

Y₃Al₂ 水素化物の結晶構造解析 Crystal structure analysis of Y₃Al₂ hydride

池田一貴、渡辺直希、佐藤豊人、中森裕子、折茂慎一

Kazutaka Ikeda, Naoki Watanabe, Toyoto Sato, Yuko Nakamori, Shin-ichi Orimo

東北大学金属材料研究所

Institute for Materials Research, Tohoku University

アルミニウムを含む水素化物は、軽量かつ多様な結合性の観点から水素貯蔵材料として期待されている。最近、新規な水素化物である Y₃Al₂-H の合成に成功し、部分的な脱水素化・再水素化反応が可逆的に進行することを確認した。本研究では、その反応過程を明らかにして Al 系水素貯蔵材料の開発を進めるために、Y₃Al₂H_{2.2} の結晶構造を詳細に調べた。

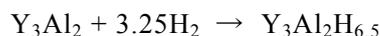
Hydrides with aluminum have attracted considerable attention as hydrogen storage materials, because of light weight and large variety of bonding. Recently, we synthesized new hydride including aluminum, Y₃Al₂-H and examined the partial dehydrogenating/rehydrogenating reactions. In this study, we investigated the crystal structure of Y₃Al₂H_{2.2} by the precise x-ray diffraction measurement to clarify the dehydrogenating/rehydrogenating reactions and develop the hydrogen storage materials including aluminum.

キーワード：アルミニウム、イットリウム、水素、水素化物

【背景と研究目的】

軽量性や資源性に優れるアルミニウム(Al)は、AlH₃、NaAlH₄などのイオン結合性または共有結合性を含む水素化物を形成することが知られており、水素貯蔵材料として期待されている。また、水素が格子間に侵入する Al 系水素化物としては Zr₃Al₂H_{2.26} [1]が知られており、最近、その結晶構造が明らかにされた。Zr₃Al₂ [2]はサブナノスケールの AlB₂ 型ユニットと W (BCC) 型ユニットから構成され、Fig. 1 に示すように、Zr₃Al₂H_{2.26} 中の水素は W 型ユニットの格子間サイトを占有する。それら水素占有サイト間の距離が接近しているため、サイトの占有率は 1 にならず、水素量が少ない。そこで、私たちは Zr よりも原子半径が大きい Y に着目し、Zr₃Al₂ よりも格子体積が大きいことから水素の占有率の上昇が

期待できる Y₃Al₂ [3]の水素化特性を調べた。その結果、Zr₃Al₂H_{2.26} (H/M=0.45)よりも高い水素量を有する Y₃Al₂H_{6.5} (H/M=1.30)の合成に成功した。さらに、下記の反応式に従って、部分的な脱水素化・再水素化反応が可逆的に進行することを確認した。



この反応において、Y₃Al₂H_{2.2} および Y₃Al₂H_{6.5} の結晶構造が未解明であるため、Zr₃Al₂-H と Y₃Al₂-H との詳細な比較を行うことにより、Y₃Al₂-H 系の高い水素量および可逆反応の発現に関連する要因を明らかにすることを本研究の目的とした。

【実験方法】

Y (純度 99%、およそ 1mm に切断) と Al

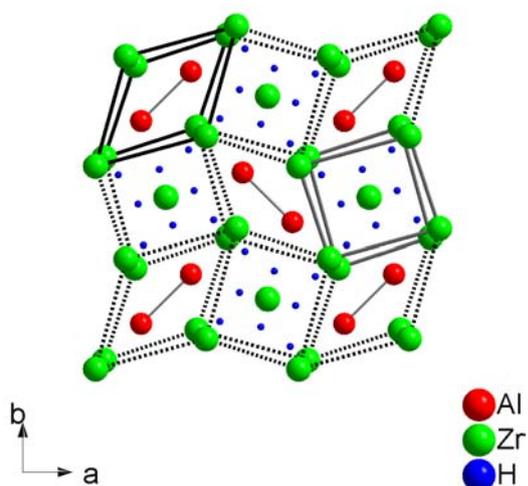


Fig. 1. Crystal structure of $Zr_3Al_2H_{2.26}$ [2]. Zr_3Al_2 is composed of AlB_2 - and W (BCC)-type subunits, and hydrogen occupies the interstitial sites of the W-type subunit.

(99.9%、粒状)を組成が Y_3Al_2 となるように秤量し、混合物をペレットにして、アルゴン雰囲気にてアーク溶解した。アーク溶解によって得られた試料 100mg を 3.0MPa の水素雰囲気、423K にて 3h 熱処理したあと、真空雰囲気にて 673K まで昇温して結晶構造解析用の測定試料とした。回折測定はビームライン BL02B2 で行い、室温にて、波長 $\lambda=0.0801898$ nm の X 線を使用した。測定範囲は $2\theta=0.01\sim 75.00^\circ$ であり、結晶構造解析は FullProf を使用して Rietveld 法により行った。

【結果と考察】

$Y_3Al_2H_{2.2}$ の高輝度 X 線回折プロファイルと Rietveld 解析結果を Fig. 2 に示す。金属元素の位置は Y_3Al_2 における Y および Al の占有サイトを初期値としてフィッティングを行った。解析の信頼性因子は、 $R_B=3.77\%$ 、 $R_F=2.36\%$ であり、よく一致した結果が得られた。

Zr_3Al_2-H と Y_3Al_2-H の格子定数および体積を Table 1 に示す。 Y_3Al_2 の格子体積は Zr_3Al_2 よりも約 27%大きい、水素化による体積膨張が小さく、 c 軸方向の歪みが増大する傾向が確認できた。 Y_3Al_2 中の Y と Al の原子配置から、W 型ユニットだけではなく、 AlB_2 型ユニットの格子間サイトにも水素が侵入していることが推察される。

また、Al に近いサイトの水素は Y に近いサイトよりも熱力学的に不安定になることが予想され、可逆的な脱水素化・再水素化反応に寄与していると考えられる。

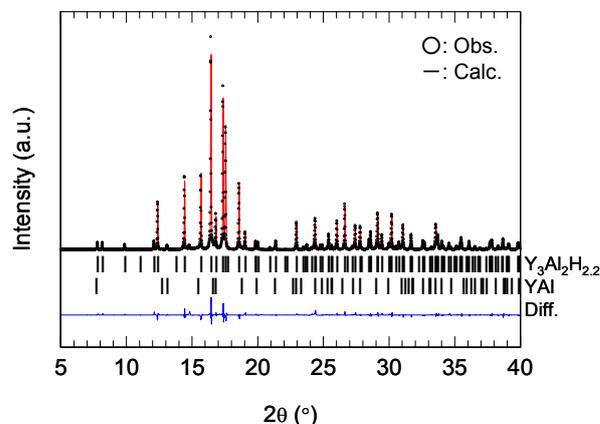


Fig. 2. Synchrotron X-ray diffraction profile of $Y_3Al_2H_{2.2}$ and the result obtained by Rietveld analysis.

Table 1. Summary of crystallographic parameters of tetragonal Zr_3Al_2 [2], $Zr_3Al_2H_{2.26}$ [1], Y_3Al_2 [3] and $Y_3Al_2H_{2.2}$. $\Delta V/V_{\text{alloy}}$ is a unit cell volume expansion upon hydriding reaction and $M-M-M$ is an angle along a - or c -axis, respectively.

	$M = Zr$		$M = Y$	
	Zr_3Al_2	$Zr_3Al_2H_{2.26}$	Y_3Al_2	$Y_3Al_2H_{2.2}$
a (Å)	7.6300	7.5970(3)	8.239(3)	8.2850(3)
c (Å)	6.9980	7.2613(3)	7.648(4)	7.5832(3)
V (Å ³)	407.40	419.08(5)	519.1(6)	520.52(6)
$\Delta V/V_{\text{alloy}}$ (%)	-	2.9	-	0.3
$M-M-M_a$ (°)	148.54	146.47	148.54	148.85
$M-M-M_c$ (°)	165.94	165.36	166.10	158.31

【今後の課題】

今後は $Y_3Al_2H_{6.5}$ の結晶構造についても解析を行う。また、電子密度分布による Al-H の結合性に関するさらなる解析、および同一試料の中性子回折測定による水素占有サイトの決定により、 Y_3Al_2 の脱水素化・再水素化反応を明らかにして、Al 系水素貯蔵材料の開発を進める。

参考文献

- [1] A.B. Riabov, V.A. Yartys, R.V. Denys and B.C. Hauback, *J. Alloys Compd.* **356** (2003) 91.
- [2] C.G. Wilson and F.J. Spooner, *Acta Cryst.* **13** (1960) 358.
- [3] T. Dagerhamn, *Arkiv for Kemi.* **27** (1967) 363.
- [4] K. Ikeda, N. Watanabe, S. Kato, T. Sato, Y. Nakamori and S. Orimo, *J. Alloys Compd.* in press.