非晶質合金の水素吸蔵特性

青 木 清* 増 本 健**

1. はじめに

水素吸蔵合金は水素や熱の貯蔵のほか、エネルギーの相互変換など種々の新しい機能を有しており、この合金の実用化をめざして基礎、応用の両面から研究が活発に行なわれている⁽¹⁾。

従来の水素吸蔵能の高い合金は特定の結晶構造を持つ金属間化合物が主体であるが、最近、水素を多量に吸蔵する非晶質合金が見出され、興味が持たれている⁽²⁾。非晶質合金は、(i) 合金系によっては同一組成の結晶より多く水素を吸蔵する⁽³⁾、(ii) 多くの合金元素を加えても広い組成範囲で均一相が得られるので、水素吸蔵特性を連続的に変えることができる⁽⁴⁾⁽⁵⁾、(iii) 水素の吸収-放出サイクルを繰り返しても微粉化しにくい⁽⁶⁾、など興味ある水素吸蔵特性を示す。

本解説では Zr-Ni 合金の例を中心に、対応する結晶と比較しながら、非晶質合金の水素吸蔵の特徴と問題点についてその概要を紹介する。

2. 非晶質水素吸蔵合金の化学組成

非晶質合金の構造には長範囲の周期性はないが、短範囲の規則性はあって、4 面体や 8 面体と類似する空隙が多数存在すると考えられている⁽⁷⁾⁽⁸⁾。ところで、水素は金属結晶中の 4 面体や 8 面体格子間位置に入る侵入型元素であるが、非晶質合金の場合も存在すると考えられる上記空隙に同様に侵入型に入ると予想される[†]。実際に、水素は非晶質合金に吸蔵され、例えば、非晶質 $\text{Fe}_{80}\text{P}_{13}\text{C}_7$ ††合金は 100 ppm 以上の水素を吸蔵する⁽⁹⁾。この水素量は通常の鉄合金などに比べるとかなり多いが、それでも水素吸蔵合金としては 2~3 桁少ない。多

量に水素を吸蔵することが知られているのは、Ti や Zr などのように水素との親和力の強い IVa 族遷移金属を含む Ti-Cu⁽³⁾⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾、Ti-Ni⁽¹²⁾⁽¹³⁾、Zr-Ni⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾⁽¹²⁾、Zr-Pd⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾などの金属-金属系非晶質合金である。従来の水素吸蔵合金は必ず 1 種類以上の水素化物形成元素を含むことが経験的に知られているが、非晶質合金の場合も同様に水素化物形成元素を含むことが、現在のところ、多量の水素を吸蔵するための必要条件になっている。

3. 水素雰囲気における熱的安定性と水素吸蔵

非晶質合金は液体構造が強制的に凍結された熱力学的に非平衡な相であり、非晶質相に特有なさまざまな性質は結晶化によって失われる。水素の吸収、放出は常に熱の出入りを伴うから、非晶質合金に水素を吸蔵させる際は、結晶化が起らないようにとくに注意しなければならない。

非晶質のまま水素が吸蔵されるか否かは、試料の表面状態(特に酸化皮膜の状態)、温度、時間、水素圧、合金組成などによって決まる。なかでも温度の効果が最も顕著である。その例として、種々の温度で水素を吸蔵させた非晶質 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ 合金の X 線回折図形を図 1 に示す⁽⁴⁾。比較のために、473 K で水素を吸蔵させた同一組成の結晶である金属間化合物 Zr_2Ni の X 線回折図形を最上段に示す。473 K で水素を吸蔵させると、結晶 Zr_2Ni は 2 種類の水素化物 ZrNiH_3 と ZrH_2 に分解する。一方、非晶質 $\text{Zr}_{67}\text{Ni}_{33}$ 合金は低温では非晶質のまま水素を吸蔵するが、温度が高いと非晶質相中にも水素化物 ZrH_2 が析出することがわかる。

図 2 に非晶質 Zr-Ni 合金の水素吸蔵温度と生成する

† 結晶中の原子間空隙は一定の幾何学的形状と寸法を有するのに対し、非晶質相中の空隙はひずんでおり、その寸法にもバラツキがある。そこで、本解説では結晶中の空隙を、例えば、4 面体格子間位置、非晶質合金中のそれを 4 面体空隙と呼んで区別した。

†† 非晶質合金の化学組成を表わすのに各元素にその原子%を小文字で付して表わすのが一般的表示法である。

* 東北大学助手；金属材料研究所

** 東北大学教授；金属材料研究所

Hydrogen Absorption Characteristics of Amorphous Alloys; Kiyoshi Aoki, Tsuyoshi Masumoto (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku Univ. Sendai)

Keywords: amorphous materials, metallic glasses, hydrogen absorption, hydrides, structure, thermal stability, crystallization, intermetallic compounds, deuterium
1984年3月27日受理

図1 5 MPa の水素雰囲気中で 86.4 s (24 h), 種々の温度で水素を吸蔵させた非晶質 $Zr_{67}Ni_{33}$ 合金の X 線回折図形。最上段は 473 K で水素を吸蔵させた結晶 Zr_2Ni の X 線回折図形⁽⁴⁾。

図2 非晶質 $Zr-Ni$ 合金の水素吸蔵温度と生成する相の関係。 T_Z は ZrH_2 の析出する下限の温度, T_X は Ar 中で DTA により決められた結晶化開始温度⁽¹⁶⁾。矢印は金属間化合物の存在を示す。

相の関係をまとめて示す⁽¹⁶⁾。非晶質のまま水素が吸蔵される上限の温度 T_Z (図中の破線) は結晶化開始温度 T_X (Ar 中で DTA により決定) より約 150 K も低いことに注目しなければならない。また、重要なことは、水素吸蔵温度が高くなるにつれて、どの組成の合金も水素吸蔵相が一樣に

- (i) 水素を吸蔵した非晶質相
- (ii) 水素を吸蔵した非晶質相 + ZrH_2
- (iii) $Zr_2Ni_7 + ZrH_2$

と変化し、 ZrH_2 と Zr_2Ni_7 以外の結晶相が出現しないことである。合金組成に関係なく同種類の水素吸蔵相が生成するのは、この合金の水素雰囲気における結晶化過程が水素化物 ZrH_2 の析出によって支配されるためであると考えられる。すなわち、水素はまず水素化物 ZrH_2 と

して析出し、非晶質相中の Zr 量を減少させる。この ZrH_2 相の析出は非晶質相中の Zr 量がある量まで低下すると停止する。したがって、吸蔵温度が高すぎなければ、水素を吸蔵した非晶質相と ZrH_2 が長時間、安定に共存できる。ところが、高温では非晶質相の組成が、この合金系で非晶質相が得られない組成、つまり Zr_2Ni_7 まで減少し、その結果、 $ZrH_2 + Zr_2Ni_7$ に分解すると考えられる。

Ti 系あるいは Hf 系非晶質合金でも、同様に吸蔵温度が低ければ、非晶質のまま水素を吸蔵することができるが、吸蔵温度が高すぎると、それぞれ TiH_2 , HfH_2 相が非晶質相中に析出することが確かめられている⁽¹⁷⁾。また、非晶質 $Ti_{50}Cu_{50}$ 合金のように、吸蔵温度が高すぎると、 $TiH_2 + Cu$ に分解する例もあり⁽³⁾、非晶質合金の水素雰囲気における結晶化過程は必ずしも単純ではない。

4. PCT 曲線

水素吸蔵特性を最も端的に表わすのは P (平衡水素圧) - C (水素濃度) - T (温度) 曲線である。図3に非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 合金および金属間化合物 $ZrNi$ の PCT 曲線を示す⁽¹⁸⁾。ここで水素濃度 (H/M) は金属原子 1 個当り吸

図3 等原子比化合物 $ZrNi$ の非晶質および結晶状態の PCT 曲線⁽¹⁸⁾。

蔵される水素原子数で表わされる。図に見られるように、同一組成でも非晶質状態と結晶状態では PCT 曲線に明瞭な差がある。ここで最も注目される点は、結晶相では圧力プラトー (水素濃度によらず圧力が一定) を示すが、非晶質相では示さないことである。ギブス (Gibbs) の相律から分かるように、2 相が共存すると圧力プラトーが現われる。図中の圧力プラトーは水素化物 $ZrNiH$ と $ZrNiH_3$ が共存することによって生じることが知られている⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。これに対し、非晶質相は明瞭な圧力プラ

図4 非晶質 Zr-Ni 合金の 473 K における PC 曲線⁽¹⁸⁾.

トを示さないで、少なくともこの温度範囲では、特定の構造を持つ、いわゆる非晶質水素化物は形成されず、水素は固溶により吸蔵されると考えられる。

この合金は非晶質相より結晶の方が最大水素吸蔵量、 M_H 、が多いが(この点については6節で再び議論する)、非晶質相に着目すれば、温度が低いほど、また図4に見られるように Zr 量が多い合金ほど M_H が多くなる⁽¹⁸⁾。非晶質相の PCT 曲線には水素の吸収、放出時にヒステリシスが認められる。これは水素吸蔵中に構造緩和が生じたためと思われるが、その実証は今のところない。

ところで、水素濃度が低い場合、水素は一般に次式に示すジューベツツ (Sieverts) 則に従って固溶することが知られている。

$$X_H = K_H \cdot (P_{H_2})^{1/2} \quad (1)$$

ここで、 X_H は水素濃度(原子分率)、 P_{H_2} は平衡水素圧、 K_H はジューベツツ係数である。図4に示した非晶質 Zr-Ni 合金の PC 曲線をジューベツツの関係、つまり、 X_H

図5 ジューベツツの関係でプロットした非晶質 Zr-Ni 合金の PC 曲線⁽¹⁸⁾.

を $(P_{H_2})^{1/2}$ に対して再プロットすれば図5が得られる⁽¹⁸⁾。水素圧が低い領域では実験データは原点を通る直線によく乗り、この非晶質合金の水素吸蔵はジューベツツ則に従うとすることができる。ところが、水素濃度が増すとジューベツツ則から次第に正に偏倚し、水素原子を取り巻く局所的環境に変化が生じたことを示唆している。どのような変化が生じるのか、具体的に検討するために PCT 曲線から熱力学パラメータ $\Delta \bar{H}_H$ および $\Delta \bar{S}_H$ の水素濃度依存性を算出した。

図6 (a), (b) に非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 合金および結晶 ZrNi 化合物に溶解する水素原子の $\Delta \bar{H}_H$ (相対部分モルエンタルピー) と $\Delta \bar{S}_H$ (相対部分モルエントロピー) の水素濃度依存性を示す⁽¹⁸⁾。結晶相の $\Delta \bar{H}_H$ と $\Delta \bar{S}_H$ はともに水素濃度が増すにつれて 0.5 (H/M) まで減少し、それ以後ほぼ一定となる。これに対して、非晶質相の $\Delta \bar{H}_H$ と $\Delta \bar{S}_H$ は約 0.4 (H/M) で極小を取る。この極小を取る水素濃度はジューベツツ則からの偏倚が始まる水素濃度に良く対応していることに注目する必要がある。

金属に溶解する水素のエントロピーに最も寄与するの

図6 非晶質 $Zr_{50}Ni_{50}$ 合金および結晶 ZrNi 化合物に吸蔵される水素原子の $\Delta \bar{H}_H$ と $\Delta \bar{S}_H$ の水素濃度依存性⁽¹⁸⁾.

は一般に配列のエントロピー S_H^C であるが、もし非晶質相で水素原子がただ一種類の空隙だけを占めるとすれば、 S_H^C は水素濃度が増すにつれて減少し、その結果 $\Delta \bar{S}_H$ も単調に減少するはずであり、図 6 (b) に見られる $\Delta \bar{S}_H$ の極小を説明できない。したがって、 $\Delta \bar{S}_H$ の極小より高水素濃度側では低濃度側とは異なる種類の空隙にも水素原子が入ると考えねばならない。

水素原子の占有する空隙の種類が水素濃度によって変化することは次節で述べる中性子回折実験によって実証されている。

5. 水素の存在状態と侵入空隙

非晶質合金の水素吸蔵のメカニズムを解明し、非晶質相と結晶相の水素吸蔵特性の違いを考察するためには、水素原子がどのような原子間空隙に入るか知る必要がある。最近、非晶質 Zr-Ni 合金中の水素原子の存在状態と侵入空隙が中性子非弾性散乱および弾性散乱実験によって調べられている⁽²¹⁾⁻⁽²⁴⁾。

図 7 に中性子非弾性散乱実験により得られた非晶質および結晶 $ZrNiH_x$, Zr_2NiH_x 試料中の水素原子の振動数分布 $g(\omega)$ を示す⁽²³⁾。各試料に対して 130 meV† 付近に存在するピークは水素の局在モードによるものである。

図 7 非晶質 $Zr_2NiH_{4.4}$, $ZrNiH_{1.8}$ 合金および結晶 $Zr_2NiH_{4.6}$, $ZrNiH_{2.8}$ 中の水素原子の振動数分布 $g(\omega)$ ⁽²³⁾。

2つの結晶試料の $g(\omega)$ スペクトルを比較すると、ピーク位置と半値幅に明瞭な差があり、両水素化物中の水素原子の環境は明らかに異なることが知れる。これに対して、非晶質試料について得られた2つの振動数分布は非常に良く似ており、非晶質相における水素原子の局所的環境は、合金組成によってあまり違いがないと考えられる。

非晶質 $ZrNiH_{1.8}$ と結晶 $ZrNiH_{2.8}$ 試料の振動数分布を比較すると、ピーク位置は両者とも約 130 meV であるが、非晶質試料のピークのエネルギー分布はより広がり、またその曲線形状もなだらかになっていることが分かる。これより、非晶質相中の水素原子も結晶中の水素

† 1 meV $\approx 1.6 \times 10^{-22}$ J

図 8 非晶質 $ZrNiD_x$ の中性子全 2 体分布関数 $g(r)$ ⁽²⁴⁾。

原子と同じような空隙に入るが、非晶質相中の空隙はひずんでおり、寸法にバラツキがあると考えられる。

図 8 に非晶質 $ZrNiD_x$ の中性子回折干渉関数 $S(Q)$ をフーリエ変換して得られた 2 体分布関数 $g(r)$ を示す⁽²⁴⁾。D (重水素) 濃度が増すにつれ、相関距離 0.21 および 0.17 nm に明瞭なピークが出現するが、これはそれぞれ D-Zr および D-Ni 相関によるものである。また、ピーク下の面積から重水素原子の第 1 隣接金属原子配位数 n が計算されるが、この値を重水素濃度の関数としてプロットした結果を図 9 に示す⁽²⁴⁾。Zr と Ni 原子の配位数の合計は常にほぼ 4 であり、重水素原子は 4 配位の空隙、つまり 4 面体空隙に入ることが分かる。ここで重要なことは、 $X=0.58$ (≈ 0.3 (D/M)) 以下では重水素原子は Zr 原子だけに囲まれる 4 面体空隙に入るが、それ以上では 4 隅の 1 つに Ni の含まれる 4 面体空隙にも入ることである。この事実は熱力学パラメータが極小を示す濃度を境として水素の入る空隙の種類が変化するという先の予想を実証するものであると考えられる。

重水素濃度が増すにつれて、Ni 原子の存在比率は高まり、Zr/Ni=3 に漸近する。つまり、平均すると 3 個の Zr と 1 個の Ni に囲まれる 4 面体空隙に入る。したがって、重水素原子が飽和まで吸蔵されると、4Zr (4 個の Zr 原子に囲まれるという意味) および 3Zr+1Ni の 4 面体空隙のほか、2Zr+2Ni の 4 面体空隙にも相当量の重水素原子が入ると考えられる。このように、(重)水

図 9 非晶質 $ZrNiD_x$ 中の D 原子のまわりの Zr と Ni 原子の配位数 (n) ⁽²⁴⁾。

サイト	個数/Zr	最隣接金属原子
a	1	1, 1', 2, 3 4Zr
b	1	1, 1', 5, 6, 7 3Zr + 2Ni
c	2	1, 2, 3, 4 3Zr + 1Ni
d	2	2', 3', 4', 10 2Zr + 2Ni
e	2	3', 9, 4', 10 2Zr + 2Ni

図 10 結晶 ZrNi 化合物中の水素原子の占有格子間位置の模式図⁽²⁵⁾。

素原子が非晶質合金中の多面体空隙を無秩序に埋めるのではなく、4個、3個および2個のZr原子に囲まれる4面体空隙を順次埋めて行くことは興味深い。

次に、非晶質相と結晶相の間で水素原子の占める空隙がどのように違うか検討しよう。斜方晶構造の結晶 ZrNi で、水素原子が占める可能性のある格子間位置a, b, c, dおよびeの幾何学的関係を図10に模式的に示す⁽²⁵⁾。まず、水素原子は4Zrの4面体空隙(a-サイト)を占め、水素化合物 ZrNiH が形成される⁽²⁰⁾。ここで、 ZrNiH は斜方晶 ZrNi をやがめた三斜晶構造を取る。次に、a-サイトの水素原子が締め出されて、水素原子は代わりに3Zr+1Niの4面体格子間位置(c-サイト)と3Zr+2Niの6面体格子間位置(b-サイト)の両者に入り、水素化合物 ZrNiH_3 が形成される。 ZrNiH_3 の結晶構造は金属間化合物 ZrNi と同じ斜方晶である。

一方、非晶質 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金中の水素原子がどのような空隙を占めるかこの図にもとづいて考えると、まず、ジューベツ則が成り立つ水素濃度範囲では、水素原子はa-サイトに類似する4Zrの4面体空隙を占める。Zr量が多い合金ほどこの空隙に入る水素原子の割合は高くなる。しかし、結晶の場合と異なり、a-サイトに類似する空隙中の水素原子はそのままで、水素原子はさらにc-サイトに類似する3Zr+1Niおよびd-サイトに類似する2Zr+2Niの4面体空隙を順次占める。つまり、aおよびc-サイトは非晶質相および結晶相の水素原子に共通して占められるが、b-サイトは結晶相、d-サイトは非晶質相中の水素原子だけに占められる。

以上述べたように、非晶質 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金にはa, cおよびd-サイトに類似する4面体空隙が存在すると考えられるが、結晶との違いはその並び方にある。すなわ

ち、結晶相では形状や寸法が一定の4面体および6面体格子間位置などが周期的に規則正しく並んでいる。これに対して、非晶質相では必ずずんだ、寸法も不揃いの4面体空隙が無秩序に配列し、そのため特定の構造を持つ、いわゆる非晶質水素化合物が形成されない。

6. 最大水素吸蔵量

図11に非晶質および結晶 Zr-Ni 合金の最大水素吸蔵量、 M_H 、の合金組成依存性を示す⁽⁴⁾。非晶質相の M_H はZr量の増大にほぼ比例して単調に増大する。このことは水素原子が占める空隙の数が水素との結合力の強いZr原子の量によって連続的に変化することを意味しており、前述した中性子散乱実験の結果によっても良く説明できる。これに対して、結晶相の M_H はやや不規則的な合金組成依存性を示す。これは金属間化合物によって水素原子の占めうる格子間位置の種類や数が異なるためと言える。

図 11 非晶質および結晶 Zr-Ni 合金中の最大水素吸蔵量、 M_H 、のZr量依存性⁽⁴⁾。

ところで、結晶Zrは原子1個当り2個の水素原子と結合し、水素化合物 ZrH_2 を形成することが知られているが、図に見られるように、非晶質 Zr-Ni 合金でも合金組成にはほぼ無関係に、Zr原子1個当り約2個の水素原子が吸蔵される。つまり、Zr原子が1個当り結合できる水素原子数は、非晶質相でも結晶相でも等しいと言える。このことから、非晶質合金の最大水素吸蔵量は、合金中に含まれる水素化合物形成元素が本来何個の水素原子と結合できるかによってほぼ決まると言うことができる。

結晶 ZrNi の M_H は約1.5(H/M)であり、これは非晶質 $\text{Zr}_{50}\text{Ni}_{50}$ 合金や他の等原子比化合物 FeTi ⁽²⁶⁾や TiCo ⁽²⁷⁾などと較べると約50%多い。しかし、この組成の合金を除けば非晶質、結晶両相の M_H はほぼ等しいことが分かる。非晶質相より結晶相の方が M_H が多いと言うことは必ずしも一般的ではない。たとえば、Ti-

Cu⁽³⁾やPd-Zr⁽¹⁵⁾合金では逆に結晶より非晶質相の方が M_H は多いことが知られている。すなわち、非晶質Ti₅₀Cu₅₀合金の M_H は0.68(H/M)、結晶TiCu化合物の M_H は0.47(H/M)であり、非晶質相の方が M_H は約50%多い。中性子非弾性散乱実験の結果によれば、結晶TiCu化合物の場合、水素原子は4Tiの4面体格子間位置だけに入ることができる⁽²⁸⁾。そのため、結晶学的制約からこの M_H の最大限は0.5(H/M)となる。これに対し、非晶質Ti₅₀Cu₅₀合金では、構造の乱れにより、水素原子は4面体空隙のほか、8面体空隙などにも入ることができ、水素原子の入り得る空隙の種類が多い分だけ M_H が多くなると考えられている。

水素原子は、一般に、4面体あるいは8面体格子間位置を占め、6面体格子間位置を占めることは少ない。結晶ZrNi化合物では4面体のほかに6面体格子間位置にも水素原子が入ることのできる特殊な結晶構造のため、水素吸蔵量が例外的に多くなり、非晶質相と比べると結晶相の方が最大水素吸蔵量が多くなると考えられる。一般には、Ti-Cu合金のように、非晶質相の方が水素吸蔵量がより多いと考えるのがむしろ妥当と思われるが、この点については今後の検討が必要である。

7. 水素吸蔵速度

これまでは、非晶質合金の水素吸蔵特性について主として平衡論的立場から述べてきたが、ここでは水素吸蔵速度に関する知見を紹介する。

非晶質、結晶質を問わず、環境条件が一定の場合の水素吸蔵速度は試料の形態、表面状態(とくに表面酸化皮膜)および水素の拡散定数などに強く依存すると思われる。しかし、これまで非晶質合金の水素吸蔵速度に関する研究は少なく、非晶質Zr₃₆Ni₆₄合金について表面状態と水素吸蔵速度の関係が調べられているだけである⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。

急冷された非晶質Zr₃₆Ni₆₄合金はそのままでは水素を吸蔵しにくい、それは急冷中に高温で形成される酸化皮膜(単斜晶ZrO₂)が水素を通しにくいからである。水素を吸蔵させるには、通常の水素吸蔵合金と同様に、予備処理として活性化処理が必要である。液体急冷法によって作られる非晶質試料は10⁵ K/s程度で急冷されるので、その試料表面に形成される酸化皮膜は非常に薄く、サンドペーパーによる表面研磨で容易に削り落とすことができる。このように酸化皮膜を機械的に取り除くと、図12に見られるように急速に水素を吸蔵する。つまり、表面研磨は非晶質合金の効果的な活性化法であると言える⁽³⁰⁾。また、高圧水素雰囲気中での焼なましにより活性化できる⁽²⁹⁾。高温高圧中では水素は酸化皮膜の薄いところ、あるいは弱いところを通

図12 急冷したまま、および表面研磨した非晶質Zr₃₆Ni₆₅合金の室温における水素吸蔵曲線⁽³⁰⁾。

て内部に侵透し、試料を膨張させて表面皮膜にクラックを生じさせるために、一層水素吸蔵が容易になる。そのほか、試料を純酸素中で焼なまししても活性化される⁽³⁰⁾。酸化中に形成される単斜晶ZrO₂は厚くなるとクラックが入りやすくなる性質があるからである。しかし、この方法はZr系非晶質合金に限定される特殊な方法であり、一般的ではない。要するに、酸化皮膜にクラックを導入するか、酸化皮膜を機械的に取り除くことによって非晶質合金は活性化される。

ところで、吸蔵された水素を放出させ、引き続いて水素の吸収、放出サイクルを繰り返せば、図13に見られるように、水素吸蔵速度が次第に高まる⁽³⁰⁾。通常、結晶の水素吸蔵合金は水素の吸収、放出サイクルにより微粉化し、水素の吸蔵速度が高まるが、他方、非晶質合金の場合は水素の吸収、放出サイクルを繰り返しても自発的に微粉化しないので⁽⁶⁾⁽³¹⁾、図に示す水素吸蔵速度の増大は比表面積の増大によるものではないと考えられる。

図13 非晶質Zr₃₆Ni₆₄合金の水素吸蔵速度と繰り返しサイクル数の関係⁽³⁰⁾。

図 14 水素の吸収、放出サイクル 100 回後の非晶質 $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金の試料表面近傍の元素濃度分布⁽³⁰⁾.

図 15 酸化させた非晶質 $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金の試料表面近傍の元素分布⁽³⁰⁾.

なお、微粉化しないことは非晶質合金の水素吸蔵特性の長所の 1 つと言える。

水素の吸収、放出サイクルを繰り返すと、 $FeTi$ ⁽³²⁾や $LaNi_5$ ⁽³³⁾などの合金の場合は表面近傍の成分が変化することがオージェ電子分光法 (AES) などによって明らかにされているが、非晶質合金でも同様な表面組成の変化が起る。図 14 に吸収、放出サイクルを 100 回繰り返した非晶質 $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金の表面から深さ方向の元素濃度分布を示す⁽³⁰⁾。表面は 10~15 nm 厚さの ZrO_2 皮膜で覆われ、その内側に Ni 膜濃縮層が形成されている。サイクルをさらに繰り返せば、Ni 濃縮層はそのままの位置で、濃度だけが高くなり、その内側に Zr が内部酸化され、結晶 ZrO_2 および結晶 Ni が生じる第 3 層が形成される。

図 15 に酸化処理した非晶質 $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金の表面近傍の元素濃度分布を示す⁽³⁰⁾。表面層は ZrO_2 で、その内側に Zr が内部酸化した層、第 3 層として Ni が少し濃縮された層が形成される。酸化時間が長くなると内部酸化層は厚くなり、Ni 濃縮層は内側へ移行する、このよう

に、活性化処理により Ni の偏析が起るが、処理方法のちがいにより偏析の状況、とくに内部酸化層の形成のされ方に、違いがあることは興味深い。

良く知られているように、金属 Ni には水素分子を原子状に解離させる触媒作用がある。表面酸化皮膜に形成されたクラックを通して Ni 濃縮層に到達した水素ガスは Ni によって解離され、試料に急速に吸蔵されると考えられる。実際に水素の吸収、放出サイクルを繰り返して十分に活性化された非晶質 $Zr_{36}Ni_{64}$ 合金は単位表面積当りの水素吸蔵速度が活性化された $LaNi_5$ のそれとほぼ等しいことが明らかにされている。

8. おわりに

一般に、水素吸蔵材料として具備すべき要件としては、(i) 水素吸蔵量が多いこと、(ii) 水素化物生成熱が小さく、常温付近で適当な水素解離圧を持つこと、(iii) 水素の吸収、放出サイクルを繰り返しても超微粉にならないこと、(iv) 水素ガス中の不純物により汚染されても性能が劣化しないこと、および (v) 安価であることなどがあげられる。非晶質合金の特徴として、特定の構造の水素化物が形成されない、吸収、放出サイクルにより微粉化しない、合金組成を広く選択できることなどが分かっている。非晶質合金を水素吸蔵材料として利用できるかどうかはいまのところ未知数であるが、明瞭な圧力プラトローを示さないで、用途は限定されるものと思われる。しかし、水素吸蔵合金には多様な機能があるので、非晶質合金の特色を活かす可能性も十分あると考えられる。また、水素吸収による物性の変化(磁性、電気抵抗など)が研究されており^{(34)~(38)}、この分野の今後の研究が期待される。

文 献

- (1) たとえば、大角泰章：金属水素化物—その物性と応用—，化学工業社，(1983)，1.
- (2) A. J. Maeland : *Hydrides for Energy Storage*, Proc. Int. Symp., Geilo, Eds. by A. F. Andresen and A. J. Maeland, Pergamon, Oxford, (1978), 447.
- (3) A. J. Maeland, L. E. Tanner and G. G. Libowitz : *J. Less-Common Met.*, **74** (1980), 279.
- (4) K. Aoki, A. Horata and T. Masumoto : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. by T. Masumoto and K. Suzuki, Japan Institute of Metals, (1982), 1649.
- (5) K. Aoki and T. Masumoto : *Sci. Rep. RITU*, **A-31** (1983), 183.
- (6) F. H. M. Spit, J. W. Drijver and S. Radelaar : *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge*, **116** (1979), S 225.
- (7) J. Bernal : *Nature*, **183** (1959), 141 ; **185** (1960), 68 ; J. D. Bernal and J. Mason : *Nature*, **188** (1960), 910.
- (8) J. L. Finney and J. Wallance : *J. Non-Cryst. Solids*, **43** (1981), 165.

- (9) 南雲道彦 : 材料科学, **15** (1978), 200.
 (10) K.Cho, C-H.Hwang, C-S.Pak and Y-J.Ryeom : J.Less-Common Met., **89** (1983), 223.
 (11) C-H.Hwang, K.Cho, Y.Takagi and K.Kawamura : J.Less-Common Met., **89** (1983), 215.
 (12) K.Aoki, A.Horata and T.Masumoto : Sci.Rep. RITU, **A-29** (1981), 218.
 (13) K.Kai, S.Ikeda, T.Fukunaga, N.Watanabe and K.Suzuki : Physica, **120B** (1983), 342.
 (14) K.Kai, T.Fukunaga, T.Nomoto, N.Watanabe and K.Suzuki : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. by T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Institute of Metals, (1982), 1649.
 (15) 青木 清, 石井博義, 増本 健 : 日本金属学会講演概要, (1982・9月), 249.
 (16) 青木 清, 増本 健 : 投稿中.
 (17) 蒲池 誠 : 東北大学修士論文, (1983).
 (18) K.Aoki, M.Kamachi and T.Masumoto : J. Non-Cryst.Solids, **62** (1984), 679.
 (19) G.G.Libowitz, H.F.Hayes and T.R.P.Gibb, Jr. : J.Phys.Chem., **62** (1958), 76.
 (20) D.G.Westlake, H.Shaked, P.R.Mason, B.R.Mccart, M.H.Mueller, T.Matsumoto and M.Amano : J.Less-Common Met., **88** (1982), 17.
 (21) T.Kajitani, H.Kaneko and M.Hirabayashi : Sci.Rep.RITU, **A-29** (1981), 210.
 (22) H.Kaneko, T.Kajitani, M.Hirabayashi, M.Ueno and K.Suzuki : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. by T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Institute of Metals, (1982), 1605.
 (23) H.Kaneko, T.Kajitani, M.Hirabayashi, M.Ueno and K.Suzuki : J.Less-Common Met., **89** (1983), 237.
 (24) K.Suzuki, N.Hayashi, Y.Tomizuka, T.Fukunaga, K.Kai and N.Watanabe : J.Non-Cryst.Solids, **61** (1984), 637.
 (25) D.Westlake : J. Less-Common Met., **75** (1980), 177.
 (26) J.J.Reilly and R.H.Wiswall, Jr. : Inorganic Chemistry, **13** (1974), 218.
 (27) R.Burch and N.B.Mason : J.Chem.Soc.Faraday Trans., **75** (1979), 561.
 (28) J.J.Rush, J.M.Rowe and A.J.Maeland : J. Phys.F : Metal Phys., **10** (1980), L283.
 (29) F.H.M.Spitt, J.W.Drijver and S.Radelaar : Scripta Met., **14** (1980), 1071.
 (30) F.Spitt, K.Blok, E.Hendriks, G.Winkels, W.Turkenburg, J.W.Drijver and S.Radelaar : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. by T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Institute of Metals, (1982), 1635.
 (31) K.Aoki, M.Kamachi and T.Masumoto : Sci.Rep.RITU, **A-31** (1983), 191.
 (32) L.Schlapbach, A.Seiler and F.Stücki : Mat. Res. Bull., **13** (1978), 1031.
 (33) H.C.Siegman, L.Schlapbach and C.R.Brundle : Phys.Rev.Lett., **40** (1978), 972.
 (34) S.Hatta, J.Nishioka and T.Mizoguchi : *Proc. 4th Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Eds. by T.Masumoto and K.Suzuki, Japan Institute of Metals, (1982), 1613.
 (35) E.Babić, B.Leontić, J.Lukatela, M.Miljak and M.G.Scott : *ibid.*, (1982), 1617.
 (36) H.Fujimori, K.Nakanishi, K.Shirakawa, T.Masumoto, T.Kaneko and N.S.Kazama : *ibid.*, (1982), 1629.
 (37) D.J.Sellmyer, C.G.Robbins and M.J.O'Shea : J.Non-Cryst.Solids, **62** (1984), 655.
 (38) D.W.Forester, P.Lubitz, J.H.Schelleng and C.Vittoria : *ibid.*, **62** (1984), 685.

掲 示 板

1984 環境科学シンポジウム

時 : 昭和 59 年 11 月 1 日 (木), 2 日 (金)

所 : 岡山衛生会館 (岡山市古京町 1-1-10)

電話 0862-72-3275)

三光荘 (岡山市古京町 1-7-35 電話 0862-72-2271)

Hotel New Okayama (懇親会)

(岡山市駅前町 1-1-25)

内容 :

1 日 (木)

午前・瀬戸内海特別プロジェクト終結に伴うシンポジウム

午後・環境動態領域 海域部門

- ・環境改善技術領域
- ・環境情報領域 化学計測部門

・環境動態領域 都市域部門

2 日 (金)

午前・環境動態領域 気圏部門, 物質循環部門

・環境改善技術領域

・環境情報領域 物質計測部門, 情報, システム部門

・人体影響領域 環境毒性部門

午後・環境動態領域 陸域部門

・環境改善技術領域

・環境理念領域

・人体影響領域 環境疫学部門

申込・問合先 : 〒106 東京都港区六本木 7-22-1

東京大学生産技術研究所

環境科学特別研究総合班事務局

(電話 03-402-6231 内線 2412, 2420)