

【課題番号】

2006B0197

【課題名】

CaPd 水素化物の結晶構造解析

【実験責任者】

株式会社本田技術研究所

有賀 恭一

【使用ビームライン】

BL02B2

【背景と目的】

ABH_3 の組成で表されるペロブスカイト水素化物の生成範囲は、構成元素のイオン半径などの幾何学的条件に従うことを報告している[1]。ペロブスカイト水素化物の注目すべき特性のひとつとして水素貯蔵機能が挙げられ、 $NaMgH_3$ において分解・再結合反応過程を経る可逆的な脱水素化・再水素化反応を明らかにしている[2]。また、ペロブスカイト水素化物 $CaNiH_3$ は、熱分解過程において錯体水素化物 Ca_2NiH_4 へと連続的に遷移することが示唆された[3]。ペロブスカイト水素化物や錯体水素化物は $LaNi_5H_6$ などの侵入型水素化物と比較して水素重量密度は高いが、熱力学的に安定な水素化物が多い。そのため、ペロブスカイト水素化物における水素貯蔵機能の向上には、結合性に密接に関連する結晶構造の詳細な解析が重要である。Pdを含む水素化物の場合、ペロブスカイト構造に関連した水素化物として $CaPdH(D)_2$ が報告されている[4]。最近、 $CaPdH(D)_2$ の水素化・脱水素化反応が2段階で進行することを実験的に確認したが、結合性についての情報が十分に得られていない。そこで、本研究では、 $CaPdH(D)_2$ の水素化・脱水素化特性を明らかにするために、高輝度 X 線回折と Rietveld 解析により結晶構造を詳しく調べた。

【実験方法】

Ca(およそ 1mm に切断)と Pd(粉末)とを組成が CaPd となるように混合した。混合物をプレスしてペレットにし、Mo 製坩堝に入れた。それをさらにカーボン坩堝に入れ、高周波誘導加熱装置にセットし、ペレットをヘリウム雰囲気中で 2min 間融解した。融解した試料を 3.0MPa の水素(重水素)雰囲気、473K にて 10h 熱処理し、構造解析の測定試料とした。回折測定はビームライン BL02B2 で行い、室温にて、波長 $\lambda=0.0802\text{nm}$ の X 線を使用した。測定範囲は $2\theta=0.01\sim 75.00^\circ$ であり、RIETAN-2000[5]を使用して結晶構造を解析した。

【結果と考察】

CaPdD₂ の Rietveld 解析パターンを図1に示す。解析の信頼性因子は、 $R_{wp}=6.19\%$ 、 $R_e=1.09\%$ であった。この解析から、主相である CaPdD₂ の結晶構造は、報告されている立方晶ペロブスカイト構造と異なり、格子定数が $a=0.52449(3)\text{nm}$ 、 $c=0.63212(2)\text{nm}$ の三方晶構造と同定された。また、D と Pd との最近接距離は、報告されている $0.184(1)\text{nm}$ よりも小さく、約 0.174nm であることがわかった。電子密度分布などのさらなる解析、および同一試料の中性子回折測定による水素占有サイトの確認は現在進行中であるが、今回得られた結晶構造に関する情報は次世代燃料電池用の水素貯蔵材料を創製するにあたり重要な結果であり、燃料電池技術の発展に貢献できるものと考えられる。

参考文献

- [1] K. Ikeda, Y. Nakamori and S. Orimo, *Acta Mater.*, **53** (2005) 3453.
- [2] K. Ikeda, Y. Kogure, Y. Nakamori, S. Orimo, *Scripta Mater.*, **53** (2005) 319.
- [3] K. Ikeda, S. Kato, K. Ohoyama, Y. Nakamori, H.T. Takeshita, S. Orimo, *Scripta Mater.*, **55** (2006) 827.
- [4] W. Bronger, K. Jansen, P. Müller, *J. Less-Common Met.*, **161** (1990) 299.
- [5] F. Izumi, T. Ikeda, *Mater. Sci. Forum*, **321-324** (2000) 198.

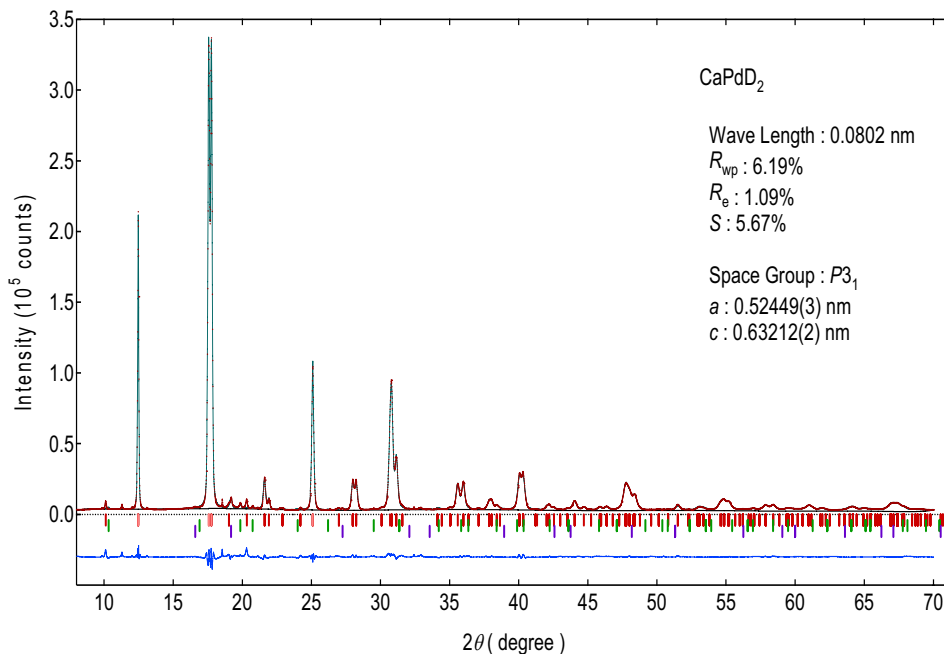


図1. CaPdD₂ の Rietveld 解析パターン