水素-金属系反応からみた水素吸蔵合金

内 田 裕 久*

1. は じ め に

1960年代までの水素関連材料の研究は、鉄鋼中の水素、および原子力技術の開発研究で行われた中性子減速材としての金属水素化物に関する基礎研究であり、60年代後半から70年代にかけて発見された水素吸蔵合金の研究開発を加速度的に発展させた背景には、このような基礎研究の積み重ねがあった。合金開発で求められる平衡反応特性、表面・バルクの動的反応特性、微粉化特性、寿命特性、新合金開発、安全性、特性評価方法といった基本的な研究開発課題⁽¹⁾⁻⁽³⁾は現在も変わっていない。しかし最近、ニッケル水素電池の実用化により電気化学的反応特性に関する研究が盛んになり、新しい合金系の開発や合金応用例も報告されている。ここでは水素-金属系反応という原点から、水素吸蔵合金の基本的特性を考えてみたい。

2. 水 素 - 金 属 系

(i) 金属中の水素溶解平衡反応

(i) 反応熱

水素分子は金属と可逆的な反応を示す。全体の反応は、溶解反応では表面物理吸着、水素分子の解離、水素原子の化学吸着、金属内部への侵入、拡散による溶解反応あるいは水素化物形成反応の進行であり、放出反応では金属(水素化物)から表面への水素原子の遷移、再結合、水素分子の放出反応の進行といった各素過程からなる。Li, Na, K, Mg, Ca, Y, R(希土類), Th, U, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Pdなどの元素は常圧の水素と発熱的な溶解熱を示す。金属表面が清浄であれば室温以下でも水素原子は容易に金属中へ溶解し、安定な水素化物を形成する。物理吸着レベルからみた水素拡散レベルの深さ

が溶解熱に対応し、水素吸蔵合金で約 -15 kJ/mol H 程度とTi, Rなどの $-60 \sim 100 \text{ kJ/mol H}$ よりはるかに小さく、水素吸放出反応をより少ないエネルギーで容易に制御できることがわかる⁽⁴⁾。Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, Ptなどの元素は通常473 K以上で常圧の水素と吸熱的な溶解熱を示し、水素は物理吸着より高いレベルで侵入し、拡散する。水素溶解熱、水素化物生成熱といった反応熱の高低、正負は金属中の水素の化学ポテンシャルによってきまり、特に溶解熱は格子構造の影響を受けやすい。金属中に発生、蓄積する転位、マイクロクラックなどの欠陥密度の増加は溶解熱を増加させる⁽⁵⁾⁽⁶⁾。アルカリ原子(Li, K, Na)の水素吸蔵合金表面への吸着、侵入⁽⁷⁾は水素分子の解離を促進し、Pd-H系では溶解熱が30~50%増加し、水素化物生成熱も5%程度増加する⁽⁸⁾。希土類元素の水素化物形成反応の場合、 $[H/R] = 2.3 - 2.7$ (R: La, Ce, Nd, Pr, Sm, Gd)で伝導電子は吸収水素に消費され、電気伝導は消滅し、 RH_3 相の水素生成熱も減少する⁽⁹⁾。生成熱の変化は構造変化より伝導電子密度の変化によるものと考えられる。

(ii) 水素吸蔵合金の構造敏感性

図1に $\text{LaNi}_5\text{-H}$ 系のP-C-T特性を示す。 LaNi_5 試料のサイズをブロック状(9~10 mm 角)から微粉体(20 μm)まで変え、1073 Kで86.4 ks、十分に焼鈍した後、水素溶解度を測定すると、微粉体試料はブロック試料より高い溶解度を示す⁽⁶⁾⁽⁷⁾。水素溶解度の試料サイズ依存性は $5 \times 10^{-2} \text{ mm} \sim 10 \text{ mm}$ の領域に限定され、格子定数の測定から $[H/\text{LaNi}_5] = 1 \times 10^{-2}$ の水素を固溶する微粉体試料の体積膨張率は同水素濃度を含むブロック試料よりも2倍大きいことがわかる。溶解度の試料サイズ依存性は表面効果ではなく、水素吸収時に生じる合金の応力緩和効果が試料サイズにより異なる結果といえる。微粉体は水素吸収時により大きな弾性的体積膨張が可能であり、膨張が著しく制限されるブロック試料内部に

* 東海大学研究推進部部長；大学院工学研究科・工学部応用物理学教授(〒259-12 平塚市北金目1117)

Hydrogen Storage Alloys from a View of Hydrogen-Metal Reaction Systems; Hirohisa Uchida(Tokai University, Hiratsuka)

Keywords: hydrogen storage alloy, activation, hydrogen solubility, heat of hydrogen solution, rare earth, surface process of hydrogen, hydrogen absorption, hydriding, hydrogen desorption

1997年5月22受理

はより高密度の欠陥が形成されると考えられる。図2の水素の相対部分モルエンタルピーの変化より、ブロック試料の方が水素とより強い相互作用を示すことがわかる。LaNi₅を一度でも水素化すると、微粉化と同時に高密度の転位、残留応力が導入され⁽²⁾、引き続き2回目以降の繰返し水素吸収反応では水素をトラップし、反応熱は増大する⁽⁵⁾。しかし、微粉化を伴わない水素固溶体領域でも、LaNi₅中には転位が発生し⁽¹⁰⁾、水素トラッピングにより、2サイクル以降の水素吸放出等温線ははじめの吸収反応の等温線よりも低い平衡圧力を示す⁽⁶⁾。試料サイズによる化学ポテンシャルの差は1サイクル目の水素化物形成反応でもみられ⁽⁵⁾、内部応力の緩和効果が水素化物形成の機構に影響していると予想される。

図1 LaNi₅の水素溶解度と試料サイズ依存性。

図2 LaNi₅-H系の水素溶解熱に及ぼす水素濃度と試料サイズの影響。

微粉体の応力緩和効果は表面酸化被膜の存在にも影響され、低純度水素ガスによる繰返し水素吸放反応でLaNi₅H₃中間相の析出温度が低温にシフトし、不連続な圧力プラトーが生じる現象もある⁽¹¹⁾。

(2) 動的反応特性

(i) 気相反応

気相水素と金属の反応では水素分子の解離が律速になる場合が多い。共有結合した水素分子は金属表面と電子を交換し、原子状に解離する。この条件が満たされない表面では水素との反応は生じない⁽¹²⁾。清浄表面では入射する水素分子は室温以下でも解離の活性化エネルギーなしで化学吸着できる。LaNi₅や構成元素のLa, Niの表面が清浄であれば入射水素分子すべてが表面と反応し、水素の反応確率 $r=1$ (反応確率 r : 入射頻度に対する単位面積あたりの吸着・吸収速度の割合)であるが、表面酸素、水吸着濃度の増加とともに反応確率は $r < 10^{-6}$ へと極端に低下する(図3)。図中に示した表面吸着濃度MLはmonolayersの略で、1 ML = 10^{15} 分子 cm^{-2} を示す。合金表面状態は取扱い、測定条件により著しく変化し、再現性の低い測定結果の原因になりやすい。合金の履歴、真空条件、水素ガス純度、繰返し条件、反応容器の熱伝導性といった条件を明確にすることで再現性を向上できる⁽²⁾⁽³⁾。

(ii) 初期活性化機構

大気中や真空中に放置された金属では、表面酸化被膜の成長に応じて、初期水素吸収速度の圧力依存性とみかけの活性

図3 LaNi₅, La, Ni表面上の水素反応確率に及ぼす脱ガス真空度、酸素吸着層、水吸着層、大気放置条件の変化による表面状態の影響。

図4 大気放置によるLaNi₅表面酸化の初期活性化水素吸収速度(v)の圧力依存性(n), みかけの活性化エネルギー(Ae)への影響。

化エネルギーは大きく変化する⁽¹²⁾。また、酸化物の種類によっても水素分子の解離可能性は大きく異なる。図4には表面状態が変化しないよう微粉化が生じない水素固溶体領域で測定されたLaNi₅の初期活性化水素吸収速度から得られた結果を示す。ここでは合金を低真空や大気中に放置する時間を変化させて、表面酸化被膜の厚さを変化させた異なる合金試料を用いた測定で得られた水素吸収速度を $v \propto p^n \exp(-Ae/RT)$ (ここに R は気体定数)と表した場合の圧力依存項 n とみかけの活性化エネルギー Ae の変化に注目して整理したものである。AESによる深さ方向分析で放置時間の増加に伴う表面酸化層の成長を確認している。高真空中で熱処理され、表面酸化被膜が比較的薄い場合、圧力依存項は $n=1$ に近い値で、 Ae は5 kJ/mol H₂以下と低い。この場合水素分子の解離が律速と考えられ、一般に高反応速度が測定される。低真空や大気中放置時間が増加し、表面酸化被膜層が約20~40 nm以上に成長すると、 n は減少し0.5に近づき、 Ae は10~20 kJ/mol H₂以上と高くなり、被膜表面で解離した水素原子の被膜透過が律速と推測される。ここに示す被膜の厚さに依存した反応速度の圧力依存性とみかけの活性化エネルギーの連動した関係、推測される水素の表面過程の変化はTa表面でも測定されている⁽¹³⁾。ただし酸化膜の厚さと n , Ae の関係は金属、合金の種類により異なり⁽¹⁷⁾、LaNi₅やTaについて得られている関係は表面酸化膜の相対的な厚さと反応機構の変化の対応を推測するものであり、水素分子が酸化被膜表面でも解離できる可能性を示したものである。水素分子が解離できる表面サイトの存在は初期活性化機構を考える上で重要である。La酸化物は室温でも水素分子と $r=10^{-4}$ 程度(10⁴個の水素分子の中1個が反応する割合)の高反応性を示し⁽¹²⁾、表面に酸化されていないNiクラスターが増加すると反応確率は $r=1$ まで向上する⁽¹⁴⁾。反応性の議論でNiの重要性がよく指摘される。しかし、室温でも酸素はFe表面と同じ割合でNi表面に吸着し⁽¹⁵⁾、Ni表面は高真

空程度でも容易に酸化され、水素との反応性を示さなくなる⁽¹⁶⁾事実には注意したい。Al, Co, Mnなどの添加元素はそれぞれ固有の影響を水素分子の表面反応過程に与える⁽¹⁷⁾。

(iii) フッ化処理による表面改質

フッ化方法には湿式⁽¹⁸⁾、乾式⁽¹⁹⁾があり、フッ化層の構造、組成はそれぞれ異なると考えられる。乾式フッ化したLaNi₅、LaNi_{4.5}Al_{0.5}は、半年程度の大気放置後でも室温で活性化でき、CO, CO₂, O₂, CH₄などの不純ガスに対しては保護膜的作用を示す⁽²⁰⁾。乾式フッ化されたLaNi₅表面の反応性は、超高真空中で作製された表面よりも二桁程低いが、LaNi_{4.7}Al_{0.3}表面の場合、低真空中にさらしたフッ化表面は超高真空中で作製された表面よりも高い反応性を示す⁽¹⁹⁾ことから、フッ化層はAl酸化物・水酸化物と密接に関係する触媒作用を形成する可能性も指摘されている。

(iv) 水素放出反応機構

表面被膜のみならず、水素吸蔵合金中に形成される欠陥も水素放出反応に影響を及ぼす傾向がある⁽²¹⁾。拡散律速を示すLaNi_{5-x}M_x(M=Al, Mn, Co)H₄₋₅の水素放出速度は繰返し水素吸放出回数の増加により低下し、みかけの拡散の活性化エネルギーが増加する。繰返し水素吸放出反応により合金内部に蓄積される欠陥密度が増加し、水素がトラップされやすくなることが原因と推測されている。

(v) 電気化学反応

電気化学反応の場合にも、気相反応同様、電解液から電極表面への反応物質の移動、反応物質と電極の間での電子移動、電極表面から電解液への生成物移動などの律速段階になりうる素過程が考えられる⁽²²⁾。電子移動の速度式が気相反応の速度式と異なる点は、電荷移動や物質移動過程に関係する過電圧とよばれる静電エネルギー効果が加わることである。水分子は負極表面から電子を受けてHとOH⁻イオンに解離し、OH⁻イオンは正極、Hは負極へ吸収され、水素吸収反応が進行する。電子移動による共有結合水分子の解離という点において電気化学反応は気相反応と類似した過程である。しかし気相反応に比べ種々の物質、電荷が共存する電気化学反応では電極表面で複雑な反応が同時進行する。過電圧とよばれる付加的な静電エネルギー項に集約される現象の多くは未だ詳しく解明されていない部分も多い。ニッケル水素電池の負極反応でも、添加元素、表面組成、組織の変化が寿命特性、充放電特性に及ぼす機構に関して不明な点が多い。水素吸蔵合金表面にLi, K, Naのアルカリ元素が侵入し、気相、電気化学反応ともに初期活性化や充電効率を改善でき⁽⁷⁾、充電しながら走行するソーラーカー用ニッケル水素電池には重要な特性である⁽²³⁾。複雑な電気化学反応の表面反応機構解明は電気化学、表面物理学、材料、触媒などの中間領域として扱うべきであろう。

3. 水素吸蔵合金の研究開発の現状と課題

水素吸蔵合金を利用した廃熱回収利用システムの研究開発

がエコエネルギー都市ネットワーク計画として NEDO を中心に進められており、213~243 K で動作する水素吸蔵合金による冷凍システムや、広温度範囲での廃熱利用システムの設計が可能になりつつある。また、水素吸放出反応のソフトなレスポンスが人間の感触に適しているため、合金を利用した昇降機付車椅子、バーチャルリアリティー用感覚フィードバック型ハンド⁽²⁴⁾などの未来社会を見据えた新しい技術開発も行われている。

MmNi₅, CaNi₅ などで代表される希土類系合金の水素吸蔵密度は1.4質量%と高くないが、表面の希土類酸化物、表面直下の酸化物/Ni 界面が室温でも水素分子を解離する初期活性化特性⁽¹²⁾が特徴である。耐不純ガステ性、寿命特性、電気化学耐久性にも優れ、多くのニッケル水素二次電池の負極は Mm ベースの希土類系合金である。超急冷による合金製造法はコストを大幅に下げると試算があり、組織の微細化、均質化によるプラトー平坦化、水素の高拡散化が実現でき、充放電特性を向上できると報告されている⁽²⁵⁾。

TiMn_{1.5}, Zr_{1-x}Ti_xM₂ (M=Mn, V, Cr など) 系などのラーベス相系合金は構成元素の格子点をある程度互いにどちらも占有できる構造に特徴がある。二つの異なる元素が1:2の比で形成する化合物であるが、広い組成幅をもつ。基本の二元系化合物に添加元素を置換固溶した擬二元系化合物を形成でき、水素化特性を制御できる。2質量%以上の水素吸蔵密度を示し、水素自動車走行テストにも搭載実績がある⁽²⁶⁾。Ti-Cr 系合金で、50000回を越える213 K 冷凍システムへの利用にも成功している⁽²⁷⁾。希土類系合金より広範囲な温度領域(123~573 K)で実用的な水素吸放出特性⁽²⁸⁾や大きな放電特性をもち、今後の研究が望まれる。

TiFe などのチタン系合金は水素吸蔵密度も1.9質量%と高く、希土類系合金に比べ安価である。水素を吸収する Ti-Fe 酸化物相⁽²⁹⁾や、Pd 添加⁽³⁰⁾で従来は困難であった TiFe の初期活性特性は改善でき、研究開発の余地がある合金系である。

Mg₂Ni 系合金は軽金属の Mg 組成比を大きくすることで水素質量密度を3.6~6.4質量%と大きくできる。実用的特性を目指した多相化、複合化といった合金組織制御がメカニカルグラインディングなど⁽³¹⁾で試みられている。

これまで水素吸蔵合金の探索は主として金属間化合物が対象であった。しかしラーベス相と BCC 固溶体がしばしば共存するという傾向に着目し、Ti-V, Ti-Cr 系などの複数の合金組成からなる BCC 固溶体型合金が最近発見された⁽³²⁾。水素吸蔵密度は Ti-V 系で4質量%にもなる。水素吸放出特性の改善、繰返し耐久性の向上など、実用化に向けた研究が必要である。

4. お わ り に

水素吸蔵合金は発見後約30年を経て、ニッケル水素電池で市場開拓に成功した新素材である。水素吸蔵合金のもつ多

様な機能性を考えると、新技術開発への可能性は大きい。固溶体系合金の発見例にみられるように、従来の知見にとらわれず、水素-金属系の基礎研究に取り組むことが次世代の新技術を生み出す源になると考えられる。

文 献

- (1) 内田裕久：塑性と加工，**29**(1988)，232.
- (2) H. Uchida, K. Terao and Y. C. Huang: Z. Phys. Chem. N. F., **164**(1989), 1275.
- (3) 奈良恒康夫，内田裕久：水素エネルギーシステム，**17**(1992)，9.
- (4) 黄 燕清，藤田欽一郎，内田裕久：日本金属学会会報，**18**(1979)，694.
- (5) H. Uchida, A. Hisano, K. Terao, N. Sato and A. Nagashima: J. Less-Common Met., **172/174**(1991)，1018.
- (6) S. Seta and H. Uchida: J. Alloys and Compounds, **231**(1995)，448.
- (7) H. H. Uchida, K. Moriai, H. Uchida, K. Aoyama and H. Kondo: J. Alloys and Compounds in press.
- (8) 内田裕久：平成8年度新水素エネルギーに関する基礎研究報告書(財)エネルギー総合工学研究所，p. 34.
- (9) C. Ohki, H. Uchida and Y. C. Huang: Z. Phys./Chem. N. F., **163**(1989)，149.
- (10) G. H. Kim, S. G. Lee, K. Y. Lee, C. H. Chun and J. Y. Lee: Acta Met. Mater., **43**(1995)，2233.
- (11) H. Uchida and Y. Naragaki: Z. phys. Chem., **179**(1993)，93.
- (12) H. Uchida, Y. Ohtani, M. Ozawa, T. Kawahata and T. Suzuki: J. Less-Common Met., **172/174**(1991)，983.
- (13) E. Fromm, H. Uchida and B. Chelluri: Bericht der Bunsengesell. Phys. Chem., **87**(1983)，410.
- (14) T. Suzuki, T. Kawahata and H. Uchida: Z. Phys. Chem., **181**(1993)，423.
- (15) E. Fromm and O. Mayer: Sur. Sci., **74**(1978)，259.
- (16) K. Nakamura, H. Uchida and E. Fromm: J. Less-Common Met., **80**(1981)，19.
- (17) H. Uchida, S. Seki and S. Seta: J. Alloys and Compounds, **231**(1995)，403.
- (18) X.-L. Wang and S. Seta: J. Alloys and Compounds, **231**(1995)，380.
- (19) H. Uchida, N. Inoue, T. Tabata, S. Seki, H. H. Uchida, F. Aono and T. Nakazawa: J. Alloys and Compounds, **253/254**(1997)，547.
- (20) 青野文昭，中澤 亨，伊藤 学，小菅明良，平山良司，菊山裕久，釜崎清治：日本金属学会春期大会講演概要，(1997)，p. 295.
- (21) 猪股直子，佐藤正志，内田裕久：日本金属学会春期大会講演概要，(1997)，p. 293.
- (22) 松田好晴，岩倉千秋：電気化学概論，丸善，(1994).
- (23) 田端寿晴，森井清史，大井慎二，森合久美，松村義人，内田裕久，中向宏幸，星野博司，木村英樹：1997年春季応用物理学関係連合講演会講演予稿集，No.28aNP/I-10，p. 373.
- (24) 脇坂裕一，伊福部 達：新素材，(1994)，11月号，p. 68.
- (25) 岡田益男，高村 仁，栗岩貴寛：水素と材料機能共同研究会，(1996年12月)，p. 30.
- (26) 黄 燕清，内田裕久：自動車技術，**40**(1986)，970.
- (27) 村井正光，佐藤 裕：冷凍，**71**(1996)，22.
- (28) 蒲生孝治，盛田芳雄：まてりあ，**36**(1997)，113.
- (29) 天野宗幸，佐々木靖男，吉岡孝行：日本金属学会誌，**45**(1981)，957.
- (30) 山下郁也：MH 利用開発研究会平成8年度第4回研究会講演予稿集，(1997年2月)，p. 5.
- (31) 藤井 博，折茂慎一：まてりあ，**36**(1997)，117.
- (32) 的場英紀，秋葉悦男：日本金属学会誌，**58**(1994)，1225; **59**(1995)，456.