金属水素化合物とその利用

佐々木 靖 男* 中 村 恵 吉**

1. ま え が き

侵入型非金属元素である C, N, H などと金属元素とで構成される化合物のうち炭化物や窒化物は、古くから金属材料中の含有共存物もしくは単独には焼結材料用原料として注目されてきた⁽¹⁾。

水素化合物については、近年 Ti や Zr の粉末冶金法による異型管製造の際の原料としてこれらの水素化合物粉末が用いられ、また金属粉末製造の際の中間体として利用されてきた。この外少量ではあるが水素添加触媒としても用いられた。またある種の金属の場合には、水が共存する腐食環境下において形成される腐食生成物としてその性状が注目されてきた。

エネルギー危機に際して、石油エネルギーの代替またはエネルギー媒体として水素を用いる水素エネルギーシステムにおいて、水素ガスを金属水素化合物として貯蔵し必要に応じて再び水素ガスと金属とに分解して各用途に用いるシステムが開発されつつある。今世紀初頭には、蓄電池を搭載した電気自動車が試作されたが、車の動力源はガソリンにとって代られてきた。また電力のオフピーク時における余剰電力は揚水発電用貯水池や大型蓄電池に貯蔵され、電力需要の変動に対処してきた。自動車のエネルギー源であるガソリンや電力のような役割を水素にもたせる場合、水素はエネルギー源およびエネルギー媒体としての役割をはたすことになる。エネルギー源である火力、水力、原子力などの1次エネルギーから余剰エネルギーを水素ガスの形態で貯蔵し、再び必要時に水素ガスとして用いる水素エネルギーシステムは未来のエネルギーシステムのうち最も実現可能なシステムとしてその将来が期待されている。

水素エネルギーシステムのうちで水素の貯蔵を行う際に興味ある方法は、前述したように金属水素化合物とし

て貯蔵する方法である。金属水素化合物の水素原子の密度は 100 MPa に圧縮された水素ガスのそれに匹敵するが、耐圧容器を必要としない。しかも水素化合物を加熱すると金属と水素とに分解し、発生した水素ガスは容易に各用途に用いることができるので、金属水素化合物を形成する金属要素は水素貯蔵用金属と呼ばれ、換言すれば水素のかん詰とすることができる。

金属水素化合物については、以上のような観点から多くの解説や集録が国内外でなされているが、これらとなるべく重複しないように本資料をまとめてみた。

2. 金属水素化合物の作製

(1) 金属と水素ガスとの反応による生成

金属元素と水素ガスとを反応させた場合、水素化合物を形成する元素と形成しない元素とがある。図1にその分類が示されている。図1にみられるように、ガス反応によって水素化合物が形成される場合、発熱反応によるものと吸熱反応によるものとに大別される⁽²⁾。

水素化合物を生成するレア・アース系合金の構造、格子定数、密度などの物性値はすでに山本と矢島⁽³⁾によって本会報にまとめられており、一般金属の平衡水素ガス圧の温度依存性などのデータは Mueller ら⁽⁴⁾によって報告されている。

(2) 化学反応を利用した水素化合物の生成

水素ガス反応によっては安定な水素化合物が形成されない元素(図1参照)においても適切な化学反応を利用することによって水素化合物を作製できる場合がある。

(1) 酸化物からの作製

酸化物を金属もしくは他の水素化合物によって還元させて金属水素化合物を作製する。例えば
 $\text{CaO} + \text{Mg} + \text{H}_2 \rightarrow \text{CaH}_2 + \text{MgO}^{(5)}$

$2\text{CaH}_2 + \text{TiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + \text{TiH}_2 + \text{H}_2^{(6)}$ がある。

(2) 有機化合物の分解による生成

有機金属化合物から金属水素化合物を生成させる方法があり、その実例としては次のようなものがある。

* 金属材料技術研究所非鉄金属材料研究部第3研究室長

** 金属材料技術研究所金属化学部主任研究官
Metal Hydrides; Yasuo Sasaki, Keikichi Nakamura
(National Research Institute for Metals, Tokyo)
1980年3月21日受理

- ① イオン結合水素化合物形成元素
 ② 共有結合水素化合物形成元素
 ③ 発熱型水素化合物形成元素
 ④ 吸熱型水素化合物形成元素：水素は固溶もしくは不安定水素化合物を形成する
 RE 希土類元素

図1 水素ガス反応によって形成される水素化合物の分類⁽²⁾。

(3) 適切な溶媒を用いる化学反応による生成

不安定で普通の状態では存在し得ない水素化合物(図1参照)の生成をはかることができる。その実例としては次のようなものがある。

3. 金属水素化合物の熱力学

(1) 金属と水素ガスとの反応熱力学

金属の水素固溶体 MH_x が H_2 と反応して金属水素化合物 MH_y を生成する反応は、

† T.H.F. Tetrahydrofuran

この反応は Gibbs の相律により一定温度ならば一定圧力で進行する。金属間化合物の場合も同様な平衡(ないし擬平衡)が成立する。後者(MとNとの金属間化合物)の場合 H_2 による次に示すような分解反応も考慮されなければならない。

この反応は反応側の自由エネルギーが生成側より大きい場合に起り得るが、多くの場合式(1)で示すような擬平衡を示す。分解反応の場合金属の拡散をとまなうので、低い温度(通度 373 K 以下)で擬平衡を示す場合も、高温では分解反応を示す。分解反応を示す代表的な例として $\text{MgCu}_2\text{-H}$ 系がある⁽¹¹⁾。外に Zr_2Ni ⁽¹²⁾、 Ti_2Ni 、 TiNi 、 Ti_2Cu 、 TiCu-H 系⁽¹³⁾等がある。

式(2)、(1)の反応における反応のエンタルピーおよびエントロピー変化をそれぞれ ΔH および ΔS とすれば、よく知られているように、

$$\frac{d \ln P_{\text{H}_2}^{1/2}}{d(1/T)} = \frac{\Delta H}{R} \quad (3)$$

および

$$\ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{H}_2}^\circ} \right)^{1/2} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad P_{\text{H}_2}^\circ: \text{標準圧力} \quad (4)$$

が成立する。式(3)の(1)、(2)両反応についての証明はそれ程容易ではなく Speiser⁽¹⁴⁾、井本⁽¹⁵⁾等によって与えられ

ている。(4)については $RT \ln (P_{\text{H}_2}/P_{\text{H}_2}^\circ)^{1/2} = 1/2 \cdot \mu_{\text{H}_2} - \mu_{\text{H}_2}^\circ$ および $1/2 \cdot \mu_{\text{H}_2} = \mu_{\text{H}}$ (水素化合物)より直ちに求まる。

(1)の反応式で与えられる多くの系についての測定結果から ΔS は、ほとんど $-125 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol H}_2^{-1}$ 前後である。これは気体水素のエントロピー (300 K で約 $130 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol H}_2^{-1}$) の消失にほとんど等しく、水素化合物中の H のエントロピーは金属の種類によらず数 J 前後であることを示している。それ故、式(1)の反応の平衡圧 P_{H_2} はエンタルピー変化 ΔH によって決っている。300 K 付近での水素解離圧を 0.1 MPa とすれば、 $\Delta S = 125 \text{ J}$ として ΔH は約 $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol H}_2^{-1}$ となる。

水素化合物の平衡論的特性を決定するのは、上述したように ΔH であるが、純金属の水素化合物の生成熱と周期律表との関係は、ほぼ明らかにされている。例えば第 3~5 周期の遷移金属については、第 5 族の V, Nb, Ta までは負の生成熱(発熱型)をもち通常の条件下で水素化

化合物を生成し、第Ⅵ族の Cr, Mo, W から Cu, Ag, Au までは Pd をのぞいて正の溶解熱(吸熱型)を示し通常の条件下で水素化合物を生成しない。現在まで公表されている水素貯蔵用金属材料は、ほとんどこれ等 2 種の金属(発熱型と吸熱型)の組みあわせであり、合金元素の組みあわせと生成熱との間に Miedema⁽¹⁶⁾の発表した“安定性逆転の法則”(The rule of reversed stability)が広い範囲にわたって適応可能であることが確認されている。すなわち AB_n (A を発熱, B を吸熱型)合金について, AB_nH_{2m} 型水素化合物生成に伴う A-H および B-H 結合の形成, A-B 結合の減少を考える。さらに最隣接の相互作用のみを考慮すれば (nearest-neighbour effects), 水素化合物生成熱は

$$\Delta H(AB_nH_{2m}) = \Delta H(AH_m) + \Delta H(B_nH_m) - \Delta H(AB_n) \quad (5)$$

ここで AH_m の生成熱は負の大きな値をもっており, B_nH_m は一般に正の小さな値をもち金属によって差はない。したがって, AB_nH_{2m} の生成熱は合金 AB_n が安定 ($-\Delta H$ が大)であるほど水素化合物 AB_nH_{2m} は不安定 ($-\Delta H$ が小)となる。これが安定性逆転の法則である。

(2) 金属水素化合物の統計熱力学

水素が格子間位置を占有することを前提とした最も簡単なモデルとして次のようなものがある。これは H が金属中に存在する限界濃度を MH_a で表示されると仮定する。すなわち金属原子 N_M 個あたり αN_M 個の水素占有可能な位置があり, N_H 個の H 原子が統計的に分布するものとする。

ここで α は γ TiH_x ($1.6 \leq x < \alpha = 2$) のように格子間位置の数とおおよそ一致する場合もあるが、必ずしも一致しないのが一般的である。例えば、体心立方金属である Nb や Ta の場合、H は四面体位置 (t-位置) を占めるので、1 金属原子あたり t-位置は 6 個あるが、実在する水素化合物である β TaH_x ($0.5 < x < \alpha \approx 1$) の場合 α は 6 以下である⁽¹⁷⁾。この理由としては、ある格子間位置を H によって占有されると、その最近接 t-位置の H は大きな反発力を受ける。したがって結晶学的に可能な位置のすべてを H によって占有することはできないというものである。この反発を考慮した Blocking model^{(18)~(20)}は実測のエントロピーとよい一致を示すといわれている。

金属中の水素原子の、水素分子の基底状態を基準とした内部自由度に関する 1 粒子分配関数は、

$$q_H(T) = e^{-W_H/KT} \cdot q_H(T) \cdot \rho \quad (6)$$

ここで $-W_H (> 0)$ は水素原子のポテンシャル・エネルギー, $q_H(T)$ は振動の分配関数, ρ はスピン縮重で H 核の場合 2 である。 N_H 個の水素原子が αN_M の位置に統計的に分布するとし、分配関数 Z は

$$Z = \frac{(\alpha N_M)!}{N_H! (\alpha N_M - N_H)!} \{q_H(T)\}^{N_H} \quad (7)$$

ここで, $N_H/\alpha N_M = \theta_H$ として

$$F = -kT \ln Z = -\alpha N_M K T \{ (1 - \theta_H) \ln (1 - \theta_H) + \theta_H \ln \theta_H \} - N_H \ln q_H(T) \quad (8)$$

で化学ポテンシャル, μ_H は

$$\mu_H = \left(\frac{\partial F}{\partial N_H} \right)_T = kT \ln \left(\frac{\theta_H}{1 - \theta_H} \right) + W_H - \ln \{q_H(T) \cdot \rho\} \quad (9)$$

金属中の H を ν_H^i ($i=1 \sim 3$) を持つ調和振動子として扱えば、

$$q_H(T) = \prod_{i=1}^3 \left[2 \sinh \frac{\nu_H^i}{2kT} \right] \quad (10)$$

この系の μ_H は θ_H の増加に伴って単調に増加する。よく知られているように、このような場合 2 相分離は起こらない。

水素化合物形成を最もよく説明するためには、水素間に引力的相互作用, $W_{HH} < 0$, が存在すると仮定することである。その場合 μ_H は

$$\mu_H = kT \ln \frac{\theta_H}{1 - \theta_H} + W_H + 2\theta_H W_{HH} - \ln \{q_H(T) \cdot \rho\} \quad (11)$$

となる。この場合 θ_H の増加にともなって μ_H の減少する領域があらわれ 2 相分離を生ずる。このモデルに最もよく合致するのが Pd-H 系である⁽²¹⁾。

水素間の引力的相互作用の本質をすべての系について合理的に説明し得るモデルは筆者の知るかぎり今のところ存在しない。しかし、体心立方金属のように格子間位置が正方対称を持つ系においては、古くから内部摩擦のスネークピーク⁽²²⁾、ゴルスキー効果、炭素鋼マルテンサイトの C の配列等の問題から、格子の正方対称の歪を介した応力誘起相互作用 (stress induced interaction) であることが知られている⁽²³⁾。V, Nb, Ta などの体心立方金属の水素化合物も同様な相互作用により安定化していると考えられ⁽²⁴⁾、他の体心立方金属の場合も同じであると推定される。

4. 水素化合物中の H の拡散

水素化合物中の H の拡散について、金属中のそれ⁽²⁵⁾と対比して明確に特徴づけることは難しいが、一般的に金属中に比較して拡散速さが遅い。すなわち拡散の活性化エネルギー, E_a が大きいことがあげられる。金属中の H の拡散の測定手段としては、Gorsky 効果、内部摩擦、および表面反応を無視できる場合の吸放出、透過等

† Blocking model では、ブロック数を Z として、

$$\ln \left(\frac{\theta/\beta}{1 - (Z\theta/\beta)} \right) \text{ と表示される。ただし } \beta = 6 \text{ (t-位置), } = 3 \text{ (0-位置) で、} \theta = N_H/N_M \text{ である。}$$

の方法があるが、金属水素化合物の場合は、核磁気共鳴吸収(NMR)によるものが多く、信頼できる結果を得ている。すなわち水素核($I=1/2$)、重水素核($I=1$)はいずれも核磁気モーメントを持っており、強磁性体の場合をのぞき一般に測定可能である。また試料は粉末あるいは箔状であることが必要で、もろい水素化合物には好都合である。

測定方法としてはスピン-格子緩和時間 T_1 およびスピン-スピン緩和時間 T_2 の温度依存性を測定することが主流である。これ等の緩和時間は伝導電子の寄与をのぞけば、H核の拡散運動の格子間位置の跳躍頻度、 ν によって決まる。それ故、 T_1 および T_2 の温度依存性から ν および E_a を求めることができる。また ν と拡散係数、 D との間に

$$D = \frac{\lambda^2}{6} \nu \quad (12)$$

の関係がある。水素化合物の場合特に注意しなければならないのは、 λ は最隣接の格子間位置ではなく平衡にある安定位置間の距離である。

今まで NMR で求められた水素化合物中の H の拡散としては、Ti^{(26)~(28)}, Zr⁽²⁹⁾, Pd⁽³⁰⁾, V⁽³¹⁾, Nb⁽³²⁾⁽⁴¹⁾, Ta⁽³³⁾⁽⁴¹⁾, La⁽³⁴⁾, U⁽³⁵⁾, Ca⁽³⁶⁾ 等の水素化合物の他に TiFe⁽³⁷⁾, TiNi⁽¹⁵⁾ と H の 3 元系水素化合物等がある。ここで代表的な例として Ti および V 族水素化合物の例を紹介する。

(1) Ti 水素化合物

γ -TiH_x(面心立方)は $x \approx 1.6 \sim 2.0$ の幅広い濃度範囲で存在する。 $x=2$ では H は t-位置を完全に占有する CaF₂ 型の結晶構造をしており、 $x < 2$ では H は t-位置を統計的に分布することが NMR の吸収線形の解析からも⁽³⁸⁾確認されている。この系の H の拡散は水素欠除型(hydrogen deficient)水素化合物の拡散機構を知る上で興味深く、Stalinski らによるパイオニア的な仕事⁽²⁶⁾がある他数多くの測定例がある⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾。Stalinski らは吸収線幅(T_2)の温度依存性から H の跳躍頻度、 ν を求めその活性化エネルギー E_a が x と共に増大するとしたがその後 Korn と Zamir⁽²⁷⁾, Schmolz と Noak⁽²⁸⁾ らによってパルス法による正確な T_1 の温度依存性が測定され、その結果から ν が求められた。その結果は図 2 に示すが、 E_a は x によらず一定値 49 kJ (11.5~11.7 kcal) を持ち、次の関係

$$\nu = A(x) \exp(-E_a/kT), \quad A(x) = \nu_0 \frac{n(2-x)}{2}$$

ただし $n=4$

が成立することが確認された。ここで $4 \cdot (2-x)/2$ は隣の t-位置が空孔である確率、 ν_0 は真の振動子項で Korn らは $9 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ を導いた。これは坂本⁽³⁹⁾の求めた中性子

図 2 NMR で測定した γ -TiH_x における H の拡散の跳躍頻度 ν の温度依存性⁽²⁸⁾。

非弾性散乱からの H の振動数 $33 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ とほぼ同じオーダーである。

(2) V, Nb, Ta の水素化合物

これらの金属の水素化合物は H が規則配列している場合の拡散の例としてとりあげる。この規則配列の駆動力は 3. (2) で述べたように応力誘起相互作用による規則化であるとされている⁽²⁴⁾。水素化合物相(β 相)の H の拡散を金属相(α 相)と比較した例を表 1 に示す。V の場合 β 相の H の拡散の E_a が α 相のそれに比較して著しく増

表 1 α 相と β 相での H 拡散の E_a 比較。

	α 相, E_a (kJ/mol)	β 相 E_a (kJ/mol)	文献
V	6.28	VH _{0.736}	25.94 (31)
		VH _{0.54}	34.73 (31)
		VH _{0.486}	37.66 (31)
Nb	10.04~15.48	NbH _{0.7}	20.92 (32)
		NbH _{0.78}	22.18 (41)
		NbH _{0.83}	17.57 (41)
Ta	≈ 14.64	TaH _{0.66}	10.88 (33)
		TaH _{0.75}	11.30 (41)

図 3 T_1 の測定から求めた β -VH_x の E_a の温度変化⁽³¹⁾。

大しているが, Nb, Ta の場合それ程変化しないことが示されている. これは β VH_x の場合, H は 0-位置を占有するのに反して, 他は α , β 相共に t-位置のみを占有しているからであると推測される. なお深井と風間は⁽³¹⁾ 図 3 に示すように β VH_x ($x=0.49\sim 0.74$) の $\beta_1\rightarrow\beta_2$ 変態において E_a が連続的に減少することを見出したが, これは $\beta_1\rightarrow\beta_2$ 変態が規則→不規則変態であるとすれば説明できる. $\text{Ta}_2\text{D}_{1+x}$ の $\beta\rightarrow\delta$ 変態も同様な機構でおこなわれることが重水素 NMR によって確認されている⁽⁴⁰⁾.

5. 金属水素化合物の同位体効果

(1) 水素化合物の比熱

金属中の水素は大きな同位体効果を示すが, それは H, D, T の大きな質量差にもとづくものであり, その振動数が

$$\nu_{\text{H}}:\nu_{\text{D}}:\nu_{\text{T}}=1:1/\sqrt{2}:1/\sqrt{3} \quad (13)$$

の関係にあることからくる, ゼロ点エネルギー差であると考えられる. 水素化合物中のゼロ点エネルギー差は比熱の精密な測定によって得られており^{(42)~(44)}, ほぼ上の関係に従うことが確認されている.

(2) 水素化合物の解離圧

比熱測定等から熱力学的パラメーターが精密に求められている系について D と H の水素化合物の標準生成自由エネルギー ΔG°_f の差から解離圧の比

$$RT \ln \left(\frac{P_{\text{H}_2}}{P_{\text{D}_2}} \right) = \Delta G^\circ_f(\text{MH}_n) - \Delta G^\circ_f(\text{MD}_n) \quad (14)$$

を求めることができる. しかし熱力学データが十分でない場合, 中性子非弾性散乱から求められた振動数を使い, 次の考察から解離圧の比を求めることができる. まず式(11)が D についても成立するとして, H_2 および D_2 の化学ポテンシャルの式を導入し⁽²¹⁾, 平衡において次のようになる.

$$\frac{1}{2} \mu_{\text{H}_2}(\text{気体}) = \mu_{\text{H}}(\text{水素化合物}) \quad (15)$$

から D の場合も同様に成立し, 振動数, W_{HH} と W_{DD} 以外は等しいと仮定すると, D と H の解離圧の比は次のようになる.

$$\begin{aligned} & \ln \frac{P_{\text{D}_2} \theta_{\text{H}} (1 - \theta_{\text{D}})}{P_{\text{H}_2} \theta_{\text{D}} (1 - \theta_{\text{H}})} \\ &= \frac{5}{4} \ln 2 + \sum_{i=1}^3 \ln \left(\frac{1 - \exp(-h\nu_{\text{H}}^i / \sqrt{2} kT)}{1 - \exp(-h\nu_{\text{H}}^i / kT)} \right) \\ &+ \left(\frac{1}{2} \nu_{\text{H}_2} - \sum_{i=1}^3 \nu_{\text{H}}^i \right) \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}} \right) / kT \\ &- 2(W_{\text{HH}} \theta_{\text{H}} - W_{\text{DD}} \theta_{\text{D}}) / kT \end{aligned} \quad (16)$$

この式において $\nu_{\text{D}}^i = \nu_{\text{H}}^i / \sqrt{2}$ の関係を用いた. 上式において, 右辺第 1 項は水素分子が並進と回転の自由度を失うことから生ずる効果であり, 金属中の H の状態に無

関係な項, 第 2 項は熱励起により H 振動子が上のエネルギーレベルに移行することによって生ずる項, 第 3 項はゼロ点エネルギーの差の寄与, 最後の項が水素間相互作用の大きさの D と H による差の寄与を示す. 水素化合物の場合 2 相 (α と β) 共存領域における解離圧を比較するので $\theta_{\text{H}} = \theta_{\text{D}}$ としてよい.

金属中の H の振動数 ν_{H}^i ($i=1\sim 3$) は多くの場合, 縮重している. 例えば面心立方の Pd の 0-位置は立方対称であり, 3 重に縮重した 1 つの振動モードのみ観測されている. これに対し, 体心立方の (Nb, Ta では) t-, 0-位置とも正方対称であり, 中性子非弾性散乱の実験によれば正方軸は平行 [001] および垂直 [110] と [110] 方位の振動モードが 120 および 175 meV† (97000 と 140000 m^{-1}) のところで観測されている^{(45)~(47)}. またこれらの振動数は H 濃度に関係なく, α, β 相を問わず一定の値をとると報告されている.

図 4 は式(16)を使って算出した計算値⁽⁴⁸⁾ (実線 a, b, c) で a は Pd 中の H, D 関係, c は V, Nb, Ta 中の H, D の解離圧比を示す. 実線 b は $1/2 \nu_{\text{H}_2} - 3 \nu_{\text{H}} = 0$, すなわちゼロ点エネルギー差がない場合の計算値である. $\nu_{\text{H}_2} = 426600 \text{ m}^{-1}$ であるので $\nu_{\text{H}} = 71100 \text{ m}^{-1}$ が境界値でこれより ν_{H} が小ならば常に $P_{\text{D}_2} > P_{\text{H}_2}$ が成立し, $\nu_{\text{H}} > 71100 \text{ m}^{-1}$ ならば低温では $P_{\text{D}_2} < P_{\text{H}_2}$, 高温では $P_{\text{H}_2} < P_{\text{D}_2}$ が成立する. 図 4 の点線, d-i は実測の解離圧比であり, 計算値とよい一致を示している.

図 4 式(16)を使って計算した D と H の解離圧比 (a-c) および実測値.

(3) 水素同位体の分離

水素同位体の解離圧の大きな差から, 水素同位体の分離が原理的に可能である. H_2 と D_2 (または T_2) の混合ガスが金属相と平衡にあるとき, 分離係数を α として D と H の濃度比をガス相と金属相と比較した値をとれば

$$\alpha = \frac{(D/H)_{\text{gas}}}{(D/H)_{\text{metal}}} = \frac{\left(P_{\text{D}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{HD}} \right)}{\left(P_{\text{H}_2} + \frac{1}{2} P_{\text{HD}} \right)} \frac{\theta_{\text{D}}/\theta_{\text{H}}}{1} \quad (17)$$

† 1 eV = 1.60219×10^{-19} J

いっぽう P_{HD} は

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}D_2 \rightleftharpoons HD, K_{HD} = P_{HD} / \sqrt{P_{H_2} \cdot P_{D_2}} \quad (18)$$

ここで $K_{HD} \approx 2$ と近似すれば

$$\alpha = \frac{P_{D_2}^{1/2} \cdot \theta_H}{P_{H_2}^{1/2} \cdot \theta_D} \quad (19)$$

は式(16)で計算した解離圧比に等しい。水素化合物の解離圧は 2 相共存領域で測定するから、 $\theta_H = \theta_D$ として比較できる。式(16)より、分離係数†は低温ほど大きくなり、高温では金属の種類によらず 1 より大きいことが予測される。表 2 に Wiswall と Reilly⁽⁴⁹⁾ の測定した H, T の分離係数を示す††。523, 598 K のデータのみが $\alpha > 1$ を示す。

表 2 トリチウム - 軽水素の分離係数⁽⁴⁹⁾。

水素化合物	T/K	圧力(MPa)*	分離係数
VH _{0.65}	483	1.29~1.11	0.91
VH _{0.85}	303.6	6.75	0.71
VH ₂	273	1.79~1.62	0.52
VH ₂	273	1.87~1.81	0.56
VH ₂	301	0.94~0.85	0.58
VH ₂	301	1.03~0.83	0.56
Mg ₂ NiH ₄	598	1.68~1.24	2.17
Mg ₂ NiH ₄	524	1.46~0.94	2.01
LaNi ₅ H _{6.6}	273	1.61~1.52	0.80
LaNi ₅ H _{6.6}	320	1.74~1.65	0.81
V _{0.9} Cr _{0.1} H ₂	301.4	1.50~1.43	0.60
ZrNiH ₃	300.6	1.43~1.29	0.95

* 1 psi = 6900 Pa

6. 水素貯蔵用材料

まえがきに既述したように水素エネルギーシステムにおける水素の輸送や貯蔵を行うためには、経済性や安全性の点から十分満足できる方法が求められている。

水素ガスをパイプラインで輸送すると、電力送電よりも経済的に消費地まで供給できると試算されている⁽⁵²⁾。しかし水素を気体として輸送する場合には爆発の危険性のため、その経済性がそこなわれる可能性があり、金属水素化合物として水素を輸送貯蔵する方法が期待されている。

金属水素化合物を水素貯蔵用材料として用いる場合、材料に要求される諸特性や原理についてはすでに本会報にも報告されている^{(53)~(55)}。

金属水素化合物を水素貯蔵用材料として利用するとき、金属水素化合物に要望される諸特性を要約すれば次のようになる。

(i) 水素貯蔵量が大きく、放出量も大きいこと。

† 研究者によっては分離係数を $(D/H)_{\text{metal}} / (D/H)_{\text{gas}}$ と定義している。

†† Wiswall ら⁽⁴⁹⁾ は $(T/H)_{\text{metal}} / (T/H)_{\text{gas}}$ と定義しており、表 2 は本文の式(17)に従って換算した。

(ii) 水素化合物の生成熱が 29~37 kJ/mol 前後で室温近傍で適当な平衡水素解離圧 (0.1~1 MPa) を示すこと。

(iii) 安価であること。

(iv) 水素の貯蔵放出をくり返しても水素貯蔵能が劣化しないこと。

以上の諸特性をかなり満足させる定評ある材料としては FeTi, LaNi₅, Mg₂Ni 系合金がある。これら材料の諸性質を実用材料の観点から比較すれば表 3 のようになる。

表 3 FeTi, LaNi₅ および Mg₂Ni 系合金の水素貯蔵用金属材料としての諸性質の比較。

	分解圧 温度	貯蔵 能力	反応 速度 (初期)	重量 (可搬 性)	コスト (資源・ 製造)	安全性 (毒性)
FeTi 系 合金	○	○	△	○	◎	○
LaNi ₅ 系 合金	◎	◎	◎	△	×	○
Mg ₂ Ni 系 合金	△	◎	○	◎	○	○

FeTi は安価であるため水素貯蔵用実用材料として最も注目されており、西独の K.F.A. (Kernforschungsanstalt) が FeTi をアルミ製またはステンレス製容器に入れた水素源を製作市販しており、ダイムラーベンツ社は FeTi に貯蔵された水素ガスを燃料とした水素エンジンで小型バスを試走させている⁽⁵³⁾。

FeTi は水素ガスと反応して FeTiH_x ($x \leq 2$) の 3 元水素化合物を生成する。生成・分解に際しては他の水素化合物の場合と同様に体積膨張・収縮をとめない材料自身は粉末化する。粉末化の進行によって反応面積は増大し、見掛けの水素ガス吸収・放出速度は上昇する⁽⁵⁶⁾。FeTi と水素ガスとの圧力 - 成分 - 温度平衡関係は図 5 に示される⁽⁵⁶⁾。

FeTi の水素貯蔵特性におよぼす合金添加元素の効果は、種々の元素について検討された。例えば Mn 添加の場合は図 6 に示されるように、FeTi でみられる 2 段の平衡曲線が滑らかになり吸放出のヒステレシスが小さくなる。また Mn は反応水素ガス中に残存している微量酸素や水分による材料の汚染を解毒する効果を有し、水素吸放出速度の低下防止に有効であると報告されている⁽⁵⁷⁾。

表 3 から明らかなように FeTi は種々の長所や利点を有しているが、水素ガスとの初期反応速度が小さく水素ガスと反応を開始させる前に、真空中に数時間加熱保持し、材料表面を反応活性にすることが必要である。この前処理を活性化処理と呼んでいるが、活性化処理によ

図5 FeTiと水素ガスとの平衡圧力-温度-成分曲線⁽⁵⁶⁾。

図6 FeTiの水素貯蔵特性におよぼすMn添加効果⁽⁵⁷⁾。

てFeTi表面にTiが拡散偏析していることがAESやXPSによって確認されている⁽⁵⁸⁾。

FeTiを水素貯蔵用材料として実用化をさらに進めるには、この活性化処理を不要とする性質をFeTiに付与することが必要である。金属材料技術研究所においては、FeTiに種々の合金添加元素を添加し、これら合金の水素貯蔵特性の改善を試みた。図7に示すようにFeTiへ少量のNbを添加すると水素ガスとの初期反応速度が著しく増大し、活性化処理を行う必要なく水素貯蔵が進行する。反応速度の増大はNb添加量の増大にと

図7 活性化処理されない $\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{Ti}$ 、 $\text{Fe}_{0.96}\text{Nb}_{0.04}\text{Ti}$ およびFeTiの水素反応曲線⁽⁵⁹⁾。縦軸は水素貯蔵量、横軸は反応時間。

もなつて著しくなるが、改善効果に及ぼすNb量は5%以下で十分である⁽⁵⁹⁾。

希土類金属元素(A)とNiまたはCo(B)との金属間化合物 AB_5 の水素貯蔵特性はVan Vuchtら⁽⁶⁰⁾によって研究された。これら合金の水素貯蔵特性は優れているが、コストが高いため現時点では実用材料というよりも研究用標準材料と考えられている。LaNi₅は大気中において酸化を受け易いにも拘らず、水素反応活性は低下しない。酸化された材料表面にはLaの拡散偏析と分解生成した新鮮なNiが存在し、そのNiの触媒能による水素貯蔵反応の促進、したがって活性の自力回復(self restoring)が酸化されたLaNi₅に認められるとAES、XPSおよび磁化率測定結果から推論されている⁽⁶¹⁾。

図1に示されたようにMgの安定な水素化合物を水素ガス反応によって作製することは難しい。しかし5~10%のNiやCuを添加したMg合金の場合には、これら合金元素とMgとによって形成される Mg_2Ni や Mg_2Cu が触媒的に働き水素化合物の生成は容易になる⁽⁶²⁾。Mgは比重が小さく運輸機器用水素貯蔵材料としての将来性が期待されるのみならず、わが国においては海水からMgが採取される可能性が高く資源的観点からも有望であり多くの研究が進められている⁽⁶³⁾⁽⁶⁴⁾。しかし表3に定性的に示されたように、Mg系水素貯蔵用材料の平衡水素ガス圧は室温近傍において0.1 MPa以下であるため水素を放出供給する実用材としては不適である。現在本材料は573~673 Kに加熱された場合0.1~1 MPaの水素ガスを供給し得る状態で、室温近傍でも十分な水素ガス圧をもった水素を放出するよう材料の改善が進められている。

7. む す び

一般に水素貯蔵用金属材料は水素ガスと反応し、金属

水素化合物となる。M + H₂ $\xrightleftharpoons[\text{吸熱}]{\text{発熱}}$ MH₂ の反応式にしたがい反応は進行するが、この反応の際の発熱および吸熱を利用して、蓄熱システムなどの熱媒体として水素化合物を利用することができる。金属水素化合物の熱媒体としての利用については小野と大角⁽⁶⁵⁾および深井⁽⁶⁶⁾による詳細な解説がある。

この他金属水素化合物には興味ある電気磁気特性を示すものが多い。例えば PdH_{0.125~0.75} の 50 K 近傍における電気抵抗および比熱の異常性⁽⁶⁷⁾や 10 K 近傍における超電導転移⁽⁶⁸⁾ならびに希土類金属水素化合物の磁気変態⁽⁶⁹⁾があるが、本特性については平林⁽⁷⁰⁾による詳細な解説もあり、紙数の都合上割愛させて戴きたい。

“金属水素化合物”や“金属と水素”に関連する学術研究は、新エネルギーシステムの成否とも深くかわり合っているため日進月歩の現状である。1980 年以降には表 4 のような関連国際会議が開催される計画であり、金属関係の研究者のみならず多くの分野の研究者や技術者の興味と関心の対象となっている。したがって金属水素化合物については、これら国際会議のプロシーディングス⁽⁷¹⁾を含めてますます多くの情報が得られることが期待されている。

表 4 1980 年以降の関連国際会議開催日程。

- (1) International Symposium on the Properties and Applications of Metal Hydrides
Dr.G.D.Sandrock, Colorado Springs, U.S.A., 7/11 April, 1980
- (2) 3rd World Hydrogen Energy Conference
Prof.T.Ohta, Tokyo, Japan, 23/26 June, 1980
- (3) 3rd International Conference on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials
Profs. I. M. Bernstein and A. W. Thompson, Wyoming, U.S.A., 26/31 August, 1980
- (4) Miami International Symposium on Metal-Hydrogen Systems
Dr.T.N.Veziroglu, Miami Beach, Fla., U.S.A., 13/15 April, 1981
- (5) 3rd International Congress on Hydrogen in Metals
Prof.P.Azou, Paris, France, ? June, 1982

文 献

- (1) H.Goldschmidt : *Interstitial Alloys*, Butterworths, London, (1967).
- (2) P. Cotterill : *The Hydrogen-Embrittlement of Metals, Progress in Materials Science*, Vol. 9, Ed. by B. Chalmers, Pergamon Press, Oxford, (1961), p.209.
- (3) 山本和弘, 矢島聖使 : 日本金属学会会報, **13** (1974), 813.
- (4) W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz : *Metal Hydrides*, Academic Press, New York and London, (1968).
- (5) F. R. Archibald and P. P. Alexander : U.S. Patent 2,401,326, June 4, (1946).
- (6) D. T. Hurd : *An Introduction to the Chemistry of the Hydrides*, John Wiley and Sons, New York, (1952).
- (7) E. L. Head, C. E. Holley and S. W. Rabideau : J. Am. Chem. Soc., **79** (1957), 3687.
- (8) E. Weiberg and R. Bauer : Chem. Ber., **85** (1952), 593.
- (9) J. R. Elliott, E. M. Boldebeck and G. F. Roedal : J. Am. Chem. Soc., **74** (1952), 5047.
- (10) W. Schwab and K. Wintersberger : Naturforsch., **B8** (1953), 690.
- (11) J. J. Reilly and R. H. Wiswall : Inorg. Chem., **6** (1967), 2220.
- (12) I. R. Tannenbaum, W. L. Korst, I. S. Mohl and G. Libowitz : AEC Report, NAA-SR-7132, Canoga Park, Calif., (1962).
- (13) 山中一助, 斎藤 宏, 染野 檀 : 日本化学会誌, (1975), 1267.
- (14) R. Speiser : *Thermodynamics of Metal Hydrogen Systems, Metal Hydrides*, Ed. by W. M. Mueller, J. P. Blackledge and G. G. Libowitz, Academic Press, New York and London, (1968), p.51.
- (15) 井本英夫 : 金属間化合物 - 水素系に関する研究, 東京大学学位論文, (1977).
- (16) A. R. Miedema, K. H. Buschow and H. H. Van Mal : J. Less-Common Metals, **49** (1976), 463.
- (17) E. Veleckis and R. K. Edwards : J. Phys. Chem., **73** (1969), 683.
- (18) H. Buck and G. Alfred : Phys. Status Solidi, (b) **47** (1971), 193.
- (19) W. A. Oats, J. A. Lambert and P. T. Gallagher : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969), 47.
- (20) R. B. McLellan and W. Dunn : J. Phys. Chem. Solids, **30** (1969), 2631.
- (21) R. Fowler and E. A. Guggenheim : *Statistical Thermodynamics*, Cambridge Univ. Press, (1956), p.556.
- (22) J. Snoek : Physics, **6** (1939), 591; **8** (1941), 711.
- (23) C. Zener : Phys. Rev., **74** (1948), 639.
- (24) A. G. Khachatryan and G. A. Shaltalov : Acta Met., **23** (1975), 1089.
- (25) 飯島嘉明, 平野賢一 : 日本金属学会会報, **14** (1975), 599.
- (26) B. Stalinski, C. K. Coogan and H. S. Gutosky : J. Chem. Phys., **34** (1961), 1191.
- (27) C. Korn and D. Zamir : J. Phys. Chem. Solids, **31** (1970), 489.
- (28) A. Schmolz and F. Noak : Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **78** (1974), 339.
- (29) J. F. Hon : J. Chem. Phys., **36** (1962), 759.
- (30) W. Spalthoff : Z. Physik. Chem., **29** (1961), 258.
- (31) Y. Fukai and S. Kazama : Acta Met., **25** (1977), 59.
- (32) D. Zamir and R. M. Cotts : Phys. Rev., **134A** (1966), 666.
- (33) B. Pederson, K. Kroghdal and O. E. Stokkeland : J. Chem. Phys., **42** (1965), 72.
- (34) D. S. Schreiber and R. M. Cotts : Phys. Rev., **131** (1963), 1198.
- (35) J. Grunzweig-Genossor, M. Kuznietz and B. Meerovici : Phys. Rev., **B1** (1970), 1958.
- (36) A. F. Anderson, A. J. Maeland and D. Scottfeld-Ellingsen : J. Solid Stat. Chem., **26** (1977), 93.

- (37) R.C.Bowmann, Jr., A.Attalla, G.C.Carter and Y.Chabre : *Hydrides for Energy Storage*, Ed.by A. F. Andersen and A. J. Maeland, Pergamon Press, (1978), p.97.
- (38) K.Nakamura : J.Magn.Res., **14**(1974), 31.
- (39) M.Sakamoto : J.Phys.Soc.Japan, **19**(1964), 1862.
- (40) K.Nakamura : Trans.JIM, **20**(1979), 61.
- (41) B.Stalinski and O.J.Zogal : Bull.De Academie Polonaise, **13**(1965), 397; **14**(1966), 143.
- (42) H.Flotox and D.Osborne : J.Chem.Phys., **34**(1961), 1418.
- (43) H.Flotox, D.Osborne and K.Otto : *ibid.*, **36**(1962), 866.
- (44) H. Flotox, D. Osborne, K. Otto and B. Abraham : *ibid.*, **38**(1963), 2620.
- (45) N.A.Chernoplekov, M.G.Zemlyanov, V.A.Somenkov and A.A.Chertkov : Soviet Phys-Solid State, **11**(1970), 2343.
- (46) J.J.Rush and H.E.Flotox : J.Chem.Phys., **48**(1968), 3795.
- (47) R.Yamada, N.Watanabe, K.Stato, H.Asano and M.Hirabayashi : J.Phys.Soc.Japan, **41**(1976), 85.
- (48) K.Nakamura and M.Izumi : Proc.of Second JIM Int. Sym. on Hydrogen in Metals, (Minakami, Japan, 1979), p.149.
- (49) R.H.Wiswall and J.J.Reilly : Inorg. Chem., **11**(1972), 1961.
- (50) E. Wicke and G. Nernst : Ber. Bunsenges. Physik Chem., **68**(1964), 224.
- (51) J. A. Pryde and I. S. T. Tsong : Trans. Faraday Soc., **65**(1969), 2766; **67**(1971), 297.
- (52) R.A.Reynolds and W.L.Slager : *Hydrogen Energy*, Ed.by T.N.Vezioğlu, Plenum Press, New York and London, (1974), p.553.
- (53) 北田正弘 : 日本金属学会会報, **17**(1978), 345.
- (54) 黄 燕 清, 藤田欽一郎, 内田裕久 : 日本金属学会会報, **18**(1979), 695.
- (55) 佐々木靖男 : 日本金属学会セミナーテキスト, クリーンエネルギーと機能材料, (1979), p.41.
- (56) J. J. Reilly and R. H. Wiswall, Jr. : Inorg. Chem., **13**(1974), 218.
- (57) J.J.Reilly and J.Johnson : Proc.1st World Hydrogen Energy Conf., Ed. by T. N. Vezioğlu, (1976).
- (58) G.Bush, L.Schlapbach, F.Stucki, F.Fischer and A.F.Andresen : J.Hydrogen Energy, **4**(1979), 29.
- (59) 天野宗幸, 佐々木靖男 : 日本特許出願中, (54-008195).
- (60) J.H.N.Van Vucht, F.A.Kuijpers and H.C.A.M.Bruning : Philips Res.Rept., **25**(1970), 133.
- (61) L.Schlapbach, A.Seiler, H.C.Siegmann, T.v.Waldkirch, P.Zürcher and C.R.Brundle : J.Hydrogen Energy, **4**(1979), 21.
- (62) D.L.Douglass : Met.Trans., **6A**(1975), 2179.
- (63) 石堂善彦, 野村 勁, 小野修一郎 : 電気化学, **46**(1978), 620.
- (64) 小野修一郎, 早川 博, 坪根大輔 : 窯業協会誌, **86**(1978), 388.
- (65) 小野修一郎, 大角泰章 : セラミックス, **14**(1979), 339.
- (66) 深井 有 : 応用物理, **48**(1979), 1035.
- (67) P.Mitacek, Jr.and G. Aston : J.Am.Chem.Soc., **85**(1963), 137.
- (68) T. Skośkiewicz, A. W. Szafranski, W. Bujnowski and B. Baranowski : J.Phys.C. Solid Stat. Phys., **7**(1974), 2670.
- (69) R. L. Zanozick and W.E. Wallace : Phys. Rev., **126**(1962), 537.
- (70) 平林 真 : 日本金属学会会報, **14**(1975), 911.
- (71) Proc.of Hydrogen Economy Miami Energy (THEME), Conf., Miami, U. S. A., (1974).
Proc.of Int.Conf on Effect of Hydrogen on Behavior of Materials, Jackson Lake Lodge, U.S.A., (1975).
Proc.of Second Int.Congr.on Hydrogen in Metals, Paris, France, (1977).
Proc.of Int.Symp.on Hydrides for Energy Storage, Kjeller, Norway, (1977).
Proc. of Second World Hydrogen Energy Conf., Zurich, Switzerland, (1978).
Proc.of Int.Meeting on Hydrogen in Metals, Münster, West Germany, (1979).
Proc.of Second JIM Symp. on Hydrogen in Metals, Minakami, Japan, (1979).

◆学協会だより(1)◆

山田コンファレンスⅣ「層状物質の物理と化学」

時 : 1980 年 9 月 8 日~10 日

所 : 仙台市民会館(仙台市桜ヶ岡公園 4)

照会先 : (980) 仙台市片平 2-1-1

東北大学金属材料研究所

仁科雄一郎(電話 0222-27-6200 内 3516)