第5回SPring-8產業利用報告会 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 〇則竹達夫,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

- TOYOTA CRDL, INC.—

L. Schlapbach and A. Züttel

Nature <u>414</u> (2001) 353-358



A. Züttel, Materials Today, September (2003) 24-33 5 g cm⁻³ 2 g cm^{-3} 1 g cm^{-3} $0.7 \,\mathrm{g \, cm^{-3}}$ density: 160-Al(BH₄)₃ H_{0.95} dec.373 K BaReHo m.p. 208 K Mg₂FeH₆ 140 <373 K, 1 bar 620 K, 1 bar LiBH NaBH, dec. 553 K LaNi₅H₆ H₂ chemisorbed (kg/m^3) 120-MgH₂ dec. 680 K 300 K, 2 bar C8H18 on carbon 620 K, 5 bar Mg₂NiH₄ LiH FeTiH₁₇ 550 K, 4 bar dec. 650 K CH4 liq. 100 - 300 K, 1.5 bar NaAlH, 体積水素密度 b.p. 112 K dec. >520 K C4H10 LiAIH. ▲ KBH b.p. 272 K 80dec. 580 K dec. 400 K H₂ liq. 20.3 K 60-H₂ physisorbed 500 200on carbon 120 80 40 50 20 pres. H2 Gas ²⁰13 pressurized H2 Gas 20 (steel) (composit material) -13 p [MPa] p [MPa] 0 10 20 25 15 5 0 重量水素密度(mass%) TOYOTA CRDL, INC.-

軽元素系水素化物

水素吸蔵放出反応の可逆性

B.Bogdanovic (1997)

6NaAlH₄(Ti) ⇔ 2Na₃AlH₆ + 4Al + 6H₂ 3.7mass% 触媒or欠陥 ⇔ 6NaH + 6Al + 9H₂ 5.6 中間相

J. Vajo (2005)

2LiBH₄ + MgH₂ ⇔ 2LiH + MgB₂ + 4H₂ 11.4mass% 混合系

TOYOTA CRDL, INC.-

S. Satyapal, 2008 DOE Hydrogen Program Merit Review and Peer Evaluation Meeting



Li-Mg-N系混合水素化物(2004)

- P.Chen : $Mg(NH_2)_2 + 2LiH \Leftrightarrow Li_2Mg(NH)_2 + 2H_2$ 5.6mass%
- W.Luo : $2\text{LiNH}_2 + 1.1\text{MgH}_2 \rightarrow \text{Mg(NH}_2)_2 + 2\text{LiH} \Leftrightarrow \text{Li}_2\text{Mg(NH}_2 + 2\text{H}_2 = 5.6\text{mass\%}$
- H. Leng : $3Mg(NH_2)_2 + 8LiH \Leftrightarrow Mg_3N_2 + 4Li_2NH + 8H_2$ 6.9mass%
- Y. Nakamori: $3Mg(NH_2)_2 + 12LiH \Leftrightarrow Mg_3N_2 + 4Li_2N + 12H_2 \quad 9.1mass\%$

 $\begin{array}{ll} 3Mg(NH_2)_2 &+ 12LiH \Leftrightarrow 3Li_2Mg(NH)_2 + 6LiH + 6H_2 & 4.6mass\% \\ \Leftrightarrow Mg_3N_2 + 4Li_2N + 12H_2 & 9.1mass\% \end{array}$

- TOYOTA CRDL, INC.—



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

 $3Mg(NH_2)_2 + 12LiH \Leftrightarrow 3Li_2Mg(NH)_2 + 6LiH + 6H_2$ $\Leftrightarrow Mg_3N_2 + 4Li_2N + 12H_2$

4.6mass% 9.1mass%

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
 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.

目的 Mg(NH₂)₂ + 4LiH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.



Mg(NH₂)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





SPring-8 BL19B2 X線波長λ=0.8Å



リートベルト法 (RIETAN)

TOYOTA CRDL, INC.-





組成	Li ₂ Mg(NH) ₂ (推定)
結晶系	立方晶
空間群	P-43m (No. 215)
格子定数	k a=5.0252(2) Å

Li_{2.6}MgN₂D_{1.4}と同型 Y. Nakamura et al. J. Alloys Compd. <u>457</u> (2008) 362

TOYOTA CRDL, INC.—







1成	Li ₂ Mg(NH) ₂	(推定)
晶系	斜方晶	
間群	C222 (No. 2	1)
子定数	a=10.012(1) Å	
	b=10. 373 (1)
	c= 9.792(1)

TOYOTA CRDL, INC.—





Mg(NH₂)₂-LiH系の反応過程模式図

TOYOTA CRDL, INC.—

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 $Mg(NH_2)_2$ +4LiHの構造変化を解析した. (1) 放出(0.1MPa) 過程では $Li_2Mg(NH)_2$ 相,吸蔵(9.5MPa) 過程 では $Mg(NH_2)_2$ 相が生成・成長する.

 (2) Li₂Mg(NH)₂相には3種類あり、いずれも逆CaF₂型で陽イオン サイトにMg²⁺, 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

– TOYOTA CRDL, INC.—