

高輝度放射光を用いた水素と材料の 相互作用の実験的解明

町田晃彦* 齋藤寛之*
松村大樹* 竹田幸治*

1. はじめに

高性能水素貯蔵材料開発に対して、水素濃度(密度)、安定性、耐久性、反応速度における性能向上が重要な課題である。水素貯蔵材料として水素貯蔵合金、化学系水素化物、吸着系材料等が実用候補であり、それらについて広く研究が行われている⁽¹⁾。これらの材料中において水素とその周りの原子との相互作用は水素貯蔵材料の性能に大きく影響していると考えられる。水素吸蔵合金を例にとるとその水素吸蔵過程は、水素分子の金属表面での解離、表面から内部への拡散、水素固溶体の形成、そして水素化物の形成と進行する。この過程は水素と周りの金属との結合の再編過程であるという見方ができる。したがって反応過程に支配的な水素と材料の相互作用(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ると考えられる。

放射光は物質中の原子間の結合状態を詳細に調べる有力なツールの一つであり、構造だけでなく化学結合状態の解明にもその威力を発揮する。我々は嶺新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)の委託事業「水素貯蔵材料先端基盤研究事業(HYDRO-STAR)」において、大型放射光施設 SPring-8 の優れた光源特性を活かした水素貯蔵材料研究を展開してきた。高輝度放射光を利用することによって、化学反応(水素化反応)に伴う構造や電子状態変化を詳細に測定することが可能となる。しかし水素はその電子数が1でありX線の散乱断面積が小さいため、物質中の水素を観測することは高輝度放射光でも非常に困難である。粉末X線回折パターンを最大エントロピー法によって解析し水素原子の電子状態密度の導出に成功した例はMgH₂があるが⁽²⁾、より重い金属からなる合金材料に対してはそれも難しいだろう。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、放射光を利用することで水素化に伴う構造変化、電子状態などの変化を精密に測定することが可能になる。

放射光利用としては、高分解能X線回折パターンによって詳細に結晶構造を調べることが最も一般的な手法である。結晶構造以外にも、X線吸収分光など分光法を利用することで水素化に伴う電子状態変化などを調べることが可能である。電子状態の研究は基礎物性研究との認識から、材料研究へはこれまであまり適用されてこなかった。しかしながら水素化による電子状態の変化は、水素とその周りの原子との結合状態の変化に起因していると考えられるため、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の解明にかかわる知見を与えることが期待される。これらは新規高性能水素貯蔵材料の開発にとって必要不可欠な情報である。本稿ではSPring-8の放射光利用による水素貯蔵材料研究に有効な装置・技術の開発やそれらを利用した研究の幾つかについて紹介したい。

2. X線回折によるその場観察

水素を多量に吸蔵した状態、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重要な知見を与える。水素吸蔵合金ではその多くが水素圧力下でのみ水素化物としての状態を安定に保持できる。このため、多量の水素を吸蔵した状態の研究には水素圧力下でのその場観察が必要である。水素化物の研究において、その場観察は大別して二種類がある。一つは水素雰囲気下のある温度・圧力平衡状態の観察、もう一つは水素を吸蔵・放出している過程、すなわち平衡状態に至る過程の観察である。前者について特に数GPaという高圧力下での測定に対して、また後者については反応過程の時分割測定に対して高輝度放射光X線が威力を発揮する。

高温高圧力下では水素流体の化学ポテンシャルが増大し金属との反応性が著しく増加する。このため常圧近傍では実現されなかった水素化反応の実現が期待される。このような高温高圧力下における水素化反応を利用した新規水素化物の探索は以前から進められている⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。ここでは高温高圧力下におけるAlの水素化反応の放射光X線回折その場観察につ

* 嶺日本原子力研究開発機構 量子ビーム応用研究部門; 副主任研究員(〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1)
Advanced Research on Hydrogen-Metal Interactions of Hydrogen Storage Materials Using Synchrotron Radiation X-rays; Akihiko Machida, Hiroyuki Saitoh, Daiju Matsumura, Yukiharu Takeda (Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Sayo, Hyogo)

Keywords: hydrogen storage materials, synchrotron radiation X-rays, in-situ measurements, X-ray diffraction, XAFS, Soft X-ray emission spectroscopy, Soft X-ray absorption spectroscopy

2013年1月16日受理[doi:10.2320/materia.52.337]

いて紹介する。本手法を用いることで、水素化反応パスやメカニズムについての知見を得ることが可能となった。

AlH_3 は軽量かつ水素を多量に含む化合物であり、水素貯蔵材料として有望視されている物質の一つである。多くの水素吸蔵合金が数 MPa の水素ガス中での直接反応によって水素化するのに対して、Al は水素ガス圧力下では水素化することができない。熱力学的には 1 GPa 以上の水素ガス(流体)圧力下で水素化すると予想されるが、これまでに直接反応による AlH_3 の合成は報告されていない。これは Al 金属表面に形成される不動態皮膜(酸化膜)が水素化反応を妨げる一つの要因であると考えられ、直接反応を実現するにはこの酸化膜の影響を如何にして低減させるかが鍵となる。本研究では、数百 $^{\circ}\text{C}$ 、数 GPa という高温高压下において極めて反応性が高い水素流体状態を実現し、水素流体中に浸された Al との直接反応によって AlH_3 を合成することに初めて成功した⁽⁶⁾。放射光 X 線を利用した反応過程のその場観察測定の結果、Al 表面の酸化膜の影響が抑制され、水素化反応が進行することが示された。

水素流体中の Al の水素化、脱水素化反応過程は SPring-8 のビームライン BL14B1 に設置されたマルチアンビルプレスと呼ばれる高压発生装置を用いたその場 X 線回折実験によって観察された。実験の詳細については他の解説等を参照されたい⁽⁸⁾。高温高压実験では試料の周りは圧力発生や加熱、試料の密閉に必要なパーツで覆われているが、高輝度放射光 X 線は高温高压実験用セルを透過することができるため、試料からの粉末 X 線回折パターンを測定することが可能である。図 1 に 10 GPa において Al を水素化・脱水素化・再水素化した際のその場観察 X 線回折パターンを示す。室温から 650 $^{\circ}\text{C}$ まで加熱した段階では AlH_3 の生成は観測されないが(a)、650 $^{\circ}\text{C}$ で約 20 分保持した後に $\alpha\text{-AlH}_3$ の回折線が出現し、時間の経過とともに強度が増加した(b)。以後、 AlH_3 は $\alpha\text{-AlH}_3$ のことを示すものとする。800 $^{\circ}\text{C}$ まで昇

温したところ AlH_3 からの回折線はすべて消失した(c)。これは生成した AlH_3 が Al と水素流体に分解したことを示している。試料を再び 650 $^{\circ}\text{C}$ まで冷却したところ、Al が再水素化されたことが確認された(d)。また Al を 10 GPa, 650 $^{\circ}\text{C}$ の水素流体中で 24 時間処理することで、高压セル中の約半分の体積の Al を水素化することに成功した⁽⁹⁾。得られた AlH_3 は無色透明の結晶で、その結晶粒の大きさは数 μm から数十 μm である。高温高压下合成法では、多量の水素化物の合成は困難であるが、生成物は純度が高く結晶性が良い。そのため水素結合状態や水素放出温度などの材料物性研究に有用であると考えられる。実際に後述の電子状態観測には高温高压合成によって得られた AlH_3 を使用している。

高温高压力下で水素化・脱水素化サイクルの観測、水素化反応状態図の作成⁽⁶⁾、また水素化の前駆現象と見られる Al 金属結晶の微細化過程の観測⁽¹⁰⁾などによって、Al をベースにした新規水素貯蔵合金の開発に向けた基礎的な知見の蓄積をすることに初めて成功した。また本手法は日本アルミニウム協会の協力を得て、車載用の高压水素タンクのライナー材として使用されている A6061-T6 合金にも適用され⁽¹¹⁾、その水素化条件を明らかにするなど水素貯蔵材料研究に留まらず広く水素関連技術の開発研究に貢献している。

また、水素吸蔵・放出過程の結晶構造変化は主に反応メカニズムに対して重要な知見を与える。ここでは放射光 X 線による金属格子の変化に着目した相変態の研究を紹介したい。水素貯蔵材料の性能を評価する際に圧力-組成等温曲線上の水素平衡圧下での状態観測も重要であるが、水素の導入から平衡圧に達するまでの過程を知ることも必要である。そのため合金から水素化物を形成する過程の構造変化をリアルタイムで観測するシステムをビームライン BL22XU に構築し、水素吸蔵過程の構造変化を時分割で観測することを可能にした。装置の詳細についてはここでは割愛させて頂く。試料容器に封入する粉末試料は約 100 mg で放射光 X 線回折測定には十分な量であることはもちろんのこと、水素吸蔵に伴う圧力変化も観測可能である。しかしながら圧力変化は試料全体のマクロな変化を観測しているのに対し、回折パターンの変化は封入した試料の一部、X 線が照射されている部分の変化を観測しているため、それらの時間変化は必ずしも一致しない。このため現時点では吸蔵された水素量との関係にまで踏み込んだ議論をすることは難しい。しかしながら、水素吸蔵過程の相変化に関する詳細な情報だけでも反応速度を向上させるため物質設計に新たな知見を与えることが期待される。

水素吸蔵過程の時分割 X 線回折実験の例として $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ 合金の結果を紹介したい。 LaNi_5 の Ni の一部を Al 等で置換することによって水素化特性が大きく変化することが知られているが⁽¹²⁾⁽¹³⁾、本研究では特に水素化物形成過程で出現する中間状態(固溶体と水素化物の間の格子体積を持つ状態)に着目し、水素吸蔵過程の研究を実施した。 $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ では LaNi_5 の 80 $^{\circ}\text{C}$ の平衡水素圧力下で観測されている中間状態⁽¹⁴⁾が同様の条件で観測されていない。 LaNi_5 では室温

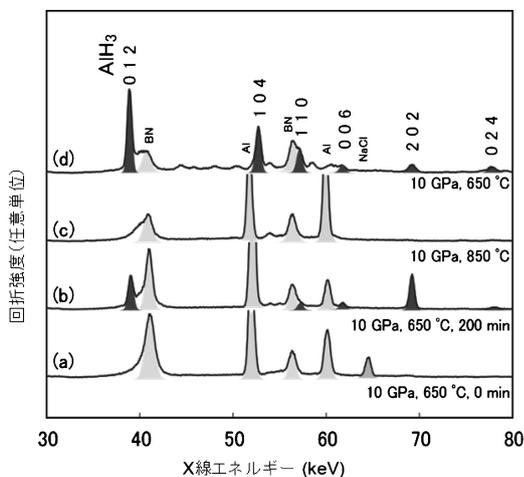


図 1 放射光 X 線回折その場観察により得られた Al の水素化・脱水素化・再水素化反応過程の X 線回折パターン。

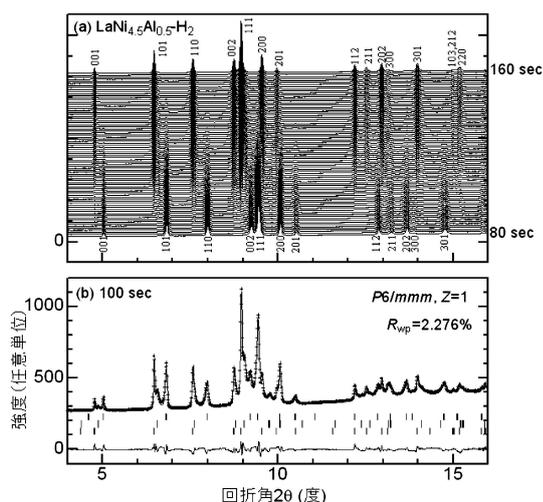


図2 (a) $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ の水素固溶体相から水素化物相へ相変態が進行している水素吸蔵過程の時分割 X 線回折パターン. 毎秒 1 フレームの速度で測定している. 右に示した時間は試料セルに水素を導入してから経過時間. (b) 100 秒経過時の回折パターンの Rietveld 解析結果.

以下での水素吸蔵過程の時分割 X 線回折測定によって中間状態が観測されているが^{(15)–(17)}, $\text{LaNi}_{4.5}\text{Al}_{0.5}$ においては本研究によって LaNi_5 と同じように中間相が過渡的に形成されることが示された. 図 2 (a) に固溶体相から水素化物相へ相変態が進行している過程の時分割 X 線回折パターンを示す. 時間は試料セルに水素を導入してから経過時間である. 試料セルの窓材としてカプトンを使用しているため, 試料以外の回折は出現しない. そのため相変態を明瞭に捉えることが可能であり, 構造解析が容易になる. 図 2 (b) にはその解析の一例を示すが, 固溶体と水素化物の中間の格子体積を持つ中間状態が形成されていることが分かる.

中間状態の形成がその水素吸蔵放出速度に影響を及ぼす可能性は否定できない. 過渡的な状態を経由することによる反応速度への影響についてはさらに研究を進める必要がある. この合金系に限らず, 放射光を利用した時分割 X 線回折による構造研究は, 水素を吸収しているまさにその過程では実際どのような変化が生じているか, そこには反応速度等に影響を及ぼす因子が潜んでいるのか, という平衡圧下の測定だけでは分からなかった疑問の解明に有効なことは間違いない.

3. X 線吸収分光によるその場観察

X 線吸収分光法である X 線吸収微細構造 (X-ray Absorption Fine Structure, XAFS) 測定では, 前述の X 線回折法では長距離秩序を持った結晶の平均構造が得られるのに対して, sub-nm 程度の結合距離以内のみに敏感な局所構造に関する情報が得られる. このため, 溶液, アモルファス, 微粒子等の, 長距離秩序構造を持たない物質に対して, 大きな威力を発揮する手法である. また元素選択的であるため, 複数の元素からなる物質に対しても, ある特定の元素に対する局所構

造を調べることが可能である. 水素吸蔵合金は一般的に多数の金属元素から構成され, また化学系水素化物等はカイネティクス向上のために微量添加物を使用するが, こうした複雑な物質・材料系に対して XAFS 法はその特性の鍵となる元素に着目した情報を得ることができる.

Photon-in Photon-out の手法である XAFS 法は侵入長が長く, 特に透過法による測定では試料全体を平均化しているとみなせるため試料表面の影響が無視できる. また硬 X 線を利用した XAFS 測定は一般的に試料の環境 (雰囲気) に依らないことも, その場観察測定の適用を比較的容易にしている. このため XAFS 法は水素を吸蔵・放出している過程の元素選択的な電子状態や局所構造変化のその場観測に有効である. 分散型光学系を利用すれば 100 Hz レベルで XAFS スペクトルの連続測定も可能である^{(18) (19)}. ビームライン BL14B1 においては水素放出過程における局所構造変化と水素放出温度特性とを直接的に関連付けるために, XAFS 測定とガス質量分析を同時測定するシステムを構築した. このシステムを利用した研究例として, ここでは $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ への Ti 化合物添加効果について紹介したい.

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ は 15% もの高い水素重量密度を持つ有力な水素貯蔵材料候補の 1 つであるが, 水素放出温度が 350°C 程度であるため, 実用するにはこれを大幅に低下させる必要がある. $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対して TiCl_3 を添加させると, 水素放出開始温度が大きく低下し 150°C 程度になることが Li らにより明らかにされた⁽²⁰⁾. しかしながら添加物がどのように水素放出温度低下に寄与するかは不明であった. そこで本研究では 10 mol% TiCl_3 を添加した $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に対して XAFS 測定を実施し, 微量添加物である TiCl_3 の効果について調べた⁽²¹⁾. XAFS と水素放出曲線の同時測定の結果を図 3 に示す. 水素放出曲線には $100\text{--}150^\circ\text{C}$ の低温放出ピークと, $350\text{--}370^\circ\text{C}$ の高温放出ピークが存在する. TiCl_3 添加によって低温放出ピークが新たに現れるが, 高温放出ピークの出現温度は無添加の $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ とほとんど同じである. XAFS 測定によって得られた Ti 吸収端エネルギーに着目すると, $100\text{--}150^\circ\text{C}$ にかけて大きく変化しており, 水素放出曲線の低温放出ピークに位置も幅もほぼ一致する. 一方で高温放出ピークに対応する温度領域では Ti 吸収端位置がほとんど変化していない. XAFS スペクトルの詳細な解析の結果, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の中に Ti が部分的に入り込み, 一部の Ti が $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ の局所構造を取っていることが明らかになった. 水素放出温度の低下は局所的な $\text{Ti}(\text{BH}_4)_3$ の分解に起因していることが XAFS 測定により示された.

また添加された TiCl_3 は 10 mol% の量であったにもかかわらず, 低温放出ピークで生じている水素量は全体の 3 割ほどに達している点にも注目したい. これは $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 内に固溶した Ti は配位している $[\text{BH}_4]^-$ を分解して水素を放出させるのみならず, その周辺の Mg に配位している $[\text{BH}_4]^-$ からもある程度水素を放出させることを示唆している. これは添加物の影響が添加量以上にその周囲にまで及んでいると考えることができる.

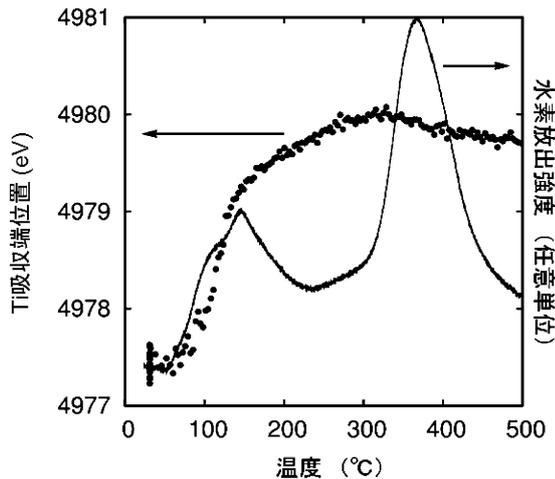


図3 10 mol%TiCl₃を添加したMg(BH₄)₂の水素放出過程のTi吸収端でのXAFS測定と水素放出曲線の同時測定結果。

水素放出特性の改善を目論んで微量に添加されたTiCl₃はボールミリングによる混合によってTi(BH₄)₃といった異なる局所構造に変質していた。自らの構造を大きく変化させるTiCl₃という添加物は、触媒の元々の定義である「自らの状態を変化させずに反応を促進させるもの」には当てはまらない。しかし、微量添加物による性能向上を広い意味での触媒と捉え、「自らの形を積極的に変えて材料内に侵入し性能の向上をもたらす」という、より進んだ概念を構築することが可能であると考えている。

4. 軟X線分光法による電子状態の解明

ここまでは一般的によく利用されているX線回折法およびXAFS法による構造研究を紹介してきた。ここでは、放射光を利用研究の一つの特長である電子状態研究について紹介したい。

軽元素系水素化物は高重量密度を持つ水素貯蔵材料の候補として期待されている。軽元素系水素化物は一般に絶縁体であるため、電子状態の代表的な研究手法である光電子分光法は試料の帯電による影響のため困難であり、実験的な研究例はほとんど見られない。このような絶縁体の軽元素系水素化物の電子状態研究に対して、軟X線発光分光および全蛍光収量法による軟X線吸収分光法を適用しその有効性を示すことに成功した。

発光分光法では占有状態、吸収分光法では非占有状態の部分状態密度を得ることができる。軟X線発光分光は物質に軟X線を照射することにより生成された内殻正孔に価電子帯から電子が遷移した際に放出する蛍光のエネルギー分布を分析することにより、価電子帯の電子状態を実験的に調べる測定手法である。放出された光を検出する測定のため、絶縁体に対しても測定を行うことが可能である。固体中への軟X線の侵入深さは数十から数百nmであるため、固体のバル

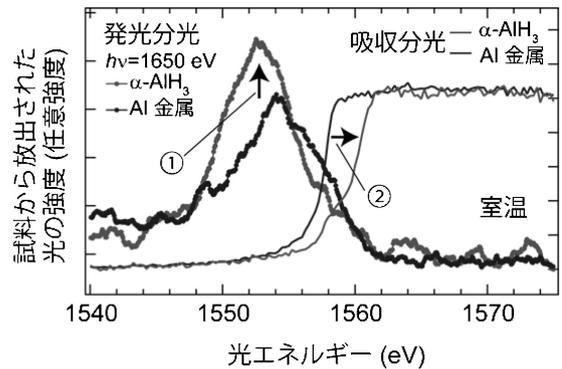


図4 AlとAlH₃の軟X線発光分光スペクトルと内殻吸収分光スペクトル。

ク的な電子状態を有効に調べることができる。一方で吸収分光では非占有準位伝導帯の電子状態が実験的に得られる。この場合も全蛍光収量法を用いて測定を行うことにより、絶縁体試料のバルクの電子状態を測定することが可能となる。これらの手法を代表的な軽元素系水素化物であるAlH₃⁽²²⁾とLiNH₂⁽²³⁾に適用し、その電子状態を実験的に調べることに成功した。ここではAlH₃の結果について紹介したい。

AlH₃の電子状態については、多数の理論研究があるにもかかわらず、イオン結合的か共有結合的かという問題の決着がつかないままだった。実験的にその解決を図るため水素原子との結合に重要な役割を果たすと考えられるAl 3*p*電子状態に注目し、軟X線発光分光および吸収分光実験をビームラインBL27SUにおいて実施した。図4に測定したAlとAlH₃の発光スペクトルと吸収スペクトルを示す。これらはAl 3*p*電子状態を反映しているが、AlとAlH₃のスペクトルには主に2点の明確な違いが観測された。一つはAlに比べAlH₃はAl 3*p*電子状態の状態密度が増加していること(矢印①)、もう一つはAlH₃にはエネルギーギャップが形成されていること(矢印②)である。仮にAlH₃がイオン結合性であれば、電気陰性度がAlよりも大きい水素にAl 3*p*電子が移動するためAl 3*p*の状態密度が減少すると予想されるが、実験結果はその逆である。したがって完全なイオン結合であるという描像は本結果によって直ちに否定されることになる。

これまでの理論研究ではAlH₃だけを対象にしており、母物質であるAlとの比較で電子状態がどのように変化するかを調べていなかった。実験の結果を踏まえ、Al金属とAlH₃の電子状態をバンド計算でそれぞれ求め、Al 3*p*電子状態がどのように変化するかを調べた。その結果、水素化物が形成されることによりAl 3*p*電子の増加、エネルギーギャップの形成という実験結果を定性的に説明できることが明らかになった。この結果はAlH₃でのAlと水素の結合においては、共有結合が重要な役割を果たしていることを示すものである。

軟X線発光分光および全蛍光収量法による吸収分光によって、これまで電子状態の測定が困難であった絶縁体の軽金属水素化物の電子状態を初めて実験的に明らかにすることが

