

物質中水素の研究と材料開発

KEK 物構研¹、総研大² 大友季哉^{1,2}、池田一貴¹、大下英敏¹
toshiya.otomo@kek.jp

J-PARC に設置されている高強度中性子全散乱装置 (NOVA) は、NEDO 水素貯蔵材料先端基盤研究事業 (平成 19 年度～平成 23 年度) において建設され、水素貯蔵材料の構造解析のための試料環境を備えている。水素貯蔵材料において、水素がどのように吸蔵され放出されるか、を理解するため、水素ガス雰囲気下での中性子回折実験が可能である。NOVA は、全散乱法と呼ばれる手法により、回折プロファイルから動径分布を導出することを主目的とした装置であるが、高強度中性子回折装置として、1 秒程度の過渡現象の観測や、1 mg 程度の微小試料の粉末構造解析を行うことも可能である。したがって、NOVA において観測対象とする試料は、液体・非晶質から結晶まで多岐にわたる。また、一度の測定で観測できる格子面間隔も広く、超格子磁気反射の測定にも有利である。発表では、NOVA を用いた水素貯蔵材料開発を目指した水素化物の構造解析例を紹介する。

LiAl(NH₂)₄ における水素脱離反応 [1]: 水素貯蔵材料のひとつとして期待されるリチウムアルミニウムアミド LiAl(NH₂)₄ は、LiH との複合材料が 400 K 以下で 6.1 mass% の水素を放出する。その水素放出過程がいくつか提案されているが結論に至らないのは、LiAl(NH₂)₄ そのものの分解過程が未解明であることが理由のひとつである。そこで、重水素化物 LiAl(ND₂)₄ を合成し、種々の熱処理試料について NOVA で中性子散乱測定を実施して局所構造を解析した。熱処理前後試料の $S(Q)$ をフーリエ変換して得られる $G(r)$ (式(2)) から、イミドの N-D 間距離に相当する相関は、いずれの試料において観測されておらず、イミドが存在していないことがわかった。構造最適化により、アンモニア放出過程は LiAl(ND₂)₄ が直接的に Li₃AlN₂ と AlN に分解することが示唆された。

Mg₃CrH₈ の合成と構造検証 [2]: 水素と結合しにくい元素群 (=ハイドライド・ギャップ) に属するクロムが他の一般的な金属元素よりも多くの水素と結合することを理論的に予測し、これに基づき、クロムに 7 つの水素が結合した新たな水素化物の合成に成功した。水素を高密度に含む水素化物の探索に向けて新たな指針を提示した。中性子としては微量 (~57mg) 試料での構造解析を行い、水素がクロムに 7 個配位した構造であること確認した、NOVA を用いることで、高密度水素化物開発へのフィードバックの効率はより高くできることが示された。

参考文献

[1] Ikeda, K., Otomo, T., Ohshita, H., Kaneko, N., Tsubota, M., Suzuya, K., Fujisaki, F., Ono, T., Yamanaka, T., Shimoda, K., Ichikawa, T., Kojima, Y., Local Structural Analysis on Decomposition Process of LiAl(ND₂)₄, *Materials Transactions*, **55**, 1129-1133 (2014).

[2] Takagi, S., Iijima, Y., Sato, T., Saitoh, H., Ikeda, K., Otomo, T., Miwa, K., Ikeshoji, T., Aoki, K., Orimo, S.-I., True Boundary for the Formation of Homoleptic Transition-Metal Hydride Complexes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 5650-5653 (2015).