

軽元素系水素貯蔵材料開発 におけるX線結晶構造解析

(株)豊田中央研究所 則竹 達夫



燃料電池車用水素貯蔵材料

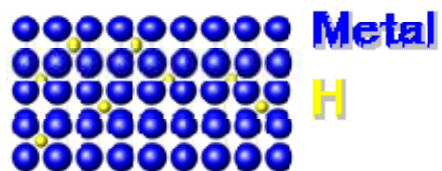
L. Schlapbach and A. Züttel
Nature 414 (2001) 353-358



| | Mg_2NiH_4 | $LaNi_5H_6$ | $H_2(\text{liquid})$ | $H_2(200\text{bar})$ |
|----------------|-------------|-------------|----------------------|----------------------|
| 水素4kgの貯蔵体積() | 41 | 44 | 57 | 225 |
| 水素4kgの貯蔵重量(kg) | 110 | 290 | 4 | 4 |
| 重量水素密度(wt%) | 3.6 | 1.4 | 100 | 100 |

水素貯蔵材料の課題

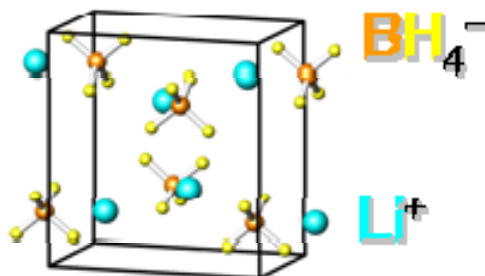
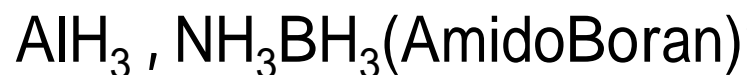
水素吸蔵合金



重量水素密度

水素放出温度

軽元素系水素化物



反応温度・速度

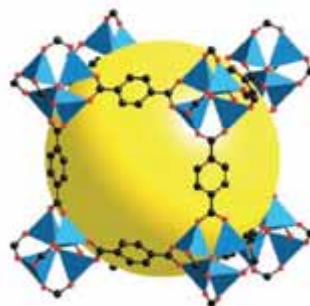
再生方法

吸着系材料

活性炭

MOF

(Metal-Organic Frameworks)

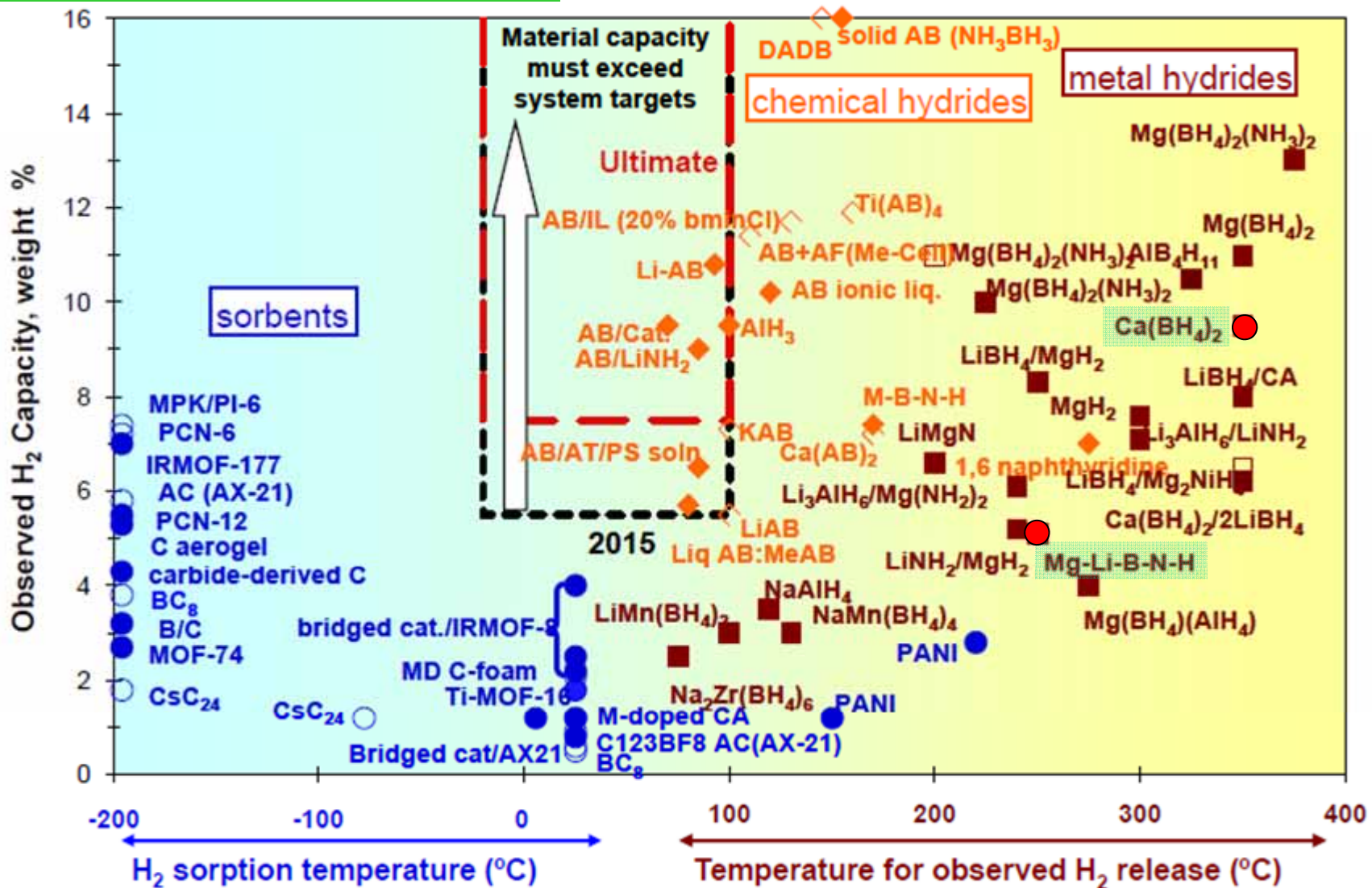


吸着温度

比表面積

研究されている材料

2010 DOE Hydrogen Program
Merit Review and Peer Evaluation Meeting より



結晶構造解析の役割

実用材料への課題克服
新規材料の探索・開発



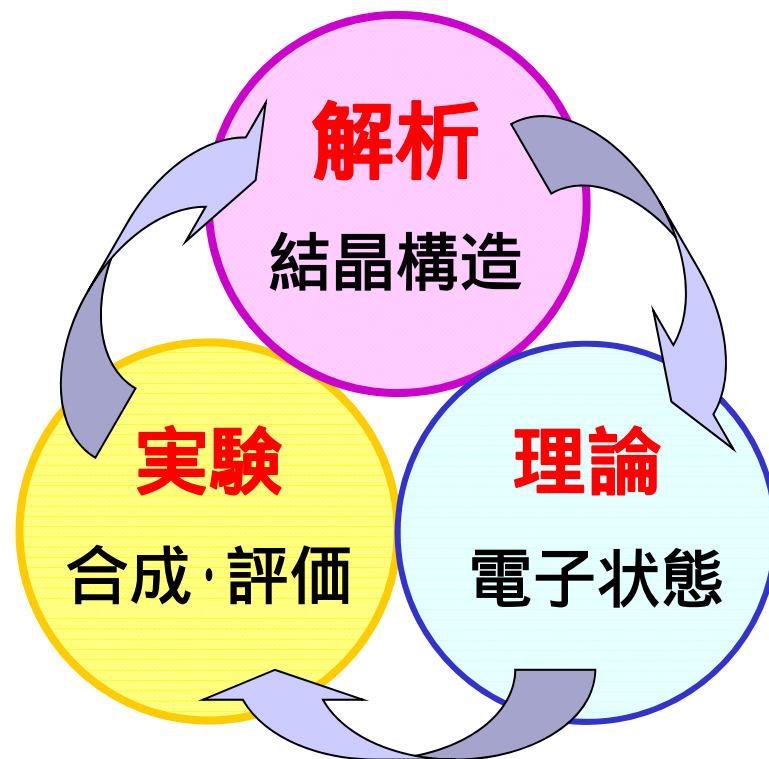
結晶構造や結合状態の解析
構造安定性や反応機構の解明



実験，理論との連携

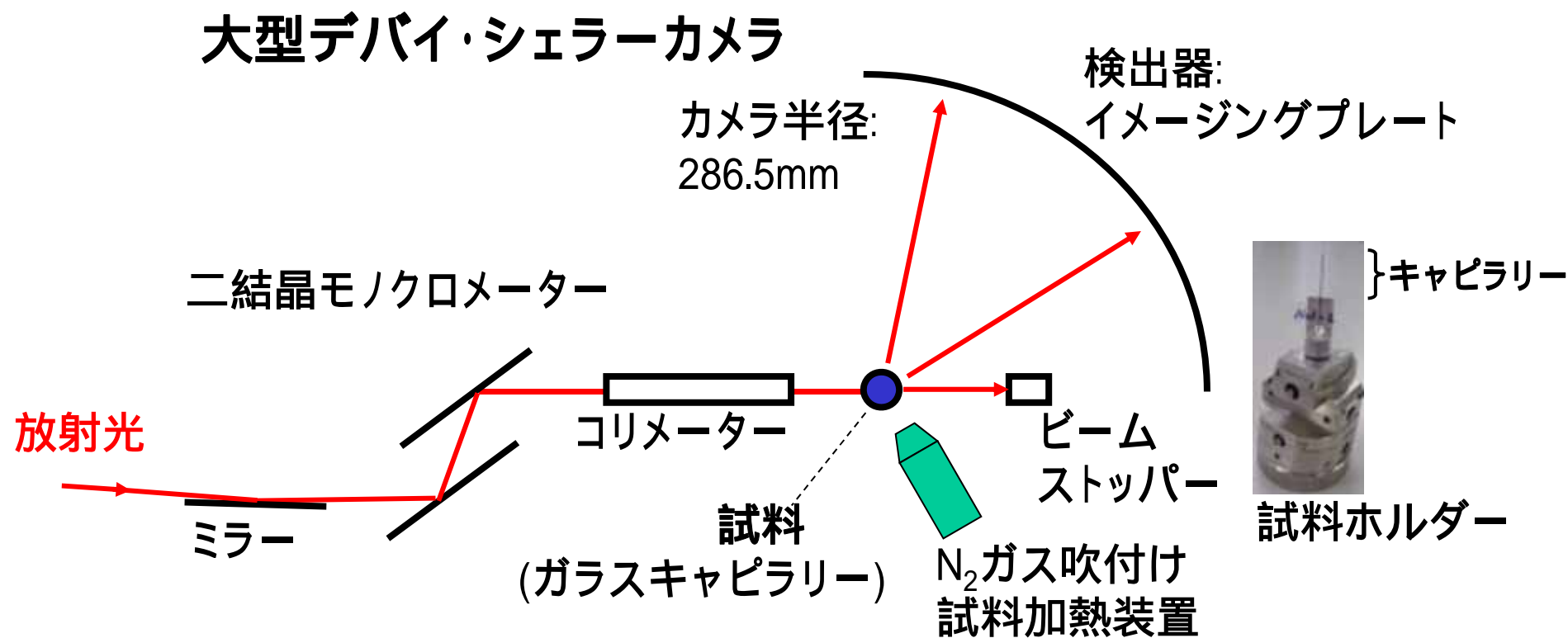


迅速で効率的な材料開発

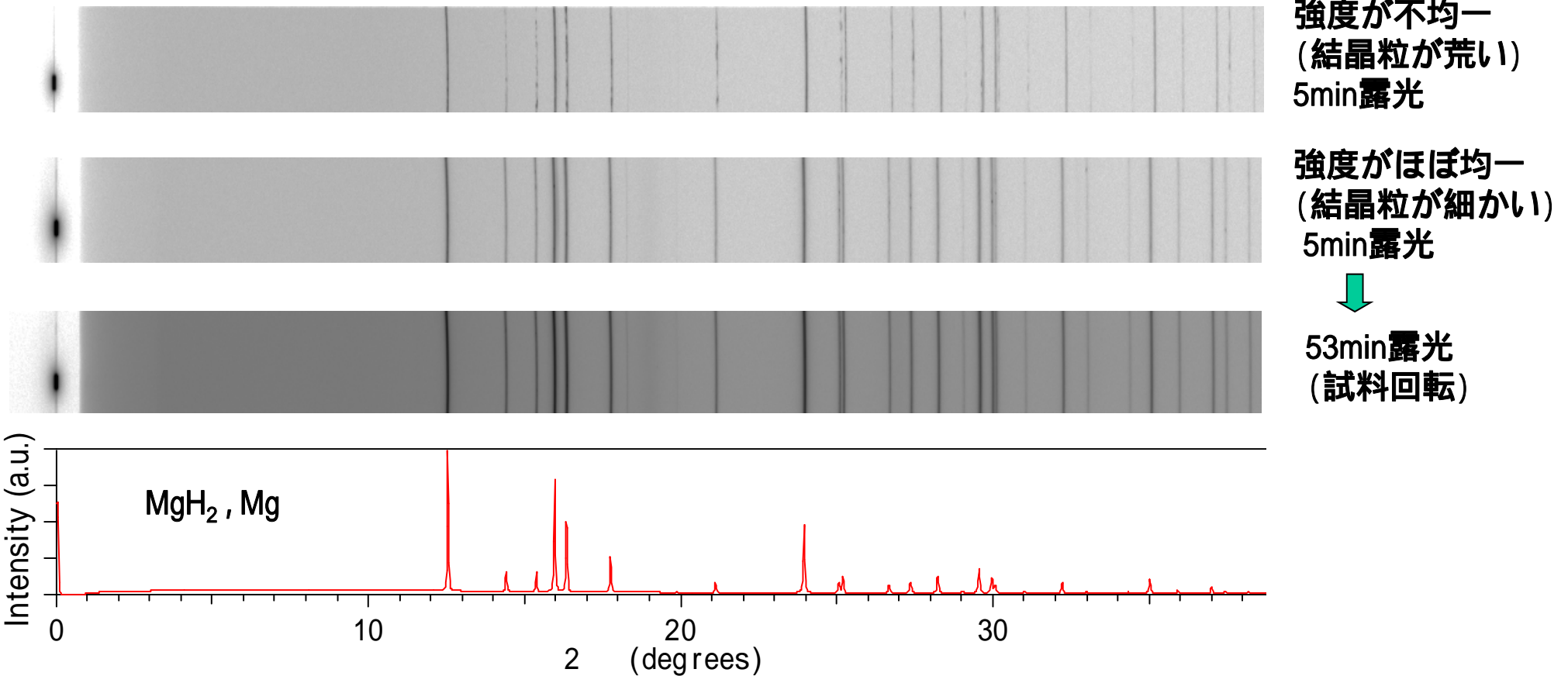


粉末X線回折測定

SPring-8 BL02B2(粉末結晶構造解析), BL19B2(産業利用)



イメージングプレート上の回折パターン



水素位置, 電荷分布の解析 → 試料の微粉化, 統計精度の良いデータ測定が重要

T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori,
M. Takata, M. Sakata, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2008.

加熱過程での結晶構造変化の解析

ホウ水素化合物 $M(\text{BH}_4)_n$

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の結晶多形(, ,)の解析

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + x\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合系

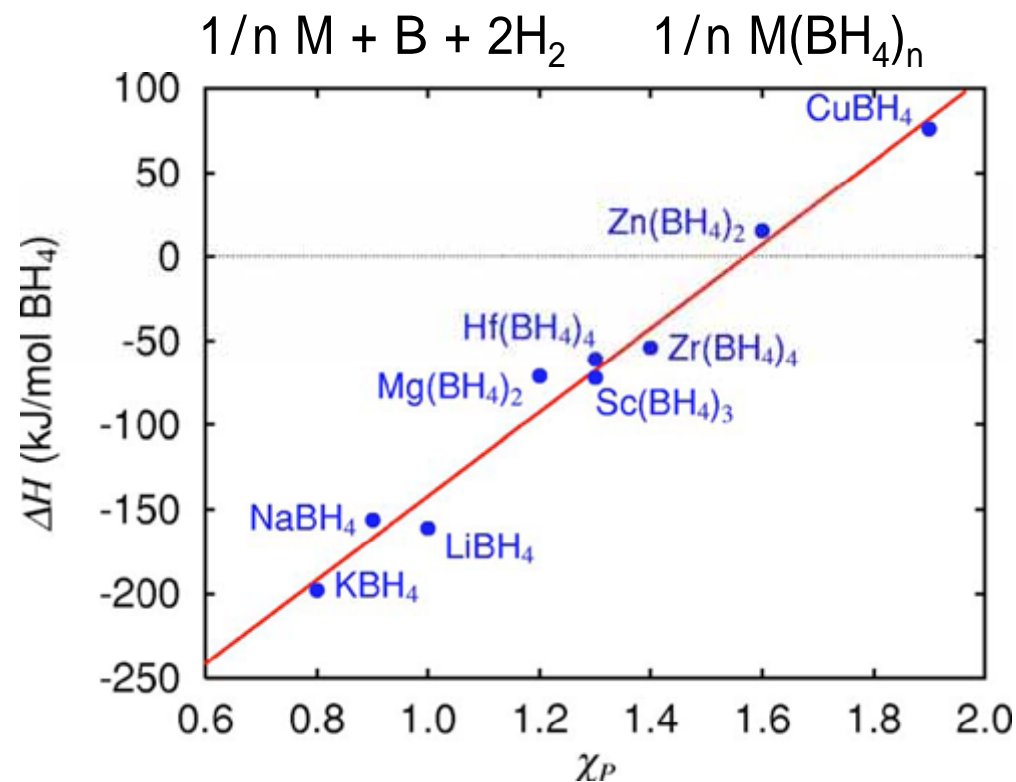
$\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ の解析

ホウ水素化合物の材料探索

$M(\text{BH}_4)_n$: 水素含有量が多い

| | |
|----------------------------|------------|
| LiBH_4 | 18.5 mass% |
| NaBH_4 | 10.7 |
| $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ | 14.9 |
| $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ | 11.6 |
| $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ | 16.9 |
| $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$ | 13.5 |
| $\text{Ti}(\text{BH}_4)_4$ | 14.8 |
| $\text{Zr}(\text{BH}_4)_4$ | 10.7 |

構造安定性 (理論計算)



Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H.-W. Li, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel, S. Orimo, Phys. Rev. B, 74 (2006) 045126

電気陰性度

Ca(BH₄)₂結晶多形(, ,)の構造解析



H=32 kJ/mol H₂ (理論計算)



- ・室温での水素放出が期待できる値(実験値: ~ 300)
- ・Ca(BH₄)₂ は多形(, ,)が存在



結晶構造の解明が必要

試料作製

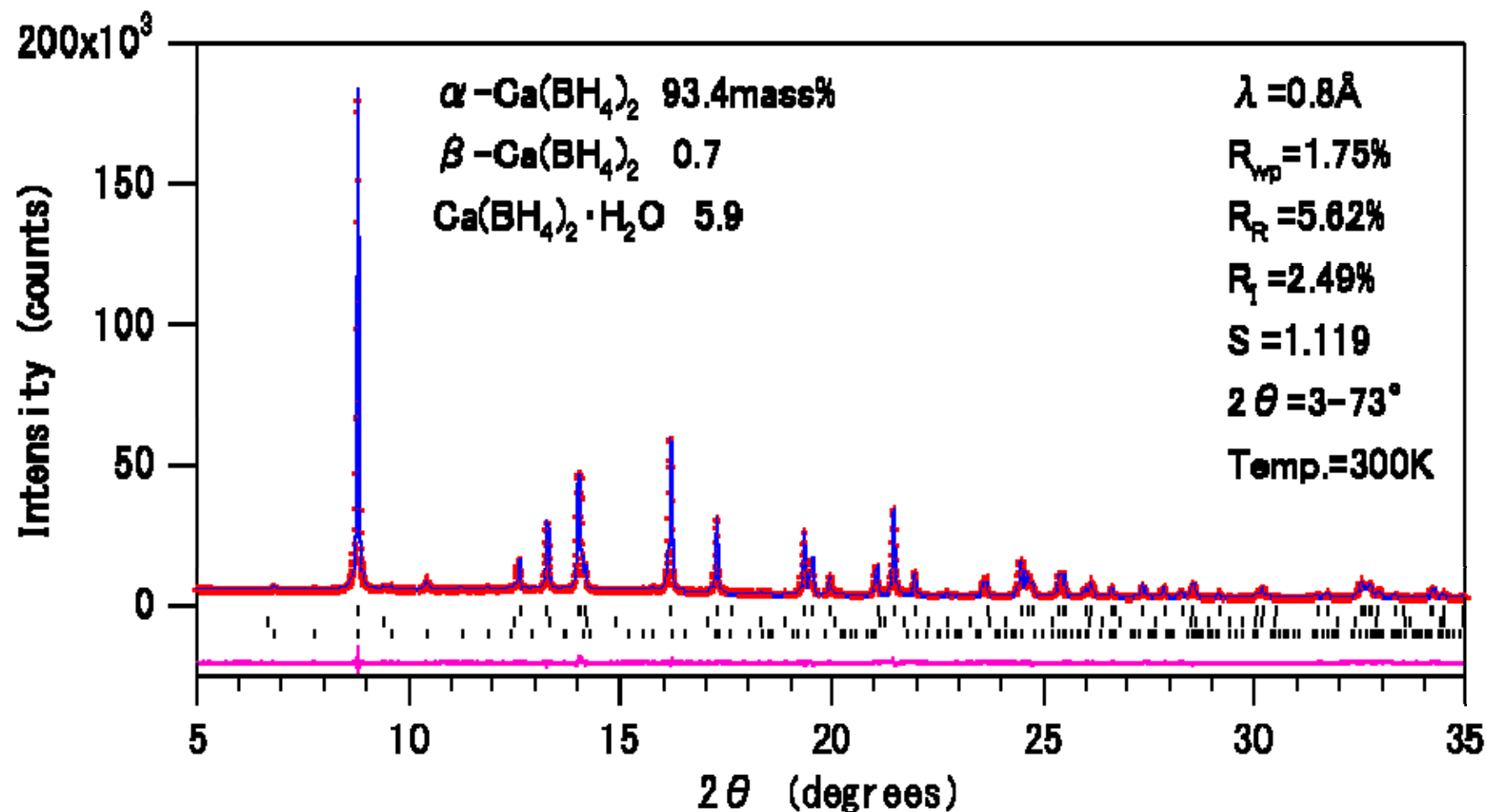
Ca(BH₄)₂·2THF (Aldrich)

熱処理 (真空中 160 10h)

Ca(BH₄)₂



Ca(BH₄)₂の粉末X線回折

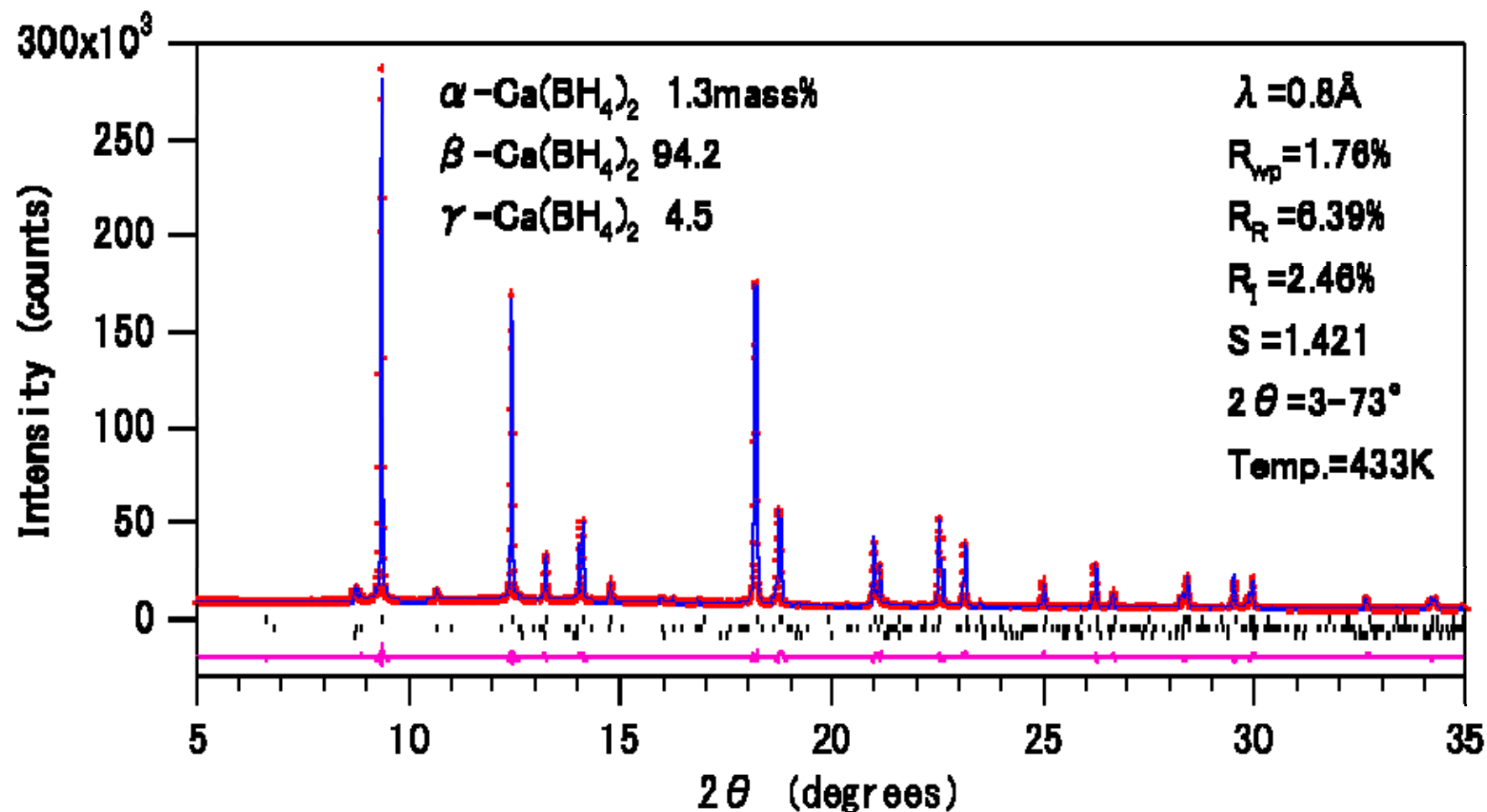


Ca(BH₄)₂ 試料(室温)のリートベルト解析パターン



TOYOTA CRDL, INC.

Ca(BH₄)₂の高温粉末X線回折

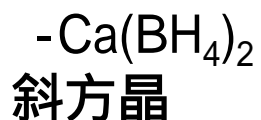
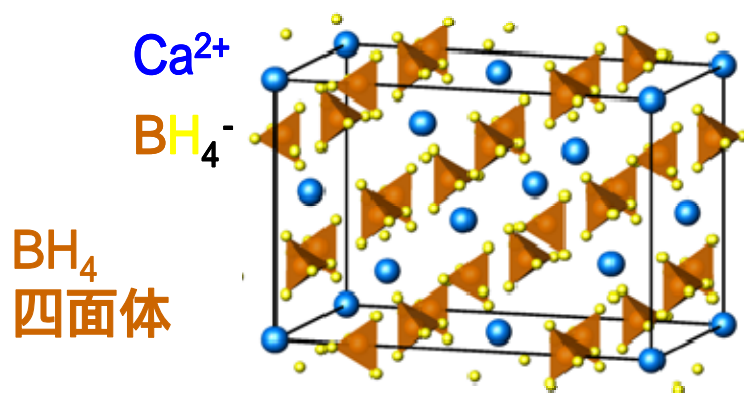
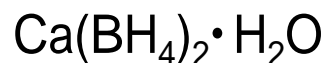
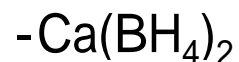


Ca(BH₄)₂ 試料(160)のリートベルト解析パターン



Ca(BH₄)₂ の結晶構造

室温測定 (300K)



a=8.7782(2) Å

b=13.129(1) Å

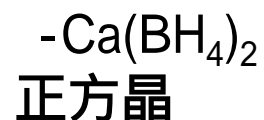
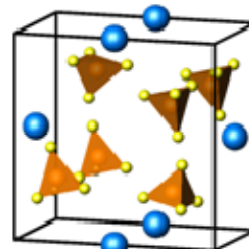
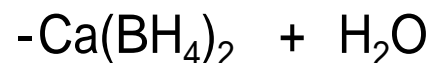
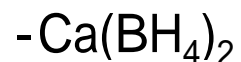
c=7.4887(9) Å

D_x=1.074g/cm³

格子定数

密度

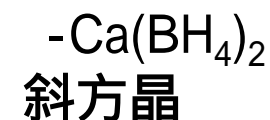
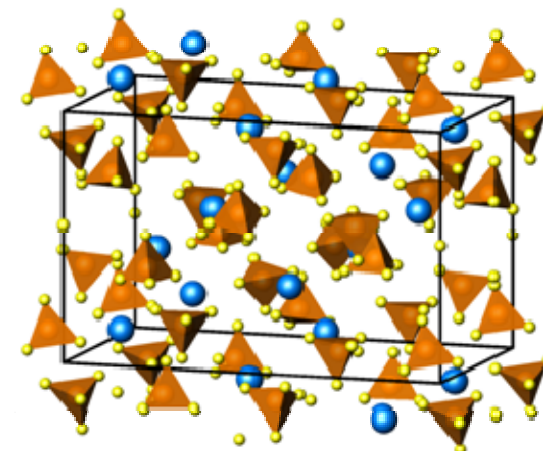
高温測定 (433K)



a=6.9509(5) Å

c=4.3688(3) Å

D_x=1.098g/cm³



a=7.525(1) Å

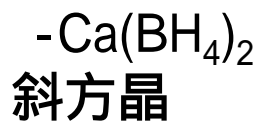
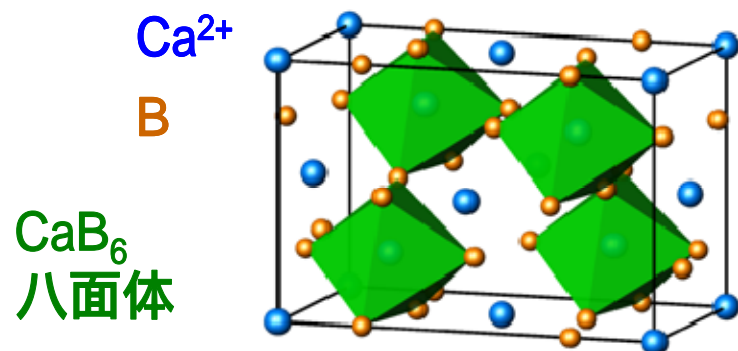
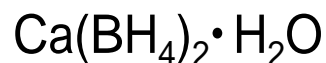
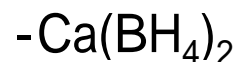
b=13.11(1) Å

c=8.403(1) Å

D_x=1.092g/cm³

Ca(BH₄)₂ の結晶構造

室温測定 (300K)



a=8.7782(2) Å

b=13.129(1) Å

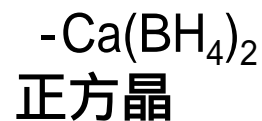
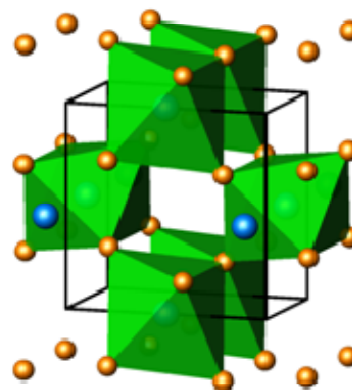
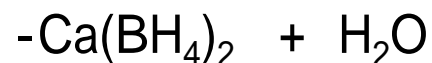
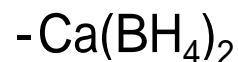
c=7.4887(9) Å

D_x=1.074g/cm³

格子定数

密度

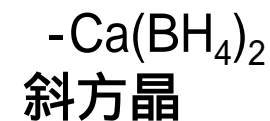
高温測定 (433K)



a=6.9509(5) Å

c=4.3688(3) Å

D_x=1.098g/cm³



a=7.525(1) Å

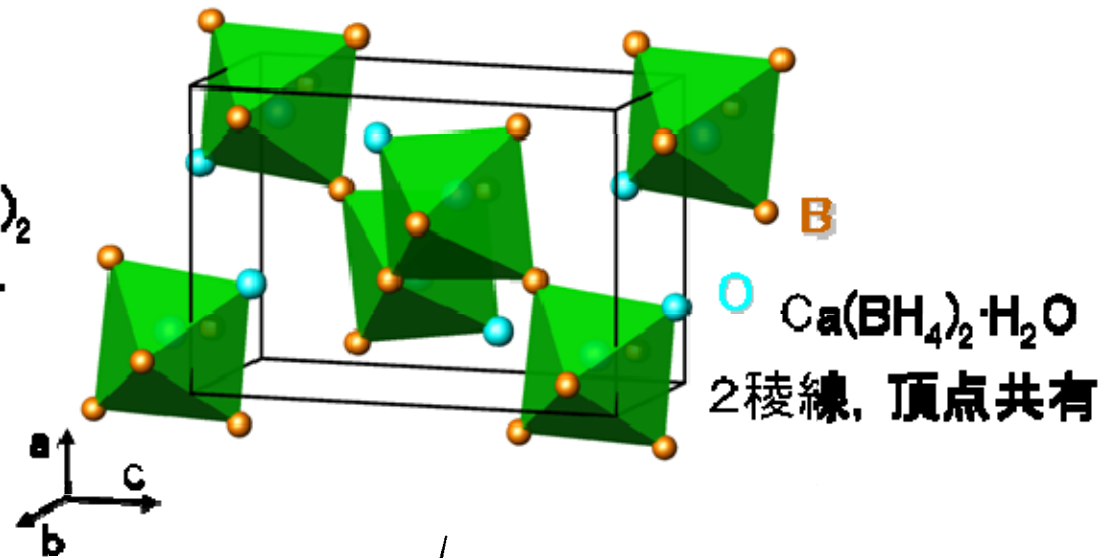
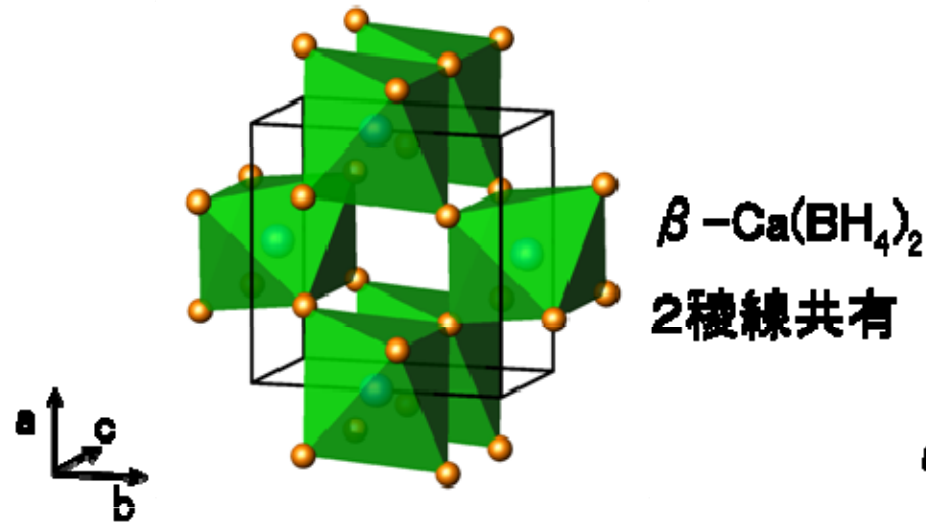
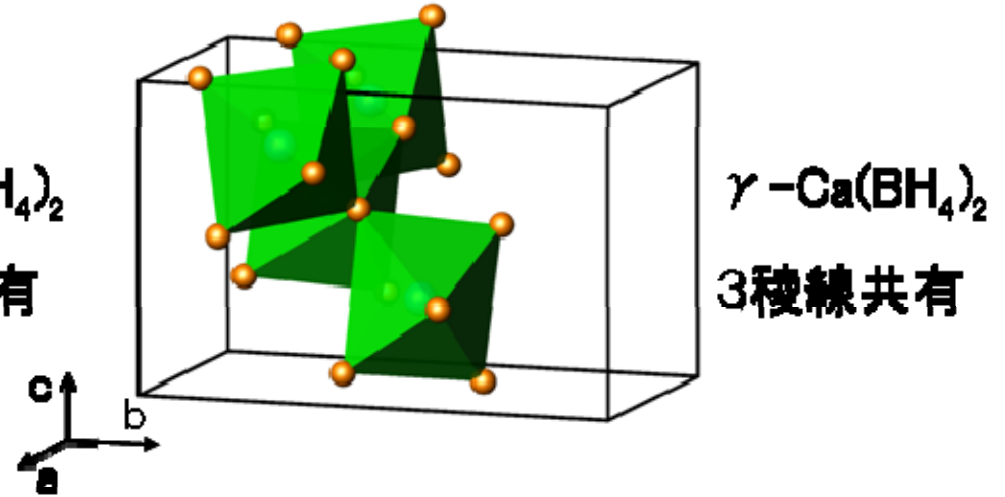
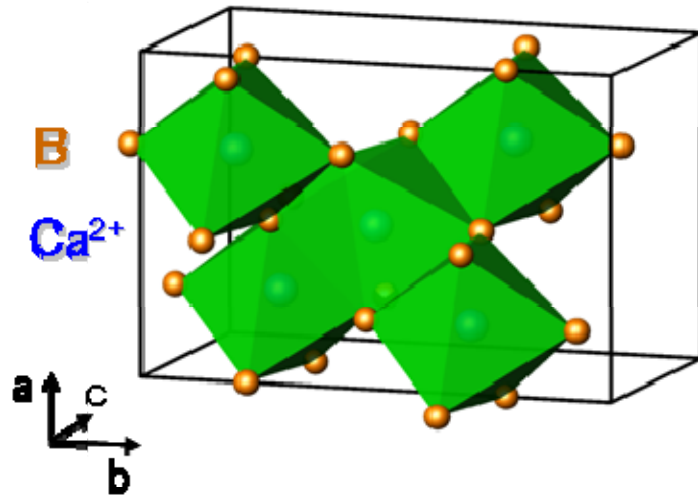
b=13.11(1) Å

c=8.403(1) Å

D_x=1.092g/cm³

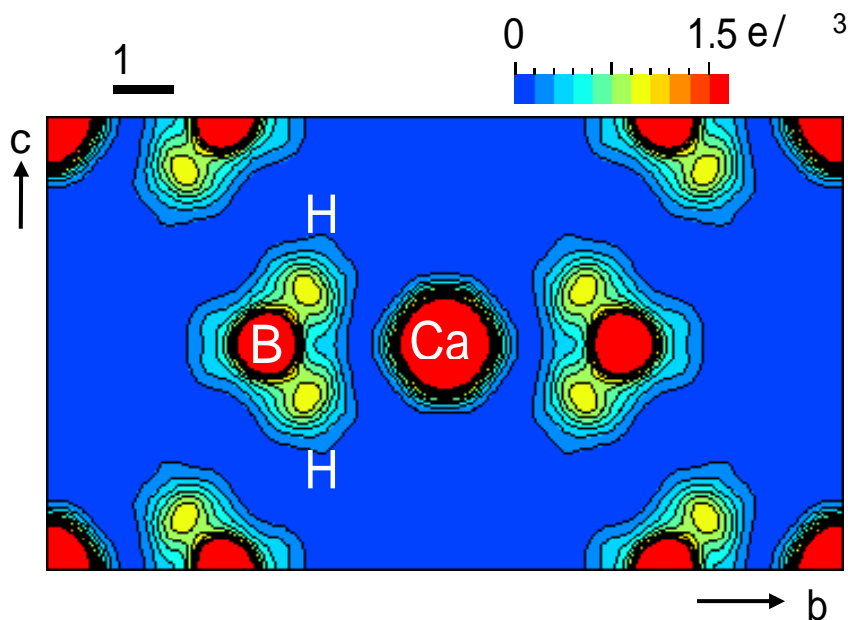
Ca(BH₄)₂ の多形

CaB₆ 八面体のつながり方

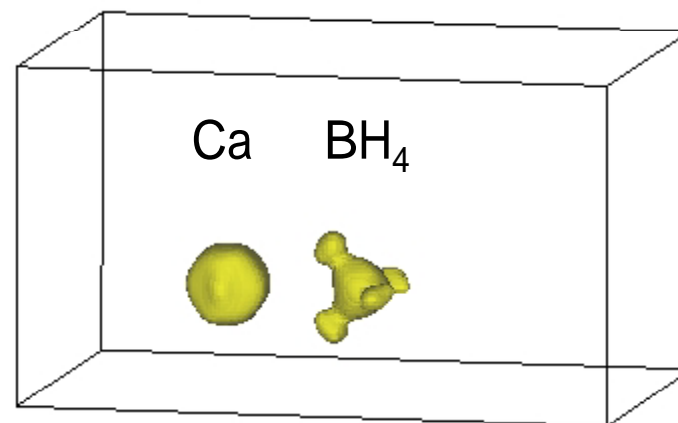


MEMによる $-\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の電荷分布

Maximum Entropy Method 最大エントロピー法 M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata,
Z. Krystallogr. 216 (2001) 71.



$-\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ (100)面内の電荷分布

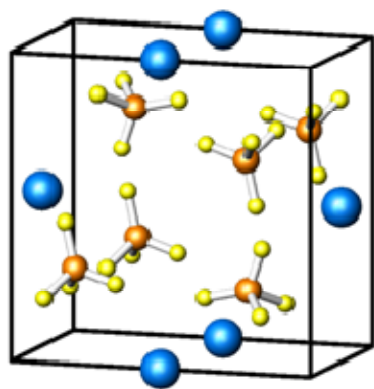
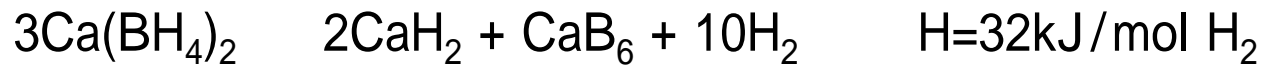


等電荷密度面 $=0.75\text{e}/\text{\AA}^3$

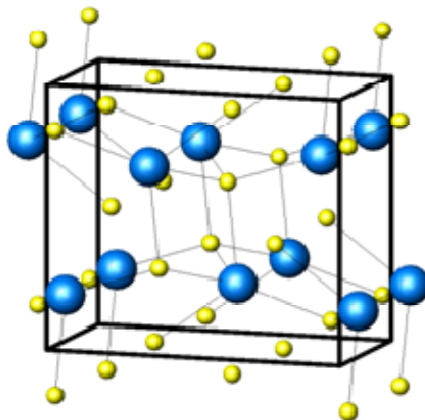
共有結合 : B-H $0.88\text{e}/\text{\AA}^3$

イオン価数 : $\text{Ca}^{1.91+}[\text{BH}_4^{0.10-}]_2$

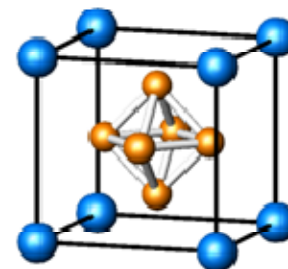
水素放出による構造変化



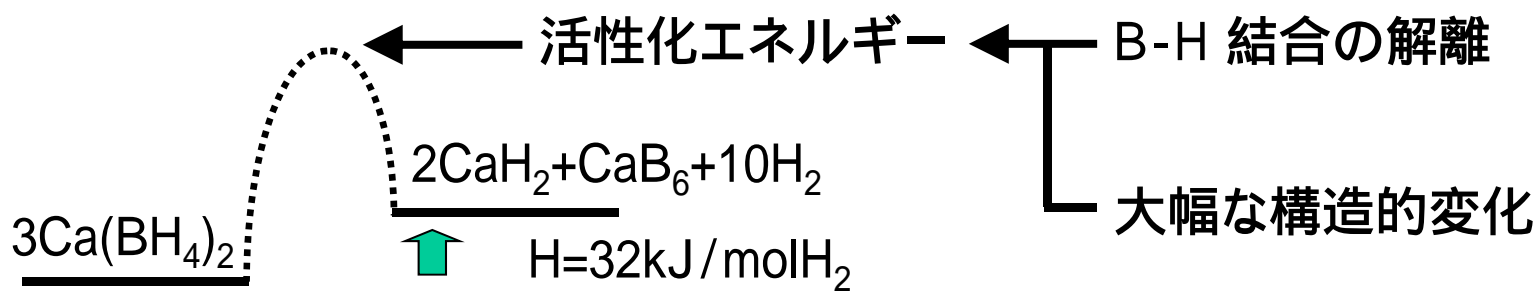
$-\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$



CaH_2

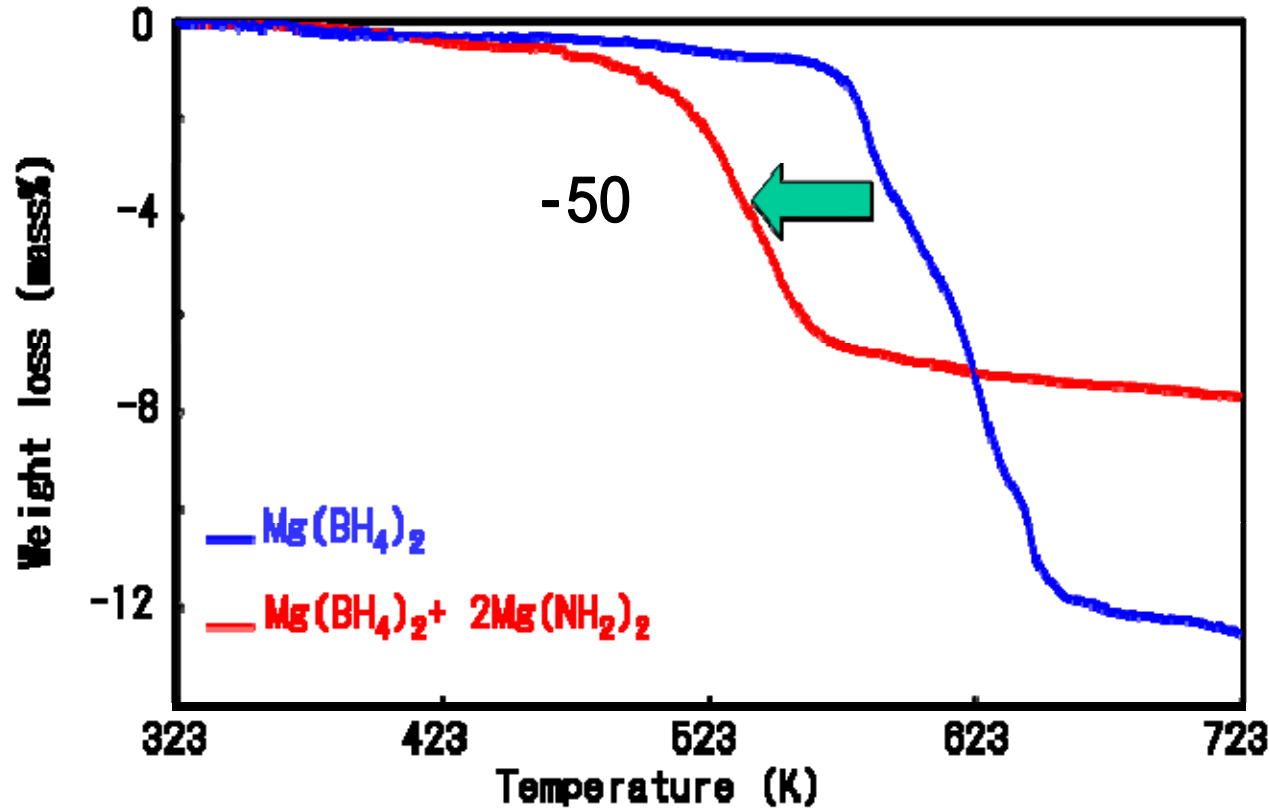


CaB_6



混合系での水素放出低温化

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + x\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ($x=1, 1.5, 2$) における水素放出過程の結晶構造変化を解明する。



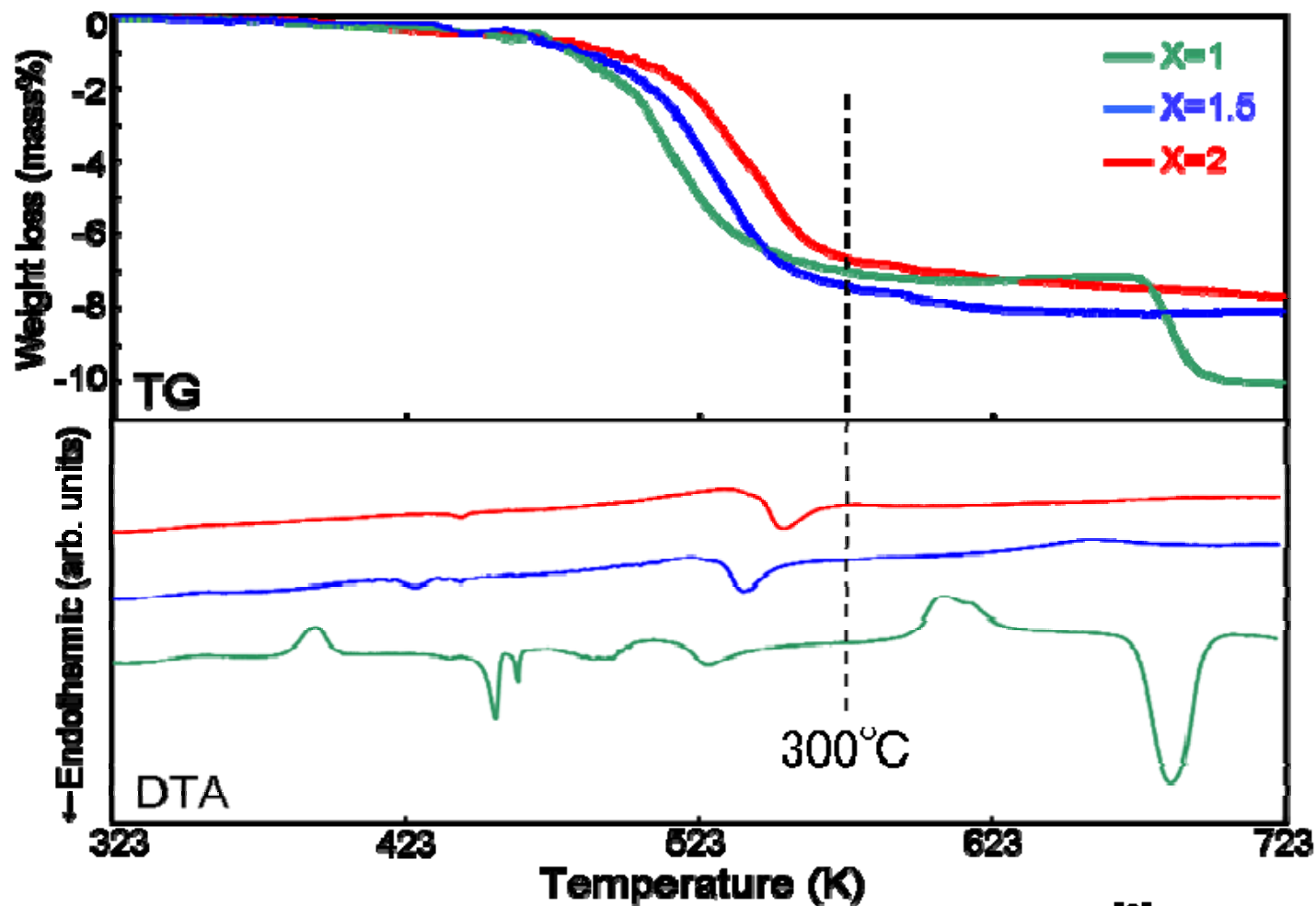
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + 2\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ のTG曲線 [1]

反応過程は？

低温化の要因は？

[1]: 青木正和 他, 日本金属学会講演 (2008 年春期大会)

Mg(BH₄)₂ + xMg(NH₂)₂の熱分析



Mg(BH₄)₂ + xMg(NH₂)₂のTG/DTA曲線 [2] He中, 5K/min

[2]: 青木正和 他, 日本金属学会講演 (2008 年秋期大会)

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + x\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 試料

試料作製: $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ および $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 粉末を混合

↓ 混合比率: $x=1, 1.5, 2$ $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + x\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$

ボールミリング (Ar雰囲気中 0.1MPa, 2h)

↓ 水素放出 (300 , 水素中)

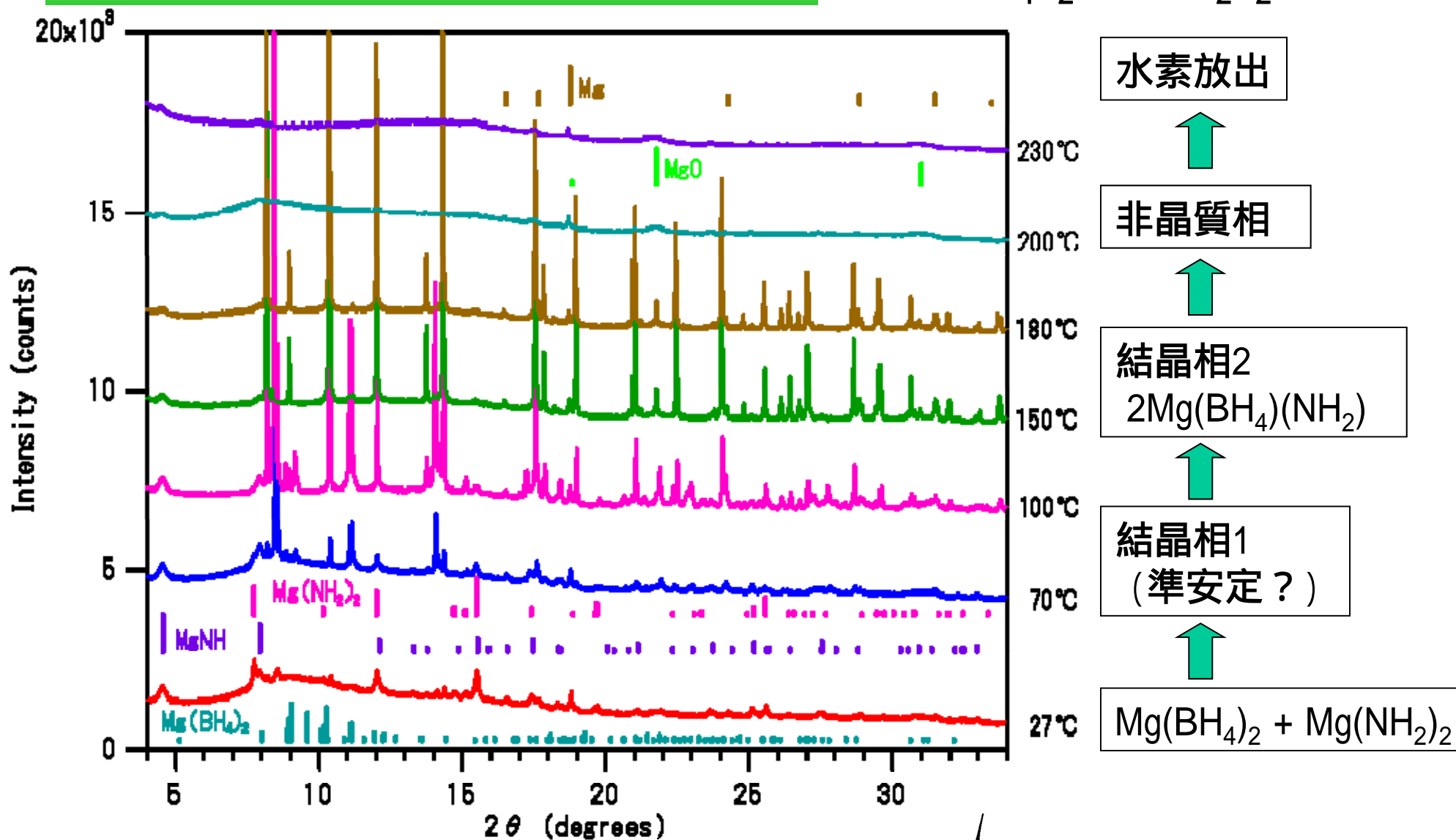
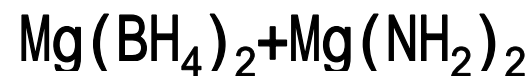
↓ 水素放出前・後の試料粉末を
ガラスキャピラリー (0.3mm)に挿入

X線測定: SPring-8 ビームラインBL19B2

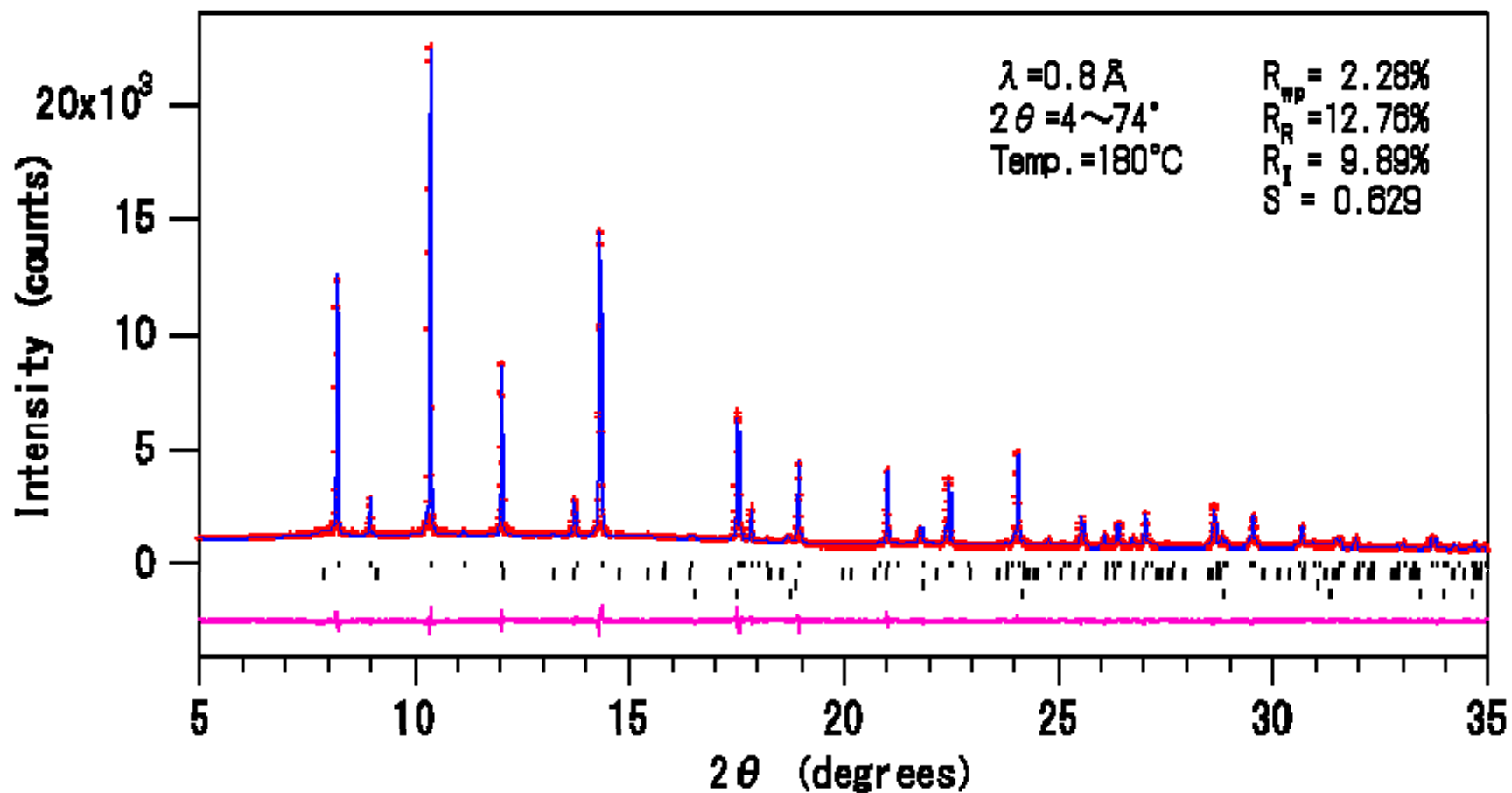
X線波長 =0.8

N_2 ガス吹付けによる加熱

水素放出過程での構造変化

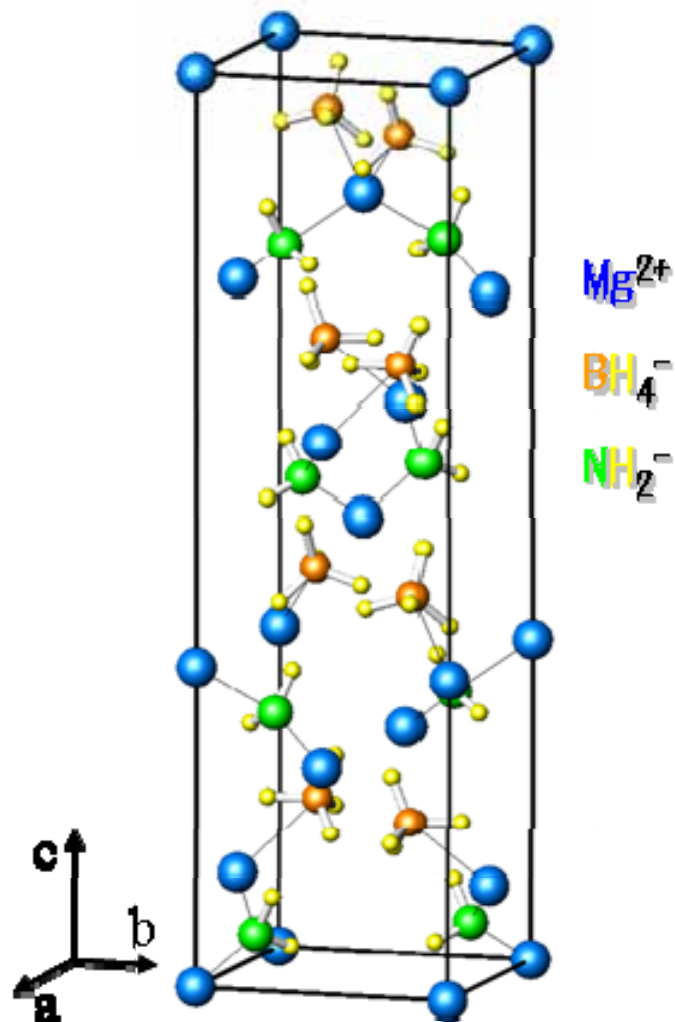


その場測定による結晶構造解析



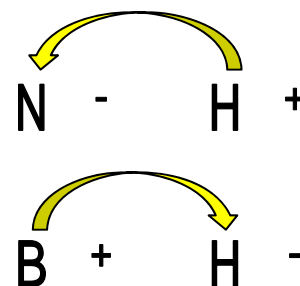
180 における $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合試料のリートベルト解析パターン

Mg(BH₄)(NH₂)の結晶構造



Mg(BH₄)(NH₂)の結晶構造図

性質の異なる陰イオン
NH₂⁻, BH₄⁻を含む構造



電気陰性度

N : 3.0

H : 2.1

B : 2.0



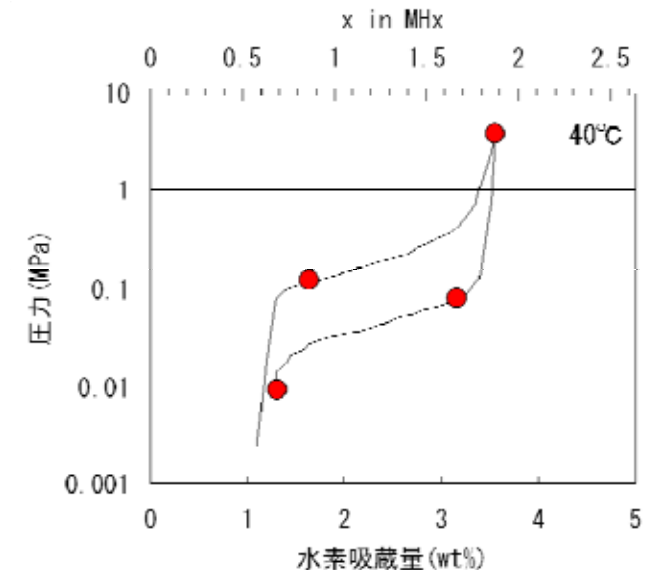
水素放出低温化の一因

まとめ

水素貯蔵材料の開発では、状態解析技術が重要であり、放射光による粉末X線回折は有力な解析手段である。特に、高温測定は水素放出過程の解明に必要である。

今後

- ・中性子回折との併用による精密解析
X線：電荷分布 中性子：原子核位置
- ・水素化特性測定中での構造変化解析
圧力-組成-等温線上でのその場測定
- ・非晶質構造の解析
非晶質相の水素吸蔵・放出過程



水素吸蔵合金の圧力-組成-等温線