

AB₅型合金-水素系のプラトー圧力を支配する 熱力学的要因についての研究

堀田英樹・久慈俊郎*・内田裕久

東海大学工学部応用物理学科

259-1292 神奈川県平塚市北金目 1117

*三井金属鉱業(株)総合研究所

362-0021 埼玉県上尾市原市 1333-2

Thermodynamic factors for controlling the plateau pressure in AB₅ alloys-H SYSTEMS

Hideki Hotta, Toshiro Kuji*, Hirohisa Uchida

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokai University,

1117 Kitakaname Hiratsuka-si Kanagawa-ken 259-1292, Japan

*Corporate R&D Center, Mitsui Mining and Smelting Co. Ltd.,

1333-2 Haraichi, Ageo-si, Saitama-ken, 362-0021, Japan

Thermodynamic properties of LaNi_{5-x}(Mn,Al,Co)_x (x=0-1.0) alloys-H systems were determined by the measurements of pressure-composition(PC) isotherms. It is well known that the replacement of a fractional part of Ni in LaNi₅ and MmNi₅ alloys by other transition elements causes increase or decrease in the unit cell volume due to the change in size of interstitial holes, which leads to the variation in the stabilization of hydride, corresponding to the plateau pressure[1,2]. In this study, calculated chemical potential of hydrogen was separated into the chemical potential of infinite dilute solution and excess chemical potential of hydrogen[2]. It was found that chemical potential of infinite dilute solution is dominant to control the plateau pressure. This is consistent to the relation between plateau pressure and unit cell volume, indicating that plateau pressure could be estimated from the alloy structure, before absorbing hydrogen.

1. 緒言

水素吸蔵合金 LaNi₅, MmNi₅ は, Ni の一部を Mn, Al, Co,等の遷移金属で置換し, 微粉化の抑制や平衡解離圧の調節等を行い, Ni-水素電池の負極材として実際に使用されている。

LaNi₅やMmNi₅のNiの一部を他の金属で置換することによって, 圧力(P)-組成(C)-等温(T)線(PCT)における合金のプラトー圧が変化することについては多くの報告がある。また, 置換による格子体積の変化とプラトー圧との間に関連のあることも一般に良く知られおり, 格子体積が膨張するとプ

ラトー圧が減少することが報告されている。

本研究では, 水素の合金結晶内への侵入を化学ポテンシャルの見地から議論し, 化学ポテンシャルを標準化学ポテンシャルと過剰化学ポテンシャルとに分け, これらとプラトー圧との相関を考察することにより, どちらがよりプラトー圧の変化に支配的であるかを検討した。

2. 実験方法

試料には LaNi₅, LaNi_{4.5}Mn_{0.5}, LaNi_{4.5}Al_{0.5}, LaNi_{4.5}Co_{0.5}, LaNi_{4.1}Mn_{0.4}Co_{0.2}Al_{0.3}, LaNi_{4.4}Mn_{0.4}Co_{0.2}

を用いた。各合金は Ar 雰囲気アーク熔解炉によって作製後、アルゴン雰囲気熱処理炉を用い 1273K で 8 時間熱処理を行った。組成はエネルギー分散型 X 線分光法 (EDX)、誘導結合プラズマ発光分光法 (ICP) で確認し、構造を X 線回折法 (XRD) によって解析した。

合金は乳鉢によって粉碎し、篩で 75~100 μm の粒径に篩い分けした。

水素吸蔵特性の測定には Sieverts' 装置 (到達真空度 1.6×10^{-4} Pa, 真空リークレート 1.0×10^{-9} Pa·m³/s) を用いた。測定温度は 45°C で行った。

試料合金は、印加圧力 1.5MPa で繰り返し水素吸放出を 20 回行い、活性化させた。その後、100°C で十分に真空排気した後、反応炉を測定温度 45°C にして圧力-組成-等温 (PCT) 線を測定した。得られた PCT 曲線から、標準化学ポテンシャルと過剰化学ポテンシャルを導出し、各合金のプラトー圧との関連を考察した。

3. 熱力学的考察

水素が合金結晶内に侵入し、平衡状態になったとき、平衡条件を化学ポテンシャルで表すと、

$$\frac{1}{2} \mu_{H_2} (gas) = \mu_H (metal) \quad \dots \text{Eqn(1)}$$

気相の化学ポテンシャル $\mu_{H_2} (gas)$ は、以下の式で表される。

$$\mu_{H_2} (gas) = \mu_{H_2}^0 + RT \ln P_{H_2} \quad \dots \text{Eqn(2)}$$

ここで、 $\mu_{H_2}^0$ は気相水素の標準化学ポテンシャルである。

一方、金属中水素の化学ポテンシャル $\mu_H (metal)$ は、以下のように表される。

$$\mu_H (metal) = \mu_H^0 + RT \ln \frac{r}{\beta - r} + \mu_H^E \quad \dots \text{Eqn(3)}$$

Eqn(3)

ここで、 μ_H^0 は無限希薄溶体の化学ポテンシャル、 μ_H^E は過剰化学ポテンシャルである。 β は原子 1 個あたりの有効サイト数、 r は 1 モルあたりの水素濃度 (H/M) である。本研究では、有効サイト数は $\beta = 1$

と規格化した。

Eqn(2) と Eqn(3) を Eqn(1) に代入すると、

$$\left(\mu_H^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 \right) + \mu_H^E = RT \ln \left[P^{1/2} \frac{\beta - r}{r} \right] \quad \dots \text{Eqn(4)}$$

Eqn(4)

ここで、

$$\Delta \mu_H^0 = \mu_H^0 - \frac{1}{2} \mu_{H_2}^0 \quad \dots \text{Eqn(5)}$$

と表すことにより、

$$\Delta \mu_H^0 + \mu_H^E = RT \ln \left[P^{1/2} \frac{\beta - r}{r} \right] \quad \dots \text{Eqn(6)}$$

横軸に r 、縦軸に $RT \ln \left[P^{1/2} \frac{\beta - r}{r} \right]$ をとることによ

って、 $\Delta \mu_H^0$ と μ_H^E を分けることができる。

正則溶体モデルを用いて表すと、過剰化学ポテンシャルは、

$$\mu_H^E \cong W_{HH} \cdot r \quad \dots \text{Eqn(7)}$$

と近似して表すことができる。

よって Eqn(6) は、

$$\Delta \mu_H^0 + W_{HH} \cdot r = RT \ln \left[P^{1/2} \frac{\beta - r}{r} \right] \quad \dots \text{Eqn(8)}$$

と表すことができる。

ここで、 W_{HH} は水素-水素原子間の相互作用を表す。ただし、Eqn(8) の近似は、低水素濃度の固溶領域でのみ成り立つものとする。

Fig.1 は $\Delta \mu_H^0$ と μ_H^E のプラトー圧への影響を図式化したものであり、直線グラフの y 切片が $\Delta \mu_H^0$ に相当し、傾きが W_{HH} に相当する。

$\Delta \mu_H^0$ がより負になることによって、プラトー圧が下がる場合が Fig.1(a) に相当し、 μ_H^E すなわち W_{HH} がより負になることによってプラトー圧が下がる場合が Fig.1(b) に相当する。

本研究では $\Delta \mu_H^0$ および W_{HH} と、プラトー圧との相関を考察することにより、どちらがよりプラトー圧に対して支配的であるかを検討した。

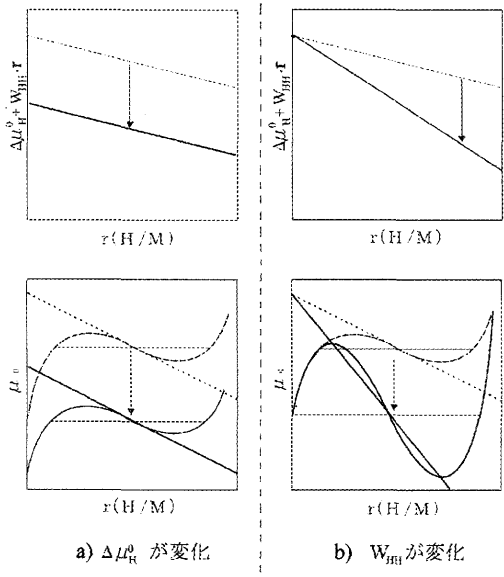


Fig.1 $\Delta\mu_H^0$ および W_{HH} の変化と対応するプラトー圧の変化

4. 実験結果

318K で測定した P-C-T 曲線を Fig.2 に示す。最大水素吸収量を 1 と規格化し、水素濃度が 0-0.5 の範囲を示した。

各合金の化学ポテンシャルの変化を Fig.3 に示した。低水素領域では $\mu_H^E = W_{HH} \cdot r$ が成り立つとして直線近似し、直線の y 切片を $\Delta\mu_H^0$ 、傾きを W_{HH} の値とした。

格子体積とプラトー圧の関係を Fig.4 に、 $\Delta\mu_H^0$ とプラトー圧の関係、格子体積と $\Delta\mu_H^0$ の関係を Fig.5, Fig.6 に示す。それぞれ直線関係にあることがわかり、これらの関係から $\Delta\mu_H^0$ はプラトー圧の決定に影響を与えていることが明らかになった。

W_{HH} とプラトー圧の関係を Fig.7 に示す。 W_{HH} の値はプラトー圧の違いに関係なく一定の値を示した。この結果より、 W_{HH} はプラトー圧の決定には無関係であると考えられる。

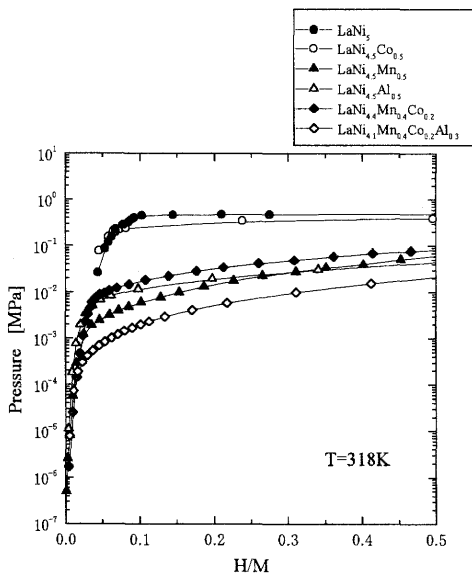


Fig.2 各合金の水素吸収特性

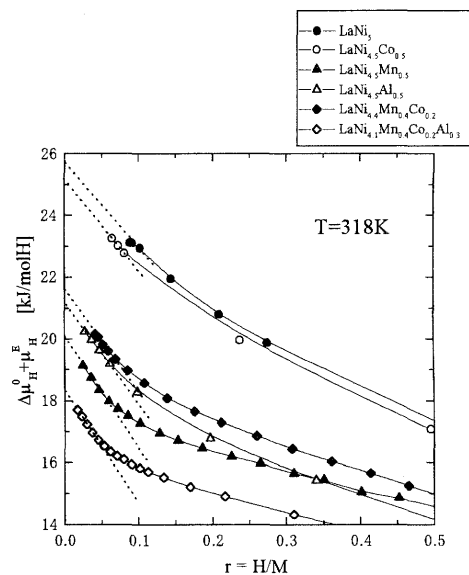


Fig.3 各合金の $\Delta\mu_H^0 + \mu_H^E$ の変化

$$\Delta\mu_H^0 + \mu_H^E = RT \ln [P_H^{1/2} (1-r)/r]$$

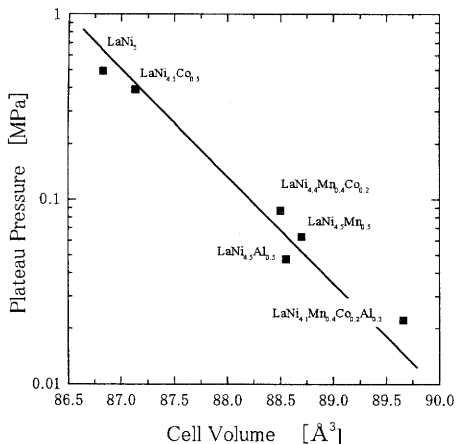


Fig.4 格子体積とプラトー圧の関係

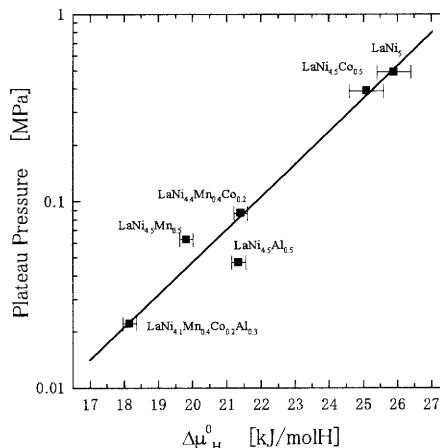


Fig.5 Δμ_H⁰とプラトー圧の関係

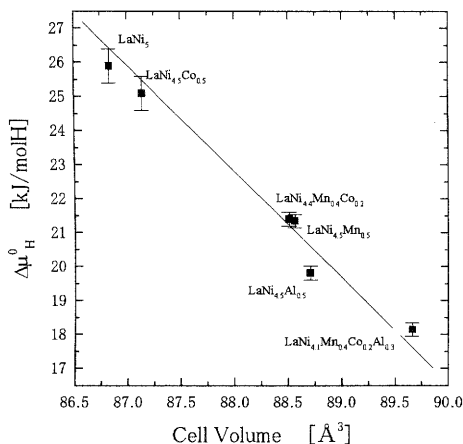


Fig.6 格子体積とΔμ_H⁰の関係

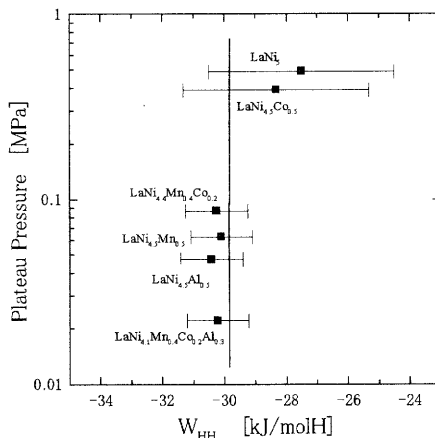


Fig.7 W_{HH}とプラトー圧の関係

5. 結論

AB₅型合金-水素系においてプラトー圧の決定はΔμ_H⁰が支配的であることが明らかになった。一方、W_{HH}はプラトー圧の決定には無関係であることが明らかになった。すなわち、AB₅型合金-水素系においては、プラトー圧は合金の組成によって決定され、水素-水素原子間の相互作用は影響を与えないことが明らかになった。以上のことから、合金の組成を調節してプラトー圧力を制御できることが、熱力学的に示された。

参考文献

- 1] Y. Osumi, H. Suzuki, A. Kato and K. Oguro, J. Less-Common Metals, 89(1983)287
- 2] T. Kuji, M. Kitamon, First International Conference on Processing Materials for Properties (1993)