Effect of O_2 and H_2O preabsorptions on reaction probability of H_2 with $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}$

La-Ni系複合酸化物と水素の反応に及ぼす O_2 と H_2O 表面吸着層の影響

Kin'ichi Ishikawa, Masayuki Kasama, Ken'ichi Hiroe, Shin'ichi Nakazawa and Hirohisa Uchida

Department of Applied Physics, Faculty of Engineering, Tokai University
1117 Kitakaname, Hirastuka, Kanagawa, 259-12 JAPAN

(Accepted for publication 18 November 1993)

1. 緒言

希土類系水素吸蔵合金である $LaNi_5$ は長時間大気中に放置していても、数十気圧の水素とたやすく反応をするという特徴をもっている。この大気放置した $LaNi_5$ 合金表面上にはLaやNiのそれぞれの酸化膜、水酸化膜、La-Niの複合酸化物膜で覆われていると考えられ、これらの表面被膜が水素分子の解離反応に重要な役割をはたしていると考えられる。以前、本研究室ではLaやNiの酸化物、水酸化物と水素との反応性を測定した。その結果、Laの酸化物が比較的水素ガスとの反応性が高いことを報告してきた¹⁾。それらの結果を踏まえ、本研究ではLa-Ni系複合酸化物で金属的伝導性をもつ $LaNiO_3$ について、 O_2 と H_2O を反応させた後の水素との反応性を測定することを目的とした。

2. 実験方法

装置全体を脱気(623K)、イオンゲージ、ブロック試料の脱ガスを繰り返すことにより、系内を超高真空にする。測定は、反応ガスをリザーバー、キャピラリー管を通して反応管に導入し、試料表面と反応させた。 O_2 または H_2O 吸着層の影響を測定する場合には O_2 あるいは H_2O ガスを系内に導入し、予め試料と反応させた後、真空排気を行い、その後水素を導入し反応性を測定した。その時のリザーバーと反応管の圧力、キャピラリー管のコンダクタンスより容量法(Wagner method)を用いて解析することにより、反応確率及びガス吸収量を定量的に測定した。試料は、 La_2O_3 、 NiO_2 を $La:Ni=1:1$ となるように秤量し、混練、圧粉、焼結(1273K、9hr)を4回繰返し作製した。作製した試料の結晶構造は、X線回折装置により $LaNiO_3$ 相、 $La_3Ni_2O_7$ 相、 $La_4Ni_3O_{10}$ 相の混合相であることを確認した。

3. 結果

酸素欠陥型 $LaNiO_3$ と水素の反応は反応初期においては反応確率 $r=10^{-2}$ となったが反応性が急激に低下した(Fig.1)。それに対し、 O_2 を予め反応させた後の水素との反応性は、予め反応させる酸素の量が増すにつれ、きわめて高くなった(Fig.2)。 $LaNiO_3$ はペロブスカイト構造をしており、酸素の出入りが容易であることが知られている。しかし、系内を超高真空にするため測定前に試料を熱脱ガスをを行い、試料の $LaNiO_3$ は酸素欠陥型になっていると考えられる。そこで、試料と水素の反応性が低い理由として、本来、電気伝導性が高い $LaNiO_3$ は酸素欠陥型になると電気伝導性が低下し半導体的とな

り²⁾、水素ガスが試料表面で解離ができなくなってしまうからと考えられる。酸素欠陥型の $LaNiO_3$ に酸素や水を反応させると、酸素欠陥層に酸素が戻り、試料表面が金属的な状態に近くなり、その後の水素との反応において、触媒作用が働き、表面で水素分子を解離し、水が生成されるため反応性が高くなると考えられる。

Fig.1 $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}-H_2$

Fig.2 $La_{n+1}Ni_nO_{3n+1}-O_2-H_2$

参考文献

- ¹H. Uchida et al., J. Less-Common Met. 172-174 (1991) 983
- ²C. N. R. Rao ., J. SOLID STATE CHEMISTRY 63 (1986) 139-147

'93 SAS Intelligent Symposium