

金属中の水素がおりなす相転移

ある種の金属は、その格子内に大量の水素を吸蔵することが知られています。水素の密度が液体水素と同程度に達するものもあり、工学的にはこれを安全な水素貯蔵法として応用する研究が進められています。しかし、ここでの興味の中心は、金属をホストと考えたとき、ゲストとしての水素原子がその中でどう振舞うかという点です。

類似の系として、二次元という点で単純化されるためにとくに最近、実験、理論両面からの研究の進歩が著しい吸着系があります。グラファイトなどの表面に分子を吸着させた場合に、いわば二次元の気体、液体あるいは種々の固体状態が実現されるわけです。二次元系である以外にバルクと違う本質的な点は、表面がもつ周期性が吸着分子の凝集状態を決定する重要な因子となっていることです。

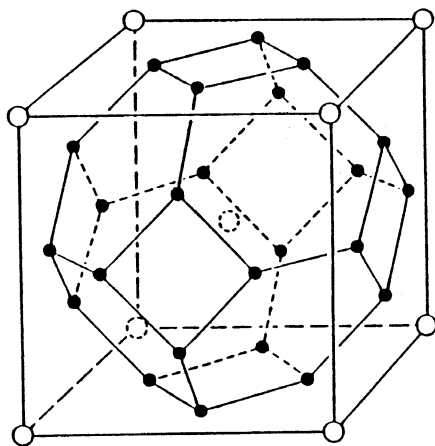


Fig. 1 Tetrahedral interstitial sites in BCC metals.

本研究ではVa族の金属(V, Nb, Ta)を取り上げました。これらはいずれもBCC構造をもち、格子のすき間のうち四面体位置(図1)に水素が入ることが構造研究からわかっています。高温ではこれらの位置を水素が自由に動きまわり、いわば気体の振舞いをしますが、いく

つかの系では低温で水素の位置にorderがみられています。そこで、これらの物質について精確な熱容量測定を行ない(装置については本レポートNo. 1参照)、相転移に伴う熱容量異常とエントロピー変化を求めました。これから水素のdisorderに関する情報が得られます。また重水素化物についても測定を行ないました。同位体置換効果から逆に水素の金属格子内での振動状態について考察を加えることもできるからです。

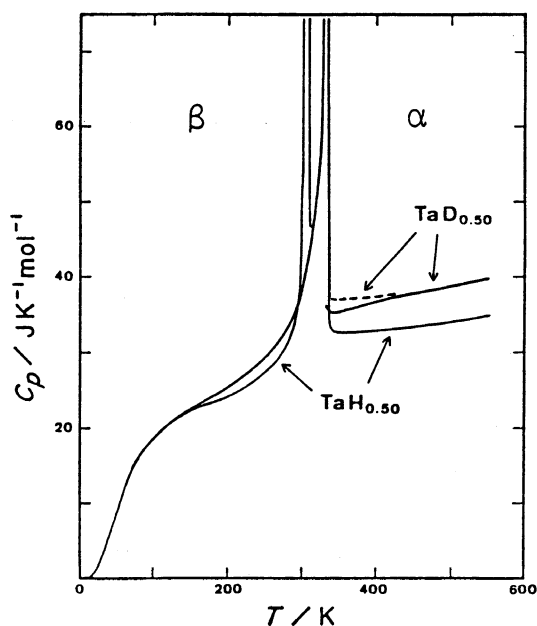


Fig. 2 Heat capacity of TaH_{0.50} and TaD_{0.50}.

つぎに、得られた結果の一部を示します(図2, 3)。水素の凝集状態に注目すれば、これらの系で観測された $\beta \rightarrow \alpha$ および $\beta \rightarrow \alpha'$ 転移は潜熱を伴ういわば水素の融解、 $\epsilon \rightarrow \beta$ は固相転移、 $\alpha' \rightarrow \alpha$ は気液臨界現象と言うことができます。 $\epsilon \rightarrow \beta$ 転移は二次的であるのに対し、 $\beta \rightarrow \alpha$ 、 $\beta \rightarrow \alpha'$ では、これらの転移を経験すれば低温側でも高温側でも発熱が観測されることがわかりました(図4)。これ

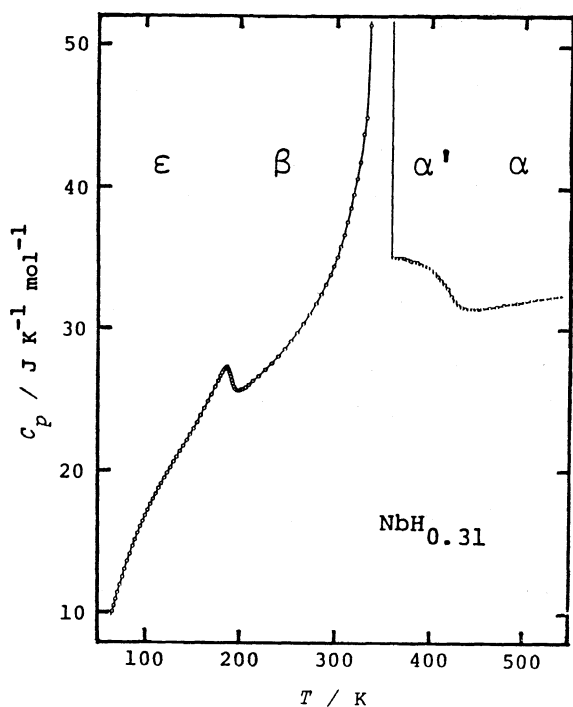


Fig. 3 Heat capacity of NbH_{0.31}.

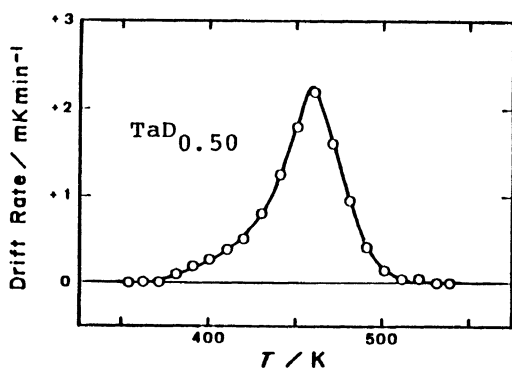


Fig. 4 Energy release from the sample of TaD_{0.50}.

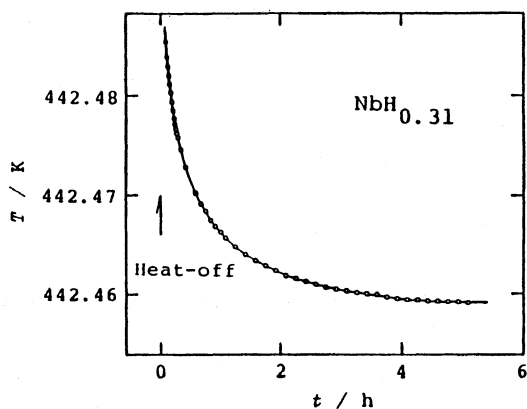


Fig. 5 Equilibration process in α' phase of NbH_{0.31}.

は転移によって引き起こされた金属格子の歪みが解放されたものと考えられます。また NbH_{0.31} の α' 相では、測定のために行なった加熱終了後、平衡に到達するまでに長時間を要することがわかりました (図 5)。

理論的には、金属水素化物は三次元、吸着系は二次元の格子気体モデルで扱われ、いずれもよい近似を与えています。しかし、見いだされる現象すべてを説明するには至っていません。そこで、バルクや吸着系で観測される現象と比較しながら、この系で起こる現象の熱力学的な特徴を明らかにしてゆくことが重要と思われます。

参考論文

稲葉 章, 第19回熱測定討論会(東京), 2202B (1983).