

新任教員紹介

応用化学科・講師 佐藤正志

略歴

- 1970.11 千葉県生まれ
- 1989.3 茨城県立並木高等学校 卒業
- 1995.3 東海大学工学部応用物理学科 卒業
- 1997.3 東海大学工学研究科応用理学専攻博士課程前期 終了
- 1997.4 日本電波工業株式会社 勤務
- 2002.3 ノルウェー王国国立エネルギー技術研究所 研究員
- 2005.4 ノルウェー王国国立オスロ大学自然科学部化学科博士課程 修了
- 2005.5 新エネルギー技術総合開発機構 研究員
- 2007.4 現職



担当科目

力学、電磁気学、機能化学 I、応用化学ゼミナール、基礎化学実験、応用化学実験 I、
応用化学実験 IV

研究活動内容

多くの金属は気体水素と反応し、水素固溶体または金属水素化合物を形成することが良く知られている。これらを適当に組み合わせることにより、液体水素よりも高密度で水素を吸蔵する水素吸蔵合金と呼ばれる材料が世に出たのは 1970 年頃である。現在では、錯体系・イミド-アミド系を含め、軽量化を狙った金属以外の水素吸蔵材料が研究の主流となつてつある。

筆者は、これまでに一貫して金属を中心とした水素貯蔵材料について研究を行ってきた。本稿では、博士課程から現在に至る研究成果として、従来にない新しいタイプの金属水素化合物について紹介する。

金属水素化物の結晶化学

従来、水素原子が金属格子内に占有されるためには、少なくとも 3 つの結晶化学的な制約条件を満足することが原則であるとされてきた。

- 原子を剛体モデルとして取り扱った場合、水素原子を占有する格子内の有効半径が 0.04 nm より大きいこと。
- 水素原子を占有する格子は互いの格子面を共有しないこと。
- 金属中に存在する最隣接の水素原子は、互いに 0.20 nm よりも接近しないこと。

これらは、結晶学的に等価な水素原子侵入格子に関して、その水素充填率が 100 % にならない理由のひとつとして、しばしば挙げられている。

水素原子の近接現象

RNiIn (R=La, Ce, Nd) 金属間化合物に水素ガスを印加する

と、吸蔵された水素原子間の最隣接距離が約 0.156-0.164 nm もの近距離で格子内に占有される。シンクロトロン X 線回折法および高分解能中性子回折法を利用した構造解析によれば、RNiIn 金属間化合物は ZrNiAl 型構造を有し、吸収された原子状水素は R₃面を共有した鏡像関係の対象性を持つ R₃Ni 四面体位置を占有する。結果として R₃Ni₂ 三方複錘面体に 2 つの水素原子が同時に占有される構造が特徴である(図 1)。これは、一般に知られていた実験的経験法則や構造化学の基本原則“0.20 nm の規則”に制約されない、新しいタイプの水素吸蔵合金である。

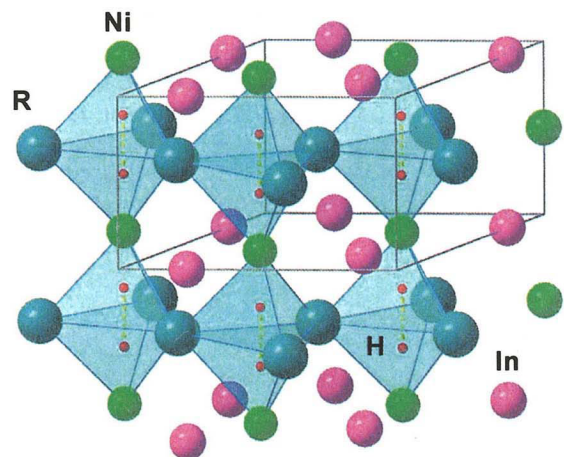


図 1 RNiIn (R=La, Ce, Nd)水素化合物の結晶構造

これまでに明らかにされたところでは、RNiIn 化合物内の水素原子には R、Ni、In の各構成元素から電子が享受され、その電子分布は R および In 元素近傍で局部的に密度が高くなっており、水素原子間には殆ど電子の分布が見られず、結果として負に帯電した水素原子同士の斥力的相互作用を弱めている。また、Ni と水素原子とは共有結合を中心とした強い化学

結合を形成し、H-Ni-H型の鎖型クラスター構造が大きな特徴として挙げられる。この強いNi-H結合が、斥力的な相互作用下における水素原子の存在を許容している可能性が指摘されている。再隣接水素間距離および熱力学的特性は、希土類金属に強く依存することが分かっている。

水素侵入格子の有効半径

RNi_5Sn ($R=La, Nd$) 金属間化合物は、 RNi_5 層および RNi_5Sn_2 層が交互に重りながら結晶を組んでいる(図 2)。水素ガスを印加すると、最大で RNi_5SnH_3 水素化合物を形成するが、従来の結晶化学を適用すると、水素化合物の形成そのものを説明することが出来ない。

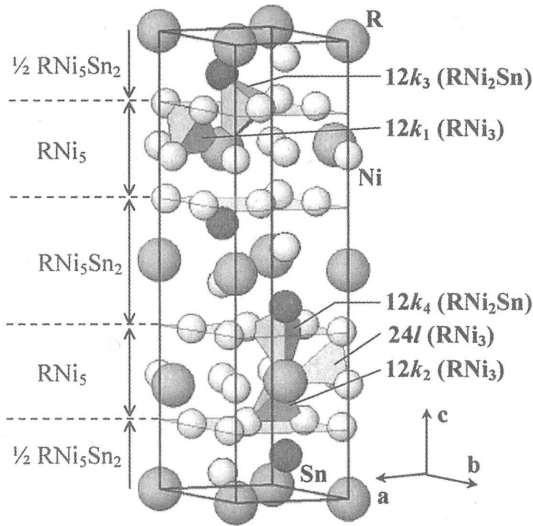


図 2 RNi_5Sn の結晶構造

表 1 に水素原子が侵入する可能性がある格子について、その化学的雰囲気と有効半径を示す。 RNi_5SnH_3 水素化合物を形成することが可能な構造モデルは、a) $6H$ in $24l + 6H$ in $12k_3$ or in $12k_4$, b) $6H$ in $24l + 3H$ in $12k_1$ or in $12k_2$ の 2 つしかない。いずれのモデルが適用されるにせよ、侵入格子の有効半径は最大で 0.033 nm であり、従来の最小限界値に必ずしも制約されとは限らないことが明らかとなった。

表 1. Possible interstices for the RNi_5Sn .

Interstitial	Surrounding	r_i [nm]	n^a	Neighbouring interstices
$24l$	RNi_3	0.033	1/4	$2 \times 24l$; $1 \times 12k_1$; $1 \times 12k_2$
$12k_1$	RNi_3	0.031	1	$2 \times 24l$; $1 \times 12k_3$; $1 \times 4f^b$
$12k_2$	RNi_3	0.032	1	$2 \times 24l$; $1 \times 12k_4$; $1 \times 4e^b$
$12k_3$	RNi_2Sn	0.031	1	$1 \times 12k_1$; $2 \times 12k_4$; $1 \times 12k_5^b$
$12k_4$	RNi_2Sn	0.031	1	$1 \times 12k_2$; $1 \times 12k_3$; $1 \times 12k_6^b$

^a Maximum possible occupation number; ^b These sites are located inside the RNi_5Sn_2 layers.

今後の展望

金属水素化合物の結晶化学的考察は、膨大な量の実験データと理論的アプローチの長年に渡る詳細な検討に基づいている。本稿で取り上げた化合物は例外的であって、水素吸収材料の研究において必ずしも主流とは言えないが、新しい水素吸収材料の創成にあたって、示唆に富んだ材料であると考えられる。系統的な基礎研究を更に進め、金属水素化合物の研究に少しでも貢献をしていきたいと考えている。