

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00627

研究課題名(和文) 金属アミドボラン再生方法の基礎研究

研究課題名(英文) Basic research on regeneration method of metal amidoboranes

研究代表者

小島 由継 (Kojima, Yoshitsugu)

広島大学・自然科学研究支援開発センター・教授

研究者番号：20394546

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：水素化リチウム(LiH)とアンモニアボラン(AB)を反応させて合成した、リチウムアミドボラン(LiAB:LiNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)を加熱し、1～2当量の水素放出物を複数得た。これらをヒドラジンやアンモニアと反応させ、<sup>11</sup>B-NMR測定、X線回折(XRD)測定、赤外分光分析を用いてLiABの再生メカニズムを検討した。その結果、再生可能な条件を明らかにした。カリウムアミドボラン(KAB)およびカルシウムアミドボラン(CaAB)について単相の合成に成功した。再生可能な条件は得られなかったが、ヒドラジンおよび液体アンモニア中でBH<sub>3</sub>が回復したことから、再生反応は可能であることが示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属アミドボラン(MAB)は水素貯蔵量が多いことから水素貯蔵材料として期待されている。しかしながら、再生メカニズムが不明な問題がある。本研究ではリチウムアミドボラン(LiAB)から水素放出後に生成する副生成物の水素再充填(再生)メカニズム解明に成功した。更に金属アミドボランのうちカリウムアミドボラン(KAB)とカルシウムアミドボラン(CaAB)の単相合成に成功し、これらが再生可能であるという証拠を突き止めた。上記の成果は再生反応の法則性を理解する手がかりとなり、本研究で用いた再生法がアミドボラン系にも汎用的な手法であることの証明にもなった。

研究成果の概要(英文)：Lithium amidoborane (LiAB), which was synthesized by reacting lithium hydride (LiH) with ammonia borane (AB), was dehydrogenated by heating to obtain several conditions of spent fuels. These 1-2 eq.H<sub>2</sub> dehydrogenated products were reacted with hydrazine and ammonia in order to obtain the intermediates of regeneration. As a result of investigating reacted products by using <sup>11</sup>B-NMR measurement, X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy, BH<sub>3</sub> species are observed after both soaking liquid NH<sub>3</sub> and hydrazine. This result stands for that the similar reaction route with regeneration of AB proceeds in the case of LiAB. On the other hand, KAB (KNH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>) and CaAB (Ca(NH<sub>2</sub>BH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) also recovered BH<sub>3</sub> bonds although their regeneration was incomplete. Hence, regeneration of KAB and CaAB is possible but more investigation to find proper regeneration condition is required.

研究分野：水素貯蔵材料

キーワード：水素貯蔵材料 アンモニアボラン 再水素化 水素化リチウム 金属アミドボラン アンモニア ヒドラジン

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

アンモニアボラン (AB :  $\text{NH}_3\text{BH}_3$ ) は図 1 のように単純な分子構造であり、それゆえ重量当たりの水素密度が 20% 近い。この値は水素吸蔵合金の 10 倍以上であるため、米国のプロジェクトで AB の実用化を目指した研究が行われてきた[1]。AB の克服すべき課題として、①遅い反応速度、②燃料電池に有害なガス放出、③再水素化 ( $M + \text{H}_2 \rightarrow \text{MH}_2$ ) が困難という 3 点が挙げられ、これらを解決すべく様々な研究が行われてきた。①②を解決するために触媒[2]・添加物[3]の導入や多孔質体への分散[4]、イオン液体へ溶解[5]や金属水素化物との複合化[6]、更には AB の窒素に結合する水素一つを金属に置換した金属アミドボラン (MAB :  $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ ) などが開発されてきた (図 1) [7]。

一方、申請者らは AB の水素再充填法 (一回再生法、図 2) を開発し、課題①を解決した[8]。これは、AB 分解生成物のポリボラジレン (PB :  $\{\text{BNH}_x\}_n$ ) を液体アンモニア・ヒドラジン中で 24 時間保持するだけで簡単に水素が充填される手法である。このメカニズムとして、PB がヒドラジンおよびアンモニアとそれぞれ反応する以下の 2 つの経路が提案されている[8, 9]。



本グループでは、AB の類似化合物である MAB が水素放出後に PB と類似の構造であることを明らかにしており[10]、上記手法で MAB 再生の可能性を示唆していた。その後 Tang らが一回再生法により  $\text{LiNH}_2\text{BH}_3$  の再生に成功し[11]、MAB の実用化へ向けて大きく前進したかに思われた。しかし以後 4 年間、他の MAB の再生や、MAB の再生メカニズム解明の報告例は無く、再生の研究分野は停滞している。その一方で近年はリチウム以外の金属を有する MAB[12]など、様々な MAB が次々と開発されており、放出と再生の研究がアンバランスな状況になっている。

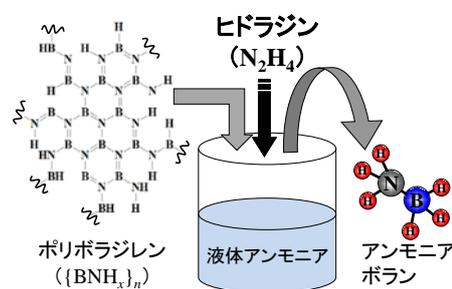


図 1. AB 再水素化法

### 2. 研究の目的

金属アミドボランの中でリチウムアミドボラン (LiAB) は上述の通り 1 回再生法を使用して再生可能と報告されているが、その再生メカニズムは不明である。本研究では、再生が成功している LiAB の再生反応経路を明らかにすることと、他の金属アミドボランへの拡張性およびメカニズムの解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

LiAB は、LiH と AB を THF 中で混合することによって合成された。LiAB の脱水素反応は種々の昇温速度および到達温度で行い、最適な温度条件を検討した。得られた物質は、 $^{11}\text{B}$ -NMR によって AB が残っていないことを確認し、 $\text{BH}_3$  成分が残存している場合は THF またはエーテルで  $\text{BH}_3$  成分を除去した。再生メカニズム調査のため、LiAB の水素放出後物質をヒドラジン ( $\text{N}_2\text{H}_4$ ) または液体  $\text{NH}_3$  に溶解させた状態で  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行った。その後、これらの溶媒を除去し、THF を使用して  $^{11}\text{B}$ -NMR スペクトルを得た。また、反応後の生成物の X 線回折 (XRD) 測定、赤外吸収分光分析 (IR) を行った。報告された金属アミドボラン (MAB :  $\text{MNH}_2\text{BH}_3$ 、 $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ) についてミリング法および有機溶媒法などを用いて合成を行った。単相の合成に成功した MAB のみ同様の手法で水素放出を行い、 $\text{N}_2\text{H}_4$  または液体  $\text{NH}_3$  に溶解させた状態で  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行った。また、水素放出物質は  $\text{N}_2\text{H}_4$ -液体  $\text{NH}_3$  混合溶液中で  $40^\circ\text{C} \cdot 24$  時間

保持し、得られた物質を THF に溶解させて  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行った。

#### 4. 研究成果

まず、昇温速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1 当量放出)、 $115\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1.5 当量放出)、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  (2 当量放出) まで LiAB を昇温し、水素放出生成物を得た。これらを THF に溶解させて  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行うと、いずれの場合も  $-20\text{ppm}$  付近に  $\text{BH}_3$  成分のみ観測された。そのため THF で生成物を洗浄することで  $\text{BH}_3$  成分を除去し、一回再生法にて再生処理を行ったが、いずれの試料からも LiAB は得られなかった。この理由を解明するべく、水素放出後の生成物に対し、固体  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行った (図 2)。得られた結果では、どの生成物も洗浄を行っていない状態の溶液 NMR 結果と同様に  $\text{BH}_3$  成分が  $-20\text{ppm}$  付近に観測され、処理温度の上昇と共に減少していく様子が観測された。一方で、2 当量以上放出した場合に生成する B-N 結合に起因すると考えられる  $30\text{ppm}$  付近のピークは処理温度が上昇すると増大し、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  処理後では  $\text{BH}_3$  成分より大きな強度比になっていた。なお、 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  処理後は  $-40\text{ppm}$  付近に  $\text{BH}_4$

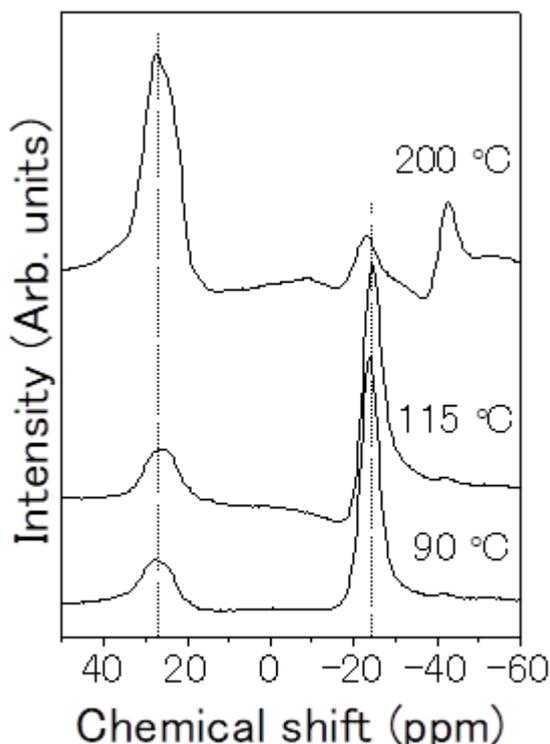


図 2. 昇温速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  で水素放出処理を行った LiAB の固体  $^{11}\text{B}$ -NMR チャート

のピークも観測された。この結果は、LiAB の再生が成功した先行研究[11]と異なっており、先行研究では  $-0.6\text{ppm}$  付近にもピークが存在していることが報告されているが、本研究で得られた結果ではこのピークは観測されなかった。上記試料の再生処理時には  $\text{BH}_3$  成分が除去されること、 $0\text{ppm}$  付近のシグナルは BH または  $\text{BH}_2$  結合に相当する (先行研究[11]では BN 結合と述べているが誤りと思われる) ことから考えると、再生可能な条件として BH または  $\text{BH}_2$  結合を有する必要があることが示唆された。固体 NMR の結果より、昇温速度  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  の場合では 2 当量と未放出の物質が混在していることから、水素放出時に昇温速度が速いために温度ムラが発生し、相分離したと考えられる。そこで昇温速度を  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  で 18 時間保持することで 1 当量水素放出した試料用いると、溶液  $^{11}\text{B}$ -NMR では  $\text{BH}_3$  成分が観測されず、再生反応も進行した。この結果から、1 当量の水素放出までは可逆であることが明らかになった。

再生可能な条件 (昇温速度  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  保持) で水素放出を行った試料を用い、 $\text{N}_2\text{H}_4$  中で  $^{11}\text{B}$ -NMR スペクトル (図 3) を測定した。その結果、 $-18.1\text{ppm}$  (カップリング定数  $\sim 90\text{ Hz}$ ) と  $-24\text{ppm}$  (カップリング定数  $\sim 90\text{ Hz}$ ) に 2 種類の  $\text{BH}_3$  ピークが現れた。一方、 $28.1$  と  $27.1\text{ppm}$  に一重項ピークが、 $\text{BH}_3$  に基づくピークが  $-19.9\text{ppm}$  (カップリング定数  $\sim 85\text{ Hz}$ ) および  $-2.1\text{ppm}$  ( $\sim 85\text{ Hz}$ ) に現れた。一重項ピークは BN 成分を有する LiAB の再生中間体であると考えられるが、AB の中間体である  $\text{HB}(\text{NH}_2)_2$  および  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  とほとんど同じ位置に観測されている。この結果から、AB の中間体の存在は、再生中に LiAB が AB を介して形成されることを示唆している。 $\text{BH}_3$  のピークは、LiAB または  $\text{LiN}_2\text{H}_3\text{BH}_3$  などの中間体のいずれにも対応していない。これらのピークは  $\text{N}_2\text{H}_4$  または  $\text{NH}_3$  を除去した後に、より低い磁場に変化した。この結果は  $\text{NH}_3$

および  $\text{N}_2\text{H}_4$  が生成物と溶媒和または配位していることを意味している。 $\text{N}_2\text{H}_4$  で反応した水素放出生成物の XRD パターンには未知のピークがあり、 $\text{NH}_3$  で反応した水素放出生成物の XRD プロファイルで  $\text{LiNH}_2$  ピークが観察された。これは AB が再生の中間材料であることの証拠の 1 つでもある。 $\text{N}_2\text{H}_4$  との反応後の生成物には、同様にヒドラジン関連物質の N-N 結合があり、IR 分光分析によって N-N 結合の振動が確認された。

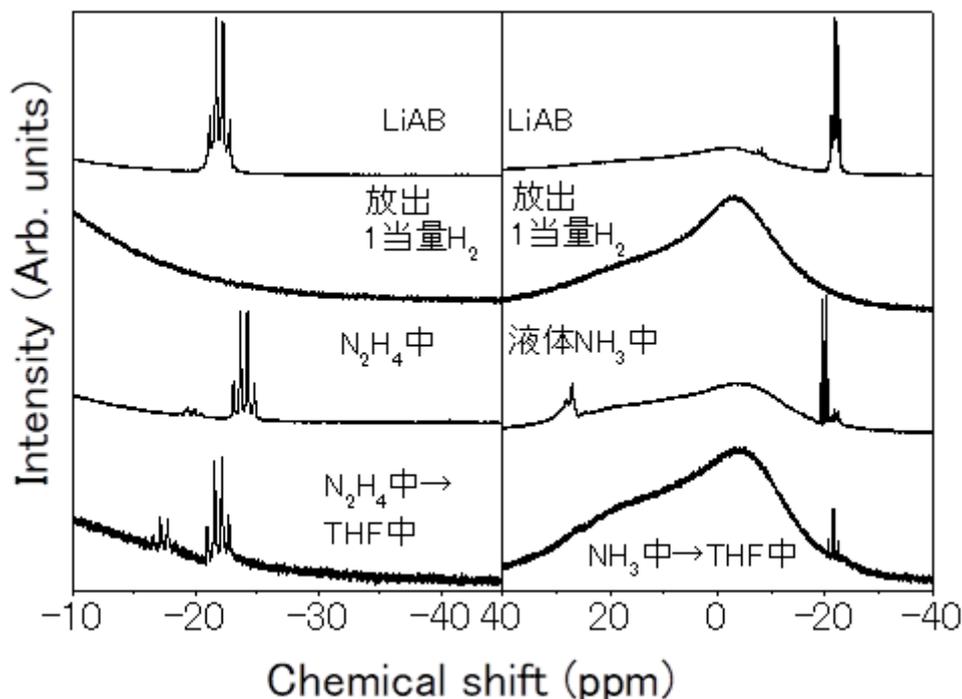


図 3. LiAB、LiAB 水素放出生成物 (LiAB から水素放出後の副生成物)、その  $\text{N}_2\text{H}_4$  と液体  $\text{NH}_3$  中での反応生成物、反応生成物の THF 中の  $^{11}\text{B}$ -NMR チャート

この発展として、種々の MAB についての再生をスクリーニングするべく MAB の合成を試みた。先行研究[7,9-11]に倣い  $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Sr}$  について合成を行ったが、単相を得られたのは KAB のみであった。そのため合成条件を再検討した結果、ほぼ単相の CaAB を得ることに成功した (図 4 右上段。ただし劣化により少量の  $\text{BH}_4$  が残存)。そこで KAB、CaAB について水素放出条件を検討した。LiAB の場合は  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度が温度ムラを解消することがわかっているため、これらの試料についても  $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  の昇温速度で加熱した。どちらも水素放出のピーク温度付近 (KAB :  $90\text{ }^\circ\text{C}$ 、CaAB :  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ) で 12 時間保持し、THF を用いて溶液  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行ったところ、KAB は 1 当量放出し、 $\text{BH}_3$  成分が消失していた (図 4 左 2 段目)。しかし CaAB の場合は 1 当量未満の放出量かつ  $\text{BH}_3$  が残存しており、更に処理温度を上げたところ、 $150\text{ }^\circ\text{C}$  で 1 当量かつ  $\text{BH}_3$  成分が消失した (図 4 右 2 段目)。これらを LiAB の場合と同様ヒドラジン中で溶液  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行ったところ、どちらも  $\text{BH}_3$  成分が回復した (図 4 左右 3 段目)。KAB の場合は  $-19.8\text{ ppm}$  (カップリング定数  $82.0\text{ Hz}$ ) の  $\text{BH}_3$  成分メインピークを有し、CaAB の場合は  $-23.9\text{ ppm}$  (カップリング定数  $91.5\text{ Hz}$ ) の  $\text{BH}_3$  メインピークを有している。なおどちらもいくつかの BN、BH、 $\text{BH}_3$ 、 $\text{BH}_4$  のマイナーピークが観測されたが、メインピークに比べて十分小さい。同様に KAB、CaAB の水素放出生成物を液体アンモニア中で  $^{11}\text{B}$ -NMR 測定を行ったところ、どちらも  $\text{BH}_3$  成分が回復した (図 4 左右 4 段目)。KAB の場合は  $-19.4\text{ ppm}$  (カップリング定数  $83.5\text{ Hz}$ )、CaAB の場合は  $-21.2\text{ ppm}$  (カップリング定数  $84.5\text{ Hz}$ ) で、どちらもヒドラジンの場合と同様の位置にマイナーピークが現れた。ただし KAB、CaAB どちらの場合も  $26.4$  および

27.0ppm の BN ピークが観測されたため、両ケースとも同一または非常に近い化学状態の物質が生成した可能性が示唆された。これらは  $\text{HB}(\text{NH}_2)_2$  や  $\text{B}(\text{NH}_2)_3$  に近い化学状態の再生反応の中間体であると考えられるが、一回再生法で再生処理した後に THF 中で  $^{11}\text{B}$  溶液 NMR 測定を行うとピークがほとんど観測されていなかった。この原因は生成物が THF に対して低い溶解度か、劣化が考えられるが、 $\text{BH}_3$  結合のようなピーク (KAB や CaAB のカップリング定数とは異なる) が非常に弱いけどどちらの場合でも観測されており、上記のヒドラジンや液体アンモニアで  $\text{BH}_3$  が回復することを考えると、KAB と CaAB は条件次第では再生できるものと考えられる。

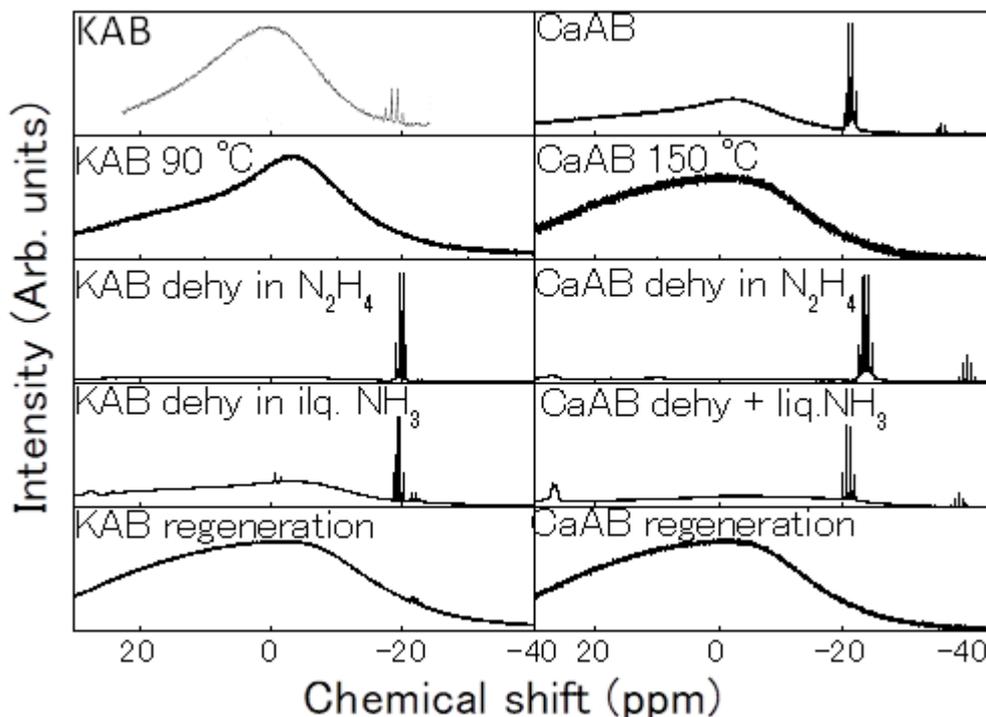


図 4. KAB および CaAB の溶液  $^{11}\text{B}$ -NMR チャート  
(水素放出前後および再生後の試料については THF 溶媒中で測定した。)

以上から、MAB は一回再生法で再生可能であることが示唆され、そのメカニズムもアンモニアボランと同様の反応経路をたどることが示唆された。これは MAB の再生反応における統一的な理解を深めるものであり、一回再生法が MAB に対して汎用的な手法であることを示していると考えられる。ただし個々の再生条件は検討の余地があり、他 MAB の単相合成が可能になれば再生法のメカニズムがより鮮明になると考えられるため、今後も継続的に研究を進めていく予定である。

#### 参考文献

- [1] Department of Energy, <http://energy.gov/eere/fuelcells/national-hydrogen-storage-project>
- [2] N. Blaquiere, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2009) 14034-14035.
- [3] D. Neiner, et al., *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 1098-1103.
- [4] A. Gutowska, et al., *Angew. Chem.* **44** (2005) 2758-3582.
- [5] T. Nakagawa, et al., *RSC Adv.* **4**, 21681-21687, 2014
- [6] Y. Zhang, et al., *Int. J. Hydrogen Energy*, **35**, 12405-12409, 2010
- [7] H.V.K. Diyabalanage, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 11836-11837, 2010.
- [8] A.D. Sutton, et al., *Science*, **331**, 1426-1429, 2011
- [9] B.L. Davis, et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 9095-9097.
- [10] K. Shimoda, et al., *J. Phys. Chem. C* **116**, 5957-5964, 2012.
- [11] Z. Tang, et al., *Chem. Commun.* **48** (2012) 9296-9298.
- [12] B. Liu, et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **37** (2012) 9076-9081.
- [13] R.V. Genova, et al. *J. Alloys Compd.* **499** (2010) 144-148.
- [14] Q. Zhang, et al., *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 1709-1714.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中川鉄水、大瀨善寛、上里裕紀、中嶋啓太、市川貴之、小島由継、宮岡裕樹
2. 発表標題 リチウムアミドボランの再生反応条件とメカニズムの検討
3. 学会等名 日本金属学会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Tessui Nakagawa, Yoshihiro Ohama, Yoshitsugu Kojima
2. 発表標題 Dehydrogenation and regeneration of ammonia borane related materials for portable fuel cell charger
3. 学会等名 2019 Symposium for the Promotion of Applied Research Collaboration in Asia (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tessui Nakagawa, Yoshihiro Ohama, Yoshitsugu Kojima
2. 発表標題 Regeneration mechanism of metal amidoborane
3. 学会等名 14th International Forum on Ecotechnology (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	中川 鉄水  (Nakagawa Tessui)  (50647261)	琉球大学・理学部・助教    (18001)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
連携研究者	市川 貴之 (Ichikawa Takayuki)  (10346463)	広島大学・大学院工学研究科・教授  (15401)	
連携研究者	宮岡 裕樹 (Miyaoaka Hiroki)  (80544882)	広島大学・自然科学研究支援開発センター・准教授  (15401)	