

ペロブスカイト水素化物の水素貯蔵機能と その原子構造・電子構造の解析

池田 一貴・中森 裕子・折茂 慎一

東北大学金属材料研究所

980-8577 仙台市青葉区片平 2-1-1

Perovskite-type Hydrides

- Hydrogen Storage Functions and Atomistic/Electronic Structures -

Kazutaka IKEDA, Yuko NAKAMORI and Shin-ichi ORIMO

Institute for Materials Research, Tohoku University

2-1-1 Katahira, Aoba-ku, Sendai 980-8577

The storage of hydrogen is a crucial issue for promoting various hydrogen energy applications, and one of the promising technologies is to store hydrogen in materials as hydrides. Some ternary hydrides exhibit the perovskite structure and the formation ability has been explained on the basis of the geometric factors. In NaMgH_3 , the decomposition reaction proceeds in two steps, accompanying the desorption reaction with approximately 6.0 mass% of hydrogen. Moreover, the reversible hydrogen desorption and absorption reactions of NaMgH_3 were confirmed experimentally. Two occupation sites of hydrogen anion were indicated to be related to the two-step hydrogen desorption reaction. In CaNiH_3 , the starting temperature of the hydrogen desorption is lower than 400 K. CaNiH_3 as a perovskite-type hydride is continuously transformed into Ca_2NiH_4 as a complex hydride, accompanied by partial hydrogen desorption and Ni precipitation during the thermal desorption process. Intermediate state between ionic and covalent bonding among Ni and hydrogen was suggested one of the origins of continuous transformation during the thermal desorption reaction.

Key words: Perovskite, Hydride, Hydrogen storage

1. はじめに

京都議定書の発効によって地球温暖化ガスの排出抑制の機運が高まり、持続可能な循環型エネルギー社会の構築に向けた取り組みも本格化し始めた。水素は、種々の自然エネルギーを有効に利用して水から生成することができ、燃焼や燃料電池での反応によりエネルギーへ変換するとふたたび水に戻る。このクリーンエネルギーとして理想的な水素を実社会で有効に利用するためには、軽量・コンパクト・安全・スムーズに貯蔵する技術が必要であり、高圧水素、液体水素、水素化物などの状態での水素貯蔵技術が検討されている [1]。図 1 に、それぞれ

の方法で燃料電池自動車約 500km 走行するのに必要とされる水素(5kg)を貯蔵する場合に必要な条件(圧力、温度、体積)を示した。高圧水素や液体水素では分子状態

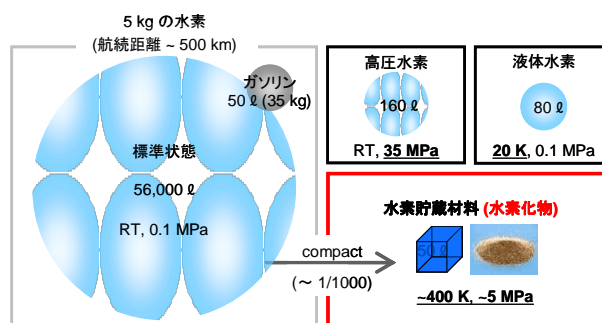


図 1 水素の貯蔵方法の例

の水素を貯蔵するが、水素貯蔵材料では原子状態に解離した水素を貯蔵するために、よりコンパクトに水素を貯蔵することができる [2, 3]。著者らは、高压や低温が不要で安全かつコンパクトに水素を貯蔵し得る水素貯蔵材料の研究を進めている。

2. 水素貯蔵材料としての水素化物

水素貯蔵材料に望まれる特性としては、i) 高い水素の重量密度および体積密度(6 質量%、70 kgH₂/m³以上)や、ii) 低温(150°C以下)での水素吸蔵・放出反応、iii) 迅速な反応速度などがある [4]。図 2 に様々な水素化物の水素の重量密度および体積密度を示す。

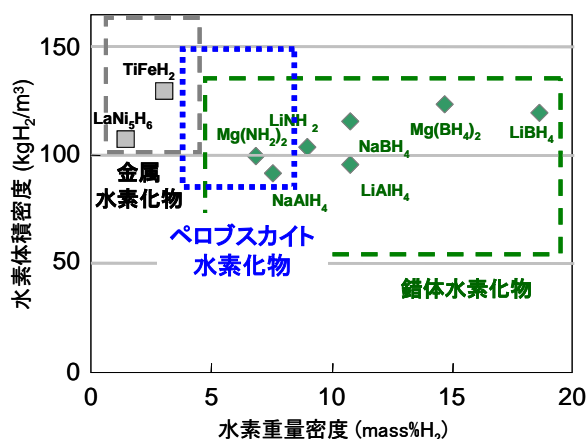


図2 水素化物における水素の重量密度及び体積密度

LaNi₅H₆やTiFeH₂などの金属水素化物では、高い体積密度(コンパクトな貯蔵)が実現でき、室温付近での可逆的な水素の吸蔵・放出反応が迅速に進行するが、重量密度が比較的小さい。

LiBH₄やLiAlH₄などの錯体水素化物は、高い重量密度が特長的である。それらの多くは高温で水素の吸蔵・放出反応が進行する。著者らの研究グループでは、理論および実験の両面から錯体水素化物の熱力学的安定性の制御に関する研究を進めてきた。例えばM(BH₄)_nでは、Mⁿ⁺と(BH₄)⁻イオン(=錯イオン)間のイオン結合によって、結晶構造が安定化している。このことから、Mとして電気陰性度の大きな元素を選定すれば、イオン結合が弱くなり低温で水素放出反応が進行することが予測された。実際に、M=K, Na, Li, Mg, Sc, Zr, Ti, Znと電気陰性度の異なるM(BH₄)_nでは、電気陰性度が大きくなるとM(BH₄)_nの生成熱ΔHが負で小さくなること、そ

れに伴い水素放出温度が低温化することを明らかにしている[5-8]。

著者らは、金属水素化物および錯体水素化物、両者の利点を兼ね備えた水素貯蔵材料の設計を目指しており、その候補材料のひとつとしてイオン結合性を有するペロブスカイト水素化物に注目している。以下、ペロブスカイト水素化物の合成、代表的組成としてのNaMgH₃およびCaNiH₃の水素貯蔵機能、さらにそれらの原子構造・電子構造などに関する最新の研究内容を紹介する。

3. ペロブスカイト水素化物の合成

—幾何学的条件による生成可能領域—

ペロブスカイト構造を有する化合物の典型的な組成はABX₃と表される。ここで、AおよびBは陽イオン、Xは陰イオンである。また、その基本的な結晶構造は、図3に示すように、(AX₂)立方八面体および(BX₆)八面体を構成する陽イオンAおよび陽イオンBが立方晶規則構造を形成する [9, 10]。機能の宝庫とも称されるペロブスカイト構造を有する化合物は、主にペロブスカイト酸化物ABO₃について、超伝導特性 [11, 12]、電子・イオン伝導特性 [13, 14]、触媒機能特性 [15] などが知られており、多種多様な物性を利用した材料機能性についての研究が行われている [16]。

ペロブスカイト構造を形成する酸化物、窒化物、フッ化物、塩化物などは、図3に示した立方晶構造をとるものは少なく、多くの化合物が正方晶、斜方晶、三方晶など、立方格子から歪んだ構造をとる。その歪の大きさや対称性と、次に示す、Goldschmidtが提唱した許容因子*t*とは密接な関係があることが経験的に知られている [9, 10, 16]。

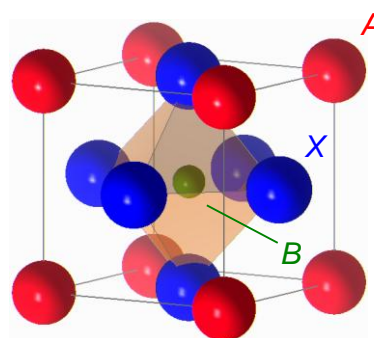


図3 理想的な立方晶ペロブスカイト構造

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)} \quad (1)$$

ここで、 r_A 、 r_B 、 r_X はそれぞれ A 、 B 、 X 各イオンのイオン半径を示す。理想的なペロブスカイト型構造 ABX_3 では $t=1$ であり、これらの幾何学的な配置が構造を決定することから、式(1)で表される許容因子によって構造の安定性が議論できる。

これまでに合成されている、ペロブスカイト水素化物は、 NaMgH_3 [17-21]、 KMgH_3 [22]、 RbCaH_3 [23]、 CsCaH_3 [24]、 SrLiH_3 [25]、 BaLiH_3 [25]、 CaNiH_3 [26-29] などである。これらの合成と結晶構造に関する報告に基づき、図4に示すように、ペロブスカイト構造を有する水素化物の生成可能領域について、Goldschmidtの許容因子などを水素化物に適用して予測した。図4の詳細は以下の通りである [19]。

(I) 式(1)を書き直して $r_B = (r_A + r_X)/(\sqrt{2}t) - r_X$ とし、

図4に点線で示した。2本の直線の傾きは $1/(\sqrt{2}t)$

であり、それぞれ、 $t=0.9$ 、 $t=1.0$ である。この2本の直線の間がペロブスカイト水素化物の生成可能領域を表す。

- (II) 多面体の安定性を示した Pauling の第一法則から、 (BX_6) 八面体において、 r_X に対する r_B のイオン半径の比が、 $0.414 \leq r_B/r_X \leq 0.732$ を満たす場合に八面体が安定化すると予測される。ここで、水素の陰イオン半径 r_{H^-} を 0.140nm とした場合 [22, 30, 31]、 B サイトのイオン半径 r_B は $0.058 \sim 0.102\text{nm}$ と導かれる (図4における水平の直線)。
- (III) 図4中に示された領域は、(逆) ペロブスカイト構造を有する水素化物の生成条件に対応した、 A サイトおよび B サイトのイオン半径を表している。
- (IV) A サイトのイオン半径 r_A が B サイトのイオン半径 r_B よりも小さい場合、陽イオン A は、立方八面体サイトではなく、八面体サイトを占有する傾向がある。この構造は逆ペロブスカイト構造とよばれ、 BAH_3 と表される。

著者らは、水素雰囲気でのボールミリングによって NaMgH_3 [19-21]、 $\text{Na}_{0.67}\text{Li}_{0.33}\text{MgH}_3$ [19]、 SrLiH_3 、 BaLiH_3 、 CaCoH_3 [29]、 CaNiH_3 [29] などの単相を確認し

ており、図4に示した生成可能領域からペロブスカイト水素化物の生成が予測可能であることを確認している。

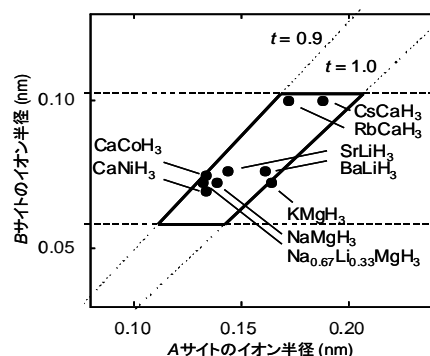


図4 ペロブスカイト水素化物の生成可能領域の予測。四角内部でペロブスカイト水素化物が安定に生成する。

4. NaMgH_3 の水素貯蔵機能と原子・電子構造 — 2段階の水素放出反応と水素の占有サイト —

NaMgH_3 の 673K における水素圧力 - 組成等温線を図5に示す [20, 21]。0.15 および 0.040MPa 付近にふたつの明瞭なプラトー領域が確認できた。放出された水素量は $6.0(3)\text{mass}\%$ であり、 NaMgH_3 の組成から算出される全水素量および熱重量分析の結果とよく一致する。

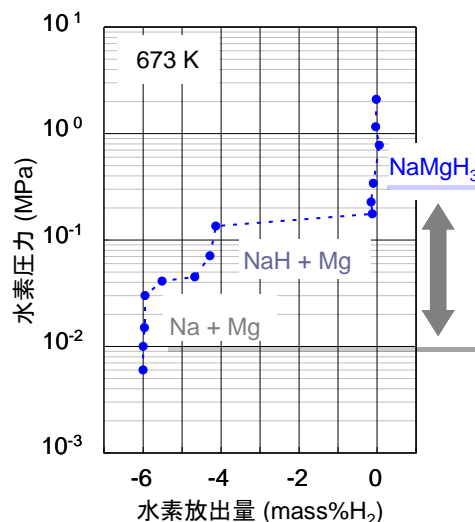
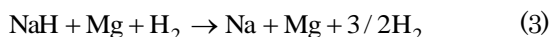
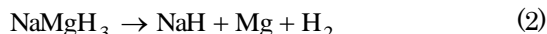


図5 NaMgH_3 の水素圧力-組成等温線。6mass% H_2 の水素を2段階で放出して Na と Mg に分解し、 1MPa 水素圧力下で再生成する。

図5に示した水素圧力 - 組成等温線に沿って、各点での室温における粉末 X 線回折測定を行い、水素放出過程

を詳細に調べた。その結果、 NaMgH_3 は次のふたつの過程を経て進行することが明らかになった。



反応(2)および(3)は、それぞれ、図5の高圧側および低圧側のプラトー領域に対応すると考えられる。

さらに、分解後のNaとMgは、1.0MPaの水素圧力において673K、3hの熱処理により再水素化された。これは、 NaMgH_3 が、少なくとも673Kにおいて、可逆的に脱水素化・水素化反応することを表している。

NaMgH_3 の脱水素化・水素化反応に関するより詳細な情報を得るために、SPring-8における高輝度X線回折測定によって水素の占有サイトと電子密度分布を評価した。回折プロファイルをRietveld法によって解析した結果、主相である NaMgH_3 の結晶構造は図6に示すように GdFeO_3 型であると同定できた。ここで、 $2\text{Na}2\text{Mg}$ で構成される八面体型の $4c$ サイトおよび $4\text{Na}2\text{Mg}$ で構成される四面体型の $8d$ サイトを占有する水素をそれぞれ H_{4c} および H_{8d} と表す。 H_{4c} と H_{8d} はそれぞれNaおよびMgからの最近接の水素であり、 NaMgH_3 中の全水素の1/3および2/3に該当する。これらは中性子回折測定による結果とよく一致している[17]。

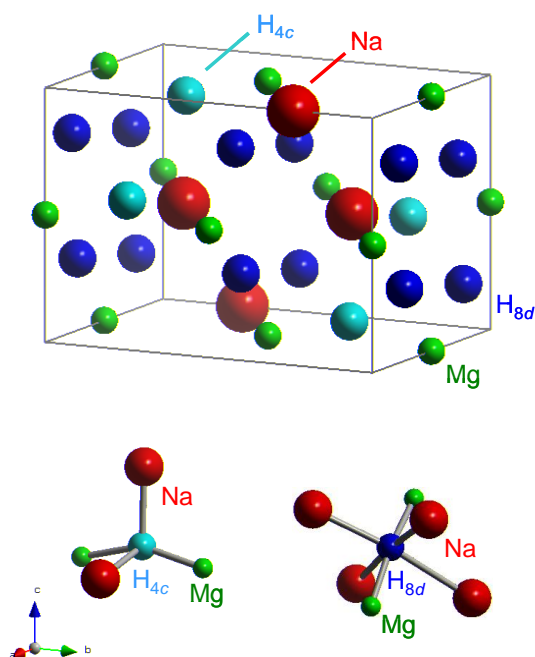


図6 NaMgH_3 の結晶構造と水素の占有サイト

MEM/Rietveld解析により求めた、 NaMgH_3 の(020)面および(040)面における電子密度分布を図7に示す[21]。NaとMgの電子密度分布は半径0.105nmおよび0.090nmの球内に局在しており、 H_{4c} および H_{8d} の電子密度分布は半径0.120nmおよび0.110nmの球内にほぼ局在している。Na、Mg、 H_{4c} 、 H_{8d} の電子数を積算することにより、それぞれのイオン性が $\text{Na}^{1.00+}$ 、 $\text{Mg}^{1.97+}$ 、 $\text{H}_{4c}^{0.23+}$ 、 $\text{H}_{8d}^{0.13+}$ と表される。これらの値はNaH中の $\text{Na}^{0.99+}$ [32]および MgH_2 中の $\text{Mg}^{1.91+}$ [33]と同等であり、ほぼ Na^+ および Mg^{2+} としてイオン化している。また、2種類の占有サイトに存在する水素陰イオンは、金属陽イオンとそれぞれ異なる結合の強さを有することを示唆している。これは、水素の内在する不均一性を示唆しており、2段階で進行する水素放出反応の反応過程にも影響しているものと考えられる。

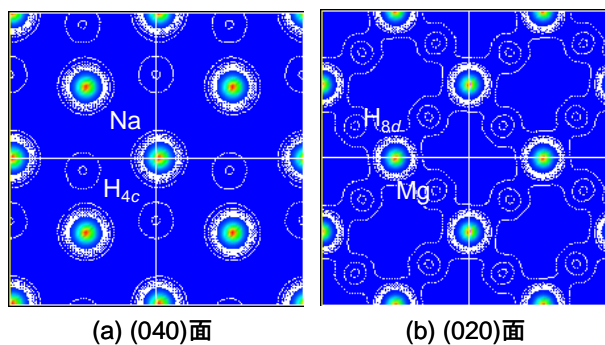


図7 MEMによる NaMgH_3 の電子密度分布。等高線は、 $0.25 \times 10^3 \text{e}/\text{nm}^3$ ステップで $2.5 \times 10^3 \text{e}/\text{nm}^3$ まで描かれている。 $\text{Na}^{1.00+}$ 、 $\text{Mg}^{1.97+}$ 、 $\text{H}^{0.13+ \sim 0.23+}$ から構成されるイオン結合性水素化物であることがわかる。

5. CaNiH_3 の水素貯蔵機能と原子・電子構造 —連続的な遷移と水素の結合性—

図8に、4重極型質量分析計により測定した CaNiH_3 の昇温脱離曲線を示す[29]。脱水素化反応は400K以下という低温から開始しており、脱水素量は次第に増加して約580Kにおいてピークを示す。同時に測定した熱重量分析から、650K以下までに放出された水素量は1.0(2)mass%であることがわかった。この値は水素分析により測定された CaNiH_3 の全水素量である2.9(2)mass%のおよそ1/3にあたる。昇温過程における脱水素化反応を粉末X線回折測定により調べた。その結果、 CaNiH_3 は次の反応が進行していることが示唆された。

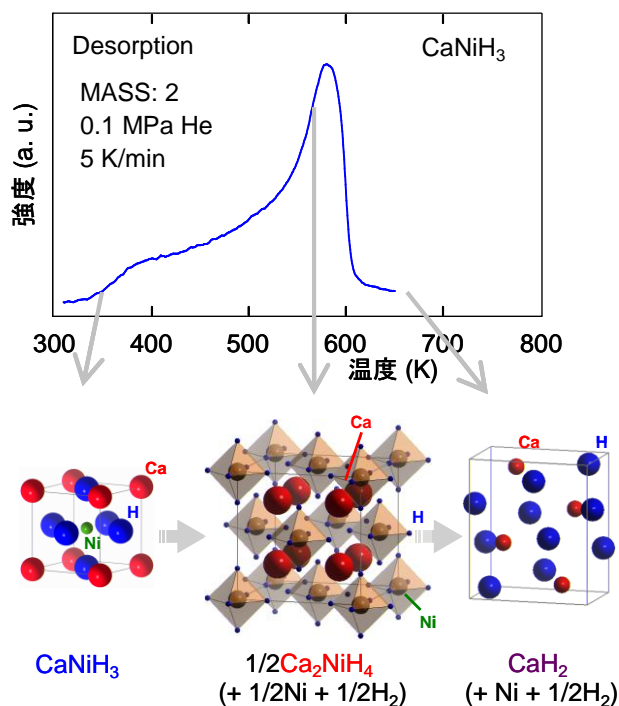
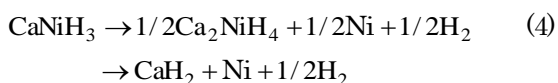


図8 CaNiH₃の昇温脱離曲線。ペロブスカイト水素化物 CaNiH₃から錯体水素化物 Ca₂NiH₄への連続的な遷移が示唆される。



すなわち、CaNiH₃は、反応(4)に示すように、昇温過程において一部の水素を放出し、Niの析出を伴いながらCa₂NiH₄(CaNi_{0.5}H₂)へと連続的に遷移する。Ca₂NiH₄のX線回折プロファイルはMg₂NiH₄と類似であり、錯体水素化物に分類できる。

CaNiH₃の脱水素化反応に関する詳細な情報を得るために、Spring-8における高輝度X線回折測定によって水素の占有サイトと電子密度分布を評価した。回折プロファイルをRietveld法によって解析した結果、主相であるCaNiH₃の結晶構造は図8に示すように立方晶ペロブスカイト構造であると同定できた。この結晶構造は中性子回折測定の結果と一致する[28、29]。さらに、MEM/Rietveld解析により求めた、CaNiH₃の(100)面および(200)面における電子密度分布を図9に示す。Caの電子密度分布は半径0.110nmの球内にはほぼ局在している。Caの電子数を積算することにより、イオン性はCa^{1.99+}と表されるため、ほぼCa²⁺としてイオン化している。一方、Niと水素の電子密度分布は一部重なっており、イオン結合性と共有結合性の中間的な結合性を示唆している。これは、錯体水素化物における錯イオンに特

有な共有結合性に近く、昇温過程においてペロブスカイト水素化物であるCaNiH₃が錯体水素化物であるCa₂NiH₄へと連続的に遷移することと密接に関連している。

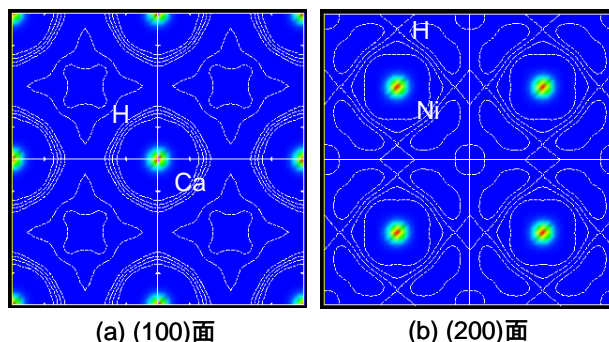


図9 MEMによるCaNiH₃の電子密度分布。等高線は、0.25×10³e/nm³ステップで2.5×10³e/nm³まで描かれている。水素とNiとの共有結合と、陽イオンのCa^{1.99+}が確認できる。

6. まとめと今後の展開

本稿では、イオン結合性を有するペロブスカイト水素化物に注目し、その生成条件を明らかにするとともに、NaMgH₃とCaNiH₃について水素貯蔵機能と原子・電子構造との関連を紹介した。ペロブスカイト水素化物の生成条件は構成元素のイオン半径による幾何学的条件に従うことを実験的に示した。軽元素から構成されるペロブスカイト水素化物NaMgH₃においては、水素の占有サイトが2種類存在する。電子密度分布によると、陰イオンの水素は陽イオンのNaおよびMgとイオン結合的な水素化物を形成する。また、NaMgH₃からは約6.0mass%の水素が2段階の過程を経て放出し、可逆的に再水素化反応が進行することも確認した。遷移金属を含むペロブスカイト水素化物CaNiH₃においては、水素の占有サイトは1種類である。水素とNiの電子密度分布が一部重なっており、イオン結合性と共有結合性との中間的な結合を形成している。CaNiH₃からは一部の水素が400K以下から放出し、錯体水素化物であるCa₂NiH₄へと連続的に遷移することが示唆された。

ペロブスカイト水素化物は、金属水素化物と錯体水素化物の利点を両立させることを目指しており、その特徴的な水素貯蔵機能と原子・電子構造などが解明されつつある。今後、用途に応じた適材適所の水素貯蔵材料を開発して、水素を実社会で有効に利用するためにも、新た

な貯蔵材料としてのペロブスカイト水素化物の研究開発が進むことを期待したい。

謝 辞

本研究の一部は、平成 17-18 年度科学研究費補助金（萌芽研究 No.15656003）、平成 17-18 年度東北大学金属材料研究所ナノマテリアル機能創製研究事業、平成 17-18 年度日本学術振興会特別研究員制度の助成を受けて進められた。ここに記し、謝意を表す。

参考文献

1. 文部科学省科学技術政策研究所、科学技術動向研究センター著書：水素エネルギー最前線、工業調査会、(2003)など
2. 深井有、田中一英、内田裕久：水素と金属、内田老鶴圃(1998)
3. 水素吸蔵合金の最近の開発研究：金属 2 月号特集、アグネ(2006)
4. NEDO 技術開発機構、燃料電池・水素技術開発部：燃料電池・水素技術開発ロードマップ、(2005)、
http://www.nedo.go.jp/iinkai/gijutsu/gijutsu/2006roadmap/1/04_4suiso.pdf
5. K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo; *Phys. Rev. B* **69**, 245120 (2004)
6. K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo; *J. Alloys Compd.* **404**, 140 (2005)
7. Y. Nakamori, K. Miwa, A. Ninomiya, H.-W. Li, N. Ohba, S. Towata, A. Züttel and S. Orimo; *Phys. Rev. B* **74**, 045126 (2006)
8. Y. Nakamori, H.-W. Li, K. Miwa, S. Towata and S. Orimo; *Mater. Trans.* **47**, 1898 (2006)
9. F.S. Galasso; *Structure and properties of inorganic solids*, Oxford, Pergamon Press, (1970)
10. R.H. Mitchell; *PEROVSKITES MODERN AND ANCIENT*, Ontario, Canada, Almaz Press Inc., (2002)
11. C.S. Nichols and D.R. Clarke; *Acta Metall. Mater.* **39**, 995 (1991)
12. C.P. Poole; *Handbook of superconductivity*, San Diego CA, Academic Press, (2000)
13. H. Iwahara; *Solid State Ionics* **52**, 99 (1992)
14. F. Sniijkers, A. Buekenhoudt, J. Luyten, J. Cooymans and M. Mertens; *Scripta Mater.* **51**, 1129 (2004)
15. X. Guo, J. Qi and K. Sakurai; *Scripta Mater.* **48** 1185 (2003)
16. ペロブスカイト関連化合物—機能の宝庫—、日本化学会編、学会出版センター、(1997)
17. E. Rönnebro, D. Noréus, K. Kadir, A. Reiser and B. Bogdanović; *J. Alloys Compd.* **299**, 101 (2000)
18. K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo; *Proc. International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC2005, Istanbul, Trukey*, in press
19. K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Mater.* **53**, 3453 (2005)
20. K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori and S. Orimo; *Scripta Mater.* **53**, 319 (2005)
21. K. Ikeda, S. Kato, Y. Shinzato, N. Okuda, Y. Nakamori, A. Kitano, H. Yukawa, M. Morinaga and S. Orimo; submitted to *J. Alloys Compd.*
22. A.J. Maeland and W.D. Lahar; *Z. Phys. Chem.* **179** 181 (1993)
23. H.H. Park, M. Pezat and B. Darriet; *CR Acad. Sci. II* **306**, 963 (1988)
24. F. Gingl, T. Vogt, E. Akiba and K. Yvon; *J. Alloys Compd.* **282**, 125 (1999)
25. C.E. Messer, J.C. Eastman, R.G. Mers and, A.J. Maeland; *Inorg. Chem.* **3**, 776 (1964)
26. H. Kakuta, T. Miyashita, Y. Goto, A. Kamegawa, H. Takamura and M. Okada; *Mater. Trans.* **42**, 443 (2001)
27. H.T. Takeshita, T. Oishi and N. Kuriyama; *J. Alloys Compd.* **333**, 266 (2002)
28. T. Sato, D. Noréus, H.T. Takeshita and U. Häussermann; *J. Solid State Chem.* **178**, 3381 (2005)
29. K. Ikeda, S. Kato, K. Ohoyama, Y. Nakamori, H.T. Takeshita and S. Orimo; *Scripta Mater.* **55**, 827 (2006)
30. R.D. Shannon; *Acta Crystallogr. A* **32**, 751 (1976)
31. G.G. Libowitz; *The solid-state chemistry of binary metal hydrides*. New York (NY), W. A. Benjamin Inc, (1965)
32. D.K. Blat, N.E. Zein and V.I. Zinenko; *J. Phys.* **3**, 5515 (1991)
33. T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, Y. Seno, Y. Hirose, E. Nishibori, M. Takata and M. Sakata; *Appl. Phys. Lett.* **81**, 2008 (2002)