

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 9 日現在

機関番号：82110

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25420725

研究課題名(和文)多様な量子ビームその場観察技術を用いた新規アルミニウム合金水素化物の探索

研究課題名(英文) Search for aluminum-based hydride using various quantum-beam in-situ observation techniques

研究代表者

齋藤 寛之 (Saitoh, Hiroyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 量子ビーム応用研究センター・研究主幹

研究者番号：20373243

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：高温高压合成は常圧近傍では得ることのできない物質を合成できる有効な手法である。高温高压法を利用して、軽量で小型かつ安全な水素貯蔵法を実現することを目的としてアルミニウム合金水素化物の探索を行った。探索を効率的に進めるために複数の量子ビームその場観察技術の開発を行った。アルミニウムと銅の合金を10万気圧800℃の高温高压下で反応させることで、目的とするアルミニウム合金の水素化物を得ることに成功した。また、高温高压下での金属の水素化反応をX線吸収微細構造測定や中性子線回折測定によりその場観察することに成功した。

研究成果の概要(英文)：High-pressure technique is effective for realizing novel materials that cannot be obtained around ambient pressure. We explored novel aluminum-based hydrides using the technique to develop light-weight, compact, and safe hydrogen storage method. To explore these materials, various quantum-beam in-situ observation techniques have been developed. We have succeeded in synthesis of aluminum-based hydride by hydrogenating Al₂Cu alloy at 10 GPa and 800 °C. Hydrogenation reactions of metals have been observed in situ using x-ray absorption fine structure and neutron diffraction measurements.

研究分野：高温高压合成

キーワード：高温高压 水素化物 放射光 中性子 アルミニウム合金

1. 研究開始当初の背景

高温高压合成は常圧近傍では得ることのできない物質を合成できる有効な手法である。しかし通常の合成研究と比べて、圧力が合成条件パラメータとして加わることや合成中の試料に関する情報を得ることが極めて困難であることから、そのポテンシャルを完全に発揮するためには膨大な実験が必要となる。著者らは放射光 X 線を利用したエネルギー分散法による高温高压 X 線回折その場観察(EDXD)により、高温高压下の試料の構造情報を得ることで、効率的に合成研究を進めてきた。

EDXD により上述の高压合成の問題点を多くの場合解決できるようになった。ここで新たに他の量子ビームその場観察技術を組み合わせることで、高压合成条件の決定や合成に関わる諸現象の機構解明に必要な情報を得られるようになって期待される。得られる情報は高温高压合成研究の飛躍的な発展を可能にするものとなる。

本研究では高温高压下での X 線吸収微細構造(XANES)測定、角度分散型時分割 X 線回折測定(ADX)D、および、中性子線回折測定技術の開発(ND)を行った。XANES 測定はアモルファス構成元素の配位数変化の測定などで報告があるが[1]、合成研究に活用された例は無い。アルミニウムと合金を形成する構成元素の XANES 測定から価数の変化を捉え、水素の存在状態に関する情報を得られる。ADX)Dでは反応過程での結晶構造と粒径を観察できる。本手法を用いた先行研究として申請者らはアルミニウムの水素化過程において、アルミニウム金属が水素化反応に先立ち微細化するという特異な現象を見いだすことに成功している[2]。

2. 研究の目的

軽量で小型かつ安全な水素貯蔵法を実現することを目的として、水素吸蔵合金の研究開発が進められている。アルミニウム水素化物 AlH_3 は軽量かつ高体積密度で水素を貯蔵し、比較的低温(80~150°C 程度)で水素を放出できるため、有望な水素貯蔵材料の一つである。しかし水素放出反応後に生成される純アルミニウムをエネルギー効率よく再水素化する方法が現時点では存在しないことが、この材料を実用化する上での大きな課題となっている。常圧近傍で効率的に AlH_3 を合成できる化学反応プロセスの開発が不可欠と考えられており、そのための研究・開発がアメリカを中心に精力的に行われている[3]。

申請者らは AlH_3 と異なる形態で軽金属であるアルミニウムを水素貯蔵材料として利用する試みとして、アルミニウムを主成分とする合金

の水素化物に着目した。このような水素化物を実現することができれば有望な水素貯蔵材料の候補になり得る。同様の試みは古くから行われているが、 SrAl_2H_2 、 BaAlH_5 などわずかな報告しか無い。アルミニウムの水素親和性の低さと合金表面に形成される化学的に安定な自然酸化膜が合金の水素化反応を抑制していることが原因と考えられる。ここで申請者らが確立したアルミニウムを直接水素化する技術[4]を利用することで、新規のアルミニウム基合金水素化物が実現できるようになると考えた。著者らは本研究に先立って Al_3Ti 合金が 10 GPa で金属格子中に水素を固溶させることを報告している[5]。

3. 研究の方法

最高 10 GPa、1000 までの高温高压下で、アルミニウム基合金試料を水素流体中に保持した。水素化反応の様子を複数の量子ビーム技術を用いてその場観察した。

(1) 出発物質

水素化実験の対象とするアルミニウム基合金の粉末を常圧下で調製し、出発物質として用いた。出発物質は後述の高温高压セルにセットした後に、室温で所定の圧力(6~10 GPa)に加圧した後に、最大 1000 まで加熱した。高温高压処理後の試料は、室温まで冷却した後に、減圧して常温常圧下に回収した。回収した試料は実験室系の粉末 X 線回折測定により評価した。

(2) 高温高压水素化[6]

高温高压下での金属の水素化は、深井らに酔って開発された方法により行った。本研究で用いた高温高压セルの模式図を図 1 に示す。本研究で高温高压発生に用いたキュービックタイプマルチアンビルプレスの実験では、水素を気体や液体の状態で初期充填して高压発生させることができない。そのため、固体の水素化物を常温常圧であらかじめセル内にセットし、それを高压下での加熱により

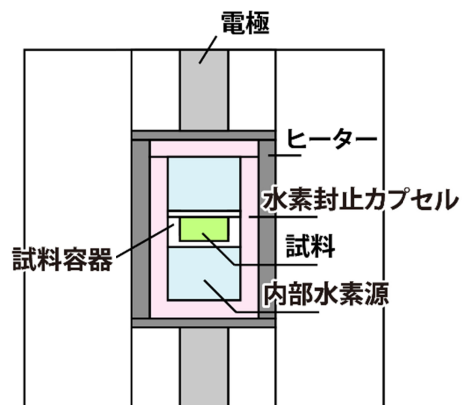


図 1 本研究で用いた高温高压セルの模式図(立方体の断面)。

分解させることで水素を発生させ、試料と水素の直接反応を実現した。この目的で高压セル内に組み込む固体水素化物を内部水素源と呼ぶ。内部水素源は NaBH_4 と $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の混合粉末を用いた。高压下での加熱により $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が分解し H_2O が発生する。発生した H_2O により NaBH_4 が加水分解し、水素が発生する。

発生した水素は NaCl で作製された水素封止カプセルにより高温高压環境下に密閉され、試料の水素化反応が実現する。試料は水素のみ透過することのできる BN 製カプセル内にセットする。これにより、試料の水素化反応が実現する一方で、内部水素源から生じる副生成物と試料の反応は抑制される。

(3) XANES 測定

SPring-8 BL14B1 に設置された高温高压発生装置を用いて、 Al_2Y 合金の水素化反応過程の XANES 測定を行った。17.0 keV から 17.15 keV のエネルギー領域の X 線吸収を測定し、水素化反応前後の Y の K 吸収端の XANES プロファイルの変化を評価した。

(4) 中性子その場観察

水素化反応の放射光 X 線その場観察技術をもとに中性子回折実験技術の開発を行った。主な開発ポイントは中性子回折実験に必要な試料体積の確保と中性子回折実験に適したセルパーツ材料への置き換えである。

開発されたセルを用いて、J-PARC 超高压中性子回折装置 PLANE を利用して、Fe の高温高压下での重水素化反応をその場観察した。

4. 研究成果

(1) Al_2Cu の水素化[7]

Al_2Cu 合金粉末を常温で 10 GPa まで加圧した後に、最高 900 °C まで加熱した。試料の構造変化の様子は EDXD でその場観察した。高温高压処理後の試料は高压下で室温に急冷した後、室温で脱圧し、常温常圧下で粉末 X 線回折測定を行った。

10 GPa で試料を加熱した際の EDXD プロファイルの変化を図 2 に示す。一番下のプロファイルは試料を 10 GPa に加圧後 600 °C まで加熱した直後に得られたものである。この段階ですでに試料は水素流体中に保持されているが、試料はもとの Al_2Cu 構造を保っており、水素化反応は進行していなかった。その後、900 °C まで加熱したが水素化反応は進行せず、900 °C に到達する直前で Al_2Cu が純アルミニウムと Al_2Cu_3 に分解した。この分解反応は常圧下で水素が無い状態でも生じる反応である。分解反応後、試料を 800 °C まで冷却したところ、逆反応が生じ試料が Al_2Cu に戻ったのちに、水素化反応が進行することが分かった。 Al_2Cu は分解反応と逆反応を経た後に 10 GPa、800 °C の温度圧力条件で水素化できることが分かった。分解反応によって原子の拡散が引き起こされ、 Al_2Cu 合金表面

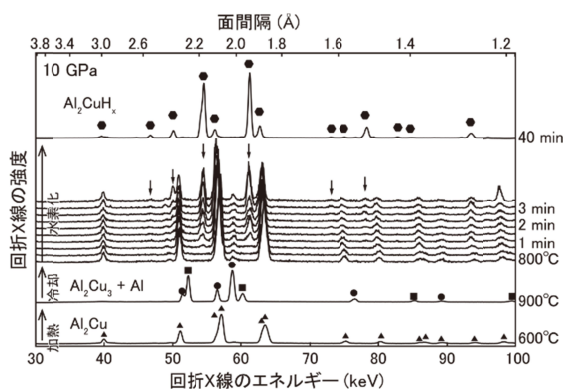
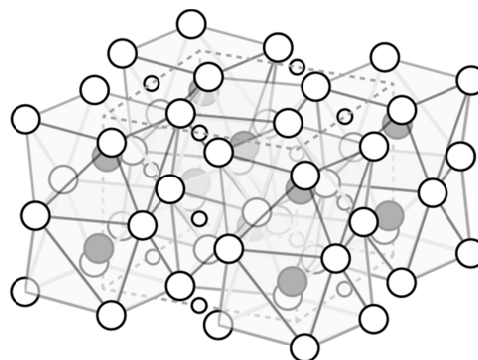


図 2. 10 GPa で Al_2Cu 試料を水素化した時のエネルギー分散法による X 線回折その場観察プロファイルの変化。三角、丸、四角、および六角形の印がつけられたブラッグピークはそれぞれ、 Al_2Cu 合金、 Al_2Cu_3 合金、Al、および Al_2CuH_x から生じたものである。

の酸化膜の一部が壊れてフレッシュな表面が現れることで、水素化が可能になったものと推察した。

生成した水素化物は常温常圧下に回収可能であった。回収した試料を常圧で加熱したところ、150 °C で質量の減少と水素の放出が確認された。水素量は Al_2CuH_x の表記で $x \sim 1.0$ 程度であった。さらに水素放出後の試料の構造は水素化前の Al_2Cu 構造に戻っていることも確認され、目的とするアルミニウム基の水素吸蔵合金が得られていることが明らかと



○ アルミニウム原子 ● 銅原子
○ 水素原子

図 3. Al_2CuH_x の結晶構造。

なった。

回収された水素放出前の試料について粉末 X 線回折測定を行った。得られた結晶構造を図 3 に示す。第一原理計算による構造最適化を行い、実験と計算がよく一致することを確認した。なお図 3 の結晶構造における水素の位置は X 線で決めることはできないため、計算から予測された位置を示している。実験的および計算的に決定された結晶構造からも、水素が Al_2Cu の金属格子の隙間に入った侵入

型水素化物が得られていることが分かった。また第一原理計算によって得られた電子構造からも Al_2CuH_x が侵入型の水素化物であることをサポートする結果が得られた。以上より、目的とするアルミニウム基の水素吸蔵合金の合成に成功したと結論づけた。

今回合成に成功した Al_2CuH_x は水素吸蔵量が十分ではなく、それ自体は水素貯蔵材料として応用することはできない。しかし、本成果では、これまで不可能と考えられていたアルミニウム基の水素吸蔵合金が合成できることを実験的に示すことに成功した。今後、同様の手法によりアルミニウム基水素吸蔵合金のパラエティーを増やすことで、水素吸蔵量や熱力学的安定性を制御することが可能かどうかを明らかにし、より高水素吸蔵量でより穏やかな温度圧力条件で水素吸放出が可能な材料の探索を進める。

(2) XANES 測定

Al_2Y 合金を 6 GPa, 600 の温度圧力条件で水素化した時に得られた、Y の K 吸収端近傍の XANES プロファイルを反応前後で比較したものを図 4 に示す。水素化により、吸収端の立ち上がり位置、および、EXAFS 領域に明確な変化が現れた。この変化は Y 単体を水素化した時の傾向と定性的に一致した。

上述の XANES 実験とは別の実験で行った EDXD 測定、および、回収試料の実験室系 X 線回折測定による分析の結果から、 Al_2Y は 6 GPa, 600 で水素化すると、Al と YH_2 に相分離することが明らかとなった。本実験では、残念ながら、新規の水素化物を実現するには至らなかったが、Y の水素化反応に伴う XANES プロファイルの変化が捉えられていることが確認できた。

高温高圧下では、試料の固相粒成長などの理由により、EDXD ではその場観察が行えない場合も多い。それらの系に XANES 測定を適用することで、反応の進行を捉えられる様になると期待する。また、高温高圧下では常圧で既に知られている水素化反応の後に、さらに高濃度の水素化物が形成される場合があることも報告されている。この場合には、水素-金属間の結合様式に変化が生じるため、

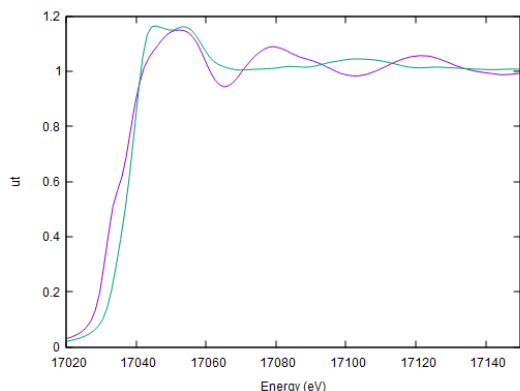


図 4. Al_2Y 合金を 6 GPa, 600 で水素化した時の Y-K 吸収端近傍の XANES プロファイル。紫と緑のプロファイルが水素化前、および、後をそれぞれ示す。

XANES 測定が非常に有効に利用できるものと期待している。

(3) 中性子その場観察[8]

放射光実験用セルをもとに中性子実験用セルを開発する際に、BN の使用が制限されるという問題が生じた。BN は高温高圧下で安定であり、かつ、加工性に優れているため、試料容器などに広く使用される。著者らの放射光実験用セルでは試料容器兼、内部水素源と試料のセパレータとして BN が使われている(図 1)。しかし、BN の構成元素である B は中性子の吸収がきわめて大きいため、中性子の光路上に配置することができない。放射光実験用セルで試料を BN カプセルに封入していた代わりに、内部重水素源を BN カプセルに封入するデザインを中性子実験用に考案した。中性子の光路上に BN が配置されないことはもとより、BN カプセルが内部水素源を覆うため、内部重水素源からの余分な散乱を抑制する効果も期待できる。

開発された中性子回折その場観察用セルを用いて、6.3 GPa, 715 K における Fe の重水素化反応により得られた FeD_x ($x \sim 0.6$) の中性子回折プロファイルを図 5 に示す。Fcc 構造を有する FeD_x のプロファイルが得られた。開発されたセルは高温高圧下でも安定に水素流体を保持することが可能で、数時間単位の測定が可能となった。その結果、 FeD_x の重水素の占有サイトをリートベルト解析にて決定することに成功した[8]。

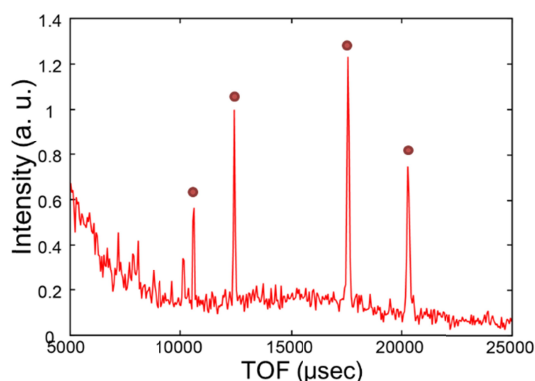


図 5. 6.3 GPa, 715 K における Fe の重水素化反応によって生じた FeD_x ($x \sim 0.6$) の中性子回折プロファイル。丸印で示したピークが fcc 構造の FeD_x からのブラッグピーク。

参考文献

- [1] T. Hattori, H. Saitoh, H. Kaneko, Y. Okajima, K. Aoki, W. Utsumi, Does Bulk Metallic Glass of Elemental Zr and Ti Exist?, Phys. Rev. Lett. 96 (2006) 255504. doi:10.1103/PhysRevLett.96.255504.
- [2] H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, D. Kawana, T. Watanuki, et al., Formation and crystal growth process of AlH_3

- in Al-H system, *J. Alloys Compd.* 496 (2010) L25-L28. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.02.112.
- [3] J. Graetz, J.J. Reilly, V.A. Yartys, J.P. Maehlen, B.M. Bulychev, V.E. Antonov, et al., Aluminum hydride as a hydrogen and energy storage material: Past, present and future, *J. Alloys Compd.* 509, Suppl (2011) S517-S528. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.11.115.
- [4] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki, Formation and decomposition of AlH₃ in the aluminum-hydrogen system, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 151918. doi:10.1063/1.3002374.
- [5] H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, K. Aoki, Hydrogenation of Al₃Ti at High Pressure and High Temperature, *Mater. Trans.* 52 (2011) 602. doi: 10.2320/matertrans.MA201006
- [6] H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, Synchrotron X-ray diffraction techniques for in situ measurement of hydride formation under several gigapascals of hydrogen pressure, *Chinese Sci. Bull.* 59 (2014) 5290-5301. doi:10.1007/s11434-014-0543-8.
- [7] H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, et al., Synthesis and formation process of Al₂CuH_x: A new class of interstitial aluminum-based alloy hydride, *APL Mater.* 1 (2013) 032113. doi:10.1063/1.4821632.
- [8] A. Machida, H. Saitoh, H. Sugimoto, T. Hattori, A. Sano-Furukawa, N. Endo, et al., Site occupancy of interstitial deuterium atoms in face-centred cubic iron, *Nat. Commun.* 5 (2014) 5063. doi:10.1038/ncomms6063.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 11 件)

- H. Saitoh, A. Machida, T. Matsuoka, K. Aoki, Phase Diagram of the Eu-H System at High Temperatures and High Hydrogen Pressures, *Solid State Communications*, 査読有、205、2015、24-27 doi:10.1016/j.ssc.2014.12.019
- N. Endo, H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama, Hydrogenation of L1₂-type AlNi₃ Alloy at High Pressure and Temperature, *Journal of Alloys and Compounds*, 査読有、645 2015、S61-S63 doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.200
- H. Saitoh, S. Kato, M. Katagiri, Hydrogenation of Anodized Aluminum and Crystal Growth of Formed Hydride at High Pressure and High Temperature, *Materials Transactions*, 査読有、55、2014、1114-1116 doi:10.2320/matertrans.MG201411
- H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, Synchrotron X-ray Diffraction Techniques for in situ Measurement Hydride Formation under Several Gigapascals of Hydrogen Pressure, *Chinese Science Bulletin*, 査読無、59、2014、5290-5301.

doi: 10.1007/s11434-014-0543-8

H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo, Y. Katayama, Synthesis and Formation Process of Al₂CuH_x: A New Class of Interstitial Aluminum-Based Alloy Hydride, *APL Materials*, 査読有、1、2013、032113_1-7 doi:10.1063/1.4821632

[学会発表](計 31 件)

[招待講演] H. Saitoh, S. Takagi, K. Aoki, S. Orimo, Syntheses of novel hydrides under high pressure and high temperature、THERMEC'2016: 9th International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials、2016 年 5 月 30 日、グラーツ(オーストリア)

[招待講演] 齋藤寛之、高木成幸、青木勝敏、折茂慎一、新規金属水素化物の高温高压合成、粉体粉末冶金協会 平成 27 年度秋季大会、2015 年 11 月 12 日、京大吉田キャンパス(京都)

[依頼講演] 齋藤寛之、高木成幸、青木勝敏、折茂慎一、放射光その場観察を利用した金属錯体水素化物の高温高压合成研究、第 56 回高压討論会、2015 年 11 月 11 日、アステールプラザ(広島)

[基調講演] 齋藤寛之、高木成幸、青木勝敏、折茂慎一、高密度水素化物実現を目指した高温高压合成研究、日本金属学会 2015 年秋期(第 157 回)講演大会、2015 年 9 月 17 日、九大伊都キャンパス(博多)

[依頼講演] 齋藤寛之、アルミニウムを主原料とする新しい水素貯蔵合金の合成、SPRING-8 シンポジウム 2015、2015 年 9 月 14 日、九大伊都キャンパス(博多)

[図書](計 1 件)

H. Saitoh et al., John Wiley & Sons, Ltd. "Lightest Metals: Science and Technology from Lithium to Calcium" PART3 Applications "High-pressure synthesis of hydrogen storage materials", 2015, 335-342 doi: 10.1002/9781119951438.eibc2303

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齋藤 寛之 (SAITOH, Hiroyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構
原子力科学研究部門 量子ビーム応用
研究センター・研究主幹
研究者番号：20373243