

アルミニウムとアルミニウム基合金の 高温高圧下での水素化反応

齋藤寛之¹・町田晃彦¹・片山芳則¹・青木勝敏²

¹日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都1-1-1

²東北大学金属材料研究所

〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1

Hydrogenation reaction of aluminum and aluminum-based alloys at high pressures and high temperatures

Hiroyuki SAITOH¹, Akihiko MACHIDA¹, Yoshinori KATAYAMA¹ and Katsutoshi AOKI²

¹Japan Atomic Energy Agency

1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun 679-5148

²Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

Abstract: Hydrogenation reaction of aluminum was achieved using cubic-type multi-anvils apparatus. The reaction was investigated by *in-situ* synchrotron radiation x-ray diffraction measurement. The reaction pressure-temperature diagram was obtained by the measurements and was confirmed to agree with thermodynamical calculation. Aluminum-based alloy hydrides have been explored using the technique because it allows hydrogenation reaction of the alloys with chemically stable surface oxide layer.

Keywords: AlH₃, aluminum-based alloy, high pressure, *in-situ* x-ray diffraction measurement

1. 緒言

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(AlH₃)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[1, 2]。AlH₃は1970年代にイオン交換反応による合成法が報告されている[3]。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も開発されていないことが、この材料を実用化するための大きな課題となっている。効率的にAlH₃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、その実現を目的とした研究がアメリカを中心に精力的に行われている[1]。

著者らは高温高圧下で純アルミニウムの水素化を実現し、直接水素化反応によってAlH₃の合成を試みた。この研究では最も単純なAlH₃の合成方法である水素化反応を実現すること、およびその反応過程を調べることを目的とした。また得られた知見をもとにアルミニウム基合金水素化物の実現可能性を調べている。

このような研究アプローチは世界的に見ても例の少ないものである。また著者らが高温高圧発生に用いているキュービックマルチアンビル装置による高圧研究は日本が非常に先行している分野でもある。この装置を有効に活用し、かつ他の研究グループとは異なるアプローチでアルミニウム系材料の水素化物研究を行うことで、国際競争力を有する特色のある研究が展開できると考えている。本稿の前半ではキュービックマルチアンビル装置を用いたアルミニウム水素化反応に関する研究について、

後半ではアルミニウム基合金の水素化反応探索についてのこれまでの研究成果を紹介する。

2. 純アルミニウム水素化反応の放射光その場観察

一般に金属の水素化反応



において、反応の平衡温度と圧力の関係はファントホッフの式によって記述できる。この関係式によると金属の水素化反応の平衡温度 T と圧力 P の関係は

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

と表される。ここで ΔH は金属水素化物の標準生成エンタルピー、 R は気体定数、 ΔS は水素化反応時のエントロピー変化である。この式から金属水素化反応の平衡圧力の自然対数は、標準生成エンタルピーを傾きとして温度の逆数と直線関係となることが分かる。標準生成エンタルピーが負の場合は金属水素化反応の平衡温度は圧力に対して単調増加する。標準生成エンタルピーが負の金属水素化物は圧力を加えることで、より高温まで安定に存在できるようになる。このことから常圧近傍では不安定な金属水素化物も高温高压下では直接反応により合成できるようになると期待できる。

イオン交換反応により合成された AlH_3 から実験的に求められた標準生成エンタルピーの値とファントホッフの式から、 AlH_3 は常温常圧下では熱力学的に不安定であ

り、約0.7 GPaまで加圧すると室温で安定になると予想される[2]。熱力学的には0.7 GPa以上の高压下でアルミニウムが水素化すると考えられ、いくつかの高压研究が著者らの研究以前にも報告されていた[4, 5]。これらの研究では AlH_3 を出発物質として、一度試料を加熱により分解させアルミニウムを得たあとに再水素化ができることを報告している。しかし、純アルミニウムを出発物質とした場合には表面酸化膜の影響で水素化反応が実現しなかったことが報告されている。

ここで著者らは従来の報告で実験がなされた数GPaの圧力領域よりさらに高い圧力下でアルミニウム水素化反応の実現を試みた[6]。圧力を上げることで上述のファントホッフの式から AlH_3 がより高温まで安定に存在できるようになる。高温高压下では水素流体の化学ポテンシャルが急激に増加し[7]その反応性が上昇し、また温度の効果により反応速度も上昇すると予想された。これらの理由からアルミニウム水素化反応が実現しやすくなると考えた。

高温高压発生はキュービックマルチアンビル装置を用いて行った[8]。この装置の模式図を図1に示す。立方体形状の圧力媒体を6個の超硬製のピストンで等方的に圧縮することによって、試料位置に最大10 GPaの超高压を発生させることが可能である。また上下のピストンと圧力媒体中に組み込まれた電極を通して圧力媒体内部のヒータに電力を供給することで、試料を高压下で加熱することができる。金属水素化用のセルでは約1000°C程度、

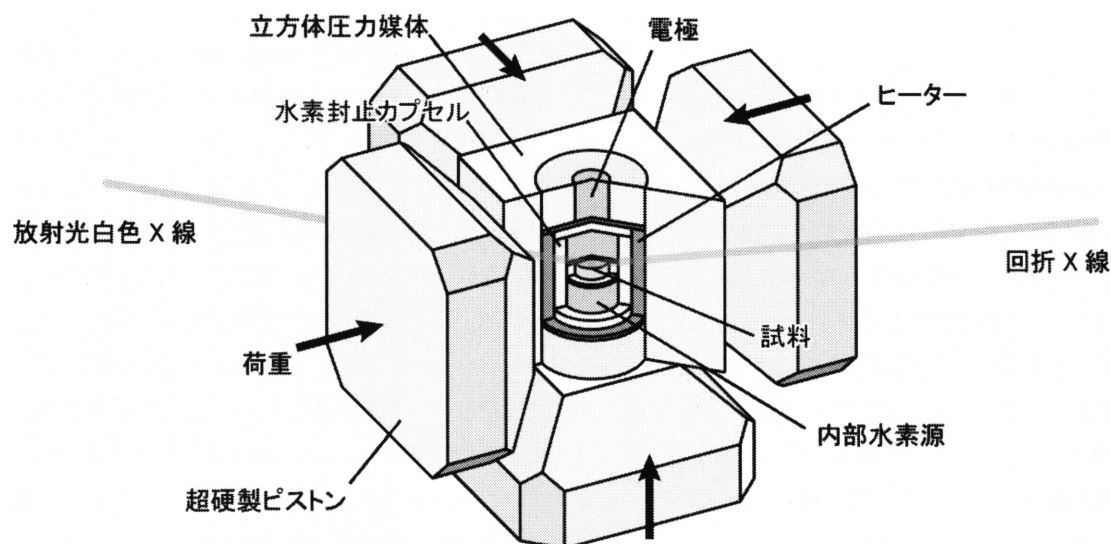


図1. キュービックマルチアンビルプレスを用いた高温高压金属水素化実験および放射光その場観察の概念図。上部および手前のピストンは省略してある。

その他の合成実験では2500°C程度までの加熱が可能である。

高温高压下での金属の水素化は深井らによって開発された方法を用いた[9]。この手法により多くのマルチアンビルプレスを用いた高温高压下での金属水素化物研究が報告されている[10-12]。この手法では高温高压下で水素を封じ込めるためにNaClで作製した水素封止カプセルを用いる。この水素封止カプセル中に試料とともに内部水素源をセットする。内部水素源は高压下で加熱されると水素を放出する。放出された水素は水素封止カプセル中に閉じ込められ試料と水素の直接反応が実現する。試料は水素のみを透過する窒化ホウ素製のカプセルに封じる。これにより内部水素源が水素を放出した後に残る副生成物と試料は接触せず、実験上好ましくない反応を抑制することができる。本研究では内部水素源としてはNaBH₄とCa(OH)₂の混合粉末を用いた。この内部水素源を用いた場合は約400°Cの加熱で水素が放出される。

大型放射光施設SPring-8 BL14B1に設置された高温高压発生装置を用いて、試料の水素化反応の様子をその場観察した。この装置では放射光白色X線を入射X線としてピストンの隙間を通して試料に照射し、入射X線に対して反対側のピストンの隙間から出てきた回折X線をエネルギー分散型検出器で測定することで(図1)粉末X線回折プロファイルを得ることができる。本測定では水素に関する情報を直接得ることはできないが、水素化反応によって生じる金属格子の構造変化や体積膨張を観察することで水素化反応の有無を調べることができる。

純アルミニウムを室温で10 GPaまで加圧した後に

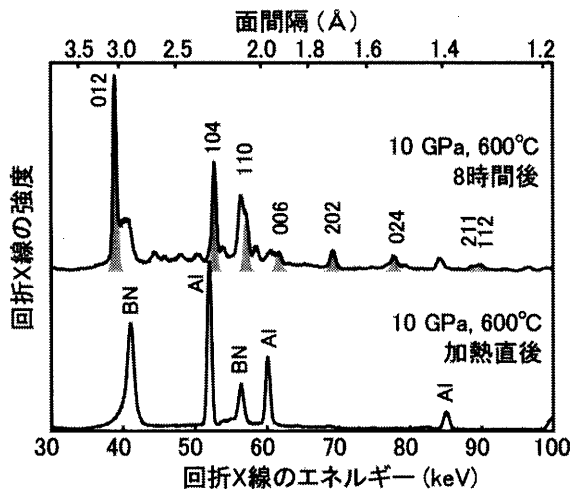


図2. 放射光その場観察によって得られたアルミニウム水素化反応過程の粉末X線回折プロファイル

600°Cの水素流体中に保持し、水素化反応過程を放射光その場観察した結果を図2に示す。図の横軸は回折角 2θ に固定してエネルギー分散型検出器で測定した回折X線のエネルギーを示している。実験室系の角度分散型の粉末X線回折測定と同様にブラッグピークのエネルギーから格子面間隔を計算することができる。試料を10 GPa, 600°Cまで加熱した直後はアルミニウム金属と試料容器の材料である窒化ホウ素からの回折線が観察された(図2, 下段)。この段階ではアルミニウムと水素は未反応であった。

試料を600°Cの水素流体中に保持すると約2時間経過後からAlH₃で指数付けが可能な新しいピークが観察された。さらに保持を続けるとAlH₃で指数付け可能なピークの強度が増大した。水素化反応が徐々に進行していることを示すものである。8時間経過後の粉末回折プロファイルを図2の上段に示す。灰色で色付けしたピークがAlH₃からのブラッグピークである。水素流体中の保持でアルミニウムと水素の直接反応によりAlH₃が生成することが確認された。図2上段の回折プロファイルにおいて、40~60 keVの間に強度の弱い複数のピークが現れているが、これらは内部水素源からの副生成物から生じたものである。

圧力を変えてアルミニウム水素化反応および生成したAlH₃の分解反応が起きる温度を決定することで、Al-H系の温度圧力反応図を決定した。得られた反応図を図3に示す。黒丸が加熱によって高温高压下で生成したAlH₃の分解が観察された温度圧力条件、白丸がAlH₃分解後のアルミニウムが冷却により再水素化した条件をそれぞれ示

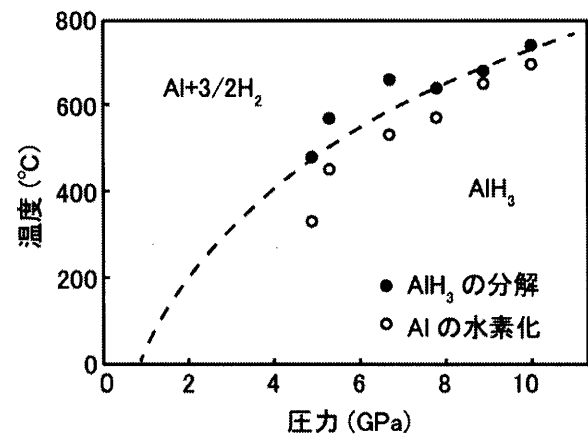


図3. 放射光その場観察によって得られたAl-H系の反応図。点線は実験結果から予想される水素化反応の平衡条件。

している。圧力が低くなるとともに、 AlH_3 の分解温度とアルミニウムの水素化温度の差が大きくなる傾向が見られたが、これは低温でアルミニウムの水素化反応速度が遅くなったためと考えられた。得られた放射光その場観察の実験結果から予想されるアルミニウム水素化反応の平衡条件を図3中に点線で示した。この結果は過去の AlH_3 を出発物質として調べられたAl-H系の相図や、 AlH_3 の標準生成エンタルピーとファンツホッフの式から予想される平衡条件と良く一致した。

ここまで紹介してきた放射光その場観察実験によって得られたデータをもとにアルミニウム水素化反応機構を詳細に調べた。本稿では説明は省略するが、これらの研究の結果、アルミニウム金属表面の自然酸化膜が水素化反応を抑制していること、および高温高压水素流体中での保持でこの酸化膜の影響を抑制し、より低い圧力(最低4 GPa)でアルミニウムが水素化できることが分かった[13]。自然酸化膜以外にもアルミニウムと水素の接触面で反応の初期段階で生成した AlH_3 が未反応のアルミニウム内部への水素の侵入を妨げていることも明らかにされた。また新たに開発した角度分散法による放射光その場観察により、アルミニウム金属が水素化反応に先立ち一度微細化し、その後水素化反応が進行することを報告した[14]。以上の様にこれまで実現されていなかったアルミニウムの水素化反応過程について多くの新たな知見が得られた。ここで研究の次のステップとして、アルミニウム水素化反応を実現するために熱力学的に要求される0.7 GPaという圧力条件をどのようにして下げていくことが可能か検討した。

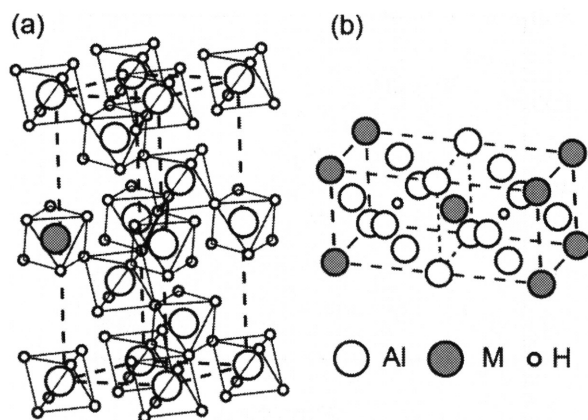


図4. 合成研究の対象とするアルミニウム基合金水素化物

3. アルミニウム基合金の水素化反応

アルミニウムの軽量性を活用し、かつ純アルミニウムの水素化に必要な0.7 GPa以下で水素貯蔵が可能な材料を実現させるための方針として、新規アルミニウム基合金水素化物を探索するというアプローチが考えられた。吸蔵水素と合金構成元素の原子数比(H/M)が大きく、常圧近傍での水素化が可能な合金水素化物が実現されれば、軽量で高体積密度の水素貯蔵材料実現へとつながる可能性がある。しかしながらアルミニウム基合金水素化物はこれまで SrAl_2H_2 [15]、 BaAlH_5 [16]などわずかな例が報告されているのみである。これはアルミニウムの水素親和性の低さだけではなく、アルミニウム基合金の表面に形成される化学的に安定な表面酸化膜が純アルミニウムの場合と同様に、合金の水素化反応を妨げているためと推察される。純アルミニウムの水素化を実現した著者らの高温高压法により新規アルミニウム基合金水素化物が実現できる可能性がある。現時点では常温常圧下で安定な新規アルミニウム基合金水素化物の実現には至っていないが、いくつかの予備的な成果がでているので本稿で紹介する。

著者らはアルミニウム基合金の水素化物を探索する上で、その対象を大きく2種類に分類した:(1) AlH_3 と同じ結晶構造を有する $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_3$ 水素化物(図4.(a))、(2) AlH_3 と異なる結晶構造を有する $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_y$ 水素化物(図4.(b))である。

$\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_3$ 水素化物の探索では、 AlH_3 中のアルミニウムの一部を異種金属Mで置換することで AlH_3 の熱力学的安定性をコントロールすることを目指している。同様の試みは過去にも行われているが成功の報告は無い[17]。著者らもAl-M (M: Mg, Si, Ti, Ga, Zr, Pd)系において、異種元素Mを2~3at.%を含むアルミニウム基固溶体合金の水素化を試みたが、水素化物が生成した場合でも部分置換は達成されず、いずれも純粋な AlH_3 が生成された。

AlH_3 中のAl-H間の結合は、共有結合的性質を有することが実験的に明らかにされている[18]。同様の結合様式をもち水素が6配位した8面体構造をとることができる金属元素を見いだせれば、 AlH_3 中のアルミニウムの部分置換が実現できるかも知れない。残念ながら現時点では有望な金属種は特定できていないが、金属-水素間の結合様式は圧力によって変化する可能性もあるため、引き続き高温高压下での探索を進める予定である。

AlH_3 と異なる結晶構造を有する $\text{Al}_{1-x}\text{M}_x\text{H}_y$ 水素化物の探

素では、おもにアルミニウムと第3周期遷移金属からなる金属間化合物を出発物質として実験を進めている。ここではアルミニウム基合金の侵入型水素化物の実現の可能性を調べている。アルミニウム基合金の水素化物は、前述のようにそもそも報告例が少ないが、遷移金属、希土類およびそれらの合金で報告されているような侵入型水素化物の報告が無いためである。高温高圧下で Al_3Ti 合金の水素化に成功したので、この結果について紹介する[19]。

Al_3Ti 合金は安定な金属間化合物で、面心立方格子を基礎とする D0_{22} 型長周期構造を有している(図4.(b)で水素原子を取り除いた構造)。アルミニウムは著者らが一連の研究を行っている10 GPa以下の圧力領域では面心立方構造をとる。アルミニウムは水素化反応によって AlH_3 を生成する温度圧力条件でも水素をほとんど固溶しない。類似の構造を有する合金で水素化物が生成するのか、生成する場合はその安定性はどのようにになっているのかを明らかにすることを目的として、 Al_3Ti 合金の水素化実験を行った。

Al_3Ti 合金を室温で10 GPaまで加圧した後に加熱した際の粉末X線回折プロファイルを図5に示す。約400°Cで内部水素源から水素が放出され、試料が水素流体中に保持された。10 GPa, 300°Cで測定されたブラッグピークは D0_{22} 構造の Al_3Ti および試料カプセルであるBNで全て指数付けができた。図5.に示された通り、加熱過程においても試料の構造相転移などは観察されなかった。

得られた粉末X線回折プロファイルから D0_{22} 構造の格子体積を算出し温度に対してプロットしたものを図6.黒

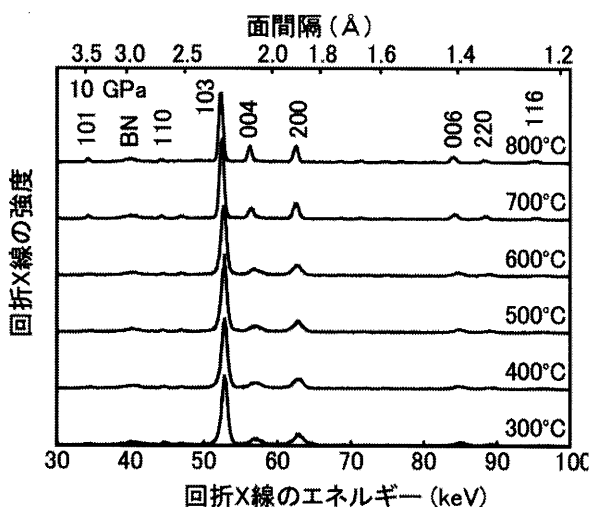


図5. Al_3Ti 合金を水素流体中で加熱した際の粉末X線回折プロファイルの温度変化

丸で示す。比較のため、試料を水素流体なしの状態でも測定した結果を白丸で示す。試料を水素流体中に保持し加熱した場合、約630°Cまでは格子の様な膨張が観察された。これは格子の熱膨張によるものである。約630~650°Cの温度領域で熱膨張の傾向から外れて、格子の不連続な膨張が観察された。650°C以上では再び熱膨張による様な格子膨張が観察された。この不連続な格子膨張は試料を水素流体なしの条件で加熱した場合には観察されず、 Al_3Ti が水素化したことによるものと結論づけられた。 Al_3Ti の水素化反応は8GPa, 700°Cの温度圧力条件下でも観察された。

生成した水素化物は脱圧過程で水素を放出し、常圧下には回収できなかった。このため水素量の測定は行っていない。 Al_3Ti の格子体積の変化量と遷移金属の水素化反応時の水素量と格子体積の関係から水素量を粗く見積ると、 $\text{H/M} \sim 0.1$ 程度と算出された。

以上の様に新規アルミニウム基合金水素化物を探索する上での予備的な結果として、高圧下でのみ安定ではあるが、侵入型のアルミニウム基合金水素化物の実現に成功した。しかしその水素量は $\text{H/M} \sim 0.1$ 程度と少ないことも明らかになった。面心立方格子を有するアルミニウムが水素をその格子中にほとんど固溶しないことと Al_3Ti 水素化物の結果を併せて考えると、面心立方構造と類似の構造を有するアルミニウム基合金の水素化物は常圧近傍での安定性は低く、水素量も多くはならない可能性がある。従って常圧近傍で安定な新規アルミニウム合金水素化物の探索を行う上では面心立方構造とは異なる結晶構造を有する合金を出発物質とすることが有効であると考えられる。水素貯蔵材料としての利用の可能性も考慮すると、

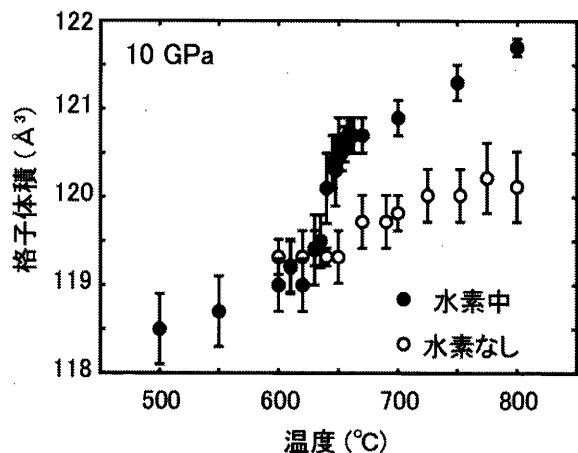


図6. Al_3Ti 合金を水素流体中および水素流体なしの条件下で加熱した際の格子体積の温度変化

アルミニウムと比較的軽量な第3周期遷移金属からなるアルミニウム基合金が対象となり、このような物質系について現在研究を進めている最中である。

4. 結語

本稿では高温高压下でアルミニウムの水素化反応を実現しその反応過程を調べ、得られた知見をもとにアルミニウム基合金水素化物の探索を行っている著者らの一連の研究について紹介した。常温常圧下に回収可能な安定なアルミニウム基合金水素化物の実現にはまだ至っていないが、高温高压法によりこれまで報告の無かった侵入型のアルミニウム基合金水素化物が実現できることを明らかにした。本稿で述べた通り、面心立方構造とは異なる構造を有する金属間化合物の水素化反応を今後も引き続き進める予定である。この研究により新規アルミニウム基合金水素化物が実現できれば、貯蔵材料開発のみならず基礎物理的にも重要な情報が得られるようになると期待される。また AlH_3 のアルミニウムの部分置換は依然として非常に困難な目標であるが、理論計算による予測をもとに高温高压下での探索研究を続ける予定である。

謝辞

本研究は「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」のもと、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たものです。

参考文献

- J. Graetz, J. J. Reilly, V. A. Yartys, J. P. Maehlen, B. M. Bulychev, V. E. Antonov, B. P. Tarasov and I. E. Gabis: *J. Alloys Compd.*: **509S**, S517-S528(2011)
- S. Orimo, Y. Nakamura, T. Kato, C. Brown and C. M. Jensen: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*: **83**, 5-8 (2006).
- F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Reigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, R.D. Schmidt, J.A. Snover, K. Terada: *J. Am. Chem. Soc.*: **98**, 2450-2453(1976).
- S. K. Kononov and B. M. Bulychev: *Inorg. Chem.*: **34**, 172-175(1995)
- M. Tkacz, S. Filipek and B. Baranowski: *Pol. J. Chem.*: **57**, 651-653(1983)
- H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.*: **93**, 151918(2008)
- H. Sugimoto and Y. Fukai: *Acta Metall. Mater.*: **40**, 2327-2336(1992)
- W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamanaka, T. Okada and O. Shimomura: *J. Phys. Condens. Matter.*: **14**, 10497-10504(2002)
- Y. Fukai and N. Okuma: *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2*: **32**, L1256-L1259(1993)
- A. Kamegawa, Y. Goto, R. Kataoka, H. Takamura and M. Okada: *Renewable Energy*: **33**, 221-225(2008)
- D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama and T. Sakai: *J. Alloys Compd.*: **361**, 252-256(2003)
- N. Takeichi, J. Yan, X. Yang, K. Shida, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Kuriyama and T. Sakai: *J. Power Sources*: **210**, 158-162(2012)
- H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: *Appl. Phys. Lett.*: **94**, 151915(2009)
- H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, D. Kawana, T. Watanuki, Y. Katayama and K. Aoki: *J. Alloys Compd.*: **496**, L24-L28 (2010)
- F. Gingl, Y. Vogt and E. Akiba: *J. Alloys Compd.*: **306**, 127-132(2000)
- X. Liu, K. Asano and E. Akiba: *J. Alloys Compd.*: **477**, 744-748(2009)
- V. Iosub, T. Matsunaga, K. Tange, M. Ishikiriyama and K. Miwa: *J. Alloys Compd.*: **484**, 426-430(2009)
- Y. Takeda, Y. Saitoh, H. Saitoh, A. Machida, K. Aoki, H. Yamagami, T. Muro, Y. Kato and T. Kinoshita: *Phys. Rev. B*: **84**, 153102(2011)
- H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: *Matter. Trans.*: **52**, 602-604(2011)