

放射光を利用した水素貯蔵材料研究の可能性と 最近の研究成果

町田晃彦・青木勝敏

(独) 日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門 放射光科学研究ユニット
679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

Advanced Research on Hydrogen Storage Materials using Synchrotron Radiation Light Sources

Akihiko MACHIDA and Katsutoshi AOKI

Synchrotron Radiation Research Center, Japan Atomic Energy Agency
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148

Science and technology concerning hydrogen storage materials are advancing towards the nanometer scale. X-rays, which have wave lengths matched to this length scale, are an ideal tool to study materials in nanometer scale. SPring-8, the world-biggest synchrotron radiation facility, provides ultra-brilliant, high-directional, polarized and pulsed X-rays. These excellent lights enable us to investigate precisely, accurately and even time dependently the structural and electronic properties of materials on hydrogenation and/or dehydrogenation. We present the synchrotron radiation based X-rays experiments that are powerful and useful particularly for the functional study of hydrogen storage materials. The latest results on metal hydrides are presented as example.

Key words: hydrogen storage materials, synchrotron radiation based X-rays, structural properties, electronic properties

1. 緒 言

水素は元素の中で最も小さく、最も軽く、化学的に極めて活性である。このため、水素はほとんどすべての元素と反応するという特徴を持つ。物質中に浸入した水素は周りの原子と結合をつくるが、周りの元素種、格子間サイトに応じて、共有結合、イオン結合などその結合様式は多様である。このような水素化反応に伴う化学結合形成は、巨視的には物質の電子状態や磁性などの物性・機能を変え、また、微視的には水素原子の拡散・移動や吸収・放出反応などのダイナミクスを支配すると考えられている。水素貯蔵材料を開発する上で、このような物質中の水素の状態、化学結合を理解することは必要不可欠であろう。

水素貯蔵材料中で格子間水素とその周りの原子との結合の強弱は、その安定性を決定づけていると考えられ、水素貯蔵材料の性能に大きく影響している。最も簡単な描像

としては、水素との結合が強固であれば物質として安定である、すなわち水素吸蔵能が高いが水素放出能は小さい。逆にその結合が弱ければ不安定であるが水素放出能が高いと見ることができる。このように化学結合状態の解明は、新規水素貯蔵材料の開発、またはその材料の性能向上に向けて重要な知見を与えてくれる。

物質中の原子間の結合状態を詳細に調べる有力な手法として、放射光を利用した実験が挙げられる。放射光は物質中の電子に対して優れたプローブの一つであり、化学結合状態の研究にその威力を発揮する。放射光を利用した研究を行える施設として日本国内では大型放射光施設SPring-8がある[1]。SPring-8は、アンジュレータなどの挿入光源を多数設置した大型の放射光施設であり、第三世代放射光施設と呼ばれる。このような大型の第三世代放射光施設はSPring-8の他にAPS (Advanced Photon Source、米国アルゴンヌ)、ESRF (European Synchrotron Radiation

Facility、仏国グルノーブル) の世界中に3施設がある。放射光はその特長として、

- ・輝度が高い
- ・角度発散が小さい
- ・偏光している
- ・広い波長領域を含む
- ・パルス光である

ことが挙げられる。例えば輝度に関しては実験室で通常使用されているX線発生装置に比べて1億倍もの明るさがある。このように優れた光源特性を活用することによって、選択された注目する原子の電子状態、化学反応に伴う結合状態変化のリアルタイム時分割測定などが可能となる革新的な計測ツールである。放射光についての詳細はSPRING-8のホームページ[1]などを参照されたい。

水素はその電子数が1であるため散乱断面積が小さく、水素自身を直接観測することは輝度の高い放射光をもってしても非常に困難である。しかしながら水素と結合している相手の原子に着目すれば、水素化に伴う構造変化、電子状態・磁性などの物性変化、及び水素化反応過程を精密に測定することが可能になる。最も一般的な実験手法であるX線回折法による水素化、脱水素化に伴う結晶構造変化測定をはじめとして、光電子分光、X線吸収分光などの手法により水素吸収・放出に伴う結合エネルギー・イオン価数変化などが観測できる。基礎物性の観点から水素化物に特異な電子状態、磁性などの物性・機能の発現機構、水素の移動・拡散などの輸送機構、水素吸収・放出などの化学反応機構を解明することは、水素貯蔵技術や材料の開発に向けての指針を与える。

我々は第三世代放射光を駆使することにより、高密度水素貯蔵材料などの新水素材料の開発に向けての指針を得ることができると考えている。本稿ではSPRING-8において実施可能な放射光を用いた水素貯蔵材料研究とその可能性について述べたい。まずは著者らが中心的に行っている高濃度金属水素化物の構造研究について述べ、その後水素貯蔵材料研究へ有力な手法を幾つか紹介する。

2. 放射光を用いた高濃度水素化物の構造研究

水素貯蔵材料として利用を考えると、吸蔵・放出温度はもちろんのこと水素吸蔵量が多いことが重要な要素である。水素を多く吸蔵した状態、すなわち高濃度状態の結晶構造は材料開発を行う上でも興味深い。水素貯蔵量を水

素(H)と金属(M)の原子比HMで表したとき、その量は一般的に1から3と言われている。例えばLaNi₅は最大でHM=1であり、Ti、VなどはHM=2である。中でも希土類金属はそのほとんどで最大HM=3となる高濃度水素化物を形成することが知られている。また希土類金属は水素化物を形成しやすいため、高濃度水素化物の典型例として研究対象に適している。

数十万気圧下の超高压では水素-金属の相互材用に加えて水素-水素の相互作用による効果も現れてくると考えられる。特にHM=3の水素化物では隣接する水素間距離が経験的な最小値である2Å以下になることが予想され、それに伴う特異な構造及び物性変化が期待される。本項では希土類金属に対して行った、ダイヤモンドアンビルセル(DAC)を用いた常温高压下の水素化物合成と、数十万気圧下における構造研究[2-5]について述べる。

図1に本研究で使用しているDACの外観(左)と試料部の模式図(右)を示す。DACは対向するダイヤモンドアンビルの間で試料を加圧する小型の圧力発生装置で、図1に示すDACのサイズは50×50×55 mm³である。試料室はガスケットとなる金属板に穴をあけて作製する。そのサイズはおよそ100 μmφ×50 μmで、その中に金属試料と水素流体および圧力マーカーであるルビー球(片)が入る。水素流体を利用する実験では、ガスケット材として水素溶解熱が大きいタングステンを使用している。また試料室への水素充填は物質・材料研究機構に設置されているDACへのガス充填装置[6]を利用し、1800気圧の水素流体を封入している。

放射光の特徴である高輝度、高平行度によって、DAC中に封入した非常に微量な試料でも、短時間で高分解能の回折パターンが得られる。また試料面積は50×50 μm²以下、厚さは10 μm以下であるが、角度発散の小さい放射光を用いることで、ガスケット材などにX線が当たらず、試料部分へ選択的に照射可能である。このため余計な回折

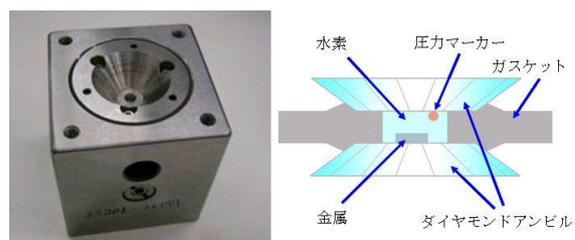


図1. (左) X線回折実験用角型ダイヤモンドアンビルセル (右) 試料室の模式図

線を含まない、かつ回折線幅の狭い回折パターンを得ることができる。高圧力下放射光X線回折実験はSPring-8のBL22XUに設置されているDAC用回折計を使用して行った。装置の詳細については他誌に解説されているので、そちらを参照していただきたい[7,8]。

以下、放射光を用いて得られる超高圧力下におけるX線回折パターンを紹介したい。図2はDAC中に封入されたイットリウム金属 (左上) とイメージングプレート上に記録された回折パターン (右上)、および一次元データに変換された回折パターンである (下)。イットリウムは常圧でH/M=2のときは立方晶構造、H/M=3では六方晶構造をとることが知られている。本測定では波長0.413 Åの単色X線を入射光として使用している。このパターンを得るための露光時間は180秒と非常に短時間である。5000気圧の水素圧力下で測定した回折パターンの解析を行ったところ、これまでに報告されているイットリウム3水素化物の構造でよく再現できることが分かった。この結果は室温において5000気圧以下の圧力で単相の3水素化物が得られることを示している。さらに超高圧下を印加したときに、イットリウム3水素物はおおよそ10万気圧から20万気圧の広い中間状態を伴う六方晶-立方晶転移を起こすことを明らかにした[2]。加えて、転移の中間状態において長周期積層構造の形成を観測している [3]。このような長周期積層構造はこれまで希土類金属水素化物では観測されておら

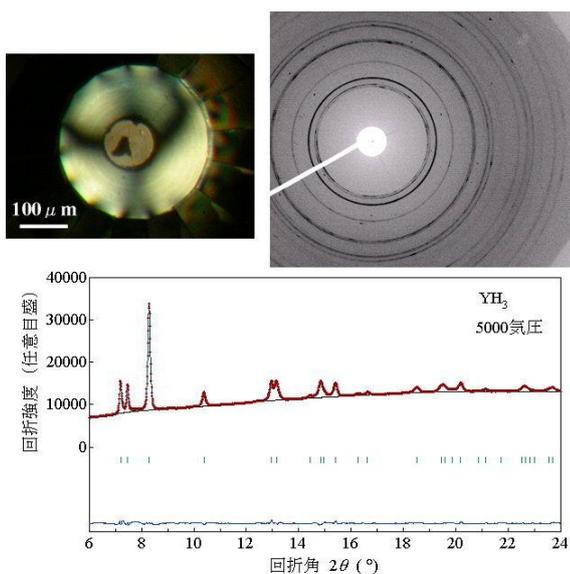


図2. (左上) DAC中のイットリウム金属片 (右上) イメージングプレート上に記録された回折パターン (下) 一次元化された回折パターン

ず、高密度状態に特有な構造である。

イットリウムよりもさらに軽い金属であるスカンジウムなどでも放射光を用いることで高精度のデータを短時間で得ることができる。スカンジウムもイットリウムと同様にH/M=2のときは立方晶構造、H/M=3では六方晶構造をとることが知られているが常温常圧ではH/M=3の状態は不安定で実現していない。しかしながら高圧力下ではスカンジウムが水素化し、加圧に伴って固溶体、2水素化物、3水素化物と変化する様子が観測されている[4]。図3はスカンジウムの水素化過程において測定した回折パターンである。この測定は2水素化物と3水素化物が共存している圧力領域で行ったものであるが、高分解能の放射光X線回折実験により、近接したそれぞれの相からの回折パターンを正確に分離できていることがわかる。

これらのイットリウムやスカンジウムのように高濃度水素化物が形成される物質に対して、超高圧力下で高密度状態を実現し、その構造物性研究を進め基礎的なデータを収集することは、新規高濃度水素貯蔵材料の物質設計または合成に対しての指針へ繋がると考えている。

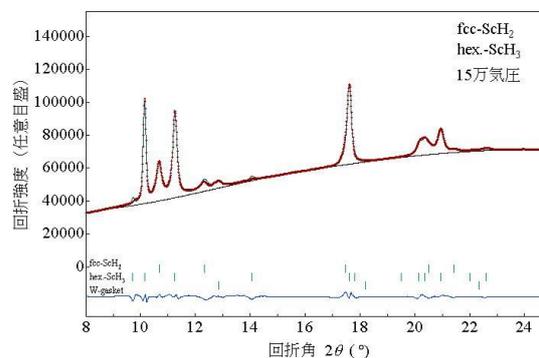


図3. 15万気圧におけるスカンジウム水素化物のX線回折パターン

3. 放射光を利用した研究の可能性

本項では放射光の特長を活かした測定手法を幾つか紹介する。

3.1 水素化物の高温高圧合成と反応過程のその場観察

金属水素化物の高温高圧研究は深井らによって多数の金属について系統的に行われており[9,10]、おおよそ2000°C、10万気圧の領域における水素組成-温度相図、または温度-圧力相図が決定されている。このような相図の決定に

はマルチアンビル装置が使用されている。SPring-8のBL14B1にはおよそ13万気圧、2500 Kまでの圧力温度発生が可能なキュービックアンビル型高温高压発生装置(図4)が設置されている。この装置を利用したエネルギー分散法によるX線回折実験では、高温高压条件下における構造変化が観測される。高輝度の放射光X線を利用することにより、圧力媒体に囲まれた試料からの回折パターンをその場観察が可能であり、固体半導体検出器を用いることにより10秒程度で一つの回折パターンが測定できる。この装置を利用してこれまで黒鉛からダイヤモンドへの転移過程[11,12]や、金属窒化物の分解曲線の決定[13]などが行われている。こうした測定から結晶の核生成や結晶成長などの情報が得られ、良質な結晶の合成条件の最適化などが行われている。この手法を用いることで、高温高压下における水素化または分解に伴う構造変化のその場観察が可能となるであろう。そこから得られる情報は新規水素化物の合成に非常に有用である。



図4. SPring-8のBL14B1に設置されているキュービックアンビル型高温高压発生装置

3.2 反応過程における表面状態変化のリアルタイム計測

放射光励起の光電子分光法を用いることで表面での化学結合状態変化をリアルタイムに計測することが可能である。BL23SUに設置されている表面化学ステーション[15](図5)では、軟X線放射光を活用したX線光電子分光法により、表面化学結合状態の評価を行っている。このステーションではこれまでシリコン表面などの酸化反応ダイナミクスの研究で成果を挙げている[15,16]。

水素吸蔵や脱離は結晶表面を介して起こるため、物質表面の状態、例えば酸化膜などの表面皮膜の形成はその水素貯蔵材料特性に大きく影響すると考えられる。そこで水素貯蔵材料表面の脱水素化過程における光電子スペクトルをリアルタイムに計測することで、水素脱離特性の表面化学結合状態からの評価が可能になると考えられる。



図5. SPring-8のBL23SUに設置されている表面化学ステーション

3.3 電子状態の精密測定

光電子分光法を用いることで、価電子帯の電子構造、電子のエネルギー分布を詳細に調べることが可能である。電子状態に関する研究は基礎的な物性研究であるが、物質の性質を特徴付けている電子状態の精密な情報は、材料科学にとっても非常に重要である。BL23SUに設置されている光電子分光ステーションには高分解能電子エネルギー分析器が装備されており、放射光軟X線を利用して、希土類および遷移金属化合物などの電子状態の研究がなされている[17,18]。特に単結晶試料に対しては、角度分解光電子分光を行うことが可能であり、バンド構造やフェルミ面形状を実験的に決定することができる。

水素貯蔵合金などに対しても水素吸蔵による電子状態の変化を詳細に測定することが期待できる。水素化物の単結晶が得られれば、水素と周囲の原子との結合状態に関する精密な情報が、角度分解光電子分光法により決定されたバンド構造から直接的に得られる。しかしながら、軟X線光電子分光法は 10^{-8} - 10^{-9} Paの超高真空下で測定するため、試料によっては水素が脱離してしまう可能性がある。このような問題を解決することで、水素貯蔵材料の基礎研究に非常に有力な手法となるであろう。

3.4 格子振動状態の精密測定

BL11XUに設置されている放射光メスbauer分析装置(図6)では、多様なメスbauer核種を対象として放射光メスbauer分光法や核共鳴非弾性散乱法による研究を行っている。これらの実験手法では物質の電子状態や格子振動状態などに関する詳細な情報が得られる。特に核共鳴非弾性散乱法では、元素を選択した格子振動状態の研究が可能である。また、量子ビート分光法と併用すれば、結晶学的に異なるサイトに属する同種の元素の格子振動状態を分離して測定することも可能である[19,20]。格子振動状態の測定には、ラマン散乱法や赤外分光法などが用いられることが多いが、核共鳴非弾性散乱法のように異なるサイトの同種元素固有の格子振動状態を測定することは通常できない。

水素貯蔵材料において、物質中の水素は周囲の原子とある結合をしている。この結合の強さは格子振動状態に反映されるであろう。核共鳴非弾性散乱法により局所的な振動を行っている水素と結合している原子に着目して格子振動状態を詳細に調べれば、水素と周囲の原子との結合状態に関する知見が得られると考えられる。



図6. SPring-8のBL11XUに設置されている放射光メスbauer分析装置

4. 最後に

本稿では、放射光を利用した水素化物の高密度状態の構造研究と、水素貯蔵材料研究へ応用可能な幾つかの実験手法について紹介した。特に放射光の特長を活かした測定の中で、「その場観察」と「時分割測定」は基礎研究を行っている以外の人たちも興味を持たれるのではないだろうか。また、本稿で紹介しなかった放射光を利用した研究手

法も多い。こうしたこれまでに培ってきた測定手法・技術は、水素貯蔵材料研究へ応用することが可能であろう。

現在「Back to the Basic (基本原理に立ち返った研究開発)」という流れがある。水素貯蔵材料に関しても、水素と原子の結合状態の解明など基礎研究を行うことで得られる知見を活かし、材料設計・開発の指針を確立することが、実用化に向けたブレークスルーへ繋がると期待されている。放射光を駆使した研究手法はこうした流れの中で、水素貯蔵材料開発に向けての先端基盤を構築するための有力な手法となりうるであろう。

謝辞

本稿で紹介した研究、実験手法は(独)日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門放射光科学研究ユニットで行われているものである。高圧力下X線回折実験は原子力機構の綿貫徹博士、大村彩子博士(現:東北大学)、物材機構の竹村謙一博士との共同研究である。また紹介した実験手法の記述に関しては、原子力機構の片山芳則博士、寺岡有殿博士、斉藤祐児博士、三井隆也博士の協力を得ました。ここに感謝の意を示します。

本稿で紹介した高圧力下の構造研究の一部は科研費基盤A(17204032)、若手研究B(17740239)の援助のもとに実施され、放射光研究の一部は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」の基、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託を受けて行われているものである。

参考文献

1. <http://www.spring8.or.jp/>
2. A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, T. Ikeda, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura; *Solid State Commun.* **138**, 436-440 (2006)
3. A. Machida, A. Ohmura, T. Watanuki, K. Aoki and K. Takemura; *Phys. Rev. B* **76**, 052101-1-052101-4 (2007)
4. A. Ohmura, A. Machida, T. Watanuki, K. Aoki, S. Nakano and K. Takemura; *J. Alloys Compd.* **446-447**, 598-602 (2007)
5. 青木勝敏、綿貫徹、町田晃彦、大村彩子; *固体物理* **41**, 780-788 (2006)
6. K. Takemura, P. Ch. Sahu, Y. Kunii, and Y. Toma, *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3873-3876 (2001)
7. 綿貫徹、青木勝敏; *固体物理* **41**, 329-336 (2006)
8. T. Watanuki, A. Machida, T. Ikeda, A. Ohmura, H. Kaneko, K. Aoki, T. J. Sato and A. P. Tsai; *Philos. Mag.* **87**, 2905-2911 (2007)

9. 深井有、田中一英、内田裕久;"水素と金属", 内田老鶴圃、1998
10. Y. Fukai: "The Metal-Hydrogen Systems, Second Edition", Springer, 2004
11. T. Okada, W. Utsumi, H. Kaneko, V. Turkevich, N. Hamaya and O. Shimomura: *Phys.Chem.Minerals*, **31**, 261-268 (2004)
12. W. Utsumi, T. Okada, T. Taniguchi, K. Funakoshi, T. Kikegawa, N. Hamaya and O. Shimomura: *J.Phys.: Condens.Matt.***16**, S1017-S1026 (2004)
13. W. Utsumi, H. Saitoh, H. Kaneko, T. Watanuki, K. Aoki and O. Shimomura: *Nature Mater.* **2**, 735-738 (2003)
14. H. Saitoh, W. Utsumi, H. Kaneko and K. Aoki: *J. Cryst. Growth* **300**, 26-31 (2007)
15. Y. Teraoka, A. Yoshigo: *Jpn J. Appl. Phys.* **38**, Suppl. 38-1, 642-645 (1999)
16. 寺岡有殿、吉越章隆、盛谷浩右、高桑雄二、小川修一、石塚眞治、岡田美智雄、福山哲也、笠井俊夫; *放射光* **18**, 298-308 (2005)
17. S. Fujimori, T. Okane, J. Okamoto, K. Mamiya, Y. Muramatsu, A. Fujimori, H. Harima, D. Aoki, S. Ikeda, H. Shishido, Y. Tokiwa, Y. Haga and Y. Onuki: *Phys. Rev. B* **67**, 144507-1-144507-5 (2003)
18. S. Fujimori, Y. Saitoh, T. Okane, A. Fujimori, H. Yamagami, Y. Haga, E. Yamamoto and Y. Onuki: *Nature Physics* **3**, 618 - 622 (2007)
19. M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki, Y. Yoda, T. Mitsui and T. Ishikawa; *Phys. Rev. Lett.* **91**, 185505-1-185505-4 (2003)
20. J. Matsuno, M. Seto, S. Kitao, Y. Kobayashi, R. Haruki, T. Mitsui, A. Fujimori, Y. Takeda, S. Kawasaki and M. Takano: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73**, 2768-2770 (2004)