

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年5月15日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760658

研究課題名（和文） ホウ素系錯体水素化物の基礎研究
—水素放出・再吸蔵反応の機構解明と促進

研究課題名（英文） Fundamental investigation of de/rehydrogenation of metal borohydrides
—mechanistic clarification and performance improvement

研究代表者

李海文（HAIWEN LI）

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

研究成果の概要（和文）：ホウ素系錯体水素化物の水素放出反応における中間相の生成に着目した機構解明および特性促進に関する研究を実施した。単相 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の水素放出過程において、多原子陰イオン $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ は B-H 陰イオンの凝縮によって、より大きな $[\text{B}_2\text{H}_6]^{2-}$ 、 $[\text{B}_5\text{H}_9]^{2-}$ or $[\text{B}_5\text{H}_8]^-$ の生成を経て生成された。複合系 $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ の水素放出反応は水素圧に大きく依存し、水素圧が 1.0 MPa 以下の場合のみ中間相 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の生成が確認された。 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の水素放出生成物は CaH_2 と CaB_6 であるのに対して、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ において主に Mg と中間相 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ であった。 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ は $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ より良好な水素再吸蔵特性を示したことから、安定な中間相 $\text{MB}_{12}\text{H}_{12}$ の生成が水素再吸蔵特性の劣化要因であることが示唆された。上記の実験結果から、ホウ素系錯体水素化物の水素放出過程における中間相生成の制御は水素放出・再吸蔵特性を向上させるための重要方針であるといえる。

研究成果の概要（英文）：Mechanistic clarification and performance improvement of de/rehydrogenation of metal borohydrides with a focus on intermediates have been systematically investigated. The formation of polyatomic anion $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ from $[\text{BH}_4]^-$ was found to occur via the gradual evolution of the B-H anion, such as $[\text{BH}_4]^- \rightarrow [\text{B}_2\text{H}_6]^{2-} \rightarrow [\text{B}_5\text{H}_9]^{2-} \rightarrow [\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$. Dehydrogenation of reactive composite hydrides $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ largely depends on the hydrogen pressure and the formation of intermediate $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ was found to form only at pressures lower than 1.0 MPa. The different boron-related species between the dehydrogenated $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ and $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ would afford different rehydrogenation performance, i.e. $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ showed better rehydrogenation than $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$. In conclusion, controlling of the formation of intermediates during the dehydrogenation of metal borohydrides would be of great importance for substantial improvement of hydrogen storage properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,900,000	870,000	3,770,000

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、錯体系水素化物、水素貯蔵、中間相

1. 研究開始当初の背景

ホウ素系錯体水素化物 $\text{M}(\text{BH}_4)_n$ (n は金属

M の価数) は 10 mass% 以上の水素を含有するため、水素貯蔵材料の有力候補として注目

されている。一方、水素放出・再吸蔵反応においては、反応温度が高く反応速度が遅いことが問題である。中間化合物 $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$ の生成は $M(BH_4)_n$ の水素放出・再吸蔵反応において反応温度が高いまたは反応速度が遅いなどの要因の一つとして考えられるが、その生成条件または水素再吸蔵反応に対する影響は明らかになっていなかった。

2. 研究の目的

本研究では、 $Mg(BH_4)_2$ や複合系 $2LiBH_4 + MgH_2$ の水素放出過程を詳細に調査することによって、中間相 $M(B_{12}H_{12})_{n/2}$ の生成条件の解明を試みた。また、 $Mg(BH_4)_2$ と $Ca(BH_4)_2$ の水素再吸蔵特性を評価し、中間相との相関を検討し、 $M(BH_4)_n$ の水素貯蔵機能の向上につながる材料設計指針を探索した。

3. 研究の方法

$Mg(BH_4)_2$ と $Ca(BH_4)_2$ は $NaBH_4$ を出発原料として、ジエチルエーテル中の溶液反応(式(1))により合成する。



複合系 $2LiBH_4 + MgH_2$ はモル比 2 : 1 の $LiBH_4$ と MgH_2 をアルゴン雰囲気中でメカニカルミリング処理により作製した。得られた試料の水素放出特性は熱重量-示差熱分析、圧力示差走査熱量計と水素圧力-組成-等温線評価装置を用いて評価した。水素再吸蔵特性は水素圧力-組成-等温線評価装置および高圧水素化装置により評価した。水素放出・再水素化反応に伴う結晶構造や化学結合の変化は粉末X線回折測定やレーザーラマン分光測定、核磁気共鳴測定により分析を行い、反応過程の解明および水素貯蔵機能の向上を図った。

4. 研究成果

(1) 中間相 $MgB_{12}H_{12}$ の生成過程

$Mg(BH_4)_2$ は約 500 K から水素放出反応が開始し、多段反応により約 14 mass % の水素が放出する。中間相 $MgB_{12}H_{12}$ の生成過程を明らかにするために、 $Mg(BH_4)_2$ の水素放出過程を詳細に調査した。図 1 は 523~573 K の各温度で約 1000 min 保持した場合 $Mg(BH_4)_2$ の水素放出特性を示す。523 K では 1000 min 保持しても、水素放出量はわずか 0.8 mass % である。反応温度の上昇に伴い、水素放出速度が向上し、水素放出量も増大する。573 K では、400 min でも約 8 mass % の水素が放出される。また、538 K では約 500 min のところに変曲点が観察され、水素放出

反応が 2 段(図 1 に示す(I)+(II)) で進行することが示唆される。558 K の場合は 573 K とよく似ており、約 60 min と 160 min で変曲点が観察される。これらは 558 K と 573 K での水素放出反応が図 1 に示す(I)+(II)+(III) の 3 段反応により進行することを示唆している。

各温度で水素放出後試料の核磁気共鳴分析と水素放出量の解析の結果を合わせて検討すると、多原子陰イオン $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ は B-H 陰イオンの凝縮により生成されるといえる。すなわち、 $[BH_4]^- \rightarrow [B_2H_6]^{2-} \rightarrow [B_5H_9]^{2-}$ or $[B_5H_8]^- \rightarrow [B_{12}H_{12}]^{2-}$ のように、小さい陰イオンが少しずつ凝縮して、より大きな $[B_2H_6]^{2-}$ 、 $[B_5H_9]^{2-}$ or $[B_5H_8]^-$ の生成を経て、最終的に大きな $[B_{12}H_{12}]^{2-}$ が生成されると推察できる。このような複雑な錯イオンの生成過程は $Mg(BH_4)_2$ における高い水素放出温度および遅い水素放出速度の要因の一つとして考えられる。よって、ホウ素系錯体水素化物の水素放出過程における中間相生成の制御が今後の特性向上の重要な課題であるといえる。

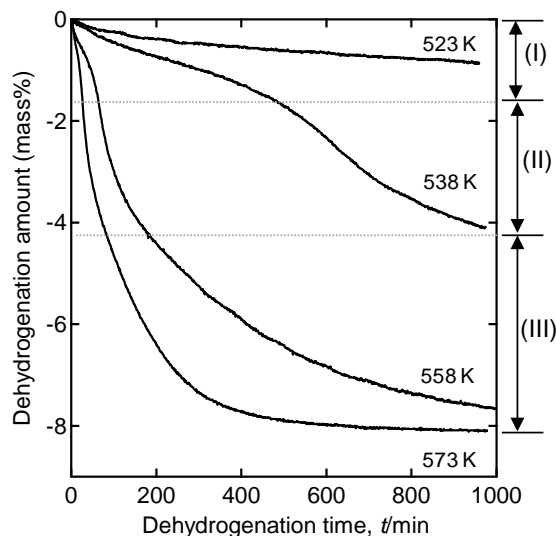


図 1 真空条件下、各温度での $Mg(BH_4)_2$ の水素放出特性

(2) 複合系における中間相生成の圧力依存

単相の $LiBH_4$ より優れた可逆的水素貯蔵特性を有する複合系 $2LiBH_4 + MgH_2$ の水素放出反応は、水素圧に依存することが報告されている。また、最近の理論計算から $2LiBH_4 + MgH_2$ の脱水素化反応において中間相 $Li_2B_{12}H_{12}$ の生成が予測されているが、実験的には確認されていなかった。本研究では、異なる水素圧下で $2LiBH_4 + MgH_2$ の脱水素化反応を圧力示差走査熱量計により評価し、脱水素化過程における生成物の水素圧依存性を粉末X線回折測定およびラマン分光分析により調査した。水素圧によらず、 MgH_2

は LiBH_4 より先に水素を放出して Mg を形成した。 LiBH_4 と Mg との反応は水素圧に強く依存する。即ち、水素圧が 1 MPa 以上の場合、式(2)のように LiBH_4 と Mg の反応が進行した。



一方、水素圧が 1.0 MPa 以下の場合では中間相 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ の生成が確認された。このことから、 LiBH_4 は Mg と反応する前に単独で分解したと示唆される。さらに、複合系 $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ の水素放出反応の途中で生成した中間相 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および 600°C での水素放出反応生成物 MgB_2 の生成量をそれぞれラマンスペクトルおよび粉末 X 線回折ピークの強度から見積った。図 2 に示す $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ および MgB_2 の生成量の水素圧依存性から、高い水素圧は LiBH_4 の単独分解による中間相 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 生成の抑制または LiBH_4 と Mg の反応による MgB_2 の生成に有利であるといえる。これらのことから、複合系 $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ の良好な可逆的水素貯蔵特性を維持・向上させるには、中間相生成の制御方法（例：高い水素圧の利用等）の開発が重要であるとわかった。

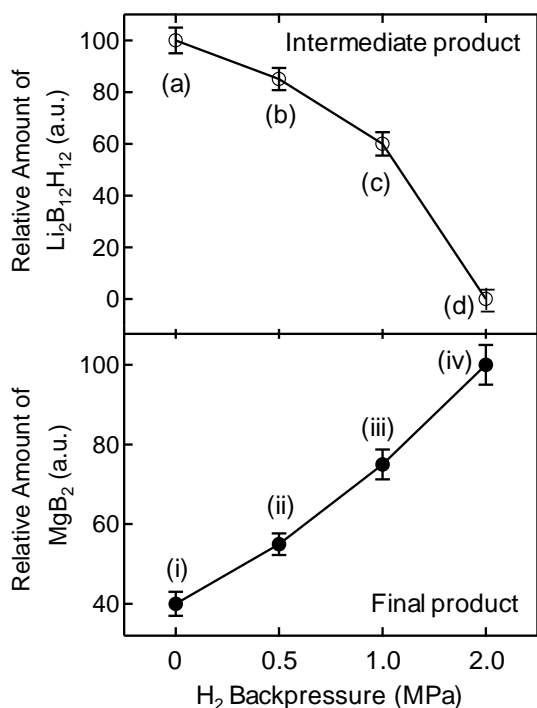


図 2 異なる水素圧で複合系 $2\text{LiBH}_4 + \text{MgH}_2$ における中間相 (intermediate product $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$) の生成と 600°C での水素放出反応生成物 (Final product MgB_2) 生成との相関関係

(3) 水素再吸蔵特性

$\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ を真空下 623 K で水素放出させると、主な生成物は Mg と中間相 $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$ であった。水素放出した試料に対して、処理温度を 473~773 K に変えて再吸蔵処理 (40 MPa H_2 , 12 h) を行った。図 3 に示す熱重量分析の結果から、処理温度の増加とともに水素再吸蔵量も増加し、673 K 付近で最大値の 7.6 mass% (約 50% の $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の水素貯蔵量に相当する) となることが確認された。核磁気共鳴測定の結果から、処理温度が 473 K から 673 K まで上昇すると伴い $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の生成量の増加が確認された。一方、773 K で再吸蔵処理した試料では $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ に帰属できるピークは消失し、 MgB_2 が確認された。これらの結果から、673 K 以下では処理温度の上昇にともない、再吸蔵反応が速度論的に促進されるために再水素化量が顕著に増加する。一方、処理温度が 700 K を超える場合には、再水素化した試料が熱力学的に不安定となり逆に再水素化量は減少することが示唆される。

$\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ を真空下 743 K で水素放出させると、主な生成物は CaH_2 と CaB_6 であった。得られた試料を 673 K で再吸蔵処理 (40 MPa H_2 , 12 h) を行った結果、ほぼ単相の $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の生成が粉末 X 線回折と核磁気共鳴分析により確認された。図 4 に示す熱重量分析の結果から、再吸蔵処理により 90% 以上の $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ の生成が確認され、 $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ より良好な水素再吸蔵特性を示した。

以上の結果から、水素放出過程を制御して安定な中間相 (例えば $\text{MgB}_{12}\text{H}_{12}$) の生成を抑制できればより良好な水素再吸蔵特性が期待できると示唆される。

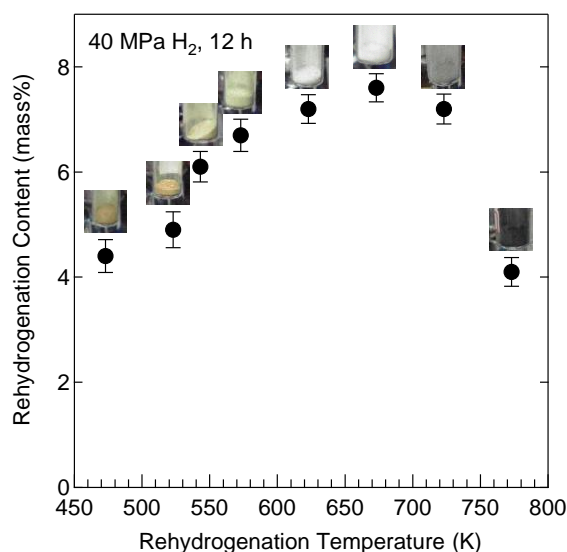


図 3 各温度で水素再吸蔵処理 (40 MPa H_2 , 12 h) した $\text{Mg}(\text{BH}_4)_2$ の再吸蔵量および各粉末試料の写真

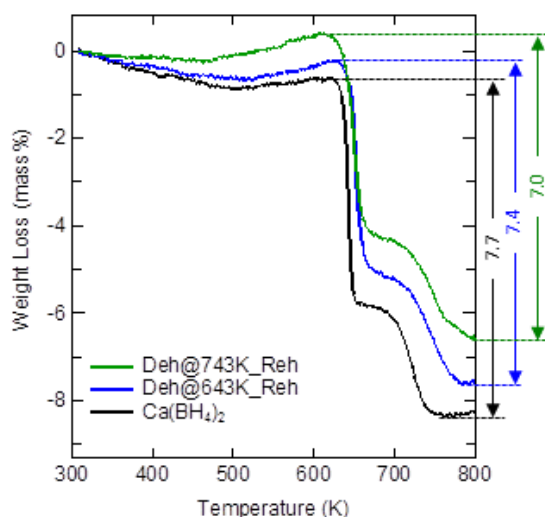


図 4 $\text{Ca}(\text{BH}_4)_2$ および 643 K と 743 K で水素放出した後 673 K で再吸蔵した試料の熱重量分析の結果 (Deh は水素放出、Reh は水素再吸蔵を意味する)

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 7 件)

(1) Y. Yan, H.-W. Li, H. Maekawa, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Formation of Intermediate Compound $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ during the Dehydrogenation Process of the $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ System, *Journal of Physical Chemistry C*, 115 (2011) 19419-19423 査読有

DOI: 10.1021/jp205450c

(2) Y. Yan, A. Remhof, S.-J. Hwang, H.-W. Li, P. Mauron, S. Orimo, A. Züttel, Pressure and temperature dependence of the decomposition pathway of LiBH_4 , *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14 (2012) 6514-6519 査読有

DOI: 10.1039/c2cp40131b

(3) H.-W. Li, E. Akiba, S. Orimo, Comparative Study on the Reversibility of Pure Metal Borohydrides, *Journal of Alloys and Compounds*, in press 査読有

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.264

(4) T. Noritake, K. Miwa, M. Aoki, M. Matsumoto, S. Towata, H.-W. Li, S. Orimo, Dehydrogenation Properties and Crystal Structure Analysis of $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$, *Journal of Alloys and Compounds*, in press

査読有

DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.03.081

(5) J. Wang, H.-W. Li, P. Chen, Amides and borohydrides for high-capacity solid-state hydrogen storage—Materials design and kinetic improvements, *MRS Bulletin*, accepted

DOI:

[学会発表] (計 10 件)

① H.-W. Li, Y. Yan, M. Matsumoto, K. Miwa, S. Towata, S. Orimo, Metal borohydrides as high-density hydrogen storage materials, Low Carbon Earth Summit 2011 (LCES-2011), Oct 19-26, 2011, Dalian, China.

② H.-W. Li, Y. Yan, H. Maekawa, E. Akiba, S. Orimo, Hydrogen Pressure Dependence of $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ Formation during Dehydrogenation of $\text{LiBH}_4\text{-MgH}_2$ Composite, The 6th International Symposium “Hydrogen & Energy”, Jan 22-27, 2012, St. Gallen, Switzerland.

③ H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, H. Maekawa, E. Akiba, S. Orimo, Improved Hydrogenation of Layered Compound MgB_2 via Mechanical Milling, MRS 2012 Spring Meeting, Apr 9-13, 2012, San Francisco, USA

④ H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, H. Maekawa, E. Akiba, S. Orimo, Hydrogenation Properties of Layered Structured Metal Diboride MB_2 , 2nd Asian Symposium on Hydrogen Storage Materials (AHSM2012), Apr 22-25, 2012, Jeju Island, Korea

⑤ H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, H. Maekawa, E. Akiba, S. Orimo, Hydrogenation properties of nanostructured MgB_2 , Materials for Hydrogen Storage – Future Perspectives? Jun 14-18, 2012, Hurtigruten, Norway.

⑥ H.-W. Li, E. Akiba, S. Orimo, Comparative Study on the Reversibility of Pure Metal Borohydrides, International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2012 (MH2012), Oct 21-26, 2012, Kyoto, Japan

⑦ H.-W. Li, T. Matsunaga, Y. Yan, E.

Akiba, S. Orimo, Nanostructure Promoted Hydrogenation of Magnesium Boride MgB_2 to Magnesium Borohydride $Mg(BH_4)_2$, The 3rd International Symposium on Rare Earth Resource Utilization (ISRERU-3) & The 3rd Special Symposium on Advances in Functional Materials (AFM-3), Dec 9-12, 2012, Changchun, China

[その他]

ホームページ等

<http://h2.kyushu-u.ac.jp/>

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

嚴 義剛 (YAN YIGANG)

スイス連邦材料試験研究所・博士研究員
研究者番号：

秋葉 悦男 (AKIBA ETSUO)

九州大学・工学研究院機械工学部門・教授

研究者番号：90356345

折茂 慎一 (ORIMO SHINICHI)

東北大学・金属材料研究所・教授

研究者番号：40284129