水素化による多空孔金属の生成

深 井 有*

1. はじめに

水素はふつう金属の格子間に固溶して侵入型固溶体を形成するが、高温(～1100 K)高水素圧(数 GPa)下に保持すると全く新しい構造変化を引き起こすことが最近の我々の研究によって見出され、さらにこの構造変化は多量の金属原子空孔の生成によるものであることも明らかになってきた。こうして生じた水素化物を脱水素処理すると今までにない構造の金属を得ることができ、多くの新しい物性の発現が期待される。本稿ではこれらの研究結果の概略を述べる。

2. 多空孔金属の生成——Pd の場合——

まず具体的な描像を与えるために、Pd についての実験結果をやや詳しく述べることにする。実験としては、主として高エネルギー研究所放射光施設(AR)の装置(MAX80)により高温・高水素圧下での X 線回折測定を行った。また試料回収実験には中央大学の装置を用いた。いずれの装置でも最高圧力 10 GPa、温度 1500 K 程度までの実験が可能である。

X 線回折測定のための試料セルの構成を図 1 に示す。試料($\phi 1.0 \text{ mm} \times 0.2 \text{ mm}$)は水素源 LiAlH_4 とともに NaCl カプセルに封入され、8 mm 角の圧力媒体(アモルファス・ボロンをエポキシ樹脂で固めたもの)の中に収められている。これを 6 方向から WC 製アンビルで圧縮し、グラファイト・ヒーター加熱する。 LiAlH_4 は約 600 K で分解して水素を不可逆的に放出する。NaCl 容器が高温・高圧下で水素シール

図1 X線回折用高圧セルの構成図。

として完璧に働くことは別の実験によって確かめてある。

回収実験用には圧力媒体としてパイロフィライトを用い、試料径は 2.0 mm まで収容可能である。

図 2 は Pd 試料を圧力 5 GPa の下で昇温した際の格子定数変化の測定例である⁽¹⁾。結晶構造は常に fcc であるが、格子定数の値は温度・時間とともに変化する。Pd は約 700 K で水素化されはじめ、923 K ではほぼ PdH の組成に到達する。着目すべき現象は 973 K に保持してから暫く経った後に起こる。まず 7.2 ks ほど経過したときに格子定数の小さな相が出現し、さらに 7.2～10.8 ks 後にはこれが消滅して最初より 0.8% ほど格子定数の小さな単相になって、その後はこの状態が持続する。この相は 973 K では安定に存在するが、冷却過程では 873 K 以下で再び 2 相に分離する(図 4 参照、後述)。ここで生じた Pd 水素化物の格子収縮は、常温・常

* 中央大学教授；理工学部物理学科(〒112 東京都文京区春日1-13-27)

Superabundant Vacancy Formation in Metal Hydrides; Yuh Fukai (Department of Physics, Faculty of Science and Engineering, Chuo University, Tokyo)

Keywords: metal hydride, hydrogenation, vacancy, defect structure, accelerated diffusion, high pressure

1994年10月28日受理

図2 Pdの水素化過程における格子定数の時間変化。数字は温度(K), 圧力 5 GPa⁽¹⁾。

圧に回収後も保存され、さらに真空中 573 K まで短時間加熱して脱水素しても保存される。こうして通常よりも格子定数の小さな Pd 金属が得られることになる。この格子収縮は常圧下で 1073 K まで加熱すれば完全に消滅する。

Pd 水素化物の高温での格子収縮は長時間保持すれば常に見られる。ただし水素化物の融点は 5 GPa で約 1100 K まで低下しているので実験可能な温度範囲は限られている。

この格子収縮の原因は水素化物相での金属原子空孔の導入によるものであると推論された。その理由はつぎの通りである。

一般に fcc 構造を持つ遷移金属と貴金属中では原子空孔 1 個の導入に伴う試料体積の増加(生成体積)は 1 原子体積より小さくて、その差 20~40% は格子が全体として収縮するためであることが知られている。これから格子定数変化 0.8% をもたらす空孔濃度を概算すると $3 \times 0.8 / (0.2 \sim 0.4) = 6 \sim 12\%$ となる。また高温で格子収縮が起こるまでに要する時間(~10 ks)は水素の移動によるものとしては遅すぎる。そこで保持温度(~1000 K)での空孔の拡散係数を移動の活性化エネルギーから概算し 10 ks 間の拡散距離を求めて見ると、試料の厚さ(0.2 mm)にほぼ一致することが分かる。すなわち格子収縮過程は空孔が試料表面から内部へ拡散する過程であるとして理解できるのである。

導入された空孔濃度は回収・脱水素した試料に Simmons-Balluffi の方法⁽²⁾を適用することによって、より精密に求めることができる。この方法によると、空孔濃度は密度と格子定数の測定から

$$X_v = -\Delta\rho/\rho - 3\Delta a/a$$

として求められる。1023~1073 K に 21.6 ks 保持した試料について得られた結果は 18(±3) 原子% という驚異的な値となった⁽³⁾。

そこで、このように多量の空孔が存在するならば、それらは互いに相互作用をして低温では何らかの秩序配列をする筈

であると考えて、再び X 線回折実験を行った。1073 K で 10.8 ks 保持した後 773 K まで冷却した際に得られた回折パターンを図 3 に示す⁽³⁾。1073 K では単相であったものが、773 K では A, B の 2 相に分離している。A 相は通常の PdH であるが、それより格子定数の小さな B 相には fcc の基本格子反射のほかに単純立方格子の指数を持つ(100), (110), (210), (211)の超格子反射が存在する。これは多量の空孔が秩序配列をした相であって、対称性から Cu₃Au 型の L1₂ 構造を持つものと結論される。すなわち Pd 原子の空孔は面心立方構造を構成する 4 個の単純立方格子のうちの 1 個だけを占めているのである。

実際、基本格子反射の強度比から A, B 相の存在比を求めて空孔の平均濃度を計算すると 0.174 ± 0.003 となり、密度測定の結果とよく一致する。

図 2 の実験の冷却過程で見られた 2 相分離状態での X 線回折パターンには高指数の回折線が数多く得られているので、超格子反射と基本格子反射の強度比から規則度の温度依存性を求めることができる。その結果を図 4 に示す⁽³⁾。秩序・無秩序転移の転移点で規則度は不連続的に変化しており、その様子は Cu₃Au の場合と極めてよく似ている。

3. 多空孔金属の生成——その他の場合——

Pd と同様な現象が Ni でも見られている。水素圧 5 GPa 下で 1027~1073 K に 32 ks 保持した後の格子定数の減少は 1.4% におよび、形成された空孔秩序構造は 1323 K まで加熱しても壊れなかった。空孔秩序構造が極めて安定なものであることが分かる⁽⁴⁾。

また 5 GPa, 1073 K での熱処理した後の回収試料を真空中 1073 K で熱処理すると、径 20~200 nm の数多くのボイドが形成された(図 5)。これらのボイドは空孔の凝集によって生じたものと考えられる⁽⁵⁾。実際、ボイドの体積比は高温・高圧での保持時間が増すにつれて大きくなり、保持時間

図3 Pd 水素化物の空孔生成処理後に見られる X 線回折パターン。A: PdH, B: Pd₃VacH₄⁽³⁾。

図4 多孔孔水素化物 Pd_3VacH_4 における規則度の温度依存性. 温度は転移点 T_c で規格化して, Cu_3Au の場合と比較してある⁽³⁾.

図5 Ni 中の水素誘起空孔の凝集によるポイド⁽⁵⁾. 5 GPa, 1073 K で約 20 ks 保持した後, 真空中で 1073 K, 900 s 熱処理したもの.

10.8 ks では約 5% となった.

空孔生成によると思われる格子収縮は $\text{TiH}_{2+\alpha}$ でも見られている⁽⁶⁾. 出発物質 $\text{TiH}_{1.8}$ を 5 GPa 下で内部水素源によって水素化し昇温してやると, 金属格子はまず fct(ϵ 相)から fcc(δ 相)に変化し, これを高温(~ 1100 K)に保持すると, 7 $\sim$ 11 ks 後に格子が収縮し始める. この格子収縮は不可逆的であって, 冷却過程でもそのまま保持され, 常温で脱圧後にも保持される.

同様の格子収縮はその他数種類の fcc 金属水素化物($\text{Mn}^{(7)}$, Au , Pd-Rh 合金と Pd-Pt 合金の水素化物, $\text{ZrH}_{2+\alpha}$)でも見出されている.

また, bcc 構造についても空孔の秩序配列を示唆する超格子回折線が見られた例がある. 図6はFeを6 GPa下で水素

図6 Fe 水素化物の空孔秩序構造によると考えられる X 線回折パターン⁽⁸⁾.

化し, 長時間(~ 40 ks)かけて昇温した際に見られた回折パターンである. bcc の基本格子反射に加えて単純立方格子の指数をもつ超格子回折線が数多く見られていて, bcc 格子中を構成する 2 個の単純立方格子の一方に多量の空孔を生じたことを示している⁽⁸⁾.

なお Fe の水素化物は水素圧 6 GPa 下では, 常温で dhcp 構造をとり, ~ 950 K で fcc 構造, ~ 1100 K で空孔秩序 bcc 構造に移り, ~ 1500 K で融解する⁽⁹⁾(Fe が比較的 に水素化物を作りやすい金属であって, 常温では水素圧約 2.7 GPa 以上で組成 FeH の dhcp 水素化物を生ずることは記憶しておいてよい⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾).

4. 水素誘起拡散

Noh らは $\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ 合金を 5.5 MPa の水素雰囲気中で熱処理(873 K, 14.4 ks)すると真空中では約 3.2 Ms(1 年)経っても起こらなかった相分離が起こることを見出して, Hydrogen Induced Lattice Mobility 現象として報告している⁽¹²⁾. 同様の現象は, その後 $\text{Pd}_{0.9}\text{Pt}_{0.1}$ 合金についても見られている⁽¹³⁾.

$\text{Pd}_{0.8}\text{Rh}_{0.2}$ 合金の相分離過程を X 線その場観察によって調べたわれわれの結果を図7に示す⁽¹⁴⁾. 試料が水素化されはじめて温度が 873 K に達すると 10^2 s のうちに Pd-rich の水素化物相から Rh-rich の金属相が析出するが, この相は 873 K に保持すると約 900 s で消滅した. その後に現れた 2 相分離は Pd における 2 相分離(図2)と同じものと考えられる.

回収試料の電顕観察によって初期析出相を調べたところ, その平均間隔は約 0.1 μm であったので, これより Rh 原子の拡散係数は, $D \sim (0.1 \times 10^{-6} \text{ m})^2 / 6 \times 10^2 \text{ s}$ となる. これは真空中での拡散係数 $D \sim 10^{-22} \text{ m}^2/\text{s}$ に比べて約 10^5 倍である. 873 K での空孔濃度は真空中で約 10^{-8} と概算されるので, 高水素圧下での析出をもたらすには空孔濃度が 5 桁大きい 10^{-3} 程度であれば良いことになるが, これは全く無

図7 Pd_{0.8}Rh_{0.2}合金の水素化過程における格子定数の時間変化⁽¹⁴⁾. 圧力5 GPa, 数字は温度(K).

理のない値である.

いわゆる水素焼鈍には, たんに酸化を防ぐというだけではなく, 金属原子の拡散を促進する効果があるものと考えられる.

5. 水素化物中における空孔の生成機構と水素化物の安定性

格子間水素原子が金属原子空孔にトラップされ, その結合エネルギー(e_b)がかなり大きいことは多くの金属について知られている(表1⁽¹⁵⁾). 1個の空孔は水素原子を6個までトラップすることができ, 多くの場合に最初の1~2個の結合エネルギーは大きくて, 残りはやや小さい. Pdについての実験によればトラップされた水素原子の位置は通常の占有位置(隣接したOサイト)から僅かに空孔の方にずれているだけであるが⁽¹⁶⁾, それにもかかわらず結合エネルギーはかなり大きい.

表1 金属中の空孔の生成エネルギー(e_f), 水素の溶解熱(e_s), 空孔と水素の結合エネルギー(e_b), VacH₆複合体の生成エネルギー(水素化物中で e_f^h , 金属中で e_f^0). 単位 kJ/mol. e_b の値が2個あるときには最初の値がトラップされた水素原子が2個まで, 次の値が3~6個目に対するもの. e_b の値が1個のときは平均値.

金属	e_f	e_s	e_b	e_f^h	e_f^0
Al	64	68	50	-236	172
Ni	150	16	42, 27	-40	56
Cu	126	42	41, 21	-40	212
Pd	164	-10	22, 14	64	4
Fe	154	24	61, 41	-132	12
Zr	190	-64	27	24	-360
Mo	300	52	104	-324	-12
Ta	300	-38	41	54	-174

このことから, 格子間に水素原子が存在している状態での原子空孔の形成エネルギー(e_f)は, 空孔の周囲にトラップされる水素原子のエネルギー低下分だけ純金属中より低くなることが分かる. すなわち, 水素が固溶した状態を基準にとれば, 空孔の生成エネルギーは VacH_n 複合体の生成エネルギー $e_f^h = e_f - \sum_{i=1}^n e_{bi}$ ($n \leq 6$) となる. トラップされる水素原子の数が増すにつれて平均として空孔の生成エネルギーが e_f から e_f^h まで下がるものとみてよい. e_f, e_f^h の数値を表1に掲げてある. 例えば Pd では結合エネルギーの和が $22 \times 2 + 14 \times 4 = 100$ kJ/mol となるので, 空孔生成エネルギーは $e_f = 164$ kJ/mol から $e_f^h = 64$ kJ/mol まで低下することになる. 多くの場合に空孔生成エネルギーの低下は著しく大きく, その結果として空孔の熱平衡濃度は著しく増加することになる. e_f^h が負になるとときには空孔がいくらでもできて格子が不安定になってしまうことになるが, 実際には何らかの抑制が働くのであろう.

水素が固溶していない状態を基準にとれば, VacH₆ 複合体の生成エネルギーは $e_f^0 = e_f + \sum_{i=1}^6 (e_s - e_{bi})$ となる. e_f^0 の値は水素の溶解熱 e_s によって大きく変わるけれども, 溶解熱が正の金属でも多くの場合に $e_s - e_{bi}$ は負になるので, 空孔は水素と複合体を作ることによって生成熱が小さくなる. すなわち, 水素雰囲気中で空孔は VacH₆ という複合体の形で生成されて, その熱平衡濃度は真空中での空孔の熱平衡濃度よりかなり高くなる場合が多いのである. このことから, 多くの場合に水素雰囲気中では金属原子拡散が促進される筈であることが推論される.

つぎに空孔を多く含む水素化物(defect hydride)と含まないもの(defect-free hydride)の相対的安定性を考える.

水素化物各相の Gibbs 自由エネルギーの温度依存性は図8

図8 水素化物相の Gibbs 自由エネルギーの温度依存性. G_0 : defect-free hydride, $G_d(\text{ord})$:空孔の秩序配列相, $G_d(\text{dis})$:空孔の無秩序配列相, G_m :融体⁽¹⁷⁾.

のようになるものと推論される⁽¹⁷⁾。各相の組成は一定に保たれていて、その構造だけが違うものとしている。水素化物はほぼ化学量論組成を持つものとすれば、空孔を含まない水素化物の Gibbs 自由エネルギー G_0 は格子振動のエントロピーの効果で温度とともに僅かに減少する。空孔が秩序配列をした水素化物の Gibbs 自由エネルギー $G_d(\text{ord})$ は生成エネルギーの低下分だけ G_0 を下に平行移動したものに近い。空孔の配列が無秩序な時には内部エネルギーが高くなると同時にエントロピーも増加するので、 $G_d(\text{dis})$ はある温度 T_c で $G_d(\text{ord})$ と交差することになる。また融体では内部エネルギー、エントロピーともさらに高くなって、 G_m は他のすべての曲線と交差することになる。

この図によると空孔を含む水素化物のほうが含まないものよりも融点が高い($T_m > T_m^0$)ことになるが、これは実際に TiH_2 ⁽⁶⁾ と Pd-Rh 合金水素化物⁽¹⁴⁾ とで見られている。

ここで得られる重要な結論は、通常の水素化法(気相からの吸収または電解チャージ)の条件下では金属原子空孔は移動できないために導入されず、そこで生成する水素化物は準安定状態にある、ということである。これまでに得られた金属-水素系の状態図はすべて非平衡状態図であるということになる。勿論、通常の下で得られる相の間の関係を知ることが重要であるが、これらの相がいつでも条件さえ整えば真の安定相に変わろうとしているのだという認識もまた重要であろう。

6. お わ り に

金属-水素系に関する高温・高圧実験から、金属水素化物の真の安定相は金属原子空孔を多量に含むもの(defect hydride)であって、こうして得られた defect hydride を真空中で脱水素することによって空孔を多量に含む金属-多空孔金属-という全く新しい構造の金属が得られることが分かった。多空孔金属の性質については現在研究中なので、本稿で

は defect hydride の生成機構を主に述べることにした。

本研究は文部省科学研究費・一般(B)の補助を受け、高エネルギー研での実験は研究課題番号92-128, 93-128, 94G-151 によってなされたものである。

文 献

- (1) Y. Fukai and N. Ōkuma: Jpn. J. Appl. Phys., **32**(1993), L1256.
- (2) R. O. Simmons and R. W. Balluffi: Phys. Rev., **117**(1960), 52.
- (3) Y. Fukai and N. Ōkuma: Phys. Rev. Lett., **73**(1994), 1640.
- (4) 黒川善文, 原口隆俊, 深井 有: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 469.
- (5) H. Osono, T. Kino, Y. Kurokawa and Y. Fukai: Proc. Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Fujiyoshida, Nov. 1994), to be published in J. Alloys & Compounds.
- (6) K. Nakamura and Y. Fukai: Proc. Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Fujiyoshida, Nov. 1994), to be published in J. Alloys & Compounds.
- (7) 原口隆俊, 黒川善文, 深井 有: 日本金属学会1994年秋期大会講演概要, (1994), 469.
- (8) Y. Fukai, M. Yamakata and T. Yagi: Z. Phys. Chem., **179**(1993), 119.
- (9) M. Yamakata, T. Yagi, W. Utsumi and Y. Fukai: Proc. Japan Acad., **68B**(1992), 172.
- (10) V. E. Antonov, I. T. Belash, V. F. Degtyareva, D. N. Mogilyanski, B. N. Pomarev and V. Sh. Shekhtman: J. Hydr. Energy, **14**(1989), 371.
- (11) J. V. Badding, R. J. Hemley and H. K. Mao: Science, **253**(1991), 421.
- (12) H. Noh, T. B. Flanagan and M. H. Ransick: Scripta Met., **26**(1992), 353.
- (13) H. Noh, T. B. Flanagan and Y. Sakamoto: Scripta Met., **29**(1993), 445.
- (14) 渡辺邦昭, 横田 智, 深井 有, 坂本芳一: 日本金属学会秋期大会講演概要, (1994), 469.
- (15) Y. Fukai: *The Metal-Hydrogen Systems*, Springer, Heidelberg, (1993), p. 181.
- (16) F. Besenbacher, B. B. Nielsen, J. K. Nørskov, S. M. Myers, and P. Nordlander: J. Fusion Energy, **9**(1990), 257.
- (17) Y. Fukai: Proc. Int. Symp. on Metal-Hydrogen Systems (Fujiyoshida, Nov. 1994), to be published in J. Alloys & Compounds.