

R-M (R=Y, ; M=Co, Ni) 2元系合金の水素吸蔵容量 金属中の水素分析研究 (第16報)

材料技術グループ 金属系材料チーム 門野 純一郎, 南 秀明, 丸岡 智樹

要 旨

水素吸蔵合金は①水素吸蔵容量, ②吸蔵放出速度, ③吸蔵放出の可逆性の3側面が重要である。当研究所における一連の「金属中の水素分析研究」ではこの3側面をそれぞれ電子の空席状態数, エネルギーのゆらぎ, 凝集エネルギーという3つの尺度を使って解明することを試みた。本報告では希土類金属R (Y (イットリウム)) と遷移金属M (Co, Ni) によって構成される二元系合金について, 最大水素吸蔵容量をジーベルツ法により測定した。その結果, 水素吸蔵容量はR-M系においてMの組成が増えるに連れほぼ比例して減少し, 電子の空席状態数に対応することがわかった。

1. 緒言

原発メルトダウンを境にして次世代エネルギーシステムの開発はますますその重要性を増してきた。中でも鍵を握るのはエネルギースマートグリッドにおける高効率・低コストなエネルギー貯蔵技術であり, 水素吸蔵合金に水素エネルギーを貯蔵させる技術はそのひとつとして非常に重要な技術である。水素ガスとして貯蔵 (=吸蔵) しておいて必要な時に水素を取り出し (=放出) 燃料電池などに送り込みマイルドに燃焼 (=連動して電子ポンピング) させる利用技術と, 合金を電解液に浸漬して水素 (プロトン) を合金側へ貯蔵 (=電子の流れ:充電), 必要な時に水素を放出 (=放電) させ電子を直接ポンピングさせる利用技術がある。このように水素の吸蔵放出サイクルと電子の移動サイクルとは不可分である。そして, その駆動力の本質は化学反応であり, その化学反応とは周知のように電子のやり取りであるから電子に着目して考えるのが自然である。

反応がどちらに進むかどうかは, 合金-水素系が水素を吸蔵した状態 (=凝集した状態) の方が安定なのか, 水素を放出した状態 (=無限遠の彼方にバラバラ状態) の方が安定なのかで決定される。したがって, 凝集した状態 (=多数の原子が結合した配置のクラスターモデル) の全エネルギー (=各原子の軌道の波動関数を線形結合させて得られた分子軌道の波動関数から計算した固有値) と孤立原子のエネルギーの合計 (=各原子の波動関数から計算した固有値の合計) とを分子軌

道法により計算し, 両者を比較すれば反応の方向性が決まる。このようにして反応の方向性は決まるが, この計算では吸蔵容量を決めることはできない。合金に水素を受け入れる空間的な隙間が必要なのではなく, 電子の空席状態数がなければ水素は受け入れられない。電子の空席状態数の第一近似としては周期律表で軌道が満席になるまでの電子の数となる。このようにして反応の方向性が吸蔵する方向で, かつ吸蔵容量が大きくても, 反応速度が極端に遅いと実際問題として吸蔵しない。では, 反応速度を求める原理としてどのようなものがあるだろうか? そもそも, 熱力学には時間のファクターが陽に入っていない。量子力学においても, 凝集エネルギー, 空席状態数には時間のファクターが陽に入っていない。時間のファクターが陽に入った原理はハイゼンベルグの不確定性原理 $\Delta E \times \Delta t = h/2\pi$ である。エネルギーのゆらぎ $\Delta E^{(1)}$ は次のように定義した²⁾。(E_nはバーコード状のエネルギー準位, Tは温度)

$$(\Delta E)^2 = \langle (E_n - \langle E_n \rangle)^2 \rangle$$

ここで

$$\langle E_n \rangle = \sum E_n \exp(-E_n/kT) / \sum \exp(-E_n/kT)$$

このようにして求められたエネルギーのゆらぎ ΔE を用いて系の存続時間 Δt が計算できるものと推察できる。そして, 水素吸蔵合金に求められる性能は①大きな水素吸蔵容量, ②すみやかな吸蔵放出反応, ③吸蔵放出の可逆性であり, それぞれ電子の空席状態数, エネルギーのゆらぎ, 凝集エネルギーという尺度で解明するため, 研究を進めてきた³⁻⁶⁾。

本報では、まず周期律表上で-3d電子金属を選び、その中からIX属金属CoとX属金属Niを選んで、電子に着目した合金設計を行い、次にアーク溶解炉にて高純度な合金を作製し、これらの合金についてジーベルツ法にて水素吸蔵容量を測定した。

2. 実験方法

合金 Y_3Co , Y_3Ni , YCo , YNi , Y_2Co_3 , YCo_2 , YNi_2 , YCo_3 , YNi_3 , YCo_5 , YNi_5 をアーク溶解炉にて作製した。Co, Niは純度99.97%, Yは純度99.9%以上のものを使った。

約1kgの直方体インゴットYから薄刃水冷カッターにて後処理しやすい形状に切り出した後全面の酸化皮膜を除去、できるだけ酸化されにくい手順にてボルトクリッパー、ニッパーなどを使ってアーク溶解炉の鋳型に充填しやすい大きさに調整した。アーク溶解は超高純度アルゴン雰囲気0.05MPaにて400Aのアークを直径13mmの鋳型孔にアーク放電を集中させた。鋳型面に接触している面での偏析を再溶解するため試料を裏返しアークによる溶解を繰り返した。偏析が起こっていないかどうかは、さまざまな断面の組成を蛍光X線分析にてチェックした。溶解作製された合金の中には非常に活性合金があったため、長期間保存しても酸素との接触が最小限になるよう、特殊な容器を自作しこの中で保存した。

水素吸蔵量測定は、まず試料を無酸素保存容器から空気中に取り出し鉄ポットにて粉碎したものをアセトン溶媒で超音波洗浄した後冷風乾燥し、精秤後装置にセットし速やかに真空引きした。試料が空気さらされる作業は600 s以内で行った。次に、ヘリウムガスで反応系体積の精密測定を行った後、反応管を加熱炉に挿入しロータリー真空ポンプで真空引きしながら573Kで約3600 s間活性化処理を行った。純度99.9999%の超高純度水素ガスを測定系に導入し、反応管を303Kとした後吸蔵バルブをオープンすることによって水素吸蔵を開始させた。物質保存の法則より、気体水素として存在している水素量（すなわち、吸蔵されていない状態の水素分子）と合金中に吸蔵されている状態の水素原子との合計は、反応前と後とで不変である。したがって、反応前の気体水素量から反応後に残っている気体水素量を差し引きしたものが吸蔵された水素量である。ここで、反応前の気体水素は、測定系体積 $V_{measure}$ の空間に導入圧力 P_{dosing} で存在する。吸蔵後の気

体水素は、測定系体積 $V_{measure}$ と反応系体積 V_r とを合わせた空間に平衡圧力 P_r で残存する。これらを用いて気体の状態方程式にしたがって水素吸蔵量を計算した。吸蔵時間は10⁶sで打ち切った。

3. 実験結果及び考察

電子流結合という新しい概念では水素吸蔵・放出現象は電子の流れであり、電子が軌道の空席に流れ込む現象であると考えられる。この電子流結合の特徴は軌道の空席に着目しここへ電子が流れ込む点である。

ランタン族Y-IX, X属 (Co, Ni) 系合金の最大水素吸蔵量を図1にまとめて示す。図1より、IX, X属金属 (Co, Ni) が増えるにしたがって最大吸蔵量が直線的に減少する傾向が認められる。すなわち、電子の空席状態数が非常に大きいランタン族と電子の空席状態数が小さいIX, X属金属との間で線形則が成り立っている。

次に、直線からのずれを詳細に検討すると、前報⁷⁾で明らかにされたように、 $LaNi_5$ や $CeCo_3$ は直線から大きく上にずれている。これに対してY系は直線から大きく上にずれることがなく、ほぼ直線上に乗っていた。 YNi_5 , YCo_5 は $LaNi_5$ とは逆に直線よりかなり下にあった。電子が多いCo, Niを多量に配合するとYの空席が埋まってしまうものと思われる。このことから、YはLa, Ceに較べて電子の空席状態数が少ないものと推察される。このことはYが基底状態では軌道を持たないことと若干符号しているものと考えられる。

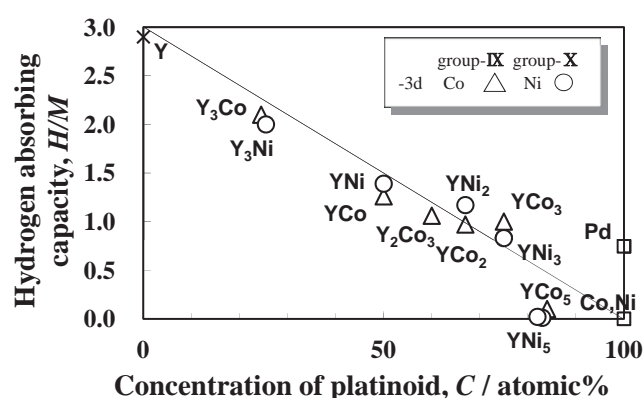


図1 ランタン族Y-IX, X属(Co, Ni)2元系合金の最大水素吸蔵量

4. 結論

白金族金属 (Co, Ni) が増えるにしたがって最大吸蔵

量が直線的に減少する傾向が認められる。すなわち、電子の空席状態数が非常に大きいランタン族と電子の空席状態数が小さい白金族との間で線形則が成り立っている。このことから、電子の空席状態数が水素吸蔵容量の尺度となると考えられる。

謝辞

水素吸蔵量測定、アーク溶解は平成11年度日本自転車振興会設備拡充補助事業により設置した機器PCT-A04-3を用いて行った。

参考文献

- 1) S. Yamamoto : Z. phys. Chemie, **270** ,17 (1989).
- 2) S. Yamamoto : Acta Materialia, 45(9),3825 (1997).
- 3) 門野 純一郎, 西内 滋典 : 京都市工業試験場研究報告, No.24, p.1 (1996) .
- 4) 門野 純一郎, 西内 滋典 : 京都市工業試験場研究報告, No.25, p.6 (1997) .
- 5) 門野 純一郎, 西内 滋典 : 京都市工業試験場研究報告, No.27, p.1 (1999) .
- 6) J.Kadono, K.Hirano, S.Nishiuchi, S.Yamamoto, T.Tanabe, H.Miyake: Journal of Alloys and Compounds **408-412**, 327-330 (2006) .
- 7) 門野 純一郎, 西内 滋典 : 京都市工業試験場研究報告, No.29, p.8 (2001) .