

その場観察過程におけるアルミニウムアミド  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$   
 ( $M = \text{Li, Na, K, Ca, Mg}; x = 1, 2$ )の構造特性評価  
 Structure and Characterization of Aluminium Amides  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$   
 By *in-situ* X-ray Diffraction Measurements

坪田雅己<sup>1</sup>, 小野泰輔<sup>2</sup>, 日野聡<sup>1</sup>, 山本ひかる<sup>2</sup>, 市川貴之<sup>1,2</sup>  
 Masami Tsubota<sup>1</sup>, Taisuke Ono<sup>2</sup>, Satoshi Hino<sup>1</sup>, Hikaru Yamamoto<sup>2</sup>, Takayuki Ichikawa<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> 広島大学先進機能物質研究センター, <sup>2</sup> 広島大学先端物質科学研究科  
<sup>1</sup>IAMR, Hiroshima University, <sup>2</sup>ADSM, Hiroshima University

本研究では、アルミニウムアミド系物質  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  [ $M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca}; x = 1, 2$ ]のアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 放出反応過程を、その場観察放射光 X 線回折実験により調査した。試料は、ボールミリング法により合成し、スウェージで構成されたその場観察用キャピラリー(石英,  $\phi 2 \text{ mm}$ )に封入して測定に用いた。回折実験は、SPring-8 BL19B2 の大型デバイシェラーカメラを用いて行った。用いた X 線の波長は  $0.8 \text{ \AA}$  である。実験結果から、アンモニア放出ピーク温度において非晶質化の進行が開始することが分かった。また、アンモニア放出後  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  までの昇温で非晶質相特有のブロードなピークが観測され、結晶性を示す回折ピークは確認されなかった。これらのことから、アンモニア放出反応に伴い  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  は非晶質化が進行することが分かった。

キーワード： 水素貯蔵材料, 軽元素, アルミニウムアミド, *in-situ* XRD

### 背景と研究目的：

我々は、実用的な新規水素貯蔵材料として、アミド化物と水素化物の複合材料に焦点を当てた。複合材料では、アミド化物が放出する  $\text{NH}_3$  と水素化物が反応して水素を放出し得るため、注目されている。本研究では、低温で多量の  $\text{NH}_3$  を放出可能なアルミニウムアミド化物  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  [ $M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca}; x = 1, 2$ ] に着目した。Li 系に関しての報告はあるものの[1], 現段階では、これら一連の物質の  $\text{NH}_3$  放出反応メカニズムについては明らかにされていない。そこで今回は、その場観察放射光 X 線回折実験により、 $\text{NH}_3$  放出反応過程における構造変化の調査を行った。

### 実験：

試料  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  ( $M = \text{Li, Na, K, Mg, Ca}$ )は、ボールミリング法により合成し、 $\phi 2 \text{ mm}$  の石英キャピラリーに封入して測定に用いた。回折実験は、SPring-8 BL19B2 で大型デバイシェラーカメラを用いて行った。用いた X 線の波長は  $0.8 \text{ \AA}$  である。

### 結果および考察：

まず、図 1 に  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  の常温における回折パターンを示す。Li, Na 系においては現在報告されている回折パターン[1, 2]と同様な結果が得られた。K, Mg, Ca 系に関する回折パターンはこれまでに報告されておらず、初の X 線回折測定に成功したといえる。また、これらの K, Mg, Ca 系  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  は、常温においても不安定であったため非晶質であることが予測されたが、Li, Na 系と同じく常温においては結晶相を有することが分かった。図 2 は、 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  の  $\text{NH}_3$  放出特性について示したものである。実線は  $\text{NH}_3$  放出プロファイ

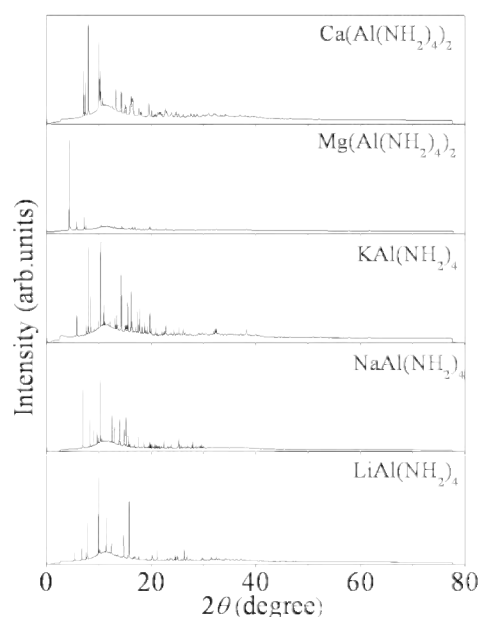


図 1. 常温における  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  の粉末 X 線回折パターン

ルに、破線はNH<sub>3</sub>放出に伴う重量減少に対応している。この結果を見ると、NH<sub>3</sub>放出プロファイル曲線がピークを持つ温度において、重量減少曲線も大幅に変化している。このことは、ピーク温度において、 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ の主たる構成元素である窒素、水素が分子内から多量に脱離していることを示唆している。このことから、 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ はNH<sub>3</sub>放出ピーク温度において、大きく構造が変化するのではないかと推測された。そこで、NH<sub>3</sub>放出特性曲線に対応付けた温度において、それぞれの $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ の、その場観察放射光X線回折実験を行った。

これらの実験結果を、図3に示す。LiAl(NH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>では、80℃までは、回折パターンに変化が見られないが、NH<sub>3</sub>放出ピーク温度である135℃以上では、非晶質化を示唆するハローが出現している。また、400℃までの昇温で非晶質相特有のブロードなピークが観測され、結晶性を示す回折ピークは確認されなかった。さらに、冷却後の再結晶化も見られなかった。K系、Mg系試料の昇温過程で現れる回折ピークは、いずれも酸化物・水酸化物であり、測定中の雰囲気の一部大気が混入したことにより生成したものであると考えられるため、本質的な分解後の生成物はアモルファスであると思われる。ゆえに、他の系においてもLi系と同様に、NH<sub>3</sub>放出ピーク温度以下では結晶構造を保っているが、NH<sub>3</sub>放出ピーク温度に達するとアモルファス化が進行する傾向があることが分かる。このことは、NH<sub>3</sub>放出特性の調査結果から推測された内容と一致する。

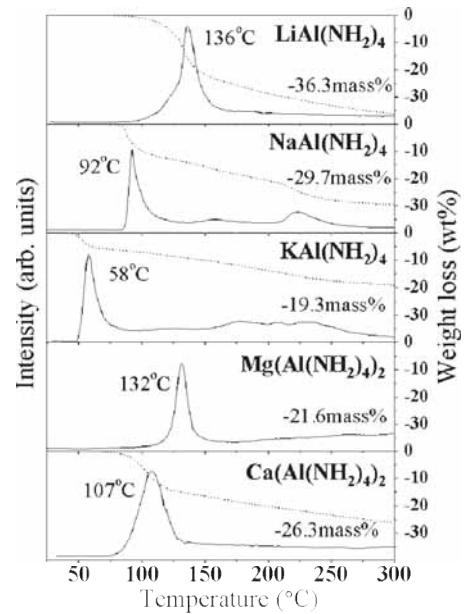


図2.  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ のNH<sub>3</sub>放出特性

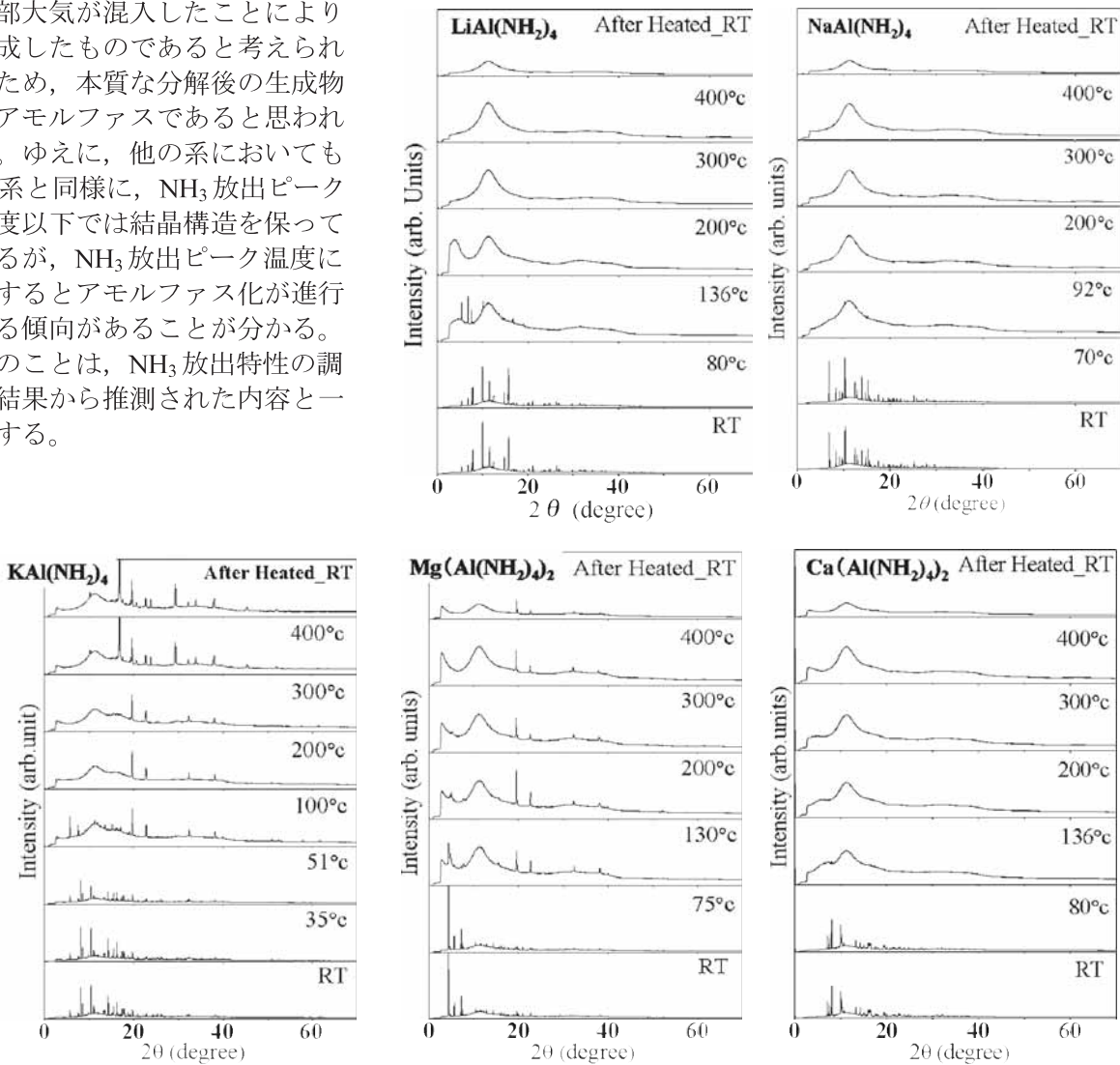


図3.  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$ のその場観察X線回折プロファイル

Li, Na, K, Mg, Ca 系の  $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  は、いずれも  $\text{NH}_3$  放出ピーク温度以下では結晶相を有していること、昇温の際、 $\text{NH}_3$  放出ピーク温度に達するとアモルファス化が進行することがわかった。このアモルファス化は、 $\text{NH}_3$  ピーク温度において、 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  の主たる構成元素である窒素、水素が分子内から多量に脱離することで起きるのではないかと予想される。以上より、 $M(\text{Al}(\text{NH}_2)_4)_x$  では、 $\text{NH}_3$  放出による分解と共に、結晶周期性の破壊これに伴うアモルファス化が起こっていることが明らかとなった。今回観測したガス放出に伴う非晶質化は、水素貯蔵物質の水素吸蔵放出メカニズムを明らかにする上で重要な実験結果である。

#### 今後の課題：

今回の実験では、K 系、Mg 系の測定環境が最適化出来ていなかったため、酸化物及び水酸化物が一部生成してしまう結果となった。そのため、完全な大気非接触環境の下、再測定を行う必要がある。また、いずれの系においても分解生成物はアモルファス物質であるので、今後、X線全散乱測定および核磁気共鳴等の分光測定手法を行い、アモルファス相の同定および化学結合状態を詳細に調査していきたい。これらにより、本系の熱分解反応過程とそのメカニズムを明らかにし、実用的な新規水素貯蔵材料の開発の指針を得ることが出来る。

#### 参考文献：

- [1] H. Jacobs *et al.*, *Z. anorg. allg. Chem.* **531** (1985) 125-139.
- [2] R. Janot *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 2335-2340.