

混合錯体水素化物の水素放出反応における結晶構造変化の解析 Analysis of Crystal Structure Changes in the Dehydrogenation Reaction of Mixed Complex Hydrides

則竹 達夫^a, 青木 正和^a, 松本 満^a, 蒲沢 和也^a, 砥綿 真一^a, 李 海文^b, 折茂 慎一^b
Tatsuo Noritake^a, Masakazu Aoki^a, Mitsuru Matsumoto^a, Kazuya Kamazawa^a, Shin-ichi Towata^a,
Hai-Wen Li^b, Shin-ichi Orimo^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b東北大学金属材料研究所

^aToyota Central R & D Labs., Inc., ^bInstitute for Materials Research, Tohoku University

高容量水素貯蔵材料として期待される $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) 混合系の水素放出反応 (200°Cで約 10mass%放出) に伴う結晶構造変化を解析した。水素放出前は Li_2BNH_6 と $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ の共存状態, 水素放出後は Li_3BN_2 および非晶質相となる。 CoCl_2 は水素放出前に微粒化し触媒として水素放出反応を促進させている。 Li_3BN_2 は Li^+ と $\{\text{BN}_2\}^{3-}$ からなるイオン結晶である。

キーワード： 水素貯蔵材料, 結晶構造, X線回折

背景と研究目的：

地球環境への関心の高まりから, 自動車産業分野においては温室効果ガス CO_2 を排出しない電気自動車や燃料電池車の普及が期待されている。燃料電池車の開発では, 燃料となる水素をどのように搭載するかが重要な技術的課題となっている。そこで, 高压水素タンク, 液体水素, 吸着材料, 水素吸蔵合金, 有機・無機水素化合物など様々な水素貯蔵技術・材料の研究が進められている。特に, 錯体系水素化物は重量あたりの水素含有量の多いことから, 車載用の新しい水素貯蔵材料として注目されている。金属原子の隙間に水素が侵入する従来の水素吸蔵合金とは異なり, 錯体系水素化物では水素は軽元素 (例えば B, N など) と化学結合している。水素の吸蔵放出には, 化学結合の開裂・生成を伴うため室温付近での作動が困難であり, 錯体系水素化物を実用的な水素貯蔵材料とするには, 反応の可逆性や反応温度の低温化などが課題となっている。そこで水素放出反応の低温化をめざして, 錯体系水素化物を混合・複合化する研究を行ってきた。 $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$ ($n=1,2,3$) 混合系では, LiBH_4 単相よりも 180°C低いおよそ 250°Cで水素放出することを見出した[1]。混合系での水素放出低温化の要因の一つとして, ボールミリング混合により生成する新相の結晶構造が影響していると考えられる。 $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2$ ($n=3$) の場合には, 性質の異なる 2 種類の陰イオン $\{\text{BH}_4\}^-$ と $\{\text{NH}_2\}^-$ を含む結晶相 $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ が生成している[2]。この混合系に CoCl_2 を 5mass%添加すると水素放出反応はさらに低温化

して 200°C で約 10mass% の水素を放出することがわかってきた[3].

そこで今回は、 $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) 混合系における CoCl_2 添加効果、水素放出メカニズムの解明を目的として、水素放出による結晶構造変化を解析した。

実験：

試薬 LiBH_4 , LiNH_2 , CoCl_2 (いずれも Aldrich 製) 粉末を出発原料として、秤量・混合した後、Ar 雰囲気中で 2 時間のボールミリングにより混合試料 $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) を作製した。ボールミリング後の試料は、水素化特性評価装置 (鈴木商館製) により、200°C, 0.1MPa, 24h の条件で水素放出した。放出水素量は約 10mass% であった。試料は大気接触により直ちに水酸化してしまうため、粉末試料を直径 0.3mm 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て X 線回折測定用試料とした。試料作製の操作はすべて Ar ガスで満たされたグローブボックス中 (露点: -90°C 以下) で行なった。

SPring-8 のビームライン BL19B2 の大型デバイ・シェラーカメラにより、X 線波長: 0.8007 Å, 測定範囲: $2\theta = 3 \sim 73^\circ$, 試料温度: 室温 (27°C) の条件で粉末 X 線回折測定を行なった。測定データはリートベルト法 (プログラム: RIETAN) により解析した。

結果および考察：

水素放出前 (ボールミリング後) および 200°C 水素放出後のリートベルト解析の結果を図 1, 2 に示す。解析の信頼性因子 R_{wp} はそれぞれ 2.15%, 1.49% となった。解析した範囲は $2\theta = 3 \sim 73^\circ$ であるが、見やすくするため $2\theta = 5 \sim 35^\circ$ の範囲を図示した。

混合試料はボールミリングにより LiBH_4 と LiNH_2 が反応して $\text{Li}_2\text{BNH}_6 [= \text{Li}_2(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)]$ および $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10} [= \text{Li}_4(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)_3]$ を生成し、水素放出前はこの 2 相の共存状態にある。 Li_2BNH_6 と $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ の相比率はリートベルト解析により 29 : 71mol% となった。添加した CoCl_2 の回折ピークは確認できず、 CoCl_2 は微粒子化していると思われる。

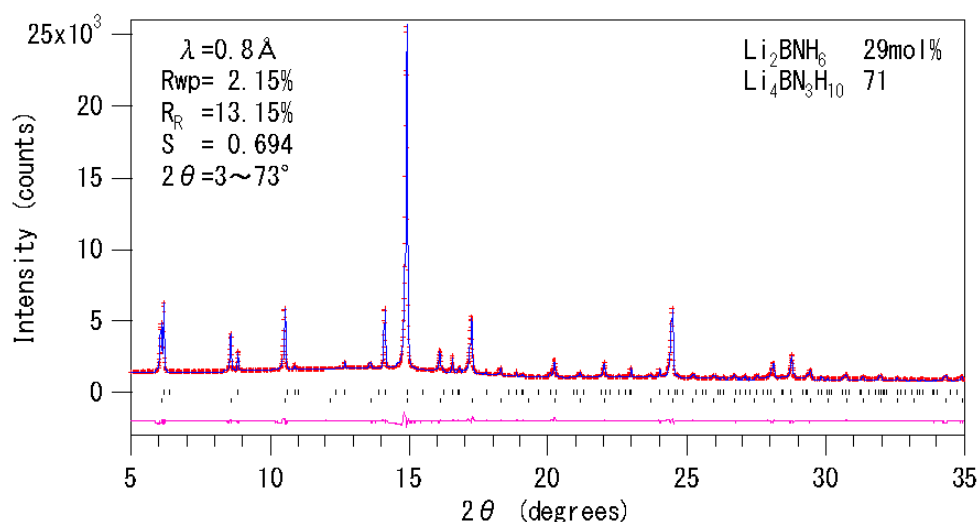


図 1. $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) 水素放出前のリートベルト解析パターン

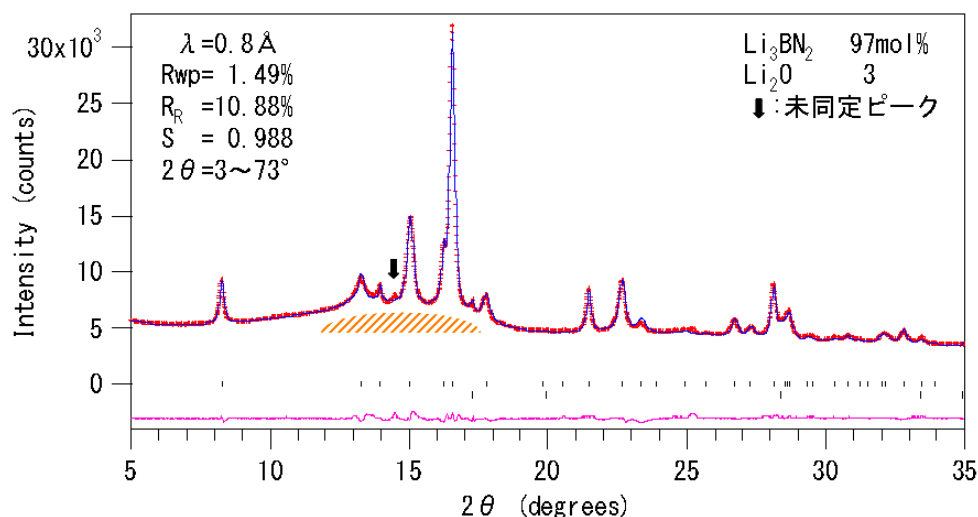


図 2. $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) 水素放出後のリートベルト解析パターン

200°Cでの水素放出反応により Li_2BNH_6 と $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ の回折線は消滅して、 Li_3BN_2 が生成する。反応温度が比較的低いため、 Li_3BN_2 の回折線は反応前の Li_2BNH_6 や $\text{Li}_4\text{BN}_3\text{H}_{10}$ と比較してブロードになっている。図 2 に斜線で示した $2\theta = 10 \sim 20^\circ$ 領域には、ガラスキャピラリーによるバックグラウンドとは異なるハロー強度が認められ、非晶質相が生成していると思われる。その他に、試料中には Li_2O と未同定相 ($2\theta = 14.5^\circ$ のピーク) が少量含まれている。 CoCl_2 と Li-B-N-H との反応生成相は確認できなかった。このことから CoCl_2 はボールミリングにより微粒子となり、触媒として水素放出反応を促進し、低温 (約 200°C) での水素放出を可能にしていると考えられる。

リートベルト解析により得られた Li_3BN_2 の結晶構造データを表 1 にまとめた。図 3 に Li_3BN_2 の結晶構造図を、図 4 に配位構造を図示した。

表 1. Li_3BN_2 の結晶構造データ

組成: Li_3BN_2	原子パラメーター						
結晶系: 正方晶	atom	site	g	x	y	z	$B[\text{\AA}^2]$
空間群: $I4_1/amd$ (No.141)	N	16h	1.0	0.0000	0.2079(1)	0.3442(1)	0.91(2)
格子定数:	B	8e	1.0	0.0000	0.0000	0.3489(2)	1.54(5)
$a=6.5918(9)\text{\AA}$	Li1	8e	1.0	0.0000	0.0000	0.1251(4)	7.3(1)
$c=10.366(1)\text{\AA}$	Li2	16g	1.0	0.2730(2)	0.2730	0.0000	1.17(4)

Li_3BN_2 は生成条件によりいくつかの結晶構造が報告されているが、低温で生成するのは空間群 $I4_1/amd$ (No.141) の相である[4]。この Li_3BN_2 結晶は Li^+ と $\{\text{BN}_2\}^{3-}$ からなるイオン結晶である。 $\{\text{BN}_2\}^{3-}$ は B と N がほぼ直線状に結合し、B-N 結合距離は 1.371 Å、N-B-N 結合角は 175.9° となっている。 Li^+ は 2 種類のサイト Li1 (8e サイト) と Li2 (16g サイト) がある。Li1 は隣接する 2 つの N 原子の

中間に位置し、Li1-N 原子間距離は 1.952 Å である。Li1 の温度因子 B は 7.3 \AA^2 となり、熱振動の振幅が非常に大きい、すなわち結合が弱く動きやすい状態にあると考えられる。Li2 は 4 つの N 原子に囲まれ（四面体型 4 配位）、Li2-N 原子間距離は 2.051, 2.206 Å である。Li₂BNH₆ および Li₄BN₃H₁₀ の結晶構造は、Li の周りに {BH₄}⁻ および {NH₂}⁻ が四面体型 4 配位した構造である[5]。水素放出により {BH₄}⁻ と {NH₂}⁻ から {BN₂}³⁻ が形成され、Li の周りの配位構造も一部変化する。

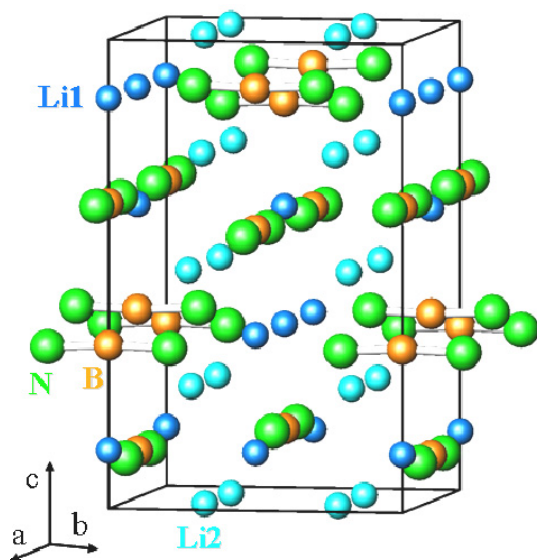


図 3. Li₃BN₂ の結晶構造図

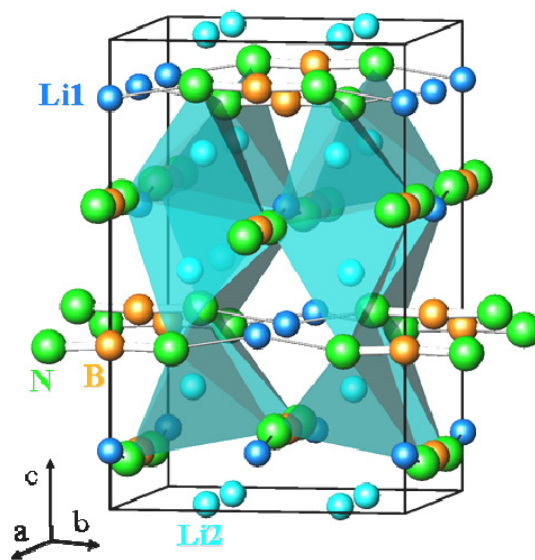


図 4. Li₃BN₂ 結晶 Li の周りの配位構造

今後の課題：

今回、混合試料 $\text{LiBH}_4 + n\text{LiNH}_2 + 5\text{mass}\%\text{CoCl}_2$ ($n \sim 2$) の水素放出による結晶構造変化を測定・解析した。混合比率 n を変えた試料についての測定も行っており、今後は LiBH_4 と LiNH_2 の混合比による水素放出過程の違いを検討する。また測定した試料中に微量ではあるが未同定相が含まれており、その相同定を行なうことで、より精密な結晶構造、 CoCl_2 添加効果を解析する予定である。結晶構造解析結果に基づいて混合系錯体水素化物における水素放出低温化のメカニズムを解明し、新たな高容量水素貯蔵材料の研究・開発を進めていきたい。

参考文献：

- [1] M. Aoki, K. Miwa, T. Noritake, G. Kitahara, Y. Nakamori, S. Orimo, S. Towata, Appl. Phys. A, **80** 1409 (2005).
- [2] T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, A. Ninomiya, Y. Nakamori, S. Orimo, Appl. Phys. A, **83** (2006) 277.
- [3] W. Tang, G. Wu, T. Liu, A. Wee, C. Yong, Z. Xiong, A. Hor, P. Chen, Dalton Trans., **2008** (2008) 2395.
- [4] F. Pinkerton, J. Herbst, J. Appl. Phys., **99** (2006) 113523.
- [5] H. Wu, W. Zhou, T. Udovic, J. Rush, T. Yildirim, Chem. Mater. **20** (2008) 1245.