

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760462  
 研究課題名（和文）3 価金属を含むボロハイドライドの合成及び結晶構造と水素貯蔵特性との  
 相関解明  
 研究課題名（英文）Syntheses, Structure and Hydrogen Storage Properties of Borohydrides  
 with Tri-Valent Metals  
 研究代表者  
 佐藤 豊人 (SATO TOYOTO)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教  
 研究者番号：20455851

## 研究成果の概要（和文）：

ホウ素 B を含む錯体水素化物  $M(\text{BH}_4)_n$  ( $n$ : 金属  $M$  の価数) は、高密度水素貯蔵材料として注目されている。本研究は、 $M(\text{BH}_4)_n$  の熱的安定性と  $M$  の電気陰性度  $\cdot_p$  の相関から適度な  $M$  の  $\cdot_p$  をもつ 3 価希土類金属  $RE$  ( $RE = \text{Y} (\cdot_p: 1.22)$ ,  $\text{Dy} (\cdot_p: 1.22)$ ,  $\text{Gd} (\cdot_p: 1.20)$ ) に着目し、新奇  $RE(\text{BH}_4)_3$  の合成・結晶構造解析・水素貯蔵特性の解明を行った。

## 研究成果の概要（英文）：

Borohydrides  $M(\text{BH}_4)_n$  ( $n$ : valence of metal  $M$ ), which are a kind of complex hydrides with boron, are a promising hydrogen storage material because of the high hydrogen gravimetric densities. Rare-earth metals  $RE$  with tri-valence ( $RE = \text{Y} (\cdot_p: 1.22)$ ,  $\text{Dy} (\cdot_p: 1.22)$ ,  $\text{Gd} (\cdot_p: 1.20)$ ) can be guessed to be formed a thermodynamically suitable  $RE(\text{BH}_4)_3$  viewpoint from a correlation between thermodynamical stabilities of  $M(\text{BH}_4)_n$  and electronegativities of  $M$ . In this study, focused on the  $RE$  elements, novel  $RE(\text{BH}_4)_3$  was synthesized, of which crystal structure, was clarified the structure and the hydrogen storage properties.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2009 年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：水素吸蔵材料

## 1. 研究開始当初の背景

錯体水素化物では、ホウ素・窒素・アルミニウム・遷移金属などが水素と共有結合して錯イオンを形成し、さらにその錯イオンと他の多様な金属陽イオンが結合することで結

晶構造が安定化する。ホウ素 (B) と水素が共有結合して錯イオンを形成するボロハイドライド  $M(\text{BH}_4)_n$  ( $M$  は金属、 $n$  は  $M$  の価数) では、錯体水素化物の中でも特に高密度の水素が含まれることが知られている。例えば、

LiBH<sub>4</sub> (水素重量密度 18.4 wt.%) は、LiAlH<sub>4</sub> (同 10.5 wt.%) の約 1.8 倍、Mg<sub>2</sub>NiH<sub>4</sub> (同 3.6 wt.%) の約 5.1 倍の水素密度となる。この特性から、次世代水素貯蔵材料や高効率中性子遮蔽材料などとしてのボロハイドライドの研究が進められている [1, 2]。この M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> の熱的安定性は、M の電気陰性度 (例えばボーリングの電気陰性度  $\chi_p$ ) によって制御できる [3-6]。即ち、電気陰性度  $\chi_p$  の増大につれて、M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> が不安定化 (低温での水素放出反応が進行) する傾向がある。一方で  $\chi_p$  が大きくなり過ぎると、水素以外の副生成物 (特にジボランなど) の放出量が増加する。この相関から M の電気陰性度  $\chi_p$  としては、1.1~1.4 流域が水素貯蔵材料として有望であると考えられ、3 価金属は (M=Y ( $\chi_p$ : Y = 1.22) など)、まさにこの領域に入っていることがわかる。

## 2. 研究の目的

本研究では、3 価金属を含む新奇 M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> に着目し、i) 合成、ii) 結晶構造解析、iii) 水素放出特性の評価、iv) 結晶構造と水素貯蔵機能との相関解明を行う。更にこれまで報告のあるボロハイドライド M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (n=1, 2, 4) の情報も含めて、水素貯蔵特性と結晶構造の相関を解明する事を目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) 試料合成

試料合成は、LiBH<sub>4</sub> と RECl<sub>3</sub> (RE: Y など) から固相メタセシス反応 (1 式) を利用して遊星型メカニカルミリングから目的とする RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の合成を行った。



### (2) 結晶構造解析

RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の結晶構造は、汎用型粉末 X 線回折、高輝度粉末 X 線回折 (財団法人高輝度光科学研究センター SPring-8 BL02B2) 及び中性子回折 (東北大学金属材料研究所所有、日本原子力研究開発機構三号炉設置 HERMES) を用いて決定した。

### (3) B-H 結合モード測定

RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> における B-H の結合モードは、ラマン分光を用いて測定した。

### (4) 水素放出特性評価

水素化物は、昇温過程で水素を放出するため RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の水素放出特性は、熱重量分析 (TG)、示差熱分析 (DTA)、質量分析 (QMS) を用いて評価した。

## 4. 研究成果

(1) 式に示すメタセシス反応を利用して

RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の合成を試みた (RE=Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy)。合成された試料は、汎用型粉末 X 線回折で測定され、RE=Y, Dy, Gd において、未知のピークと LiCl のピークが検出された。その未知のピークは単純立方格子 (RE=Y ( $a = 10.852(1) \text{ \AA}$ ); Dy ( $a = 10.885(3) \text{ \AA}$ ); Gd ( $a = 10.983(5) \text{ \AA}$ ) で指数付する事ができた (図 1)。

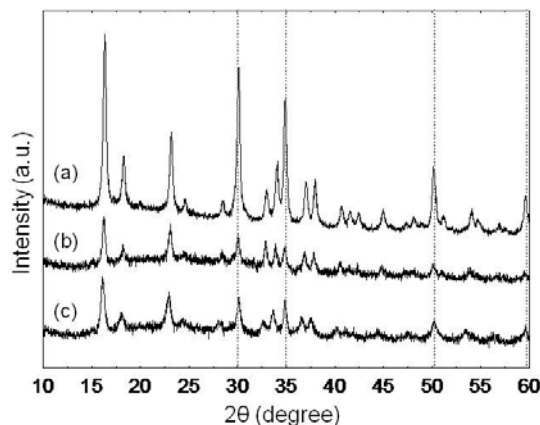


図 1. (a) Y(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (b) Dy(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (c) Gd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の X 線回折パターン (点線は LiCl のピークを示す)

更にそれらの試料はラマン分光で測定され、そのラマンスペクトル (図 2) から 1050-1300 (cm<sup>-1</sup>) が BH<sub>4</sub> のベンディングモード、2200-2400 (cm<sup>-1</sup>) がストレッチングモードと同定された。従って、図 1 の X 線回折パターンから単純立方格子で指数付された未知のピークは、新奇 RE(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> であると推測され、(1) 式の固相メタセシス反応が進んだ事を示した。

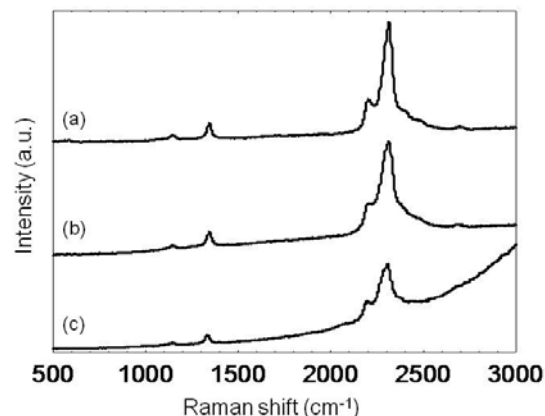


図 2. (a) Y(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (b) Dy(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, (c) Gd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> のラマンスペクトル

Y(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Dy(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, Gd(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> の X 線回折パターン (図 1) は、非常に似ているため、同じ結晶構造を持っている事を示唆する。その中

でも最も結晶性が高い  $Y(BH_4)_3$  を用いて  $RE(BH_4)_3$  の詳細な結晶構造の解明を行った。結晶構造解析は、大強度・高分解能高輝度 X 線回折測定 (SPring-8 BL02B2) 及び水素 H の同位体元素を含む重水素化物  $Y(BD_4)_3$  の中性子回折測定 (原研改三号炉設置 HERMES (東北大学金属材料研究所)) を行い、その X 線・中性子回折パターンを Rietveld 解析する事 (図 3) で、最終的に結晶構造が決定された。 $Y(BH_4)_3$  の結晶格を図 4 に示す。 $Y(BH_4)_3$  の結晶構造は、 $Y^{3+}$  で形成される歪んだ立方体の稜に錯イオン  $[BH_4]^-$  が位置する事がわかった [1]。

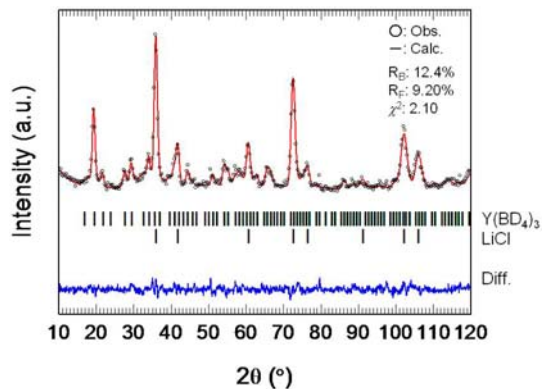


図 3. 中性子回折パターンを用いた Rietveld 解析結果 (測定 (黒丸)、計算 (赤線)、測定と計算の差 (青線) で示す。)

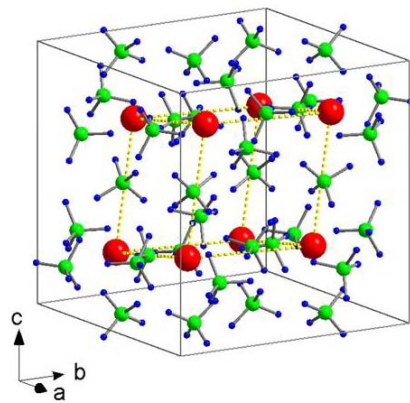


図 4.  $Y(BH_4)_3$  の結晶構造 (Y 原子 (赤)、B 原子 (緑)、H 原子 (青) で示す)

一方、 $RE(BH_4)_3$  の水素放出特性は TG を用いて評価され、673 K までに水素 (Y: -6.3 wt.%; Dy: -5.5 wt.%; Gd: -5.3 wt.%) が放出する事がわかった (図 5)。この中でも最も大きな重量減少を示した  $Y(BH_4)_3$  を用いて詳細な水素放出過程を解明した。

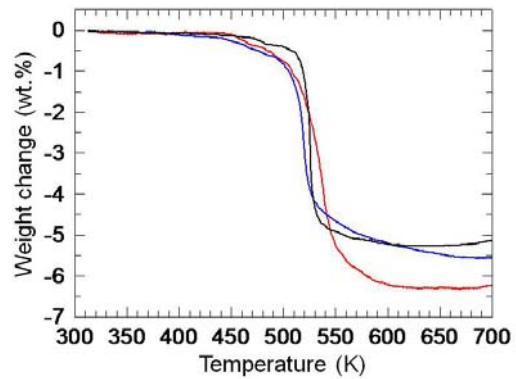


図 5.  $Y(BH_4)_3$  (赤)、 $Dy(BH_4)_3$  (青)、 $Gd(BH_4)_3$  (黒) の TG 曲線

詳細な水素放出過程の評価する上で単相の  $Y(BH_4)_3$  を合成する必要がある。従って、副産物である  $LiCl$  は、エーテルによる沈殿法を用いて除去された。その後、TG-DTA、QMS を用いて  $Y(BH_4)_3$  の詳細な水素放出過程を評価した (図 6)。そして、図 6 の番号 1-5 の各点で試料を回収し、相の同定を粉末 X 線回折で行った。その結果、 $Y(BH_4)_3$  は、460 K から水素放出を開始し、474 K で構造相転移 (図 6 の番号 1)、499 K で融解 (図 6 の番号 2)、そして、773 K までに 7.8 wt.% の水素を放出する事が解明された [2]。

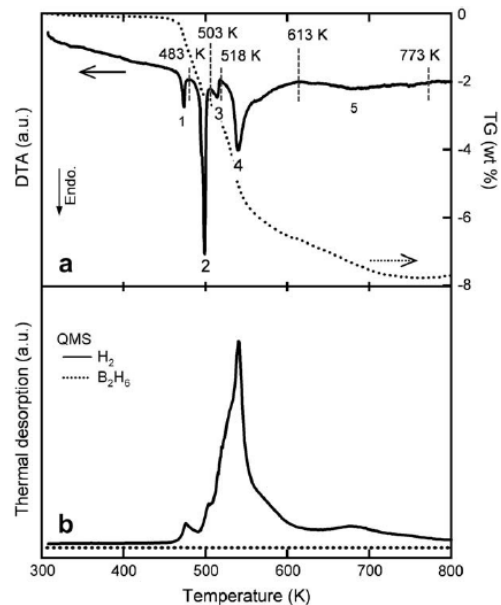


図 6.  $Y(BH_4)_3$  の (a) TG 曲線及び (b) QMS スペクトル

この水素放出開始温度 (460 K) は、今まで知られている  $LiBH_4$  (593 K) [3],  $Mg(BH_4)_2$  (500 K) [4],  $Ca(BH_4)_2$  (620 K) [5] よりも低い結果となった。更に脱水素化された試料は、35 MPa の水素加圧中で、573 K、6 時間保持する事で、部分的に再水素化される事が分かった [2]。

本研究で決定された新奇  $Y(BH_4)_3$  の結晶構造とこれまでに報告のあるボロハイドライド  $M(BH_4)_n$  ( $M = Li, Na, K, Rb, Cs$  ( $n = 1$ ) ;  $Mg, Ca, Mn$  ( $n = 2$ ) ;  $Al$  ( $n = 3$ ) ;  $Zr, Hf$  ( $n = 4$ ) ) の結晶構造と水素貯蔵特性との相関を検討し、その構造マップを図7に示す。

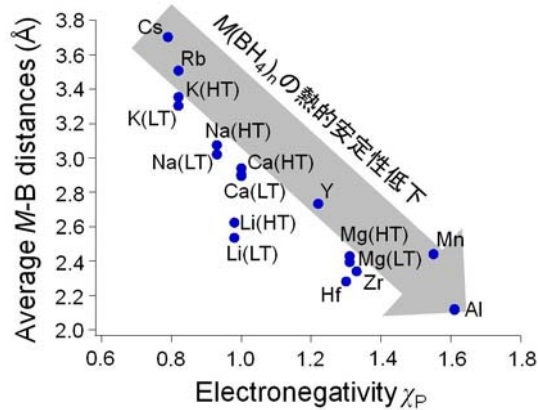


図7.  $M(BH_4)_n$  の結晶構造と水素貯蔵特性を示した構造マップ (縦軸に  $M-B$  間の平均距離に示し、横軸に  $M$  のポーリングの電気陰性度  $\chi_P$  を示す。)

縦軸は、 $M-B$  間の平均原子間距離を示し、横軸は、 $M$  の電気陰性度  $\chi_P$  を示す。B は、錯イオン  $[BH_4]^-$  のほぼ中心に位置するため、この  $M-B$  間距離は、 $M^+ - [BH_4]^-$  とみなす事ができる。横軸の電気陰性度  $\chi_P$  は、上記のように水素放出温度と相関がある ( $\chi_P$  が大きくなるにつれて、水素放出温度が低下)。即ち、この構造マップから、 $M^+$  と  $[BH_4]^-$  の距離が近づくにつれて水素放出温度が低下するという傾向がみられる。このような事からボロハイドライド  $M(BH_4)_n$  の熱的安定性を議論する上で、 $M$  の電気陰性度  $\chi_P$  に加え、 $M^+ - [BH_4]^-$  間距離が非常に重要な要素になるという事が本研究から解明された。

#### 参考文献

- [1] T. Sato et al., *Phys. Rev. B* **77**, 104114(1)-(8), (2008).
- [2] Y. Yan et al., *Int. J. Hydrogen Energy* **34**, 5732-5736 (2009).
- [3] A. Züttel et al., *J. Power Sources* **118**, 1-7, (2003).
- [4] H.-W. Li et al., *Acta. Mater.* **58**, 1342-1347 (2008).
- [5] J.H. Kim et al., *J. Alloys Compd.* **461**, L20-22 (2008).

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

#### 〔雑誌論文〕 (計7件)

1. Y. Yan, H.-W. Li, T. Sato, N. Umeda, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, *International Journal of Hydrogen Energy*, 査読有、34 巻、2009 年、5732-5736.
2. T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.-W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo, *Physical Review B*, 査読有、77 巻、2008 年、104114(1)-(8).

#### 〔学会発表〕 (計5件)

1. T. Sato, M.H. Sørby, K. Ohoyama, K. Ikeda, H.-W. Li, B. C. Hauback, S. Orimo, *Gordon Research Conference Hydrogen-Metal systems*, 2009 年 7 月 12-17 日、イタリア
2. T. Sato, K. Ohoyama, H.-W. Li, Y. Yan, M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Ikeda, S. Orimo, K. Miwa, T. Noritake, S. Towata, *IUCr2008 Osaka, Japan XXI Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography*, 2008 年 8 月 23-31 日、大阪
3. T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.-W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo, *International Symposium on Metal-Hydrogen Systems (MH2008)*, 2008 年 6 月 24-28 日、アイスランド

#### 〔図書〕 (計0件)

#### 〔産業財産権〕

#### ○出願状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

#### ○取得状況 (計0件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

#### 〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 豊人 (SATO TOYOTO)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号：20455851