

放射光その場観察を用いた高温高压下での新規金属水素化物合成

齋藤寛之

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

高木成幸

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

青木勝敏

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

折茂慎一

東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 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

要旨

高温高压合成法は新規物質実現のための有効な方法の一つである。合成パラメータに圧力が加わることが新規物質の実現を可能にするが、同時に合成条件の探索を困難にする。ここで放射光粉末 X 線回折法による高温高压その場観察を利用することで、合成条件の探索のみならず、反応プロセスの解明、生成物の熱力学的安定性の評価などが可能となり、得られた情報をもとにして合成研究を迅速に進めることが可能となる。これらの研究においては理論計算の支援が極めて有効である。本稿では著者らが進めている高温高压下での新規金属水素化物合成研究の中から、特に放射光その場観察が有効に利用された最新の成果を紹介する。

1. はじめに

温度とともに物質の状態を決定する示強量である圧力を合成パラメータとする高温高压合成法は新規物質探索のための非常に有効な方法の一つである¹⁻³⁾。よく知られた例としてダイヤモンドや立方晶窒化ホウ素などの超硬質材料の合成が挙げられる。これらの超硬質材料は実際に高温高压法によって工業的にも生産されている。ここでは圧力誘起の構造相転移で実現される高压相を準安定状態として常圧下に回収するというメカニズムにもとづいて合成がなされている。同様の高压相を回収する方法によって超硬質材料のみならず超伝導体や誘電体など多種にわたる機能性材料が合成されその物性研究が進められている。また構造相転移以外にも圧力を加えることにより常圧近傍では生じることの無い反応が進行するようになり、それを利用した新規物質合成も可能となる。本稿で紹介する金属の水素化反応もその一例である。高温高压合成の利点は圧力の制御による熱力学的安定状態の変化だけではない。試料が超高压下で密閉されていることから、蒸気圧が大きく異なる元素を反応させることが可能となったり⁴⁾、硬く焼結した多結晶試料を得ることが可能となる⁵⁾。それらの効果を利用した合成研究も進められている。

高温高压合成法では圧力を合成パラメータに加えること

で物質探索の自由度を増やしているわけであるが、これは同時に合成条件の探索や最適化を困難にもしている。例えばある新規物質の合成を目指してその条件探索を行う場合、理論計算による予測などである程度の合成条件が情報として与えられたとしても、温度圧力条件を少しずつ変えながら実験を行い、常温常圧下に回収された試料を分析し目的とする物質が得られているか評価するといった作業の繰り返しを避けることはできない。さらには実際の合成においては反応時間や温度履歴も合成の可否に影響を及ぼすため、合成条件の探索に必要な高温高压実験の回数は膨大なものとなる。高温高压合成実験においては温度圧力発生技術的な困難さや、実験に単純に手間がかかるといった問題もある。以上のことから高温高压合成法は新規物質探索に有効ではあるものの、誰もが簡単に実現できる方法とはなっていない。これらが原因となって高温高压合成法の可能性が最大限に生かされているとは言えないのが現状である。

以上の高温高压合成法の問題を解決し、その利用研究をより広範囲に展開することを目的として、著者らの研究グループでは放射光その場観察を援用した合成研究を進めている。詳細は後述するが、放射光を用いた粉末 X 線回折測定により高温高压下の試料の構造情報を“その場”で得ることが可能となる。これにより温度や圧力条件を変えな

から試料の反応が進行していく様子をリアルタイムでとらえることが可能となる。一回の高温高圧実験で得られる情報量が飛躍的に増大するため、少ない実験回数で合成条件の探索や最適化が迅速かつ効率的に進められるようになる。

本稿では放射光その場観察を用いた高温高圧合成研究の例として、著者らが進めている新規金属水素化物合成研究の成果について紹介する。本稿ではキュービックマルチアンビル装置と呼ばれる高圧装置を用いた金属水素化物研究についてのみ記述しているが、ダイヤモンドアンビルセルとよばれる高圧装置を用いた金属水素化物の物性研究も放射光を用いて精力的に進められている。ダイヤモンドアンビルセルを用いた金属水素化物研究については参考文献⁶⁾などを参考にさせていただきたい。なお本稿で紹介するそれぞれの研究例の中でも実例を示しているが、放射光その場観察を用いた高温高圧合成研究においては、理論計算による合成条件の予測や実験データを解析するための支援が非常に有効であることをここで強調しておきたい。

2. 高温高圧下での金属の水素化実験

高温高圧発生にはキュービックマルチアンビル装置⁷⁾を用いた。本装置の模式図を Fig. 1 に示す。この装置では油圧によって発生された1軸の力を45°の斜面を有する2個の金型と4個のサイドブロックと呼ばれるくさび形金属ブロックの組み合わせで直交する3方向の力に変換する (Fig. 1(a))。この力によって立方体形状の圧力媒体を6個の超硬製ピストンで等方的に圧縮することで、圧力媒体中の試料に超高圧を加えることが可能となっている (Fig. 1(b))。立方体圧力媒体の一辺の長さは超硬製ピストン先端のそれよりも50%程度大きくなっている (本稿で紹介する研究例ではピストンの先端が4 mm に対して立方体の一

辺が6 mm のものを使用)。ピストンが加圧と共に立方体圧力媒体の中心 (= 試料位置) に進むと、圧力媒体の一部がピストンとピストンの隙間に入りガスケットの役割を果たす。

このガスケット部分の一箇所 (Fig. 1(b)) では立方体の左側面) から試料に放射光白色 X 線を照射し、入射 X 線と反対側のガスケット部分から透過してきた回折 X 線を半導体検出器を用いてエネルギー分散法により測定することで、高温高圧下の試料の粉末 X 線回折プロファイルをその場観察することができる⁸⁾。本装置によって高温高圧下での試料の構造相転移や融解、そして合成反応による構造の変化が検出可能となる。発生圧力も、粉末 X 線回折測定により NaCl⁹⁾ などの圧力測定のための標準物質の格子体積を算出し、既に報告されている格子体積の温度圧力関係式 (= 状態方程式) を用いて算出する。本稿で紹介する実験結果はいずれも SPring-8 BL14B1 に設置された超高圧発生装置と放射光その場観察システムを用いて得られたものである。なお SPring-8 BL14B1 での実験においては、回折角を 6° に設定した場合、積算時間 15~120 sec 程度でおおよそ 30~120 keV のエネルギー領域の回折 X 線が測定可能である。これは面間隔 1~3.5 Å のブラッグピークが観察可能なエネルギー領域である。

立方体圧力媒体とそこに組み込まれた一連のパーツをまとめて高圧セルと呼ぶ。本研究で用いた高圧セルの模式図を Fig. 2 に示す。試料空間は $\phi 0.8$ mm 高さ 0.4 mm の円筒形状である。粉末試料を押し固めたものやパンチで打ち抜いた金属箔を出発物質として用いる。一般的にキュービックマルチアンビル装置を用いた高温発生では高圧セル中にヒータをセットし内熱方式による加熱を行う。本研究ではグラファイトで作製した円筒状のヒータを用いた。このヒータの上下にセットした電極と上下の加圧用の超硬製ピ

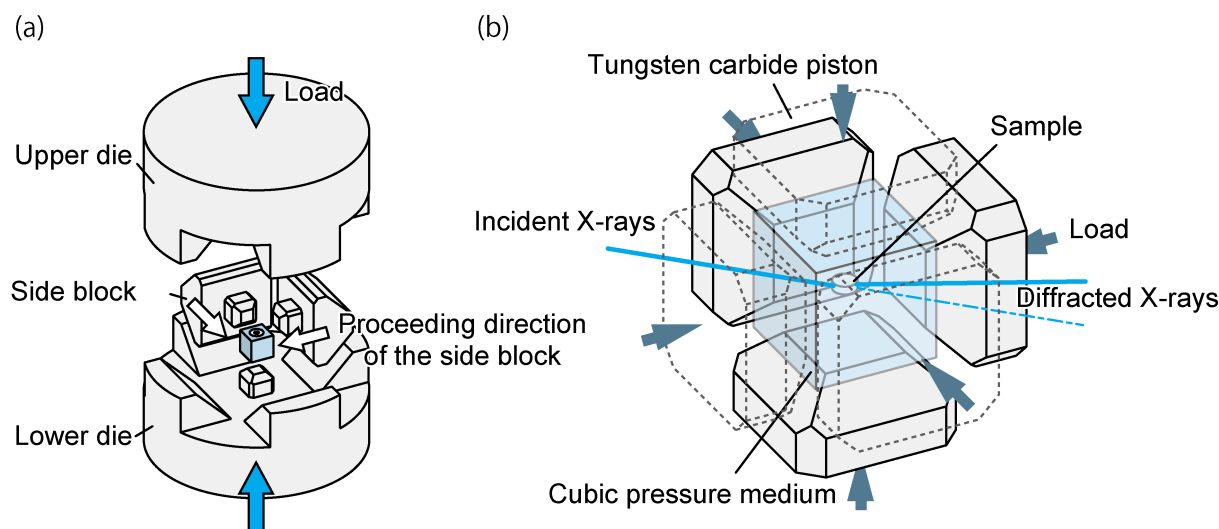


Fig. 1 Schematic of a cubic-type multi-anvil apparatus. (a) dies and side blocks and (b) a cubic pressure medium containing a sample squeezed by six pistons made of tungsten carbide.

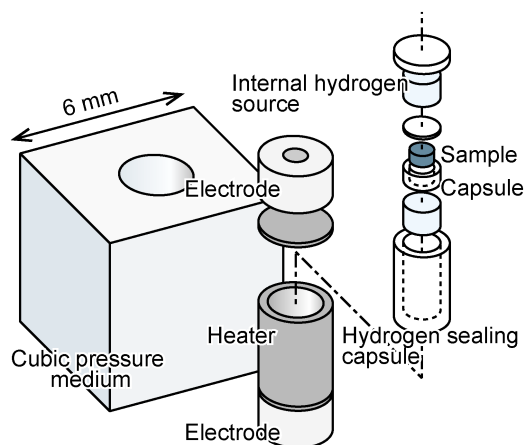


Fig. 2 Schematic of a high-pressure cell assembly designed for hydrogenation experiments. The sample capsule with the sample is placed in the hydrogen sealing capsule with two pellets of internal hydrogen source. The hydrogen sealing capsule is located in the cylindrical graphite heater. The heater is put in the hole drilled in the cube, where top and bottom side of the heater are contacted with electrodes for supplying electric current.

ストーンを通して電力をヒータに供給し、ジュール熱によって円筒ヒータの内部を加熱する。この装置では供給電力と発生温度がほぼ比例関係にある。このため、あらかじめ供給電力と温度の関係を決定しておき、この関係をもとに電力制御を行うことで温度制御に相当する操作が可能となる。本装置では最大10 GPa までの圧力下で約1000°Cまでの金属水素化実験が可能である。

キュービックマルチアンビル装置を用いた高温高圧下での金属の水素化には深井らによって開発された方法を用いた。この分野の研究は深井らの先駆的な研究から発展してきた¹⁰⁾。深井らは数 GPa 領域で金属を水素化する手法を開発し¹¹⁾、放射光その場観察による金属-水素系の高温高圧相図の決定や水素誘起の超多量空孔生成¹²⁾について報告をしている。この手法を用いた金属水素化物合成研究は他のグループによっても進められてきており、これまでに多くの新規水素化物合成の報告がなされている^{4,13)}。

高温高圧下で金属の水素化を行う上では、どのように試料を高温高圧の水素雰囲気下に保持するかがポイントとなる。深井らの手法では高温高圧下で水素を封じ込めるために岩塩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高圧下で加熱されると水素を放出する化合物からなる内部水素源を試料と共にセットする。高圧下で加熱により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ておく。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との接触が避けられ、水素化反応以外の化学反応を抑制することができる。本稿で紹介する研究例では内部水素源として NaBH_4 と $\text{Ca}(\text{OH}_2)$ の混合粉末を用いた。この内

部水素源を用いた場合は高圧下約400°Cで水素が放出され、試料が水素雰囲気下に保持される。

3. ペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 の生成過程

化学式 ABX_3 で表されるペロブスカイト化合物はその結晶構造およびその電子構造に由来する物性から多くの研究がなされている^{14,15)}。ペロブスカイト化合物の中では特に酸化物の研究が進んでおり、その高温高圧合成の報告も多くなされている^{16,17)}。酸化物に加え炭化物、窒化物、フッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物の中にもペロブスカイト構造をとるものがあることが報告されている。

酸化物と比べると、ペロブスカイト型水素化物 ABH_3 の報告例は少ない。その理由の一つとして電気的中性となる陽イオンの組み合わせが酸化物に比べて少ないことが挙げられる。しかしながらペロブスカイト型水素化物は水素貯蔵材料としての利用が期待できるだけで無く、水素を多量に含む材料での超伝導の実現といった観点からも興味を持たれている。

ここで著者らはこれまで報告例が無いアルカリ金属と遷移金属からなるペロブスカイト型水素化物の合成を試みた。合成においては第一原理計算による理論予測から水素化物が安定化する可能性のある物質を選択し¹⁸⁾、その結果をもとに実際に高温高圧下での合成実験を行った。また水素化反応過程を放射光その場観察により明らかにすることに成功し¹⁹⁾、新規ペロブスカイト材料設計・開発のための指針を得ることに成功した。以下にその結果を紹介する。

ペロブスカイト構造の A サイトと B サイトにそれぞれリチウムとニッケルを含む水素化物 LiNiH_3 の合成の実現可能性を評価した。第一原理計算による構造最適化の結果、 LiNiH_3 は理想的なペロブスカイト構造をとり、その格子定数は $a = 3.25 \text{ \AA}$ と見積もられた。次に LiNiH_3 とその分解反応によって生じると予想される LiH の標準生成熱をそれぞれ計算した。その結果 LiH の標準生成熱が -81 kJ/mol であったのに対して、 LiNiH_3 は -119 kJ/mol となり、ペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 の方が熱力学的に安定であるとの結果が得られた。そこで以下の水素化反応を仮定し、反応によるエンタルピー変化を計算した。



その結果、反応のエンタルピー変化は -38 kJ/mol H_2 と見積もられ、典型的な水素吸蔵合金である LaNi_5 の水素化反応のそれとはほぼ等しい値であった。このことから反応(1)により水素化物が合成できる可能性が高いと予測した。反応(1)の実現においては LaNi_5 の様な侵入型の水素化物と異なり、金属原子の拡散と再配列が必要なため、反

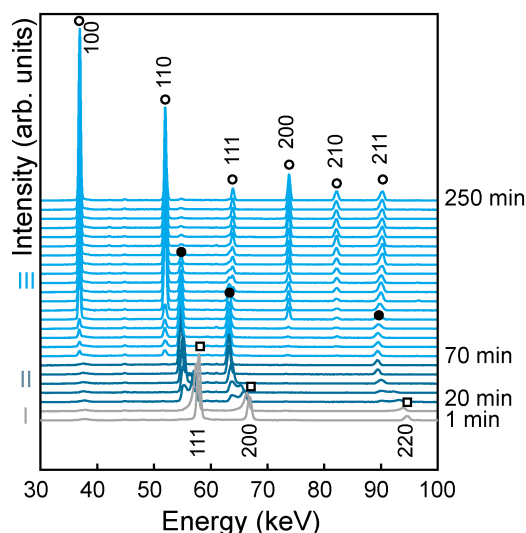


Fig. 3 Series of powder X-ray diffraction profiles taken during LiH and Ni mixture was hydrogenated at 3 GPa and 600°C. The profiles are drawn at a 10 min interval. Bragg peaks from NiH_x , $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$, and LiNiH_3 are indicated by open squares, closed circles, and open circles, respectively.

応が進行するためにはある程度的高温が必要になると考えられた。600°Cにおける反応(1)の平衡圧力を計算したところ約0.3 GPa という値を得た。この値よりも高圧の領域で反応(1)が実現できると予測した。

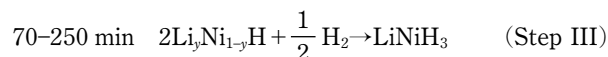
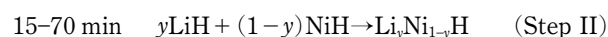
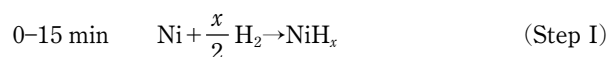
第一原理計算による予測にもとづき高温高圧合成を試みた。出発物質はLiHとニッケルの粉末を2:1で混合したものをを用いた。リチウムは試料容器である窒化ホウ素で完全に封じることが困難であるため余剰となるように混合した。この混合粉末をアルゴンガス雰囲気下で高圧セルにセットした。試料は室温で3 GPaまで加圧した後に600°Cまで加熱した。その後600°Cで250分水素流体中に保持し、水素化反応過程を放射光その場観察した。

LiHとニッケルの混合粉末試料を3 GPa, 600°Cで水素流体中に保持した際に、放射光その場観察により得られた粉末X線回折プロファイルを図3に示す。測定は1分毎に行っていたが、図3では10分毎のプロファイルを選択してプロットした。600°Cに到達直後にはfcc構造のニッケルからのブラッグピークが観察された(図3四角印)。なおリチウム及び水素の原子散乱因子はニッケルに比べて小さいため、LiHからの回折線は観察することはできなかった。時間の経過とともにニッケルからのブラッグピークが一様に低エネルギー側にシフトしていく様子が観察された。これはニッケルがつくる金属格子がfcc構造を保ったままで格子膨張していることを示しており、水素がニッケル格子中に侵入した NiH_x ($x < 1$)の生成を示すものである。

600°Cで試料を水素流体中に保持し15分経過後から、 NiH_x のブラッグピークの低エネルギー側に別のfcc構造からのブラッグピークが観察されはじめた(図3黒丸)。

このピークはリチウムとニッケルの固溶体合金の水素化物 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ から生じたものであった。時間の経過とともにこの $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ からのブラッグピークも低エネルギー側にシフトしながら、その回折強度が増加する様子が観察された。ここで観察された $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ はペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 の前駆体になっていると考えられた。

70分経過後から NiH_x および $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ とは異なるブラッグピークの生成が観察されはじめた(図3白丸)。これらのピークは単純立方格子で指数付けが可能であり、 LiNiH_3 の生成を示すものである。時間の経過とともに $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ のピーク強度の減少と LiNiH_3 のピーク強度の増加が進行し、250分後にはほぼ LiNiH_3 の単相になった。以上の結果をまとめると、 LiNiH_3 は以下の3段階の反応を経て生成していると説明できる：



ここで $x \leq 1$, $y \leq 0.5$ である。

次にペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 の生成過程における構造の変化を上述の3段階の反応過程に対応させて議論する。図4は LiNiH_3 生成過程における構造の変化を模式図で示したものである。はじめにStep Iでニッケルと水素が反応しfcc構造の NiH_x が生成した(図4(a))。次にStep Iで生成した NiH_x とLiHが固相反応しfcc構造の $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ が生成するStep IIが進行した(図4(b))。ここでfcc格子においてはbctの単位格子を取り直すことができることに着目する。このbctに取り直した格子中では、平均構造としてはリチウムとニッケルは正方晶格子のコーナーと体心位置をランダムに配置しているが、局所的にはニッケルが8個リチウムに囲まれた正方晶格子構造が実現される可能性がある。この仮想的な LiNiH_2 正方晶構造(図4(b'))は図からも明らかとなっており、ペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 と非常に構造が類似している。このことからStep IIIにおいては、局所的に生成した LiNiH_2 の水素化と正方晶格子から立方晶格子への変形により LiNiH_3 が生成し、時間の経過とともに LiNiH_3 が巨視的な量に成長すると推察した。反応に要した時間もこれらの構造変化に対応していると考えられる。すなわち、水素のみの拡散が必要なStep Iは最も進行が早く、続いてリチウムとニッケルの相互拡散が必要なStep IIが約60分程度の反応時間を要し、リチウム原子とニッケル原子の秩序化と正方晶から立方晶への格子変形が必要なStep IIIは180分と最もゆっくり反応が進行した。

Step IIIにおける $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ から LiNiH_3 への水素化反応では格子体積は 26.22 \AA^3 から 33.14 \AA^3 へと膨張してお

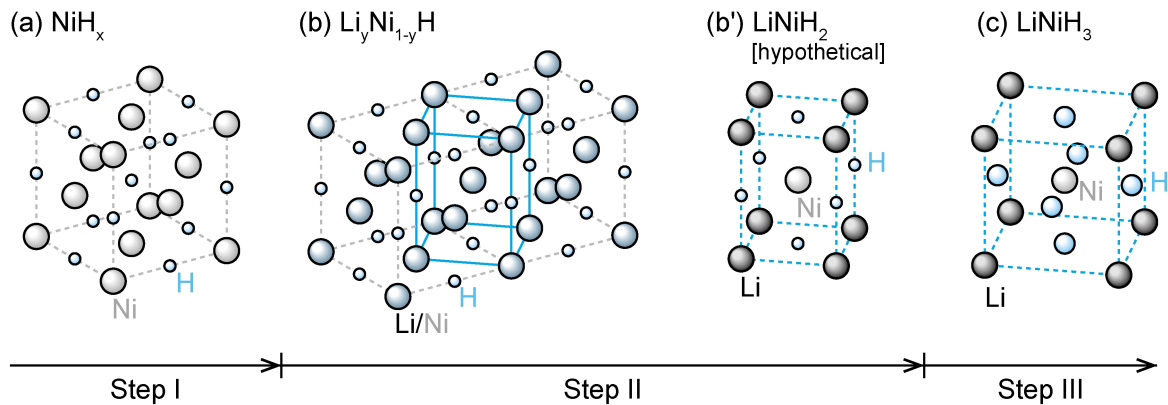


Fig. 4 Schematic drawing explaining the formation process of provskite-type LiNiH_3 . (a) NiH_x , (b) $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$, (b') hypothetical LiNiH_2 , and (c) LiNiH_3 .

り、金属 1 原子あたり水素原子 0.5 個が反応する際に 26% の格子膨張がおきていることが分かった。この格子膨張の割合は一般的な水素吸蔵合金である LaNi_5 の格子膨張 (金属原子 1 個あたり水素 0.5 個が反応する際に 11%) と比べても非常に大きい。この結果は Step III における水素化反応によって水素と金属間の結合状態が変化していることに対応していると考えられる。同様の水素化反応による水素-金属間の結合状態の変化は $\text{YMn}_2\text{H}_{4.5}$ から YMn_2H_6 への水素化反応で報告されている²⁰⁾。水素-金属間の結合状態の変化は金属水素化物における水素吸蔵量の増加を実現する上で重要な役割を担っていることが予想され、実験・理論計算の両面から研究が進められている。

高温高压下で合成された LiNiH_3 は常温常圧下に回収可能であった。回収された試料を粉末 X 線回折法により分析したところ、理想的なペロブスカイト構造を保っていて、その格子定数は $a = 3.266 \text{ \AA}$ と算出された。この値は最初に理論計算により予想された値 ($a = 3.25 \text{ \AA}$) と非常に良く一致しており、理論予測の精度の高さを裏付けるものであった。

以上の様にして fcc 構造の固溶体水素化物 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-y}\text{H}$ が前駆体となり、ペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 が生成すると結論づけた。fcc 構造の固溶体水素化物が実現されたことは、リチウムおよびニッケル共に fcc 構造の 1 水素化物を形成するためであると考えられる。アルカリ金属であるリチウム、ナトリウム、カリウムおよび遷移金属であるニッケルやパラジウムが fcc 構造の 1 水素化物を形成するため、これらの組み合わせによって fcc 構造固溶体水素化物が形成され、それらを前駆体として LiNiH_3 と同様の反応過程で新規ペロブスカイト構造水素化物が実現できる可能性が高い。

4. 侵入型水素化物 Al_2CuH_x の合成

アルミニウムは軽量かつ資源量が豊富で安全性も高いた

め水素貯蔵材料の原料として有望である。アルミニウムを主原料とする水素貯蔵材料としては、アルミニウムと水素が形成する錯イオンから構成されるアラネート化合物と呼ばれる錯体水素化物 (NaAlH_4 , LiAlH_4 など) の研究が進められているが、水素貯蔵材料として実用可能な材料の実現には至っていない²¹⁻²⁴⁾。アルミニウムと水素が錯イオンを形成せずに、アルミニウム合金の金属格子中に水素が侵入する侵入型水素化物が実現できれば、アルミニウムを主原料とする水素貯蔵材料の探索研究の対象が飛躍的に増加すると期待される。しかしアルミニウム合金が耐水素脆化材料として利用されているように、アルミニウム合金と水素の反応性は極めて低いため²⁵⁾、アルミニウム合金の侵入型水素化物の実現は困難であると考えられてきた。

著者らは水素と金属の反応性が増加する高温高压下で侵入型アルミニウム合金水素化物が実現できないかと考え、合金の水素化反応の探索を行ってきた。この一連の研究では水素貯蔵材料の開発を視野に入れているため材料の重量を考慮して、アルミニウムと第三周期遷移金属との合金をターゲットとして研究を進めてきている。最近、 Al_2Cu 合金が水素との直接反応によって侵入型水素化物を形成することを見いだしたのでその成果を紹介する²⁶⁾。

Al_2Cu の結晶構造を Fig. 5(a) に示す。空間群は $I4/mcm$ で格子定数は $a = 6.067 \text{ \AA}$, $c = 4.877 \text{ \AA}$ である²⁷⁾。この構造は 8 個のアルミニウム原子が形成する反四角柱の中心に 1 個の銅原子が入った Al_3Cu が構造ユニットとなっている。この反四角柱構造ユニットが c 軸方向に面共有して 1 次元鎖をつくり、それらの 1 次元鎖が ab 軸方向に辺共有し、反四角柱間に隙間をもつ 3 次元構造を作っている。出発物質として常圧近傍でアーク溶解により作製した Al_2Cu インゴットから削り出した粒径 $50 \mu\text{m}$ 以下の合金粉末を用いた。試料を高圧セルにセットし室温で 10 GPa まで加圧したのちに加熱を行い、温度変化による合金の構造変化と水素化反応の有無を放射光その場観察により評価した。高温高压処理を行った後の試料は常温常圧下に回収

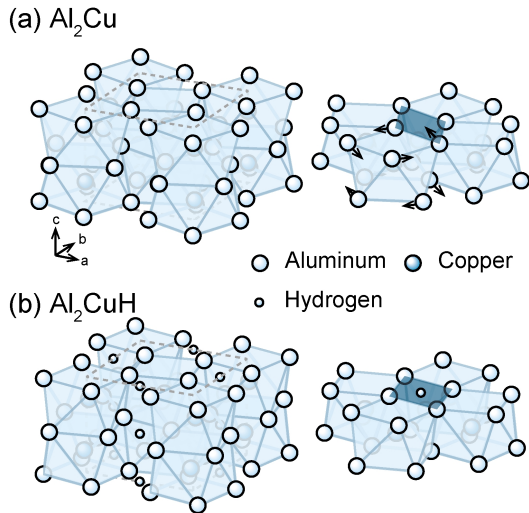


Fig. 5 Crystal structure of (a) Al_2Cu alloy and (b) Al_2CuH_x . The dark cyan rhombuses show the interstitial sites in which hydrogen atoms occupy. The arrows show the motion of aluminum atoms during the hydrogenation reaction. Hydrogen atom position in (b) was determined by first-principles calculations.

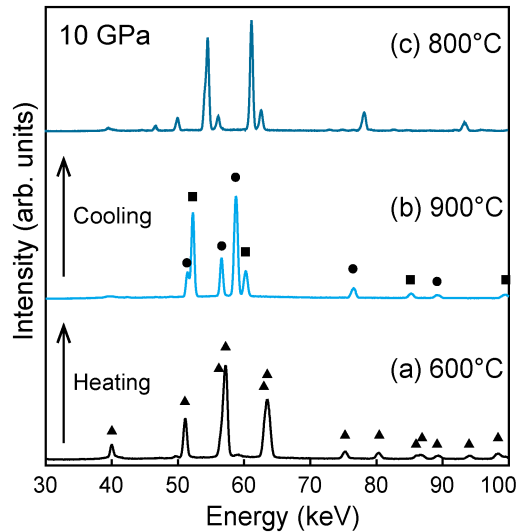


Fig. 6 X-ray diffraction profiles of Al_2Cu alloy in hydrogen fluid taken at 10 GPa and (a) 600°C, (b) 900°C, and (c) 800°C. Closed triangles, closed circles, and closed squares indicate Bragg peaks from Al_2Cu , $\text{AlCu}_{1.5}$, and aluminum, respectively.

し、実験室系の粉末 X 線回折装置で分析を行った。

放射光その場観察で得られた X 線回折プロファイルの一部を **Fig. 6** に示す。室温における 10 GPa までの加圧とその後の 600°C までの加熱では試料は Al_2Cu 構造を保っていて (**Fig. 6(a)**)、構造変化や水素化反応は観察されなかった。その後温度を上げてても水素化反応は観察されず 880°C で $\text{AlCu}_{1.5}$ とアルミニウムに分解した (**Fig. 6(b)**)。分解反応が確認された後に 800°C まで温度を下げたところ、 Al_2Cu 、 $\text{AlCu}_{1.5}$ および Al とは異なる回折プロファイルが観察された (**Fig. 6(c)**)。このプロファイルは出発物質である Al_2Cu の同じ温度圧力条件における単位格子を膨張させた単位格子で指数付けが可能であったことから Al_2Cu の水素化反応により格子膨張がおき、新規水素化物 Al_2CuH_x が生成したものと推察された。また生成した水素化物の構造がもとの合金の構造と比べて著しく変化していないことから、目的とする侵入型水素化物が生成していることもこの段階で強く示唆された。

高温高圧下で生成した Al_2CuH_x は常温常圧下に回収可能であった。回収された試料を常圧で加熱したところ、約 150°C で水素の放出が観察された。高圧合成で得られる試料の量が少ないことから水素量の精密な決定は困難であったが、試料の水素放出前後の質量変化や水素化による格子体積膨張量などから総合的に判断すると、おおよそ $x \sim 1$ 程度の水素量であると見積もられた。また水素放出後の試料を粉末 X 線回折測定したところ出発物質である Al_2Cu に戻っていることが確認された。以上の結果から高温高圧下で観察された格子膨張により新規水素化物 Al_2CuH_x が生成していると結論づけた。

Al_2Cu の水素化反応は試料を 10 GPa, 800°C 水素流体中

に保持するだけではほとんど進行せず、900°C まで加熱し Al_2Cu が $\text{AlCu}_{1.5}$ とアルミニウムに分解した後のみ進行した。初期の加熱で水素化が進行しなかったことは Al_2Cu の表面を化学的に安定なアルミニウムの自然酸化膜が覆っていて、それが水素化反応を抑制しているためと考えられた²⁸⁾。続く加熱による分解反応によって原子の拡散が生じ、結果として表面酸化膜が除去され水素との反応が促進された。この様な若干複雑な温度パスを経由した合成ルートが必要とされる物質では、放射光その場観察無しでは合成条件の探索は極めて困難である。なお実験を行った条件では圧力効果によりアルミニウムと銅の融点はそれぞれ 1200°C と 1400°C に上昇している²⁹⁾。今回実験を行った条件では融解反応は観察されておらず、反応プロセスに試料の融解反応が寄与している可能性は除外できる。

常温常圧下に回収した Al_2CuH_x の粉末 X 線回折プロファイルを示す。常温常圧下でのプロファイルも高温高圧下でのその場観察の結果と同様に、 Al_2Cu の単位格子を膨張させたもので指数付けが可能であった。格子定数を計算したところ $a = 6.110 \text{ \AA}$, $c = 5.201 \text{ \AA}$ であった。単位格子は水素化反応によって c 軸方向に優先的に伸びており ($\Delta c/c = 1.07$)、a 軸方向にはほとんど伸びていない ($\Delta a/a = 1.01$) ことが分かった。なお試料中には未反応の Al_2Cu (**Fig. 7** 四角印)、 $\text{AlCu}_{1.5}$ (丸印) およびアルミニウム (三角印) の残存も確認された。

回収された Al_2CuH_x のブラッグピークは膨張した Al_2Cu の単位格子で指数付け可能であった一方で、**Fig. 7(a)** に示した測定結果と **(b)** に示した単純な格子膨張モデルから計算された粉末 X 線回折プロファイルとの比較から分かる様に、その回折強度は単純な格子膨張モデルでは説明

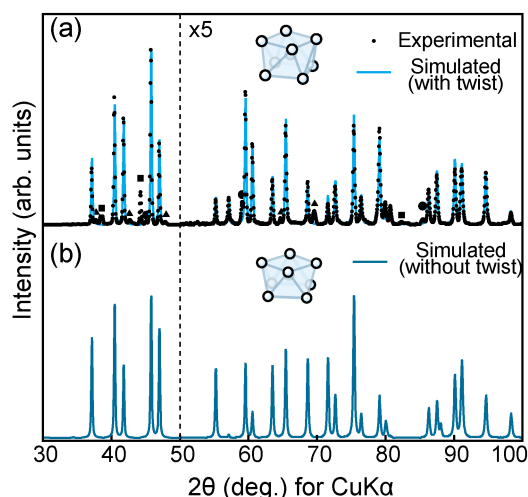


Fig. 7 (a) Powder X-ray diffraction pattern of the recovered hydrogenated sample at ambient conditions (circles) and simulated X-ray diffraction pattern by introducing the twist of Al_8Cu square antiprism (line). (b) Simulated X-ray diffraction pattern without twist. Closed triangles, closed circles, and closed squares indicate Bragg peaks from Al_2Cu , $\text{AlCu}_{1.5}$, and aluminum, respectively.

できなかった。そこで Al_2Cu の空間群を固定したままで原子座標パラメータのみを変化させることで回折強度を再現できる構造モデルの探索を行った。得られたモデルから計算された粉末回折プロファイルを **Fig. 7(a)** 実線で示す。図に示した通り、回折強度も非常に良く再現できることが分かった。ここで変化した原子座標パラメータは **Fig. 5(a)** 右図の矢印で示したアルミニウム原子の動きに対応している。 Al_8Cu 反四角柱の構造ユニットにおいて上底と下底が逆方向に回転するようなねじれ³⁰⁾が導入され、**Fig. 5(a)** 右図に示したアルミニウム原子 4 個がつくる菱形の鋭角が 49.6° から 66.1° に広がっていることが分かった。最終的に得られた Al_2CuH_x の結晶構造を **Fig. 5(b)** に示す。

次に実験から得られた構造モデルの妥当性と水素の侵入位置を評価するために、第一原理計算による構造最適化を行った。計算では水素量 $x=1.0$ とした。得られた構造は Al_2Cu 型構造で、格子定数は $a=6.137 \text{ \AA}$, $c=5.225 \text{ \AA}$, 上述のアルミニウム原子 4 個がつくる菱形の鋭角は 68.2° であった。この計算結果は実験から得られたモデルと非常に良く一致し、両モデルが正しいことを強く支持するものであった。またこの一致は水素量の見積りも妥当であったことも示している。計算によって得られた水素の侵入位置はアルミニウム原子のつくる菱形の中心位置であり、**Fig. 5(b)** に示すように水素は c 軸方向に直線上に並んでいると結論づけられた。

以上の結果から Al_2Cu の水素化による構造変化は以下のように説明された。 Al_2Cu の水素化によって Al_8Cu 反四角柱にねじれが加わり、反四角柱間に形成されているアルミニウム 4 個からなる菱形の格子間サイトが押し広げら

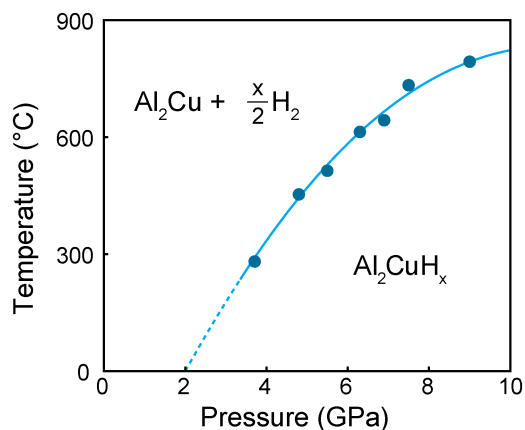
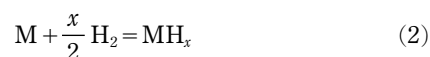


Fig. 8 Decomposition pressure-temperature conditions of Al_2CuH_x obtained by *in-situ* synchrotron radiation X-ray diffraction measurement.

れる。押し広げられた格子間サイトに水素が侵入して c 軸方向に直線上に水素が配置した侵入型水素化物 Al_2CuH_x ($x \sim 1.0$) が形成される。水素が侵入する際に ab 面内では反四角柱のねじれにより侵入サイトが押し広げられるため、 a 軸 (および b 軸) 方向の格子膨張は 1% とわずかである。一方 c 軸方向は水素化によって優先的に膨張 (7%) する。 c 軸の伸張が無くても水素-水素間および水素-銅間距離はそれぞれ $2.4, 3.3 \text{ \AA}$ と十分な距離があり、またアルミニウム-水素間距離は c 軸の伸張では変化しない。これらのことから Al_2Cu 中のアルミニウム-銅間距離 (2.59 \AA) が反四角柱のねじれにより減少し (2.51 \AA)、それを緩和するように c 軸が伸張 (2.56 \AA) していると考えられた。

次に生成した Al_2CuH_x の熱力学的安定性について議論する。一般的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ツ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

$$\ln P = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

と表される。ここで R は気体定数、 ΔS は水素化反応時のエントロピー変化、 ΔH は金属水素化物の標準生成エンタルピーであり、水素化物の熱力学的安定性に対応している。式(3)は理想気体を仮定しているが、高压下では水素は理想気体の振る舞いから外れるため圧力 P を水素のフガシティ (散逸能) に置き換える必要がある。放射光その場観察で水素化物が分解する温度圧力関係を決定することで、水素化物の標準生成エンタルピーを見積もることが可

能となる。

Fig. 8 に放射光その場観察により決定された Al_2CuH_x の分解温度圧力関係を示す。低温側で水素化物が安定となり、高温側では合金と水素に分解する。得られた曲線から Al_2CuH_x の標準生成エンタルピーは $\Delta H = -10 \text{ kJ/mol H}_2$ 程度と見積もられた。この値は第一原理計算により得られた値 (2 kJ/mol H_2) と定性的に一致した。

Fig. 8 から分かる通り、 Al_2CuH_x の分解温度圧力曲線は約 2 GPa で 0°C となり、常温常圧では水素化物は熱力学的に不安定条件となっている。しかし実際にはカイネティクスの影響で分解反応は抑制され、その結果として高温高压下で合成された水素化物が常温常圧下に回収可能となっている。同様の現象は純アルミニウムの水素化物でも観察されている³¹⁾。水素化物表面の酸化膜が分解反応による水素の放出を妨げているという報告がなされており^{32,33)}、 Al_2CuH_x でも同様のメカニズムにより分解反応が抑制されている可能性が高い。

新規アルミニウム合金水素化物 Al_2CuH_x の合成に成功した。ここでは放射光その場観察を利用することで、合成条件の探索と生成した水素化物の熱力学的安定性の評価が可能となった。常温常圧下に回収された試料の分析結果と第一原理計算による構造最適化の結果から、 Al_2Cu の構造ユニットである Al_3Cu 反四角柱のねじれによって格子間サイトが広げられ、その中に水素が侵入することで侵入型水素化物が形成されていることが分かった。なお本稿では説明を割愛したが、第一原理計算から得られた電子構造からも、侵入型水素化物の形成を支持する結果が得られた²⁶⁾。今後、同様のアルミニウム合金水素化物の探索を進め、構造と水素化物の熱力学的安定性や水素量の関係を明らかにし、得られた結果に基づく理論予測の支援のもと、水素貯蔵材料に適したアルミニウム合金水素化物の探索を進めて行く予定である。

5. おわりに

放射光その場観察を利用した新規金属水素化物合成研究の成果として、ペロブスカイト型水素化物 LiNiH_3 の合成とその生成過程に関する研究、および侵入型アルミニウム合金水素化物 Al_2CuH_x の高温高压合成に関する研究について紹介した。前者では水素化物の生成過程を放射光その場観察で明らかにすることにより、水素化物が3段階の反応を経て生成することを明らかにした。また反応途中に現れる前駆体に着目し、同様の前駆体が形成できる金属種の組み合わせで新規ペロブスカイト型水素化物が合成できる可能性を指摘した。この研究で得られた指針のもとに新規ペロブスカイト型水素化物の合成が実現されることを期待している。また後者の研究はこれまで実現が困難であるとされていた侵入型のアルミニウム合金水素化物の合成に高温高压下で初めて成功したものであるが、複雑な温度パスが合成に必要であったことから、放射光その場観察の利

用が無くては実現できなかった成果であると言える。この成果をもとに更なる侵入型アルミニウム合金水素化物の探索が既に進められているが、そこでも放射光その場観察が効果的に利用されている。また両研究例において理論計算による予測や実験データの解析における支援が非常に有効であることも理解いただけたかと思う。放射光その場観察技術と高温高压合成は非常に親和性が高く、理論計算の支援のもとで今後も多くの成果が出てくることが期待できる。本稿をきっかけとして高温高压合成に興味をもっていたいただければ幸いである。

最近著者らの研究グループでは、高温高压下での金属水素化反応をより詳細に調べるために、中性子線回折による高温高压水素化反応のその場観察技術の開発も進め、その予備的な実験に成功している。中性子回折その場観察により、金属格子だけで無く水素(重水素)の情報も直接得られるようになり、高温高压下で生成した新規水素化物の水素量、構造、そして水素も含めた反応過程における構造変化の情報が得られるようになると期待している。一方、中性子回折実験では長時間の測定が必要となるため、合成条件の探索や最適化といった目的では放射光その場観察の利用が引き続き欠かすことができない。放射光その場観察により新規水素化物合成につながる反応の探索や合成条件の最適化を行い、得られた情報をもとにして中性子線回折その場観察実験を行い放射光実験で得ることができない情報を得る、という実験手順が確立していくことになると思われる。この実験手順はすでに中性子その場観察実験技術の開発において実行されており、非常に有効であることが確かめられている。近日中に、放射光および中性子線回折その場観察を相補利用することで得られた成果が紹介できると思われる。

謝辞

本研究の一部は NEDO「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」、「燃料電池自動車用水素貯蔵材料に関する調査研究」および科研費基盤研究(課題番号25220911, 25420725)のもと行われた。

参考文献

- 1) 毛利信男: 新しい高压力の科学(講談社, 2003) 84.
- 2) 日本化学会: 超高压と化学(学会出版センター, 1979) 203.
- 3) 特集: 超高压を利用した新機能材料の創製: 高压力の科学と技術 **15** (2005) 284.
- 4) 京井大典, 亀川厚則, 高村 仁, 岡田益男, 北村直之, 境哲男: 高压力の科学と技術 **17**, 264 (2007).
- 5) 入船徹男, 角谷 均: 高压力の科学と技術 **21**, 278 (2011).
- 6) 特集: 金属水素化物の高压物質科学: 高压力の科学と技術 **21**, 168 (2011).
- 7) 草場啓治: 高压力の科学と技術 **14**, 305 (2004).
- 8) W. Utsumi, K. Funakoshi, Y. Katayama, M. Yamanaka, T. Okada and O. Shimomura: J. Phys. Condens. Matter. **14**,

- 10497 (2002).
- 9) D. L. Decker: J. Appl. Phys. **42**, 3239 (1971).
 - 10) Y. Fukai: The Metal-Hydrogen System (Springer, 2005) 91.
 - 11) Y. Fukai and N. Okuma: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, L1256 (1993).
 - 12) 深井 有: まてりあ **50**, 465 (2011).
 - 13) 京井大典, 北村直之, 境 哲男: 超高压の科学と技術 **15**, 317 (2005).
 - 14) F. Galasso: Structure and Properties of Inorganic Solids (Pergamon, 1970) 162.
 - 15) R. Mitchell, Perovskites: Modern and Ancient (Almaz, 2002).
 - 16) M. Azuma, W. Chen, H. Seki, M. Czapski, S. Olga, K. Oka, M. Mizumaki, T. Watanuki, N. Ishimatsu, N. Kawamura, S. Ishiwata, M. G. Tucker, Y. Shimakawa and J. P. Attfield: Nat. Commun. **2**, 347 (2011).
 - 17) K. Kitada, M. Kobune, W. Adachi, T. Yazawa, H. Saitoh, K. Aoki, J. Mixuki, K. Ishikawa, Y. Hiranaga and Y. Cho: Chem. Lett. **37**, 560 (2008).
 - 18) S. Takagi, H. Saitoh, N. Endo, R. Sato, T. Ikeshoji, M. Matsuo, K. Miwa, K. Aoki and S. Orimo: Phys. Rev. B, **87**, 125134 (2013).
 - 19) R. Sato, H. Saitoh, N. Endo, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki and S. Orimo: Appl. Phys. Lett. **102**, 091901 (2013).
 - 20) M. Matsuo, D. Matsumura, Y. Nishihata, G. Li, N. Hiyama, S. Semboshi and S. Orimo: Appl. Phys. Lett. **100**, 044101 (2012).
 - 21) M. Hirscher: Handbook of Hydrogen Storage (Wiley-VCH, 2010), p128.
 - 22) E. C. E. Ronnebro and E. H. Majzoub: MRS Bull. **38**, 452 (2013).
 - 23) B. Sakintuna, F. L-Darkrim and M. Hirscher: Int. J. Hydrog. Energy **32**, 1121 (2007).
 - 24) I. P. Jain, P. Jain and A. Jain: J. Alloy. Compd. **503**, 303 (2010).
 - 25) 齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏, 秋葉悦男: 日本金属学会誌 **76**, 139 (2012).
 - 26) H. Saitoh, S. Takagi, N. Endo, A. Machida, K. Aoki, S. Orimo and Y. Katayama: APL materials **1**, 032113 (2013).
 - 27) A. Meetsma, J. L. De Boer and S. V. Smaalen: J. Solid State Chem. **83**, 370 (1989).
 - 28) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Appl. Phys. Lett. **94**, 151915 (2009).
 - 29) D. Errandonea: J. Appl. Phys. **108**, 033517 (2010).
 - 30) 四角柱の上底と下底を逆方向に回転させて“ねじる”ことで反四角柱が実現する。本文中で“ねじれ”と表現した水素化によるアルミニウム原子の動きは、水素化前の合金の反四角柱の上底と下底が四角柱に戻る方向への回転であるため、“ねじれの解消”が正しい表現かも知れない。本文中では記述を単純にするために“ねじれ”と表現した。
 - 31) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki: Appl. Phys. Lett. **93**, 151918 (2008).
 - 32) K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Bielmann, A. Zuttel, C. M. Jensen and S. Orimo: Nanotechnology **20**, 204004 (2009).
 - 33) S. Kato, M. Bielmann, K. Ikeda, S. Orimo, A. Borgschulte and A. Zuttel: Appl. Phys. Lett. **96** 051912 (2010).

著者紹介



齋藤寛之

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

E-mail: cyto@spring8.or.jp

専門: 高圧合成

【略歴】

2003年筑波大学大学院工学研究科物理学専攻博士課程修了, 博士(工学), 2003-2005年日本原子力研究所放射光科学研究センター・博士研究員, 2005-2006年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・博士研究員, 2006-2011年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・任期付研究員, 2011年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・研究員, 2011年10月より現職。



高木成幸

東北大学金属材料研究所・助教

E-mail: shigeyuki.takagi@imr.tohoku.ac.jp

専門: 計算材料科学

【略歴】

2008年明治大学大学院理工学研究科機械工学専攻博士課程終了, 博士(工学), 2009年テネシー大学(オークリッジ国立研究所)・博士研究員, 2011年東北大学金属材料研究所・博士研究員, 2011年10月より現職。



青木勝敏

東北大学金属材料研究所・上級研究員

E-mail: k-aoki@imr.tohoku.ac.jp

専門: 高圧構造物性, 水素化物構造物性

【略歴】

1978年東京大学大学院理学系研究科博士課程化学専攻修了, 博士(理学), 1978年東京工業試験所・研究員, 1999年物質工学工業技術研究所・首席研究官, 2003年日本原子力研究所関西研究所・主任研究員, 2008年日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門・上級研究員, 2012年3月より現職。



折茂慎一

東北大学原子分子材料科学高等研究機構, 東北大学金属材料研究所・教授

E-mail: orimo@imr.tohoku.ac.jp

専門: 材料工学・材料化学

【略歴】

1995年広島大学大学院生物圏科学研究科(物理)博士課程修了, 日本学術振興会特別研究員を経て同年広島大学総合科学部助手, マックスプランク研究所金属研究所客員研究員(1998-1999年, フンボルトフェローならびに文科省在外研究員として), 2002年東北大学金属材料研究所准教授, 2009年同教授。2013年より現職。現在, 総長特別補佐(企画担当)などに兼任。

Syntheses of novel metal hydrides under high pressure and high pressure with the aid of *in-situ* synchrotron radiation X-ray diffraction measurement

Hiroyuki SAITOH Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan
Shigeyuki TAKAGI Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
Katsutoshi AOKI Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan
Shin-ichi ORIMO WPI-advanced Institute for Materials Research, Tohoku University, Institute for Materials Research, Tohoku University, 2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

Abstract High-pressure and high-temperature synthesis is a powerful technique to obtain novel materials. It is, however, difficult to explore synthetic conditions in wide range of pressure and temperature. *In-situ* synchrotron radiation X-ray diffraction technique enables us not only to search synthetic conditions quickly but also to investigate reaction process and thermodynamic properties of target materials. Synthetic study is expected to be facilitated based on the obtained information. Theoretical calculation is also useful in designing target materials and to analyze experimentally obtained data. In the present paper, we will describe our recent synthetic study of novel metal hydrides under high pressure and high temperature in which *in situ* synchrotron X-ray diffraction technique was effectively used.