



# 水素吸蔵合金の物理化学

中 村 泰\*・鈴木良一\*<sup>2</sup>

## Physical Chemistry of Hydrogen Storage Alloys

Yasushi NAKAMURA and Ryoichi SUZUKI

### 1. 緒 言

水素吸蔵合金は、比較的低温 (室温~約 300°C) で可逆的に多量の水素を吸収、放出する合金である。合金は水素を吸収して最終的には水素化物 (hydride) に変化するが、この水素化物の体積当たりの水素重量は液体水素のそれに匹敵する。加熱すると数気圧の水素ガスを放出する。反応は次のように書ける。



ここで、M は合金、Q は反応熱を表す。Q は吸収の時は発熱、放出の時は吸熱である。M<sub>x</sub>H<sub>y</sub> は水素化物を示し、x と y の比は必ずしも簡単な整数比にはならない。水素吸蔵合金は、温度を調整して水素 (エネルギー) を貯蔵したり、発生させることができる。また、発生する圧力を仕事に転換したり、温度計として利用できる。逆に反応熱を利用して、冷却、加熱が可能である。水素を精製する能力もある。これらの特長を利用したシステムの研究は、既に数多く試みられており、実用化に今一步の段階になったとみられる。しかし、利用技術に関する詳しい解説は他の文献<sup>1)2)</sup>を参考にさせていただき、ここでは水素吸蔵合金の基本特性、特に応用に際して重要となる物理化学的な特性についてのべることにする。

純金属でも水素を可逆的に吸収・放出することは古くから知られていた<sup>3)</sup>。例えば Pd, V などであるが、水素貯蔵物質としては欠点があつて、あまり利用されていない。約 15 年ほど前から金属間化合物 (特に LaNi<sub>5</sub>) が水素吸蔵物質として急速に関心を集め、以後膨大な研究成果<sup>1)</sup>が報告されている。主として二元系合金の研究が中心であつたが、最近では三元系、四元系へと発展しており、非晶質合金にも広がっている。しかしながら、これらをすべて記述することは、与えられた紙面では複雑かつ断片的になるので、本解説は代表的な二元系合金である Mg<sub>2</sub>Ni, LaNi<sub>5</sub>, FeTi について諸特性の概略を説明する。

### 2. 合金中の水素濃度と圧力との関係

#### 2.1 合金試料の製法と測定法

合金の溶製は、実験室規模では通常、真空誘導溶解法またはアーク・ボタン溶解法で行う。実用規模での溶製法の研究報告例はほとんどなく、わずかに Fe-Ti 合金について SANDROCK<sup>4)</sup> によつて詳細な報告がされている。溶製した合金は鋳塊として取り出し、空気中で粉碎するのが普通である。粉碎したままの合金は、水素を吸収する能力は非常に小さい。このため活性化と呼ばれる処理が行われる。すなわち、高温/真空、高温/高圧、室温/高圧などの条件下で合金を長時間処理する。この活性化処理の難易は、合金の実用化を考える上で重要な判断基準となる (後述)。

合金中の水素濃度と (平衡する) 水素圧力との関係は次のようにして測定する。まず、合金粉末を反応器に入れ、真空にして十分水素を合金から除去する。ついで、ガス溜より高圧水素を少量 (一定量) 反応器に導入し、水素吸収実験を行う。最終の圧力 (みかけの平衡圧) を測定し、同時に水素吸収量を計算して求める。再び少量の水素を反応器に導入し、同様の測定を行う。これを繰り返して、吸収した水素量と圧力との関係が求められる。放出実験は、上記の逆を繰返すことで、残留水素量と圧力との関係が求められる。

#### 2.2 水素濃度と圧力との関係

一定温度での水素圧力と合金中の水素濃度との関係は一般に Fig. 1 の曲線 (A→F) のようになる。温度の上昇とともに圧力は高くなる。図中の曲線群は吸蔵合金/水素系の圧力-組成等温線 (P-C-T 線図) と呼ばれ、水素吸蔵合金の特性のうちでもつとも重要な特性である。なお、横軸の水素濃度は、合金を構成する元素の総原子数と水素の原子数の比で、H/M の記号で表示されることが多い (たとえば、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> の場合、H/M=4/(2+1)=4/3)。

昭和 60 年 8 月 27 日受付 (Received Aug. 27, 1985) (依頼解説)

\* 新日本製鉄(株)素材第二研究センター 理博 (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)素材第二研究センター (Materials Research Lab.-II, Nippon Steel Corp.)

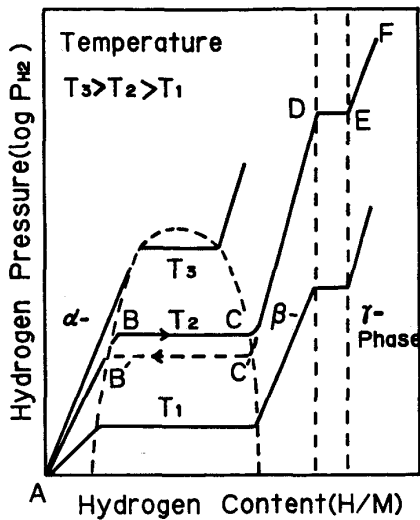


Fig. 1. Pressure-Composition-temperature diagram for hydrogen-alloy system.

低水素領域 (Fig. 1 の AB 間) は  $\alpha$  相と呼ばれ、合金中に水素が固溶した状態である。圧力-組成の関係は概略、 $H/M \propto \sqrt{P_{H_2}}$  (ここで、 $P_{H_2}$  は水素圧力) で表示される。この領域を通過すると、ほぼ一定圧力の領域 (図中の BC 間で、plateau と呼ばれる) が存在し、 $\alpha$  相と水素化物 ( $\beta$  相と呼ぶ) が共存した状態を意味する。この一定圧力はプラトー圧 (plateau pressure) と呼ばれる。プラトーの幅は温度の上昇とともに狭くなり、ついには消滅する例がある。 $\beta$  相の領域 (C・D 間) では、 $H/M$  の増加とともに急速に圧力が上昇する。 $\beta$  相と共存する別の水素化物 ( $\gamma$  相と呼ぶ) が存在すれば、DE のようなプラトーがみられる。

合金の水素吸蔵能力の表示の仕方には二通ある。ひとつはプラトー領域の水素量 (B と C の  $H/M$  の差) である。他は A 点と E 点との間の水素量である。E 点は吸収時に使用した圧力で決定されるので、任意性がある。水素合金の利用目的によつて、ふたつの表示法を使い分けることがあるので注意が必要である。

2.3 履歴現象

ここで考えている系は、合金/水素の 2 成分系であるから、温度一定、 $\alpha/\beta$  相共存の条件下では相律により圧力は一義的に決定される。しかし、実際に測定すると、吸収時のプラトー圧は Fig. 1 に示す  $B \rightarrow C$  となり、放出時は点線  $C' \rightarrow B'$  となり、吸収時より低圧になる。この現象は再現性があり、P-C-T 線図の履歴と呼ばれ、応用目的によっては障害の原因となる。この履歴現象は相律の原則に反するが、理由は後述する。

2.4 合金成分依存性

2.4.1 Fe-Ti 系合金

Fe-Ti 2 元系合金では、 $Fe_2Ti$ 、 $FeTi$  の二種類の金属間化合物が存在することが知られている<sup>5)</sup>。 $Fe_2Ti$  合金は水素を吸収しないと報告されている<sup>6)</sup>。 $FeTi$  合金

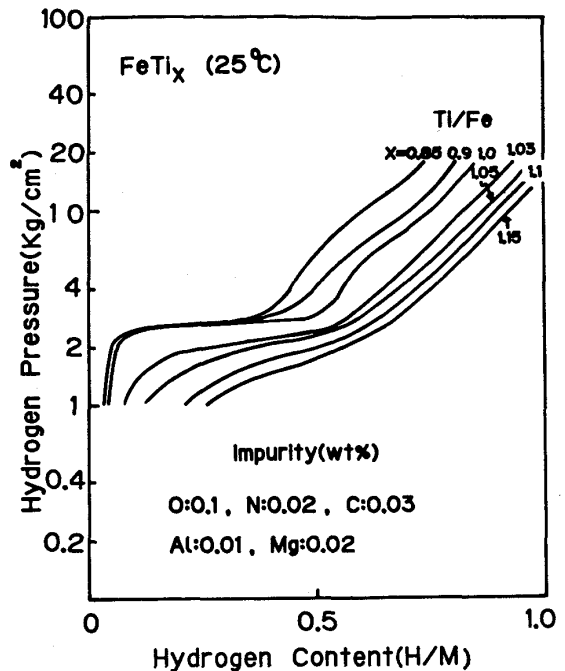


Fig. 2. Effect of Ti concentration on pressure-composition isotherm at 20°C for  $FeTi_x-H$  system.

は、 $FeTi_x$  で表示すると、 $0.98 < x < 1.10$  の範囲に存在する<sup>5)</sup>。 $FeTi$  合金の P-C-T 線図は数例報告されている<sup>6)~8)</sup>。Fig. 2 はその一例を示している<sup>8)</sup>。 $x \sim 1$  の合金では明確なプラトー圧がみられ、圧力曲線の立ち上がりから水素化物は概略  $FeTi_xH$  ( $H/M \sim 0.5$ ) とみられる。図には示してないが、第二のプラトー圧が存在し、 $\gamma$  相は  $FeTi_xH_2$  である<sup>6)</sup>。 $x$  の値が  $FeTi$  合金の領域より小さくなると、合金は凝固・冷却中に  $Fe_2Ti/FeTi_{x-1}$  の混合物となる。プラトー圧は  $FeTi_{x-1}$  の値と一致する。プラトーの長さは  $FeTi_x$  の量に比例する<sup>6)</sup>。 $x$  の値が 1 を超えると、プラトーの形は傾斜をもち、 $x$  の増加とともにプラトーは消滅する。その理由は、合金は  $FeTi_{x-1.1}$  と  $\alpha-Ti$  (異なる Fe 含有量をもつ) の混合物で、この  $\alpha-Ti$  の P-C-T 線が重なり合うためと考えられている<sup>7)</sup>。

以上のごとく、できるだけプラトー圧が一定で、プラトー長さが大きい特性を得るためには、成分をかなり狭い範囲に限定せざるをえないことが分かる。これは溶製時に面倒な問題となる。

2.4.2 LaNi<sub>5</sub>

La-Ni 系金属間化合物としては、 $LaNi_5$ 、 $La_2Ni_7$ 、 $LaNi_3$ 、 $LaNi_2$ 、 $LaNi_{1.4}$ 、 $LaNi$  が知られているが<sup>9)</sup>、水素吸蔵合金として利用できるのは、 $LaNi_5$  のみである。この  $AB_5$  型化合物 (A: 希土類元素, B: Ni, Co) は、水素吸蔵合金として良好な特性をもつことから、古くから関心を集め、研究されてきた。 $LaNi_5$  は、 $FeTi$  と同様にある組成範囲で均一相を形成する。 $LaNi_2$  と表示すると、 $1200^\circ C$  で  $4.85 < z < 5.4$ 、 $1000^\circ C$  で  $4.95 < z <$

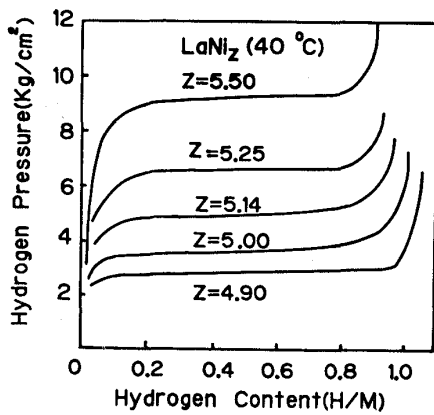


Fig. 3. Pressure-composition isotherm at 40°C for  $\text{LaNi}_x\text{-H}$  system.

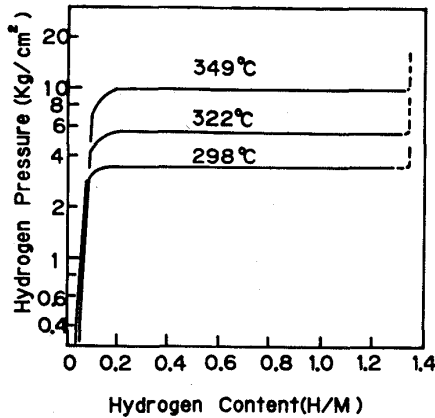


Fig. 4. Pressure-composition-temperature diagram for  $\text{Mg}_2\text{Ni-H}$  system.

### 5.05 の範囲である<sup>9)</sup>.

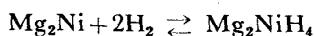
$\text{LaNi}_5$  の 40°C における圧力-成分等温線が Fig. 3 に示してある。H/M $\sim$ 1 で圧力が急激に上昇することより、水素化物は  $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  とみられる。z の値とプラトー圧との関係は、Ni の増加とともに水素圧は増加し、次の関係式<sup>9)</sup>になる。

$$RT \ln P_{\text{H}_2} = 1.49 \times z - 6.68$$

ここで、R: 気体定数、T: 絶対温度、 $P_{\text{H}_2}$ : 水素圧力である。

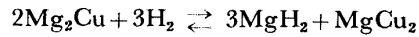
### 2.4.3 $\text{Mg}_2\text{Ni}$

REILLY and WISWALL<sup>10)</sup> は Mg-Ni 系について報告しているが、結果は次のとおりである。Mg-Ni 系金属間化合物は、 $\text{MgNi}_2$  と  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  の二種類があるが、 $\text{Mg}_2\text{Ni}$  のみが水素吸蔵合金として利用可能な物質である。 $\text{MgNi}_2$  は実質的に水素を吸収しない。300°C 付近における P-C-T 線図が Fig. 4 に示してある。H/M $\sim$ 1.3 で曲線は急速に立ち上がりを見せる。したがって、水素化物は  $\text{Mg}_2\text{NiH}_4$  となり、X線回折の結果もこれを支持している。これより反応式は次のようになる。

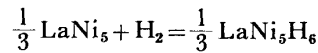


### 2.4.4 分解反応

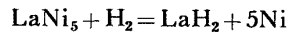
REILLY and WISWALL<sup>11)</sup> は、Ni の代わりに Cu を使用した  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  についても研究し、P-C-T 線図、X線回折法により反応式は次のような(不均化)分解反応で、可逆的に起きると報告している。



$\text{LaNi}_5$  についても、熱力学的考察からこの分解反応が起きる可能性はある<sup>12)</sup>。



$$\Delta G^\circ_{T=298\text{K}} = +348 \text{ (cal/mol H}_2\text{)}$$



$$\Delta G^\circ_{T=298\text{K}} = -8630 \text{ (cal/mol H}_2\text{)}$$

しかし、実用的には分解反応はほとんど起きない。FeTi についても同様であるが<sup>11)</sup>、他の Ti 系合金ではこの分解反応が実際に起きる<sup>13)14)</sup>。

### 2.5 水素化物の性質

Fig. 5 には FeTi,  $\text{LaNi}_5$ ,  $\text{Mg}_2\text{Ni}$  合金のプラトー圧力の温度依存性が示してある。また、Table 1 には水素化物の水素密度(合金水素化物単位体積中の水素重量)、水素濃度(wt-pct)が示してある。

一般に室温付近でプラトー圧力が数気圧をもつ合金が実用上好ましい性質とされている。相当する合金は FeTi,  $\text{LaNi}_5$  に限定される。いずれも水素密度は液体水素と同程度である。水素吸蔵量は、 $\text{LaNi}_5\text{H}_6$  の方が FeTiH より大きい、原料費が高価な点で不利である。La の代わりにミッシュ・メタルを利用する研究<sup>15)</sup>が行われる理由であるが、それでも原料費は比較的高価である。 $\text{Mg}_2\text{Ni}$  は軽量で、かつ水素含有量も大きい。この点は運搬を必要とする応用には非常に有利であるが、Fig. 5 から分かるように操作温度が 300°C 付近になるので容器の材質や設計および熱源などに問題が残る。

### 3. 履歴現象の機構

Table 1 に示すごとく、FeTi,  $\text{LaNi}_5$  合金は吸収時

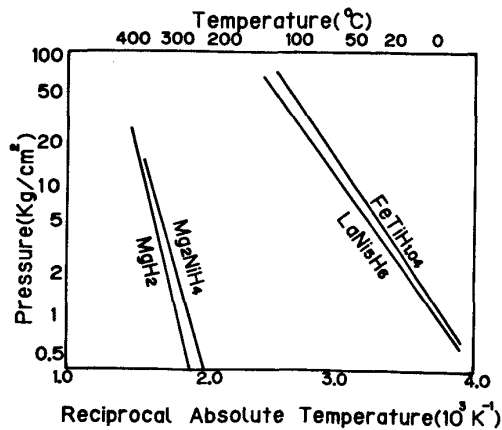


Fig. 5. Temperature dependences of decomposition pressures of various hydrides.

Table 1. Properties of hydrides.

Hydride	Density (g/cm <sup>3</sup> )	wt. pct. H	Volumetric H <sub>2</sub> content (g/cm <sup>3</sup> )	Relative cost of raw materials	Hysteresis $P_a/P_d^{**}$
LaNi <sub>5</sub> H <sub>6</sub>	6.5	1.4	0.091	7.5, 2.8*	1.2
FeTiH <sub>1.9</sub>	5.47	1.6	0.081	—	—
FeTiH <sub>1.0</sub>	5.88	0.9	0.051	1.0	1.9
Mg <sub>2</sub> NiH <sub>4</sub>	2.57	3.6	0.098	1.6	~1
MgH <sub>2</sub>	1.45	7.6	0.110	0.9	~1
liq. H <sub>2</sub>	0.07	100	0.07	—	—
H <sub>2</sub> gas at 100 atm.	8×10 <sup>-3</sup>	100	8×10 <sup>-3</sup>	—	—

\* Misch metal for La metal is used.

\*\*  $P_a$ : absorption pressure,  $P_d$ : desorption pressure.

のプラトー圧 ( $P_a$ ) と放出時の圧力 ( $P_d$ ) の比は 1 より大きい。すなわち、吸収時の圧力の方が放出時のそれより高い。この現象は純金属 (特に  $P_d$ ) については古くから知られており、その機構については多くの説が提出されている<sup>16)~18)</sup>。合金については純金属の結果を援用して定性的な説明をしている程度で、本格的な研究例<sup>19)</sup>は少ない。

$P_d$  について SCHOLTUS and HALL<sup>18)</sup> は次のような説を提出している。吸収時に  $\alpha$  相から  $\beta$  相へ変化する時体積は膨脹する。このため  $\beta$  相は応力がかかった状態 (それだけ不安定) になる。逆に水素放出時には  $\beta$  相の残留歪みは完全に解消すると仮定した。したがって、放出の実験では完全な平衡状態を測定していると仮定した。上記の応力の項を熱力学的関係式に導入し、吸収・放出時の圧力差の関係式を求め、金属の降伏応力の値を利用して、この圧力差を定性的に説明した。FLANAGAN and CLEWLEY<sup>19)</sup> は相変化 ( $\alpha \rightarrow \beta$ ,  $\beta \rightarrow \alpha$ ) が起きるに伴い転位が発生 (増殖) することが原因と考えた。この説にしたがうと吸収時の圧力は平衡圧より高く、放出時の圧力は平衡圧より低くなる。他の説も、上記と同様に相変化に伴う余分なエネルギーが系内に蓄積されることが、履歴現象の原因と考えている。

以上は数回の吸収・放出サイクル後の P-C-T 線図の履歴についてのべたが、このほかに次のような特異現象も報告されている。FeTi 合金について Fig. 1 の C 点付近で P-C-T 線図に“くぼみ”が現れるとか<sup>6)</sup>、活性化後の最初の数サイクルに現れる異常<sup>20)21)</sup>や測定法 (動的, 静的) によりプラトー圧に差異<sup>22)</sup>がみられる。

#### 4. 活性化

2.1 でのべたごとく、水素吸蔵合金は多くの場合、活性化 (activation) 処理をして初めて使用可能となる。通常、合金は空気中で粉碎したり、取り扱っている。このため表面に酸化物や水酸化物が形成し、これらが水素と合金との反応を阻害する。これを改善する操作を SANDROCK ら<sup>23)</sup>によつて第 1 次活性化 (first stage activation) と呼ばれ、合金粉末は高圧・高温の水素で処理される。これによつて合金粉末は水素を吸収する能力を

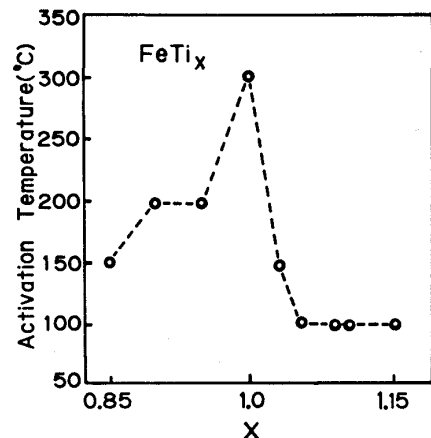


Fig. 6. Activation temperature under the conditions where the holding time and the hydrogen pressure are 24 h and 30 atm, respectively.

もつようになるが、水素吸収速度は遅い。これを改善するために、さらに室温付近で 10 回ほど水素を吸収・放出させる。この操作は第 2 次活性化と呼ばれ、目的は主として合金粉体に割目を発生させて、反応を促進させることにある<sup>24)</sup>。この章では第 1 次活性化についてのみのべる。

LaNi<sub>5</sub> は比較的容易に活性化される合金として知られている。合金を塊状の形で室温、40~60 atm 水素圧のもとで数 h 保持し、ついで真空にし、これを繰り返すことで、合金は粉化し、かつ活性化状態になる<sup>9)25)</sup>。一方、FeTi 合金は活性化の難しい合金に属する。REILLY and WISWALL<sup>6)</sup> は、活性化は 400~450°C、7 atm の水素圧のもとで、若干水素吸収が起きるまで長時間処理し、ついで同一温度で真空処理するとのべている。鈴木ら<sup>8)</sup>によると、30 atm の水素で 24 h 処理を基準として、必要な最低温度を求め、次のような結果を得た。Fig. 6 に示すようにプラトー特性のよい、Fe/Ti のモル比が 1:1 の付近では温度は約 300°C になるが、プラトー特性の悪い領域では (Ti 濃度の高い領域) 100°C になる。したがって、プラトー特性を無視してよい場合には、活性化条件はかなり緩和される。Mg<sub>2</sub>Ni の場合は 325°C、20 atm の水素で処理し、ついで真空処理することを繰

Table 2. Equilibrium values of  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  for metal/oxide/ $H_2/H_2O$  systems.

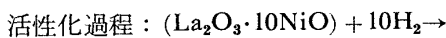
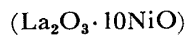
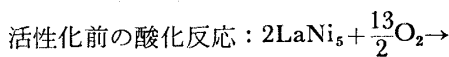
Oxide	$P_{H_2O}/P_{H_2}^*$	
	25°C	327°C
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$2.5 \times 10^{-60}$	$4.5 \times 10^{-29}$
MgO	$2.2 \times 10^{-60}$	$8.8 \times 10^{-29}$
TiO <sub>2</sub>	$8.1 \times 10^{-36}$	$5.4 \times 10^{-17}$
FeO	$9.9 \times 10^{-9}$	$2.9 \times 10^{-2}$
NiO	$9.6 \times 10^2$	$3.7 \times 10^2$
Cu <sub>2</sub> O	$2.4 \times 10^{13}$	$2.6 \times 10^7$

\* Calculated from the compiled values for  $\Delta G_r^{0, 51, 52}$ .

返すことで活性化される。

SEGMANN ら<sup>26)</sup>は LaNi<sub>5</sub> について活性化前後の磁化率の変化, XPS (X線光電子分光分析) を行い, 活性化処理によつて合金表面に Ni 金属の濃縮した層と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub> とが形成していると結論した. この金属 Ni の存在が水素の解離反応を促進すると推定した. WALLACE ら<sup>27)</sup>は, この表面構造の考えを基にして, 水素ガスが表面で解離し, 合金粒内に侵入する過程を議論している.

GENOSSAR and RUDMAN<sup>28)</sup>の説にしたがつて RUDMAN<sup>24)</sup>は, 第1次活性化の反応は LaNi<sub>5</sub> を例にとると次のようになるのと述べている.



したがって活性化の難易は, 合金を構成する元素の酸化物のひとつが容易に還元でき, かつ生成したその金属が水素を解離する能力があるかどうかにかかっている. 参考のために酸化物/金属系と平衡する水蒸気/水素分圧比,  $P_{H_2O}/P_{H_2}$ , の値を Table 2 に掲げてある. 市販高純度水素の  $P_{H_2O}/P_{H_2}$  は  $10^{-5} \sim 10^{-6}$  程度であるから, Table 2 より NiO, Cu<sub>2</sub>O は室温で容易に還元できる可能性はあるが, FeO は高温の方が望ましい条件であることが分かる.

FeTi 合金については SCHLAPBACH ら<sup>29)30)</sup>は磁化率, XPS, オージェ電子分光分析を行い, 活性化後の合金表面に Ti 系酸化物と金属鉄の濃化した層とが存在することを示した. そして, この金属鉄が, LaNi<sub>5</sub> の場合と同様に水素の解離反応を促進する触媒作用をすると結論している. しかし, その後の研究によるとこの結論は支持されていない. PANDE ら<sup>31)</sup>は, 表面酸化膜が合金からはく離したり, 割目が生じることが重要な因子であるとのべている. MATSUMOTO and AMANO<sup>32)</sup> と SCHÖBER<sup>33)</sup>は, 表面の酸化物が水素を吸収したり, 触媒作用をすると報告している. RUDMAN<sup>24)</sup> は室温では金属ニッケルは水素を解離する能力があるが, 金属鉄にはその作用がないことを実験的に証明している. FeTi 合金をより容易に活性化する方策は数多く提案されているが, 日本では FeTiO<sub>2</sub><sup>34)</sup>, FeTiS<sub>x</sub><sup>8)</sup>, FeTiZrNb<sup>35)</sup>, FeTiMm<sub>x</sub><sup>36)</sup>,

などがあり, いずれも他の元素を添加することで解決している.

## 5. 反応速度

### 5.1 律速段階

水素吸蔵合金の水素吸収または放出速度は比較的大きい. 一定温度(室温)で合金粉末を数g使用した実験では, 数分間で反応は終結する. ガス/固体反応であるから反応径路は複雑である. いずれの過程が律速であるかについては, 諸説があつて確定していない(表面物質移動<sup>37)</sup>, 水素の解離・会合<sup>27)</sup>, 固体内拡散<sup>38)39)</sup>,  $\alpha/\beta$  相界面反応<sup>40)41)</sup>, 拡散-反応混合律速<sup>42)</sup>など). しかしながら, 合金粉末は反応中に割目が発生するので, 反応速度の測定結果のみから反応機構を推定するのは, かなり難しいと考えられる. 合金粉の充てん層は熱伝導性が良好でない. このため大型容器になると反応は熱伝導過程が律速になる可能性が高い<sup>22)</sup>.

### 5.2 不純物の影響

前節では比較的高純度水素を使用した場合の反応速度についてのべたが, 実際問題としてはかなり不純物を含む水素ガスを利用せざるをえない. 不純物としては, 酸素, 水蒸気, 窒素, 場合によつて CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S が問題になる. これらの不純物のなかには, 微量でも合金表面の活性化状態を破壊するものがある. このため利用できる水素源は, 含有する不純物の種類によつてかなり制約を受ける.

不純物の影響は, SANDROCK and GOODELL<sup>43)</sup>, EISENBERG and GOODELL<sup>44)</sup>, BLOCK and BAHS<sup>45)</sup>, GOODELL<sup>46)</sup>によつて検討されている. 悪影響の度合は合金の水素吸蔵能力の劣化, 吸収・放出速度の減少, 再生の難易によつて評価される. Fig. 7 は不純物を含む水素の吸収・放出の繰り返し数と LaNi<sub>5</sub> の吸蔵能力の減少の一例を示した<sup>47)</sup>.

BLOCK and BAHS は, FeTi, LaNi<sub>5</sub> について室温での N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S の影響を調査した. それ

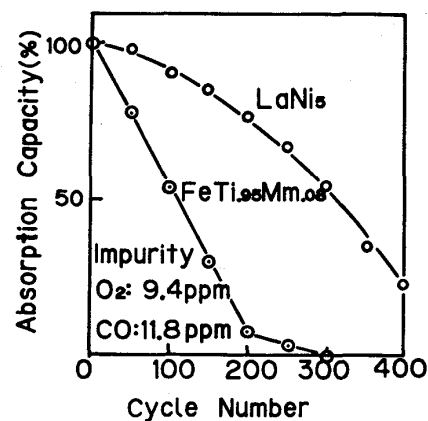


Fig. 7. Decrease in hydrogen storage capacity by impurity during cycling test.

によると  $N_2$  はなんら悪影響を与えない.  $10\%CH_4-H_2$  混合ガスは,  $LaNi_5$  に対しては速度を減少させるが, 吸蔵能力は変わらず, 再生も容易である.  $FeTi$  に対しては, 速度, 能力ともに減少する.  $20\%CO_2$  は  $LaNi_5$  に対して速度のみ減少させる. しかし,  $FeTi$  については,  $0.5\%CO_2$  でも悪影響を与える.  $1\%CO$  に対しては,  $FeTi$ ,  $LaNi_5$  ともに劣化し, 再生も難しい. ただし,  $115^\circ C$  で繰り返し使用する時は, 悪影響は小さい<sup>44)</sup>.  $LaNi_5$  は  $1\%H_2S$ ,  $FeTi$  は  $0.1\%H_2S$  で, 吸蔵能力は激減し, 再生も不可能である. 酸素, 水蒸気の影響はあまり差がみられず,  $300\text{ ppm}$  の場合, 除々に吸蔵能力が減少する<sup>43)46)</sup>.

## 6. 精製能力

水素吸蔵合金は水素のみを結晶内に固定することから, 放出時には超高純度の水素が原理的には発生するであろう. WENZL and KLATT<sup>48)</sup> は  $1\sim 1.5\text{ m}^3$  の水素が貯蔵できる容器を作製し, 水素放出量とその純度との関係を求めた. 放出初期は容器内の空間 (デッド・スペース, 粒子間の空間) に残留している不純物や合金に付着している不純物が同時に排出されるため, 出口ガスの水素純度は低い. 約  $100\text{ l}$  (貯蔵量の  $10\%$ ) ほど水素を放出した後の不純物のレベルは  $0.1\text{ ppm}$  以下になる. すなわち,  $7N$  以上の水素が得られることになる. この方法の利点は,  $Pd$  膜法に比べて合金に割れが生じても精製能力に変化がないことである.

## 7. 耐久性

水素吸収・放出を多数回繰り返した時の合金の耐久性が, 実用化を考える上で重要な問題点となる. 耐久性は, 不純物ガスの影響の問題と同じで水素吸蔵能力や吸収・放出速度の低下, 再生法の難易で評価される. また,  $\alpha\rightleftharpoons\beta$  相変化にともなう粉化の程度が問題になる. 粉化そのものは能力の劣化を必ずしも意味しないが, 反応器内のガス流通を悪くしたり, 粉体の系外への飛散などの問題が起きる.

繰返実験は, 実用上の要求からは繰返し数  $10^4$  回以上が要求される. 実験結果の一例 ( $FeTi$  系合金) が Fig. 8 に示してある<sup>8)</sup>. 市販高純度水素を使用した結果であるが,  $10^4$  回の繰返しで吸蔵能力は  $FeTi$  で約  $40\%$  減少している.

繰返実験は, 時間の制約上  $10^3$  回繰返し程度の報告例が多い.  $LaNi_5$  については, COHEN<sup>49)</sup> と GOODELL<sup>50)</sup> が報告している. GOODELL は,  $85^\circ C$  での  $1500$  回繰返実験を行い, 繰返し数 ( $N$ ) と吸蔵能力比 ( $SC$ ) との関係は次のように表示されると報告している<sup>50)</sup>.

$$SC = 0.48 + 0.40 \exp(-N/1700)$$

この式から  $N=1000$  の場合を計算すると, 吸蔵能力比,  $SC$ , は約  $30\%$  減少する.

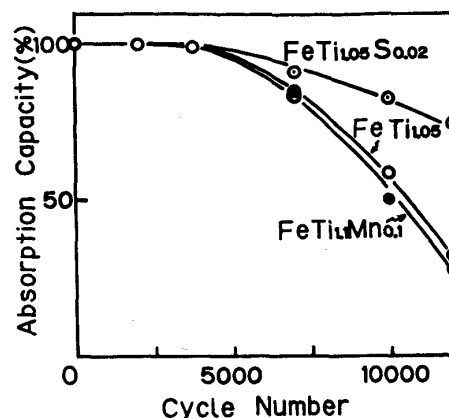


Fig. 8. Degradation of  $FeTi$  alloys during cycling test by using hydrogen with commercial high-purity.

吸蔵能力の劣化は, 水素中に存在する微量な酸素や水蒸気によるとする外的原因説と,  $2\cdot4\cdot4$  のべた分解反応によるとする内的原因説とがある. COHEN<sup>49)</sup> は外的原因よりも, 分解反応による内的原因の説を支持した. しかし, GOODELL<sup>50)</sup> は, 特に高温でない限り分解反応は実際には起きないとし, 原因は結晶内の原子配列に差異が起きるためとしている.

## 8. 結 語

水素吸蔵合金の物理化学的特性について概観したが, 結晶構造, 熱力学的考察, 反応速度式, 同位体分離効果, 非晶質合金, 反応容器の化学工学的解析などの話題について紙面の都合上割愛した. 合金と水素との反応は複雑で, 多くの未解決な問題が残されている. 一方, 応用開発の分野は, 水面下の話とはかくとして, 具体的な工業化例は数少ない. 合金が高価なことが, 実用化を阻害していることは確かであるが, 利用できる合金が, 室温範囲では  $FeTi$ ,  $LaNi_5$  およびその改良品に限られ, 必ずしも個々の開発目的に合致していないことも難点のひとつである. たとえば, 軽量合金の研究はあまり進歩していないように思う. 今後の研究は, 特定の目的に合致した“物質”の開発にも力をいれるべきだと考える.

## 文 献

- 1) J. J. REILLY: Z. Phys. Chem. NF, 117(1979), p. 155
- 2) 大角泰章: ファイン・セラミックス, 4 (1983), p. 117, p. 162
- 3) R. WISWALL: "Hydrogen Storage in Metals" in Topics in Appl. Phys., Hydrogen in Metals II, Vol. 29, ed. by G. APEFELD and J. VÖLKL (1978) [Springer-Verlag, Berlin]
- 4) G. D. SANDROCK: Hydrides for Energy Storage, Proc. Intern. Symp. held in Geilo, 1977, ed. by F. F. ANDRESEN and A. J. MAELAND, (1978), p. 353 [Pergamon Press]
- 5) R. P. ELLIOTT: Constitution of Binary Alloys, First Suppl. (1965), p. 438 [McGraw Hill]

- Comp.]
- 6) J. J. REILLY and R. H. WISWALL, Jr.: *Inorg. Chem.*, 13 (1974), p. 218
  - 7) T. MIZUNO and T. MOROZUMI: *J. Less-Comm. Metals*, 84 (1982), p. 237
  - 8) R. SUZUKI, J. OHNO and H. GONDOH: *J. Less-Comm. Metals*, 104 (1984), p. 199
  - 9) H. J. BUSCHOW and H. H. VAN MAL: *J. Less-Comm. Metals*, 29 (1972), p. 203
  - 10) J. J. REILLY and R. H. WISWALL, Jr.: *Inorg. Chem.*, 7 (1968), p. 2254
  - 11) J. J. REILLY and R. H. WISWALL, Jr.: *Inorg. Chem.*, 6 (1967), p. 2220
  - 12) P. D. GOODELL: *J. Less-Comm. Met.*, 99 (1984), p. 1
  - 13) 山中一助, 斎藤 宏, 染野 檀: *日本化学会誌* (1975) 8, p. 1267
  - 14) R. BURCH and N. B. MASON: *Z. Phys. Chem. NF*, 116 (1979), p. 185
  - 15) 大角泰章, 鈴木 博, 加藤明彦, 中根正典, 三宅義造: *日本化学会誌* (1978) 11, p. 1472
  - 16) D. H. EVERETT and P. NORDON: *Proc. Roy. Soc. A259* (1960), p. 341
  - 17) C. WAGNER: *Z. Phys. Chem.*, 193 (1944), p. 386
  - 18) N. A. SCHOLTUS and W. KEITH HALL: *J. Chem. Phys.*, 39 (1963), p. 868
  - 19) T. B. FLANAGAN and J. D. CLEWLEY: *J. Less-Comm. Met.*, 83 (1982), p. 127
  - 20) M. AMANO and Y. SASAKI: *Trans. Jap. Inst. Met.*, Suppl., 21 (1980), p. 329
  - 21) J. J. REILLY, J. R. JOHNSON, J. F. LYNCH and F. REIDINGER: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 505
  - 22) P. D. GOODELL and G. D. SANDROCK: *J. Less-Comm. Met.*, 73 (1980), p. 135
  - 23) G. D. SANDROCK, R. R. REILLY and J. R. JOHNSON: *Proc. 11th Inter Soc. Energy Conversion Eng. Conf.*, (1976); *Am. Inst. Chem. Eng.*, p. 965
  - 24) P. S. RUDMAN: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 93
  - 25) F. A. KUIJPER and H. H. VAN MAL: *J. Less-Comm. Met.*, 23 (1971), p. 395
  - 26) H. C. SIEGMANN, L. SCHLAPBACH and C. R. BRUMBLE: *Phys. Rev. Letters*, 40 (1978), p. 972
  - 27) W. E. WALLACE, R. F. KARLECK, Jr. and H. IMAMURA: *J. Phys. Chem.*, 83 (1979), p. 1708
  - 28) J. GENASSAR and P. S. RUDMAN: *Z. Phys. Chem.*, 116 (1979), p. 215
  - 29) L. SCHLAPBACH, A. SEILER and F. STUEKI: *Mat. Res. Bull.*, 13 (1978), p. 697
  - 30) L. SCHLAPBACH, A. SEILER, F. STUEKI and H. C. SIEGMANN: *J. Less-Comm. Met.*, 73(1980), p. 145
  - 31) C. S. PANDE, M. A. PICK and R. L. SABATINI: *Scripta Metall.*, 14 (1980), p. 899
  - 32) T. MATSUMOTO and M. AMANO: *Scripta Metall.*, 15 (1981), p. 879
  - 33) T. SCHOBER: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 63
  - 34) M. AMANO, Y. SASAKI, R. WATANABE and M. SHIBATA: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 513
  - 35) T. SASAKI, K. OKU, H. KONNO, K. ONOUWE and S. KASHU: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 281
  - 36) 鈴木良一, 大野二郎, 中村 泰: *化学工学協会, 第 19 回秋季講演会* (1985) 発表
  - 37) S. TANAKA, J. P. CLEWLEY and B. FLANAGAN: *J. Less-Comm. Met.*, 56 (1977), p. 137
  - 38) S. TANAKA, J. P. CLEWLEY and B. FLANAGAN: *J. Phys. Chem.*, 81 (1977), p. 1684
  - 39) D. L. LINDER: *Inorg. Chem.*, 17 (1978), p. 3721
  - 40) O. BOSER: *J. Less-Comm. Met.*, 46 (1976), p. 91
  - 41) M. MIYAMOTO, K. YAMAJI and Y. NAKATA: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 111
  - 42) P. D. GOODELL and P. S. RUDMAN: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 117
  - 43) G. D. SANDROCK and P. D. GOODELL: *J. Less-Comm. Met.*, 73 (1980), p. 161
  - 44) F. G. EISENBERG and P. D. GOODELL: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 55
  - 45) F. R. BLOCK and H. J. BAHS: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 77
  - 46) P. D. GOODELL: *J. Less-Comm. Met.*, 89 (1983), p. 45
  - 47) 鈴木良一, 中村 泰: 未発表
  - 48) H. WENZL and K. H. KLATT: "Hydrides for Energy Storage", ed. by A. F. ANDRESEN and A. J. MAELAND (held in Geilo, 1978), p. 323
  - 49) R. L. COHEN, K. W. WEST and J. H. WERNICK: *J. Less-Comm. Met.*, 70(1980), p. 229; 73 (1980), p. 273
  - 50) P. D. GOODELL: *J. Less. Comm. Met.*, 99 (1984), p. 1
  - 51) I. BARIN and O. KNACKE: *Thermochemical Properties of Inorganic Substance* (1973) [Springer-Verlag]
  - 52) JANAF: *Thermochemical Tables* (1966)