

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 5月11日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760527

研究課題名（和文） ギガパスカル超高压合成法によりLiドーピングされた水素化物高压相の安定化機構の解明

研究課題名（英文） Stabilization mechanism of Li-doped hydride phase synthesized by high pressure synthesis in GPa order.

研究代表者

亀川 厚則 (KAMEGAWA ATSUNORI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90292242

研究成果の概要（和文）：超高压合成法によってLi-TM系水素化物(TM=Ti, Zr, Hf, Ni, V, Nb, Ta)の探索を行い、新規相が得られたTM=Zr, Hf, Ni, Nb, Taの系について、その熱安定性および結晶構造の評価を行った。Li-Ni-H系については、FCC構造を有する新規水素化物が合成され、400Kおよび580Kで水素放出することが分かった。Li-Hf-H系、Li-Nb-H系およびLi-Ta-H系については、それぞれ六方晶構造、CaCu₅型構造、および単斜晶構造の新規水素化物が合成された。

研究成果の概要（英文）：Novel hydrides in Li-TM system (TM= Ti, Zr, Hf, Ni, V, Nb, Ta) were explored by high pressure synthesis. In Li-TM system (TM= Zr, Hf, Ni, V, Nb, Ta), newly found hydrides were synthesized, and their thermal stabilities and crystal structures were evaluated. For Li-Ni-H system, novel hydride with a fcc structure was synthesized under 5GPa. This hydride desorbed hydrogen at 400K with endothermic reaction. For Li-Hf-H, Li-Nb-H and Li-Ta-H system, novel hydride with hexagonal, CaCu₅-type and monoclinic structures were synthesized, respectively.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2011年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素化物、高压合成、相変態、水素

1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー技術開発課題の一つとして高効率な水素貯蔵・輸送技術における水素貯蔵材料の開発が、新規化合物の探索や触媒などの反応活性の向上などが多く取り組まれている。申請者はこれまでに、新規化合物の探索手法としてギガパスカル(GPa)オーダーの超高压合成法によるMg系やLi系な

どの新規水素化物の合成に従事し、30以上の新規水素化物の合成を報告した。この研究を遂行する中で、数mol%～20mol%程度のLiを組成に添加(ドーピング)することで希土類元素の三水素化物(REH₃)のFCC超高压安定相を、これまでの報告よりも比較的低压で合成し、かつ常圧下で取り出しても安定で、可逆的に水素を吸放出することを発見した。

これまでの水素化物に関する研究は、水素化物の物性や水素貯蔵材料としての可能性を調査するものがほとんどであった。本研究では、常圧状態では不安定な水素化物を安定化させることについてその機構解明と新たに安定化できる水素化物高压相の探索を実施した。

2. 研究の目的

超高压合成法により Li ドープした希土類三水素化物の高压相の安定化機構を解明するために、ギガパスカルオーダーの RE-Li 系水素化物の結晶構造安定性について調査を行い、放射光測定などによる結晶構造の精密解析などを行う。加えて、高压で水素化物が安定な Cr~Zn 遷移金属元素についても Li ドープを試み、水素化物相の安定化を図ることを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、アンビル式の超高压合成装置を用いて、ギガパスカルオーダーの超高压水素雰囲気下で試料を合成する。①まず他の希土類三水素化物 REH_3 について Li を添加し、高压相の出現圧力や Li の有効添加量などを調査した。②併せて遷移金属元素 (TM = Ti, Zr, Hf, Ni, V, Nb, Ta) について Li を添加することにより常圧でも安定な水素化物の合成に着手した。③得られた水素化物について、結晶構造の精密解析を実験室レベルの X 線回折法に加えて、ラマン分光法や放射光による回折実験を組み合わせて行い、精密な結晶構造や格子欠陥の解析、④水素化物の高压相が Li ドープにより安定化する機構について考察した。

4. 研究成果

(1) Li-遷移金属 (TM = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) 系新規水素化物

本研究では、新規水素化物の探索に有力である超高压法を用いて、高水素量の期待できる Li 系に着目し、これまでに水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti, Zr, Hf, Ni, V, Nb, Ta) を構成元素として新規水素化物の探索を行ない、得られた新規水素化物の結晶構造、熱的安定性、水素放出特性及び水素含有量の調査を行なった。その結果、これまでにない新しい複合水素化物を合成することに成功した。

Li-Zr 系については、X 線回折図における未同定相からの反射が小さいため、現在より多くの相分率を得て、反射を大きくする為に、合成条件を検討中である。

Li-Hf 系については、5GPa の高压合成によっておそらく 2 つの未同定相を考える X 線回折図が観察された。Ar 中の DSC 測定による未同定相の安定性を検討し、600K の温度から吸

熱反応が観察され、また、昇温脱離測定 (TDS) によって、600K 付近から水素の放出が観察された。723K まで加熱した後の X 線回折の結果を勘案すると、DSC 測定によって、未同定相の一つが観察されなくなったことから、未同定相のうちの少なくとも一つは水素化物であることが分かった。LiH-12.5mol% HfH_2 試料の X 線回折測定より得た実験結果と新規相のシミュレーションパターンを勘案した結果、新規相の金属副格子は空間群 No. 229 の Im-3m の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a=1.083369(4)$ nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、この新規相の化学式は $Li_8Hf_3H_{14}$ の可能性が示唆される。

Li-V 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-V 水素化物の組成を変化させ、5GPa、1073K で 2 時間の合成を行った。LiH-xmol% VH_2 の XRD において、x が 33mol% までは、ほぼ FCC 相のみが観察され、それ以上の V 組成では V 水素化物に起因する反射が観察された。Li や LiH などの軽元素の化合物がラボレベルでの X 線回折では観察するのが困難であることを勘案すると、少なくとも $x=14.3$ および 25mol% 組成の試料では LiH などが存在していることが考えられ、 $x=33mol%$ つまり金属組成 Li:V=2:1 が新規の FCC 化合物の組成に近いと考えられる。この 33mol% 試料で観察された新規相の金属副格子は FCC 構造を有する空間群 No. 225 の Fm-3m の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a=0.40770(3)$ nm と考えられる。X 線構造解析の結果より金属組成 Li:V は 2:1 に近いことを勘案し、この組成で合成した試料の水素含有量を溶解抽出法で求めた結果 2.7mass%H であり、これに相当する新規水素化物の化学式は $Li_2VH_{1.8}$ であった。電気的中性条件から求められる $Li_2VH_3 \sim 4$ よりも水素含有量が少ないが、これについては試料が空気に対して不安定であり、大気中で測定を取り扱う溶解抽出法では、測定時に既に水素が放出していること等が原因として考えられる。

Li-Nb 系については、未同定の相が少なくとも 1 つ観察された。そこで、Li 水素化物-Nb 水素化物の組成を変化させ、5GPa、1073K で 2 時間の合成を行った。LiH-xmol% NbH の XRD において、x が 12.5 および 25mol% における未同定相からの反射の相対強度が大きく、この組成付近での相は報告されていないことから新規相であると考えられる。この新規相の金属組成は Li : Nb = 7 : 1 ~ 4 : 1 の付近であると考えられる。そこで LiH-20mol% NbH の組成で超高压合成された試料について、未同定相の熱的安定性を調査するために DSC 測定を行った。405K、510K、581K 付近からそれぞれ吸熱反応が観察されたことから、それぞれの反応より高い、453K、

573K、723K まで加熱した試料の X 線回折を行った。これより 3 つの吸熱反応はそれぞれ、405 K は未反応の NbH 相の構造変化、510 K は新規 Li-Nb 水素化物相の分解（熱放出測定により水素の放出を確認）、581 K は NbH 相の脱水素化反応であることが分かった。LiH-20mol%NbH 試料の X 線回折測定より得た実験結果と、新規水素化物相のシミュレーションパターンを勘案すると、この新規相の金属副格子は空間群 No. 191 の P6/mmm の結晶構造のものと良い一致を示し、格子定数は $a = 0.56250(5)$ nm、 $c = 0.57416(4)$ nm と考えられる。電気的中性条件を勘案すると、新規水素化物の化学式は $\text{Li}_5\text{NbH}_{6.7}$ の可能性が示唆される。

Li-Ta-H 系新規水素化物の探索を行なった。出発組成は Li-Nb 系と同様に Li : Ta = 4 : 1 とした。LiH-20 mol%TaH を水素源とともに 5 GPa、973 K、2-8 h の条件で作製した試料の X 線回折より、2 h の処理条件の試料からは原料相である TaH 相と既存の Li 系化合物相や Ta 系化合物相では同定できない回折図が観察された。8 h の処理条件の試料の X 線回折図では未同定ピークの相対強度が大きく、反応が進行したことが確認できる。また、後述する Li-Ta-H 系新規水素化物の DSC 測定の結果から、8 h の処理条件で作製した試料には原料の TaH 相が含まれておらず、未同定ピークのみが観察されていることが分かった。また、未同定ピークは処理時間を長くすることにより相対強度が大きくなり、それぞれの相対強度を比較すると変化が見られないため、同定できなかったピークは一つの新規相に由来するピークであると考えられる。また、Li が軽元素であり、試料中に X 線では同定できなかった Li 系化合物相が存在している可能性もあり、詳細な組成を決定することが難しいため、以下では LiH-20 mol%TaH 試料を用いて結晶構造、水素放出特性について検討を行なった。Li-Ta-H 系新規相の結晶構造について検討を行った。熱的安定性の評価から、Li-Ta-H 系新規相は Li : Ta = 4 : 1 の組成においてほぼ単相に近いと考えられ、未同定ピークを全て一つの相からの反射として、TREOR により回折ピークの指数付けを行なった。Li-Ta-H 系新規相の各ピークに指数付けを行なった結果、新規相は、C 底心単斜晶のブラベー格子に属し、格子定数 $a = 0.7918(5)$ nm、 $b = 0.8012(4)$ nm、 $c = 1.030(7)$ nm、 $\beta = 111.27(6)^\circ$ を有する構造であると見積もられた。指数付けの結果から考えられる空間群の候補として C1c1 (No. 9) 及び C12/c1 (No. 15) が挙げられる。

Hf、Nb、Ta を構成元素とした試料について得られた新規水素化物は Li 量の多い組成であるにも関わらず 500-600 K 程度の低温で水

素を放出することが分かった。これらの新規水素化物について、水素との親和性の低い第三元素を添加することによる放出特性の変化についても検討する必要がある。また、考察で少し触れたが、本研究では合成できなかった Ti や Zr を構成元素とする新規水素化物は、本研究で用いた合成圧力より更に高压下において得られる可能性がある。特に Li-Ti 系で新規水素化物が得られれば、非常に高い水素量が期待でき、今後の開発のベースとなりうる可能性を秘めており、更なる調査が期待される。

(2) Li-Ni 系新規水素化物

特に Li-Ni 系において新しく合成された水素化物について、安定化および水素放出の挙動について興味深い結果が得られたので、詳しく報告する。

Li-Ni-H 試料について常圧下では安定に存在することのできない高压水素化物と同じ結晶構造、同程度の格子定数を有する新規水素化物が得られた。

LiH-x mol%Ni ($x = 10-33$) を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料の X 線回折測定の結果より、 $x = 20, 33$ 試料からは FCC 相とともに原料相である Ni 相が観察され、出発組成中の Ni 量の減少に伴い、FCC 相の相対強度が大きいたことが確認された。また、 $x = 10$ 試料からは FCC 相と原料相である LiH 相からの反射が観察され、このことから、FCC 相の単相条件は $x = 10-20$ の組成であると考えられる。 $x = 10-33$ の各試料について格子定数を計算した結果、それぞれ $a = 0.3681(2)$ nm ($x = 10$)、 $a = 0.37378(4)$ nm ($x = 20$)、 $a = 0.37177(5)$ nm ($x = 33$) と精密化された。また、放射光の結果からは LiH-10 mol%Ni 試料において $a = 0.37482(1)$ nm と計算され、Li-Ni-H 系で得られた FCC 相に格子と組成の相関は見いだされなかった。

Li-Ni-H 系 FCC 相は結晶構造の γ -NiH 相と同程度の格子定数 ($a = 0.368-374$ nm : γ -NiH) を有している。 γ -NiH 相は本研究の合成条件である 5 GPa、873 - 923 K、の条件では安定であることが知られているが、常圧・常温では構造を維持できず、Ni と水素に分解する。しかしながら、本研究で得られた Li-Ni-H 系 FCC 相は常圧下でも安定であることから構造中に Li を含むことにより安定化された新規 Li-Ni-H 系の新規相であると考えられる。

Li-Ni-H 系新規相の熱的安定性について調査を行った。DSC 測定では分解に起因するようなピークは観察されなかったため、TG-TDS を用いて、水素の放出を見ることにより、反応開始温度について調査を行った。LiH-20 mol%Ni を 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を He 気流中、5 K/min. で昇温することで TG-DTA/TDS 曲線を測定した。DTA 曲線か

らは DSC 測定同様吸熱ピークは観察されなかったが、TG-TDS 曲線からは、400 K、530 K において水素放出に起因する 0.96 mass% の重量減少が確認された。重量減少は、試料を TG 装置に装填する際に一度大気に曝すため、正確な水素放出量とは言えない。

FCC 構造を有する NiH 高压相は通常、常圧・常温に戻すとすぐに分解するが、NiH 高压相の安定な圧力・温度領域からクエンチすることにより短時間ではあるが、常圧・常温下においてその構造を維持することができ、その試料を用いて、水素の放出特性が報告されている。深井らの報告によると、高压・高温処理 (3 GPa、1173 K、2 h) し作製した NiH の水素放出特性を真空中、15 K/min. で測定した結果を得られた TDS 曲線について、 $T = 380$ K、 $T = 631$ K、 $T = 792$ K において水素の放出が確認された。測定条件が異なるため単純比較はできないが、He 気流中 5 K/min. で測定された Li-Ni-H 系新規相は 400 K、530 K において水素の放出が確認され、放出特性が NiH 高压相と類似していると考えられる。

DSC 後の試料からは FCC 相からの XRD 測定における反射が消失し、原料相である Ni 相が観察され、FCC 相が分解したことが確認された。

Li-Ni-H 系で得られた FCC 構造で指数付けされたピークについて検討を行った。実験室レベルの X 線回折装置では FCC 構造と判断されたが、本系における試料は Li 量の多い組成であり、格子中に含まれる Li の含まれる面からの反射強度が弱く、Li の占有しているサイトを検討するために、更に高エネルギーの X 線による測定が必要である。そこで、Spring-8 のビームライン BL19B2 を用いて、LiH-10 mol%Ni を水素源とともに 5 GPa、873 K、8 h の条件で作製した試料を、波長 0.7 Å の放射光による測定を行なった。主相である FCC 相の他、原料相である LiH、Ni 相の他、試料構成材である NaCl、BN 相、一部大気と反応し生成したと考えられる LiOH 相からの反射、そして既知の Li 系、Ni 系化合物では同定できないピークが確認された。低角において観察された同定できないピークと新規相として得られた FCC 相との関連性は認められず、これらのピークは別の相からの反射であると考えられる。また、試料中に観察された LiH 相、LiOH 相の相対強度は X 線で検出が困難な Li 系化合物としては大きく、本研究では精密な定量は行っていないが、試料中には反応に寄与しなかった Li 系化合物が相当量含まれていると考えられ、Li-Ni-H 系新規相中に含まれる Li 量も少ないと考えられる。これらの点に加え、前述したように水素放出特性が NiH 高压相と類似していることから、Li-Ni-H 系新規相は NiH 相を基本とした構造であると考えられる。

また、本測定に用いた試料の格子定数は $a = 0.37482(1)$ nm と精密化された。Li-Ni-H 系新規 FCC 相は稠密な構造であることから、複数のサイトを占有することは難しく、Li と Ni が同じサイトを占有するような構造であると考えられる。

本研究では単相化が不十分で、正確な水素貯蔵量は分からなかったが、リチウム系水素化物ながら約 100 °C で水素を放出する、これまでにない新しい新規水素化物の合成に成功した。これらの結果は Li と Ni の相関について、さらに詳しくしらべることによって、今後のリチウム系水素貯蔵材料の低エンタルピー化の為の水素貯蔵材料の設計指針となりうる結果であると考えられる。本研究では考察だけにとどまったが、中性子回折等を用いた実験的に構造中での Li および H の存在位置、またその結合状態を詳細に調べ、安定化の要因を明らかにすることにより、今後の水素貯蔵材料の探索の幅が広がっていくことが期待される。

(3) まとめ

① 超高压合成法によるリチウム系新規水素化物の合成

実施計画通り、水素化物の報告の無い遷移金属 (TM = Ti、Zr、Hf、Ni、V、Nb、Ta) を構成元素とした系について、全ての系において新規水素化物の合成を行った。超高压合成法がこれまで困難とされたリチウム系材料の探索における材料選択の範囲を拡大させることが可能であることが分かった。さらに、水素特性などについても性能評価を行い、実用的な材料設計指針として Ni など遷移金属などを複合化させることによって、元来水素放出温度が高いとされるリチウム系でも 150 °C 以下で水素放出することが分かった。

② 超高压合成された新規リチウム系水素化物の結晶構造解析

得られた全ての新規化合物において結晶構造解析を行い、妥当な結晶構造の提示を行った。ただし、リチウムや水素など軽元素については、精密な位置の解析には至らなかったが、原子番号の大きな金属元素の副格子については、概ね同定された。

③ リチウム系水素貯蔵材料における高性能材料の開発指針

これまでにリチウムを主たる組成とする化合物の水素貯蔵能は、リチウム水素化物のほかにはリチウムアラネート (LiAlH₄) やリチウムボロハイドライド (LiBH₄) など錯体系化合物が主であった。しかしながら、今回の超高压合成法を用いた材料探索によって、リチウムと組み合わせが困難とされてきた遷移金属などの金属元素と組み合わせること

が可能であることを実証し、リチウム-ニッケル系水素化物においては 150°C以下で水素を放出するなど、新たにリチウム系水素貯蔵材料が低温動作可能であることを示した。これらのことから、これまで困難とされていたリチウムと遷移金属を組成する方法を提供し、これによる軽量で低温動作可能な水素貯蔵材料の可能性を提案するものである。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

- ① R. Kataoka, T. Sato, T. Kuriwa, A. Kamegawa, M. Okada, Novel Hydrides in Li-TM Systems Synthesized by High Pressure Method (TM = Ti, Zr, Hf)、Materials Transactions、査読有、52巻、2010、49-53.

[学会発表] (計3件)

- ① 亀川厚則、岡田益男、超高压合成法による新規水素貯蔵材料の探索(招待講演)、MH 利用開発研究会20周年シンポジウム、大阪、2011年2月9日
- ② 柴田章兵、栗岩貴寛、亀川厚則、岡田益男、超高压法による Sn-TM 系新規化合物の合成(TM=3d 遷移金属)、日本金属学会 2011年秋期大会、宜野湾市(沖縄) 2011年11月8日
- ③ 川上真世、高荷直樹、栗岩貴寛、亀川厚則、岡田益男、超高压法による新規金属間化合物 $Mg_{1.1}Pd_{0.9}$ の合成、日本金属学会 2011年秋期大会、宜野湾市(沖縄) 2011年11月8日

[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]

特になし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

亀川 厚則 (KAMEGAWA ATSUORI)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90292242