

カソード分極によるニッケル表面層での水素化物の形成

羽 木 秀 樹

Formation of Hydride in the Surface Layer of Nickel by Cathodic Polarization

Hideki HAGI

Nickel cathodically charged with hydrogen in aqueous solution has been examined by means of X-ray diffraction, and hydrogen content in the nickel has been measured by the glycerin displacement method. Nickel hydride was formed in the surface layer of the nickel specimens. The thickness of the hydride layer was controlled by the hydrogen charging time and the diffusivity of hydrogen in the hydride. The diffusion coefficient of hydrogen in the hydride was determined to be $2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ at 293 K. By estimating of the concentration of hydrogen in the specimen from the change in the lattice constant, the phase diagram of the Ni-H system was obtained.

1. 緒 言

高圧水素ガス中のニッケルや酸性水溶液中でカソード分極したニッケルの表面層には、ニッケル原子の格子間に水素原子が規則的に固溶した相で、ニッケル固溶体相とは異なるニッケル水素化物相が形成される。ニッケル水素化物についてはこれまでに多くの研究結果が報告されている。それらの報告によれば、ニッケル水素化物の結晶構造は fcc⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾ または hcp⁽⁵⁾⁻⁽⁷⁾ であり、室温大気中では不安定な化合物である^{(8),(9)}。また fcc のニッケル水素化物の室温における格子定数 (a) は、 $a = 0.370 \sim 0.374 \text{ nm}$ であり、平衡水素圧 (解離圧) は $3.0 \times 10^8 \sim 3.6 \times 10^8 \text{ Pa}$ ⁽⁹⁾、 $1.9 \times 10^9 \text{ Pa}$ ⁽⁸⁾ とされている。

著者はこれまでに⁽¹⁰⁾、カソード分極によってニッケルの表面層に形成された水素化物を X 線回折で調べて、この水素化物の結晶構造は fcc であり、その格子定数はカソード分極の時間および時効時間、すなわち水素濃度の変化により 0.374 nm から 0.371 nm の範囲内で連続的に変化することを見出すとともに、前述の従来の報告を検討した。その結果ニッケル水素化物の組成が一定ではなく連続的に変化するために、格子定数が 0.371 nm から 0.374 nm まで変化することと、カソード分極直後の水素化物の組成は $\text{NiH}_{0.7}$ 、その平衡水素圧は $1.9 \times 10^9 \text{ Pa}$ 、格子定数は 0.374 nm であることを明らかにした。しかし、このようなカソード分極によって形成された水素化物と、高圧水素ガスとニッケルとの反応によって形成される水素化物とが同じものであるかどうかは明らかではない。またカソード分極で形成されるニッケル水素化物の形成速度、形成場所と組織の関係、熱的な安定性については明らかではない。

そこで本研究では、まず硫酸水溶液中においてカソード分極したニッケル中の水素吸収量を測

定して、ニッケル水素化物の形成される表面層の厚さを見積もるとともに、その厚さのカソード分極時間依存性から水素化物中の水素の拡散係数を算出した。また 300~370 K におけるニッケル水素化物の形成を X 線回折によって調べて、水素化物の組成と平衡水素圧の関係に対する温度の影響を検討するとともに、高圧水素ガス中での水素化物の形成に関して従来報告されている水素ガス圧力-組成（水素濃度）-温度の関係との対応関係を調べた。

2. 実験方法

市販の高純度ニッケルを真空溶解した後、厚さ 0.20~0.45 mm に冷間圧延し、1173 K で 3.6~10.8 ks 真空焼鈍した後、電解研磨して実験に供した。試料の形状は、水素吸収量の測定用には 10 x 50 x (0.20, 0.45)(mm), X 線回折用には 10 x 15 x 0.4 (mm)とした。

試料に水素を吸収させるには、カソード電解法を用いた。試料をカソードに、白金をアノードにして、水素吸収促進剤として $2.5 \times 10^{-2} \text{ mol/m}^3$ の亜硫酸を含む 0.5 kmol/m^3 の硫酸水溶液中で 1 kA/m^2 の定電流電解を行なった。電解液の温度は、とくに記述しない限り室温（約 293 K）である。

水素吸収量の測定には、グリセリン置換法を用いた。すなわちカソード電解法で水素を吸収させた後、できるだけ手早くグリセリン中に浸漬し、水素の放出が認められなくなるまで室温に放置して（すなわち1~4日(86~346 ks)）、試料中から放出された水素ガスの体積を測定した。なお試料をグリセリン中に入れるまでに約 5 s を要したが、その間に散逸する水素量は無視した。

X 線回折図形は、Coターゲット、Feフィルターを用いて、30 kV, 10 mA で測定した。

3. 実験結果

3. 1 水素吸収量の測定

カソード電解法で水素を吸収させた試料を室温に放置すると、水素が放出される。この放出された水素量、すなわち水素吸収量をグリセリン置換法で測定した。Fig.1 は板厚の異なる試料で測定された水素吸収量の水素吸収時間（カソード分極時間）依存性を示す。ここで水素吸収量の単位として濃度（例えば $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3 \text{ Ni}$ ）ではなくて、試料表面積当たりの水素量（ $\text{m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^2 \text{ Ni}$ ）を用いた。水

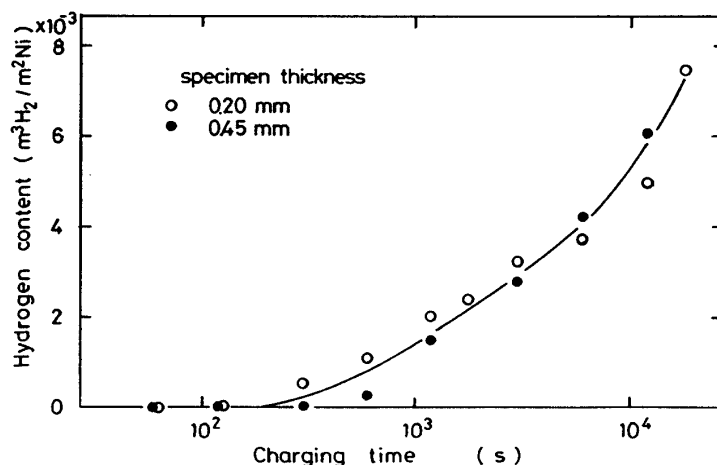


Fig.1 Hydrogen content as a function of charging time. Hydrogen content was obtained from the hydrogen gas volume evolved at room temperature (about 293 K) for 1~4 days. Hydrogen was charged at room temperature.

素吸収時間の増加とともに水素吸収量は単調に増加する。また水素吸収量の試料板厚依存性は認められない。

288~363 K の種々の温度の電解液中で 3 ks カソード分極した場合の水素吸収量を Fig.2 に示す。水素吸収量は試料板厚に依存しないことがわかったので (Fig.1), Fig.2 においては試料板厚による測定値の区別をしていない。288~341 K では、電解液の温度の上昇につれて水素吸収量が増加するが、341 K 以上の温度になると、水素吸収量は急減してほぼ 0 となる。

3. 2 水素を吸収させたニッケルの X 線回折

カソード分極したニッケルの X 線回折図形には、fcc のニッケル水素化物とニッケルの X 線回折ピークが認められた。0.6 ~ 30 ks の水素吸収直後の試料で認められるニッケル水素化物

の格子定数は、水素吸収時間に依存せず、0.373 nm であった。この値はニッケルの格子定数 (0.352 nm) に比較して、約 6 % 大きい。

ニッケル水素化物の回折線に注目して、カソード分極に伴う水素化物の形成について調べた。Fig.3 は、水素化物の (111) 回折線の強度と水素吸収時間との関係を示す。なおこの回折強度は、形成された水素化物量に対応するものとみなすことができる。水素吸収時間の増大とともに、水素化物の形成量は単調に増大する。

カソード分極によって形成される水素化物の量は、電解液の温度の影響を強く受ける。293 ~ 360 K の種々の温度の電解液中で 3 ks カソード分極した試料に形成された水素化物の (111) 回折線の強度と、水素吸収時間との関係を Fig.4 に示す。343 K 以上の温度になると、水素化

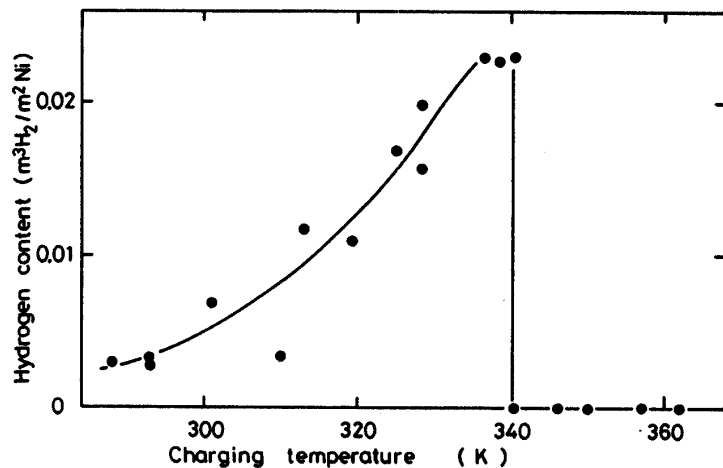


Fig.2 Effect of hydrogen charging temperature on the hydrogen content in the specimens polarized cathodically for 3 ks.

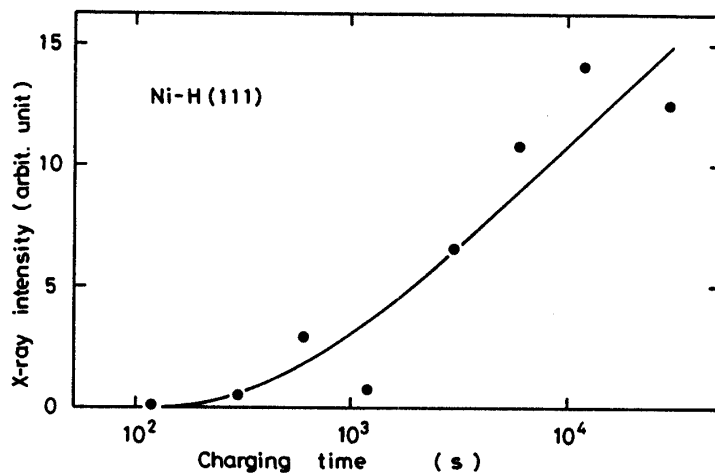


Fig.3 Intensity of the X-ray diffraction peak of the nickel hydride as a function hydrogen charging time. Hydrogen was charged at room temperature.

物の形成量は急減して、ほとんど水素化物は形成されないことがわかる。

ニッケル水素化物の形成された表面層の深さを調べるために、6 ks 水素を吸収させた試料の表面層をエメリー紙で研磨して、X線回折図形を測定した。

Fig.5 に示すように、水素化物の(111)回折線の強度は約 6.5 μm の研磨によって半減する。

ニッケル水素化物を室温大気中に放置すると、分解して消滅する。例えば、水素吸収時間 3 ks の試料では、約 30 ks 放置すると水素化物の(111)回折線の強度は半減し、約 200 ks で消滅した。この室温時効による水素化物のX線回折強度の変化を測定すると同時に、ニッケルのX線回折ピークの半価幅の変化も調べた。水素化物の分解とともに、ニッケルの(311)

回折線の半価幅は 2.83×10^{-3} rad から 3.55×10^{-3} rad へと大きくなった。つまり、水素吸

収に伴ってニッケルがニッケル水素化物へ変化し、室温時効によって水素化物が分解してニッケルへと再び変化すると、水素吸収前と比べてニッケルの結晶格子は歪んだものになる。

4. 考 察

4. 1 カソード分極によるニッケル水素化物の形成

Fig.1 に示したように、板厚が 0.20 mm と 0.45 mm の試料における水素吸収量（すなわち放出水素ガスの体積）はほぼ同じである。これは、試料表面近傍の水素濃度は極めて大きいこと、すなわち試料表面層のみにニッケル水素化物が存在していることと、試料内部の固溶水素濃度は小さいことを示している。

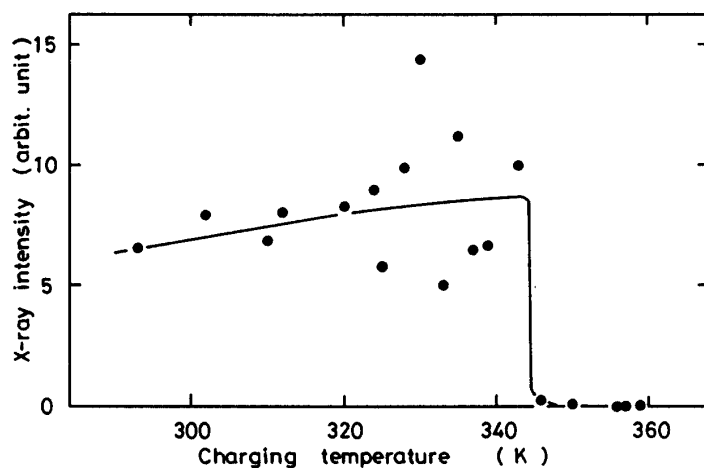


Fig.4 Effect of hydrogen charging temperature on the intensity of the X-ray diffraction peak of the nickel hydride. The specimens were polarized cathodically for 3 ks.

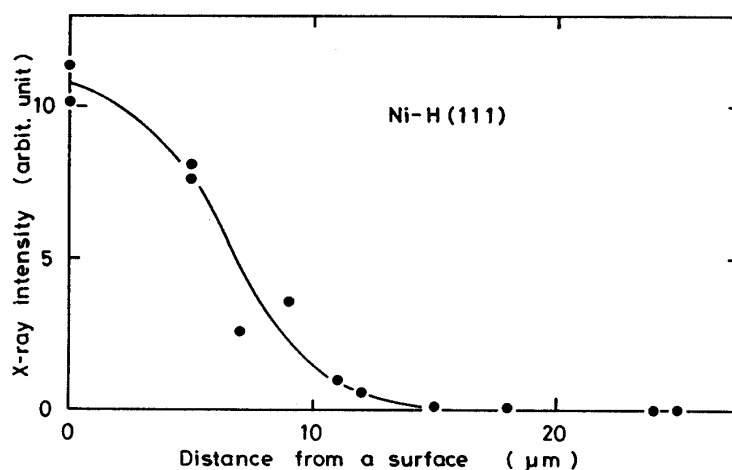


Fig.5 Relation between the intensity of X-ray diffraction peak of nickel hydride and the distance from the surface of the specimen charged with hydrogen for 6 ks at room temperature.

一方、水素化物の形成の際には大きな格子膨張を伴うことからすれば、結晶粒界や転位線上で水素化物が優先的に形成される可能性がある。そこでX線回折実験の結果と別報⁽¹¹⁾の透過電顕観察に基づいて水素化物の形成場所と試料組織との関係について考察する：水素を吸収させた試料におけるニッケル水素化物の(111)回折線の積分強度は、600 s 程度の水素吸収時間でニッケルのそれとほぼ同じになる。このことから、短時間の水素吸収によっても試料表面にはかなり多量の水素化物が形成されることがわかる。一方、ニッケルのX線回折ピークの半価幅の測定結果から、水素の吸収と放出（水素化物の形成と分解）により、ニッケルの結晶格子には歪が発生することを明らかにした。またニッケル水素化物の格子定数はニッケルのそれに比較して約 6 % 大きく、ニッケルの荷重-伸び曲線における弾性限内の伸びよりもかなり大きい。これらのことを考慮すると、水素を吸収させたニッケル薄膜の透過電顕観察において認められた歪⁽¹¹⁾の発生部分は、水素化物が形成されている部分、あるいは形成された後分解した部分であろう。このような歪のための明暗が試料表面のほぼ全面にわたって認められたことから、水素化物は試料表面のかなりの部分に形成されるものと推測される。また水素化物の形成に起因するであろう歪の発生の程度は、結晶粒界と粒内とで同じである⁽¹¹⁾ので、結晶粒界での優先的な水素化物の形成は起こらないものと思われる。

次に、ニッケル水素化物の形成深さについて検討する：このためにまず試料中の水素の存在状態について考察する。試料中に侵入した水素は、水素化物として存在するものと、ニッケル格子中に不規則的に侵入固溶しているもの（格子固溶水素）との2種類に大別される。水素吸収直後におけるニッケル水素化物の組成は $\text{NiH}_{0.7}$ で表わされる⁽¹²⁾。この組成の水素化物の平衡水素圧は $1.9 \times 10^{-9} \text{ Pa}^{(9)(10)}$ である。また格子固溶水素の固溶度 S の温度依存性は、

$$S (\text{mol H}_2/(\text{mol Ni} \cdot \text{Pa}^{1/2})) = 2.2 \times 10^{-6} \exp(-10.8(\text{kJ/mol})/RT) \quad (1)$$

で表わされる⁽¹³⁾ので、水素吸収直後における水素化物と平衡する格子固溶水素の濃度を見積もると、 $1 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2/\text{mol Ni}$ (293 K) となる。この値は、水素化物の組成 $\text{NiH}_{0.7}$ から換算される水素濃度 $0.35 \text{ mol H}_2/\text{mol Ni}$ に比べて極めて小さい。このことは、試料表面層の水素の大部分が水素化物として存在していることを示し、水素吸収量は試料の板厚に依存しないことから得られた前述の結果とも一致する。

そこで試料から放出される水素の大部分は、水素化物の分解によるものであること、水素化物は試料の全面に形成されること、水素吸収直後の水素化物の組成は、試料表面からの深さに依存せず $\text{NiH}_{0.7}$ であることを仮定して、水素化物の組成と水素吸収量から水素化物層の形成深さを概算する。水素吸収時間 6 ks の試料における水素吸収量 $4 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ H}_2/\text{m}^2 \text{ Ni}$ から算出される水素化物の形成深さは、 $3.9 \mu\text{m}$ となる。この値は、X線回折による形成深さの測定結果、すなわち水素化物のX線回折強度が半減する試料表面からの距離、つまり水素化物の平均形成深さが約 $6.5 \mu\text{m}$ と見積もられたこととほぼ対応する。

このように水素化物層の形成深さは、水素吸収量に基づいてほぼ求めることができる。また水素化物層の成長、すなわち形成深さの増大は、試料表面から侵入した水素が水素化物とニッケル

の界面にまで水素化物中を拡散することにより起こると思われる。このような水素化物層の成長過程の場合、水素化物中の水素の拡散係数を D 、水素吸収時間を t とすれば、水素化物層の平均形成深さは $(Dt)^{1/2}$ で表わされる⁽¹⁴⁾。Fig.1 に示した水素吸収量の水素吸収時間依存性を、水素化物層の形成深さと $t^{1/2}$ との関係に整理し直すと、Fig.6 に示すように、これらの間には原点を通る直線関係が得られる。このことは、前述

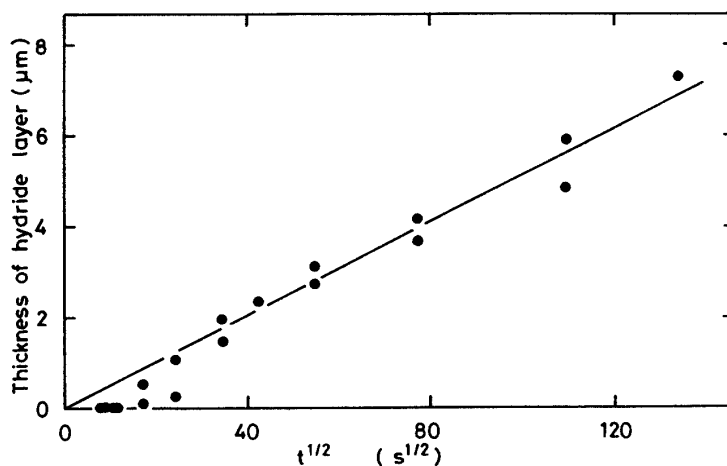


Fig.6 The thickness of nickel hydride layer calculated from the hydrogen content is proportional to the square root of hydrogen charging time (t) at room temperature. The diffusion coefficient of hydrogen in the hydride is determined to be $2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ from the slope of this line.

のような過程で水素化物層が成長していることを暗示する。また Fig.6 の直線の傾きから、 $D = 2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ (293 K) と算出される。この値はニッケル中の固溶水素の拡散係数 $3.6 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ (293 K)⁽¹³⁾ よりも約 1 桁小さい。

4. 2 水素化物の組成と平衡水素圧の関係に対する温度の影響

前報⁽¹⁰⁾において、289 K の電解液中でのカソード分極によってニッケル表面に形成される水素化物の組成、格子定数、平衡水素圧について報告した。すなわち、水素吸収直後のそれらの値は、それぞれ $\text{NiH}_{0.7}$ 、0.374 nm、 $1.9 \times 10^9 \text{ Pa}$ である。一方、水素化物の組成（ニッケル原子 1 個あたりの水素原子の数で、 NiH_n における n の値）と格子定数 (a) には次のような経験則が知られている⁽¹⁵⁾。

$$a^3 = a_0^3 + n \cdot a_H \quad (2)$$

ここで a_0 は水素を含まないニッケルの格子定数、 a_H は定数 ($1.12 \times 10^{-29} \text{ m}^3$) である。

式(2)と水素化物の格子定数の変化範囲とから、水素化物の組成の範囲を見積もると、 $n = 0.67 \sim 0.78$ となる。この水素濃度の最大の組成は水素吸収直後の水素化物の組成に対応するものであり、前述の前報⁽¹⁰⁾の結果ともほぼ一致する。

松本と大塚⁽¹⁶⁾は、水素の吸収によるニッケルの母相の格子定数の変化を報告している。その結果によれば、水素の吸収によって格子定数は 0.3530 nm から 0.3534 nm まで大きくなる。この格子定数の変化を、式(2)を用いて水素濃度の変化に換算すると、 $n = 0 \sim 0.01$ となる。 $n = 0.01$ の水素濃度のニッケル母相と $n = 0.67$ の水素化物とは、ある平衡水素圧で共存する。このような水素化物の組成あるいは格子固溶水素の濃度と平衡水素圧との関係は、温度によって大きく変化する。前述のように、電解液の温度が約 340 K 以上になると、水素化物の形成量と水

素吸収量は急減し、ほぼ0になる。

このような実験結果に基づいて、推定した Ni-H 系に関する水素ガスの圧力-組成 (Ni 原子数に対する水素原子数の割合) - 温度の関係 (等温線), すなわち状態図を Fig.7 に模式図的に示す. 289 K においては, カソード分極によって形成された水素化物は, 始め C 点に相当する平衡水素圧 p_2 (約 1.9×10^3 Pa) と組成 h_5 ($H/Ni = 0.78$) を有するが, 水素の放出とともに平衡水素圧は p_1 まで減少し (B 点), 組成は h_4 ($H/Ni = 0.67$) になる. $H/Ni = 0.67$ 以下の組成になると水素化物は分解し, 水素化物と固溶体とが共存する B 点から A 点までの組成, h_4

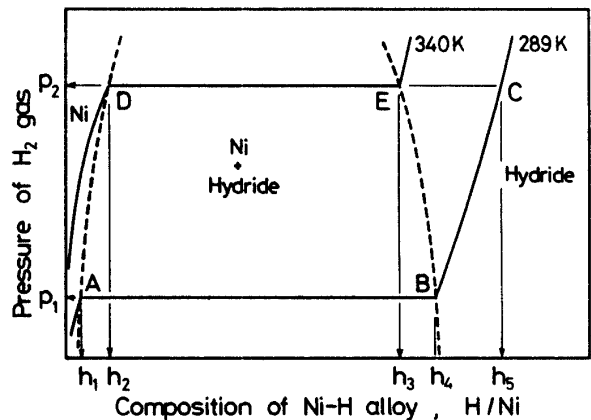


Fig.7 Schematic representation of the phase diagram of the Ni-H system, which shows equilibrium pressure of hydrogen gas with nickel and nickel hydride at 289 K and 340 K as a function of composition of Ni-H alloy.

から h_1 ($H/Ni = 0.01$) までは平衡水素圧が一定値 p_1 に保たれる. 一方, 340 K 以上の温度においては, カソード分極による水素化物の形成は検出できない. つまりカソード分極時の平衡水素圧は温度によらず一定であると仮定すれば, 340 K においては, D 点 (組成 h_2 , 平衡水素圧 p_2) と E 点 (組成 h_3 , 平衡水素圧 p_2) を通る圧力-組成曲線となる. また 340 K における水素吸収量はほぼ0になることから, h_2 の組成は小さな値であることがわかる. 以上のように考えれば, 種々の実験結果はすべて理解できる.

Ni-H 系の状態図 (圧力-組成-温度曲線) については, Baranowski によって高圧水素ガスとニッケルの直接反応に基づいて研究されている⁽¹⁷⁾. その測定結果によれば, 298 K と 340 K における水素化物の組成はそれぞれ $H/Ni = 1.0$ と 0.8 であり, それらの水素化物と固溶体の共存領域の平衡水素圧 (解離圧) はそれぞれ 3.3×10^3 Pa と 3.6×10^3 Pa である. また水素ガスの圧力を 6×10^3 Pa から 1×10^5 Pa 程度まで上昇させても, 水素化物の組成はほぼ一定であると報告されている. この Baranowski の実験結果を本実験結果 (Fig.7) と比較すると, Fig.7 における B 点の組成 h_4 , D 点の平衡水素圧 p_2 , B 点から C 点までの曲線の傾きなどが異なる. これらの相違の原因については現在のところ不明であるが, カソード分極によってニッケル表面層に形成された水素化物の組成の水素放出に伴う大きな変化は, Baranowski の結果では説明できない. つまり, 電気化学反応で形成されるニッケル水素化物と水素ガスとニッケルの直接反応で形成されるニッケル水素化物とでは, 組成や平衡水素圧が異なる可能性がある.

5. 結 論

カソード電解法でニッケルに水素を吸収させた場合に形成されるニッケル水素化物を X 線回折により観察するとともに, グリセリン置換法により水素吸収量を測定し, 従来のニッケル水素化

物に関する報告と比較, 検討して, 次の結論を得た.

(1) ニッケル水素化物の形成は試料の全面で起こり, その形成深さは, 水素化物中の水素の拡散係数 D と水素吸収時間に支配される. 水素吸収量から推定される水素化物層の形成深さと, 水素吸収時間とから 293 K における D を概算すると, $2.6 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ となる. この値は, ニッケル中の固溶水素の拡散係数よりもほぼ1桁小さい.

(2) 電解液の温度が約 340 K 以上になると, 水素化物の形成量と水素吸収量は急減して, ほぼ0となった.

(3) Ni-H 系の状態図は, 水素を吸収させる方法により変化する可能性がある.

参 考 文 献

- (1) L. R. Ingersoll and J. D. Hanawalt: Phys. Rev., 34(1929), 972.
- (2) A. Janko: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 8(1960), 131.
- (3) T. Boniszewski and G. C. Smith: J. Phys. Chem. Solids, 21(1961), 115.
- (4) 蒲地一義, 峠 睦: 防食技術, 24(1975), 641.
- (5) G. Bredig and R. Allolio: Z. Phys. Chem., 126(1927), 41.
- (6) G. Bredig and E. Schwarz v. Bergkamp: Z. Phys. Chem., (Bodenstein-Festband), (1931), 172.
- (7) W. Büsser and F. Groß: Z. Phys., 87(1934), 778.
- (8) B. Baranowski: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 10(1962), 451.
- (9) B. Baranowski: Roczn. Chem., 38(1964), 1419.
- (10) 羽木秀樹, 浅野 滋, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, 40(1976), 796.
- (11) 羽木秀樹, 林 安德: 日本金属学会誌, 51(1987), 797; Trans. JIM, 29(1988), 710.
- (12) B. Baranowski and M. Smialowski: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 7(1959), 663; B. Baranowski: Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim., 7(1959), 897.
- (13) 羽木秀樹: 日本金属学会誌, 47(1983), 1029; Trans. JIM, 27(1986), 233.
- (14) 幸田成康: 金属物理学序論, コロナ社, (1971), p.87.
- (15) 深井 有: 日本金属学会会報, 24(1985), 671.
- (16) 松本卓磨, 大塚陸郎: 日本金属学会誌, 49(1985), 839.
- (17) B. Baranowski: Z. Phys. Chem., 114(1979), S.59.

(平成3年12月7日受理)