

氏 名 藤崎 布美佳

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1821 号

学位授与の日付 平成28年3月24日

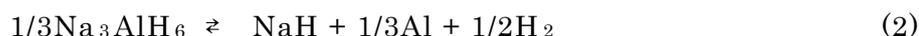
学位授与の要件 高エネルギー加速器科学研究科 物質構造科学専攻  
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目  $\text{NaAlH}_4$  の水素吸蔵放出反応における不均化過程の構造解析

論文審査委員 主 査 教授 神山 崇  
教授 大友 季哉  
教授 木村 正雄  
教授 瀬戸 秀紀  
准教授 阿部 仁  
准教授 池田 一貴  
グループ付 中村 優美子  
産業技術総合研究所

論文内容の要旨  
Summary of thesis contents

水素の重量密度及び体積密度の高い水素貯蔵材料として、軽元素系錯体水素化物が注目されている。しかし、一般に錯体水素化物は原子間の結合が強いため水素放出温度が高く、反応過程は不可逆である。錯体水素化物の一種である  $\text{NaAlH}_4$  の単体における水素再吸蔵反応は非常に遅くほぼ不可逆と言えるが、数 mol% の Ti 化合物を添加すると、固相 (120 ~ 180 °C) 状態において、2 段階の不均化反応により可逆的に水素を吸蔵・放出する。



Ti 添加がこのような効果をもたらす原因について、いくつかのモデルが提唱されているものの未解明である。XRD による先行研究では、添加した Ti は Al-Ti 合金を形成していると言われている。しかし、 $\text{NaAlH}_4$  の 1 回目の水素放出量と 2 回目以降の水素放出量が 20 % 程度減少する事、 $\text{NaAlH}_4$  に  $\text{TiCl}_3$ 、 $\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$  を添加した直後は Ti 化合物と考えられる相が XRD 測定において観測されていない事から、添加した Ti の構造・化学状態が水素吸蔵放出反応に伴いどのように変化するかを明らかにする必要がある。また、 $\text{NaAlH}_4$  結晶構造中に生成した空孔が水素放出反応を促進するというモデルも提案されていることから、 $\text{NaAlH}_4$  結晶構造の乱れや水素空孔の観測も重要である。 $\text{NaAlH}_4$  の水素放出量 (単体 5.6 wt%) は Ti 化合物の添加により減少し、 $\text{TiCl}_3$  を添加した場合の水素放出量の減少が少ないことが知られている。

以上より、本研究は  $\text{NaAlH}_4$ - $\text{TiCl}_3$  添加系の水素吸蔵放出反応における原子配列・化学状態の変化を観測し、可逆的不均化反応の機構を解明することを目的とし、下記の 2 つの観点から研究を行った。

1. 触媒として機能する Ti の原子位置・化学状態が、式 (1) 及び式 (2) の水素吸蔵放出反応にともないどのように変化するかを明らかにする。また、 $\text{TiCl}_3$  の添加により水素吸蔵放出特性が変化する構造的な起源について知見を得る。
2.  $[\text{Al-H}]$  ユニットの構造と結合状態が、Ti の添加、水素吸蔵放出に伴いどのように変化するかを明らかにする。また、 $[\text{Al-H}]$  ユニットの欠損の有無について明らかにする。

観点 1 について Ti の原子位置を、中性子回折測定 (Neutron Diffraction, ND 測定)、X 線回折測定 (X-Ray Diffraction, XRD 測定)、X 線異常散乱測定 (Anomalous X-ray Scattering, AXS)、Ti K-edge XAFS 測定により検討した。ND・XRD 測定の Rietveld 解析から、 $\text{NaAlH}_4$  に 2 mol%  $\text{TiCl}_3$  を添加した直後は、 $\text{NaAlH}_4$  の Al サイトの 2 % 程度を Ti が占有している事が示唆された。 $\text{NaAlH}_4$ -2 mol%  $\text{TiCl}_3$  水素再吸蔵試料では、 $\text{NaAlH}_4$  Al サイトへの Ti 置換量は 0.5 % であった。AXS 測定では、 $\text{NaAlH}_4$ -2 mol%  $\text{TiCl}_3$  試料の  $\text{NaAlH}_4$  101、112 面相対強度比は Ti K-edge (4.9645 keV) 近傍において減少してお

(別紙様式 2)  
(Separate Form 2)

り、減少量から Al サイトに Ti が  $2.20 \pm 0.63$  % 置換しているの見積もられた。これは、2 mol%  $\text{TiCl}_3$  を作製した際の仕込み組成から見積もられる最大置換量である 2.1 % よりも大きい。AXS による置換量の定量的評価は難しいものの、Al サイトに Ti が置換していることを初めて明らかにした。 $\text{NaAlH}_4$ -2 mol%  $\text{TiCl}_3$  試料の Ti K-edge XAFS スペクトルは水素放出前と放出後で変化しており、水素放出後と水素再吸蔵後では一致していた。したがって、水素放出により Ti 周辺の局所構造が変化する事が示唆された。XAFS スペクトルから求めた動径分布関数は、水素放出前は  $\text{NaAlH}_4$  の Al サイトに Ti が置換した相と Al-Ti 合金相の混合相として再現された。一方、水素放出後、水素再吸蔵後では Al-Ti 合金単相により再現された。

また観点 2、Ti の添加、水素吸蔵放出にともなう [Al-H] ユニットの Al-H 結合状態及び局所構造変化について、Al K-edge XAFS、ND 測定を用いて検討した。Al K-edge XAFS のスペクトルは 0.5 mol% の  $\text{TiCl}_3$  を添加しただけで明らかな変化があることが分かった。一方、中性子回折測定データの二体分布関数解析 (Pair Distribution Function, PDF) から、 $\text{TiCl}_3$  添加により  $\text{NaAlH}_4$  の [AlH<sub>4</sub>] ユニットの結合長、配位数は変化しない事が分かった。したがって、 $\text{TiCl}_3$  添加は [AlH<sub>4</sub>] ユニットの構造にほとんど影響を及ぼさず、水素欠損が生じているとしても回折測定では観測できないほどわずかであると考えられる。Al K-edge XAFS は全電子収量法により測定し、Ti 添加による変化を観測したが、表面敏感な測定法であるため、 $\text{NaAlH}_4$  の表面状態の変化との分離が困難であった。

以上をまとめると、 $\text{TiCl}_3$  を添加した  $\text{NaAlH}_4$  の水素放出再吸蔵反応は、①水素放出前に Ti 置換相  $\text{Na}(\text{Al}, \text{Ti})\text{H}_4$  が生成、②不均化反応による水素放出後に微細な Al-Ti 合金が不可逆生成、③Al-Ti 合金が  $\text{NaAlH}_4$  の分解再結合反応を促進、という段階を経ることがわかった。このような段階を経ることで、触媒として機能する分散性の高い微細な Al-Ti 合金が生成・機能すると考えている。

本研究では、 $\text{TiCl}_3$  添加した  $\text{NaAlH}(\text{D})_4$  の中性子回折測定、X 線回折測定、X 線吸収微細構造測定、X 線異常散乱測定を行うことにより、Al サイトに Ti が部分置換してその後微細な Al-Ti 合金が不可逆生成する構造変化を確認できた。

NaAlH<sub>4</sub>やLiAlH<sub>4</sub>などの錯体水素化物は、軽量かつ高密度で水素を貯蔵しているため、車載用水素貯蔵材料として有望とされるが、水素放出反応が遅いという問題がある。NaAlH<sub>4</sub>の水素放出反応は、分解により進行してNaHとAlに至る固相不均化反応である。触媒として数mol%のTiCl<sub>3</sub>を添加することで水素放出速度が450倍程度速くなり、かつNaHとAlがNaAlH<sub>4</sub>に再結合する可逆的な水素吸蔵反応が固相で起こる。TiCl<sub>3</sub>添加がどのようにNaAlH<sub>4</sub>の反応に影響を与えているのか、ということについて多くの実験や計算の報告があるが、その機構は未だに解明されていない。本研究では、TiCl<sub>3</sub>添加によるNaAlH<sub>4</sub>の原子配列の変化を観測することで、可逆的に進行する固相不均化反応を構造的に明らかにすることを目的として、中性子及び放射光の特徴を生かし、Al-H関連の変化やTiの周辺構造の観測を行ったものである。

本論文は、1章 序論、2章 実験方法（試料合成、水素圧力組成等温線測定、中性子回折測定、X線回折測定、X線異常散乱測定、Ti K-edge XAFS測定、Al K-edge XAFS測定）、3章 実験結果、4章 考察、5章 総括、から構成されている。

まず、合成した重水素化試料（NaAlD<sub>4</sub>）の水素放出吸蔵特性を評価した上で、水素吸蔵過程の水素ガス雰囲気下でのその場中性子回折測定を実施し、得られた原子2体相関から2 mol%のTiCl<sub>3</sub>添加によりAl周りのHの配位数や原子間距離の変化はほとんどないことを明らかにした。また、TiのK吸収端近傍でのX線異常散乱により、TiがNaAlH<sub>4</sub>に固溶しているか否か、置換サイトはNaかAlかを101および112ピークの回折強度の相対強度の変化から決定するという手法を提案し、Alサイトの約2 %がTiで置換されていると見積もることに成功した。置換量の定量的な見積もりは技術的に容易ではないが、Tiが置換固溶していることを実験的に初めて明らかにした。この結果は、中性子回折及びX線回折のRietveld解析と整合しており、TiのK吸収端近傍での広域X線吸収微細構造(EXAFS)から得られた動径分布関数は、水素放出前はNaAlH<sub>4</sub>のAlサイトにTiが置換した相とAl-Ti合金相の混合相として再現された。一方、水素放出再吸蔵後の中性子・X線回折のRietveld解析とTiのK吸収端近傍でのEXAFSの動径分布関数はAl-Ti合金単相として再現された。これらの結果から、水素放出において高分散したAl-Ti合金が生成し、その後の水素吸蔵によってAl-Ti合金は変化しない（不可逆）、という新しい反応モデルを提案した。

本研究においては、X線異常散乱によるTi置換サイトの同定法の考案、水素ガス雰囲気下での中性子回折のための耐圧試料容器の開発、TiおよびAlのK吸収端近傍でのX線吸収微細構造など、様々な評価方法を独自のアイデアを取り入れつつ駆使することで、NaAlH<sub>4</sub>へのTiCl<sub>3</sub>添加による不均化過程という複雑な反応における構造解析結果から新しい反応モデルを提示するに至っており、水素貯蔵材料に対する重要な知見を得ることに成功している。

本審査の発表では、予備審査の指摘事項を踏まえ、新たな構造解析や考察を加えた発表が行われた。質疑応答にも的確に対応し、研究内容はもちろん、博士論文に関連分野に対する十分な理解と知識があることを示した。本審査委員会は、審査委員全員一致で、博士論文審査合格と判定した。