

## 研究報告書

氏名:小野 泰輔

所属機関:広島大学大学院先端物質科学研究科

学年:D3

課題番号:2009B1715

利用ビームライン:BL04B2

課題名: $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  ( $M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca; } x = 1, 2$ )系水素貯蔵材料の分解温度と局所構造との相関についての系統的研究

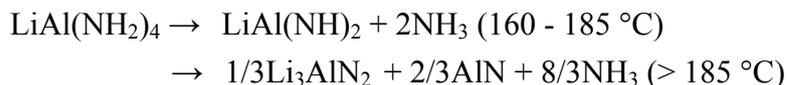
### 研究背景

今日、地球温暖化を促進し、かつ枯渇が迫っているとされている化石燃料を基礎としたシステムから脱却し、環境に対する負荷の少ないエネルギーシステムの開発が急がれている。中でも水素と電力をベースとしたクリーンなエネルギー社会の構築が注目を集めている。特に、水素エネルギー利用社会を実現する上で、軽量・高容量かつ容易に水素を吸蔵・放出可能な水素貯蔵材料の開発が極めて重要な課題であるにとらえられている。そのため、近年では重量あたりの水素量と言う観点で有利な、軽元素を用いた水素貯蔵材料の開発が盛んに行われているが、大半の材料は水素放出温度が高く、実用化の目標温度である  $150^\circ\text{C}$  以下で動作し得る物質は少ない。

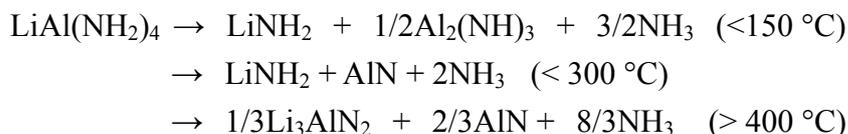
そのような中、我々の研究室では  $\text{LiH}$ (水素化リチウム)- $\text{LiNH}_2$ (リチウムアミド)複合系に注目し、その水素吸蔵/放出反応機構について研究を進めてきた。その成果として、この系における水素放出反応が、 $\text{LiNH}_2$ の熱分解に伴い生成される  $\text{NH}_3$ と  $\text{LiH}$ が反応することで実現していることを明らかにしてきた。つまり、 $\text{LiNH}_2$ より低温で分解し、アンモニア  $\text{NH}_3$ を放出するような物質を  $\text{LiH}$ と複合化すれば、より低温での水素放出が期待される。そこで、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ (リチウムアルミニウムアミド)に着目した。この物質は、Rouxelら<sup>1)</sup>、Jacobsら<sup>2)</sup>によって報告されており、約  $135^\circ\text{C}$ で多量の  $\text{NH}_3$ を放出する。 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ - $\text{LiH}$ 複合系の水素放出特性については、Janotら<sup>3)</sup>によって研究がなされている。この報告によると、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$ と  $\text{LiH}$ のミリング処理複合化試料は、6.1重量%という多量の水素を  $130^\circ\text{C}$ という比較的低温で放出し、高容量水素貯蔵材料として実用化が期待される材料である。しかし、水素放出後の物質が水素を再吸蔵することは困難であるとされている。これらの反応過程についても、幾つかのモデルが提案されているが、実験的な証拠は不十分であり、かつ  $\text{NH}_3$ 放出の過程で生成される中間物質がアモルファス物質であるとされているため、その詳細については未だ不明な点が多い。従って、反応を制御し、可逆に水素を吸蔵/放出させ

るためには、まず  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  単独の熱分解反応について、その機構を明確にすることが急務であると考えた。これまでに、報告されている  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の分解反応モデルを以下にまとめる<sup>1,2,4)</sup>。

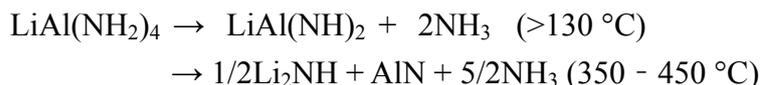
Rouxel *et al.*



Jacobs *et al.*



Eymery *et al.*



これらの反応モデルから明らかなように、それぞれのモデルで示されている中間物質はアモルファスがゆえに、異なった状態が提案されている。そこで、我々は  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の熱分解反応機構解明への第一歩として、上述の反応モデルの検証を行った。

## 実験方法

### 試料作製

市販の粉末リチウムヒドライド(99.5%, シグマ・アルドリッチ)と粉末アルミニウム(99.9%, レアメタリック)を秤量し、1:1 のモル比で混合した。これらを、ジルコニアボール( $\phi 8 \text{ mm}$ )と共にクロム鋼製ミリング容器に入れて密閉後、ドライアイスエタノールを用いて冷却しながら  $\text{NH}_3$  ガス圧をかけて、液体アンモニアを導入した。その後、振動型ミリング装置で 8 時間のミリング処理を施した後に、1 週間保持することで試料を作製した。

### 熱分解特性評価

作製した試料を、熱重量・示差熱分析 TG-DTA、及び、これと一体化した質量数分析装置 MS を用いて熱分解特性を評価した。これらの装置は、グローブボックス中(高純度アルゴン雰囲気)に設置しており、試料を大気に触れさせずに

測定を行うことが出来る。測定は、ヘリウムガス気流中で、昇温速度 5 °C/min において室温から 500 °C まで昇温することにより行った。

### 固体核磁気共鳴測定 NMR

固体核磁気共鳴測定(21.8 T)では、液体試料測定で得られる等方的な化学シフトを、固体試料でも得るために、試料管を外部静磁場に対して、54.44°(マジック角)傾け、15kHz の高速回転条件下にて測定を行った。

### 放射光 X 線回折測定

放射光 X 線回折測定は、Spring-8 の BL04B2 にて行った。測定試料は大気による被毒を避けるため、石英キャピラリー(φ2.0 mm)にアルゴンガスと共に封入した。測定条件は、X 線波長  $\lambda = 0.2015 \text{ \AA}$ 、測定範囲  $2\theta = 0.3 - 37.8^\circ$  ( $Q = 0.16 - 20.19$ ) である。実験結果から得られた構造因子  $S(Q)$  ( $Q = 4\pi / \lambda \sin\theta$ ) を次式を用いてフーリエ変換することで、二対分布関数  $g(r)$  を求めた。

$$g(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 \rho r} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ.$$

## 結果・考察

### 熱分解特性

図 1 に  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の熱分解特性を示した。MS 測定の結果から、主たる放出ガスは  $\text{NH}_3$  であることが分かった。TG-DTA の結果から、 $\text{NH}_3$  放出反応は吸熱反応であり、500 °C まで昇温した際の重量減少は 44.4 mass% であることが分かった。さらに、500 °C で 16 時間保持することで物質内の H が全て脱離することが分かった。また、 $\text{NH}_3$  放出ピーク終了温度(160 °C)以上においても、かなりの  $\text{NH}_3$  が放出され重量減少していることから、多段階の反応であることが言える。物質内の窒素 N と水素 H が  $\text{NH}_3$  として放出され、H/N 比が分解に伴い変化するため、高温になるにつれて物質内の窒素の状態は  $[\text{NH}_2]^- \rightarrow [\text{NH}]^{2-} \rightarrow [\text{N}]^{3-}$  のように変化すると考えられる。

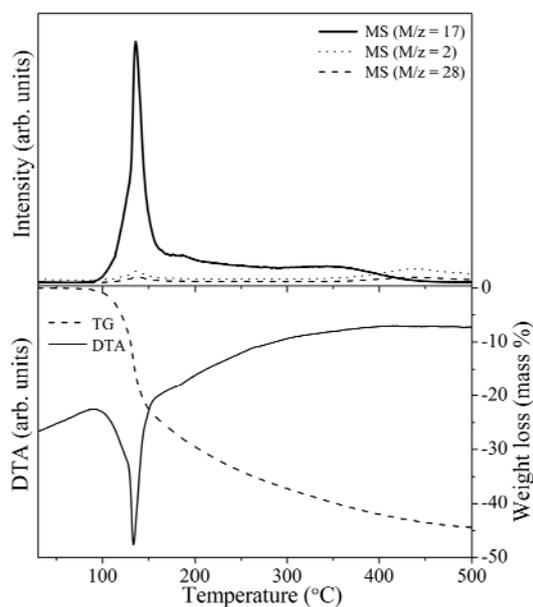


図 1.  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の熱分析結果

### 固体核磁気共鳴測定

図 2 は常温から 500 °C までの  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定結果である。常温のスペクトルのケミカルシフトは 122 ppm であり、Xiong らの報告<sup>5)</sup>と一致している。140 °C では 115 ppm にブロードなピークが現れている。これは、 $\text{NH}_3$  放出に伴うアモルファス化に対応している。300 °C - 500 °C の間では、さらにブロードニングし高磁場側にシフトした。これらのことから、300 °C - 500 °C の間においても  $\text{NH}_3$  脱離により Al の化学状態が変化し続けていることが分かる。さらに、500 °C で 16 時間保持すると 120ppm にショルダーを持つ 114ppm のシャープなピークに変化した。参照物質のスペクトルと比較すると、熱分解反応の終状態は  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  もしくは  $\text{AlN}$  になることわかる。また、RT から終状態まで、化学シフト値が大きく変化していない事より、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  中の Al の 4 配位を維持していることが分かる。

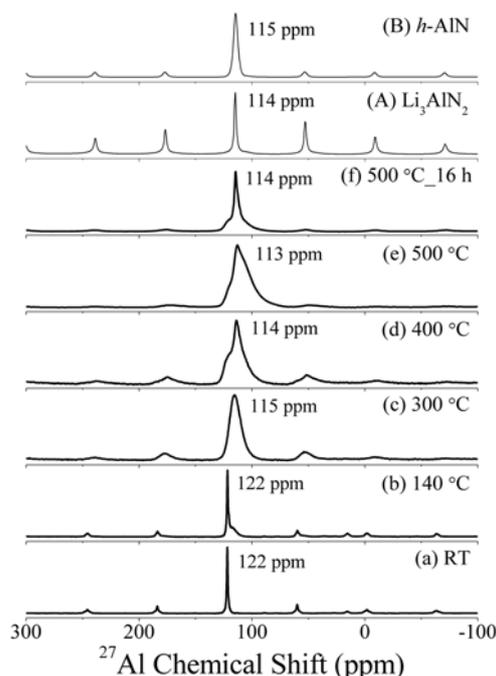


図 2.  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の  $^{27}\text{Al}$  NMR 測定結果

### 放射光 X 線回折測定

図 3 は、SPring-8 の BL04B2 にて測定を行った放射光 X 線回折測定の結果である。まず、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の室温 (RT)における回折パターンを、Jacobs らの報告<sup>2)</sup>と比較すると、これらは等価なものであり、単相の  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  であることが分かる。160 °C で熱処理した試料の回折ピークは消失し、代わりにアモルファス構造を示唆するハローの出現が見られた。このことは、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の構造が  $\text{NH}_3$  放出に伴いアモルファス化することを示唆している。また、160 ~ 400 °C の回折パターンから、この温度範囲では、アモルファス状態を維持していることが分かる。しかし、500 °C で 16 時間保持すると  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  に起因すると思われる回折ピーク

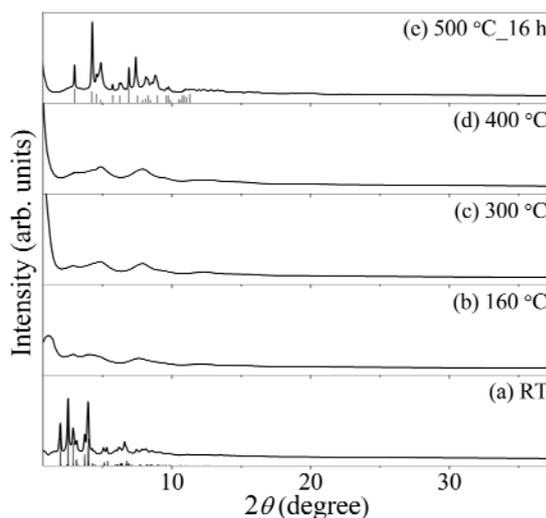


図 3.  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の放射光 X 線回折測定結果

が現れた。TG-MS の結果では、500 °C で 16 時間保持後に物質内の H 原子は全て脱離することが示唆された。これらのことから、物質内から H が全て脱離すると結晶性物質の  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  が生成すると考えられる。図 4 は、実験結果から得られた二対分布関数  $g(r)$  である。 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  と  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  の構造データを用いて室温試料と 500 °C\_16 h 試料の  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  の  $g(r)$  プロファイル中のピークを归属した。まず、室温のプロファイルに着目すると、1.8 Å 付近に  $\text{AlN}_4$  四面体内の第一近接 Al-N に起因する強度が高いピークが見られる。また、3.0 ~ 4.4 Å 付近までブロードな複数のピークが連続しているようなプロファイルを示した。

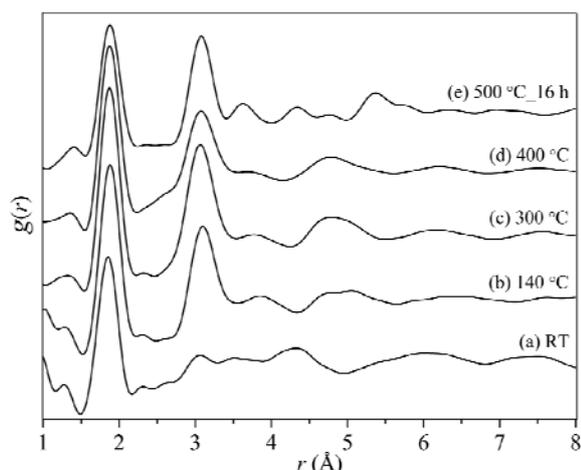


図 4. 熱分解反応過程における  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の二対分布関数  $g(r)$

また、3.0 ~ 4.4 Å 付近までブロードな複数のピークが連続しているようなプロファイルを示した。 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  は、Li 周りに 4 面体状に  $\text{NH}_2$  が配位した  $\text{LiN}_4$  四面体を形成し、 $\text{AlN}_4$  四面体と交互に構造を組んでおり  $\text{AlN}_4$  四面体同士は N を共有していない。その結果、N-N 結合長は  $\text{AlN}_4$  四面体中の N-N (3.0 Å)、隣接した  $\text{AlN}_4$  四面体間の N-N (3.4 Å)、 $\text{LiN}_4$  四面体中の N-N 結合長 (3.6 Å)、隣接した  $\text{AlN}_4$  四面体間の Al-N (4.2 ~ 4.4 Å) のように連続的に広く分布するため、3.0 ~ 4.4 Å 付近のようなプロファイルを示した。一方、500 °C\_16 h の試料では、第一近接 Al-N に強いピークを持つことは常温試料と同様であったが、3.0 Å 以降にも顕著なピークが見られた。 $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  中の  $\text{AlN}_4$  四面体は、全ての N を頂点共有しており、N-N 結合長は、 $\text{AlN}_4$  四面体中の N-N (3.0 Å)、隣接した  $\text{AlN}_4$  四面体間の N-N (3.6 Å) のみである。そのため、 $g(r)$  のプロファイルも  $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  と異なり、3.0 Å と 3.6 Å のピーク強度が強く、全体的にピーク幅が狭い。これらの違いは、 $\text{AlN}_4$  四面体同士が N を共有しているか否かに起因していると考えられる。また、160 °C の試料では  $\text{NH}_3$  を放出しアモルファス化すると、3.0 ~ 4.4 Å 付近までブロードな複数のピークが消失し、3.0 Å の  $\text{AlN}_4$  四面体中の N-N 結合長に対応したピーク強度が増大した。これに同期して 4.8 Å 付近のピークが出現した。これは、隣接した  $\text{AlN}_4$  四面体間の N-N 結合長に対応していると思われる。ピーク終了温度から 400 °C までのプロファイルの 3.0 Å 以下の短距離構造は、いずれも 500 °C\_16 h と似ており、アモルファス状態で  $\text{NH}_3$  放出による局所構造変化は小さい事がわかる。また、1 段階目で  $\text{NH}_3$  を放出して以降は、未知の 3.8 Å のブロードなピークの成長が確認された。これらは、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  および  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  のいずれのプロファイルにも存在しないため、アモルファスな中間物質特有の構造に起因してい

るのだと考えられる。400 °C と 500 °C \_16 h を比較すると、500 °C \_16 h のプロファイルに細かなピークが出現しており、アモルファス状態から結晶に変化したことが顕著に表れている。また、RT から 500 °C \_16 h まで一貫して  $\text{AlN}_4$  四面体中の Al-N 及び N-N 結合長に変化が見られないことより、 $\text{AlN}_4$  四面体は構造を維持していることが示唆される。このことは、 $^{27}\text{Al}$  NMR の結果と整合している。これらの結果から、 $\text{NH}_3$  脱離により欠損した  $\text{AlN}_4$  四面体の N を補うため、複数の  $\text{AlN}_4$  四面体が N 共有し、 $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  ライクな構造を持つアモルファス物質を生成することが示唆された。

## 総括

本研究では、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  の熱分解に伴う局所構造変化について評価を行った。熱分析結果からは、物質内の窒素 N と水素 H が  $\text{NH}_3$  として放出され、H/N 比が分解に伴い変化するため、高温になるにつれて物質内の窒素の状態は  $[\text{NH}_2]^- \rightarrow [\text{NH}]^2 \rightarrow [\text{N}]^3$  のように変化することが示唆された。固体 NMR 測定結果では、熱分解反応の終状態は  $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  もしくは  $\text{AlN}$  であること、また、RT から終状態まで化学シフト値が大きく変化していない事より、 $\text{LiAl}(\text{NH}_2)_4$  中の Al の 4 配位を維持していることが示唆された。放射光 X 線回折測定では、ピーク終了温度から 400 °C までの短距離構造は、いずれも 500 °C \_16 h と似ており、アモルファス状態での  $\text{NH}_3$  放出による局所構造変化が小さい事が分かった。また、RT から 500 °C \_16 h まで一貫して  $\text{AlN}_4$  四面体中の Al-N 及び N-N 結合長に変化が見られないことより、 $\text{AlN}_4$  四面体は構造を維持していることが示唆された。これらの結果から、 $\text{NH}_3$  脱離により欠損した  $\text{AlN}_4$  四面体の N を補うため、複数の  $\text{AlN}_4$  四面体が N 共有し、 $\text{Li}_3\text{AlN}_2$  ライクな構造を持つアモルファス物質を生成することが示唆された。

## ■参考文献

- 1) J. Rouxel, R. Brec, *C.R. Acad. Sci. Paris C* 1966, 262, 1071-1073.
- 2) H. Jacobs, K. Ja'nichen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1985, 531, 125-139.
- 3) R. Janot, J. Eymery, and J. Tarascon, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 2335-2340.
- 4) J. Eymery, L. Truflandier, *J. Alloys Compd.* 2010, 503, 194-203
- 5) Z. Xiong, *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1137-1142.

**謝辞** 本研究の一部は、NEDO(水素貯蔵材料先端基盤研究事業)の助成の元で行われた。また、超高磁場 NMR 測定は物質材料研究機構の清水禎先生並びに丹所正孝先生にご協力いただいた。