高密度水素貯蔵材料としての アルミニウム水素化物(AlH_3)の合成技術の開発

橋 邦彦¹⁾ 伊藤 秀明²⁾ 兜 森 俊 樹³⁾
中 森 裕 子^{1)*} 折 茂 慎 一^{2)*}

1. はじめに

地球温暖化抑制やエネルギーセキュリティ確保などの観点から、水素エネルギー関連の技術開発が世界的に鋭意進められている。水素エネルギーの有効利用に際しては、安全かつ軽量・コンパクトに水素を貯蔵する技術・材料の開発が重要な課題のひとつである。例えば、米国エネルギー省(DOE)などでは、貯蔵容器や加熱・冷却装置も含めたシステム全体の水素貯蔵密度の開発目標値として、「重量貯蔵密度 6 質量%以上、体積貯蔵密度 45 g H_2 /L 以上」と設定している。

水素貯蔵形態としては、圧縮水素(35~90 MPa)、液体水素(~20 K)、水素化物(水素貯蔵材料)などがある。上述の開発目標に相当する高密度水素貯蔵材料としては、図 1 に示すような金属水素化物や錯体水素化物が知られており、水素放出反応の低温化や速度向上を目指した技術開発が進められている。

著者らはアルミニウム水素化物(AlH_3)を用いた水素貯蔵システムの技術開発を進めている。図 1 に示すように、 AlH_3 は重量貯蔵密度が 10.1 質量%、体積貯蔵密度が約 149 g H_2 /L ときわめて高い。また、 LiH や MgH_2 、 AlH_3 などの金属水素化物の中で、最も低温(LiH : 650 °C 以上, MgH_2 : 250 °C 以上, AlH_3 : 80~150 °C 程度)で $\text{AlH}_3 \rightarrow \text{Al} + 3/2 \text{H}_2$ の反応に従って水素放出反応すること、さらに水素放出後はリサイクル性の高い金属アルミニウムが得られることなどから、水素貯蔵材料としてのポテンシャルはきわめて高

図 1 水素貯蔵材料の水素の重量および体積貯蔵密度。

いといえる。しかし、 AlH_3 の合成技術が確立されず入手が困難であったために、高密度水素貯蔵材料として注目され始めたのはごく最近である⁽¹⁾⁽²⁾。

従来、 AlH_3 の合成方法としては、 Al と水素ガスとの直接反応⁽³⁾、またはエーテル溶剤中での LiAlH_4 と AlCl_3 との液相反応⁽⁴⁾⁽⁵⁾ が報告されている。前者は数 GPa の高水素圧力を必要とするため実用的な方法とはいえない。一方、後者もエーテル中に不純物が含まれると爆発するとの報告⁽⁶⁾ もあり、合成条件(雰囲気・温度・ハンドリング方法など)には細心の注意を要する。

著者らは、液相反応の各プロセスの反応解析により最適な合成条件を見出すことで 20 g 以上/バッチで AlH_3 を安定して合成する技術を開発した。さらに、世界に先駆けて実際の小型貯蔵容器での水素放出試験を実施して、従来の水素吸蔵合金を充填した容器に比べ、容器の総重量が半分近くに軽量化されるとともに、80 °C でも従来材の 1.8 倍の水素供給が実現できることを確認した。本稿ではこれらの技術開発に関してまとめる。

2. 反応解析による合成条件の最適化

AlH_3 の基本的な液相反応は次式で表される。

* 株式会社日本製鋼所
室蘭研究所：1) 研究員 2) 副所長
開発企画部：3) 担当部長

** 東北大学金属材料研究所：1) 助教 2) 准教授
Development of Aluminum Hydride Synthesis technique;
Kunihiko Hashi*, Hideaki Itoh*, Toshiki Kabutomori*, Yuko Nakamori**, Shin-ichi Orimo** (*The Japan Steel Works, Ltd.
**Institute for Material Research, Tohoku University)
2007年11月15日受理

この式(1)に従った液相反応合成プロセスを図2に示す。原料の LiAlH_4 および AlCl_3 、溶媒のエーテルは何れも市販されているが、 LiAlH_4 は自然発火性・禁水性物質、 AlCl_3 は潮解性物質、エーテルは危険物第四類特殊引火物であるので、不活性雰囲気中でハンドリングする必要がある。

図2の各プロセスの反応解析を実施したが、なかでも、「脱エーテル(ジエチルエーテル Et_2O)」は水素貯蔵材料としての応用を検討する上で最重要であった。脱エーテルとは、合成反応で生成した $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ から加熱によりエーテルを除去するプロセスである。 $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ が残存すると、 AlH_3 から放出される水素中にエーテルが混入し、また室温での長期保存中に水素放出反応が進行しやすい傾向であることも今回の技術開発で明らかになった。

脱エーテル特性に対する $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$ 比の効果を確認するため、 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 = 3, 3.5, 4$ で合成・乾燥した $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ について質量分析を行った(図3)。式(1)に相当する $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 = 3$ では、エーテルは水素とほぼ同時におよそ 130°C 以上で脱離している。 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 > 3$ では、エーテルは 90°C から 110°C 、水素は 130°C 以上で脱離することから、その間の温度領域で保持することで脱エーテルが完遂できるものと推察される。そこで次に、確実にこの温度領域

図2 AlH_3 の液相反応合成プロセス。

図3 $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3 = 3, 3.5, 4$ で合成し、乾燥させた $\text{AlH}_3 \cdot n\text{Et}_2\text{O}$ の質量分析の結果。

で脱エーテルする方法について検討を行なった。 100°C 以上の加熱に一般的に用いられるオイルバスは均熱性に優れ、かつ温度制御の容易な加熱方法であるが、油蒸気や油中に溶解している不純ガスが僅かながら発生してグローブボックス内を汚染する。このため、ホットスターラーを用いて均一に加熱できる方法を検討した。スターラーは液体を攪拌する装置であるため、その天板には僅かながら温度の不均一性が生じる。脱エーテル時の試料は粉末状であり攪拌しながら加熱することはできないため、天板温度の不均一性により脱エーテルプロセスに不均一性が生じる。そこで、 Cu 板(厚さ 5 mm)をホットスターラーの天板の上に置くことにより横方向の温度の不均一性を低減し、また Cu 球を試料中に含めることにより、1バッチあたりの製造量の増加に伴う縦(高さ)方向の温度勾配も低減させることが可能となった。 Cu 球は脱エーテル後、メッシュで容易に試料と分離可能である。このようにして AlH_3 を 20 g 以上/バッチで合成することに成功した。

3. 材料特性と水素放出特性

図4に合成した AlH_3 の(a)ラマン分光測定および(b)粉末X線回折測定の結果を示す。エーテルに起因する 2900 cm^{-1} 付近のラマン振動モードがみられないこと、熱重量減少量が水素放出量の理論値に相当する10質量%であることから、エーテルフリーな AlH_3 であることを確認した。粉末X線回折測定の結果、室温では主に α 相と β 相、そして僅かな α' 相と γ 相から構成されているが、水素放出のための昇温過程でいずれも最安定相である α 相に変化するので水素放出過程には殆ど影響が現れないことも今回の技術開発で明らかになった。また、得られた AlH_3 中には、合成反応の副生物で

図4 24 g/バッチ で合成した (a) AlH_3 のラマン分光測定及び (b) XRD の結果。

図5 合成ままの AlH_3 粉末の SEM 像.

図6 成型後の AlH_3 粉末の SEM 像.

図7 小型貯蔵容器の概観.

ある LiCl がほとんど含まれていないことも確かめられた。 LiCl が AlH_3 中に含まれていると、 LiCl が水和反応を起こし AlH_3 の水素放出特性に悪影響を及ぼす。このため AlH_3 の取り扱いには注意が必要となるが、今回得られた AlH_3 は大気中でも長期間安定であることが確認された。

AlH_3 を安定して合成する技術を開発したことを受け、小型貯蔵容器に充填して水素放出試験を実施した。当初は容器への空間充填率は60%と設定していたが、実際には20%程度にとどまった。合成した AlH_3 粒子はポーラス状(図5)であり、これが高密度充填を妨げた要因であると推察した。実際、 AlH_3 粒子をプレス成型することで容易に緻密化できることが判明(図6)し、この成型後の AlH_3 を小型貯蔵容器へ充填したところ55%以上の空間充填率に達した。図7に示される容器(内容積8.5 cc)では7 NL 以上の水素放出を確認した。この水素放出量は汎用の水素吸蔵合金である AB_5 型合金を充填した場合の1.8倍に相当し、水素貯蔵材料の重量は約1/4に減少した。図8に80~140°Cにおける水素放出特性を示す。水素放出曲線の立ち上がりまでの時間は、140°Cでは約2 min であるのに対し、80°Cでは70 min 程度と

図8 小型容器の80~140°Cにおける水素放出特性.

潜伏期間が長いことがわかる。今後は、水素放出速度を向上させるための技術開発を進める予定である。

4. ま と め

液相反応の各プロセスの反応解析により最適な合成条件を見出すことで、 AlH_3 を安定して合成する技術を開発した。さらに、小型貯蔵容器での水素放出試験を実施して、80°Cでも従来の水素吸蔵合金の1.8倍の水素供給が実現できることを確認した。現在、関連研究機関に試料提供を行っている。また、この製造技術に関して特許出願済みである。

5. 今後の展開

アルミニウム水素化物(AlH_3)は、その重量・体積水素貯蔵密度の高さ(それぞれ10.1質量%, 約149 g H_2 /L)から、オフボードでの水素再充を想定した車載・ポータブル貯蔵容器に適用される可能性が高い。関連する技術開発はまさに始まったばかりであり、他元素添加や表面処理による水素放出特性の向上の可能性はまだ多く残されている。今回の合成技術の適用により、多くの研究者・技術者がこの材料に触れる機会が増え、 AlH_3 を用いた水素貯蔵システムが近い将来実用化されることが期待される。

文 献

- (1) G. Sandrock, J. Reilly, J. Graetz, W.-M. Zhou, J. Johnson and J. Wegrzyn: Appl. Phys., A, **80**(2005), 687-690.
- (2) S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown and C. M. Jensen: Appl. Phys. A, **83**(2006), 5-8.
- (3) S. K. Kononov and B. M. Bulychev: Inorg. Chem., **34**(1995), 172-175.
- (4) A. E. Finholt, A. C. Bond, Jr. and H. I. Schlesinger: J. Am. Chem. Soc., **69**(1947), 1199-1203.
- (5) F. M. Brower, N. E. Matzek, P. F. Reigler, H. W. Rinn, C. B. Roberts, D. L. Schmidt, J. A. Snover and K. Terada: J. Am. Soc., **98**(1976), 2450-2453.
- (6) A. E. Finholt and H. I. Schlesinger: J. Am. Chem. Soc., **70**(1948), 877.