

論文

# Zr<sub>2</sub>M型金属間化合物の水素誘起不均化

早川 亮\*・原 正憲\*\*・岡部 俊夫\*・渡辺 国昭\*\*

\*富山大学理学部

\*\*富山大学水素同位体機能研究センター

〒930-8555 富山市五福3190

Hydrogen induced disproportionation of intermetallic compounds of Zr<sub>2</sub>M (M=Fe, Co, Ni, Cu)

Ryo HAYAKAWA, Masanori HARA, Toshio OKABE and Kuniaki WATANABE

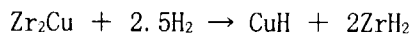
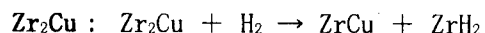
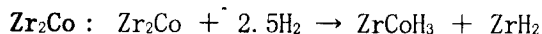
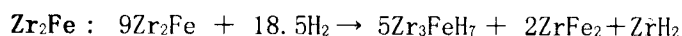
Hydrogen Isotope Research Center, Toyama University

Gofuku 3190, Toyama 930-8555, Japan

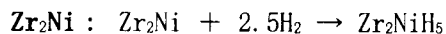
(Received January 20, 1999; accepted March 15, 1999)

## Abstract

Hydrogen induced disproportionation and repropotionation of the metallic compounds, Zr<sub>2</sub>Fe, Zr<sub>2</sub>Co, Zr<sub>2</sub>Ni and Zr<sub>2</sub>Cu, were studied at 25 to 900°C by X-ray diffraction. Zr<sub>2</sub>Fe, Zr<sub>2</sub>Co and Zr<sub>2</sub>Cu formed Zr-deficient compounds and ZrH<sub>x</sub> through disproportionation reactions at room temperatures as follows



Zr<sub>2</sub>Ni formed only its hydride through



and did not disproportionate under the experimental conditions.

The disproportionated Zr<sub>2</sub>Cu repropotionated in hydrogen atmosphere at 550°C. The disproportionated Zr<sub>2</sub>Fe and Zr<sub>2</sub>Co did not repropotionate in hydrogen atmosphere: but only repropotionated in vacuum above 800°C.

Differences in disproportionation and repropotionation are considered due to relative stability of hydride and Zr-deficient intermetallic phases of the respective Zr-M systems.

## 1. 緒言

水素はガソリンや液化天然ガスの炭化水素系燃料に比べて質量あたりのエネルギー密度が非常に大きく、また燃焼によって水のみを生成する地球環境にやさしい燃料である。さらに水素は、水を分解することによって生産できるため枯渇の心配もない。そのため新たなエネルギー源として実用化に向け研究が続けられている。

この有用な水素の貯蔵・運搬方法としては、高圧ガス容器が多く用いられている。しかし、これでは重量および体積あたりの水素量が少なく、さらに金属容器に水素が侵入して水素脆化を起こし容器を破損させる場合もある。また水素を液化して貯蔵・運搬する方法もあるが、水素の沸点が $-235^{\circ}\text{C}$ であるため、断熱性の高い特殊な容器が必要である。さらに、水素を液化するためには多くの電力を消費し、それを維持するためにもエネルギーが必要である。このため、液化水素は宇宙ロケットの燃料などの特殊な目的にのみ用いられている。

そこで、水素吸蔵合金を用いた貯蔵・運搬方法が研究されている。水素吸蔵合金に吸蔵される水素は、標準状態の約1000倍の密度であり、液化水素以上の密度で貯蔵することができる。また、特別の耐高圧容器を必要とせず、長時間の安全な貯蔵ができ、放出される水素は高純度であるという特長がある。他にも水素吸蔵合金は、水素自動車燃料タンク、水素燃料電池、水素同位体の分離などへの利用が期待されている。

しかし、水素吸蔵合金は水素の吸蔵・放出を繰り返すことにより、吸蔵量の低下や吸蔵一放出速度の低下などの機能の劣化が生じる事が知られている。この劣化の一因として不均化が挙げられる<sup>(1)(2)</sup>。これは吸蔵合金そのものの変質であり、水素吸蔵合金の長期間の耐久性にとって極めて重要な問題である。

本研究では、水素同位体の貯蔵・精製用のゲッター材<sup>(3)</sup>として期待されているZr系合金を試料として、不均化に及ぼす合金化効果を検討した。その際、Mの違いによる効果を調べるために、試料として結晶構造の等しい4種類の $\text{Zr}_2\text{M}$  (M=Fe, Co, Ni, Cu) を選択した。

## 2. 実験

### 2-1 試料

本研究では合金中のMの部分の違いによる不均化への影響を調べることを目的としているため、試料の結晶構造は等しい事が望ましい。そのため、組成が同じで、結晶構造も等しい合金が多い系列が望ましく、その点から $\text{Zr}_2\text{M}$ 型を選択した。またMの部分においても、類似した性質を持つ同族の遷移金属を選択した。結晶構造の異なる $\text{Zr}_2\text{Cu}$ を用いたのは、結晶構造の違いによる不均化への影響をみるためである。なお、 $\text{Zr}_2\text{M}$  (M=Fe, Co, Ni) の結晶構造は $\text{CuAl}_2$ 形<sup>(4)</sup>、 $\text{Zr}_2\text{Cu}$ の結晶構造は $\text{MoSi}_2$ 形<sup>(4)</sup>である。

これらの試料は原材料のZrとMをAr雰囲気下でアーク溶解したものであり、作製は(株)日本製鋼所室蘭研究所に依頼した。なおX線回折測定により、作製した試料がZr<sub>2</sub>M型金属間化合物であることを確認した。

## 2-2 水素化処理

実験にはFig. 1に示した装置を用いた。本装置はステンレス製真空容器、排気ポンプ(ターボ分子ポンプ、スパッターイオンポンプ、油回転ポンプ)、圧力計測器、水素供給容器からなる。圧力計の測定範囲は0.00~999.9Torr、使用した水素は日本酸素(株)社製で、純度は99.9999%である。X線回折パターン測定にはX線回折装置、Philips社製PW1820を用いた。

試料にはインゴット状のものを用いた。まず試料を石英ガラス製の反応管に入れ、 $4 \times 10^{-7}$ Torrまで真空排気し、活性化処理として600°C、2時間真空加熱した。次いで室温で反応系に水素を導入し、試料に水素を吸蔵させた。導入は試料が水素を吸蔵しなくなるまで行った。その際反応系の圧力変化から試料が吸蔵した水素量を求めた。水素吸蔵後の試料の合金相を調べるためにX線回折パターンを測定した。

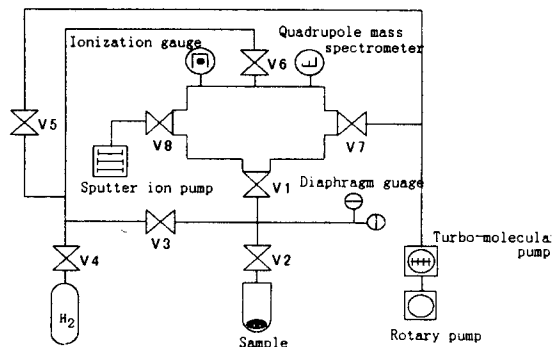


Fig. 1 Block diagram of the experimental apparatus

## 2-3 脱水素化による不均化の回復

水素化した試料を脱水素化することで不均化が回復するか否かを調べた。実験にはFig. 1に示す装置を用いて行った。上と同じ条件で活性化した後、水素化処理と同様の手順によって試料に水素を導入し、吸蔵させた。

つぎに脱水素化するために閉鎖系において試料を800°Cまで加熱し水素を放出させた。この時、脱水素化により試料から水素が放出されていることを確認するために、温度上昇に伴う反応系の圧力変化を測定した。圧力変化が見られなくなってから $4 \times 10^{-7}$ Torrまで排気した。なお、これに要した時間は約1時間で、その間温度は800°Cに維持した。以降この過程を水素雰囲気下における脱水素化とする。脱水素化終了後の合金相をX線回折測定により同定した。

水素雰囲気下における脱水素化を行った後、合金相が水素化前の状態に戻らなかった試料に関しては、ロータリーポンプにより系内を $1 \times 10^{-2}$ Torrに保った状態で脱水素化し、温度を維持しながら $4 \times 10^{-7}$ Torrまで排気した。これによって合金相が

回復するか否か調べた。脱水素化終了後の合金相はX線回折測定により同定した。以降この過程を真空中における脱水素化とする。

### 3. 結果

#### 3-1 水素化

水素化後のX線回折パターンをFig. 2に示す。このX線回折パターンから、 $Zr_2Fe$ 、 $Zr_2Co$ 、 $Zr_2Cu$ のいずれの試料でも水素を吸蔵することによって $ZrH_2$ が生成したことがわかる。また、 $Zr_2Fe$ からは $Zr_3FeH_7$ 、 $Zr_2Co$ からは $ZrCoH_3$ 、 $Zr_2Cu$ からは $CuH$ 等の水素化物相が生成された。さらに $Zr_2Fe$ からは $ZrFe_2$ 、 $Zr_2Cu$ からは $ZrCu$ といった金属間化合物相が生成された。各試料で生成された合金相と、反応系の圧力変化より求めた各試料の水素吸蔵量  $[H]/[Zr_2M]$ をTable 1に示す。

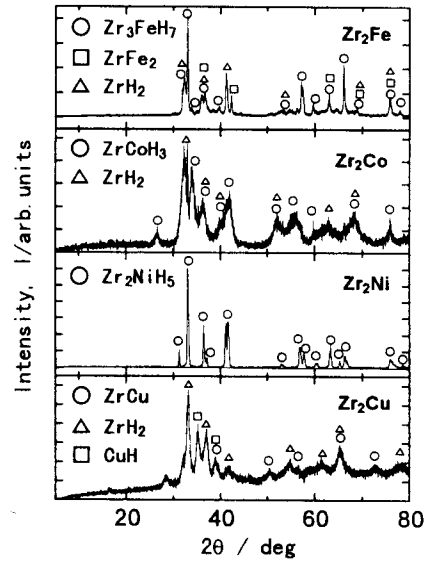


Fig.2 XRD patterns of  $Zr_2M$ 's after the hydrogen absorption

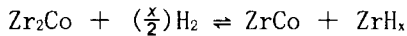
Table 1 Product phases after hydrogen absorption and the absorption content  $[H]/[Zr_2M]$

	Product phases	Absorption content $[H]/[Zr_2M]$
$Zr_2Fe$	$Zr_3FeH_7$ 、 $ZrFe_2$ 、 $ZrH_2$	4.2
$Zr_2Co$	$ZrCoH_3$ 、 $ZrH_2$	4.1
$Zr_2Ni$	$Zr_2NiH_5$	4
$Zr_2Cu$	$ZrCu$ 、 $ZrH_2$ 、 $CuH$	4.5

#### 3-2 脱水素化による不均化の回復

水素雰囲気中における脱水素化過程での温度と圧力の経時変化をFig. 3に示す。いずれの試料でも温度の上昇に伴い試料中の水素が放出され、反応系の圧力は上昇した。しかし、約 $530^{\circ}C$ において反応系の圧力が下降または一定となる変化が見られた。この変化が生じた温度は、 $Zr_2Fe$ では $530^{\circ}C$ 、 $Zr_2Co$ では $550^{\circ}C$ 、 $Zr_2Ni$ では $540^{\circ}C$ であった。

水素雰囲気下における脱水素化後の試料のX線回折パターンをFig. 4に示す。このX線回折パターンから、各試料を脱水素化したときに生成された合金相が分かった。Zr<sub>2</sub>NiとZr<sub>2</sub>Cuの水素化物は元のZr<sub>2</sub>Ni, Zr<sub>2</sub>Cuに戻った。Zr<sub>2</sub>FeとZr<sub>2</sub>Coの水素化物において、Zr<sub>3</sub>FeH<sub>7</sub>, ZrCoH<sub>3</sub>から水素は抜けたが、ZrH<sub>2</sub>はそのまま残留した。また、Zr<sub>2</sub>Coの水素化物においては、一部は元の合金相であるZr<sub>2</sub>Coに回復するが、一部は不均化された状態で残った。不均化した相と回復した相が同時に存在していることから、Zr<sub>2</sub>Coは脱水素化によって不均化が回復するが、雰囲気中に水素が存在するため



という平衡状態にあると考えられる。

Table 2 Product phases after hydrogen desorption in the hydrogen atmosphere

	Product phases
Zr <sub>2</sub> Fe	Zr <sub>3</sub> Fe, ZrFe <sub>2</sub> , ZrH <sub>x</sub>
Zr <sub>2</sub> Co	Zr <sub>2</sub> Co, ZrCo, ZrH <sub>x</sub>
Zr <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>2</sub> Ni
Zr <sub>2</sub> Cu	Zr <sub>2</sub> Cu

水素雰囲気下における脱水素化後の各試料の合金相をTable 2に示す。水素雰囲気下で脱水素化させた場合、Zr<sub>2</sub>FeとZr<sub>2</sub>Coは、Zr<sub>2</sub>NiやZr<sub>2</sub>Cuと違い水素化前の合金相に戻らなかった。そこでZr<sub>2</sub>FeとZr<sub>2</sub>Coについては、真空中における脱水素化を行った。真空中における脱水素化後の試料のX線回折パターンをFig. 5に示す。このX線回折パターンのピーク位置から、真空中における脱水素化を行うことでZr<sub>2</sub>Fe、Zr<sub>2</sub>Coは共に水素化前の状態に戻り不均化が回復することが分かった。

Fig. 3でみられた圧力の下降が生じる温度において、どのような相変化が生じているかを、圧力変化が最も顕著に見られたZr<sub>2</sub>Feについて調べた。実験にはFig. 1に示

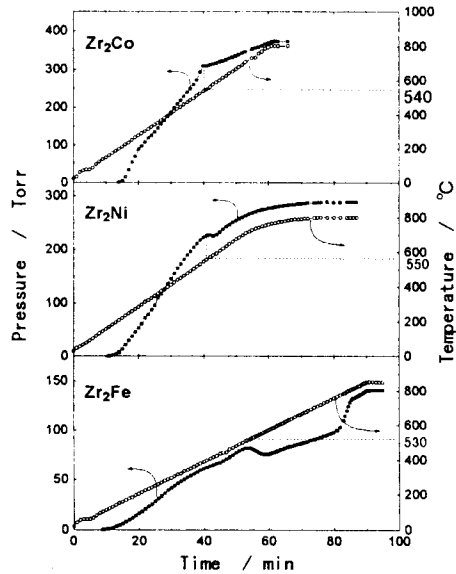


Fig.3 Hydrogen desorption curves for Zr<sub>2</sub>M's in hydrogen atmosphere with a linear temperature rise up to 800°C

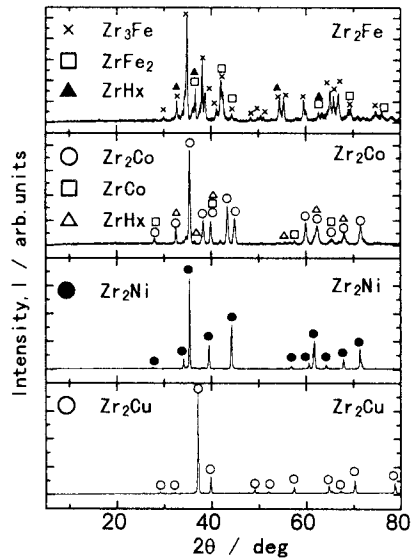


Fig.4 XRD patterns of disproportionated Zr<sub>2</sub>M's after hydrogen desorption at 800°C in the hydrogen atmosphere

す装置を用いた。所定の活性化処理の後、水素化処理と同様の手順によって試料に水素を導入し、吸蔵させた。脱水素化として600℃まで加熱し水素を放出させた。600℃で圧力が一定になった後、室温まで徐々に冷却し、真空排気を行った。そして、脱水素化後の合金相を調べるためにX線回折パターンを測定し、相の同定を行った。脱水素化過程における温度と圧力の経時変化をFig. 6に示す。600℃とFig. 3に示した800℃の脱水素化による圧力変化と比較すると、共に約530℃で圧力減少が生じていることが分かる。従って、同様の反応が起きていると考えられる。またFig. 6は、600℃から室温まで冷却した際、試料が雰囲気中の水素を吸収し反応系の圧力は減少するが、脱水素化前のレベルまでは下が

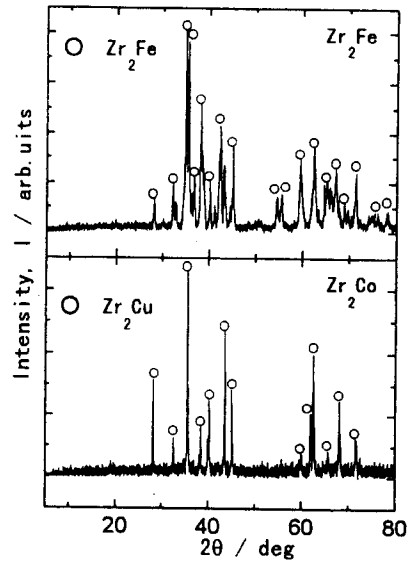


Fig.5 XRD patterns of disproportionated  $Zr_2M$ 's after vacuum heating at 800°C

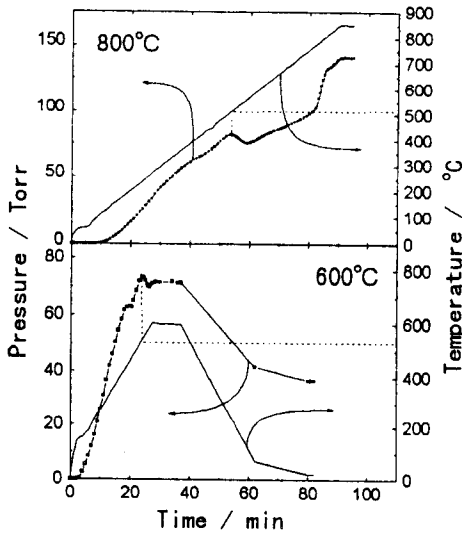


Fig.6 Hydrogen desorption curves for  $Zr_2M$ 's in hydrogen atmosphere with a linear temperature rise up to 600°C and 800°C

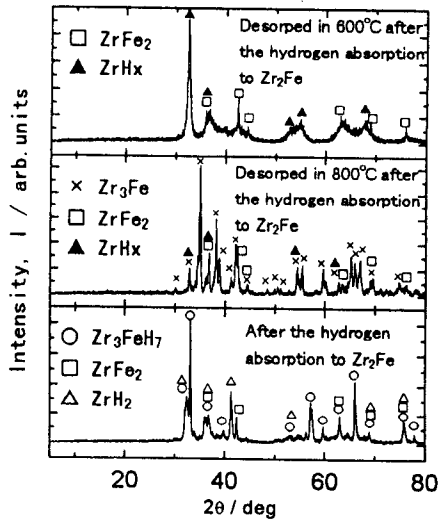


Fig.7 XRD patterns of disproportionated  $Zr_2Fe$  after hydrogen desorption at 600°C in hydrogen atmosphere  
It is compared with other samples

らないことを示している。この結果は、試料が脱水素化により水素を放出する過程において、相変化を起こしている事を示している。なお600℃における脱水素化後のX線回折パターンをFig. 7に示す。X線回折パターンは試料の合金相が $ZrFe_2$ と $ZrH$ であることを示しており、圧力が減少した際、実際に不均化を起こしていることがわかった。このことから $Zr_3FeH_7$ は脱水素化により水素を放出した後、再び雰囲気中の

水素を吸収することでZrFe<sub>2</sub>とZrH<sub>x</sub>に不均化したと考えられる。600°Cにおける脱水素化前後での合金相の違いをTable 3にまとめた。

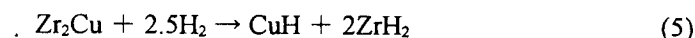
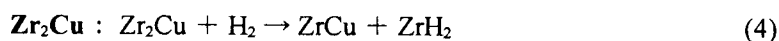
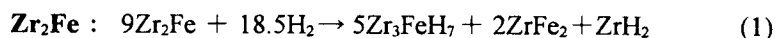
Table 3 Product phases before and after hydrogen desorption in 600°C

	Product phases
Before desorption	Zr <sub>3</sub> FeH <sub>7</sub> 、ZrFe <sub>2</sub> 、ZrH <sub>x</sub>
After desorption	ZrFe <sub>2</sub> 、ZrH <sub>x</sub>

## 4. 考察

### 4-1 水素化処理

試料が水素を吸蔵したときに起きる反応は、水素化後の試料のX線回折パターンに見られた合金相から



と考えられる。反応系の圧力変化から求めた[H]/[Zr<sub>2</sub>M]の値とX線回折パターンに見られる合金相から導き出された反応式による化学量論比[H']/[Zr<sub>2</sub>M']の値を比較するとTable 4に示されるようになる。

Table 4 Absorption content [H]/[Zr<sub>2</sub>M] compared with the stoichiometric ratio [H']/[Zr<sub>2</sub>M']

	Zr <sub>2</sub> Fe	Zr <sub>2</sub> Co	Zr <sub>2</sub> Ni	Zr <sub>2</sub> Cu
Absorption content [H]/[Zr <sub>2</sub> M]	4.2	4.1	4	4.5
Stoichiometric ratio [H']/[Zr <sub>2</sub> M']	4.1	5	5	2.0*1 or 5.0*2

\*1 : Calculate from reaction equation (4)

\*2 : Calculate from reaction equation (5)

水素吸蔵量から求めた[H]/[Zr<sub>2</sub>M]比と量論比を比較すると、Zr<sub>2</sub>Co及びZr<sub>2</sub>Niでは前者が低く、Zr<sub>2</sub>Feでは高い。量論比ではZrH<sub>2</sub>の生成を仮定しているが、この水素化物は不定比化合物で、実際にはZrH<sub>x</sub> (X ≤ 2) の組成である。この点を考慮すると、反応式

(2)及び(3)は妥当であると考えられる。反応式(1)においては吸蔵量が量論比よりも多少高い値を示しているが、ほぼ一致している。

また、 $Zr_2Cu$ は2種類の反応が起きていると考えられる。吸蔵量が反応式(5)における量論比に近い事から、主に(5)の反応が起きていると考えられる。実験値から求めた吸蔵量と量論比との差は、試料の一部が(4)の反応を起こし、試料中の水素の割合が減少したために生じたと考えられる。

試料は結晶構造が等しく、Mの部分に類似した性質を持つ同族の遷移金属を用いながら、水素化によって引き起こされる反応は先に示したようにそれぞれ異なっている。即ち、Table 1に示したように $Zr_2Fe$ ,  $Zr_2Co$ ,  $Zr_2Cu$ では $ZrH_2$ が生じ不均化を起こしているが、 $Zr_2Ni$ では不均化は観測されなかった。また、 $Zr_2Co$ ,  $Zr_2Cu$ を水素化した場合にはZrの割合が減少した合金相を生成しているが、 $Zr_2Fe$ を水素化した場合ではZrの割合が増加した合金相を生成している。このように各試料で反応に違いが見られた。そこでこの様な違いは $Zr_2M$ の安定性に関係していると考えた。

Fig. 8に状態図<sup>(4)</sup>を示す。状態図において、 $Zr_2M$ より析出温度が高い、つまり安定である化合物は、 $Zr_2Fe$ では $ZrFe_2$ 、 $Zr_2Co$ では $ZrCo$ である。 $ZrFe_2$ は $Zr_2Fe$ を水素化する事で生成された。 $ZrCo$ も $Zr_2Co$ の水素化によって、 $ZrCoH_3$ という水素化物として生成された。このことから、 $Zr_2M$ は $Zr_2MH_x$ という水素化物が不安定な場合には、より安定な $ZrH_2$ が生成し、残量はZrの割合が一段階少く、より安定性の高い化合物( $ZrFe_2$ )、もしくは水素化物( $ZrCoH_3$ )に変化する。

また、状態図において $Zr_2Co$ には $ZrCo$ よりZrの割合が少なく、より安定な化合物として $ZrCo_2$ が、 $Zr_2Ni$ には $ZrNi$ が存在している。先に示した考えによれば、 $ZrCo$ は $ZrCo_2$ に、 $Zr_2Ni$ は $ZrNi$ に不均化するはずである。この様な反応は他の報告<sup>(5)(6)</sup>で確認されており、 $Zr_2Co$ は $ZrCo$ と $ZrH_2$ に、 $Zr_2Ni$ は $ZrNi$ と $ZrH_2$ に不均化されている。

## 4-2 脱水素化による不均化の回復

$Zr_2Ni$ ,  $Zr_2Cu$ は水素雰囲気下における脱水素化を行うことで合金相は水素化前の状態に回復した。これに対し $Zr_2Fe$ ,  $Zr_2Co$ は水素雰囲気下における脱水素化では、回復しなかった。その原因として、脱水素化の際、圧力変化を生じた温度で水素化物であった相が相変化を起こして雰囲気中の水素を吸蔵し、さらに不均化を起こしたと考えられる。

他方、真空中で脱水素化を行った場合は、雰囲気中に不均化を引き起こす要因である水素が存在しないため  $Zr_2Fe$ と $Zr_2Co$ も水素化前の状態に回復することができたと考えられる。そこで、 $Zr_2Fe$ を用いて600℃で水素雰囲気下における脱水素化を行った。実験の前後における合金相をX線回折測定した。その結果より、試料は圧力の下降が生じた温度において雰囲気中の水素を吸収することで次のような反応を起こしたと考えられる。





以上の事から、試料は温度が上昇すると共にZr<sub>3</sub>FeHから水素を放出し始め、温度が500~600℃に達するとZr<sub>3</sub>FeがZrFe<sub>2</sub>とZrに分解し、それが雰囲気中の水素を吸蔵して最終的にZrFe<sub>2</sub>とZrH<sub>2</sub>の相に変化するものと結論される。

他の試料においても脱水素化の際、Zr<sub>2</sub>Feの場合と同様に圧力の下降といった変化が見られることから、雰囲気中の水素と結合することで合金相が変化し、不均化を生じていると考えられる。

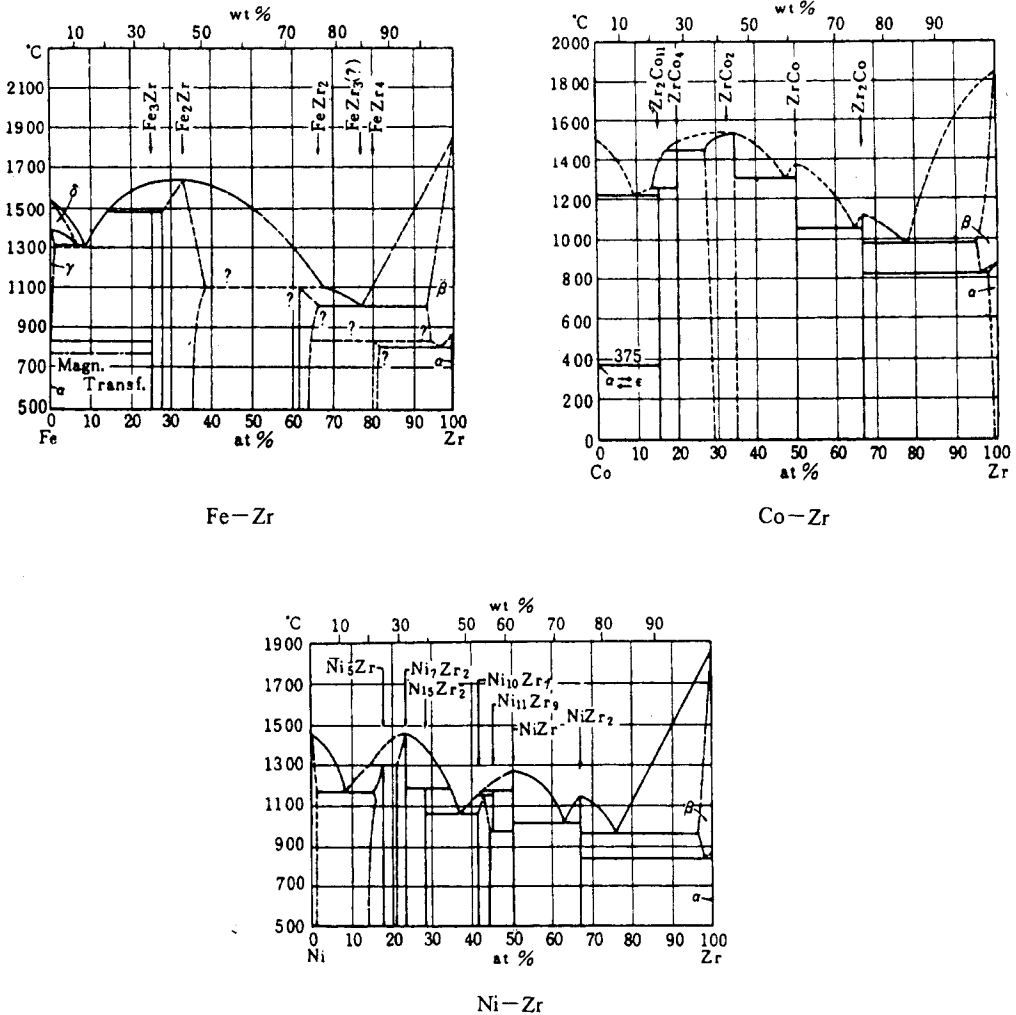


Fig 8 Phase diagrams<sup>(7)</sup> of Zr-M(M=Fe,Co,Ni)

## 5. まとめ

結晶構造の等しい $Zr_2M$ 型金属間化合物を用いて、 $M$ の違いによって生じる不均化反応の違いを調べ、次のような知見が得られた。

(1)  $Zr_2Fe$ 、 $Zr_2Co$ および $Zr_2Cu$ の場合、不均化によって生成する水素化物相はいずれも $ZrH_2$ で共通である。その対生成物である水素を含まない金属相はそれぞれ異なる。即ち $Zr_2Co$ 、 $Zr_2Cu$ は $Zr$ の割合が減少した合金相を、 $Zr_2Fe$ は $Zr$ の割合が増加した合金相を生成して不均化した。しかし $Zr_2Ni$ においては不均化は観測されなかった。

(2) 脱水素化の過程で、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度域では異なる脱水素挙動が見出された。 $Zr_2Fe$ について調べた結果、この温度において不均化が生じていることが知られた。

(3)  $Zr_2Cu$ 、 $Zr_2Ni$ は水素雰囲気下でも加熱し脱水素化すると、水素化前の合金相に戻ることができた。 $Zr_2Fe$ 、 $Zr_2Co$ は水素雰囲気下では不均化は回復しないが、真空中で脱水素化すること回復した。

(4)  $Zr_2M$ 型金属間化合物において、不均化は段階的に進行して行く。まず、 $Zr_2MH_x$ が不安定な場合には、 $ZrH_2$ が生成し、残量は $Zr$ の割合が一段階少なく、かつより安定性の高い $ZrFe_2$ や水素化物 $ZrCoH_3$ に変化する。変化後の水素化物の安定性によっては、さらに不均化が進み、さらに $ZrH_2$ が生成される。そして、より $Zr$ の割合の少なく安定性の高い $ZrCo_2$ に変化する。 $Zr_2NiH_3$ の様に $Zr_2MH_x$ が安定な場合にも、不均化が進むことによって $ZrH_2$ が生成され、残量は $Zr$ の割合が一段階少なくより安定性の高い $ZrNi$ に変化する。

## 謝辞

本研究に際し、試料を作製して頂いた、(株)日本製鋼所室蘭研究所に感謝いたします。

## 文献

- (1) M.Devillers, M.Sirch, P.D.Penzhorn : Chem Mater., 4 (1992) 631
- (2) S.Konishi, T.Nagasaki, K.Okuno : J.Nucl. Mater., 223 (1995) 294
- (3) C.Boffito, F.Doni, L.Rosai : J.Less-Common Met., 104 (1984) 149
- (4) 日本金属学会 : 金属データブック、丸善株式会社 (1974)
- (5) 原正憲 : 富山大学水素同位体機能研究センター研究報告、15 (1995) 75
- (6) R.M.VAN ESSEN and K.H.J.BUSCHOW : J.Less-Common Met., 64 (1979) 277