

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 19 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26820313

研究課題名(和文) 錯体水素化物の水素放出特性における結晶構造と格子振動の影響

研究課題名(英文) Investigations of crystal structures and vibrational properties on hydrogen release from complex hydrides

研究代表者

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属陽イオン M^{n+} (n ：金属 M の価数)とAl-H結合の錯イオン($[AlH_4]^-$ など)のイオン結合で形成されるAl系錯体水素化物は、高密度に水素を含有し、低い温度領域で水素を放出するため水素貯蔵材料として期待されている。しかし、この水素放出の反応過程は、十分な理解に至っていない。当該研究では、純良なAl系錯体水素化物を系統的に合成し、その結晶構造、格子振動特性、水素放出特性を総合的に評価した。そして、その結果から原子間距離、格子振動が水素放出に及ぼす影響を明らかにし、その水素放出の反応過程を解明した。

研究成果の概要(英文)：Al-based complex hydrides, which are composed of ionically bonded metal cations M^{n+} (n : valence of M) and a complex anion ($[AlH_4]^-$), have potentials for hydrogen storage due to the high gravimetric hydrogen density and suitable hydrogen release temperature. However, mechanisms of hydrogen release reaction on the Al-based complex hydrides have not yet been understood properly. In this study, we have systematically synthesized high purity Al-based complex hydrides, of which crystal structures, vibrational dynamics and hydrogen release properties have been investigated. From the results, we have elucidated further insight into the relations among them on the Al-based complex hydrides.

研究分野：材料工学

キーワード：エネルギー材料 錯体水素化物 結晶構造 格子振動 X線回折 中性子散乱

1. 研究開始当初の背景

錯体水素化物は、非遷移金属 (Al など) や遷移金属 (Fe など) と水素が錯イオンを形成し、その錯イオンがアルカリ金属やアルカリ土類金属などの金属陽イオン M^{n+} (n : 金属 M の価数) とイオン結合して結晶構造が安定化される (図 1. 錯体水素化物 $LiAlH_4$ の結晶構造)。

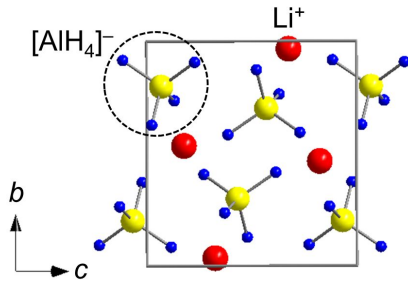


図 1. $LiAlH_4$ の結晶構造

赤丸、黄丸、青丸は、それぞれ Li、Al、H を示す。

錯体水素化物の中でも Al-H 結合の錯イオン ($[AlH_4]^-$ 、 $[AlH_6]^{3-}$) を有する Al 系錯体水素化物 ($LiAlH_4$ 、 Li_3AlH_6 など) は、高密度に水素を含有し (6-10 wt.%)、低い温度領域 (< 150 °C) で水素を放出するため水素貯蔵材料としての応用が期待されている [S. Orimo et al., Chem. Rev. 107, 4111, (2007).]。このことから国内外で水素貯蔵材料を目指した Al 系錯体水素化物の研究が盛んに行われているが、その水素放出の反応素過程は、関連する類似の錯体水素化物 ($LiBH_4$ 、 $LiNH_2$ 、 Mg_2NiH_4 など) も含めて十分な理解に至っていない。研究代表者は、Al 系錯体水素化物に関して、2 元系水素化物 (LiH 、 AlH_3 など) から直接合成する新たな手法 (直接反応) の開発に加え [T. Sato et al., Mater. Trans. 50, 182, (2009).]、結晶構造、格子振動の観点で Al 系錯体水素化物の水素放出反応に関する研究を遂行している [T. Sato et al., Inorg. Chem. 50, 8007, (2011); K. Tomiyasu, T. Sato et al., Appl. Phys. Lett. 100, 193901, (2012); T. Sato et al., J. Alloys and Compd. 586, 244, (2014).]。この研究成果から $LiAlH_4$ は、H の熱振動が大きくなり、 $[AlH_4]^-$ の格子振動がソフト化された後、水素が放出される現象を示唆する結果を得ている [K. Tomiyasu, T. Sato et al., Appl. Phys. Lett. 100, 193901, (2012); T. Sato et al., J. Alloys and Compd. 586, 244, (2014).]。しかし、金属陽イオンが Li^+ 以外の場合、従来の合成手法 (イオン置換反応) では純良な試料合成が困難であり、その水素放出の反応素過程も十分な理解には至っていない。

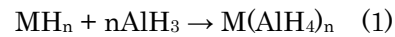
2. 研究の目的

当該研究では、研究代表者が開発した Al 系錯体水素化物の新たな合成手法 (直接反応) を用いて純良な Al 系錯体水素化物を系統的に合成し、その結晶構造、格子振動特性、水素放出特性を総合的に評価する。その結果から未解明である Al 系錯体水素化物の水素放出の反応素過程に関して、結晶構造と格子振動の観点で明らかにする。また、これら知見を関連する類似の錯体水素化物へ拡張し、錯体水素化物における水素放出の反応素過程を解明することを目的に研究を行った。

3. 研究の方法

(1) 試料合成

Al 系錯体水素化物は、遊星型ボールミリング装置 (フリッチュ P-7) を用いて、2 元系水素化物 MH_n と AlH_3 を水素雰囲気中 (0.3 MPa) で直接合成した (1 式)。



M は、アルカリ金属 (Li、Na) とアルカリ土類金属 (Mg、Ca) が選ばれ、形式的に $n = 3$ になる金属陽イオンには、Li と Ca が選定された。

(2) 結晶構造解析

合成した試料は、X 線回折装置 (パナリティカル X' PERT Pro (Cu 管球 $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ (K α_1)、 $\lambda = 1.5444 \text{ \AA}$ (K α_2))) による相同定と結晶構造解析を行った。結晶構造は、GSAS [B. Toby, J. Appl. Crystallogr. 34, 210, (2001).] による Rietveld 解析を用いて決定された。また、密度汎関数理論に基づく第一原理計算も取り入れる事で、精密に結晶構造を決定した。

(3) 格子振動特性評価

Al 系錯体水素化物の格子振動は、ラマン分光器 (Nicolet Almega-HD (Nd:YVO $_4$ レーザー 532 nm)) 及び中性子非弾性散乱分光器 (米国オークリッジ国立研究所パルス中性子施設 SNS に設置された逆転配置型中性子非弾性散乱分光器 VISION) を用いて観測された。特に中性子非弾性散乱は、水素に関する結合の振動観測に最適なため、昇温過程で中性子非弾性散乱を行い、格子振動の観点で Al 系錯体水素化物の水素放出の反応素過程を明らかにした。

(4) 水素放出特性評価

水素化物は、昇温過程で水素を放出して重量変化が起こる。そのため、熱重量分析 (リガク TG-8210) を用いて Al 系錯体水素化物の水素放出温度を明らかにした (昇温速度 5 °C/min, He ガスフロー 150 ml/min)。

4. 研究成果

図2に合成したAl系錯体水素化物のX線回折パターンとラマン分光スペクトルを示す。X線回折の結果は、目的のAl系錯体水素化物と一致し、ラマン分光スペクトルは、 $[\text{AlH}_4]^-$ のAl-H伸縮振動を示す特徴的なピークが、 1800 cm^{-1} 付近に観測された。

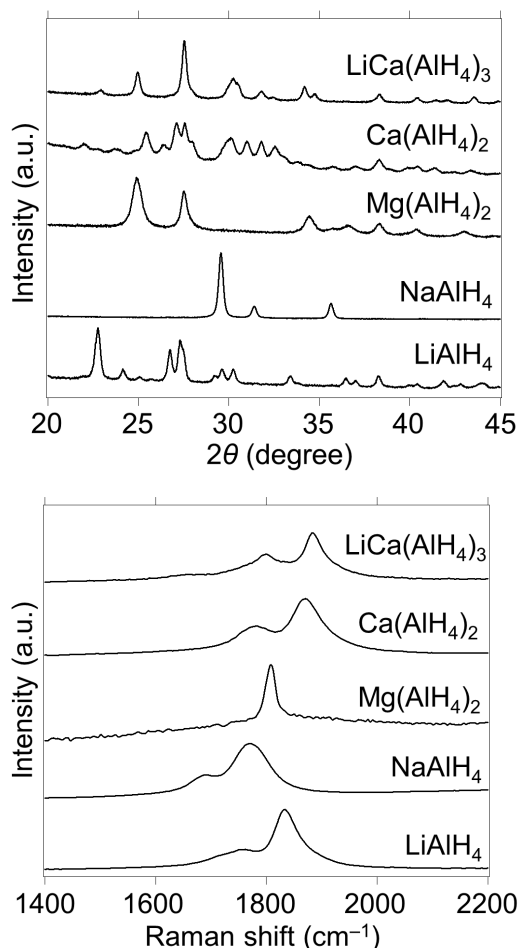


図2. 合成後の試料の(上)X線回折パターン及び(下)ラマン分光スペクトル

$\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の結晶構造は、報告例がないため、X線回折、第一原理計算及びAl系錯体水素化物を含むイオン結晶における化学組成当り結晶構造の体積と構成イオンの体積の関係で整理された指標(図3 [T. Sato et al., Sci. Rep. 6, 23592, (2016).])を組合せて決定された。 $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の結晶構造解析の結果、異なる金属陽イオン Li^+ と Ca^{2+} が共存する新たな結晶構造(図4)であることが明らかになった。

これらの結果から、2元系水素化物 MH_n と AlH_3 を用いて系統的なAl系錯体水素化物の合成に成功した。当該研究では、Al系錯体水素化物の水素放出の反応素過程を解明するために金属陽イオンの価数 n が異なる LiAlH_4 ($n = 1$)、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ ($n = 2$)、 $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ ($n = 3$)に着目した。

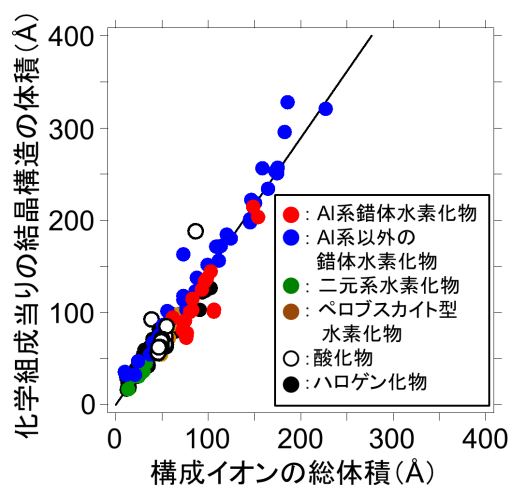


図3. イオン結晶における化学組成当りの結晶構造の体積 (V_{unit}/Z)と構成イオンの総体積 (V_{ion})の関係

赤丸、青丸、緑丸、茶丸、白丸、黒丸は、それぞれ、Al系錯体水素化物、Al系以外の錯体水素化物、二元系水素化物、ペロブスカイト型錯体水素化物、酸化物、ハロゲン化物を示す。黒線は、 $V_{\text{unit}}/Z = 1/0.69 \times V_{\text{ion}}$ の関係を示す。

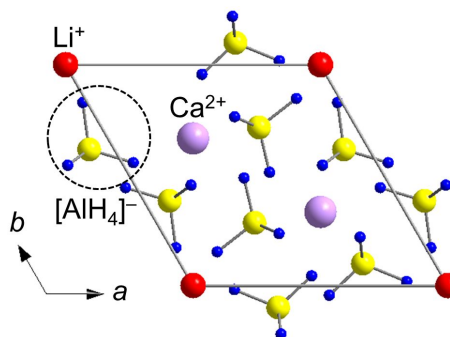


図4. $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の結晶構造
赤丸、紫丸、黄丸、青丸は、それぞれ、Li、Ca、Al、Hを示す。

一方、中性子非弾性散乱は、物質中の原子の動きの観測に優れており、その散乱強度は、物質固有の中性子散乱断面積に比例する。特に水素は、他の元素よりも10倍以上の中性子散乱断面積を有するため、これまでに多くの水素の動き(格子振動)が中性子非弾性散乱で明らかにされている[S. F. Parker, Coord. Chem. Rev. 254, 215, (2010); T. Sato et al., Inorg. Chem. 50, 8007, (2011).]。また、研究代表者の過去の研究成果から水素化物中の水素の格子振動の観点で、水素放出現象を示唆する結果を得ている[K. Tomiyasu, T. Sato et al., Appl. Phys. Lett. 100, 193901, (2012).]。そのため、 LiAlH_4 、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、 $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の水素放出の反応素過程を格子振動の観点で明らかにするために昇温過程($-263\text{ }^\circ\text{C}$ から $130\text{ }^\circ\text{C}$)で中性子非弾性散乱を行った。

図5に LiAlH_4 、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、 $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の中性子非弾性散乱スペクトル($-263\text{ }^\circ\text{C}$)

と理論計算のシミュレーション結果を示す。理論計算のシミュレーション結果は、中性子非弾性散乱スペクトルと一致し、それぞれのピークは、0–550 cm^{-1} : 並進運動と $[\text{AlH}_4]^-$ の怦動運動、600–1100 cm^{-1} : $[\text{AlH}_4]^-$ におけるAl–H変角運動、1600–2000 cm^{-1} : $[\text{AlH}_4]^-$ におけるAl–H伸縮運動で帰属された。

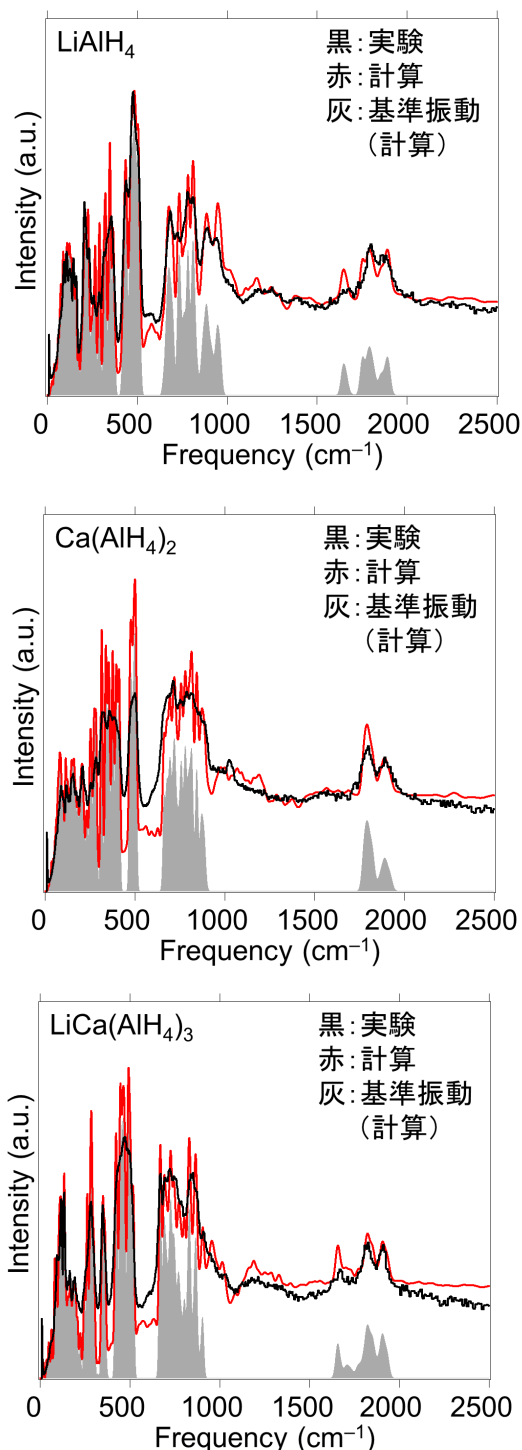


図 5. (上) LiAlH_4 、(中) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、(下) $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の中性子飛散性散乱スペクトル
黒、赤、灰は、それぞれ、実験、計算によるシミュレーション、基準振動(計算)を示す。

LiAlH_4 、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、 $\text{LiCa}(\text{AlH}_4)_3$ の熱重量分析結果から、全ての試料は、130 $^\circ\text{C}$ 以下で水素が放出されることが明らかになったため、中性子非弾性散乱実験を -263 $^\circ\text{C}$ から 130 $^\circ\text{C}$ まで行い、そのスペクトルの温度依存性を観測した。並進運動と $[\text{AlH}_4]^-$ の怦動運動 (0–550 cm^{-1}) のピークは、低振動数側にシフトしたが、 $[\text{AlH}_4]^-$ におけるAl–H変角運動とAl–H伸縮運動は、水素放出直前まで熱振動によるブロードニングのみであった。これは、 $[\text{AlH}_4]^-$ 周りの化学結合(金属陽イオンと $[\text{AlH}_4]^-$ の間に相当)が弱まるが、 $[\text{AlH}_4]^-$ のAl–H結合は、水素放出直前まで保たれることを示唆した。そのため、Al系錯体水素化物の水素放出反応は、金属陽イオンと $[\text{AlH}_4]^-$ の間の化学結合が弱まり、その後、 $[\text{AlH}_4]^-$ のAl–H結合が切断されて水素放出に至ることが明らかになった。

Al系錯体水素化物と同類のホウ素を主とする錯体水素化物(LiBH_4 など)においても昇温過程で、その並進運動と $[\text{BH}_4]^-$ の怦動運動のピークが、低振動数側にシフトすることが報告されている。そのため、錯体水素化物は、水素放出反応の初期段階で錯イオン周りの化学結合が弱まり、水素放出に至ることが予想された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 6件)

T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, S. Orimo
Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds,
Scientific Reports,
査読有、Vol. 6、2016、pp. 23592、
doi:10.1038/srep23592

K. Miwa, T. Sato, M. Matsuo, K. Ikeda, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi, S. Orimo
Metallic intermediate hydride phase of LaMg_2Ni with Ni–H covalent bonding: precursor state for complex hydride formation,
Journal of Physical Chemistry C,
査読有、Vol. 120、2016、pp. 5926–5931、
doi: 10.1021/acs.jpcc.6b00341

S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki, S. Orimo,
True boundary for the formation of homoleptic transition-metal hydride complexes,
Angewandte Chemie International Edition,
査読有、Vol. 54、2015、pp. 5650–5653、
doi: 10.1002/anie.201500792

K. Tomiyasu, T. Sato, S. Orimo,
Estimation of bonding nature using
diamagnetic susceptibility,
Chemical Communications,
査読有、Vol. 51、2015、pp. 8691–8694、
doi: 10.1039/C5CC02351C

T.D. Humphries, S. Takagi, G. Li,
M. Matsuo, T. Sato, M.H. Sørby,
S. Deledda, B.C. Hauback, S. Orimo,
Complex transition metal hydrides
incorporating ionic hydrogen:
Synthesis and characterization of
Na₂Mg₂FeH₈ and Na₂Mg₂RuH₈,
Journal of Alloys and Compounds,
査読有、Vol. 645、2015、pp. S347–S352、
doi: 10.1016/j.jallcom.2014.12.113

T. Sato, S. Takagi, M. Matsuo, K. Aoki,
S. Deledda, B. C. Hauback, S. Orimo,
Raman and infrared spectroscopic
studies on Li₄RuH₆ combined with
first-principles calculations,
Materials Transactions,
査読有、Vol. 55、2014、pp. 1117–1121、
doi: 10.2320/matertrans.MG201403

〔学会発表〕(計 2 3 件)

佐藤 豊人、A. J. Ramirez-Cuesta、
L. Daemen、Y. Cheng、高木 成幸、
富安 啓輔、折茂 慎一、
中性子非弾性散乱を用いた Al 系錯体水
素化物における Al-H 結合の振動モード
観測、
日本金属学会 第 158 回春季講演大会、
2016 年 3 月 23 - 25 日、
東京理科大学 葛飾キャンパス
(東京都葛飾区)

T. Sato、S. Takagi、S. Deledda、
B. C. Hauback、S. Orimo、
Crystal structure indicator: the ionic
filling fraction of hydrides with
arbitrary arranged ionic components、
10th International Symposium
Hydrogen & Energy、
2016 年 2 月 21 - 26 日、
ラフォーレ蔵王リゾート&スパ
(宮城県刈田郡)

佐藤 豊人、高木 成幸、S. Deledda、
B. C. Hauback、折茂 慎一、
結晶構造解析における最適な単位胞及
び組成比決定のための指標の構築、
日本金属学会 第 157 回秋季講演大会、
2015 年 9 月 16 - 18 日、
九州大学 伊都キャンパス
(福岡県福岡市)

佐藤 豊人、赤城拓馬、高木 成幸、
S. Deledda、B. C. Hauback、折茂 慎一、
塩化物イオンを含む Al 系錯体水素化物
の脱水素化反応、
日本金属学会 第 156 回春季講演大会、
2015 年 3 月 18 - 20 日、
東京大学 駒場キャンパス
東京都(目黒区)

T. Sato、S. Takagi、S. Deledda、
B. C. Hauback、S. Orimo、
Synthesis, crystal structure and
dehydrogenation reaction on a mixed
alkali and alkaline-earth metal
alanate LiCa(AlH₄)₃、
International Symposium on Metal-
Hydrogen Systems 2014 (MH2014)、
2014 年 7 月 21 - 25 日、
マンチェスター(イギリス)

他 18 件

〔図書〕(計 0)

〔産業財産権〕
出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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