

アルミニウム水素化物の合成および原子配置と水素放出特性

Synthesis, Atomic Structure and Hydrogen Desorption Properties of Aluminum Hydride

Key-words : Hydrogen, Hydride, Aluminum, Transmission electron microscopy, X-ray diffraction, Neutron diffraction

池田 一貴・大友 季哉・
武藤 俊介・折茂 慎一

Kazutaka IKEDA^{*1}, Toshiya OTOMO^{*1}, Shunsuke MUTO^{*2} and Shin-ichi ORIMO^{*3}

(*¹KEK, *²Nagoya University, *³Tohoku University)

1. はじめに

アルミニウム水素化物 (AlH₃) の水素密度は、質量密度が 10.1mass%, 体積密度が 149kgH₂/m³ と極めて高い (図 1)。また、LiH や MgH₂, AlH₃ などの高い水素密度を有する金属水素化物の中で最も低温 (LiH: 650℃ 以上, MgH₂: 250℃ 以上, AlH₃: 80~150℃ 程度) で水素放出反応 (式 1) が進行するので、水素貯蔵材料としての期待が大きい。



AlH₃ は古くから知られている水素化物であるが¹⁾, 熱力学的に不安定であることや入手が困難であったために、高密度水素貯蔵材料として注目され始めたのは最近である²⁾。私たちは、この AlH₃ の化学合成条件の最適化を行うとともに、結晶および表面構造と熱力

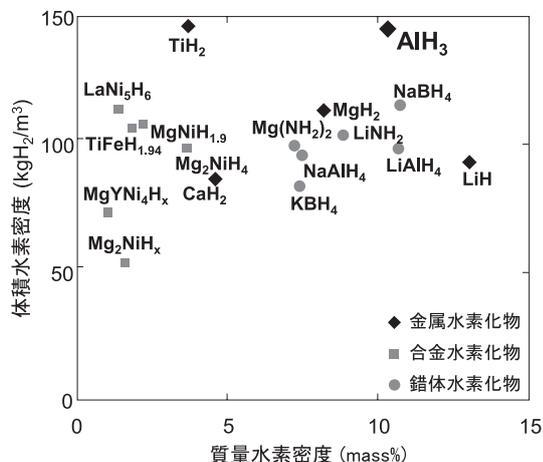
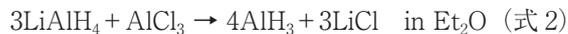


図 1 水素化物中の体積および質量水素密度

学的安定性や水素放出特性との相関を評価した^{3)~9)}。本稿では、これらの最近の研究に関してまとめる。

2. 化学合成条件の最適化

AlH₃ はジエチルエーテル (Et₂O) 溶媒中で以下の化学反応により生成する¹⁰⁾。



一般的なメタセシス反応であるが、溶媒中に不純物が存在すると爆発的に反応するとの報告があるので¹¹⁾, 取扱いには細心の注意を要する。私たちは、循環純化型グローブボックス中 (露点 -80℃ 以下, 酸素濃度 1ppm 以下) ですべての合成反応を実施している。図 2 に化学合成プロセスを模式的に示す。式 2 の反応 (図

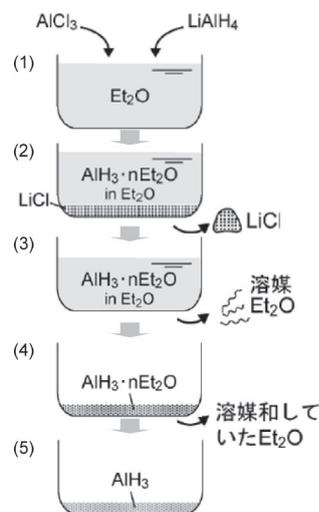


図 2 AlH₃ の化学合成プロセス

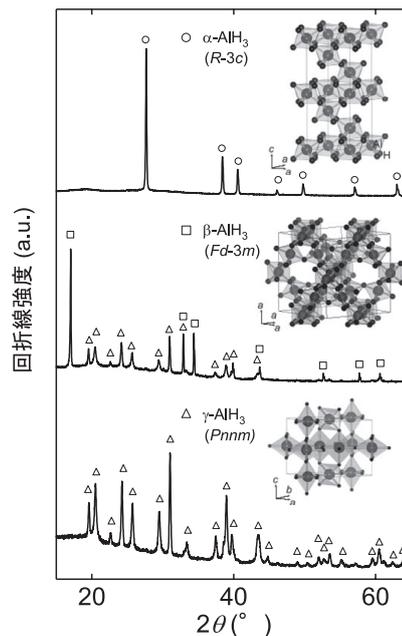


図 3 α, β, γ-AlH₃ の粉末 X 線回折パターンと結晶構造

2(1)) により析出した LiCl をろ過する (図 2(2)) と AlH₃ エーテル溶液となる (図 2(3)). それを室温で真空引きして乾燥すると AlH₃ エーテル和物 (白色粉末) が生成する (図 2(4)). さらに 60~90℃ の一定温度中で真空引きして脱エーテルを行うことにより, 最終生成物である AlH₃ が得られる (図 2(5)). この脱エーテルの設定温度により生成する AlH₃ の相が決定される^{4),10)}. 合成プロセスの中で最も重要となるのが最後の脱エーテルプロセス (図 2(5)) である. 脱エーテル特性は出発原料比 (LiAlH₄/AlCl₃) およびエーテル脱離温度により異なり, それらの最適化により α-, β-, γ-AlH₃ の合成が可能である (図 3).

3. 結晶構造と熱力学的安定性

AlH₃ には α, α', β, γ, δ, ε, ζ の 7 つの相が存在する¹⁰⁾. この 7 つの相のうち, 古くから結晶構造が報告されていたのは α 相のみであった¹²⁾. 近年水素貯蔵材料として注目されて以来, α', β, γ 相の結晶構造解析も行われている^{13)~16)}. 図 3 挿入図に結晶構造を示すように, α, β, γ 相はすべて [AlH₆] ユニットで構成されているが, ユニット連結 (水素共有) の様式が異なる. そのため, 結晶構造を基に算出した α, β, γ 相の (真) 密度はそれぞれ 1.49, 1.09, 1.31 g/cm³ と大きく異なる. 各相は水素放出特性が異なることが予測されたため, 合成したほぼ単相の α, β, γ 相について熱分析による評価を進めた. 図 4 に α, β, γ 相の熱重量・示差熱分析の結果を示す. α 相は吸熱をともなう水素放出反応を 150℃ 付近で開始して直接アルミニウムが生成するが, β および γ 相は発熱反応を経てから吸熱反応が進行してアルミニウムが生成する. これらの反

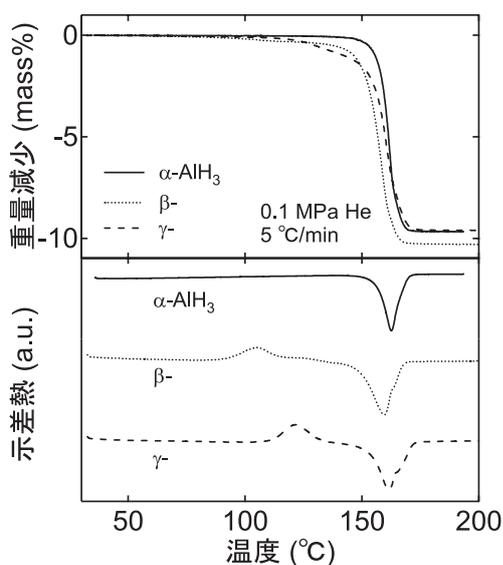


図 4 α, β, γ-AlH₃ の熱重量示差熱分析曲線

応熱を示差走査熱量計により評価したところ, 最も安定な相は α 相であったが, 水素放出反応にともなうエンタルピー変化は -6 kJ/mol H₂ 程度であった^{3),5),17)}. この値は常温常圧下では AlH₃ が熱力学的に不安定であることを示しており, アルミニウム水素化物の生成反応が GPa オーダーの水素圧力下で進行することに対応する^{18)~20)}. また, α, β, γ 相とも 9.6 ± 0.2 mass% (理論値の 95 ± 0.2%) の水素放出量が確認された.

4. 表面構造と水素放出特性

化学合成した AlH₃ の水素放出反応が 150℃ 付近で開始する主な要因は表面にあることが予想されたため, 走査型電子顕微鏡によるその場観察を行ったところ, 水素放出反応において表面形態の変化はほとんどなかった⁷⁾. そこで, 透過型電子顕微鏡による観察を実施した. 粒子径 100~200 nm 程度の AlH₃ 粒子の水素放出反応前における透過型電子顕微鏡像を図 5(a) に示す^{7),8)}. 電子線回折から, 粒子は α-AlH₃ の単結晶であることがわかった. また, この粒子において 3~5 nm の厚さの表面層により被覆されている微細構造が観察された. さらに, 電子線の照射により水素放出反応が進行して粒子内部に 20~50 nm 程度の Al が析出するとともに (図 5(b)), α-AlH₃ から Al への収縮にともなって粒子内部の空間が増大した (図 5(c)). 一方, 粒子表面にはクラックの生成や厚さの変化は確認されなかった. すなわち, 水素放出反応の進行にお

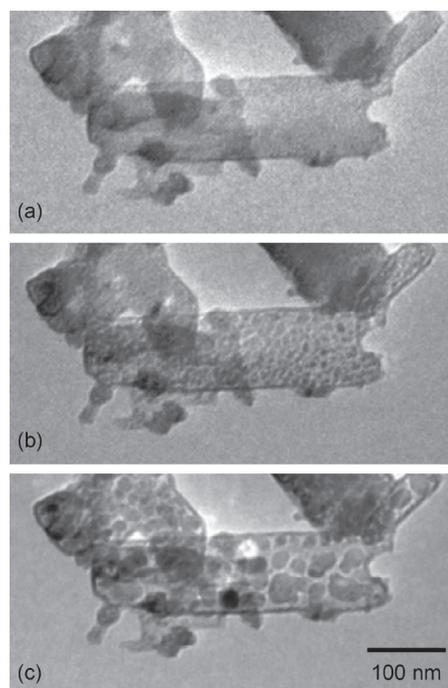


図 5 α-AlH₃ の (a) 水素放出前, (b) 水素放出中, (c) 水素放出後の透過型電子顕微鏡像

いて、 AlH_3 粒子表面の形態は変化しないが、粒子内部の微細構造は Al の析出および粒成長により劇的に変化することがわかった。また、EELS および光電子分光から、 AlH_3 粒子表面は主にアルミニウム酸化物により構成されていることが明らかになった^{7),9)}。すなわち、表面に存在するアルミニウム酸化物層が水素放出反応を抑制し、 AlH_3 と Al_2O_3 の熱膨張率の差により表面に生じたクラックから水素が放出されることを示している。

熱重量分析から得られた AlH_3 の水素放出量から Al_2O_3 の量を算出すると、統計誤差を考慮して 4mol% 程度となる。そこで、 AlH_3 中の微量な Al_2O_3 の結晶構造を詳しく調べるため、SPring-8 BL02B2 にて放射光 X 線回折測定を実施した。また、表面にはアルミニウム水酸化物も生成している可能性があり、水素に関する結晶構造の回折データが必要であるため、 $\alpha\text{-AlH}_3$ と同様の方法により $\alpha\text{-AlD}_3$ を合成して、J-PARC BL21 (NOVA) にて高強度中性子回折を実施した²¹⁾。図 6 に示すように、Rietveld 解析からほぼ単相の $\alpha\text{-AlD}_3$ と $\alpha\text{-AlH}_3$ が同定できた。回折プロファイルの縦軸を拡大したところ、非晶質 Al_2O_3 の生成を示唆するハローパターンとともに、 $\alpha\text{-AlD}_3$ と $\alpha\text{-AlH}_3$ 以外の小さな回折ピークが検出された。この格子面間隔は χ -

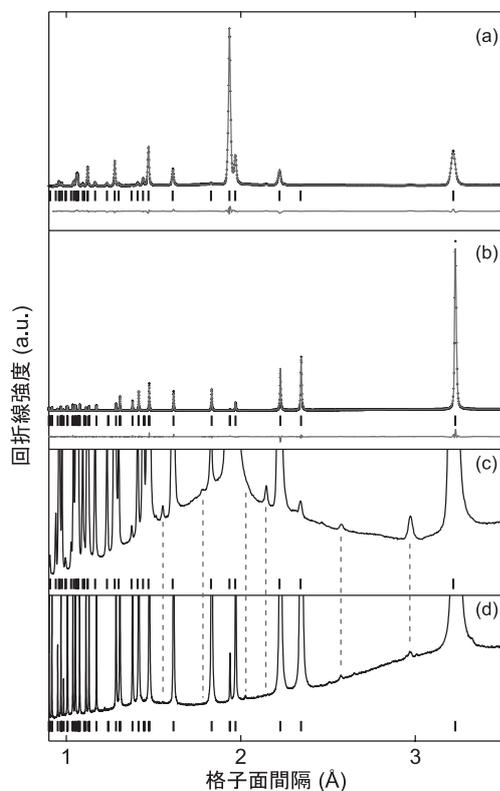


図 6 (a) $\alpha\text{-AlD}_3$ の高強度中性子回折パターンと (b) $\alpha\text{-AlH}_3$ の放射光 X 線回折パターン。 (c), (d) は (a), (b) の縦軸を 70 倍拡大した回折パターンを示す。

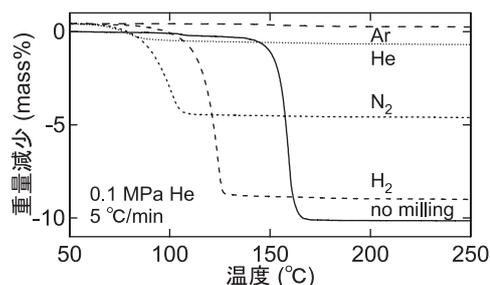


図 7 ミリング処理した $\alpha\text{-AlH}_3$ の熱重量分析曲線

Al_2O_3 に該当しており、合成過程において AlH_3 エーテル和物に溶媒和していたエーテルが脱離する際に生成したと推察される。

そこで、水素放出反応の開始温度を低下させるため、メカニカルミリング処理による表面改質を試みた。 AlH_3 を 1MPa の水素、窒素、アルゴン、ヘリウム雰囲気において 60min のミリング処理した後の熱重量分析結果を図 7 に示す。いずれの雰囲気の場合も水素放出反応の開始温度が低下したが、アルゴンおよびヘリウムではミリング中における AlH_3 からの水素損失が大きく、ミリング後の熱重量分析では水素放出反応がほとんど確認できなかった。一方、水素または窒素雰囲気でミリング処理を行うとミリング中の水素損失が抑制され、 AlH_3 の水素放出反応の開始温度が 30℃ または 50℃ 程度も低下した。これらの結果は AlH_3 の水素放出特性の改善に表面改質が有効であることを示唆するが、最適な制御を行うためにはミリング処理により改質される表面層をさらに詳しく調べる必要がある。

5. おわりに

本稿では、高密度水素貯蔵材料の観点からのアルミニウム水素化物 AlH_3 の研究についてまとめた。

- ・ AlH_3 は含有される水素密度 (特に質量水素密度) が高く、水素放出反応が 150℃ 付近で開始する。
- ・ AlH_3 の表面には水素放出反応を抑制する厚さ 3~5nm の非晶質 Al_2O_3 および $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成していることが TEM 観察、光電子分光、高強度 X 線 / 中性子回折から明らかになった。
- ・ AlH_3 の水素放出特性の改善にはミリング処理が効果的であることが明らかになった。特に、水素雰囲気でのミリング処理は、処理中における水素の損失を抑制しつつ、水素放出反応の低温化が可能である。水素貯蔵材料としての利用を目指したアルミニウム水素化物の研究が、今後も基礎・応用の両面で大いに発展することを期待したい。

ここで紹介したアルミニウム水素化物の化学合成と

水素放出特性に関しては、JST（産学共同シーズインベション化事業顕在化ステージ）、NEDO 新エネルギー・産業技術総合開発機構（水素貯蔵材料先端基盤研究（Hydro-Star））、科学研究費補助金（若手研究B（21760547））、東北大学金属材料研究所共同研究の支援、SPring-8 重点ナノテクノロジー支援課題（2007B1764）、日本製鋼所との共同研究での成果をまとめた。

文 献

- 1) M. Appel and J. P. Frankel, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3984-3988 (1965).
- 2) G. Sandrocz, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson and J. Wegrzyn, *Appl. Phys. A*, **80**, 687-690 (2005).
- 3) S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown and C. M. Jensen, *Appl. Phys. A*, **83**, 5-8 (2006).
- 4) T. Kato, Y. Nakamori, S. Orimo, C. Brown and C. M. Jensen, *J. Alloys Compd.*, **446-447**, 276-279 (2007).
- 5) 中森裕子, 折茂慎一, 橋 邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, C. M. Jensen, *燃料電池*, **7**, 107-112 (2008).
- 6) 橋 邦彦, 伊藤秀明, 兜森俊樹, 中森裕子, 折茂慎一, まてりあ, **47**, 108-110 (2008).
- 7) K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, C. M. Jensen and S. Orimo, *Nanotechnology*, **20**, 204004-1-4 (2009).
- 8) S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda and S. Orimo, *J. Appl. Phys.*, **105**, 123514-1-4 (2009).
- 9) S. Kato, M. Biemann, K. Ikeda, S. Orimo, A. Borgschulte and A. Züttel, *Appl. Phys. Lett.*, **96**, 51912-1-3 (2010).
- 10) F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover and K. Terada, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 2450-2453 (1976).
- 11) G. Barbaras, G. D. Barbaras, A. E. Finholt and H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 877 (1948).
- 12) J. W. Turley and H. W. Rinn, *Inorg. Chem.*, **8**, 18-20 (1969).
- 13) H. W. Brinks, A. Istad-Lem and B. C. Hauback, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 25833-25837 (2006).
- 14) H. W. Brinks, W. Langley, C. M. Jensen, J. Graetz, J. J. Reilly and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, **433**, 180-183 (2007).
- 15) V. A. Yartys, R. V. Denys, J. P. Maehlen, C. Frommen, M. Fichtner, B. M. Bulychyev and H. Emerich, *Inorg. Chem.*, **46**, 1051-1055 (2007).
- 16) H. W. Brinks, C. Brown, C. M. Jensen, J. Graetz, J. J. Reilly and B. C. Hauback, *J. Alloys Compd.*, **441**, 364-367 (2007).
- 17) J. Graetz and J. J. Reilly, *J. Alloys Compd.*, **424**, 262-265 (2006).
- 18) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 151918-1-3 (2008).

- 19) H. Saitoh, A. Machida, Y. Katayama and K. Aoki, *Appl. Phys. Lett.*, **94**, 151915-1-3 (2009).
- 20) H. Saitoh, Y. Okajima, Y. Yoneda, A. Machida, D. Kawana, T. Watanuki, Y. Katayama and K. Aoki, *J. Alloys Compd.*, **496**, L25-L28 (2010).
- 21) K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H.-W. Li, S. Semboshi and S. Orimo, *Mater. Trans.*, in press.

筆 者 紹 介



池田 一貴 (いけだ かずたか)

日本学術振興会特別研究員、東北大学金属材料研究所助教を経て、2010年より高エネルギー加速器研究機構特任准教授。専門は材料工学（軽元素系水素貯蔵材料の開発）。

[連絡先] 〒319-1106 茨城県那珂郡東海村白方203-1 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

E-mail: kikedata@post.j-parc.jp



大友 季哉 (おおとも としや)

1993年東北大学大学院工学研究科後期課程修了（工学博士）。2009年より高エネルギー加速器研究機構教授。中性子を主として用いた非晶質物質の構造学的研究および中性子装置開発が専門。

[連絡先] 〒305-0801 茨城県つくば市大穂1-1 高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所

E-mail: toshiya.otomo@j-parc.jp



武藤 俊介 (むとう しゅんすけ)

大阪大学教養部および理学部助手、名古屋大学理工科学総合研究センター助教を経て、2004年より名古屋大学大学院工学研究科教授。専門は透過電子顕微鏡及び関連分光による材料物性とナノ領域測定技術の開発。

[連絡先] 〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町 名古屋大学大学院工学研究科

E-mail: s-mutoh@nucl.nagoya-u.ac.jp



折茂 慎一 (おりも しんいち)

広島大学総合科学部助手を経て、東北大学金属材料研究所助教を経て、2009年より教授。その間、日本学術振興会特別研究員、マックスプランク研究所金属材料研究所客員研究員、など。専門は材料工学（エネルギー利用を目指した水素化合物の機能設計と学理探求）。

[連絡先] 〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1 東北大学金属材料研究所

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