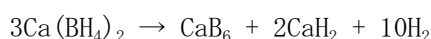


ホウ素系水素貯蔵材料の精密結晶構造解析

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】

燃料電池車用の水素貯蔵材料として、重量および体積あたりの水素量が多い材料の開発が求められている。LiBH₄ (水素量 18.5mass%) , Mg(BH₄)₂ (水素量 14.9mass%) , Ca(BH₄)₂ (水素量 11.6mass%) などのホウ素系水素化合物は重量あたりの水素量が多く、新たな高容量水素貯蔵材料として注目されている¹⁾。これらの化合物は熱分解により水素を放出することができるが、放出温度が高いという課題がある。そこで種々のボロハイドライド M(BH₄)_n (M: 金属元素) について、第一原理計算による構造安定性などの理論的解析から水素を放出しやすい物質の探索を行なった。その結果、Ca(BH₄)₂ の水素放出反応は次式で表され、反応生成熱ΔH は 32kJ/molH₂ と予測された²⁾。



生成熱ΔH=32kJ/molH₂ は室温付近での水素放出が期待できる値である。この反応式による放出水素量は 9.6mass% と多く、Ca(BH₄)₂ は新たな水素貯蔵材料の可能性がある。しかし実際には、相変化や中間相の生成などがあり水素放出反応は複雑である。そこで、ホウ素系水素化合物における水素放出特性の向上を目的として、Ca(BH₄)₂ の結晶構造・結合状態の解析を行なった。

【実験】

・試料作製 市販の試薬 Ca(BH₄)₂·2THF (Aldrich 製) を熱処理 (160°C, 10hr, 真空排気中) することにより溶媒成分 THF (tetrahydrofuran, C₄H₈O) を放出させ、Ca(BH₄)₂ 粉末試料を作製した。X線測定のため、粉末試料を直径 0.3mm φ の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止した。Ca(BH₄)₂ は空気中では変化してしまうため、試料作製の操作は Ar ガスのグローブボックス中 (露点: -90°C 以下) で行なった。

・X線回折測定 ビームライン BL02B2 の大型デバイ・シェラーカメラ (カメラ半径: 286.5mm) により以下の条件で粉末 X線回折測定を行なった。

X線波長 : 0.8018 Å 強度検出 : イメージングプレート (分解能 : 50 μm)
測定範囲 : 2θ = 3~73° データ間隔 : Δ2θ = 0.01°
試料温度 : 27°C, 160°C 露出時間 : 60min (27°C) , 100min (160°C)

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】

・リートベルト解析 室温 (27°C) で測定した $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 粉末試料のリートベルト解析パターンを図 1 に示す. 試料には, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相の他にわずかに $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 高温相と未同定相が含まれている. 未同定相は $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相を長時間保存した後の試料に見られる相で, 格子定数 $a=8.200(1)$, $b=5.837(1)$, $c=11.851(2)$ Å の斜方晶である. 組成は酸素が加わったり水素が抜けたりしている可能性もあるが, ほぼ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ と推定される. そこで室温相, 高温相, 未同定相をそれぞれ $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$, $\gamma\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$ と名づけた. リートベルト解析による相定量の結果は, $\alpha\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$: 91.8wt%, $\beta\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$: 0.7wt%, $\gamma\text{-Ca}(\text{BH}_4)_2$: 7.5wt% となった. 最終的に得られたリートベルト解析の信頼性因子は, $R_{\text{wp}}=1.73\%$, $R_{\text{R}}=5.55\%$, $R_{\text{e}}=5.37\%$, $S=1.111$, $R_1(\text{Ca}(\text{BH}_4)_2)=2.50\%$ である.

・ $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の結晶構造 リートベルト解析の結果得られた $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相の結晶構造図を図 2 に示した. H 原子は B 原子の周りで四面体型に配位し, 陰イオンクラスター $\{\text{BH}_4\}^-$ を形成している. B 原子は Ca 原子の周りで八面体型 6 配位, Ca 原子は B 原子の周りで平面三角形 3 配位となっている. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相における Ca 原子と B 原子の配位関係を図 3 に示した. また c 軸方向および(110)面内の原子配列を図 4 に示した. (110)面と平行な陽イオン Ca^{2+} の層と陰イオンクラスター $\{\text{BH}_4\}^-$ の層が交互に積み重なった結晶構造となっている. このことから $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 結晶は, Ca^{2+} と $\{\text{BH}_4\}^-$ がイオン結合した結晶であると考えられる.

高温 (160°C) での測定により, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相は 160°C では高温相に相変化していることがわかった. リートベルト解析の結果, 高温相は正方晶, 空間群 $P4_2/\text{mmn}$ (No. 136), 格子定数 $a=6.9545(9)$, $c=4.3713(6)$ Å, Ca^{2+} と $\{\text{BH}_4\}^-$ がルチル型に配列した結晶構造である. 室温相の(110)面は高温相の(101)面と対応しており, 相変化はその面内の原子配列が変化して起きると思われる.

【今後の展開】

水素放出前の $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相と高温相の結晶構造を決定することができた. 今後, 水素放出過程で生成する中間相の結晶構造を解析し, $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の水素放出機構を解明していく予定である.

【参考文献】

- 1) Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H. Li, N. Ohba, S. Orimo, S. Towata and A. Züttel, Phys. Rev. **B74**, (2006) 045126
- 2) K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, N. Ohba, Y. Nakamori, S. Towata, A. Züttel and S. Orimo, Phys. Rev. **B74**, (2006) 155122

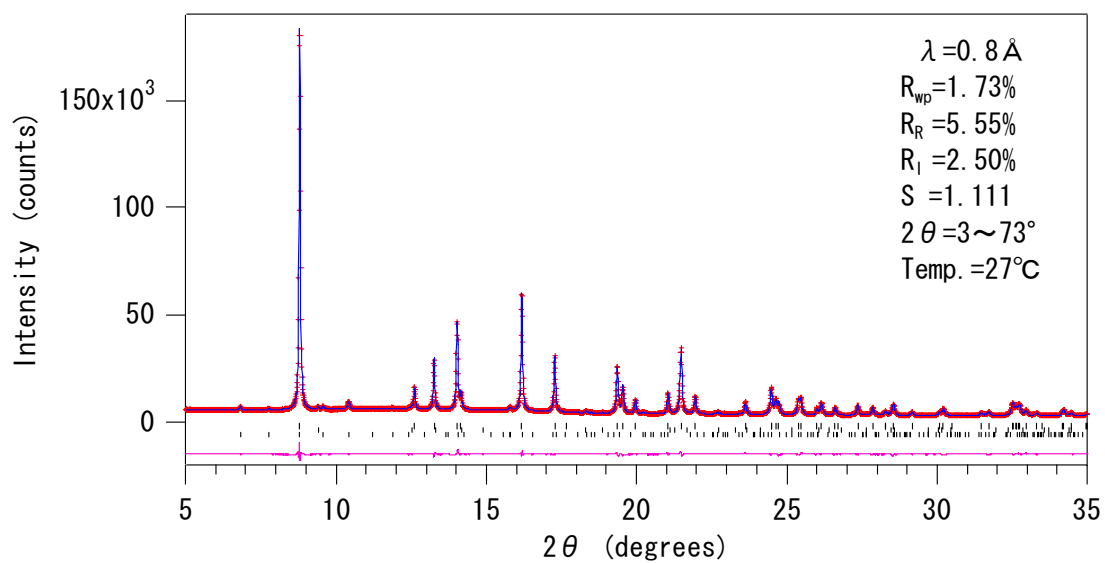


図 1. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 試料 (27°C) のリートベルト解析パターン

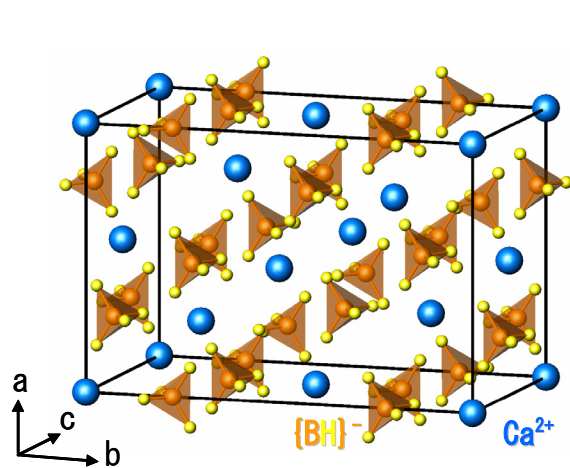


図 2. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相の結晶構造図

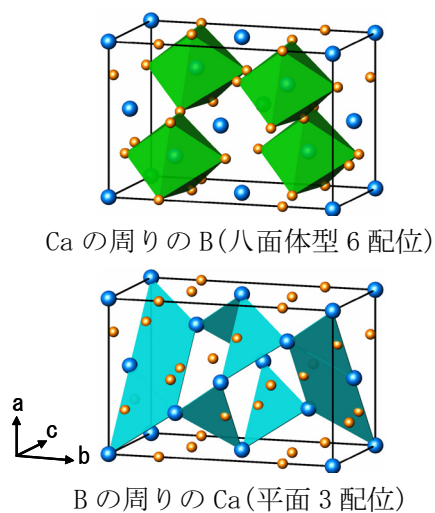


図 3. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相の配位関係

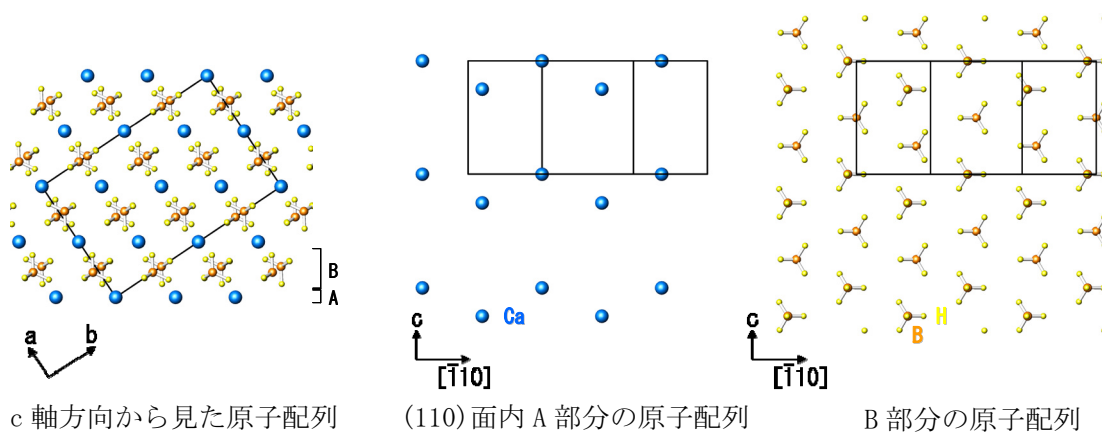


図 4. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ 室温相の c 軸方向および(110)面内の原子配列