

周波数応答法による水素吸蔵合金への水素ガスの吸蔵挙動

安田祐介・古城将彦・千葉晋平

富山大学理学部、富山市五福 930-8555

Kinetic Details of Absorption of Hydrogen Gas into Hydrogen Storage Alloys

Yusuke YASUDA, Masahiko FURUKI, and Shinpei CHIBA

Faculty of Science, Toyama University, Toyama 930-8555

(Received March 25, 2003; accepted January 23, 2004)

Abstract

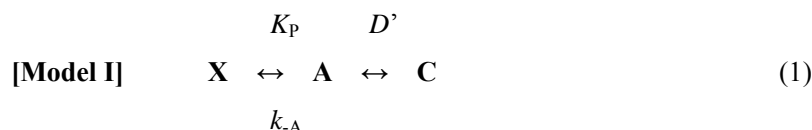
A frequency response (FR) method is applied to a hydrogen/hydrogen-storage alloy system. The FR data are analyzed on the basis of the two models composed of two or three rate processes: (i) $X \leftrightarrow A \leftrightarrow C$ and (ii) $X \leftrightarrow A \leftrightarrow B \leftrightarrow C$, where X denotes a hydrogen molecule in the gas phase; A, a hydrogen molecule (or atom) adsorbed on the surface; B, an atomic hydrogen adsorbed on the surface; C, atomic hydrogen absorbed in the lattice. Rate coefficients at every rate process in the model have been evaluated by computer simulation. It is concluded that this FR method is valid to characterize hydrogen storage alloys, because both rate coefficients concerned with adsorption-desorption and also diffusion occurring in series can be determined.

1. 緒言

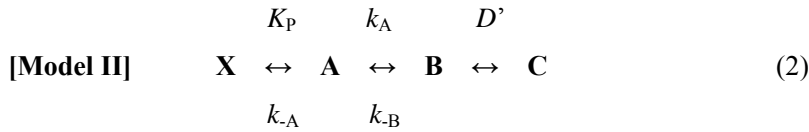
水素はクリーンなエネルギー媒体として、エネルギーと環境の問題の克服に将来重要な役割を担うものと期待されている。そして水素エネルギーシステムの中での水素の貯蔵・輸送媒体として、水素吸蔵合金の開発研究が盛んに行われている[1]。

水素吸蔵合金にとって、吸蔵容量の多さと共に吸脱着の「速さ」は明らかに実用上重要な因子であり、速度論的な測定法はいくつか存在している[2]。しかしながら、定量的には未だ満足できる状態にはない。例えばMartinらは、現実的にかつなるべく単純な物理的な仮定に基づいたモデルを用いて、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ と $\text{Mg}(\text{Ni})$ による実測値の検討を行っているが、そのいずれのモデルによっても、吸着速度も脱離速度もうまく説明できなかった[3]。

パラジウムは水素化物を作りやすい金属として知られているが、ガス相の水素がPd-格子に至るには、少なくとも2段階、すなわちPd表面での水素分子の「解離吸着」過程と表面から格子内への水素原子の「透過」過程があるとされている[4]。ここでは水素ガスが合金に吸蔵される過程が2段階からなる：



あるいは3段階からなる：



ものと仮定する。Model IIは、従来の解離吸着と透過の2段階モデルに対応し、Model IIでは表面で水素分子が原子に解離する段階が加わっている。このような多段階からなる系に周波数応答法（以下ではFR法と略記する）を用いると、（これは一種の共鳴法であるので）これらの過程を区別して観測できることが期待される[5]。ここでは、FR法を特に $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ に適用してそのことを実証しようとする。

2. 実験

水素吸蔵合金として、 $\text{LaNi}_{4.7}\text{Al}_{0.3}$ (JMC Hidemac No. 8; 100 mesh; 10.0 g) を用いた。一連の測定が終ると排気しながら580 Kまで昇温し、十分に排気した後、所定の温度に保って測定を開始した。この熱処理を繰り返すにつれて、吸蔵等温線の吸蔵量が増加する傾向がみられた。

FR法の測定装置を模式的にFig.1 に示す。吸着セルの体積 V の一部を金属ベローズを用いて正弦波的に角速度 ω で変動させた：

$$V(t) = V_e + \Delta V(t); \quad \Delta V(t) = V_e \nu \exp(i\omega t) \quad (3)$$

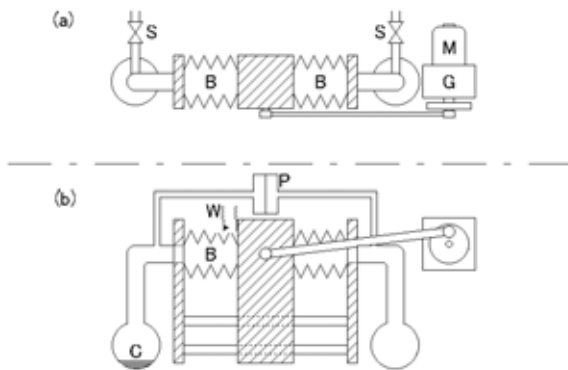


Fig. 1. Apparatus for FR measurement; (a) the top and (b) side views. (C) adsorbents; (B) metal bellows, the other of which compensates the atmospheric pressure; (P) pressure gauge (MKS Baratron, 223BD); (G) gear box to produce sinusoidal oscillation; (M) variable-speed rotary electric motor; (W) on-off switch to indicate the minimum point of volume variation; (S) stop cock.

ここで V_e は平衡状態での体積を、 ν (ca. 10^{-2}) は V_e に相対的な変動の振幅を示す（以下では記述に便利な複素数表示を用いる）。このときに誘起される圧力の変動 $\Delta P(t)$ はまた正弦でよく表現できたので、一般に次のように書くことができる：

$$P(t) = P_e + \Delta P(t); \quad \Delta P(t) = P_e p^* \exp(i\omega t); \quad p^* = p \exp(i\phi) \quad (4)$$

ここで P_e は平衡圧, p は圧力の P_e に相対的な変動幅で, ω がガスの吸着・脱離の速さより十分大きくなると, 吸着媒が無い場合と同じ状況になるので, p は v に近づく; ϕ は $V(t)$ と $P(t)$ との位相の差を示す。

FRデータの測り方を模式的に Fig.2 に示す。通常の方法では, H_2 ガスを導入した直後のガス圧の減少速度に基づいて吸蔵速度を決定するが, FR法では導入後十分に時間が経って平衡になって後に, いろいろ ω を変えて系の応答, (p と ϕ), を測定し, そのデータに基づいて速度係数を決定するのが特徴である。

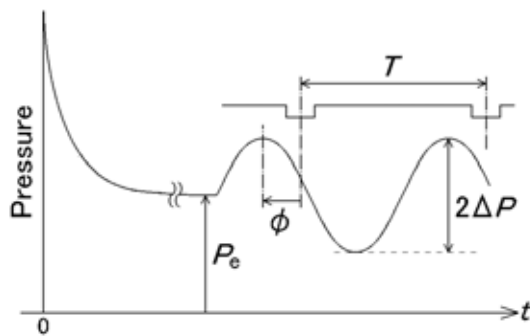


Fig. 2. Pressure change after admission of hydrogen gas to the cell. After an equilibrium attained, the volume is varied and the response of the gas/absorbent system is observed by the pressure variation induced. T denotes the period ($\omega=2\pi/T$); p , the relative amplitude given by $\Delta P/P_e$; ϕ , the phase difference between $V(t)$ and $P(t)$.

3. 結果

3.1. 吸蔵等温線

H_2 ガスを次々に添加していきながら求めた303 Kでの吸蔵等温線を Fig.3 (a), (b) に示す。FR測定は, 低圧 ($P_1=0.98$ kPa), 中圧 ($P_2=39.6$ kPa), と高圧 ($P_3=88.9$ kPa) の3点で行った。Fig.3 (b) の結果から, 低圧の P_1 での吸蔵水素は α 相にあるが, 高圧の P_3 になると β 相の吸蔵水素の寄与が大きくなっていることがわかる。

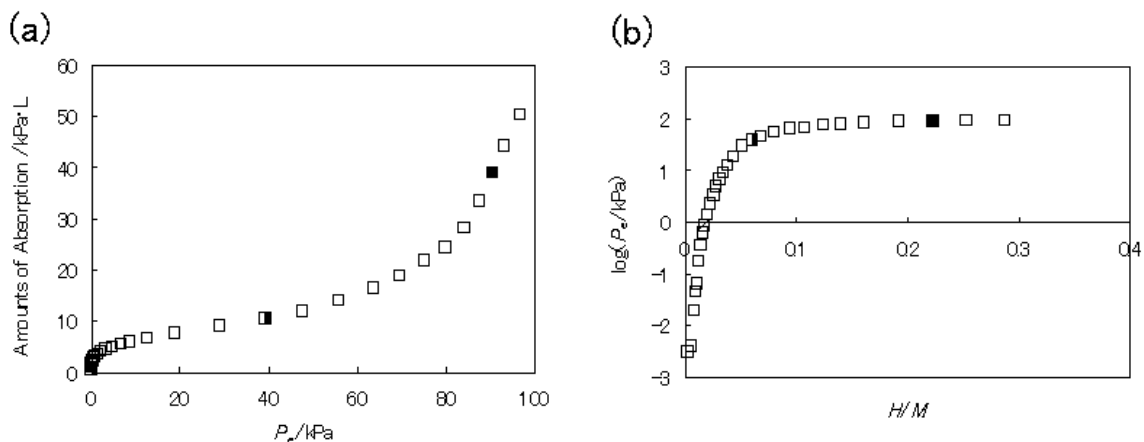


Fig. 3. Absorption isotherm at 303K in the course of increasing P_e . (a) the amounts of hydrogen absorbed versus P_e , (b) $\log P_e$ versus H/M , where M means total number of metal atoms. At $P_e/\text{kPa} = 0.98$ (indicated by \square), 39.6 (by \blacksquare), and 88.9 (by \circ), FR measurements were carried out.

3.2. FRデータ

それぞれのガス圧での p と ϕ の ω -依存性を Figs.4-6 のそれぞれの (a), (b) に示す。測定装置固有の値を消去するために必要になる, 吸着媒を取り除いて測定したときの結果, (p_0, ϕ_0), も同時に示してある。高圧になると吸着セルから圧力計に到る配管中のガスの流れ(圧力差)の効果が顕著になり, 位相差 ϕ_0 が ω が大きいところで大きくなっている。

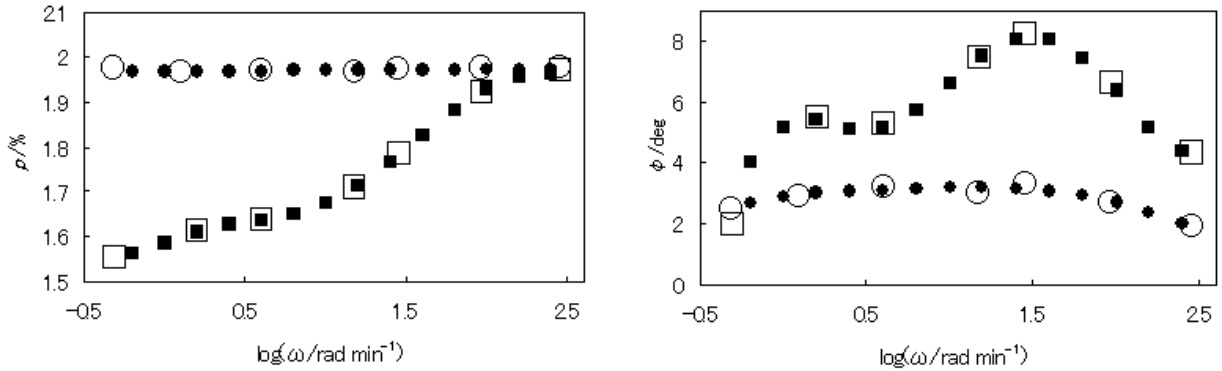


Fig. 4. Variation of (a) the relative pressure, p and p_0 , and (b) the phase difference between the volume and pressure variations, ϕ and ϕ_0 , versus $\log \omega$ ($P_e=0.98$ kPa). () with the alloys, () without alloys. Solid symbols represent the values at definite $\log \omega$ inter- or extrapolated (see text).

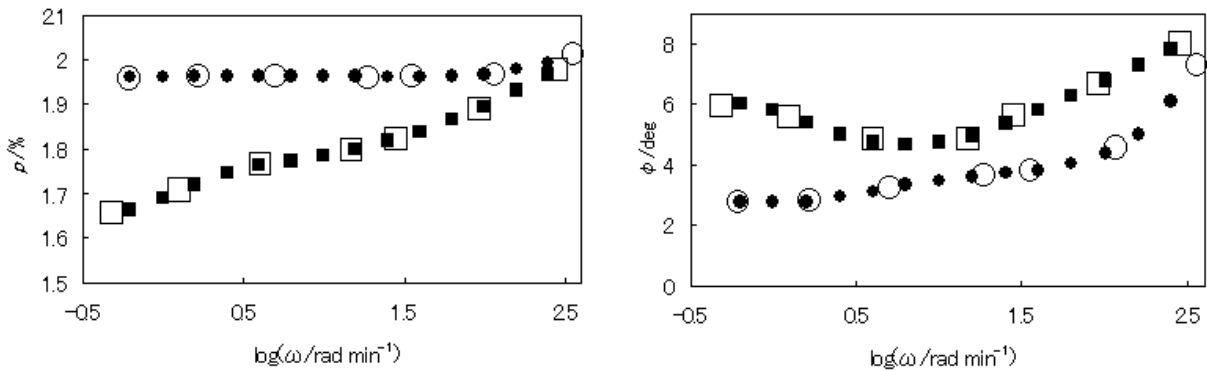


Fig. 5. Variation of (a) p and p_0 , and (b) ϕ and ϕ_0 versus $\log \omega$ ($P_e=39.6$ kPa). Notation in that of Fig. 4.

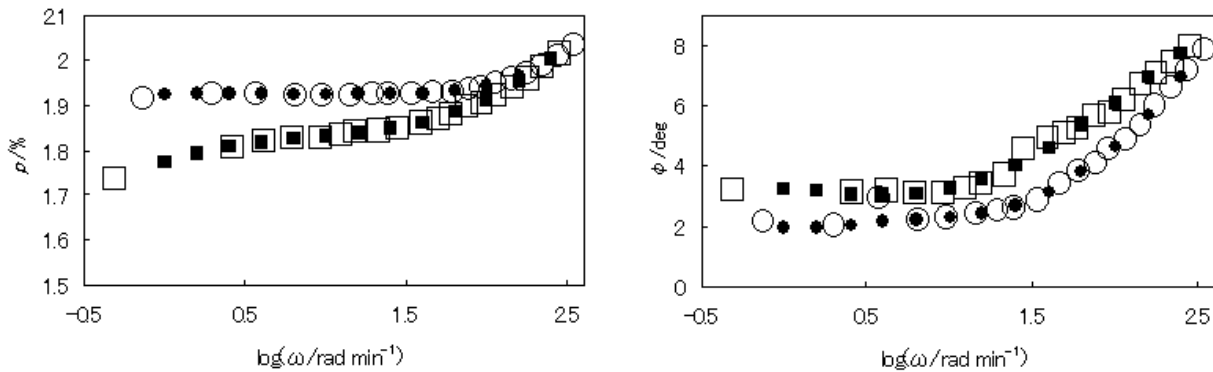


Fig. 6. Variation of (a) p and p_0 , and (b) ϕ and ϕ_0 versus $\log \omega$ ($P_e=88.9$ kPa). Notation in that of Fig. 4.

Figs.4-6 の結果を，理論値との比較に便利なように，

$$(p_0/p)\cos(\phi-\phi_0) - 1 \quad f_c^{(obs)}; \quad (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0) \quad f_s^{(obs)} \quad (5)$$

と組み換える。このとき，同じ ω の値の p と p_0 ， ϕ と ϕ_0 を用いなければならないので， $\log \omega$ 値で0.2の等間隔になる点（例；0.00, 0.20 など）に内挿した値（Figs. 4-6中の塗りつぶした各点）を用いた。このようにして求めた $f_c^{(obs)}$ と $f_s^{(obs)}$ 値を， $\log \omega$ に対してプロットしたものをFigs.7-9に示す。

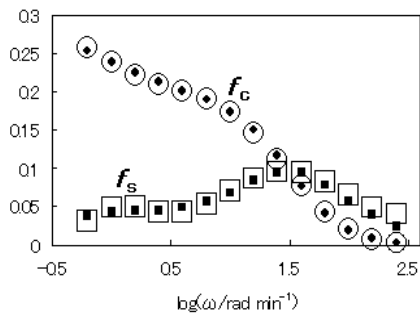


Fig. 7. FR data of f_c and f_s versus $\log \omega$ ($P_e=0.98$ kPa): () $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$; () $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. (,) computer simulated results by Model I with the four parameters given in Table 1.

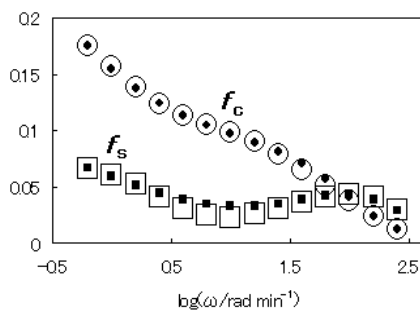


Fig. 8. FR data of f_c and f_s versus $\log \omega$ ($P_e=39.0$ kPa): () $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$; () $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. (,) computer simulated results by Model I with the four parameters given in Table 1.

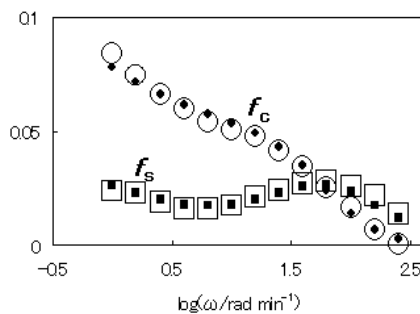


Fig. 9. FR data of f_c and f_s versus $\log \omega$ ($P_e=88.0$ kPa): () $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$; () $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. (,) computer simulated results by Model I with the four parameters given in Table 1.

$\omega \rightarrow 0$ での $f_c^{(obs)}$ 値は，一般に吸着等温線の勾配 G と関連づけることができる[5]：

$$f_c^{(obs)}(\omega \rightarrow 0) = (RT_0/V_e)G \quad G \quad (6)$$

しかしながら後に示す様に，この G 値はFig. 3 (a)に示した吸蔵等温線の勾配とは一致していなかった。

4. データ解析法

4.1. Model Iの場合

ガス相の分子(X)および表面吸着種(A)の物質量の時間変化は、(1)式中の各速度係数を用いて

$$dX(t)/dt = -K_p \Delta P(t) + k_{-A} \Delta A(t) \quad (7)$$

$$dA(t)/dt = K_p \Delta P(t) - k_{-A} \Delta A(t) - dC(t)/dt \quad (8)$$

と表現できる。ここで $\Delta P(t)$ や $\Delta A(t)$ は $\Delta V(t)$ によって引き起こされるそれぞれの変動を表し、 v の値は小さいので高次の項は無視できる。

一方、水素原子が均一な半径 r の球中を、Fickの拡散式にしたがって拡散するとする。このとき、球の表面の濃度 $A(t)$ が正弦波的に変動している時の(定常状態での)半径方向の濃度変化は解析的に解くことができる。これを球全体で積分することによって吸着種 C の時間変化

$$C(t) = C_e + (4 - r^3/3)k \{ \delta_{3c}(D; \omega) - i \delta_{3s}(D; \omega) \} \Delta A(t) \quad (9)$$

が得られる。

従って、その変動を一般に

$$\Delta C(t) = g_{AC} \{ \delta_{3c}(D; \omega) - i \delta_{3s}(D; \omega) \} \Delta A(t) \quad (10)$$

と書くことができる[6]。ここで特性関数 $\delta_{3c}(D; \omega)$ と $\delta_{3s}(D; \omega)$ は

$$\delta_{3c}(D; \omega) = (3/\eta)(\sinh \eta - \sin \eta) / (\cosh \eta - \cos \eta) \quad (11)$$

$$\delta_{3s}(D; \omega) = (6/\eta) \{ (1/2)(\sinh \eta + \sin \eta) / (\cosh \eta - \cos \eta) - 1/\eta \} \quad (12)$$

$$\eta = (2\omega/D)^{1/2}; D = D^*/r^2 \quad (13)$$

で定義された関数で、 D^* はFickの拡散係数である。

また、 X は通常理想気体とみなせるので

$$X(t) = P(t)V(t)/(RT_0) \quad (14)$$

と書ける。したがって、(3)と(4)式を(14)式に代入して

$$\Delta X(t) = (P_e V_e / RT_0)(p^* - v) \exp(i\omega t) \quad (15)$$

が得られる。

一方、(7)、(8)式において、 $dX(t)/dt$ 、 $dA(t)/dt$ は (FR法ではそれぞれの変動は正弦波動的であるので) $i\omega\Delta X(t)$ 、 $i\omega\Delta A(t)$ と書き換えられる。すると、(7)、(8)、(10)、と(15)式の関係式から得られる連立方程式を解くことによって、(中間体なので直接は測定できない) $\Delta A(t)$ 、 $\Delta C(t)$ を (直接測定できる) $\Delta P(t)$ で表現することができる。系は閉じているので明らかに

$$\Delta X(t) + \Delta A(t) + \Delta C(t) = 0 \quad (16)$$

の関係式が (t に依らずに) 成立するので、これらの結果を(16)式に代入して整理することによって

$$(v/p^*) - 1 = (k_p/k_A \Gamma_{AC}) [1 + g_{AC} \{ \delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega) \}] \quad (17)$$

が得られる。ここで記述を簡単にするために

$$k_p \quad (RT_0 / V_e) K_p \quad (18)$$

$$\Gamma_{AC} \quad [k_A + i\omega \{ 1 + g_{AC} (\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega)) \}] / k_A \quad (19)$$

と略記した。

(17)式の実数部および虚数部はそれぞれ(5)式の f_c および f_s に対応しているので、Model II によって

$$f_c^{I(\text{calc})} = \text{Re} [(k_p/k_A \Gamma_{AC}) \{ 1 + g_{AC} (\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega)) \}] \quad (20)$$

$$f_s^{I(\text{calc})} = \text{Im} [(k_p/k_A \Gamma_{AC}) \{ 1 + g_{AC} (\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega)) \}] \quad (21)$$

という、4個のパラメーター、 k_p 、 k_A 、 g_{AC} 、 D を含む理論式が得られたことになる。この場合、(6)式は

$$f_c^{I(\text{calc})}(\omega = 0) = k_p/k_A (1 + g_{AC}) = G' \quad (22)$$

となる。

ここで a, c を

$$a = (dA/dP)_G / G ; c = (dC/dP)_G / G ; a+c=1 \quad (23)$$

のように，(全)勾配 G に対する A 種と C 種の寄与であると定義すると， G' に対するそれぞれの寄与は

$$(k_p/k_{-A}) = aG' \quad (24)$$

$$(k_p/k_{-A}) g_{AC} = cG' \quad (25)$$

と書けるので

$$g_{AC} = c/a \quad (26)$$

となる。

4.2. Model IIの場合

Model I では吸着種 A が分子状か原子状かを区別していないが，Model II では両者を区別して， A を分子状， B を原子状の水素とする。 X, A, B, C の時間変化は，(2)式中の各速度係数を用いてそれぞれ

$$dX(t)/dt = -K_p \Delta P(t) + k_{-A} \Delta A(t) \quad (27)$$

$$dA(t)/dt = K_p \Delta P(t) - k_{-A} \Delta A(t) - k_A \Delta A(t) + k_{-B} \Delta B(t) \quad (28)$$

$$dB(t)/dt = k_A \Delta A(t) - k_{-B} \Delta B(t) - dC(t)/dt \quad (29)$$

$$\Delta C(t) = g_{BC} \{ \delta_{3c}(D; \omega) - i \delta_{3s}(D; \omega) \} \Delta B(t) \quad (30)$$

と表現できる。するとModel Iの場合と同様にして d/dt を $i\omega$ で置き換えることができるので，(27)-(30)式の連立方程式を解いて $\Delta A(t), \Delta B(t), \Delta C(t)$ を $\Delta P(t)$ で表現できる。これらの結果を(16)式に相当した

$$\Delta X(t) + \Delta A(t) + \Delta B(t) + \Delta C(t) = 0 \quad (31)$$

に代入して整理すると

$$(v/p^*) - 1 = (k_p / k_A \Gamma_{AB}) [1 + (k_A / k_B \Gamma_{BC}) \{1 + g_{BC}(\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega))\}] \quad (32)$$

が得られる。ここで記述を簡単にするために

$$\Gamma_{AB} = \{k_A + i\omega - (k_A / \Gamma_{BC})\} / k_A \quad (33)$$

$$\Gamma_{BC} = [k_B + i\omega \{1 + g_{BC}(\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega))\}] / k_B \quad (34)$$

と略記した。従って、Model II からは

$$f_c^{II(\text{calc})} = \text{Re} [(k_p / k_A \Gamma_{AB}) [1 + (k_A / k_B \Gamma_{BC}) \{1 + g_{BC}(\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega))\}]] \quad (35)$$

$$f_s^{II(\text{calc})} = \text{Im} [(k_p / k_A \Gamma_{AB}) [1 + (k_A / k_B \Gamma_{BC}) \{1 + g_{BC}(\delta_{3c}(D; \omega) - i\delta_{3s}(D; \omega))\}]] \quad (36)$$

という、6個のパラメーター、 k_p, k_A, k_B, g_{BC}, D 、を含む理論式が得られる。この場合、(6)式は

$$f_s^{II(\text{calc})}(\omega = 0) = (k_p / k_A k_B) (k_A + k_B + k_A g_{BC}) = G' \quad (37)$$

となる。

この場合も a, b, c を (全) 勾配 G を用いて

$$a = (dA/dP)_e / G; \quad b = (dB/dP)_e / G; \quad c = (dC/dP)_e / G; \quad a + b + c = 1 \quad (38)$$

と定義すると、 G' に対するそれぞれの寄与は(37)式から

$$(k_p / k_A) = aG' \quad (39)$$

$$(k_p k_A / k_A k_B) = bG' \quad (40)$$

$$(k_p k_A / k_A k_B) g_{BC} = cG' \quad (41)$$

と書けることになるので

$$g_{BC} = c/b \tag{42}$$

となる。

5. 解析結果と考察

Model I で算出された結果, $\{f_c^{I(\text{calc})}, f_s^{I(\text{calc})}\}$, を, それぞれ Figs.7-9 中に実測値と比較して示す。また, これらの実数項 f_c および虚数項 f_s の特徴を見やすくするために, それぞれをx軸, y軸にプロットし直したものをFigs.10-12に示す。このときまた, Model II で算出された結果, $\{f_c^{II(\text{calc})}, f_s^{II(\text{calc})}\}$, も比較して示した。これらの計算値は, 実測値との差ができるだけ小さくなるように, 試行錯誤的に各パラメータ値を変えて求めた。こうして得られた結果をTable 1にまとめて示した。ただし, g_{AC} や g_{BC} の値は(26)や(42)式を用いて a, b, c などの値に換算して示してある。

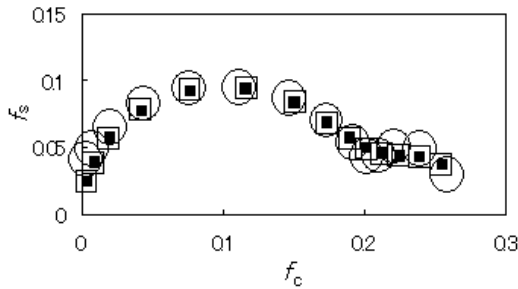


Fig. 10. Polar plot of various (f_c, f_s) shown in Fig. 7 ($P_e=0.98$ kPa). x-axis: $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$ and y-axis: $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. (○) observed results of $(f_c^{(\text{obs})}, f_s^{(\text{obs})})$; (□) simulated ones by Model I, $(f_c^{I(\text{calc})}, f_s^{I(\text{calc})})$; (△) simulated ones by Model II, $(f_c^{II(\text{calc})}, f_s^{II(\text{calc})})$.

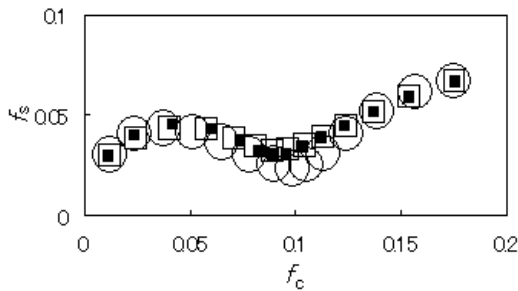


Fig. 11. Polar plot of various (f_c, f_s) shown in Fig. 8 ($P_e=39.6$ kPa). x-axis: $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$ and y-axis: $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. Notation in that of Fig. 10.

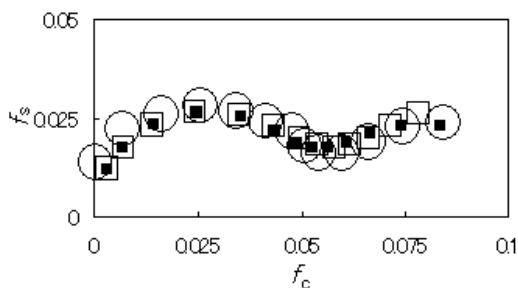


Fig. 12. Polar plot of various (f_c, f_s) shown in Fig. 9 ($P_e=88.9$ kPa). x-axis: $f_c \equiv (p_0/p)\cos(\phi-\phi_0)-1$ and y-axis: $f_s \equiv (p_0/p)\sin(\phi-\phi_0)$. Notation in that of Fig. 10.

Table 1 Rate Coefficients Given in Figs. 1 and 2 Evaluated by Computer Simulation Corresponding to the Results Shown in Figs. 7-9 and also in Figs. 10-12.

P_0/kPa	k_p/min^{-1}	k_{-A}/min^{-1}	k_A/min^{-1}	k_B/min^{-1}	D/min^{-1}	a	b	c	$dev(\%)$
0.98	6.47	36.0	-	-	0.088	0.647	-	0.353	2.68
(0.98)	6.54	36.7	6.60	119.4	0.091	0.643	0.036	0.321	2.70
39.0	8.90	113.8	-	-	0.037	0.291	-	0.575	2.56
(39.0)	8.58	94.1	3.64	14.8	0.042	0.340	0.083	0.575	2.67
88.0	3.31	68.0	-	-	0.017	0.305	-	0.695	3.31
(88.0)	3.31	62.9	2.70	10.1	0.081	0.477	0.127	0.395	2.93

$$a) \text{ dev} = (1/N) \sum_N [\{ (f_c^{(\text{obs})} - f_c^{(\text{calc})})^2 \}^{1/2} + \{ (f_s^{(\text{obs})} - f_s^{(\text{calc})})^2 \}^{1/2}] / \{ (f_c^{(\text{obs})})^2 + (f_c^{(\text{calc})})^2 \}^{1/2}_{\text{max}},$$

$N = \text{number of data}$

FRデータをFigs.10-12のようにプロットした場合， $X \leftrightarrow A$ のような吸脱着のみが起こっている場合には半円で， $X \leftrightarrow C$ のように拡散だけが起きている場合には半円の右方を押しつぶしたような形になることがわかっている[5]。従って，2山の存在を示唆するFigs.10-12の結果は，吸着と拡散現象の双方がFR法で分離されて観測されているといえる。格子内拡散は原子状のHであるので，分子状の H_2 (A) が原子状のH(B)に解離するステップを含むModel IIの方がいま起きている現象に近い。パラメーター値を多く含むModel IIの方が，Model Iによる計算値より実測値との一致度はむしろ悪かったが，各ステップの速度係数値は求めることが出来た。

(7)式において，第一段階の吸着速度係数である k_p (従って k_p) は明らかに吸着媒の量に比例する。一方，(8)式で $A(t)$ が吸着媒の量に比例するので，脱離速度係数にあたる k_{-A} 値は吸着媒の量によらない。従って， k_p 以外のパラメーター値はすべて吸着媒の量にはよらず，吸着媒の「性質」に依存することになる。これは一種の共鳴法であるFR法の持つ長所の一つである。

Model II で吸着種Aが気相に戻るステップの速度式を R_{-A} ，Bに変化するステップの速度式を R_A としてそれぞれが次のようにAの一次式で表現できるとする：

$$R_{-A}(A) = k'_{-A}A \quad ; \quad R_A = k'_A A \quad (43)$$

すると

$$\Delta R_{-A}(t) = k'_{-A} \Delta A(t) \quad ; \quad \Delta R_A = k'_A \Delta A(t) \quad (44)$$

となり， k'_{-A} は k_{-A} に， k'_A は k_A に対応することになる。この場合 $(k_{-A}+k_A)$ はAの崩壊定数になるので， $(k_{-A}+k_A)^{-1}$ はAの平均寿命となる。Table 1の結果から得られるAの平均寿命は0.6-1.5sの範囲である。また， (k_A/k_{-A}) の比は「AがC(またはB)に変わるか気相に戻るか」の割合であるので，Table 1の結果から，この場合かなり気相に戻りやすいといえる。 k_p 値や k_{-A} 値はどちらのモデル

でも殆ど変わらなかった。

D 値が吸蔵水素量に依存しているかどうかは、Table 1の結果からは定かではない。その理由の一つは、測定終了時の水素の加熱排気処理の影響で、これを繰り返すことによって、 D 値が増加する傾向が認められた。100 mesh の粒子の半径を70 μm とすると、 $D=0.090, 0.041, 0.139 \text{ min}^{-1}$ はそれぞれ $D'=7.35 \times 10^{-8}, 3.35 \times 10^{-8}, 11.4 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ に相当している。ここで用いた試料と組成が類似した $\text{LaNi}_{0.5}\text{Al}_{0.5}\text{H}_{0.6}$ の298 Kでの D' 値は $3.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [7]、 $\text{LaNi}_5\text{H}_{0.8}$ の298 Kの D' 値は $8 \times 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [8] という報告がある。これらはいずれも脱離速度から（拡散が律速であるとして）求めた値である。一次元的な拡散の場合のFickの拡散式は $j = -D(\text{d}c/\text{d}x)$ と表現され、濃度勾配($\text{d}c/\text{d}x$)が小さい時に有効といえる。しかしながら、吸着あるいは脱離速度から D を求めようとするときには、表面での濃度勾配が小さいという保障はなく、むしろ大きいと予想される。この時、Fickの拡散式を仮定して求めた D 値は実際の値よりも小さくなる。

一方、FR法の場合、Fig.3に示したように平衡が成立した後に約2%程の振動を与えて、その応答から D 値を求めている。従って、FR法による値は吸着あるいは脱離法による値より2桁程大きくなる[9]。

(6)式を用いて $f_c^{(\text{obs})}(\omega \rightarrow 0)$ の値から得られる G 値を、Fig.3 (a)の吸蔵等温線から得られるそれぞれの P_c での勾配 G_0 と比較すると、

$$G/G_0=0.13 (P_1); 0.7 (P_2); 0.03 (P_3) \quad (45)$$

であった。しかしながら理論的には充分小さい ω では $G/G_0=1$ になるはずなので、もっと遅い出入りを行っている吸蔵種があることが予想され、さらに ω の小さい領域でのFR測定が必要であるが、実用的にはこの $0.6 < \omega/\text{rad min}^{-1} < 300$ （周期にして10分から1.3秒）の変域でのFR測定で充分であろうと思われる。

6. 結論

FR法は、水素吸蔵合金のように、吸着と拡散現象が逐次的に起こっている系の速度論的な解析に有効な方法であると言える。今回は吸蔵等温線に沿った吸蔵過程にある系でのFR測定であるが、放出等温線に沿った放出過程でのFR測定も行い、両者の速度係数値を比較をすることは、物理化学的な興味ばかりでなく実用的にも興味あることと思われる。

謝辞

著者の一人 (Y. Y.) が水素吸蔵合金に興味を持つきっかけを与えて下さった水素同位体科学研究センターの渡邊国昭教授に感謝いたします。また、水素吸蔵合金のサンプルを分けていただき

た水素同位体科学研究センターの松山政夫教授および同センターに実験装置を組み立てたり稼働させたりする際にお世話になった水素同位体科学研究センターの原 正憲助手に感謝いたします。また、FR測定装置の初期の立ち上げに貢献された澤田隆司氏および木下 悟氏に感謝いたします。

参考文献

1. 田村英雄編，水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで～，エヌ・ティ・エス，1998.
2. N. Gerard and S. Ono, in L. Schlapbach (ed.), *Hydrogen in Intermetallic Compounds II*, Springer, Berlin, 1992, Chapter 4.
3. M. Martin, C. Gommel, C. Borkhast, and E. Fromm, *J. Alloys Comp.*, **238** (1996) 193.
4. C. Wagner, *Z. Physik. Chem.*, **A159** (1932) 459.
5. Y. Yasuda, *Heterogen. Chem. Rev.*, **1** (1994) 103.
6. Y. Yasuda, *J. Phys. Chem.*, **86** (1982) 1913.
7. T. Haraki, N. Inomata, and H. Uchida, *J. Alloys Comp.*, **293-295** (1999) 407.
8. Y. Suzuki, T. Haraki, and H. Uchida, *J. Alloys Comp.*, **330-332** (2002) 488.
9. Y. Yasuda, Y. Suzuki, and H. Fukada, *J. Phys. Chem.*, **95** (1991) 2486.