

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：基盤研究 (A)

研究期間：2006～2008

課題番号：18206073

研究課題名 (和文) B-H 系錯体水素化物の機能設計マップ  
- 基礎物性からエネルギー関連機能への展開 -研究課題名 (英文) Function Designing Map of B-H Complex Hydrides  
- From Fundamental Properties To Energy-Related Functions -

研究代表者

折茂 慎一 (ORIMO SHIN-ICHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40284129

研究成果の概要: B(ホウ素)-H(水素)系錯体水素化物でのエネルギー関連機能や基礎物性などに関わる研究を実施した。「高密度水素貯蔵機能」に加えて、構造相転移に伴う「マイクロ波吸収 (自己発熱) 機能」やその要因となる「リチウム超イオン伝導機能」などを見出した。これらの革新的機能は、「水素貯蔵技術とマイクロ波利用技術との融合研究」や「新たなリチウムイオン電池用固体電解質の開発研究」など、多様なエネルギー応用の観点から極めて重要である。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	15,700,000	4,710,000	20,410,000
2007年度	11,700,000	3,510,000	15,210,000
2008年度	10,100,000	3,030,000	13,130,000
総計	37,500,000	11,250,000	48,750,000

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、水素化物、エネルギー、水素貯蔵、リチウム、イオン伝導、マイクロ波、中性子

## 1. 研究開始当初の背景

申請者らは、B(ホウ素)-H(水素)系錯体水素化物  $M(\text{BH}_4)_n$  の生成エンタルピーを第一原理計算により評価した結果、「元素 M の電気陰性度  $\chi$ 」と「 $M(\text{BH}_4)_n$  の安定性 (生成エンタルピー  $\Delta H$ )」には強い正の相関 (「 $\chi$ - $\Delta H$  相関」) があることを予測していた。

しかし、実験的には  $\text{LiBH}_4$  などの  $n=1$  に対応する B-H 系錯体水素化物しか評価されておらず、系統的な「 $\chi$ - $\Delta H$  相関」は未解明のままであった。また、この錯体水素化物において期待されていたエネルギー関連機能を追求するためには、生成エンタルピーだけでな

く関連する様々な基礎物性の評価も重要であるが、これらはほとんど進んでおらず、多様なエネルギー関連機能も埋もれたままであった。

## 2. 研究の目的

そこで本研究では、まず  $M(\text{BH}_4)_n$  ( $n=2, 3, 4$ ) を系統的に合成するとともに、その熱力学特性を定量化することにより「 $\chi$ - $\Delta H$  相関」を系統的に評価した。さらに、 $M(\text{BH}_4)_n$  の原子振動特性や電気伝導率などを測定することにより、 $M(\text{BH}_4)_n$  では世界初となる機能設計マップを作成した。それらの結果をもと

にして、 $M(BH_4)_n$  でのエネルギー関連機能を (1) 高密度水素貯蔵機能、(2) マイクロ波吸収 (自己発熱) 機能、(3) リチウム超イオン伝導機能、(4) 中性子遮蔽機能、の観点から追求した。

### 3. 研究の方法

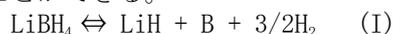
$MCl_n$  や  $LiBH_4$  などを出発原料として、高圧水素中での反応ミリングや反応焼結あるいは液相中での化学反応によって  $M(BH_4)_n$  を合成した。熱重量分析や電気伝導率測定などによって、安定性や伝導性などの評価を進め、基礎物性の系統的理解やエネルギー関連機能の誘起を図った。

### 4. 研究成果

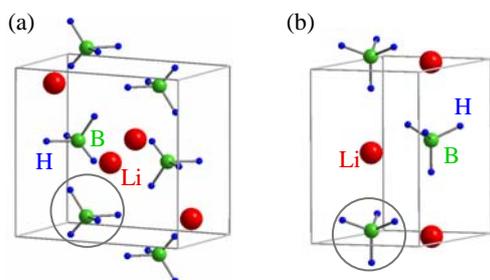
#### (1) 高密度水素貯蔵機能

持続可能な水素エネルギー社会を構築するためには、軽量・コンパクト、そして安全・経済的に水素を貯蔵するための技術開発が必要とされる。なかでも、水素化物として固体中に水素を貯蔵することができるいわゆる「水素貯蔵材料」の開発は、水素エネルギー関連研究のなかでも重要課題のひとつとして位置づけられている。

第1図に原子構造を示す  $LiBH_4$  の場合、下記の反応式 (I) の熱分解反応 (右方向) に伴う水素放出、および再結合反応 (左方向) に伴う水素吸蔵により、通常の金属水素化物の 3~10 倍の 14 質量% の水素と可逆的に反応することができる。



それゆえ  $LiBH_4$  の水素貯蔵機能は重要であるが、反応式 (I) は主に 600 K 程度の高温で進行する。水素貯蔵材料としての開発を進めるためには反応温度を 400 K 以下にすることが必要であり、そのために前述した「 $\chi$ - $\Delta$ H 相関」を指針とした材料開発が有効である。この相関は金属 M として  $n = 2, 3, 4$  に対応する Mg、Y、Zr などを選択した場合でも、さらには 2 種類以上の金属 M を混合した場合でも有効であり、極めて重要な機能設計指針 (マップ) となりうることを実証した。



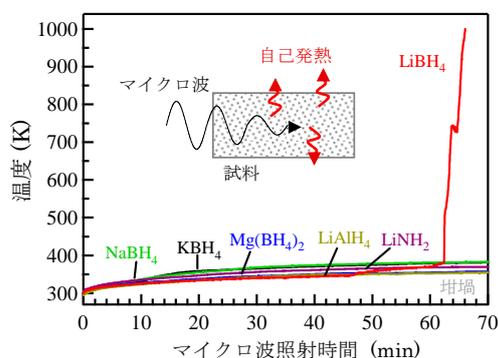
第1図  $LiBH_4$  の (a) 室温相 (斜方晶) と (b) 高温相 (六方晶) の原子構造。円内が錯イオン  $(BH_4)^-$  である。

#### (2) マイクロ波吸収 (自己発熱) 機能

マイクロ波は、1980 年代にセラミックスの研究分野に適応され始めたのを契機に、新たな加熱方法として工業・医療・科学などの分野で広く利用されてきた。マイクロ波照射プロセスは、マイクロ波が物質内部に吸収され熱に変わる自己発熱を利用しているため、内部加熱・急速加熱・選択加熱など、一般的な外部加熱にはみられない多くの特徴を持つ。また、固相反応における固相拡散効果が外部加熱の場合よりも大きく、低温かつ短時間で反応が進行することも報告されてきた。

前述した  $LiBH_4$  の反応式 (I) では、水素放出・吸蔵に熱分解・再結合反応を伴う (すなわち、水素以外の元素の固相拡散も必要となる) ので、その促進を目的としたマイクロ波照射の有効性に注目した。

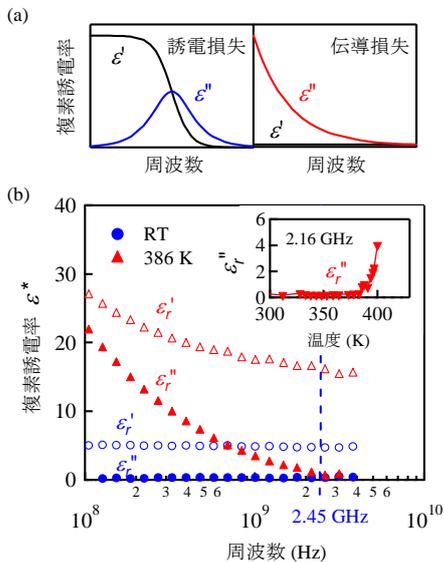
マイクロ波照射に伴う  $LiBH_4$  および関連する水素化物の温度変化を第2図にまとめる。比較として水素化物を入れていない坩堝のみ (BN あるいは  $SiO_2$ ) の温度変化もあわせて示す。 $LiBH_4$  以外の水素化物の場合、マイクロ波照射によっても (坩堝のみと同様に) 顕著な温度変化は確認できない。すなわち、少なくとも現状の条件では、 $LiBH_4$  以外の水素化物はマイクロ波吸収 (自己発熱) 機能を示さないといえる。一方、 $LiBH_4$  の場合は室温相では顕著でないものの、構造相転移 (第1図の室温相 (斜方晶) から高温相 (六方晶)) が進行する 390 K 以上において劇的なマイクロ波吸収 (自己発熱) 機能を示す。この自己発熱によって、反応式 (I) から予測される値に近い 13.7 質量% の水素を短時間で放出させることに成功した。さらに、マイクロ波吸収体として知られるカーボン粉末などと  $LiBH_4$  との複合化によって、数分以内の短時間での水素放出も可能になった。これらの研究は「水素貯蔵技術とマイクロ波利用技術との融合研究」の観点からも重要である。



第2図 マイクロ波照射に伴う  $LiBH_4$  および関連する水素化物の温度変化。 $LiBH_4$  では、構造相転移 (室温相 (斜方晶) から高温相 (六方晶)) が生じる 390 K 以上において劇的なマイクロ波吸収 (自己発熱) がみられる。

なぜ 390 K 付近での構造相転移（第 1 図の室温相（斜方晶）から高温相（六方晶））により  $\text{LiBH}_4$  がマイクロ波吸収（自己発熱）機能を示すのであろうか？

$\text{LiBH}_4$  の誘電率の周波数特性などを第 3 図にまとめるが、室温相では比誘電損率  $\epsilon_r''$  はいずれの周波数でも非常に小さく、マイクロ波吸収機能を示さないことがわかる。これは誘電損失のない絶縁体の典型的な振る舞いである。一方、高温相（386 K）では  $\epsilon_r''$  は大きな値を示し、さらに周波数とともに減少することも判明した。これは、伝導損失がより支配的であることを意味する。すなわち、390 K 付近での構造相転移によって  $\text{LiBH}_4$  がマイクロ波吸収（自己発熱）機能を示す要因は、電気伝導性の発現と伝導損失の誘起であるといえる。



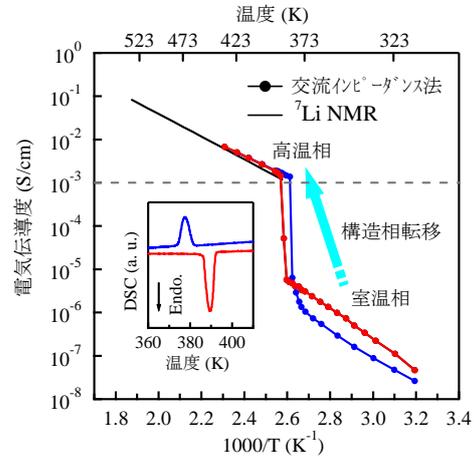
第 3 図 (a) デバイ型の緩和モデルから求めた誘電率の周波数特性。(b) 室温（室温相）と 386 K（高温相）で測定した  $\text{LiBH}_4$  の誘電率の周波数特性。挿入図は実際に照射したマイクロ波の周波数（2.45 GHz）に近い 2.16 GHz での比誘電損率  $\epsilon_r''$  の温度依存性を表す。2.16 GHz での  $\epsilon_r''$  の値は、室温相ではほとんどゼロで明瞭な温度依存を示さないが、高温相では昇温に伴って急激に上昇することがわかる。

### (3) リチウム超イオン伝導機能

これまで  $\text{LiBH}_4$  の電気伝導性に関する報告はまったく無く、関連する水素化物の新たな研究領域の開拓につながるインサイトを与えるものである。そこで、その本質の解明を目指した詳細な研究を進めた。

第 4 図には電気伝導度の温度依存性を示す。室温相である 333 K からの昇温に伴い電気伝導度は連続的に上昇する。そして、390 K 付

近での構造相転移によって高温相に変化すると電気伝導度は不連続かつ劇的に増大して、実に（液体電解質に相当する） $10^{-3}$  S/cm オーダーにも達した。室温相および高温相における活性化エネルギーは、それぞれ 0.69 eV および 0.53 eV と評価することができた。

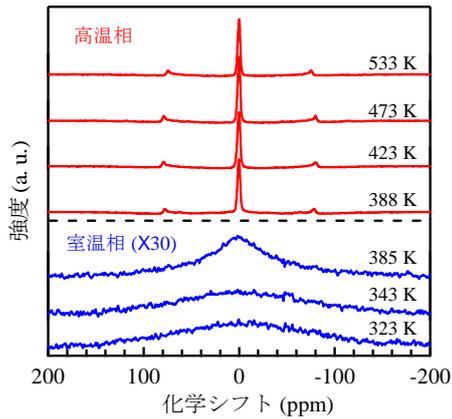


第 4 図 交流インピーダンス法を用いて測定した  $\text{LiBH}_4$  の電気伝導度の温度依存性。 $^7\text{Li}$  NMR の相関時間  $\tau$  から求めた電気伝導度もあわせて示す。赤線および青線はそれぞれ昇温過程および冷却過程での電気伝導度である。挿入図は 390 K 付近での可逆的な構造相転移を観測した示差走査熱量測定（DSC）の結果を表す。

それでは、この極めて高い電気伝導を担う  $\text{LiBH}_4$  でのキャリアは何であろうか？

$\text{LiBH}_4$  は絶縁体（高温相の場合もバンドギャップは 6 eV 程度）であり、電子伝導であることは考え難い。他の可能性はイオン伝導であろう。この場合、キャリアとしては水素イオン（プロトン、 $\text{H}^+$ ）あるいはリチウムイオン（ $\text{Li}^+$ ）が考えられるが、錯イオン（ $\text{BH}_4^-$ ）の形成により水素は共有結的に安定化しておりその運動性が制限されていることを考慮すると、リチウムイオンがキャリアである可能性が高いものと推測される。

そこで、 $^7\text{Li}$  NMR 測定からリチウムイオンの運動性を評価した。第 5 図のとおり、390 K 付近での構造相転移に伴い NMR スペクトルの顕著な motional narrowing が観測され、高温相においてリチウムイオンの拡散速度が急激に増大することを示唆している。さらに、スピン-格子緩和時間  $T_1$  の温度変化を測定し、リチウムイオンの拡散に関する相関時間  $\tau$  と活性化エネルギー  $E_a^{\text{NMR}}$  を求めた。（390 K 付近で室温相から高温相に変化すると  $T_1$  は不連続に減少して 490 K 付近で最小値を取る。この高温相の  $T_1$  の温度変化を BPP モデルで解析することにより  $\tau$  が求まる。）

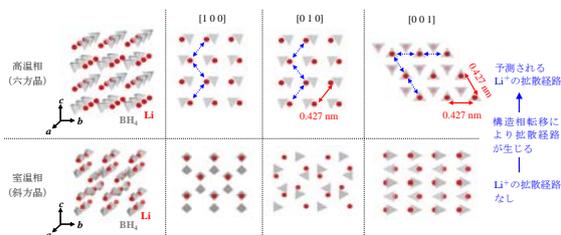


第5図 LiBH<sub>4</sub>の323-533 Kにおける<sup>7</sup>Li NMR スペクトル。室温相は高温相に対して30倍の強度比で表している。構造相転移に伴って<sup>7</sup>Li NMR スペクトルの motional narrowing が観測されており、高温相においてリチウムイオンの拡散速度が増加したことを示唆する。

算出した  $E_a^{NMR}$  は 0.56 eV となり、第4図の電気伝導度の温度依存性から求めた 0.53 eV とよく一致する。すなわち、電気伝導度とリチウムイオンの拡散との間に強い相関があるものと考えられる。

このような結果から、電気伝導を担うキャリアはリチウムイオンであり、『390 K 付近での構造相転移によって LiBH<sub>4</sub> が 10<sup>-3</sup> S/cm 以上のリチウム超イオン伝導機能を示す』といえる。これは世界ではじめて発見された M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> における特筆すべき機能性である。

第6図に各軸方向に投影した室温相と高温相の結晶構造をまとめる。高温相では a・b 軸方向にリチウムイオンと錯イオン (BH<sub>4</sub>)<sup>-</sup> とが等間隔 (0.427 nm) に配置されることが大きな特徴である。すなわち、障壁となる錯イオンがないリチウムイオン間の拡散経路が出現する。このような要因でリチウム超イオン伝導機能が誘起されるものと予測する。現在、高輝度X線回折および中性子回折・散乱測定や理論計算などから拡散経路や拡散機構などの解明を鋭意進めている。



第6図 LiBH<sub>4</sub>の室温相と高温相を、各軸方向に投影した結晶構造モデル。高温相では、障壁となる錯イオンがないリチウムイオン間の拡散経路が出現する。

さらに、リチウム超イオン伝導を室温で発現させることを目的とした材料設計を進めたところ、他元素の添加によって高温相を室温で安定化させることにも成功した。これらの研究は「新たなリチウムイオン電池用固体電解質の開発研究」の観点からも重要である。

#### (4) 中性子遮蔽機能

原子力分野では、中性子遮蔽材料に対する潜在的需要が高い。特に核融合炉では、中性子遮蔽材として一般的に利用されている SUS(70%)+水(30%)よりも遮蔽性能が優れた薄い材料を開発することにより、高出力かつコンパクトな核融合炉設計が可能となるため、非常に重要視されている。

中性子遮蔽材料は、中性子とほぼ同じ質量で減速効果が高い水素を高密度に含み、さらに減速した中性子を吸収する能力が高い元素群(ホウ素、鉄など)から構成される。これまでいくつかの M(BH<sub>4</sub>)<sub>n</sub> 中での水素密度を評価・比較したところ、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の水素密度は 1.32×10<sup>23</sup> H-atoms/cm<sup>3</sup> であり、中性子遮蔽材料として先行検討されている VH<sub>2</sub> (1.05×10<sup>23</sup>) や TiH<sub>2</sub> (9.1×10<sup>22</sup>) よりも高いことが判明した。さらに、中性子遮蔽シミュレーションの結果から、Mg(BH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の遮蔽性能は従来材料としての SUS+水に比べて 23% も高いこと、Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> と低放射化フェライト鋼 (F82H) とを組み合わせることで従来材料を用いた場合よりも 6.5% も薄い遮蔽材料が開発できること、なども判明した。100eV 以下の中性子フラックスは、Zr(BH<sub>4</sub>)<sub>4</sub> 中のホウ素により大幅に減衰されることも重要な特性といえる。

#### 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5件)

- ① “Stabilization of lithium superionic conduction phase and enhancement of conductivity of LiBH<sub>4</sub> by LiCl addition”, Applied Physics Letters, 94 (2009) 084103-1 ~ 084103-3, M. Matsuo, H. Takamura, H. Maekawa, H.-W. Li, S. Orimo 10.1063/1.3088857
- ② “Experimental and computational studies on solvent-free rare-earth metal borohydrides R(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (R = Y, Dy, and Gd)”, [Physical Review B, 77 (2008) 104114-1 ~ 104114-8, T. Sato, K. Miwa, Y. Nakamori, K. Ohoyama, H.-W. Li, T. Noritake, M. Aoki, S. Towata, S. Orimo 10.1103/PhysRevB.77.104114

③ “Lithium superionic conduction in lithium borohydride accompanied by structural transition”, Applied Physics Letters, 91 (2007) 224103-1~224103-3, M. Matsuo, Y. Nakamori, S. Orimo, H. Maekawa, H. Takamura

10.1063/1.2817934

④ “Complex hydrides for hydrogen storage”, Chemical Reviews, 107 (2007) 4111~4132, S. Orimo, Y. Nakamori, J.R. Eliseo, A. Züttel, C.M. Jensen

10.1021/cr0501846

⑤ “Effects of microwave irradiation on the dehydrating reaction of the composites of lithium borohydride and microwave absorber”, Applied Physics Letters, 90 (2007) 232907-1~23290-3, M. Matsuo, Y. Nakamori, K. Yamada, S. Orimo

10.1063/1.2746061

[学会発表] (計2件)

① “Metal borohydrides for energy applications (Invited)”, S. Orimo, MH2008 International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, June 19 (2008), Reykjavík, Iceland.

② “Materials for new energy needs (Invited)”, S. Orimo, Japanese-French Frontiers of Science Symposium, January 26 (2008), Roscoff, France.

[図書] (計2件)

① “Hydrogen as a future energy carrier, Ch. 6.5 Tetrahydroborates as a non-transition metal hydrides”, S. Orimo, A. Züttel, WILEY-VCH, 203~211, 2008

② “Solid-state hydrogen storage materials and chemistry-, Ch. 15 Borohydrides as hydrogen storage materials, Y. Nakamori, S. Orimo, Woodhead Publishing Limited, 420~449, 2008

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称：水素貯蔵媒体の製造方法

発明者：中森裕子、松尾元彰、山田啓太郎、折茂慎一

権利者：東北大学

種類：特許

番号：特願 2007-167182 (特開 2009-7180)

出願年月日：出願 平成 19 年 6 月 26 日

(公開 平成 21 年 1 月 15 日)

国内外の別：国内

[その他]

-ホームページ-

<http://www.hydrogen.imr.tohoku.ac.jp/>

-報道関連情報-

科学新聞 (2009 年 2 月 6 日)、  
日刊工業新聞 (2009 年 1 月 27 日)、  
日経産業新聞 (2007 年 12 月 7 日)、  
日刊工業新聞 (2007 年 11 月 30 日)、  
など

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

折茂 慎一 (ORIMO SHIN-ICHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40284129

### (2) 研究分担者

上床 美也 (UWATOKO YOSHIYA)

東京大学・物性研究所・准教授

研究者番号：40213524

湯川 宏 (YUKAWA HIROSHI)

名古屋大学・工学研究科・助教

研究者番号：50293676

中森 裕子 (NAKAMORI YUKO)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：(平成 20 年 3 月 31 日退職)

### (3) 連携研究者

大山 研司 (OHOYAMA KENJI)

東北大学・金属材料研究所・准教授

研究者番号：60241569

飛田 健次 (TOBITA KENJI)

日本原子力研究開発機構・

核融合炉システム研究グループ・

グループリーダー

研究者番号：50354569

研究協力者

松尾 元彰 (MATSUO MOTOAKI)

東北大学・金属材料研究所・博士研究員

研究者番号：20509038