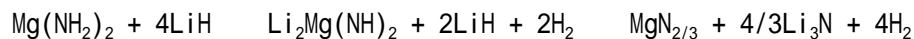


軽元素系水素化物の結晶構造解析による水素貯蔵材料開発

実験責任者：(株)豊田中央研究所 則竹達夫
共同実験者：(株)豊田中央研究所 青木正和，松本 満，砥綿真一
東北大学金属材料研究所 佐藤豊人，中森裕子，折茂慎一

【目的】

地球温暖化やエネルギー危機への対応策として水素エネルギー利用への期待が高まり，特に燃料電池車の開発・普及が緊急に求められている．燃料電池車の開発には，走行距離など車両性能をガソリン車と同等にするために革新的な水素貯蔵材料の開発が必要となっている．我々は水素量が多く実用化の可能性が高い材料として無機系の軽元素水素化物 (LiBH_4 や LiNH_2 など) に注目して研究を進めてきた．その結果， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ 混合系が以下の反応式に従い 9.1mass%の水素を可逆的に吸蔵・放出することを見出した^{1,2)}．



無機系の水素化物ではイオン結合や共有結合によって水素が金属元素と結合して吸蔵され，さまざまな結晶構造の相を生成して水素吸蔵・放出反応が進む．そのため反応過程で生成する相の結晶構造解析は，反応機構の解明や水素化特性を理解するために非常に重要となっている． $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ 混合系については，これまで PCT (一定温度における水素の圧力-組成関係) 測定における結晶構造解析から， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ や生成相の構造類似性が可逆的な水素吸蔵・放出の要因であることを解明してきた³⁾．車載可能な材料として開発を進めていくためには，さらに反応温度の低下，反応速度の向上などが必要である．そこで今回，実用的な使用条件に近い水素吸蔵・放出サイクル試験を行ない，その反応過程で生成する相の結晶構造を解析した．

【実験】

市販の試薬 MgH_2 粉末と NH_3 気体の反応で合成した $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 粉末と，試薬 LiH 粉末を秤量 (モル比 1:4) し，メノウ乳鉢で混合した．その後，遊星型ボールミル (Fritsch 製 P-5 型) を用いて 12 時間ボールミリングし， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ 混合粉末を作製した．

水素吸蔵・放出サイクル試験は PCT 装置 (鈴木商館製) を用いた．温度 200 ，放出は水素圧 0.1MPa で 24 時間，吸蔵は水素圧 9.5MPa で 24 時間保持し，これを繰り返す試験条件で行なった．サイクル試験中の結晶構造変化を調べるため，作製した $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ 混合粉末試料 (約 0.15g) を入れた試料管を多数 (9 本) 用意し，以下に示す各段階に達した時点で試験を中止して試料を取り出した．

1 サイクル目 放出開始 10min 後

2 サイクル目 放出開始 直後 (約 1min 後), 20min 後, 1h 後, 24h 後

2 サイクル目 吸蔵開始 直後 (約 1min 後), 20min 後, 1h 後, 24h 後

試料の取り扱いはずべて Ar 雰囲気グローブボックス中で行ない, 各段階で取り出した試料はガラスキャピラリーに挿入して X 線測定用試料とした. 粉末 X 線回折測定はビームライン BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラ (カメラ半径: 286.5mm) により X 線波長 0.8 Å で行なった. 測定データの解析にはリートベルト法 (プログラム RIETAN) を用いた.

【結果】

別の実験で行なった水素吸蔵・放出サイクル試験 200 での $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ 混合系の反応速度評価結果を図 1 に示す. 1 サイクル目 (図 1 中の黒線) は, 約 10 分で 9 割程度の水素を放出し, 24 時間で 4.3mass% 放出する. 吸蔵では, 2mass% 程度まではすぐに反応するが, その後は徐々に反応して約 4 時間で 9 割程度の水素を吸蔵し, 24 時間で放出量と同じ 4.3mass% 吸蔵する. 2 サイクル目 (図 1 中の赤線) の放出では, 1 サイクル目より反応速度が低下し 9 割の水素を放出するのに約 1 時間かかる. 吸蔵は少し反応速度が低下するがそれほど大きな変化はない. 試料を取り出し X 線測定を行なった各段階を図 1 中に矢印で示した. 今回の実験では試料量が少なく吸蔵・放出水素量の正確な測定が困難であったため水素量は図 1 から読み取った値を用いた.

図 2 に 200 放出 1 サイクル目 10min 後の Rietveld 解析パターンを示す. 放出前の 12 時間ミリングした試料の X 線パターンには, LiH の回折ピークのみ認められ, $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ は微粒化・非晶質化している. それが放出開始 10 分でブロードであるが回折ピークが認められ, 放出反応によって結晶相が生成したことを示している. この相の結晶構造を解析した結果, 立方晶で逆 CaF_2 型の構造であることがわかった (図 3). 組成は不明で, 反応式からの推定で $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ とした. 逆 CaF_2 型の陽イオンサイトに Mg^{2+} イオンと Li^+ イオンおよび原子空孔が分布した構造である. この構造は最近報告された $\text{Li}_{2.6}\text{MgN}_2\text{D}_{1.4}$ と同型である⁴⁾.

200 2 サイクル目の放出および吸蔵各段階の X 線回折パターンをまとめて図 4 に, その拡大図を図 5 に示す. 放出開始直後 (約 1 分後) では $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の回折ピーク (印) が認められ, 12 時間ミリング後の非晶質的な状態と異なり, 1 サイクル放出・吸蔵すると結晶状態に変化している. 放出 20 分後には $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の回折ピークは非常に弱くなり, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ のピーク (印) が強くなる. 1 サイクル目 (図 2) より $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ のピークはシャープでピークの数も増えていることから結晶成長が進み結晶状態が良くなっている. 放出 1 時間後には $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の回折ピークはなくなり, 24 時間後には $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ のピークはさらにシャープになる. 吸蔵開始直後 (約 1 分後) はピークが少し弱くなっているが, 放出 24 時間後とほぼ同じパターンである. 吸蔵 20 分後には $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ が生成している. 吸蔵 1 時間後, 24 時間後は $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ のピークが弱くなる. 放出 24 時間後の $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ は 1 サイクル目 10 分後の立方晶 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ とは結晶構造が異なっている. そこでこの結晶構造をリートベルト法により解析した結果 (図 6), 斜方晶の相であることがわかった. この場合も組成は不明で, $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ と仮定して解析した. 解析の結果得られた斜方晶 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相の構造を図 7 に示す. 逆 CaF_2 型を基本とする構造で, a, b, c 軸方向に立方晶 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ の

約 2 倍の格子定数となっている．逆 CaF_2 型構造の陽イオンサイトに Mg^{2+} イオン， Li^+ イオンおよび原子空孔が分布した構造である．

水素吸蔵・放出サイクル試験では，PCT 測定とは異なり，一定の水素圧で安定な構造になるまでの反応過程を調べていることになる．すなわち，放出の場合は 0.1MPa で安定な $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ が，吸蔵の場合は 9.5MPa で安定な $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH が生成・成長していく過程である．ただし，吸蔵の場合にすべて $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH になるのではなく PCT 測定時のプラトー圧(約 7MPa)で現われる中間相(図 5 の 印)が少量生成し，24 時間後も残存している．これは Li^+ イオンが拡散により $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相から出て $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH になる途中の過程で， Li^+ イオンの拡散が遅いためこの中間相との共存状態が出来てしまうと考えられる．放出の場合にこの中間相の生成がない．その要因として， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH から Li^+ イオンの拡散により $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相が出来る過程で， $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相は Li と Mg の組成の揺らぎを受け入れられる構造となっているため中間相との共存状態が必要ないと考えられる．放出過程で $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相の回折ピークがブロードになっているのは相内に Li^+ イオンと Mg^{2+} イオンの組成の揺らぎがあるためであり，時間が経つにしたがって組成の揺らぎがなくなり，回折ピークがシャープになっていく．吸蔵過程では $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と中間相(7MPa 平衡相)内には組成の揺らぎが少ないため吸蔵初期から回折ピークがシャープで，吸蔵時間が経つと $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相や中間相(7MPa 平衡相)が減少し， $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH が増加していく．

サイクル試験で生成する相はすべて逆 CaF_2 型を基本とする構造であることから，水素吸蔵・放出過程の反応機構は PCT 測定の場合と同じように Li^+ イオンの拡散によるものと考えられる．水素放出機構を模式的に描くと図 8 のようになり，吸蔵はこの逆の反応機構となる．

【今後の展開】

今回の結晶構造解析により，水素吸蔵・放出サイクル試験における反応過程が明確になった．さらに反応速度を速くするために， Li^+ イオンの拡散を促進させる添加成分や粒成長・焼結の防止を検討していくことが今後の課題である．

【参考文献】

- 1) Y. Nakamori, G. Kitahara and S. Orimo, J. Power Sources **138** (2004) 309-312
- 2) Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo, Appl. Phys. **A80** (2005) 1-3
- 3) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. **971** (2007) 0971-Z07-05
- 4) Y. Nakamura, S. Hino, T. Ichikawa, H. Fujii, H.W. Brinks and B.C. Hauback, J. Alloys Compd. in press

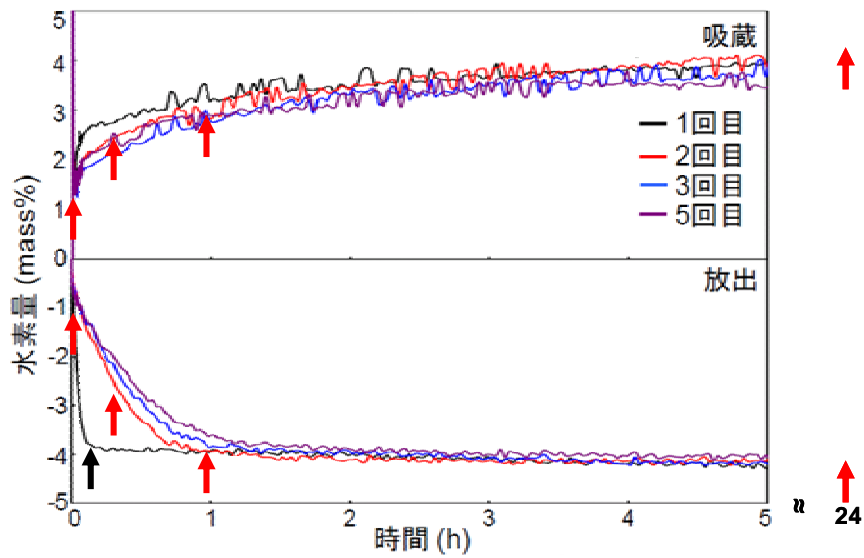


図1 200 °Cでの $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ の吸蔵・放出速度

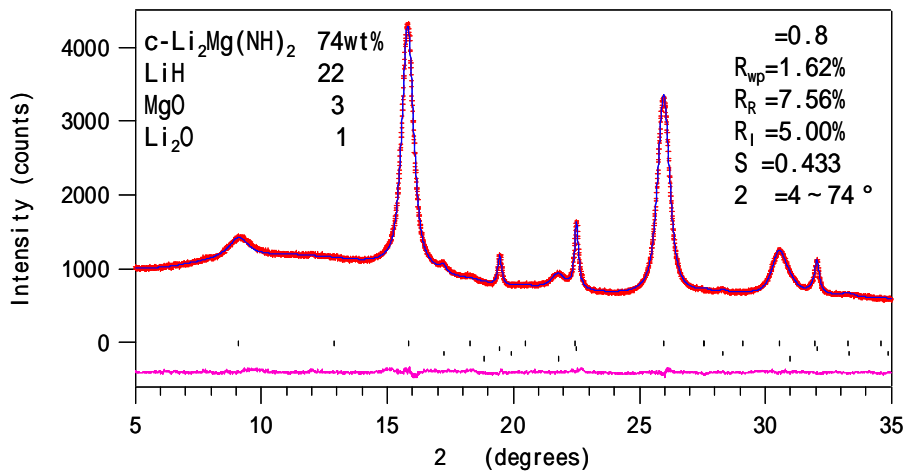


図2 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+4\text{LiH}$ 200 °C 放出1サイクル目 10min後の Rietveld 解析パターン

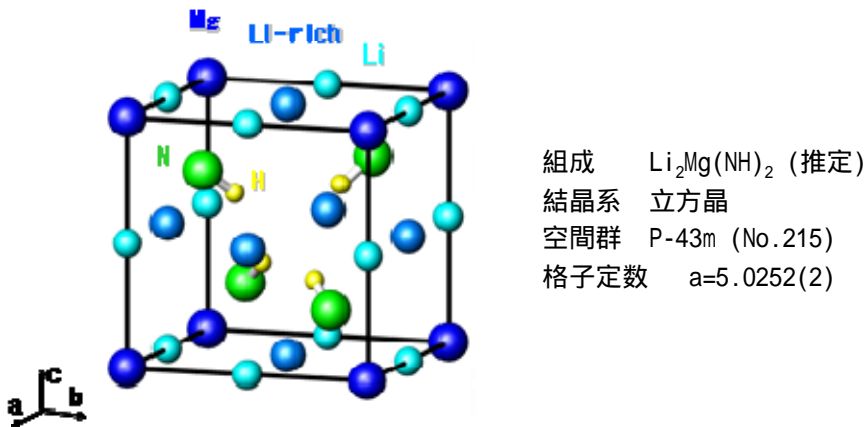


図3 立方晶 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ の結晶構造図

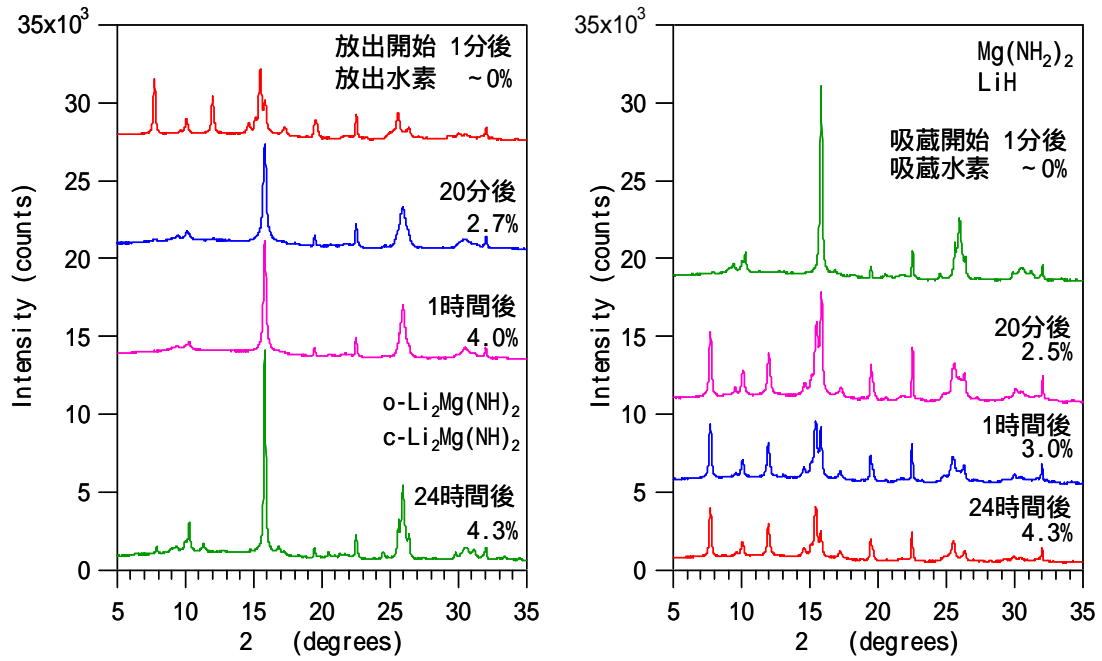


図4 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ 200 2 サイクル目の X 線回折パターン

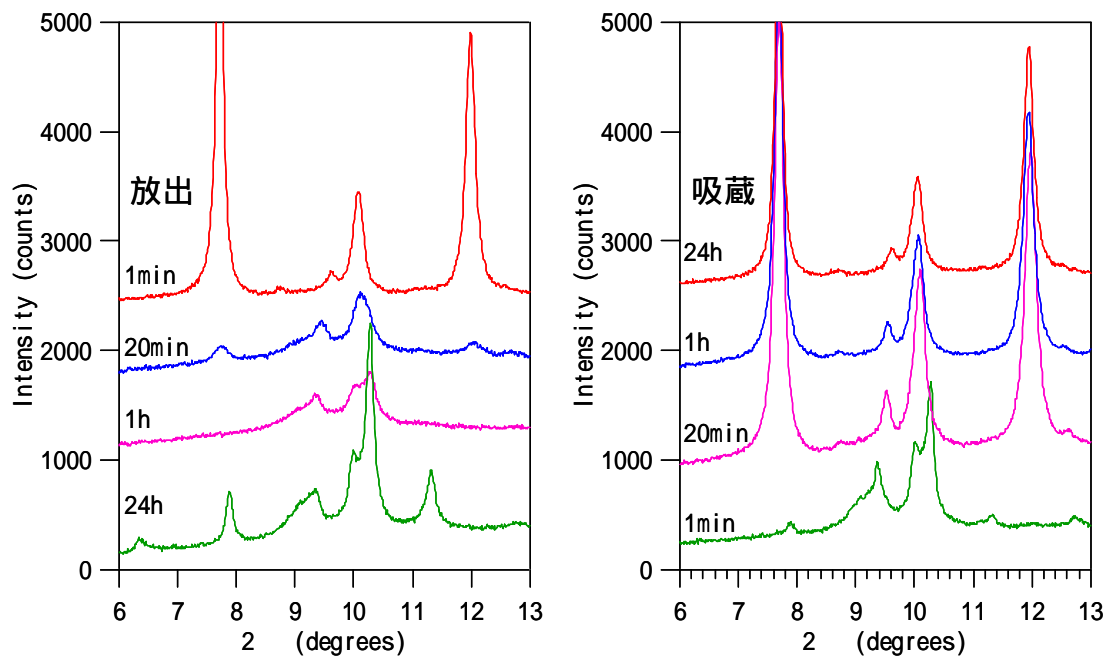


図5 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ 200 2 サイクル目の X 線回折パターン (拡大図)

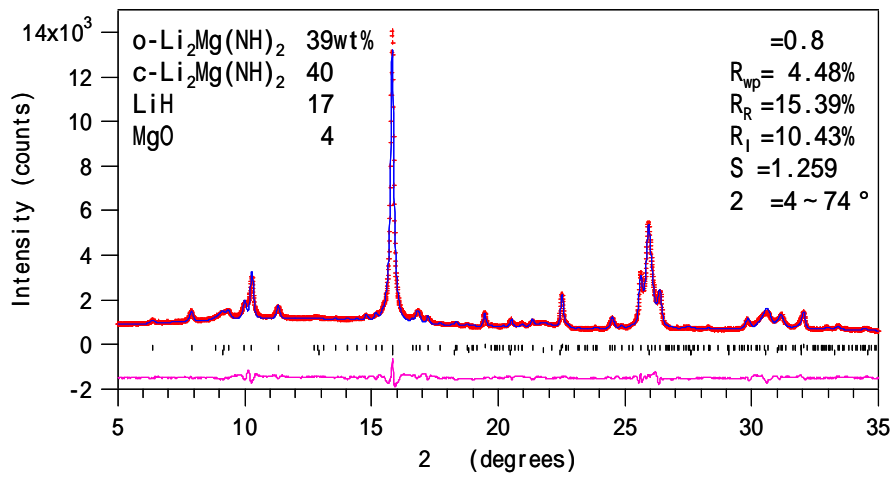


図6 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ 200 放出2サイクル目 24h後のRietveld解析パターン

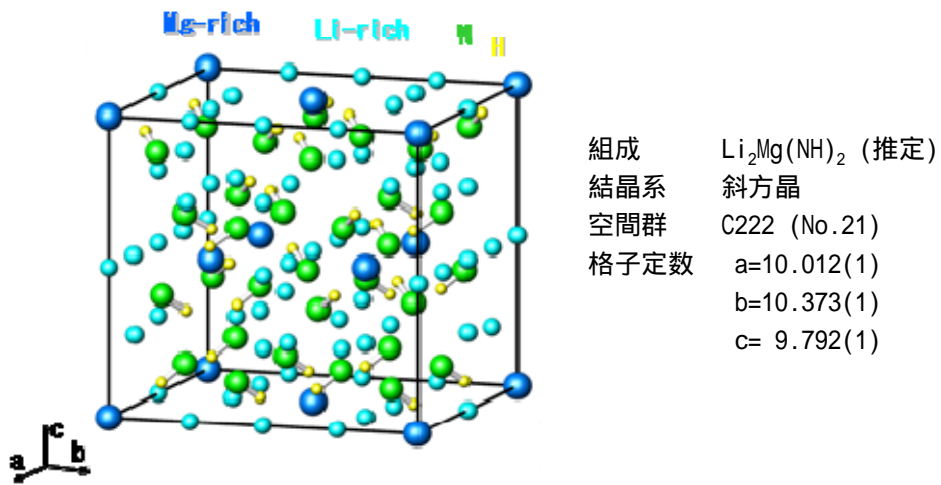


図7 斜方晶 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ の結晶構造図

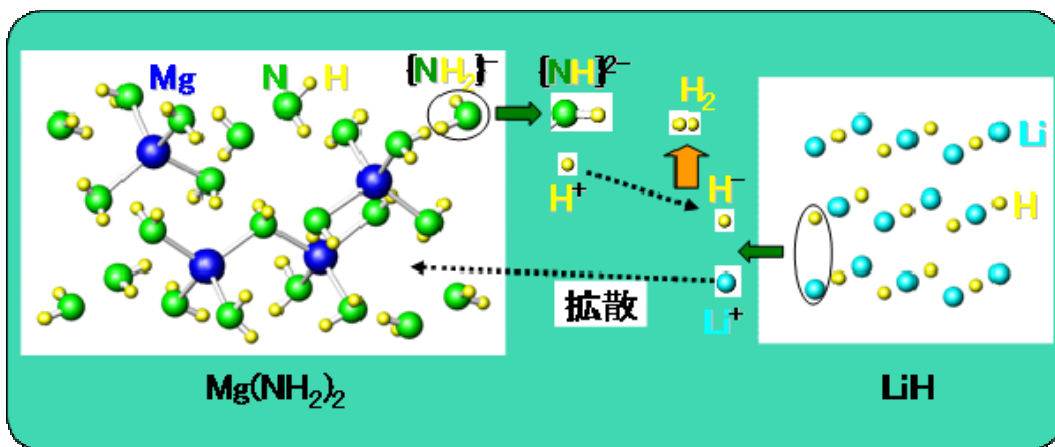


図8 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ -LiH 系の反応過程模式図