

水素化反応熱の磁場による制御

山口益弘、石川精規、菅原平、渡辺祐哉、山本勲

横浜国立大学工学部
240 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

Change in the Heat of Reaction by Magnetic Fields in Metal-Hydrogen Systems

M. Yamaguchi, K. Ishikawa, T. Sugawara, Y. Watanabe, and I. Yamamoto
Yokohama National University
79-5 Tokiwadai, Hodogaya-ku, Yokohama 240

We experimentally investigated the effects of magnetic fields on the heat of reaction by examining the metal-hydrogen system $\text{LaCo}_5\text{-H}_2$. The heat of reaction was determined in zero field and a magnetic field by the logarithmic pressure vs. inverse temperature method and the calorimetric one. Both the methods gave generally the same results that the magnetic field caused the absolute value of the heat of reaction to increase a little in the $\alpha+\beta$ region and decrease considerably in the $\beta+\gamma$ region. These agree well with the calculation based on the general formulation of magneto-thermodynamic effects in chemical reactions. This is the first observation of the magnetic field effect on the heat of reaction.

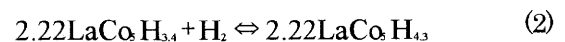
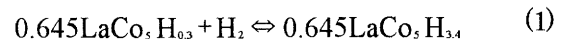
Key words: magneto-thermodynamic effect, heat of reaction, metal-hydrogen system.

1. 緒言

我々は水素の貯蔵・輸送材料である水素吸蔵合金の特性に対する磁場の影響に注目し研究を行ってきた。これまでに LaCo_5H_x 等の強磁性水素吸蔵合金において、磁場印加により平衡水素圧が変化するという磁気圧力効果を得ている[1]。このような化学平衡や化学反応に対する磁場効果はその大きさが比較的小さいことから、以前は効果の確認さえも困難であった。しかし、近年の技術革新により強磁場の入手が容易になったことや、測定環境が整備されたことなどから、磁場効果に関する研究が盛んに行われるようになり、種々の磁場効果が確認されるに至っている[2-4]。しかし反応熱に関しては、化学反応において非常に重要な要素であるにも関わらず現在まで磁場効果という観点から詳細な研究はなされていなかった。本研究では強磁性金属-水素系の水素化反応熱測定を磁場中および無磁場中に行い、水素化反応熱に対する磁場の影響を調査した。

2. 理論的予測

強磁性金属-水素系の典型として、 $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 系について磁気熱力学効果の数値的な評価を行った。 $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 系は熱力学および磁気的に詳細なデータが得られている[2]。 $\text{LaCo}_5\text{-H}$ 系には α 相、 β 相、 γ 相水素化物とプラトー領域とよばれる二つの二相共存領域($\alpha+\beta$ 領域および $\beta+\gamma$ 領域)が存在する[5]。 $\alpha+\beta$ 領域および $\beta+\gamma$ 領域の各プラトー領域における反応はそれぞれ、



のように記述される。

反応が右方向に進むとき発熱し、エンタルピー変化は $\alpha+\beta$ 領域においては $\Delta H = -42.5 \text{ kJ}(\text{molH}_2)^{-1}$ となり、 $\beta+\gamma$ 領域においては $\Delta H = -31.3 \text{ kJ}(\text{molH}_2)^{-1}$ となる。 α 相 $\text{LaCo}_5\text{H}_{0.3}$ 、 β 相 $\text{LaCo}_5\text{H}_{3.4}$ 、 γ 相 $\text{LaCo}_5\text{H}_{4.3}$ はフェロ磁性体であり、その飽和磁化は水素吸蔵に伴い減少する[6]。ここで、水素原子1mol脱蔵に伴う飽和磁化の変化を ΔM_s [$\text{JT}^{-1}(\text{molH})^{-1}$] と定義すると、磁場印加による強磁性金属-水素系の反応熱変化は ΔM_s を用いて次式のように表せる。

$$\Delta H^{[H]} - \Delta H^{[0]} = 2B\Delta M_s - 2BT \frac{d}{dT} \Delta M_s \quad (3)$$

ここで $\Delta H^{[H]}$ 、 $\Delta H^{[0]}$ はそれぞれ磁場中、無磁場中でのエンタルピー変化である。 B [T]は磁束密度、 R は気体定数(8.32JK⁻¹mol⁻¹)、 T [K]は絶対温度である。以下の議論において反応熱に対する磁場効果 Γ_H を以下のように定義した。

$$\Gamma_H = \frac{|\Delta H^{[H]}| - |\Delta H^{[0]}|}{|\Delta H^{[0]}|} \quad (4)$$

表1に、LaCo₅-H系に5Tの磁場を印加した場合の Γ_H の計算値を示す。ここで、 $\Delta H^{[H]} - \Delta H^{[0]}$ は式(3)に印加磁場強度 $B=5T$ および各温度における ΔM_s とその温度変化を代入することによって算出した。 $\Delta H^{[0]}$ は既報告値を用いた。 $\Delta H^{[H]} - \Delta H^{[0]}$ および $\Delta H^{[0]}$ より $\Delta H^{[H]}$ を算出し、式(4)より Γ_H を導出した。

表1より得られたLaCo₅-H系に対する磁場効果の特徴を以下に示す。

- ・ Γ_H は $\alpha+\beta$ 領域で正值、 $\beta+\gamma$ 領域で負値を示す。つまり、前者においては磁場印加によって反応熱の絶対値が増加し、後者においては減少する。
- ・ $\alpha+\beta$ 領域に比べて $\beta+\gamma$ 領域における Γ_H の値が1桁ほど大きい。

以上の点を二つの実験を行い検証した。

表1: LaCo₅-H系の水素化反応熱に対する磁場効果($B=5T$)

Region	Temp.	ΔM_s	$\frac{d}{dT} \Delta M_s$
	K	JT ⁻¹ (molH) ⁻¹	JT ⁻¹ K ⁻¹ (molH) ⁻¹
$\alpha+\beta$	293	5.29	2.69×10^{-2}
	323	6.25	3.86×10^{-2}
$\beta+\gamma$	303	12.8	-1.29×10^{-1}
	333	9.35	-1.78×10^{-1}

$\Delta H^{[0]}$	$\Delta H^{[H]} - \Delta H^{[0]}$	Γ_H^{cal}
kJ (molH ₂) ⁻¹	J (molH ₂) ⁻¹	%
-42.5	-26.0	0.06
	-62.3	0.14
-31.3	548	-1.75
	704	-2.25

3. van' t Hoff plot による反応熱評価

3.1. 実験方法

供試試料のLaCo₅はアーク溶解法にて作製した。その後48時間1223Kでアニール処理を行い合金を均質化した。

さらに、X線回折により不純物相がないことを確認した。初期活性化として473Kにおける高温真空引きならびに室温における4MPaでの水素化処理を5サイクル繰り返した。図1に実験装置を示した。

試料合金は粉末状にし、26.37gを熱伝導性の高い銅製反応容器に封入し磁場中心に設置した。反応容器の底の窪みに熱電対を挿入して反応容器の温度を測定し、試料温度とした。反応容器はステンレス製細管を経てPCT測定装置に連結した。磁場印加には最大磁場5Tのヘリウムフリー超伝導マグネットを用いた。ボア内に設置したウォータージャケットを還流する恒温水によって試料温度を制御した。 $\alpha+\beta$ 領域においては293K~323K、 $\beta+\gamma$ 領域においては303K~333Kの範囲で温度を変化させた。各試料温度での平衡水素圧を測定してvan't Hoff plot を作成し、エンタルピー変化を評価した。

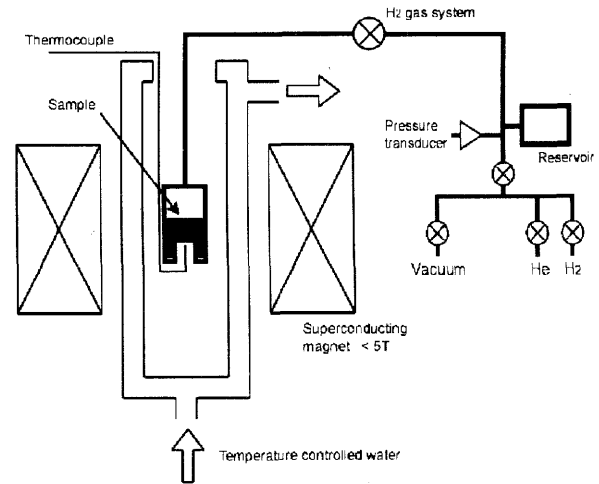


図1: 実験装置

3.2. 結果および考察

金属-水素系の平衡水素圧 P_{H_2} は ΔH と ΔS を用いて次式のように表せる。

$$\ln \frac{P_{H_2}}{P^*} = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (5)$$

式(5)は磁場の有無に関わらず成立する。図2は、LaCo₅-H系の $\alpha+\beta$ 領域および $\beta+\gamma$ 領域における、それぞれ無磁場時と5T磁場印加時の平衡水素圧の対数 $\ln P_{H_2}$ と試料温度の逆数 $1/T$ の関係を示したものである。各曲線がほぼ直線になっていることが確認できる。式(5)を用いて、図2の各勾配よりエンタルピー変化 ΔH を算出した。さらに、無磁場時と5T磁場印加時のエンタルピー変化を比較し、磁場印加による変化率 Γ_H を算出した。それらの

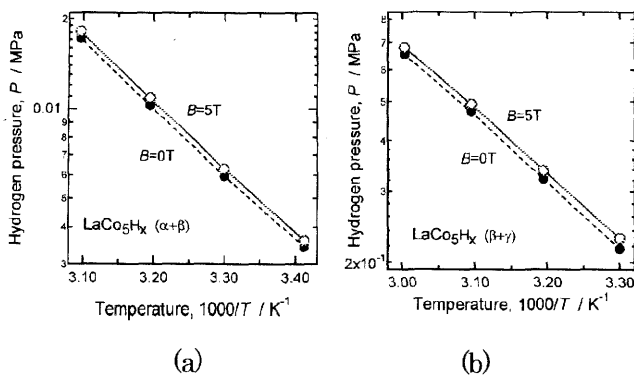


図2: $\alpha+\beta$ 領域(a)および $\beta+\gamma$ 領域(b)における無磁場時(破線)と5T印加時(実線)のvan't Hoff plot

表2: 無磁場と5T磁場印加時のエンタルピー変化

Region	$\Delta H^{[0]}$ kJ (molH ₂) ⁻¹	$\Delta H^{[H]}$ kJ (molH ₂) ⁻¹	Γ_H^{obs} %
$\alpha+\beta$	-42.3	-42.3	0.0 ± 1.8
$\beta+\gamma$	-31.1	-30.5	-1.9 ± 1.8

結果を表2に示した。

この結果より、磁場印加によって $\beta+\gamma$ 領域においては反応熱の絶対値が減少することが確認できた。一方、 $\alpha+\beta$ 領域では明らかな磁場効果が見られなかった。しかしこれは、 $\beta+\gamma$ 領域に比べて $\alpha+\beta$ 領域における磁場効果の大きさが理論的にも非常に小さいためである。

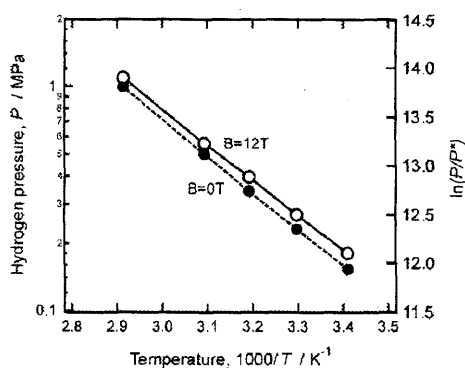


図3: $\beta+\gamma$ 領域における無磁場時(破線)と12T磁場印加時(実線)のvan't Hoff plot

図3はLaCo₅-H系の $\beta+\gamma$ 領域における無磁場時と12T磁場印加時のvan't Hoff plot である。同様にエンタルピー変化を算出し、磁場印加による反応熱の変化率をまとめたものが表3である。表3より Γ_H の理論値 Γ_H^{cal} と実測値

Γ_H^{obs} はよく一致した。また、5T磁場印加の場合と比較して反応熱変化に磁場強度依存性が存在することも確認できた。

表3: 無磁場時と12T磁場印加時のエンタルピー変化

Region	Field T	ΔH kJ (molH ₂) ⁻¹	Γ_H^{obs} %	Γ_H^{cal} %
$\beta+\gamma$	0	-31.3	-3.9	-3.89~-5.72
	12	-30.1		

4. 試料容器の温度変化測定による反応熱評価

4.1. 実験方法

本実験の装置は3.1節に示したものと同様である。測定手順としては、はじめに試料の水素組成 x を $\alpha+\beta$ 領域もしくは $\beta+\gamma$ 領域の中央に設定した。次に、少量の水素を反応容器に導入し、水素化に伴う反応容器の温度変化 ΔT を測定した。水素組成変化 Δx はPCT装置を用いて各点の圧力変化 ΔP から算出した。無磁場下と磁場下で、 $\alpha+\beta$ 領域および $\beta+\gamma$ 領域について水素を吸蔵もしくは脱蔵させた。

4.2. 結果および考察

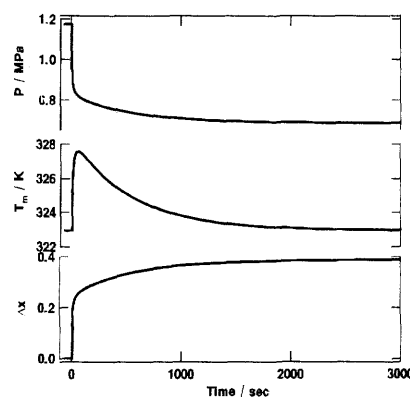


図4: $\beta+\gamma$ 領域における圧力・温度・組成の時間変化

図4は $\beta+\gamma$ 領域における水素吸蔵過程の水素圧力・試料温度・水素組成の時間変化である。反応開始時を $T=0$ とした。反応直後に温度はピークを迎えた。この点を過ぎても反応は進行しているが70%以上の反応はこの時点で終了している。よって、ピーク点以降の温度変化は、熱が徐々に容器から逃げている状態である。また、発熱量

は試料と反応した水素量、すなわち組成変化量に依存するが、各条件下の実験において組成変化量を同じ値にすることは極めて困難である。よって、温度のピーク点までの単位組成変化当たりの反応熱、つまり温度のピーク点までの温度変化と水素組成変化の比 $\Delta T / \Delta x$ を金属-水素系の反応熱に比例する量として採用した。 $\alpha+\beta$ 領域に關しても同様の測定を行なった。

$\alpha+\beta$ 領域、 $\beta+\gamma$ 領域にて上記の実験をそれぞれ4回行い、平均値を表4にまとめた。 $\beta+\gamma$ 領域において反応熱の絶対値の減少を確認した。これは理論的予測と一致するものであった。一方、 $\alpha+\beta$ 領域においては磁場印加によって反応熱の絶対値が増加するという表1に示した予測に反して、極わずかではあるが反応熱の絶対値が減少した。しかし $\alpha+\beta$ 領域においては磁場印加による反応熱変化は非常に小さく、実験誤差を考慮すると、 $\beta+\gamma$ 領域に比べて $\alpha+\beta$ 領域における磁場効果は1桁ほど小さいという2節の理論的予測と実験結果が定性的には一致した。

表4: 反応熱測定結果

Region	Field T	$\Delta T / \Delta x$	Γ_H^{obs}	Γ_H^{cal}
		K/x	%	%
$\alpha+\beta$	0	27.5 ± 0.9	-0.4 ∓ 6.9	0.14
	5	27.4 ± 1.0		
$\beta+\gamma$	0	19.2 ± 0.3	-5.0 ∓ 2.1	-2.06
	5	18.2 ± 0.1		

5. まとめ

水素吸蔵合金と水素との化学反応熱に対する磁場効果について理論的、実験的に検証した。水素化に伴う水素吸蔵合金の磁性の変化から反応熱に対する磁場効果を理論的に導いた。磁場中および無磁場中において反応熱測定を行った結果、磁場印加によって $\beta+\gamma$ 領域においては反応熱が減少することが確認できた。一方、 $\alpha+\beta$ 領域では明確な磁場効果が見られなかった。しかしこれは、 $\beta+\gamma$ 領域に比べて $\alpha+\beta$ 領域における磁場効果の大きさが非常に小さいという理論的予測と定性的に一致している。さらに、 $\beta+\gamma$ 領域においては効果の磁場強度依存性を確認した。本研究によって、化学反応熱に対する磁場効果をはじめて観測することに成功した。

参考文献

- [1] I. Yamamoto, M. Yamaguchi, T. Kobayashi, T. Goto, S. Miura and I. Mogi: Pressure-Composition Isotherm in a Magnetic Field for the Metal-Hydrogen System, J. J. Appl. Phys. 28, 2629-2630 (1989).
- [2] M. Yamaguchi and I. Yamamoto : Dynamic Spin Chemistry, eds. S. Nagakura, H. Hayashi and T. Azumi : Chap. 5, p. 131-151, Kodansya, Tokyo (1998).
- [3] M. Yamaguchi, I. Yamamoto, F. Ishikawa, T. Goto and S. Miura : Thermodynamic theory of magnetic field effects on chemical equilibria and applications to metal-hydrogen systems, J. Alloys and Comp. 253-254, 191-194 (1997).
- [4] I. Yamamoto, N. Deguchi, M. Yamaguchi, Y. Shimazu, F. Ishikawa and S. Miura : Chemical equilibrium in magnetic fields for ferromagnetic hydride and hydrogen system, Physica B. 246-247, 404-407 (1998).
- [5] F. A. Kuipers : $\text{RCo}_5\text{-H}$ system and $\text{LaNi}_5\text{-H}$ system : Philip. Res. Rep. Suppl. No.2, 1 (1973).
- [6] M. Yamaguchi, T. Katamune, T. Ohta : Magnetic behavior of metal hydrides as a function of hydrogen pressure and composition : J. Less-Commn Met. 88, 195 (1982).