

錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合の解明と水素貯蔵材料の開発

名古屋大学・工 森永正彦、湯川宏、新里喜文、渡邊直、守作直人

東北大学・金研 折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1. 研究背景および目的

21 世紀のエネルギー関連材料の研究において、クリーンな水素エネルギーを積極的に利用するための高容量水素貯蔵材料の開発が急務である。

申請者らはこれまで、種々の水素化物の電子状態を第一原理計算により計算し、構成イオン間の化学結合と水素貯蔵機能の関係を調べてきた。錯体水素化物 $M(XH_m)_n$ では、水素 H は元素 X と共有結合し、錯イオン $[XH_m]$ を形成するとともに、この錯イオンが金属イオン M とイオン結合することにより安定化している。この理解をもとに、右図に示す錯体系水素化物の「相安定性指標図」を提案している。ここで、横軸は、錯イオン中の XH 結合の強さを、XH 二原子分子の結合エネルギーで表している。縦軸は電荷移行による金属イオン M と錯イオンとの間の結合の強さを、M と X の間の電気陰性度の差 $\Delta\phi_{X-M}$ で表している。これらのパラメータが小さい水素化物ほど、化学結合が弱く相安定性が低いと考えられる。また、ペロブスカイト水素化

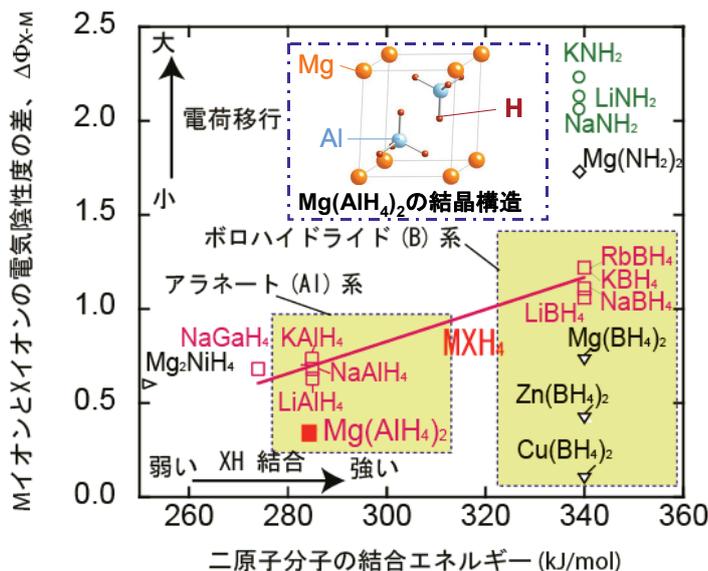


図1 錯体系水素化物の相安定性指標図

物においては、 $MMgH_3$ ($M = Na, K, Rb$) を合成し、実験および計算によりイオン結合が支配的であることを明らかにするとともに、脱水素化温度が 673K 以上であることを確認してきた。

本研究では、これまで結晶構造および脱水素化特性がほとんど明らかにされていない錯体系水素化物 $Ca(AlH_4)_2$ およびペロブスカイト水素化物 $CaNiH_3$ に着目して、昇温水素脱離(TDS)測定および圧力 - 組成 - 等温 (PCT) 測定によりその相安定性と脱水素化特性を調べた。 $Ca(AlH_4)_2$ については、 $TiCl_3$ を添加して一部の水素を脱水素化した後に高圧水素雰囲気下で再水素化を試みた。 $CaNiH_3$ については、高輝度 X 線回折測定 - MEM/Rietveld 解析により、構成原子間の結合性を電子密度分布の解析を行った。

2. 実験方法

2.1 錯体系水素化物 $Ca(AlH_4)_2$

高純度化した $NaAlH_4$ と $CaCl_2$ を THF 中で環流し、メタセシス反応によって $Ca(AlH_4)_2 \cdot 4THF$ を合成した。その後、副生成物である $NaCl$ を沈殿除去し、さらに上澄み液にペンタンを少量加えて $Ca(AlH_4)_2 \cdot 4THF$ のみを析出させて未反応物質を精製除去した。最後に、THF を除くために 373K で真空熱処理を施し、 $Ca(AlH_4)_2$ の白色粉末を得た。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。原料および試料の取り扱い、高純度アルゴンで満たされたグローブボックスを用いて空気非接触で行った。

合成した $Ca(AlH_4)_2$ の水素化物の安定性と脱水素化特性を調べるために、TDS 測定、TG/DTA 測定および容積法による脱水素化速度試験を行った。脱水素化速度試験では、約 200mg の試料を装填した試料セルを、水素圧力 0.1MPa、室温の条件から任意の温度まで昇温し、その際の圧力変化より試料から放出される水素量を見積もった。さらに、2mol% の $TiCl_3$ を添加した $Ca(AlH_4)_2$ について 423K にて一部脱水素化させ、その後 35MPa の高圧水素雰囲気下、423K の条件で 67 時間の熱処理を施して再水素化を行った。再水素化処理前後の試料について TG/DTA 測定より含有水素量を見積もった。

2.2 ペロブスカイト水素化物 CaNiH_3

粉末状の CaH_2 と Ni を $\text{Ca} : \text{Ni} = 1 : 1$ となるよう混合した。この混合粉末を、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、80 h のミリング処理を施した。さらにその後、673 K、5.0 MPa の高純度水素雰囲気にて、120 h の熱処理を行い測定試料とした。

合成した CaNiH_3 の構造を同定するために、室温での XRD 測定を行った。さらに、高輝度 X 線回折測定を行い、結晶構造の精密化と電子密度分布の解析を行った。回折測定は、室温にて、波長 $\lambda = 0.0798 \text{ nm}$ の X 線を使用した。測定範囲は $2\theta = 10.0 \sim 75.0^\circ$ であり、RIETAN および PRIMA により解析した。水素化物の相安定性を調べるために、熱処理後の試料について TDS 測定および水素放出の PCT 測定を行った。TDS 測定の測定条件は昇温速度 5 K min^{-1} で、室温から 873 K までの測定を行った。PCT 測定は、ジーベルツ型 PCT 測定装置を用い、測定温度 573 K、623 K、673 K で行った。

3. 実験結果

3.1 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の XRD およびラマン測定

合成した試料について THF を除去する前後の XRD プロファイルを図 2 に示す。THF を除去した試料の $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の XRD プロファイルは、(c) に示す Fichtner らによってミリング法により合成された $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の XRD パターンと良く一致していた。本研究で合成した $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ のラマンスペクトルを図 3 (a) に示す。約 3000 cm^{-1} 付近の C-H の振動モードの強度が非常に小さくなっており、THF はほぼ除去できていることがわかる。ラマンスペクトルの結果より、Al-H 振動のメインピークが 1872 cm^{-1} に明瞭に現れている。また 776 cm^{-1} 、 827 cm^{-1} 、 899 cm^{-1} 、 1790 cm^{-1} にもピークが確認された。一般的にアラネート系錯体水素化物では、 $M\text{-H-Al}$ 結合のベンディングモードが $700 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 近傍に現れることが知られている。また、Al-H 結合の伸縮モードが $1600 \sim 1800 \text{ cm}^{-1}$ 付近に現れる。従って、 776 、 827 、 899 cm^{-1} のピークは $M\text{-Al-H}$ 結合のベンディングモードに対応していると考えられる。同様に、 1790 cm^{-1} および 1872 cm^{-1} のピークは $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 中の Al-H 結合の伸縮モードであると考えられる。

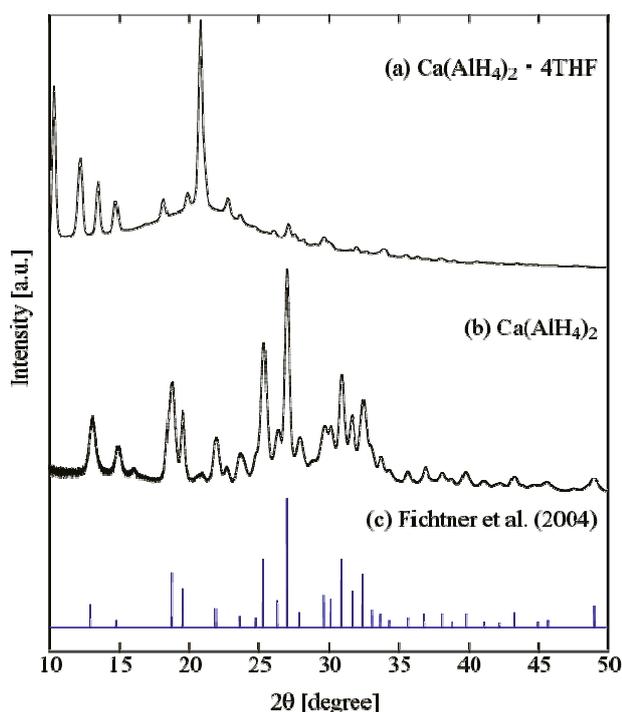


図 2 XRD プロファイル ; (a) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{THF}$ 、(b) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、(c) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ (Fichtner et al.)

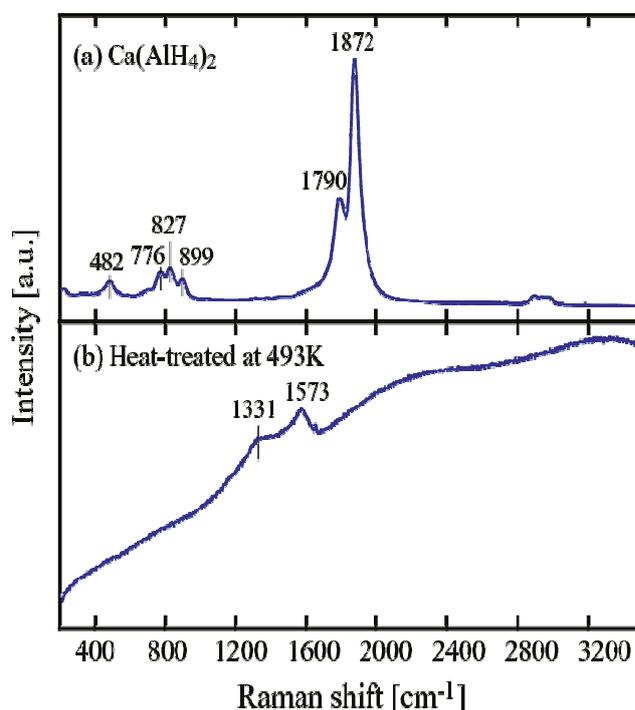


図 3 ラマンスペクトル、(a) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ 、(b) 493K で熱処理した $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

3.2 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の脱水素化反応

TDS 測定結果を図 4 に示す。実線が水素のスペクトル、破線が THF のスペクトルを示す。図 4 (a) に示すように、THF は水素よりも低温で放出している。一方、図 4 (b) には、THF のピークがほとんど観測されず、熱処理によってほとんどの THF が除去できていることがわかる。 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の TDS 測定結果より、472 K、515 K、553 K に明瞭な 3 つの水素放出ピークと 673 K 付近にかけて広がるブロードな水素放出

が観測された。一段目のピーク温度は、同じ条件で測定した $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ の水素放出ピークに比べて約 20K 高いことがわかった。したがって、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ は $\text{Mg}(\text{AlH}_4)_2$ に比べ安定な水素化物であることが実験的に明らかになった。

脱水素化反応をさらに詳細に調べるために、473 K での脱水素化速度を測定した。その結果を図 5 に示す。昇温後 1 時間までの間におよそ 3.0 wt% の水素を迅速に放出し、その後緩やかに水素を放出し 24 時間でさらに約 0.8 wt% の脱水素化が起こった。この結果は、473 K において反応速度の異なる二つの脱水素化反応が起こっていることを強く示唆している。

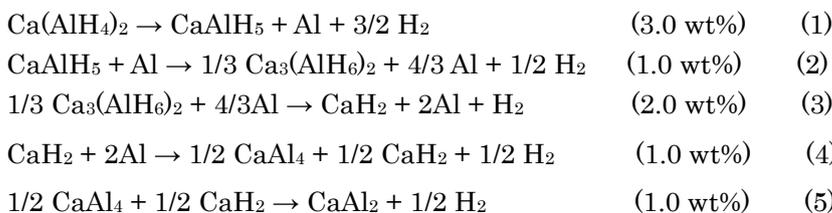
493 K で熱処理を施して一部脱水素化させた $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ のラマンスペクトルを図 3 (b) に示す。この熱処理温度は、図 4 に示した TDS スペクトルにおい

て一段目の脱水素化反応が終了する温度である。図 3 (a) に示した脱水素化前の Al-H の振動に対応するピークは全て消失し、新たに 1331 cm^{-1} と 1573 cm^{-1} にピークが現れた。この振動数は、 Na_3AlH_6 (1152 cm^{-1} , 1562 cm^{-1}) や Li_3AlH_6 (1317 cm^{-1} , 1606 cm^{-1}) などの六配位の $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 錯イオンを持つ錯体中間相の Al-H 振動のラマンシフトに近い。すなわち、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の分解過程において、錯体中間相が存在し、その振動数から六配位の $[\text{AlH}_6]^{3-}$ 錯イオンを持つ錯体水素化物であることが示唆される。

その後さらに高温まで昇温させた試料の XRD 測定結果を図 6 に示す。図 6 (a) に示すように、588 K

まで昇温させた試料では、 CaAl_4 と Al の回折ピークが観測された。すなわち、 CaH_2 の一

部が分解することによって生じた Ca が Al と反応し、金属間化合物 CaAl_4 を形成していることがわかる。さらに 673 K まで昇温した試料では、 CaAl_2 が生成していた。また、 CaAl_4 のピーク強度が減少していた。したがって、 CaH_2 の分解がさらに進行して、生じた Ca が CaAl_4 と反応することによって、 CaAl_2 が生成していると考えられる。以上の結果より、 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の分解過程は、まず $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ が CaAlH_5 と $\text{Ca}_3(\text{AlH}_6)_2$ の錯体中間相を経て CaH_2 に分解すると考えられる。そして、 CaH_2 は、Al と反応しながら CaAl_4 を一部形成し、最終的に CaAl_2 相に分解すると考えられる。この反応を放出水素量と共に以下に示す。



3.3 $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の再水素化試験

2mol% の TiCl_3 を添加した $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ について、再水素化試験を行った。423 K での熱処理によって一部脱水素化させた試料を、35 MPa の高圧水素雰囲気下、423 K で 67 時間保持し、再水素化を試みた。再水素化の前後での水素量を、TG 測定より見積もった。図 7 は、(a) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の脱水素化前、(b) 一部脱水素化後、(c) 再水素化後の各試料の水素放出量の結果である。423 K での熱処理によって一部脱水素化させた試料は約 4.5 wt% の水素を含有していた。含有する水素量から考えると、この試料は、 CaAlH_5 が一部 $\text{Ca}_3(\text{AlH}_6)_2$ に分解し

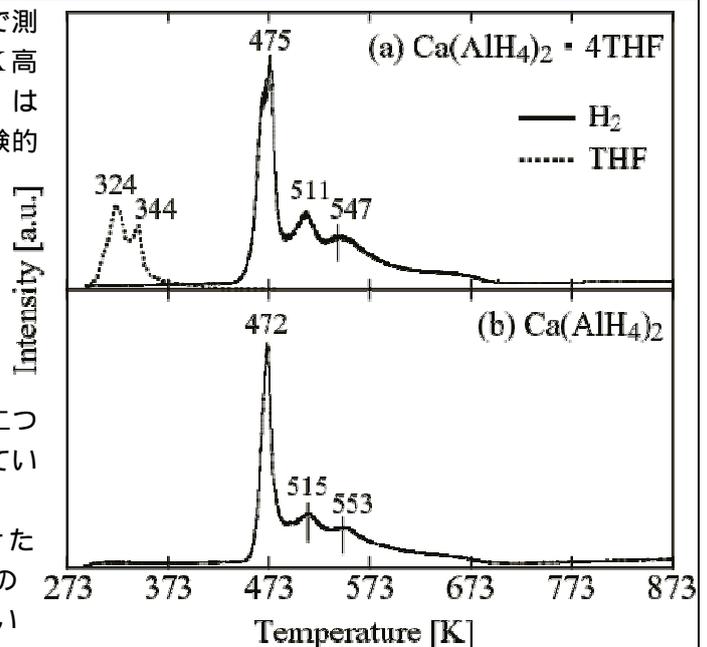


図 4 TDS スペクトル、; (a) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2 \cdot 4\text{THF}$ 、(b) $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$

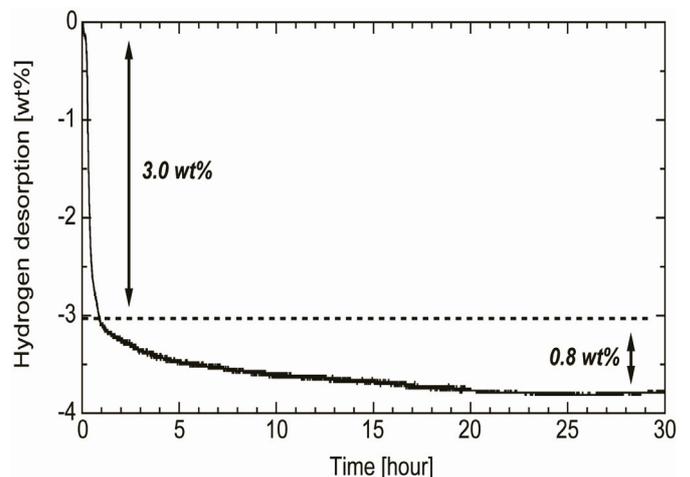


図 5 473K における $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の水素放出量の時間変化

た混合相であると考えられる。

図7(c)に示すように、高圧水素雰囲気下で熱処理を施すことにより、約0.5 wt%の水素量増加が認められた。このときの水素含有量は約5.0 wt%であり、CaAlH₅単相の水素量に相当する。以上の結果より、高圧水素雰囲気下で熱処理を施したことにより、試料中のCa₃(AlH₆)₂が水素を吸蔵し、CaAlH₅を生成する再水素化反応が起こったと考えられる。しかし、CaAlH₅からCa(AlH₄)₂に完全に再水素化する反応は認められなかった。図4に示したTDSの結果からも明らかなように、Ca(AlH₄)₂がCaAlH₅およびCa₃(AlH₆)₂に分解する反応は、反応速度が異なるが同じ温度で進行しており、Ca(AlH₄)₂とCaAlH₅の相安定性に大きな違いは無いと考えられる。Ca(AlH₄)₂の相安定性を少しでも増加する方向に改善することで、CaAlH₅からCa(AlH₄)₂への再水素化反応が35 MPa程度の水素中下で進行すると期待できる。

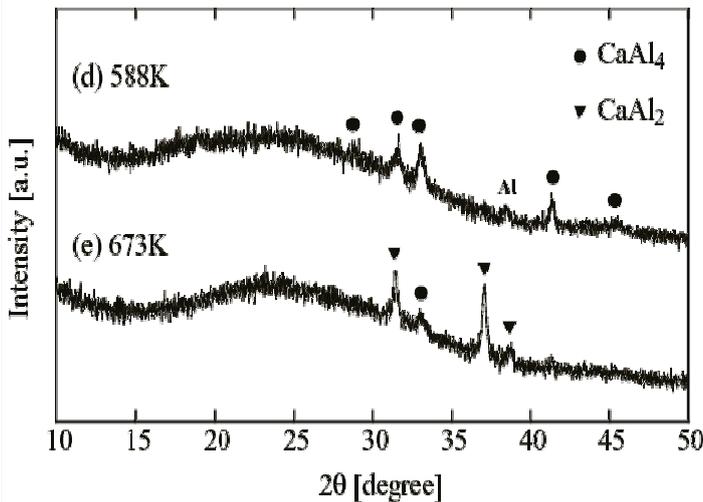


図6 Ca(AlH₄)₂の分解過程におけるXRDプロファイル；(a)588Kまで昇温、(b)673Kまで昇温

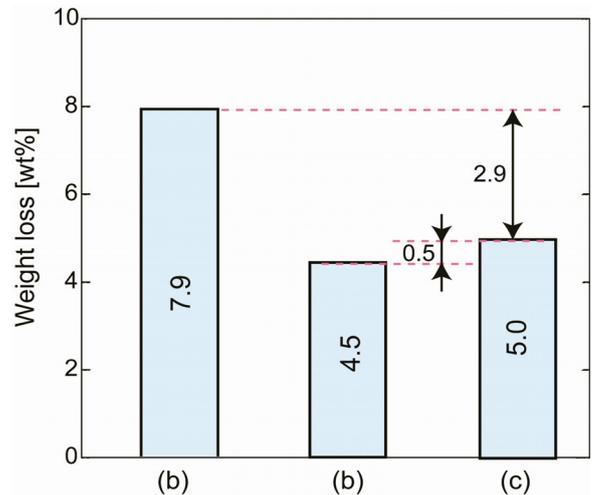


図7 含有水素量の変化；Ca(AlH₄)₂, (b)423Kで熱処理後、(c)423K, 35MPaの水素中で再水素化処理後

3.4 CaNiH₃の高輝度X線回折測定とMEM/Rietveld解析

CaNiH₃のRietveld解析パターンを図8に示す。解析の信頼性因子は、 $R_{wp} = 1.31\%$ 、 $R_l = 0.93\%$ 、 $S = 1.41$ であった。この解析から、CaNiH₃の結晶構造は、格子定数が $a = 0.355093(1)\text{nm}$ の立方晶ペロブスカイト構造と同定された。さらに、MEM/Rietveld解析により求めた、CaNiH₃の(100)面および(200)面における電子

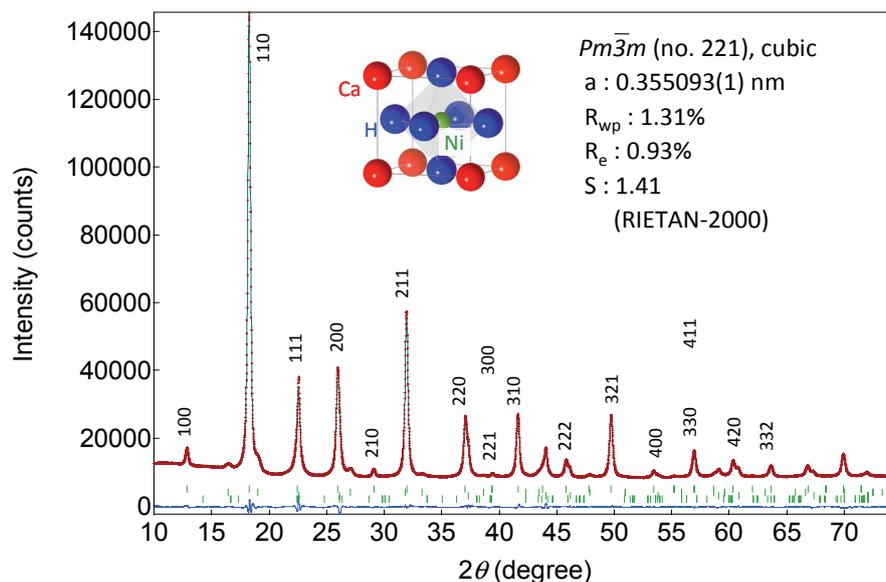


図8 CaNiH₃の高輝度X線回折プロファイルとRietveld解析結果

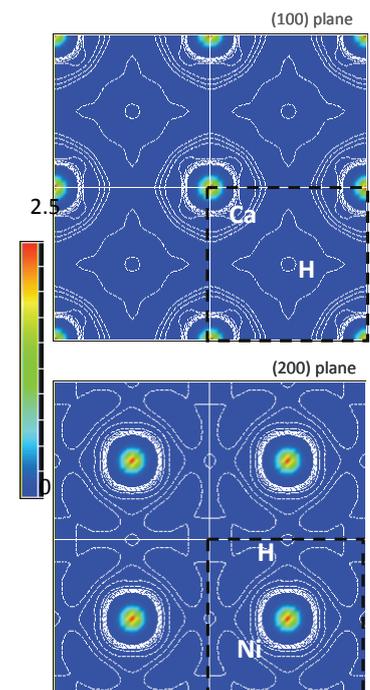


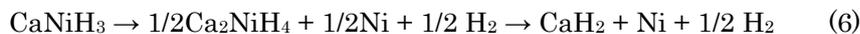
図9 CaNiH₃の(100)面および(200)面の電子密度分布

密度分布を図9に示す。Caの電子密度分布は半径0.110 nmの球内にほぼ局在している。Caの電子数を積算

することにより、イオン性は $\text{Ca}^{1.99+}$ と表されるため、ほぼ Ca^{2+} としてイオン化している。一方、Ni と水素の電子密度分布は一部重なっており、イオン結合性と共有結合性の中間的な結合性を示唆している。

3.5 CaNiH₃ の PCT 測定結果と脱水素化反応

図 10 に、4 重極型質量分析計により測定した CaNiH₃ の昇温脱離曲線を示す。脱水素化反応は 400 K 以下という低温から開始しており、脱水素量は次第に増加して約 580 K においてピークを示す。同時に測定した熱重量分析から、650 K 以下までに脱水素された水素量は 1.0(2) wt% であることがわかった。この値は水素分析により測定された CaNiH₃ の全水素量である 2.9(2) wt% のおよそ 1/3 にあたる。さらに、昇温過程における脱水素化反応を粉末 X 線回折測定により調べたところ、次の反応が進行していることが示唆された。



すなわち、CaNiH₃ は、反応(6)に示すように、昇温過程において一部の水素を放出し、Ni の析出を伴いながら Ca₂NiH₄ (CaNi_{0.5}H₂) へと連続的に遷移する。Ca₂NiH₄ の X 線回折プロファイルは Mg₂NiH₄ と類似であり、錯体水素化物に分類できる。

CaNiH₃ の 550 K、600 K、650 K における PCT 曲線を図 11 に示す。600 K 以上では CaNiH₃ は CaH₂ と Ni に分解し、その後水素圧力を上昇させても再水素化しなかったが、550 K においては、CaNiH₃ から一部の水素が脱水素化し、水素圧力を上昇させると可逆的に水素化した。

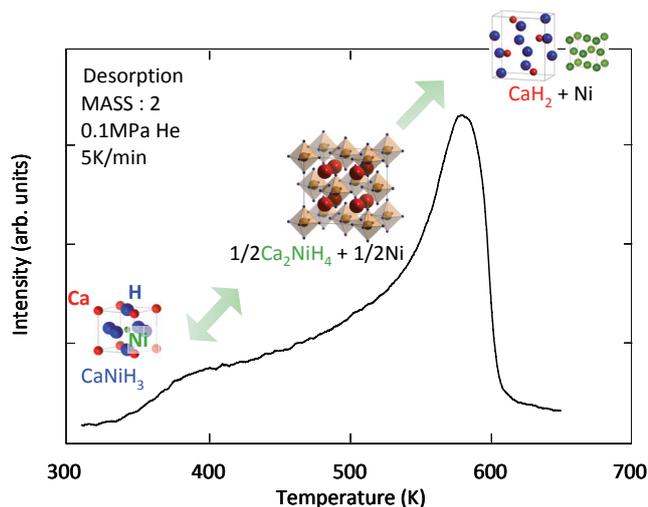


図 10 CaNiH₃ の TDS スペクトル

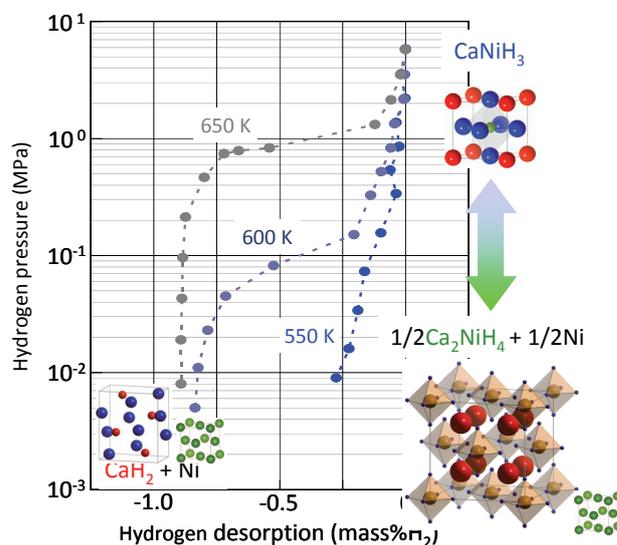


図 11 CaNiH₃ の 550K、600K、650K における PCT 曲線

4. まとめ

NaAlH₄ と CaCl₂ を出発材料として、THF 中でのメタセシス反応により Ca(AlH₄)₂ を合成し、その脱水素化反応を調べた。本研究では、六配位の [AlH₆]³⁻ 錯イオンを持つと考えられる中間錯体水素化物のラマンスペクトルを初めて明らかにした。Ca(AlH₄)₂ の脱水素化反応は、これまでに提案されている 3 段階の反応ではなく、中間錯体水素化物 Ca₃(AlH₆)₂ を経由して 5 段階で進行することが示唆された。さらに、一部脱水素化した Ca(AlH₄)₂ について、35 MPa の高圧水素雰囲気下で再水素化を試みた。その結果、Ca₃(AlH₆)₂ が水素を吸蔵し CaAlH₅ に再水素化する反応が進行することわかった。しかし、水素吸蔵量は 0.5 wt% に留まり、35 MPa の圧力条件では Ca(AlH₄)₂ に再水素化する反応は起こらなかった。

CaH₂ と Ni の混合粉末を水素雰囲気中でミリングした後、熱処理を施すことにより純良なペロプスカイト水素化物 CaNiH₃ を合成した。高輝度 X 線回折測定および MEM/Rietveld 解析により電子密度分布を可視化した結果、水素と Ni の電子密度分布が一部重なっており、イオン結合性と共有結合性との中間的な結合を形成していることが明らかになった。CaNiH₃ からは一部の水素が 400 K 以下から放出し、錯体水素化物である Ca₂NiH₄ へと連続的に遷移することが示唆された。

5. 発表論文

論文発表：

1. N. Morisaku, I. Nakaya, H. Sawai, H. Hirate, Y.Z. Li, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga, S. Orimo, K. Ikeda, "Synthesis of $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ and its dehydrogenation reactions", J. Alloys Compd., (in press).
2. N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, S. Orimo, "Synthesis and Decomposition of Pure $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ ", Advanced Materials Research, 26-28 (2007), 869-872.
3. K. Komiya, N. Morisaku, Y. Shinzato, K. Ikeda, S. Orimo, Y. Ohki, K. Tatsumi, H. Yukawa, M. Morinaga, "Synthesis and Dehydrogenation of $\text{M}(\text{AlH}_4)_2$ (M=Mg, Ca)", J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 237-241.
4. 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, NaMgH_3 ", J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 162-165.
5. K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, "Formation region and hydrogen storage abilities of perovskite-type hydrides", Prog. Solid State Chem., 35 (2007), 329-337.
6. H. Yukawa, N. Morisaku, Y. Li, K. Komiya, R. Rong, Y. Shinzato, R. Sekine, M. Morinaga, "Raman scattering and lattice stability of NaAlH_4 and Na_3AlH_6 ", J. Alloys Compd., 446-447 (2007), 242-247.
7. K. Ikeda, T. Sato, S. Orimo, "Perovskite-type hydrides – syntheses, structures and properties", Int. J. Mater. Res., 99 (2008) 5-9.

口頭発表：

1. N. Morisaku, K. Komiya, Y.Z. Li, H. Yukawa, M. Morinaga, K. Ikeda, S. Orimo, "Synthesis and Decomposition of Pure $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ ", 6th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM-6), 2007, Jeju Island, Korea.
2. Y.Z. Li, N. Morisaku, H. Hirate, I. Nakaya, H. Sawai, H. Yukawa, M. Morinaga, "In-situ Raman Spectra during the Decomposition of MAlH_4 (M = Li, Na, K)", 日本金属学会, 2007, 岐阜大学.
3. 守作直人, 李宇展, 平手博, 中矢一平, 澤井寛, 池田一貴, 折茂慎一, 湯川宏, 森永正彦, "カルシウムアラネート $\text{Ca}(\text{AlH}_4)_2$ の脱水素化反応と TiCl_3 添加の効果", 日本金属学会, 2007, 岐阜大学.
4. 中矢一平, 澤井寛, 守作直人, 平手博, 李宇展, 湯川宏, 森永正彦, "カルシウムアラネートの脱水素化反応におけるメカニカルミリングおよび NaCl の影響", 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.
5. 澤井寛, 中矢一平, 守作直人, 平手博, 李宇展, 湯川宏, 森永正彦, " NaAlH_4 と KAlH_4 の混合による融点と水素放出温度への影響", 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.
6. 池田一貴, 渡辺直希, 奥田法樹, 大山研司, 中森裕子, 折茂慎一, 竹下博之, "CaPd水素化物の構造変化と水素化特性", 日本金属学会, 2008, 武蔵工大.