

電気化学的透過法による Pd 中の水素の 拡散係数の測定方法の検討

坂本 芳一*・西野 太一*

The Determination of Hydrogen Diffusivity in Palladium by the Different Electrochemical Permeation Methods

by

Yoshiichi SAKAMOTO and Taichi NISHINO

(Department of Materials Science and Engineering)

The following three electrochemical hydrogen permeation methods; (1) Hydrogen permeation current method (2) Hydrogen potential method, (3) Current pulse-hydrogen potential method have been compared in order to determine the exact diffusion coefficient of hydrogen in both annealed and as cold rolled Pd at room temperature, especially in view of the fitness of observed permeation transient with theoretically predicted one.

The experimental permeation transients obtained by the hydrogen permeation current method with galvanostatic charging for both Pd specimens were fitted better to the theoretical curve derived under the constant hydrogen concentration directly beneath the cathodic surface than the theoretical curve obtained under the constant hydrogen flux charged at the cathodic surface, regardless with the cathodic current densities. On the other hand, both the hydrogen potential and the current pulse-hydrogen potential methods under galvanostatic charging did not show the close fitness between the experimental transients and theoretical one.

The method of determination of the hydrogen diffusivity and concentration of hydrogen by using the relation of $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ from the permeation transient obtained by the hydrogen permeation current method is the most useful for the simplicity and the precision of data handling.

1. 緒 言

Pd および Pd 合金中の水素の拡散および溶解挙動を明らかにすることは fcc 遷移金属中の水素の拡散機構の基礎的知見に対して興味深く、また工業的には水

素ガスの分離、精製用薄膜材料などにおいて重要である。

従来、Pd 中の水素の拡散係数の測定は気体体積法^{(1)~(7)}、電気化学的透過法^{(8)~(10)}およびそれらを組合わ

昭和56年10月2日受理

* 材料工学科

せた方法^{(4)~(6)}あるいは他の別な方法^{(7)~(9)}など多種多様な測定方法によって行なわれてきた。しかしこれらの結果は α -Pd 中の水素の拡散係数 (D) についても必ずしも一致しておらず、温度 25°C で $D=1.3 \times 10^{-7} \sim 6.56 \times 10^{-7} \text{cm}^2/\text{s}$ であり、約 5 倍の範囲で拡散係数は散っている。

電気化学的定電流電解法においてその理論曲線⁽⁴⁾の time lag 法によって得られている拡散係数⁽⁴⁾を除けば一般に電気化学的透過法^{(5)~(9)}で測定されている拡散係数は気体積法^{(1)~(3),(6)~(7)}での測定値よりも幾分小さい。また Gorsky 効果⁽⁸⁾および NMR による測定値⁽⁹⁾も電気化学的透過法による拡散係数に比べると若干大きい。

これらの結果の不一致は一部には試片表面の汚染など表面効果あるいは測定方法の違いに基づく実験条件の相違、例えば気相法では使用した水素圧、電気化学的透過法では水素導入時の陰極分極電位または陰極定電流密度などの相違によるものと考えられる。他方、これらの不一致は実測透過曲線と理論透過曲線との適合性の良悪による解析方法の相違によることが考えられる。つまり拡散方程式の理論解における初期および境界条件が実験系に如何程、適合しているかなどの問題である。

本研究では室温で焼鈍および冷延 Pd 中の水素の拡散係数の測定において、特に実測透過曲線と理論透過曲線との適合性に観点を置き、種々の電気化学的透過法による測定方法について比較検討することとした。

2. 電気化学的透過法による水素の拡散係数の測定法^{(4),(8)}

一次元拡散過程の問題として拡散係数 D 、厚さ L の箔状試片中の水素透過について考える。この箔状試片は後述のいずれの測定方法においても本質的には陰極室、陽極室とからなる 2 つの同形状の電気化学的セルを分離している“双極電極 (bi-electrode)”として作用している。陰極室は試片内への水素の導入用として作用し、陽極室は水素の検出用として作用している。水素の導入は陰極定電流電解またはパルス電流電解によって行なうか、あるいは定電流の代りに陰極面を定電位電解的に陰極分極して行なう。一方、検出側は透過してきた水素のイオン化に充分な陽極電位を設定することによって生ずる水素イオン化電流の時間変化を測定するか、または直接、水素電極電位の時間変化を測定できるように実験装置を組立ててある。

1) 水素透過電流法

a) 定電位電解法^{(5),(6)}

陰極表面直下の“水素濃度一定”の条件である定電

位電解法の初期および境界条件は次のように表わされる。

$$t \leq 0; 0 \leq x \leq L: C = 0$$

$$t > 0; x = 0: C = C_0$$

$$x = L: C = 0$$

ここで試片の陰極表面直下の水素濃度 C_0 は $t > 0$ で陰極定電位分極によって得られ、拡散側つまり検出側はその表面直下の水素濃度が実質的に零になるように陽極定電位に保持されている。したがって Fick の第 2 法則 $\partial C / \partial t = D \partial^2 C / \partial x^2$ を Laplace 変換を用いて解き⁽⁴⁾、 $x = L$ にて水素透過電流密度 J_t に変換すると次式を得る。

$$J_t = -FD \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} = \frac{FDC_0}{L} \cdot \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \sum_{n=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2}{4\tau} \right] \quad (1)$$

ここで $\tau = Dt/L^2$ 、 $J_{\infty} = FDC_0/L$ 、 F = ファラデー定数、(1)式の級数項 $n=0$ の近似式は次式で与えられる。

$$\frac{J_t}{J_{\infty}} = \frac{2}{\sqrt{\pi\tau}} \exp \left(-\frac{1}{4\tau} \right) \quad (2)$$

さらに(2)式を変形すると次式⁽⁸⁾を得る。

$$\log(\sqrt{t} \cdot J_t) = \log(2FC_0\sqrt{D}/\sqrt{\pi}) - \frac{\log e \cdot L^2}{4Dt} \quad (3)$$

一方、上記の初期および境界条件のもとに Fourier 級数法で拡散方程式を解き、同様に水素透過電流密度 J_t に変換すると次式を得る。

$$J_t = \frac{FDC_0}{L} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2\pi^2\tau) \right] \quad (4)$$

第 1 項近似式 ($n=0$) は次式で表わされる。

$$\frac{J_t}{J_{\infty}} = 1 - 2 \exp(-\pi^2\tau) \quad (5)$$

ここで近似式(2)は短かい透過時間側で有効であり、近似式(5)は逆に長時間側で合理性をもつことがわかる。したがって(4)式と(1)式とは $n \rightarrow \infty$ においてはほとんど同一形状の曲線になる。

実験系の初期および境界条件が正しく選ばれておれば実測曲線の規格化曲線 (J_t/J_{∞} vs. $\log t$) と理論曲線 (J_t/J_{∞} vs. $\log \tau$) との形状の適合性において時間軸の差異、 $\log D/L^2$ から拡散係数を求めることができ、陰極表面直下の水素濃度 (C_0)、以下、便宜上、水素溶解量と呼称する) は Fick の第 1 法則から算出することができる。一方、近似式(3)によれば $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係の勾配から拡散係数を、その切片から溶解量を算出することができる。

Devanathan-Stachurski⁽⁸⁾ は Fourier 解の(4)式を用いて透過曲線の変曲点における接線と時間軸 (t 軸)

との交点である“折れ曲がり時間 (break through-time)” $t_b = 0.4943L^2/\pi^2D$ から拡散係数を求めており、さらに彼ら⁽⁶⁾は同様に(4)式を用いて次の関係式 $Z_t = \int_0^t J_t dt = FDC_0L^{-1}(t - L^2/6D)$ で表わされる time-lag 法によって拡散係数を評価している。なお上述の t_b 値の計算において最初の第2項までの級数項が用いられているが、それ以上の高次級数項を考慮してもその誤差は0.5%以下である。⁽⁶⁾

b) 定電流電解法^{(6),(8)}

陰極表面上での“水素導入量一定”の条件である定電流電解法の初期および境界条件は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} t \leq 0; 0 \leq x \leq L : C &= 0 \\ t > 0; x = 0 : J_0(t) &= D \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} \\ x = L : C &= 0 \end{aligned}$$

ここで $t > 0$ で $x = 0$ における単位面積の陰極表面上での“水素導入量”は時間依存性がないと仮定して、 $J_0 = DC_\infty L^{-1}$ とする。ここで C_∞ は $t \rightarrow \infty$ における陰極表面直下の水素濃度。また陰極定電流密度を i_c とすると、 $J_0 = i_c F^{-1}$ で表わされる。これらの初期および境界条件のもとに拡散方程式を解き^{(6),(8)}、陽極面 $x = L$ における水素透過電流密度 J_t に変換すると次式を得る。

$$\begin{aligned} J_t &= -FD \left[\frac{\partial C(x, t)}{\partial x} \right]_{x=L} \\ &= i_c \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left(-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4L^2} \right) \right] \end{aligned} \quad (6)$$

したがって陰極定電流密度 i_c での電解における水素電極反応が全て透過する水素に使用されるならば定常状態の透過電流密度 J_∞ は $J_\infty = i_c$ となる。また(6)式も級数項 n 値が小さい場合は長時間側で合理性をもつ。拡散係数の評価は実測透過曲線の J_t/J_∞ vs. $\log t$ と理論曲線(6)式の J_t/i_c vs. $\log \tau$ との適合性における時間軸の差から行なうこともできるし、また“変曲点時間法” $t_i = (3 \ln 3/2)L^2/\pi^2D$ 、“折れ曲がり時間 (break through-time) 法” $t_b = 0.7563L^2/\pi^2D$ あるいは“time lag 法” $t_L = L^2/2D$ などによって評価することができる。

2) 水素電位法^{(6),(8)}

この方法の初期および境界条件は次のように表わされる。

$$\begin{aligned} t \leq 0; 0 \leq x \leq L : C &= 0 \\ t > 0; x = 0 : C &= C_0 \\ x = L : (\partial C / \partial x)_{x=L} &= 0 \end{aligned}$$

原理的には試片の陰極側にて陰極分極の開始とともに直接的に拡散側の表面直下の水素濃度の時間変化を照

合電極に対して水素電極電位の時間変化として電位差計と記録計とを用いて測定する。Züchner-Boes⁽⁹⁾はこの方法を“Step method”と呼んでいる。

時間 t , $x = L$ における水素濃度 $C(L, t)$ は Sieverts の法則 $C = k(p/P)^{1/2}$, $P = 1$ atm および Nernst の関係式 $(p/P)^{1/2} = \exp(-FE/RT)$ を用いて次式のように表わされる。

$$\begin{aligned} \frac{C(L, t) - C(L, t=0)}{C(L, t=\infty) - C(L, t=0)} &\sim \frac{\Delta E(t)}{\Delta E(t=\infty)} = \Delta \eta(t) \sim \\ &1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp \left[-\frac{(2n+1)^2 \pi^2 \tau}{4} \right] \end{aligned} \quad (7)$$

ここで p : 水素分圧, E : 水素電極電位, $\Delta E(t)$: 時間 t における水素電極電位差である。

この解(7)式は結果的には(6)式の透過電流密度—時間曲線と同一である。また級数項 n 値が小さい場合は長時間側で有効性をもつ。

3) 電流パルス—水素電位法^{(6),(8)}

この方法は陰極表面上で水素を導入する方法のみが2)の水素電位法と違っている。つまり陰極表面上に短時間、陰極電流パルスを施し、試片の表面直下に水素濃度の“ピーク”を強制的に生じさせ、それが次第に内部に向かって拡散により滑らかなになる。拡散側ではその水素濃度の時間変化、つまりそれに相当する水素電極電位の時間変化を水素電位法と同様にして測定する。したがってこの方法に適した初期および境界条件は次式で与えられる。

$$\begin{aligned} t = t_0 \approx 0; 0 \leq x \leq L : C &= f(x) \\ t > 0; x = 0 : \partial C / \partial x &= 0 \\ x = L : \partial C / \partial x &= 0 \end{aligned}$$

ここで $f(x)$ はパルス電流によって生じた水素濃度プロフィールであり、特別の関数型である必要はない。しかしパルスの負荷時間は水素電位の出現(立ち上がり)時間に比して短いことが必要である。

時間 t , $x = L$ における拡散方程式の解⁽⁶⁾ $C(L, t)$ は2.2)の水素電位法と同様に Sieverts の法則と Nernst の関係式を用いて次のように与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{C(L, t) - C(L, t=0)}{C(L, t=\infty) - C(L, t=0)} &\sim \frac{\Delta E(t)}{\Delta E(t=\infty)} = \Delta \eta(t) \sim \\ &1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp(-n^2 \pi^2 \tau) \end{aligned} \quad (8)$$

この解は結果的には(4)式と同一である。拡散係数は実測および理論曲線との適合性から求めることができるし、また第2項まで近似した“折れ曲がり時間” $t_b = 0.4943L^2/\pi^2D$ から求めることができる。

3. 実験方法

1) 試料の調製

供試 Pd は市販の純度 99.98mass%, 厚さ $100 \pm 3 \mu\text{m}$ の箔であり, 次の 2 種類の状態で用いた. (1)冷間圧延したまま (冷延 Pd) および(2)温度 850°C , 2h 真空中で焼鈍した (焼鈍 Pd). 水素透過実験を行なう直前にすべて試片は $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 2 : 2 : 1$ の混合液中で化学研究した.

2) 水素透過速度の測定

使用した電気化学的透過セルは既に報告されているもの^{(6), (8)}と類似であり, 陰極分極側のセル内には 2N H_2SO_4 溶液を用い, 拡散側のセル内には 0.1N NaOH 溶液を用いた. 水素透過電流法では拡散側の試片表面にはポテンショスタットを用いて -175mV vs. SCE の陽極電位を設定し, 水素透過電流は高感度レコーダーで記録した. 水素電位法および電流パルス-水素電位法の両者の場合は拡散側の試片表面における水素電極電位差の測定は飽和カロメル電極に対して行なった. 水素導入時の陰極分極は水素透過電流法では陰極電流密度 $i_c = 0.1, 1.0$ および 10mA/cm^2 の定電流密度で行ない, 水素電位法では同様に定電位電解法の代わりに $i_c = 1.0\text{mA/cm}^2$ の定電流陰極電流密度で行なった. また電流パルス法では $i_c = 50\text{mA/cm}^2, 1\text{s}$ の電流パルスを用いた. 測定温度はすべて温度 $26 \pm 1^\circ\text{C}$ に設定した.

さらに 2.-1)-b) の定電流電解法によって得た水素透過曲線から拡散係数および溶解量の解析方法の検討のためにニッケル箔についても水素透過実験を行なった. その Ni 箔は純度 99.45mass%, 厚さ $30 \mu\text{m}$ であり, 冷間圧延したままおよび温度 850°C , 2h 真空焼鈍の 2 種類である. 水素透過実験条件は陰極液: $0.32\text{N H}_2\text{SO}_4 + 2.5\text{mg/l H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 陽極液: 0.1N NaOH 溶液, 陽極設定電位: -480mV vs. SCE , 陰極分極の定電流密度: 1.0mA/cm^2 , 測定温度: $27 \pm 1^\circ\text{C}$ である.

4. 結果および考察

1) 水素透過電流法

焼鈍および冷延 Pd について各種陰極電流密度で水素透過実験した水素透過曲線を Fig. 1 の上部に示す. 同図の中央部および下部には両試片の実測透過曲線の規格化曲線と理論透過曲線との適合性の比較を示す. 実測曲線の規格化は(3)式の $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ の関係から拡散係数 D および陰極表面直下の水素濃度 C_0 を算出し, 定常状態の透過電流密度 $J_\infty = FDC_0L^{-1}$ を求めて行なった.

理論透過曲線は陰極表面直下の“水素濃度一定”の境界条件である定電位電解法の理論式(1)および陰極表面上での“水素導入量一定”の境界条件である定電流

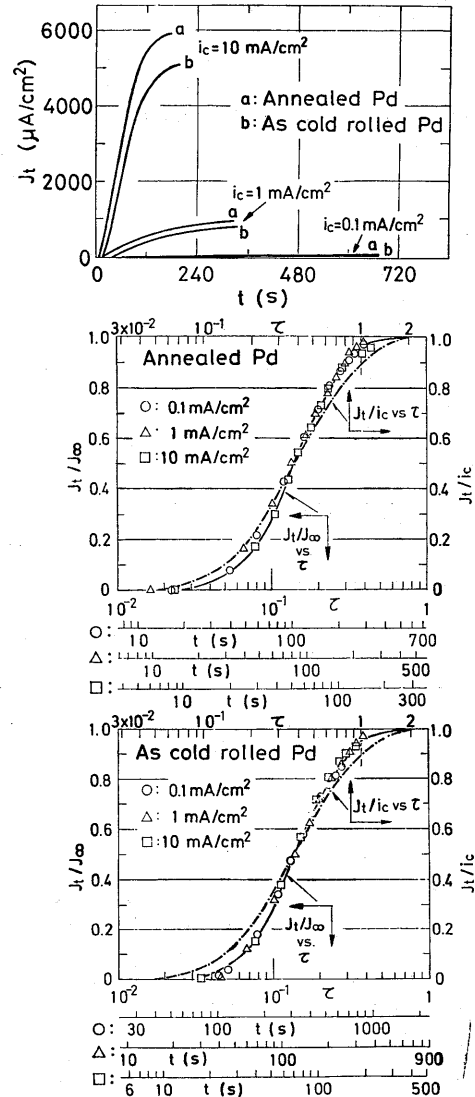


Fig. 1 Hydrogen permeation current transients for annealed and as cold rolled Pd (Top), and comparison of the normalized data of the experiments with the theoretical transients for some boundary conditions (Middle and Bottom).

- : constant hydrogen concentration directly beneath cathodic surface (Laplace transform solution, Eq. (1))
- - -: constant hydrogen flux charged at cathodic surface, Eq. (6).

電解法の理論式(6)を示している. (6)式の J_t/i_c vs. $\log \tau$ 曲線との合致性については $J_t/i_c = J_t/J_\infty = 0.5$ の時点で実測曲線がそれに一致するように示してある.

水素透過効率 (J_∞/i_c) は $i_c = 1.0\text{mA/cm}^2$ の場合,

約 $J_{\infty}/i_c=0.83\sim 0.87$, $i_c=0.1$ および $10\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合は J_{∞}/i_c は低く、両者ともに約 $J_{\infty}/i_c=0.52\sim 0.63$ であり、一般に鉄系材料¹⁰⁾を始め、他の金属^{11)~13)}に比して Pd 中の水素の透過効率は非常に大きい。それにも拘わらず焼鈍および冷延 Pd のいずれも実測透過曲線は i_c 値の大小によらず、陰極表面上での“水素導入量一定”の境界条件である定電流電解法の理論曲線よりも、むしろ陰極表面直下の“水素濃度一定”の定電位電解法の理論曲線に適合することがわかった。つまり、この結果は定電流電解法においても陰極定電流の sw on と同時に陰極表面直下で定常状態の水素濃度 C_0 が達せられ、しかも試片の陽極側にて水素濃度が零である境界条件が満たされていることを示している。

ここで定電流電解法の理論曲線(6)式を用いて $J_t/i_c=0.5$ の時点から算出した拡散係数は定電位電解法の理論曲線(3)式から算出したそれよりも約2.4~2.8倍大きいことがわかった。このことは Early¹⁴⁾の結果とはほぼ一致する。したがって以下、定電流電解法で得た水素透過曲線からの拡散係数および溶解量の評価は陰極表面直下の“水素濃度一定”の境界条件の理論解の近似式(3)を用いて行なうこととした。

早速、水素透過曲線に及ぼす繰返し透過実験の影響を同一試片を用いて調べた。この際、第1回目の透過実験の陰極分極電流を sw off 後、その透過電流減衰曲線がほぼ初期状態に戻った後、繰返し透過実験した。その結果を Fig. 2 に示す。いずれの陰極電流密度の場合も焼鈍および冷延 Pd 中の第1回目の透過曲線の形状はそれに引続く透過曲線のそれと実質的には同一である。それゆえ Pd の場合、透過曲線に及ぼす水素透過の履歴効果は極めて小さいことがわかった。

Table 1 には焼鈍および冷延 Pd 中の水素の拡散係数および溶解量に及ぼす各種 i_c 値での繰返し実験の影響の結果をまとめたものを示す。

拡散係数および溶解量に及ぼす繰返し実験の影響は極めて小さいことがわかる。同一 i_c 値では冷延 Pd 中の水素の拡散係数は焼鈍 Pd 中のそれよりも低く、特にその差異は低陰極電流密度側で大きい。一方、水素溶解量は拡散係数と逆の関係にある。このように冷延 Pd 中の拡散係数が焼鈍 Pd 中のそれよりも小さく、逆に冷延 Pd 中の水素溶解量は焼鈍 Pd 中のそれよりも大きいことは圧延時に導入された転位などの格子欠陥による水素のトラップ効果として説明できる。ここではその定量的なトラップ効果の議論は省略する。¹⁵⁾

次に焼鈍 Pd 中の拡散係数は $i_c=0.1$ と $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ とでは測定誤差範囲内では等しいが、 $i_c=10\text{mA}/\text{cm}^2$

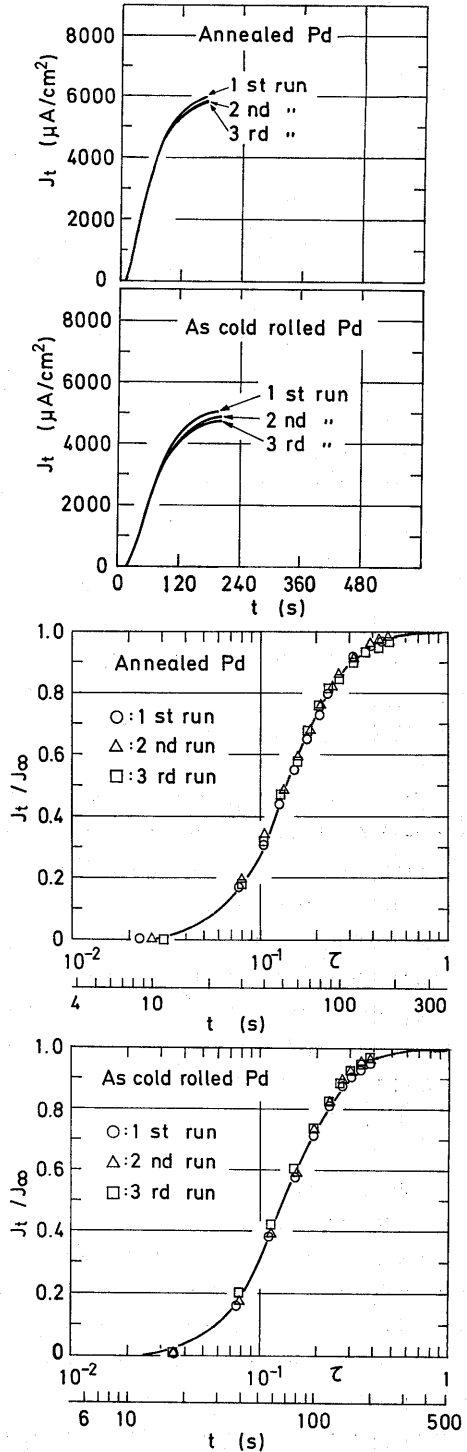


Fig. 2 Effect of the repeated runs on hydrogen permeation current transients for annealed and as cold rolled Pd (Top), and comparison of the normalized data of the experiments with the theoretical transient, Eq. (1). $i_c=10\text{mA}/\text{cm}^2$.

Table 1 Effect of cathodic polarization current density and repeated runs on diffusion coefficient and hydrogen concentration beneath the cathodic surface in annealed and as cold rolled Pd. Temp. = $26 \pm 1^\circ\text{C}$, $L = 100 \pm 3 \mu\text{m}$.

Specimens		No. of run	0.1mA/cm ²	1.0mA/cm ²	10mA/cm ²
ANNEALED	D (cm ² /s)	1 st	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$1.7 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.2 \pm 0.3 \times 10^{-7}$
		2nd	$1.5 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$1.7 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.4 \pm 0.3 \times 10^{-7}$
		3 rd	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$1.6 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.3 \pm 0.3 \times 10^{-7}$
	C_0 (mol/cm ³)	1 st	$3.9 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$4.4 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$2.7 \pm 0.4 \times 10^{-5}$
		2nd	$4.1 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$4.3 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$2.4 \pm 0.4 \times 10^{-5}$
		3 rd	$4.3 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$4.4 \pm 0.5 \times 10^{-5}$	$2.5 \pm 0.4 \times 10^{-5}$
AS COLD ROLLED	D (cm ² /s)	1 st	$5.0 \pm 0.6 \times 10^{-8}$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.1 \pm 0.2 \times 10^{-7}$
		2nd	$5.2 \pm 0.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.1 \pm 0.2 \times 10^{-7}$
		3 rd	$5.5 \pm 0.5 \times 10^{-8}$	$1.2 \pm 0.2 \times 10^{-7}$	$2.2 \pm 0.2 \times 10^{-7}$
	C_0 (mol/cm ³)	1 st	$1.4 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	$7.4 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$2.7 \pm 0.4 \times 10^{-3}$
		2nd	$1.3 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	$7.2 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$2.5 \pm 0.4 \times 10^{-3}$
		3 rd	$1.3 \pm 0.2 \times 10^{-4}$	$7.0 \pm 0.6 \times 10^{-4}$	$2.5 \pm 0.4 \times 10^{-3}$

では若干, D 値は大きい. また転位などの格子欠陥を含んだ冷延 Pd 中の D 値は $i_c = 0.1 \sim 10 \text{mA/cm}^2$ の間では i_c 値とともに, つまり陰極表面直下の水素濃度とともに増大する. この現象は水素の化学ポテンシャル勾配を考慮した非理想固溶体中の拡散モデルでは説明できないが 2 元系固溶体の自由エネルギーのモデルに準拠して求めた水素のトラップ反応の自由エネルギー変化の差異によって説明できる.⁶⁾ つまり陰極表面直下の水素濃度とともにトラップ水素の結合エネルギーが増大することに起因していると考えられる.

温度 25°C における α -Pd の水素溶解度が原子比で約 $\text{H/Pd} = 0.02$, β -Pd のそれが $\text{H/Pd} = 0.6$ ^{6), 6)} であることを考えると陰極電流密度 $i_c = 10 \text{mA/cm}^2$ の場合は, いずれの試片も一部分, 水素含有量の高い β -Pd が α -Pd と共存していることがわかる.

2) 水素電位法

陰極電流密度 $i_c = 1.0 \text{mA/cm}^2$ で焼鈍および冷延 Pd について得た代表的な水素電位曲線ならびに実測曲線の規格化曲線と理論曲線との比較を Fig. 3 に示す. ここで級数項 n 値の実線が理論曲線である.

いずれの試片の電位曲線も陰極分極の開始直後に小さな電位変化が観測される. この電位変化は次のように考えられる. 本研究では特に初期状態として試片中に水素を含有していない状態で陰極分極電流を sw on して透過実験をしているので表面活性度の悪い検出側に到達した最初の水素がその表面直下の水素濃度と電解液中の水素イオンの活量との間に平衡状態に達するためにはある程度の時間を要する. このために上述の

ような電位変化が生ずるものと考えられる.

理論曲線との適合性は良好でなく, 特に短時間側で合致性が悪い. このために拡散係数を規格化曲線の時

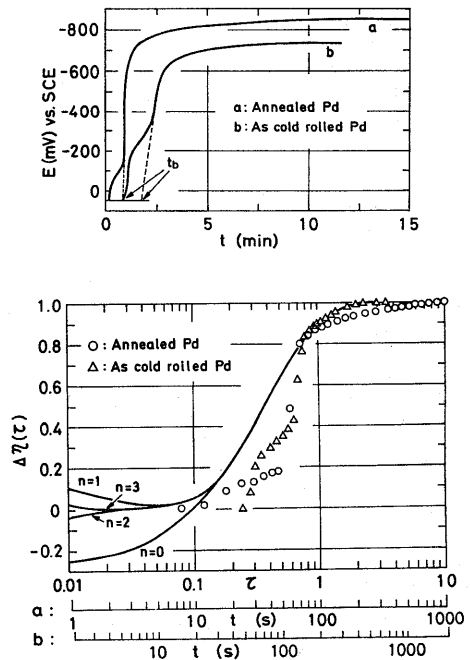


Fig. 3 Hydrogen potential transients for annealed and as cold rolled Pd obtained by the hydrogen potential method (Upper), and comparison of the normalized data of the experiments with the theoretical transient (Lower). $i_c = 1.0 \text{mA/cm}^2$.

間軸の差, $\log D/L^2$ から求めることは困難である。それゆえ本研究では "break through-time," t_b から拡散係数を評価することとした。実測曲線と理論曲線との適合性が悪い理由は拡散過程における境界条件が水素電位法では充分でないことを意味していると考えられる。ここで実測電位曲線の初期に現われる小さな電位変化の部分の "break through-time" から拡散係数を求めると D 値は約 2~4 倍大きい値が得られることがわかった。

3) 電流パルス-水素電位法

陰極分極電流パルス, $i_c=50\text{mA/cm}^2$ 1s で得た典

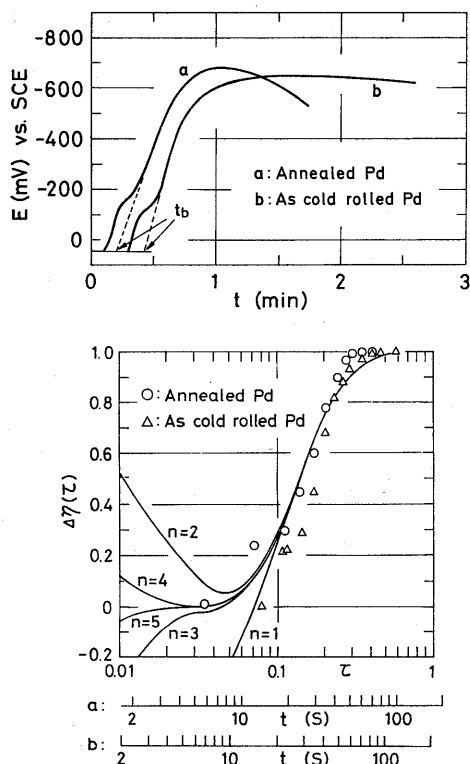


Fig. 4 Hydrogen potential transients for annealed and as cold rolled Pd obtained by the current pulse-hydrogen potential method (Upper), and comparison of the normalized data of the experiments with the theoretical transient (Lower). Current pulse: $i_c=50\text{mA/cm}^2$, 1s.

型的な水素電位曲線ならびに実測曲線の規格化曲線と理論曲線との比較を Fig. 4 に示す。ここで各級数項 n 値の実線が理論曲線である。

水素電位法の場合と同様に電位曲線の初期に小さな水素電位変化が観測される。また実測曲線と理論曲線との適合性は水素透過電流法に比べると良好でないので拡散係数は "break through-time 法" で評価することとした。Table 2 には以上、3つの測定方法によって決定した焼鈍および冷延 Pd 中の水素の拡散係数の比較を示す。

水素透過電流法および水素電位法で測定した拡散係数の値は測定誤差範囲内では等しいが、水素透過電流法の方が水素電位法よりも境界条件がよく満足されていることを考えると優っている。つまり後者は時によって誤差の大きい拡散係数の値が得られる可能性がある。一方、電流パルス法は他の2つの方法に比して一般に高い拡散係数の値が得られる。この高い拡散係数の値は4. -1) で述べたように他の2つの方法に比して高い陰極分極電流密度を用いているためと考えられる。⁽⁹⁾ それゆえに、この電流パルス法は常に陰極分極電流密度と時間に関連している電流パルスの量に依存しており、つまりこの電流パルスによって生ずる陰極表面直下の水素の侵入深さが試片の厚さに比べて小さくなければならないように実験条件を選ばなければならないなどの複雑さがあり、好ましい方法とは云えない。水素透過定電流法で温度 $26\pm 1^\circ\text{C}$, $i_c=1.0\text{mA/cm}^2$ で得た焼鈍 Pd 中の水素の拡散係数の値, $D = (1.7\pm 0.2)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ は従来同じく水素透過電流法で Devanathan-Stachurski⁽⁶⁾, Stackelberg-Ludwig^{(9),(10)} によって測定されている α -Pd 中の拡散係数の値, $D = (1.3\pm 0.2\sim 1.6\pm 0.5)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ と測定誤差範囲内ではよく一致している。しかし文献(4)を除く気体体積法^{(1)-(3),(5)-(7)}および Gorsky 効果あるいは NMR による測定値^{(8),(9)} に比べると本測定値は若干小さい。また電流パルス法によって得た本実験の焼鈍 Pd 中の拡散係数, $D = (4.5\pm 0.3)\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ は $i_c=150\text{mA/cm}^2$, 1s の電流パルスで測定している Züchner の値⁽⁸⁾, $D = 2.5\times 10^{-7}\text{cm}^2/\text{s}$ に比べて大きい。

4) Ni 中の水素拡散

Ni 箔中の水素透過実験を水素透過定電流法と同様

Table 2 Comparison of diffusion coefficient of hydrogen observed by various methods for annealed and as cold rolled Pd.

Temperature = $26\pm 1^\circ\text{C}$, $L=100\pm 3\mu\text{m}$, $i_c=1.0\text{mA/cm}^2$, *: $i_c=50\text{mA/cm}^2$, 1s.

	PERMEATION CURRENT METHOD		POTENTIAL METHOD		PULSE CURRENT METHOD*	
	Annealed	As cold rolled	Annealed	As cold rolled	Annealed	As cold rolled
D (cm^2/s)	$1.7\pm 0.2\times 10^{-7}$	$1.2\pm 0.2\times 10^{-7}$	$1.5\pm 0.2\times 10^{-7}$	$8.8\pm 0.4\times 10^{-8}$	$4.5\pm 0.3\times 10^{-7}$	$2.0\pm 0.3\times 10^{-7}$

に行なった。焼鈍および冷延 Ni 中の水素透過曲線ならびに実測曲線の規格化曲線と理論曲線との比較を Fig. 5 に示す。冷延 Ni の実測曲線と理論曲線との適合性は短時間側では非常に悪い。しかし焼鈍 Ni についてはそれらの適合性は良好である。冷延 Ni の実測曲線と理論曲線との合致性が悪いことは転位などの格子欠陥によるトラップ効果によるものと考えられるが、その理論的説明は現在では出来ない。

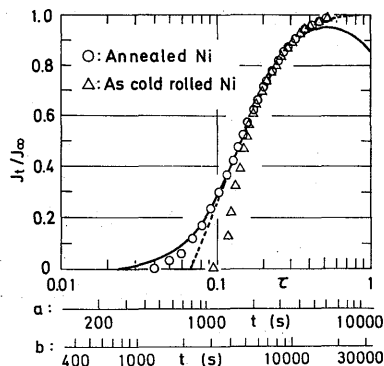
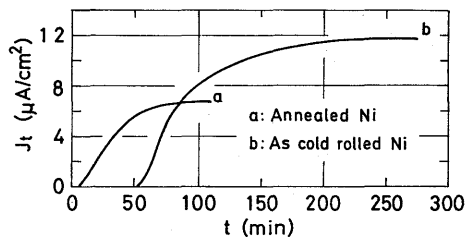


Fig. 5 Hydrogen permeation current transients for annealed and as cold rolled Ni (Upper), and comparison of the experimental data with the theoretical transients (Lower).

—: Laplace transform solution.
: Fourier transform solution.

実測曲線と理論曲線とが長時間にわたって適合している領域の部分を用いて得た $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ のプロットおよび Z_t vs. t のプロットをそれぞれ Fig. 6, 7 に示す。両試片ともに $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ の直線関係は非常に良く、 Z_t vs. t の直線関係も短時間側を除けば良好である。Table 3 には Ni 中の水素の拡散係数および陰極表面直下の水素濃度を次の3つの解析法によって得た値のまとめを示す。(1) J_t/J_∞ vs. $\log t$ 法、この方法では拡散係数は実測および理論曲線の時間軸の差、 $\log D/L^2$ から計算し、水素濃度は Fick の第1法則によって評価した。(2) $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ 法、(3) Z_t vs. t 法、つまり“time lag 法”である。いずれの方法も実測曲線と理論曲線とが適合し

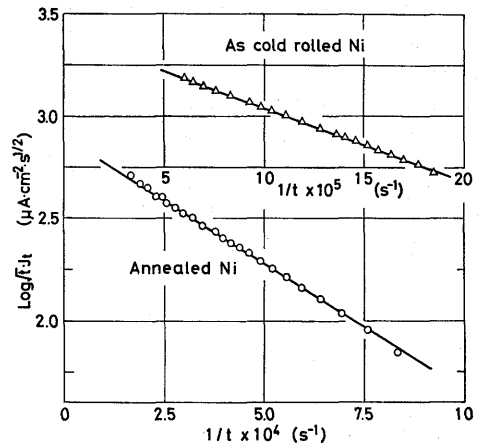


Fig. 6 $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ for annealed and as cold rolled Ni.

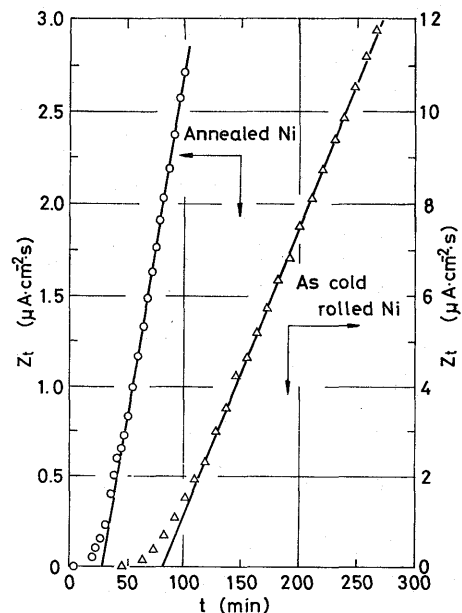


Fig. 7 Z_t vs. t for annealed and as cold rolled Ni.

ている領域の部分解析する限りにおいては決定される拡散係数および水素溶解量の値は3つの方法ともに測定誤差範囲内では等しい。しかしながらデータの取扱いの簡便さおよび精確さを考慮すると拡散係数および水素濃度の決定方法としては陰極表面直下の“水素濃度一定”の境界条件である定電位電解法の理論曲線の近似式である $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ 法が最も有用であると考えられる。なお、ここで得た Ni 中の拡散係数および水素濃度の値は実験条件は異なるが、以前の実験結果⁸⁾と比較し得る。

Table 3 Diffusion coefficient and hydrogen concentration in annealed and as cold rolled Ni observed by analyzing various hydrogen permeation current methods.
Temperature=27±1°C, $i_c=1.0\text{mA/cm}^2$ $L=30\pm1\mu\text{m}$.

	J_t/J_∞ vs. $\log t$ method		$\text{Log}\sqrt{t} \cdot J_t$ vs. $1/t$ method		Z_t vs. t method	
	Annealed	As cold rolled	Annealed	As cold rolled	Annealed	As cold rolled
D (cm^2/s)	$5.4\pm0.5\times10^{-10}$	$3.2\pm0.6\times10^{-10}$	$5.6\pm0.2\times10^{-10}$	$2.7\pm0.3\times10^{-10}$	$6.3\pm0.3\times10^{-10}$	$3.2\pm0.4\times10^{-10}$
C_0 (mol/cm^3)	$3.2\pm0.5\times10^{-4}$	$8.5\pm0.6\times10^{-4}$	$3.1\pm0.3\times10^{-4}$	$1.3\pm0.4\times10^{-3}$	$2.7\pm0.4\times10^{-4}$	$1.1\pm0.4\times10^{-3}$

5. 結 言

電気化学的透過法によって室温における焼鈍および冷延 Pd 中の正確な水素の拡散係数を得るために、特に実測曲線と理論曲線との適合性に観点をおいてその測定方法および解析方法について比較検討した。

焼鈍および冷延 Pd も共に理論的には陰極表面上での“水素導入量一定”の条件である定電流電解法による水素透過電流法で測定した水素透過曲線はその理論曲線よりも、むしろ陰極表面直下の“水素濃度一定”の境界条件である定電位電解法の理論曲線との適合性の方が良好である。水素電位法および電流パルス—水素電位法による実測透過曲線は理論曲線との適合性が悪く、拡散係数の評価は誤差が生じ易いと考えられる“break through-time 法”に依らないと困難である。

定電流電解による水素透過電流法で得た実測透過曲線からの拡散係数および水素溶解量の解析は $\log(\sqrt{t} \cdot J_t)$ vs. $1/t$ の関係から行なう方法がデータ処理の簡便さおよび精確さにおいて最も有用である。

参 考 文 献

- (1) W. Jost and A. Widmann: *Z. Phys. Chem.*, **B45** (1940), 285.
- (2) G. Toda: *J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ.*, **6** (1958), 13.
- (3) O. M. Katz and E. A. Gulbransen: *Rev. Sci. Instr.*, **31** (1960), 615.
- (4) D. N. Jewett and A. C. Makrides: *Trans. Faraday Soc.*, **61** (1965), 932.
- (5) G. Bohmholdt und E. Wicke: *Z. Phys. Chem.*, **NF 56** (1967), 133.
- (6) G. L. Holleck: *J. Phys. Chem.*, **74** (1970), 503.
- (7) 長本英俊, 井上博愛: *日本化学会誌*, No. 9 (1977), 1264.
- (8) M. A. V. Devanathan and Z. Stachurski: *Proc. Roy. Soc.*, **A270** (1962), 90.
- (9) M. V. Stackelberg und P. Ludwig: *Z. Natur-*

forsch., **19a** (1964), 93.

- (10) H. Züchner: *Z. Naturforsch.*, **25a** (1970), 1490.
- (11) 長谷川英雄, 中島耕一: *日本金属学会誌*, **41** (1977), 813.
- (12) J. G. Early: *Acta Met.*, **26** (1978), 1215.
- (13) Y. Sakamoto and T. Nishino: “Proc. of the 24 th Japan Congress on Materials Research”, p. 178 (1981).
- (14) J. W. Simons and T. B. Flanagan: *J. Phys. Chem.*, **69** (1965), 3581.
- (15) G. L. Holleck und E. Wicke: *Z. Phys. Chem.*, **NF 56** (1967), 155.
- (16) J. Völkl, G. Wollenweber, K. M. Klatt und G. Alefeld: *Z. Naturforsch.*, **26a** (1971), 922.
- (17) D. A. Cornell and E. F. W. Seymour: *J. Less-Comm. Met.*, **39** (1975), 43.
- (18) P. P. Davis, E. F. W. Seymour, D. Zamir, W. D. Williams and R. M. Cotts: *J. Less-Comm. Met.*, **49** (1976), 159.
- (19) N. Boes and H. Züchner: *J. Less-Comm. Met.*, **49** (1976), 223.
- (20) H. Züchner and N. Boes: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **76** (1972), 783.
- (21) J. McBreen, L. Nanis and W. Beck: *J. Electrochem. Soc.*, **113** (1966), 1218.
- (22) J. Crank: “The Mathematics of Diffusion” Clarendon Press, (1956).
- (23) 浅野 滋, 藤島芳雄, 大谷南海男: *日本金属学会誌*, **37** (1973), 301.
- (24) H. S. Carslaw and J. C. Jaeger: “Conduction of Heat in Solids”, Oxford Univ. Press, (1957).
- (25) A. Küssner: *Z. Naturforsch.*, **21a** (1966), 515.
- (26) 例えば Y. Sakamoto and J. Eguchi: “Proc. of the 19th Japan Congress on Materials Research”, p. 91 (1976).
- (27) 坂本芳一, 三浦 晃: *日本金属学会誌*, **42** (1978), 331.

- (28) 坂本芳一, 蒲原 敬: 日本金属学会誌, **45** (1981), 206.
- (29) 坂本芳一, 高尾慶蔵: 日本金属学会誌, 投稿中.
- (30) 坂本芳一, 田原成年: 日本金属学会誌, **45** (1981), 1048.
- (31) F. A. Lewis: "The Palladium/Hydrogen System", Academic Press, London (1967).
- (32) T. B. Flanagan and F. A. Lewis: Trans. Faraday Soc., **55** (1959), 1400.