

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 27 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2013～2016

課題番号：25709067

研究課題名(和文) ナノ空間による錯体型水素化物の水素吸蔵放出反応の制御とその原理解明

研究課題名(英文) Mechanistic clarification and de/rehydrogenation improvement of complex hydrides by nanospace

研究代表者

李 海文(LI, HAIWEN)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：40400410

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,000,000円

研究成果の概要(和文)：LiBH<sub>4</sub>や0.68LiBH<sub>4</sub>-0.32Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>の水素貯蔵特性におけるナノコンファインメントの向上効果を調査した。初回の水素放出反応の低温化効果が認められたが、2サイクル目以降では確認できなかった。さらに、化学量論比のM(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>とB<sub>10</sub>H<sub>14</sub>を均一に混合したのち、熱処理を施すことによって、純度の高い無水M(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n/2</sub>の合成に成功した。その熱分解反応は「水素を欠損した[B<sub>12</sub>H<sub>12-x</sub>]<sub>n</sub>-の生成」と「[B<sub>x</sub>H<sub>y</sub>]<sub>n</sub>-ポリマーの生成」との2段階で進行することを判明した。また、M<sub>2</sub>(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n</sub>の高温相において高いイオン伝導性を示すため、固体電解質の候補として期待できる。

研究成果の概要(英文)：The improvement effects of nanoconfinement on the de/re-hydrogenation of LiBH<sub>4</sub> and 0.68LiBH<sub>4</sub>-0.32Ca(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> were systematically investigated. It was found that the 1st dehydrogenation temperature was reduced by the nanoconfinement, whereas such effect disappeared from the 2nd cycle. Anhydrous M(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n/2</sub>, the dehydrogenation intermediate of M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> was successfully synthesized by sintering of M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> and B<sub>10</sub>H<sub>14</sub> with stoichiometric molar ratio. Thermal decomposition of M(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n/2</sub> was proved to proceed in 2 steps, i.e. 1) formation of hydrogen deficient [B<sub>12</sub>H<sub>12-x</sub>]<sub>n</sub>- and 2) formation of polymer comprised of [B<sub>x</sub>H<sub>y</sub>]<sub>n</sub>-. M(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n/2</sub> was found to exhibit superionic conductivity at its high temperature phase. For example, the ionic conductivity of LiNaB<sub>12</sub>H<sub>12</sub> at 550 K reaches 0.79 S/cm, which is approximately 8 times higher than that of Na<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub> and 11 times higher than that of Li<sub>2</sub>B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>, suggesting the high potentiality of M(B<sub>12</sub>H<sub>12</sub>)<sub>n/2</sub> as solid electrolyte.

研究分野：材料工学、水素化物

キーワード：水素化物 イオン電導 水素貯蔵

### 1. 研究開始当初の背景

ホウ素系錯体型水素化物は、金属 ( $M$ )、ホウ素 ( $B$ )と水素 ( $H$ ) から構成され、一般に  $M(BH_4)_n$  の組成式で表わされる ( $n$  は  $M$  の価数)。多くの  $M(BH_4)_n$  ( $M = Li, Mg, Ca$  など) は 10 mass% 以上の水素を含有するために、水素貯蔵材料 (目標値 6 mass%) の有力候補として世界的に注目されている。一方、水素吸蔵放出反応においては、反応温度が高く反応速度が遅いことが課題である。

多くの  $M(BH_4)_n$  の水素吸蔵放出反応が複雑な陰イオンの縮合過程 ( $[BH_4]^- \Rightarrow [B_2H_6]^{2-} \Rightarrow [B_3H_8]^{2-} \Rightarrow [B_5H_9]^{2-} \Rightarrow [B_{12}H_{12}]^{2-}$ ) を経て、安定な中間体  $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$  の生成を伴い多段的に進行する。これらの中間体の基礎特性評価及びその生成の制御は反応温度や反応速度の課題の解決可能につながる重要な知見を与えることが期待される。

### 2. 研究の目的

本研究では、 $M(BH_4)_n$  をナノポーラス材料のナノ細孔内に充填して、ナノ空間制御による水素貯蔵特性の向上効果を詳細に調査するとともに、中間体  $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$  の単相合成およびその基礎特性 (熱力学的安定性、熱分解挙動およびイオン電導特性等) を系統的に評価解析する。

### 3. 研究の方法

Sigma-Aldrich 社製  $M(BH_4)_n$  ( $M = Li, Na, K, Mg, Ca$ ) と和光純薬製  $B_{10}H_{14}$  をそれぞれ購入し、出発原料として用いた。ナノポーラス材料に  $M(BH_4)_n$  の充填は溶融法より実施した。 $M(BH_4)_n$  の熱分解を防ぐために 10 MPa の水素圧力下で充填作業を行った。中間体  $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$  は、化学量論比の  $M(BH_4)_n$  と  $B_{10}H_{14}$  をボールミリングにより均一に混合したのち、熱処理を行うことによって合成した。得られた試料の相同定、熱的安定性およびイオン伝導特性等については、粉末 X 線回折測定、レーザーラマン分光、核磁気共鳴分析、示差走査熱量計、交流インピーダンス法などを用いて評価した。

### 4. 研究成果

(1)  $M(BH_4)_n$  の水素貯蔵特性におけるナノコンファインメントの効果

平均孔径約 13 nm の炭素エアロゲル (CA) に充填した  $LiBH_4$  において、初回の水素放出ピーク温度がバルク状の  $LiBH_4$  より約 50 °C 低下したが、2 サイクル目から水素放出反応の低温化効果が確認されなくなった。同様な傾向は共晶化合物の  $0.68LiBH_4-0.32Ca(BH_4)_2$  においても確認された。また、水素貯蔵量に関しても、サイクル数の増加に伴い、大幅に減少したことがナノコンファインメントした

$LiBH_4$  (CA- $LiBH_4$ ) 試料において確認された。一方、バルク状 ( $LiCa$  Bulk) およびナノコンファインメントした共晶化合物  $0.68LiBH_4-0.32Ca(BH_4)_2$  (CA- $LiCa$ ) 試料では、2 サイクル目から水素貯蔵量が安定していることが分かった (図 1)。これらのことから、2 サイクル以降の水素貯蔵特性に対して、ナノコンファインメントの効果は顕著でなくなることが示唆される。

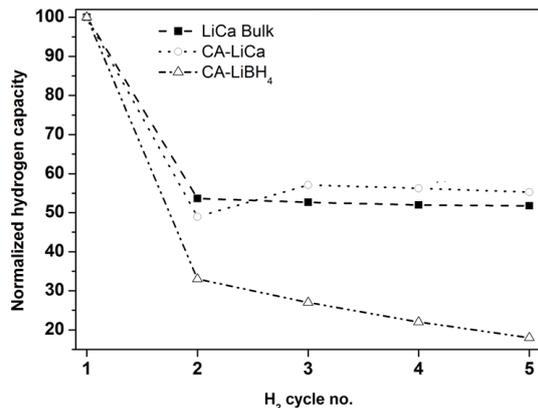


図 1 サイクルに伴うバルク状 ( $LiCa$  Bulk) とナノコンファインメントした  $0.68LiBH_4-0.32Ca(BH_4)_2$  (CA- $LiCa$ ) 試料およびナノコンファインメントした  $LiBH_4$  (CA- $LiBH_4$ ) 試料における規格化した水素貯蔵量の変化。

### (2) 無水 $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$ の新規合成

化学量論比の  $M(BH_4)_n$  と  $B_{10}H_{14}$  をボールミリングにより均一に混合したのち、熱処理の温度と時間の最適化を行うことによって、純度の高い無水  $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$  ( $M = Li, Na, K, Mg, Ca, LiNa$  と  $LiK$ ) の合成に成功した。例えば、図 2 はボールミル後試料 ( $LiBH_4, NaBH_4$  と  $B_{10}H_{14}$ ) およびそれを 400 °C で 2 h 熱処理を施した試料の粉末 X 線回折プロファイルを示す。ボールミルのみでは  $LiBH_4, NaBH_4$  と  $B_{10}H_{14}$  との化学反応が進行しないため、物理的な混合物となったが、熱処理を行うことによって  $LiNaB_{12}H_{12}$  が合成された。粉末 X 線回折プロファイルから単相の  $Li_2B_{12}H_{12}$  および  $Na_2B_{12}H_{12}$  と異なる回折パターンが確認された。 $^{11}B$  の固体核磁気共鳴スペクトルでは、-15.5 ppm 付近で  $[B_{12}H_{12}]^{2-}$  に帰属できるケミカルシフトが確認された。これらのことから、 $LiNaB_{12}H_{12}$  の合成が成功したといえる。また、 $LiNaB_{12}H_{12}$  の低温相から高温相への相変態は約 230 °C 付近で進行することが、示差走査熱量測定および in-situ レーザーラマン分光分析により確認された。さらに、これまでに湿式法では合成できなかった無水  $MgB_{12}H_{12}$  に関しても、上述した方法を用いて世界初めて合成に成功した。

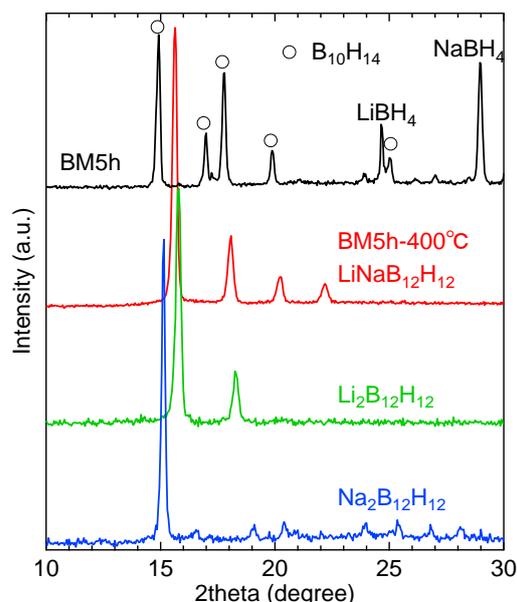


図2 ボールミル後試料 ( $\text{LiBH}_4$ ,  $\text{NaBH}_4$  と  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ ) および熱処理より合成した  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{K}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  の粉末X線回折プロファイル。

### (3) 無水 $M(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$ の熱分解挙動

図3に示す無水  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  と各温度まで加熱した試料の  $^{11}\text{B}$  の固体核磁気共鳴スペクトルから、 $400^\circ\text{C}$ まで加熱した場合は、 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ に帰属できるピークの強度が著しく低下するが、ケミカルシフトの変化が確認されなかった。このことは水素を欠損した  $[\text{B}_x\text{H}_y]^{n-}$  の生成が示唆される。さらに、 $700^\circ\text{C}$ まで昇温すると、ケミカルシフトが低磁場側へシフトし、 $[\text{B}_x\text{H}_y]^{n-}$ ポリマーの生成に起因すると考えられる。 $800^\circ\text{C}$ まで昇温するとアモルファス状のホウ素の生成が確認された。同様な熱分解挙動は他の  $M(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$ ) においても確認された。すなわち、無水  $M(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$  の熱分解反応は「水素を欠損した  $[\text{B}_x\text{H}_y]^{n-}$  の生成」と「 $[\text{B}_x\text{H}_y]^{n-}$ ポリマーの生成」との2段階で進行することがわかった。

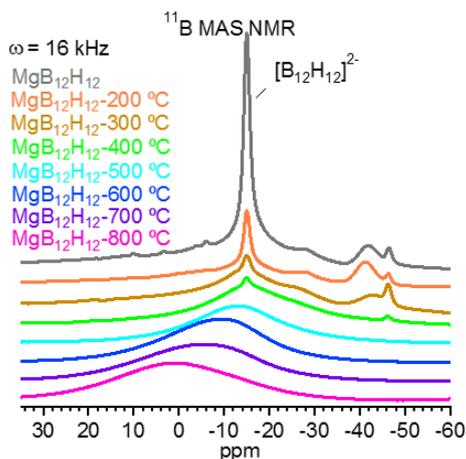


図3 合成した無水  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  と各温度まで加熱した試料の  $^{11}\text{B}$  MAS NMR スペクトル。

### (4) $M(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_{n/2}$ の超イオン伝導特性

$\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  は、 $573\text{K}$  で約  $0.1\text{ S/cm}$  の高いイオン伝導度を示し、 $\beta$ -アルミナ固体電解質のそれと同等である。 $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  のイオン伝導率は室温付近で  $10^{-6}\text{ S/cm}$  オーダーであるが、 $510\text{K}$  付近での相変態に伴い大幅に増大し、 $550\text{K}$  付近では約  $0.8\text{ S/cm}$  に達する。この値は同温度での  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  および  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  のそれぞれの8倍と11倍である。また、昇温降温過程において、 $\text{NaB}_{12}\text{H}_{12}$  では大きなイオン伝導率のヒステリシスが観察されるのに対して、 $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  ではほとんど観測されないことがわかった(図4)。これらのことから、熱的安定性の高い  $M_2(\text{B}_{12}\text{H}_{12})_n$  は固体電解質の候補として期待できると示唆される。

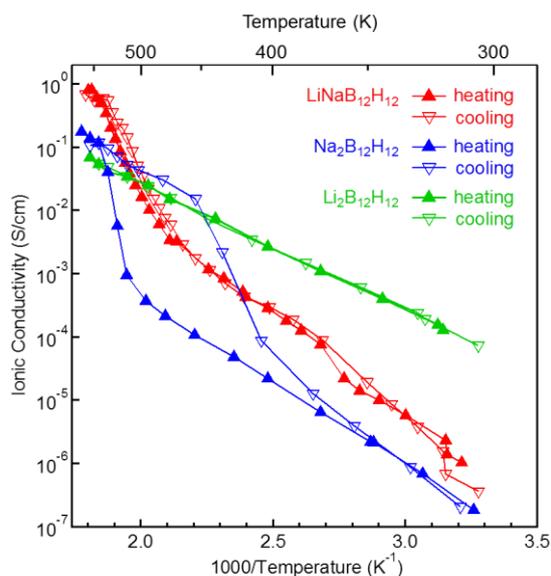


図4 合成した  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  と  $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  のイオン伝導率の温度依性。

### 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6件)

- ① B. R. S. Hansen, M. Paskevicius, H.-W. Li, E. Akiba, T. R. Jensen, Metal boranes: Progress and Applications, Coordination Chemistry Review, 323 (2016) 60-70. 査読有 DOI:10.1016/j.ccr.2015.12.003
- ② L. He, H.-W. Li, E. Akiba, Thermal Decomposition of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborates  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), Energies, 8 (2015) 12429-12438. 査読有 DOI:10.3390/en81112326
- ③ L. He, H.-W. Li, H. Nakajima, N. Tumanov, Y. Filinchuk, S.-J. Hwang, M. Sharma, H. Hagemann, E. Akiba, Synthesis of a Bimetallic Dodecaborate  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  with

Outstanding Superionic Conductivity, Chemistry of Materials, 27 (2015) 5483-5486. 査読有

DOI:10.1021/acs.chemmater.5b01568

- ④ L. He, H.-W. Li, N. Tumanov, Y. Filinchuk, E. Akiba, Facile Synthesis of Anhydrous Alkaline Earth Metal Dodecaborate  $M\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Mg}, \text{Ca}$ ) from  $M(\text{BH}_4)_2$ , Dalton Transactions, 44 (2015) 15882-15887. 査読有  
DOI:10.1039/C5DT02343B
- ⑤ H.-W. Li, Y. Yan, E. Akiba, S. Orimo, Improved Dehydrogenation and Rehydrogenation Properties of  $\text{LiBH}_4$  by Nanosized Ni Addition, Materials Transactions, 55 (2014) 1134-1137. 査読有  
DOI:10.2320/matertrans.MG201407
- ⑥ L. He, H.-W. Li, S. Hwang, E. Akiba, Facile Solvent-free Synthesis of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborate  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ), Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 6084-6089. 査読有  
DOI:10.1021/jp500253k

[学会発表] (計 18 件)

- ① H.-W. Li, T. R. Jensen, F. Yaroslav, E. Akiba, Designing of metal boranes for high density hydrogen storage and superionic conductivity, International Conference on Smart Energy Technologies, August 23-25, 2016, Stockholm, Sweden.
- ② H.-W. Li, E. Akiba, Gain New Directions of Metal Borohydrides through Restudying Old Materials, Hydrides as Energy Materials - HydEM 2016, June 1-3, 2016, Aarhus, Denmark.
- ③ 李海文, HE Liqing, 中島裕典, NIKOLAY Tumanov, FILINCHUK Yaroslav, HWANG Sonjong, MANISH Sharma, HAGEMANN Hans, 秋葉悦男, ダブルメタルドデカボレート  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  の超イオン伝導機能, 日本金属学会 2016 年春期 (第 158 回) 大会, 2016.3/23-25, 東京理科大学.
- ④ H.-W. Li, L. He, E. Akiba, Mechanistic Investigation of Metal Dodecaborates for Energy Storage, Pacifichem 2015, December 15-20, 2015, Hawaii, USA.
- ⑤ 李海文, He Liqing, Tumanov Nikolay, Filinchuk Yaroslav, 秋葉悦男, 無水  $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$  の合成とその熱分解挙動, 日本金属学会 2015 年秋期 (第 157 回) 大会, 2015.9/16-18, 九州大学.
- ⑥ H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, N. Tumanov, Y. Filinchuk, S.-J. Hwang, M. Sharma, H. Hagemann, E. Akiba, Solvent-free Synthesis of Anhydrous

Bimetallic Dodecaborate, Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, July 12-17, 2015, Easton, USA.

- ⑦ 李海文, He Liqing, Filinchuk Yaroslav, Hwang Sonjong, Hagemann Hans, 秋葉悦男, ダブルメタルドデカボレート  $\text{LiNaB}_{12}\text{H}_{12}$  の単相合成と熱分析評価, 日本金属学会 2015 年春期 (第 156 回) 大会, 2015.3/18-20, 東京大学.
- ⑧ 李海文, He Liqing, 秋葉悦男, メタルボロハイドライドの開発状況と展望, 水素化物に関わる次世代学術・応用展開研究会, 2014.10/20-22, 東北大学.
- ⑨ H.-W. Li, L. He, E. Akiba, 単相  $M_2(\text{B}_{12}\text{BH}_{12})_n$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) の熱分解挙動の評価, 日本金属学会 2014 年秋期 (第 155 回) 大会, 2014.9/24-26, 名古屋大学.
- ⑩ H.-W. Li, L. He, S. Hwang, E. Akiba, Metal Borohydrides for Reversible High Density Hydrogen Storage, -Focusing on Metal Dodecaborate-, The International Meeting on Advanced Material Science for Hydrogen, August 25-27, 2014, University of the Ryukyus, Japan.
- ⑪ H.-W. Li, E. Akiba, Metal borohydrides for high-capacity solid-state hydrogen storage, 2nd International Symposium on Energy Challenges and Mechanics (ECM2), August 19-21, 2014, Aberdeen, UK.
- ⑫ L. He, H.-W. Li, S. Hwang, E. Akiba, Syntheses of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborates  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) Via Non-solvent Process, Grand Renewable Energy 2014, July 27-August 1, 2014, Tokyo, Japan.
- ⑬ H.-W. Li, L. He, S. Hwang, E. Akiba, A Novel Synthesis Process of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborate  $M_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$  ( $M = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ ) Using Decaborane  $\text{B}_{10}\text{H}_{14}$ , 14th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2014 (MH2014), July 20-25, 2014, Salford, UK.
- ⑭ H.-W. Li, E. Akiba, Materials Designing of Metal Borohydrides for High Capacity Hydrogen Storage, 2014 Energy Materials Nanotechnology (EMN) East Meeting, May 11-15, 2014, Beijing, China.
- ⑮ 李海文, 高密度水素貯蔵を目指したホウ素系錯体型水素化物の開発, 第 59 回中国四国産学連携化学フォーラム, 2014.4/11, 広島大学.
- ⑯ L. He, H.-W. Li, S. Hwang, E. Akiba, Facile Non-solvent Synthesis of Anhydrous Alkali Metal Dodecaborate

$M_2B_{12}H_{12}$  ( $M = \text{Li, Na, K}$ ), 日本金属学会 2014 年春期 (第 154 回) 大会, 2014.3/21-23, 東京工業大学.

- ⑰ H.-W. Li, E. Akiba, S. Orimo, Development of Metal Borohydrides for Reversible Hydrogen Storage, Internation Conference On Processing And Manufacturing On Advanced Materials (THERMEC) 2013, Dec 2-6, 2013, Las Vegas, USA.
- ⑱ H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, E. Akiba, S. Orimo, Nanostructure Improved Hydrogenation of Layered Structured Metal Diborides, Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, Jul 14-19, 2013, Lucca (Barga), Italy.

[図書] (計 2 件)

- ① C.M. Jensen, E. Akiba, H.-W. Li, Hydrides: Fundamentals and Applications, MDPI, 2017, 250.
- ② K. Sasaki, H.-W. Li, A. Hayashi, J. Yamabe, T. Ogura, S. Lyth (Editors) Hydrogen Energy Engineering: A Japanese Perspective, Springer, 2016, 593.

[その他]

ホームページ等

[https://www.researchgate.net/profile/Li\\_Hai-Wen](https://www.researchgate.net/profile/Li_Hai-Wen)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

李 海文 (LI HAIWEN)

九州大学・水素エネルギー国際研究センター・准教授

研究者番号：40400410

### (2) 連携研究者

秋葉 悦男 (AKIBA ETSUO)

九州大学・工学研究院・教授

研究者番号：90356345

### (3) 研究協力者

何 礼青 (HE LIQING)