



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	無電解銅メッキ被覆によるFeTi _{1.1} 水素貯蔵合金の微粉化防止法
Author(s)	水野, 忠彦; 北吹, 順一; 諸住, 高
Citation	北海道大學工學部研究報告, 132, 147-154
Issue Date	1986-07-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/41994
Type	departmental bulletin paper
File Information	132_147-154.pdf



無電解銅メッキ被覆による $\text{FeTi}_{1.1}$ 水素貯蔵合金の微粉化防止法

水野 忠彦 北吹 順一 諸住 高

(昭和 61 年 3 月 31 日受理)

Electroless Copper Plating for Preventing Pulverization of $\text{FeTi}_{1.1}$ Hydrogen Storage Alloy

Tadahiko MIZUNO, Junichi KITABUKI and Takashi MOROZUMI

(Received March 31, 1986)

Abstract

An electroless copper plating technique was proposed to prevent the pulverization of $\text{FeTi}_{1.1}$ hydrogen storage alloy due to the repeated hydrogen absorption and desorption. The Saubestre (II) solution was utilized as a plating reagent, which was composed of CuSO_4 , NaOH , formalin and Rocelle salt. The plating procedure was so simple that a reasonably uniform coating of $0.2\ \mu\text{m}$ in average thickness was easily obtained by dipping the hydrogenated specimen in this plating solution for 5ks at 295 K.

Such treated specimens achieved almost perfect inhibition of pulverization even after 5000 cycles repeated absorption and desorption. The copper plating scarcely influenced the equilibrium absorption and desorption isotherms, but it retarded the rapid absorption of the hydrogen unbear alloy with the mass flow mechanism.

The latter effect ceased by the change of reaction mechanism at lower temperature. No initial activation was needed for the copper-plated alloy.

1. 緒 言

鉄・チタン合金に限らず、繰返し使用による微粉化は水素貯蔵合金共通の問題点である。既報¹⁾において、著者らは非量論組成型の鉄・チタン水素貯蔵合金の微粉化防止法として、真空加熱による亜鉛被覆が効果あることを示した。その場合、重量比で 10~15% の亜鉛被覆によって顕著な粉化防止効果があったが、真空加熱という処理が必要であるとともに、これによって貯蔵容量と吸収速度が若干減少するという欠点が認められた。これは加熱による表面酸化物形成を含めて、合金表面の状態が変化することによるとも考えられた。

そこで、この研究においてはより簡便な被覆法として、無電解銅メッキ法の効果を検討することとした。水素吸脱平衡と速度など貯蔵性能を測定し、また 5000 サイクル以上の吸脱繰返しによる微粉化の程度を無被覆試料のそれらと比較して無電解銅メッキ被覆の効果を確認した。

2. 実験方法

2. 1 試料と無電解メッキの方法

純度 99.6% のスポンジチタンと 99.9% の電解鉄を、重量比で 1.1 : 1 の割合で混合し、アルゴンアーク溶解炉中で溶解-凝固を数回反覆して $\text{FeTi}_{1.1}$ の非量論組成²⁾ の合金試料を調製した。

この塊状試料を鉄製乳鉢中で粗く粉碎し、直径 $200 \pm 30 \mu\text{m}$ の粒度とした。この試料をいったん 673 K において 3.6 ks 真空加熱してから 3 MPa, 300 K で水素に 40 ks さらにして水素吸収を行わせ初期活性化処理を行った。さらに水素吸収したままの状態、再び 200~60 メッシュに粉碎して、粒度をそろえ、次のメッキ処理を行った。メッキ液には、Saubestre (II)³⁾ 液を使用した但其組成は Table I に示すとおりである。試料をこの液の中に 5 ks にわたって浸漬してメッキ層を析出させ、その後蒸留水によって十分に洗浄し乾燥してから以下の諸実験に供した。上記の条件での銅メッキ量は重量で約 1 % であり、メッキ層の厚さに換算すると $0.2 \mu\text{m}$ に相当する。

Table 1 Composition of the Saubestre (II) electroless Copper plating solution.

Reagent	Concentration
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	25 g/dm ³ -solution
Rocelle salt	82.5g/dm ³ -solution
NaOH	25 g/dm ³ -solution
Formalin (35%)	0.25dm ³ /dm ³ -solution

2-2 水素吸収の平衡特性と速度の測定

既報の装置と測定操作によって、これらの測定を行った。この装置においては試料容器（試料体積を含め総体積 20 cm^3 ）と大容積のガスホルダー（体積 80 cm^3 ）を直結したもので、試料と気相間の水素の吸脱量は全系の圧力変化によって求めるものである。測定中は試料容器を所定の反応温度、ガスホルダー通常室温付近（293 K）に保ち、圧力変化と試料の水素吸脱量がただちに換算できるように配慮した。上述の両容器体積間の関係により、両容器に 50 K 程度の温度差があっても、この吸脱量の評価の誤差は 3 % 以内にすぎない。またこのことによって試料付近の温度が多少変わっても、それによる気相圧の変動が防止された。なお、その他詳細については既報⁴⁾ に述べたとおりであり、ここでは省略する。

所定温度に保った測定系に少量ずつ水素を送入または排出し、その後の水素圧の経時変化を、1.8 ks にわたって追跡した。平衡に達した水素圧の値をよんで、貯蔵合金中の水素量を計算し、この量と平衡水素圧の関係を求めた。容器内の圧力は指数則にしたがって変化するが、その変化はほとんど最初の 200~300 s 以内に完了してしまうので、十分余裕をみて上述の 1.8 ks という測定時間を設定したものである。

また、水素吸収速度の測定は種々の幅の有限な水素圧変化を与えた後の系内水素圧の過渡変化を解析して求めた。その解析法については後述する。合金試料層にクロメル-アルメル熱電対 ($0.1 \text{ mm} \phi$) を挿入して水素吸脱過程における試料温度を測定した。

2. 3 繰返し水素吸脱試験

測定系（体積 10^{-4} m^3 , $10^{-3} \sim 10^{-2} \text{ kg}$ ）にたいし、これにくらべてはるかに大貯蔵容量（体積 $2 \times 10^{-2} \text{ m}^3$, 0.5 kg ）の LaNi_5 水素貯蔵合金（水素化したもの）を収容した水素溜を直結し、後者の温度を 423 K（試料への吸収時）から 293 K（試料からの放出時）までの間で反復変化させることによって、系内の水素圧を 1.5 から 0.3 MPa の間で変化させた。これと同時に試料温度を水素吸収（高水素圧）時に 300 K、放出（低水素圧）時には 450 K と上下させ、吸脱速度を高めた。1 サイクル所要時間は 1.2 ks としたが、吸収および放出水素量は熱電式水素流量計によって決定した。所定のサイクル繰返し後、試料を取出し、SEM 観察により粉化の程度をしらべた。

3. 実験結果と考察

3. 1 水素吸脱平衡特性

Fe-Ti 水素貯蔵合金の場合、平衡特性および吸収速度は 10 サイクル程度の水素吸脱の繰返しによってほぼ一定となることが知られている^り。そこで、この研究においては、10 サイクル後の平衡等温線を求め、銅メッキの影響を調べることにした。Fig. 1は313Kにおける測定結果を示している。図中の破線はメッキ前、実線はメッキ後の試料による測定結果である。それによると銅メッキしたもの、しないものともに吸脱の間にヒステリシスがみられるが、吸収または脱着だけについて比較するかぎりでは、メッキは水素吸脱平衡特性にほとんど影響を与えていない。言いかえると、銅メッキは平衡特性にたいして悪い影響を与えていないと結論できる。

3. 2 水素吸収速度と試料温度の測定例

メッキによって表面被覆することは、水素が気相から合金内部へ、また逆方向へ移動する過程にたいし、新たな障壁をつくることであるから、平衡特性に悪影響がないとしても、吸脱速度を減少させる可能性が十分にある。またその効果は吸脱過程の支配機構、いいかえると律速段階を判断する有力な資料となりうる。そこで一定の条件のもとで、水素吸収速度を、メッキ前後において測定し、比較してみた。また、水素吸収の反応熱による試料の温度変化も同時に追跡した。

試料の初期温度が 278 K となるように冷却した条件で 10 g の試料と初期圧 1 MPa、 10^{-4}m^3 の水素ガスを接触させた以後の、水素圧と試料温度の変化を測定して、Fig. 2 のような結果をえた。それによるとメッキ層の有無にかかわらず、水素吸収速度は、初期にはやく、時間の経過とともに急速に減少する。この速度減少は、気相水素圧の減少と、合金内の水素含有量、したがって平

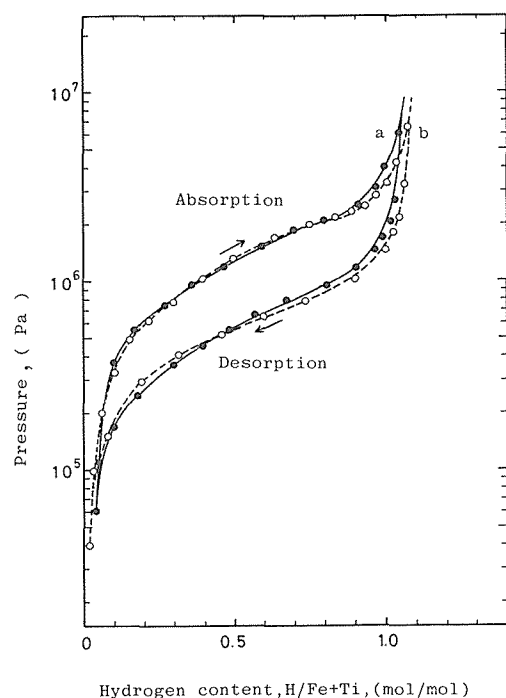


Fig. 1 Hydrogen absorption and desorption isotherms
a : Cu plated alloy b : bare alloy

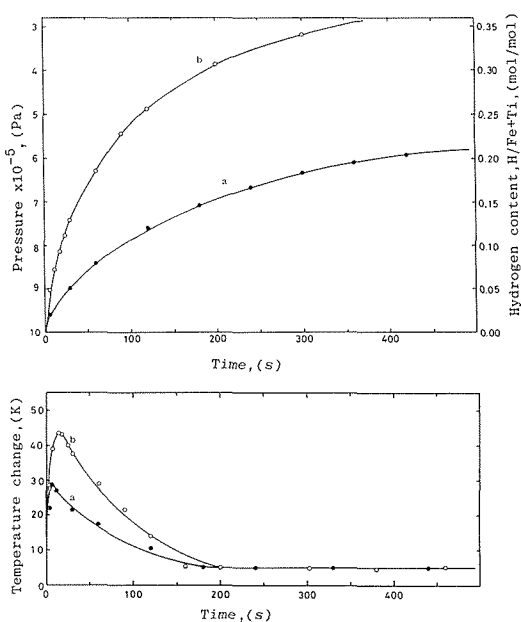


Fig. 2 Hydrogen absorption rates, pressure changes and temperature changes of Cu plated and bare alloys.
a : Cu plated alloy b : bare alloy

衡圧の上昇による駆動力の減少によることは疑いの余地がない^{5)~9)}。

プラトー領域のモル反応熱は余り大きく変化しない(約 30 kJ/mol) ので反応熱による加熱効果は吸収速度にはほぼ比例する。したがって、反応開始から 10 s くらいで最高の温度上昇を示し、以後、周辺への放熱による冷却効果がまさって温度が再び下降し、初期温度に復元する。

この図は、水素吸収の初期に注目してえがかれているが、この時期の吸収速度は、非メッキ試料はメッキ試料にくらべ、ほぼ 2 倍であり、メッキの影響が明瞭にあらわれている。(長時間たつと、両試料はほぼ同程度の平衡量に到達する。)この吸収速度の差によって、吸収初期における試料の最高到達温度はメッキ試料のほうが非メッキ試料よりも 15 K ほど低くなっている。

3. 3 吸収速度の水素圧と温度にたいする依存性

一般に化学反応速度は、反応の駆動力と温度の影響を受ける。前述の Fig. 2 の結果は、気相の水素圧と、反応熱による試料温度が変化する過渡的なものであるから、これを以下のように解析して、これらの反応パラメータの効果を検討してみた。

気相が理想気体であると仮定すると、直接測定される水素圧 P_{H_2} の時間 θ による変化を微分してえられる $dP_{H_2}/d\theta$ から、反応速度が次式によって求められる。

$$\frac{dn}{d\theta} = \frac{V}{RT} \frac{dP_{H_2}}{d\theta} \quad (1)$$

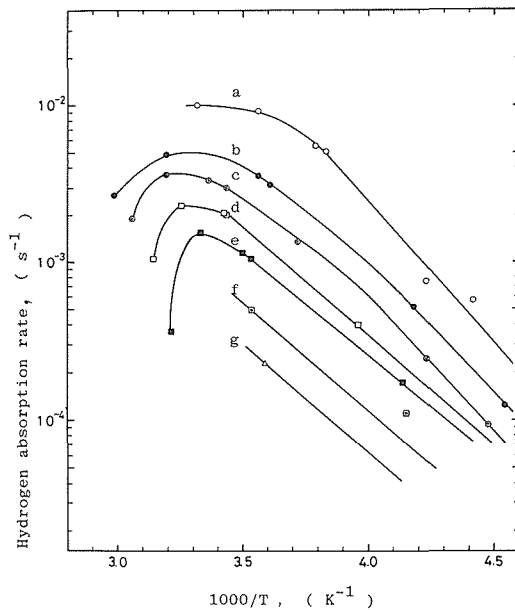


Fig. 3 Dependence of the hydrogen absorption rates of bare alloy on the temperature, hydrogen contents and on the pressures.

- a : FeTi_{1.1} at 1 MPa
- b : FeTi_{1.1}H_{0.05} at 0.9 MPa
- c : FeTi_{1.1}H_{0.10} at 0.8 MPa
- d : FeTi_{1.1}H_{0.15} at 0.7 MPa
- e : FeTi_{1.1}H_{0.20} at 0.6 MPa
- f : FeTi_{1.1}H_{0.25} at 0.5 MPa
- g : FeTi_{1.1}H_{0.30} at 0.4 MPa

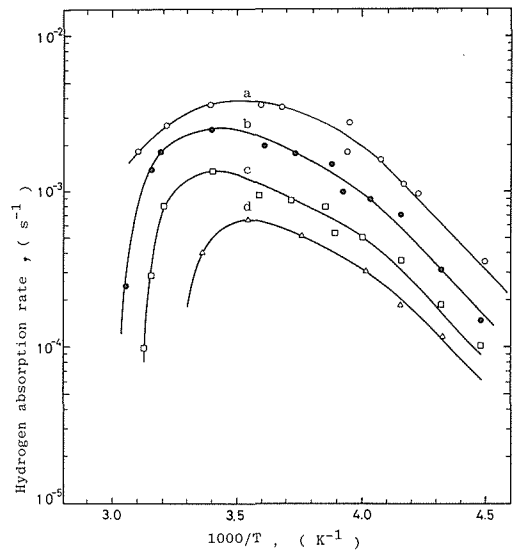


Fig. 4 Dependence of the hydrogen absorption rates of Cu plated alloy on the temperature, hydrogen contents and on the pressures.

- a : Cu-FeTi_{1.1} at 1 MPa
- b : Cu-FeTi_{1.1}H_{0.05} at 0.9 MPa
- c : Cu-FeTi_{1.1}H_{0.10} at 0.8 MPa
- d : Cu-FeTi_{1.1}H_{0.15} at 0.7 MPa

ここで、気相の大部分は、常温に設定されたガスホルダーが受持っているので、 V/RT は一定とみなすことができ、圧力変化は合金中に吸蔵または、合金から放出された水素のモル数に比例することになる。試料温度の測定結果 Fig. 2b を参照しながら、初期水素圧 1 MPa で反応系初期温度を種々変えた一連の測定結果にもとづいて、Fig. 3 と Fig. 4 の解析結果を得た。これらは気相に残留する水素の圧力と、試料温度をパラメータとして $dn/d\theta$ の値が示されている。(ただし合金 2.1 原子あたりに換算した水素吸収速度 $H_2 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ である。) したがってそれぞれの恒圧線は初期圧一定であるから ($P_0 = 1 \text{ MPa}$) 一定の合金内水素量に相当することは前述のとおりである。水素量と平衡水素圧の関係は温度によって変化するので、恒圧線は必ずしも、一定の駆動力に対応するとはいえない。温度が上昇すると平衡水素圧が高くなるので、駆動力が減少する。しかし低温の場合には平衡水素圧は一般に低いので、駆動力を支配するのは外気相圧と考えてよい。たとえば水素を吸収した合金組成を $(\text{FeTi}_{1.1}) H_x$ であらわし、 $P_0 = 1 \text{ MPa}$ とすると、 $P = 1.0, 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5$, および 0.4 MPa にたいしては、 $X = 0.0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$, と 0.30 に相当する。

Fig. 3 はメッキ前、Fig. 4 はメッキ後の試料についての解析結果であるが、定性的な傾向としては両者はよく似ている。まず、 P の影響として、その減少とともに急速に反応速度の低下がみられる。常温より低い温度では、温度上昇とともに反応速度が増大する(正の活性化エネルギー) 通常の関係がみられるが、常温より高い温度では逆に減少する(負の活性化エネルギー) 特異な温度依存性の徴候がみられる。

注目すべきことは、正の活性化エネルギーの温度域で吸収速度はメッキの有無によってほとんど差がないが、負の活性化エネルギーの領域でメッキ層の存在は吸収過程をかなり抑制する影響がみられた。

特異な負の活性化エネルギーを生ずる理由を含めて、以上のような速度論と機構については検討中であって別に報告する予定である。この

反応機構はかなり複雑なものであることは確かであるが、Fig. 5 に比較的条件の単純な初期吸収速度 ($X = 0$, $P_{H_2} = 1.8, 1.0, 0.5 \text{ MPa}$) の温度依存性をメッキ層の有無について比較してみた。これによると、温度が 253 K 以下のところではメッキ層の影響はなく、活性化エネルギーは $30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{deg}^{-1}$ となっている。これより高温ではしだいに傾斜がゆるやかとなり、負の活性化エネルギーに移行するようすをみせている。後者の温度領域では、メッキ層の存在によって吸収速度は約 $1/2$ 程度に減少していることがわかる。

負の活性化エネルギーを生ずる原因としては、合金の孔構造における流体力学的な物質移動が律速段階となる場合と、温度上昇にともなう平衡水素圧増加と、それによる反応駆動力の減少などが考えられる。しかし、合金内の水素含有量の小さな条件での初期吸収段階では後者の効果は考えにくく、したがって主に前者の効果によるものと推察される。メッキによる表面被覆、表面領域の孔構造の閉そくが考えられるので、この効果は十分に可能性をもっている。

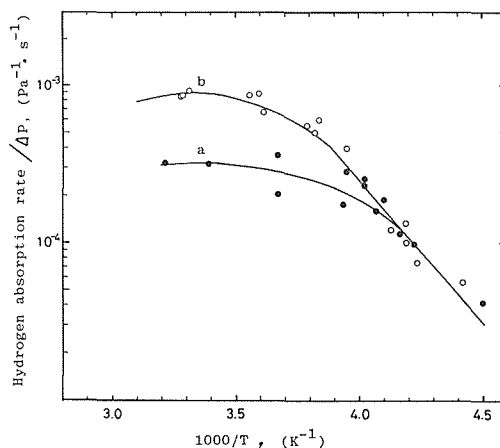


Fig. 5 Dependence of the initial hydrogen absorption rates on the temperature. Each points were normalized with the initial hydrogen pressures.

a : Cu plated alloy b : bare alloy

3. 4 微粉化防止効果について

銅メッキの第一の目的は水素貯蔵合金の微粉化防止にあるので、既報の亜鉛被覆の前例にならって、水素吸収と放出を多数回繰返し、試料粒子の大きさを観察する方法によって粉化の程度をしらべることとした。微粉化は水素吸収もしくは放出の途中で水素化と未水素化の部分が混在し、水素吸収によってぜい弱したところが膨張程度の差異によるひずみが作用しておこるものと推察される。このような状態を加速しておこさせる方法として、水素吸収と放出が交互に、繰返し行われるような実験条件を設定した。これらの過程ができるだけ速かに、かつ完全に行われるように水素吸収時には試料温度 300 K、気相水素圧 1.5 MPa とし、放出時には 450 K、0.3 MPa となるように制御した。これによって、吸収時には 1 ks までには十分飽和値に達し、放出時には合金中の水素量はほとんど零近くまで低下しているものと、上述の平衡特性ならびに吸収速度の測定結果によって断定できる。

実用上は、吸収は常温付近において、放出はやや温度を高めるとしても 350 K ないし 370 K 程度の温度設定で十分であろう。上の測定条件はこの意味でやや厳しすぎるきらいがある。しかし吸脱繰返し試験のねらいは本来加速試験にあるので、条件が厳しすぎるのはむしろ好ましいものと考えることができる。

Fig. 6 は 0, 200, 1000, 5000 サイクル後の非メッキ試料と銅メッキ試料の SEM 像を比較して示している。それによると、メッキ試料の場合、5000 サイクル後でも、試料の形状、粒子径ならびにメッキの付着状況などは、ほとんど変化していない。非メッキ試料の場合には、50 サイクルで元の形状をほとんど、とどめない程に微粉化することを既報に述べた。このことは、Fig. 6 の 200 サイクル後の状態についてもいえる。これと比較すると、銅メッキは微粉化防止に著効があることがわかる。

前報の亜鉛メッキの場合も、水素貯蔵合金の微粉化防止にたいしかなりの効果を示した。しかし、その方法の場合、亜鉛を熔融状態にして合金表面に展着させる必要があるので合金を亜鉛とともに真空加熱する必要があった。このようなメッキ操作によって、合金の初期活性が低下するため、使用前に軽い活性化処理を行う必要があった（ただし、量論組成合金のように 650~700 K という高温で水素化処理するという強い活性化処理は必要としなかった）。真空中で処理をしているが、亜鉛に酸化亜鉛の形で含まれる酸素は除去されていないので、これに対しチタンがゲッターとして作用し酸化する可能性が十分おこりうる。これに対し銅メッキの場合は、常温における還元条件下の水素化がすんだ状態での処理であるので、初期活性の低下を回避できる有利さがある。さらに亜鉛メッキの場合は重量比で 15% 程度の添加が必要であったが、銅メッキでは本研究の場合 1% 程度、最適化を検討すればさらに減少できる見込みがある。

最適条件を明らかにするため、今後さらに実験条件を詳細にした研究を行う必要があるが、現時点においてもメッキ量という点でも銅メッキの方が有利であると断定できる。

これら以外の微粉化防止法として、第三元素の添加¹⁰⁾、あるいは合金組織の改良(ネット状骨格構造の形成など)、プラスチック、ゴム¹¹⁾、又はシリコンオイル¹²⁾などをバインダに使用する方法あるいは焼結金属フィルタを使う方法¹³⁾、などが提案されている。鉄・チタン系合金の場合、第三金属元素の添加は微粉化防止に効果がなく、さらに LaNi₅ 合金などのように耐微粉化組織を生成する適当な方法はない。

有機質系のバインダーを用いる場合は表面汚染による活性低下の可能性があり、熱伝導性の劣化が問題となる。水素吸脱がかなり速い反応であるので、反応熱による温度変化が吸脱特性を損うことも考えられる。金属薄層による被覆は、これらの表面汚染、熱伝導性劣化は有機質材料

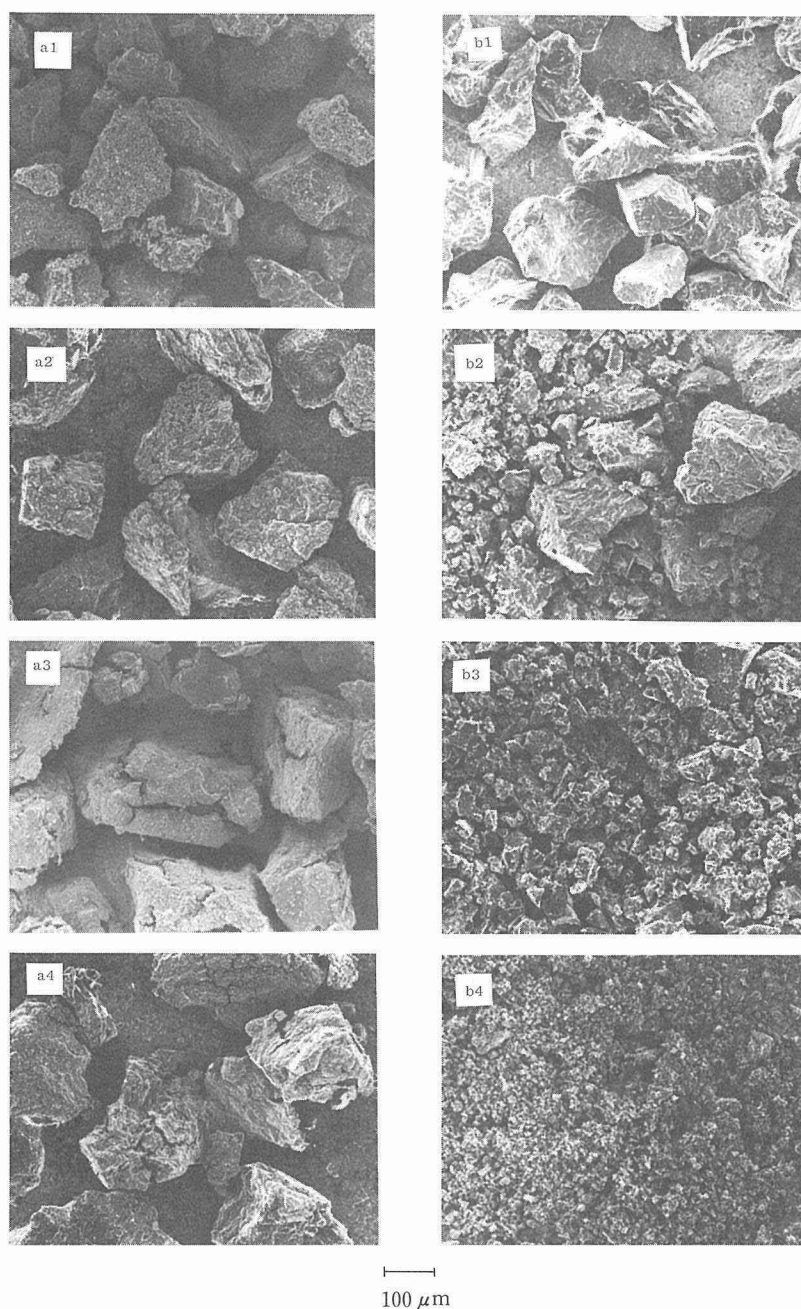


Fig. 6 Scanning electron micrograph of alloys after hydrogen absorption-desorption cycles.

a ; Cu plated alloy	a 1 : 0
	a 2 : 2 0 0
	a 3 : 1 0 0 0
	a 4 : 5 0 0 0
b ; Bare alloy	b 1 : 0
	b 2 : 2 0 0
	b 3 : 1 0 0 0
	b 4 : 5 0 0 0

によるよりもはるかに軽減できるであろう。

焼結金属フィルタの場合は合金微粉による目詰まり障害がいろいろと考えられる。その防止のためフィルタのメッシュを細くすれば、通気性が悪くなり、吸収、放出速度を低下させるおそれがある。Fig. 6 に示したように銅メッキの場合には、常温の急速な初期吸収がおこる条件において1/2程度に低下するだけで、その他の条件ではメッキによる速度低下はほとんど認められない。つまり、被覆による障害が一部条件に限られることが確認されている。なお、メッキ層形成条件の最適化により、常温付近における吸収、放出速度低下に対してもさらに軽減できる可能性をもっている。

4. ま と め

Saubestre (II) 溶液を用いる無電解メッキ法によって鉄・チタン水素貯蔵合金表面に微粉化防止用の被覆層を形成できることを明らかにした。この銅メッキ法の効果として次のことを示した。

- (1) 微粉化防止に対し著効を示し、5000 サイクルに及ぶ水素吸脱繰返しによる合金粒子の崩壊はほとんど生じなかった。
- (2) 吸収平衡等温線に対して、ほとんど妨害効果はなかった。
- (3) 一部の実験条件において銅メッキによる初期吸収速度低下を生じたが、多くの条件下では、この妨害は軽微か無視できることがわかった。

文 献

- 1) 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
- 2) T. Mizuno, T. Morozumi: J. Less-Common Met., 84 (1982), P. 237~244
- 3) E. B. Saubestre: Metal Finishing, 50 (1962), 6, P. 67
- 4) 諸住高, 水野忠彦: 鉄-チタン合金による水素貯蔵システムの開発, 昭和 57 年度科学研究費補助金(試験研究 2) による研究成果報告書 (1983)
- 5) M. E. Malinowski: J. Less-Common Met., 89 (1983), P. 27~35
- 6) P. S. Rudman: J. Less-Common Met., 89 (1983), P. 93~110
- 7) J. Y. Lee, C. N. Park and S. M. Pyun: J. Less-Common Met., 89 (1983), P. 163~168
- 8) P. D. Goodell and P. S. Rudman: J. Less-Common Met., 89 (1983), P. 117~125
- 9) C. N. Park and J. Y. Lee: J. Less-Common Met., 91 (1983), P. 189~201
- 10) J. R. Johnson, J. J. Reilly: Miami Int. Conf. Alternative Energy Sources, 8 (1978), P. 3739
- 11) G. D. Sandrock: Hydrogen Technology Report, INCO Technical paper 1111-T-OP (1981)
- 12) 大角泰章, 鈴木 博, 加藤明彦, 小黑啓介, 中根正典: 日化, (1981), P. 1493