

機関番号：82118

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2010

課題番号：21760547

研究課題名（和文） アルミニウム系水素貯蔵材料の高機能化
-反応機構の解明と促進研究課題名（英文） Functional Advancement of Aluminum-based Hydrogen Storage Materials
-Elucidation and Promotion of Reaction Mechanism

研究代表者

池田 一貴 (KAZUTAKA IKEDA)

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

研究成果の概要（和文）：アルミニウム系水素貯蔵材料の高機能化に関する研究を実施した。アルミニウム水素化物（ AlH_3 ）の化学合成条件を最適化するとともに、結晶および表面構造と熱的安定性や水素放出特性を評価し、それらの相関を調べた。 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 χ - Al_2O_3 が存在しており、雰囲気制御ミリング処理で表面改質することにより水素放出反応が促進されることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Functional advancement of aluminum-based hydrogen storage materials was studied. Synthesis conditions of aluminum hydrides, AlH_3 , were optimized, and the crystal and surface structures, the thermodynamic stabilities, the hydrogen desorption properties and their correlations were investigated. We confirmed that the presence of amorphous Al_2O_3 and χ - Al_2O_3 on the surface may prevent the hydrogen desorption reaction of AlH_3 , which can be promoted by milling process under the atmosphere control.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

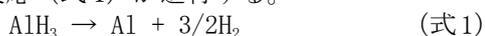
研究分野：工学

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、エネルギー、中性子、アルミニウム、熱的安定性、結晶構造

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℃以上、 MgH_2 ：250℃以上、 AlH_3 ：80～150℃程度）で水素放出反応（式1）が進行する。



AlH_3 は古くから知られている水素化物であるが、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。そのため、

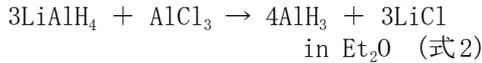
AlH_3 の化学合成条件、結晶および表面構造、熱力学的安定性、水素放出特性などが明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

そこで本研究では、 AlH_3 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学的安定性や水素放出特性を評価し、それらの相関解明を試みた。また、これらの結果から、アルミニウム系水素貯蔵材料の高機能化につながる指針を探求した。

3. 研究の方法

AlH₃ はジエチルエーテル (Et₂O) 溶媒中の化学反応 (式 2) により生成する。



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、取扱いには細心の注意を要する。本研究では、循環純化型グローブボックス中 (露点 -80°C 以下、酸素濃度 1ppm 以下) で全ての合成反応を実施した。図 1 に化学合成プロセスを模式的に示す。式 2 の反応 (図 1 (1)) により析出した LiCl をろ過する (図 1 (2)) と AlH₃ エーテル溶液となる (図 1 (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 1 (4))。さらに 60~90°C 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 1 (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。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 1 (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 2)。透過型電子顕微鏡観察、高強度中性子回折/高輝度 X 線回折、熱重量示差熱分析などによって、結晶および表面構造、熱力学的安定性、水素放出特性などの評価を進め、基礎物性の系統的理解や水素貯蔵機能の向上を図った。

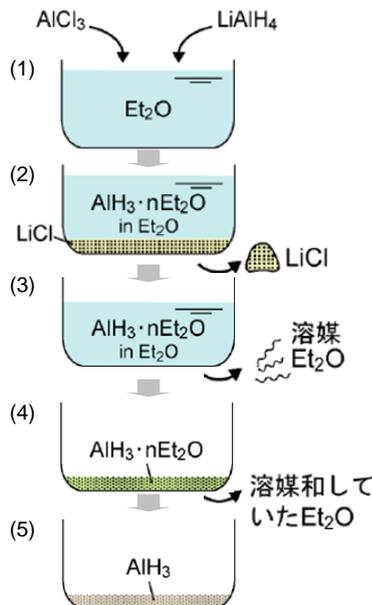


図 1 AlH₃ の化学合成プロセス。混合・析出・乾燥反応を経て AlH₃·nEt₂O が生成し ((1)~(4))、溶媒和した Et₂O を脱離すると AlH₃ が生成する ((5))。

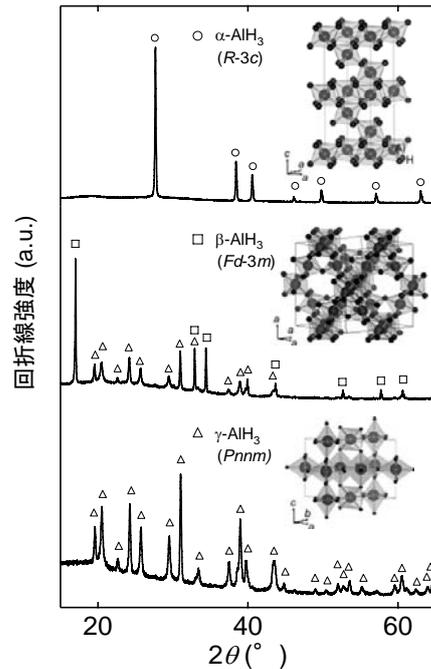


図 2 α-, β-, γ-AlH₃ の粉末 X 線回折パターンと結晶構造。α-, β-, γ 相はすべて [AlH₆] ユニットで構成されているが、ユニット連結 (水素共有) の様式が異なる。

4. 研究成果

(1) 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。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。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。図 2 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 3 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°C 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。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。また、 α 、 β 、 γ 相とも $9.6 \pm 0.2 \text{ mass\%}$ (理論値の $95 \pm 2\%$) の水素放出量が確認された。

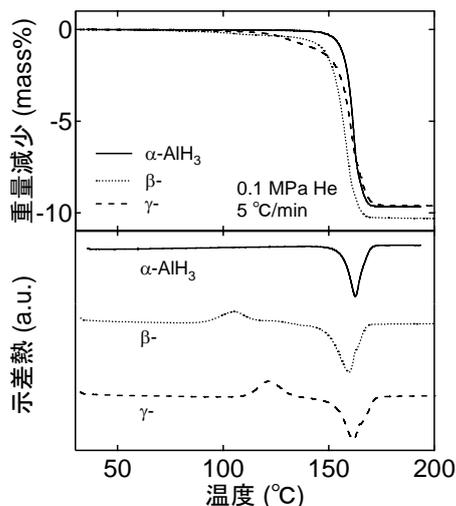


図3 α -、 β -、 γ - AlH_3 の熱重量示唆熱分析曲線。 α 、 β 、 γ 相とも $9.6 \pm 0.2 \text{ mass\%}$ (理論値の $95 \pm 2\%$) の水素放出量が確認された。

(2) 表面構造と水素放出特性

化学合成した AlH_3 の水素放出反応が 150°C 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。そこで、透過型電子顕微鏡による観察を実施した。粒子径 $100 \sim 200 \text{ nm}$ 程度の AlH_3 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4(a)に示す。電子線回折から、粒子は α - AlH_3 の単結晶であることがわかった。また、この粒子において $3 \sim 5 \text{ nm}$ 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 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 程度の Al が析出するとともに (図4(b))、 α - AlH_3 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4(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。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微細なクラックから水素が放出されることを示している。

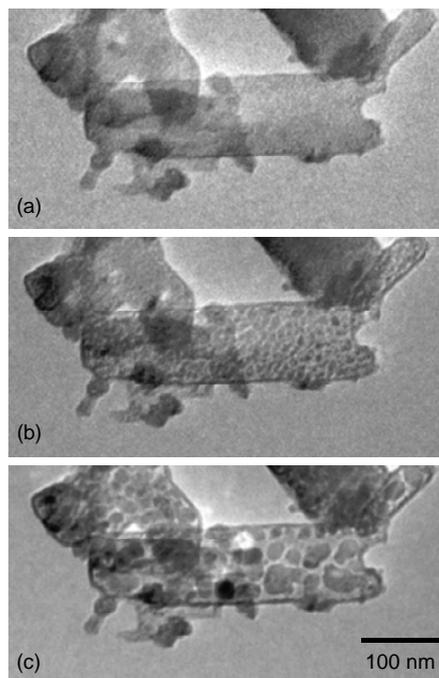


図4 α - AlH_3 の(a)水素放出前、(b)水素放出中、(c)水素放出後の透過型電子顕微鏡像。水素放出反応の進行において、 AlH_3 粒子表面の形態は変化しないが、粒子内部の微細構造は Al の析出および粒成長により劇的に変化する。

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 4 mol\% 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、 α - AlH_3 と同様の方法により α - 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。図5に示すように、Rietveld 解析からほぼ単相の α - AlD_3 と α - 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、 α - AlD_3 と α - 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 - 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 1 MPa の水素、窒素、アルゴン、ヘリウム雰囲気において 60 min のミリング処理した後の熱重量分析結果を図6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中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°C または 50°C 程度も低下した。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た表面層を詳しく調べる必要があるが、 AlH_3 の水素放出特性の改善には表面改質が有効であることがわかった。

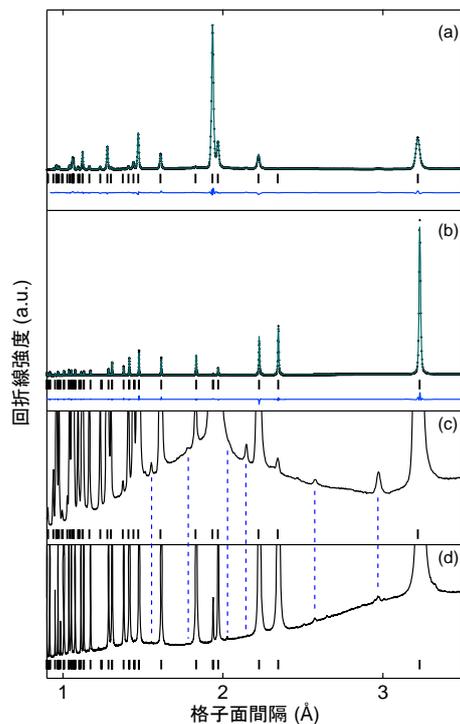


図5 (a) $\alpha\text{-AlD}_3$ の高強度中性子回折パターンと(b) $\alpha\text{-AlH}_3$ の放射光X線回折パターン。(c)、(d)は(a)、(b)の縦軸を70倍拡大した回折パターンを示す。 $\alpha\text{-AlD}_3$ と $\alpha\text{-AlH}_3$ 以外に、非晶質 Al_2O_3 と $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成を示唆する回折パターンが検出された。

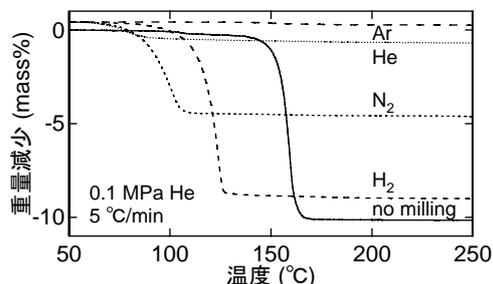


図6 ミリング処理した $\alpha\text{-AlH}_3$ の熱重量分析曲線。水素または窒素雰囲気中でミリング処理を行うとミリング中の水素損失が抑制され、 AlH_3 の水素放出反応の開始温度が 30°C または 50°C 程度も低下した。

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9件)

- ① “Structural and hydrogen desorption properties of aluminum hydride”, *Materials Transactions*, 52 (2011) 598-601, K. Ikeda, H. Ohshita, N. Kaneko, J. Zhang, M. Yonemura, T. Otomo, K. Suzuya, H. Yukawa, M. Morinaga, H. W. Li, S. Semboshi, S. Orimo. 査読有
10.2320/matertrans.MA201019
- ② “Multimode hydriding/dehydriding reactions of CaPd”, *Chemical Communications*, 46 (2010) 8380-8382, K. Ikeda, N. Okuda, K. Ohoyama, H.-W. Li, H. T. Takeshita, T. Otomo, S. Orimo. 査読有
10.1039/c0cc02626c
- ③ “Surface changes on AlH_3 during the hydrogen desorption”, *Applied Physics Letters*, 96 (2010) 51912(1)-(3), S. Kato, M. Biemann, K. Ikeda, S. Orimo, A. Borgschulte, A. Züttel. 査読有
10.1063/1.3269598
- ④ “Dehydriding reaction of AlH_3 : in-situ microscopic observations combined with thermal and surface analyses”, *Nanotechnology*, 20 (2009) 204004(1)-(4), K. Ikeda, S. Muto, K. Tatsumi, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, C. M. Jensen, S. Orimo. 査読有
10.1088/0957-4484/20/20/204004
- ⑤ “Dehydriding process of $\alpha\text{-AlH}_3$ observed by transmission electron microscopy and electron energy-loss spectroscopy”, *Journal of Applied Physics*, 105 (2009) 123514(1)-(4), S. Muto, K. Tatsumi, K. Ikeda, S. Orimo. 査読有
10.1063/1.3151958

[学会発表] (計7件)

- ① “Synthesis, atomic structure and hydrogen storage properties of aluminum hydride (Invited)”, K. Ikeda, S. Muto, T. Otomo, S. Orimo, *Thermec' 2011 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials*, August 1 (2011), Quebec, Canada.
- ② “Hydrogen Storage in Aluminum Hydride -from nano-characterization to semi-practical evaluation-

(Invited) “, K. Ikeda, S. Orimo, Eighteenth International Symposium on Processing and Fabrication of Advanced Materials XVIII (PFAM XVIII), December 12 (2009), Sendai, Japan.

- ③ “Synthesis, properties and applications of aluminum hydride (Invited)”, K. Ikeda, K. Tatsumi, S. Muto, S. Sato, M. Menjo, S. Kato, M. Biemann, A. Züttel, K. Hashi, H. Itoh, T. Kabutomori, C.M. Jensen, S. Orimo, Thermec’ 2009 International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials, August 27 (2009), Berlin, Germany.
- ④ “Hydrogen Storage in Aluminum Hydride (Invited)”, K. Ikeda, M. Menjo, H.W. Li, S. Muto, K. Tatsumi, K. Hashi, H. Itoh, T. Kabutomori, S. Orimo, The Seventeenth Annual International Conference on Composites/Nano Engineering (ICCE-17), July 28 (2009), Honolulu, Hawaii, USA.

[図書] (計1件)

- ① “アルミニウム水素化物による水素貯蔵”, 池田一貴, 折茂慎一, 齋藤寛之, 町田晃彦, 片山芳則, 青木勝敏, サイエンス&テクノロジー「水素製造・吸蔵・貯蔵・輸送材料と安全化」, 317-327 (2010).

[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

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・特任助教

研究者番号：

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

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

湯川 宏 (YUKAWA HIROSHI)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：50293676

佐藤 豊人 (SATO TOYOTO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：20455851

千星 聡 (SEMBOSHI SATOSHI)

東北大学・金属材料研究所・講師

研究者番号：00364026

李 海文 (LI HAI-WEN)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20505771

大山 研司 (OHYAMA KENJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60241569

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