

subsurface を考慮した水素吸蔵のモデリング Modeling of hydrogen absorption accounting for the subsurface

京大工¹, 京大院工², 京大院総生³

°(B)林 勇佑¹, (M1)北川 雄太², 山口 栄一³, 田辺 克明²

Kyoto Univ.¹, Grad. Sch. of Eng., Kyoto Univ.², GSAIS, Kyoto Univ.³

°Yusuke Hayashi¹, Yuta Kitagawa², Eiichi Yamaguchi³, Katsuaki Tanabe²

E-mail: y.hayashi@cheme.kyoto-u.ac.jp

研究の目的

水素貯蔵用途のパラジウム(Pd)につき、従来は低吸蔵率の領域のみを考慮したモデル化が中心であったのに対し、本研究では、高吸蔵率まで考慮し、さらに subsurface を介した輸送を組み込んだ詳細なモデルの構築を行った。

実験

まず、ステンレス製チャンバ(1.55×10³ cc)内に Pd 平板(3 cm×3 cm×1 mm)をセットし、真空引き(~10⁻⁸ Torr)を行った。次に、チャンバ内に水素(99.999%)を素早く充填し、装置内圧力が 760 Torr になった時点で供給を止め、その後の装置内圧力を測定することで Pd 中の H 濃度の経時変化を算出した。

モデリング

表面での吸着・脱離、表面とバルクの間での吸蔵・放出、バルク内拡散を考慮してモデリングを行った。吸着・脱離の流束は Eq. 1,2 により、吸蔵・放出の流束は Eq. 3,4 により、バルク内拡散の流束は Eq. 5 により表される。表面とバルクの間、バルクとは輸送特性の異なる表面近傍の subsurface を仮想的に考え、Eqs. 1~5 を用いて計算を行った。なお、フィッティングの際は、 k_{sb}^0 , k_{bs}^0 をフリーパラメータとした。

$$J_{ads} = 2S(\theta) \frac{P_{H_2}}{\sqrt{2\pi M_{H_2} RT}} \quad (1)$$

$$J_{des} = 2k_d^0 N_s^2 \theta_H \exp\left(-\frac{2E_d}{RT}\right) \quad (2)$$

$$J_{sb} = k_{sb}^0 N_s \theta (1 - \theta_{ss}) \exp\left(-\frac{E_{sb}}{RT}\right) \quad (3)$$

$$J_{bs} = k_{bs}^0 N_s \theta_{ss} (1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_{bs}}{RT}\right) \quad (4)$$

$$J_{dif} = D_H \frac{\partial C(z, t)}{\partial z} \quad (5)$$

ここで、 S : 捕獲係数、 P_{H_2} : 水素の分圧、 M_{H_2} : 水素の分子量、 k^0 : 頻度因子、 N_s : 単位表面積

あたりのサイト数、 E : 活性化エネルギー、 θ : 表面の被覆率、 θ_{ss} : subsurface の被覆率、 D_H : 拡散係数、 C : バルク内局所水素濃度である。

結果と考察

Fig. 1 に示すように、モデルの計算値を実験値に精度良くフィッティングをすることができ、拡散速度パラメータを抽出できている。一方で、Pd ナノ粒子による実験データ[1]とは大きな乖離が見られ、比表面積の大きな系においては気相拡散律速となることが示唆された。なお、ここでは Pd を題材としたが、本モデルは種々の金属・合金材料系に適用することが可能である。

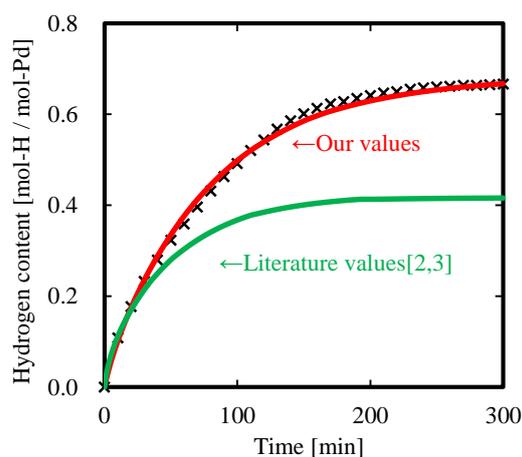


Fig. 1 Hydrogen absorption curves for Pd at 290 K. Marks: experimental data, lines: calculation results.

謝辞

大阪工業大学 山田 省二 氏、パウデック社 杉浦 浩 氏の支援に感謝する。また本研究の一部は、双葉電子記念財団、および、JFE21 世紀財団からの助成を受け遂行された。

参考文献

- [1] G. Li *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **136** (2014) 10222-10225.
- [2] T. L. Ward *et al.*, *J. Membr. Sci.* **153** (1999) 211-231.
- [3] A. Bhargav *et al.*, *J. Membr. Sci.* **356** (2010) 123-132.