

錯体系およびペロブスカイト系水素化物の化学結合と水素貯蔵機能の統一的理解

名古屋大学・工学研究科・森永正彦

名古屋大学・工学研究科・湯川宏、平手博、中矢一平、澤井寛、李宇展
 東北大学・金属材料研究所・折茂慎一、中森裕子、池田一貴

1. はじめに

21世紀のエネルギー関連材料の研究において、クリーンな水素エネルギーを積極的に利用するための高容量水素貯蔵材料の開発が急務である。

申請者らはこれまで、種々の水素化物の電子状態を第一原理計算により計算し、構成イオン間の化学結合と水素貯蔵機能の関係を調べてきた[1]。錯体水素化物 $M(XH_m)_n$ では、水素 H は元素 X と共有結合し、錯イオン $[XH_m]^-$ を形成している。また、錯イオン $[XH_m]^-$ と金属イオン M^{n+} がイオン結合することにより安定化している。この理解をもとに、図1に示す錯体系水素化物の「相安定性指標図」を提案している。ここで、横軸は、錯イオン中の X-H 結合の強さを表す指標として、XH 二原子分子の結合エネルギーを用いている。縦軸には、電荷移行による金属イオン M と錯イオンの間の結合の強さを示す指標として、M と X の間の電気陰性度の差 $\Delta\phi_{X-M}$ で表している。これらのパラメータが小さい水素化物ほど、化学結合が弱く相安定性が低いと考えられる。

これらの錯体水素化物では、中間相の存在の有無が水素吸蔵・放出特性に重要である。そこで、本研究では、ボロハイドライド系錯体水素化物に注目し、TG/DTA 測定およびラマン分光による水素の振動モードについて詳細に調べた。

2. 実験方法

Sigma-Aldrich 製 $NaBH_4$ および $NaBD_4$ をジエチレングリコールジメチルエーテル (Diglyme) 中に溶解し、不純物を沈殿除去した。その後、真空中で $200^\circ C$ 、6 時間の熱処理を施して溶剤を除去し、高純度の白色粉末試料を得た。これらの試料について、TG/DTA 測定および加熱中その場のラマン分光分析を行った。原料および試料の取り扱い、高純度アルゴンで満たされたグローブボックスを用いて空気非接触で行った。

3. 研究成果

3.1 TG/DTA 測定

図2に、 $NaBH_4$ において、昇温速度 $5^\circ C/min$ で昇温させたときの TG/DTA 測定結果を示す。743K から吸熱ピークが生じ始め、762K、774K および 851K に吸熱ピークが観察された。TG の変化より、774K の鋭いピークが融解によるものであると考えられる。また、851K のピークは分解によるものと考えられる。ただし、TG の変化量が理論値より大きいことから、分解によって B_2H_6 などのホウ化物が生成していることが推測される。

図2では、融解のピークより低温側に、水素放出を伴わないピークが確認された。図3に示すように、 $NaBD_4$ につい

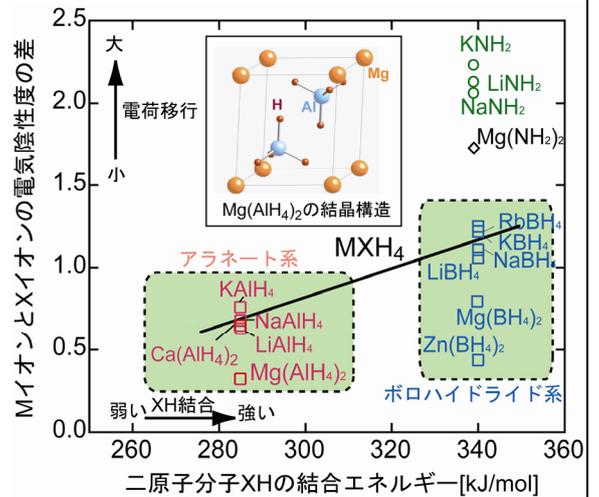


図1. 錯体水素化物の相安定性指標図

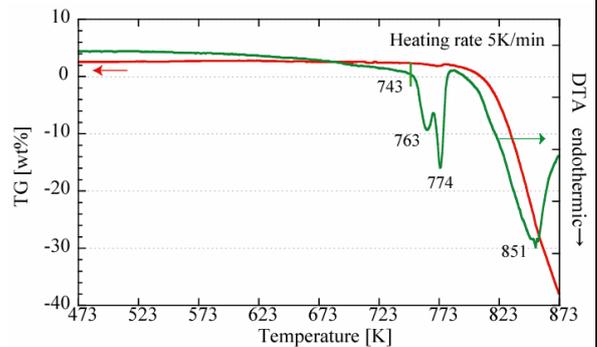


図2. $NaBH_4$ の TG/DTA 測定結果

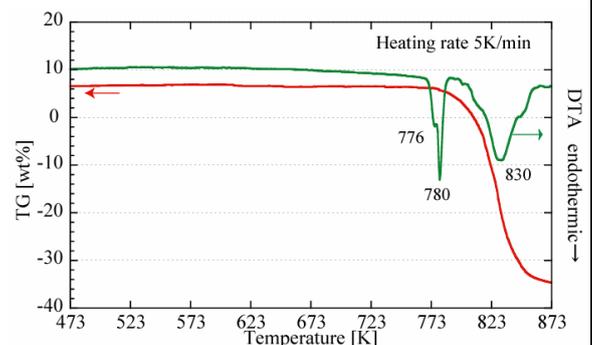


図3. $NaBD_4$ の TG/DTA 測定結果

でも同様に結果が確認された。このピークを詳しく調べるために、 NaBD_4 について、昇温と降温によるDTA測定を行った。その結果を図4に示す。昇温時において、780K近傍の融解のピークには肩が現れており、2つのピークが重なっている。これは先の結果と同様である。一方、降温時において、753Kに鋭いピークが現れており、このピークが凝固による発熱ピークであると考えられる。753Kのピークよりやや低温で、強度は小さいながらも明らかに2つめの発熱ピークが現れている。

以上の結果より、 NaBH_4 (NaBD_4) は、昇温による融解に先立って、吸熱を伴う反応が起こっている。何らかの構造相変態が起こっている可能性がある。

3.2 in-situ ラマン分光測定

NaBD_4 について室温から773Kまで昇温させ、in-situ ラマンスペクトル測定を行った。(a)室温、(b)423K、(c)673K、(d)733K、(e)773Kにて測定した結果を図5に示す。(a)に示す室温での測定では 914cm^{-1} 、 1625cm^{-1} 、 1732cm^{-1} 、 1785cm^{-1} にラマンピークを観測した。昇温により、 914cm^{-1} および 1785cm^{-1} のピーク高さが減少し、423Kで完全に消滅した。同時に 1625cm^{-1} 、 1732cm^{-1} のピークが低波数側 1616cm^{-1} 、 1711cm^{-1} にシフトした。これらの結果より、423Kにおいて、錯イオン中のローカルな局所構造が変化していることが推測される。さらに昇温した773Kでは、低波数側 785cm^{-1} 、 835cm^{-1} 、 921cm^{-1} 、 1070cm^{-1} と高波数側 1822cm^{-1} 、 1853cm^{-1} に新たなピークが観測された。

ここで新たに観測されたピークは、大庭らが計算により求めた $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の振動数 $600\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 、 2500cm^{-1} と近い値である[2、3]。したがって、類似の構造をもつ中間相が生成していることが示唆される。そのような中間相としては、例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ [4]などが考えられる。

4. まとめ

ポロハイドライド系錯体水素化物に注目し、高純度化した NaBH_4 および NaBD_4 について、TG/DTA測定および加熱中in-situ ラマン分光測定をおこなった。 NaBH_4 (NaBD_4)は、融解に先立って局所構造が変化するとともに、吸熱反応を伴う構造相変態が起こっていることが示唆された。また分解反応によって、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ に類似する構造を有する中間相(例えば、 $\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ など)が生成していることが示唆された。今後、in-situX線回折等により、局所構造変化や生成物の同定を詳細に行うことが必要であると考えられる。

参考文献

- [1] M. Yoshino, K. Komiya, Y. Shinzato, Y. Takahashi, H. Yukawa and M. Morinaga, Journal of Alloys and Compounds, 404-406 (2005) 185.
- [2] N. Ohba, K. Miwa, M. Aoki, T. Noritake, S. Towata, Y. Nakamori, S. Orimo and A. Züttel, cond-mat/0606228.
- [3] K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, Y. Nakamori and S. Orimo, Physical Review B69 (2004) 245120.
- [4] K. Hoffmann and B. Albert, Zeitschrift für Kristallographie, 220 (2005) 142.

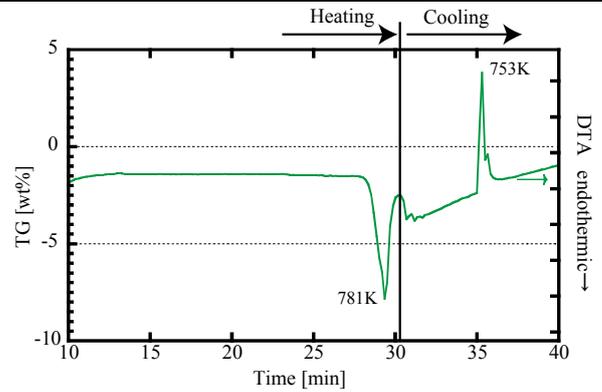


図4. NaBD_4 のDTA測定結果

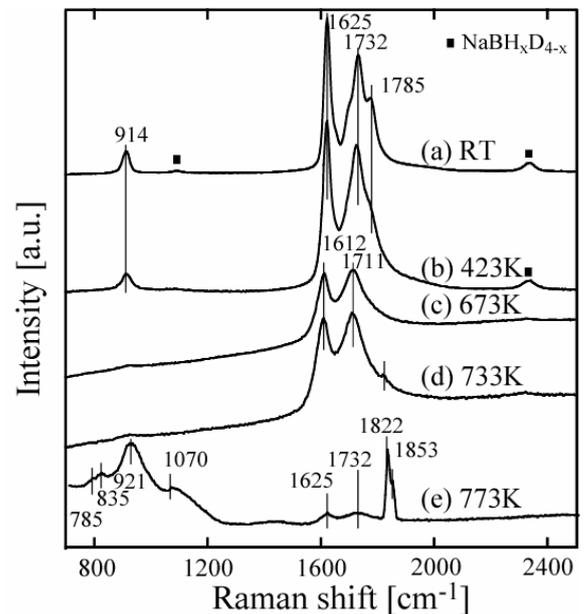


図5. NaBD_4 のラマンスペクトル測定結果 (a) 室温および(b) 423K、(c) 673K、(d) 733K、(e) 773Kまで昇温した試料