

(様式第4号)

電気化学法による Al 水素化物の Li イオン吸蔵・放出反応過程の in-situ X 線回折測定 In-situ XRD study for Li extraction/insertion reaction of Al hydride by electrochemical charge

花田信子、鈴木啓史、小田島匡志、宮岡裕樹

Nobuko Hanada¹, Hiroshi Suzuki¹, Masashi Odajima¹, and Hiroki Miyaoka²

¹ 上智大学理工学部機能創造理工学科、² 広島大学先進機能物質研究センター

¹ Dept. Engineering and Applied Science, Sophia University

² Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

電気化学法による $\text{Al}+3\text{LiH}$ と Al 水素化物(AlH_3)の Li イオン吸蔵・放出反応過程を in-situ X 線回折測定を用いて調べた。 $\text{Al}+3\text{LiH}$ の Li イオン放出反応過程では、生成物である AlH_3 を観測することができなかった。一方、 AlH_3 の Li イオン吸蔵反応過程では、 AlH_3 のピーク強度の低下が観測され、分解反応過程を捉えることができた。

(English)

Electrochemical properties of $\text{Al} + 3\text{LiH}$ and AlH_3 are investigated in the system of Li-ion extraction and insertion by in-situ XRD measurement. For $\text{Al} + 3\text{LiH}$, AlH_3 phase as a product is not detected during the reaction of Li-ion insertion. For AlH_3 , the decrease of AlH_3 peak intensities is observed during the reaction of Li-ion extraction corresponding to the reaction of AlH_3 decomposition.

2. 背景と研究目的：

化石燃料に代わる新エネルギーである水素を用いた社会の実現を目指して、燃料電池用水素貯蔵材料の開発が急がれている。水素エネルギー活用の実現化を考える上で、軽量・高容量かつ容易に水素を取り出せる水素貯蔵材料の開発が極めて重要な課題となる。そのため近年では、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 200 °C 以上であるか、水素貯蔵容量が 5 質量% 以下であり実用化の条件を満たしていない。

そこで、我々は Al に注目して研究を行っている。Al は Al 水素化物(AlH_3)を形成して 10.1 質量% の水素量を持ち 150 °C 以下から水素を放出するための実用化の条件を満たしている。一方で、生成反応熱が -7.6 kJ/molH_2 と小さいために、水素化には室温で 0.6 GPa の超高压を要してしまう。そこで、我々は高容量の水素化物である AlH_3 を常温、常圧で合成させる方法として電気化学的手法を用いた。この手法は、正極に $\text{Al}+3\text{LiH}$ 、対極を Li とし電圧をかけて電気を流して、正極で LiH から Li を引き抜いて H を Al と反応させることにより、水素化物 AlH_3 を電極中に生成させるものである ($\text{Al}+3\text{LiH} \rightarrow \text{AlH}_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^-$)。

AlH_3 合成の予備実験として $\text{Al}+3\text{LiH}$ を正極として負極の Li に対して充電反応(正極に Li イオンを放出させる反応)を行うと、0.8 V vs Li^+/Li に平坦なプラトー電圧が観測された。反応前後の X 線回折測定の結果、反応後に AlH_3 のピークは確認されなかった[1,2]。 AlH_3 は不安定な物質であるために X 線回折測定準備中に分解してしまっている可能性がある。そこで、電気化学的反応の相変化をみるためには反応途中の X 線回折によるその場観察を行う必要がある。

一方、 AlH_3 を正極として放電反応(正極に Li イオンを吸蔵させる反応)を調べたところ 0 V までに 2.2 molLi が反応した。X 線回折から、 $\text{AlH}_3 + 3\text{Li}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}+3\text{LiH}$ が起き、それに引き続き生成された Al が Li イオンと反応して LiAl を生成する $\text{Al} + \text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{LiAl}$ の 2 段階の反応が起きているこ

とが明らかになった[1,2]。これらの実験において行った X 線回折測定は研究室での ex-situ X 線回折測定であることから反応途中の相変化の確認に至っていない。本研究では、放射光での in-situ X 線回折測定により水素化物中の電気化学的手法による Li 吸蔵・放出反応過程での相変化を捉えることを目的としている。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

電気化学反応をさせながら、セル内でのその場 X 線回折(in-situ XRD)測定により(1)充電反応による $\text{Al}+3\text{LiH}$ から AlH_3 の生成、(2) 放電反応による AlH_3 の分解をそれぞれ観測した。2 種類の試料について室温で θ - 2θ スキャンを行った。特に、 AlH_3 は生成反応熱が -7.6 kJ/molH_2 と小さいために常温常圧下では不安定であることから電気化学反応中の in-situ XRD により測定した。

図 1 に in-situ XRD 電気化学セルを示す。電気化学反応を行いながら、XRD 測定が可能となるように開発した。この電気化学セルはベリリウム窓下に正極を置き、その下にセパレータをはさんで負極を置いて電気化学反応系を形成している。測定(1)では正極に $\text{Al}+3\text{LiH}$ 、負極に Li を、測定(2)では正極に AlH_3 、負極に Li を用い、電気化学セルにセットした。セル全体は密封系であり、組み立てを不活性ガス雰囲気で行うことにより、反応を不活性雰囲気中で進行させた。in-situ XRD 電気化学セルのベリリウム窓にビームラインからの放射光を入射し、X 線回折を行った。セル全体はステージに固定した台で支持した。

軽元素からなる物質の X 線散乱強度に対する寄与は非常に微弱なものであるため、必要とされる高輝度単色 X 線源として BL15 を利用した。反応過程で出現する LiH と Al を測定するが、これらの格子定数が極めて近い(それぞれ $a = 4.014 \text{ \AA}$, 4.084 \AA)ため、実験室系の XRD 装置では分離観測が困難である。これらを分離して測定するために BL15 のカウンタを用いた。

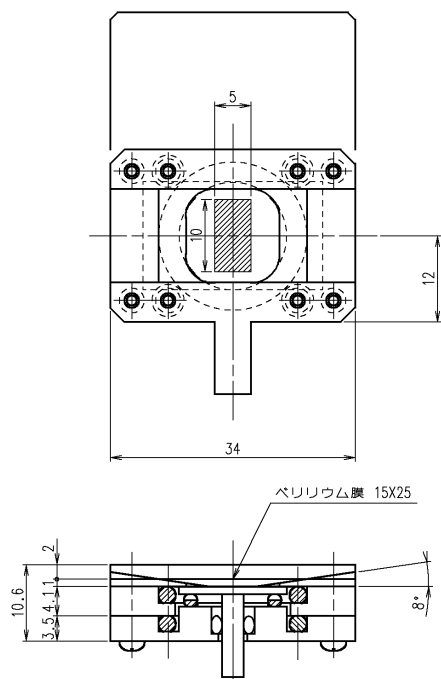


図 1 In-situ XRD 電気化学セル

4. 実験結果と考察

Al+3LiH から AlH_3 の生成反応に関して、図 2 の充電曲線に示すように in-situ XRD 実験電気化学セルを用いて一定電流 0.2 mA で自然電位から 1V まで充電測定を行った。0.82V 付近まで電位が急速に上がり、その後なだらかに 1V まで上がり続けて最終的に 0.21 mol の Li が反応した。これは、実験室での 2 極電気化学セルを用いた測定結果をほぼ再現している。図 3 に、in-situ X 電気化学セルに試料を密封させた状態のまま、反応前後に X 線回折測定を行った結果を示す。図中の①、②は図 1 の充電曲線で示している番号位置に対応している。充電前後に Al と LiH のピークのみが観測され反応による違いが観測されなかった。また、充電反応の生成物であるはずの AlH_3 のピークを確認することができなかった。これらの結果より、 AlH_3 は実験室での X 線回折測定準備中に分解したのではないことが分かった。 AlH_3 は生成しているが、ナノ構造を形成しているためにピークが確認されなかったことが考えられる。また、本実験の目的の一つであった Al と LiH のピーク分離については、狭いピーク範囲でスキャン速度を遅く (0.005°) しての測定を行ったが、分離することができなかった。この反応系に対して、Li 化合物の相同定を X 線回折測定で行うことは難しく、ICP 分析や NMR 測定などの別の測定手段を用いる必要があることが分かった。

AlH_3 の分解反応に関して、図 4 の放電曲線に示すように一定電流 0.2 mA の電流値で 0.1V まで放電測定を行った。0.5V 付近からなだらかに電位が下がり続け、0.1V までに 0.15 mol の Li が反応した。これは、実験室での 2 極電気化学セルを用いた測定結果をほぼ再現している。図 5 に、in-situ XRD 電気化学セルに試料を密封させた状態のまま、反応後に X 線回折測定を行った結果を示す。放電測定前のセルの測定が行えなかったため、分解を示す LiH と Al のピークが反応により出現したもののがこの図だけでは判断できない。図 6 に示すように、実験室で行った反応前後の密封系での XRD 測定結果より、反応前から不純物として LiH と Al は含まれていたことが分かる。 AlH_3 のピークの強度が反応後に低下していることが観測され、 AlH_3 の分解反応が進んだことが確認された。よって、in-situ XRD 測定を用いて AlH_3 の分解反応過程を捉えることができた。

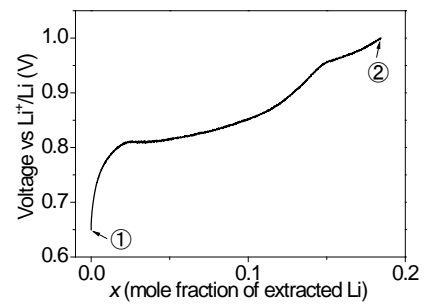


図 2 Al+3LiH の充電曲線

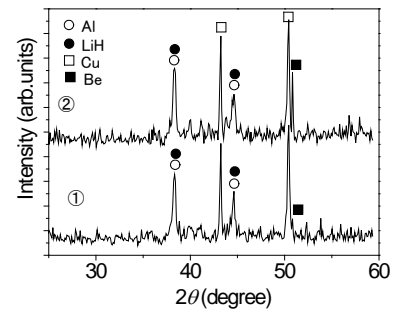


図 3 Al+3LiH の充電前後の in-situ XRD プロファイル

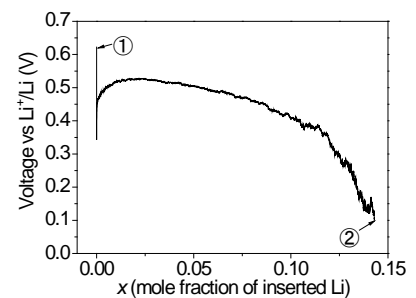


図 4 AlH_3 の放電曲線

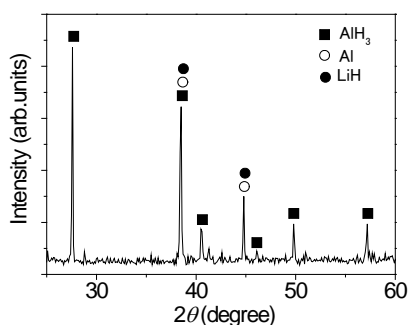


図 5 AlH_3 の放電後の in-situ XRD プロファイル

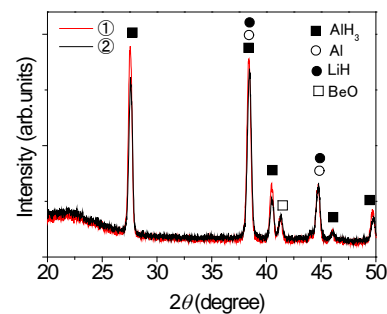


図 6 AlH_3 の放電前後の XRD プロファイル(実験室で測定)

5. 今後の課題

AlH_3 の生成反応に関して、反応生成物である AlH_3 は密封系電気化学セル中での in-situ XRD 測定実験で観測されなかった。このことより、実験室での測定手順である電気化学セルを分解後に試料を取り出し、X 線回折測定セルを準備する過程で分解したのではないことが分かった。観測されていない要因として、ナノ構造を形成しているために XRD 測定で検出できなかったことが考えられる。また、この反応系では LiH と Al をピーク分離できず、特にピーク強度の弱い LiH のピーク変化を捉えることは難しいことが分かった。今後は、ICP 元素分析や Li 化合物、Al 化合物の NMR 測定などの別の測定手段を用いる必要があることが分かった。

AlH_3 の分解反応に関して、本実験では分解反応の一部を X 線回折分析により捉えることができた。今後は、分解反応の全過程に対して細かく in-situ X 線回折測定を行い、分解反応過程を明らかにしていく。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

- [1] Nobuko Hanada, Akito Kamura, Hiroshi Suzuki, Takayuki Ichikawa, Yoshitsugu Kojima and Kenichi Takai "Electrochemical charge for the formation of metal hydrides from $\text{LiH}+\text{M}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Al}$)", Proceeding of Materials Research Society 2009 fall meeting, vol.1216E, pp.W08-24
- [2] Nobuko Hanada, Akito Kamura, Hiroshi Suzuki, Kenichi Takai, Takayuki Ichikawa and Yoshitsugu Kojima, "Electrochemical charge and discharge properties for the formation of magnesium and aluminum hydrides", Journal of Alloys and Compounds, in press

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

- ・その場 X 線回折(In-situ XRD)測定
反応を起こさせながら、その場で反応試料の X 線回折を行う測定方法。
- ・Al 水素化物(AlH_3)

10.1 質量%の水素量を持ち、 150°C 以下で水素を放出するため高容量の水素貯蔵材料の一つである。反応生成熱が -7.6 kJ/molH_2 と小さいために、Al からの水素化には GPa オーダーの超高圧と高温を要する。合成法として化学的手法が一般的である。