

放射光を用いた水素貯蔵材料の精密構造解析

(独) 産業技術総合研究所
ユビキタスエネルギー研究部門

竹市 信彦
境 哲男

(社)日本化学会 化学会館

水素貯蔵材料に望まれる性質

- 高い質量水素密度
- 高い体積水素密度
- 小さい水素化エンタルピー
- 適当な平衡水素解離圧
- 密度

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe

5mass.% ← Ar
3mass.% ← Kr

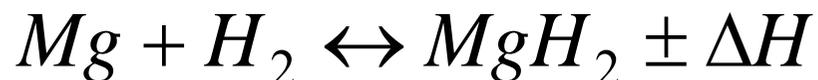
軽金属元素(Li,Mg,Al,Ca...)を主原料とした貯蔵材料が注目される

LiH: 12.7 質量%、MgH₂: 7.6質量%、AlH₃: 10質量%

水素貯蔵材料としてのマグネシウム

【MgのPCT曲線】

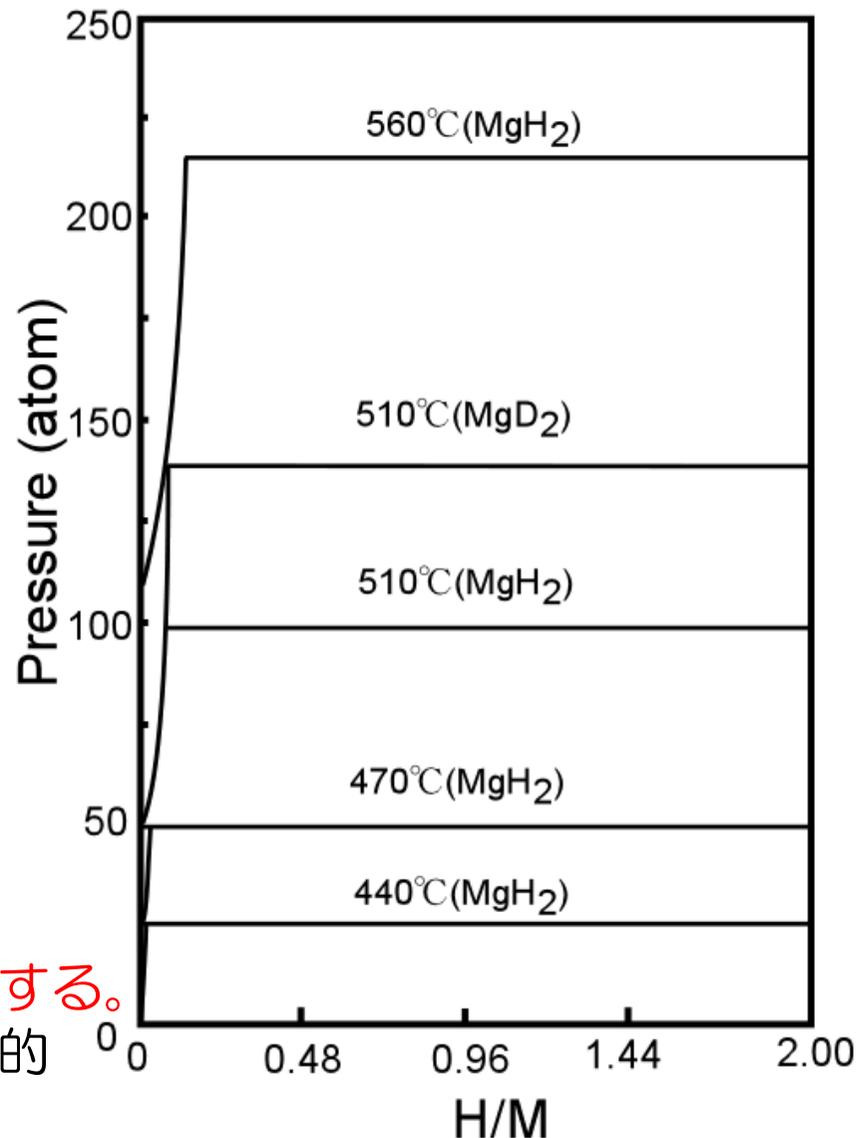
- 軽量金属材料
- 高水素容量 MgH₂: 7.6 wt.%
- 水素吸蔵・放出の反応速度が遅い
- 高い水素放出温度：400℃以上



$\Delta H=74.36 \text{ kJ/mol H}_2$, $\Delta S= 135.01 \text{ J/K}\cdot\text{mol H}_2$



567Kにおいて、0.1MPaで水素が放出する。
吸蔵反応は進行するが、放出圧力が実用的でない。



(J. F. Stampfer et al. : J. Am. Chem. Soc., 82 (1960) 3504-

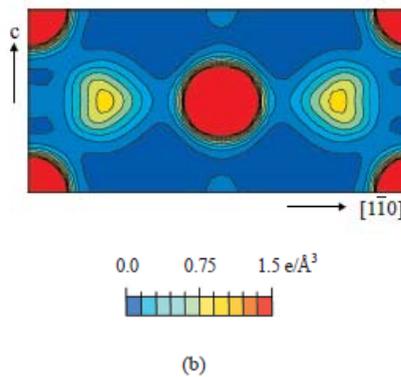
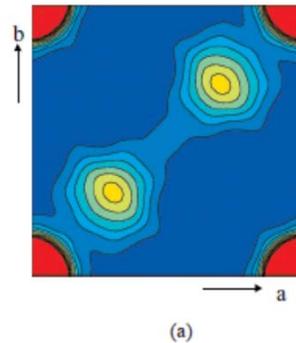
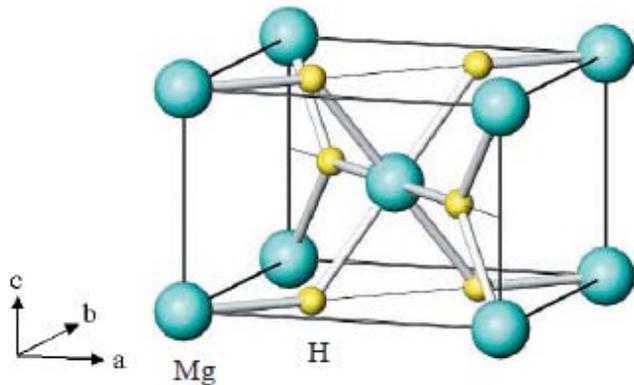
水素貯蔵材料としてMgの特徴をどう向上させるか

MgH₂の特徴

イオン結合性＋共有結合性

MgH₂の結晶構造

MgH₂の電荷分布図



空間群：P4₂/mnm (136)
 $a=0.45180(6)$ nm
 $c=0.30211(4)$ nm

Mg-H 0.194 nm
 Mg-H 0.197 nm
 H-H 0.252 nm

(T. Noritake et al. : Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 2008.)

- 結晶子サイズ及び粒径の微細化
- 触媒元素の添加
- 他金属元素との合金化



一般的な、材料作製方法としては以下の方法が列挙できる。

- 熔解法
- ボールミリング法
- バルクボールミリング法
- 積層圧延法
- 超高压合成法

超高压による新規物質の合成

超高压合成GPa (ギガパスカル)の圧力とは？

1 GPa = 1 万気圧

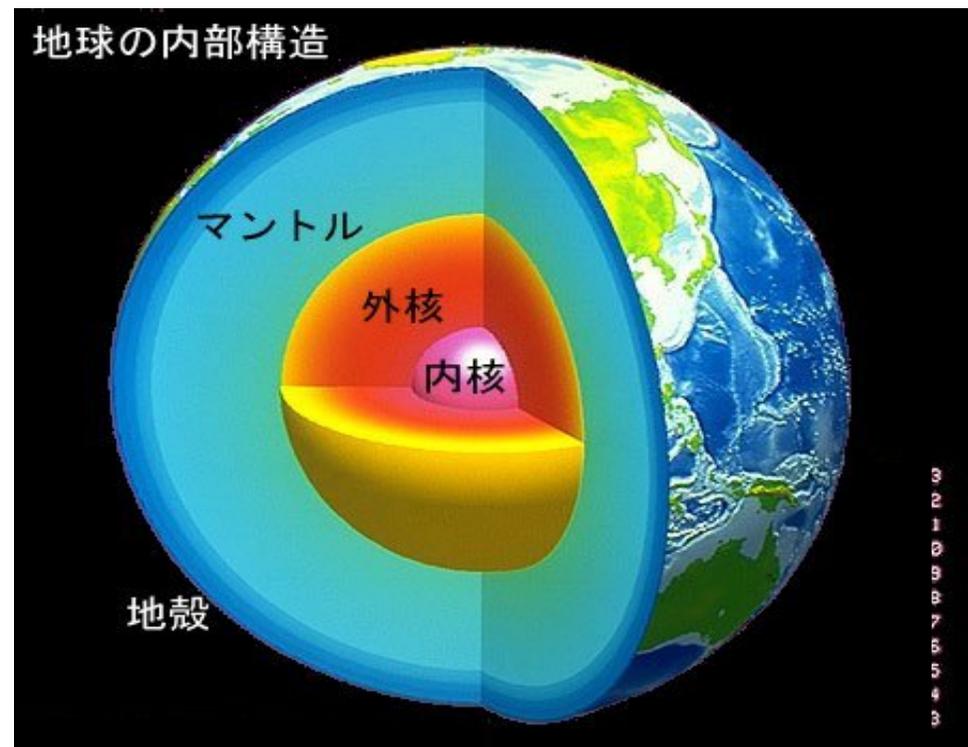
地殻の底の圧力：2~5GPa

(地中約30~
100km)

内核中心：400GPa
7000°C

月の中心の圧力：約5GPa

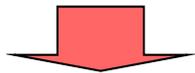
ダイヤモンド合成条件： 5. 2~6GPa
1200~1800°C



GPaの効果とは？

融点の上昇

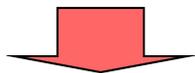
4 GPaでの
Mgの融点：900°C以上



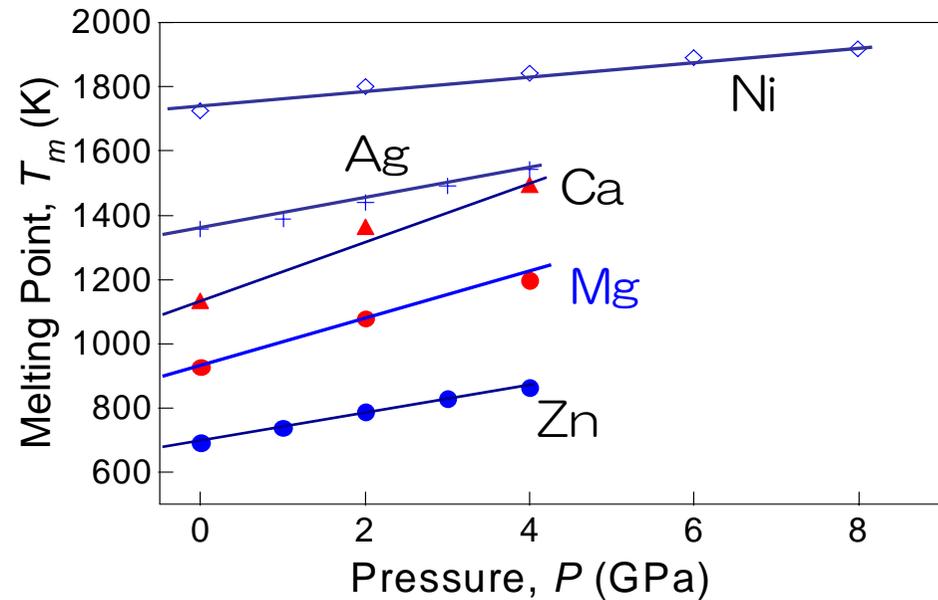
Mgの融点より高い温度
での固相反応が実現

元素の原子体積が圧縮

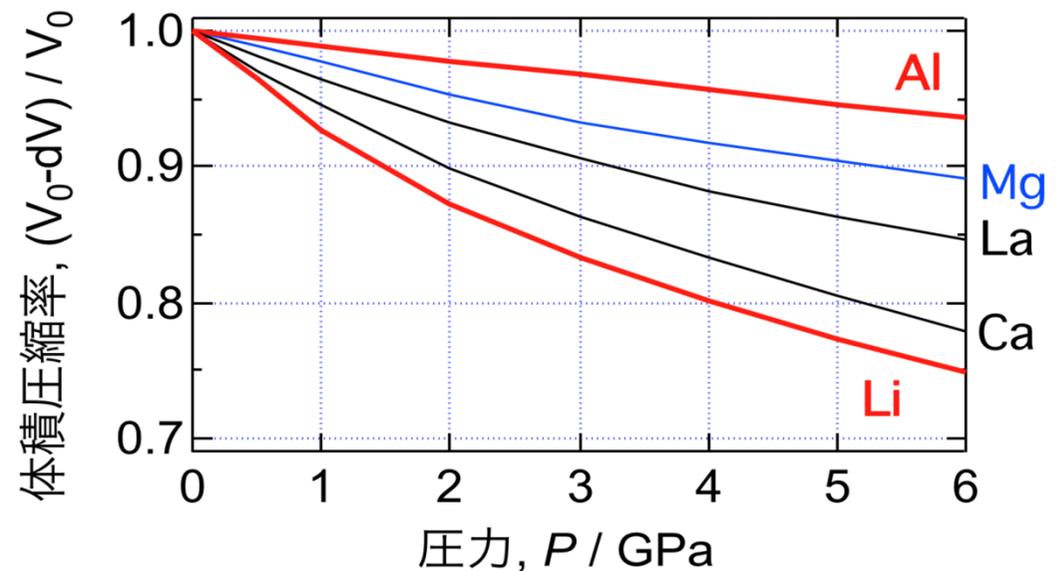
ex) Mg：10%減少
(@5GPa)



高密度な構造を有する
新規化合物の可能性



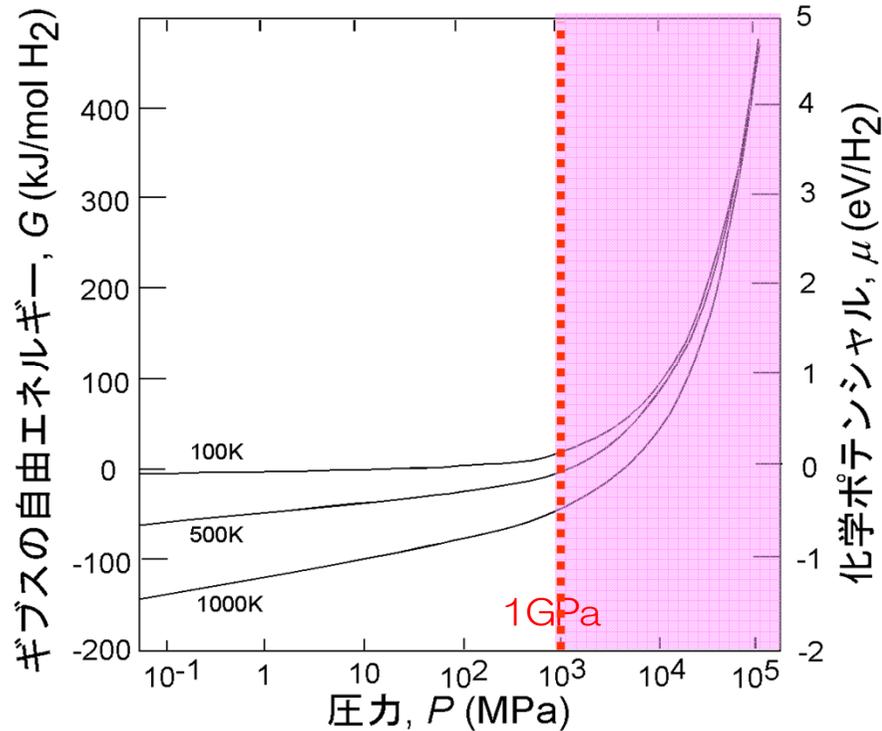
純金属の融点の圧力依存性



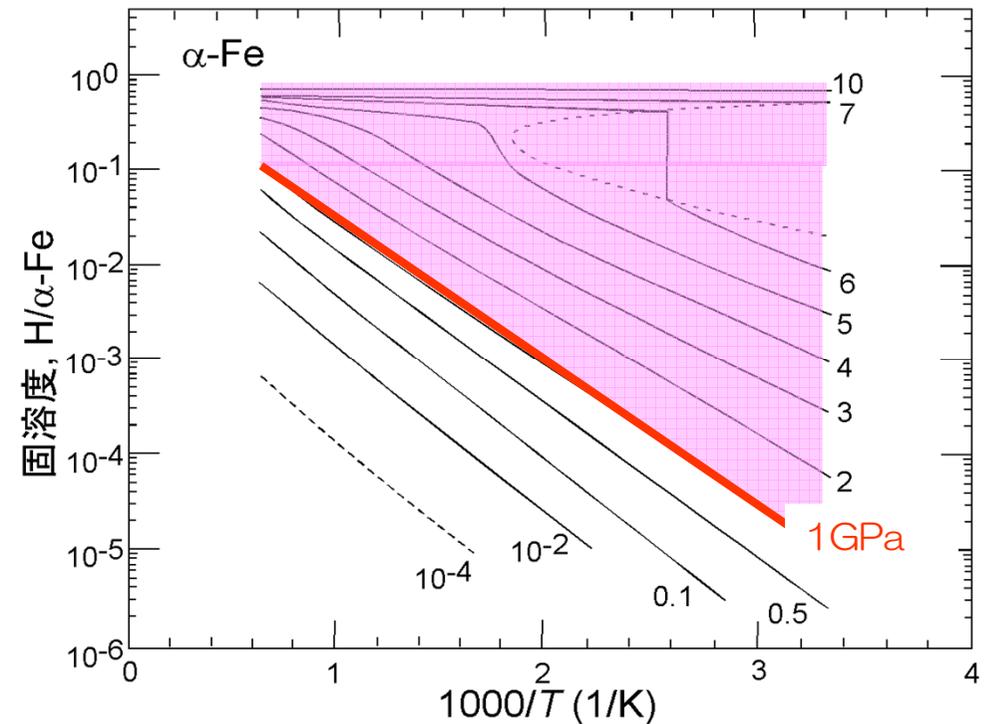
超高圧下における元素の体積圧縮率

超高压水素による効果

1GPa付近で水素の固溶度が急激に増大

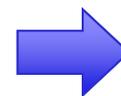


水素の化学ポテンシャルの圧力依存性[1]



水素固溶度の温度、圧力依存性[1]

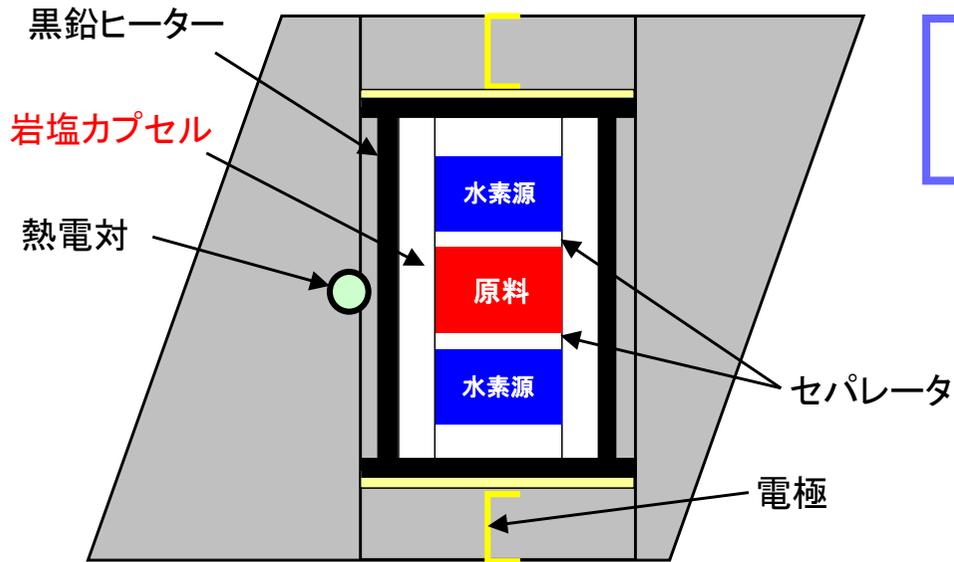
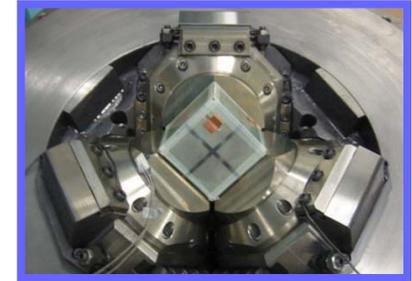
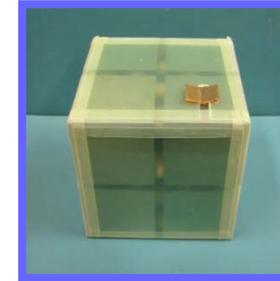
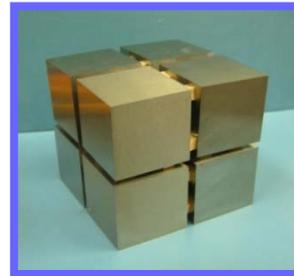
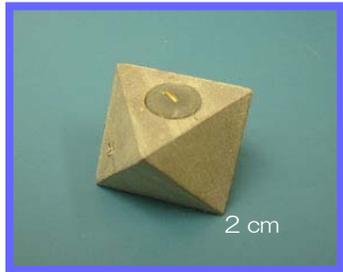
超高压水素が誘起する超多量空孔の生成



[1] H. Sugimoto, Y. Fukai, Acta Metall. **40** (1992) 2327.

超高压水素誘起欠陥構造
cf.) fcc金属→L1₂構造

マルチアンビルを用いた超高压合成法



水素源
 $\text{NaBH}_4 + \text{Ca(OH)}_2$



合成後試料の様子
 (1回: 50mg)



Pressure: 2 ~ 10 GPa
 Temperature: ~ 873 K

Octahedral圧力媒体セルの構成
 GPaの超高压水素を岩塩カプセルに封じ込め、高温・高水素圧下で新規水素化物の合成を行う。

超高压合成法で合成されたMg-TM水素化物

TM	3	4	5	6	7	8	9	10
3d	Sc Mg ₇ ScH _x	Ti [9,10,17,18] Mg ₇ TiH _x	V [11,20] Mg ₆ VH _x	Cr [7,8] Mg ₃ CrH ₆	Mn [5,6] Mg ₃ MnH ₆ Mg ₃ MnH ₇	Fe Mg ₂ FeH ₆	Co Mg ₂ CoH ₅ Mg ₆ Co ₂ H ₁₁	Ni [1-4] Mg ₂ NiH ₄ MgNi _{1.02} H _{2.2} Mg ₂ Ni ₃ H _{3.4}
4d	Y MgY ₂ H _{7.8}	Zr [15,16,19] Mg ₆ ZrH _x MgZr ₂ H _y	Nb [12,13] Mg _{6.5} NbH _x MgNb ₂ H _y	Mo Mg ₃ MoH _x	Tc	Ru Mg ₂ RuH ₄ Mg ₃ RuH ₃	Rh	Pd Mg-Pd-H
5d	La Mg ₃ LaH ₉	Hf [15] Mg ₇ HfH _x MgHf ₂ H _y	Ta [14] Mg _{6.3} TaH _x Mg ₃ TaH _y	W	Re Mg ₃ ReH ₇	Os	Ir	Pt

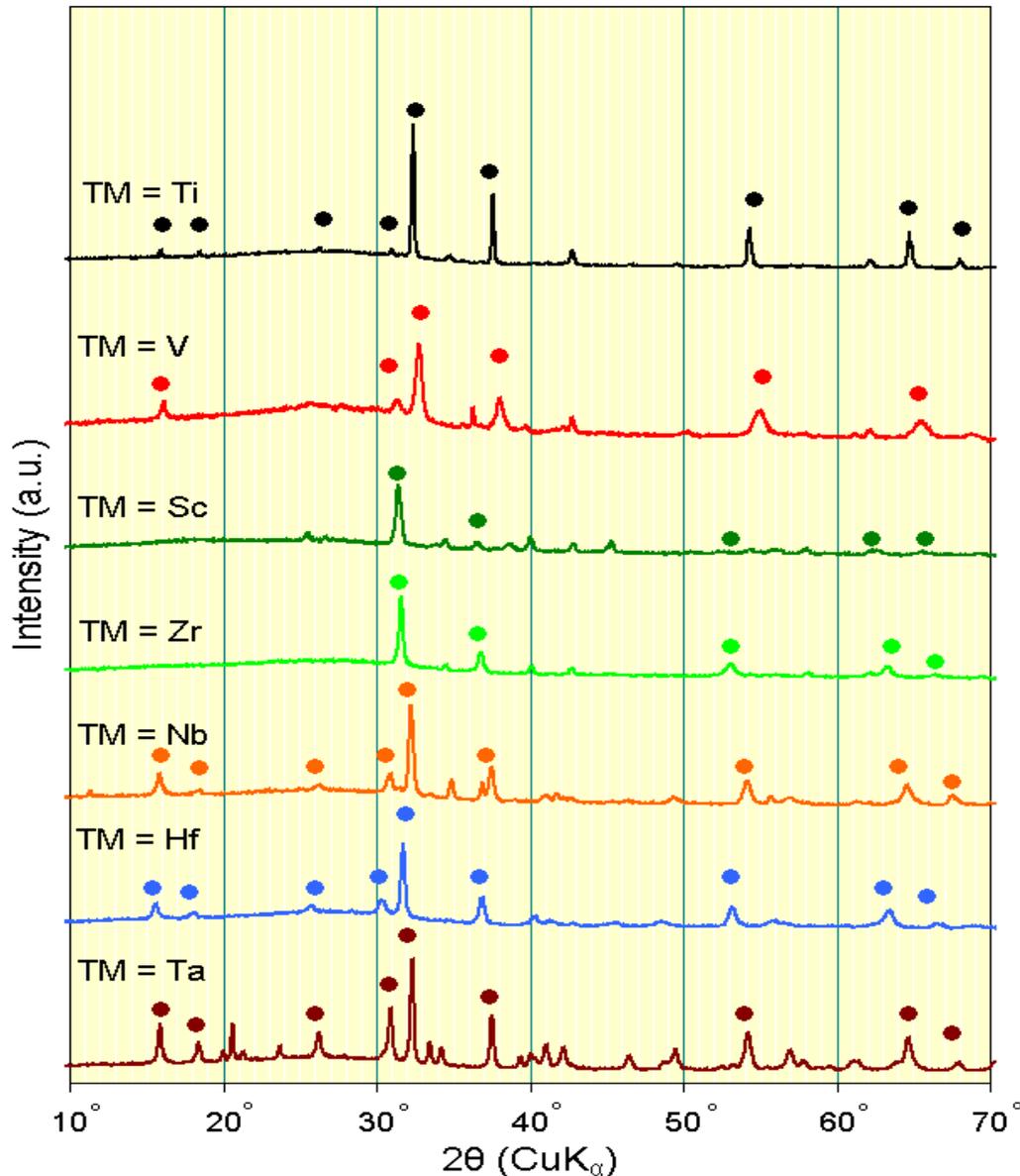
赤色で色分けした化合物が、我々の研究グループで発見した新規水素化物である。

Mgと化合物を形成しない系 (TM:Ti,V,など) において、Mg-TM-H 3元水素化物が存在することがわかった。

References

- 1) J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, D. Harimoto, H. Nagai, Y. Fukai, *J. Alloys Comp.*, **307**, (2000) L1.
- 2) J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 6193.
- 3) J. Chen, T. Sakai, N. Kitamura, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, H.T. Takeshita, N. Kuriyama, *J. Alloys Comp.*, **330-332**, (2002) 162.
- 4) S. Yamamoto, Y. Fukai, E. Rönnebro, J. Chen, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **356-357**, (2003) 697.
- 5) D. Kyoi, E. Rönnebro, H. Blomqvist, J. Chen, N. Kitamura, T. Sakai, h. Nagai, *Mater. Trans.*, **43**, (2002) 1124.
- 6) H. Blomqvist, E. Rönnebro, D. Kyoi, T. Sakai, D. Noréus, *J. Alloys Comp.*, **358**, (2003) 82.
- 7) D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **361**, (2003) 252.
- 8) E. Rönnebro, D. Kyoi, H. Blomqvist, D. Noréus, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **368**, (2004) 279.
- 9) D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **372**, (2004) 213.
- 10) E. Rönnebro, D. Kyoi, A. Kitano, Y. Kitano, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **404-406**, (2005) 68.
- 11) D. Kyoi, T. Sato, E. Rönnebro, Y. Tsuji, N. Kitamura, A. Ueda, M. Ito, S. Katsuyama, S. Hara, D. Noréus, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **375**, (2004) 253.
- 12) T. Sato, D. Kyoi, E. Rönnebro, N. Kitamura, T. Sakai, D. Noréus, *J. Alloys Comp.*, **417**, (2006) 230.
- 13) D. Kyoi, N. Kitamura, H. Tanaka, A. Ueda, S. Tanase, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **428**, (2007) 268.
- 14) D. Kyoi, T. Sakai, N. Kitamura, A. Ueda, S. Tanase, *J. Alloys Comp.*, **463**, (2008) 306.
- 15) D. Kyoi, T. Sakai, N. Kitamura, A. Ueda, S. Tanase, *J. Alloys Comp.*, **463**, (2008) 311.
- 16) T. Takasaki, D. Kyoi, N. Kitamura, S. Tanase, T. Sakai, *J. Phys. Chem. B*, **111**, (2007) 14102.
- 17) T. Takasaki, T. Mukai, N. Kitamura, S. Tanase, T. Sakai, *J. Phys. Chem. C*, **112** (2008) 12540.
- 18) T. Takasaki, T. Mukai, N. Kitamura, S. Tanase, T. Sakai, *J. Alloys and compounds*, **494** (2010) 439.
- 19) X. Yang, N. Takeichi, K. Shida, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **509**, (2011) 1211.
- 20) N. Takeichi, J. Yan, X. Yang, K. Shida, H. Tanaka, T. Kiyobayashi, N. Kuriyama, T. Sakai, *J. Power Source*, **210** (2012) 158.

Mg-TM水素化物のX線回折パターン



新規相のピークインデックス

hkl	$2\theta_{obs}$	$2\theta_{cal}$	d_{obs}	l_{obs}
111	16.0770	16.0920	5.5086	11
200	18.5370	18.6020	4.7825	3
220	26.3960	26.4260	3.3738	4
311	31.1250	31.0930	2.8711	5
222	32.5210	32.5130	2.7510	100
400	37.7220	37.7190	2.3828	48
440	54.4280	54.4060	1.6844	32
622	64.8310	64.8300	1.4370	29
444	68.0700	68.0950	1.3763	8

ミラー指数の消滅則

$$h+k=2n, \quad k+l=2n, \quad h+l=2n$$

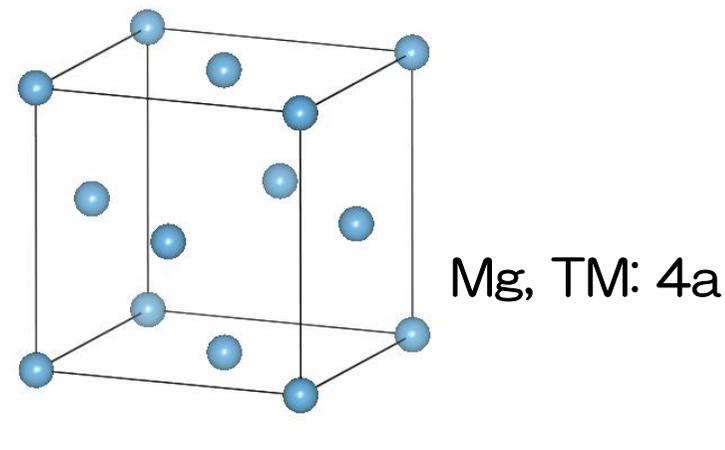
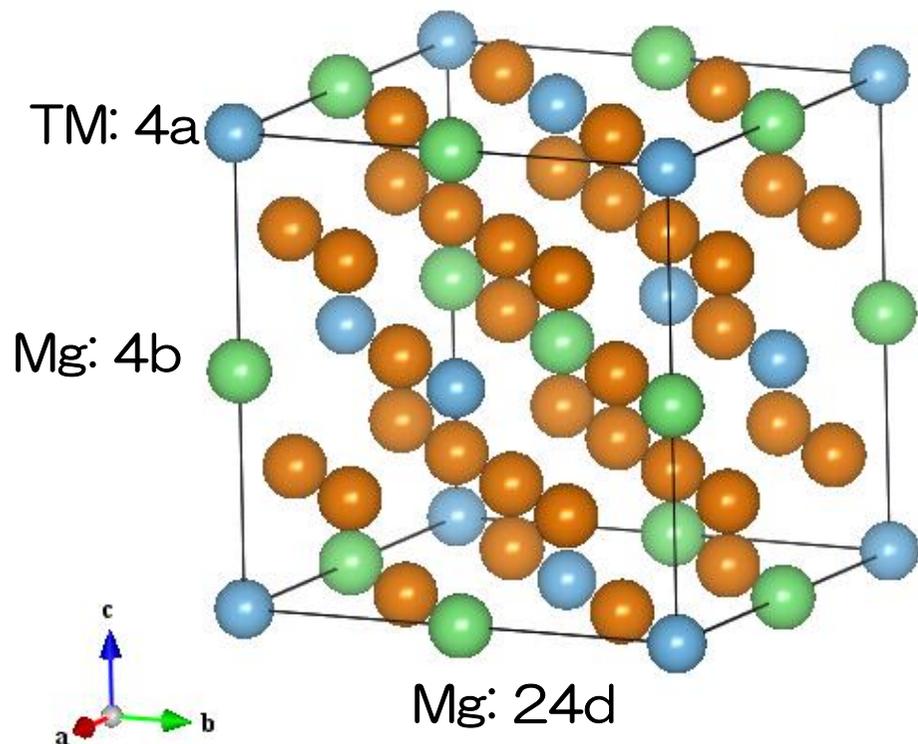


新規相はFCC型の構造を有する

Mg-TM水素化物の結晶構造

Ca₇Ge-type super lattice (TM = Ti, V, Nb, Hf, Ta)

Simple FCC (TM = Sc, Zr)



空間群 $F_{m\bar{3}m}$ (No.225)

原子	サイト	占有率	x	y	z
TM	4a	1.00	0.0	0.0	0.0
Mg	4b	1.00	0.5	0.5	0.5
Mg	24d	1.00	0	0.25	0.25

TM	格子定数 a (nm)	4b サイト 原子空孔率 (%)
Sc	0.484	—
Ti	0.9532	9
V	0.9437	100
Zr	0.4871	—
Nb	0.9548	51
Hf	0.9712	41
Ta	0.9584	72

FCC超格子構造における水素原子位置～ Mg_7TiH_x ～

空間群 $F_{m\bar{3}m}$ (No.225)

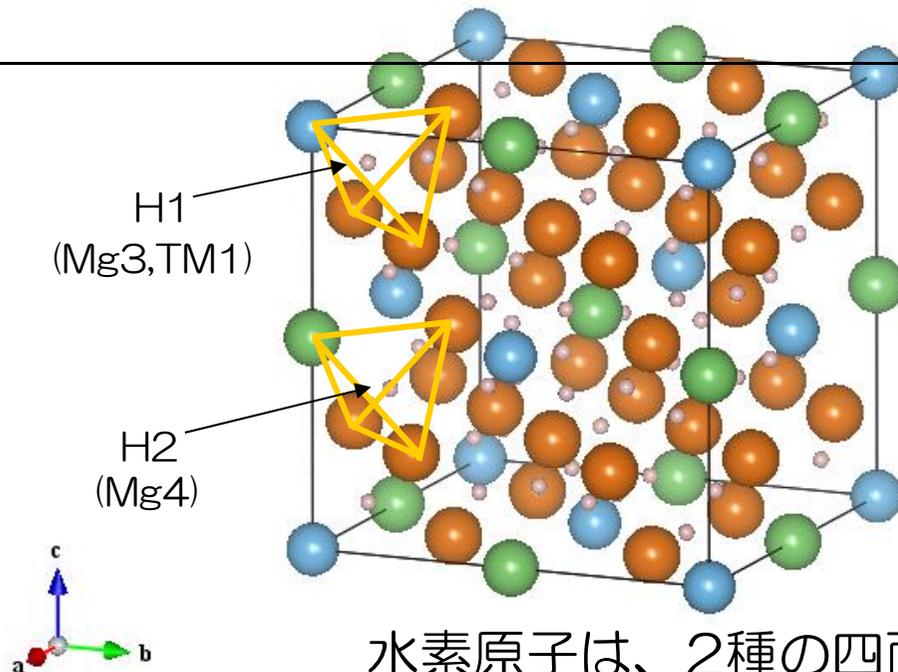
原子	サイト	占有率	x	y	z
TM	4a	1	0.0	0.0	0.0
Mg	4b	1	0.5	0.5	0.5
Mg	24d	1	0	0.25	0.25
H1	32f	1	0.094(2)	0.094(2)	0.094(2)
H2	32f	1	0.365(1)	0.365(1)	0.365(1)

最隣接原子間距離
 Mg_7TiH_x (nm)

Ti-H1	0.1847
Mg-H1	0.2132
Mg-H2	0.2012
H1-H2	0.2428

MgH_2 (nm)

Mg-H1	0.1942
Mg-H2	0.1962
H-H	0.2504

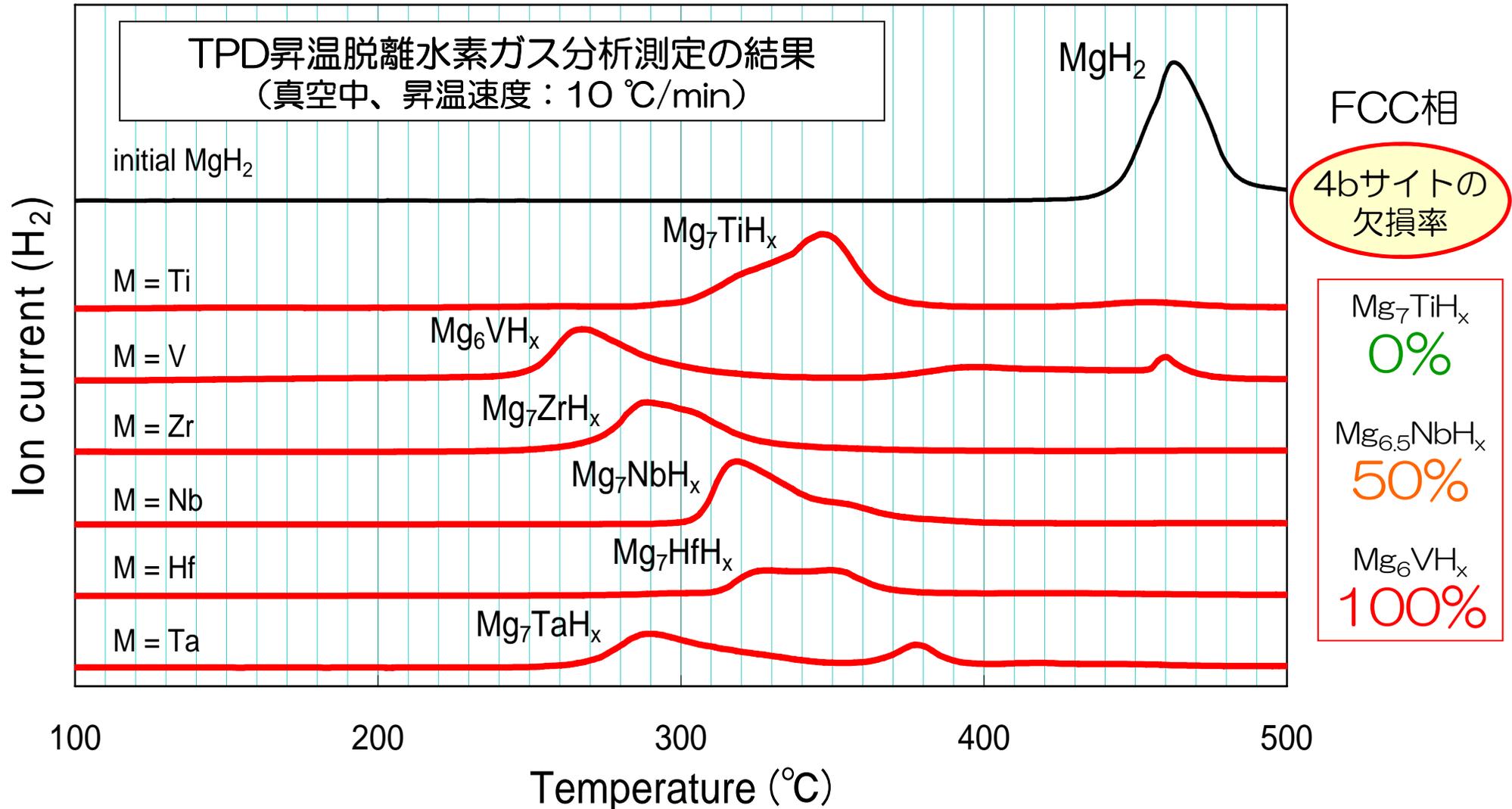


Mg-H原子間距離の増大が、水素放出温度の低温化に寄与する。

水素原子は、2種の四面体サイト(32f)を占有する*。

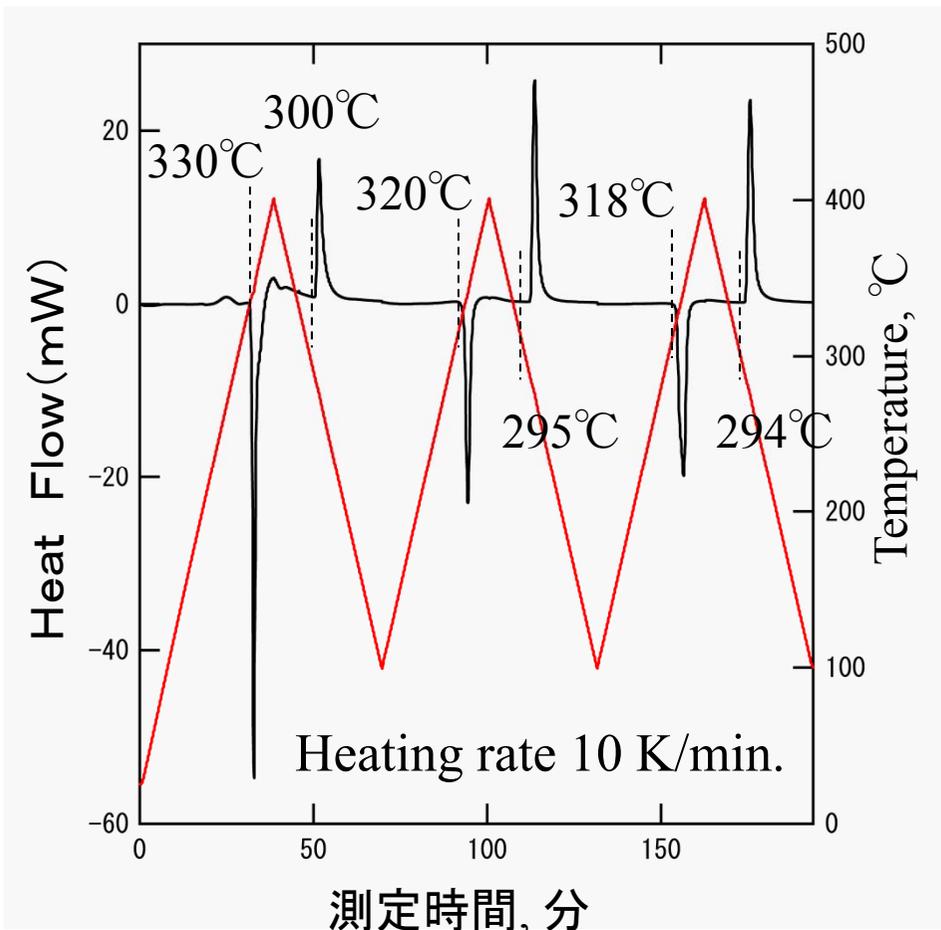
[*]:E. Rönnebro, D. Kyoï, A Kitano, Y. Kitano, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **404-406**, (2005) 68.

FCC超格子型水素化物の水素放出特性 (TPD)



水素放出温度が MgH_2 よりも130~190°C低減し、原子欠損率が大きいほど水素放出温度が低くなる傾向がある。

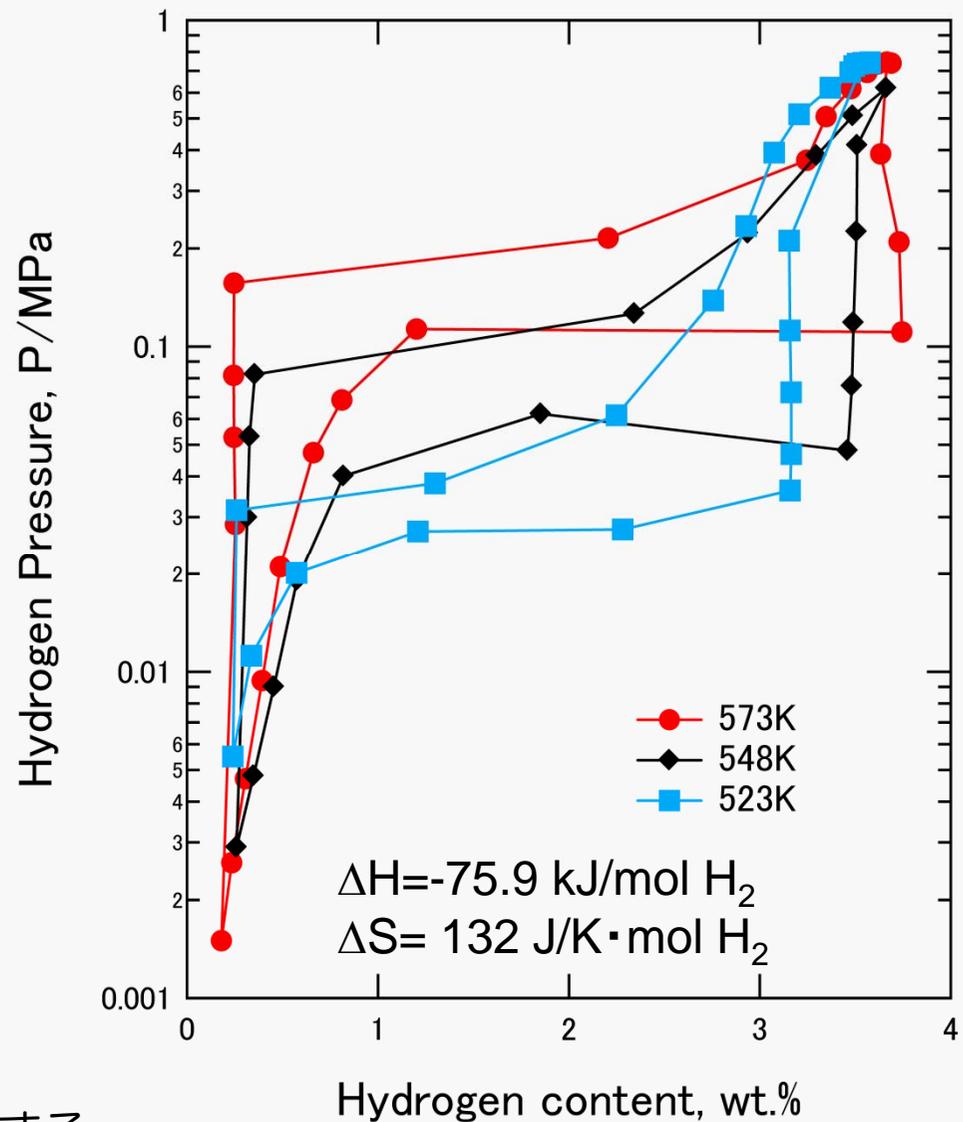
水素貯蔵特性～Mg₆VH_x相～



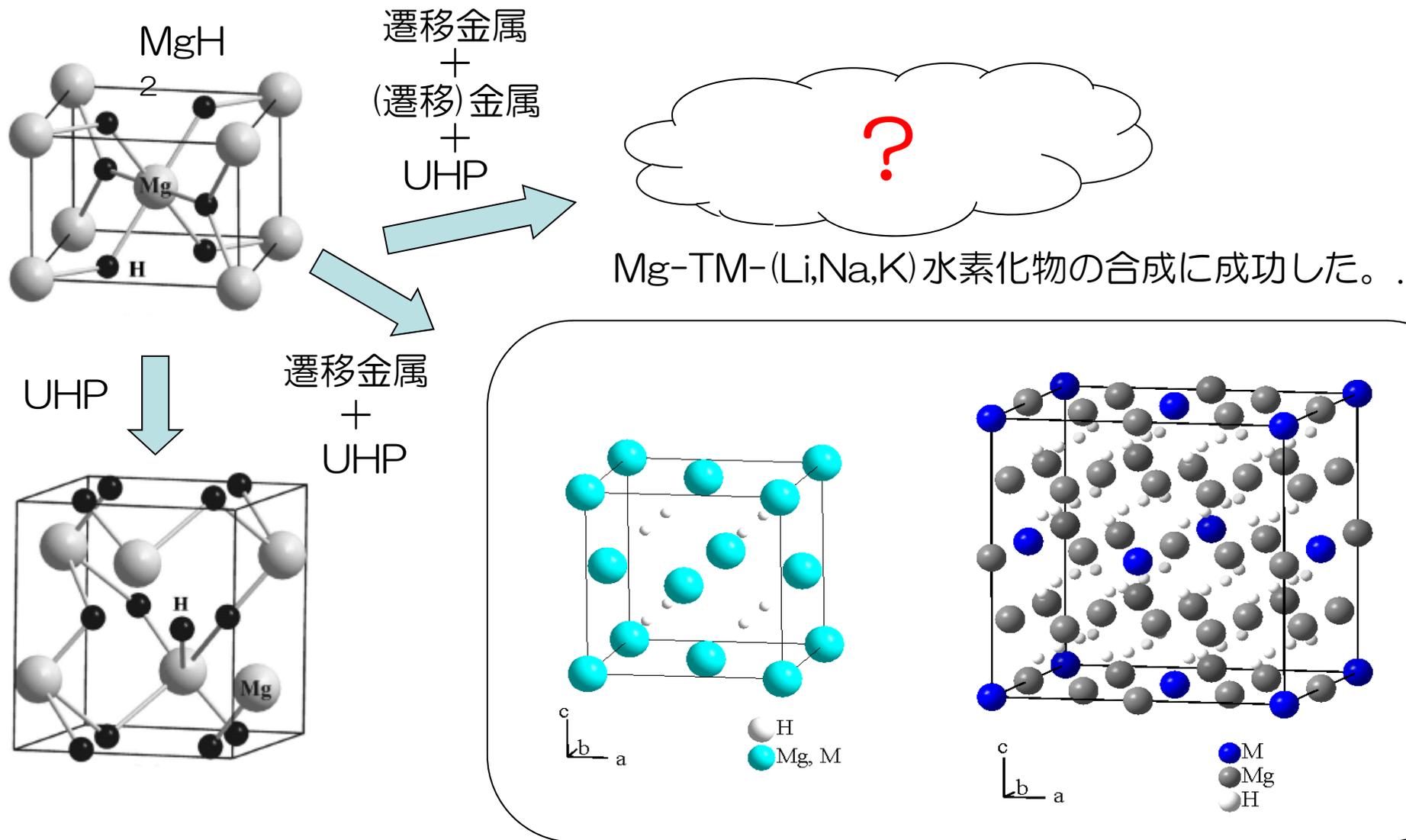
より低温度下で、高性能な材料が必要



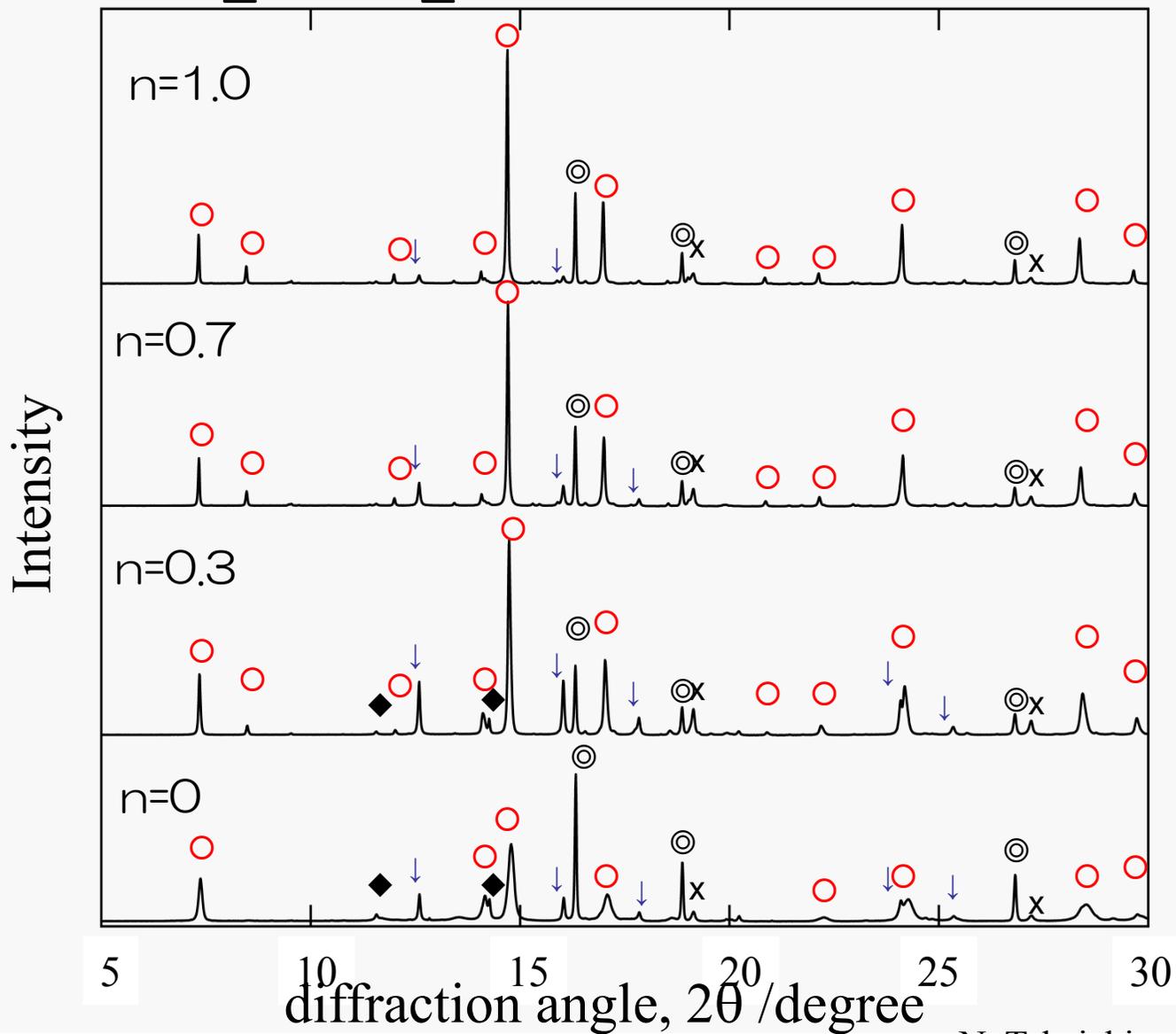
元素添加することにより、新規材料を探索する



4元系Mg基水素化物の探索



6MgH₂-VH₂-nNaH 試料のSR-XRDプロファイル

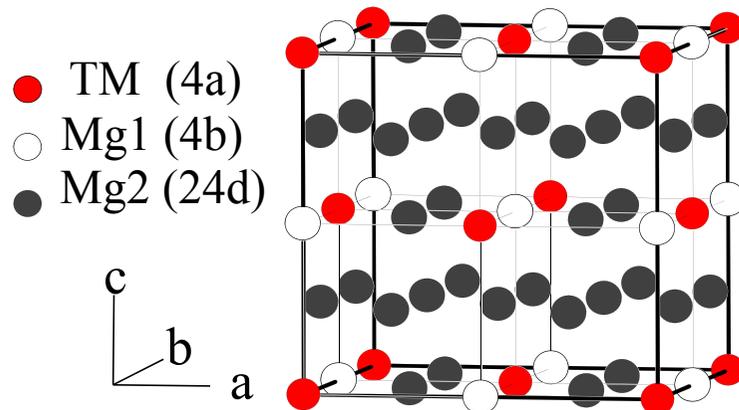
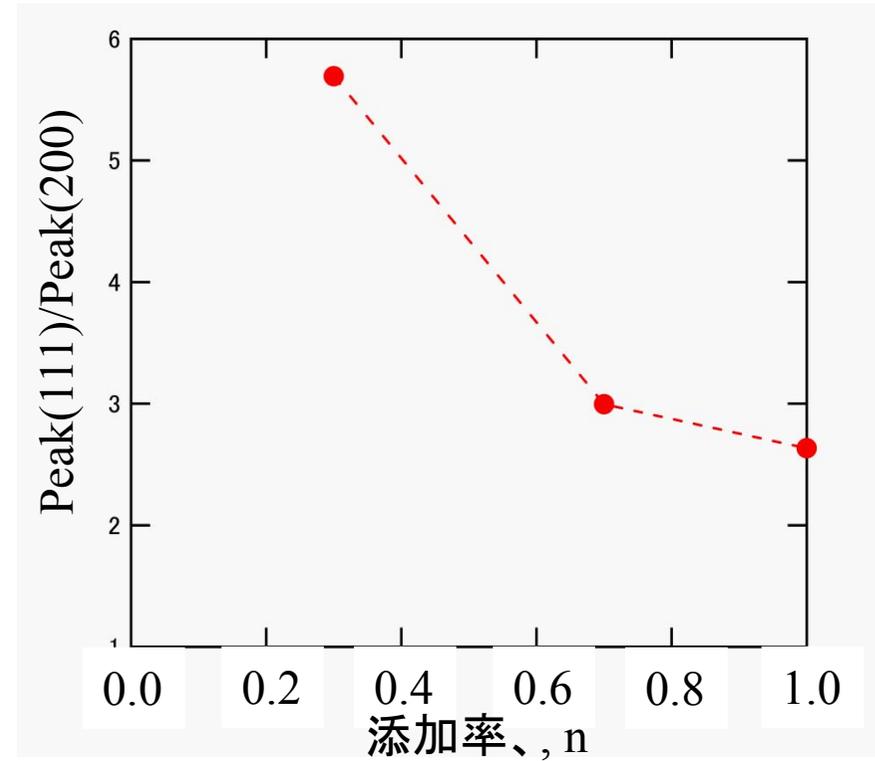
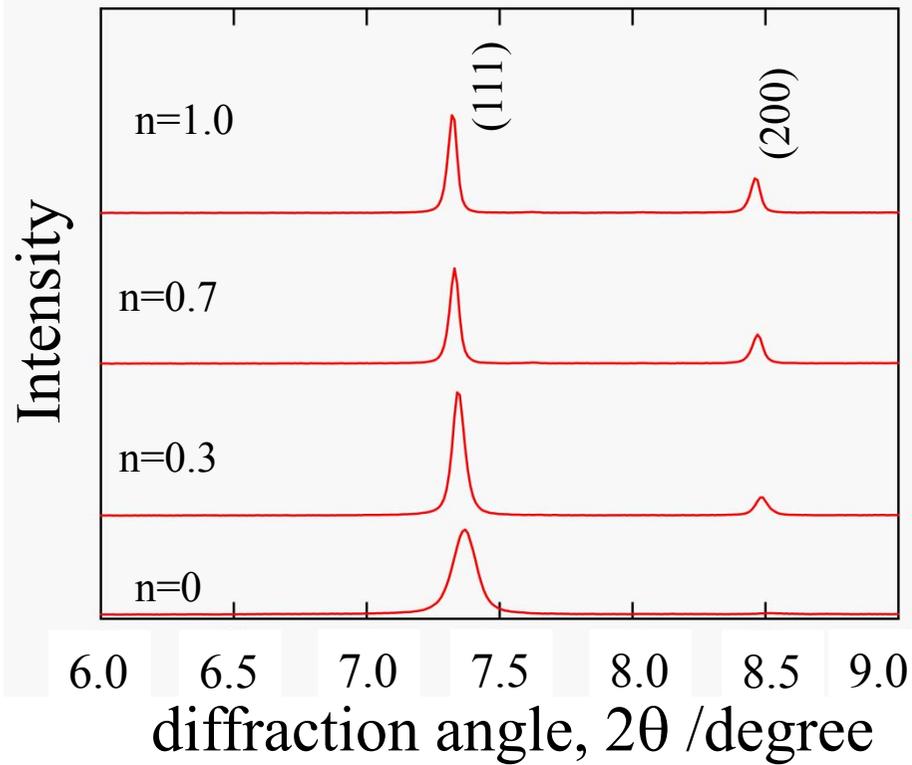


- FCC相
- ⊙ VH₂
- × MgO
- ↓ α-MgH₂
- ◆ γ-MgH₂

NaHを添加した場合、不純物ピーク強度が大幅に減少して、FCC相生成率が向上することが分かった。

N. Takeichi et. al , *J.Power Source*, **210** (2012) 158.

Naの占有サイト

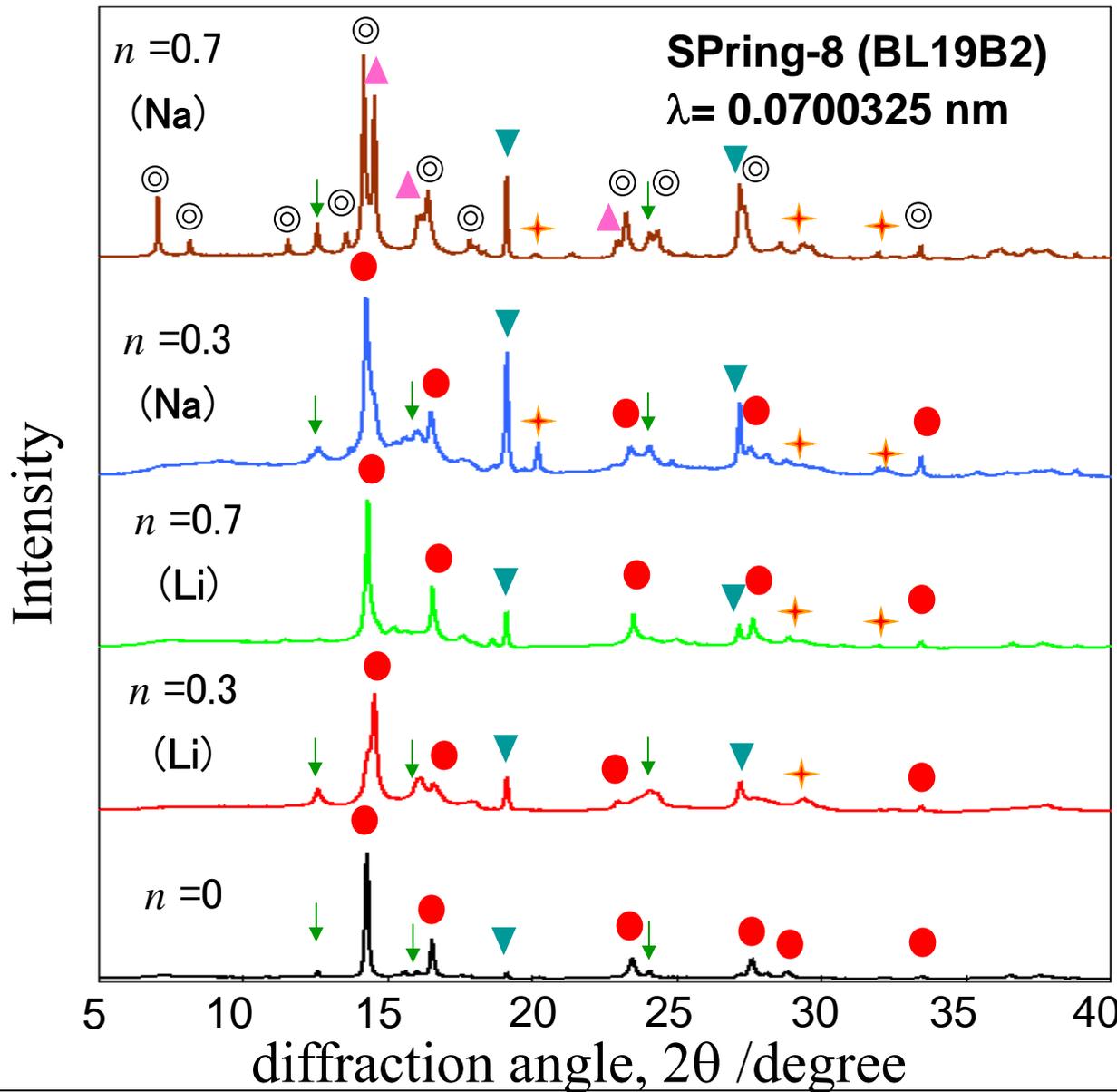


NaHの添加量が増加すると、**(200)**面の回折強度が増加する。



Naは、**4b**サイトを占有する。

Mg-Zr-(Li, Na) 水素化物のSR-XRDプロファイル



○ Ca₇Ge-type 構造

- FCC phase
- ↓ α-MgH₂
- ▼ MgO
- ★ ZrN
- ▲ ZrH₂

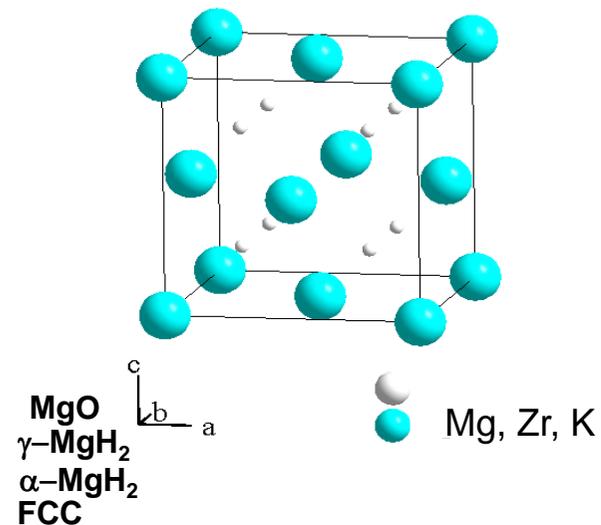
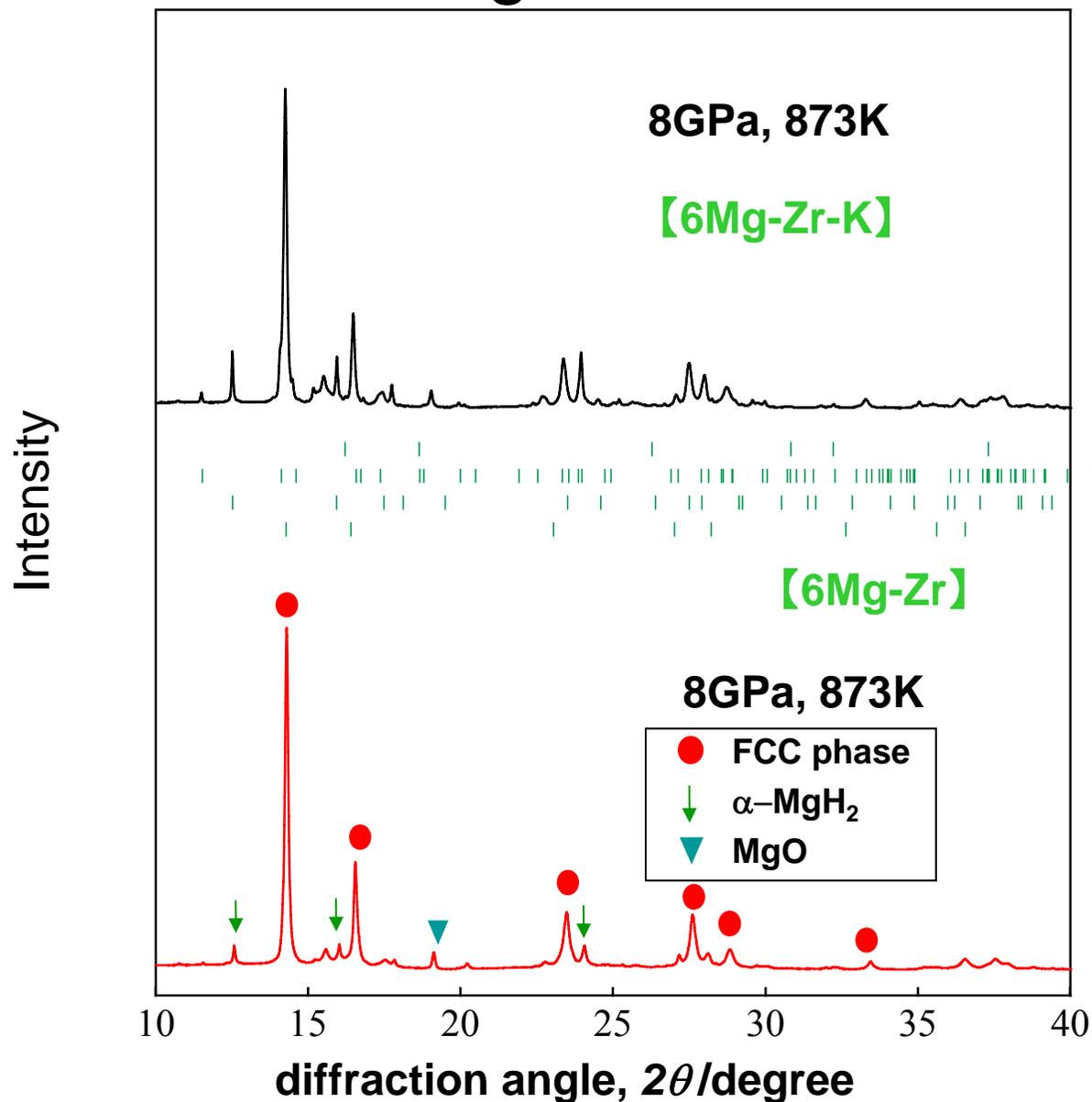
Mg-Zr-Li 系
 単純FCC構造を有する。

Mg-Zr-Na 系
 Na濃度により.結晶構造が異なる。

単純FCC構造
 Ca₇Ge-type 構造

X. Yang, N. Takeichi, K. Shida, H. Tanaka, N. Kuriyama, T. Sakai, *J. Alloys Comp.*, **509**, (2011) 1211.

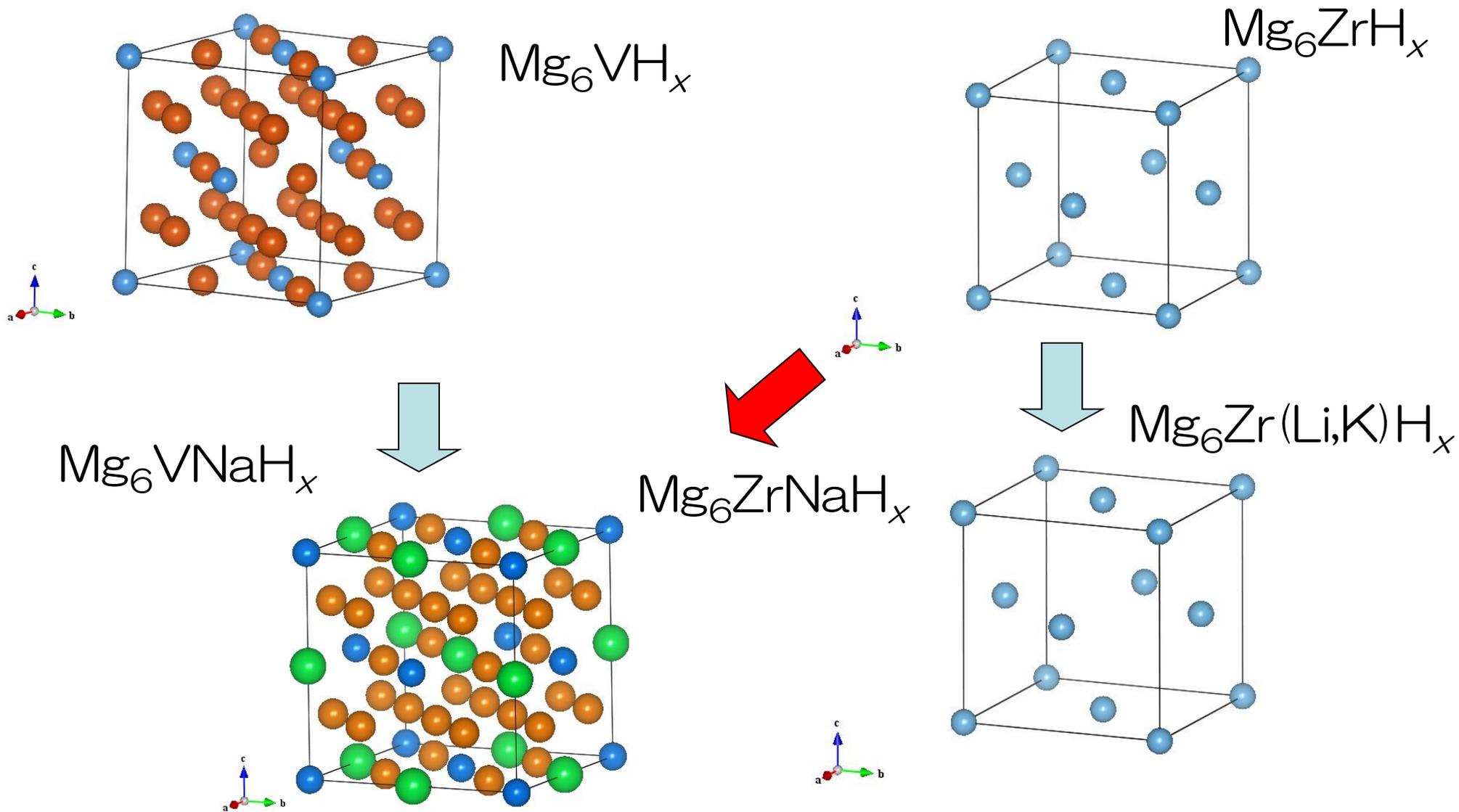
Mg-Zr-K水素化物の結晶構造



Space group: $Fm\bar{3}m$ (No.225)

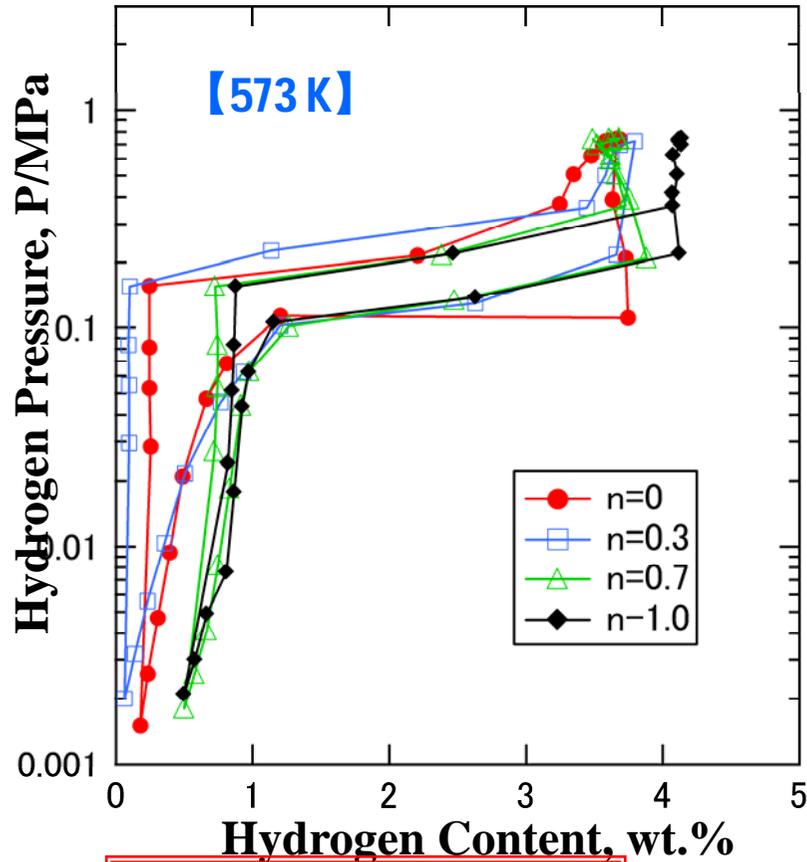
Atom	Site	x	y	z
Mg				
Zr	4a	0	0	0
K				

Mg-TM-(Li, Na, K) 水素化物の結晶構造



水素貯蔵特性 $\sim \text{Mg}_6\text{VNa}_y\text{H}_x \sim$

【Pressure-composition isotherms】

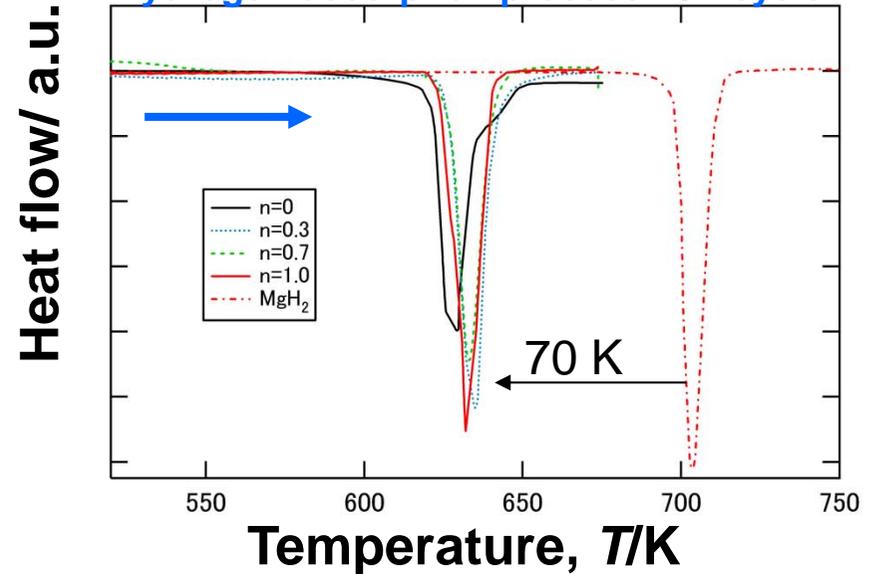


$\Delta H = -71 \sim -77 \text{ kJ/mol H}_2$

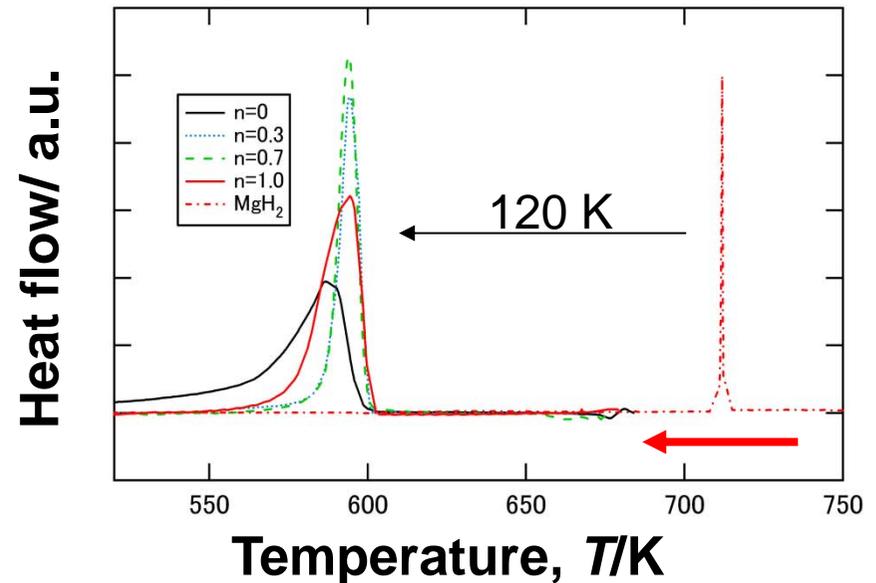
(MgH_2 : $\Delta H = -74 \text{ kJ/mol H}_2$)

【DSC spectra $\sim P_{\text{H}_2} = 0.5 \text{ MPa}, 10 \text{ K/min.} \sim$ 】

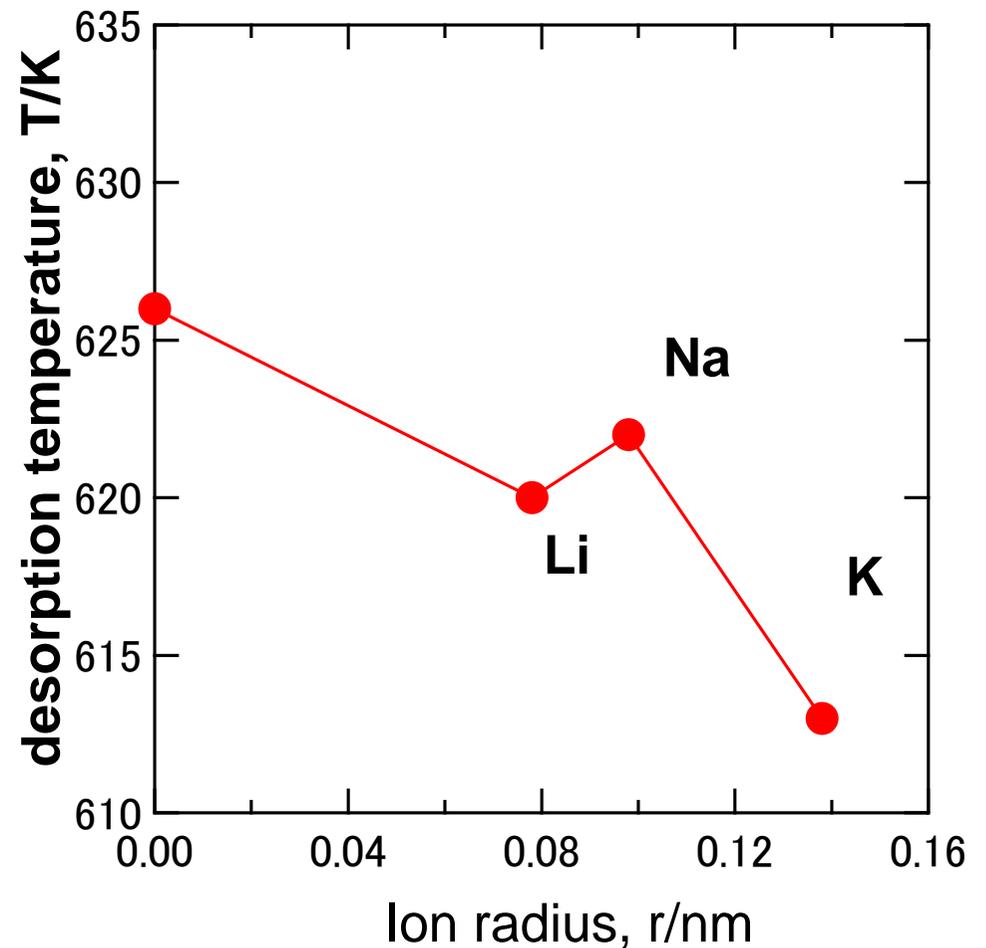
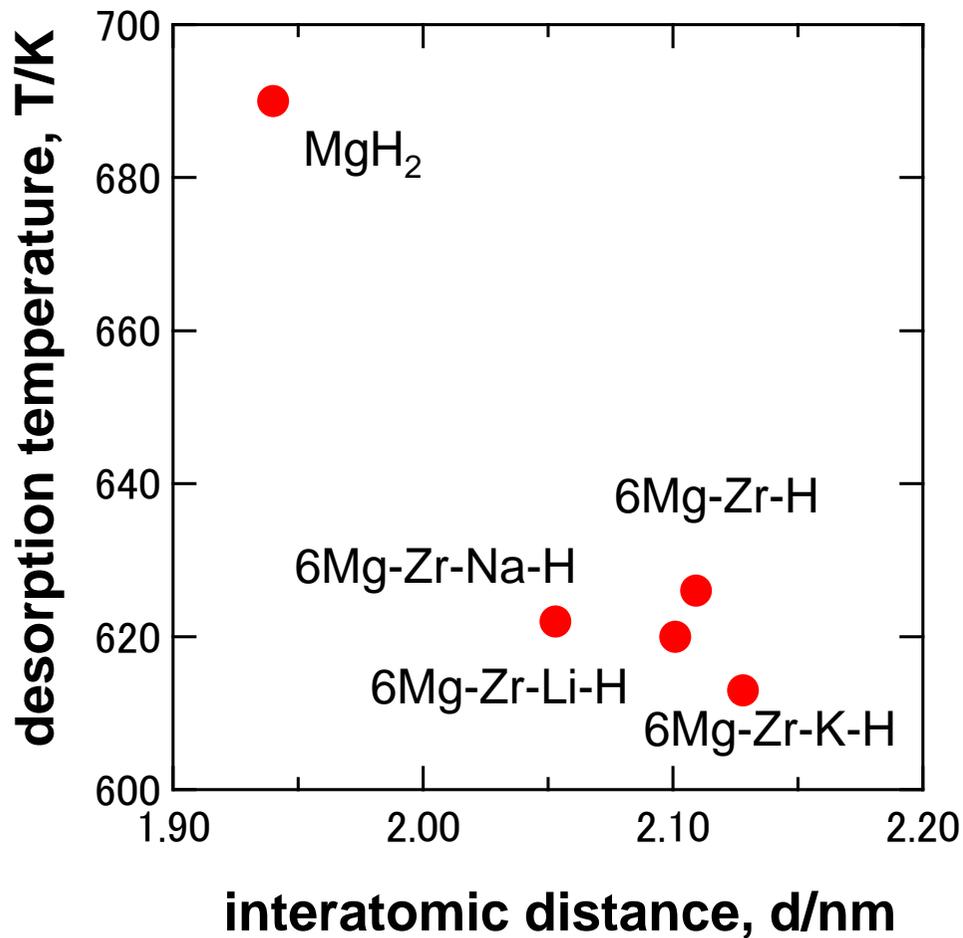
Hydrogen desorption process - 3rd cycle -



Hydrogen absorption process - 3rd cycle -



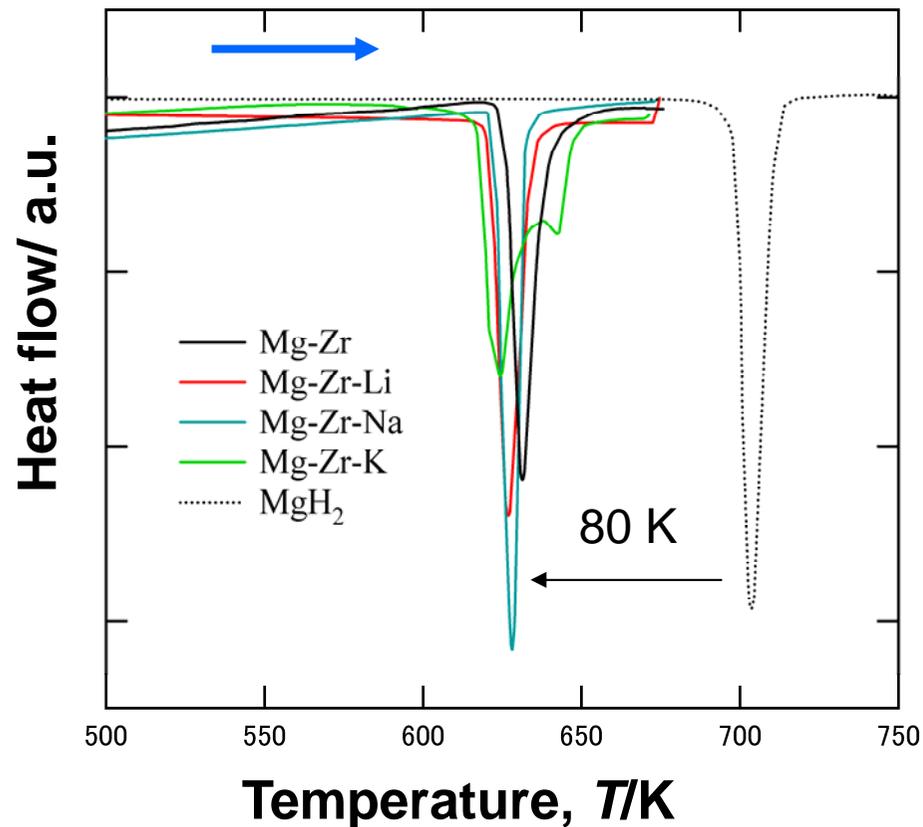
Mg-Zr-(Li,Na,K) 水素化物の水素放出温度



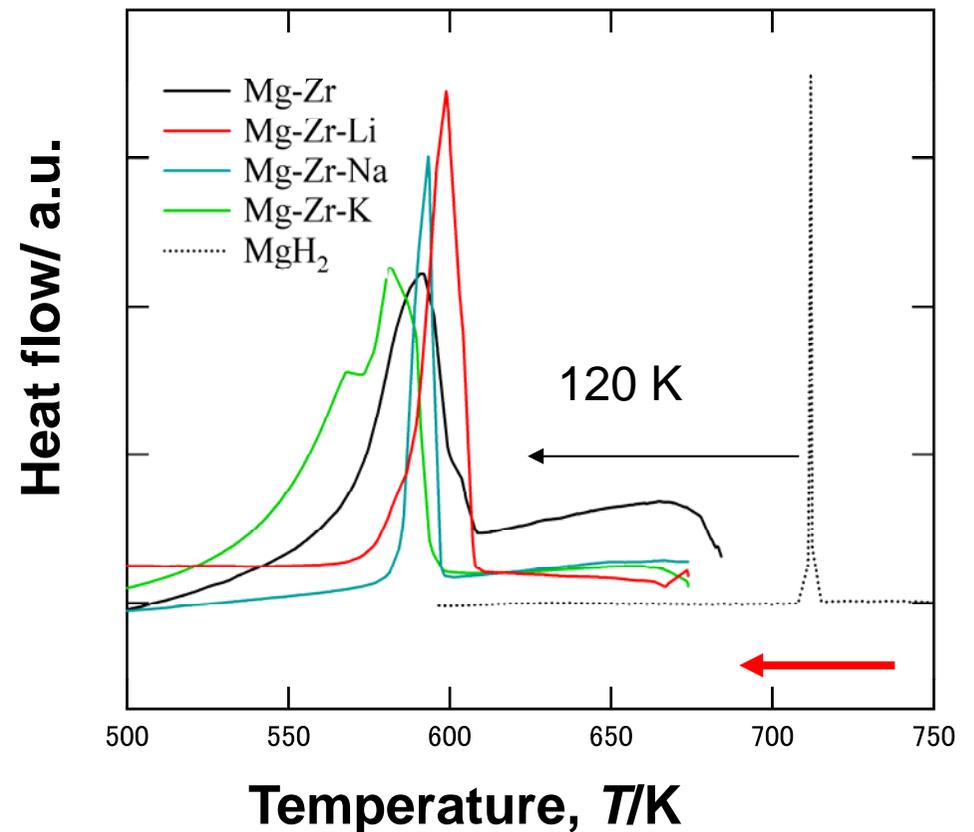
Mg-Zr-(Li,Na,K) 水素化物の示差熱分析

~ $P_{H_2}=0.5\text{MPa}$, $10\text{K}/\text{min.}$ ~

【水素放出過程 - 3rd サイクル - 】



【水素吸蔵過程 - 3rd サイクル - 】



Mg-Zr-(Li,Na,K)水素化物の脱水素化温度、及び、水素化温度は、各々 純MgH₂と比較して80K、120 K程度低下した。

まとめ

- 8GPa, 600°Cの条件下で、FCC構造を有する新規水素化物の合成に成功した。
- 放射光X線を用いることにより、水素化物中の水素の占有位置が決定できた。
- 水素化物中の原子欠損率及び原子間距離が、水素放出温度に影響を与える。
- PCT測定により、可逆的に4 wt. %の水素放出・再吸蔵量を確認した