

気相および電解液中における $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ の水素吸収特性

青山 一樹、渡辺 泰成、田代 和照、松村 義人、内田 裕久

東海大学工学部応用物理学科
〒259-12 神奈川県平塚市北金目1117

Characteristics of Hydrogen Absorption by $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ in Gas and Electrolytic Phases

Kazuki AOYAMA, Yasunari WATANABE, Kazuteru TASHIRO,
Yoshihito MATSUMURA, Hirohisa UCHIDA

Hydriding characteristics of $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ were measured by electrochemical and gas reaction processes. The equilibrium characteristics measured by the electrochemical process were found to be identical with the results by the gas reaction process. Under a constant potential, electrochemical hydriding processes exhibited similar results to those by the gas reaction process. This study aimed to bridge the results between both electrochemical and gas reaction process.

1. 緒言

様々な応用利用を目的とした水素貯蔵合金の研究が盛んに行われてきた。なかでもこの合金を負極材として用いたニッケル水素電池は環境への配慮と従来のニッケルカドミウム電池より高性能であることから、実用化がもっとも進んでいる分野である。この電池は水素貯蔵合金の本格的な利用を促進したが、負極材である水素貯蔵合金の研究については従来とは異なった視点からの検討も必要である。すなわち、従来の水素貯蔵合金の研究では気体水素との反応性を検討することが中心であったが、電極反応では負極の合金は電解液中に存在するので合金表面の溶出反応等による表面効果を検討しなければならない。しかし、電極反応では気相反応のようなin-situの表面状態の観測は困難である。したがって、水酸化による劣化や集電性の良否などを考慮に入れながら従来の気相中での測定結果と電極反応での測定結果の相関性を検討する事が重要であると考えられる。本研究室では、従来気相において LaNi_5 系合金の静的、動的反応性についての報告を行ってきたが^{(1)~(4)}、今回 $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ 合金について電気化学的手法を用いて測定した結果が、気相反応での静的、動的反応の結果と対応が取れることを確認できた。さらに、水素吸収反応速度を定電圧充電を用いることにより測定でき、これより水素吸収反応を検討できることを確認したので報告する。

2. 実験方法

試料は $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ 合金を用いた。この組成における合金の平衡水素解離圧は常温で約0.2気圧であり、常圧下の電解セルにおける測定に極力支障をきたさないよう配慮したものである。アーク溶解法によって作製された合金を、真空度 2×10^{-6} Torrの真空炉で800°C8時間焼鈍を行った後、水素化15回により粉碎、再度合金を上記の条件で焼鈍したものを試料とした。EDXにより組成確認、XRDにより構造確認を行った。

電気化学的測定法における試料となる負極は、上記の試料に粉末ポリエチレンを5wt%混合し、補助導電材である発泡ニッケルに充填後、150℃で加熱、プレスにより成型し、直径13mm、厚さ1~2mmのペレット状試料として用いた。

気相測定では図.1に示すようなジーベルト装置を用いた。系内はロータリーポンプにより 5×10^{-3} Torrまで真空中に排気しており、リークレートは 5×10^{-6} Torr·l/sec以上である。水素化速度の測定を考慮し、応答性を高めるため系を極力直線的に構成し、また、反応熱の伝導性を考慮してある⁽⁵⁾。P-C-T測定は、JISに準拠した方法での測定であり、水素吸収速度の測定も同様にJISで規格化された測定法を用い、圧力ゲージからの出力をパソコン(PC-9801)により収集、解析を行った^{(6),(7),(8)}。

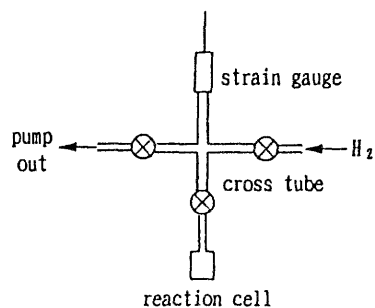


図.1 Sieverts装置

電気化学的測定は、電解セルとして図.2に示す3電極式開放型1槽式電解セルを用いた。正極にはニッケル板、参照極には酸化水銀電極を用い、恒温槽により温度25℃一定に保たれた6N-KOHを電解液として用いている。平衡特性の測定では、定電流充電で、10mAで任意の時間充電、放電を行い水素濃度を算出した。また、水素吸収速度の測定では、定電圧充電で-0.93V(vs.Hg/HgO)つまりNernstの式より求まる1気圧相当の水素圧で充電を行った。試料が粉体でかつ結着材が混合してあるため電流密度を電極面積でなく単位合金重量当たりの電流量とし、この時間変化の積分から水素濃度が算出でき、電流密度-水素濃度曲線がみかけの水素化速度曲線になる。放電は定電流放電で行い、50mA/gの電流密度で-0.8Vまで放電を行い、くり返し特性もあわせて測定した。

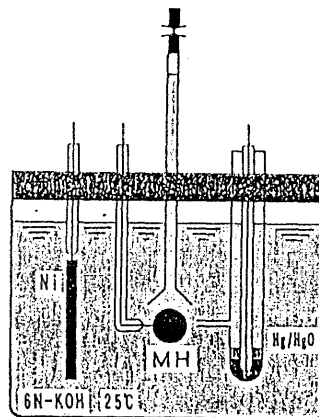


図.2 3電極式開放型1槽電解セル

3.結果

3.1.平衡反応特性

図.3に気相反応での $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ のP-C-T曲線を示す。温度依存性より水素化物生成・分解に関する部分モルエンタルピーおよびエントロピーを求めると、 $\Delta H = 19.9 \text{ kJ/mol}_{\text{H}_2}$ 、 $\Delta S = 5.99 \text{ J/K} \cdot \text{mol}_{\text{H}_2}$ であった。次に図.4に電気化学的手法を用いて測定した $\text{LaNi}_{2.5}\text{Co}_{2.5}$ のP-C-T曲線を示す。酸化銀参照電極の示す負極の平衡電位は水素貯蔵合金の平衡解離圧に換算が可能であり、次の(1)式で示される⁽⁹⁾、

$$E_{\text{eq}(\text{H}_2/\text{OH})} - E_{\text{eq}(\text{Hg}/\text{HgO})} = -0.9398 - 0.0296 \log P_{\text{H}_2} \quad (1)$$

ここで、 $E_{\text{eq}(\text{H}_2/\text{OH})}$ は負極の平衡電位、 $E_{\text{eq}(\text{Hg}/\text{HgO})}$ が酸化水銀電極の平衡電位、 P_{H_2} は水素平衡圧力である。この式より1atmの水素圧は約-0.93V(vs.Hg/HgO)であり水素圧が一

析変化すると電圧は約30mV変化するという対応が示される。また、電気容量より水素吸蔵量を求めるには(2)式を用いて換算する

$$mAh/g = x \cdot F / 3.6 \cdot M \quad (2)$$

ここで、 F はファラデー定数、 M は合金の分子量、 x は水素濃度(原子比)である。

以上の式を用いて換算した値を、図.4に示す。換算結果より求まる水素化物生成エンタルピーおよびエントロピーは $\Delta H = -19.0 kJ/mol_{H_2}$ 、 $\Delta S = 57.3 J/K \cdot mol_{H_2}$ であり、気相法で測定した値と近い値が得られた。両測定法より得られたP-C-T曲線の傾向も一致していることがわかる。このような電気化学的測定法においては装置が簡易で済み、また非常に低い水素圧まで測定が可能であるという点が特徴である。ただし、大気圧以上の測定は開放型セルでは不可能であるため、気相反応で見られるような2段プラトーは確認できず、電気化学的測定法だけでは不十分である。

3.2.水素吸収速度特性

真空排気中の合金表面汚染が及ぼす $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ の水素化特性への影響を図.5に示す。排気時間を長くしていくと(A→B→C→D)、反応速度が低くなることが分る。また、液体窒素トラップを設けると速度が速くなること認められた。AES分析では主としてO,Cが表面を覆っており、大気中放置と同様の傾向であった^{(1),(2)}。主として酸化物、水酸化物が表面に形成されていると考えられる。次に見かけの水素吸収速度を示す図.6であるが、水素濃度がP-C-T線図より見られる変態点近傍で水素化速度が低下している。この傾向は、図.7に示す電気化学的水素吸収速度特性でも見ることが出来る。図.7において、電流密度の時間的变化は速度として捉えられるため水

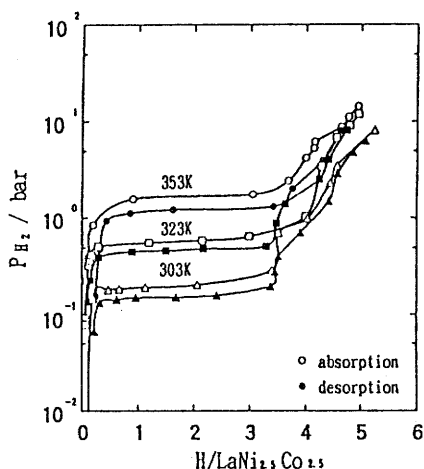


図.3 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ のP-C-T線図

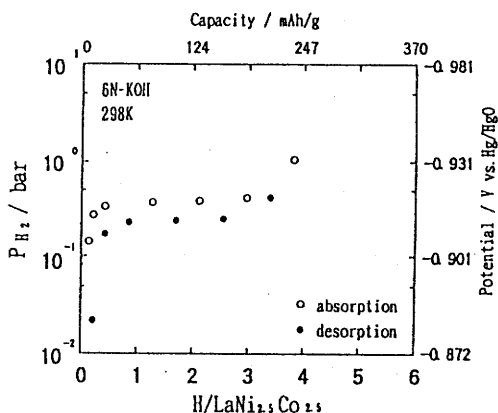


図.4 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ の電気化学的P-C-T

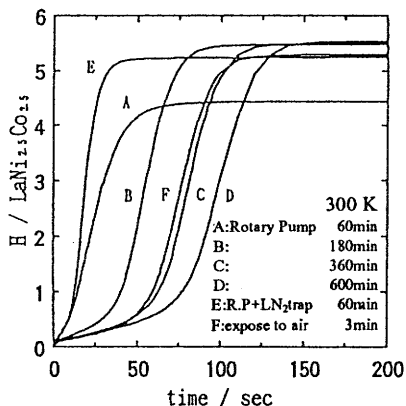


図.5 $LaNi_{2.5}Co_{2.5}$ の排気条件による水素化曲線
initial H_2 pressure 1.5MPa

素吸収速度とみなせる。このことから水素化物相が析出する時に、反応機構に変化があるものと考えられる。繰り返し回数を重ねていくと水素吸収速度は高くなり、電極表面が初期では酸化された状態にあるので水素吸収速度を抑制しているが、サイクルを繰り返すごとに清浄面が現れ速度が向上するものと考えられる⁽²⁾。この結果は、前で述べた排気による表面汚染の速度への影響と一致するものである。このように、気相、電解液中での反応は速度反応においても相関が確認できた。

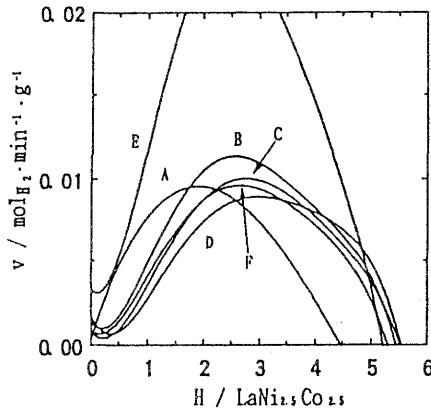


図.6 排気条件が及ぼす
水素吸収速度への影響

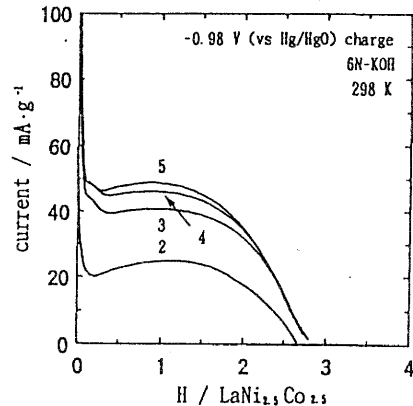


図.7 繰り返し定電圧充電時の
水素吸収濃度と電流密度

3.3.水素化物の析出反応特性

水素化物の核発生・成長の過程を解析するため、Johnson-Mehl-Avramiの式を用いた。この式は相変態を表わす経験式であり、一般に固体における熱分解や再結晶などの恒温下における変態の速度の一般形を表わしている⁽¹⁰⁾。酸化物や窒化物の生成・成長においてこの式があてはまることが確認されているが、今回、水素化物相の生成について本式をあてはめてみることにした。

Johnson-Mehl-Avramiの式の微分形は式(3)のように表わされる。

$$\frac{dx}{dt} = k_j t^{m-1} (1-x) \quad (3)$$

この式の積分形は式(4)で表わされる。

$$x = 1 - \exp(-k_j t^m) \quad (4)$$

ここで、 x は変態率、 m は変態次数、 k_j は定数、 t は時間を表わす。変態次数 m は核の成長モデルを表わし、一般的に m の値が大きくなるほど核の成長が多次元化するものと考えられる。

ここで、前節で述べてきた排気条件による水素化特性への影響の測定と、定電圧充電時のくり返し水素吸収速度の測定の各曲線に本式を当てはめた結果を表.1に示す。

気相反応による水素化曲線		定電圧充電における水素吸収曲線	
条件	変態次数 m	回数	変態次数 m
A	1.5	1	---
B	1.8	2	1.3
C	2.0	3	1.3
D	2.3	4	1.3
E	1.5	5	1.3
F	2.0		

表.1 気相反応による水素化曲線と電気化学的水素吸収曲線のJohnson-Mehl-Avramiの式による変態次数mの解析

解析は水素吸収曲線において、固溶体から水素化物相が析出しはじめる変曲点を時刻 $t=0$ とおき、以降の曲線に対して変態次数の解析を行った。図.3と図.6、図.4と図.7の対比で解るように変曲点での水素濃度がP-C-T線図におけるプラトーの始まる水素濃度とほぼ一致しており、解析は水素化物相の生成について検討を加えていることとなる。解析方法の詳細は文献(3),(11)を参照されたい。

排気条件による水素化曲線の解析において水素吸収速度の速いものほど変態次数が小さくなっていることがわかる。このことは、水素吸収速度の速い試料ほど低真空での排気時間が短い又は排気部分に液体窒素トラップを設けており、試料表面がより清浄であると考えられ、水素化物相の生成に表面が汚染（本実験の場合主として酸化物、水酸化物と考えられる）の影響をあまりうけていなかったためと考えられる。変態次数が小さいということは核の成長がより幾何学的に低次元で進行していることを示している可能性もある。表面酸化による汚染が進んだ表面では表面付近の合金原子配列が酸化により乱れ、水素化物相の発生・成長もより複雑になり、変態次数の増加が考えられる。

また、電気化学的水素吸収曲線の解析については繰り返しに対して変態次数の変化がない。また充電電圧を水素印加圧に換算した値は約 $1(P_{H_2}/\text{bar})$ であり印加圧は気相反応に比べて $1/10$ 以下である。そして、反応時間は気体水素との水素吸収速度測定では数100(sec)で完了するが電気化学的水素吸収速度測定でははるかに長い時間がかかる（反応終了まで約7時間）。これは水素印加圧の差より考えられるものより大きな差となって現れている。さらにSieverts装置を用いた水素吸収速度測定では反応後期において反応初期に消費された水素ガスの量だけ水素印加圧が低下するという欠点を持っているが、電気化学的水素吸収速度の測定では定電圧充電なのでその様なことはない（ただし開放型セルであるから大気圧以上の換算電位では正しい測定は行えない）。以上の要件を考慮に入れると、速度変化については前節で述べた通り

相関性が見受けられるが、水素化物相生成反応について定量的な比較は難しいものと考えられ、電解液中と気体水素との反応では水素化物の生成メカニズムに差異が生じていると定性的には考えられるが、今後更に詳細な検討が必要である。

4.まとめ

従来の気相における平衡、速度の測定が電気化学的測定でも同様に可能であることが確認された。また変態点近傍で水素吸収速度の低下が確認され、これは水素化物相析出の反応機構に表面酸化膜による汚染の影響があったものと考えられる。さらにJohnson-Mehl-Avramiの式による水素化物生成の検討において、表面酸化膜による汚染の程度が小さいほど水素化物相の成長がより速やかになることがわかった。

5.謝辞

本研究は、文部省科学研究補助金・一般研究(C)を受けて行われた。また、一部東海大学総合研究機構エネルギー材料プロジェクトとして研究されたものである。

参考文献

- (1)H.Uchida, K.Terao and Yen C.Huang,Z.Chemie,164(1989),1275-1284
- (2)H.Uchida, Y.Ohtani, M.Ozawa, T.Kawahata and T.Suzuki,J.Less-Common Metals,983-996(1991),983-996
- (3)H.Uchida and S.Hashimoto,Z.Chemie,181(1993),417-422
- (4)H.Uchida and Y.Naragaki,Z.Chemie,179(1993),93-101
- (5)H.Uchida and M.Ozawa,Z.Chemie,N.F.16(1985),15-21
- (6)JIS 7201-1991
- (7)JIS 7202-1993
- (8)H.Uchida, H.H.Uchida and Y.C.Huang,J.Less-Common Metals,101(1984),459-468
- (9)J.Balej,Int.J.Hydrogen Energy,10(1985),6
- (10)J.Burg,金属相変態速度論入門,共立出版,48
- (11)Y.Ohtani, S.Hashimoto and H.Uchida,J.Less-Common Metals,172-174(1991),841-850