

X線回折による金属アルミニウムの水素化過程のその場観察

Observation of hydrogenation process of aluminum by *in situ* x-ray diffraction measurement

大村 彩子^{1),†} 中森 裕子¹⁾ 折茂 慎一¹⁾
Ayako OHMURA Yuko NAKAMORI Shin-ichi ORIMO

町田 晃彦²⁾ 綿貫 徹²⁾ 川名 大地²⁾ 青木 勝敏²⁾
Akihiko MACHIDA Tetsu WATANUKI Daichi KAWANA Katsutoshi AOKI

中野 智志³⁾ 竹村 謙一³⁾
Satoshi NAKANO Kenichi TAKEMURA

¹⁾ 東北大学 ²⁾ 原子力機構 ³⁾ 物材機構 † (現) 新潟大学

室温下における Al の水素化過程を明らかにするために、高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセルを用いて Al/Pd 混合粉末と水素の直接反応による水素化物の合成を試みた。圧力 34 GPa までの反応過程を放射光 X 線回折によりその場観察したが、Al 水素化物の生成は確認されなかった。

キーワード：水素貯蔵材料、高圧合成、ダイヤモンドアンビルセル、放射光 X 線回折

1. 目的 Al 水素化物は環境適合性・資源性に優れ、かつ水素重量密度が高いために (AlH₃: 目標値 5.5 質量%以上に対して 10.1 質量%)、水素貯蔵材料として注目されている[1,2]。しかし、現在は化学合成が主であり、Al と水素の直接反応による高圧合成はまだ成されていない。私たちは室温での Al と水素の直接反応による水素化を目的として、高圧発生装置ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いた高圧合成を試み、その過程を放射光 X 線回折で観測してきた。これまでの実験から、圧力 15 GPa 以上で、ごくわずかに AlH₃ の α 相 (α -AlH₃ の 102 反射を観測) が生成されることがわかった。この結果を受けて、本研究では水素化の促進のために水素解離作用のある Pd を Al に添加し (モル比で Al: Pd=9:1)、より低圧力での水素化と水素化領域の拡大を試みた。

2. 方法 Al と Pd の混合粉末 (以下、Al/Pd 混合粉末) は、メカニカルアロイング (ミリング) 法で作製した。物材機構のガス充填装置により、Al/Pd 混合粉末を詰めた DAC に、およそ 180 MPa まで圧縮した流体水素を充填した。封入時の圧力は 0.21 GPa であった。この試料を室温下で加圧し、その反応過程を SPring-8 の原子力機構ビームライン BL22XU の放射光 ($E \sim 24$ keV で測定) を用いてその場観察した。圧力決定は、試料室内に封じたルビー小片を用いて、ルビー蛍光法にて行った。

3. 研究成果 本研究では加圧過程 $0.21 \text{ GPa} \leq P \leq 33.7 \text{ GPa}$ において放射光 X 線回折実験を行った。封入時、圧力 0.21 GPa の回折パターンは、主なピークは金属 Al の fcc 構造で指数付けされ、残りのピークはミリング時に生成したと思われる Al₆Pd 合金の反射で確認された。この試料は水素と共に封入してからおよそ 3 ヶ月経過していたが、0.21 GPa の圧力下では水素化物 α -AlH₃ は形成されていなかった。本研究の最高圧力 33.7 GPa まで新しいピークは現れず、以前 Al のみと水素を反応させた際に観測された α -AlH₃ の 102 反射は観測されなかった。また、Al₆Pd 合金とアサインした、封入時から存在するピークについても、圧縮率が AlH₃ のそれと異なることから水素化物からの反射ではないと改めて判断した。一方、仮に α -AlH₃ がわずかに形成され、弱い反射が存在する場合にも、 α -AlH₃ の 102 反射 (24 keV では常圧で $2\theta \sim 9.2$ deg.) と Al₆Pd 合金 (常圧で $2\theta \sim 7-11$ deg.) の回折角が非常に近いために判別できていない可能性が考えられる。

4. 結論・考察 本研究では Pd を添加することで Al 格子中への水素の固溶を促進し、水素化物の生成量が増加することを期待したが、今回の結果は Pd が効果的に働いていないことを示している。おそらく Al/Pd 混合粉末の作製過程で Al₆Pd 合金が生成されたことが影響していると考えている (但し、Al₆Pd の存在は実験室系の X 線回折装置では検出できず、放射光で初めて確認した)。他の Al-Pd 系合金から見積もった Al₆Pd 合金のおおよその生成エンタルピーは AlH₃ よりも小さく安定しているため、結果的に水素との反応過程で Al₆Pd 合金が妨げとなり、水素化しなかったもしくはわずかに水素化物が生成されるに留まったと考えられる。

5. 引用(参照)文献等

- [1] S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown, C.M. Jensen, Appl. Phys. A **83**, 5-8(2006)
[2] T. Kato, Y. Nakamori, S. Orimo, C. Brown, C.M. Jensen, J. Alloys. Compd. **446-447**, 276-279(2007)