

錯体系水素貯蔵材料の結晶構造解析

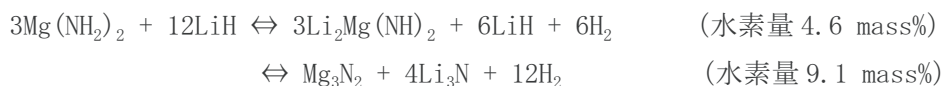
実験責任者所属機関及び氏名：(株)豊田中央研究所 則竹達夫

共同実験者：(株)豊田中央研究所 青木正和, 野崎洋, 妹尾与志木, 砥綿真一
東北大学金属材料研究所 中森裕子, 折茂慎一

[目的]

エネルギー・環境問題に対応するため水素エネルギーの利用が社会的に期待されている。自動車においても水素を燃料とする燃料電池車の開発・普及が重要課題となっている。燃料電池車の普及には、軽量で高容量の水素貯蔵材料の開発が不可欠である。最近、 LiBH_4 や LiNH_2 など軽元素からなる錯体水素化物が、重量あたりの水素量が多いため新しい水素貯蔵材料として注目されている¹⁾。これらの錯体水素化物は、熱分解反応により水素放出は可能であるが水素吸蔵反応は起こりにくいことや、反応温度が高いといった性質がある。このため実用的な材料とするには水素吸蔵・放出の可逆性が課題となっているが、1997年に触媒を添加した NaAlH_4 系²⁾で、次いで2002年には $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ 系³⁾で可逆的な反応が報告された。さらに $\text{LiNH}_2\text{-LiH}$ 系よりも水素吸蔵・放出量の多い $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ 系^{4,7)}が見つかり、車載可能な水素貯蔵材料として錯体水素化物は現在最も期待されている。

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2\text{-LiH}$ 系では最大 9.1mass%の水素の吸蔵・放出が可能である⁴⁾が、水素中での水素化特性評価 (PCT 測定) では吸蔵・放出量はその約半分程度となる⁸⁾。これは以下の反応式で示すように Mg-Li 複合相 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ が生成して、窒化物までは反応が進まないためと推定される。



複合相 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ の結晶構造はまだ知られていない。また、水素吸蔵・放出の反応過程、特に可逆性のメカニズムも明らかになっていない。そこで、水素の吸蔵・放出にともなう結合状態・構造変化の解明を目的として、 Mg-Li 複合相の結晶構造解析を行なった。

[実験]

試料： 金属 Li , Mg を窒化して作製した窒化物粉末 Li_3N , Mg_3N_2 をモル比 4 : 1 で混合し、1 時間 Ar 雰囲気下でボールミリングした。PCT 測定装置 (鈴木商館製) により温度 250°C 水素圧 9.5MPa で水素化し $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+12\text{LiH}$ を生成した。その後水素圧 0.06MPa まで水素放出過程の PCT 特性評価を行なった。他に、 MgH_2 と NH_3 から合成された $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 粉末と市販試薬 LiH を、 $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+12\text{LiH}$ となるように混合し、水素雰囲気下で 1 時間ボールミリングした試料についても同様の評価を行なった。

水素化後の水素圧 9.5MPa (条件 A), プラトー後の水素圧 6MPa (条件 B), 水素放出

後の水素圧 0.06MPa (条件 C) で PCT 測定を止めて室温に戻した. この 3 条件で Ar 雰囲気
のグローブボックス中で試料を取出し, 外径 0.3mm φ ガラスキャピラリーに挿入し, 端をエ
ポキシ系接着剤で封じて X 線測定用試料とした.

測定: ビームライン BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラにより, 入射 X 線波長 1.0
Å, 試料温度室温で粉末 X 線回折測定した.

解析: 未知構造である $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相や $\text{Li}_4\text{Mg}_3(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_4$ 相は, 結晶構造解析の手順(回
折ピークの指数付け→消滅則の判定→原子位置の推定→構造精密化)に従って解析し, 最
終的にリートベルト解析 (プログラム RIETAN) により結晶構造を決定した.

[結果]

$3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+12\text{LiH}$ の水素放出後 (温度 250°C, 水素圧 0.06MPa) のリートベルト解析パ
ターンを図 1 に示す. 250°C 水素放出過程での PCT 測定結果を図 2 に示す⁸⁾. 条件 A, B, C
における水素放出量から組成を推定すると, 水素放出の反応式は以下のように表される.

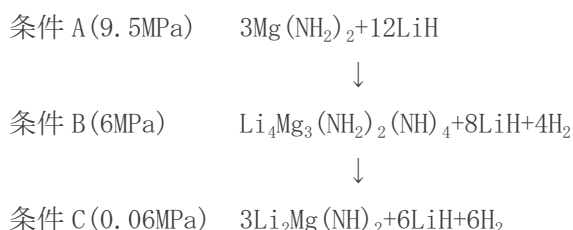


図 1 において主成分である $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 結晶相は解析の結果, 格子定数 $a=9.789(1)$,
 $b=4.993(1)$, $c=5.201(1)$ Å の斜方晶, 空間群 $Iba2$ (No. 45) であることがわかった. この結
晶構造 (図 3) は, Li_2NH (立方晶, 逆 CaF_2 型) 構造を a 軸方向に 2 倍にしたような構造で,
陽イオンサイトに Li^+ と Mg^{2+} が, 陰イオンサイトには $\{\text{NH}\}^{2-}$ が入っている. Li^+ , Mg^{2+} の周り
には $\{\text{NH}\}^{2-}$ が四面体型に配位し, 逆 CaF_2 型構造の 8 つある陽イオンサイトを Li^+ と Mg^{2+} が 2:1
の比率で占有している構造である. イミドイオン $\{\text{NH}\}^{2-}$ の水素原子位置は解析できていない
が, Li_2NH 結晶⁹⁾と同様に, 窒素原子の周りの複数の水素サイトを無秩序に占有していると
推定される.

同様に条件 B (プラトー後, 水素圧 6MPa) で取出した試料の解析から, $\text{Li}_4\text{Mg}_3(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_4$
の結晶は正方晶で, 格子定数 $a=5.147(1)$, $c=9.583(1)$ Å, 空間群 $I42m$ (No. 121) であると決
定した. $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 結晶と同様な Li_2NH (立方晶, 逆 CaF_2 型) 構造を c 軸方向に 2 倍にした
ような構造である (図 4, 水素原子位置は推定である). 陽イオンサイトの占有率は
 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ と異なり, 8 つある陽イオンサイトのうちの 6 サイトを Li^+ と Mg^{2+} が 4:3 の比率で
占有している.

条件 A (水素放出前, 水素圧 9.5MPa) の $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 相は既知構造で, 格子定数 $a=10.439(1)$,
 $c=19.961(2)$ Å, 正方晶, 空間群 $I4_1/acd$ (No. 142) である. 図 5 に単位格子の 1/8 の大きさ
のサブユニット $a'=5.220$, $c'=9.981$ Å の原子配列を示した. $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 結晶も逆 CaF_2 型構造
に類似しており, 8 つある陽イオンサイトの 2 つを Mg^{2+} が占有し, 陰イオンサイトにはアミ
ドイオン $\{\text{NH}_2\}^-$ が入った構造である.

水素放出過程での Mg-Li 複合相の格子体積変化を PCT 線図と合わせて図 2 に示した。Mg(NH₂)₂ から Li₄Mg₃(NH₂)₂(NH)₄ になることにより 6.7% 格子体積が減少し、その後 Li₂Mg(NH)₂ まではわずかに (0.2%) 増加する。

今回の結晶構造の解析結果から、Mg(NH₂)₂-LiH 系では Mg-Li 複合相を形成して水素放出していくことがわかった。Mg-Li 複合相はいずれも逆 CaF₂ 型に類似した構造であることから、Mg(NH₂)₂ の N 原子はほとんど変位することなく H 原子が抜けてアミドからイミドに変わり、電荷バランスを保つように LiH から Li が拡散して逆 CaF₂ 型の陽イオンサイトに入ってくる反応過程が考えられる。水素放出のメカニズムをまとめると以下ようになる。

- (1) Mg(NH₂)₂ 結晶のアミドイオン {NH₂}⁻ から H⁺ が抜けてイミドイオン {NH}²⁻ となる。
- (2) LiH 結晶では Li⁺ と H⁻ ができる。
- (3) H⁺ が Mg(NH₂)₂ 結晶の外へ、Li⁺ が Mg(NH₂)₂ 結晶中に拡散してきて電荷バランスを保つ。
- (4) Mg(NH₂)₂ 結晶から出てきた H⁺ と LiH 結晶の H⁻ から H₂ が生成し水素放出される。

水素吸蔵反応は、Mg(NH₂)₂ への Li の拡散による水素放出反応の逆反応、すなわち Li₂Mg(NH)₂ からの Li 拡散による Mg(NH₂)₂ と LiH の生成反応と推定される。Mg(NH₂)₂-LiH 系における水素吸蔵・放出の可逆性の要因は、Mg および Li のイミド・アミド相の構造類似性と Li 拡散速度 (LiH の反応性) にあると考えられる。

[今後の展開]

SPring-8 の強力な X 線源を利用することにより、Mg(NH₂)₂-LiH 系の複合相の結晶構造を解析することができた。今後、水素原子位置も精密化できるようにさらに精度を上げた解析が必要である。実用化に向けて Mg(NH₂)₂-LiH 系の課題は、反応温度を下げる、反応速度を速める、水素量の増加などであり、今回の反応過程の解析結果をもとに、元素置換や触媒添加さらには新規な混合系の探索を検討していく予定である。

[参考文献]

- 1) L. Schlapbach, A. Züttel, Nature **414** (2001) 353
- 2) B. Bogdanović, M. Schwickardi, J. Alloys Compd. **253-254** (1997) 1
- 3) P. Chen, Z.T. Xiong, J.Z. Luo, J.Y. Lin, K.L. Tan, Nature **420** (2002) 302
- 4) Y. Nakamori, G. Kitahara, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Appl. Phys. **A80** (2005) 1
- 5) Z.T. Xiong, G.T. Wu, J.J. Hu, P. Chen, Adv. Mater. **16** (2004) 1522
- 6) W. Luo, J. Alloys Compd. **381** (2004) 284
- 7) T. Ichikawa, K. Tokoyoda, H. Leng, H. Fujii, J. Alloys Compd. **400** (2005) 245
- 8) M. Aoki, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Towata, S. Orimo, J. Alloys Compd. (to be submitted)
- 9) T. Noritake, H. Nozaki, M. Aoki, S. Towata, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, J. Alloys Compd. **393** (2005) 264

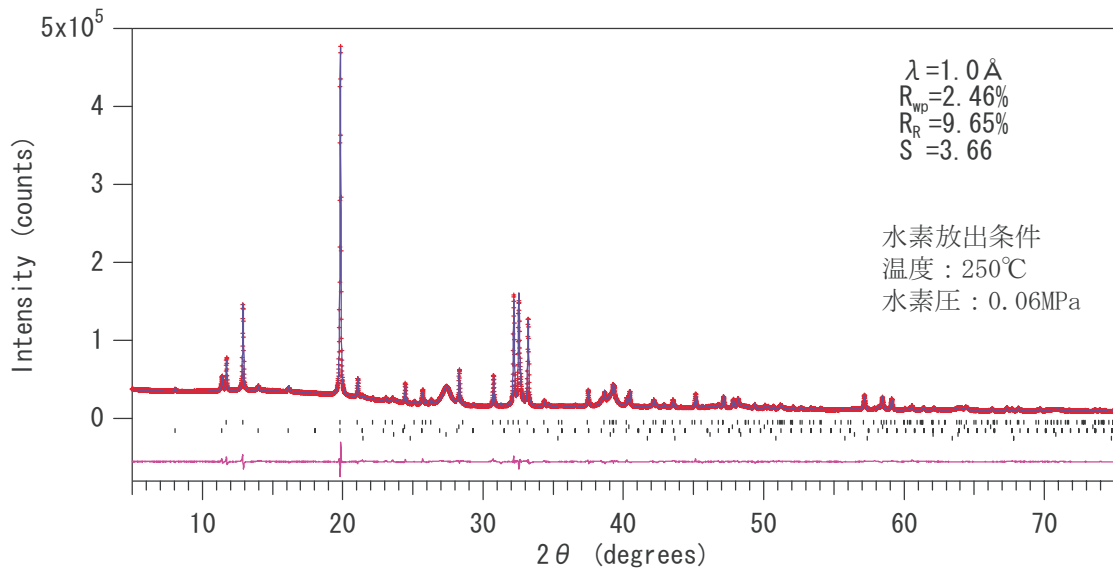


図1. $3\text{Mg}(\text{NH}_2)_2+12\text{LiH}$ の水素放出後のリートベルト解析パターン

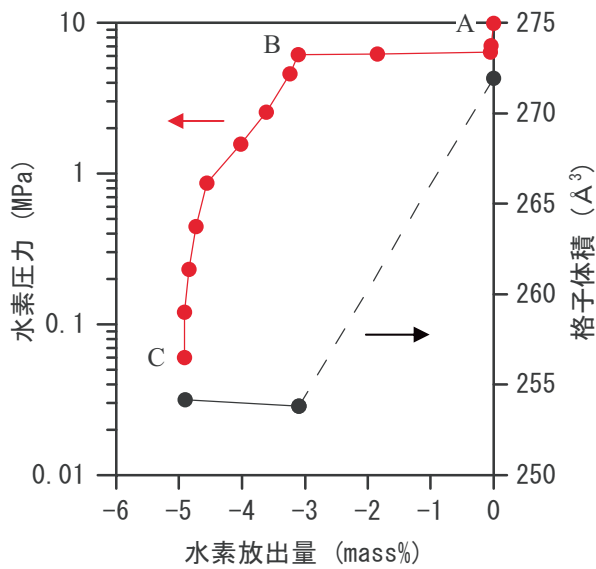


図2. PCT 測定結果と格子体積変化

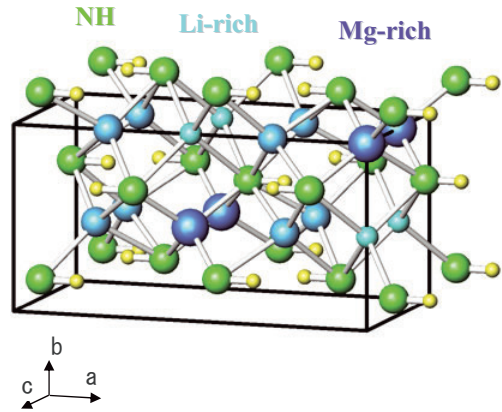


図3. $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ の結晶構造図

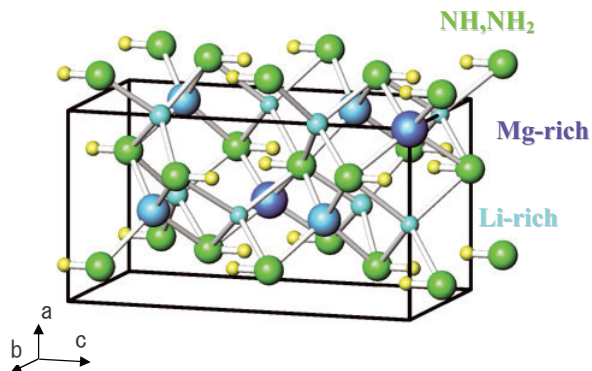


図4. $\text{Li}_4\text{Mg}_3(\text{NH}_2)_2(\text{NH})_4$ の結晶構造図

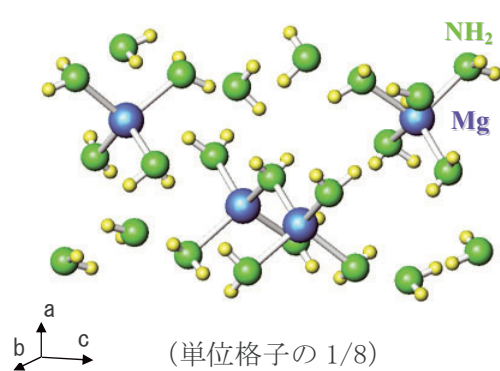


図5. $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ の結晶構造図