

## 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：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14168

研究課題名(和文)水素化物による二酸化炭素のメタン化とその機構解明

研究課題名(英文)Mechanistic investigation of conversion of CO<sub>2</sub> into hydrocarbon fuel with hydrides

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) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：水素化物中のH<sup>-</sup>とCO<sub>2</sub>中のC<sup>+</sup>の静電相互作用に着目して、水素化物M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub>とCO<sub>2</sub>の化学反応を詳細に調査した。LiBH<sub>4</sub>と-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>では、1 MPaのCO<sub>2</sub>中において、120℃まで加熱しないと反応が進行しないのに対して、ナノポーラス構造を有する-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>では、室温でも1気圧のCO<sub>2</sub>と反応することを明らかにした。また、KBH<sub>4</sub>とCO<sub>2</sub>との化学反応において、主な固相生成物はK[HxB(OCHO)<sub>4-x</sub>] (x=1-3)であることが同定され、水素以外に、COとメタノールの生成が確認された。すなわち、触媒を用いなくても、KBH<sub>4</sub>によるCO<sub>2</sub>の還元が可能であると示唆される。

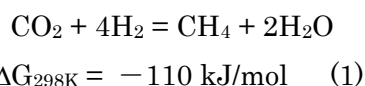
研究成果の概要(英文)：In this study, we systematically investigated the chemical reactions between M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (LiBH<sub>4</sub>, KBH<sub>4</sub> and Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) and CO<sub>2</sub> by focusing on the electrostatic interaction between H<sup>-</sup> in hydride and C<sup>+</sup> in CO<sub>2</sub>. The reaction between LiBH<sub>4</sub> or -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> and 1 MPa CO<sub>2</sub> started to proceed only when the temperature is increased up to 120 °C. In contrast, -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> with nanoporous structure started to react with 0.1 MPa CO<sub>2</sub> even at a temperature as low as room temperature. This suggests that CO<sub>2</sub> adsorption by nanopores contributes significantly to the chemical reaction. The chemical reaction between KBH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> was found to proceed during mechanical milling or heating process. The main solid product was identified as K[HxB(OCHO)<sub>4-x</sub>] (x=1-3). It is worth noting that the formation of methanol is confirmed except for the emission of hydrogen and CO. This proves that CO<sub>2</sub> can be reduced by hydride like KBH<sub>4</sub> without catalyst, which provides a new way for CO<sub>2</sub> conversion to hydrocarbon fuels.

研究分野：材料工学、水素化物

キーワード：水素化物 二酸化炭素

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の水素 (H<sub>2</sub>) 還元は、反応条件によって様々な炭素水素化物を生み出すことが可能であり、近年の環境問題意識による CO<sub>2</sub> 再利用の機運の高まりや、再生可能エネルギーの開発の中で CO<sub>2</sub> の水素化を化学的な水素貯蔵プロセスとして捉え、活用する動きの活発化等によって世界的にも注目を集めている。中でも、CO<sub>2</sub> と H<sub>2</sub> からメタン (CH<sub>4</sub>) を合成するサバチエ反応 (式(1)) は、合成ガスの製造や水素キャリアとしてのメタン生成など、工業的に重要な反応のひとつである。しかしながら、十分な反応速度を得るには 350°C 程度の高温が必要とされており、室温近傍で反応を進行させるには、革新的プロセスの開発が期待される。他方、還元剤として知られている水素化物による CO<sub>2</sub> の還元については、ほとんど検討されていなかったことが現状である。



### 2. 研究の目的

本研究は、これまで検討されてこなかった「水素化物中の H<sup>δ+</sup> と CO<sub>2</sub> 中の C<sup>δ+</sup> の静電相互作用」に着目して、水素化物と CO<sub>2</sub> の反応性を詳細に調査し、CH<sub>4</sub> 等の炭化水素燃料の生成の可能性およびその生成条件を明らかにする。さらに、水素化物と CO<sub>2</sub> の反応性における水素化物の陽イオンの依存性等を系統的に評価することによって、水素化物による CO<sub>2</sub> の変換機構の解明を目指す。

### 3. 研究の方法

粉末状 M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> (LiBH<sub>4</sub>、KBH<sub>4</sub> と Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) は Sigma-Aldrich から購入し、出発原料として用いた。M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> と CO<sub>2</sub> の反応条件(圧力・温度・時間)を変化させ、反応後の気体の化学組成をガスクロマトグラフィーあるいは質量分析により分析した。固形生成物に関して、結晶構造を粉末 X 線回折や中性子散乱測定にて、化学結合状態をレーザーラマン分光測定や核磁気共鳴分光分析にて評価した。Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> における CO<sub>2</sub> の吸着構造および吸着による電子状態の変化は量子化学計算を用いて解析した。

### 4. 研究成果

#### (1) M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応

LiBH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応は、in-situ レーザーラマン分光測定を用いて、CO<sub>2</sub> 圧力・反応温度・反応時間を変化させながら、系統的に評価し、

その結果を図 1 に示す。室温で CO<sub>2</sub> の圧力を 1 MPa まで増加させても、LiBH<sub>4</sub> は二酸化炭素と反応しないことがわかった。さらに、反応温度を 120°C (LiBH<sub>4</sub> の相変態温度は約 110°C) まで加熱した場合は、2800-3000 cm<sup>-1</sup> 付近で C-H に帰属できる振動モードが確認され、さらに時間の延長に伴いピーク強度が増加した。このことから、LiBH<sub>4</sub> と二酸化炭素の化学反応は LiBH<sub>4</sub> の結晶構造に関連すると示唆される。

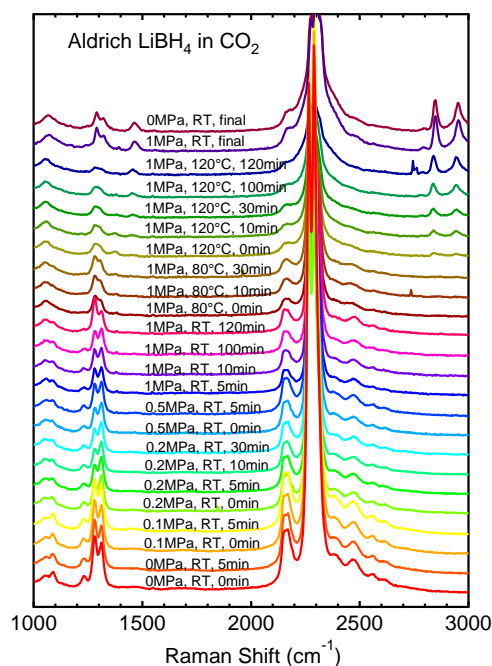


図 1 LiBH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応の in-situ レーザーラマン分光測定結果。

ナノポーラス構造を有する γ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> では、室温でも 1 気圧の CO<sub>2</sub> と反応することが in-situ レーザーラマン分光分析より明らかにした (図 2)。すなわち、室温でも化学反応によって生成した C-H 結合が 2800-3000 cm<sup>-1</sup> 付近で確認された。さらに、CO<sub>2</sub> の圧力増加および反応時間の延長に伴い反応が促進され、特に圧力が 5 気圧以上まで増加すると、2300 cm<sup>-1</sup> 付近で B-H 結合に帰属できるピークの強度が急激に減少した。他方、α-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> において、120°C 以上にならないと化学反応が進行しないことを判明した。

さらに、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> における CO<sub>2</sub> の吸着サイトや安定性を密度汎関数法より計算した。ナノポーラス構造を有する γ-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> において、二酸化炭素の再安定吸着サイトはナノ細孔の中心となり、その吸着エネルギーは 1.336 eV となった。この値は α-Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の表面吸着エネルギーよりも高いことが分かった。また、電子状態密度 (DOS) および部分状態密度 (PDOS) 解

析により算出された吸着前後におけるエネルギー変化において、CO<sub>2</sub>の非結合性 p 軌道が左側へシフトし、フェルミレベル以下の軌道が増加したことがわかった。

これらのことから、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応において、ナノ細孔による二酸化炭素の吸着が大きく寄与したと考えられる。

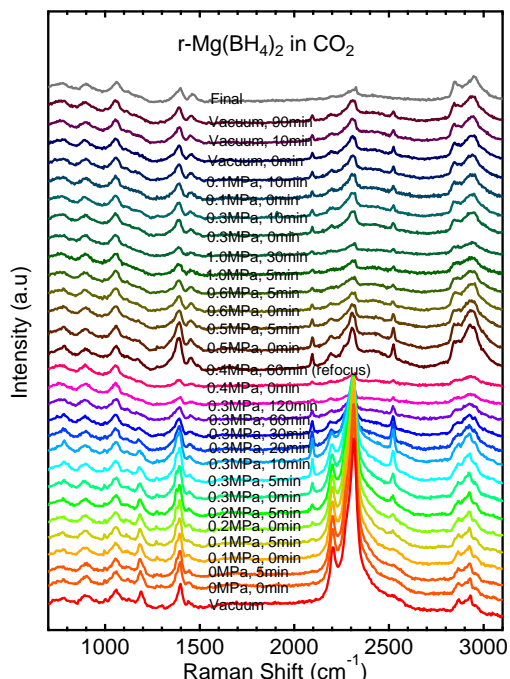


図 2  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応の in-situ レーザーラマン分光測定結果。

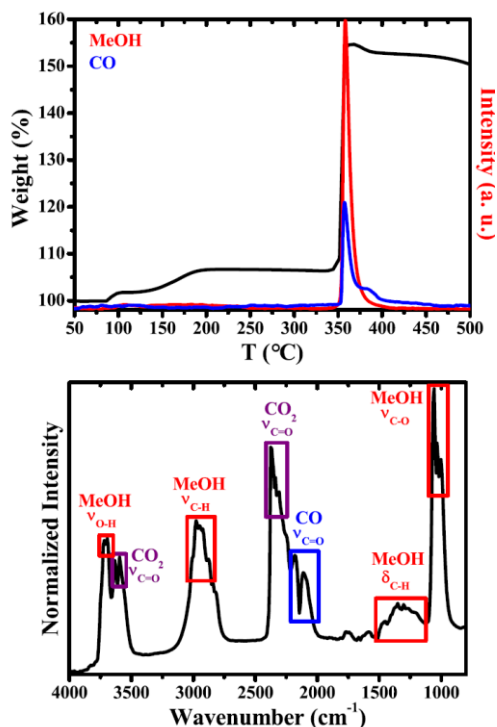


図 3 KBH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> 反応の熱重量分析—赤外分光分析の結果 (上図) と 360 °C での気体生成物の赤外分光分析スペクトル (下図)。

## (2) KBH<sub>4</sub>によるCO<sub>2</sub>の還元反応

M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応性について、KBH<sub>4</sub> を代表例として室温のメカニカルケミカル反応と昇温過程における化学反応を詳細に調査した。KBH<sub>4</sub> と CO<sub>2</sub> との化学反応は、室温のメカニカルケミカル反応および昇温加熱処理のいずれにおいても進行し、主な固相生成物は K[H<sub>x</sub>B(OCHO)<sub>4-x</sub>] (x=1—3) であることが確認された。また、室温から 500 °C までの昇温過程において、90 °C、160 °C と 350 °C で 3 段階の重量上昇が確認され、特に第 3 ステップにおいて急激な重量上昇に伴い、水素以外に、一酸化炭素およびメタノールの生成が FT-IR より確認された (図 3)。このことから、触媒を用いなくても、KBH<sub>4</sub> による CO<sub>2</sub> の還元が可能であると示唆される。

## 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 1 件)

- ① C. V. Picasso, D. A. Safin, I. Dovgaliuk, F. Devred, D. Debecker, H.-W. Li, J. Proost, Y. Filinchuk, Reduction of CO<sub>2</sub> with KBH<sub>4</sub> in Solvent-free Conditions, International Journal of Hydrogen Energy, 41 (2016) 14377-14386. 査読有  
DOI:10.1016/j.ijhydene.2016.04.052

[学会発表] (計 3 件)

- ① 祝迫 大樹、小倉 鉄平,  $\gamma$ -Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> における CO<sub>2</sub> のナノ細孔吸着構造の計算解析, 第 119 回触媒討論会, 2017 年 3 月 21—22 日, 首都大学東京。
- ② H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, S.-J. Hwang, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Metal boranes for multiple energy applications, IUMRS International Conference in Asia 2016 (IUMRS-ICA2016), October 20-24, 2016, Qingdao, China.
- ③ H.-W. Li, L. He, H. Nakajima, Y. Filinchuk, S.-J. Hwang, H. Hagemann, T. R. Jensen, E. Akiba, Material Design of Metal Boranes for Energy Storage, 15th International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, August 7-12, 2016, Interlaken, Switzerland.

[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)研究分担者

池田 一貴 (IKEDA KAZUTAKA)

大学共同利用機関法人高エネルギー  
加速器研究機構・物質構造科学研究所・特  
別准教授

研究者番号：80451615

小倉 鉄平 (OGURA TEPPEI)

関西学院大学・理工学部・准教授

研究者番号：90552000