

軽元素系水素貯蔵材料の精密構造解析

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，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】

軽元素系水素化物は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の研究が最近盛んになっている。特に、 LiBH_4 は水素含有量(18.5mass%)が多く注目されているが、熱的に安定で実用的な材料とするには水素放出温度が高いという課題がある。この課題を克服するため元素置換、触媒添加など様々な研究がなされている。最近、 LiBH_4 と LiNH_2 を混合することによって水素放出温度が低温化することが報告された¹⁻³⁾。さらに LiBH_4 と LiNH_2 をボールミリングすると混合比率によって新規な水素化物 Li_2BNH_6 、 $\text{Li}_3\text{BN}_2\text{H}_8$ 、 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ が生成することもわかってきた^{4,5)}。そこでさらなる特性の改善をめざして、この $\text{LiBH}_4+\text{LiNH}_2$ 混合系にもう一成分 NaNH_2 を加えることによって反応性・安定性がどのように変化するかを研究した。今回はまずこの $\text{LiBH}_4+\text{LiNH}_2+\text{NaNH}_2$ 混合系でボールミリングにより生成する結晶相の構造解析を行なった。

【実験】

LiBH_4 、 LiNH_2 、 NaNH_2 の試薬(いずれもAldrich製、純度>95%)をAr雰囲気中でボールミリングすることにより以下の4組成の試料を作製した。

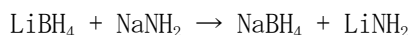
試料 No. 1	$2\text{LiBH}_4 + 3\text{LiNH}_2 + \text{NaNH}_2$
試料 No. 2	$2\text{LiBH}_4 + 2\text{LiNH}_2 + \text{NaNH}_2$
試料 No. 3	$2\text{LiBH}_4 + \text{LiNH}_2 + \text{NaNH}_2$
試料 No. 4	$2\text{LiBH}_4 + \text{NaNH}_2$

放射光粉末 X 線回折は室温で X 線波長 0.8\AA 、 $2\theta = 3\sim 73^\circ$ 、ステップ間隔 0.01° で測定した。結晶構造解析はリートベルト法(プログラム RIETAN)により行なった。

【結果】

各試料の X 線回折パターンを図 1 に、試料 No. 1： $2\text{LiBH}_4+3\text{LiNH}_2+\text{NaNH}_2$ のリートベルト解析パターンを図 2 に示す。この試料 No. 1 には、 NaBH_4 、 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 、 LiNH_2 、 Li_2O と微量の不純物を含んでいる。不純物は Fe と Si_3N_4 で、ボールミリング装置や混合時に使用した Si_3N_4 製乳鉢から入ったと思われる。リートベルト解析により、試料中の $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ 、 NaBH_4 、 LiNH_2 、 Li_2O の相比率はそれぞれ 65、22、6、7mass% (41、32、13、14mol%)であった。 NaBH_4 の生成

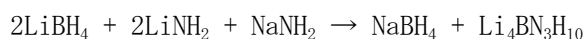
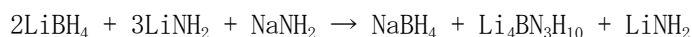
は、ボールミリングにより LiBH_4 と NaNH_2 の間で次式のイオン交換反応が起きていると考えられる。



ボールミリングにより LiBH_4 と LiNH_2 は反応して以下のような複合水素化物を生成する⁴⁾。



イオン交換反応と複合化反応により、 $2\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + \text{NaNH}_2$ 混合系 ($n=0, 1, 2, 3$) のボールミリングによる反応は以下になると予想される。



試料 No. 1, No. 2 ではこの反応式に従った化合物相が生成している。リートベルト解析による各相の相比率は、 LiNH_2 が少なく Li_2O が多い結果となっている。これは原料の LiNH_2 試薬に不純物として Li_2O が含まれていたか、試料作製中に Li_2O が生成した影響と思われる。試料 No. 3, No. 4 では未同定ピークがあり、予想していない反応が起きている可能性がある。

【今後の展開】

今回の研究により、 $2\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + \text{NaNH}_2$ 混合系 ($n=0, 1, 2, 3$) ではボールミリングによりイオン交換反応と複合化反応が起きていることが明確になった。今後、この系の脱水素化過程における反応や構造変化を研究する予定である。また $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ の結晶構造について、単結晶 X 線回折⁶⁾、粉末中性子回折⁷⁾ による結果が最近報告されており今回の解析結果と比較検討する必要がある。

【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) Y. Nakamori, A. Ninomiya, G. Kitahara, M. Aoki, T. Noritake, K. Miwa, Y. Kojima, S. Orimo, J. Power Sources **155** (2005) 447-455
- 3) F. Pinkerton, G. Meisner, M. Meyer, M. Balogh, M. Kundrat, J. Phys. Chem. Lett. **109** (2005) 6-8
- 4) T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Ninomiya, Y. Nakamori, S. Orimo, Appl. Phys. **A83** (2006) 277-279
- 5) G. Meisner, M. Scullin, M. Balogh, F. Pinkerton, M. Meyer, J. Phys. Chem. B **110** (2006) 4186-4192
- 6) Y. Filinchuk, K. Yvon, G. Meisner, F. Pinkerton, M. Balogh, Inorg. Chem. **45** (2006) 1433-1435
- 7) P. Chater, W. David, S. Johnson, P. Edwards, P. Anderson, Chem. Commun. (2006) 2439-2441

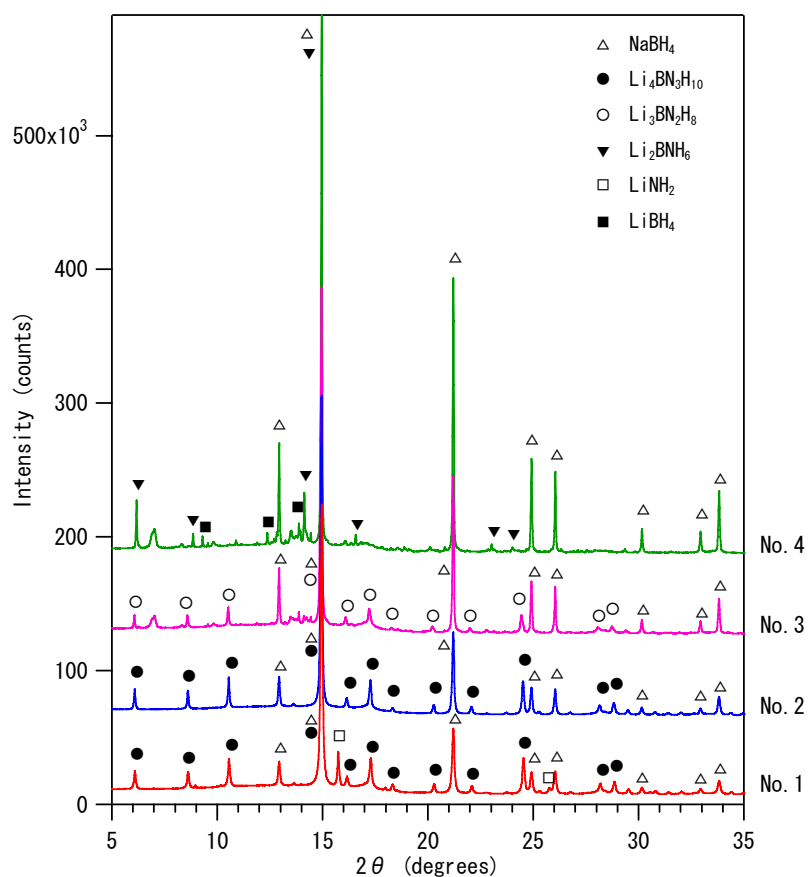


図1. 各試料のX線回折パターン (波長 $\lambda = 0.8017 \text{ \AA}$)

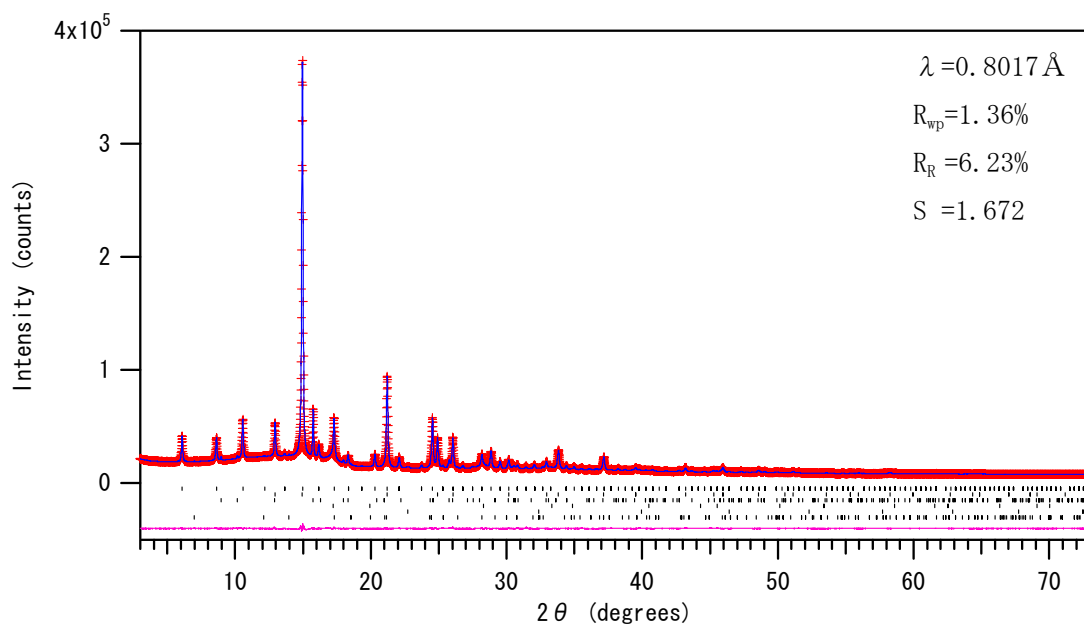


図2. 試料 No. 1 のリートベルト解析パターン