

高容量水素貯蔵材料の結晶構造解析 Crystal structure analysis of hydrogen storage materials with high hydrogen density

則竹 達夫^a, 青木 正和^a, 松本 満^a, 砥綿 真一^a, 李 海文^b, 折茂 慎一^b
Tatsuo Noritake^a, Masakazu Aoki^a, Mitsuru Matsumoto^a, Shin-ichi Towata^a, Hai-Wen Li^b, Shin-ichi Orimo^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b東北大学金属材料研究所
^aToyota Central R & D Labs., Inc., ^bInstitute for Materials Research, Tohoku University

高容量で水素放出温度の低い水素貯蔵材料の開発のため, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ($n=1\sim 2$) 混合系における加熱過程での結晶構造変化を解析した. 混合比率 $n=1$ の場合, 陽イオン Mg^{2+} と陰イオン BH_4^- , NH_2^- からなる新規な結晶相 $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ を生成し, その後非晶質化して水素放出する. 2種類の陰イオン BH_4^- , NH_2^- が複合化した相の生成が水素放出低温化の一因と考えられる.

キーワード: 水素貯蔵材料, 結晶構造, X線回折

背景と研究目的:

地球温暖化や資源・エネルギー問題へ対応するため, 化石燃料に替わる新しいクリーンなエネルギー源として水素エネルギーの利用技術開発が注目されている. 水素を燃料とする燃料電池車は, エネルギー効率がよく, 最も期待されている次世代技術であるが, 水素をどのように貯蔵するかが重要な技術課題である. そのため, 燃料電池車に搭載可能な水素貯蔵密度の高い材料の研究・開発が進められている.

高容量水素貯蔵材料の開発では, 水素含有量の多い軽元素系水素化物の利用が重要である. LiBH_4 は重量水素密度が 18.6mass% と高く, その利用が期待される物質であるが, 熱力学的に安定で水素放出温度が高い. そこで LiBH_4 と他の水素化物を混ぜ合わせ混合系とすることで水素放出の低温化が可能かどうか検討してきた. その結果, $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$ ($n=1\sim 3$) 混合系で, 水素放出温度が LiBH_4 単独より約 180°C 低温化し約 250°C で水素放出することが見出された[1]. LiBH_4 と LiNH_2 のボールミリングによる混合後に新規な水素化物 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ ($=\text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3$) が生成しており, 2種類の陰イオン BH_4^- と NH_2^- を含む結晶構造となっていることがわかった[2]. さらに水素放出の低温化をはかるため, LiBH_4 よりも熱力学的に不安定な $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に注目し, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ($n=1\sim 2$) 混合系の検討を行ってきた. この系では約 200°C まで水素放出温度が低温化していることがわかり, 低温化の要因を解明するため水素放出前(ボールミリング後)と水素放出後の結晶状態を SPring-8 での X線回折測定により解析した[3]. 水素放出前は, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ は非晶質化または微粒化し, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ は一部 MgNH に変化し残りは $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の結晶相のまま存在している. $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ のような 2種類の陰イオン BH_4^- と NH_2^- が複合化した化合物の生成が水素放出の低温化の一因と考えられたが, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ($n=1\sim 2$) 混合系の場合はボールミリング混合による複合化は確認されなかった.

そこで, $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ ($n=1\sim 2$) 混合系における水素放出メカニズム, 水素放出低温化の要因を解明するため, 室温から水素放出が開始する約 200°C までの加熱過程でどのように結晶構造が変化するか測定・解析した. 今回は混合比率 $n=1$ の結果について報告する.

実験:

液相合成法[4]により作製した $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ 粉末と, MgH_2 を NH_3 ガス中で反応させて作製した $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 粉末を乳鉢で混合した後, Ar 雰囲気中で 2 時間のボールミリングを行ない $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合試料を作製した. 混合試料を外径 0.3mm のガラスキャピラリーに挿入し, 挿入口はエポキシ系接着剤で封止して測定用試料とした. 試料は空気中で非常に不安定であるため, すべての試料操作は Ar 雰囲気グローブボックス内(露点 -90°C 以下)で行なった.

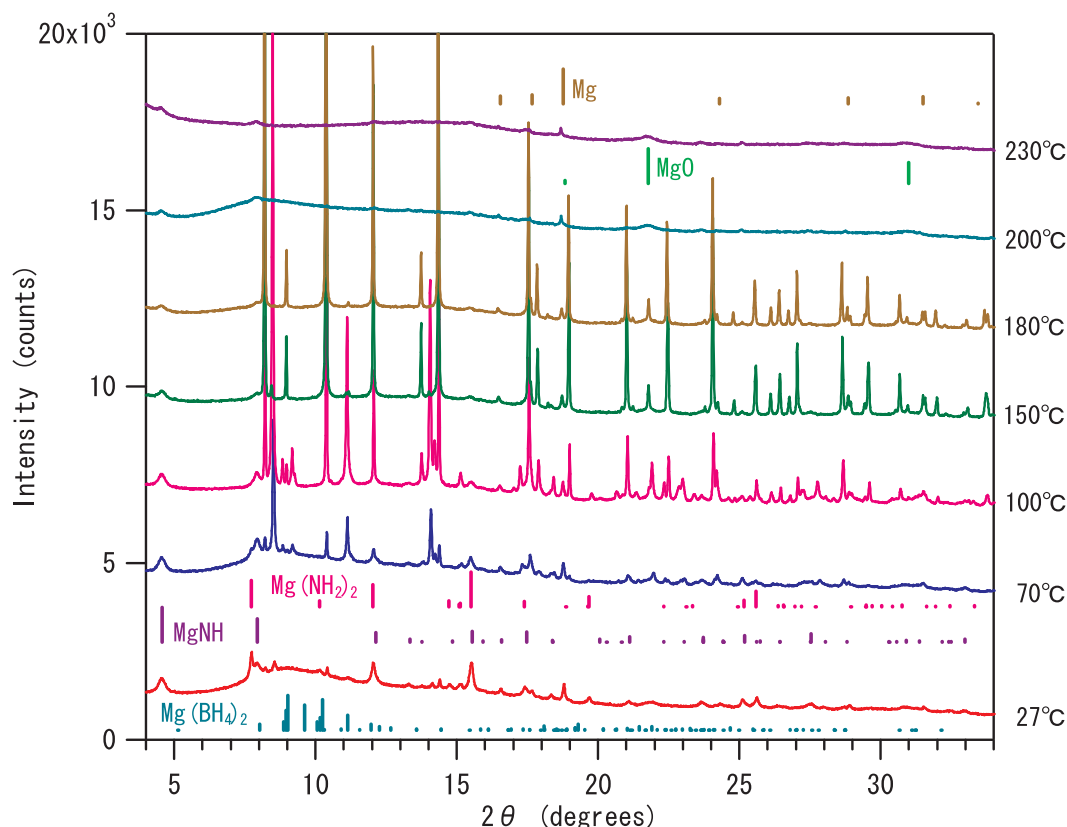
粉末 X線回折測定は, 大型デバイ・シェラーカメラを用いて X線波長 $\lambda=0.8004 \text{ \AA}$ (CeO_2 の格

子定数で補正した値)で行なった。試料温度を一定に保つため、温度制御された N₂ ガスをガラスキャピラリーに吹き付ける試料高温装置を使用した。測定データは主にリートベルト法 (プログラム: RIETAN) により解析した。

結果および考察:

【加熱過程での結晶構造変化】

測定した各温度における Mg(BH₄)₂ + Mg(NH₂)₂ 試料の X 線回折パターンを図 1 に示した。

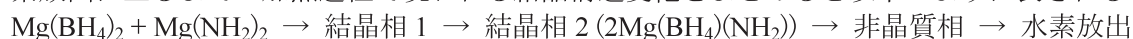


(図中の棒印は各結晶相のピーク位置と強度を表わす.)

図 1. 各温度における Mg(BH₄)₂ + Mg(NH₂)₂ 混合試料の X 線回折パターン (X 線波長 λ=0.8 Å)

室温(27°C)では、ボールミリングにより Mg(BH₄)₂ は非晶質化し、結晶相としては主に Mg(NH₂)₂ と MgNH の 2 相で、他に微量の Mg と MgO が存在している。70°C に加熱すると Mg(NH₂)₂ の回折ピークは弱くなり、別の回折ピークが現われ、新たな結晶相が生成する (結晶相 1)。100°C では 70°C で現われた回折ピークが強くなるが、別の結晶相と思われる回折ピーク (結晶相 2) が非常に強くなり主にこの 2 相の共存状態となる。150°C と 180°C では 70°C で現われた結晶相 1 のピークは消失し、結晶相 2 のピークがさらに強くなる。MgNH はまだ少し残っているが Mg(NH₂)₂ は消失する。200°C 以上になると回折ピークが消え非晶質相となる。

水素放出に至るまでの加熱過程で現われる結晶構造変化をまとめると以下のように表される。



【Mg(BH₄)(NH₂)の結晶構造解析】

70°C および 100°C で生成している結晶相 1 は、他の相も共存しているため、その組成や結晶構造を解明するのは現段階では困難である。結晶相 2 は、150°C と 180°C で単相に近い状態になるため、組成はほぼ Mg(BH₄)(NH₂) であると推定される。そこで最も反応が進んでいる 180°C の測定データを用いて、Mg(BH₄)(NH₂) の結晶構造解析を行なった。

Mg(BH₄)(NH₂) は未知構造結晶であるため、まず回折ピークの指数付けを行ない格子定数および空間群を決めた。その後構造モデルを推定し、リートベルト法により結晶構造を解析した。180°C における Mg(BH₄)₂ + Mg(NH₂)₂ 混合試料には、Mg(BH₄)(NH₂) の他に微量の MgNH、MgO および

Mg が含まれており，4 相共存として解析した．水素原子位置は，B および N との原子間距離・角度に制約条件を付けて精密化した．最終的に得られたリートベルト解析パターンを図 2 に， $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ の結晶構造を図 3 に示す．リートベルト解析の信頼性因子は図 2 の中に示した．

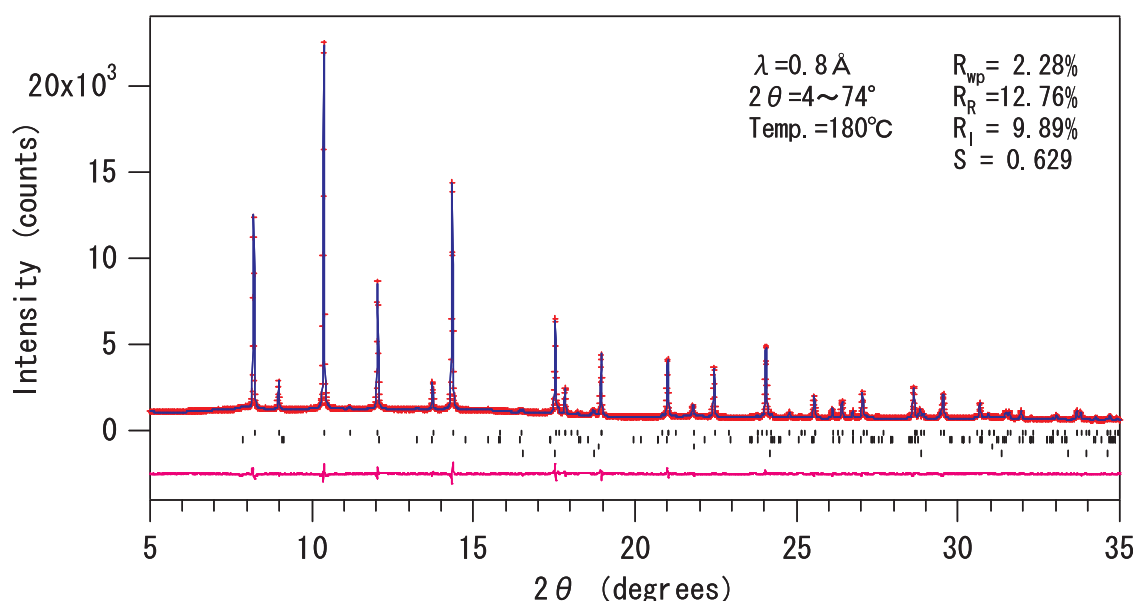


図 2. 180°Cにおける $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合試料のリートベルト解析パターン

$\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ 結晶は，正方晶，空間群 $I4_1$ (No.80) であり，180°Cでの格子定数は $a=5.8118(4)\text{Å}$ ， $c=20.442(1)\text{Å}$ となった． c 軸方向に， Mg^{2+} ， NH_2^- ， Mg^{2+} ， BH_4^- ， Mg^{2+} の順に陽イオン Mg^{2+} と陰イオン BH_4^- ， NH_2^- が交互に積み重なった構造である． Mg^{2+} の周りには 2 つの BH_4^- と 2 つの NH_2^- が四面体型に配位している．

【水素放出低温化の要因】

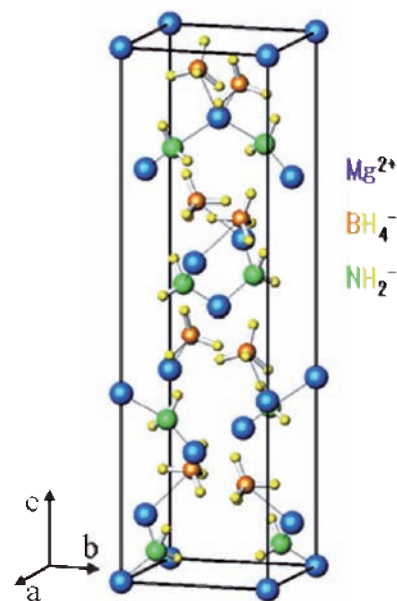
$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + \text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合系ではボールミリング後には複合化した結晶相は生成しないが，加熱過程で結晶相 $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ を生成していることがわかった．したがって，水素放出直前および放出中は，各イオン Mg^{2+} ， NH_2^- ， BH_4^- が原子レベルで混合した状態となっている． $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$ ($n=1\sim 3$) 混合系の場合と同様に，性質の異なる 2 種類の陰イオン BH_4^- と NH_2^- が原子レベルで混合した状態になっていることが，水素放出低温化の一因と考えられる．

今後の課題：

今後，どのような軽元素系水素化物の複合化が水素放出の低温化に有効であるかを検討し，高容量水素貯蔵材料の開発を進めていくことが課題である．

参考文献：

- [1] M. Aoki, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, Appl. Phys. A80 (2005) 1409-1412
- [2] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Ninomiya, Y. Nakamori, S. Orimo, Appl. Phys. A83 (2006) 277-279
- [3] SPring-8 重点産業利用課題成果報告書 2008A 127-130
- [4] K. Chłopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3496-3503



(青:Mg, 緑:N, 橙:B, 黄色:H)
図 3. $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ の結晶構造図