

令和元年6月5日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06766

研究課題名(和文) 高密度水素を含有する錯体水素化物における形成機構の解明と新規物質探索への展開

研究課題名(英文) Investigations of formation process of a complex hydride with high hydrogen densities and exploration of new hydrides

研究代表者

佐藤 豊人 (Sato, Toyoto)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：20455851

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：共有結合性の水素で構成される錯体水素化物は、高密度に水素を含有するため水素貯蔵材料への応用が期待されるが、その形成(水素化)・分解(脱水素化)反応の機構解明が課題の一つに挙げられる。申請者は、錯体水素化物の形成過程において、新たな中間相の存在を発見するとともに、脱水素化反応では、水素の周りの化学結合が弱体化され、水素放出に至ることを明らかにした。この水素化反応は室温で進行し、金属元素の配列が維持されていた。このため、錯体水素化物の水素化反応前後での金属配列維持が、その反応を促進させるための要因であり、適度な条件(室温)で高密度に水素を貯蔵する材料開発の指針の重要な要素の一つに挙げられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究から、これまで未解明であった高密度に水素を含有する錯体水素化物の形成・分解反応機構が明らかになるとともに、室温で錯体水素化物の形成反応が進行するための知見が得られた。これらの結果により、将来の水素社会で不可欠な室温付近で水素を高密度に貯蔵できる材料を実現することが期待される。

また、本研究では、原子・分子の観点で得られた知見を材料特性にフィードバックし、錯体水素化物の形成・分解機構を解明した。このような研究遂行方法と得られた知見は、無機物質の新規物質探索研究の全般において不可欠な情報であり、化学、物理学、材料科学、結晶学など学術的な分野の発展にもつながる。

研究成果の概要(英文)：Complex hydrides with covalently bonded hydrogen have potential for hydrogen storage materials because of the high hydrogen densities. Although the formation (hydrogenation) and decomposition (dehydrogenation) processes of the complex metal hydrides is of fundamental and technological interest, they have not been understood properly. In this study, we elucidated hydrogenation and dehydrogenation processes of a complex hydride $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$. In the hydrogenation process, intermediate phases existed before the formation. In the dehydrogenation process, chemical bonds around hydrogen atoms weakened before the decomposition. In particular, the metal atomic arrangements are maintained during the hydrogenation process, which proceeded at room temperature. This was much lower temperature than typical complex hydrides. Therefore, the maintaining metal atomic arrangement during the hydrogenation process is one important for guideline of designing hydrogen storage materials at moderate conditions.

研究分野：材料工学

キーワード：エネルギー材料 結晶構造 振動ダイナミクス 錯体水素化物

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

水素は、ほぼ全ての元素と化学結合して水素化物を形成し、水素化物中で多様な結合状態(原子状態(H^0)、共有結合性(H^{cov})、イオン性(プロトン H^+ とヒドリド H^-))となる[1]。特に錯体水素化物では、多数の水素が、遷移金属と共有結合することで高密度に凝集した錯イオンを形成するため、錯体水素化物を利用した水素貯蔵材料の研究が国内外で盛んに行われている[2]。しかし、水素貯蔵材料の開発指針に不可欠な錯体水素化物の形成(水素化反応)及び分解(脱水素化反応)機構は、十分な理解に至っていない。

申請者らは、高密度水素貯蔵材料の開発を目指し、錯体水素化物の水素化・脱水素化反応機構に関する研究を結晶構造、電子状態、格子振動の観点で遂行している[1,3-5]。典型的な錯体水素化物は、数百 °C 以上で水素吸蔵反応(水素化反応)を示すが、錯イオン $[NiH_4]^{4-}$ を含む錯体水素化物 $LaMg_2NiH_7$ は[6]、金属間化合物 $LaMg_2Ni$ から室温付近(30°C)で形成されることが申請者らの研究から明らかになっている。申請者らは、室温でのこの水素化反応過程を詳細に評価した結果、多段反応で水素化反応が進行することを初めて見出した[5]。また、この水素化反応過程で形成された試料は粉末X線回折で測定のため水素位置は未同定であるが新たな水素化物相(中間相 $LaMg_2NiH_{(7-x)}$ ($0 < x < 7$))が形成されることを明らかにした。中間相の結晶系と格子定数は、 $LaMg_2Ni$ と $LaMg_2NiH_7$ は異なるが、各々の金属配列に類似していることから、中間相の形成が錯体水素化物へ至る前駆現象であることが予想されている。しかし、水素の位置も含めた結晶構造及び水素の結合状態は十分な理解には至っていない、その脱水素化反応機構も未だ十分な知見が得られていない。

2. 研究の目的

本研究では、錯体水素化物 $LaMg_2NiH_7$ に着眼し、その水素化・脱水素化反応に関して、原子配列及び水素の結合性の観点での機構解明を目的に研究を遂行する。その結果を踏まえて、室温で水素化反応が進行する水素化物の合成指針を構築し、新たな物質探索へ展開する。

3. 研究の方法

試料合成

$LaMg_2Ni$ は、高周波誘導加熱炉(現有装置)を用いて La, Mg, Ni から合成された。 $LaMg_2NiH_x$ と $LaMg_2NiH_7$ は、 $LaMg_2Ni$ の水素化によって合成された。

中間相の水素位置も含めた結晶構造の決定

中間相の結晶構造は、大強度陽子加速器施設(J-PARC)物質・生命科学実験施設(MLF)に設置された高強度全散乱装置(NOVA)を用いて得られた中性子回折パターンを Rietveld 解析することによって決定された。

錯体水素化物の水素化反応の観測

$LaMg_2Ni$ の中性子回折実験を重水素雰囲気中で行い、 $LaMg_2Ni$ から $LaMg_2NiD_7$ が形成される過程が観測された。

水素の結合状態

水素の結合状態の変化は、中間相及び錯体水素化物中の水素の結合に関する振動を米国オークリッジ国立研究所パルス中性子施設(SNS)に設置された逆転配置型中性子非弾性散乱分光器 VISION を用いて観測し、その結果から水素の結合性が明らかになった。

錯体水素化物の脱水素化反応の観測

昇温過程での $LaMg_2NiH_7$ の脱水素化反応は、熱重量 示差熱分析(TG-DTA)、粉末X線回折、中性子回折(J-PARC, NOVA)、中性子非弾性散乱(SNS, VISION)で観測された。

室温で水素化反応が進行する水素化物の探索

$LaMg_2Ni$ と類似組成の $LaMg_2$ に着眼し、その水素化反応を評価した。水素化後の試料の同定にはX線回折が用いられた。

4. 研究成果

(1) $LaMg_2NiH_x$ の結晶構造 [5]

$LaMg_2NiH_x$ ($LaMg_2NiD_x$) は、 $LaMg_2Ni$ を室温、0.1 MPa の重水素雰囲気中で40時間保持し、合成され、結晶構造は、中性子回折パターンを Rietveld 解析し、決定された。中性子回折で得られた $LaMg_2NiD_x$ のブラッグピークは、単斜晶 $a \approx 8.58 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 7.98 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 6.09 \text{ \AA}$ 、 $\beta \approx 99.30^\circ$ で指数付され、図1で示す結晶構造で中性子回折パターンが再現された。この結果から中間相は $LaMg_2NiH_{4.6}$ であることがわかった。

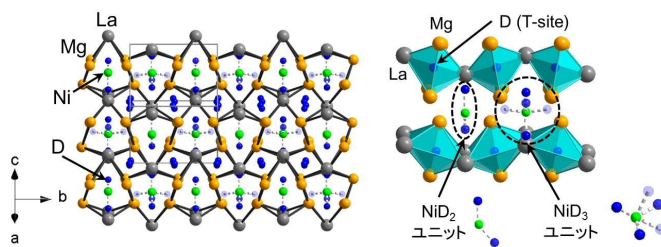


図1. $LaMg_2NiD_{4.6}$ の(左)結晶構造と(右)局所構造
図中において、灰: La、橙: Mg、緑: Ni、青: D を示す。

この結果から中間相は $LaMg_2NiH_{4.6}$ であることがわかった。

LaMg₂NiH_{4.6}の局所構造は、LaMg₂Ni及びLaMg₂NiH₇に類似し、LaMg₂NiH_{4.6}とLaMg₂NiH₇におけるNi周りの水素及びLaとMgで形成される四面体内に位置する水素が、酷似していた(図3参照)。このことからLaMg₂NiH_{4.6}におけるLaとMgで形成される四面体内の水素とNi周りの水素は、[NiH₄]⁴⁻やH⁻を形成するための前駆体であることが示唆された。

(2) 錯体水素化物の形成過程の観測 [7]

図2に室温、重水素雰囲気中でのLaMg₂Niの中性子回折パターンを示す。0.001 MPa以下において、LaMg₂Niのブラッグピークの僅かなシフトが観測され、Rietveld解析の結果、LaMg₂Niの格子間に水素が侵入する侵入型水素化物LaMg₂NiD_{0.05}が形成されたことが明らかになった。更なる加圧後、LaMg₂NiD_{4.6}が出現し、0.001 MPa以上でLaMg₂NiD₇が形成された。表1に各相の結晶系及び格子定数、図3に局所構造を示す。各相の結晶系と格子定数は異なるが、金属配列は維持されることが分かった。一般的な錯体水素化物は、摂氏数百℃以上で形成され、その前後での金属配列は大きく異なる。即ち、金属配列の維持が、室温での錯体水素化物の形成に寄与することが示唆された。

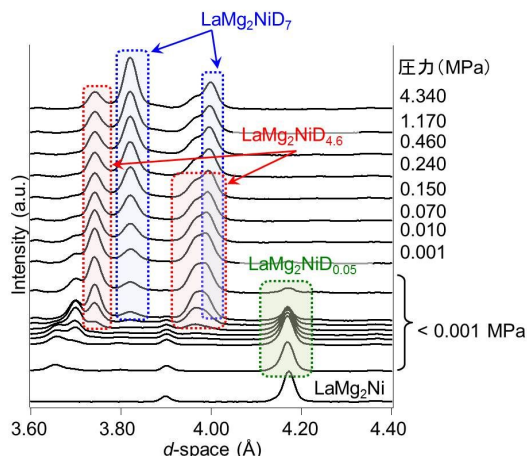


図2. 重水素雰囲気中でのLaMg₂Niの中性子回折パターン(一番下:真空中での結果を示す。)

表1 各相の結晶系、格子定数及び組成当たりの格子体積

	結晶系	格子定数				組成当たりの格子体積 V/Z (Å ³ /f.u.)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
LaMg ₂ Ni	斜方晶	4.212	10.263	8.343	-	90.2
LaMg ₂ NiD _{0.05}	斜方晶	4.217	10.261	8.334	-	90.2
LaMg ₂ NiD _{4.6}	単斜晶	8.592	7.995	6.099	99.318	103.4
LaMg ₂ NiD ₇	単斜晶	13.984	4.709	16.019	125.234	107.4

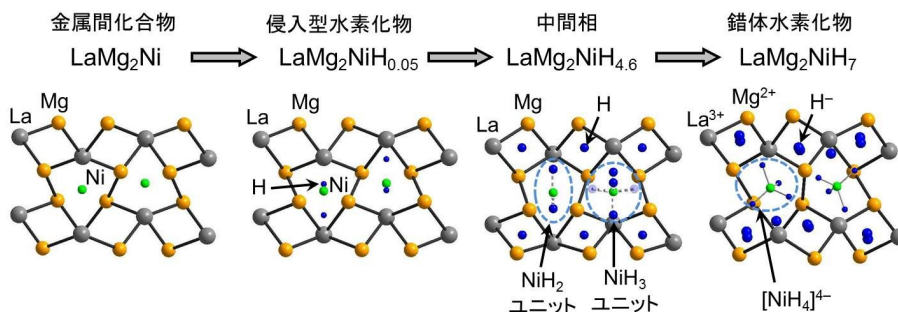


図3. LaMg₂Niの局所構造に着目したLaMg₂NiH₇の形成過程(灰: La、橙: Mg、緑: Ni、青: D)

(3) 水素の結合状態 [8]

LaMg₂NiH_{0.05}中の水素は、原子状態の水素H⁰であるが、LaMg₂NiH_{4.6}の水素は、十分な理解に至っていない。水素の結合状態の直接観測は困難であるが、本研究では、LaMg₂NiH₇とLaMg₂NiH_{4.6}における水素の結合を反映した水素の振動を中性子非弾性散乱で観測して、LaMg₂NiH_{4.6}中の水素の結合状態を明らかにした。図4にLaMg₂NiH₇とLaMg₂NiH_{4.6}の中性子非弾性散乱スペクトルを示す。

LaMg₂NiH₇の中性子非弾性散乱スペクトルは、(I) 並進運動: < 289 cm⁻¹; (II) [NiH₄]⁴⁻の捩動運動: 394–503 cm⁻¹; (III) [NiH₄]⁴⁻におけるH–Ni–Hの変角運動: 516–990 cm⁻¹; (IV) [NiH₄]⁴⁻におけるNi–Hの伸縮運動: 1501–1706 cm⁻¹; (V) H⁻の並進運動: 367–1312 cm⁻¹で帰属された。

LaMg₂NiH_{4.6}の中性子非弾性散乱スペクトルは、(I) 並進運動: < 282 cm⁻¹; (III) NiH₂又はNiH₃におけるH–Ni–Hの変角

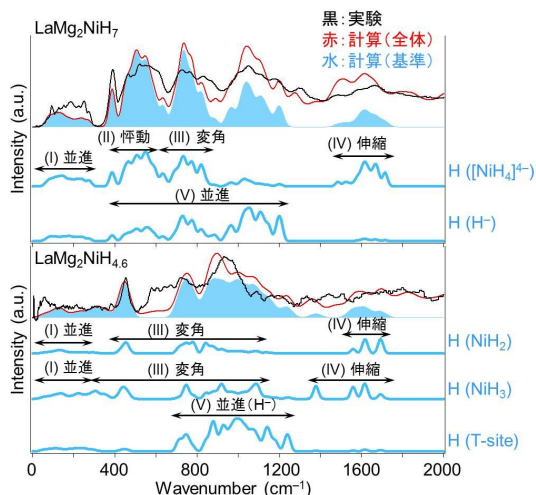


図4. (上) LaMg₂NiH₇と(下) LaMg₂NiH_{4.6}の中性子非弾性散乱スペクトル。図中において、灰: 実験、赤: 計算(全体)、水: 計算(基準振動)を示し、各々のHの振動スペクトル(計算)を下に示す。

運動：293–1054 cm^{-1} ；(IV) NiH_2 又は NiH_3 における Ni-H の伸縮運動：1505–1653 cm^{-1} ；(V) La と Mg の四面体に位置する H の並進運動：670–1182 cm^{-1} で帰属された。(IV) NiH_2 又は NiH_3 において、 Ni-H の伸縮運動が観測されたことから NiH_2 又は NiH_3 の水素は、 H^{cov} であることが示唆されるが、錯イオンの典型的な揺動運動が観測されなかった。このことから、 NiH_2 又は NiH_3 の水素は、共有結合成分を有するが、 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ のような錯イオンの形成には至っていないことが示唆された。(V) La と Mg の四面体に位置する H の並進運動の振動数領域は、(V) H の並進運動の振動数領域よりも狭い領域で観測された。 H^0 の状態の場合、並進運動は、約 1000 cm^{-1} 以上で観測されることから、 La と Mg の四面体に位置する H が、 H と H^0 の中間的な状態になっていることが示唆された。これらの結果から錯体水素化物は、水素の結合状態が原子状態の侵入型水素化物、水素の結合状態が中間的な中間相を経て形成されることが示唆された。

(4) 錯体水素化物の脱水素化反応 [9]

$\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ の TG-DTA 測定の結果から 567 K 付近で吸熱反応に伴う重量減少が確認された。また、TG-DTA 測定前後での X 線回折の結果から $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ は、下記の反応で脱水素化反応が進行することが明らかになった。

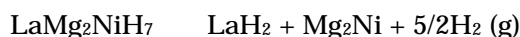


図 5 に $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ の昇温過程での中性子非弾性散乱スペクトルを示す。温度上昇に伴い、 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ の揺動運動と H の並進運動で帰属されたピークが低振動数領域にシフトした。これは、 $[\text{NiH}_4]^{4-}$ と La^{3+} 又は Mg^{2+} の化学結合及び H と La^{3+} 又は Mg^{2+} の化学結合の弱体化を示唆する結果である。

更に昇温過程での $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ ($\text{LaMg}_2\text{NiD}_7$) の中性子回折の結果を詳細に解析した結果、 H^{cov} の温度因子 (U_{iso}) は、 H に比べて大きな値を示すことが明らかになった (図 5)。これらの結果から H^{cov} を含む 錯イオン $[\text{NiH}_4]^{4-}$ 周りの化学結合の弱体化によって、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ の脱水素化反応が誘発されることが示唆された。

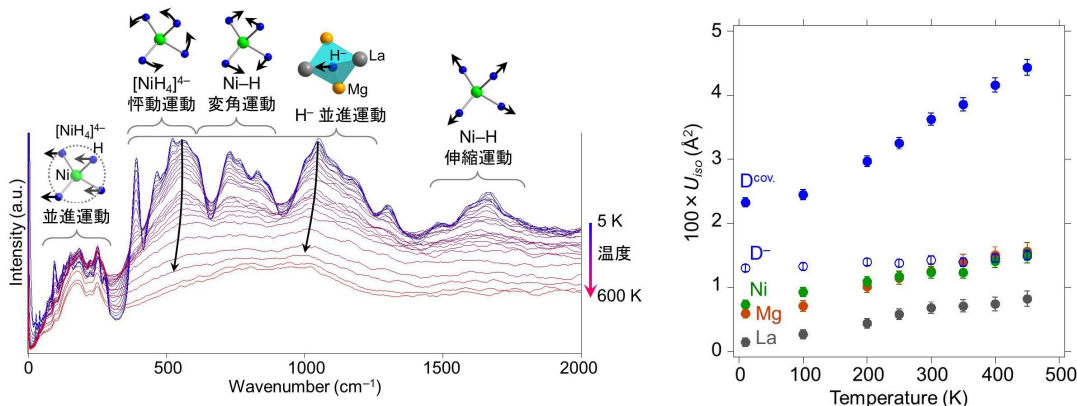


図 5. 昇温過程での (左) $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ の中性子非弾性散乱スペクトル (5–600 K) と (右) $\text{LaMg}_2\text{NiD}_7$ の中性子回折実験 (10–450 K) で得られた各元素の温度因子 (U_{iso}) の温度依存性 5 K での各振動の模式図を图中に示す。

一方、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ を真空中、503 K での熱処理を 48 時間行った結果、 $a \approx 11.08 \text{ \AA}$ 、 $b \approx 7.72 \text{ \AA}$ 、 $c \approx 4.55 \text{ \AA}$ の斜方晶で指数付できる新規相が X 線回折で観測された。この X 線回折パターンの Rietveld 解析と格子体積の膨張率から新規相は、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_{2.4}$ であることが分かった。更に $\text{LaMg}_2\text{NiH}_{2.4}$ を再水素化することで、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ が得られた (図 6)。これらの結果から、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ は、可逆的な脱水素化・再水素化反応を示すことが明らかになった。

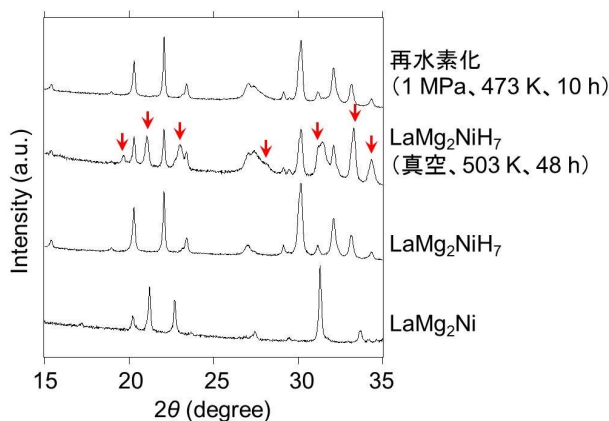


図 6. LaMg_2Ni 、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ 、 $\text{LaMg}_2\text{NiH}_7$ の熱処理後 (真空中、503 K、48 h) 再水素化後 (1 MPa、473 K、10 h) の X 線回折パターン 图中における赤矢印は、新規相 ($\text{LaMg}_2\text{NiH}_{2.4}$) のブラッグピークを示す。

(5) 室温で水素化反応が進行する水素化物の探索

LaMg₂Ni の水素化・脱水素化反応に関する結果から室温で水素化反応を進行させるための重要な要素の一つとして金属配列の維持が示唆された。そこで、水素化反応前後で金属配列が維持され、LaMg₂Ni と類似組成の LaMg₂ に着目した。既存の報告では、373 K で水素化反応が進行するという結果であったが、室温で水素化反応が進行し、新規相を経由して LaMg₂ の金属配列を有する LaMg₂H₇ が形成されることが明らかになった。LaMg₂H₇ における水素は、イオン性であるが、わずかな共有結合成分を含んでいることが報告されている[10]。LaMg₂H₇ の形成過程で得られた新規相は、LaMg₂H₇ に類似の正方晶 ($a \approx 6.33 \text{ \AA}$, $c \approx 9.07 \text{ \AA}$) で指数付できる結晶構造を有し、格子体積の膨張率から LaMg₂H_{3.1} であることが予想された。これらのことから室温近傍で高密度に水素を貯蔵する材料設計指針として、反応過程における金属配列の維持が重要な要素の一つであることが示唆された。

参考文献

- [1] S. Takagi, S. Orimo Scripta Mater. 109, 1, (2015).
- [2] S. Orimo et al., Chem. Rev. 107, 4111, (2007).
- [3] T. Sato et al., Inorg. Chem. 50, 8007, (2011).
- [4] S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, et al., Angew. Chem. Int. Ed. 54, 5650, (2015).
- [5] K. Miwa, T. Sato et al., J. Phys. Chem. C 120, 5926, (2016)
- [6] K. Yvon et al., Phys. Rev. Lett. 94, 066403, (2005).
- [7] T. Sato, et al., Int. J. Hydrogen Energy 42, 22449, (2017).
- [8] T. Sato et al., Inorg. Chem. 57, 867, (2017).
- [9] T. Sato et al., ChemPhysChem, 20, 1392, (2019).
- [10] E. Orgaz, J. Alloys Compd. 322, 45, (2001).

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

T. Sato, L. L. Daemen, Y. Cheng, A. J. Ramirez-Cuesta, K. Ikeda, T. Aoki, T. Otomo, S. Orimo, Hydrogen release reaction of complex transition metal hydride with covalently bound hydrogen and hydride ions, ChemPhysChem, 査読有, Vol. 20, 2019, pp.1392-1397
DOI: 10.1002/cphc.201801082

T. Sato, S. Takagi, M. Sørby, S. Deledda, B. Hauback, S. Orimo, Crystal structural determination of SrAlD₅ with corner-sharing AlD₆ octahedron chains by X-ray and neutron diffraction, Crystals, 査読有, Vol. 8, 2018, p. 89.
DOI: 10.3390/cryst8020089

T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, L. L. Daemen, Y. Cheng, S. Orimo, Evidence of intermediate hydrogen states in the formation of a complex hydride, Inorganic Chemistry, 査読有, Vol. 57, 2017, pp. 867-872
DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b02834

T. Sato, K. Ikeda, M. Matsuo, K. Miwa, T. Otomo, S. Deledda, B. C. Hauback, G. Li, S. Takagi, S. Orimo, In-situ powder neutron diffraction study on the formation process of LaMg₂NiH₇, International Journal of Hydrogen Energy, 査読有, Vol. 42, 2017, pp. 22449-22453
DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.196

T. Sato, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, K. Tomiyasu, S. Takagi, S. Orimo, Hydrogen release reactions of Al-based complex hydrides enhanced by vibrational dynamics and valences of metal cations, Chemical Communications, 査読有, Vol. 52, 2016, pp. 11807-11810
DOI: 10.1039/C6CC05199E

[学会発表](計 11 件)

T. Sato, K. Ikeda, T. Otomo, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, S. Orimo, A Complex transition metal hydride formation process studied by neutron scattering, LATSIS Symposium 13th International symposium "Hydrogen & Energy", Incheon, 2019

T. Sato, K. Ikeda, T. Otomo, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, S. Orimo, Formation process of a complex transition metal hydride, 16th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2018), Guangzhou, 2018

佐藤 豊人, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Luke Daemen, Yongqiang Cheng, 池田 一貴, 大友 季哉, 折茂 慎一, 共有結合性水素と水素化物イオンを有する錯体水素化物の脱水素化反応機構の解明, 日本金属学会秋期講演大会, 仙台, 2018

T. Sato, K. Ikeda, T. Otomo, A. J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y. Cheng, S. Orimo, Observation of precursor states on complex hydride formation for hydrogen storage, European Advanced Energy Materials and Technology Congress, Stockholm, 2018

佐藤 豊人, 池田 一貴, 大友 季哉, Anibal J. Ramirez-Cuesta, Luke Daemen, Yongqiang Cheng, 折茂 慎一, 結晶構造と水素の振動ダイナミクスの観点での錯体水素化物の形成機構の解明, 日本金属学会年秋期大会, 札幌, 2017

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名:

ローマ字氏名:

所属研究機関名:

部局名:

職名:

研究者番号(8桁):

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 高木成幸

ローマ字氏名: Takagi Shigeyuki

研究協力者氏名: 池田一貴

ローマ字氏名: Ikeda Kazutaka

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。