

3 章 均質化法による水素吸蔵合金の吸放出及び劣化機構の解明

3-1 序

最近、化石燃料の大量消費から環境汚染が進んでいる。そこで、水素はクリーンなエネルギーとして注目を浴びているが、その貯蔵法として水素吸蔵合金があげられる。しかし、水素吸蔵合金利用に対しては要求される技術が多い。例えば、水素吸蔵量、吸放出平衡圧差、活性化の容易さ、耐久性、プラトー領域、吸放出速度等である。これらの特性は大変重要であるが、水素吸放出の反応機構は未解明な部分が多い。特に、移動体での合金充填層の利用に対して、その圧力や温度制御による応答速度が要求されるため、反応特性が重視される。また、定置型に対しても、実験室レベルから大型化する場合、反応の正確な制御や合金の劣化状態等の管理が必要になる。そこで、本章では、合金の性状から反応速度を評価することを目的としている。

水素吸蔵合金の吸蔵・放出反応速度の定量化は、吸蔵時に発熱、放出時に吸熱を伴うことから大変重要であり、複雑な反応機構となる。最近、充填層内において吸放出速度を測定し、熱や水素移動の特性を検討している^{1,2)}。さらに、充填層内解析と測定値の比較により、圧力や温度、水素組成といった反応場を予測可能な数学モデルの提案を行っている。また、水素化メカニズムや水素移動を表現した多くの反応モデルが³⁻⁸⁾、粒子内の反応挙動を解明するため提案されている。特に、水素化反応において、 β 相（水素化物相）内の水素原子の拡散は反応律速となる可能性があるため、粒子内の水素移動機構は熱心に研究されている⁹⁻¹¹⁾。Fig.3-1 にこの律速段階の遷移を反応率に対して表現する。水素化が進行すると、点線で示すように水素の表面への吸着から内部への拡散となる。つまり、水素吸収過程に関して、反応状態（水素化率）や水素圧の制御条件によって、律速段階は水素分子の合金表面への化学吸着から α 相（固溶相）における水素原子の拡散に遷移する¹²⁾。さらに、系が平衡に達し、合金中の水素の濃度勾配が小さいとき、 β 相（水素化物相）内の水素原子の拡散が律速となる¹²⁾。しかし、Fig.3-2 のようなコアモデルがいくつか提案されているが、核生成、成長を単純に扱っているのが現状である。そこで、 β 相の核生成、成長や合金粒子中の水素の拡散、 α - β 界面での水素移動を微視レベルから正確に考慮する必要がある。

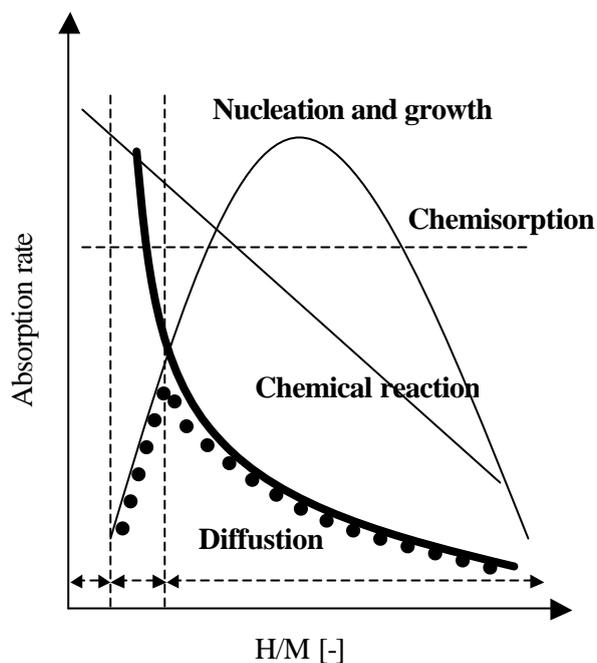


Fig.3-1 Hydrogen Absorption rate

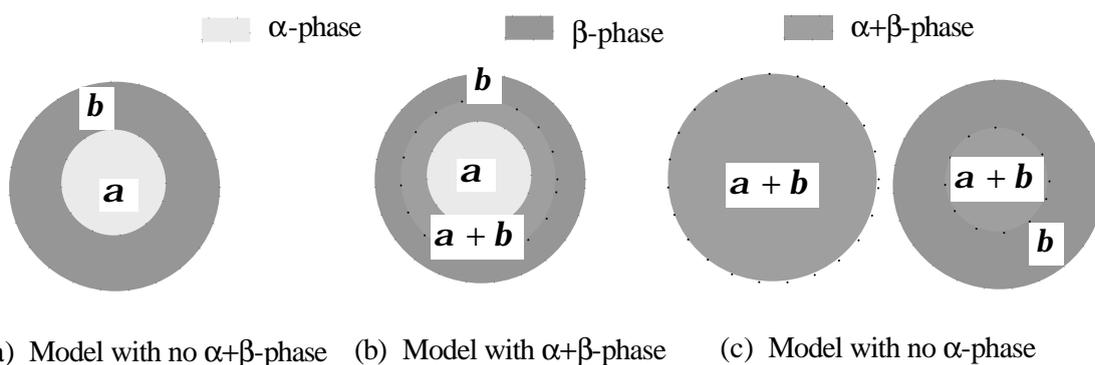


Fig.3-2 Model of hydriding reaction

水素吸蔵合金の劣化に関して、外的と内的の2つの要因があげられる。外的要因は水素ガスに含まれる不純物からであり、開放系(open-ended)のシステムで生じる。この不純物による合金粒子表面における被膜形成現象が吸蔵量や吸放出や表面への吸着における反応速度の低下を引き起こす¹³⁾。また、内的要因は粒子中の偏析や格子歪み、格子欠陥等からの微粉化であり、純粋な水素の使用でも吸放出サイクルの不安定さや可逆能力の低下を引き起こす¹⁴⁾。そこで、水素吸蔵合金の劣化メカニズムの検討を行い、これらの劣化が反応速度等の吸放出特性にどのような影響を及ぼすか検討しなければならない。さらに、 β 相の核生成は欠陥、空孔、転位、局所歪みのような微視構造に影響されることが知られている⁴⁾。

従って、被毒などの劣化に関して、微視構造を正確に考慮し、合金の速度、反応性の影響を考慮しなければならない。

以上のことから、合金粒子の反応特性や劣化機構を解明するために、微視レベル ($10^{-5}\sim 10^{-6}$ m) で組成等の微視構造を考慮し、巨視物性値として評価可能な均質化法¹⁵⁻¹⁸⁾を適用する。従来、この手法は複雑な微視構造をもつ材料に対して、応力解析や破壊判定、熱伝導率の推算に利用されている。現在、微視構造を正確に表現し、吸放出サイクル(H/D: Hydridding and Dehydridding cycles)に関して評価した数値モデルは皆無である。そこで、均質化法により、微視構造として合金粒子内の組成を考慮し、水素原子の拡散現象が評価可能であると考えた。つまり、巨視スケールに対して粒子の平均的な物性値を導入することによって、核生成モデル(NG: Nucleation and Growth model¹²⁾)を評価した。この平均化されたパラメータは、均質化拡散係数として律速段階を決定するために重要な因子となる。これらを実験値⁹⁾と比較することによって、NGモデルの検証を試み、吸放出メカニズムの解明を行った。

本章では、粒子内の水素の移動に関して、拡散方程式から均質化理論を定式化する。さらに、有限要素法を用いて、平均化パラメータである均質化拡散係数を算出する。この結果をもとに、合金の微視構造の変化と均質化物性値を相関させ、水素化反応における律速段階の遷移のメカニズムを明らかにする。最後に、微粉化や偏析(不均化反応)等の微視挙動が均質化拡散係数に及ぼす影響を検討する。

3-2 モデル

水素吸蔵合金の吸放出に関して、Fig.3-3のような核生成、成長モデルを考える。まず、吸蔵反応を、水素原子の合金表面への化学吸着、水素の拡散、 α 相の形成、 α 相過飽和後の β 相の核生成、 β 相の成長(層形成)と仮定する¹²⁾(Fig.3-3(a))。一方で、放出反応を α 相の核生成、成長であると仮定する(Fig.3-3(b))。それぞれ、 α 相及び β 相から構成されており、その界面を Γ とする。

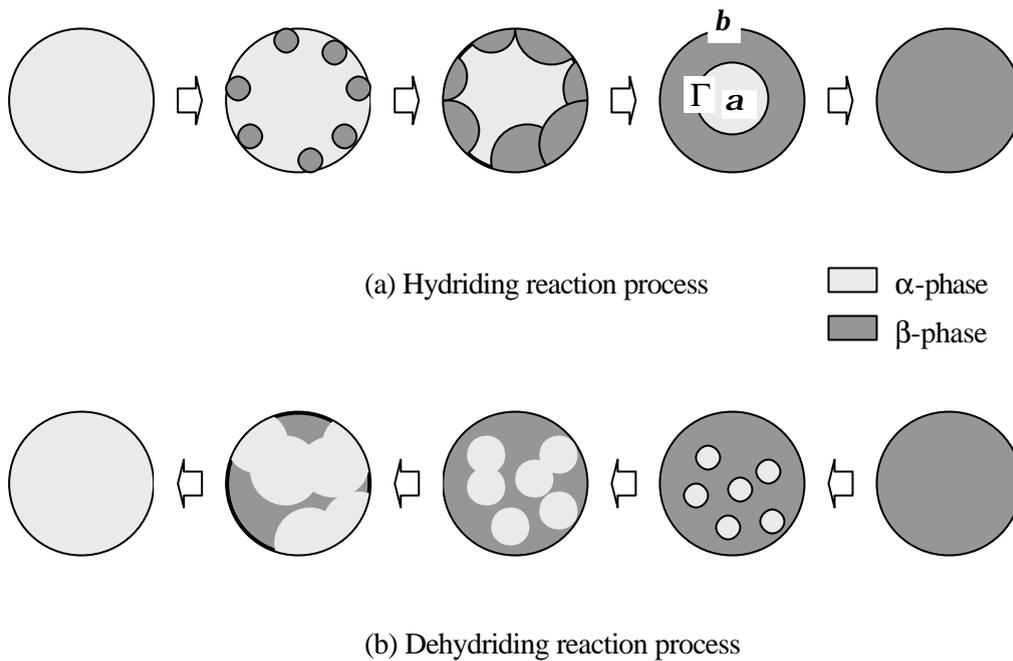


Fig.3-3 Schematic diagram of reaction process in this study

周期構造をもつ微視領域 Ω は巨視における代表長さ L を基準として十分小さいとする。

$$e = \frac{l}{L} \ll 1 \quad (3-1)$$

ここで、 e は巨視と微視のスケール比を表す。本解析において、 l は合金粒子の直径を表し、スケール比は 10^4 - 10^6 程度となる。

マルチスケールの拡散問題に対して、定常状態を仮定すると、各相及び界面に関する式は以下のように表現される。

$$-\frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(d_a \frac{\partial C_a}{\partial x_j^*} \right) = s_a \quad \text{in } \Omega_a \quad (3-2)$$

$$-\frac{\partial}{\partial x_j^*} \left(d_b \frac{\partial C_b}{\partial x_j^*} \right) = s_b \quad \text{in } \Omega_b \quad (3-3)$$

$$-d_a \frac{\partial C_a}{\partial x_j^*} n_j = -d_b \frac{\partial C_b}{\partial x_j^*} n_j \quad \text{on } \Gamma \quad (3-4)$$

$$-d_a \frac{\partial C_a}{\partial x_j^*} n_j = k(C_a - C_b) \quad \text{on } \Gamma \quad (3-5)$$

ここで、 C 及び d は水素原子の濃度、水素の合金の内拡散係数を示す。また、 n 及び k は、領域 α Ω_a に対する境界 Γ での法線ベクトル、 α - β 界面における物質移動係数を表す。上式は一般形を示しており、合金充填層では局所領域における生成項 s は考慮してない。

さらに、以下に示す無次元パラメータを導入する。

$$y \equiv \frac{x^*}{l}, \quad \mathbf{q} \equiv \frac{C}{\Delta C}, \quad D \equiv \frac{d_b}{d_a} \quad (3-6)$$

ここで、 ΔC は巨視領域における外部参照濃度差である。

式(3-6)の無次元パラメータを用いると式(3-2)-(3-5)は以下のように変形できる。

$$-\frac{\partial}{\partial y_j} \left(\frac{\partial \mathbf{q}_a}{\partial y_j} \right) = S_a \quad \text{in } \Omega_a \quad (3-7)$$

$$-\frac{\partial}{\partial y_j} \left(d \frac{\partial \mathbf{q}_b}{\partial y_j} \right) = S_b \quad \text{in } \Omega_b \quad (3-8)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{q}_a}{\partial y_j} n_j = -d \frac{\partial \mathbf{q}_b}{\partial y_j} n_j \quad \text{on } \Gamma \quad (3-9)$$

$$-\frac{\partial \mathbf{q}_a}{\partial y_j} n_j = \text{Sh}(\mathbf{q}_a - \mathbf{q}_b) \quad \text{on } \Gamma \quad (3-10)$$

この時、無次元生成項及び内部 Sh 数はそれぞれ以下ようになる。なお、内部 Sh 数は α - β 界面における水素移動の指標となる。

$$S_a \equiv s_a \frac{l^2}{d_a \Delta C}, \quad S_b \equiv s_b \frac{l^2}{d_b \Delta C}, \quad \text{Sh} \equiv \frac{kl}{d_b} \quad (3-11)$$

式(3-7), (3-8)に重み関数 n をかけ、グリーン公式を適用し、領域 Ω で積分することによって次式を得る。

:

$$\int_{\Omega_a} \frac{\partial n_a}{\partial y_j} \frac{\partial q_a}{\partial y_j} dy - \int_{\Gamma} n_a \frac{\partial q_a}{\partial y_j} n_j ds = \int_{\Omega_a} S_a n_a dy \quad (3-12)$$

$$\int_{\Omega_b} D \frac{\partial n_b}{\partial y_j} \frac{\partial q_b}{\partial y_j} dy + \int_{\Gamma} D n_b \frac{\partial q_b}{\partial y_j} n_j ds = \int_{\Omega_b} S_b n_b dy \quad (3-13)$$

式(3-12), (3-13)を式(3-9), (3-10)に適用すると微視領域における無次元化された次式となり、この式を均質化理論で展開することになる。

$$\int_{\Omega} a \frac{\partial n}{\partial y_j} \frac{\partial q}{\partial y_j} dy - \int_{\Gamma} \text{Sh}[n][q] ds = \int_{\Omega} S n dy \quad (3-14)$$

ここで、 $y \in \Omega_a$ のとき $a=1$ 、 $y \in \Omega_b$ のとき、 $a=D$ ($D=d_b/d_a$) となる。

均質化法をマルチスケール解析として式(3-14)に適用するとき、巨視及び微視の座標である2変数 x, y を含む無次元濃度場 $q(x, y)$ を用いる。ここで、 x は以下のような無次元数である。

$$x \equiv \frac{x^*}{L} \quad (3-15)$$

ここで、無次元濃度場、重み関数に対して、以下の漸近展開理論を用いる。

$$q(x, y) = q_0(x, y) + \epsilon q_1(x, y) + \epsilon^2 q_2(x, y) + \dots \quad (3-16)$$

$$n(x, y) = n_0(x, y) + \epsilon n_1(x, y) + \epsilon^2 n_2(x, y) + \dots \quad (3-17)$$

それぞれ $q(x, y), n(x, y)$ は y に関して周期性を示し、 x, y は独立変数として扱われ、2変数の偏微分演算子は以下ようになる。

$$\frac{\partial}{\partial y_j} = \frac{\partial}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial}{\partial x_j} \quad (3-18)$$

このチェーンルールを用いて、式(3-16), (3-17)を式(3-14)に代入する。

$$\int_{\Omega} a \left(\frac{\partial \mathbf{n}_0}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}_0}{\partial x_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial x_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{n}_2}{\partial y_j} \right) \left(\frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial y_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_j} + \mathbf{e} \frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial y_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{q}_1}{\partial x_j} + \mathbf{e}^2 \frac{\partial \mathbf{q}_2}{\partial y_j} \right) dy \quad (3-19)$$

$$+ \int_{\Gamma} \text{Sh}[\mathbf{n}_0 + \mathbf{e}\mathbf{n}_1 + \mathbf{e}^2\mathbf{n}_2][\mathbf{q}_0 + \mathbf{e}\mathbf{q}_1 + \mathbf{e}^2\mathbf{q}_2] ds = \int_{\Omega} S(\mathbf{n}_0 + \mathbf{e}\mathbf{n}_1 + \mathbf{e}^2\mathbf{n}_2) dy$$

$\mathbf{e} \rightarrow 0$ とする均質化プロセスから \mathbf{e} に関する漸化式を解く。ここで、 $\text{Sh} = O(\mathbf{e}^0)$ (i.e., $\mathbf{e} \ll \text{Sh} \ll 1/\mathbf{e}$)、 $S = O(\mathbf{e}^2)$ と仮定し、 \mathbf{e}^2 に関する項から次式を得る。

$$\int_{\Omega} a \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \left(\frac{\partial \mathbf{n}_0}{\partial x_j} + \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \right) dy + \int_{\Gamma} \text{Sh}[\mathbf{n}_1][\mathbf{q}_1] ds = 0 \quad (3-20)$$

ここで、巨視と微視の濃度場 $\mathbf{q}_0(x)$ 、 $\mathbf{q}_1(x, y)$ を結びつける関数 $c(y)$ を次式のように定義する。

$$\mathbf{q}_1(x, y) = -c_p(y) \frac{\partial \mathbf{q}_0(x)}{\partial x_p} \quad (3-21)$$

この特性関数 $c(y)$ は式(3-20)に対して周期解を持っており、各要素に対して単一濃度勾配を与えた時の解に相当する。式(3-20)に式(3-21)を代入すると、本解析で解く方程式が得られる。

$$\int_{\Omega} a \left(\mathbf{d}_{jp} - \frac{\partial \mathbf{c}_p}{\partial y_j} \right) \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_p} dy = \int_{\Gamma} \text{Sh}[\mathbf{n}_1][\mathbf{c}_p] \frac{\partial \mathbf{q}_0}{\partial x_p} ds \quad (3-22)$$

この式を簡略化すると、最終的に次式が得られ、有限要素を用いて特性関数 $c(y)$ を解く。

$$\int_{\Omega} a \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_j} \frac{\partial \mathbf{c}_p}{\partial y_j} dy + \int_{\Gamma} \text{Sh}[\mathbf{n}_1][\mathbf{c}_p] ds = \int_{\Omega} a \frac{\partial \mathbf{n}_1}{\partial y_p} dy \quad (3-23)$$

上式で得られた特性関数 $c(y)$ から、巨視の物性値として、均質化拡散係数を以下のように算出する。

$$D^H = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} a \left(\mathbf{d}_{pq} - \frac{\partial \mathbf{c}_q(y)}{\partial y_p} \right) dy \quad (3-24)$$

用いたユニットセルは直交の有限要素メッシュであり、デジタルイメージ¹⁹⁾によってβ相の核生成、成長を考慮している。節点数及び要素数は、妥当性の検討し、それぞれ 50000, 47000 程度とした。本解析では初期核生成数やα-β界面における水素原子の移動の指標である内部 Sh 数を変更して、それらの影響を均質化拡散係数から検討する。

3-3 結果と考察

3-3-1 吸収反応

水素化反応に対して、β相の核生成、成長反応が均質化拡散係数に及ぼす影響を解析した。Fig.3-4 はβ相の核生成後のユニットセルを示す。それぞれ1つの粒子面に生成する初期核生成数 n を変更した。この時、初期核は規則正しく配置し、初期核に対して放射状にβ相が生成すると仮定し、初期の表面の核生成数による成長の違いが均質化拡散係数に及ぼす影響について解析した。ここで、α及びβ相の拡散係数は $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ の実験データから、それぞれ $d_a = 8.6 \times 10^{-13}$ $d_a = 3.1 \times 10^{-14}$ m^2/s ⁹⁾ とする。Fig.3-5 にそれぞれ(a)Sh = 0.01、(b)Sh = 100 について、水素組成 H/M (atomic Hydrogen / Metal ratio) が均質化拡散係数 D^H に及ぼす影響について示す。(a)について、均質化拡散係数は H/M 対して核生成数が多くな

るほど急激に減少する。内部 Sh 数が小さい場合 ($Sh = 0.01$)、 α - β 界面をほとんど水素原子が通過せず、 α 相内の拡散係数は β 相内と比べて大きいため、 β 相の層(closed layer)形成や層の厚さが合金粒子内の水素の移動に対して重要であることを示している。 β 相の層形成が行われるとすぐに、水素化反応は拡散係数の低い粒子表面の β 相に限定される。このため、核生成数の多いほうが早く減少し、層形成によってほぼ一定値となる。例えば、核生成数 121 では水素組成 $H/M=0.25$ で β 相の層形成が起きる。つまり、内部 Sh 数の小さい場合、 α - β 界面を通過する水素原子が少ないため、層形成によって水素化反応が停止してしまう可能性がある。Fig.3-6 に初期核生成数の違いによる β 相の層形成を示す。吸蔵反応に対して、核生成数が多いほうが、より早く層の形成が起こるため、初期核生成数が重要な役割を示す。平衡圧と操作圧差が大きい場合、欠陥や空孔等が生成し⁴⁾核生成が促進されることが知られており⁶⁾、圧力の制御が核生成数を介して間接的に反応速度に影響を与えることが示された。核生成数についてまとめると、 β 相の核生成が困難であるなら、粒子表面の α 相からの水素原子の拡散による過飽和領域(Supersaturation region)が生成しやすくなり、 β 相への析出が起こりやすくなる。しかし、核生成数が多く、層形成がすぐに形成されてしまうと、過飽和領域が存在しにくくなり、 β 相の成長が遅れることになる。

一方、内部 Sh 数が大きい場合は、均質化拡散係数は β 相の核生成数に関係なく H/M のみに影響する(Fig.3-5(b))。内部 Sh 数が大きく ($Sh=100$)、 α - β での水素移動は十分であり、Fig.3-6 のような層の形成が起きるものの、その形成の影響は少ないためと考えられる。

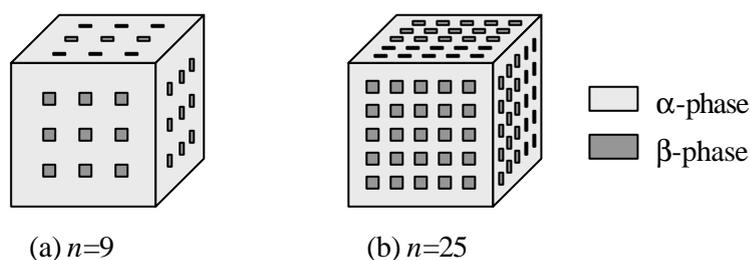
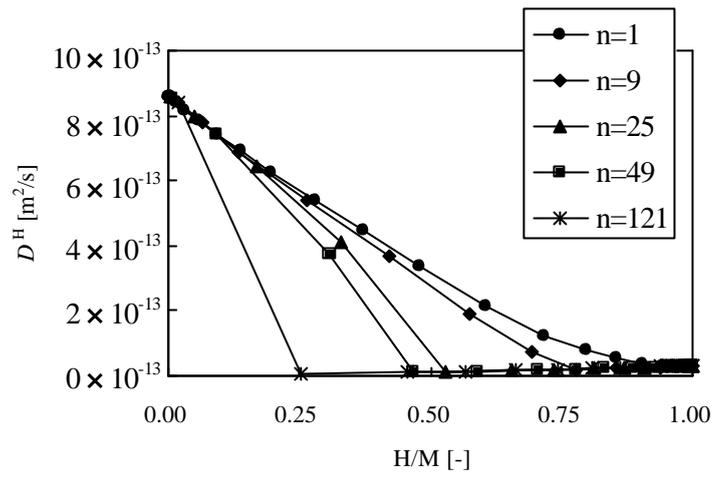
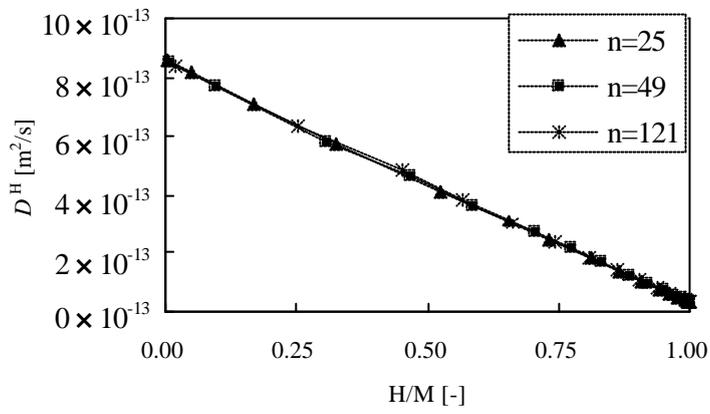


Fig.3-4 Local cell for the hydriding particle



(a) Sh=0.01



(b) Sh=100

Fig.3-5 Effect of H/M on the homogenized diffusion coefficients in hydriding process

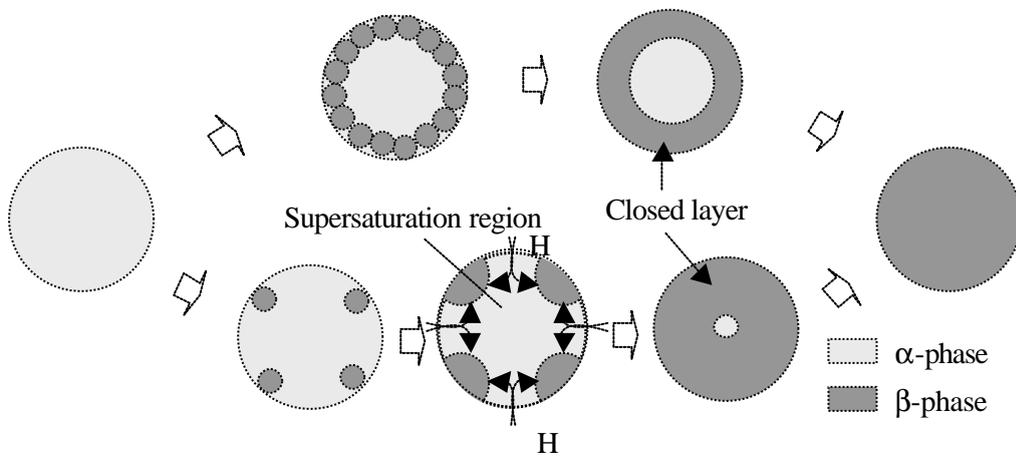


Fig.3-6 Hydriding mechanism by difference of the nuclei number

Fig.3-7 に初期核生成数 $n=25$ 、内部 Sh 数変更して均質化拡散係数の解析を行った。図中の曲線で囲まれた部分は β 層の層形成部分を示す。内部 Sh 数増加、つまり、 α - β 界面間の水素移動が促進されるにつれて直線に近づいており、層形成の重要度は内部 Sh 数の増加とともに少なくなることを示している。従って、Fig.3-4 及び Fig.3-6 より、核生成数が少なく、内部 Sh 数が大きい場合、水素化反応が促進されることがわかった。

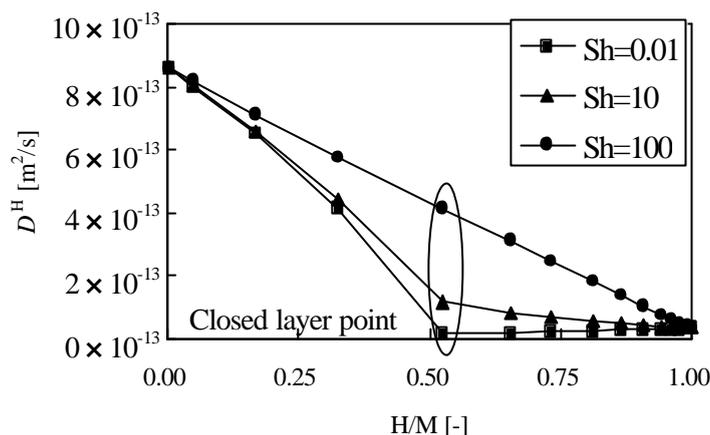


Fig.3-7 Effect of Sh number on the homogenized diffusion coefficients in hydriding process ($n=25$)

今回、Fig.3-4 に示すように、 β 相の核を等間隔に配置している。しかし、核生成反応は不均一反応であり⁴⁾、乱数を用いてランダムに粒子表面に初期核を配置した。核生成数 $n=25$ 、内部 $Sh=1$ の場合について Fig.3-8 に示す。それぞれ線は規則正しく配置した場合、点はランダムに配置した場合である。ランダムに配置した場合においても、層形成に向かって減少し一定となる傾向を示した。両者に大きな違いがみられないことから、規則的に配置しても、解析結果に対して影響はないことがわかる。つまり、均質化拡散係数は核の分布よりも核生成数に大きく依存する。

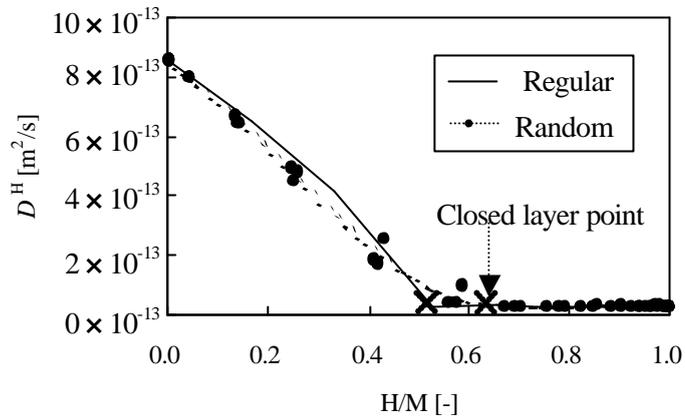


Fig.3-8 Effect of H/M on the homogenized diffusion coefficients when nuclei are formed at random in hydriding process ($n=25$)

3-3-2 放出反応

吸収反応の β 相の核生成を考えたが、水素放出反応に対しては、 α 相の核生成を考える¹⁾。つまり、Fig.3-9に示すように、1つのセルに対して生成する核数を n として、初期核から放射状に α 相が広がっていく水素放出機構を考えた。

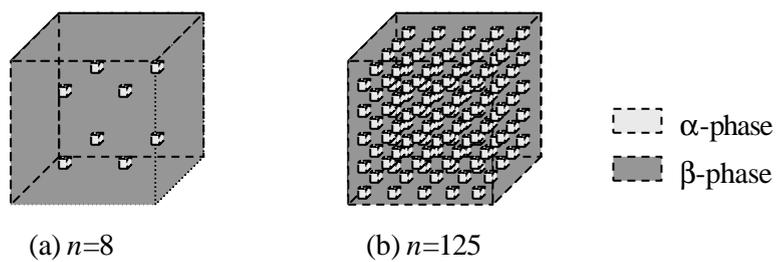
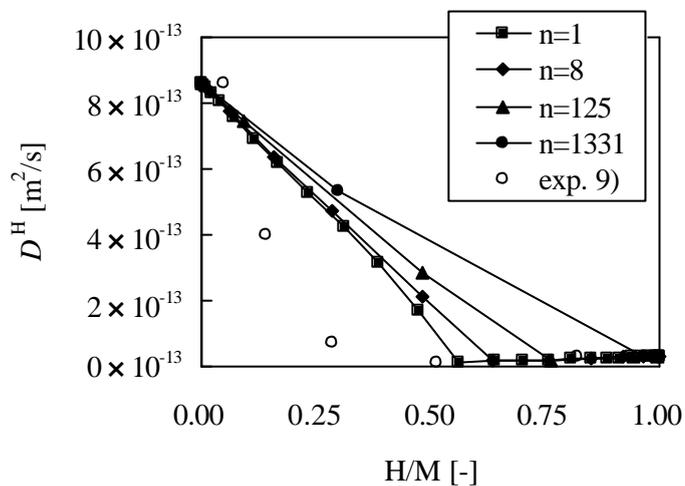
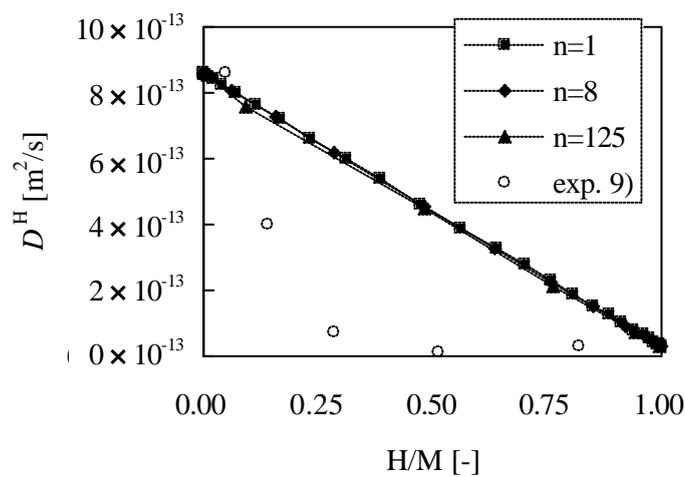


Fig.3-9 Local cell for the dehydriding particle

Fig.3-10 に α 相の核生成数が均質化拡散係数 D^H に及ぼす影響について示す。内部 Sh 数が小さい場合($Sh=0.01$)、つまり、 α - β 界面間の水素移動が少ない場合、均質化拡散係数 D^H は水素放出に対し (H/M 減少方向) 隣の α 相と結合し、 α 相が粒子表面に析出するところから急激に増加する。また、Fig.3-11 に示すように、内部に生成する α 相の核生成数が多いほうが、より早く隣接の α 相と結合し粒子表面に析出するため、放出の初期段階から均質化拡散係数は大きくなる。一方、内部 Sh 数が大きい場合($Sh=100$)、 α 相の初期核生成数に関係なく組成 H/M に対して線形の関係が得られる。これは Fig.3-5(b)の水素吸収反応と同様に、 α - β 界面間の水素移動が多いためである。



(a) $Sh=0.01$



(b) $Sh=100$

Fig.3-10 Effect of H/M on the homogenized diffusion coefficients in dehydriding process

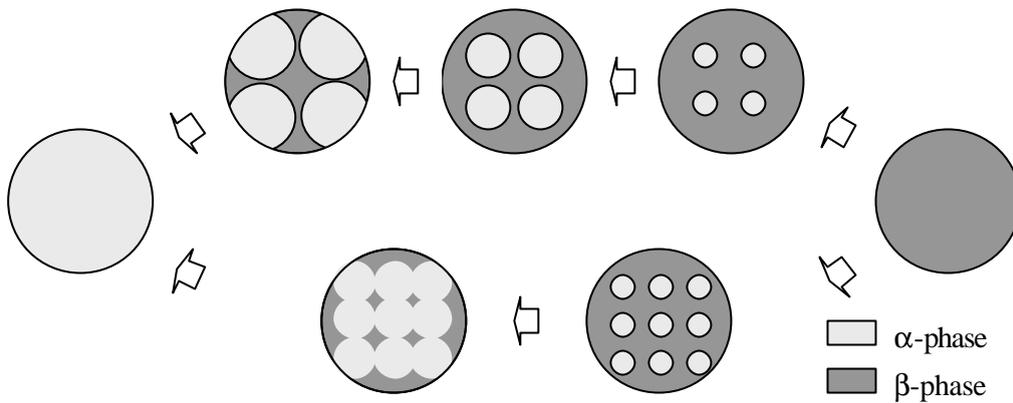


Fig.3-11 Dehydriding mechanism by difference of the number of nuclei

しかし、Fig.3-10(a),(b)は実験値⁹⁾と比較して大きな違いが得られる。そこで、Fig.3-10(a)で得られたように、 α 相の核生成数が少ないほど実験値と一致しているため、Fig.3-12のような新たな水素放出モデルを考えた。つまり、水素放出段階の最後まで、 α 相の析出が困難であると仮定した。Fig.3-13に各内部 Sh 数における組成 H/M と均質化拡散係数との関係について示す。内部 Sh 数 1~10 で実験値と良好に一致した。つまり、この値から α - β 界面間の水素移動が少ないことを示している。これは、格子間隔の広い β 相から狭い α 相への水素の移動が困難なことを裏付けている。また、Fig.3-12のような水素放出モデルと一致したことから、 α 相の初期核生成数は少なく、最後まで α 相が表面に現れにくいと考えられる。このような結果から、水素放出機構を予測した。まず、水素の放出過程には Fig.3-14(a),(b)に示す2種類の機構が考えられる。 β 相から α 相へ水素が移動し α 相の表面から水素が放出される場合(a)と β 相の表面から放出され、その部分を補うように水素が移動する場合(b)である。本解析により、 α - β 界面間の水素移動が少ないこと及び最後まで α 相が表面に現れにくいことから水素放出過程は(b)であると予測できる。

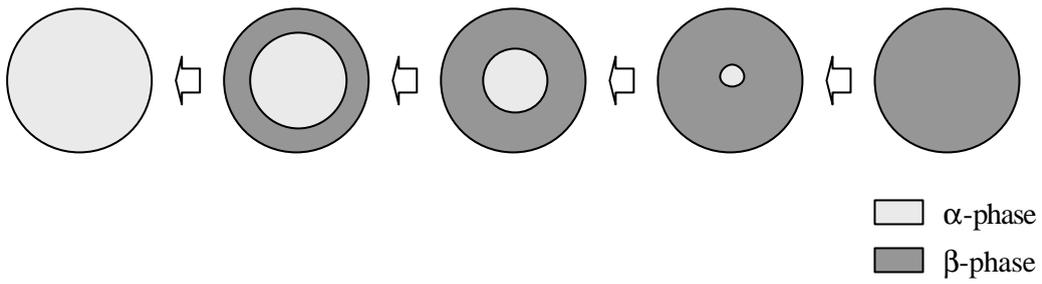


Fig.3-12 Schematic diagram of dehydrating reaction process

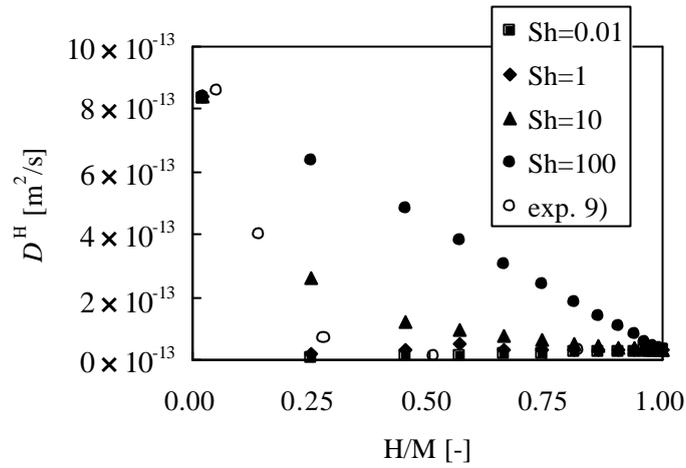


Fig.3-13 Effect of Sh number on the homogenized diffusion coefficients in dehydrating process

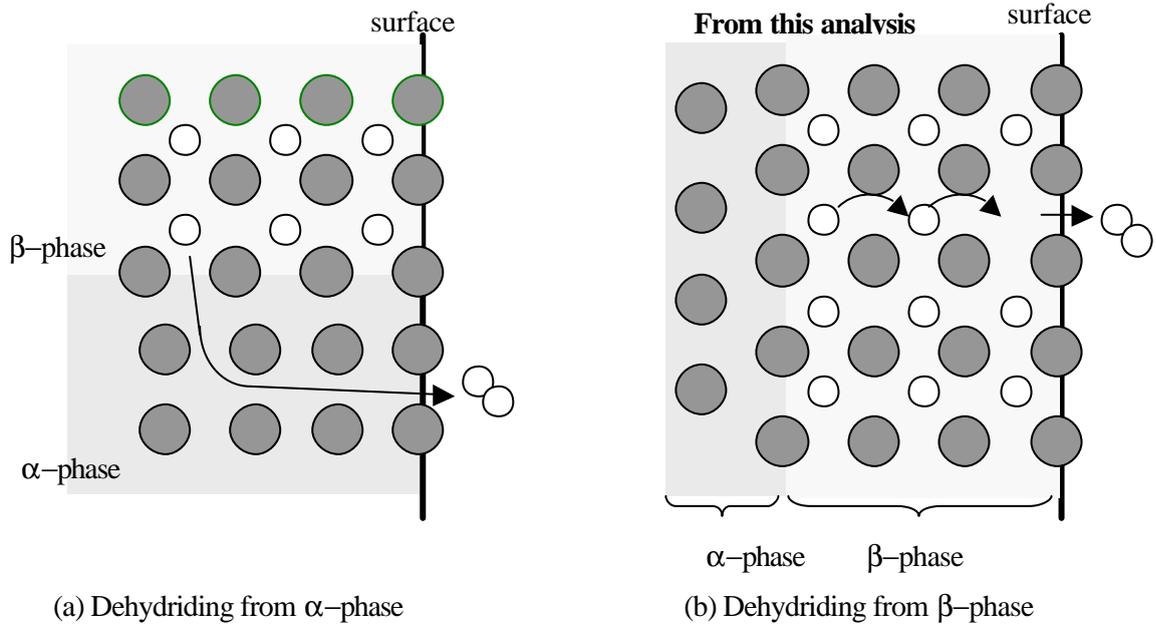


Fig.3-14 Predicted dehydrating process

3-3-3 劣化反応

水素吸蔵合金の吸放出サイクルを繰り返す時、欠陥、空孔、転位、局所歪み等から微粉化や偏析現象を引き起こす。さらに、水素ガスに含まれる不純物による合金粒子表面における被膜現象が吸蔵量や表面への吸着における反応速度の低下を引き起こす¹³⁾。そこでこれらの微視構造の変化を考慮し、劣化メカニズムの解明を行った。

(a) 微粉化

この解析において、微粉化は代表長さ l の減少を意味し、これは式(3-11)において内部 Sh 数の減少である。Fig.3-7 の吸蔵反応や Fig.3-13 の放出反応における結果が示すように、拡散係数が小さくなり不利な方向に働くと考えられるが、微粉化による粒子径の減少は0.1倍程度であり、影響は小さい。さらに、粒子径減少により熱歪みや欠陥に依存する1粒子あたりの核生成数は減少することが予測される。これは Fig.3-5 に示すように吸蔵反応においては有利に働くと考えられる。なお、微粉化による粒子径の減少は式(3-1)においてスケール比を減少させる。これは均質化理論を正確にする方向に働くことになる。

(b) 酸化被膜

H₂O や O₂ による合金の劣化機構は、酸化膜の厚さやトラップされた酸素濃度による表面における拡散係数の低下があげられる。AB₅系の合金では酸化膜は A₂O₃, A(OH)^{320,21)}となり、内部拡散係数の低下だけでなく、表面への吸着速度や吸蔵量の低下があげられる。今回は、拡散係数の低下に注目し解析を行った。Fig.3-15 に示すようにユニットセルを用い、酸化膜の厚さ w/l (0-0.027)^{20,21)} 及び酸化膜中の水素の拡散係数 D_0 ²²⁾ を変更した。Fig.3-16 に均質化拡散係数と酸化膜厚さの関係を示す。なお、 α 相-酸化被膜間の内部 Sh 数については金属-酸素間の水素原子が進入することは困難であり、Fig.3-13 で予測した α - β 界面間の値と同程度かそれ以下と考え、Sh=1 とした。酸化膜は厚さに関係なく少しでも全体を覆うと急激に均質化拡散係数は低下し、酸化膜中の拡散係数 D_0 に強く依存している。ここで、 $D_0=8.6 \times 10^{-13}$ において厚さが増えると均質化拡散係数が大きくなる原因は、Sh 数が小さく、水素の拡散が酸化膜に限定されているためであり、酸化膜が厚くなるにつれて、 $D^H=8.6 \times 10^{-13}$ に近づく。以上のことから、酸化膜の被覆面積に関する考察が必要であると考え、Fig.3-17 のようなユニットセルを用い、酸化膜が表面に覆われる比 A_0/A (oxide layer area / surface area) を変更し解析を行った。この時、酸化被膜の厚み w/l は 0.027^{20,21)} としている。

Fig.3-18 が示すように、酸化膜が 70-80% 程度表面を覆うと、急激に均質化拡散係数は減少する。以上の結果より、水素の粒子内部への拡散に関しては、酸化膜の厚みよりも覆われる比表面積が重要であることを示した。しかし、同時に粒子表面への水素の吸着速度や吸蔵量への影響も大きいことが考えられ、今後、水素吸蔵合金の劣化実験による吸放出速度や吸蔵量、表面状態の観察等の測定結果からの比較検討を行い、より詳細な考察が望まれる。

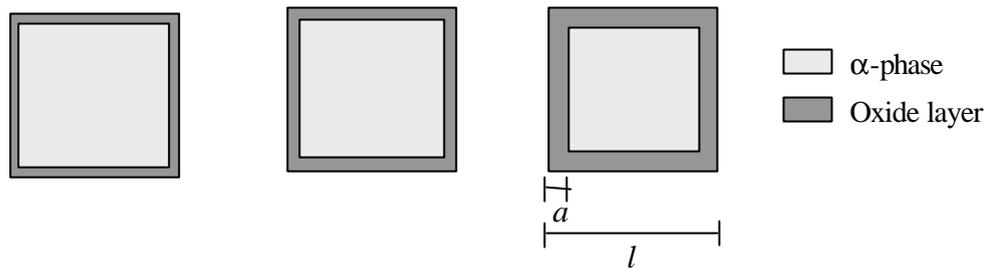


Fig.3-15 Local cell including oxide layer

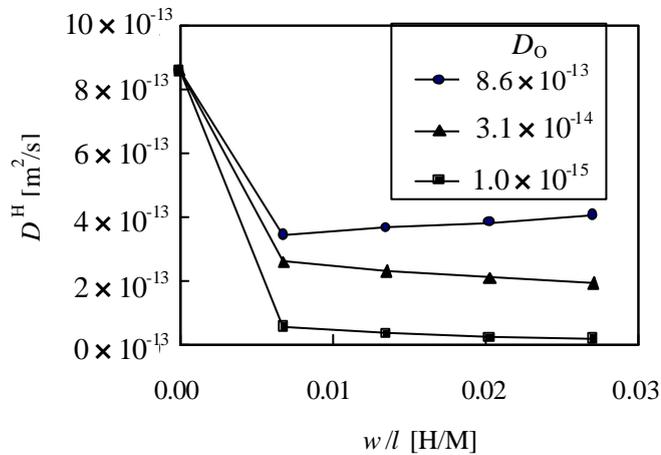


Fig.3-16 The relation between the thickness of oxide layer and D^H

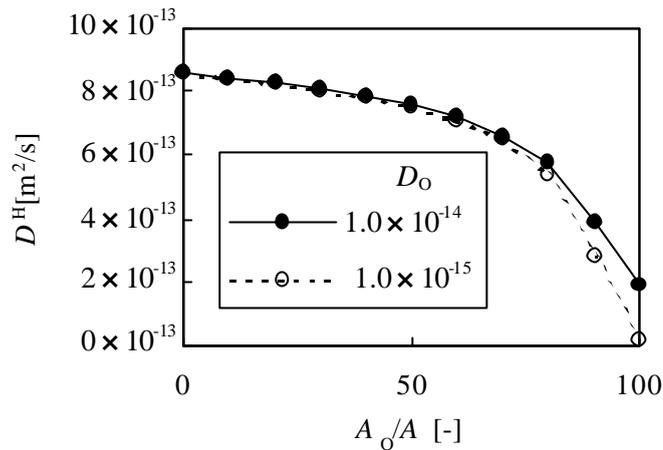


Fig.3-18 The relation between covered area ratio and D^H

(c) 偏析反応

水素吸蔵合金は吸蔵（冷却）、放出（加熱）サイクル中に、内的な要因を受けやすく微視歪みや格子欠陥を生じる。この乱雑さによりβ相の不均一核生成⁴⁾が生じやすくなる可能性がある。さらに、不均一核生成を含む吸放出を繰り返すことにより、 AB_5 系の合金はそれぞれA,B リッチ層に分離される偏析反応¹⁴⁾を引き起こす。この時、Fig.3-15, 17で示したような酸化膜と同様の考え方をすれば、本手法で解析し平均化物性値を求めることができ、粒子表面の偏析が生じている面積が重要であると予測できる。しかし、現在のところ偏析する割合等の測定データは得られておらず、詳細な考察には至っていない。

3-4 結論

本章では、均質化法から得られた拡散係数から水素吸蔵合金の吸放出メカニズムを検討した。吸収反応において、粒子表面におけるβ相の層形成が律速段階に大きな影響を与えることを示した。つまり、β相の核生成数が多いほど層形成が速く進行し、α-β界面の水素移動が少ない場合、吸収反応が阻害されることを示した。従って、核生成数を抑制することが、反応促進のために重要である。

放出反応に関して、実験値との比較からα-β界面の水素移動が少ないことを示した。さらに、α相の核生成数の比較から、粒子表面にα相が析出しやすいほど拡散係数に有利であることを示した。しかし、実験値との比較から、放出の最終段階までα相が析出しない放

出メカニズムであると予測した。

劣化反応に関して、酸化被膜が均質化拡散係数に及ぼす影響について検討し、酸化膜の厚みよりも粒子表面に対する被覆面積に強く影響することを示した。偏析反応に対しても、同様の解析が可能であり、表面の偏析面積の影響が大きいと予測されるが、測定データの不足から詳細な検討には至っていない。

Nomenclature

a	ratio of diffusion coefficients	[-]
C	concentration of hydrogen	[mol/m ³]
ΔC	imposed concentration of hydrogen	[mol/m ³]
D	nondimensional diffusion coefficients	[-]
d	dimensional diffusion coefficients	[m ² /s]
k	interfacial mass transfer coefficient	[m/s]
L	characteristic macroscopic length	[m]
l	characteristic microscopic length	[m]
n	number of nuclei	[num.]
\mathbf{n}	unit normal to Γ	
S	nondimensional source term	[-]
s	volumetric rate of source term	[mol/(m ³ s)]
Sh	internal Sherwood number	[-]
x	nondimensional macroscale variable	[-]
x^*	dimensional macroscale variable	[m]
y	nondimensional microscale variable	[-]
\mathbf{c}	particular solution for C	[m]
\mathbf{d}	identity matrix	
\mathbf{e}	small parameter (l/L)	[-]
Γ	common boundary of the two media	
\mathbf{n}	weight function	[mol/m ³]
\mathbf{q}	concentration	[-]
Ω	domain	

Subscripts

p	number of spatial dimension
q	number of spatial dimension
\mathbf{a}	\mathbf{a} phase
\mathbf{b}	\mathbf{b} phase
0,1,2	Asymptotic expansion indices

Superscripts

H	Homogenized parameter
---	-----------------------