

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 19 日現在

機関番号：82118

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23686101

研究課題名(和文) アルミニウム基水素化物の原子・表面構造と水素貯蔵機能

研究課題名(英文) Atomic, Surface Structure and Hydrogen Storage Function of Aluminum-based Hydrides

研究代表者

池田 一貴 (IKEDA, KAZUTAKA)

大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任准教授

研究者番号：80451615

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,000,000円、(間接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：アルミニウム基水素化物の原子・表面構造と水素貯蔵機能に関する研究を実施した。アルミニウム水素化物(AlH_3)が生成する脱エーテル過程を中性子散乱-局所構造解析により調べた。また、可逆的な水素吸蔵放出反応が進行するナトリウムアルミニウム水素化物(NaAlH_4)について、X線吸収微細構造スペクトルを測定して、反応過程で生成する相について電子構造の違いを調べた。さらに、リチウムアルミニウムアミド($\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$)の非晶質化をとともなうアンモニア(水素)放出過程の不均化反応について構造解析を実施した。

研究成果の概要(英文)：Atomic, Surface Structure and Hydrogen Storage Function of Aluminum-based Hydrides were studied. We investigated the ether desorption steps for AlH_3 synthesis by Pair Distribution Function analysis. Differences of the electric structure for phases in the reversible hydrogen absorption and desorption reactions of NaAlH_4 were analyzed. Local structural changes that accompany amorphization during the decomposition of $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ were investigated.

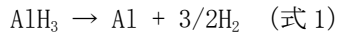
研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

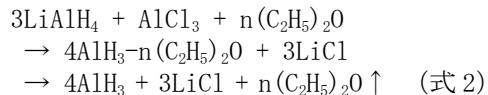
キーワード：水素 水素化物 水素貯蔵 中性子 アルミニウム 局所構造 結晶構造 エネルギー

1. 研究開始当初の背景

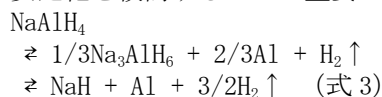
アルミニウム水素化物 (AlH_3) の水素密度は、質量密度が 10.1mass%、体積密度が $149\text{kgH}_2/\text{m}^3$ と極めて高い。また、 LiH や MgH_2 、 AlH_3 などの高い水素密度を有する金属水素化物の中で最も低温 (LiH : 650°C 以上、 MgH_2 : 250°C 以上、 AlH_3 : $80\sim 150^\circ\text{C}$ 程度) で水素放出反応 (式 1) が進行するため、次世代の水素貯蔵材料として注目されている。



申請者らは式 2 に示す生成反応の条件 (出発物質、反応温度) 最適化により高純度 AlH_3 を合成した。



得られた AlH_3 のその場光電子分光、透過型電子顕微鏡観察、中性子・X 線回折測定などにより、水素放出特性を制御していると推測される粒子表面のアルミニウム酸化物を検出することに成功したが、この表面形成過程はまだ明らかになっていない。一方、熱的安定性評価によると、7 相の報告がある AlH_3 のうち最も安定な $\alpha\text{-AlH}_3$ でさえ再水素吸蔵反応には GPa 程度の高圧が必要であるため、 AlH_3 と NaH のミリング処理により生成する錯体水素化物 NaAlH_4 などアルミニウムを含む水素化物の水素吸蔵放出反応 (式 3) を調べて AlH_3 の安定化を検討することが重要である。



さらに、水素化物の水素放出反応過程においては原子空孔が多量に導入されるため、結晶構造だけでなく乱れた構造の原子配置を解明することが必要である。

2. 研究の目的

本研究では、高強度中性子/高輝度 X 線を利用してアルミニウム基水素化物の結合状態変化に関連する原子/電子構造と水素放出反応を制御する表面形成過程を解明し、新たなアルミニウム基水素貯蔵材料の高機能化につながる指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) AlH_3 の生成過程

AlH_3 の表面酸化物は式 2 の最終段階において形成されると推測される。ジエチルエーテルに溶解された LiAlD_4 を使用してエーテル和物 $\text{AlD}_3 - n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ を合成し、脱エーテルした AlD_3 とともに J-PARC MLF BL21 (高強度中性子全散乱装置 NOVA) における中性子散乱測定-平均構造 (Rietveld) /局所構造 (PDF; Pair Distribution Function) 解析により生成過程を調べた。

(2) NaAlH_4 の電子構造

NaAlH_4 は、数 mol% の触媒 (TiCl_3 など) を添加することにより水素放出反応速度が 10

倍程度速くなり、水素吸蔵放出反応が固相において可逆的不均化反応として進行する。KEK PF BL11A において Al K-吸収端における X 線吸収微細構造 (XAFS; X-ray Absorption Fine Structure) 測定を実施した。

(3) $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ の分解過程

リチウム水素化物と複合化することにより低温から水素を放出する $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ について、重水素化物 $\text{LiAl}(\text{ND}_2)_4$ およびその $160/400^\circ\text{C}$ 熱処理試料の中性子散乱測定-局所構造解析により分解過程を調べた。

4. 研究成果

(1) AlH_3 の生成過程

脱エーテル前後試料の中性子回折曲線を図 1 に示す。脱エーテル後試料の Rietveld 解析からほぼ単相の AlD_3 が得られたことがわかったが、脱エーテル前試料においては 12\AA 程度の長周期構造に対応するピーク以外はほとんど構造情報が得られなかった。一方、図 2 に示す原子対相関関数の局所構造に関しては、脱エーテル後試料の PDF 解析による精密化が十分で AlD_3 の生成が確認でき、さらに脱エーテル前試料においても AlD_3 の $[\text{AlD}_6]$ ユニットに対応するピークが検出されているため、エーテルが脱離する前にすでに Al の局所構造が形成されている可能性が示唆された。今後は重水素化エーテル和物 $\text{AlD}_3 - n(\text{C}_2\text{D}_5)_2\text{O}$ を使用したさらに詳細なその場中性子散乱測定-局所構造解析により AlH_3 の生成過程が明らかになると期待される。

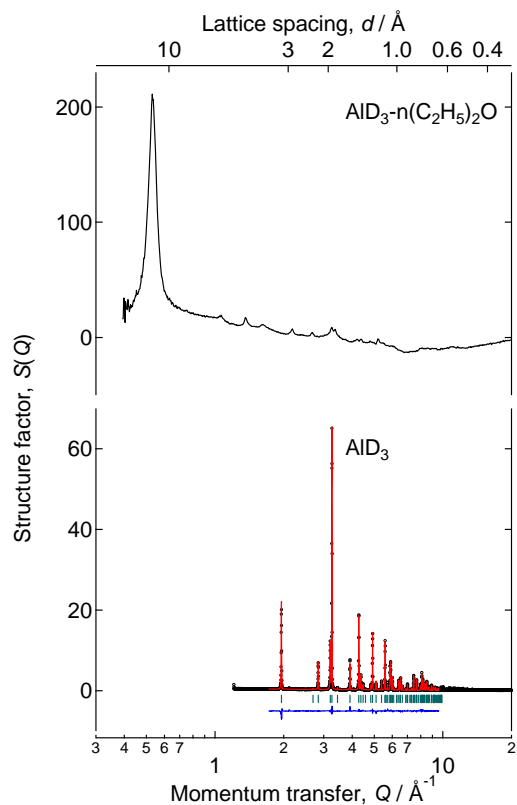


図1 $\text{AlD}_3 - n(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ の中性子回折曲線と AlD_3 の Rietveld 解析結果。

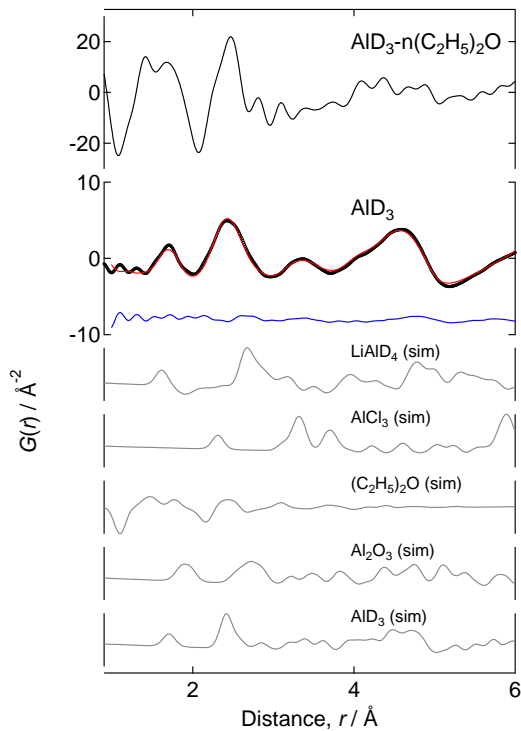


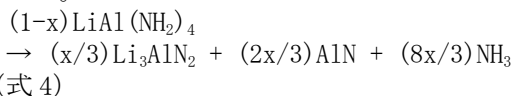
図2 AlD₃-n(C₂H₅)₂Oの原子対相関関数、AlD₃のPDF解析結果と、LiAlD₄、AlCl₃、(C₂H₅)₂O、Al₂O₃、AlD₃のシミュレーション曲線。

(2) NaAlH₄の電子構造

NaAlH₄、Na₃AlH₆およびAlH₃のXAFSスペクトルを図3に示す。NaAlH₄が水素を放出して生成するNa₃AlH₆の吸収端エネルギーは高エネルギー側にシフトする(2.9±0.2eV)。結晶構造によると、Alに対する水素の配位はそれぞれ[AlH₄] (NaAlH₄)、[AlH₆] (Na₃AlH₆)、[AlH₆] (AlH₃)であるが、AlH₃の吸収端エネルギーはNa₃AlH₆よりもNaAlH₄に近く、Al周囲における水素の配位数だけでは吸収端エネルギーの違いが説明できない。分子軌道計算などにより吸収端エネルギーの解析を行っており、触媒添加によって促進される空孔を介したAlH₃、NaH拡散反応モデルを参考にした水素吸蔵放出反応過程の解明を進めている。

(3) LiAl(NH₂)₄の分解過程

LiAl(ND₂)₄および160/400°C熱処理試料の原子対相関関数を図4に示す。非晶質化をとまうアンモニア(水素)放出過程において以下の不均化反応が進行することを明らかにした。



乱れた構造を含む水素吸蔵放出反応の解明に広く展開できると期待される。

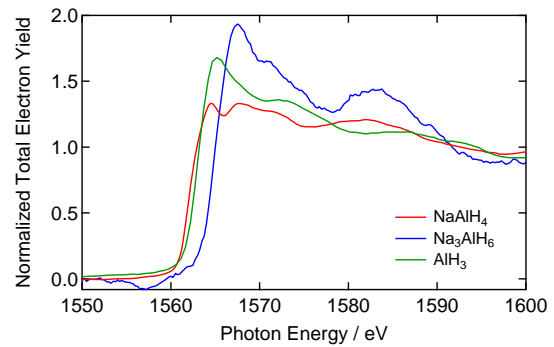


図3 NaAlH₄、Na₃AlH₆、AlH₃のAl-K吸収端におけるXAFSスペクトル。

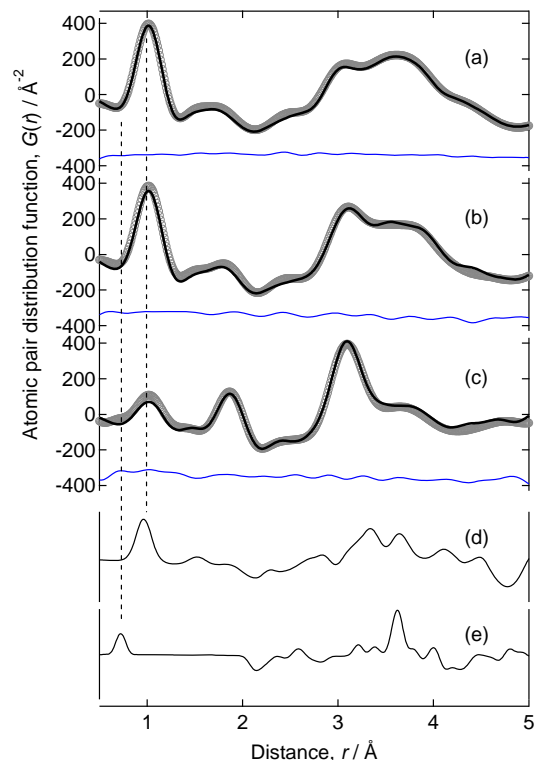


図4 (a) LiAl(ND₂)₄および(b) 160/ (c) 400°C熱処理試料のPDF解析結果と、(d) LiND₂、(e) Li₂NDのシミュレーション曲線。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計13件)

- ① “Local structural analysis on decomposition process of LiAl(ND₂)₄”, Materials Transactions, in press, K. Ikeda, T. Otomo, H. Ohshita, N. Kaneko, M. Tsubota, K. Suzuya, F. Fujisaki, T. Ono, T. Yamanaka, K. Shimoda, T. Ichikawa, Y. Kojima. 査読有 10.2320/matertrans.MG201406
- ② “Local atomic structural investigations of precursory phenomenon of the hydrogen release

- from LiAlD₄”, Journal of Alloys and Compounds, 586, 244-247 (2014), T. Sato, K. Tomiyasu, K. Ikeda, T. Otomo, M. Feygensohn, J. Neuefeind, K. Yamada, S. Orimo. 査読有
10.1016/j.jallcom.2013.09.209
- ③ “高強度中性子を用いた全散乱法による水素貯蔵機構の解明”, 大友季哉, 池田一貴, 大下英敏, 鈴谷賢太郎, 「まてりあ」, 52 (7), 346-349 (2013). 査読無
- ④ “Chemical bonding of AlH₃ hydride by Al-L_{2,3} electron energy-loss spectra and their first principles calculations, Materials, 5, 566-574 (2012), K. Tatsumi, S. Muto, K. Ikeda, S. Orimo. 査読有
10.3390/ma5040566
- ⑤ “Synthesis and Specific Heat of CaPdH_{3-δ} with the Perovskite Structure”, Journal of the Physical Society of Japan, 81, 034704(1)-(5) (2012), S. Ayukawa, K. Ikeda, M. Kato, T. Noji, S. Orimo, Y. Koike. 査読有
10.1143/JPSJ.81.034704
- ⑥ “J-PARCの物質・生命科学実験施設”, 池田一貴, 奥隆之, 鈴木淳市, 武田全康, 星川晃範, 三宅康博, 「工業材料」, 60 (8), 28-31 (2012). 査読無
- ⑦ “高強度中性子全散乱装置 NOVA による水素貯蔵材料の構造解析”, 池田一貴, 大友季哉, 鈴谷賢太郎, 三沢正勝, 大下英敏, 坪田雅己, 金子直勝, 瀬谷智洋, 福永俊晴, 伊藤恵司, 亀田恭男, 山口敏男, 吉田亨次, 丸山健二, 社本真一, 樹神克明, 川北至信, 藤崎布美佳, 「水素エネルギーシステム」, 37 (4), 328-335 (2012). 査読無
- ⑧ “Vibrational Properties of CaAlH₅ and α-AlH₃ with Different AlH₆ Networks Studied by Inelastic Neutron Scattering”, Inorganic Chemistry, 50, 8007-8011 (2011), T. Sato, A. J. (Timmy) Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, S. Orimo, K. Yamada. 査読有
10.1021/ic200231f
- ⑨ “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”, 池田一貴, 大友季哉, 武藤俊介, 折茂慎一, 「セラミックス」, 46, 174-177 (2011). 査読無

[学会発表] (計7件)

- ① “Structural Study of Advanced Hydrogen Storage Materials by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)” (Invited), K. Ikeda, T. Otomo, Y. Kojima, S. Orimo, 3rd International Conference and Exhibition on Materials Science &

Engineering, October 6-8, 2014, San Antonio, USA.

- ② “Structural and Hydrogen Desorption Properties of Aluminum-based Hydrogen Storage Materials” (Invited), K. Ikeda, T. Otomo, S. Muto, S. Orimo, 2014 Energy Materials Nanotechnology (EMN) East Meeting, May 12-15, 2014, Beijing, China.
- ③ “Structural and Hydrogen Desorption Properties of Aluminum Hydride” (Invited), K. Ikeda, T. Otomo, S. Muto, S. Orimo, 1st Workshop on Hydrogen and CO₂ Storage, February 19-20, 2014, Daejeon, Korea.
- ④ “Structural Analysis of Aluminum-based Hydrogen Storage Materials by High Intensity Neutron Total Diffractometer (NOVA)” (Invited), K. Ikeda, T. Otomo, Y. Kojima, S. Orimo, Thermec’ 2013 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, December 2-6, 2013, Las Vegas, USA.
- ⑤ “Synthesis, Atomic Structure and Hydrogen Storage Properties of Aluminum Hydride” (Invited), K. Ikeda, T. Otomo, S. Muto, S. Orimo, 3rd International Conference on Nanotek and Expo (Nanotek-2013), December 2-4, 2013, Las Vegas, USA.
- ⑥ “高強度中性子全散乱装置 (NOVA) によるアルミニウム水素化物の構造解析と水素放出特性” (Invited), 池田一貴, 大友季哉, 武藤俊介, 折茂慎一, 第9回水素量子アトムクス研究会, August 22-23, 2011, Sendai, Japan.
- ⑦ “Synthesis, properties and applications of aluminum hydride” (Invited), K. Ikeda, S. Muto, T. Otomo, S. Orimo, Thermec’ 2011 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, August 1-5, 2011, Quebec, Canada.

[図書] (計1件)

- ① “ペロブスカイト水素化物の合成と水素貯蔵特性”, 池田一貴, 高木成幸, 大友季哉, 折茂慎一, エヌ・ティー・エス「水素利用技術集成 Vol.4」, 229-239 (2014).

[その他]

ホームページ等
<http://www.kek.jp/imss/>

6. 研究組織
(1) 研究代表者

池田 一貴 (IKEDA KAZUTAKA)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・特任准教授
研究者番号：80451615

(2) 研究協力者

藤崎 布美佳 (FUJISAKI FUMIKA)
総合研究大学院大学・高エネルギー加速器科学研究科・博士過程
研究者番号：

大下 秀敏 (OHSHITA HIDETOSHI)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・博士研究員
研究者番号：00625163

北島 義典 (KITAJIMA YOSHINORI)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・講師
研究者番号：00204892

阿部 仁 (ABE HITOSHI)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・准教授
研究者番号：00509937

大友 季哉 (OTOMO TOSHIYA)
大学共同利用機関法人高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・教授
研究者番号：90270397

鈴谷 賢太郎 (SUZUYA KENTARO)
独立行政法人日本原子力研究開発機構・J-PARC センター・研究主幹
研究者番号：50354684

佐藤 豊人 (SATO TOYOTO)
東北大学・金属材料研究所・助教
研究者番号：20455851

松尾 元彰 (MATSUO MOTOAKI)
東北大学・金属材料研究所・講師
研究者番号：20509038

千星 聡 (SEMBOSHI SATOSHI)
東北大学・金属材料研究所・准教授
研究者番号：00364026

李 海文 (LI HAI-WEN)
九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授
研究者番号：20505771

折茂 慎一 (ORIMO SHIN-ICHI)
東北大学・金属材料研究所・教授
研究者番号：40284129

市川 貴之 (ICHIKAWA TAKAYUKI)
広島大学・先進機能物質研究センター・准教授
研究者番号：10346463

小島 由継 (KOJIMA YOSHITSUGU)
広島大学・先進機能物質研究センター・教授
研究者番号：

巽 一徹 (TATSUMI KAZUYOSHI)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：00372532
武藤 俊介 (MUTO SHUNSUKE)
名古屋大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20209985