

技術報告

Pd系合金の水素化に伴う電気抵抗測定装置の作製

中澤峻幸¹⁾, 原正憲²⁾, 赤丸悟士²⁾, 西村克彦¹⁾, 松山政夫²⁾

1) 富山大学 工学部

〒930-8555 富山市五福 3190

2) 富山大学 水素同位体科学研究センター

〒930-8555 富山市五福 3190

Performance Test of Electrical Resistance Measurement Apparatus for

Pd Alloy Hydrides

Takayuki Nakazawa¹⁾, Masanori Hara²⁾, Satoshi Akamaru²⁾,

Katsuhiko Nishimura¹⁾, Masao Matsuyama²⁾

¹⁾Faculty of Engineering, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

²⁾Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received October 9, 2008; accepted February 23, 2009)

Abstract

A vessel was designed to examine changes in electrical resistance of hydrogen-absorbing alloys to hydrogen gas absorption. Performance tests on the designed vessel were carried out using palladium and its alloys. The equilibrium pressure and relative resistance-composition curves of palladium obtained by using the vessel agreed with values the reported in the literature. The designed vessel can therefore be used for simultaneous measurements of relative electrical resistance and equilibrium pressure.

1. 緒言

水素の貯蔵と供給への利用が期待される水素吸蔵合金では、水素の供給圧力とその際の温度を支配する水素化物生成時の自由エネルギー変化の大きさが重要である。このエネルギー変化を知るためには水素圧力と組成の等温線を測定するか、熱量計で反応熱を測定する必要がある。しかし、これらの測定は煩雑であり、多くの材料を系統的に測定するのに適していない。このため、金属水素化物の生成エンタルピーを推定する様々な方法が提案されている。現在までに提案されている方法では水素化物の生成エンタルピーを定性的に評価することができても、定量的評価には使用できないのが現状である。そこで、定量的な評価に使用できる水素化物生成エンタルピーの評価方法の確立が望まれている[1]。

水素化物の安定性は水素原子と金属原子の結合の強さによることから、水素化物の生成に伴う電子状態の変化を知ることは重要である。この変化は光電子分光やバンド計算により研究されている。例えば、PdとPdHのバンド計算[2, 3]によれば水素化に伴う電子状態の変化は次のように描写される。Pdに吸収された水素の軌道はPdの4dバンドの下に結合性のs軌道として形成される。この際、水素によりPd中に持ち込まれた電子はPdのフェルミレベルを押し上げる。金属Pdのフェルミレベルは4dバンドの鋭いピークの上に位置するため、水素化物生成に伴うフェルミレベルの上昇はフェルミレベルの状態密度の減少を引き起こす。このような電子状態の変化は磁化率の測定からも支持されており、Pdの磁化率は水素吸収に伴い減少する。バンド計算により得られた水素化に伴う電子状態の変化は実測のPdH_xの磁化率変化を再現している[4-6]。しかし、水素化物の熱力学特性は電子状態の計算より再現できていないのが現状である。これは、水素化物の電磁気特性がフェルミレベル近傍の電子状態の変化で評価できるのに対して、熱力学特性は水素化物の価電子帯の全電子のエネルギーが関与するためと考えられる。このため、最初に電子構造計算の妥当性を磁化あるいは電気抵抗により評価し、評価済みの計算結果を水素化物の熱力学特性の評価に利用することが、精度の高い熱力学特性の評価になり得ると考えられる。

水素化物を容易に生成するPdはパウリ常磁性であり、その水素化物も同様である[4]。よって、電子構造計算の結果の評価に水素化に伴う磁化率変化を使用することができる。し

かし、強磁性の元素を含む合金の場合には水素化に伴う磁化率変化を電子構造の計算結果の評価に用いるのが困難である。このため、磁化率に代わる電子構造計算の評価指標となり得る物性測定が必要である。その一つに水素化に伴う電気抵抗の変化の測定が考えられる。

水素化に伴う電気抵抗の変化の測定には二つの方法が考えられる。一つは、電解溶液中で電気化学反応により水素化物を生成させ測定する方法であり[7, 8]、他方は、通常の圧力-組成等温線を測定するようにガス状の水素の吸収時に測定する方法である[9]。しかし、両測定方法で得られた水素化に伴う電気抵抗の変化は異なっている。電解溶液中での水素化物生成に伴う電気抵抗の変化は水素濃度とともに上昇し、 $[H]/[Pd]$ が0.7で最大となり、その後、低下する[8]。一方、水素ガスを用いて水素化物を生成させた場合の電気抵抗変化は圧力-組成等温線と同様に $0.02 < [H]/[Pd] < 0.65$ の範囲でプラトー領域が観測される[9]。この差異の理由は明確ではないが、金属中の水素の分布の違いが考えられる。即ち、ガス状の水素で水素化物を生成した際にはPd中の水素の濃度勾配は緩やかであるが、電気化学的に水素化物を生成させる際にはPdの表面層の水素濃度変化に拡散が追随していないこと等が考えられる。

今回、種々のPd合金の水素化に伴う電気抵抗の変化を測定するために、Sakamoto等により報告[9]されているガス状の水素を用いた電気抵抗測定を行う装置の作製を行った。作製した装置を用いてPdの水素圧力-組成等温線と電気抵抗-組成等温線を測定し、その性能を評価した。

2. 電気抵抗測定

作製した電気抵抗測定装置をFig. 1に示す。測定容器はSakamoto等の報告[9]を参考に作製した、電気抵抗測定は4端子法で行えるようになっている。Sakamoto等による測定容器は全ステンレス製であるが、作製した電気抵抗測定用の容器の試料導入部は石英製である。これは、比較的平衡圧力の低い試料の水素化物生成時の電気抵抗測定を行うためである。なお、測定容器の体積は 76.82cm^3 である。電気抵抗を測定するために $\phi 0.3\text{mm}$ の銀線をスポ

ット溶接により試料に接合した。接合された銀線は容器内での短絡を防ぐために、焼結アルミナ製の4穴のガイシ管で相互に絶縁されている。接合した銀線は容器内の気密を保ったまま外部に信号を伝えるために、コンフラッドフランジを用いた導入端子に金属製クリップを用いて接続した。なお、銀は水素をほとんど吸収しないため、水素吸収に影響しない。

測定容器に入れる試料は2種類有り、一つは電気抵抗測定用の柱状の試料、他方は水素吸収による圧力変化を観察するための粉末試料である。いずれの試料も同じ

インゴットより調製し使用した。本容器の性能試験にはPdを用いており、電気抵抗測定用の試料は約0.5x0.5x10mmの柱状であり、その重量は0.1206gであった。また、圧力変化測定用の試料は粒径100 μ mの粉末を1.0264g使用した。なお、電気抵抗測定用の試料は、粉末試料から離されており、絶縁されている。

圧力-組成および電気抵抗-組成等温線の測定は以下の手順で行った。まず、測定容器に粉末試料を充填した。次に電気抵抗測定用試料に銀線をスポット溶接により接合し、接合した銀線をガイシ管に通した。接合した銀線は金属クリップにより導入端子に接続し、電気抵抗測定用の試料を容器内に導入した。次いで試料を入れた測定容器を高真空装置に取り付け、容器内をロータリーポンプおよびターボ分子ポンプにより真空排気した。1X10⁻⁵Paまで排気した後、試料の活性化として523Kで2時間の真空加熱を行った。試料を室温まで冷

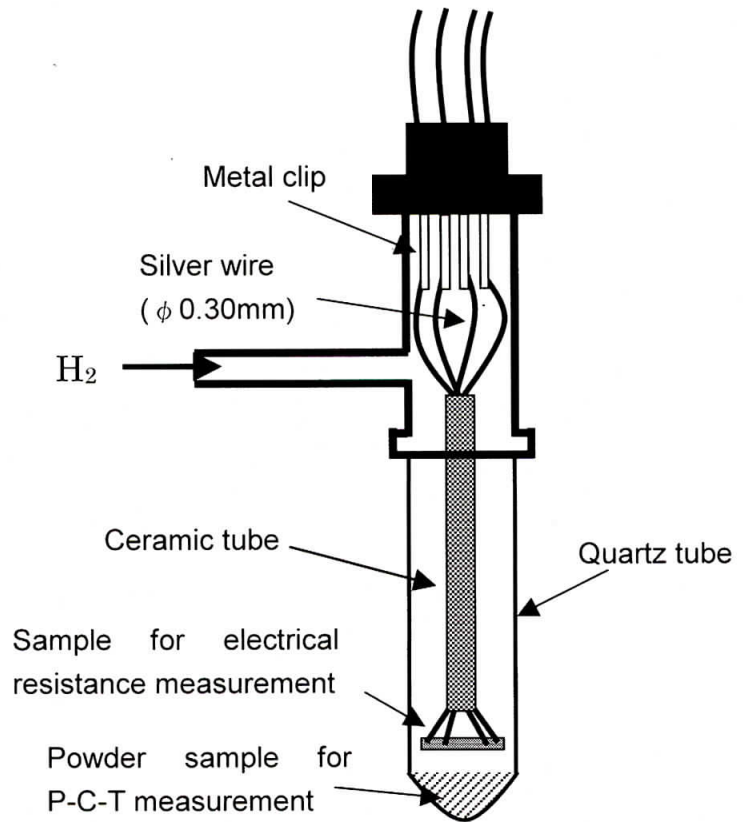


Fig.1 The experimental set up for the measurement of pressure-composition isotherm and the electrical resistance

却後、測定容器への水素導入と真空排気を施すことにより、試料への水素吸収と水素放出を行った。この操作を最低10回以上行い、水素吸収に対して試料を安定化させた。安定化後、試料内に残留する水素を除去するために523Kで2時間の真空加熱を行った。その後、試料を測定温度にし、測定容器内に順次水素を添加することにより圧力および電気抵抗の等温線を測定した。この際、水素吸収の平衡到達の判断は電気抵抗の変化が見られなくなった時とした。なお、電気抵抗測定は4端子法で100mAの定電流のもと電圧を測定することにより行った。

3. 結果と考察

Fig. 2にPd-5at%Luの水素吸収に伴う圧力変化と電気抵抗比の経時変化を示す。左軸は圧力、右軸は電気抵抗比を示す。電気抵抗比の R_0 は水素吸収を行う前の電気抵抗である。反応部に水素を導入させると水素圧力は急激に低下し

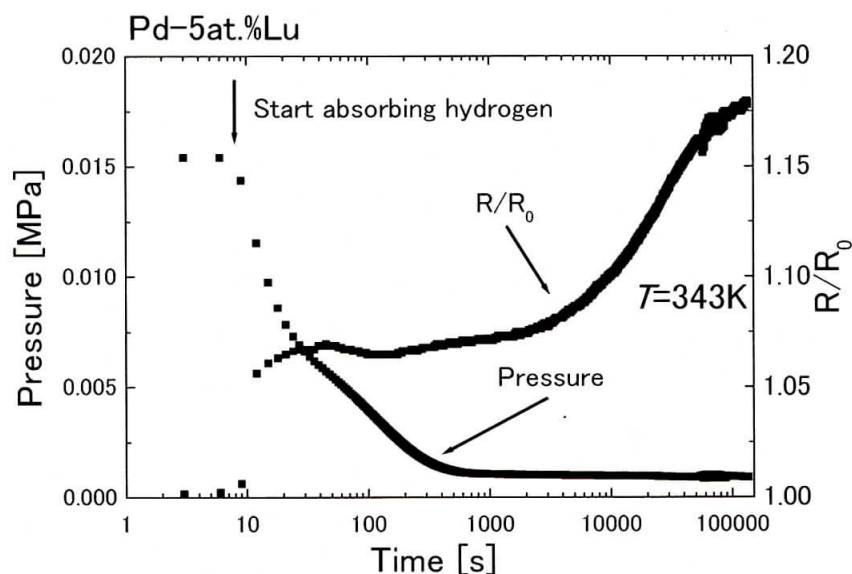


Fig.2 Change in pressure and (R/R_0) of the Pd-5at.%Lu-H system during absorption at 343K.

た。水素吸収に伴う圧力変化は、1ks程度で平衡に達した。一方、電気抵抗比は水素導入直後に急激に上昇した。その後、電気抵抗比は徐々に低下した。約200秒後には電気抵抗比は再び上昇した。電気抵抗比が平衡に達するまでに60ks程度かかっていた。Fig. 2に示すように水素圧力と電気抵抗比でその変化が平衡に達する時間は大きく異なっていた。この理由として、試料の形状の違いが考えられる。つまり、圧力変化に寄与する粉末試料は粒径が小さく表面積が広いいため、粉末試料内の水素濃度が速やかに平衡に達した。一方、電気抵

抗比の測定には柱状の試料を用いており、表面積が狭く表面から中心までの距離が大きい。よって水素の吸収が緩やかに起こり、水素の解離あるいは水素の拡散が明瞭に観察されたと考えられる。この傾向は、Pdでも同様であった。

Fig. 3にPdの水素吸収と電気抵抗比の等温線を示す。左軸は圧力、右軸は電気抵抗比である。

測定された水素吸収の等温線には平坦な一段のプラトー領域が観測され、その平衡圧力は $[H]/[Pd]=0.2$ で10.06 kPaであった。これは、報告されているPdの水素吸収等温線と一致する[10]。また、電気抵抗比の等温線にも一段の平坦なプラトーが観測された。これは、報告されている水素ガスを

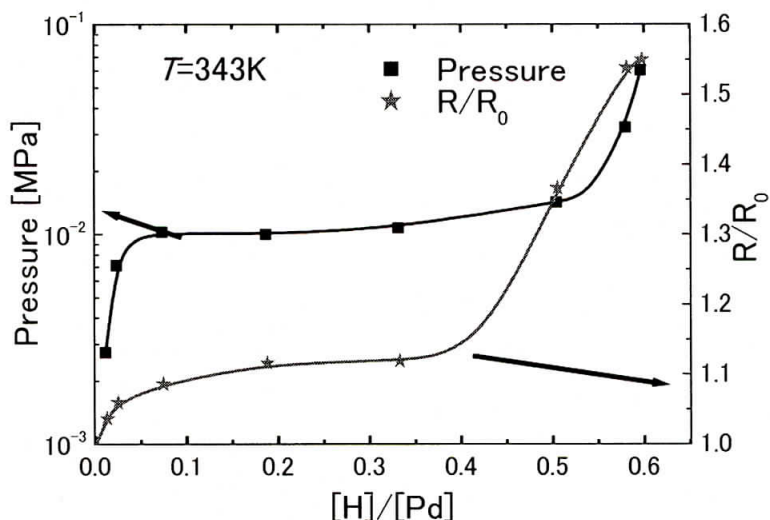


Fig.3 Pressure-composition and (R/R_0) -composition isotherms of Pd-H system during absorption at 343K.

用いた電気抵抗比である1.1と一致する[9]。しかし、 $0.4 < [H]/[Pd] < 0.5$ の間で電気抵抗比の測定データがないため、プラトー幅については比較が行えなかった。水素平衡圧力および電気抵抗比は文献値と一致し、今回作製した電気抵抗測定用の容器はPd合金等の水素化に伴う電気抵抗の変化を測定できることがわかった。

4. まとめ

Pd系合金の水素化に伴う電気抵抗変化を測定するための装置を作製し、その適用性を評価した。作製した装置は水素平衡圧力とその際の電気抵抗比が同時に測定できる構造である。しかし、水素化物生成に伴う圧力変化が平衡に達するまでの時間に比べ、電気抵抗比が平衡に達するまでに長時間かかった。これは、圧力変化の測定には粉末試料を使用し、電気抵抗比の測定には柱状試料を使用したことが挙げられる。得られた水素平衡圧力と電

気抵抗比の等温線は報告されている値と一致し十分な性能が得られていることが分かった。よって、作製した装置はPd合金の水素化物生成に伴う水素平衡圧力と電気抵抗比の等温線の測定に使用できることが明らかとなった。

参考文献

- 1) 深井有, 田中一英, 内田裕久, 「水素と金属」, 内田老鶴圃(1998).
- 2) D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou and L. L. Boyer, *Phys. Rev. B*, 17(1978)141-150.
- 3) D. A. Papaconstantopoulos, “Handbook of The Band Structure of Elemental Solid”, (Plenum press, New York, 1988), pp157-160.
- 4) H. C. Jamieson and F. D. Manchester, *J. Phys. F.*, 2(1972)323.
- 5) R. J. Miller and C. B. Satterthwaite, *Phys. Rev. Lett.*, 34(1975)144.
- 6) M. Hara, J. Sakurai, S. Akamaru, K. Watanabe, K. Nishimura, K. Mori and M. Matsuyama, *Mater. Trans.*, 47(2006)2373
- 7) G. Bampakidis, R. J. Smith and D. A. Otterson, *Phys. Rev.*, 177(1969)1044.
- 8) R. Fletcher, N. S. Ho and F. D. Manchester, *J. Phys. Chem.*, 27(1970)104.
- 9) Y. Sakamoto, K. Takai, I. Takashima and M. Imada, *J. Phys. Condens. Matter*, 8(1996)3399.
- 10) R. Lässer and K. H. Klatt, *Phys. Rev. B*, 34(1983)2.