



Title	FeTi _{1.1} 水素貯蔵合金による水素吸収と放出の平衡特性
Author(s)	諸住, 高; Morozumi, Takashi; 伊藤, 邦雄 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 134, 59-68
Issue Date	1987-01-31
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42026
Type	departmental bulletin paper
File Information	134_59-68.pdf



FeTi_{1.1}水素貯蔵合金による水素吸収と放出の平衡特性

諸住 高 伊藤 邦雄* 水野 忠彦

(昭和61年9月30日受理)

Equilibrium characteristics of hydrogen absorption and release in FeTi_{1.1} reservoir alloy

Takashi MOROZUMI, Kunio ITO and Tadahiko MIZUNO

(Received September 30, 1986)

Abstract

Equilibrium isotherms were measured under a variety of experimental conditions during the hydrogen absorption and release processes in a FeTi_{1.1} reservoir alloy, and approximate equations were given for these characteristics. These isotherms exhibited a large hysteresis within a cycle of absorption and release processes, but no perfect horizon was observed in the plateau.

These characteristics were explained by postulating the special nature of the alloy micro-structure, in which storage sites were irregularly distributed with different hydrogen potentials and vacant sites with higher potentials constructed a blockade front line against the penetration of hydrogen atoms into the depth of alloy matrix. From the results of estimation with the above-mentioned equations, it was suggested that a depletion of absorption rate observed at high temperature could be attributed to the decrease of available vacancy.

1. 緒 言

水素吸収と放出の平衡特性(等温線)は、水素貯蔵合金のもっとも基本となる性質であり、多くの研究者によりその測定が行われている。従来、その平衡には均一相溶解型と二相共存型の二つの型があるとして、とくに、いわゆるプラトー領域の特性は後者のモデルで説明されることが多い。鉄-チタン系の貯蔵合金の場合は、 α -チタン(立方晶)- β 水素化物(正方晶)、ならびに β - γ 水素化物(立方晶)という二種類の二相共存が存在するとも言われている。

しかしながら、このような水素化物相の生成は必ずしも in-situ 測定によって確認されたものではなく、その根拠は薄弱である。この合金への水素吸収熱は、チタン水素化物の生成熱に比べるとはるかに小さく、この化合物の生成を裏づけていない。また、二相共存平衡であれば、平衡水素圧は合金内の水素含有量にかかわらず、温度のみに依存する一定値となるはずであるが、実測等温線ではこのような厳密な意味で平衡条件を充すプラトー特性をみることはほとんどない。さらに、吸収と放出の等温線の間大きなヒステリシスが存在し、このことも二相共存モデルで

全く説明しえない事実である。このような平衡論の不完全さは、当然、速度論の展開にあたっても大きな支障を与えているように思われる。

著者らは、先に、非量論組成の鉄-チタン水素貯蔵合金を開発し、その性能向上のため基礎となる検討を進めてきた^{1)~3)}。その一環として各種温度における水素吸収と放出等温線の測定を行い、上述の問題点があることを認識し、その解決のため一試案として独自のモデルによる測定結果の解釈を試みた。その検討の経緯と結果を以下に述べる。

2. 実験方法

実験に使用した水素貯蔵合金試料の調製方法、ならびに水素吸収、放出等温線の測定装置と操作など、実験方法の詳細は既報²⁾³⁾に詳しく述べられているので、それらを参照されたい。

3. 実験結果

3.1 吸収、放出等温線の測定結果

各温度において非量論組成鉄・チタン合金（組成 $\text{FeTi}_{1.1}$ ）による水素吸収と放出の“平衡”等温線を測定し、Fig. 1 と Fig. 2 の結果をえた。吸収等温線の測定にあたっては、合金試料を加熱して真空下において完全に水素を放出させた状態から出発し、適量の水素ガスを測定系内に導入し、系の圧力変化を追跡する。試料による水素吸収が事実上停止し系の圧力変化が止まるのを待って、平衡圧と合金内水素量を決定す

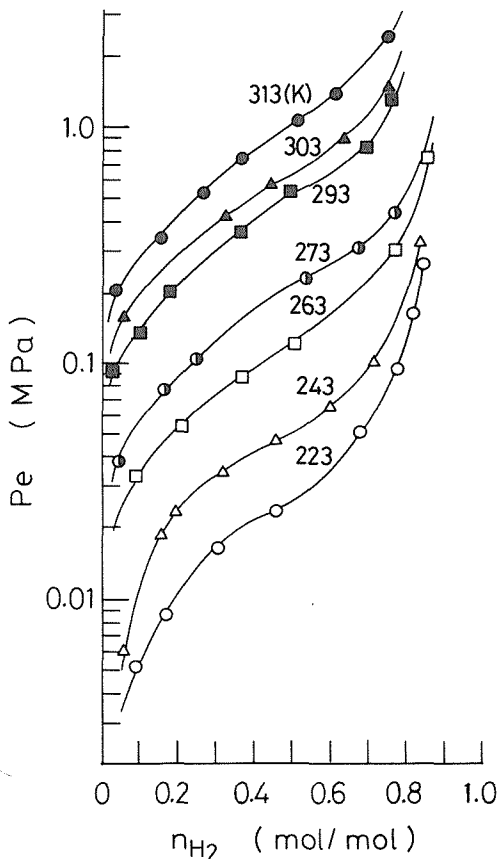


Fig. 1 Equilibrium isotherms of hydrogen absorption in $\text{FeTi}_{1.1}$ reservoir alloy.

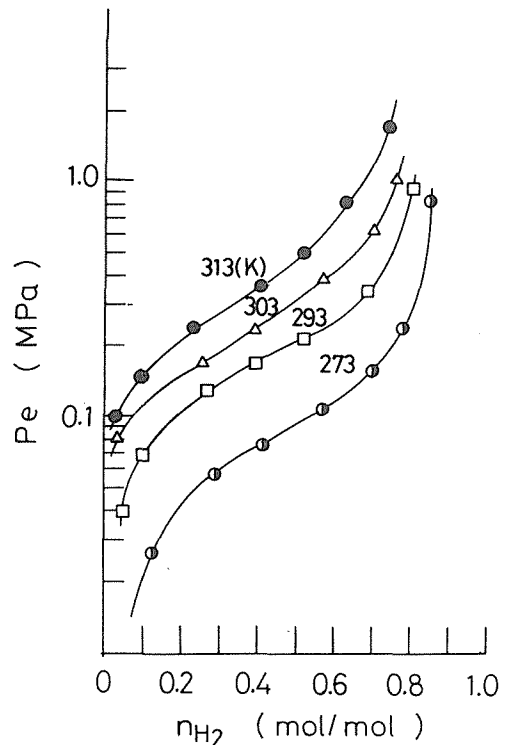


Fig. 2 Equilibrium isotherms of hydrogen release from $\text{FeTi}_{1.1}$ reservoir alloy.

る。一測定を終了ごとに系内の水素ガスを追加補給して一連の測定を行い、その結果を連ねて吸収等温線を描く。また、放出等温線のほうは合金の水素量を水素たい金属の原子比, n_{H_2} , で0.8以上(ほぼ飽和値)に上げてから、上とは逆の操作で、適当量の水素ガスを測定系から排出し、平衡圧と合金内の残存水素量を定める測定手順によって決めている。一連の測定結果を連ねて Fig. 2 の等温線を描いた。

これらの等温線はいずれも圧力の対数と合金内水素たい金属原子比の関係として表されているが、いわゆるプラト一部はその前後に比べいくぶん傾斜が小さくなっているだけで、完全な水平にはなっていない。合金内水素量にかかわらず圧力不変となる部分が全く見られない。

温度が上昇すれば平衡圧が増大する当然の特性がみられるが、圧力を対数にとった等温線は各温度とも形状がよく似ている。そのため、温度が上昇すると等温線は圧力の高い方に平行移動した形をとっている。水素・金属原子比, n_{H_2} , のほぼ中間値(0.4)にたいする圧力を1として規格化して、各温度の等温線を重ねてみると、Fig. 3のように吸収ならびに放出について、それぞれ、一本の曲線上によくのり、上述のことが確認できる。等温線の平行移動はGibbs-Helmholtz 則によれば水素吸収または放出の反応熱が広い n_{H_2} の範囲でほぼ一定であることを意味している。この法則によるプロットの一例($n_{H_2}=0.4$)を Fig. 4 に示した。よい直線関係が吸収、放出過程とともに成立つことがわかり、この曲線の傾斜から $\Delta H \approx -26.8 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ という値が決定された。

3.2 等温線にた

いする実験式

合金内水素量 $n_{H_2}^{prot}$

と温度 T をパラメータとして吸収と放出時の平衡水素圧 P_{abs} と P_{des} にたいする簡便な表式の誘導を試みた。まず、一定の温度において P_{abs} と P_{des} はともに n_{H_2} が0.20~0.72の範囲内で、よい近似をもって ($n_{H_2}-0.14$) に比例することを知った。また、前節に述べたように、温度依存についてはGibbs-Helmholtz 則が成立し、各 n_{H_2} 値について共通のエントルピー変化を持つので、これらをまとめて次式を得た。

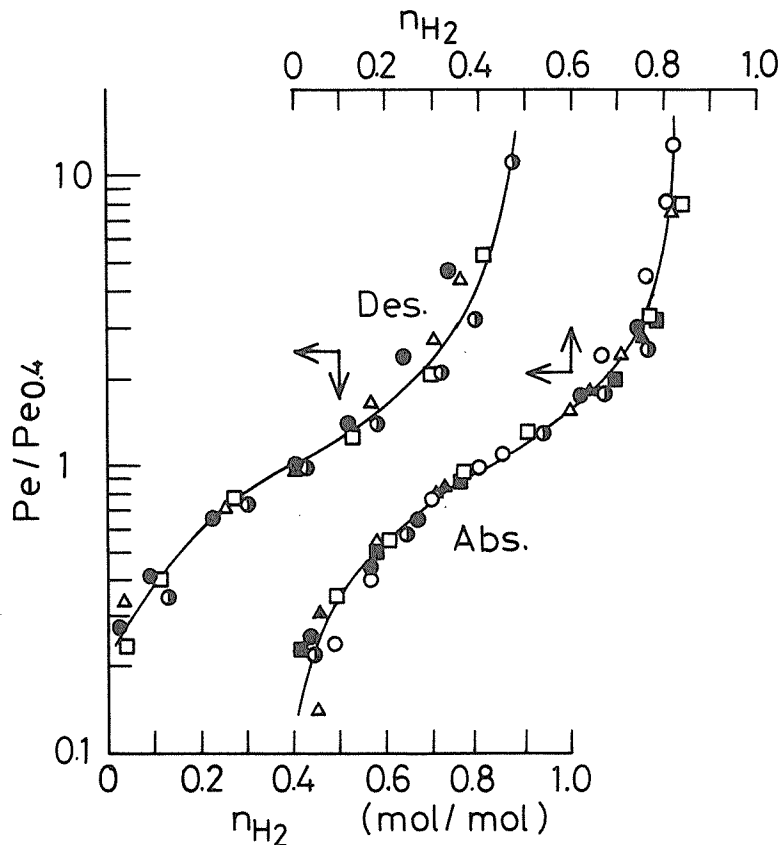


Fig. 3 Equilibrium isotherms of hydrogen absorption and release normalized at $n_{H_2}=0.4$.

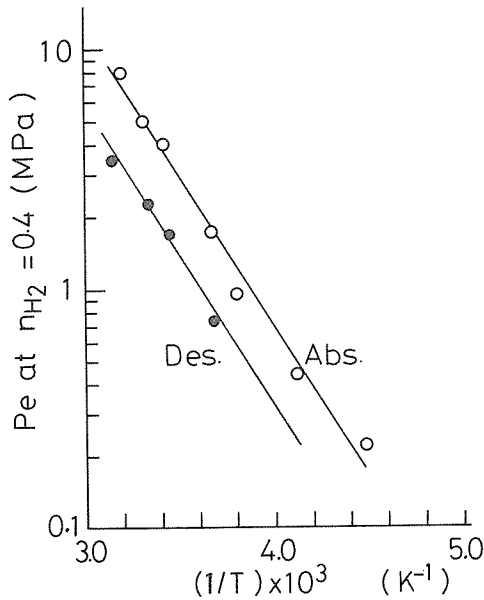


Fig. 4 van't Hoff plot of equilibrium pressure at $n_{H_2}=0.4$.

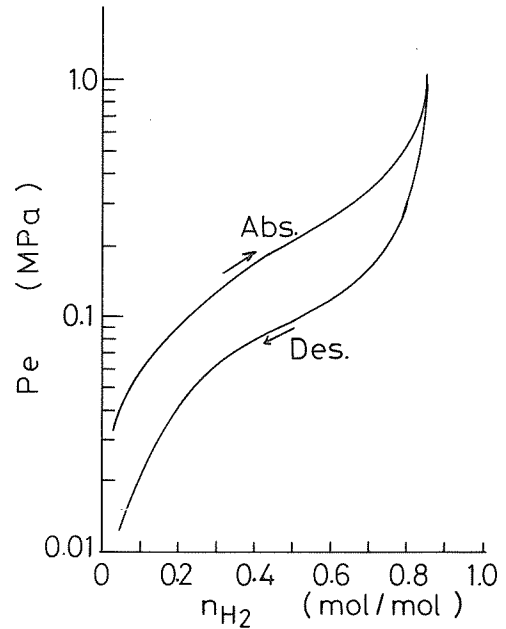


Fig. 5 Hysteresis between hydrogen absorption and release ($T=273\text{ K}$).

$$P_{\text{abs}} = 7.54 \times 10^4 \exp(-3,200/T) (n_{H_2}^2 + 0.14) \dots\dots\dots(1)$$

$$P_{\text{des}} = 3.14 \times 10^4 \exp(-3,200/T) (n_{H_2}^2 + 0.14) \dots\dots\dots(2)$$

ただし、 P_{abs} と P_{des} はともにMPaを単位としている。この実験式はいわゆるプラトー部に適用するものであって、 $n_{H_2} < 0.2$ においては実測値は実験式の値よりも小さめとなり、 $n_{H_2} > 0.72$ では大きめとなる。その背馳の程度はプラトー部を離れるほど大きくなる。これらの表式は単なる実験式に過ぎず、特別な理論的意味は持っていない。

3.3 ヒステリシスについて

水素貯蔵合金においては吸収時の平衡圧が放出時のそれよりも大きく、吸収と放出のサイクルの間にヒステリシス現象を生ずる。Fig. 5は293 Kにおけるヒステリシスの測定例を示したものである。吸収と放出ともに前節に述べたような等温線の平行移動があるので、各温度においてもFig. 5とほぼ同様のヒステリシスが存在している。この例では同一水素含有量において放出時の水素圧は吸収時の1/2以下となっていることがわかる。

Fig. 5の場合は、合金試料の状態を完全放出と飽和吸収の間でサイクルさせたものであるが、実際に貯蔵合金を運用する場合には完全放出して空になりきる前に水素を補給したり、また、飽和状態となって過度に昇圧するような吸収を行わせないで、途中で引返すような使われ方をすると考えられる。このとき、ヒステリシスの様子がどのように変わるかを検討したものがFig. 6である。そのうちのa図の結果は降圧を完全放出まで行って、昇圧は飽和以前に終えるやり方によるヒステリシスを示している。早めに引返すほどヒステリシス(同一水素含有量にたいする吸収と放出の圧力差)は小さくなる傾向がみられる。b図は水素吸収を飽和まで行わせてから降圧し放出する操作を途中まで行ったときのものである。この場合は引返しの時期を早めてもヒステリシスの圧力幅はほとんど小さくならなかった。

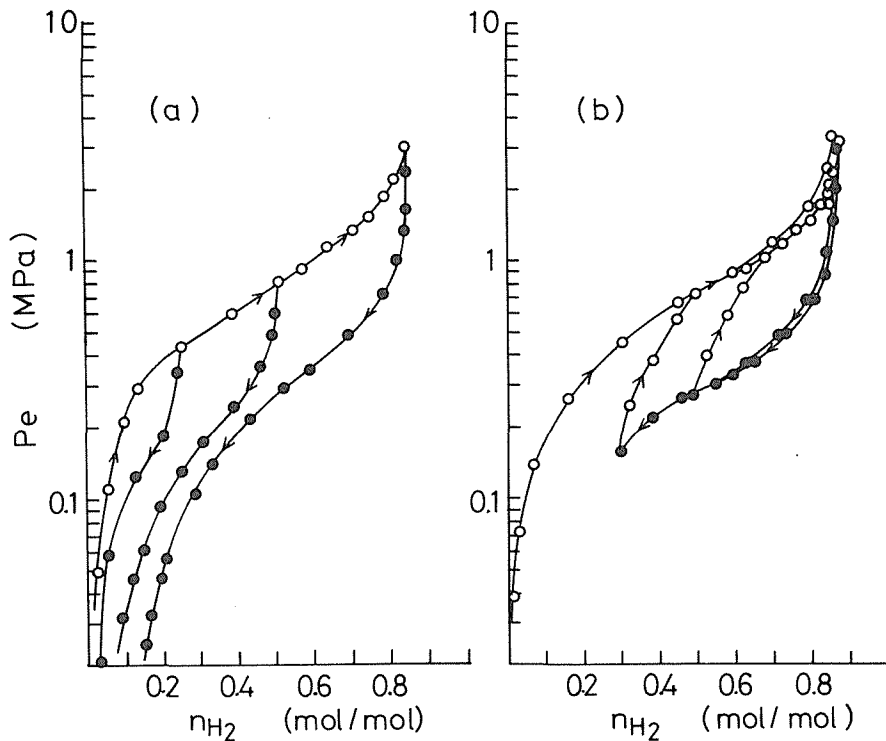


Fig. 6 Changes of hysteresis loop by partial absorption or release.

4. 考 察

4.1 ヒステリシスを含む平衡特性の解釈

水素貯蔵合金における水素吸収にたいし、水素が原子状に解離して合金マトリクスに溶解するという均一相平衡と、水素化物相の析出による二相共存平衡の二つの型のもが提案されている。このうち、前者の均一平衡は溶解度以下の低水素含有量を想定したものであるのたいし、いわゆるプラト領域は二相共存型とする考え方が支配的である。Pdのように、溶解水素を遊離と凝縮の二状態（不完全気体モデル）があつて、その共存による一定蒸気圧とするプラト特性の説明がある。これも違った形の二相共存平衡のモデルである。均一相平衡の場合は、合金内の水素量によって平衡水素圧が変化するが、この特性は水素占有サイトと空サイトの混合エントロピーに注目する統計力学表式が適用する。FeTi_{1.1}の吸収ならびに放出等温線 (Fig. 1 と 2) は、形式的にはむしろこの理論式が示す特性に近い。しかし、均一相型あるいは二相共存型のいずれにあるにしても、熱力学的にみて完全な平衡条件が成立することを前提としており、とくに、ヒステリシスのような不可逆な現象にたいする説明は全く与えることができない。

蒸気圧にかかわるヒステリシスのよく知られた事例として、多孔質吸着剤による水蒸気のような凝縮性気体の毛管凝縮型吸着がある。この場合は、不均一な太さの毛細管細孔のくびれに凝縮水が引っかかり、その曲面が平衡蒸気圧を支配すると考えられている。このため吸着と脱着等温線の間でヒステリシスを生ずるといふ、ボトルネックと呼ばれる構造もしくは機能の存在がヒステリシスの発生には必要となる。

鉄・チタン水素貯蔵合金は単位胞内に鉄原子とチタン原子が交互に配列した体心立方格子を形

成し、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が水素原子を収容するサイトとなる。統計力学モデルではこのサイトはすべて水素捕獲にたいし全く平等なポテンシャルを持つことを前提としている。しかし、合金内の組成の不均一からサイトにより水素ポテンシャルが変わるという考え方もある。Bushowら⁴⁾はLaNi₅合金ではニッケルの多い結晶粒子ほど高い水素圧を持ち、組成の不均一分布が等温線プラトーが傾く原因になるとしている。鉄チタン合金ではチタンのほうが水素にたいする親和性が強く、これが多く含まれるほど平衡水素圧が下る可能性がある。サイトによって平衡水素圧が異なれば、その低いものから水素原子によって占領されることになる。

しかし、それだけではヒステリシスの発生には不十分であり、ボトルネックの機能を持つ次のようなサイトの不規則な分布に由来する不可逆機構を想定する必要がある。その不可逆機構を構成する道具立ては次のようなものである。

- 1) あるサイトに水素原子が進入して収容されるためには、そのサイトの水素ポテンシャル(平衡水素圧)が気相の水素圧より低いことが必要である。
- 2) 水素原子は隣接サイト間を結ぶチャンネルを通じて移動する。
- 3) 水素原子の移動経路上に気相の水素圧より高い平衡圧のサイトがあると、ここで水素原子の移動がブロックされる。
- 4) ある領域が高水素ポテンシャルのサイトで完全に包囲されていると、この包囲の内側にある低水素ポテンシャルサイトへの水素原子の到達は阻止される(防衛線の形成)。このため、内側のサイトはすべて防衛線上のサイトと同等かそれ以上の平衡圧を持つように挙動する。
- 5) さらに水素圧が高まって、この防衛線が突破されると、次の防衛線に到達するまで水素化が行われる。

吸収の等温線は、昇圧によりこのような防衛線が次々と突破されながら、水素化した領域が合金粒子表面から内部に進展する過程に対応している。防衛線に包囲された内部の領域に存在する低水素ポテンシャルのサイトは、事実上、防衛線を形成するサイトと同じ水素ポテンシャルを持つかのように挙動するので、等温線は真の平衡圧より高いほうにシフトすることになり、明らかに不可逆性の誘因となる。

水素圧を減じて放出を行う場合、水素ポテンシャルの高いサイトから次々と水素原子が脱出する非ブロック機構で、完全な平衡条件で放出等温線が観測できたとしても、吸収等温線において上述のようなブロック機構が作用する限り、両等温線の経路が異なりヒステリシスが生ずる。もし、空になった高水素ポテンシャルのサイトが包みこんだ低水素ポテンシャルのサイトの水素原子脱出を妨害する、ブロック機構が働くものとするれば、妨害されたサイトの平衡圧が零となった効果を生ずることになる。この効果は放出等温線を真の平衡圧より低圧の方向にシフトさせるので、ヒステリシスをより大きなものとする。結論として、放出におけるブロック機構の有無にかかわらず、吸収過程におけるブロック機構がボトルネックとして働き、ヒステリシスを起すと言える。

以上のヒステリシス発生機構を理解する助けとして、補遺において、単純化した二次元モデルによる説明を付記した。

4.2 他のモデルの可能性について

Flanagan⁹⁾が引用した、前述の統計力学モデルは一見S字型の等温線($\ln P - n_{H_2}$ 曲線)の特性を再現するようにみえるが、真の平衡系を前提としたもので適用しがたい。他に、類似の特性を形式的に再現しうるものとして、Pdの水素吸収に適用された、いわゆる臨界モデルがある。この

モデルでは金属内に吸収された水素は、不完全気体の気態と液態に類似した、“遊離型”と“凝集型”の二種類の形態をとりうると仮定している。臨界温度以下の温度においては、二相共存の水平プラトーを持つが、臨界温度をこえると水平プラトーは消失する。このときの等温線は

$$1/2 \ln(P(\theta)/P(1/2)) = (2\theta - 1)(W_{\text{HH}}/RT) + \ln(\theta/1 - \theta)$$

の関係式にしたがう。ここで、 θ は飽和水素量にたいする水素含有量の比、 $n_{\text{H}_2}/n_{\text{H}_2\text{S}}$ 、 $P(1/2)$ は $\theta = 1/2$ における平衡圧、 W_{HH} は水素原子どうしの凝集エネルギー、 k は Boltzmann 定数である。臨界温度を T_c とすれば、 $W_{\text{HH}} = -2kT_c$ となり、凝集エネルギーと関係づけられる。 T_c をこえる高温側においては、水平部分を持たない等温線が求められるが、このとき $P = P(1/2)$ において $\ln P$ たい n_{H_2} 、または θ 曲線の傾斜は最小となり、その最小傾斜は温度が T_c より高く離れるほど大きくなる。

実測等温線について、 $P = P(1/2)$ における最小傾斜を求め、上式による計算値と比較したが、その結果は $T_R = T/T_c = 1.43$ におけるものもっともよく合った。もちろん、常温の測定値にも適合するので、それによると臨界温度は 200 K 付近にあることになる。実測結果では 223 K の値も常温の傾斜とほとんど変わらないので、温度効果については理論式に従わないこととなった。さらに、上述の臨界モデルの場合においても真の平衡条件の成立を前提とするから、ヒステリシスのような不可逆現象が入りこむ余地がない。したがって妥当なモデルとは言えない。

4.3 速度論解析における平衡データの意義

言うまでもなく、平衡圧は水素貯蔵合金のもっとも基礎となる性質であって、実用上は、できるだけ幅広く水平に近い傾斜のプラトーを持ち、吸収と放出の間のヒステリシスが小さいことが望ましい。上述のモデルが成立つとすれば、この問題を解決する途はできるだけ均質な（均一な水素ポテンシャルの）貯蔵サイトを持つ合金を調製することにある。このことを実現する方策について特別な理論的指針がないので、当面は、合金の組成変化、第三合金元素の添加あるいは適当な熱処理条件の確立など、試行錯誤による検討を繰返す以外にない。ここでは、今後の重要な研究課題になりうることを指摘するに止め、以下に速度論解析にたいする平衡論データの重要性について、もっぱら考察する。

合金の平衡水素圧 P_e は、温度 T の上昇と水素含有量 n_{H_2} の増加とともに増大する。一定の気相圧 P のもとでの水素吸収速度にたいし、このような平衡圧の増大は吸収過程の駆動力を減じ、影響することが従来も指摘されている⁶⁷⁾。しかし、平衡圧の増大が利用可能サイト数の減少を伴っていることには、従来、あまり関心が持たれていない。ある特定の温度において、一定の気相圧にたいしては、この圧力値のところに引いた水平線と吸収等温線の交点にあたる n_{H_2} が、利用可能なサイト密度の上限を示す。既に占有されているサイト密度を差引いたものが、その条件における利用可能な空サイトの密度となる。温度が十分低く、気相圧が十分高いときには、上述の交点は飽和値 $n_{\text{H}_2\text{S}}$ にほぼ等しく一定となるが、温度が高くなると、等温線が上方に平行移動するため、交点はより低い n_{H_2} 側に偏る。すなわち、利用可能サイト密度の減少が起る。

たとえば、(1)の実験式を用いて気相圧 0.05~0.5 MPa にたいする利用可能サイト総数と絶対温度の逆数の関係を求めてみると、Fig. 7 のようになった。この図には、温度がとくに高いところで利用可能サイト数が急速に減少し、また、気相圧が小さいほどこの効果が大きく、しかも低温側にも顕著に現われることが示されている。この結果は、いわゆる負の活性化エネルギーを示す高温領域における、FeTi_{1.1}合金の初期吸収速度などと逆数温度の関係の実測結果とも非常によく類似している（引用文献3）の Fig. 3 参照のこと）。温度上昇による吸収速度の減少は、利用可能サ

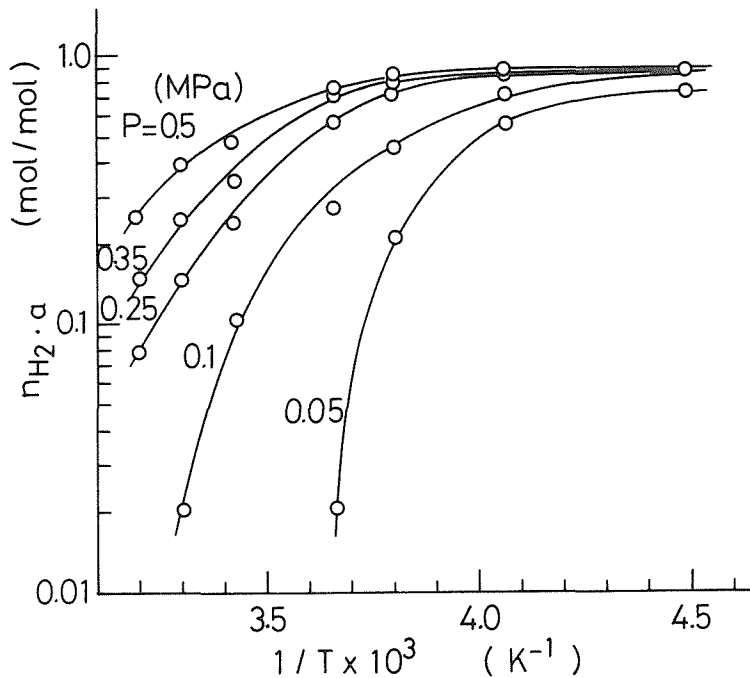


Fig. 7 Available site density estimated from isotherms as a function of temperature and gaseous pressure.

の拡散としてみる事ができる。このような考え方をとれば、空サイトは反応系を構成する成分のひとつであり、反応速度式中にその濃度項が含まれることも十分にありうる。この問題については、次報においてさらに詳しく論ずる予定である。ここでは、平衡データによって利用可能な空サイト数を量的に求め、それが反応速度とどのような関係があるかを検討することは、十分に意味のある試みであることを指摘しておきたい。

引用文献

- 1) Mizuno, T., Morozumi, T.,: J. Less-Common Metals, 84 (1982), p. 237~244.
- 2) 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
- 3) 水野忠彦, 北吹順一, 諸住高: 工学部研究報告(1986), 132, p. 147~154
- 4) Buschow, K. H. J., VanMal, H. H.: J. Less-Common Metals, 29 (1972) p. 203~210.
- 5) Flanagan, T. B.,: Hydrides for Energy Storage, (1978), p. 43~59, Pergamon.
- 6) Lee, J. Y., Byun, S. M., Park, C. N., Park, J. K.,: J. Less-Common Metals, 87 (1982), p. 149~164.
- 7) Goodwell, P. D., Rudman, P. S.,: J. Less-Common Metals, 89, (1983), p. 117~125.

補 遺

4.1 に述べた機構によって等温線上でヒステリシスが発生しうることを、以下に、二次元の単純化モデルを使って説明する。このモデルは、Fig. A. 1 に示すように、水素原子が入るサイトが平面上に二次元立方晶の形で展開したものである。それぞれのサイトの位置と水素ポテンシャルを1から4までの数字によって表してある。これらの数字は P_1 から P_4 まで4段階の平衡水素圧に対応し、数字が大きくなるほど平衡圧が大きくなるものとしている。それぞれのサイトは4個

イト数の減少と直接関連している可能性が極めて強い。

水素貯蔵合金による水素の吸収は、通常、気相から吸着した水素分子が解離して原子となり、合金粒子表面(又は界面)からマトリックス内部のサイトに運ばれ、サイトに捕獲されるという一連の過程として表現されることが多い。見方を変えると、水素原子がまだ入っていない空サイトは一種の空孔であり、これと水素の反応によるサイト内水素原子の生成であり、水素原子の拡散は逆方向への空孔

のサイトと隣接しており、これらをつなぐチャネルを通して水素原子の移動が行われる。この図は総数 364 個のサイトからなる貯蔵合金を表しており、右側の一边で気相の水素と接している。実際の貯蔵合金の場合は、無数サイトが三次元に配列し、これらをつなぐチャネルは立体的な網目構造をつくっている。また、サイトの水素ポテンシャルも 4 種類に限らず、もっと多数に、ほとんど連続的に変化して分布している。したがって、二次元の単純モデルでは実際の等温線を持つ特性を完全には再現できないが、少なくとも、ヒステリシスが発生する機構を理解する助けにはなる。

気相の水素圧 P を昇圧しながら水素吸収を行うとき、まず、 $P > P_1$ になると水素は合金マトリックス内に進入を始める。 P が P_2 に達する前は気相との界面に連がる 1 のサイトにのみ水素原子が入る。この条件では 2 以上のサイトをつなぐ防衛線において、深部への水素原子の進入がそ止される。そのため、防衛線内の 1 のサイトは空のままとなっている。次に、 $P_2 < P < P_3$ まで気相の水素圧が高まると、防衛線が突破され 3 以上のサイトで構成される次の防衛線に到達するまで水素原子と空孔の結合過程が進行する。さらに、 $P_3 < P < P_4$ においては 4 のサイトが構成する防衛線に達するまで、最後に、 $P > P_4$ において全サイトの水素化が完了する。昇圧による防衛線の後退の

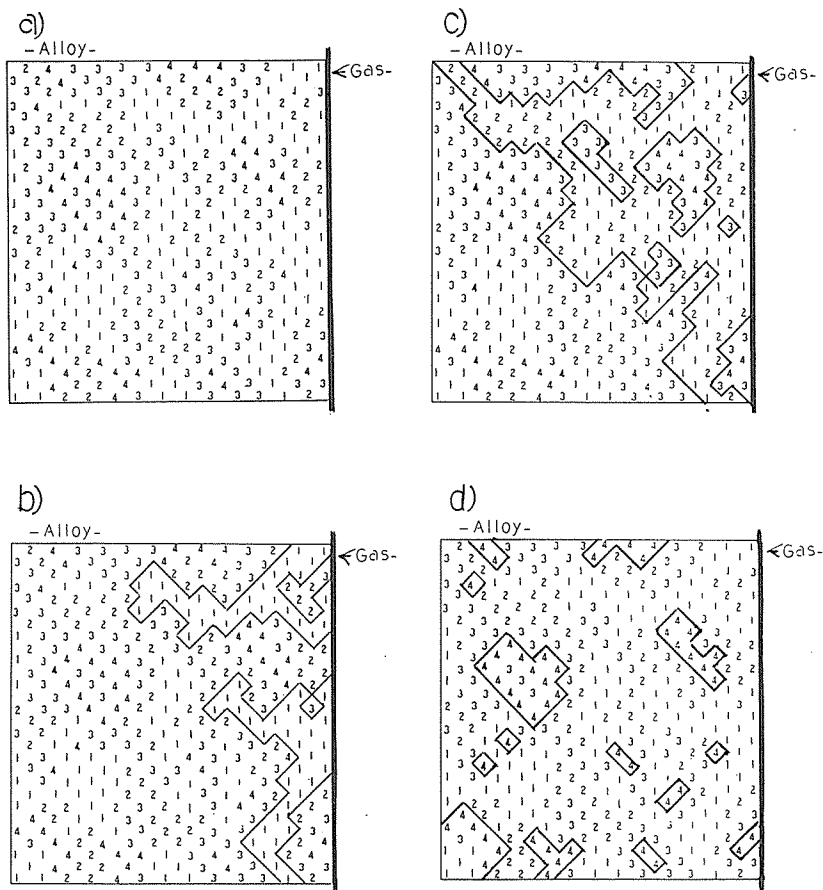


Fig. A. 1 Blockade advancing with increase of gaseous pressure in two-dimensional model alloy matrix.

a) $P < P_1$, b) $P_1 < P < P_2$, c) $P_2 < P < P_3$, d) $P_3 < P < P_4$

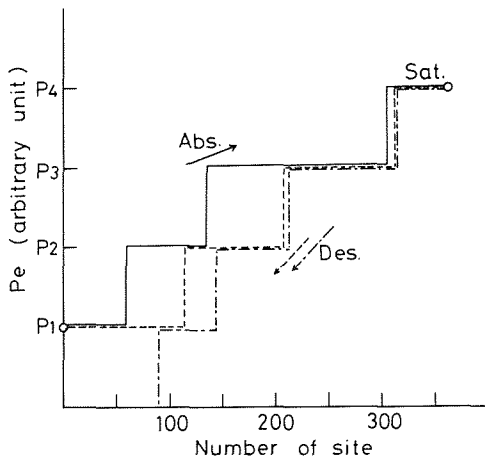


Fig. A. 2 Postulated hysteresis in two-dimensional model alloy.

模様は Fig. A. 1 の a) から d) までに示すようである。この場合の等温線は Fig. A. 2 の実線のようにになる。

気相の水素圧低下による放出過程においては、空になった平衡圧の高いサイトが低水素ポテンシャルサイトからの水素原子の脱出を妨害しなければ(非ブロック機構)、4 のサイトから逐次脱水素する。このときの等温線は点線で示したようになる。もし、空のサイトが低位のサイトからの水素脱出を妨害すると(ブロック機構)、取り残された水素原子は何時までも脱出不能であるから、この残留サイトの平衡圧が著しく減少したのと同じ効果が現れる。このため、等温線は図中の一点鎖線で示すようにより低圧側に偏る。放出が非ブ

ロック機構、ブロック機構で行われるにしても、吸収等温線とは同じ経路をたどらないので、ヒステリシスが起こる。