

# 電子密度分布に基づく水素貯蔵材料の統一的理解と量子材料設計

名古屋大学・工 森永正彦、湯川宏、小宮健嗣、新里喜文

東北大学・金研 折茂慎一、中森裕子、池田一貴

## 1. はじめに

研究代表者らは最近、電子密度分布について物質共通のユニバーサルな関係を見出した。すなわち、最近接原子間の電子密度分布 $\rho(r)$ が最小値 $\rho_{\min}$ となる距離を $r_{\min}$ （原子半径またはイオン半径）と定義すると、多くの物質は、 $\rho_{\min}/Z^3$ と $2(Z/n)r_{\min}$ の間に、 $\log(\rho_{\min}/Z^3)=-0.529 \times \log[1.01+0.285 \times 2(Z/n)r_{\min}]$ の関係が普遍的に成立している（ $Z$ は物質の原子番号、 $n$ は主量子数）。このことは、原子間の結合をつかさどる電子密度分布が、最小電子密度パラメータ $\rho_{\min}/Z^3$ と原子（またはイオン）半径パラメータ $2(Z/n)r_{\min}$ によって表されることに由来している。そこで本研究ではこれまで、種々の錯体水素化物およびペロブスカイト型水素化物について、第一原理計算による電子分布の計算と高輝度X線回折測定によるMEM/Rietveld解析を行い、構成原子間の化学結合について調べてきた。また、錯体系水素化物の構成イオン間の化学結合の特徴から、図1に示す「錯体系水素化物の相安定性指標図」を提案してきた。この相安定性指標図によれば、 $Mg(AlH_4)_2$ や $Ca(AlH_4)_2$ などの『多価のアラネート水素化物』は、電気陰性度が小さく比較的不安定な水素化物であると予想される。

本研究では、これまでほとんど明らかにされていない $Mg(AlH_4)_2$ に注目し、昇温水素脱離(TDS)測定、圧力-組成-等温(PCT)測定によりその相安定性と水素化特性を調べた。また、 $Mg(AlH_4)_2$ と $LiAlH_4$ の複合化による相安定性への影響を検討した。

## 2. 実験方法

$Mg(AlH_4)_2$ は、 $MgCl_2$ と $NaAlH_4$ をジエチルエーテル中で環流し、メタセシス反応によって合成した。その後、ソックスレー抽出装置を用いて反応副生成物である $NaCl$ を分離し、真空脱気により高純度の $Mg(AlH_4)_2$ を抽出した。合成後の試料について、XRD測定およびラマン分光分析を行い相の同定を行った。 $LiAlH_4$ との複合化にはメカニカルミリング法を用いた。 $Mg(AlH_4)_2$ と $LiAlH_4$ をモル比1:1で混合し、遊星型ボールミル(Fritsch P7、自公転400 rpm)を用いて、室温、1.0 MPaの高純度水素雰囲気にて、20 hのミリング処理を施した。ミリング前後の試料について、XRD測定およびラマン分光分析を行うとともに、昇温水素脱離(TDS)測定より相安定性の評価を行った。さらに、 $TiCl_3$ 触媒の添加効果について調べた。

## 3. 実験結果

XRD測定およびラマン分光分析より、反応副生成物を含まない単相の $Mg(AlH_4)_2$ の合成を確認した。TDS測定の結果、 $Mg(AlH_4)_2$ は2段階で分解することが分かった。1段階目の反応は $MgH_2$ を形成する分解反応であり、2段階目の反応は、 $MgH_2$ が幾つかのAl合金相へ分解する反応である。また、1~5mol%の $TiCl_3$ を添加した $Mg(AlH_4)_2$ では、それぞれの分解温度が著しく低下した。特に、5mol%の $TiCl_3$ を添加した $Mg(AlH_4)_2$ では、室温でミリング中に大半の水素を放出した。1mol%の $TiCl_3$ を添加した $Mg(AlH_4)_2$ では、333Kで約3.0mass%の水素を放出した。PCT測定によれば、 $Mg(AlH_4)_2$ のプラトー圧は10MPa以上であると予測される。しかし、 $TiCl_3$ を添加した試料においても再水素化反応はほとんど確認されなかった。このことより、 $Mg(AlH_4)_2$ は $LiAlH_4$ 、 $NaAlH_4$ 、 $KAlH_4$ のような他のアラネートに比べ、不安定であることが分かった。

XRD測定より、 $Mg(AlH_4)_2$ と $LiAlH_4$ をメカニカルミリングによって $LiMg(AlH_4)_3$ の合成を確認した。

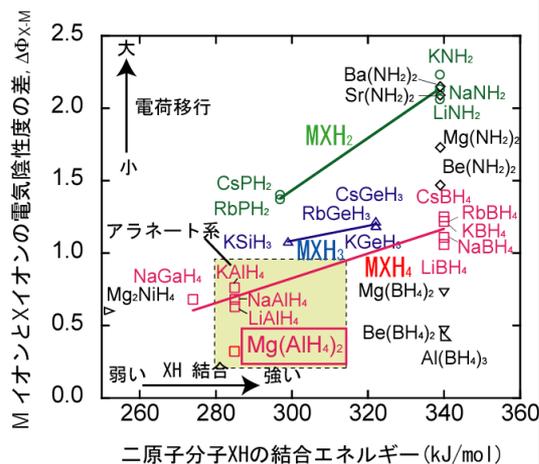


図1 錯体系水素化物の相安定性指標図

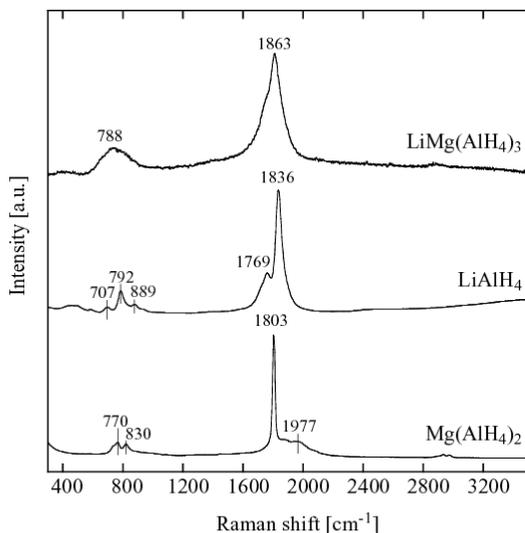


図2 (a)  $\text{LiMg(AlH}_4)_3$ , (b)  $\text{LiAlH}_4$  および (c)  $\text{Mg(AlH}_4)_2$  のラマンスペクトル

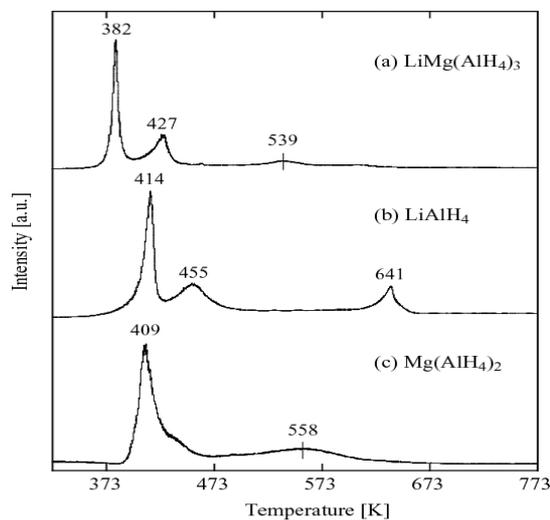


図3 (a)  $\text{LiMg(AlH}_4)_3$ , (b)  $\text{LiAlH}_4$  および (c)  $\text{Mg(AlH}_4)_2$  の昇温水素脱離スペクトル

$\text{LiMg(AlH}_4)_3$  のラマン分光分析の結果を図2に示す。 $\text{Al-H}$  の伸縮振動および変角振動のラマンスペクトルが明瞭に現れている。ここで、最も高い伸縮振動モードのピークは、 $\text{LiAlH}_4 < \text{LiMg(AlH}_4)_3 < \text{Mg(AlH}_4)_2$  の順に変化した。

$\text{LiMg(AlH}_4)_3$  の TDS スペクトルを図3に示す。これにより、 $\text{LiMg(AlH}_4)_3$  は3段階で分解することがわかった。1段階目の分解反応は  $\text{LiAlH}_4$  あるいは  $\text{Mg(AlH}_4)_2$  よりも低温で開始し、そのピーク温度は、 $\text{LiMg(AlH}_4)_3 < \text{Mg(AlH}_4)_2 < \text{LiAlH}_4$  の順に変化した。従って、 $\text{LiMg(AlH}_4)_3$  は複合化によって安定性がさらに低下していると考えられる。

TG-DTA-MS の測定結果を図4に示す。重量変化の解析より、2段階目の反応は、 $\text{LiMgAlH}_6 \rightarrow \text{MgH}_2 + \text{LiH} + \text{Al} + 3/2\text{H}_2$  であることが示唆された。また、383K、10MPa の高水素圧力雰囲気において再水素化試験を行ったが、1段階目及び2段階目の反応とも可逆性は認められなかった。

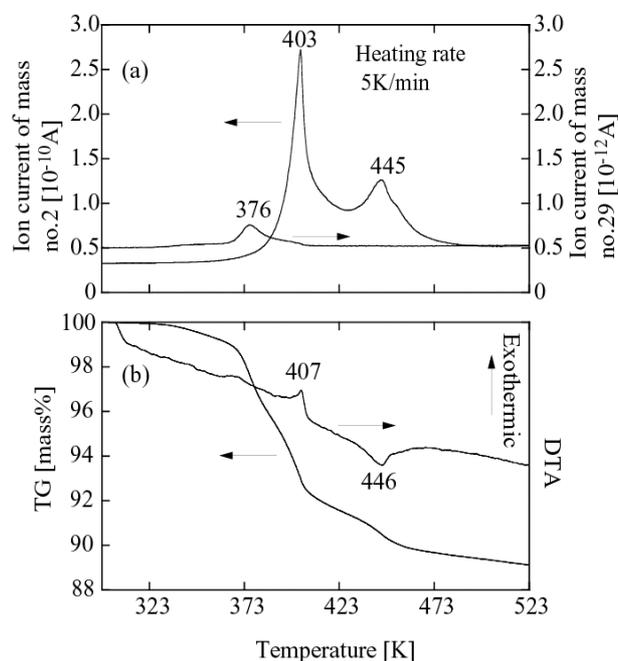


図4  $\text{LiMg(AlH}_4)_3$  の (a) Mass スペクトルおよび (b) TG-DTA プロファイル

#### 4. 発表論文

論文発表：

1. K.Komiya, N.Morisaku, K.Ikeda, S.Orimo, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of  $\text{LiMg(AlH}_4)_3$  for Hydrogen Storage, J. Alloys Compd., (in press)
2. K.Komiya, N.Morisaku, Y.Shinzato, K.Ikeda, S.Orimo, Y.Ohki, K.Tatsumi, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and Dehydrogenation of  $\text{M(AlH}_4)_2$  (M=Mg, Ca), J. Alloys Compd., (in press)
3. K.Ikeda, S.Kato; Y.Shinzato; N.Okuda, Y.Nakamori, A.Kitano, H.Yukawa, M.Morinaga, S.Orimo, Thermodynamical stability and electronic structure of a perovskite-type hydride,  $\text{NaMgH}_3$ , J. Alloys Compd., (in press).
4. K.Komiya, N.Morisaku, R.Rong, Y.Takahashi, Y.Shinzato, H.Yukawa, M.Morinaga, Synthesis and decomposition of perovskite-type hydrides,  $\text{MMgH}_3$  (M=Na, K, Rb), J. Alloys Compd., (in press)

口頭発表：

1. カルシウムアラネート  $\text{Ca(AlH}_4)_2$  の合成と脱水素化反応、守作直人, 小宮健嗣, 新里喜文, 大木靖弘, 巽和行, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川 宏, 森永正彦: 日本金属学会, 9月17-19日, 新潟大学, (2006).
2. マグネシウムアラネート  $\text{Mg(AlH}_4)_2$  の合金化と安定性、小宮健嗣, 守作直人, 新里喜文, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川 宏, 森永正彦: 日本金属学会, 9月17-19日, 新潟大学, (2006).
3. カルシウムアラネート  $\text{Ca(AlH}_4)_2$  の合成と脱水素化反応 (2)、守作直人, 小宮健嗣, 李宇展, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川 宏, 森永正彦: 日本金属学会, 3月27-29日, 千葉工業大学, (2007).