水素吸蔵合金 LaNi₅-水素系の熱物性および反応特性 に関する実験的研究*

吉田 篤正^{*1}, 仲 恭 宏^{*2}, 大 北 勉^{*2}

Experimental Study on Thermophysical and Kinetic Properties of the LaNi₅-H₂ System

Atsumasa YOSHIDA, Yasuhiro NAKA, and Tsutomu OHKITA

Thermophysical and kinetic properties of the LaNi₅-H₂ system are investigated for the practical utilization of hydriding alloys. The measurements of the thermophysical properties are carried out by a transient hot-wire method along the P-C isotherms. The effective thermal conductivities of the system increase not only with the increase of the hydrogen gas pressure but also in the plateau region with the increase of the composition of the metal hydride. The specific heats of the metal hydride increase with the increase of the composition. The kinetic properties are measured under the isobaric and the isothermal conditions. The derived intrinsic chemical reaction rates indicate the difference in reaction mechanism between the absorption and the desorption processes.

Key Words: Thermophysical Property, Heat Conduction, Chemical Reaction, LaNi₅-H₂ System, Metal Hydride, Powders, Effective Thermal Conductivity, Specific Heat, Reaction Rate

1. 緒 言

金属水素化物の生成と分解に伴うエネルギー変換機能に注目し、水素吸蔵合金の多方面への応用が考えられている。それらの最適設計を行うためには、基礎的物性の詳細な研究が必要である。著者らは前報⁽¹⁾において、水素吸蔵合金として LaNi₅ を取り上げ、その平衡圧力-組成-温度特性(相平衡特性)が温度履歴によることを明らかにした。LaNi₅ は水素吸蔵合金の標準試料として有望である。

本研究では、まず、LaNi₅-水素系の有効熱伝導率、有効熱拡散率を非定常細線加熱法により、金属水素化物の組成に注目しながら測定した。有効熱伝導率については、これまでも二、三の報告例がある⁽²⁾⁽³⁾。しかし、試料が反応を伴う粉体であり、体積変化も起こすため、その測定方法は確立されておらず、それらの測定値には大きな差がある。また、その組成を特定していないなど問題点が多い。

次に、等温、等圧の条件下で LaNi₅-水素系の真の反応速度を測定し、組成、圧力および温度の関数とし

て表した。水素吸蔵、放出過程は、試料層の熱伝導性が悪い場合、一般に不均一反応である。このため、熱と物質移動の効果を伴った総括的な反応速度として表される場合が多く、実験系により異なった反応速度式となっている⁽⁴⁾⁽⁵⁾。

2. LaNi₅-水素系の熱物性

2.1 実験装置および実験方法 図1に実験装置の概略を示す。水素蓄圧器④、⑨は内容積がそれぞれ 1.00×10^{-3} 、 $1.50 \times 10^{-4} \text{ m}^3$ である。この二つの水素蓄圧器は水素の吸蔵量あるいは放出量に応じて使い分ける。圧力調整器⑤、背圧調整器⑥は以下で述べる反応速度を測定するときに使用する。圧力変換器⑦は定格圧力 10 MPa、精度 $\pm 0.25\%$ (フルスケール) である。微粉化した試料が配管系へ侵入するのを防ぐため、 $2 \mu\text{m}$ の気孔のある焼結フィルタ⑩を設ける。恒温槽⑫は設定温度の $\pm 0.13 \text{ K}$ 以内に制御できる。配管系統には内径 4.35 mm のステンレスチューブを用いる。図2は試料容器を示す。この容器をほぼ満たすように試料を静かに充てんした後、試料容器を図1に示すステンレス製の耐圧容器⑪の中に入れる。水素は円筒形焼結フィルタ③を通して試料①に供給される。熱電対④は接点が密着するように加熱用細線②に巻き付ける。熱

* 昭和62年7月23日 第8回日本熱物性シンポジウムにおいて講演、原稿受付 平成元年7月21日。

^{*1} 正員、京都大学工学部 (〒606 京都市左京区吉田本町)。

^{*2} 京都大学大学院。

電対の出力は増幅された後、記録される。図1に示す直流電源は加熱用細線をステップ状に加熱するときに用いる。この電源によって設定値の99.9%に達するのに要する時間は2 msec以内である。

水素ガスの純度は99.999%である。試料の重量は176.2 g、空げき率は実験前後で同じで0.52、見掛けの密度は $3.94 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ である。実験終了後の試料の代表粒径は約15 μm であった。試料はAlなどの不純物を0.2 wt.%含む。試料の活性化処理は313 K、2.0 MPa $\pm$ 500 Paの水素圧で20回行った。活性化後、測定値は水素吸蔵、放出の繰返し回数には依存しなかった。活性化処理および実験温度域は、相平衡特性が温度履歴の影響を受けない343 K未満である⁽¹⁾。

図1のバルブV5、V13で仕切られた領域はバルブV11およびバルブV7とV8、バルブV9とV10の間の領域に二つの部分、すなわち、水素蓄圧器を含む水

図1 実験装置の概略

図2 熱物性値を測定するための試料容器

素供給部、耐圧容器を含む反応部に分けられる。バルブV7~V10は熱物性値の測定を行う間常に閉じておく。試料の組成はバルブV11の開閉を行い、真空原点法を用いた容量法⁽¹⁾により求めた。組成(H/M)は合金に固溶している水素原子数 H とLaNi₅合金を構成している原子数 M の比で定義される。

上記の方法により平衡圧力-組成-温度線図(PCT線図)上の状態を規定した後、非定常細線加熱法⁽⁶⁾により有効熱伝導率、有効熱拡散率の測定を行う。細線による加熱のため試料層においてしだいに水素の放出反応が起こり始める。しかし、測定にその影響が現れる前に測定を終了する(おおむね1 s以内)ことができるため、試料全体が均一な圧力、組成の状態での測定値が得られる。測定中の温度上昇は2.5 K以内とした。

2.2 結果と考察 図3にLaNi₅-水素系の有効熱伝導率の水素ガス圧力依存性を示す。試料層内にある微小な空げきを満たしている水素ガスの熱伝導率が、それが無限空間にある場合と異なり圧力依存性を持つため⁽⁷⁾、水素ガス圧力が高くなるにつれてLaNi₅-水素系の有効熱伝導率は大きくなる。しかし、これだけでは説明できない急激な変化が限られた狭い圧力範囲で起こっている。この圧力範囲は各温度での吸蔵あるいは放出プラトー領域に対応する。そこでは、圧力変化は極めて小さいのに対して金属水素化物の組成が大きく変化する。図4に333 KにおけるLaNi₅-水素系の有効熱伝導率 k と組成 $C(=H/M)$ の関係を示す。この図4には平衡圧力-組成-等温線を併せて示す。組成の増加とともにほぼ直線的に有効熱伝導率が大きくなっているのがわかる。吸蔵と放出反応ではプラトー圧(PCT線図上のプラトー領域の平衡圧力)が異なるため、組成が同じであっても有効熱伝導率に差が現れる。なお、実験を行った温度範囲では温度に対する依存性は認められない。図3に見られるのと似た傾向が、TiMn_{1.5}-水素系に関して報告されている⁽⁸⁾。しかし、

図3 LaNi₅-水素系の有効熱伝導率の圧力依存性

定常法を用いて測定しているため、有効熱伝導率に与える水素ガス圧力と金属水素化物の組成の影響を直接的には分離できない。

図5に有効熱伝導率、有効熱拡散率の測定値より算出した熱容量を見掛けの密度で割って得られた比熱を水素ガス圧力の関数として示す。比熱も有効熱伝導率と同様にプラトー領域で大きな変化を示している。金属水素化物の熱容量は水素ガスのそれと比較して十分に大きいので、金属水素化物の組成が増加するにつれて金属水素化物そのものの比熱が大きくなると言える。限界組成では組成が零の状態の1.5倍程度大きい。断熱式熱量計を用いた測定結果でも同じ傾向を示すことが報告されている⁽⁹⁾。合金の比熱に関しては、そのモル比熱（分子熱）は成分元素の原子熱⁽¹⁰⁾に等しいというノイマン・コップの法則にほぼ従う場合が多いことが知られている。この法則を LaNi_5H_x (x は零から限界組成まで) に適用して比熱を求めてみると、その結果は本実験から得られる結果とは約10%程度の差が認められるが、この法則から LaNi_5H_x の比熱をほぼ予測できることが確認された。

図4 LaNi_5 -水素系の有効熱伝導率の組成依存性

図5 LaNi_5 -水素系の比熱

3. LaNi_5 -水素系の反応特性

3.1 実験装置および実験方法 図6は反応速度を測定するための反応容器を示す。この容器を図1に示す耐圧容器⑩の代わりに取付ける。直流電源⑬およびデータ記録のための装置類⑭～⑯以外の配管系統、その他は熱物性値の測定の場合と同じである。試料はT形継手①とステンレスチューブ②の間の約1.8 mmの狭い円筒状の空間につめる。反応容器は恒温槽に沈める。恒温水をチューブ②、③の中を強制的に循環させ、試料層の両側から反応熱を除去する。試料層の温度変化は ± 0.7 K以内に制御できた。試料層の温度は挿入した熱電対($\phi 0.5$ mm)によりモニタする。試料の重量は2.0 gと少量でもあり、反応容器内の反応は均一であると考えられる。

試料の活性化条件は熱物性値の測定の場合と同じである。活性化後、測定値は水素吸蔵、放出の繰返し回数には依存しなかった。

実験方法としては、まず、初期組成を熱物性値の測定のとくと同様にバルブV11の開閉を行い、真空原点法を用いた容量法⁽¹⁾により設定する。その後、バルブV11は反応速度の測定終了時まで閉じておく。バルブV11、圧力調整器⑤および背圧調整器⑥で仕切られた反応容器を含む反応部の圧力を、吸蔵時には圧力調整器、放出時には背圧調整器によって一定に保ちながら、反応終了時まで吸蔵時には水素供給部から反応部へ、放出時にはその逆方向へ水素を流し続ける。これらの調整器によって反応部が設定圧力の99%以上になるのに要する時間は1 s以内である。反応速度は水素供給部の圧力の時間変化を測定することにより求める。

3.2 結果と考察 反応速度を組成の時間変化 dC/dt で表すと、経験的に次式で表現できる。

$$dC/dt = K_i \cdot f(P) \cdot g(C) = K_p \cdot g(C) \quad \cdots \cdots (1)$$

ここで、 $f(P)$ は反応圧力 P の関数、 $g(C)$ は反応物質

図6 反応速度を測定するための反応容器

の濃度(組成) C の関数である。 K_p は反応速度定数, K_t は温度 T のみの関数である速度定数である。以下では反応速度と組成, 圧力, 温度の関係を順次示していく。

図7に吸蔵反応時の反応速度と組成の関係を示す。反応速度 dC/dt は組成 C が増加するにつれて, すなわち, 反応が進むにつれて大きくなり, $C=0.3$ 付近で最大値をとる。それ以後は反応が進むにつれてしだいに小さくなる。図7に示す圧力, 温度条件以外でもほぼ同じ傾向を示す。反応速度に対する組成依存性から見て, 固溶体相 (α 相) が水素で飽和された後の水素化物相 (β 相) への相転移反応が律速反応であると考えられる。したがって, 核生成と成長の理論を適用することができ, 次に示す反応速度式が導出される⁽¹¹⁾。

$$dC/dt = K_p \cdot n(1-C)\{-\ln(1-C)\}^{(n-1)/n} \dots (2)$$

ここで, n は反応形態を表す定数(反応次数)である。 n が取り得る数字の中で, $n=3/2$ のときには $C=0.28$ で最大値をとり, 実験結果とよい一致を示す。 n が $3/2$ であるのは, 初期の核数が一定で変化しないとするモデルにおいて, 核成長が三次元で拡散律速の場合である⁽¹¹⁾。そこで, 次式を反応速度式として決定する。

$$dC/dt = K_p \cdot 3/2(1-C)\{-\ln(1-C)\}^{1/3} \dots (3)$$

式(3)の反応速度定数 K_p は同じ圧力, 温度条件の一連の実験結果に最もフィットするように求められる。図7に示す実線は, その値が反応速度定数である場合

図7 反応速度と組成の関係(吸蔵反応)

図8 組成と反応時間の関係(放出反応)

に, 式(3)により計算して得られた反応速度-組成曲線である。

図8に放出反応時の組成と時間の関係を示す。その結果から反応速度は次式で容易に表される。

$$dC/dt = -K_p \cdot C \dots (4)$$

放出反応が吸蔵反応の逆反応であることを考慮すれば, 上式は式(2)において $n=1$ の場合に対応するのが理解できる。その反応は時間的および空間的に一定の確率で核が生成し, それ以上成長しないというモデルで説明される⁽¹²⁾。図8の実線は図7と同様な方法で得られた計算結果を表す。

図9に各圧力, 温度条件下での反応速度定数 K_p を示す。この図に示した以外に, 276, 293, 303 Kの各温度において吸蔵反応の実験を行っている。吸蔵, 放出反応のいずれの場合にも, 反応温度が等しい場合, 反応速度定数と反応圧力 P の間には線形の関係があり, 次式で表すことができる。

$$K_p = K_t \cdot (|P - P_e|/P_0) \dots (5)$$

ここで, P_e , P_0 はそれぞれプラトー圧, 標準気圧である。それぞれの温度において, 図9に示される異なる圧力条件下での実験結果に最もフィットするように, 温度のみの関数である速度定数 K_t を求める。そのとき, 式(5)によって計算される結果を表したのが図中の直線(破線は吸蔵反応, 実線は放出反応を表す)である。式(5)からも明らかなように, これらの直線において, 反応速度定数が零になるのは反応圧力がプラトー圧に等しいときである。

図10に速度定数 K_t の温度依存性を示す。アレニウス型の関数で表すことができる。

$$K_t = A \cdot \exp(-E_a/RT) \dots (6)$$

ここで, R はガス定数である。 A , E_a は定数であり, それぞれ, 吸蔵反応では 8.38 s^{-1} , $1.98 \times 10^4 \text{ kJ/mol H}_2$, 放出反応では $3.35 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$, 9.15 kJ/mol H_2 である。

図9 反応速度定数 K_p の圧力依存性

図 10 速度定数 K_t の温度依存性

式(3)~(6)により LaNi₅-水素系の真の反応速度を組成, 圧力および温度の関数として表すことができる。反応速度定数 K_p を式(5), (6)を用いて計算した結果を図 11 に圧力をパラメータとして示す。圧力一定の条件下において, 吸蔵反応ではある温度のとき, 反応速度は極大値を持ち, その圧力がプラトー圧になる温度で零となる。これは, 速度定数 K_t は式(6)から明らかなように, 温度が高くなるにつれて大きくなるが, プラトー圧も大きくなるため $P-P_e$ は小さくなるためと考えられる。放出反応では温度が高くなるにつれて, 反応速度は急増する。これは, 吸蔵反応と異なり設定圧力 P はプラトー圧 P_e より低いため, P_e-P も速度定数 K_t も温度が高くなるにつれて大きくなるためである。

4. 結 言

水素吸蔵合金 LaNi₅-水素系の熱物性値と反応速度を実験的に求めた。その結果, 以下のことが明らかになった。

(1) LaNi₅-水素系の有効熱伝導率はプラトー領域で金属水素化合物の組成の増加とともに大きくなる。

(2) LaNi₅H_x の比熱は組成の増加 (x の増大) とともに大きくなる。

(3) LaNi₅-水素系の真の反応速度は水素の吸蔵

図 11 反応速度定数 K_p の等圧線

と放出のそれぞれの反応モデルに対応する組成の関数として表すことができる。

最後に, 本研究を始めるにあたってご指導いただいた故国友孟元京都大学教授に深く感謝いたします。実験の遂行に助力を得ました京都大学の学生 原田雅樹, 廣瀬孝光両君に感謝する。なお, 本研究は文部省科学研究費の補助を受けて遂行されたことを付記する。

文 献

- (1) 吉田・ほか 2 名, 機論, 55-515, B(1989), 1975.
- (2) Onischak, J., ほか 2 名, *Proc. 1st World Hydrogen Energy Conf.*, (1976), 7 B-37.
- (3) Goodell, P. D., *J. Less-Common Met.*, 74(1980), 175.
- (4) Tanaka S., ほか 2 名, *J. Less-Common Met.*, 56(1977), 137.
- (5) Miyamoto, M., ほか 2 名, *J. Less-Common Met.*, 89(1983), 111.
- (6) 長島・ほか 2 名, 機論, 43-370(1977), 2268.
- (7) 例えば, Bauer, R. and Schlöder, E. U., *Int. Chem. Eng.*, 18(1978), 189.
- (8) Suda, S., ほか 2 名, *Int. J. Hydrogen Energy*, 6(1981), 521.
- (9) Ohlendorf, D. and Flotow, H. E., *J. Chem. Phys.*, 73(1980), 2937.
- (10) Touloukian, Y. S., *Thermophysical Properties of Matter (the TPRC Data Series)*, 4&6(1970), 750&312, Plenum.
- (11) Rudman, P. S., *J. Less-Common Met.*, 89(1983), 93.
- (12) Belkhir, L., ほか 4 名, *J. Less-Common Met.*, 73(1980), 69.