のサイトへの水素原子がジャンプ移動するとき、気相の水素圧力と後者の空サイトの水素ポテンシャルの落差が働く。水素吸収の反応熱と見掛けの活性化エネルギーからみて、サイトのポテンシャル井の深さ、バリヤの高さともに通常の化学反応に比べあまり大きくない。このような状況では圧力差はポテンシャル場として、水素原子のジャンプ移動にたいし顕著な影響をもつであろう。単純な Fick 拡散による場合に比べ、より高い次数の圧力依存を示す可能性は十分にある。

結論として、常温より高い温度においては、以上述べたような広い意味での拡散律速機構をとっていると推察する。

常温以下の温度において、圧力効果のみならず、吸収速度の Δn_{H_2} 依存の次数を高くなるなど、常温以上の挙動が変わっている。これらの高い次数の依存を説明する適切な反応機構について、今のところ見当らない。とくに、残存利用可能サイト密度 Δn_{H_2} の僅な低下による吸収速度の急速な低下が特徴である。反応機構の変化を示唆しており、この問題についての検討を継続している。

3.4 いわゆる負の活性化エネルギーについて

一定の圧力のもとでの水素吸収速度が温度上昇とともに減少する、いわゆる負の見掛けの活性化エネルギーについては、既に二、三の研究者ら^{7,8)}によって見出されており、速度論的な議論をする場合の厄介な問題のひとつとなっている。岡本ら⁹⁾は負の活性化エネルギーそのものの原因として言及してはいないが、吸収速度にたいし界面反応の活性化エネルギーのみならず反応および生成物の吸着熱も関係するとして、言外に、見掛け上負の活性化エネルギーを生じうることを匂わせている。しかし、絶対反応速度論によれば活性化エネルギーはエネルギー衝壁をこえるに必要なエネルギーであり、本質的に異なる吸着熱が同列で反応速度を支配するという概念は生まれてこない。また、Goodwellら⁷⁾とLeeら⁸⁾は、それぞれ、LaNi₅とTiFe_{0.8}Mn_{0.2}にたいし、負の温度効果を観測し、その原因を温度上昇によって平衡圧P_eが増大し、駆動力としての圧力差が減ずるためとした。一応、説得性のある説明ではあるが、著者らの上述の結果によれば、駆動力の減少は効果の一部に過ぎず、むしろ、平衡圧上昇によって利用可能な貯蔵サイトの密度が減った効果のほうが大きく寄与しているようにみえる。一定圧力の利用可能サイト密度にたいする温度の影響の様相が、水素吸収速度の変化と類似していることは前報¹⁾に述べたとおりである。

一般に、原子論機構そのものが負の活性化エネルギーの直接原因になることはないが、質量流れが律速するときにはそれ自体が負の温度効果を生ずる。合金の孔構造を水素ガスが流れて合金の内部表面に到達する速度が支配的になる場合である。この気体流がPoiseuille流であれば、その表式の温度項に含まれる効果と気体の粘度の温度係数によって、水素ガスの場合には流速は一定の圧力差の下で絶対温度の $-3/2$ 乗に比例する。この効果を活性化エネルギーとして見積ると、常温においては、ほぼ -0.225 kJ/molに該当する。Knudsen流の場合では、絶対値は小さくなるが負値をとることに変わりない。しかし、Parkら⁵⁾は実際の貯蔵合金の孔構造を観察した結果を参照して、この質量流れの評価し、Knudsen流が支配機構となる可能性がないと結論した。本研究の結果によっても、とくに、圧力依存の挙動から質量流れが律速機構になるとは考えられない。ただし、例外とみられるのは合金粒子をメッキ被覆した場合である⁴⁾。0.2 μm程度銅のメッキ被覆により、条件により、水素吸収速度の減少がみられる。この影響は負の活性化エネルギーが現れる高温側でとくに著しく、低温域ではその効果は少い。詳細にしらべてみると、負の活性化エネルギーを強める傾向があることがわかる。メッキ層はかなり均一に合金粒子を被覆し、ところどころに亀裂が走り水素ガスの侵入路を形成していることが、走査電子顕微鏡による表面観察によって明らかになっている。このような状態では表面メッキ層における質量流れが律速機構として加わる可能性があるかと判断される。

引用文献

- 1) 諸住高, 伊藤邦雄, 水野忠彦: 工学部研究報告(1986), **134**, p. 59~68.
- 2) Mizuno, T., Morozumi, T.: J. Less-Common Metals, **84** (1982), p. 237~244.
- 3) 諸住高, 水野忠彦, 佐藤典明, 田淵俊也: 工学部研究報告(1984), **122**, p. 61~72.
- 4) 水野忠彦, 北吹順一, 諸住高: 工学部研究報告(1986), **132**, p. 147~154.
- 5) Park, C. N., Lee, J. Y.: J. Less-Common Metals, **91** (1983), p. 189~201.
- 6) 岡本貢, 萩原善次: 日本金属学会誌, **44**, (1980), p. 1111~1121.
- 7) Goodwell, P. D., Rudman, P. S.: J. Less-Common Metals, **89** (1983) p. 117~125.
- 8) Lee, J. Y., Byun, S. M., Park, C. N., Park, J. K.: J. Less-Common Metals **87** (1982), p. 149~164.