

研究課題名

低温で融解する錯体水素化物混合物の水素吸蔵・放出特性に関する研究

研究代表者名

関西大学・化学生命工学部・竹下 博之

研究分担者名

関西大学大学院・理工学研究科・伊藤 洋平

関西大学・化学生命工学部・近藤 亮太

東北大学・金属材料研究所・高木 成幸

東北大学・金属材料研究所・松尾 元彰

東北大学・金属材料研究所・折茂 慎一

1. はじめに

錯体水素貯蔵材料の水素貯蔵・放出反応速度の改善のための一つの方策として、流体化（融解）により構成イオンの移動を容易にすることが挙げられ、アミド系などで顕著な効果が得られることが分かっている。しかしながら、（平衡温度にもよるが）どの程度低温まで反応速度の改善が可能であるか、あるいは適用可能な系に制約があるか否か、という点については不明な点が多い。特に前者については、より低融点であると考えられる擬二元系状態図の整備すら不十分な状況にある。以上のことから、本課題では、(1) 擬二元系状態図の作成、(2) 低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価、という2段階の検討により、上記の点についての知見を得ることを目標とする。今年度は昨年度に引き続いて $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 擬二元系および $2\text{LiBH}_4+(1-x)\text{MgH}_2+x\text{Al}$ 混合物について検討を行った。前者については(1)と(2)の項目を、後者については(2)の項目を実施した。なお、 $2\text{LiBH}_4+(1-x)\text{MgH}_2+x\text{Al}$ 混合物については、まず MgH_2 と Al の反応により $\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$ や Mg_2Al_3 を含む Mg-Al 合金を生成するが、広い組成範囲で融解温度が $710\sim 733\text{ K}$ と低下するため、組成や水素圧力の条件によっては完全に液体になる。一方、より低融点の LiBH_4 の融解により、 $550\sim 710\text{ K}$ という温度範囲では混合物が分離する可能性も考えられる。

2. 研究経過

(1) 擬二元系状態図の作成

前年度に引き続き、 $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 擬二元系について検討を行った。前年度に DSC から得られた熱流束プロファイルに、単純な共晶系とは異なる複数のピークが認められたため、その再現実験を行うとともに、融解・凝固のピーク面積から共晶組成の推定を行った。XRD 測定により測定後の試料の構成相と格子定数を測定することにより、有意な部分置換の有無を検討した。

(2) 低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価

$\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 擬二元系については、共晶組成を推定した後、質量分析計を付設したジーベルツ装置を用い、これを TPD 装置として用いることで水素放出速度を測定した。比較材として試薬 LiBH_4 を用いた。

$2\text{LiBH}_4+(1-x)\text{MgH}_2+x\text{Al}$ 混合物については、今回は再水素化特性に悪影響を及ぼす因子の明確化を狙っている。Orimo らにより LiBH_4 の分解過程で出現すると報告されている $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ (S. Orimo et al., *Appl. Phys. Lett.* **89**(2006) 021920) がこの混合物の再水素化を阻害する可能性を考え、 $x=0\sim 0.5$ の混合物を 673 K で脱水素化した試料をラマン分光測定し、 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ 相の有無を調査した。

3. 研究成果

(1) 擬二元系状態図の作成

DSC 測定では、熱流束プロファイルに前年度認められた複数のピークは再現されず、単純な共晶系と推定される挙動が認められた。共晶温度は約 500 K であった。測定後の試料の XRD プロファイルも、出発材の LiBH_4 と NaBH_4 以外の相の存在を示さず、格子定数も有意な変化を示さなかったことから、 $\text{LiBH}_4\text{-NaBH}_4$ 擬二元系は互いに固溶度をほとんど持たない共晶系であると判断した。前年度と今年度では、用いた試薬のロットが異なるため、前年度に用いた試薬に何らかの原因があると思われる。DSC 測定ピーク面積の変化から、共晶組成は $32.5\text{ mol}\%$ NaBH_4 付近であると判断した。

(2) 低融点混合物による水素貯蔵・放出特性の評価

①LiBH₄-NaBH₄ 擬二元系

ほぼ共晶組成と考えられる LiBH₄-32.5 mol% NaBH₄ 混合物と試薬 LiBH₄ を共晶温度を少し超えた 520 K の温度で保持し、TPD 測定を行った。試薬は、測定開始から約 200 s 経過した後に徐々に水素を放出し、600 s でピークを示した。一方、混合物は 100 s 経過後から水素を急速に放出し、180 s でピークを示した。混合物は LiBH₄ 量が試薬の約 2/3 と少ないにもかかわらず、ピーク強度は試薬の 4 倍以上であり、これらのことから、融解により LiBH₄ の分解が著しく促進されたと考えられる。

②2LiBH₄+(1-x)MgH₂+xAl 混合物

Ohba らの第一原理計算によると Li₂B₁₂H₁₂ の Phonon DOS は 500、700、900、2550 cm⁻¹ 付近に出現 (N. Ohba et al., *Phys. Rev. B* **74**(2006) 075110.) し、実測のラマン分光スペクトルとしては、600、750、900、2500 cm⁻¹ (J. Purewal et al., *J. Phys. Chem. C* **112**(2008) 8481-8485.)、あるいは 750、2500 cm⁻¹ (Y. Yan et al., *J. Phys. Chem. C* **115**(2011) 19419-19423.) 付近のピークが報告されている。Purewal らが報告したラマン分光スペクトルでは、相対的に 750 および 2500 cm⁻¹ のピーク強度が高いことを考慮に入れると、Li₂B₁₂H₁₂ が存在する場合には、少なくともこれら 2 つのピークが検出されるものと予想される。

図 1 に 2LiBH₄+(1-x)MgH₂+xAl 混合物の脱水素化後のラマン分光スペクトルを示す。図から分かるように、x=0.2、0.3、0.5 を除けばスペクトルは試料によってかなり異なっている。いずれも Al 添加試料である x=0.2、0.3、0.5 については、700、750、1100、1200 cm⁻¹ 付近に明瞭なピークが認められたが、2500 cm⁻¹ 付近にはピークが認められず、従って Li₂B₁₂H₁₂ は存在しないと考えられる。x=0、0.1 についても、750 cm⁻¹ と 2500 cm⁻¹ に明瞭なピークは観察されないことから、Li₂B₁₂H₁₂ が存在する可能性は低いと思われる。一方、x=0.4 については、750 cm⁻¹ と 2500 cm⁻¹ にピークが認められ、さらに 600、925 cm⁻¹ 付近にも小さなピークが認められることから、Li₂B₁₂H₁₂ が存在している可能性が高いと判断される。

一部の試料にのみ Li₂B₁₂H₁₂ が存在するという結果から、Li₂B₁₂H₁₂ が 2LiBH₄+(1-x)MgH₂+xAl 混合物の再水素化を阻害している主要因であるとは考えにくい。ただし、Yousufuddin ら (Yousufuddin et al., *Inorganica Chimica Acta*, **362**(2009) 3155-3158.) は水和物 Li₂B₁₂H₁₂ · 4H₂O の存在を報告しており、今回、その場測定を行っていないことから、脱水素化時に生成した Li₂B₁₂H₁₂ がラマン分光測定までに Li₂B₁₂H₁₂ · 4H₂O に変化した可能性を現時点では否定できない。Li₂B₁₂H₁₂ · 4H₂O のラマンスペクトルは報告されていないため、第一原理計算により Li₂B₁₂H₁₂ · 4H₂O の Phonon DOS を求め、今回得られたラマンスペクトルと比較、検討する必要がある。

一方、試料によりラマンスペクトルが大きく異なっているという事実は、脱水素化中の構成成分 (LiBH₄ あるいは Mg-Al 合金) の部分融解のため、構成相の分離が起こる、という仮説が否定できないことを示唆している。今後、この仮説について検証を進める必要がある。

4. まとめ

今年度の成果は以下のように要約される。

(1) LiBH₄-NaBH₄ 系の擬二元系状態図は、相互に溶解度がほとんどない共晶系であり、共晶温度は約 500 K、共晶組成は 32.5 mol% NaBH₄ 付近であると考えられる。共晶組成の混合物は、520 K において LiBH₄ と比べ著しく速く水素を放出した。

(2) 2LiBH₄+(1-x)MgH₂+xAl 混合物の 673 K での脱水素化後の試料の一部にのみ Li₂B₁₂H₁₂ 相が認められた。この相が水和して Li₂B₁₂H₁₂ · 4H₂O に変化した可能性が考えられるが、ラマンスペクトルの試料間の差が大きいことから、脱水素化時の構成相の部分融解による分離が再水素化に悪影響を及ぼしている可能性が指摘できない。

以上のように、錯体水素化物の水素化・脱水素化速度に流体化は効果的である一方、RHC (Reactive Hydride Composite) のように構成相の十分な混合が要求される系においては、部分融解による分離という問題を制御する必要があると思われる。今後、改善に取り組みたい。

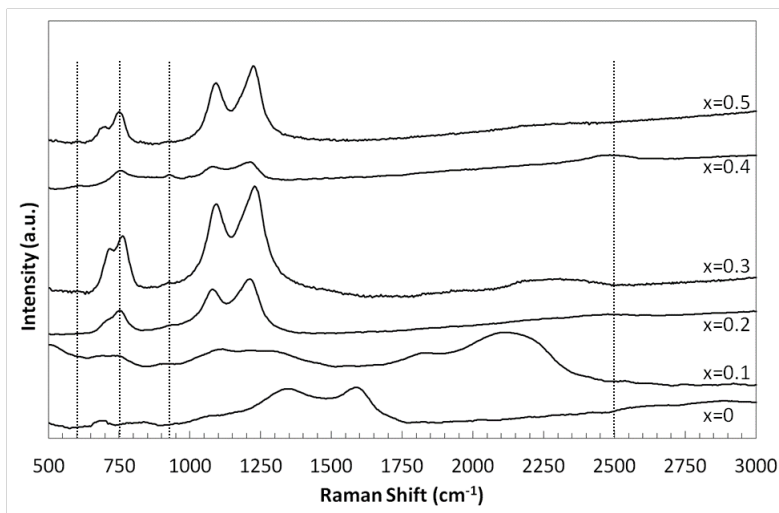


図 1 2LiBH₄+(1-x)MgH₂+xAl 混合物(x=0~0.5)のラマン分光スペクトル