

論文

$\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ の活性化と水素吸収挙動

原 正憲¹⁾, 荻野 慎平²⁾, 西村 克彦²⁾, 松山 政夫¹⁾

1) 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

2) 富山大学 工学部

〒930-8555 富山市五福 3190

Activation of $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ and its hydrogen absorption behavior

Masanori Hara¹⁾, Shinpei Ogino²⁾, Katsuhiko Nishimura²⁾,
Masao Matsuyama¹⁾

Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN
Faculty of Engineering, University of Toyama
Gofuku 3190, Toyama 930-8555, JAPAN

(Received November 17, 2011; accepted March 9, 2012)

Abstract

To obtain the isotherms of $\text{Zr}(\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x)_2$ - H system, the activation process was studied. The $\text{Zr}(\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_2$ sample prepared was heated at 873 K for 2 hrs in vacuum as the activation process for isotherm measurements. The isotherm at ambient temperature had a single plateau. However, the width of the plateau region decreased in the course of repetitive isotherm measurements, and the plateau disappeared by the 5th measurement. The disappearance of the plateau region would be explained by the surface poisoning due to the chromium oxide yielded by the activation process.

1. 緒言

ZrMn₂合金は水素吸蔵合金として知られている[1-4]. この合金の水素化物生成の熱力学特性を変化させるために, Mnを他の元素で置換させることが広く行われている[5]. 例えば, ZrMn₂のMnをCoで置換することにより水素吸収平衡圧力が高くなり, ZrMn₂では一段のプラトー領域がCoによるMnの置換により二段のプラトー領域を持つようになることが報告されている[6]. しかし, Crで置換した際の熱力学特性の変化はほとんど知られていない. そこで, Zr(Mn_{1-x}Cr_x)₂合金の水素吸収特性を測定し, Cr添加の影響を評価し, ZrMn₂への元素添加の効果を明らかにすることが期待される.

今回, Zr(Mn_{1-x}Cr_x)₂合金の水素吸収等温線の測定に先立ち, Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂合金の活性化に関する問題点とその失活特性を検討した.

2. 実験方法

2. 1 Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂の調製

Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂を試料として調製した. 母材には99.7%のZr(フルウチ化学社製), 99.9%のMn(レアメタリック社製)及び99.99%のCr(フルウチ化学社製)を用いた. これら母材よりZrを10.290 g, Mnを6.3614 g, Crを5.9010 gはかりとり, 酸素ゲッター用のジルコニウムとともにアルゴンアーク溶解炉に入れた. 炉内を1×10⁻³ Pa以下まで排気をした後, アルゴンを導入した. 母材の溶解に先立ち, 酸素ゲッター用のジルコニウムをアーク溶解し, アルゴン中に残留する酸素の低減を図った. 次いで, 母材の溶解と反転を三回繰り返し, 試料のZr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂を得た. この試料の一部は機械的に粉碎し粉末とし, 水素吸収等温線の測定に用いた.

Fig.1に調製した

Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂の粉末X線回折パターンを示す。観測された回折ピークは六方晶で指数付けがされ[7], 得られた格子定数は $a=5.032 \times 10^{-10}$ m, $c=8.260 \times 10^{-10}$ mであった。なお, 44°付近に指数付けできないピークが観測された。Table 1に得られた格子定数と報告されている

ZrMn₂及びZrCr₂の格子定数を示す[7-11]。得られた値は報告値に近い値を示しており, 調製した試料はZr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂であると判断した。

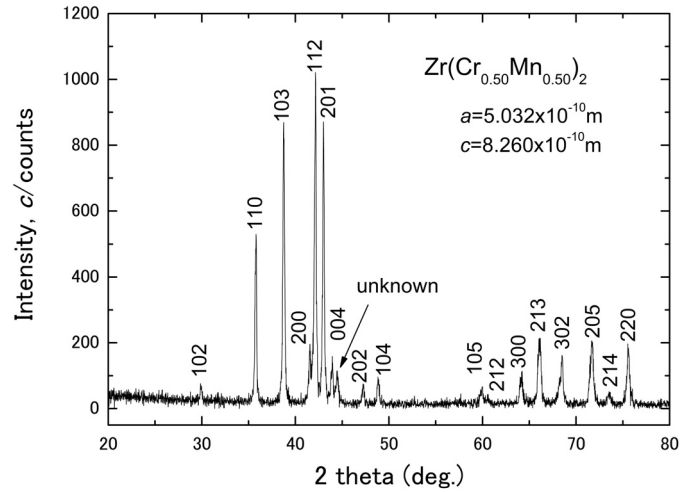


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂ prepared by argon arc-melting. The pattern was taken using Cu-K α line.

Table 1. Crystal structure of Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂

	Crystal structure	Lattice constant/m	reference
Zr(Mn _{0.5} Cr _{0.5}) ₂	hexagonal	$a=5.032 \times 10^{-10}$ $c=8.260 \times 10^{-10}$	This work
ZrMn ₂	hexagonal	$a=5.041 \times 10^{-10}$ $c=8.249 \times 10^{-10}$	8
ZrMn ₂	hexagonal	$a=5.026 \times 10^{-10}$ $c=8.258 \times 10^{-10}$	9
ZrCrMn	hexagonal	$a=5.07 \times 10^{-10}$ $c=8.323 \times 10^{-10}$	7
ZrCr ₂	hexagonal	$a=5.102 \times 10^{-10}$ $c=8.294 \times 10^{-10}$	10
ZrCr ₂	hexagonal	$a=5.096 \times 10^{-10}$ $c=8.26 \times 10^{-10}$	11

2. 2 水素吸収等温線の測定

試料の水素吸収等温線の測定には高真空装置を使用した。排気系にはロータリーポンプとターボ分子ポンプを備え、水素平衡圧力の測定にはキャパシタンスマンメーターを使用した。

石英製の反応管に1.8 gの試料を入れ、高真空装置に取り付け、反応容器内を 1.3×10^{-5} Paまで排気した。活性化処理として873 Kで2時間の真空加熱を行った。室温まで冷却後、重水素の吸収等温線を測定した。この等温線の測定は、反応容器内に順次重水素を添加していき、平衡圧力を測定することにより行った。測定後、873 Kで2時間の加熱を真空中にて行い脱水素化し、繰り返し重水素の吸収等温線を測定した。

3. 結果と考察

繰り返し水素吸収等温線を測定した際の変化を Fig. 2 に示す。なお、433K で行った4回目の測定をのぞき、いずれも室温で測定を行った。水素吸収をはじめて行った場合の等温線には、室温で1 kPaの平衡水素圧力を持つプラトー領域が $[D]/[Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_2] < 2$ の範囲で観察された。その後、873Kで2時間の真空加熱による脱水素

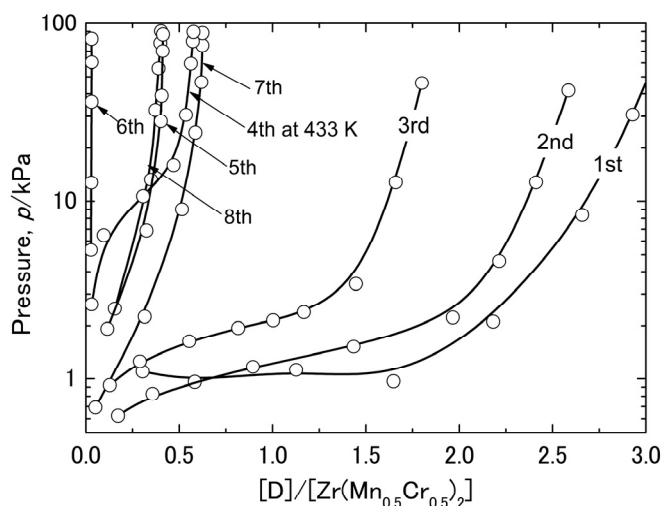


Fig. 2. Change in isotherm curves with repetitive measurements at ambient temperature.

化と測定を繰り返すに従いプラトー領域は測定毎に狭くなった。この原因として、水素吸収の速度が減少したため、平衡に達する時間が長くなり、平衡圧力を測定していない事が考えられた。そこで、反応速度を増加させるために 433K で 4 回目の等温線測定を行った。その結果、プラトー領域がわずかに見られた。しかし、室温での測定である 5 回目ではプラトー領域は観測されなかった。その後、真空加熱による脱水素化と等温線の測定を行っても初期のようなプラトー領域は現れなかった。

プラトー領域の消失の原

因を検討するために、20時間の真空加熱を行った試料と等温線測定後の試料についてX線回折パターンの測定を行った。Fig. 3にその結果を示す。Fig. 3(a)は真空加熱等の処理を施していない試料、Fig. 3(b)は873Kで20時間の真空加熱を施した試料、Fig. 3(c)はFig. 2に示した水素吸収等温線の測定終了後に真空加熱により脱水素化した試料であ

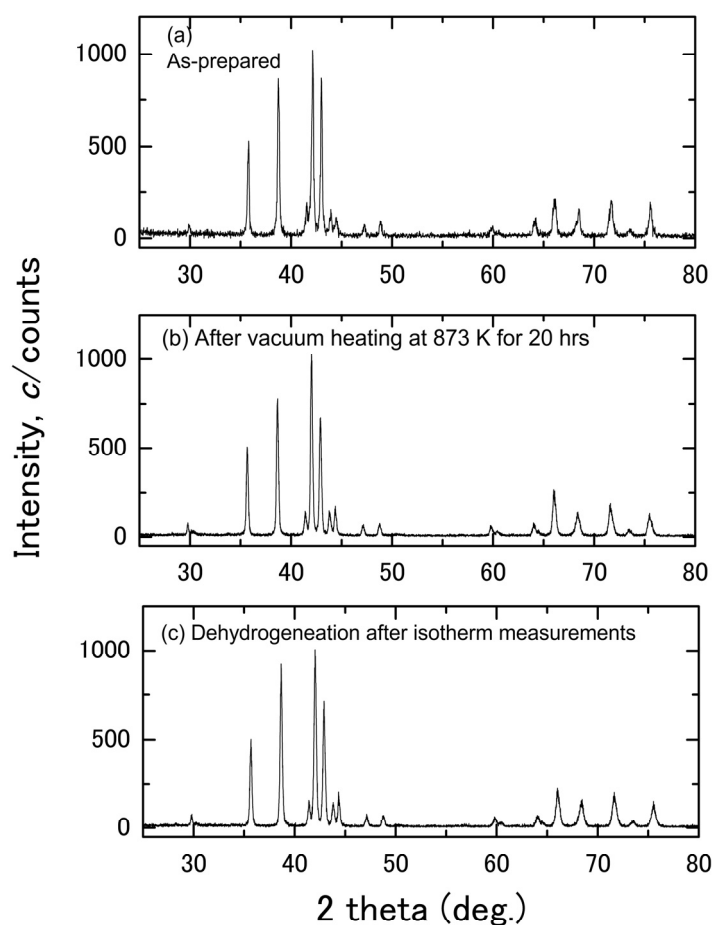


Fig. 3. Change in X-ray diffraction patterns of Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂. These patterns were taken using Cu- α line. The pattern of the as-prepared sample in Fig. 3(a) was assigned as shown in Fig. 1. The sample heated for 20 hrs at 873 K in vacuum gave Fig. 3(b). Fig. 3(c) was obtained from the sample dehydrogenation by vacuum heating after isotherm measurements (see Fig. 2).

る. Fig. 3(b)に示す873Kで20時間真空加熱を行った試料の回折パターンはアーク溶解により調製した回折パターン (Fig. 3(a))と一致しており, 真空加熱により合金相の分解は起こらないことが分かった. また, 水素吸収等温線の測定を行った試料の回折パターン (Fig. 3(c))も調製後の回折パターンと一致した. これは, 真空加熱と等温線の測定の繰り返しでは合金相の分解が起こらないことを示している. 即ち, 等温線の測定を繰り返し行うことによりプラトー領域が減少したのは合金相の分解でなく, 他の要因によることが明らかとなった. 通常, 金属と水素分子の反応による金属水素化物の生成は, (1)金属表面での水素分子の吸着と解離による水素原子の生成, (2)生成した水素原子の金属内への拡散, (3)水素原子と金属の反応による原子の再配列と水素化物相の成長でおこる. ここで, 合金相自身の変化がないので, (3)の過程が水素吸収を阻害している要因ではないと考えられる. (2)の過程は水素原子が金属表面で生成していれば, 容易に起こることが知られている. 以上のことから, 金属表面で水素原子が生成しないことが水素吸収を阻害している要因となっていると示唆された.

そこで, 表面組成を走査電子顕微鏡に備えられたX線分析装置により元素分析を行った. その結果をTable 2に示す. なお, 表面の元素組成をZrに対して規格化した. 加熱前後で合金の構成元素である, ジルコニウム, マンガン, クロムの組成に大きな変化は見られなかった. 一方, 酸素の割合が大きくなっていることが分かった. この酸素組成の増大は表面を覆う酸化物が生成したことに対応すると考えられる. 即ち, (1)の過程の試料表面での水素分子の解離を阻害していたのは金属酸化物の生成が要因であると

Table 2. Surface composition of $Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_2$ before and after heat treatment

	Oxygen	Manganese	Chromium	Zirconium
Before heat treatment	0.13	1.08	1.13	1.00
After heat treatment	0.86	0.98	1.14	1.00

推測される。この観点より構成元素の酸化物について検討した。Zr-Oの相図[12]より、Zrは473 K程度で8 at.%程度の酸素固容限を持つことが知られている。このため、加熱により表面の酸素を固容させることができる。Mnも同様に2 at.%程度の酸素固容限を持つ[13]。このため、ZrMn₂は873 Kで2時間の真空加熱により活性化を行うことができると考えられる。しかし、Crは酸素を固容せず、Cr₂O₃を生成する[14]。また、Cr₂O₃はきわめて安定な酸化物であり2600 K程度の加熱でも分解しない。このため、Cr₂O₃が表面に加熱とともに生成し、水素吸収を阻害していると考えられる。他の三元系合金であるZr(Mn_{1-x}Co_x)₂合金では、873 Kで2時間の加熱を繰り返しても容易に活性化でき、再現性のある等温線を測定できた[6]。Co-Oの相図[15]より、Coは0.01 at%程度の酸素をわずかに固容することが示されている。しかし、その溶解量はわずかである。一方、生成する酸化物はCr₂O₃に比べ低い融点を持ち、298.15KでのGibbs自由エネルギー変化はCoO当たりで-214.22 kJ/molであり[16]、Cr₂O₃は-1058.1kJ/molである[16]。CoOはCr₂O₃相に比べ不安定な酸化物である。つまり、繰り返し活性化ができた合金では、構成する元素はいずれも酸素を固容する元素であるか、酸素を固容しない元素の酸化物の安定性が低いことが分かった。

以上のことより、Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂合金を繰り返し活性化するにつれ、水素吸収が見られなくなる現象は、クロム酸化物が加熱により表面に形成すると考えることにより説明できることが明らかとなった。つまり、Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂合金を繰り返し活性化させるためには、真空中での加熱による活性化は適切でない。

4. 結論

Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})₂合金を真空加熱により活性化した後の水素吸収挙動と活性化の繰り返しによる失活過程を測定した。その結果、最初の活性化後の水素吸収等温線の測定では、

明瞭なプラトー領域が観測された。しかし、活性化を繰り返し測定するにつれプラトー領域は狭くなり、活性化と等温線の測定を5回繰り返すとプラトー領域は観測されなくなった。しかし、X線回折パターンには活性化を繰り返した後の試料と当初の合金では違いが見られなかった。このため、水素吸収量の減少は合金表面で水素の解離が阻害されていることによると考えられた。表面の元素分析を行ったところ、活性化を繰り返すことにより、合金表面の酸素量が増加していることが分かった。 $Zr(Mn_{0.5}Cr_{0.5})_2$ の構成元素であるジルコニウム、マンガン及びクロムと酸素の相図より、ジルコニウム、マンガンでは酸素を固容するが、クロムは酸化物を生成し酸素を固容しないことが分かった。よって、活性化を繰り返すことにより水素吸収が見られなくなるのは、表面にクロム酸化物が生成し、水素の解離を阻害するため水素吸収が見られなくなるということが明らかとなった。

参考文献

- [1] N. Nishimiya, *Mat. Res. Bull.*, 21(1986)1025-1037.
- [2] W. Luo, J. D. Clewley, T. D. Flanagan, W. A. Oates, *J. Alloys Compd.*, 185(1992)321-338.
- [3] T. Kodama, H. Kaminaka, *J. Alloys Compd.*, 234(1996)93-100.
- [4] E. Y. Anikina, V. N. Verbetsky, *J. Alloys Compd.*, 446-447(2007)443-446.
- [5] B. A. Kolachev, A. A. Ilyin, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21(1996)97-980.
- [6] M. Hara, K. Yudou, E. Kinoshita, K. Okazaki, K. Ichinose, K. Watanabe, M. Matsuyama, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36(2011)12333-12337.
- [7] V. K. Sinha, G. Y. Yu, W. E. Wallace, *J. Less-Common Met.*, 106(1985)67-77.
- [8] Z. Blazina, R. Trojko, *J. Less-Common Met.*, 133(1987)277-286.

- [9] L. Y. Zhang, A. T. Pedziwiatr, F. Pourarian, W. E. Wallace, *J. Magn. Magn. Mater.*, 68(1987)309-313.
- [10] A. Drasner, Z. Blasina, *J. Less-Common Met.*, 175(1991)103-108.
- [11] F. Pourarian, W. E. Wallace, *J. Solid State Chem.*, 55(1984)181-192.
- [12] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria Diffusion*, 28(2007)498.
- [13] G. Trömel, K. Koch, F. Schaberg, *Erzmetall*, 29(1976)234-237.
- [14] J. R. Taylor, A. T. Dinsdale, *Z. Metallkd.*, 81(1990)354-366.
- [15] J. P. Hajra, *Z. Metallkd.*, 76(1985)709-713.
- [16] 日本化学会編, 「改訂 5 版 化学便覧 基礎編」, 2004, 丸善