

## 水素貯蔵材料開発のための混合系水素化物の結晶構造解析 Crystal structure analysis of mixed complex hydrides for the hydrogen storage material development

則竹 達夫<sup>a</sup>, 青木 正和<sup>a</sup>, 松本 満<sup>a</sup>, 砥綿 真一<sup>a</sup>

Tatsuo Noritake<sup>a</sup>, Masakazu Aoki<sup>a</sup>, Mitsuru Matsumoto<sup>a</sup>, Shin-ichi Towata<sup>a</sup>

<sup>a</sup> (株) 豊田中央研究所

<sup>a</sup> Toyota Central R & D Labs., Inc.

水素化ホウ素マグネシウムとマグネシウムアミドの混合比を変えた試料  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  ( $n=1, 1.5, 2$ ) を作製し、水素放出による結晶構造変化を粉末 X 線回折により解析した。ボールミリングによる混合で  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  は非晶質化し、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  は一部  $\text{MgNH}$  になる。水素雰囲気中 300°C での水素放出により、混合比 1:1 では  $\text{MgH}_2$  と非晶質相、1:1.5 では非晶質相、1:2 では非晶質相と  $\text{MgNH}$  が生成する。

キーワード： 水素貯蔵材料, 結晶構造, X 線回折, 混合系

### 【背景と研究目的】

車載可能な新しい水素貯蔵材料の開発に向けて、これまで材料合成、評価解析、理論計算の技術を総合して取り組んできた。その結果、水素の貯蔵密度が高く吸蔵・放出の可逆性がある材料として、 $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$  混合系を見出した[1,2]。この系については実用性の評価を行っており、反応温度低下、反応速度向上などの課題が明らかになりつつある。そこでさらに高水素密度で反応性の高い材料の探索として、陰イオン  $\{\text{NH}_2\}^-$  を分子中に含むアミド化合物と陰イオン  $\{\text{BH}_4\}^-$  を含む水素化ホウ素化合物の混合系に注目している。性質の異なる水素化物を混合することで水素が出やすい化合物の生成、すなわち水素放出反応の低温化が期待される。これまでに  $\text{LiBH}_4$  と  $\text{LiNH}_2$  を混合すると新規な水素化物  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  を生成し、水素放出温度が  $\text{LiBH}_4$  単独より約 180°C 低温化することがわかっている[3]。  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  は 2 種類の陰イオン  $\{\text{BH}_4\}^-$  と  $\{\text{NH}_2\}^-$  を含む結晶構造となっており[4]、この特異な構造が低温化に影響していると思われる。  $\text{LiBH}_4$  よりも構造的に不安定で水素を放出しやすい  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  について、  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  と混合することにより、  $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$  混合系よりもさらに水素放出反応が低温化すると予想されるが、その結晶構造などについては不明である。そこで、  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  混合系の結晶構造および水素放出過程での構造変化の解析を、高輝度放射光源による粉末 X 線回折測定により行なった。

### 【実験】

液相合成法[5]により作製した  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  粉末と、  $\text{MgH}_2$  を  $\text{NH}_3$  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、  $\text{Ar}$  雰囲気中で 2 時間のボールミリングを行なった。混合比

率の異なる  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  ( $n=1, 1.5, 2$ ) の 3 試料を作製した。水素化特性評価 (PCT 測定) 装置により、温度  $300^\circ\text{C}$  での水素放出特性を評価しながら、水素雰囲気下で水素放出させた。最終の水素圧力は約  $0.2\text{MPa}$  であった。試料は空气中で非常に不安定であるため、ボールミリング後 (水素放出前) および水素放出後の粉末試料を外径  $0.3\text{mm}$  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。すべての試料操作は Ar 雰囲気グローブボックス内で行なった。

粉末 X 線回折測定は、SPring-8 のビームライン BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラ (カメラ半径= $286.5\text{mm}$ ) により以下の条件で行なった。

X 線波長： $0.7998\text{Å}$  (CeO<sub>2</sub> の格子定数で補正した値)

測定範囲： $2\theta=4\sim 74^\circ$       データ間隔： $\Delta 2\theta=0.01^\circ$

強度検出：イメージングプレート (分解能： $50\mu\text{m}$ )

試料温度：室温 ( $27^\circ\text{C}$ )

### 【結果および考察】

#### ・ $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 混合系の結晶構造

ボールミリング後 (水素放出前) の各試料の X 線回折パターンを図 1 に示す。

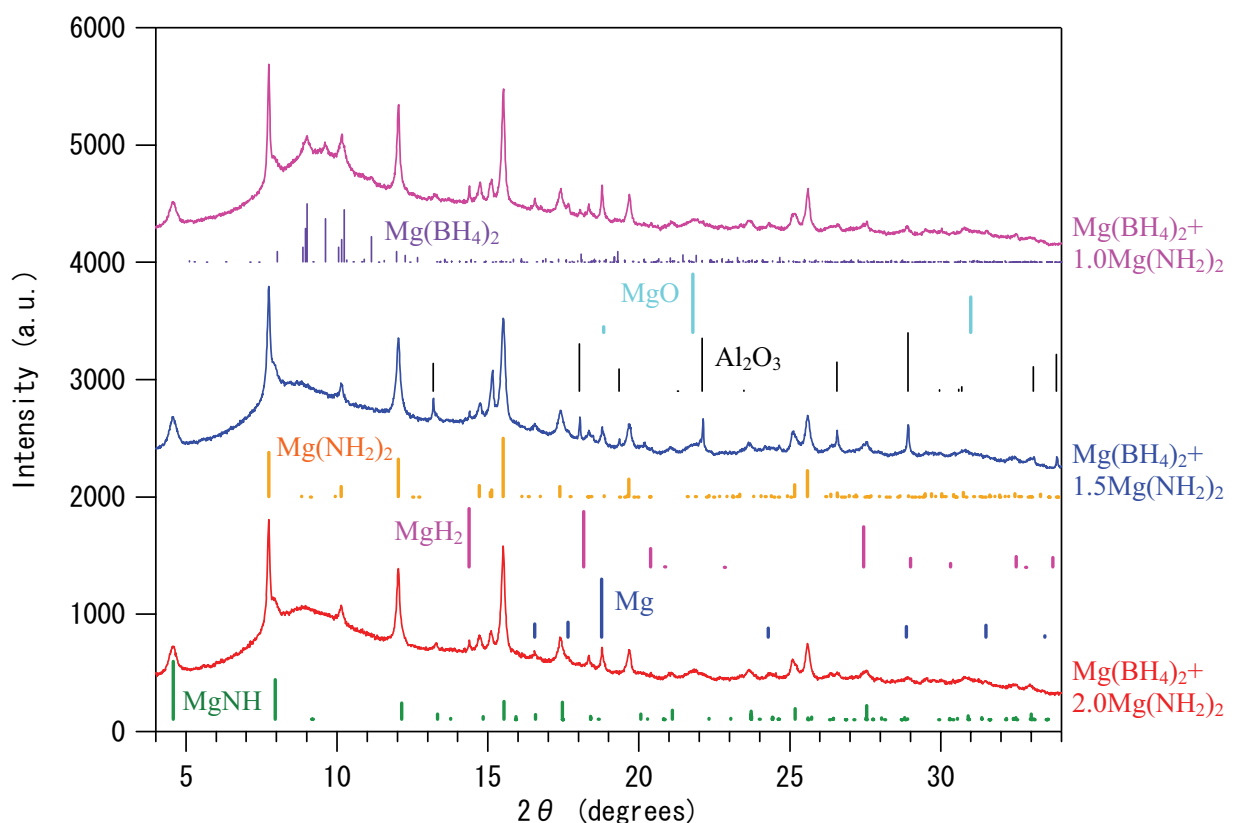


図 1. ボールミリング後 (水素放出前) の X 線回折パターン ( $\lambda=0.8\text{Å}$ )  
(図中の棒印は結晶相のピーク位置と強度を示す.)

ボールミリングにより  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  は微粒化または非晶質化する傾向にある。  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  の多い試料  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$   $n=1$  ではブロードになった  $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  の回折ピークが観測可能であるが、  $n=1.5, 2$  の試料では回折ピークは見られない。一方、  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  はボールミリング中に、一部が  $\text{MgNH}$  に変化している。その他に各試料には微量の  $\text{MgH}_2$ 、  $\text{Mg}$  および  $\text{MgO}$  が含まれている。  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は乳鉢から混入したと思われる不純物である。

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2 + n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  混合系ではボールミリングによる複合化合物の生成は認められず、この点で  $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$  を生成する  $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$  混合系と大きく異なっている。

#### ・水素放出後の結晶構造

水素雰囲気中  $300^\circ\text{C}$  で水素放出した各試料の X 線回折パターンを図 2 に示す。

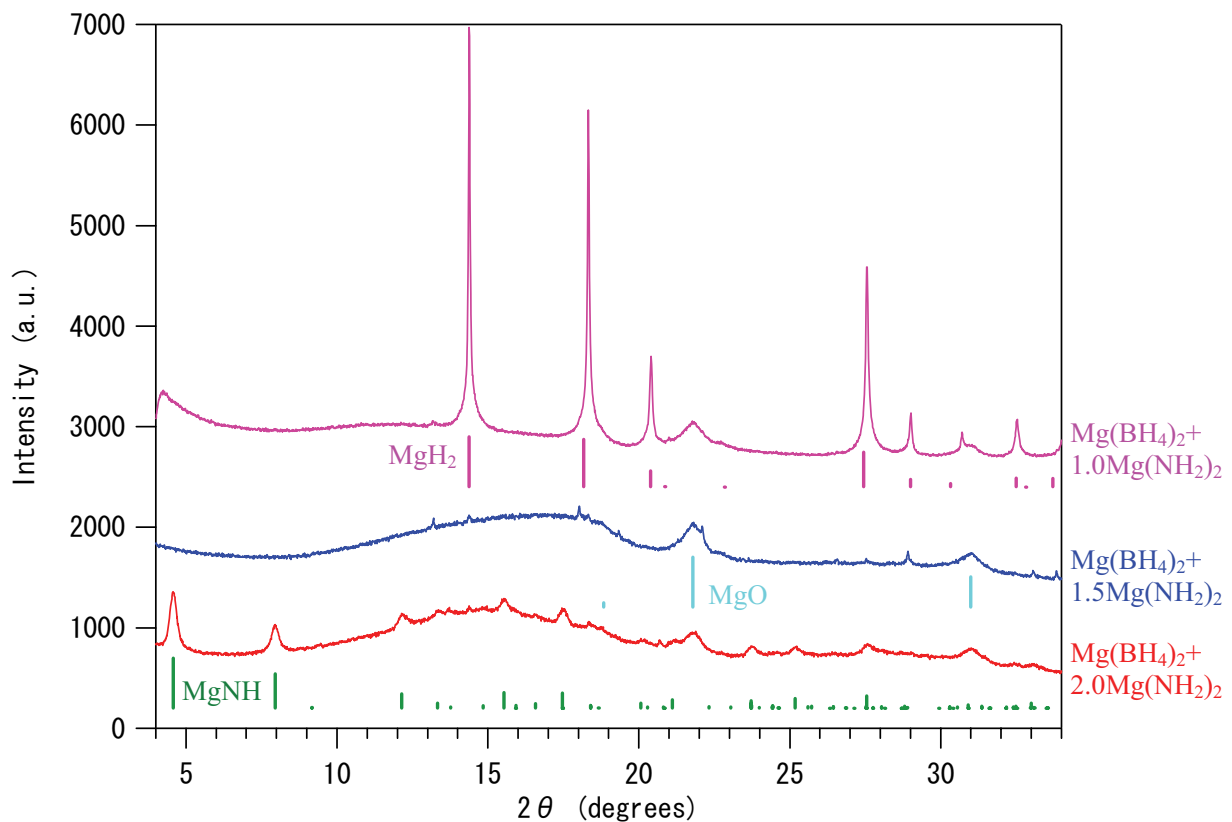
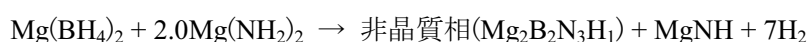
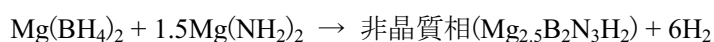


図 2. 水素中  $300^\circ\text{C}$  水素放出後の X 線回折パターン ( $\lambda=0.8\text{\AA}$ )  
(図中の棒印は結晶相のピーク位置と強度を示す.)

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$  と  $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  の混合比によって水素放出後の生成相が異なり、混合比 1:1 では  $\text{MgH}_2$ 、1:2 では  $\text{MgNH}$  の回折ピークがそれぞれ観測され、さらに 1:1.5 と 1:2 については  $2\theta=10^\circ\sim 20^\circ$  の範囲に非晶質相によるハローが観測された。リートベルト解析では結晶相と非晶質相の比率が不明であるために、水素放出反応機構を推定するのは困難であるが、非晶質相の組成と各イオンの電荷 ( $\text{Mg}:2+$ ,  $\text{B}:3+$ ,  $\text{N}:3-$ ,  $\text{H}:1-$  または  $\text{H}:1+$ ) のバランスから推定すると以下のような反応式が考えられる。



この反応式の妥当性については、放出水素量の測定や生成相の組成分析などから明らかにしていく必要がある。

#### 【今後の課題】

今後はラマン測定などにより非晶質相の解析を進め、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2+n\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$  混合系の構造変化と水素放出特性との関係解明が必要である。

#### 【参考文献】

- [1] Y. Nakamori, G. Kitahara, S. Orimo, J. Power Sources 138 (2004) 309-312
- [2] Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Appl. Phys. A80 (2005) 1-3
- [3] M. Aoki, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, Appl. Phys. A80 (2005) 1409-1412
- [4] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Ninomiya, Y. Nakamori, S. Orimo, Appl. Phys. A83 (2006) 277-279
- [5] K. Chłopek, C. Frommen, A. Léon, O. Zabara, M. Fichtner, J. Mater. Chem., 17 (2007) 3496-3503