一方観察されたストライエーションの方位形状は巨視的なき裂先端における K 値の方位依存性およびその分布にもとづきこのモデルによって導かれたものと合致し、しばしば結晶学的に不明確な位置をとるものであることを示した。またストライエーション形成の過程にひずみ硬化が寄与することを示し、そのプロファイルの多様性が説明された。

本研究の一部は文部省科学研究費によったことを付記し、謝意を表する。

文 献

- (1) 福井泰好, 肥後矢吉, 布村成具: 金属学会誌, **41** (1977), 400.
- (2) J.C. McMillan and R.W. Hertzberg: ASTM STP 436 (1968), 89.
- (3) J. Schijve: ASTM STP 415 (1967), 415.
- (4) 布村成具, 山下哲二: 日本鉄鋼協会講演概要, **62** (1976), S 357 および A 151.
- (5) J.R. Rice: Pro. ICF 1 (Sendai), **1** (1965), A 17.
- (6) 布村成具, 肥後矢吉, 古正博之, 八木 優: 金属学会講演概要, (1976・4), 163.
- (7) C.Q. Bowles and D. Broek: Int. J. of Frac. Mech., **8** (1972), 75.
- (8) H. Tada, P.C. Paris and G.R. Irwin: *The Stress Analysis of Crack Handbook*, DEL. R. C. Pen., (1973), 4-11.
- (9) M. Kassir and G.C. Sih: *Three Dimensional Crack Problems*, NIP, Ne therlands, (1975), 93.
- (10) C.E. Richard: Acta Met., **19** (1971), 583.
- (11) D.A. Meyn: Trans. ASM, **61** (1968), 42.
- (12) G. Jacoby: Exp. Mech., **5** (1965), 65.

LaNi₅, CeCo₅, SmCo₅ の水素吸・脱蔵特性*

北 田 正 弘**

Masahiro Kitada: Absorption-Desorption Characteristics of Hydrogen for LaNi₅, CeCo₅, and SmCo₅. Absorption-desorption characteristics of hydrogen, e.g. the enthalpy changes, the absorption and desorption rates, for LaNi₅, CeCo₅, and SmCo₅ noticed as hydrogen storage materials have been studied.

The results are as follows:

(1) Hydrides formed under 5 atm of hydrogen at 20°C are LaNi₅H_{7.72}, CeCo₅H_{2.45} and SmCo₅H_{2.90}.

(2) The enthalpy changes for the formation of the hydrides (hydrogen absorption) in the LaNi₅-H, CeCo₅-H, and SmCo₅-H systems are -6.76, -7.49, and -7.93 kcal/mol, and the enthalpy changes for the dissociation of the hydrides (hydrogen desorption) are 6.56, 7.24, and 7.35 kcal/mol, respectively.

(3) The desorption rates of hydrogen against the air of 1 atm from the hydrides decrease with decreasing temperature, and the apparent activation energies of the hydrogen desorption obtained from the relations between the desorption rate and inverse temperature are 11.3-11.7 in the LaNi₅-H, 10.1-15.2 in the CeCo₅-H, and 4.1-14.3 kcal/mol in the SmCo₅-H systems. On the hydrogen desorption from the hydride in the LaNi₅-H system, the following relation is obtained empirically; $\nu_d = B \cdot P_d^2$, where ν_d , P_d , and B are the hydrogen desorption rate, the equilibrium hydrogen desorption pressure, and a constant, respectively.

(4) On the hydrogen absorption in the LaNi₅-H system, the following relation is obtained empirically; $\nu_a = A(P_a - P_e)$, where ν_a , P_a , P_e , and A are the hydrogen absorption rate, the applied hydrogen pressure, the equilibrium hydrogen absorption pressure, and a constant respectively. The absorption rates increase with decreasing temperature, and the apparent activation energy of the hydrogen absorption is about 3 kcal/mol.

(Received December 2, 1976)

I. 緒 言

世界的なエネルギー危機と公害などの問題から 2 次エネルギーとしての水素の利用が重要な問題として提起されている。水素エネルギーを実用化するためには水素の製造から利用技術および安全性に到るまでの広範な研究開発が必要で

ある。金属水素化物もこの水素エネルギーシステムの中で非常に重要な役割を果たすものと考えられる。金属水素化物の応用としては、水素の固化化による貯蔵と輸送、重水素の分離、触媒などが主なものとして挙げられる。用いられる金属水素化物はそれぞれの用途に適した特性を有することが必要である。上記のような用途に適した金属あるいは

** 株式会社日立製作所中央研究所 (Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

* 1975 年 4 月金属学会東京大会に発表

金属間化合物として LaNi₅⁽¹⁾などの希土類金属を含む化合物, FeTi⁽²⁾, Mg および Mg₂Ni⁽³⁾, V および Nb⁽⁴⁾などが研究されている。しかしながら, これらの材料に関する研究はまだその緒についたばかりで, 水素化物形成・分解反応の機構や, これらの特性を支配する因子などについては不明な点が多く, 実用材料を開発するためにはこれら諸現象の詳細を明らかにしなければならない。

本研究は水素貯蔵用金属材料の開発を目的にした研究の一部で, 先ず室温近傍で多量の水素を吸・脱蔵することが知られている LaNi₅, SmCo₅, CeCo₅ の水素吸・脱蔵量と吸・脱蔵平衡圧との関係, 形成される水素化物, 実用的に重要な水素吸・脱蔵速度について検討した結果を報告する。

II. 実験方法

1. 試料

実験に用いた La は公称純度 99.95 wt%, Ce および Sm は 99.5 wt%, Ni および Co は 99.95 wt% で主な不純物の分析結果を Table 1 に示す。合金の溶解にはアルゴンプラズマフレーム炉を用いた。作製した LaNi₅, CeCo₅, SmCo₅ を X 線回折により同定した結果, いずれも CaCu₅ 型の六方晶化合物で, これ以外の相は検出されなかった。これらの铸塊を乳鉢で 30 μ 以下の粉末となし実験に供した。また, 用いた水素の純度は 99.9999 vol%, 露点は -70°C 以下, 不純物としての酸素は 0.05 ppm である。

2. 水素吸・脱蔵平衡圧および吸・脱蔵量の測定法

測定に用いた装置の概略図を Fig. 1 に示す。装置部品は全て SUS 304 製で耐圧 300 kg/cm², 300 kg/cm² での最高使用温度は 500°C, 試料容器 (マイクロリアクタ) の内容積は 5 cm³ である。

水素吸蔵圧力-水素吸蔵量の測定では Fig. 1 のバルブ V₂ を開いて真空ポンプにより約 10⁻³ Torr まで引いて V₂ を閉じ, 次に V₁ を開いて水素を少量導入し, 直ちに V₁ を

Fig.1 Schematic representation of the system for measuring the absorption-desorption characteristics.

閉じる。系内に導入された水素の一部は試料によって吸収され, 系の水素圧力は低下する。この水素圧力の低下量から試料に吸蔵された水素量を算出する。吸蔵平衡圧は以上のような操作を繰り返して水素圧力-水素吸蔵量曲線を求め, 水素吸蔵量の増加に対して一定となる水素圧力を吸蔵平衡圧とした。水素脱蔵圧力-水素脱蔵量特性の測定は上記の操作を逆行に行なうことにより求められる。すなわち, 試料に十分水素を吸蔵させたのち V₁ を閉じ, しかるのち V₃ を開いて水素を少量系の外部へ放出し V₃ を閉じる。このとき試料から水素が放出され系の水素圧力が増加するので平衡に達するまで放置し, この圧力増加量から脱蔵水素量を求める。上記の操作を繰り返して行なうことにより水素脱蔵圧力-水素脱蔵量曲線が求まる。また, V₃ に接続したバブラ (メスシリンダ) における水素ガス増加量からも脱蔵水素量を測定した。

3. 水素吸・脱蔵速度の測定法

水素吸蔵速度は前節で述べた水素吸蔵時の圧力低下を記録計で記録し, この記録された圧力-時間曲線の接線成分から求めた。水素脱蔵速度は水素吸蔵速度と同様に圧力-時間曲線の接線成分から求められるが, V₃ に接続したバブラへの放出速度からも測定した。

Table 1 Impurities in the elements. (wt%)

	99.95% La	99.5% La	99.5% Ce	99.5% Sm	99.95% Ni	99.95% Co
Ce	0.0032	0.058	—	0.0047	—	—
Pr	0.0017	0.016	0.0021	0.0031	—	—
Nd	0.0158	0.027	0.0293	0.0281	—	—
Sm	0.0021	0.032	0.018	—	—	—
La	—	—	0.041	0.018	—	—
Fe	0.007	0.035	0.019	0.051	0.006	0.0045
Ni	—	—	—	—	—	0.0045
Co	—	—	—	—	0.003	—
Mg	0.012	0.029	0.027	0.013	0.001	0.001
Ca	0.0005	0.013	0.004	0.011	—	—
Si	0.0046	0.079	0.0086	0.013	0.0001	0.0001
C	0.0175	0.038	0.055	0.063	0.011	0.009
Cu	—	—	—	—	0.002	0.0015
Pb	—	—	—	—	0.01	0.0089

III. 実験結果と検討

1. LaNi_5 , SmCo_5 および CeCo_5 の水素圧力・吸・脱蔵特性

Fig. 2 は LaNi_5 (99.95% の La を使用) での水素吸・脱蔵量と水素圧力との関係である。20°C, 5 atm の水素圧下で 1 g の LaNi_5 に吸蔵される水素量は約 200 cc (20°C, 1 atm に換算した値) であり、水素化物として表現すると $\text{LaNi}_5\text{H}_{7.72}$ となる。本実験で得た水素化物 $\text{LaNi}_5\text{H}_{7.72}$ は Kuijpers⁽¹⁾ の求めた $\text{LaNi}_5\text{H}_{6.7}$ (23°C, 15 atm) に比較して約 1 割水素吸蔵量が多い。Fig. 3 は水素吸・脱蔵平衡圧と温度の関係で、Kuijpers の求めた値⁽¹⁾ より温度依存性が若干小さく、吸・脱蔵平衡圧の差(ヒステリシス)も小さい。

Fig. 3 で示した直線の勾配から求めた水素吸・脱蔵に関するエンタルピー変化は、吸蔵の場合 $\Delta H_a = -6.76$ kcal/

Fig. 2 Pressure-composition isotherms for the LaNi_5 -H system, absorption (→) and desorption (←).

Fig. 3 Relation between hydrogen pressure and inverse absolute temperature for the LaNi_5 -H system, the closed and open marks indicate the absorption and desorption isotherms respectively. The dotted lines are after Kuijpers⁽¹⁾.

mol, 脱蔵の場合 $\Delta H_d = 6.56$ kcal/mol である。これらの値は Kuijpers の求めた値⁽¹⁾ $\Delta H_a = -7.2$ kcal/mol より小さい。金属の水素化物形成におけるエンタルピー変化は合金化によって変化することが知られており、一般にエンタルピー変化の大きい金属はエンタルピー変化の小さい金属の添加によって小さくなる。La-Ni 系の場合、La の $\Delta H_a = -49.6$ kcal/mol⁽⁵⁾, Ni の $\Delta H_a = 2.1$ kcal/mol⁽⁶⁾ である。La-Ni 系の任意の組成における合金の ΔH_a が La および Ni の原子分率に対して直線的に変化する場合、すなわち、La と Ni が単に混合した状態である場合の ΔH_a は両元素の ΔH_a が平均化された値であると仮定すれば、 LaNi_5 に相当する組成の ΔH_a は -9.3 kcal/mol である。本実験で求められた ΔH_a および従来の結果⁽¹⁾ はこの推定値にかなり近い。一般に ΔH_a , ΔH_d の小さいほど水素の吸・脱蔵が容易に行なわれるので、化合物 (LaNi_5) の形成により水素を吸・脱蔵しやすくなったといえよう。 LaNi_4 の場合でも ΔH_a の推定値は -11.5 kcal/mol であるが、実験値は $\Delta H_a = -6.66$, $\Delta H_d = 6.71$ kcal/mol であり⁽⁷⁾、同様な傾向にある。上述のように、本実験で得られた LaNi_5 の ΔH_a , ΔH_d は従来の値⁽¹⁾ より小さく、これは本実験で用いた試料のほうがより容易に水素を吸・脱蔵することを示している。

Fig. 4 は SmCo_5 の代表的な水素吸・脱蔵特性で、20°C, 5 atm 下で形成される水素化物は $\text{SmCo}_5\text{H}_{2.9}$ である。

Fig. 5 は SmCo_5 の水素吸・脱蔵平衡圧の温度依存性で、この直線から求めた SmCo_5 の $\Delta H_a = -7.93$ kcal/mol, $\Delta H_d = 7.35$ kcal/mol であった。

Fig. 6 は CeCo_5 の水素吸・脱蔵特性で、20°C, 5 atm 下で形成される水素化物は $\text{CeCo}_5\text{H}_{2.45}$ である。Fig. 7 は水素吸・脱蔵平衡圧の温度依存性で、 $\Delta H_a = -7.49$ kcal/mol, $\Delta H_d = 7.24$ kcal/mol であった。

2. LaNi_5 , SmCo_5 および CeCo_5 の水素吸・脱蔵速度

Fig. 8 に LaNi_5 の水素脱蔵速度を示す。Fig. 8 はそれぞれの温度で LaNi_5 1 g あたり約 200 cc (20°C, 1 atm に

Fig. 4 Pressure-composition isotherms for the SmCo_5 -H system; absorption (→) and desorption (←).

換算した値)の水素を吸蔵平衡圧以上で吸蔵させ、しかるのち 1 atm の大気中に水素を脱蔵したときの速度である。Fig.8 の結果からあきらかなように、温度の高いほど脱蔵

Fig.5 Relation between hydrogen pressure and inverse absolute temperature for the SmCo₅-H system; the closed and open circles indicate the absorption and desorption isotherms respectively.

Fig.6 Pressure-composition isotherms for the CeCo₅-H system; absorption (→) and desorption (←).

Fig.7 Relation between hydrogen pressure and inverse absolute temperature for the CeCo₅-H system; the closed and open circles indicate the absorption and desorption isotherms respectively.

速度は大きく、50°CにおけるLaNi₅からの水素の初期脱蔵速度は210 cc/min·gで、20°Cにおける初期脱蔵速度は32 cc/min·gで50°Cでの約1/6に低下する。一方、水素の脱蔵速度は脱蔵量が増えるにしたがって低下し、50°Cにおいて約100 cc/gの水素を脱蔵したのちの脱蔵速度は143 cc/min·gとなる。Fig.9はFig.8の曲線の接線の勾配から求めた1 atmの大気中に脱蔵した直後の初期脱蔵速度と、100 cc/g脱蔵後の中期脱蔵速度(吸蔵水素量の1/2を脱蔵した時点での脱蔵速度、以下同じ)を示したもので、脱蔵速度の対数と温度の逆数との間には直線関係が成り立つ。これらの直線関係から求めた見掛けの活性化エネルギーは、初期脱蔵の場合11.3 kcal/mol、中期脱蔵の場合には11.7 kcal/molで、これらの活性化エネルギーはほぼ一致する。

Fig.10はCeCo₅にCeCo₅H_{2.4}(~75 cc/g)となるまで水素を吸蔵させた後、1 atmの大気中に水素を脱蔵させたときの水素脱蔵速度である。水素脱蔵速度の温度依存性および時間依存性の傾向はLaNi₅の場合と同様である。Fig.11は水素脱蔵の初期速度と中期速度の温度依存性で、この直線関係から求めた水素脱蔵に関する見掛けの活性化エネ

Fig.8 Temperature dependence of hydrogen desorption against the air of 1 atm as a function of time for the LaNi₅-H system.

Fig.9 Desorption rate vs inverse absolute temperature for the LaNi₅-H system; the open and closed circles indicate the initial and intermediate desorption rates respectively.

ルギは初期脱蔵の場合 15.2 kcal/mol, 中期脱蔵の場合 10.1 kcal/mol で, 脱蔵初期における活性化エネルギーのほ
うが大きい。したがって, 初期脱蔵と中期脱蔵過程での脱
蔵速度を律速する因子が若干異なることを示しているもの
と考えられる。

Fig. 12 は SmCo_5 の水素脱蔵速度で, **Fig. 13** にはその
温度依存性を示した。初期脱蔵における見掛けの活性化エ
ネルギーは 10.3 kcal/mol で LaNi_5 とほぼ同じ大きさであ
る。一方, 約 30 cc の水素を脱蔵したのちの中期脱蔵速度
の温度依存性は, 10°C を境にして急激に変化する。 10°C
以上での活性化エネルギーは 4.1 kcal/mol, 10°C 以下では
14.3 kcal/mol で, 後者は前者の約 4.5 倍の活性化過程を
乗り越えなければならない。これらの活性化エネルギーのう
ち, 14.3 kcal/mol は金属中における水素の体拡散と考
えてもおかしくない値であるが, 4.1 kcal/mol という値は
極めて小さい。この値は SmCo_5 の水素脱蔵に関するエン
タルピー変化 7.35 kcal/mol よりもかなり小さく, 通常考え
られる欠陥等による短回路拡散の寄与も考えにくい。した

がって, たとえば水素化物自体の構造の有無を検討する必
要がある。

水素脱蔵に関する活性化過程には, (1) 水素化物の解離,
(2) 解離した水素の金属粒子表面への拡散, (3) 金属表面
から雰囲気気中への水素の離脱, が主として考えられる。水
素化物の解離反応は $\beta^I, \beta^II, \beta^III$ などの化合物の解離が連続
的に起こるので⁽¹⁾⁽⁸⁾, 非常に複雑であるが, 主な反応は水
素吸・脱蔵曲線に示される最も低次(結合水素の原子数の
少ない)の水素化物の解離によるものと考えてよい。したが
って, 水素化物解離に関するエンタルピー変化が, 測定され
た水素脱蔵に関する見掛けの活性化エネルギーとどのような
関係にあるかを比較すれば, 解離反応が脱蔵速度を律速し
ているか否かがわかる。たとえば LaNi_5 の場合, 水素化物
解離に関するエンタルピー変化は前述のごとく 6.56 kcal/
mol で, 水素脱蔵に関する見掛けの活性化エネルギーは
11.3~11.7 kcal/mol であり, エンタルピー変化より大きい
ので水素化物の解離が脱蔵を律速しているとは考えられな
い。水素化物が解離したのち, 水素が金属表面に拡散する

Fig. 10 Temperature dependence of hydrogen desorption against the air of 1 atm as a function of time for the CeCo_5 -H system.

Fig. 11 Desorption rate vs inverse absolute temperature for the CeCo_5 -H system; the open and closed circles indicate the initial and intermediate desorption rates respectively.

Fig. 12 Temperature dependence of hydrogen desorption against the air of 1 atm as a function of time for the SmCo_5 -H system.

Fig. 13 Desorption rate vs inverse absolute temperature for the SmCo_5 -H system; the open and closed circles indicate the initial and intermediate desorption rates respectively.

ための活性化エネルギーは測定されていないので厳密な比較ができないが、Ni, Ti, Zr 等の遷移金属中における水素の体拡散における活性化エネルギーはそれぞれ 9.39⁽⁹⁾, 13.98⁽¹⁰⁾, 10.98⁽¹¹⁾ kcal/mol である。これらは本実験で求められた LaNi₅, SmCo₅, CeCo₅ の水素脱蔵に関する活性化エネルギーの一部を除いて上記の体拡散に関する活性化エネルギーの大きさとほぼ一致する。したがって、LaNi₅ 等からの水素脱蔵に関しては、LaNi₅ 等の化合物中の水素の体拡散が主要な律速過程になっている可能性が高い。

一方、金属表面からの水素の離脱に要する活性化エネルギーは気体水素分子形成エネルギー (~100 kcal/mol), 水素原子の非イオン化エネルギー (313 kcal/mol), 金属の仕事関数 (本実験試料では 80~90 kcal/mol), これらとプロトンの仕事関数などの差し引きによって決り⁽¹²⁾, Pd の場合 0.23 kcal/mol, Ti, Zr の場合 11.5 kcal/mol 程度である。LaNi₅ などからの水素離脱エネルギーが Ti, Zr なみであれば、水素脱蔵過程を律速するのに十分な大きさであるが、金属表面からの水素の離脱が脱蔵速度にどのような影響を及ぼしているかは今後の実験にまたねばならない。

3. LaNi₅, SmCo₅ の水素吸蔵速度

Fig. 14, 15, 16 は LaNi₅ で得られた代表的な水素吸蔵速度で、図中に示した水素圧力は吸蔵開始時の印加水素圧

Fig. 14 Applied hydrogen pressure dependence of hydrogen absorption at 20 and 30°C as a function of time for the LaNi₅-H system.

Fig. 15 Applied hydrogen pressure dependence of hydrogen absorption at 50 and 70°C as a function of time for the LaNi₅-H system.

Fig. 16 Applied hydrogen pressure dependence of hydrogen absorption at 100°C as a function of time for the LaNi₅-H system. The superposed curve indicate the initial stage of hydrogen absorption as applied 63.3 atm of hydrogen; A and B show the solid-solution and the hydride formation regions respectively.

である。LaNi₅ の水素吸蔵速度は印加水素圧の高いほど大きく、印加水素圧が等しければ温度の低くなるほど大きくなる。印加水素圧が吸蔵平衡圧より低い場合には、印加水素圧に平衡する極めて少量の固溶水素しか吸蔵されない。また、90°C 以下の温度では顕著でないが、90°C 以上になると Fig. 16 中の挿入図で示すように、吸蔵初期には吸蔵速度の顕著な変化が認められる。この吸蔵速度の変化する点 t は LaNi₅ の 90°C における水素固溶限度に相当する。したがって、Fig. 16 挿入図中に示した水素吸蔵領域 A では、LaNi₅ への水素の固溶による吸蔵が、B の領域では水素化物の形成による吸蔵が起こっているものとみられる。

Fig. 17 は LaNi₅ に 65 atm の水素圧を印加したときの水素吸蔵における初期速度 (×印) と約 100 cc/g の水素を吸蔵したのちの中期吸蔵速度 (●印), および印加水素圧 25 atm での中期吸蔵速度 (○印) を示したもので、これらの直線性は非常によい。吸蔵速度は 25°C, 65 atm で約 2000 cc/min・g と非常に早く、脱蔵に比較して吸蔵は容易である。Fig. 17 の直線の勾配から求めた LaNi₅ の水素脱蔵に関する見掛けの活性化エネルギーは約 3 kcal/mol で、印加水素圧、脱蔵時期にかかわらずほぼ一定の値を示す。得られた活性化エネルギーの

Fig. 17 Absorption rate vs inverse absolute temperature for the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system. P_a indicate the applied hydrogen pressure. X; initial absorption rate, ● and ○; intermediate absorption rates.

値は脱蔵に関する活性化エネルギーよりかなり小さく、脱蔵に関する活性化エネルギーの約 $1/3$ である。これらの値は、水素吸蔵のエンタルピー変化、推定される水素の体拡散に関する活性化エネルギー (~ 10 kcal/mol) よりかなり小さく、水素吸蔵と脱蔵の律速過程およびその機構はかなり異なるものと推定される。

Fig. 18 は LaNi_5 の水素吸蔵速度と印加水素圧との関係で、吸蔵平衡圧以上の水素圧力では直線的に水素吸蔵速度が大きくなっている。いま、水素吸蔵速度を ν_a 、印加水素圧を P_a 、水素吸蔵平衡圧を P_e とすれば、経験的に

$$\nu_a = A(P_a - P_e) \quad (1)$$

の関係が求められる。 A は定数である。Fig. 19 に示した SmCo_5 の場合にも式 (1) が成立している。

前節で述べた LaNi_5 からの水素脱蔵に対して水素脱蔵平衡圧がどのような影響を及ぼしているかを調べるため、中期脱蔵速度と圧力の関係を Fig. 20 にプロットしてみた。脱蔵の場合には脱蔵速度を ν_d 、 P_d を脱蔵平衡圧： B を比例定数とすれば ν_d と P_d の関係はほぼ式 (2) で示される。

$$\nu_d = B P_d^2 \quad (2)$$

Fig. 18 Relation between hydrogen absorption rate and applied hydrogen pressure at several temperatures for the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system.

Fig. 19 Relation between hydrogen absorption rates and applied hydrogen pressure at 22.8°C , P_e indicates the equilibrium hydrogen absorption pressure.

Fig. 20 Hydrogen desorption rate vs equilibrium hydrogen desorption pressure at 20°C for the $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system, when hydrogen is desorbed against the air of 1 atm.

ν_a 、 ν_d の圧力依存性が異なることから、水素吸・脱蔵の機構は単なる正・逆反応の関係ではない。

4. LaNi_5 の水素吸・脱蔵特性に及ぼす純度の影響

前述の実験に用いた LaNi_5 の La 素材は 99.95% 以上の純度を有する比較的高純度の La で、求められた水素吸蔵量は従来の実験データ⁽¹⁾より大きく、エンタルピー変化は小さかった。この差の原因として試料の純度の影響が考えられたので、前述の実験より純度の低い La (99.5%) を用いて LaNi_5 を作製 (Ni は同じ素材) し、水素吸・脱蔵特性を調べた。

Fig. 21 は 99.5% の La を用いた LaNi_5 の水素吸・脱蔵平衡圧の温度依存性である。これらの直線の勾配から求めた ΔH_a は -7.38 kcal/mol、 ΔH_d は 6.33 kcal/mol であり、 ΔH_a の値は高純度の La を用いた LaNi_5 の値 -6.76 kcal/mol より大きく、従来のデータ⁽¹⁾ ($\Delta H_a = -7.2$ kcal/mol) に近い。この結果からみる限りでは、比較的微量の不純物が水素吸・脱蔵特性に大きな影響をもつことが伺える。Fig. 22 は 99.5% の La を用いた LaNi_5 の水素脱蔵速度の温度依存性で、脱蔵速度は 99.95% の La を用いた LaNi_5 の脱蔵速度より 5% 位小さい値を示して

Fig.21 Relation between hydrogen pressure and inverse absolute temperature for the LaNi₅-H system using 99.5% purity La; the open and closed circles indicate the absorption and desorption respectively.

Fig.22 Desorption rate vs inverse absolute temperature for the LaNi₅-H system using 99.5% purity La; the open and closed circles indicate the initial and intermediate desorption rates respectively.

いる。Fig.22 から求めた脱蔵に関する見掛けの活性化エネルギーは、初期脱蔵の場合 12.0 kcal/mol、中期脱蔵の場合 13.1 kcal/mol で、これらの値も高純度 La を用いた LaNi₅ の値より大きい。

なお、本実験で求めた水素吸・脱蔵速度は約 30 μ 以下の粒径を有する場合の測定値である。水素吸・脱蔵速度に対して大きな影響を及ぼすと考えられる粒子の表面積は試料の粒径によって異なるので、粒径が異なれば水素吸・脱蔵速度も若干変化するものと思われる。

5. 水素吸蔵に伴う水素割れの観察

LaNi₅ は水素を吸蔵することによって水素割れを生じ、粉末化することが知られている⁽¹⁾。Photo.1 は粉末の LaNi₅ に水素を吸蔵させたのちの SEM 像で、水素の吸蔵により多数のクラックが生じている。Photo.2 は、LaNi₅ の水素割れの結晶方位を調べるために、鏡面研磨した LaNi₅ インゴットに少量の水素を吸蔵させて割れの発生を観察した結果である。Photo.2(a) では 60° で交叉する割れが、

Photo.1 Scanning electron micrographs of LaNi₅ powders. ($\times 3500 \times \frac{2}{3}$) (a) as crushed, (b) after hydrogen generating, show cracks.

Photo.2 Optical micrographs of hydrogen-crackings of polished LaNi₅ specimen. ($\times 560 \times \frac{2}{3}$) (a) intersected crackings, (b) near parallel crackings.

(b) では平行に近い割れが生じている。LaNi₅ は CaCu₂ 型の六方晶系であり、クラックのトレース方向をステレオ投影して解析した結果、クラックは主に(1100)面で生じていることが明らかになった。

LaNi₅ 等に水素を吸蔵させる場合には、あらかじめ 100°C, 10 atm 程度の水素中で活性化処理しなければならないが、この活性化処理では、表面の酸化被膜、吸着原子などが還元除去されるとともに、化合物が水素割れを起こして清浄な結晶面が露出し、水素の吸・脱蔵が容易になるのであろう。

IV. 結 言

水素貯蔵用金属材料として注目されている LaNi₅, CeCo₅, SmCo₅ の水素吸・脱蔵特性、特に水素吸・脱蔵速度について検討した。得られた結果を以下にまとめた。

(1) 20°C, 5 atm の水素圧下で形成される水素化合物は LaNi₅H_{7.72}, CeCo₅H_{2.45}, SmCo₅H_{2.90} である。

(2) LaNi₅, CeCo₅, SmCo₅ の水素化合物形成(水素吸蔵)に関するエンタルピー変化は -6.76, -7.49, -7.93 kcal/mol, 水素化合物解離(水素脱蔵)に関するエンタルピー変化は 6.56, 7.24, 7.35 kcal/mol である。

(3) LaNi₅, CeCo₅, SmCo₅ に水素を吸蔵させた後、1 atm の大気中に水素を脱蔵したときの水素脱蔵速度は温度の低下とともに減少し、水素脱蔵速度と温度との関係から求めた水素脱蔵速度に関する見掛けの活性化エネルギーは LaNi₅ で 11.3 ~ 11.7 kcal/mol, CeCo₅ で 10.1 ~ 15.2 kcal/mol, SmCo₅ では 4.1 ~ 14.3 kcal/mol である。ま

た、LaNi₅ での水素脱蔵の場合には水素脱蔵速度を v_d , 水素脱蔵平衡圧を P_d , B を比例定数とすれば、経験的に $v_d = BP_d^2$ の関係が得られる。

(4) LaNi₅ に水素を吸蔵させる場合、印加水素を P_a , 水素吸蔵平衡圧を P_e , 水素吸蔵速度を v_a , A を比例定数とすれば、経験的に $v_a = A(P_a - P_e)$ の関係が成り立つ。一方、印加水素圧が等しい場合には低温ほど水素吸蔵速度が大きく、吸蔵速度の温度依存性から求めた水素吸蔵に関する見掛けの活性化エネルギーは約 3 kcal/mol であった。

文 献

- (1) F.A. Kuipers : Philips Res. Reports Supplements, No.2(1972), 20, 28, 48.
- (2) J.J. Reilly and R.H. Wiswall : Brookhaven Nat. Lab. Reports, BNL-16889(1972), 2.
- (3) J.J. Reilly and R.H. Wiswall : *ibid.*, BNL-17711(1973), Jan., 5.
- (4) J.J. Reilly and R.H. Wiswall : *ibid.*, BNL-16546(1972), Inorganic Chem., 11(1972), 1691.
- (5) E. Wicke and G.H. Nernst : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68(1964), 224.
- (6) B. Baranowski : *ibid.*, 76(1972), 714.
- (7) 北田正弘 : Jpn. J. Applied Physics (to be published).
- (8) 北田正弘 : 金属学会講演概要, (1974・4月), 154.
- (9) W.M. Robertson : Ber. Kernforschungsanlage, Julich, [6](1972), 449.
- (10) D.L. Johnson and H.G. Nelson : Met. Trans., 4(1973), 569.
- (11) J.J. Kearns : J. Nucl. Mater., 43(1972), 269.
- (12) H. Schnabl : Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 68(1964), 549.

ミッシュメタル-ニッケル系合金の水素吸・脱蔵特性*

北 田 正 弘**

Masahiro Kitada : Hydrogen Absorption and Desorption Characteristics in Mischmetal-Nickel Alloys. The equilibrium hydrogen absorption and desorption pressures, the hydrogen absorption and desorption rates, and the other characteristics of Mm-Ni alloys have been studied to appraise as hydrogen storage materials. In this study, it is clear that Mm-Ni alloys have good practical characteristics. Mm-Ni alloys containing 65 to 67 wt% Ni absorb the maximum amounts of hydrogen in the Mm-Ni system. For example, Mm-67 wt% Ni alloy forms the hydride MmNi_{4.95}H_{6.95} at 20°C, and the equilibrium hydrogen absorption and desorption pressures are 20 and 10 atm respectively. The enthalpy changes of hydride formation and dissociation for Mm-67 wt% Ni alloy are -5.0 and 4.1 kcal/mol, and the apparent activation energies of hydrogen absorption and desorption are 6.1 and 8.6 kcal/mol respectively.

(Received December 2, 1976)

** 株式会社日立製作所中央研究所(Central Research Laboratory, Hitachi Ltd., Kokubunji)

* 1975年10月金属学会札幌大会に発表