



超高压合成法による新規水素貯蔵材料の探索

片岡 理樹

東北学大学院工学研究科、知能デバイス材料学専攻、岡田研究室

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉6-6-02

1. はじめに

片岡理樹と申します。今回、「若い研究者の声」の執筆機会を頂いた事を非常に光栄に思います。編集委員の皆様には厚く御礼申し上げます。

私は超高压合成法というGPaオーダーの高圧下での試料作製法を用いて高水素含有量を有する新規水素化物の探索に取り組んでいます。現在、燃料電池自動車用の水素貯蔵タンク材としての水素貯蔵材料の目標値として「有効水素量5.5mass%以上、作動温度150°C以下、2000サイクル時の性能が初期の90%以上」が新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）により掲げられています。現状、この目標値を超える材料は見つかっておらず、多くの研究者がこの目標値をターゲットとしています。アプローチは様々ですが、私の研究では、状態図上にない高容量かつ水素の放出温度の低い新しい材料を探索し、目標の達成を狙って研究を進めています。

本稿では、この超高压合成法による新規水素化物の探索について、その特徴とこれまでに得られた成果について簡単にではありますが紹介させていただきたいと思っています。

2. 超高压合成法とは

材料探索における状態変数は構成元素、組成、処理温度が挙げられますが、高压合成法では名前の通り、圧力を探索のパラメータとして加えて材料探索を行ないます。高压力を水素化物の合成に使った研究は、大雑把に2つに分けられます。一つは気体圧での水素圧下で試料を焼成するオートクレーブ法という方法があり、簡単な物では数MPa、耐圧や気密性に優れる装置では300MPaの気体圧での水素圧を加える事ができます。もう一つが、私の研究で用いる様なマルチアンビル型高压発生装置を用いた固体圧縮による方法です。固体圧縮ではオート

クレーブのような静水圧ではなく準静水圧となりますが、発生圧力がMPaより更に上のGPaオーダーとなり、より広範囲な材料探索が可能となります。私たちのグループではこのGPaオーダー以上の圧力を超高压と言っています。

マルチアンビル装置を用いた方法による試料の作製について簡単に示します。Fig.1に試料セルの断面図を示しておりますが、原料試料がBNのセパレータを介して水素発生源とともにNaClカプセルの中に封入されています。更にNaClカプセルがカーボンカプセルに封入された状態になっています。このカプセルを圧力媒体である立方体型に成形されたパイロフィライトにセットした試料セルを、Fig.2に示すように三方向からアンビルで圧縮する事により高压力を発生させます。また、試料はカーボンカプセルに通電する事により加熱します。水素発生源とはNaBH₄とCa(OH)₂の混合体であり、熱分解させると不可逆的に水素を発生します。また、NaClカプセルは、NaCl中を水素が拡散できない事を利用して、水素発生源から発生した水素を封じ込める為に使います[1]。これにより、高压処理中に発生した水素を外部に逃がさずGPaオーダーの高水素圧雰囲気を実現しています。

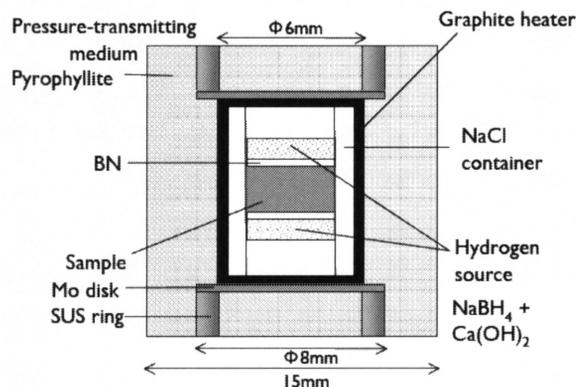


Fig.1. 高压合成試料セルの断面図

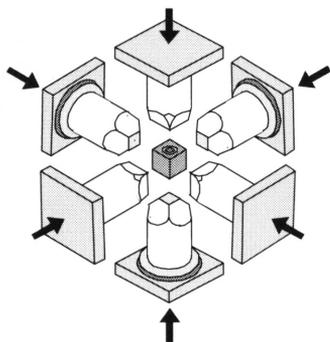


Fig. 2. マルチアンビルによる圧力発生方法

その結果として、金属の拡散を促進し、常圧近傍での試料作製より短時間の処理で作製する事ができます。例えば、 Mg_2CoH_5 という水素化物はこれまでは数十気圧の水素雰囲気中で数日間の熱処理を要するとされていましたが、GPaオーダーの圧力下では数時間の処理に短縮される事が報告されています[9]。このように、短時間での試料作製が可能であるためにフィードバックが早く、効率のよい材料探索ができます。その点においても他の合成法と比べて利点があると考えられます。

3. GPaオーダーの超高压下での材料探索の特徴

GPaオーダーの高压力下では融点上昇や、原子の圧縮が顕著になります。特に私達が研究対象としているMgやLi(LiH)はその変化が大きく、Liについてみると5 GPaの高压下では20%の体積収縮(Li)、200K以上の融点上昇(LiH)の変化が生じる事が知られています[2,3]。また、1 GPa以上の高压”水素”雰囲気中においては金属中の水素の固溶度が急増する事が知られており[4]、水素との親和性の低いCr, Co, Niといった遷移金属元素が水素化物を形成するようになります[5-7]。このような特徴から、超高压合成法は高密度に水素を貯蔵した新規水素化物の合成を可能にしていると言えます。

また、金属中に水素が多量に固溶すると金属格子中に%オーダーの空孔が生じる事が報告されています[8]。

4. 超高压法により合成された新規水素化物

ここから、これまでに超高压法により得られた結果のうち、いくつか紹介させていただきます。超高压合成法による新規水素貯蔵材料の探索は最近10年で本格的に始まった研究で、当初はMg系が重点的に探索されてきました。Table 1にこれまでにMg-X系(X=アルカリ金属、遷移金属、希土類金属)においてマルチアンビル装置により合成された新規水素化物を示します[9-26]。そのうち、太線で示したものが国内のグループで合成されたものです。非常に短期間ではありますが、Mg-X系だけ見ても20を超える新規水素化物が見つかっており、この手法の有効性を裏付ける結果であります。その一方で、高压で合成された新規水素化物の多くは、高压下でクエンチし凍結された準安定相で、水素の放出の際に分解し、元の

Table 1 超高压合成法により作製されたMg-X系水素化物

| | | | | | | | | | | | | | |
|---|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| | 1 | 2 | | | | | | | | | | | |
| 2 | Li LiMg ₃ H ₃ | Be | | | | | | | | | | | |
| 3 | Na ○ | Mg | | | | | | | | | | | |
| 4 | K ○ | Ca CaMgH, Ca ₁₉ Mg ₆ H ₃₄ | Sc | Ti Mg ₂ TiH ₇ | V Mg ₂ VH ₄ | Cr Mg ₂ CrH ₇ | Mn Mg ₂ MnH ₄ , Mg ₂ MnH ₇ | Fe ○ | Co ○ | Ni Mg ₂ Ni ₂ H ₄ , MgNi ₂ H ₇ | Cu | Zn | |
| 5 | Rb ○ | Sr Sr ₂ Mg ₂ H ₂₆ | Y MgY ₂ H ₂ | Zr Mg ₂ ZrH ₄ , MgZr ₂ H ₇ | Nb Mg ₂ NbH ₄ , Mg ₂ NbH ₇ , MgNb ₂ H ₇ | Mo Mg ₂ MoH ₄ | Tc | Ru ○ | Rh ○ | Pd | Ag | Cd | |
| 6 | Cs ○ Cs ₂ MgH ₄ , Cs ₂ Mg ₂ H ₁₀ , CsMgH ₃ | Ba ○ | Ln | Hf Mg ₂ HfH ₄ , MgHf ₂ H ₇ | Ta Mg ₂ TaH ₄ | W | Re ○ | Os ○ | Ir ○ | Pt | Au | Hg | |
| | | | La Mg ₂ LaH ₇ | Ce Mg ₂ CeH ₇ | Pr Mg ₂ PrH ₇ | Nd | Pm | Sm Mg ₂ Sm ₂ H ₅ | Eu Mg ₂ Eu ₂ H ₁₀ , Mg ₂ Eu ₂ H ₂₆ , MgEu ₂ H ₆ | Gd Mg ₂ Gd ₂ H ₅ | Tb Mg ₂ Tb ₂ H ₅ | Dy Mg ₂ Dy ₂ H ₅ | |

太字表記：国内のグループで作製された水素化物
○：超高压法以外の手法で報告された水素化物

高压相に戻す為には再度GPaの高压力が必要となり、この方法で見つかった水素化物の実用化には大きな制約があります。そのため、まずは高容量な水素化物を探索する事に注力されています。

その中で、産業技術総合研究所のグループが合成に成功したCa₂Ge型のFCC構造を有するMg-TM系 (TM = Ti, V, Zr, Nb, Hf, Ta)水素化物は1気圧程度の水素雰囲気中で可逆的に水素を吸放出可能にする事が報告されました。これらの化合物のなかには前述の水素貯蔵量5.5 wt.%を超える高い水素量を有するものもあり、更に、試料の回収量の多い、より一般的な試料作製法であるメカニカルアロイングによって再現可能である事も報告されています [27]。

また、Li系の探索も最近開始しいくつか新しい知見が得られています。Li-Y系の探索において、これまで常圧下では安定でないとされていた、FCC構造を有するYH₃高压相が10mol%のLiを添加し高压・高温処理すると、常圧・常温下においても安定化する事が分かりました [28]。希土類元素のうちYや重希土類として分類されるGd, Dy等は常圧下では六方晶系の結晶構造を有する三水素化物を形成します。これら六方晶系の三水素化物はGPaオーダーの高压下で可逆的に六方晶からFCC構造の高压相に圧力誘起変態する事が知られています [29]。高压相の安定化の詳しい原因は現在検討している所ですが、結晶構造解析の結果、LiがYサイトを置換している事が分かり、それにより高压相が安定化されていると考えられます。また、YH₃の構造転移開始圧力は7.7 GPaと報告されていましたが、Liを添加した場合、2 GPaの圧力下でもFCC高压相が得られる事が分かり、転移圧が低下している事も分かりました。更にこのLi添加されたFCC相は、先に示したMg-TM系水素化物のように、可逆的に水素を吸放出できる事が分かりました。Li-Y系FCC相は構成元素のほとんどが重いYのため、水素含有量は3.5 wt.%で、また可逆的に吸放出できる水素量は1wt.%程度と、水素貯蔵材料と言う観点からは有望な材料とは言えませんが、Liを少量添加する事により高压相を安定化させ、可逆的に水素を吸放出させる様にできた事は非常に興味深い発見であります。また、Cr, Ni, Mnと言った一般的に水素との親和性の低いとされている遷移金属はGPaオーダーの水素圧下ではNaCl型構造の水素化物を形成します [5-7]。この水素化物も例外はありますが、除圧すると遷移金属と水素に分解します。しかしながら、これ

をLiとともに高压水素雰囲気下で処理を施すと、常圧で不安定な水素化物が安定に存在できる事が確認されています。水素化物中でLiがどのように存在し、水素化物相を安定化しているか今後の研究課題であります。Liが高压相の安定化に寄与するという結果が得られています。

5. 最後に

本稿では超高压合成法による新規水素貯蔵材料の開発について紹介させていただきました。先にも示しましたが、この方法で得られる新規水素化物は準安定相である事が殆どです。また、得られる試料は非常に少なく、一回の合成でせいぜい100mg程度しか回収できず、新規水素化物が合成できたからといって、すぐに実用化に向けた開発ができる訳ではありません。この方法で、多数の新規水素化物の存在が明らかになり、そのうちのいくつかは、可逆的に水素を吸放出可能であったり、また一般的な材料合成法で作製可能な材料が見つかる等、材料設計の指針となりうるデータが構築されてきています。今後、超高压合成法で得られた結果が様々な波及効果を生み、超高压合成法の有用性が更に広がって行く事を期待しております。

参考文献

- [1] 深井有: 日本物理学会誌, **55** 685(2000).
- [2] 箕村茂編: 超高压、共立出版
- [3] T. Ogitsu, E. Schwegler, F. Gygi, G. Galli: Phys. Rev. Lett., **91** 175502-1(2003).
- [4] H. Sugimoto Y. Fukai: Acta metal. Mater., **40** 2327(1992).
- [5] Y. Fukai M. Mizutani: Mater. Trans., **42** 1079(2002).
- [6] Y. Fukai S. Yokota, J. Yanagawa: J. Alloys Compd., **407** 16(2006).
- [7] Y. Shimizu S. Yamamoto, Y. Fukai: J. Alloys Compd., **336** 159(2002).
- [8] Y. Fukai N. Okuma, Jpn. J. Appl. Phys., **32** L1256(1993).
- [9] 後藤康之, 博士学位論文 (2006) 東北大学.
- [10] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: J. Alloys Compd., **404-406** 448(2005).
- [11] B. Berthel, K. Yvon: J. Alloys Compd., **290**, L8(1999).
- [12] Y. Goto, H. Kakuta, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: Mater. Trans., **42**, 1850 (2001).

