

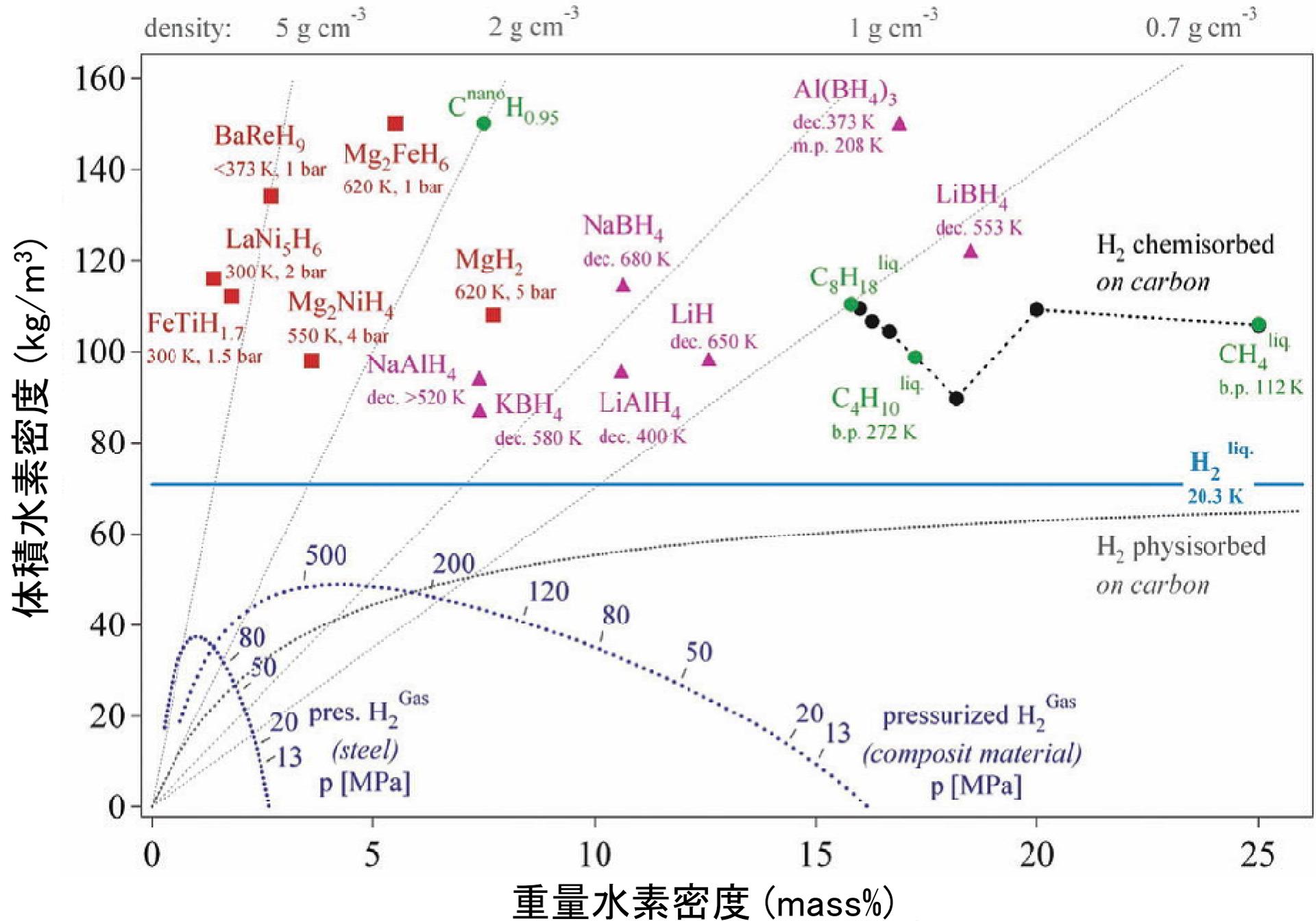
第5回SPring-8産業利用報告会 2008.9.19

軽元素系水素化物の結晶構造解析 による水素貯蔵材料開発

豊田中研 ○則竹達夫, 青木正和, 松本 満, 砥綿真一
東北大金研 佐藤豊人, 中森裕子, 折茂慎一



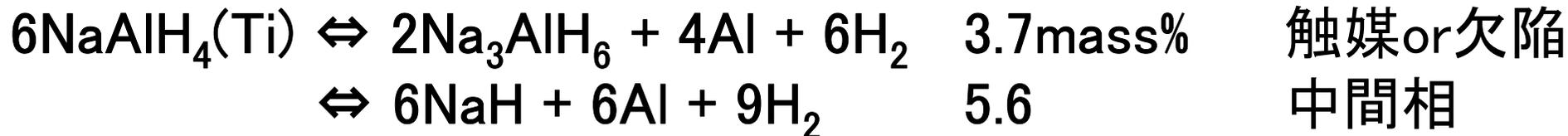
	Mg_2NiH_4	$LaNi_5H_6$	$H_2(\text{liquid})$	$H_2(200\text{bar})$
水素4kgの貯蔵体積(ℓ)	41	44	57	225
水素4kgの貯蔵重量(kg)	110	290	4	4
重量水素密度(wt%)	3.6	1.4	100	100



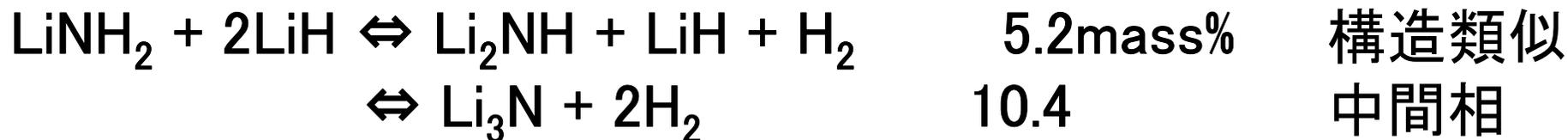
軽元素系水素化物

水素吸蔵放出反応の可逆性

B. Bogdanovic (1997)

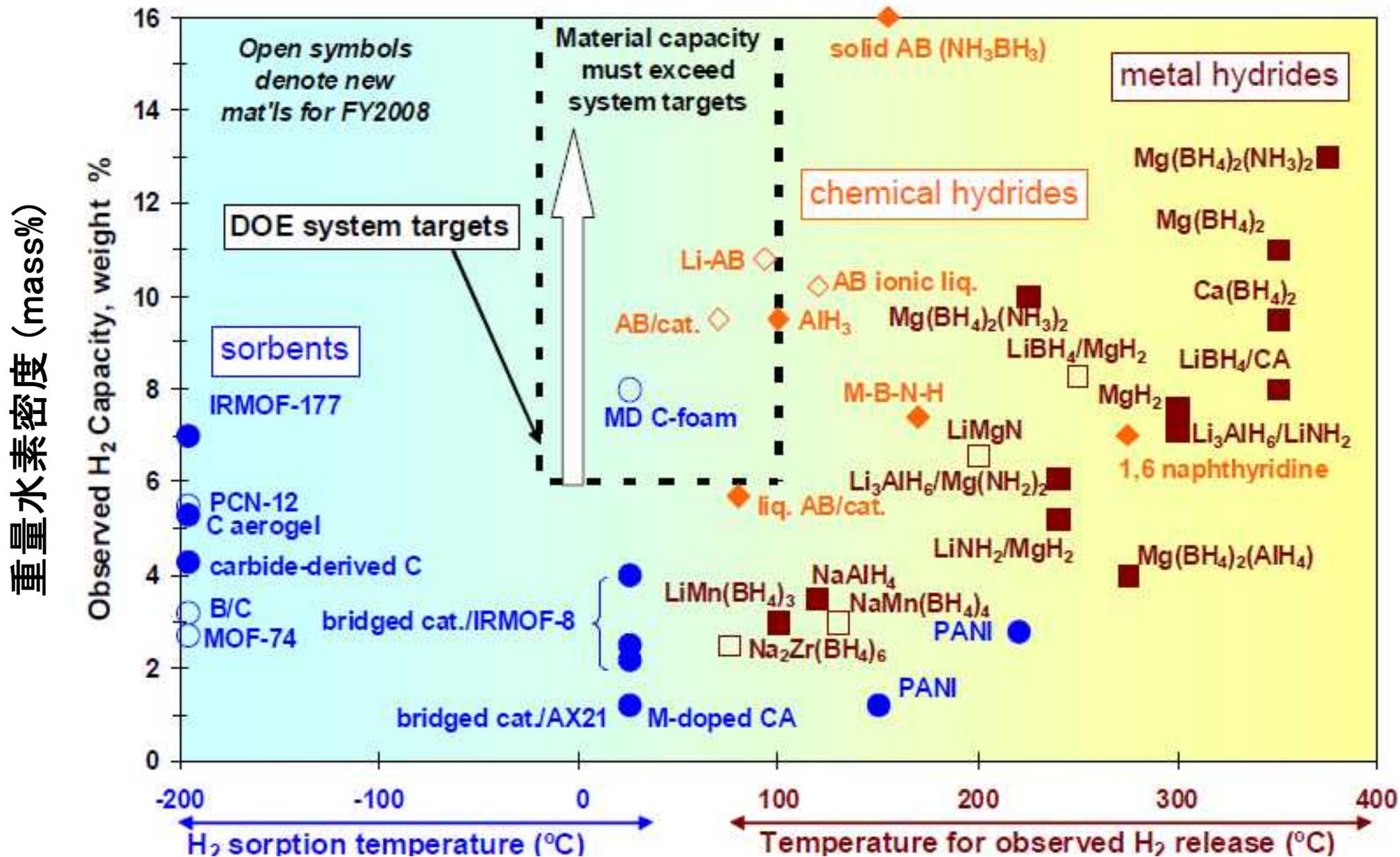


P. Chen (2002)



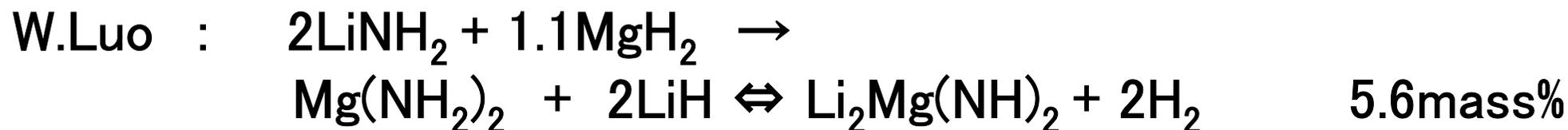
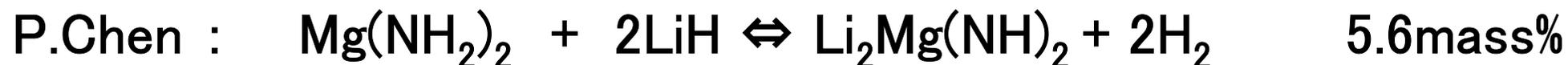
J. Vajo (2005)



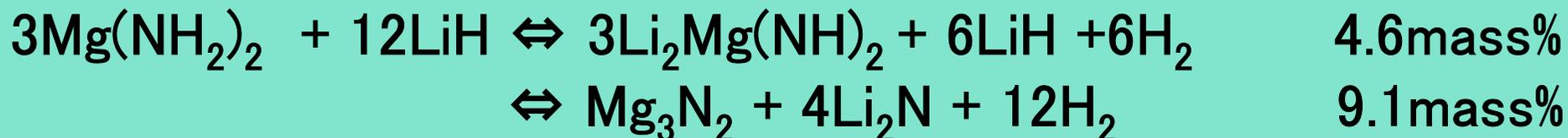


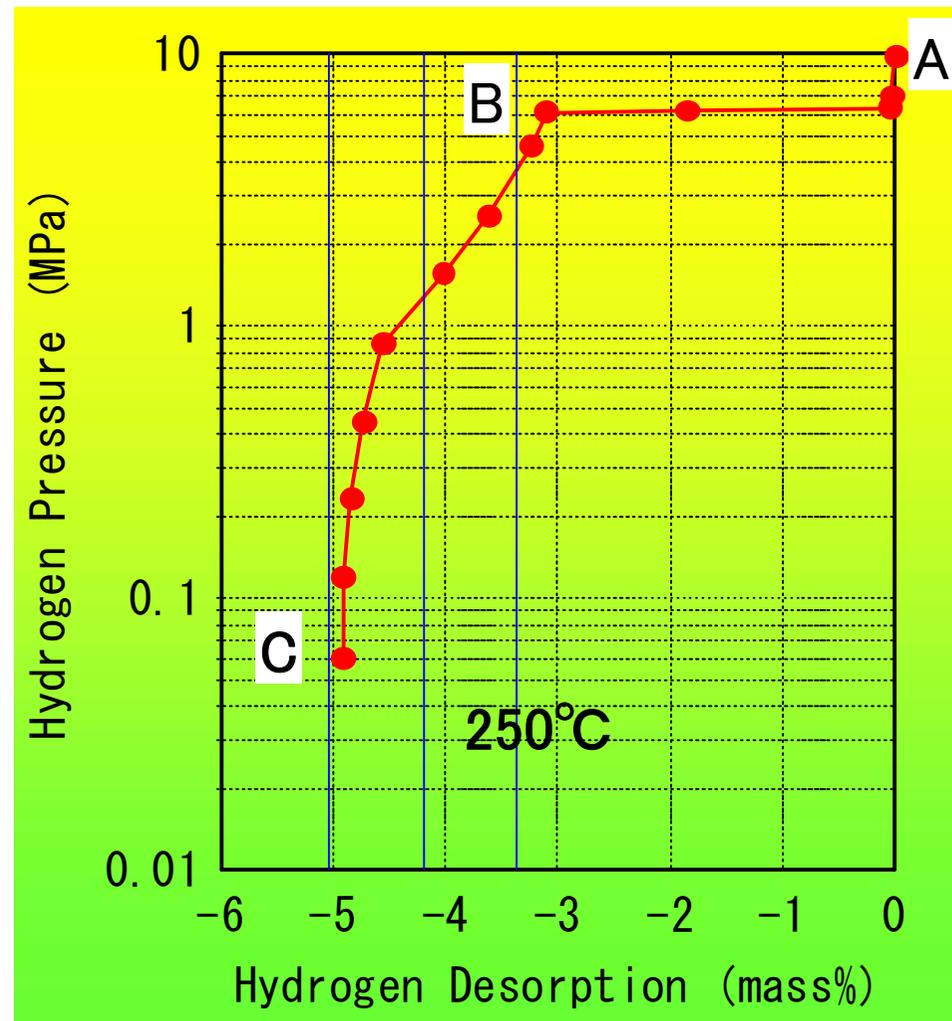
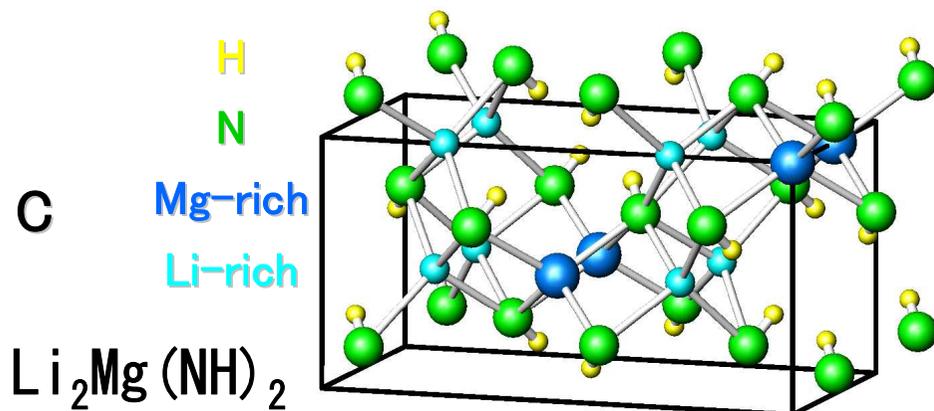
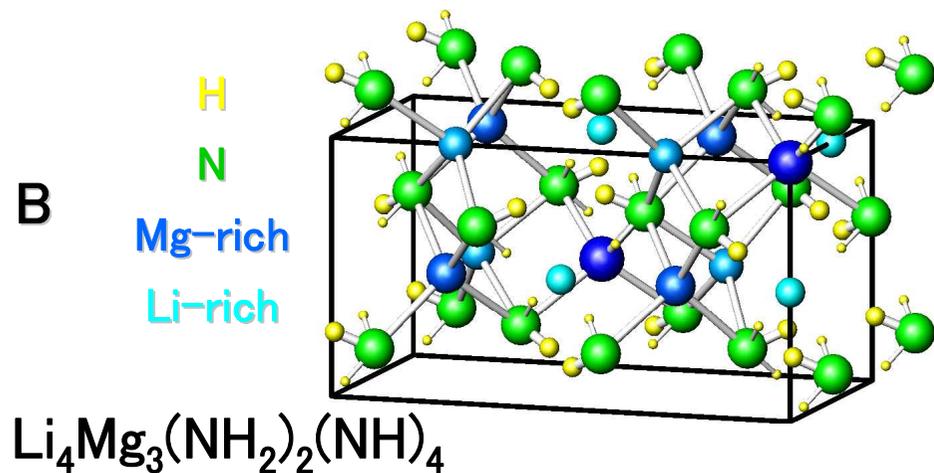
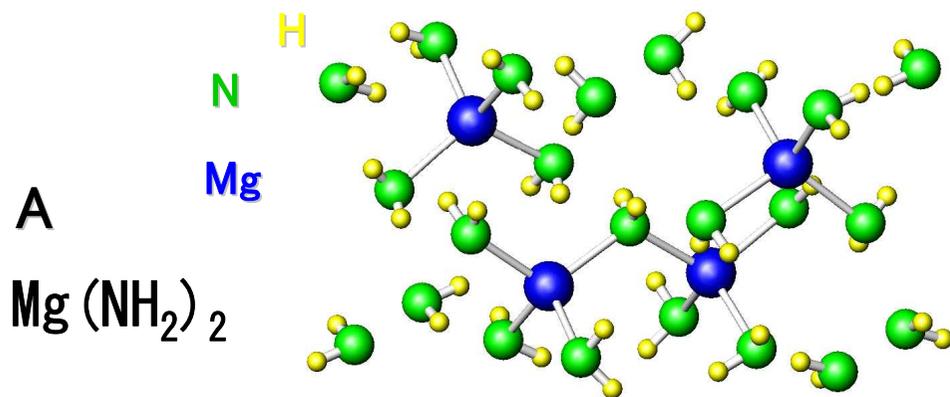
水素放出温度 (°C)

Li-Mg-N系混合水素化物 (2004)



Y. Nakamori:

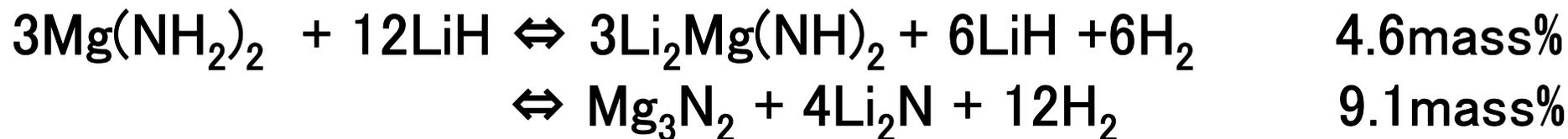




Mg₃N₂-4Li₃NのPCT測定
(250°C放出)

Mg(NH₂)₂ - LiH系水素貯蔵材料

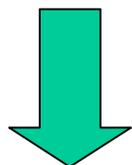
特徴：可逆的な水素吸蔵・放出反応



課題：反応温度の低下，反応速度の向上

・ミリング時間の最適化（12h）

・反応速度評価
（サイクル試験）



温度200°C：3.9mass%を1サイクル目は，
10minで放出，4hで吸蔵。
2サイクル目以降は，
放出約60min，吸蔵4h。

どのような反応過程，結晶構造変化になっているか？

目的

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ のサイクル試験における反応過程・結晶構造変化を解明する。

試料

$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ と LiH の粉末を混合(モル比1:4)

ボールミリング 12h

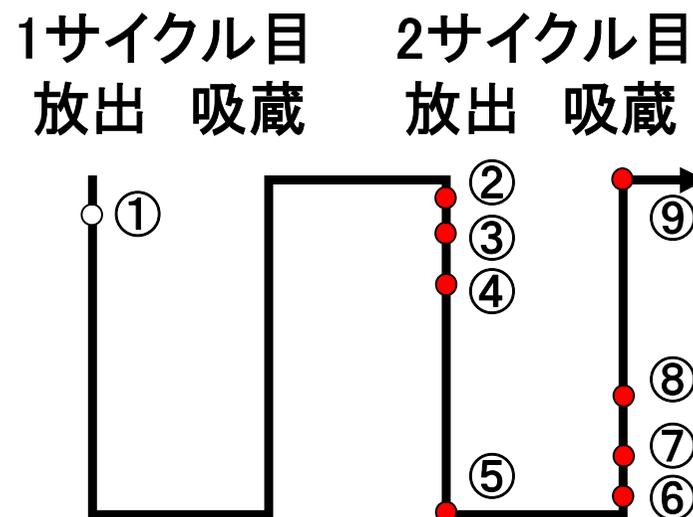
サイクル試験

温度 200°C 水素中

放出 0.1MPa 24h

吸蔵 9.5MPa 24h

各段階①～⑨で試料取り出し

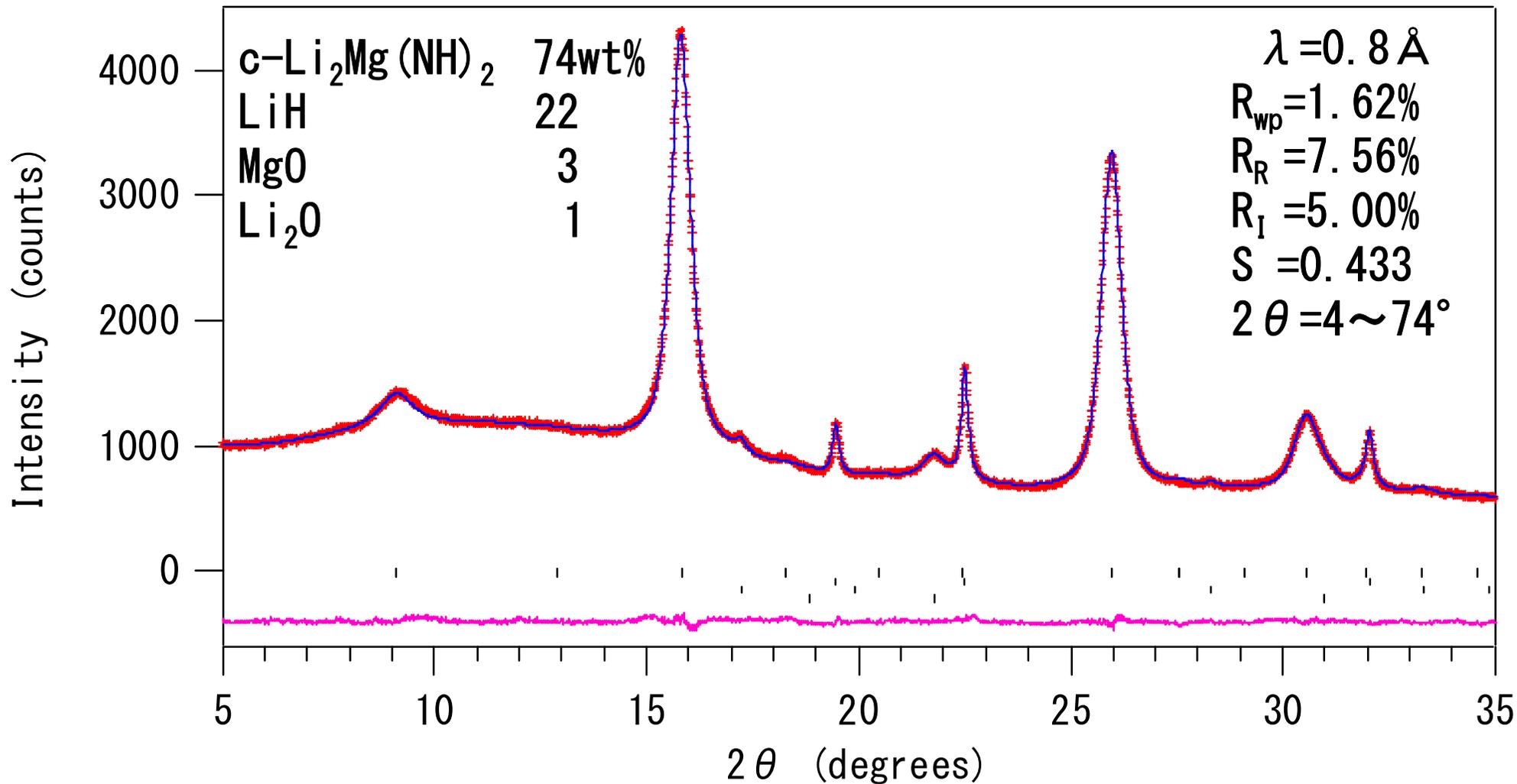


測定

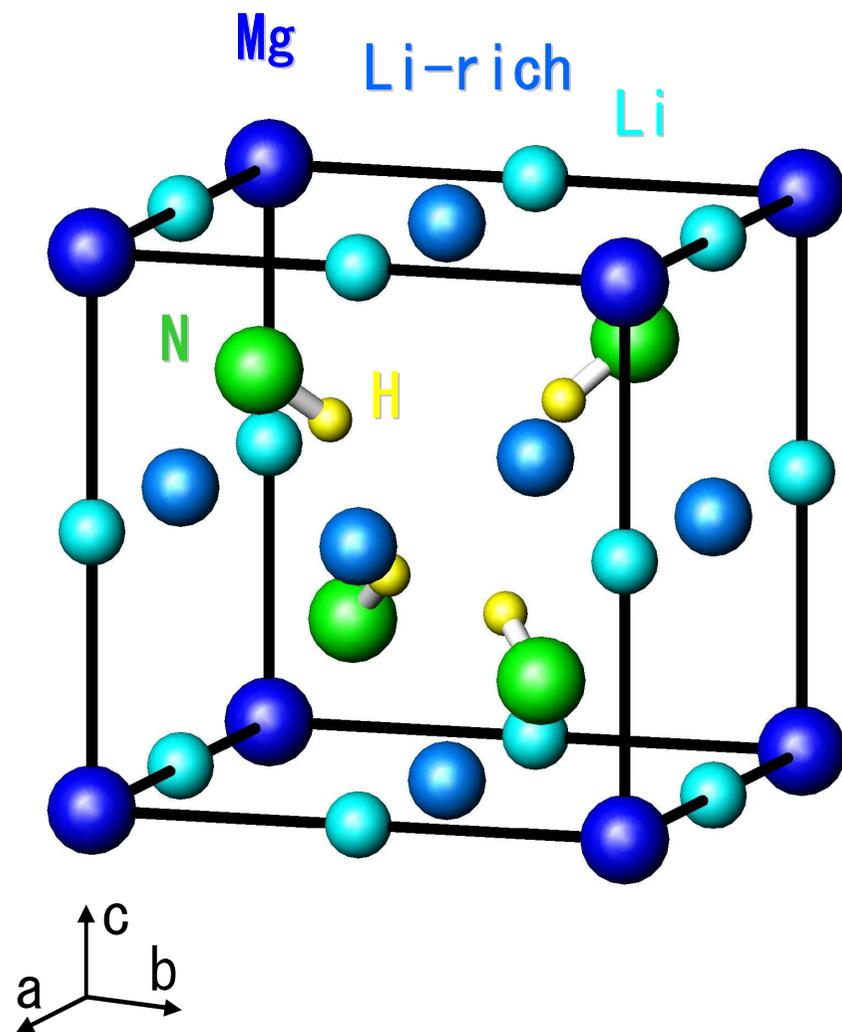
SPring-8 BL19B2 X線波長 $\lambda = 0.8 \text{ \AA}$

解析

リートベルト法(RIETAN)



Mg(NH₂)₂+4LiH 200°C 放出1サイクル目 10min後の
Rietveld解析パターン



結晶構造図

組成 $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ (推定)

結晶系 立方晶

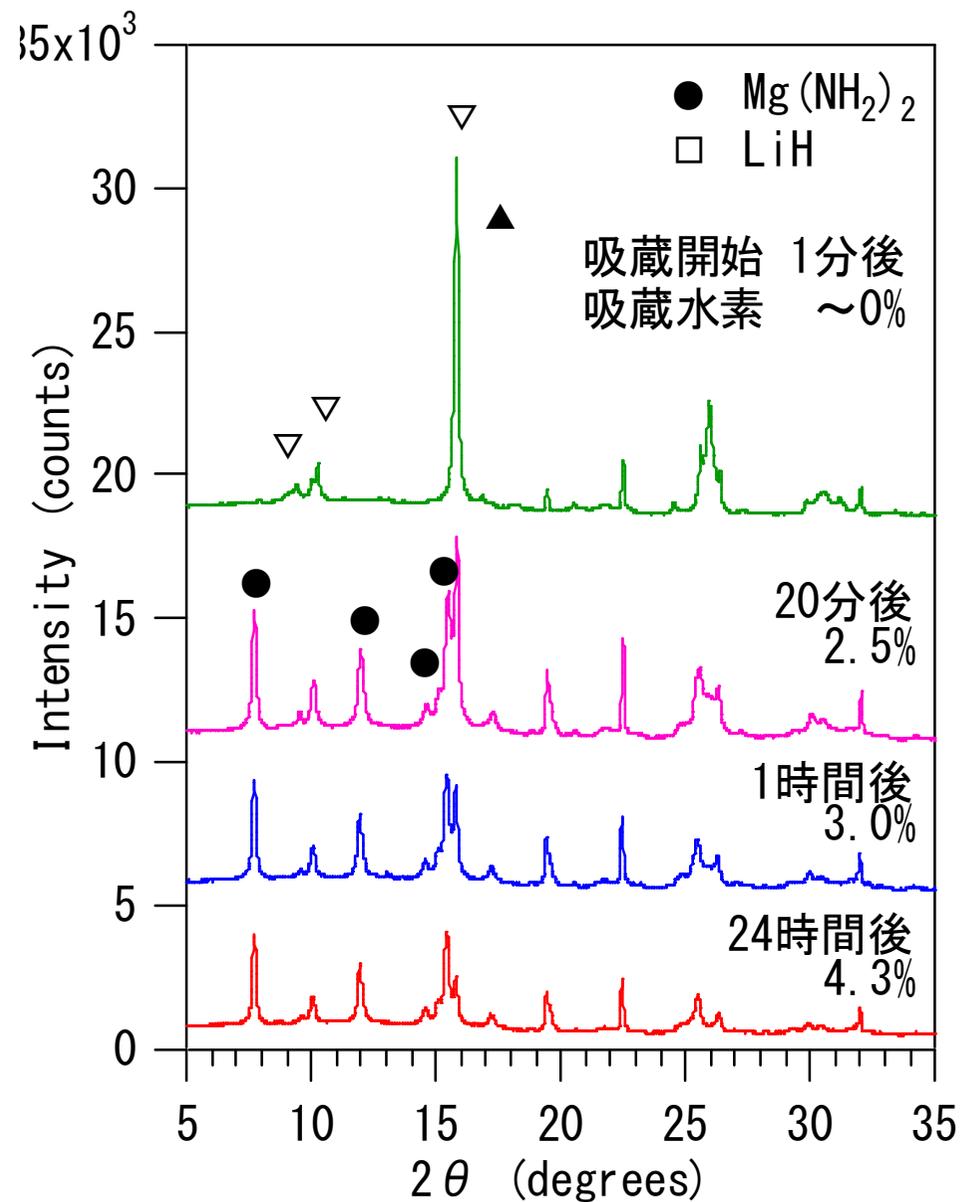
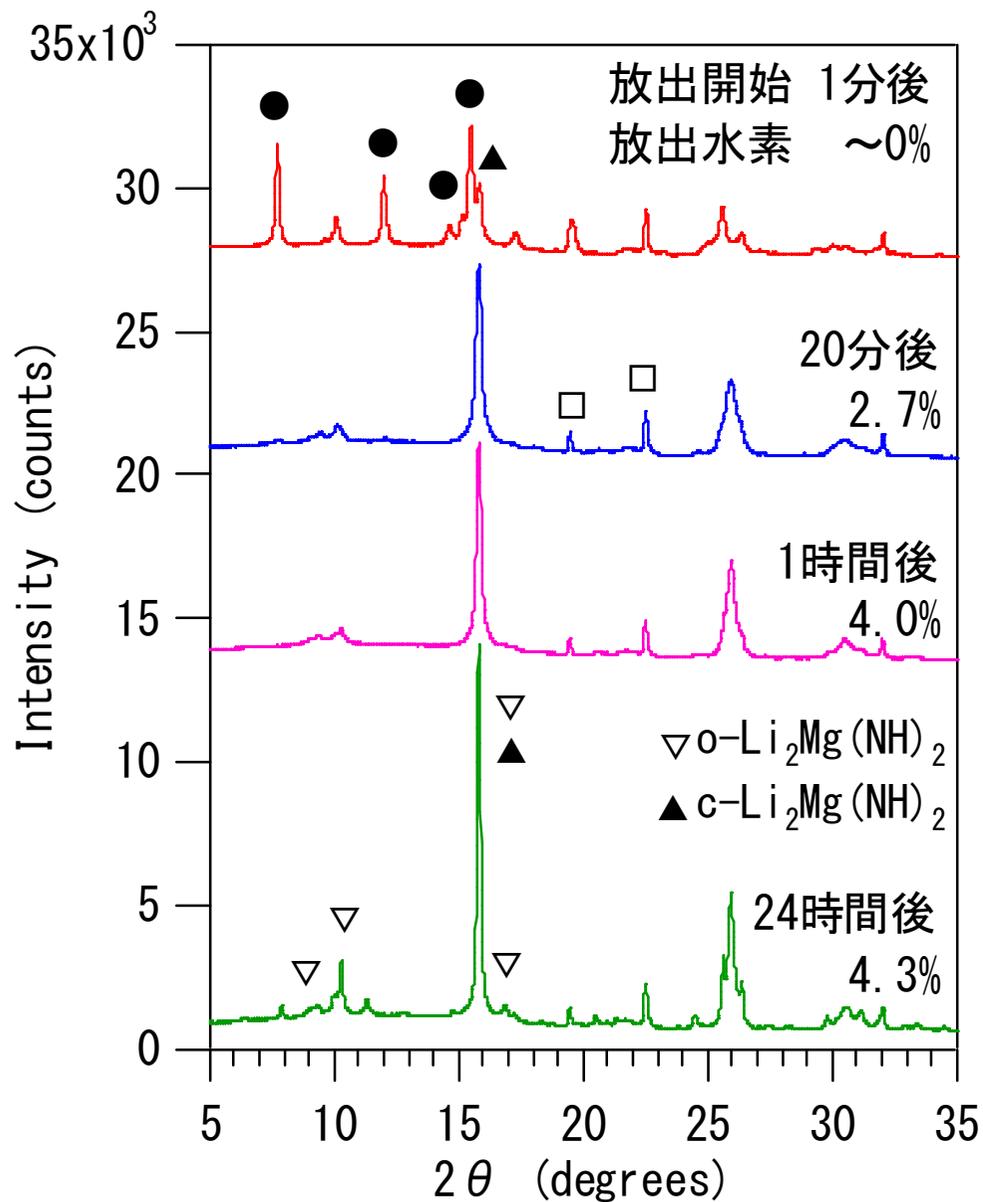
空間群 $P-43m$ (No. 215)

格子定数 $a=5.0252(2) \text{ \AA}$

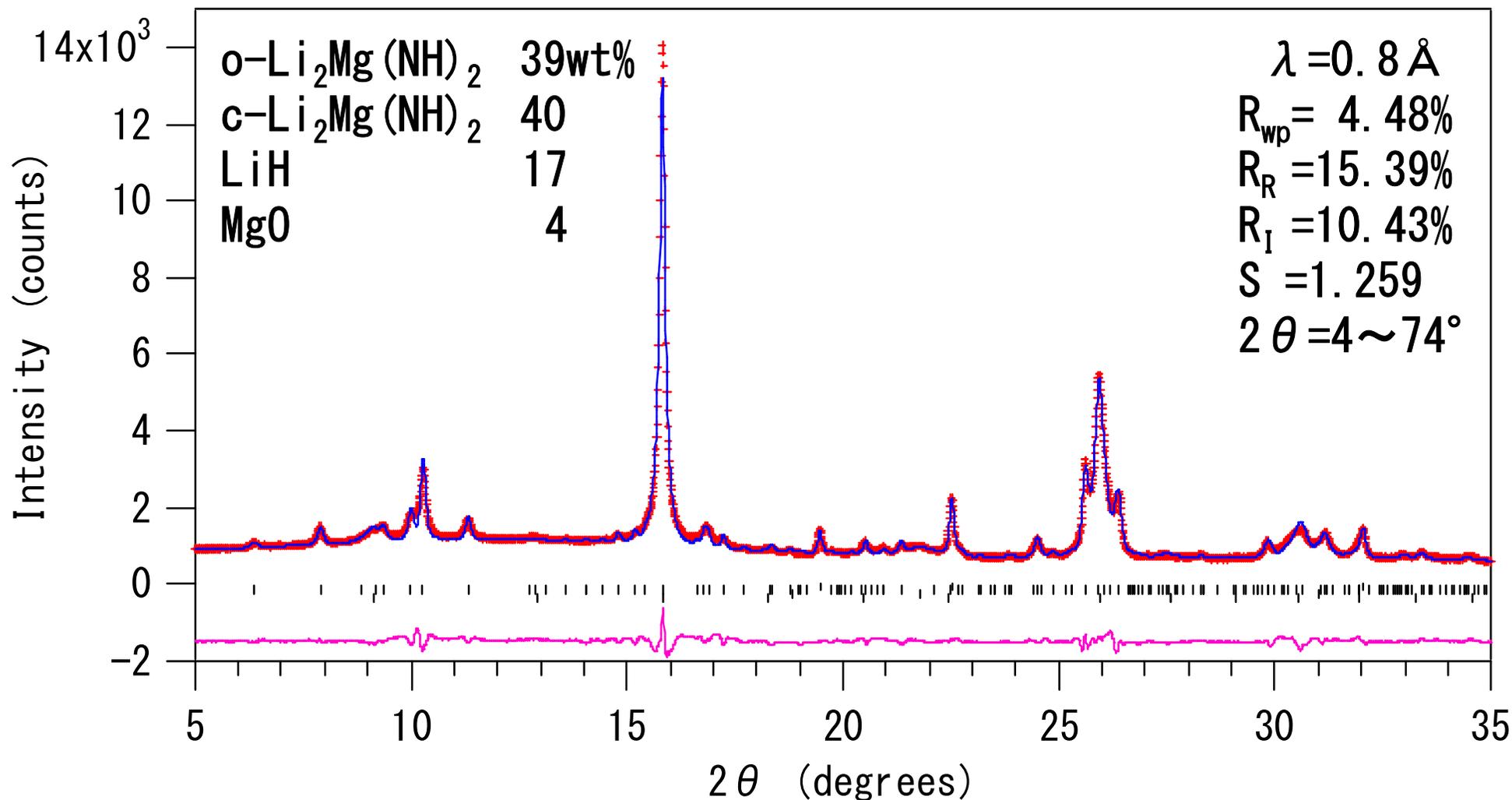
$\text{Li}_{2.6}\text{MgN}_2\text{D}_{1.4}$ と同型

Y. Nakamura et al.

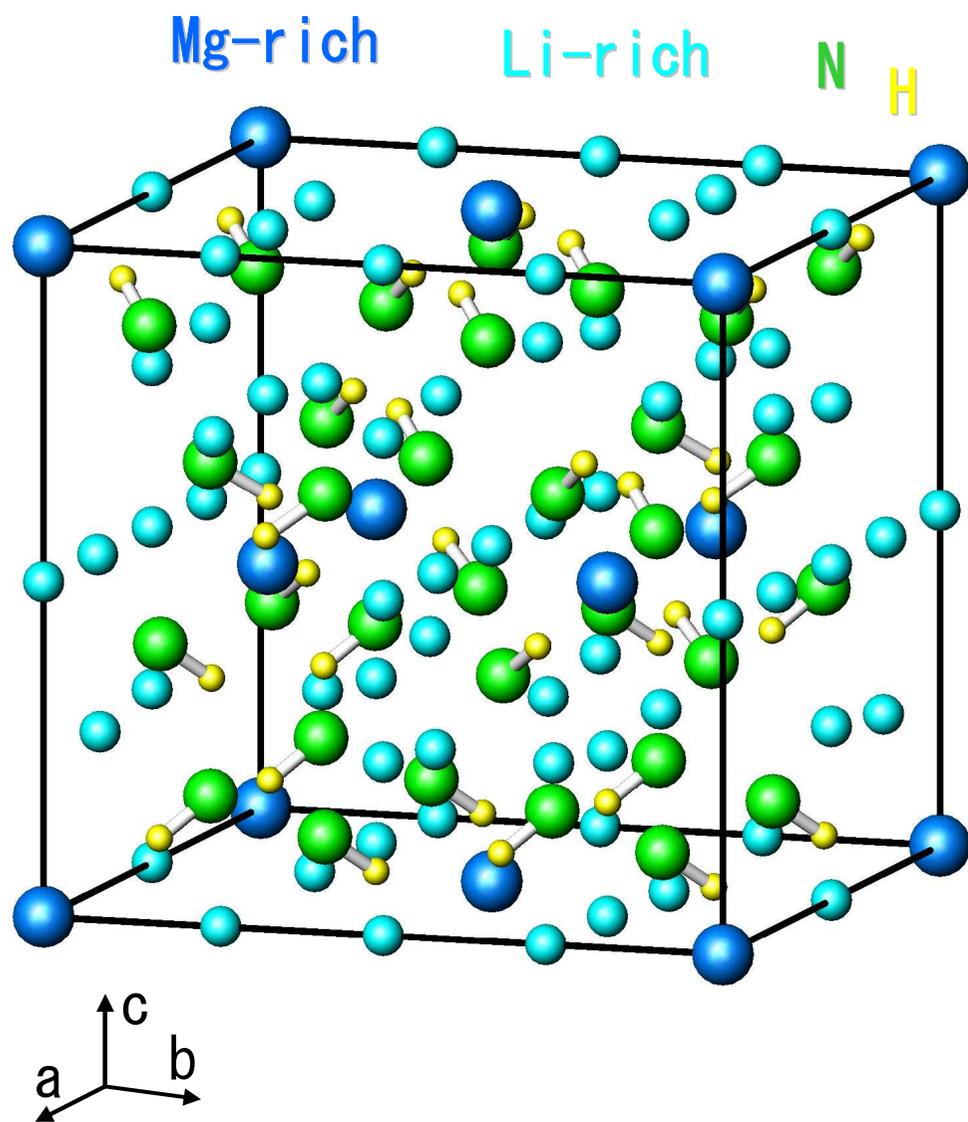
J. Alloys Compd. 457 (2008) 362



Mg(NH₂)₂+4LiH 200°C 2サイクル目のX線回折パターン

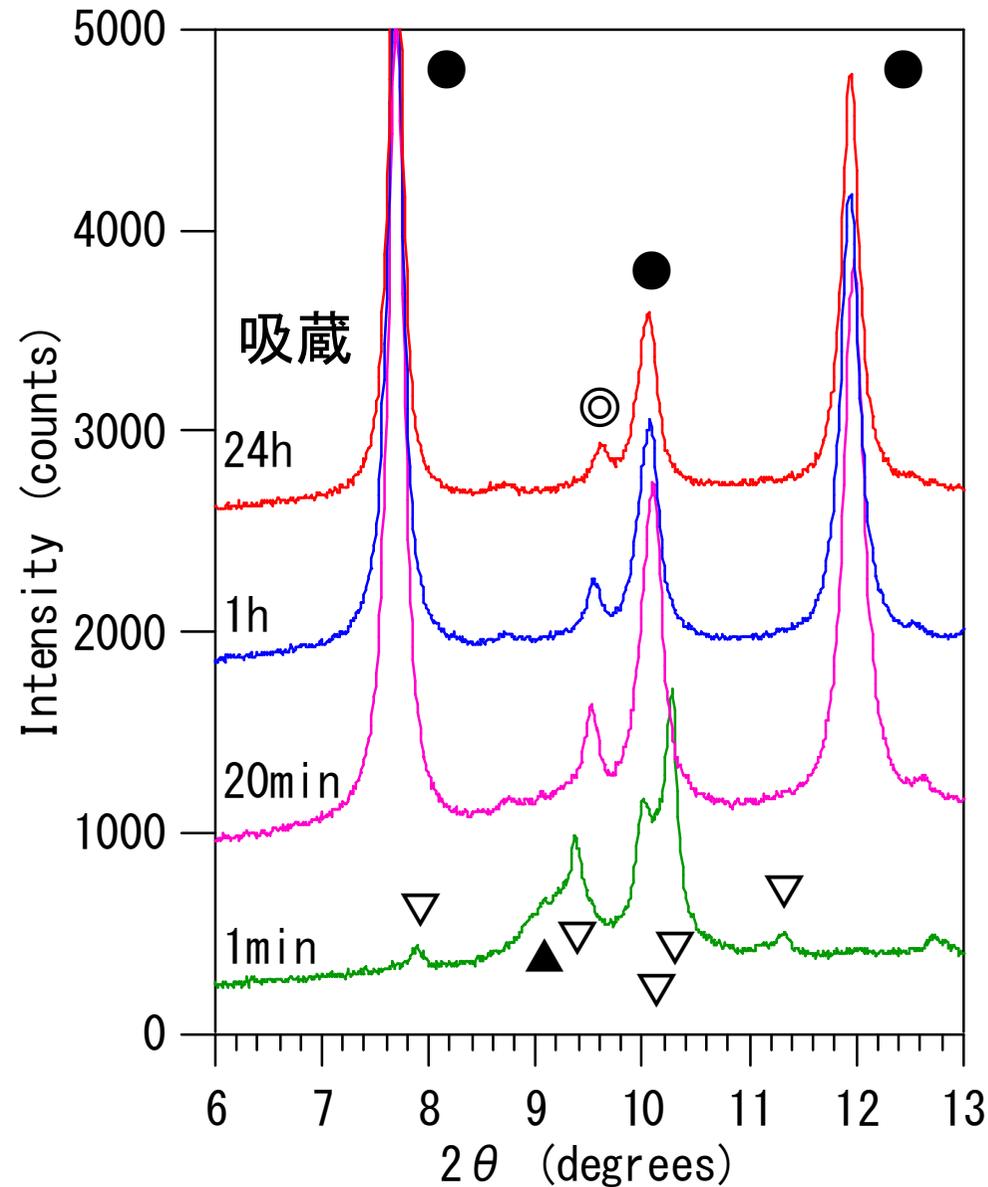
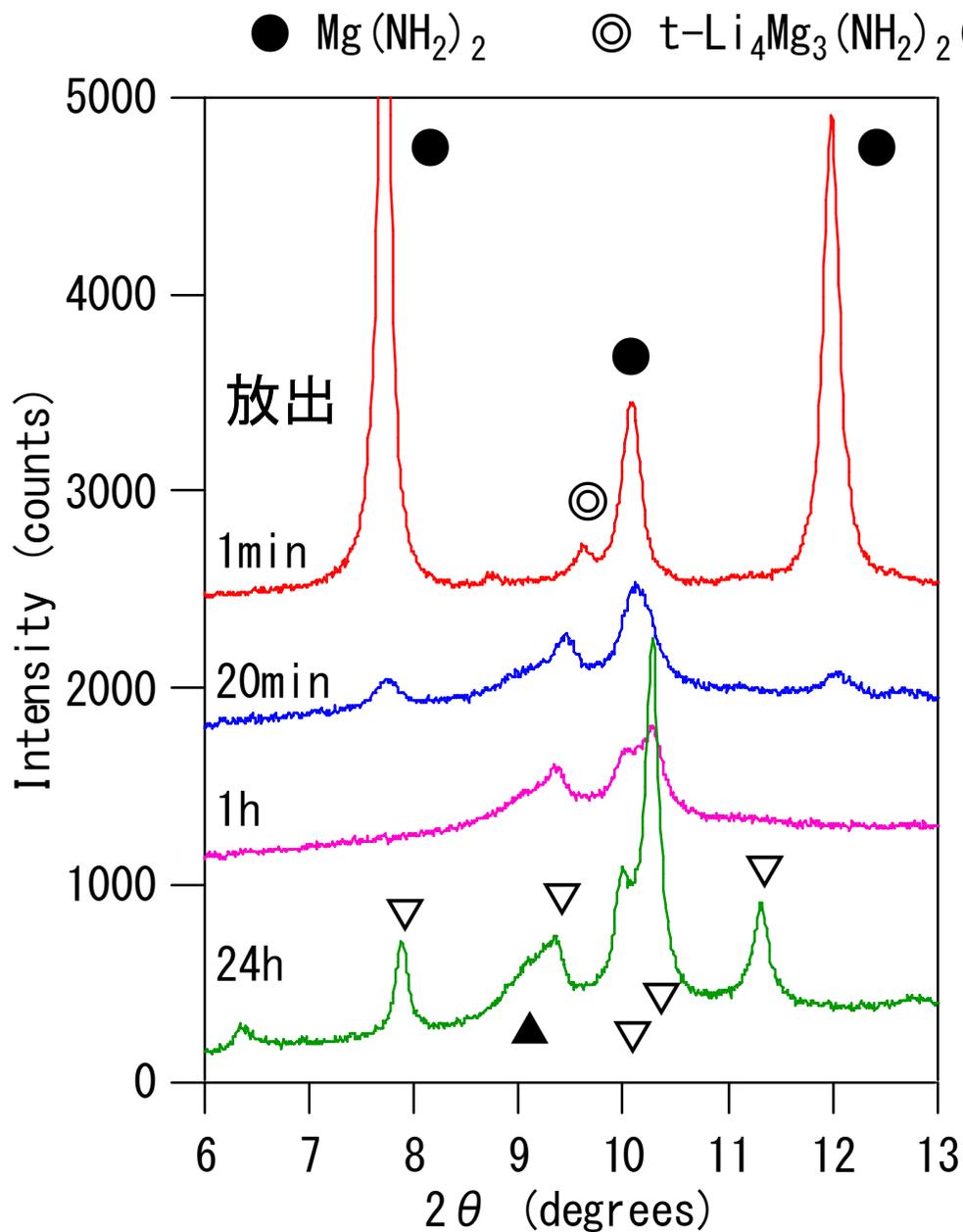


Mg(NH₂)₂+4LiH 200°C 放出2サイクル目 24h後の
 Rietveld解析パターン

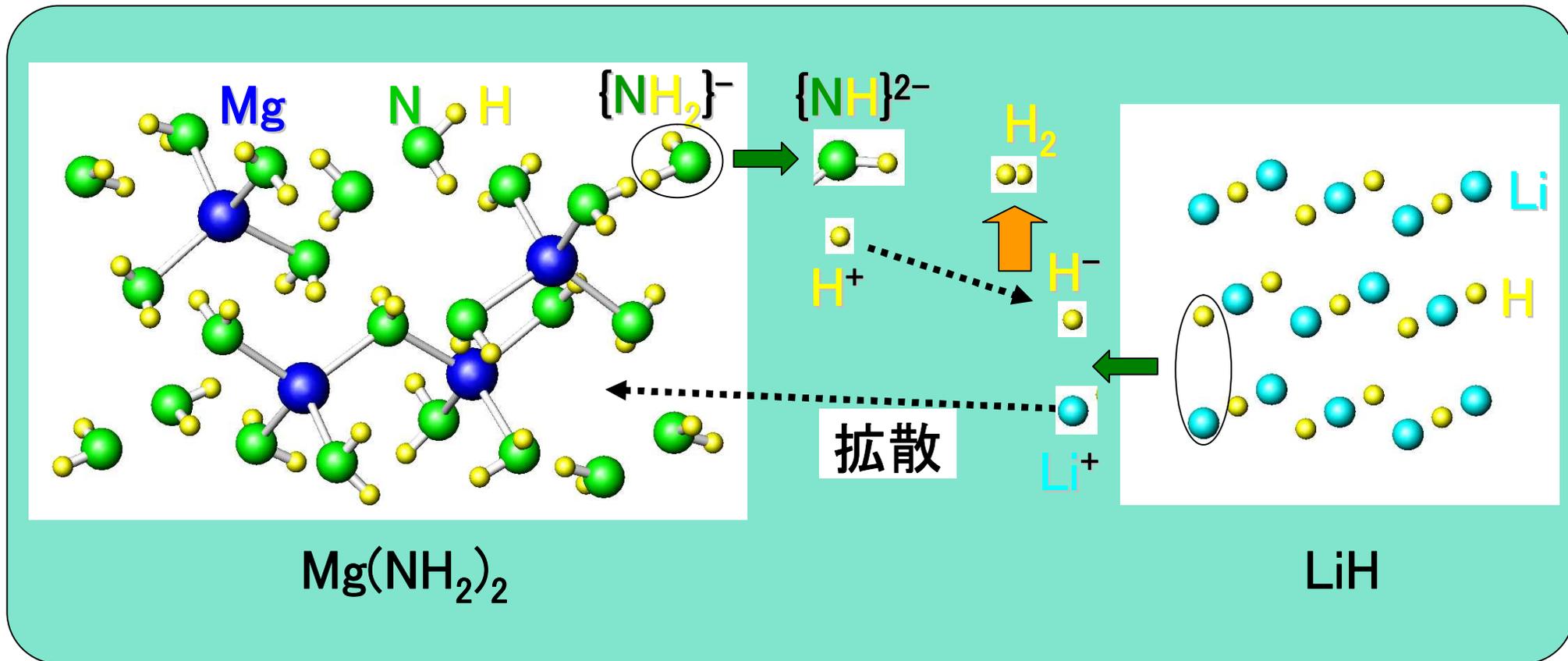


結晶構造図

組成	$\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ (推定)
結晶系	斜方晶
空間群	$C222$ (No. 21)
格子定数	$a=10.012(1) \text{ \AA}$
	$b=10.373(1)$
	$c=9.792(1)$



$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ 200°C 2サイクル目のX線回折パターン



$\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ - LiH 系の反応過程模式図

まとめ

放射光X線を用いて、実験室X線では不可能であった水素吸蔵放出サイクルによる $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2 + 4\text{LiH}$ の構造変化を解析した。

(1) 放出(0.1MPa)過程では $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相，吸蔵(9.5MPa)過程では $\text{Mg}(\text{NH}_2)_2$ 相が生成・成長する。

(2) $\text{Li}_2\text{Mg}(\text{NH})_2$ 相には3種類あり，いずれも逆 CaF_2 型で陽イオンサイトに Mg^{2+} ， Li^+ および欠損が分布した結晶構造である。

斜方晶(空間群Iba2)，斜方晶(空間群C222)，立方晶(空間群P-43m)

(3) 反応機構は， Li^+ イオンの拡散による水素吸蔵・放出と考えられる。

今後

Li^+ イオンの拡散を促進させる添加成分，粒成長防止策の検討