

戦略活用プログラム課題利用報告書

1. 課題番号

2005B0899

2. 課題名

新規軽量水素化合物の原子・電子構造と水素貯蔵機能との相関

3. 実験責任者所属機関及び氏名

所属：株式会社本田技術研究所

氏名：有賀 恭一

4. 使用ビームライン

BL19B2

5. 実験結果

Mg-Ni 系では、メカニカル・ミリング法により、 $Mg : Ni = 1 : 1$ において非晶質構造 MgNi が生成し、その最大水素量は 2.2 mass% ($MgNiH_{1.9}$) である[1]。この水素-金属比は $H/M = 1.0$ であり、B2 (規則化した bcc) 型構造を有する $TiFeH_2$ などの金属水素化物に広く成立する値である。非晶質構造 MgNi の水素は、主に $[2Mg_2Ni]$ で表される四面体サイトを占有し、脱水水素化温度は Ar 雰囲気においておよそ 373 K である。この特異的な水素化特性は、B2 型構造に類似した短距離秩序の存在に起因する。

一方、いくつかの 3 元水素化物は ABH_3 で表されるペロブスカイト構造を示す。この水素化物の金属元素は B2 型規則構造を形成し、水素-金属比 ($H/M = 1.5$) は B2 型構造を有する水素化物よりも 50% 高いため、水素貯蔵機能が期待される。これまでに、ペロブスカイト構造を有する水素化物の生成可能領域は、Goldschmidt の許容因子などを用いて、構成元素のイオン半径などの幾何学的な条件によって説明されてきた[2]。また、最近、ペロブスカイト構造を有する水素化物 $CaNiH_3$ の生成が中性子回折によって実験的に確認された[3]。しかし、その結合性や水素化特性は明らかになっていない。したがって、高輝度 X 線回折と MEM/Rietveld 法により[4]、 $CaNiH_3$ の電子密度分布に関する解析を行った。

粉末状の CaH_2 (99.99%、Sigma-Aldrich 社製) と Ni (99.5%、CERAC 社製) とを $Ca : Ni = 1 : 1$ となるよう混合した。この混合粉末を、遊星型ボールミル (Fritsch P7、自公転 400 rpm) を用いて、室温、1.0 MPa の高純度水素雰囲気にて、80 h のミリング処理を施した。さらにその後、673 K、5.0 MPa の高純度水素雰囲気にて、120 h の熱処理を行い、測定試料とした。回折測定は、室温にて、波長 $\lambda = 0.0798$ nm の X 線を使用した。測定

範囲は $2\theta = 10.0 \sim 75.0^\circ$ であり、RIETAN および PRIMA により解析した。

CaNiH_3 の Rietveld 解析パターンを図 1 に示す。解析の信頼性因子は、 $R_{\text{wp}} = 1.51\%$ 、 $R_1 = 0.29\%$ 、 $S = 1.63\%$ であった。この解析から、 CaNiH_3 の結晶構造は、格子定数が $a = 0.355106(4) \text{ nm}$ の立方晶ペロブスカイト構造と同定された。 CaNiH_3 では、水素原子は Ca よりも Ni に近接した 3d サイトを占有している。図 2 に、MEM によって解析され、VENUS により描かれた CaNiH_3 の電子密度分布を示す。水素と Ni の電子密度分布が一部重なっているが、水素は陰イオン、Ca と Ni は陽イオンとなっており、イオン結合性の水素化物を形成していると考えられる。今回明らかになったペロブスカイト構造水素化物の電子構造は、次世代燃料電池用の水素貯蔵材料を創製するにあたり非常に重要な結果であり、燃料電池技術の発展に大いに貢献できるものと考えられる。

参考文献

- [1] S. Orimo, K. Ikeda, H. Fujii, S. Saruki, T. Fukunaga, A. Züttel and L. Schlapbach, *Acta Mater.*, **46** (1998) 4519.
- [2] K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Mater.*, **53** (2005) 3453.
- [3] T. Sato, D. Noréus, H. Takeshita and U. Häussermann, *Solid State Chem.*, **178** (2005) 3381.
- [4] F. Izumi and T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198.

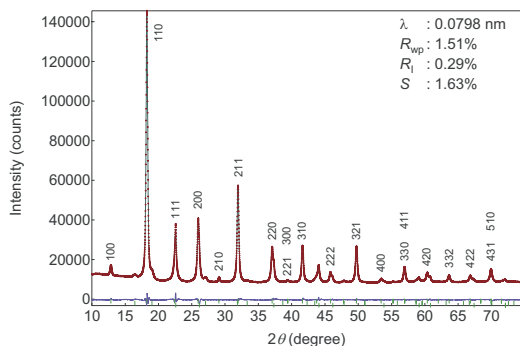


図 1. CaNiH_3 の Rietveld 解析パターン

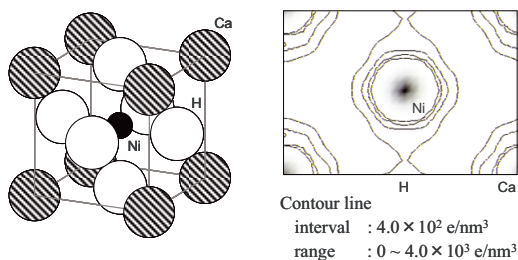


図 2. CaNiH_3 の結晶構造と(110)面の電子密度分布