

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-525644

(P2017-525644A)

(43) 公表日 平成29年9月7日 (2017. 9. 7)

(51) Int. Cl.		F I				テーマコード (参考)
CO 1 B	6/02	(2006. 01)	CO 1 B	6/02		4 G 1 4 O
CO 1 B	3/00	(2006. 01)	CO 1 B	3/00	B	5 H 1 2 7
HO 1 M	8/04	(2016. 01)	HO 1 M	8/04	J	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 56 頁)

(21) 出願番号	特願2016-572586 (P2016-572586)	(71) 出願人	514151362
(86) (22) 出願日	平成27年6月12日 (2015. 6. 12)		ユニヴァーシティー オブ サウス ウェールズ コマーシャル サービスズ リミテッド
(85) 翻訳文提出日	平成29年1月20日 (2017. 1. 20)		イギリス国 シーエフ37 1ディーエル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2015/063237		ウェールズ ポンティブリッド ユニヴァーシティー オブ サウス ウェールズ
(87) 国際公開番号	W02015/189417	(74) 代理人	110000796
(87) 国際公開日	平成27年12月17日 (2015. 12. 17)		特許業務法人三枝国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	62/011, 817	(72) 発明者	アントネッリ デイビッド
(32) 優先日	平成26年6月13日 (2014. 6. 13)		イギリス国 シーエフ37 1ディーエル
(33) 優先権主張国	米国 (US)		ウェールズ ポンティブリッド ユニヴァーシティー オブ サウス ウェールズ
(31) 優先権主張番号	62/084, 723		F ターム (参考) 4G140 AA22 AA42 AA44
(32) 優先日	平成26年11月26日 (2014. 11. 26)		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

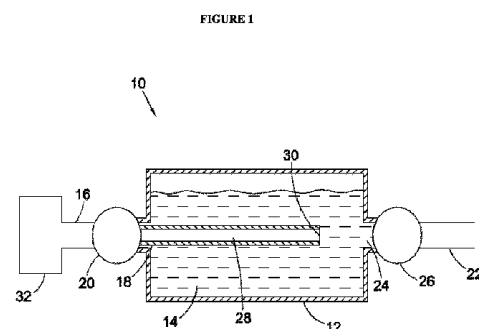
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規金属水素化物の合成及び水素吸蔵特性

(57) 【要約】

本開示は、金属水素化物の調製のための改善されたプロセスに関する。本開示はまた、水素吸蔵システムとして使用されるときに高められた水素吸蔵容量を呈する、金属水素化物、例えば、本明細書に記載されるプロセスによって調製される金属水素化物、に関する。

【選択図】 図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属水素化物を調製するためのプロセスであって、

(i) アルキルもしくはアリール遷移金属化合物、またはそれらの組み合わせを、溶剤中で水素の非存在下で加熱して、沈殿物を形成することと、

(i i) 任意に、前記沈殿物を単離することと、

(i i i) 前記沈殿物を水素化することと、

(i v) 任意に、前記水素化された沈殿物を単離することと、を含む、プロセス。

【請求項 2】

前記アルキルまたはアリール遷移金属化合物が、式 $M^1 R$ 、 $M^1 R_2$ 、 $M^1 R_3$ 、もしくは $M^1 R_4$ 、またはそれらの組み合わせを有し、式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅、ならびにそれらの組み合わせから選択される遷移金属であり、

各 R 基は独立して、アルキル、シリル化アルキル、アルケニル、アリールアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選択される、請求項 1 に記載のプロセス。

【請求項 3】

各 R 基が、 β 水素置換基を含有しない、請求項 2 に記載のプロセス。

【請求項 4】

ステップ (i) の前記生成物が、約 10 % 超、約 20 重量 % 超、約 30 % 超、約 40 % 超、または約 50 重量 % 超の残留炭化水素を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 5】

ステップ (i) の前記生成物が、約 50 重量 % 未満、約 40 % 未満、約 30 % 未満、約 20 % 未満、または約 10 重量 % 未満の残留炭化水素を含有する、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 6】

ステップ (i) が、約 50 ~ 約 250 、約 50 ~ 約 200 、約 75 ~ 約 150 、約 80 ~ 約 120 、約 90 ~ 約 110 、または約 95 ~ 約 105 の温度で、任意に約 12 時間 ~ 約 72 時間、約 24 時間 ~ 約 36 時間、または約 24 時間の期間にわたって、実施される、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 7】

ステップ (i) が、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、石油エーテル、トルエン、及びそれらの組み合わせから選択される溶剤中で実施される、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 8】

ステップ (i i) が、実行される場合、ステップ (i) の前記生成物をろ過した後、得られた固形物を、約 50 ~ 200 、約 100 ~ 150 、または約 100 の温度で、任意に約 1 ~ 約 10 時間、約 2 ~ 6 時間、または約 4 時間の期間にわたって、乾燥させることを含む、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 9】

ステップ (i i i) の前記水素化が、約 1 バール ~ 約 200 バール、約 25 バール ~ 約 150 バール、約 50 バール ~ 約 125 バール、約 50 バール ~ 約 100 バール、または約 60 バール ~ 約 80 バールの水素圧で、任意に約 10 ~ 約 200 、約 10 ~ 約 100 、約 15 ~ 約 50 、約 20 ~ 約 40 、または約 20 ~ 約 30 の温度で実施され、さらに任意に、ステップ (i i i) が、約 12 時間 ~ 約 72 時間、約 24 時間 ~ 約 60 時間、または約 48 時間の期間にわたって実施される、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 10】

ステップ (i i i) が、溶剤の非存在下で、または石油エーテル、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、トルエン、及びそれらの組み合わせから選択さ

10

20

30

40

50

れる溶剤中で実施される、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 1 1】

ステップ (i i i) (または実行される場合はステップ (i v)) の前記生成物を、任意に約 1 パール ~ 約 250 パール、約 1 パール ~ 約 200 パール、約 50 パール ~ 約 170 パール、約 100 パール ~ 約 150 パール、または約 120 パール ~ 約 150 パールの水素圧で、1 回以上、約 5 回以上、約 10 回以上、約 20 回以上、約 30 回以上、約 40 回以上、または約 50 回以上の水素吸着 / 脱着サイクルに供すること (v) をさらに含む、請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載のプロセス。

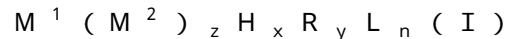
【請求項 1 2】

請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載のプロセスによって調製される金属水素化物。

10

【請求項 1 3】

前記金属水素化物が、式 (I) を有し、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

M^2 は、 z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属であり、

R は、存在する場合、有機基であり、

L はルイス塩基であり、

n は 0 ~ 約 1 であり、

y は 0 ~ 約 0.5 であり、

z は 0 ~ 約 1 であり、

M^1 が Ti または V であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 13 であり、

M^1 が Cr であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 12 であり、

M^1 が Fe であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 10 であり、

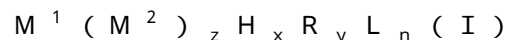
M^1 が Ni または Co であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 8 であり、

M^1 が Cu であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 6 である、請求項 1 2 に記載の金属水素化物

20

【請求項 1 4】

式 (I) の金属水素化物であって、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

M^2 は、 z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属であり、

R は、存在する場合、有機基であり、

L はルイス塩基であり、

n は 0 ~ 約 1 であり、

y は 0 ~ 約 0.5 であり、

z は 0 ~ 約 1 であり、

M^1 が Ti または V であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 13 であり、

M^1 が Cr であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 12 であり、

M^1 が Fe であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 10 であり、

M^1 が Ni または Co であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 8 であり、

M^1 が Cu であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 6 である、金属水素化物。

40

【請求項 1 5】

x が、約 8.6 ~ 約 13、約 8.6 ~ 約 12、約 8.6 ~ 約 11、または約 8.6 ~ 約 10 である、請求項 1 3 または 1 4 に記載の金属水素化物。

【請求項 1 6】

(a) M^1 が Ti であるとき、 x は、7 超、約 7.5 ~ 約 13、約 8 ~ 約 13、約 9 ~

50

約 13、約 10 ~ 約 13、約 11 ~ 約 13、約 12 ~ 約 13、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、約 9.5 ~ 約 10.5、約 10.5 ~ 約 11.5、約 11.5 ~ 約 12.5、もしくは約 12.5 ~ 約 13 である、

(b) M^1 が V であるとき、 x は、7 超、約 7.5 ~ 約 13、約 8 ~ 約 13、約 9 ~ 約 13、約 10 ~ 約 13、約 11 ~ 約 13、約 12 ~ 約 13、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、約 9.5 ~ 約 10.5、約 10.5 ~ 約 11.5、約 11.5 ~ 約 12.5、もしくは約 12.5 ~ 約 13 である、

(c) M^1 が Cr であるとき、 x は、6 超、約 6.5 ~ 約 12、約 7 ~ 約 12、約 8 ~ 約 12、約 9 ~ 約 12、約 10 ~ 約 12、または約 11 ~ 約 12、約 6.5 ~ 約 7.5、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、約 9.5 ~ 約 10.5、約 10.5 ~ 約 11.5、もしくは約 11.5 ~ 約 12 である、

(d) M^1 が Fe であるとき、 x は、6 超、約 6.5 ~ 約 10、約 7 ~ 約 10、約 8 ~ 約 10、約 9 ~ 約 10、約 6.5 ~ 約 7.5、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、もしくは約 9.5 ~ 約 10 である、

(e) M^1 が Co であるとき、 x は、6 超、約 6.5 ~ 約 8、約 7 ~ 約 8、約 6.5 ~ 約 7.5、もしくは約 7.5 ~ 約 8 である、または

(f) M^1 が Ni であるとき、 x は、6 超、約 6.5 ~ 約 8、約 7 ~ 約 8、約 6.5 ~ 約 7.5、もしくは約 7.5 ~ 約 8 である、請求項 13 または 14 に記載の金属水素化物。

【請求項 17】

式 (II) の金属水素化物であって、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び任意に、それらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

M^2 は、 z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属であり、

R は、存在する場合、有機基であり、

L はルイス塩基であり、

n は 0 ~ 約 1 であり、

x は約 0.5 ~ 約 4.5 であり、

a は 1 超であり、

y は 0 ~ 約 0.5 であり、

z は 0 ~ 約 1 である、金属水素化物。

【請求項 18】

a が、約 3、約 4、または約 5 である、請求項 17 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 19】

(a) M^1 が Ti であり、 x が約 3 であり、かつ a が約 3 ~ 約 5 である、

(b) M^1 が V であり、 x が約 3 であり、かつ a が約 3 ~ 約 5 である、

(c) M^1 が Cr であり、 x が約 2 であり、かつ a が約 3 ~ 約 5 である、

(d) M^1 が Fe であり、 x が約 2 であり、かつ a が約 3 ~ 約 5 である、

(e) M^1 が Co であり、 x が約 2 であり、かつ a が約 3 である、または

(f) M^1 が Ni であり、 x が約 2 であり、かつ a が約 3 である、請求項 17 または 18 に記載の金属水素化物。

【請求項 20】

y が、約 0.4 未満、約 0.3 未満、約 0.2 未満、約 0.1 未満、または約 0.05 未満である、請求項 12 ~ 19 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 21】

y が、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.25、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05 である、請求項 12 ~ 20 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 2】

R が、存在する場合、独立して、アルキル、シリル化アルキル、アルケニル、アリールアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選択される、請求項 1 2 ~ 2 1 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 3】

前記金属水素化物が、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属イオンを含まないか、または実質的に含まず、任意に、前記金属水素化物が、有機残渣を含まないか、または実質的に含まない、請求項 1 2 ~ 2 2 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 4】

前記金属水素化物が、固体、ゲル、またはペレットであり、任意に、実質的に非晶質である、請求項 1 2 ~ 2 3 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 5】

前記金属水素化物が、約 5 ~ 約 8 0 % の多孔率を有する、請求項 1 2 ~ 2 4 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 6】

前記金属水素化物が、約 0 . 5 ~ 約 5 0 n m の細孔径を有する、請求項 1 2 ~ 2 5 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 7】

前記金属水素化物が、水素吸蔵のために使用され、任意に、前記金属水素化物が、 H_2 と金属との間の相互作用によって水素を吸蔵し、任意に、 H_2 と前記金属との間の前記相互作用が、K u b a s 相互作用である、請求項 1 2 ~ 2 6 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 8】

前記金属水素化物の水素化及び / または脱水素化が、熱力学的に中立である、請求項 1 2 ~ 2 7 のいずれか一項に記載の金属水素化物。

【請求項 2 9】

請求項 1 2 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の 1 つ以上の金属水素化物を含む組成物。

【請求項 3 0】

請求項 1 2 ~ 2 9 のいずれか一項に記載の 1 つまたは金属水素化物を含む金属水素化物吸蔵材料。

【請求項 3 1】

前記金属水素化物を 1 回以上の水素吸着 / 脱着サイクルに供することを含む、請求項 1 2 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を精製するためのプロセス。

【請求項 3 2】

前記金属水素化物が、約 1 0 回以上の水素吸着 / 脱着サイクルに供される、請求項 3 1 に記載のプロセス。

【請求項 3 3】

前記金属水素化物が、約 5 0 回以上の水素吸着 / 脱着サイクルに供される、請求項 3 1 または 3 2 に記載のプロセス。

【請求項 3 4】

前記水素吸着 / 脱着サイクルが、約 5 0 パール ~ 約 2 0 0 パールの水素圧で実施される、請求項 3 1 ~ 3 3 のいずれか一項に記載のプロセス。

【請求項 3 5】

水素を吸蔵する方法であって、

(i) 請求項 1 2 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を提供することと、

(i i) 水素を前記金属水素化物に追加することと、

(i i i) 前記水素を前記金属水素化物に配位させることと、を含み、

任意に、前記水素が、吸蔵システム内に吸蔵されるため、前記方法が、

(i) 請求項 1 2 ~ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を前記吸蔵システム内に

10

20

30

40

50

提供することと、

(i i) 水素を前記吸蔵システム内の前記金属水素化物に追加することと、

(i i i) 前記水素を前記吸蔵システム内の前記金属水素化物に配位させることと、を含む、方法。

【請求項 3 6】

前記水素を前記金属水素化物から放出させることをさらに含む、請求項 3 5 に記載の方法。

【請求項 3 7】

前記水素が、前記吸蔵システム内の前記水素の前記圧力を低減すること、前記吸蔵システムの前記温度を上昇させること、またはそれらの組み合わせによって、前記金属水素化物から放出される、請求項 3 6 に記載の方法。

10

【請求項 3 8】

水素の前記金属水素化物への吸着及び／または水素の前記金属水素化物からの脱着が、熱力学的に中立である、請求項 3 5 ～ 3 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 3 9】

吸蔵システム、及び前記吸蔵システム内に請求項 1 2 ～ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を含む、水素吸蔵システム。

【請求項 4 0】

請求項 1 2 ～ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を含む、バッテリーまたは燃料電池。

20

【請求項 4 1】

吸蔵システム、及び前記吸蔵システム内に請求項 1 2 ～ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を含む、水素、メタン、及び圧縮天然ガスから選択されるガスのための吸蔵システム。

【請求項 4 2】

吸蔵システム、及び前記吸蔵システム内に請求項 1 2 ～ 2 8 のいずれか一項に記載の金属水素化物を含む、酸化剤を使用した燃料電池または熱を使用して電気を発生させるための吸蔵システム。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 1 4 年 6 月 1 3 日出願の米国仮出願第 6 2 / 0 1 1 , 8 1 7 号、及び 2 0 1 4 年 1 1 月 2 6 日出願の同第 6 2 / 0 8 4 , 7 2 3 号の利益を主張するものであり、そのそれぞれは、参照によりその全体が組み込まれる。

【0 0 0 2】

本発明は、金属水素化物の調製のための改善されたプロセスに関する。本発明はまた、水素吸蔵システムとして使用されるときに高められた水素吸蔵容量を呈する、金属水素化物、例えば、本明細書に記載されるプロセスによって調製される金属水素化物、に関する。

【背景技術】

40

【0 0 0 3】

世界の化石燃料埋蔵量に対する膨大な需要は、地球温暖化、エネルギー安全保障、及び環境汚染に関する懸念を引き起こしてきた。研究者らは、代替燃料源を追求し続けている。この点において分子水素は、それが、軽量、豊富であり、ガソリンなどの現在使用される炭化水素燃料よりも質量あたりのエネルギー密度を 3 倍多く有し、かつその唯一の燃焼生成物（水）が環境的に無害であるという理由から、理想である。燃料電池技術及び水素製造における進歩にもかかわらず、貯蔵はいまだに大きな課題である。例えば、R . H . Wiswall et al . , Science , 1 8 6 , 1 1 5 8 , 1 9 7 4 、 S . Orimo et al . , Chem . Rev . , 1 0 7 , 4 1 1 1 , 2 0 0 7 、及び L . K . Heung 、 On - board Hydrogen Storage System U

50

sing Metal Hydride, HYPOTHESIS II, 1, 1997を参照されたい。現在の技術を使用した場合、水素吸蔵は、炭化水素燃料と比べて体積あたりのエネルギー貯蔵密度が低い。そのため、すべての他の因子を等しくすると、同じ量のエネルギーを貯蔵するためには、水素吸蔵は、炭化水素燃料貯蔵よりもはるかに大きくかつ重い貯蔵タンクを必要とする。

【0004】

重量容量とは、吸蔵システムの単位質量あたりに吸蔵され得る水素の量の尺度である。容積容量とは、吸蔵システムの単位体積あたりに吸蔵され得る水素量の尺度である。アメリカ合衆国エネルギー省(DOE)は、水素吸蔵の目標を設定している。水素吸蔵に関してDOEによって設定された2017年の目標は、室温近くで動作する完全な可逆性システムでは5.5重量%、及び40 kg/m³の容積測定吸着である。最終的なゴールは、7.5重量%及び70 kg/m³である。

10

【0005】

今日まで、DOEによって設定された全ての要件を満たす技術はなかった。検討されているいくつかの技術は、合金などの化学担体、非晶質炭素(例えば、R. Yang et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 4224, 2009を参照されたい)、ゼオライト(例えば、A. Pacula et al., J. Phys. Chem. C, 112, 2764, 2008を参照されたい)、及び金属有機構造体(MOF)(例えば、K. M. Thomas, Dalton Trans., 1487, 2009、S. S. Kaye et al., J. Am. Chem. Soc., 129, 14176, 2007、及びN. L. Rosi et al., Science, 300, 1127, 2003を参照されたい)などの吸着剤の使用を伴う。

20

【0006】

LiH及びNaAlH₄などの金属水素化物の使用は、熱管理の問題ならびに遅い動態及び/または可逆性の問題によって妨害される。例えば、水素がマグネシウムまたはナトリウムアルミニウム合金と反応してMgH₂及びNaAlH₄などの金属水素化物を産出するとき、著しい量の熱が放出される。この熱が発生するとき、システム内の温度の著しい上昇を防ぐために冷却ステップを実行しなければならず、この冷却ステップは、システムへのエネルギー損失となる。さらに、必要に応じて水素を除去するのに加熱が典型的に必要である。これは、MgH₂及びNaAlH₄などの水素化物に典型的な高エンタルピーの水素結合(>60 kJ/mol)のアーティファクトである。

30

【0007】

圧縮技術は、ガス圧力を増加させるため、及び水素の体積あたりのエネルギー貯蔵密度を改善するために使用されてきた。これは、貯蔵タンクをより小さくすることを可能にする。しかしながら、水素を圧縮することは、著しい量のエネルギーを必要とし、多くの場合、貯蔵されたエネルギーの30%をも占める。さらに、そのような圧縮技術には大きい圧力容器が必要とされる。

【0008】

水素を吸蔵するための別の技術は、水素ガスを液体水素に変換することを伴う。この技術は、水素が非常に低い沸点(-252.88)を有するため、低温貯蔵を必要とする。水素の液化は、これらの極低温度を維持するために大量のエネルギーを必要とする。さらに、液体水素用の貯蔵タンクは、液体水素が蒸発することを防ぐために、複雑かつ高価な断熱材を必要とする。加えて、液体水素は、ガソリンなどの炭化水素燃料よりも体積あたりのエネルギー密度が約4倍低い。

40

【0009】

非晶質炭素及び金属有機構造体(MOF)などの物理吸着材料は、77 Kの温度で有望な貯蔵容量を達成するが、典型的には、低熱の吸着(典型的には5~13 kJ/mol H₂)に起因して、室温ではそれらの性能のおよそ90%を損失する。例えば、A. Dailly et al., J. Phys. Chem. B, 110, 1099, 2006、J. Rowsell et al., Angew. Chem., Int. Ed., 2005、

50

4670, 2005を参照されたい。周囲条件下でDOE目標を達成するためには、理想の H_2 結合エネルギーは、水素分子あたり20~30 kJ/molの範囲内にあると予測される。例えば、R. Lochane et al., Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 1357, 2006を参照されたい。さらには、水素吸蔵材料の調製のためのエネルギー生産費用は、重要な因子であり得る。

【0010】

したがって、水素吸蔵システムとして使用することができる改善された低費用の材料が必要とされている。加えて、水素吸蔵システムとして使用される際に高められた水素吸蔵容量を呈する、より高純度の材料を合成するための改善された方法が必要とされている。

【発明の概要】

【0011】

一態様において、本発明者は、驚くべきことに、水素吸蔵用途に有用な金属水素化物化合物の調製のための改善されたプロセスを開発した。改善されたプロセスは、水素の非存在下での金属炭化水素化合物（例えば、金属アルキルまたは金属アリール化合物）の熱沈着に続く、結果として生じる沈殿物の水素化を伴う。本発明者は、驚くべきことに、熱沈着プロセスが、理論に拘束されることを望むものではないが、架橋相にあると考えられる、残留炭化水素を含有する中間物を形成することを発見した。ここでも理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、この沈着プロセスが、架橋アルキリデン構造体を形成するために α 脱離（例えば、ビス〔（トリメチルシリル）メチル〕化合物の場合はテトラメチルシランの α 脱離）によって、または金属アリール化合物の場合は、二分子C-H活性化及びそれに続く炭化水素脱離（即ち、二分子シグマ結合メタセシス）を介した凝縮によって、重合体を形成し得るという理論を立てる。これらの架橋配位子は、下流の非晶質構造体内に空間を生み出し、架橋炭化水素が除去されると水素が確実にその構造体内外へ拡散することができるように鑄型として効果的に機能すると考えられる。続いて沈殿物の水素化が、残留炭化水素を除去する。ここでも理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、結果として生じる金属水素化物は、架橋水素化物配位子を含有するという理論を立てる。

【0012】

本明細書に記載されるプロセスによって調製されるものなど、本明細書に記載される金属水素化物は、驚くべきことに、高められた水素吸蔵容量を呈し、金属中心が複数の H_2 分子との相互作用（例えば、Kubas相互作用）を形成して、 MH_x 水素化物（例えば、 M =チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、または銅）などの固体状水素化物（式中、 x は約4~約13（約4.5~約13または約4.6~約13など）、例えば、 MH_4 、 MH_5 、 MH_6 、 MH_7 、 MH_8 、 MH_9 、 MH_{10} 、 MH_{11} 、 MH_{12} 、または MH_{13} （例えば、 MH_5 、 MH_6 、 MH_7 、 MH_8 、 MH_9 、 MH_{10} 、 MH_{11} 、 MH_{12} 、または MH_{13} ））を形成することを可能にし、かつ水素を可逆的に放出させることができ、それにより水素吸蔵のための材料として機能する。

【0013】

本明細書に記載される金属水素化物は、室温でバルク固体として安定し（即ち、低い自燃性及び低減した空気感受性を呈する）、それは実用的な水素吸蔵には重要な機能である。

【0014】

一態様において、本発明は、金属水素化物（例えば、水素吸蔵用途に好適な金属水素化物）を調製するためのプロセスに関する。一実施形態において、本プロセスは、

(i) アルキルもしくはアリール遷移金属化合物（またはそれらの組み合わせ）を、溶剤（例えば、有機溶剤）中で水素の非存在下で加熱して、沈殿物を形成することと、

(ii) 任意に、沈殿物を単離することと、

(iii) 沈殿物を水素化することと、

(iv) 任意に、水素化された沈殿物を単離することと、を含む。

【0015】

一実施形態において、アルキルまたはアリール遷移金属化合物は、式 M^1R 、 M^1R_2 、 M^1R_3 、または M^1R_4 （またはそれらの組み合わせ）を有し、式中、 M^1 は遷移金属であり、

各 R 基は独立して、アルキル、シリル化アルキル、アルケニル、アリールアルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選択される。好ましい実施形態において、R は、シリル化アルキルまたはアリールである。

【0016】

一実施形態において、R は、 β 水素置換基（例えば、メシチル、ネオペンチル、トリメチルシリルメチル、またはベンジルなど、 β 水素置換基を含まない有機アルキル基）を含有しない。出発アルキルまたはアリール遷移金属化合物は、単量体、二量体、三量体、四量体、または重合体であり得る。

10

【0017】

一実施形態において、 M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅、ならびにそれらの組み合わせから選択される。別の実施形態において、 M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、及びニッケル、ならびにそれらの組み合わせから選択される。さらに別の実施形態において、 M^1 は、バナジウム、マンガン、及びクロム、ならびにそれらの組み合わせから選択される。

【0018】

一実施形態において、ステップ (i) の生成物は、約 20% 超、約 30% 超、約 40% 超、または約 50 重量% 超など、約 10 重量% 超の残留炭化水素を含有する。別の実施形態において、ステップ (i) の生成物は、約 40% 未満、約 30% 未満、約 20% 未満、または約 10 重量% 未満など、約 50 重量% 未満の残留炭化水素を含有する。

20

【0019】

一実施形態において、ステップ (i) は、約 50 ~ 約 200、約 75 ~ 約 150、約 80 ~ 約 120、約 90 ~ 約 110、または約 95 ~ 約 105 など、約 5 ~ 約 250 の温度で実施される。一実施形態において、ステップ (i) は、約 100 で実施される。

【0020】

一実施形態において、ステップ (i) は、約 12 時間 ~ 約 72 時間、例えば、約 24 時間または約 48 時間などの約 24 時間 ~ 約 60 時間の期間にわたって実施される。

30

【0021】

一実施形態において、ステップ (i) は、約 100 の温度で約 48 時間の期間にわたって実施される。

【0022】

一実施形態において、ステップ (i) は、炭化水素溶剤などの脂肪族溶剤、例えば、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びそれらの組み合わせ中で実施される。一実施形態において、ステップ (i) は、石油エーテル中で実施される。一実施形態において、ステップ (i) は、芳香族溶剤（例えば、トルエン）中で実施される。好ましくは、ステップ (i) の溶剤は、無水である。一実施形態において、ステップ (i) は、所望の沈殿物の形成前の溶液である。

40

【0023】

一実施形態において、ステップ (ii) は、ステップ (i) の生成物をろ過することを含む。別の実施形態において、ステップ (ii) は、ステップ (i) の生成物をろ過することに続いて、結果として生じる固形物を乾燥させること（例えば、真空下で、約 100 ~ 150 など約 50 ~ 200 の温度、例えば、約 100 で、任意に、約 2 ~ 6 時間、例えば約 4 時間など、約 1 ~ 約 10 時間の期間にわたって）を含む。一実施形態において、ステップ (ii) は、ステップ (i) の生成物をろ過することに続いて、結果として生じる固形物を、真空中、約 100 の温度で約 4 時間乾燥させることを含む。

【0024】

一実施形態において、ステップ (iii) の水素化は、約 25 パール ~ 約 150 パール

50

、約 50 パール～約 125 パール、約 50 パール～約 100 パール、または約 60 パール～約 80 パールなど、約 1 パール～約 200 パールの水素圧で実施される。追加の実施形態において、ステップ (iii) の水素化は、約 1 パール、約 5 パール、約 10 パール、約 15 パール、約 20 パール、約 25 パール、約 30 パール、約 40 パール、約 50 パール、約 60 パール、約 70 パール、約 80 パール、約 90 パール、または約 100 パールの水素圧で実施される。一実施形態において、ステップ (iii) の水素化は、約 70 パールの水素圧で実施される。

【0025】

一実施形態において、ステップ (iii) は、約 10 ～約 100 、約 15 ～約 50 、約 20 ～約 40 、約 20 ～約 30 など、約 10 ～約 200 の温度で実施される。一実施形態において、ステップ (iii) は、約 25 で実施される。一実施形態において、ステップ (iii) は、室温で実施される。一実施形態において、ステップ (iii) は、加熱または冷却なしに実施される。

10

【0026】

一実施形態において、ステップ (iii) は、約 12 時間～約 72 時間、例えば、約 48 時間などの約 24 時間～約 60 時間の期間にわたって実施される。別の実施形態において、ステップ (iii) は、約 1 日～約 7 日の期間にわたって、例えば、約 2 日、約 3 日、約 4 日、約 5 日、約 6 日、または約 7 日間実施される。

【0027】

一実施形態において、ステップ (iii) は、約 25 の温度及び約 70 パールの水素圧で約 48 時間実施される。

20

【0028】

一実施形態において、ステップ (iii) は、溶剤の非存在下で実施される。別の実施形態において、ステップ (iii) は、炭化水素溶剤などの脂肪族溶剤、例えば、石油エーテル、ペンタン、シクロヘキサン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、及びそれらの組み合わせ中で実施される。一実施形態において、ステップ (iii) は、芳香族溶剤（例えば、トルエン）中で実施される。好ましくは、ステップ (iii) の溶剤は、無水である。

【0029】

一実施形態において、本プロセスは、ステップ (ii) を含む（即ち、ステップ (ii) は任意ではなく、本プロセスの一部を形成する）。別の実施形態において、本プロセスは、ステップ (iv) を含む（即ち、ステップ (iv) は任意ではなく、本プロセスの一部を形成する）。好ましい実施形態において、本プロセスは、ステップ (i) ～(iv) を含む（即ち、ステップ (ii) 及び (iv) は任意ではなく、本プロセスの一部を形成する）。

30

【0030】

別の実施形態において、本プロセスは、ステップ (iii) （または、実施される場合はステップ (iv) ）の生成物を 1 回以上（約 5 回以上、約 10 回以上、約 20 回以上、約 30 回以上、約 40 回以上、または約 50 回以上）の水素吸着／脱着サイクルに供すること (v) をさらに含む。

40

【0031】

ステップ (v) の一実施形態において、水素吸着／脱着サイクルは、約 1 パール～約 250 パール、約 1 パール～約 200 パール、約 50 パール～約 170 パール、約 100 パール～約 150 パール、または約 120 パール～約 150 パールの水素圧で実施され得る。追加の実施形態において、ステップ (v) の水素化は、約 1 パール、約 5 パール、約 10 パール、約 15 パール、約 20 パール、約 25 パール、約 30 パール、約 40 パール、約 50 パール、約 60 パール、約 70 パール、約 80 パール、約 90 パール、約 100 パール、約 125 パール、または約 150 パールの水素圧で実施される。

【0032】

別の態様において、本発明は、以下に記載される式 I または II の金属水素化物を調製

50

するためのプロセスに関し、本プロセスは、上述の実施形態のいずれかに記載されるステップを含む。

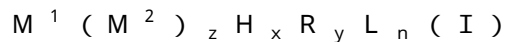
【0033】

別の態様において、本発明は、本明細書に記載される実施形態のいずれかに従うプロセスによって調製される金属水素化物（例えば、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかなど、水素吸蔵用途に好適な金属水素化物）に関する。別の態様において、本発明は、本明細書に記載される実施形態のいずれかに従うプロセスによって調製される金属水素化物（例えば、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかなど、水素吸蔵用途に好適な金属水素化物）に関し、本金属水素化物は、水素（ H_2 ）を少なくとも4.0%（例えば、約4.0%～約12.0%、約5.0%～約12.0%、またはそれよりも高い）の量で（その中に水素を吸蔵してない金属水素化物の100%総重量を基準に）吸収することができる。

10

【0034】

別の態様において、本発明は、式（I）の金属水素化物に関し、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び任意に、それらの混合物から選択される第1の金属であり、

M^2 は、 z の合計含有量を有する1つ以上の追加の金属であり（例えば、1つ以上のドーピング金属、例えば、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀など）、

20

R は、存在する場合、有機基（例えば、 β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

L は、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、 Et_2O 、ジオキサン、THF）、水、 H_2S 、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1-ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

n は、0～約1（例えば、0～約0.8、0～約0.6、0～約0.5、0～約0.4、0～約0.2、0～約0.1、0～約0.05、または0～約0.01）であり、

y は0～約0.5であり、

z は、0～約1（例えば、0～約0.9、0～約0.8、0～約0.7、0～約0.6、0～約0.5、0～約0.4、0～約0.3、0～約0.2、0～約0.1、または0～約0.05）であり、

30

M^1 がTiまたはVであるとき、 x は約4.6～約13であり、

M^1 がCrであるとき、 x は約4.6～約12であり、

M^1 がFeであるとき、 x は約4.6～約10であり、

M^1 がNiまたはCoであるとき、 x は約4.6～約8であり、

M^1 がCuであるとき、 x は約4.6～約6である。

【0035】

一実施形態において、 M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、及びそれらの混合物から選択される。一実施形態において、 M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、及びそれらの混合物から選択される。一実施形態において、 M^1 は、バナジウム、クロム、及びそれらの混合物から選択される。

40

【0036】

さらなる実施形態において、 x は、約8.6～約13、約8.6～約12、約8.6～約11、または約8.6～約10である。

【0037】

一実施形態において、 M^1 はTiであり、 x は、7超（例えば、約7.5～約13、約8～約13、約9～約13、約10～約13、約11～約13、または約12～約13）である。例えば、 M^1 はTiであり、 x は、約7.5～約8.5、約8.5～約9.5、約9.5～約10.5、約10.5～約11.5、約11.5～約12.5、または約1

50

2.5 ~ 約 1.3 である。

【0038】

一実施形態において、 M^1 は V であり、 x は、7 超（例えば、約 7.5 ~ 約 1.3、約 8 ~ 約 1.3、約 9 ~ 約 1.3、約 10 ~ 約 1.3、約 11 ~ 約 1.3、または約 1.2 ~ 約 1.3）である。例えば、 M^1 は V であり、 x は、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、約 9.5 ~ 約 10.5、約 10.5 ~ 約 11.5、約 11.5 ~ 約 12.5、または約 1.2.5 ~ 約 1.3 である。

【0039】

一実施形態において、 M^1 は Cr であり、 x は、6 超（例えば、約 6.5 ~ 約 1.2、約 7 ~ 約 1.2、約 8 ~ 約 1.2、約 9 ~ 約 1.2、約 10 ~ 約 1.2、または約 1.1 ~ 約 1.2、 a ）である。例えば、 M^1 は Cr であり、 x は、約 6.5 ~ 約 7.5、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、約 9.5 ~ 約 10.5、約 10.5 ~ 約 11.5、または約 1.1.5 ~ 約 1.2 である。

【0040】

一実施形態において、 M^1 は Fe であり、 x は、6 超（例えば、約 6.5 ~ 約 1.0、約 7 ~ 約 1.0、約 8 ~ 約 1.0、または約 9 ~ 約 1.0）である。例えば、 M^1 は Fe であり、 x は、約 6.5 ~ 約 7.5、約 7.5 ~ 約 8.5、約 8.5 ~ 約 9.5、または約 9.5 ~ 約 1.0 である。

【0041】

一実施形態において、 M^1 は Co であり、 x は、6 超（例えば、約 6.5 ~ 約 8 または約 7 ~ 約 8）である。例えば、 M^1 は Co であり、 x は、約 6.5 ~ 約 7.5 または約 7.5 ~ 約 8 である。

【0042】

一実施形態において、 M^1 は Ni であり、 x は、6 超（例えば、約 6.5 ~ 約 8 または約 7 ~ 約 8）である。例えば、 M^1 は Ni であり、 x は、約 6.5 ~ 約 7.5 または約 7.5 ~ 約 8 である。

【0043】

別の態様において、本発明は、式 (II) の金属水素化物に関し、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

M^2 は、 z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属（例えば、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属）であり（例えば、1 つ以上のドーピング金属、例えば、ジルコニウム、ガリウム、亜鉛、ニオブ、モリブデン、テクニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀）、

R は、存在する場合、有機基（例えば、 β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

L は、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、 Et_2O 、ジオキサン、及び THF）、水、 H_2S 、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1-ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

n は、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、0 ~ 約 0.05、または 0 ~ 約 0.01）であり、

x は、約 0.5 ~ 約 4.5（例えば、約 1.8 ~ 約 4.2 または約 2 ~ 約 4）であり、

a は、1 超（2 超など、約 3 ~ 約 5 など、例えば、約 3、約 4、または約 5）であり、

y は 0 ~ 約 0.5 であり、

z は、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.9、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.7、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05）である。

【0044】

10

20

30

40

50

一実施形態において、aは、約2～約5（例えば、約2、約3、約4、または約5）である。一実施形態において、aは、約3～約5（例えば、約3、約4、または約5）である。一実施形態において、aは約3である。一実施形態において、aは約4である。一実施形態において、aは約5である。

【0045】

一実施形態において、 M^1 はTiであり、xは約3であり、かつaは約3～約5（例えば、約3、約4、または約5）である。

【0046】

一実施形態において、 M^1 はVであり、xは約3であり、かつaは約3～約5（例えば、約3、約4、または約5）である。

10

【0047】

一実施形態において、 M^1 はCrであり、xは約2であり、かつaは約3～約5（例えば、約3、約4、または約5）である。

【0048】

一実施形態において、 M^1 はFeであり、xは約2であり、かつaは約3～約5（例えば、約3、約4、または約5）である。

【0049】

一実施形態において、 M^1 はCoであり、xは約2であり、かつaは約3である。

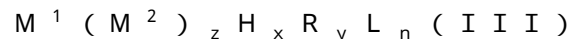
【0050】

一実施形態において、 M^1 はNiであり、xは約2であり、かつaは約3である。

20

【0051】

別の態様において、本発明は、式(I I I)の金属水素化物に関し、



式中、

M^1 は、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び任意に、それらの混合物から選択される第1の金属であり、

M^2 は、zの合計含有量を有する1つ以上の追加の金属であり（例えば、1つ以上のドーピング金属、例えば、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクニウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀など）、

30

Rは、存在する場合、有機基（例えば、 β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

Lは、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、 Et_2O 、ジオキサン、THF）、水、 H_2S 、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1-ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

nは、0～約1（例えば、0～約0.8、0～約0.6、0～約0.5、0～約0.4、0～約0.2、0～約0.1、0～約0.05、または0～約0.01）であり、

yは0～約0.5であり、

zは、0.2超～約1（例えば、約0.25～約1、約0.25～約0.9、約0.25～約0.8、約0.25～約0.7、約0.25～約0.6、約0.25～約0.5、約0.25～約0.4、約0.25～約0.3）であり、

40

xは、約0.5～約4.5（例えば、約2.5～約4.5、約0.5～約3.6、または約0.5～約3.3）である。

【0052】

式(I I I)の金属水素化物の一実施形態において、(i) M^1 がバナジウムであるとき、xは少なくとも2.4である、(ii) M^1 が銅であるとき、xは少なくとも1.0である、(iii) M^1 がチタンであるとき、xは少なくとも2.4である、及び/または(iv) M^1 がニッケルであるとき、xは少なくとも1.6である、のうちの1つ以上（2つ、3つ、または4つ）が適用される。

【0053】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、yは、約0.3

50

未満、約 0.2 未満、約 0.1 未満、または約 0.05 未満など、約 0.4 未満である。
一実施形態において、 y は、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.25、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05 など、0 ~ 約 0.4 である。

【0054】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、 R は、存在する場合、独立して、アルキル、シリル化アルキル、アルケニル、アリーラルキル、ヘテロアリール、及びアリールから選択される。好ましい実施形態において、 R は、存在する場合、シリル化アルキルまたはアリールである。

【0055】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物の水素化及び/または脱水素化は、バルク試料にわたって平均されるときなどに、熱力学的に中立である。例えば、水素吸着のプロセス及び/または水素脱着のプロセスのいずれかと関連付けられた正味エンタルピー変化は、バルク試料にわたって平均されるときなどに、 $0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ に近い。

10

【0056】

例えば、一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 0 ~ 約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 0 ~ 約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 0 ~ 約 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 0 ~ 約 $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 0 ~ 約 $\pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、または約 0 ~ 約 $\pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ など、約 0 ~ 約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

20

【0057】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、または約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 0.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ など、約 ± 0.5 ~ 約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

【0058】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 ± 1 ~ 約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 1 ~ 約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 1 ~ 約 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、または約 ± 1 ~ 約 $\pm 1.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ など、約 ± 1 ~ 約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

30

【0059】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 ± 1.5 ~ 約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 ± 1.5 ~ 約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、または約 ± 1.5 ~ 約 $\pm 1.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ など、約 ± 1.5 ~ 約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

【0060】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 $\pm 3.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 3.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 3.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 2.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 2.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 1.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 1.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 0.75 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、約 $\pm 0.25 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満、または約 $\pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満など、約 $\pm 4 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 未満の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

40

【0061】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 $\pm 2.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 $\pm 2.8 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ 、約 $\pm 2.7 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$

50

H_2 、約 $\pm 2.6 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2.5 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2.4 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2.3 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2.2 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2.1 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 2 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.9 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.8 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.7 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.6 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.5 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.4 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.3 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.2 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1.1 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 1 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.9 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.8 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.7 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.6 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.5 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.4 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.3 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、約 $\pm 0.2 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ 、または約 $\pm 0.1 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ など、約 $\pm 3 \text{ kJ mol}^{-1} H_2$ の絶対値で水素を吸着及び/または脱着する。

10

【0062】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物は、バルク相にある。本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物は、重合体、例えば、バルク相にある重合体である。

【0063】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、メソ多孔質である（例えば、約 $0.5 \sim 50 \text{ nm}$ または約 $2 \sim 50 \text{ nm}$ の細孔径を有する）。別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、ミクロ多孔質である（例えば、約 1 nm 未満など、約 2 nm 未満の細孔径を有する）。一実施形態において、記載される金属水素化物のいずれかは、約 2 nm の細孔径を有する。

20

【0064】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 $5 \sim 70 \%$ 、約 $5 \sim 60 \%$ 、約 $5 \sim 50 \%$ 、約 $5 \sim 40 \%$ 、約 $5 \sim 30 \%$ 、または約 $5 \sim 20 \%$ など、約 $5 \sim 80 \%$ の多孔率を有する。

【0065】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、非晶質または実質的に非晶質である（例えば、水素化物構造体内の原子の位置において長距離秩序をほとんど（例えば、ナノスケールの秩序）または全く有しない）。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、例えば、 $Cu K\alpha$ 放射線（ 40 kV 、 40 mA ）源を使用したX線回折によって測定される、約 10% 未満、約 5% 未満、約 2.5% 未満、約 1% 未満、約 0.5% 未満の結晶化率、または約 0.1% 未満の結晶化率など、約 20% 未満の結晶化率を含有する。

30

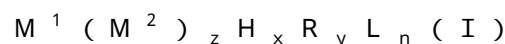
【0066】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれか（例えば、式（I）、（II）、または（III）の金属水素化物）は、（i）Rが、金属水素化物内に存在する場合、R基内の炭素原子（単一の炭素原子など）によって金属中心に結合される、（ii）金属水素化物が、室温でバルク固体として安定している、及び（iii）金属水素化物が、水素を可逆的に吸収及び放出させることができる、という特性のうちの1つ以上（2つまたは3つなど）を呈する。

40

【0067】

一実施形態において、本発明は、式（I）の1つ以上の金属水素化物を含む組成物に関し、



式中、

各 M^1 は独立して、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及び任意に、それらの混合物から選択される第1の金属であり、

各 M^2 は独立して、 z の合計含有量を有する1つ以上の追加の金属であり（例えば、1つ以上のドーピング金属、例えば、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン

50

、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀など)

、
各 R は、存在する場合、独立して、有機基（例えば、β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

各 L は独立して、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、Et₂O、ジオキサン、及び THF）、水、H₂S、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1-ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

各 n は独立して、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、0 ~ 約 0.05、または 0 ~ 約 0.01）であり、

各 y は独立して、0 ~ 約 0.5 であり、

各 z は独立して、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.9、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.7、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05）であり、

M¹ が Ti または V であるとき、x は約 4.6 ~ 約 13 であり、

M¹ が Cr であるとき、x は約 4.6 ~ 約 12 であり、

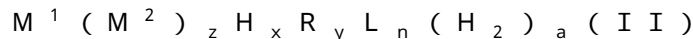
M¹ が Fe であるとき、x は約 4.6 ~ 約 10 であり、

M¹ が Ni または Co であるとき、x は約 4.6 ~ 約 8 であり、

M¹ が Cu であるとき、x は約 4.6 ~ 約 6 である。

【0068】

別の実施形態において、本発明は、式 (II) の 1 つ以上の金属水素化物を含む組成物に関し、



式中、

各 M¹ は独立して、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

各 M² は独立して、z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属（例えば、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属）であり（例えば、1 つ以上のドーピング金属、例えば、ジルコニウム、ガリウム、亜鉛、ニオブ、モリブデン、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀）、

各 R は、存在する場合、独立して、有機基（例えば、β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

各 L は独立して、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、Et₂O、ジオキサン、及び THF）、水、H₂S、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1-ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

各 n は独立して、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、0 ~ 約 0.05、または 0 ~ 約 0.01）であり、

各 x は独立して、約 0.5 ~ 約 4.5（例えば、約 1.8 ~ 約 4.2、または約 2 ~ 約 4）であり、

各 a は独立して、1 超（2 超など、約 3 ~ 約 5 など、例えば、約 3、約 4、または約 5）であり、

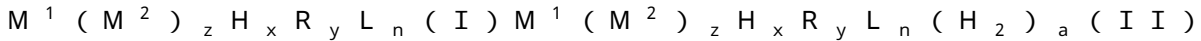
各 y は独立して、0 ~ 約 0.5 であり、

各 z は独立して、z は、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.9、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.7、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05）である。

【0069】

別の実施形態において、本発明は、式 (I) の 1 つ以上の金属水素化物及び式 (II)

の 1 つ以上の金属水素化物を含む組成物に関し、



式中、

各 M^1 は独立して、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、及びそれらの混合物から選択される第 1 の金属であり、

各 M^2 は独立して、 z の合計含有量を有する 1 つ以上の追加の金属（例えば、チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属）であり（例えば、1 つ以上のドーピング金属、例えば、ジルコニウム、ガリウム、亜鉛、ニオブ、モリブデン、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タantal、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、及び水銀）、

各 R は、存在する場合、独立して、有機基（例えば、 β 水素置換基を含有しない有機基）であり、

各 L は独立して、ルイス塩基（例えば、有機溶剤（エーテル溶剤など、例えば、 Et_2O 、ジオキサン、及び THF ）、水、 H_2S 、アミン、ホスフィン、硫化物、オレフィン（例えば、1 - ヘキセン）、及びそれらの組み合わせ）であり、

各 n は独立して、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、0 ~ 約 0.05、または 0 ~ 約 0.01）であり、

各 y は独立して、0 ~ 約 0.5 であり、

各 z は独立して、 z は、0 ~ 約 1（例えば、0 ~ 約 0.9、0 ~ 約 0.8、0 ~ 約 0.7、0 ~ 約 0.6、0 ~ 約 0.5、0 ~ 約 0.4、0 ~ 約 0.3、0 ~ 約 0.2、0 ~ 約 0.1、または 0 ~ 約 0.05）であり、

式 (I) の金属水素化物において、

M^1 が Ti または V であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 13 であり、

M^1 が Cr であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 12 であり、

M^1 が Fe であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 10 であり、

M^1 が Ni または Co であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 8 であり、

M^1 が Cu であるとき、 x は約 4.6 ~ 約 6 であり、

式 (II) の金属水素化物において、

各 x は独立して、約 0.5 ~ 約 4.5（例えば、約 1.8 ~ 約 4.2、または約 2 ~ 約 4）であり、

各 a は独立して、1 超（2 超など、約 3 ~ 約 5 など、例えば、約 3、約 4、または約 5）である。

【0070】

別の実施形態において、本発明は、水素を吸蔵する方法に関し、本方法は、

本明細書に記載される実施形態のいずれかに従う金属水素化物（例えば、式 (I) もしくは (II) の 1 つ以上の金属水素化物、またはそれらの任意の混合物）を提供することと、

水素を金属水素化物に追加することと、

水素を金属水素化物に配位させる（例えば、金属水素化物によって吸収させる）こととを含む。

【0071】

別の実施形態において、本発明は、吸蔵システム内に水素を吸蔵する方法に関し、本方法は、

本明細書に記載される実施形態のいずれかに従う金属水素化物（例えば、式 (I) もしくは (II) の 1 つ以上の金属水素化物、またはそれらの任意の混合物）をシステム内に提供することと、

水素を吸蔵システム内の金属水素化物に追加することと、

水素を吸蔵システム内の金属水素化物に配位させる（例えば、金属水素化物によって吸収させる）ことと、を含む。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 2 】

一実施形態において、本水素化物は、任意に結合剤及び／もしくは潤滑剤（例えば、非晶質炭素、パラフィン、鉱油、またはセルロースもしくはポリプロピレンなどのポリマー）、または他の材料（例えば、 TiO_2 などの無機化合物、ペレット化プロセスを促進するためのNiなどの金属または金属合金）を用いて、ペレット形態に圧縮される。結合剤、潤滑剤、及び／または他の材料は、その最終形態にある材料への水素供給における汚染物質によって誘発される被毒、加水分解、他の有害となり得る反応の影響を最小限にするために、この段階で組み込まれ得る。追加の添加剤（例えば、多孔質炭素、金属有機構造体（MOF）、及び共有結合性有機構造体（COF））もまた、本明細書に記載される金属水素化物によって水素が吸着及び脱着される速度を速めるために添加され得る。一実施形態において、本水素化物は、ハニカム構造の支持体のマクロ孔に沈着する。

10

【 0 0 7 3 】

本吸蔵システム（例えば、貯蔵タンク）タンクは、吸蔵システムの壁内に1つ以上の開口部を含み得る。水素ガスなどの流体は、1つ以上の開口部を介して貯蔵タンクを出入りすることができる。本システムは、1つ以上の開口部を介した流体の通過を制御する1つ以上の弁をさらに含み得る。1つ以上の弁は、1つ以上の弁を開口し、流体を1つ以上の開口部を介して貯蔵タンクから排出させることによって、貯蔵タンク内の圧力を開放するために使用され得る。本システムはまた、水素を吸蔵システム内に追加するための圧縮機（例えば、ガス圧縮機）をさらに含み得る。

【 0 0 7 4 】

追加の実施形態において、水素を吸蔵する方法は、金属水素化物（例えば、吸蔵システム内の金属水素化物）から水素を放出させることをさらに含む。一実施形態において、水素は、吸蔵システム内の水素の圧力を低減することによって、金属水素化物から放出される。一実施形態において、水素は、吸蔵システムの温度を変更する（例えば、上昇させる）ことによって、金属水素化物から放出される。

20

【 0 0 7 5 】

本発明のさらに別の実施形態は、吸蔵システム、及び吸蔵システム内に金属水素化物を含む水素吸蔵システムに関し、本金属水素化物は、本明細書に記載される実施形態のいずれか（例えば、式（I）及び（II）の金属水素化物）によって包含される。

【 0 0 7 6 】

本発明の金属水素化物は、メタン吸着、圧縮天然ガス貯蔵、推進薬、バッテリー技術、燃料電池、吸着剤、オレフィン重合触媒、及びセンサなど、これらに限定されるものではないが、他の用途に有用であり得る。本発明の金属水素化物はまた、電気及び／またはハイブリッド自動車を推進すること、ならびに電力網に接続したまま電気を貯蔵することなど、これらに限定されるものではないが、他の用途に有用であり得る。一実施形態において、本発明は、燃料電池と併せてエネルギーを発生させるための吸蔵システム（任意の大きさであり得、常設型または移動型であり得る）に関し、本吸蔵システムは、吸蔵システム内に本明細書に記載される任意の実施形態に従う金属水素化物を含む。

30

【 0 0 7 7 】

推進薬は、ジェット機またはロケットなど、対象物を移動または推進させるために使用される材料である。推進薬は、燃料及び酸化剤を含み得る。燃料は、例えば、ガソリン、ジェット機燃料、またはロケット燃料であり得る。本発明の金属水素化物が推進薬に使用される場合、推進薬は水素をさらに含む。水素は、本発明の金属水素化物内に存在する金属中心に配位し得る。一実施形態において、水素は液体形態にある。好ましい実施形態において、推進薬は、酸化剤、例えば、液体酸素をさらに含む。一実施形態において、推進薬は、ジェット機またはロケットを推進するために使用される。別の実施形態において、それは、例えば、溶接トーチなどの火災発生装置内で、酸化剤と併せて使用される。

40

【 0 0 7 8 】

バッテリーは、貯蔵された化学エネルギーを電気エネルギーに変換する1つ以上の電気化学電池を含む。本発明の金属水素化物は、バッテリー内の化合物に配位するため、及びそれ

50

を貯蔵するために使用され得る。好ましい実施形態において、貯蔵される化合物は水素である。一実施形態において、バッテリーは、水素内に貯蔵されるエネルギーを電気エネルギーに変換する。一実施形態において、本発明の金属水素化合物は、電気を発生させるための燃料電池と併せて使用される。

【 0 0 7 9 】

吸着剤は、液体またはガスを吸収するために使用される材料である。本発明の金属水素化合物は、液体またはガスを吸着するために吸着剤として使用され得る。例えば、本発明の金属水素化合物は、水素を吸収するために使用され得る。一実施形態において、水素は液体形態である。別の実施形態において、水素はガスの形態にある。

【 0 0 8 0 】

別の実施形態は、本発明の金属水素化合物を含むオレフィンの重合のための触媒システムである。本触媒システムは、支持体をさらに含み得る。

【 0 0 8 1 】

さらに別の実施形態は、本発明の触媒システムの存在下で実行される、オレフィン（例えば、エチレン、プロピレン）を重合または共重合することを含むプロセスである。

【 0 0 8 2 】

センサは、物質を検出するため、または物理量を測定するために使用される。センサは、物質が検出されたという信号を提供するか、または物理量の測定値を表す信号を提供する。信号は、観測者によって、または計器によって読み取られ得る。

【 0 0 8 3 】

本発明の金属水素化合物は、センサ内で使用され得る。例えば、本発明の金属水素化合物は、例えばシステム内の、水素を検出するために使用され得る。一実施形態において、本発明の金属水素化合物は、システム内に存在する水素の量を測定する。一実施形態において、水素は液体形態にある。別の実施形態において、水素はガスの形態にある。

【 0 0 8 4 】

本発明の金属水素化合物は、電気及び／もしくはハイブリッド自動車を推進するため、または電力網に接続したまま電気を貯蔵するために使用され得る。

【 0 0 8 5 】

別の態様において、本発明は、本明細書に記載される任意の実施形態に従う金属水素化合物を含むバッテリーまたは燃料電池に関する。

【 0 0 8 6 】

別の態様において、本発明は、吸蔵システム、及び本明細書に記載される任意の実施形態に従う金属水素化合物を含む、酸化剤を使用した燃料電池または熱を使用して電気を発生させるための吸蔵システムに関する。

【 0 0 8 7 】

別の態様において、本発明は、吸蔵システム、及び本明細書に記載される任意の実施形態に従う金属水素化合物を含む、水素、メタン、及び圧縮天然ガスから選択されるガスのための吸蔵システムに関する。

【 0 0 8 8 】

別の態様において、本発明は、吸蔵システム、及び吸蔵システム内に本明細書に記載される任意の実施形態に従う金属水素化合物を含む、酸化剤を使用した燃料電池または熱を使用して電気を発生させるための吸蔵システムに関する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 9 】

【図 1】本発明に有用な吸蔵システムの実施形態を描写する。

【図 2】水素燃料電池に接続される吸蔵システムの実施形態を描写する。

【図 3】クロム水素化物試料 Cr - 1 0 0 の IR スペクトルを描写する。

【図 4】クロム水素化物試料 Cr - 1 5 0 C - H₂ の IR スペクトルを描写する。

【図 5】クロム水素化物試料 Cr - 2 5 C - H₂ の IR スペクトルを描写する。

【図 6】クロム水素化物試料 Cr - 1 0 0 の窒素吸着（下側のトレース）／脱着（上側の

10

20

30

40

50

トレース)等温線を描写する。

【図7】クロム水素化物試料Cr - 25C - H₂の窒素吸着(下側のトレース)/脱着(上側のトレース)等温線を描写する。

【図8】クロム水素化物試料Cr - 100のX線粉末回折(XRPD)パターンを描写する。

【図9】クロム水素化物試料Cr - 150C - H₂のX線粉末回折(XRPD)パターンを描写する。

【図10】クロム水素化物試料Cr - 25C - H₂のX線粉末回折(XRPD)パターンを描写する。

【図10A - 10B】クロム水素化物試料Cr - 25C - H₂の高分解能走査型透過電子顕微鏡(HITEM)画像を描写する。

【図11】クロム水素化物試料Cr - 100の示差熱分析(DTA)(下部のトレース)及び熱重量分析(TGA)(上部のトレース)スペクトルを描写する。

【図12】クロム水素化物試料Cr - 150C - H₂の示差熱分析(DTA)(下部のトレース)及び熱重量分析(TGA)(上部のトレース)スペクトルを描写する。

【図13】クロム水素化物試料Cr - 25C - H₂の示差熱分析(DTA)(下部のトレース)及び熱重量分析(TGA)(上部のトレース)スペクトルを描写する。

【図14】試料Cr - 100のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のピークフィッティングを描写する。

【図15】試料Cr - 100のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のベースライン補正されたピークフィッティングを描写する。

【図16】試料Cr - 150C - H₂のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のピークフィッティングを描写する。

【図17】試料Cr - 150C - H₂のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のベースライン補正されたピークフィッティングを描写する。

【図18】試料Cr - 25C - H₂のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のピークフィッティングを描写する。

【図19】試料Cr - 25C - H₂のX線光電子スペクトル(XPS)内のクロム2p_{1/2}及び2p_{3/2}領域のベースライン補正されたピークフィッティングを描写する。

【図20】クロム水素化物試料Cr - 100、Cr - 150C - H₂、及びCr - 25C - H₂について、298Kでの水素吸着/脱着等温線を描写する。

【図21】クロム水素化物試料Cr - 25C - H₂について、0~150バールH₂での10の吸収/脱着サイクルにおけるライフサイクル水素吸着(重量%)を描写する。

【図22】50バールH₂下の試料Cr - 25C - H₂(上部のトレース)、及び50バールH₂で加圧される空の試料ホルダ(下部のトレース)のラマンスペクトルを描写する。

【図23】50バールD₂下(上部のトレース)、50バールH₂下(真ん中のトレース)、及びアルゴン下(下部のトレース)の試料Cr - 25C - H₂の全ラマンスペクトルを描写する。

【図24】PCT水素吸着測定におけるH₂の各追加期間中の試料Cr - 25C - H₂の熱量曲線を描写する。

【図25】バナジウム水素化物試料V(IV) - 100(下部のトレース)及びV(IV) - 25 - H₂(上部のトレース)のIRスペクトルを描写する。

【図26】バナジウム水素化物試料V(IV) - 100の窒素吸着(下側のトレース)/脱着(上側のトレース)等温線を描写する。

【図27】バナジウム水素化物試料V(IV) - 25 - H₂の窒素吸着(下側のトレース)/脱着(上側のトレース)等温線を描写する。

【図28】バナジウム水素化物試料V(IV) - 25 - H₂のX線粉末回折(XRPD)パターンを描写する。

【図29】バナジウム水素化物試料V(IV) - 100について、298Kでの水素吸着

10

20

30

40

50

(下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。

【図 3 0】バナジウム水素化物試料 $V(IV) - 25 - H_2$ について、298 K での水素吸着 (下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。

【図 3 1】バナジウム水素化物試料 $V(IV) - 25 - H_2$ について、0 ~ 100 バール H_2 での 1 2 の吸収 - 脱着サイクルにおけるライフサイクル水素吸着 (重量%) を描写する。

【図 3 2】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 100$ の IR スペクトルを描写する。

【図 3 3】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 25C - H_2$ の IR スペクトルを描写する。

【図 3 4】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 100$ の窒素吸着 (下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。 10

【図 3 5】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 25C - H_2$ の窒素吸着 (下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。

【図 3 6】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 100$ について、298 K での水素吸着 (下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。

【図 3 7】マンガン水素化物試料 $Mn(II) - 25C - H_2$ について、298 K での水素吸着 (下側のトレース) / 脱着 (上側のトレース) 等温線を描写する。

【図 3 8】実施例 4、シリーズ 1 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。

【図 3 9】実施例 4、シリーズ 1 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。 20

【図 4 0】実施例 4、シリーズ 1 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の 2 分間の空気への曝露時における IR スペクトルを描写する。

【図 4 1】実施例 4、シリーズ 1 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の 5 分間の空気への曝露時における IR スペクトルを描写する。

【図 4 2】実施例 4、シリーズ 2 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。

【図 4 3】実施例 4、シリーズ 2 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。

【図 4 4】実施例 4、シリーズ 2 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の 5 分間の空気への曝露時における IR スペクトルを描写する。 30

【図 4 5】実施例 4、シリーズ 3 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。

【図 4 6】実施例 4、シリーズ 3 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の IR スペクトルを描写する。

【図 4 7】実施例 4、シリーズ 3 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の 2 分間の空気への曝露時における IR スペクトルを描写する。

【図 4 8】実施例 4、シリーズ 3 に記載されるマガネーゼ (II) 試料の 5 分間の空気への曝露時における IR スペクトルを描写する。

【図 4 9】マンガン水素化物試料 $Mn - Ca1 - 150 - H_2$ の IR スペクトルを描写する。 40

【図 5 0】マンガン水素化物試料 $Mn - Ca1 - 150 - H_2$ について、40 での水素吸着等温線を描写する。

【図 5 1】PCT 水素吸着測定における H_2 の各追加期間中のマンガン水素化物試料 $Mn - Ca1 - 150 - H_2$ の熱量曲線を描写する。

【図 5 2】クロム水素化物試料 $Cr(II) - 100$ の IR スペクトルを描写する。

【図 5 3】クロム水素化物試料 $Cr(II) - 100$ の X 線光電子スペクトル (XPS) 内のクロム $2p_{1/2}$ 及び $2p_{3/2}$ 領域のピークフィッティングを描写する。

【図 5 4】クロム水素化物試料 $Cr(II) - 100$ の水素吸着 / 脱着等温線を描写する。

【図 5 5】クロム水素化物試料 Cr (I I) - 1 0 0 の I R スペクトルを描写する。

【図 5 6】試料 V (M e s) - 1 0 0 及び V (M e s) - 1 0 0 H₂ の I R スペクトルを描写する。

【図 5 7】試料 V (M e s) - 1 0 0 及び V (M e s) - 1 0 0 H₂ の水素吸着 / 脱着等温線を描写する。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 9 0 】

定義

別途定義されない限り、本明細書に使用される全ての技術用語及び科学用語は、本発明が属する技術分野における専門家によって共通して理解されるものと同じ意味を有する。

10

【 0 0 9 1 】

「含む」という用語は、制限がなく、組成物に関連して、引用される要素を指す。「含む」という用語は、本明細書に記載される組成物に関連して使用される場合、代替的に、引用された構成要素「から本質的になる」またはそれら「からなる」組成物を含め得る。

【 0 0 9 2 】

「配位する」という用語は、ここで使用される場合、金属中心と水素との間の特定の種類の相互作用に限定されない。例えば、一実施形態において、金属中心と水素との間の相互作用は、K u b a s 相互作用である。

【 0 0 9 3 】

「K u b a s 相互作用」という用語は、二水素分子として遷移金属中心に非解離様式で結合される水素を指す。K u b a s 相互作用では、金属中心の自由 d 電子が水素と相互作用する。具体的には、金属中心が低い配位数を有する場合、二水素は、その σ 結合電子の両方を金属中心と共有し、金属中心は、その π 対称 d 軌道と二水素の空の反結合性 σ^* 空軌道との重なりによって電子を逆供与する。これは、H - H 結合の伸長（破壊なしに）、及び H - H 共鳴のより低い波数へのシフトという結果をもたらす（例えば、J . A m . C h e m . S o c . , 1 1 9 , 9 1 7 9 - 9 1 9 0 , 1 9 9 7 を参照されたい）。

20

【 0 0 9 4 】

理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、1 つ以上（例えば 2 つ以上、例えば 3 つ、4 つ、または 5 つ）の H₂ 分子が、K u b a s 相互作用によって金属中心と相互作用して、式 M H_x（x は、ほぼ偶数、例えば、約 4、約 6、約 8、約 1 0、または約 1 2 であり得る）の金属水素化物を形成するという理論を立てる。しかしながら、二分子及び / またはフリーラジカルプロセスも発生して、式 M H_x（x は、ほぼ奇数、例えば、約 3、約 5、約 7、約 9、約 1 1、または約 1 3 であり得る）の金属水素化物をもたらし得る。加えて、変数 x が非整数である混合金属水素化物も、連続的な（段階的でない）吸着によって形成され得る。

30

【 0 0 9 5 】

「実質的に含まない」という用語は、本明細書で使用される場合、約 1 重量 % 未満、約 0 . 5 重量 % 未満、約 0 . 1 重量 % 未満、約 0 . 0 5 重量 % 未満、約 0 . 0 1 重量 % 未満、約 0 . 0 0 5 重量 % 未満、または約 0 . 0 0 1 重量 % 未満など、約 2 重量 % 未満の特定の要素または化合物を含有することを意味する。

40

【 0 0 9 6 】

「有機基」という用語は、式 (I) 及び (I I) の金属水素化物内に存在し得る任意の炭素含有基を指す。例えば、有機基は、合成プロセス中に完全には除去されなかった、金属水素化物の形成に使用される溶剤であり得る。有機基の別の例は、金属水素化物の形成中に金属中心から完全には除去されない配位子（例えば、トリメチルシリルメチル、メシチル、ベンジル、またはネオペンチル）であり得る。有機基はまた、金属水素化物構造体のミクロ多孔性を増大させ（例えば、架橋メトキシド配位子を構造体内に形成することによって）、それにより H₂ が金属水素化物を出入りすることを促進するために、金属水素化物に添加される化合物（例えば、メタノールなどのプロトン化合物）であり得る。

【 0 0 9 7 】

50

本明細書で使用される場合、一実施形態において、「熱力学的に中立」という用語は、金属水素化物試料全体にわたって平均されるとき、水素吸着のプロセス及び／または水素脱着のプロセスのいずれかと関連付けられた正味エンタルピー変化を指す。例えば、水素吸着のプロセス及び／または水素脱着のプロセスのいずれかと関連付けられた正味エンタルピー変化は、バルク試料にわたって平均されるとき、 $0 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ に近い。典型的には、顕微鏡基準での水素吸着は、約 $-5 \sim -70 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ のエンタルピーの範囲を呈する。理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、金属水素化物内の結合部位を開くために外部圧力によって必要とされるエネルギーは、発熱 $\text{M}-\text{H}$ 結合形成プロセスとほぼ等しくかつ対極であるため、効果的なエンタルピー緩衝及び熱力学的中立性を結果としてもたらすという理論を立てる。ここでも理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、本明細書に記載される金属水素化物内の水素結合部位を開くために必要とされるエネルギーは、徐々に上昇する水素の外部圧力によって提供され、それは、金属入力に結合する水素に関与するエネルギーと値がおおよそ等しくかつ対極であるため、熱力学的中立性を結果としてもたらし、かつ非晶質構造体をねじって水素結合に好都合な配座にするために必要とされるエネルギーによって合理化され得るという理論を立てる。例えば、Skipper et al., J. Phys. Chem. C, 116, 19134, 2002 を参照されたい。

10

【0098】

本明細書で使用される場合、「アルキル」という用語は、直鎖または分岐鎖飽和炭化水素部分を指す。一実施形態において、アルキル基は、直鎖飽和炭化水素である。別途指定されない限り、「アルキル」または「アルキレン」基は、1～24個の炭素原子を含有する。代表的な飽和直鎖アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、*n*-ブチル、*n*-ペンチル、及び *n*-ヘキシルが挙げられる。代表的な飽和分岐アルキル基としては、例えば、イソプロピル、*sec*-ブチル、イソブチル、*tert*-ブチル、ネオペンチル、及びイソペンチルが挙げられる。好ましい実施形態において、「アルキル」基は、 β 水素置換基を含有しない。

20

【0099】

本明細書で使用される場合、「アリール」という用語は、金属-炭素結合を介して金属中心に結合される、6～24個の炭素原子を有する（単環または多環）芳香族炭化水素（例えば、フェニル、ナフチル）を指す。

30

【0100】

本明細書で使用される場合、「アリールアルキル」という用語は、アルキル-アリール基を指し、ここでアルキル及びアリールは、本明細書に定義されるようなものである（例えば、ベンジル）。

【0101】

本明細書で使用される場合、「ヘテロアリール」という用語は、5～24個の炭素原子を有し、さらに1つ以上のN、S、またはO原子を含有する（単環または多環）芳香族基を指す。

【0102】

当業者は、 $\text{MH}_{4.2}$ などの非整数化学量論を有する金属水素化物が、様々な量の水素（例えば、平均して $\text{MH}_{4.9}$ 部～ $\text{MnH}_{6.1}$ 部）と配位される金属（M）原子を有する材料を指すことを容易に理解するものとする。加えて、水素化物配位子に対する金属の整数化学量論を有する本明細書に定義される任意の金属水素化物（例えば、 MH_x ）は、 $\text{MH}_{(x-0.2 \sim x+0.2)}$ （例えば、 $\text{MH}_{1.1}$ 及び $\text{MH}_{1.2}$ の場合、それぞれ $\text{MH}_{1.0 \sim 1.1}$ または $\text{MH}_{1.1 \sim 1.2}$ ）の全体的な混合化学量論を有する金属水素化物試料も含めることが意図される。

40

金属水素化物

【0103】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満など、約 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、約 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、約 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満、または約 1 .

50

0 m² / g 未満など、約 0.6 m² / g など、約 5 m² / g 未満の B E T 表面積を有する。

【0104】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 5 m² / g 以上、約 7.5 m² / g 以上、約 10 m² / g 以上、約 25 m² / g 以上、約 50 m² / g 以上、約 75 m² / g 以上、約 100 m² / g 以上、約 150 m² / g 以上、約 200 m² / g 以上、約 250 m² / g 以上、約 275 m² / g 以上、約 300 m² / g 以上、約 350 m² / g 以上、約 400 m² / g 以上、約 450 m² / g 以上、または約 500 m² / g 以上など、約 2 m² / g 以上の B E T 表面積を有する。例えば、本金属水素化物は、約 377 m² / g または 391 m² / g の B E T 表面積を有する。

10

【0105】

他の実施形態において、B E T 表面積は、約 10 m² / g ~ 約 750 m² / g、約 50 m² / g ~ 約 500 m² / g、約 100 m² / g ~ 約 500 m² / g、約 250 m² / g ~ 約 500 m² / g、約 300 m² / g ~ 約 500 m² / g など、約 2 m² / g ~ 約 1000 m² / g である。一実施形態において、B E T 表面積は、約 300 m² / g ~ 約 400 m² / g である。

【0106】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、ゲルの形態にある。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、固体（例えば、粉末）の形態にある。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、バルク固体、例えば、室温で安定したバルク固体である。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、重合体（例えば、バルク相にある重合体）である。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、ペレットの形態にある。

20

【0107】

一実施形態において、記載される金属水素化物のいずれかは、約 2 nm の細孔径を有する。

【0108】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約 5 ~ 約 70 %、約 5 ~ 約 60 %、約 5 ~ 約 50 %、約 5 ~ 約 40 %、約 5 ~ 約 30 %、または約 5 ~ 約 20 % など、約 5 ~ 約 80 % の多孔率を有する。

30

【0109】

さらなる実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、その中に分子水素を吸蔵していない金属水素化物の 100 % 総重量を基準に、少なくとも約 2 %、少なくとも約 3 %、少なくとも約 4 %、少なくとも約 5 %、少なくとも約 6 %、少なくとも約 7 %、少なくとも約 8 %、少なくとも約 9 %、少なくとも約 10 %、少なくとも約 11 %、少なくとも約 12 %、少なくとも約 13 %、または少なくとも約 14 %、例えば、約 2.0 % ~ 約 14.0 %、約 8.0 % ~ 約 12.0 %、または約 3.5 %、約 7.0 %、約 10.5 %、約 14 % など、最大約 14 % の量で）重量測定による水素吸収度を呈する。

【0110】

一実施形態において、有機基 R は、β 水素置換基を含有しない（例えば、R は、メシチル、ネオペンチル、ベンジル、またはトリメチルシリルメチルである）。好ましい実施形態において、R は、ネオペンチルまたはメシチルである。

40

【0111】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、金属イオン（チタン、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び / または銅以外）を含まないか、または実質的に含まない。別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、有機残渣（例えば、有機配位子、または金属水素化物もしくはそれらの前駆体の合成中に使用される溶剤）を含まないか、または実質的に含まない。別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、金属イオン（チタン

50

、バナジウム、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、及び／または銅以外）を含まないか、または実質的に含まず、有機残渣（例えば、有機配位子または金属水素化物もしくはそれらの前駆体の合成中に使用される溶剤）を含まないか、または実質的に含まない。

【0112】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、1つを超える酸化状態にある遷移金属（例えば、 $M(I)/M(II)$ 、 $M(I)/M(III)$ 、 $M(II)/M(IV)$ 、 $(M(II)/M(III))$ 、 $M(II)/M(0)$ ）を含有し得、ここでMは、本明細書に記載されるような金属である。

【0113】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、約30重量%超、約40重量%超、約50重量%超、約60重量%超、約70重量%超、約75重量%超、約80重量%超、約85重量%超、約90重量%超、約95重量%超、約99重量%超、約99.5重量%超の MH_x など、約25重量%超の MH_x （xは、本明細書内の任意の実施形態に記載されるものである）を含む。

10

【0114】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物中のM-H（金属-水素）結合対M-C（金属-炭素）結合の比率は、約2.5超：1、約5超：1、約10超：1、約20超：1、約25超：1、約50超：1、約75超：1、約100超：1、約250超：1など、約2超：1である。

【0115】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物は、 H_2 と配位することができる。例えば、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、金属水素化物は、Kubas相互作用を介して H_2 と配位することができる。

20

【0116】

本明細書に記載される金属水素化物は、好ましくは、 H_2 が金属水素化物構造体を出入りして活性結合部位へ移動することを可能にするのに十分なミクロ多孔性（窒素吸着によって目に見える場合、または目に見えない場合がある）を有する。一実施形態において、本発明は、本明細書に記載される実施形態のいずれかの金属水素化物を含む金属水素化物吸蔵材料に関し、本材料は、(i) H_2 が材料及び金属水素化物の活性結合部位の内外へ拡散すること、(ii) 金属が、例えば、Kubas相互作用を介して、 H_2 と配位すること、及び(iii) 約2.0%～約14.0%（その中に水素を吸蔵していない金属水素化物の100%総重量を基準に）の量での H_2 の吸収、を可能にするのに十分なミクロ多孔性を有する。金属水素化物吸蔵材料は、本明細書に記載されるような水素吸蔵システム内に組み込まれ得る。

30

【0117】

さらに別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、結晶質である。一実施形態において、及び理論に拘束されことなく、 H_2 は、シャトル機構によって構造体を通して移動し得、これにより、それは、片側で金属に結合しかつ反対側で脱着して構造体内にさらに浸透するか、結晶面間のラメライを通して移動する。

40

【0118】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、非晶質または実質的に非晶質である（例えば、水素化物構造体内の原子の位置において長距離秩序をほとんど（例えば、ナノスケールの秩序）または全く有しない）。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、例えば、CuK α 放射線（40kV、40mA）源を使用したX線回折によって測定される、約10%未満、約5%未満、約2.5%未満、約1%未満、約0.5%未満、またはまたは約0.1%未満の結晶化率など、約20%未満の結晶化率を含有する。最密充填構造体を有する金属水素化物は、それらが金属水素化物内の金属結合部位への H_2 の拡散を可能にする限り、それらのより高い体積密度に起因して望ましい。金属水素化物の最密充填構造体が金属結合部位への H_2 の拡散を可能にしない場合、

50

金属水素化物は、好ましくは、最密充填構造体を有しない。

【0119】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、CuK α 放射線(40 kV、40 mA)源を使用したX線回折によって測定される、非晶質約85%超、約90%超、約95%超、約99%超、または約99.5%超など、非晶質80%超である。

【0120】

別の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、ホスフィン(例えば、トリメチルホスフィン)、エーテル、水、アルコール、アミン、オレフィン、硫化物、窒化物、及びそれらの組み合わせから選択される、少量(例えば、最大で合計0.5モル)の不純物を含有し得る。ホスフィン(例えば、トリメチルホスフィン)、エーテル、水、アルコール、アミン、オレフィン(例えば、1-ヘキセン)硫化物、または窒化物残渣は、金属水素化物の合成におけるそれらの使用から残り得るか、または合成中に副産物として形成され得る。一実施形態において、本発明の金属水素化物のいずれかは、約10.0重量%未満、約9.0重量%未満、約9.0重量%未満、約7.5重量%未満、約5.0重量%未満、約4.0重量%未満、約3.0重量%未満、約2.0重量%未満、約1.0重量%未満、約0.75重量%未満、約0.5重量%未満、約0.4重量%未満、約0.3重量%未満、約0.25重量%未満、約0.2重量%未満、約0.1重量%未満、約0.05重量%未満、約0.01重量%未満、約0.005重量%未満、または約0.001重量%未満のホスフィン(例えば、トリメチルホスフィン)、エーテル(例えば、Et₂O、THF、ジオキサン)、水、アルコール、アミン、オレフィン(例えば、1-ヘキセン)、硫化物、もしくは窒化物残渣、またはそれらの組み合わせを含有し得る。好ましい実施形態において、金属水素化物は、ホスフィン(例えば、トリメチルホスフィン)、エーテル、水、アルコール、アミン、オレフィン、硫化物、もしくは窒化物残渣、またはそれらの組み合わせを含まないか、または実質的に含まない。加えて、不純物が見つかる本発明の実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、反応混合物内に含有される残留水による金属アルキル種の加水分解から少量(例えば、最大で合計0.5モル)の金属水酸化物(M-OH)及び金属エーテル(M-O-M)も含有し得る。

【0121】

特定の実施形態において、本発明の金属水素化物のいずれかは、約10.0重量%未満のリチウムもしくはマグネシウム、またはそれらの組み合わせを含有する。これらのリチウム及びマグネシウム残渣は、金属水素化物の合成におけるそれらの使用から残り得る。例えば、本発明の金属水素化物のいずれかは、約9.0重量%未満、約8.0重量%未満、約7.5重量%未満、約5.0重量%未満、約4.0重量%未満、約3.0重量%未満、約2.0重量%未満、約1.0重量%未満、約0.75重量%未満、約0.5重量%未満、約0.25重量%未満、約0.1重量%未満、または約0.05重量%未満、約0.01重量%未満、約0.005重量%未満、または約0.001重量%未満のリチウムもしくはマグネシウム、またはそれらの組み合わせを含有し得る。別の実施形態において、本発明の金属水素化物のいずれかは、約0.5重量%未満のリチウムもしくはマグネシウム、またはそれらの組み合わせを含有する。例えば、本発明の金属水素化物のいずれかは、約0.4重量%未満、約0.3重量%未満、約0.25重量%未満、約0.2重量%未満、約0.1重量%未満、約0.05重量%未満、約0.01重量%未満、約0.005重量%未満、または約0.001重量%未満のリチウムもしくはマグネシウム、またはそれらの組み合わせを含有し得る。好ましい実施形態において、金属水素化物は、リチウムもしくはマグネシウム、またはそれらの組み合わせを含まないか、または実質的に含まない。

【0122】

本発明の金属水素化物は、ハロゲンを含有し得る。例えば、金属水素化物は、約10.0重量%未満のハロゲン(Br⁻、Cl⁻、またはI⁻など)など、約20.0重量%未満のハロゲンを含有し得る。これらのハロゲン残渣は、金属水素化物の合成におけるそれ

らの使用から（例えば、グリニャール試薬の使用から）残り得る。例えば、本発明の金属水素化物のいずれかは、約 9.0 重量%未満、約 8.0 重量%未満、約 7.5 重量%未満、約 5.0 重量%未満、約 4.0 重量%未満、約 3.0 重量%未満、約 2.0 重量%未満、約 1.0 重量%未満、約 0.75 重量%未満、約 0.5 重量%未満、約 0.25 重量%未満、約 0.1 重量%未満、約 0.05 重量%未満、約 0.01 重量%未満、約 0.005 重量%未満、または約 0.001 重量%未満のハロゲンを含み得る。好ましい実施形態において、金属水素化物は、ハロゲンを含まないか、または実質的に含まない。

【0123】

一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれか（例えば、式（I）及び（II））は、少なくとも 2.0%（例えば、約 2.0%～約 8.0%、約 8.0%～約 12.0%、またはそれ以上）の量で（その中に水素を吸蔵していない金属水素化物の 100%総重量を基準に）分子水素（ H_2 ）を吸収することができる。別の実施形態において、金属水素化物は、約 2.0、2.5、3.0、または 3.5%～約 4.0、4.5、5.0、5.5、6.0、6.5、または 7.0%の量で分子水素（ H_2 ）を吸着することができる。別の実施形態において、金属水素化物は、約 8.0、8.5、または 9.0%～約 11.0、11.5、または 12%の量で分子水素（ H_2 ）を吸収することができる。

10

【0124】

本発明の金属水素化物は、その中に分子水素を吸蔵していない金属水素化物の 100%総重量を基準に、少なくとも約 2%、少なくとも約 3%、少なくとも約 4%、少なくとも約 5%、少なくとも約 6%、少なくとも約 7%、少なくとも約 8%、少なくとも約 9%、少なくとも約 10%、少なくとも約 11%、少なくとも約 12%、少なくとも約 13%、または少なくとも約 14%、例えば、約 2.0%～約 14.0%、約 8.0%～約 12.0%、または約 3.5%、約 7.0%、約 10.5%、約 14%など、最大約 14%の量で分子水素（ H_2 ）を吸収することができる。

20

【0125】

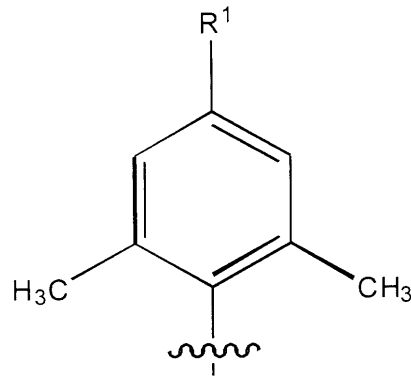
本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、R は、存在する場合、アルキル、シリル化アルキル、アルケニル、アリールアルキル、ヘテロアイル、及びアリールから選択される。

【0126】

本明細書に記載される金属水素化物のいずれかの一実施形態において、R は、存在する場合、（トリメチルシリル）メチル、ビス（トリメチルシリル）メチル、フェニル、ベンジル、メシチル（または、 R^1 が任意の有機基である、下の式（V）の基）、アリル、1,3-ジメチルアリル、1,3-ジエチルアリル（または、置換基が有機基である、別の 1,3-二置換アリル）、ネオペンチル、2,2,2-ジメチルフェニルプロピル、ベンジル、そのメタ及びパラ位で 1 つ以上の基（例えば、メトキシドまたはノルボラン）とその芳香族環上で置換されるベンジル、アリール、そのメタ及びパラ位で 1 つ以上の基（例えば、メトキシドまたはノルボラン）とその芳香族環上で置換されるアリール、ならびにそれらの組み合わせから選択される。一実施形態において、R は、ビス（トリメチルシリル）メチルなど、シリル化アルキル基である。

30

40



式 (V)

10

【 0 1 2 7 】

別の実施形態において、Rは、存在する場合、(トリメチルシリル)メチル、ビス(トリメチルシリル)メチル、メシチル、アリル、1,3-ジメチルアリル、ベンジル、フェニル、及びそれらの組み合わせから選択される。一実施形態において、Rは、ビス(トリメチルシリル)メチルなど、シリル化アルキル基である。一実施形態において、Rはフェニルである。

【 0 1 2 8 】

一実施形態において、本発明は、本明細書に記載されるプロセスのいずれかによって調製される1つ以上の金属水素化物を含む金属水素化物吸蔵材料に関する。

20

【 0 1 2 9 】

別の実施形態において、本発明は、本明細書に記載される実施形態のいずれかに従う1つ以上の金属水素化物を含む金属水素化物吸蔵材料に関する。

【 0 1 3 0 】

金属水素化物吸蔵材料は、本明細書に記載されるような水素吸蔵システムに組み込まれ得る。

水素吸蔵

【 0 1 3 1 】

別の実施形態において、本発明は、本明細書に記載される実施形態のいずれかに従う金属水素化物(例えば、本明細書に記載されるプロセスのいずれかに従って調製される金属水素化物、及び/または式(I)もしくは(II)の1つ以上の金属水素化物)を提供することと、水素を金属水素化物に追加することと、水素を金属水素化物に配位させることとを含む、水素を吸蔵する方法に関する。水素の吸蔵は、吸蔵システム内で実行され得る。

30

【 0 1 3 2 】

水素吸蔵に好適な吸蔵システムの一実施形態は、圧力容器である。例えば、圧力容器は、本発明の金属水素化物を、最大200、例えば、約-100~約150、約-50~約0、約-25~約0、約0~約150、約0~約50、約10~約30、または約20~約25の温度に保持し得る。一実施形態において、吸蔵システムは、実質的に酸素を含まない。

40

【 0 1 3 3 】

水素は、吸蔵システム(例えば、圧力容器)に追加され、本発明の金属水素化物を使用して吸蔵され得る。一実施形態において、水素を吸蔵のために圧力容器に追加する際、加熱は必要とされない。

【 0 1 3 4 】

本発明の金属水素化物によって吸蔵され得る水素の量は、吸蔵システム内の圧力に比例する。例えば、より高い圧力では、より多くの水素が本発明の金属水素化物によって吸蔵され得る。吸蔵システム内の圧力は、水素を吸蔵システムに追加することによって増加され得る。いかなる特定の理論にも拘束されることを望むものではないが、本発明者は、圧力が増加すると、金属中心あたりのK u b a s相互作用の数が増加し得るという理論を立

50

てる。例えば、金属水素化物が MH_2 などの金属二水素化物であるとき、金属に配位された（例えば、K u b a s 相互作用によって）1つの水素分子は、 MH_4 を生じる。金属に配位された（例えば、K u b a s 相互作用によって）2つの水素分子は、 MH_6 を生じる。金属に配位された（例えば、K u b a s 相互作用によって）3つの水素分子は、 MH_8 を生じる。金属に配位された（例えば、K u b a s 相互作用によって）4つの水素分子は、 MH_{10} を生じる。金属に配位された（例えば、K u b a s 相互作用によって）5つの水素分子は、 MH_{12} を生じる。しかしながら、上に記されるように、このプロセスは、バルク状態で連続して発生することとなり、配位された水素分子の混合物を有する金属水素化物を含むバルク材料の形成、ひいては水素に対するマンガンの全体的な非整数化学量論という結果をもたらす。さらに、式 MH_3 、 MH_5 、 MH_7 、 MH_9 、及び MH_{11} の分子種を形成することが（例えば、フリーラジカル及び／または二分子プロセスによって）可能であり得る。

10

【0135】

さらなる実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、任意に、1つ以上の追加の金属（例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属）を含有する。例えば、金属水素化物は、ナトリウム、カリウム、アルミニウム、ベリリウム、ボロン、カルシウム、リチウム、マグネシウム、及びそれらの組み合わせから選択される1つ以上の追加の金属を含有し得る。代替の実施形態において、金属水素化物は、1つ以上の追加の金属（例えば、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、及び銅以外の金属）を含有し得、1つ以上の追加の金属は、水素での処理時に水素化物を形成する、第4、5、6、7、8、9、10、11、及び／もしくは12周期遷移金属、またはランタニドである。例えば、金属水素化物は、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、及びそれらの組み合わせから選択される1つ以上の追加の金属を含有し得る。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物のいずれかは、任意に、1つ以上の追加の第4周期、第5周期、または第6周期遷移金属を含有し得る。別の実施形態において、金属水素化物は、鉄、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、テクニチウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、銀、カドミウム、ハフニウム、タンタル、タングステン、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、水銀、及びそれらの組み合わせから選択される1つ以上の追加の金属を含有し得る。1つ以上の追加の金属は、約50重量%以下、約40重量%以下、約30重量%以下、約25重量%以下、約20重量%以下、約10重量%以下、約5重量%以下、約1重量%以下、約0.75重量%以下、約0.5重量%以下、約0.25重量%以下、約0.1重量%以下、約0.05重量%以下、または約0.01重量%以下の量で存在し得る。一実施形態において、本明細書に記載される金属水素化物は、追加の金属（例えば、マンガン以外の金属）を含有しない。

20

30

【0136】

システム内の水素圧は、水素をシステム内にポンプ注入する、ガス圧縮機などの圧縮機を使用して増加され得る。好ましくは、システム内の水素圧は、約30 atm以上まで増加される。例えば、システム内の水素圧は、約30 atm～約500 atm、約50 atm～約200 atm、または約75 atm～約100 atmまで増加され得る。

40

【0137】

本システムは、好ましくは、約-200～150（例えば、約-100～150）、約-200～100、約0～50、約10～30、または約20～25など、最大200の温度を有する（またはそれらの温度で動作する）。一実施形態において、本システムは、約25～約50の温度を有する（またはそれらの温度で動作する）。本システムは、好ましくは、システム内の金属の酸化を防ぐために酸素を含まない。一実施形態において、本発明のシステム内に水素を吸蔵及び放出させる方法は、システムに熱を加えること及び／またはそれを冷却することなく実行され得る。別の実施形態において、本発明のシステム内に水素を吸蔵及び放出させる方法は、システムに熱を加えること及び／またはそれを冷却することによって実行され得る。

50

【0138】

さらなる実施形態において、水素は、吸蔵システムから放出される。例えば、これは、システム内の水素の圧力を低減することによって達成され得る。一実施形態において、金属水素化物から水素を放出させるために加熱は必要とされない。例えば、吸蔵システム内の弁は、システムから水素ガスを排出させ、それにより吸蔵システム内の圧力を低減するために開口され得る。一実施形態において、吸蔵された水素の約100%が放出される。追加の実施形態において、水素の約50%超、約55%超、約60%超、約70%超、約75%超、約80%超、約90%超、約95%超、約97.5%超、約99%超、または約99.5%超が放出される。システム内の水素圧を解放するステップは、水素ガスをシステムから排出させ、それにより水素圧を低減することによって実行され得る。例えば、水素圧を解放するステップは、システム内の水素圧を100atm以下まで(50atm以下、30atm以下、または20atm以下までなど)低減し得る。別の実施形態において、水素は、システムの温度を上昇させることによって吸蔵システムから放出される。

10

【0139】

水素は、システムの圧力勾配全体にわたって任意の時点で、システムの吸蔵容量にいかなる悪影響も与えることなく、システムに追加またはそこから放出され得る。特定の実施形態において、水素は、システムの吸蔵容量にいかなる悪影響も与えることなく、任意の回数だけシステムに追加またはそこから放出され得る。例えば、システムは、システムの吸蔵容量にいかなる悪影響も与えることなく、少なくとも200回、少なくとも500回、少なくとも1000回、または少なくとも1500回など、少なくとも100回、水素を充填され得るか、水素が完全に取り出され得る。

20

【0140】

一実施形態において、吸蔵システム(例えば、圧力容器)は、トラックまたは自動車などの車両内の燃料タンクである。

【0141】

図1は、本発明において有用な吸蔵システムの実施形態を描写する。図2は、水素燃料電池に接続される吸蔵システムの実施形態を描写する。システム10はタンク本体12を備え、タンク本体12は、水素ガスに対して不透過性である材料で作製されるため、タンク本体12からの水素ガスの不所望の漏出を防ぐ。例えば、タンク本体12は、例えば、鋼またはアルミニウムなどの金属で作製される。代替的に、タンク本体12は、繊維ガラス及びアラミドの複合物など、複合材料で作製される。別の実施形態において、タンク本体12は、ライナーを有する炭素繊維で作製される。ライナーは、熱可塑性ライナーなどのポリマーライナー、鋼ライナーまたはアルミニウムライナーなどの金属ライナーであり得る。

30

【0142】

本発明の金属水素化物14は、タンク本体12の内側に存在する。図1では、金属水素化物14は、ゲル形態にある。金属水素化物14は、タンク本体12を部分的に充填し得るか、完全に充填し得る。特定の実施形態において、金属水素化物は、タンク本体内の圧力降下の要件に応じて、支持体上のコーティングとして存在し得るか、ペレット形態にあり得る。追加の実施形態において、金属水素化物は、コーティングまたはペレットの構造的な一体性及び他の特性を高める他の化合物(結合剤など)との混和物内に存在し得る。

40

【0143】

第1の通路16は、タンク本体12の壁内の第1の開口部18に通じる。第1の弁20は、第1の開口部18を通る水素ガスの流れを制御する。

【0144】

第2の通路22は、タンク本体12の壁内の第2の開口部24から延在する。第2の弁26は、第2の開口部24を通る水素ガスの流れを制御する。

【0145】

第1の弁20及び第2の弁26は、それぞれ第1の開口部18及び第2の開口部24を通る水素ガスの流れを制御する任意の種類であり得る。例えば、第1の弁20及び第

50

2の弁26は、ボール弁またはゲート弁であり得る。

【0146】

一実施形態において、水素は、以下のようにシステム10に追加される。ガス圧縮機32が、水素ガスを第1の通路16内へポンプで注入する。第1の弁20が開口されて、水素ガスを第1の開口部18を通じてタンク本体12内へ流す。

【0147】

通路管28は、第1の開口部18とガス連通し、タンク本体12の内部へ延在する。通路管28は、水素ガスの金属水素化物14への分配を促進する。一実施形態において、通路管28は、水素ガスに対して透過性である材料で作製される。これによって、水素ガスを通路管28の壁を通過させて、金属水素化物14と接触させる。通路管はまた、好ましくは、金属水素化物14に対して不透過性である材料で作製され、故に金属水素化物14が通路管28の内部に入ることを防ぐ。通路管28は、好ましくは、タンク本体12の内部に開口する。通路管28の開口部は、好ましくは、金属水素化物14が通路管28の内部へ入ることを防ぐフィルタ30で覆われる。

【0148】

圧縮機32が水素ガスをタンク本体12内へポンプ注入するとき、タンク本体12の内側の水素圧の増加が存在する。タンク本体の内側の水素圧が増加すると、金属水素化物14は、大量の水素と配位することができる。好ましくは、圧力の増加は、金属水素化物14内の金属中心あたりのKubas相互作用の数の増加を引き起こす。所望の量の水素がシステムに追加された後、弁20は閉口される。

【0149】

所望の場合、水素は、以下のようにシステム10から放出され得る。第2の弁26が開口され、それによって水素ガスをタンク本体から外へ第2の開口部24を通して流す。水素ガスがタンク本体から外へ第2の開口部24を通して流れるとき、タンク本体12の内側の圧力の低減が存在する。タンク本体12の内側の圧力が低減すると、金属水素化物14は、水素を放出する。例えば、圧力の低減は、金属水素化物14の金属中心あたりのKubas相互作用の数の減少を引き起こし得る。

【0150】

金属水素化物14によって放出される水素は、タンク本体12から外へ第2の開口部24を通して流れ得る。図2に示されるように、水素は、第2の通路22を通して燃料電池36に流れ得る。燃料電池36は、好ましくは、水素を燃料として、及び酸素を酸化剤として使用して、電気を発生させる。典型的には、フィルタは、下流での微粒子の損失を防ぐために、第2の開口部24に存在する。

【0151】

代替の実施形態において、本発明の吸蔵システムは、単一の開口部を有する貯蔵タンクを含む。この実施形態では、水素は、単一の開口部を通して、貯蔵タンク内及び貯蔵タンクから外の両方へ流れる。弁は、開口部を通る水素の量を制御するために使用される。H₂結合のエンタルピーが、中度から熱力学的に中立であり、かつ結合が圧力によって制御され得るため、タンクは、多くの以前の水素吸蔵システムとは異なり、大半の用途において、外からの熱の管理システムを必要とし得ない。

【0152】

一実施形態において、本システムは、持ち運び可能である。そのようなものとして、本システムは、充填ステーションへ移送されて、水素を充填され得る。水素を充填された後、次いでシステムは、水素エネルギーが使用される場所へ移送され得る。このシステムの用途は、車両、飛行機、住居、建物、及びバーベキューが挙げられるが、これらに限定されない。

実施例

【0153】

本発明は、これより以下の非限定的な実施例を通じてさらに説明される。これらの実施例の開示を適用するにあたって、本発明によって包含される多くの変形及び均等物は、当

10

20

30

40

50

業者にとっては本開示を読む際に明白となるため、本実施例は単に本発明の例示にすぎず、本発明の範囲を何らかの形で限定すると解釈されるべきではないということを明確に認識されたい。

【0154】

すべての化学物質は、Sigma-Aldrichから購入し、さらなる精製なしに使用した。標準的なシュレンク技術を使用し、操作は、アルゴングローブボックス内及び窒素シュレンクライン上で実施した

【0155】

窒素吸着及び脱着データは、Micromeritics ASAP 2020（商標）において77 Kで収集した。

10

【0156】

赤外分光は、KBrディスクを用いたPerkin Elmer Spectrum RX 1で実施した。IRグレードを分析する前に、KBrを120 で一晚炉乾燥させて、いかなる残留水も除去した。KBrの空試料を、グローブボックス内の炉乾燥させた乳棒及び乳鉢内で細砕し、次いで空気内で圧縮してディスクを形成した。バックグラウンドは空のKBrディスクのものを取得した。およそ5 mgの試料を200 mgのIRグレードで細砕し、KBrを炉乾燥させ、圧縮してディスクを形成した。KBrのスペクトルを、試料のIRから差し引いた。

【0157】

NetzschのSTA 449C分析装置内で、乾燥空気流の下、10.00 /分、最大650 で熱重量分析(TGA)及び示差熱分析(DTA)を実行した。天秤部分を保護するためにアルゴンも使用した。

20

【0158】

X線粉末回折(XRPD)パターンは、少量の粉末を小型キャピラリー(直径1 mm)に入れることによって収集し、XRDスペクトルは、Co K α 放射線を使用したVantec 500 2D検出器を有するBruker Discover回折計を使用して取得した。0.2 mmコリメータを使用してX線束を制限した。

【0159】

水素吸着等温線は、Hy-Energy製のコンピュータ制御のガス収着ジーベルツ装置を使用して得た。Air Liquideより購入した高純度の水素(グレード6、純度99.9999%)を使用した。ステンレス鋼スーサを、過剰な空所を軽減するための材料と共に、試料ホルダに追加した。吸着及び脱着点を各5つ(合計で10)使用して298 Kでヘリウム体積キャリブレーションを実行し、外れ値を破棄し再試験することによって、試料の空所を計算した。200 mgの標準AX-21試料における過剰水素吸蔵測定(70 バール及び298 Kで0.65 重量%)を実行し、計器を正しく機能させ、かつ等温線の精度を確保した。炭素-AX21の報告された重量測定による水素吸蔵容量は、35 バールで0.3 重量%である(Bernardet al., Assessment of Hydrogen Storage on Different Carbons, IEA Report, 2001)。これは、70 バールで0.6 重量%に相当し、それは200 mgの試料サイズでは100 バールH₂で ± 0.07 重量%((0.65 - 0.6) $\times$ 100 / 70)の誤差を生じる。この試料サイズは、計器が吸着される水素の合計モルを測定した後にそれを重量%に変換することから、系統的誤差を除去するために、吸着される絶対量が本明細書に記載される金属水素化物水素吸蔵実験のもの(およそ1 mmol H₂)と同等であるように選択された。

30

40

【0160】

ラマンスペクトルは、488 nm励起レーザ(試料に対し20 mWの電力)を有するRenishaw inViaラマン顕微鏡を使用して得た。この試料をアルミニウムパン内に置き、アルゴングローブボックス(MBraun Labstar)の内部の試料セルに装填し、水及び酸素のレベルを0.1 ppm未満に維持した。顕微鏡対物レンズを使用して、レーザ光を約50 μ mのスポット径を有する試料に対して焦点合わせした。3 m

50

m厚のサファイア窓を有する特注の試料セルステージを使用して、圧力依存性のラマンスペクトルを最大50パールまで測定した。水素（純度99.9995%）または重水素（100%）圧力を、コンピュータ制御のマスフローコントローラ及び逆圧力調整器を使用して維持した。スペクトルは、750回スキャンを行い、強度を追加することによって得た。

【0161】

熱量測定データは、Setaram製の反応、走査、及び等温線C80熱量計を使用して収集した。2つの高圧力セルを、1つは試料用、及び1つは対照として使用し、このセルを、Swagelok製の連結したステンレス鋼ガスを介してPCT-Proにつなげた。計器設定は、540mgのパラジウムの水素吸着のエンタルピーを測定することによって、校正した。最大6パールのパラジウムのPCT水素吸着測定は、170で等温熱量測定と同時にを行った。パラジウムの吸着の全熱量は、文献値に即した $31.6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ H}_2$ であると決定した。測定のため、200mgの試料をステンレス鋼スペースを有する試料セル内に置き、空所を軽減した。同一のスペースを、対照セル内にも置いた。測定の前に、セル及びガスの空所を、ヘリウム体積カリブレーションを使用して、1つは室温で、1つは40のC80炉内のセルを用いて決定した。水素吸着測定を、PCT-Pro装置を使用して設定し、水素ガスの試料へのそれぞれの追加のための投与時間は、60分に設定した。これは、水素吸着測定が次の投与に移る前の熱平衡化を可能にするためである。C80熱量計は、炉の温度を40で一定に保って、PCT測定中の試料の熱流量の等温線測定を行うために設定した。空セルの熱量測定も、空セルの水素吸着測定と同時に40で実施した。これは、ガスが異なる圧力でセルに導入されるときに、ガスを加温している最中の熱流量を決定するためである。空試験の全熱量を試料の全熱量から差し引いた。水素吸着エンタルピーを決定するため、次いで、この値を、材料によって吸着された水素の合計モル数で除算した。

【0162】

高分解能走査型透過電子顕微鏡による検査(HRSTEM)を、日立的HD-2700専用の走査型透過電子顕微鏡(STEM)内で、CEOS Cs補正装置を備えた冷電界エミッタを用いて、200kVで操作して、実行した。粉末試料を、アルゴン充填されたグローブボックス内で、直径1.2ミクロンの周期的な空孔を有する炭素膜(Quantifoil)で覆われたCuグリッド上に乾性沈着させた。3つの異なるモード、明視野(BF)、高角環状暗視野(HAADF)、及び二次電子(SE)で観察を行った。

実施例1：クロム(III)水素化物試料

合成

テトラキス(トリメチルシリルメチル)クロムの調製

【0163】

40~60の石油エーテル中の $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ (7.617g、20.33mmol)の攪拌懸濁液に、(トリメチルシリル)メチルリチウムの溶液(76.4mmol、76.64mLの1.0Mペンタン溶液)を添加した。スラリーの色はすぐに暗紫色に変化した。この混合物を室温で3時間攪拌し、次いでろ過し、残渣を石油エーテルで3回(各10mL)洗浄した。暗紫色のろ液を濃縮し、真空中、室温で24時間乾燥させて、暗紫色の結晶質固体(4.8g、収率96%)を得た。Schulzke et al., Organometallics, 21, 3810, 2002を参照されたい。

クロム(III)水素化物の形成

【0164】

50mLの石油エーテル中のテトラキス(トリメチルシリルメチル)クロム(IV)(1.2040g、5.22mmol)の暗紫色溶液を、600mLの攪拌された水素化容器に入れた。この容器を100まで緩徐に加熱し、反応物を2日間攪拌した。反応混合物をろ過して、黒色の沈殿物及び褐色のろ液を得た。沈殿物を、真空中、100で4時間乾燥させて、黒色の湿度感応性固体(Cr-100)を得た。この材料をHy-Energy PCT-Proジューベルツ装置のステンレス鋼試料ホルダに入れ、試料ホルダを

、85バール H_2 の圧力で4時間、150℃まで加熱した。次いで、この材料を100℃まで冷まし、2時間この温度で排気して、試料Cr-150C- H_2 を得た。次いで、この材料を600mLのステンレス鋼の水素化容器に入れ、容器を、25℃で2日間、70バール H_2 まで加圧した。圧力容器から取り出した後、材料を、真空中、100℃で4時間乾燥させて、黒色の空気及び水分感受性固体(Cr-25C- H_2)を得た。

試料の特徴付け

【0165】

試料Cr-100、Cr-150- H_2 、及びCr-25C- H_2 の赤外線(IR)スペクトルが、図3、4、及び5にそれぞれ示される。試料Cr-100の場合、C-Hストレッチが、2950及び2897 cm^{-1} で観察される。1250 cm^{-1} におけるストレッチは、材料内に存在する(トリメチルシリル)メチル配位子からのC-Siストレッチに起因し得る。2950 cm^{-1} 及び1250 cm^{-1} におけるC-Hストレッチ及びC-Siストレッチの両方の強度は、水素化分解中に炭化水素配位子が水素化物によって置き換えられるため、各水素化処理後に減少する。

【0166】

77Kで記録された試料Cr-100及びCr-25C- H_2 の窒素吸着/脱着等温線が、図6及び7にそれぞれ示される。試料Cr-100及びCr-25C- H_2 の両方が、タイプ2の等温線を保有する。試料Cr-100は、377 m^2/g のBET表面積を有する。室温水素化後、試料Cr-25C- H_2 のBET表面積は、391 m^2/g に増加した。これは、新しい多孔質経路を構造体内に作成して構造体を通じたガス拡散を促進する炭化水素配位子の除去に起因し得る。両方の試料において、吸着等温線と脱着等温線との間にヒステリシスが存在し、これは、材料が多孔質であることを意味する。0~0.1P/Po間にはかなり急な増加が存在し、これは、吸着される総体積のおよそ20%を含むある程度のミクロ多孔性が存在し得ることを示唆する。0.1~0.8P/Po間の傾斜における中度の増加は、メソ多孔性から生じ、0.8~1.0P/Po間の増加する傾斜は、集合組織の多孔性から生じる。

【0167】

試料Cr-100、Cr-150C- H_2 、及びCr-25C- H_2 のX線粉末回折(XRPD)パターンが、図8、9、及び10にそれぞれ示される。3つすべての試料は、大部分は非晶質である。図9及び10では、20~30°領域において小さい反射が見られ、それはガラスキャピラリーに相当する。

【0168】

図10A及び10Bは、クロム水素化物試料Cr-25C- H_2 の高分解能走査型透過電子顕微鏡(HTSTEM)画像を描写する。図10Aは、粉末形態を示し、図10Bは、クロム水素化物材料のおよそ2nmの細孔構造を示す。クロム水素化物試料Cr-25C- H_2 では、結晶領域は観察されなかった。

【0169】

試料Cr-100、Cr-150C- H_2 、及びCr-25C- H_2 において熱重量分析を実行し、熱及び/または水素化処理後の各材料の残留炭化水素含有量を確認した。試料Cr-100、Cr-150C- H_2 、及びCr-25C- H_2 のTGA(上部のトレース)及びDTA(下部のトレース)スペクトルが、図11、12、及び13にそれぞれ示される。最初に、試料Cr-100は、分析中の材料のわずかな酸化に起因して、TGA実験の開始時に3%質量が増加する。次いで、質量は、135~686℃の間で安定して減少し、そこで材料はその元の重量の78%を保持する。22%の質量損失は、材料内に存在する(トリメチルシリル)メチルまたは架橋アルキリデンのいずれかである炭化水素の燃焼に起因する可能性が高い。試料Cr-100のDTA曲線は、322℃で鋭い発熱ピーク、470℃で小さな発熱ピークを示す。150℃及び85バール H_2 での固体状の水素化後、試料Cr-150C- H_2 は、材料内に存在する炭化水素の量において明白な損失を示す。TGAは、材料が燃焼完了後にその元の質量の11.5%だけ損失することを示す。DTA曲線は、316℃で大きく、かなり広範な発熱ピーク、及び506℃

で小規模の発熱ピークを示す。試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ は、その質量の 91.5% を保持した。DTA 曲線は、285 で非常に広範な発熱ピーク、及び 576 で鋭いピークを示す。炭化水素の残りの 8.5 重量% を、24 時間にわたる室温でのさらなる水素化によって除去することはできなかった。

【0170】

X 線光電子分光を 3 つすべての試料において実行し、クロム 2p 領域を図 14 ~ 19 に示す。図 14 ~ 17 に示される試料 $\text{Cr} - 100$ 及び $\text{Cr} - 150\text{C} - \text{H}_2$ では、586.9 及び 587.3 eV での大規模な $2p_{1/2}$ 放射は、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ の場合の 586.8 eV での放射との比較によって、 $\text{Cr}(\text{III})$ に割り当てられ得る (Desimoni et al., Surface and Interface Analysis, 13, 173, 1998 を参照されたい)。試料 $\text{Cr} - 100$ 及び $\text{Cr} - 150\text{C} - \text{H}_2$ の模擬ピークフィッティングも、クロム金属の場合に放射は 583.5 eV で現れるため、より低い原子価の Cr 種に割り当てられ得る 584 eV で、 $2p_{1/2}$ 領域において小さい反射を示す。理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、 $\text{Cr}(\text{IV})$ テトラアルキル前駆体からの試料 $\text{Cr} - 100$ の熱沈着は、重合体を形成するために必要な α 水素引き抜きに加えて還元性の $\text{Cr} - \text{C}$ 結合ホモリシスが発生することを示唆する、酸化状態の +3 への還元を引き起こすという理論を立てる。試料 $\text{Cr} - 150\text{C} - \text{H}_2$ を形成するための試料 $\text{Cr} - 100$ の水素化後、+3 酸化状態は保持され、水素は、還元剤としては機能しないが、炭化水素配位子を水素化物と置き換えることを示す。図 18 及び 19 の試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ では、 $2p_{1/2}$ 領域における 1 つの大規模な放射が、586.9 eV で観察され、それは、 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ との比較によってクロム (III) 種に割り当てられ得る。

【0171】

試料 $\text{Cr} - 100$ 、 $\text{Cr} - 150\text{C} - \text{H}_2$ 、及び $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ の重量測定による水素吸着 / 脱着等温線が、図 20 に示される。3 つすべての材料において、等温線は、150 バールで飽和することなく、圧力の増加に比例して上昇する。試料 $\text{Cr} - 100$ では、材料は、150 バールで 2.44 重量% に達した。吸着等温線と脱着等温線との間に水素吸着の可逆性を示すヒステリシスは存在しない。150 及び 85 バール H_2 での固体状での水素化後、材料の性能は、飽和することなく 150 バールで 3.1 重量% までわずかに上昇した。試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ は、150 バールで最大値 5.07 重量% に達した。性能のいくつかの損失がシステムへの組み込みの際に予期され得るが、この値は、5.5 重量% という米国 DOE の重量測定によるシステム吸着目標に非常に近い。水素吸着の飽和が 150 バールで見られなかったため、重量測定による性能は 150 バールを超える圧力で向上し得た可能性がある。正確性を確保するため、炭素 AX-21 を標準として使用した。

【0172】

図 21 は、10 回の吸着 / 脱着サイクル後の $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ の PCT 水素吸着 / 脱着等温線を示す。誤差は、 ± 0.07 重量% で見積もられた。0 ~ 150 バールで $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ の吸着及び脱着が繰り返されるサイクルは、材料が 10 サイクルにわたって活性を損失しないことを示した。これは、車両用途のための水素吸蔵材料の商業化に重要な特性である。10 サイクルにわたる 150 バールでの平均吸着は、5.12 重量% であった。

【0173】

高圧ラマン分光を用いて、試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ の水素との結合機序を調査した。図 22 は、50 バール水素での試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ のラマンスペクトル、及びさらに 50 バール H_2 での空試料ホルダの拡大領域を示す。全スペクトルは、図 23 に示される。空ホルダ及び試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ のスペクトルの両方において、3568 及び 3807 cm^{-1} でシグナルが観察され、それらはシステム効果に起因する。4075 cm^{-1} でのシグナルは、試料 $\text{Cr} - 25\text{C} - \text{H}_2$ のスペクトルのみで観察され、物理吸収した H_2 から生じるものである。自由水素の Q ブランチも、両方のスペクトルにおいておよそ

4128 ~ 4163 cm^{-1} の間に現れる。計算は、クロム (III) ヒドラジン種に Kubas 結合した H_2 の H-H 伸縮周波数が 3847 ~ 3936 cm^{-1} の間で観察されるはずであることを示す (Skipper et al., J. Phys. Chem. C, 116, 19134, 2002 を参照されたい)。水素下での試料 Cr-25C- H_2 のスペクトルにおいては、2789、2922、及び 3188 cm^{-1} で 3 つのシグナルが存在し、それらは、Kubas 結合した H_2 として割り当てられる。これらのシグナルは、Ti (III) 水素化物ゲル上で Kubas 結合した H_2 で観察されるものと類似するが (Hoang et al., Chem. Mater., 25, 4765, 2013 を参照されたい)、より広範で、おそらくは非晶質 Cr 材料における結合部位のより大きな分散に起因する。ラマンスペクトルは、 D_2 下でも得られた。図 23 を参照されたい。最も注目すべきは、Q ブランチが、同位体効果から予測されるように、より低い周波数に移動したことである。2789 及び 3188 cm^{-1} におけるバンドがもはや存在しない一方、ここでは 2922 cm^{-1} でのバンドが Q ブランチにより不明瞭にされる。

【0174】

PCT 吸収測定中の水素追加の各投与中の試料 Cr-25C- H_2 の熱量曲線が、図 24 に示される。発熱性である炭素 AX-21 の熱量曲線と対照的に、試料 Cr-25C- H_2 の吸着プロセスが、発熱性である水素の第 1 の投与を除き、わずかに吸熱性であることが図 24 から分かる。第 1 の発熱性の投与は、 H_2 の物理吸着から生じ得るか、またはいくつかの Kubas 結合部位の可用性に起因し得る。試料 Cr-25C- H_2 の水素吸着のエンタルピーは、+0.37 kJ mol^{-1} H_2 である。

実施例 2：バナジウム (IV) 水素化物試料

合成

テトラフェニルバナジウム (IV) の調製

【0175】

フェニルリチウム (50 mmol、25 mL の 2.0 M ジブチルエーテル溶液) を室温で撹拌した。次いで、 VCl_4 (2.03 mL、12.5 mmol) をシリンジを介して滴加した。反応混合物は、色が暗褐色に変化し、温度が上昇し、かつかなり勢いよく発泡した。撹拌は、それが発泡を停止し、室温に戻るまで、15 分間継続した。次いで、混合物をろ過して、暗褐色の沈殿物及び褐色のろ液を得た。結果として生じるテトラフェニルバナジウム (IV) 錯体をさらなる精製なしに使用した。

バナジウム (IV) 水素化物の形成

【0176】

ろ液をステンレス鋼の PARR 圧力容器に直ちに移送し、不活性雰囲気下において 100 度で 48 時間撹拌した。次いで、この混合物をろ過して、黒色の沈殿物を得た。沈殿物を、真空中、100 度で 4 時間乾燥させて、228 mg の黒色の粉末 (V (IV) - 100) を得た。黒色の粉末を、PARR 容器内で 70 バールの圧力で 25 度で 48 時間水素化した。次いで、結果として生じる材料を、真空中、100 度で 4 時間乾燥させ、室温まで冷まして、109.3 mg の黒色の粉末 (V (IV) - 25C- H_2) を得た。

試料の特徴付け

【0177】

試料 V (IV) - 100 及び V (IV) - 25C- H_2 の赤外線 (IR) スペクトルが、図 25 に示される。試料 V (IV) - 100 では、C-H ストレッチが、2958 cm^{-1} 、2919 cm^{-1} 、及び 2868 cm^{-1} で観察される。C-H ストレッチの強度は、炭化水素配位子が水素化分解中に水素化物によって置き換えられるため、70 バールでの室温水素化の後わずかに減少する (試料 V (IV) - 25C- H_2)。典型的には、遷移金属-水素化物結合は、1900 ± 300 cm^{-1} 領域の領域で観察されるが、それらは強度が弱い場合がある (Kaesz et al., Chem. Rev., 72, 231, 1972 を参照されたい)。試料 V (IV) - 25C- H_2 の場合、この領域内には 1633 cm^{-1} でストレッチが存在する。KBr 中、水が 3300 及び 1647 cm^{-1} でバンドを示すため、V (IV) - 25C- H_2 のスペクトル内の 1633 cm^{-1} で

の V - H ストレッチは、おそらく、グローブボックスから I R 装置への迅速な移送ステップ中に K B r ディスクによって吸収される水からの O - H ストレッチにより不明瞭にされ得る。

【0178】

77 K で記録される試料 V (I V) - 100 及び V (I V) - 25 C - H₂ の窒素吸着 / 脱着等温線が、図 26 及び 27 にそれぞれ示される。両方の試料が、タイプ 2 の等温線を保有する。試料 V (I V) - 100 の B E T 表面積は、0.6 m² / g である。水素化の後、試料 V (I V) - 25 C - H₂ の表面積は、2.2 m² / g に増加した。表面積の増加は、材料内に新しい経路を作成する材料からの炭化水素の損失に起因し得る。0 ~ 0.1 P / P_o 間の傾斜において著しい増加は存在せず、両方の材料にミクロ多孔性が存在しないことを示す。0.8 ~ 1.0 P / P_o 間の増加する傾斜は、集合組織の多孔性から生じる。

10

【0179】

試料 V (I V) - 100 の X 線粉末回折 (X R P D) パターンが、図 28 に示される。材料は、大部分は非晶質である。0 - 30 ° 2 θ 領域における小さい反射は、分析中に使用されるガラスキャピラリーに起因し得る。

水素吸着 / 脱着研究

【0180】

試料 V (I V) - 100 及び V (I V) - 25 C - H₂ の重量測定による水素吸着 / 脱着等温線が、図 29 及び 30 にそれぞれ示される。等温線は、試験される圧力で飽和することなく、圧力の増加に比例して上昇する。試料 V (I V) - 100 の場合、材料は、141 パールで 3.2 重量 % に達した。等温線にヒステリシスが存在するが、完全可逆性はない。しかしながら、吸着の第 2 の試験が 141 パールで 3.2 重量 % に達するように、10⁻³ トルで 5 分間真空を適用することにより脱着を完了させた。試料 V (I V) - 25 C - H₂ は、100 パールで最大値 8.5 重量 % に達した。これは、5.5 重量 % という米国 D O E の重量測定による吸着目標を上回る。正確性を確保するため、炭素 A X - 21 を標準として使用した。

20

【0181】

図 31 は、12 回の吸着 / 脱着サイクル後の V (I V) - 25 C - H₂ の P C T 水素吸着 / 脱着等温線を示す。0 ~ 100 パールで V (I V) - 25 C - H₂ の吸着及び脱着が繰り返されるサイクルは、材料が 12 サイクルにわたって活性を損失しないことを示した。12 サイクルにわたる 100 パールでの平均吸着は、8.5 重量 % であった。

30

実施例 3 : マンガン (I I) 水素化物試料
合成

ビス (メシチル) マンガン (I I) の調製

【0182】

マンガン (I I) 塩化物 (5.0043 g、39.77 mmol) を、1,4 - ジオキサン (13.6 mL、159.08 mmol) と一緒に室温で 1 時間攪拌して、薄いピンク色のペーストを得た。次いで、ジエチルエーテルを添加して (50 mL)、薄いピンク色の懸濁液を得た。これに、メシチルマグネシウム臭化物 (79.54 mmol、79.54 mL の 1.0 M ジエチルエーテル溶液) を室温で滴加したところ、懸濁液は薄いピンク色から褐色に変化した。褐色の懸濁液を室温で 24 時間攪拌し、次いでろ過して、赤褐色のろ液及び淡いベージュ色の沈殿物を得た。沈殿物をジエチルエーテルで 3 回すすいだ。洗浄液及びろ液を混ぜ合わせ、真空中で濃縮して、赤褐色の固体を得た。次いでこの固体を石油エーテル (100 mL) 中に抽出し、ろ過して、赤褐色のろ液及び淡い褐色の沈殿物を得た。ろ液を真空中で濃縮して、暗赤褐色の固体を得、それを、真空中、室温で乾燥させて、赤褐色の粉末 (1.95 g、30 %) を得た。

40

マンガン (I I) 水素化物の形成

【0183】

ビス (メシチル) マンガン (I I) (1.9 g、6.5 mmol) を、50 mL の温め

50

た石油エーテル中で攪拌し、赤褐色の溶液を得た。この溶液を不活性雰囲気下でステンレス鋼のPARR水素化容器に移送し、それを攪拌しながら100で48時間加熱した。反応混合物をろ過し、結果として生じる暗褐色の沈殿物を、真空中、100で4時間乾燥させて、暗褐色の湿気感性固体(Mn(II)-100)(120mg)を得た。次いで、この材料を、室温でPARR容器に粉末を入れ、100パールで容器を加圧することによって、水素ガスと反応させた。48時間後、材料を、真空中、100で4時間乾燥させて、暗褐色の微粉末(Mn(II)-25C-H₂)(58mg)を得た。

試料の特徴付け

【0184】

試料Mn(II)-100及びMn(II)-25C-H₂の赤外線(IR)スペクトルが、図32及び33にそれぞれ示される。試料Mn(II)-100では、C-Hストレッチが、2966cm⁻¹、2917cm⁻¹、2857cm⁻¹で観察された。C-Hストレッチの強度は、炭化水素配位子が水素化分解中に水素化物によって置き換えられるため、70パールでの室温水素化後にわずかに減少する(試料Mn(II)-25C-H₂)。また、両方のスペクトル内に、1640cm⁻¹で水ストレッチにより部分的に不明瞭にされる1740cm⁻¹においてストレッチが存在し、それは遷移金属水素化物ストレッチの場合の1900±300cm⁻¹領域に該当する。例えば、Kaesz et al., Chem. Rev., 72, 231, 1972を参照されたい。

【0185】

77Kで記録される試料Mn(II)-100及びMn(II)-25C-H₂の窒素吸着/脱着等温線が、図34及び35にそれぞれ示される。試料Mn(II)-100は、6m²/gのBET表面積を呈する。室温水素化後、試料Mn(II)-25C-H₂のBET表面積は、1.2m²/gに減少した。両方の試料において、吸着等温線と脱着等温線との間にいくらかのヒステリシスが存在し、それは、材料が非多孔質でないことを意味する。0~0.1P/Po間の傾斜において増加はほとんどなく、ミクロ多孔性がないか、またはそれがほとんどないことを示唆する。試料Mn(II)-100の0.1~0.8P/Po間の傾斜における中度の増加は、メソ多孔性から生じ、0.8~1.0P/Po間の増加する傾斜は、集合組織の多孔性から生じる

水素吸着/脱着研究

【0186】

試料Mn(II)-100及びMn(II)-25C-H₂の重量測定による水素吸着/脱着等温線が、図36及び37にそれぞれ示される。等温線は、飽和することなく、圧力の増加に比例して上昇する。試料Mn(II)-100では、材料は、130パールで2重量%に達し、吸着等温線と脱着等温線との間にいくらかの小さいヒステリシスが存在する。

【0187】

試料Mn(II)-25C-H₂は、150パールで最大値6.7重量%に達した。これは、5.5重量%という米国DOEの重量測定による吸着目標を上回る。水素吸着の飽和は、150パールでは見られなかったため、重量測定による性能が150パールを超える圧力で改善され得た可能性がある。正確性を確保するため、炭素AX-21を標準として使用した。

実施例4：マンガン(II)水素化物試料

シリーズ1

【0188】

マンガン(II)塩化物を、ジエチルエーテル中2当量のネオペンチルマグネシウム塩化物と、及び4当量のジオキサンと攪拌し、この溶液を室温で24時間攪拌した。結果として生じる生成物を、ろ過によって単離し、100mLのジエチルエーテルで洗浄した。溶剤を真空中で除去し、生成物を40で1日乾燥させた(収率86%)。次いで、結果として生じる生成物を、40mLの石油エーテル中に溶解し、ろ過し、100mLの石油エーテルで洗浄した。溶剤を真空中で除去し、生成物を真空中で4時間乾燥させた(収率

10

20

30

40

50

24%)。次いで、0.8gの生成物を100mLの石油エーテル中に溶解し、PARR容器内に100で2日間置いた(水素の雰囲気下でない)。188mgの固体を回収し、真空中で2時間乾燥させて、146mgの固体を得た(収率18.2%)。結果として生じる生成物の赤外線(IR)スペクトルが、図38に示される。

【0189】

次いで、生成物を150及び85パールH₂で4時間水素化させた。温度を100に下げ、試料を真空中で2時間乾燥させた。結果として生じる生成物の赤外線(IR)スペクトルが、図39に示される。図39の初期スペクトルの2分後及び5分後に取られたこの同じ試料の赤外線(IR)スペクトルが、図40及び41にそれぞれ示される。

【0190】

図38を見て分かるように、金属-水素化物(Mn-H)ストレッチが1740cm⁻¹で観察される。このMn-Hストレッチは、水素での処理時に強度が増大し(図39)、2分及び5分間の空気への露出時に減少する(図40及び41)。理論に拘束されることを望むものではないが、本発明者は、図38のMn-Hストレッチの存在(即ち、熱沈着によって水素化の前に形成される生成物)は、マンガン原子に配位されるネオペンチル配位子がn-ヘキシル配位子(石油エーテルからの)によって置き換えられ、次いでそれがβ水素化物脱離を経てMn-H結合及び1-ヘキセンを形成するシグマ結合メタセシスプロセスが発生したことを示唆するという理論を立てる。これは、使用される溶剤(石油エーテル)がβ水素原子を含有し、かつC-H活性化を生じやすい場合に発生する可能性が高い。

【0191】

図39に見られるように、水素での処理が、1740におけるMn-Hストレッチの強度の増大、及びC-Hストレッチの強度の減少を引き起こす。図40及び41に示されるように、水素化された生成物の空気への曝露は、おそらくは試料への水の吸収による、及び/またはMn-H結合のMn-OH結合への変換による、ヒドロキシルストレッチの形成という結果をもたらす。

シリーズ2

【0192】

マンガン(II)塩化物を、ジエチルエーテル中2当量のネオペンチルマグネシウム塩化物と、及び4当量のジオキサンと攪拌し、この溶液を室温で24時間攪拌した。結果として生じる生成物を、ろ過によって単離し、100mLのジエチルエーテルで洗浄した。溶剤を真空中で除去し、生成物を40で1日乾燥させた。次いで、結果として生じる生成物を、40mLの石油エーテル中に溶解し、ろ過し、100mLの石油エーテルで洗浄した。溶剤を除去し、生成物を真空中で4時間乾燥させた。次いで、0.8gの生成物を100mLの石油エーテル中に溶解し、PARR容器内に、73パールのH₂下、298Kで2日間置いた。193mgの固体を回収し、真空中で2時間乾燥させて、173mgの固体を得た(収率21.6%)。結果として生じる生成物の試料の赤外線(IR)スペクトルが、図42に示される。

【0193】

次いで、生成物を、150及び85パールH₂で4時間水素化させた。温度を100に下げ、試料を真空中で2時間乾燥させた。結果として生じる生成物の赤外線(IR)スペクトルが、図43に示される。図43の初期スペクトルの5分後に取られたこの同じ試料の赤外線(IR)スペクトルが、図44に示される。

【0194】

図42を見て分かるように、金属-水素化物(Mn-H)ストレッチが、1740cm⁻¹で観察され、シリーズ1(水素化を伴わないマンガンジアルキルの熱沈着)及びシリーズ2(水素化を伴うマンガンジアルキルの形成)に記載されるプロセスが、同様の生成物を生じることを示唆する。

シリーズ3

【0195】

10

20

30

40

50

マンガン(II)塩化物を、ジエチルエーテル中2当量のネオペンチルマグネシウム塩化物と、及び4当量のジオキサンと攪拌し、この溶液を室温で24時間攪拌した。結果として生じる生成物を、ろ過によって単離し、100mLのジエチルエーテルで洗浄した。溶剤を真空中で除去し、生成物を40℃で1日乾燥させた。次いで、結果として生じる生成物を、40mLの石油エーテル中に溶解し、ろ過し、100mLの石油エーテルで洗浄した。溶剤を除去し、生成物を真空中で4時間乾燥させた。次いで、0.8gの生成物を100mLのシクロヘキサン中に溶解し、PARR容器内に100℃で2日間置いた(水素の雰囲気下でない)。155mgの固体を回収し、真空中で2時間乾燥させて、 $< t_3 / > 148\text{mg}$ の固体を得た(収率18.5%)。結果として生じる生成物の試料の赤外線(IR)スペクトルが、図45に示される。

10

【0196】

次いで、生成物を150℃及び85バール H_2 で4時間水素化させた。温度を100℃に下げ、試料を真空中で2時間乾燥させた。結果として生じる生成物の赤外線(IR)スペクトルが、図46に示される。図46の初期スペクトルの2分後及び5分後に取られたこの同じ試料の赤外線(IR)スペクトルが、図47及び48にそれぞれ示される。

【0197】

図45を見て分かるように、シクロヘキサン(C-H活性化に不活性な溶剤)からの初期生成物の熱沈着は、 1740cm^{-1} でストレッチを呈さないが、C-Hストレッチを呈する生成物を生じ、溶剤のC-H活性化の非存在下で、 α または γ 水素化物抽出によるC-H活性化を伴って、架橋アルキル基を有する有機金属重合体を生じる機序が発生し得ることを示唆する。図46は、生成物の水素化が、C-Hストレッチの強度の低減、及び 1740cm^{-1} におけるMn-Hストレッチの出現を引き起こすことを示す。図47及び48に示されるように、水素化された生成物の空気への曝露は、 1740cm^{-1} におけるバンドの強度の減少を結果としてもたらす。

20

実施例5：Mn(II)水素化物試料による H_2 吸着のエンタルピーの直接測定

【0198】

ビス(ネオペンチル)マンガン(II)を、その全体が参照により本明細書に組み込まれる2014年6月13日出願の米国特許出願第14/304,317号(米国公開第2014/0370406号として公開された)に記載されるジオキサン法を使用して、ネオペンチルマグネシウム塩化物から調製した。この化合物は、非常に空気感応性が高く、微量の酸素とさえも自発的に反応して、緑色の化合物を形成し、その存在は、下流の水素吸蔵性能に悪影響を及ぼす。

30

【0199】

(1.09g、5.53mmol)を、100mLの石油エーテル中で攪拌して、褐色の溶液を得た。この溶液をPARR圧力容器に入れ、アルゴンの不活性雰囲気下で、100℃で2日間攪拌した。室温まで冷ました後、反応混合物をろ過して、黒色の沈殿物及び無色のろ液を得た。黒色の沈殿物を、真空中、100℃で4時間乾燥させて、黒色の湿度感応性粉末を得た(105mg)(Mn-Cal-100)。次いで、この材料を、粉末をステンレス鋼試料ホルダに入れることによって、水素ガスと反応させた。試料ホルダをPCT-Pro計器に接続した。試料に20バール H_2 を封入し、次いで、試料ホルダの温度を150℃に上昇させた。次いで、試料に85バール H_2 を封入した。試料を100℃まで冷ました後、試料を、室温まで冷める前に真空中で2時間乾燥させて、黒色の湿度感応性粉末(53.7mg)(Mn-Cal-150- H_2)を得た。

40

試料の特徴付け

【0200】

試料Mn-Cal-150- H_2 の赤外線(IR)スペクトルが、図49において下に示される。 2964cm^{-1} におけるストレッチは、材料内に依然として残っている炭化水素に起因するC-Hストレッチに相当する。 1021cm^{-1} 及び 1094cm^{-1} におけるストレッチは、C-Oから生じ、前駆体、Mn(ネオペンチル) $_2$ の合成から最終材料にキャリアオーバーされているジエチルエーテルに起因し得る。 1646cm^{-1} に

50

においてもストレッチが存在し、それは、K B r ディスクによって、グローブボックスから I R 分光計へのディスクの迅速な移送中に捕捉される大気水に起因する可能性が高い。

水素吸着研究

【0201】

試料 M n - C a l - 1 5 0 - H₂ の重量測定による水素吸着 / 脱着等温線が、図 5 0 に示される。材料は、9 0 パール及び 4 0 で、4 . 4 7 重量 % という最大の重量測定による水素吸着に達した。図 5 0 に示されるように、等温線は、水素吸着が停滞状態に達する 9 0 パールまでは、圧力の増加に比例して上昇する。図 4 9 を見て分かるように、材料内には依然として炭化水素が残っている。酸化が起こらない限りは、さらなる水素化による炭化水素の除去時、水素吸蔵性能は、4 . 4 7 重量 % を上回ることが予期される。

10

熱量測定

【0202】

試料 M n - C a l - 1 5 0 - H₂ の熱量曲線が、図 5 1 において下に示される。ジュールでの熱流量を決定するため、特定の圧力での水素ガスの投与中の熱流量の変化に相当する各ピークを、S e t a r a m によって供給される C 8 0 熱量計用のデータ処理ソフトウェア C a l i s t o を使用して統合した。1 0 0 パールにおけるジュールでの全熱量を得るために、各水素投与のジュールでの熱量を合算して、0 . 5 1 3 J を得た。水素が炉内の C 8 0 セルに導入されるときにガスを加温する効果を説明するため、空測定からの 1 0 0 パールでの熱量を差し引いた (0 . 5 1 3 J - 0 . 6 2 5 J = - 0 . 1 1 2 J) 。次いで、ジュールでの熱量を吸着された水素のモル数で除算することによって、H₂ 吸着のエ

20

【0203】

K u b a s 相互作用によって水素を吸蔵する材料の水素吸着のエントルピーは、典型的には - 2 0 ~ 4 0 k J m o l⁻¹ H₂ である。試料 M n - C a l - 1 5 0 - H₂ の直接測定によって得られる値は、この範囲外であり、かつゼロに近い値のため、新しい K u b a s 水素結合部位を作成するための材料のねじれに起因し得る第 2 のプロセスを伴い得る。

実施例 6 : C r (I I) 水素化物試料の合成

C r C l₂ (T H F)_{1 . 1 3} の調製

【0204】

クロム (I I) 塩化物 (5 . 3 5 3 g 、 4 3 . 5 5 m m o l) を、8 0 m L の T H F 攪拌して、緑色の懸濁液を得た。次いで、この懸濁液を還流下で 7 2 時間攪拌した。次いで、過剰な T H F を真空中で除去し、それにより得られた淡い緑色の固体を、真空中、5 0 で 3 時間乾燥させて、淡い緑色の粉末 (8 . 8 9 1 4 g) を得た。

ビス [(トリメチルシリル) メチル] クロム (I I) の調製

【0205】

2 0 0 m L の 4 0 ~ 6 0 の石油エーテル中の C r C l₂ (T H F)_{1 . 1 3} (5 . 1 0 9 5 g 、 2 5 m m o l) の攪拌懸濁液に、(トリメチルシリル) メチルリチウムの溶液 (5 0 m m o l 、 5 0 m L の 1 . 0 M ペンタン溶液) を添加した。スラリーの色はすぐに暗褐色に変化した。この混合物を室温で 1 2 時間攪拌し、次いでろ過し、残渣を石油エーテルで洗浄した (2 0 m L × 3 回) 。暗褐色のろ液を濃縮し、真空中、室温で 4 8 時間乾燥させて、暗褐色の固体 (5 g 、収率 8 9 %) を得た。S c h u l z k e t a l . , O r g a n o m e t a l l i c s , 2 1 , 3 8 1 0 , 2 0 0 2 も参照されたい。

40

クロム (I I) 水素化物試料の調製

ビス [(トリメチルシリル) メチル] クロム (I I) (5 g 、 2 2 . 1 m m o l) を、2 5 0 m L の 3 0 ~ 6 0 ° の石油エーテル中で攪拌して、暗褐色の溶液を得た。この溶液を P A R R 圧力容器に入れ、容器を 1 0 パール H₂ で 7 2 時間加圧した。次いで、圧力を、4 8 時間かけて 7 0 パールに増加させた。次いで、容器をアルゴンの雰囲気下で 1 0 0 で 7 2 時間加熱した後、この反応物を 1 0 0 及び 8 0 パール H₂ で 7 2 時間加熱した。反応物をろ過して、黒色の沈殿物及び黒色のろ液を得た。沈殿物を石油エーテルですすい

50

だ(10 mL × 3回)。次いで、沈殿物を、真空中、100 で4時間乾燥させて、黒色の湿度感応性粉末Cr(II) - 100(0.3155 g)を得た。

試料の特徴付け

【0206】

試料Cr(II) - 100の赤外線(IR)スペクトルが、図52に示される。2950 cm⁻¹におけるストレッチは、材料から除去されなかったトリメチルシリル配位子から生じるC-Hストレッチに起因し得る。1261 cm⁻¹におけるストレッチは、トリメチルシリル基内に存在するC-Siからである。前駆体からの材料内に存在する残留THFに起因し得る広範のC-Oストレッチが存在する。1664 cm⁻¹において、中くらの強度の吸収度が存在し、それは、CrH₂を単離されるマトリックスで観察されるCr-Hストレッチに近い。しかしながら、KBr中、水は、3300及び1647 cm⁻¹でストレッチを示す。したがって、1664 cm⁻¹におけるストレッチは、KBrディスクによって捕捉される大気水から生じる可能性があり、Cr-HストレッチはO-Hストレッチにより不明瞭にされる。

【0207】

X線光電子分光を試料Cr(II) - 100において実行して、材料内に存在するクロムの酸化状態を決定した。Cr 2p領域が図53に示される。ピークフィッティングは、Cr 2p_{3/2}放射に寄与する3つの異なる酸化状態が存在することを示す。576.4 eVでの大規模な放射は、それがビス(ベンゼン)クロムの場合の575.4 eVでの放射に類似するため、Cr(II)に起因し得る(Pignataro et al., Chemical Physics Letters, 20, 35, 1973を参照されたい)。577.3 eVでの放射は、それがCrCl₃の場合の577.3 eVでの放射に近いから、Cr(III)に起因し得る。579.4 eVでの強度の低い放射は、それがCr₂(CrO₄)₃中のCr(IV)の場合の579.7 eVでの放射と同じ領域内であるから、Cr(IV)に起因し得る(Volkov et al., Zhurnal Neorganicheskoi Khimii, 39, 877, 1994を参照されたい)。

水素吸着研究

【0208】

試料Cr(II) - 100の重量測定による水素吸着(下部のトレース)/脱着(上部のトレース)等温線が、図54に示される。等温線は、170バールで飽和することなく、圧力の増加に比例して上昇する。材料は、170バール及び298 Kで0.92重量%の重量測定による水素吸蔵容量を有する。吸着等温線と脱着等温線との間にいくらかのヒステリシスが存在する。この材料の性能は、材料Cr - 100より低く、150バール及び298 Kで2.44重量%に達した。2つの材料間の差異は、おそらくクロムアルキル前駆体が異なる合成手順を用いて作製されたことである。この実施例では、Gambartotta (Gambartotta et al., Organometallics, 22, 3810, 2003を参照されたい)によって報告される、CrCl₂(THF)_{1.13}及び2当量のアルキルリチウムで出発する経路に従った。これが、暗褐色のCr(II)アルキルを生成した。Cr(II)アルキルの水素化により、暗紫色のCr(IV)アルキルテトラメトリック錯体の分解から作製された材料と比較して水素吸蔵特性の乏しい材料を得た。

【0209】

したがって、暗紫色のCr(IV)アルキルでの出発は(実施例1にあるように)、水素吸蔵材料Cr - 100を生じた(Cr(IV)アルキルの分解が還元を引き起こして、Cr(III)種を生じる)。Cr(II)アルキル前駆体での出発は(実施例6にあるように)、Cr(II)、Cr(III)、及び(Cr(IV)が存在している、混合した酸化状態の材料を生じた。混合原子価のCr材料(Cr(II) - 100)は、試料Cr - 100よりも低い水素吸蔵容量を有する。

実施例7: マンガン(II)水素化物試料の代替合成

【0210】

2.96 g (23.5 mmol) の MnCl_2 (先にチオニル塩化物で乾燥させた) を、乳棒及び乳鉢内で微粉末に細砕し、50 mL のジエチルエーテル中で撹拌した。ネオペンチルマグネシウム塩化物 (20 mL のジエチルエーテル中 47 mmol) を添加し、反応混合物を 20 分間撹拌した。次いで、8.01 mL (94 mmol) のジオキサンを 5 時間にわたって滴加すると、それが濃くなるにつれて、反応物の色はピンクから灰色 / 緑色に変化した。次いで、20 mL の追加のジエチルエーテルを添加して、反応物を室温で 24 時間撹拌した。次いで、反応物をろ過して、褐色 / 緑色のろ液及び白色の沈殿物を得た。沈殿物を 30 mL $\times$ 3 回のジエチルエーテルで洗浄した (ろ液は、暗褐色から淡い橙色に変化した)。ろ過後、溶剤を真空中で除去して、暗褐色の固体を得、続いてそれを、真空中、45 で 2 時間乾燥させて、淡い褐色の固体 3.7 g (81%) を得た。次いで、この固体を 40 mL の石油エーテル中に溶解し、20 分間撹拌し、ろ過して白色の沈殿物及び褐色のろ液を得た。溶剤を真空中で除去して、褐色の固体 2.925 g (62%) を得た。石油エーテルからのこの固体の 100 で 48 時間にわたる熱沈着は、900 mg の微細の黒色固体を生じた。

10

【0211】

このマンガン水素化物 (II) 試料の赤外線 (IR) スペクトルが、図 55 に示される。

実施例 8 : バナジウム (IV) 水素化物試料の代替合成

20

【0212】

この実施例は、グリニャール試薬 (メシチル MgBr) を利用することにより、高価なリチウム試薬の使用を避ける、V (IV) アルキル前駆体 (テトラメシチルバナジウム (IV)) の調製のための改善されたプロセスを記載する。

合成

テトラメシチルバナジウム (IV) の調製

【0213】

バナジウムテトラ塩化物 (2 g、10.38 mmol) を、25 でジエチルエーテル (40 mL) 中で撹拌して、暗赤色の溶液を得た。次いで、メシチルマグネシウム臭化物 (41.52 mL の 1.0 M ジエチルエーテル溶液) を滴加した。反応混合物は、グリニャール試薬の添加時に沸き立ち、暗赤色から黒色に変わった。24 時間の撹拌後、反応混合物をろ過して、灰色の沈殿物 (2.1 g) 及び黒色のろ液を得た。ろ液を真空中で濃縮して、黒色の油を得た。油を石油エーテル (50 mL) で抽出して、褐色の沈殿物及び暗赤色 / 紫色のろ液を得た。ろ液を真空中で濃縮し、乾燥させて、暗赤色 / 紫色の油 (4.6 g、84%) を得た。

30

熱沈着

【0214】

2.3 g (4.35 mmol) のテトラメシチルバナジウム (IV) を、50 mL の石油エーテル中で撹拌して、暗褐色の溶液を得た。次いで、この溶液を、アルゴン雰囲気下で、ステンレス鋼の PARR 圧力容器に入れた。容器を 100 で 48 時間撹拌した。室温まで冷ました後、反応混合物をろ過して、暗褐色のろ液及び黒色の沈殿物を得た。黒色の沈殿物を、真空中、100 で 4 時間乾燥させて、暗褐色の空気感応性固体 V (Mes) - 100 (360 mg) を得た。

40

バナジウム (IV) 水素化物試料の調製

【0215】

次いで、褐色の空気感応性固体 V (Mes) - 100 を、溶剤の非存在下で、100 パール H_2 及び 25 で水素化させて、バナジウム水素化物試料 V (Mes) - 100 H_2 を得た。

試料の特徴付け

【0216】

試料 V (Mes) - 100 (下部のトレース) 及び V (Mes) - 100 H_2 (上部の

50

トレース)の赤外線(IR)スペクトルが、図56に示される。試料V(mes)-100では、C-Hストレッチは、2917及び2968 cm^{-1} で観察される。C-Hストレッチの強度は、炭化水素配位子が水素化分解中に水素化物によって置き換えられるため、110パールでの室温水素化後わずかに減少する(試料V(Mes)-100H₂)。典型的には、遷移金属-水素化物結合は、1900 $\pm$ 300 cm^{-1} 領域の領域で観察されるが、それらは、強度が弱い場合がある(Kaeszet al., Chemical Reviews, 72, 231-281, 1972)。1630 cm^{-1} でのこの領域におけるストレッチ、及び1625 cm^{-1} でのショルダーが、試料V(Mes)-110H₂では観察される。KBr中、水は、3300及び1647 cm^{-1} でバンドを示す。V-Hストレッチに起因し得る、1625 cm^{-1} でのV(Mes)-110H₂のスペクトル内のショルダーは、グローブボックスからIR装置への迅速な移送ステップ中にKBrディスクによって吸収される水からの1630 cm^{-1} でのO-Hストレッチにより、おそらくはわずかに不明瞭にされる。

水素吸着/脱着研究

【0217】

試料V(Mes)-100(下部のトレース、吸着(四角)、脱着(三角))、及びV(Mes)-100H₂(上部のトレース、吸着(四角)、脱着(三角))の重量測定による水素吸着/脱着等温線が、図57に示される。

【0218】

等温線は、試験される圧力で飽和することなく、圧力の増加に比例して上昇する。試料V(Mes)-100では、材料は、110パールで1.3重量%に達した。等温線にヒステリシスは存在せず、水素を完全に脱着するために克服すべき著しい速度障壁が存在しないことを示す。室温水素化後、試料V(Mes)-100は、著しい重量を損失し、水素吸蔵性能が上昇した。試料V(Mes)-110H₂は、110パールで最大値1.7重量%に達した。正確性を確保するため、炭素AX-21を標準として使用した。

【0219】

本発明は、本明細書に記載される特定の実施形態によって範囲を制限されないものとする。実際、本明細書に記載されるものに加えて、本発明の様々な変形形態が、当業者にとっては、先述の記載および添付の図面より明白である。そのような変形形態は、添付の特許請求の範囲の範囲内に入ることが意図される。

【0220】

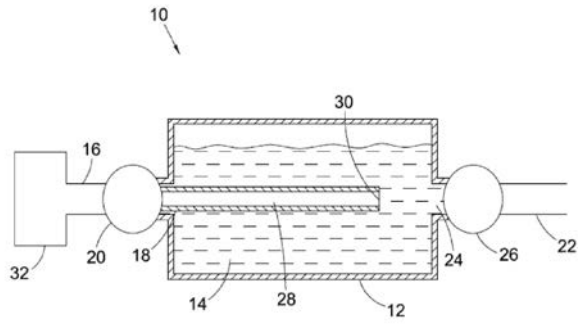
特許、特許出願、刊行物、製品概要、及びプロトコルが、この出願全体にわたって引用され、それらの開示は、あらゆる目的のため、それらの全体が参照により本明細書に組み込まれる。

10

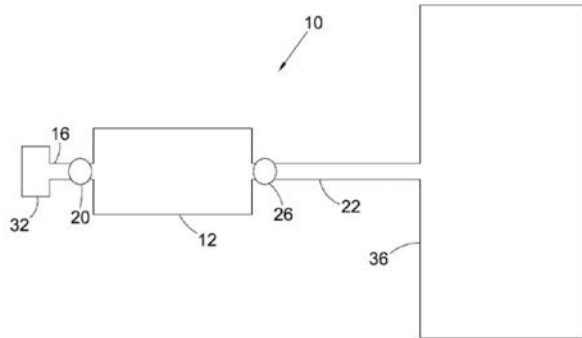
20

30

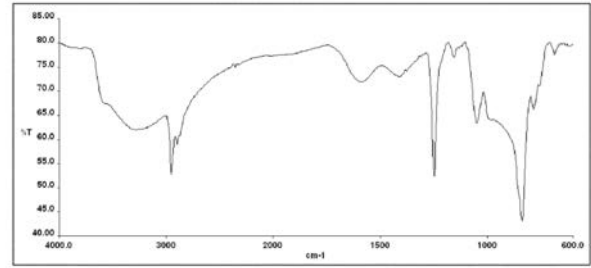
【図 1】



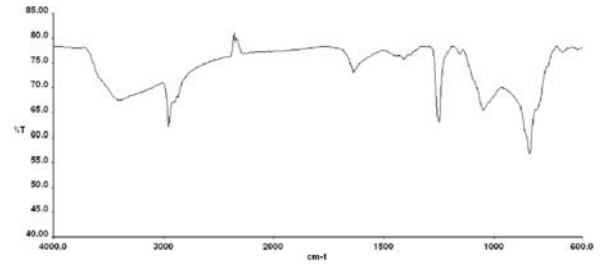
【図 2】



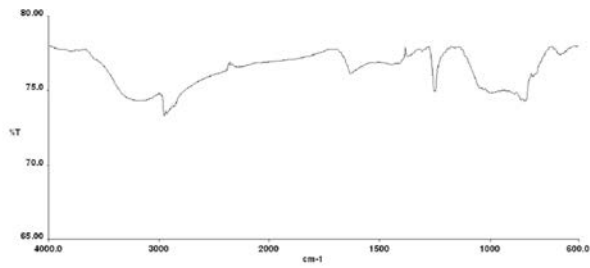
【図 3】



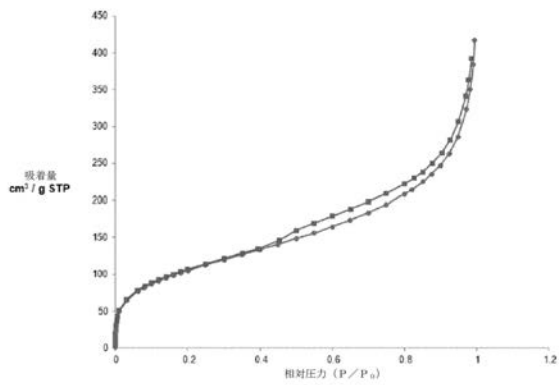
【図 4】



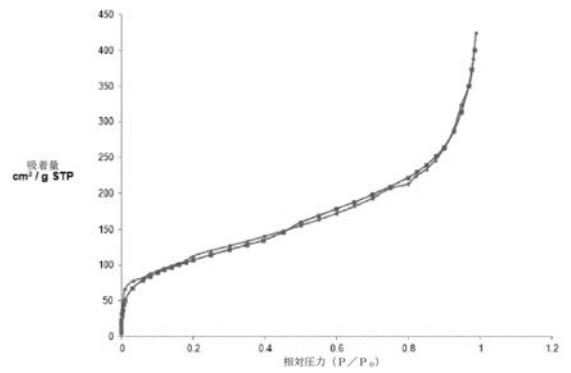
【図 5】



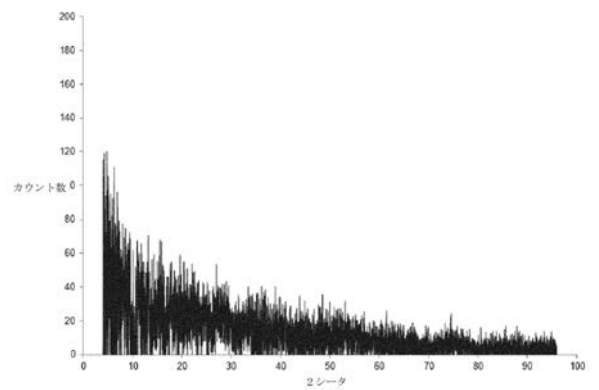
【図 6】



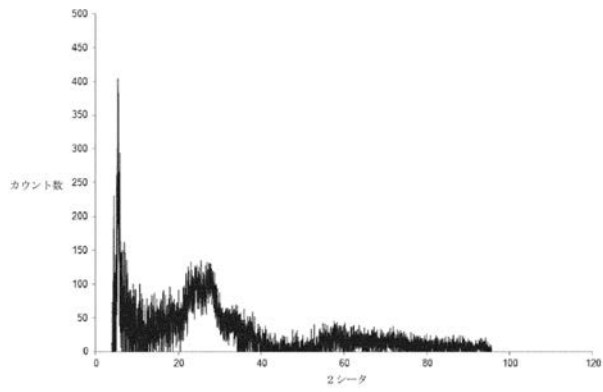
【図 7】



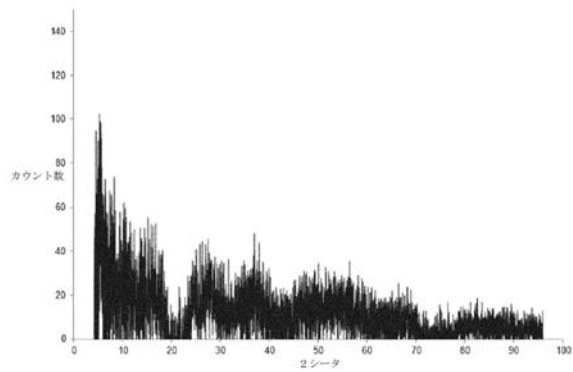
【図 8】



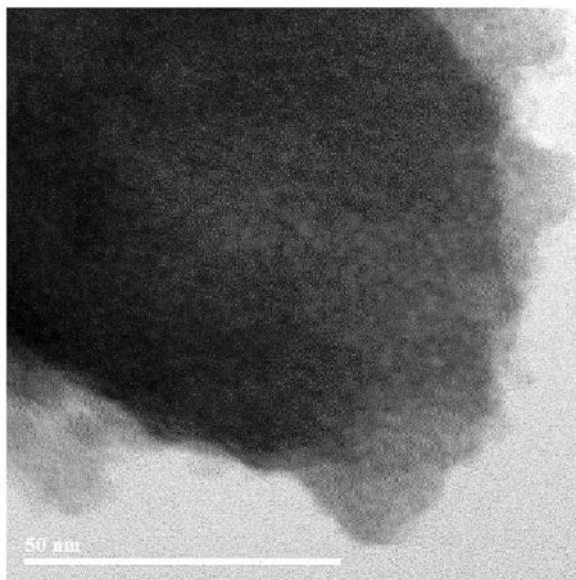
【図 9】



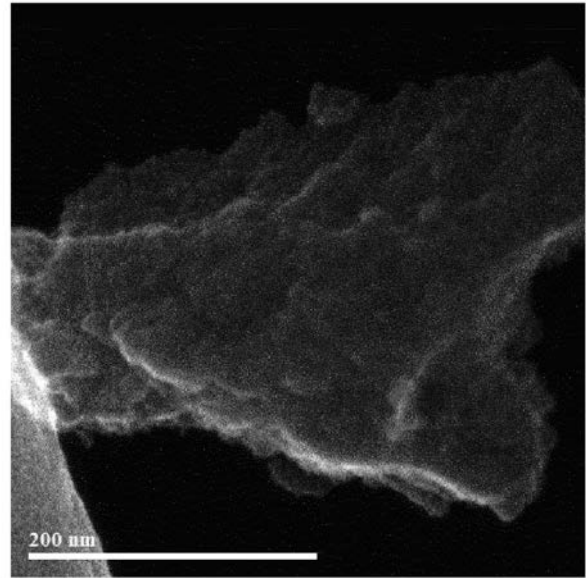
【図 10】



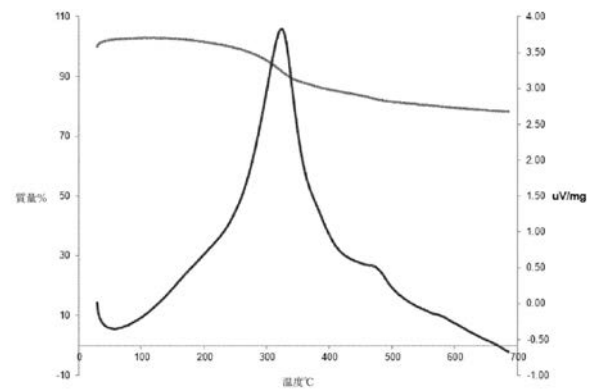
【図 10 B】



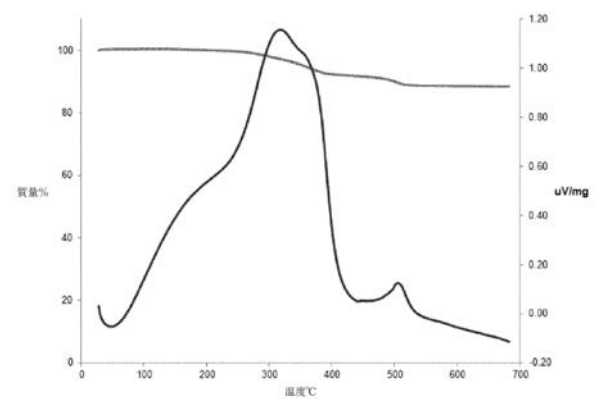
【図 10 A】



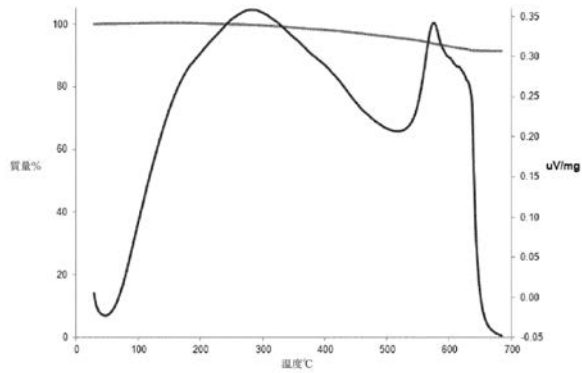
【図 11】



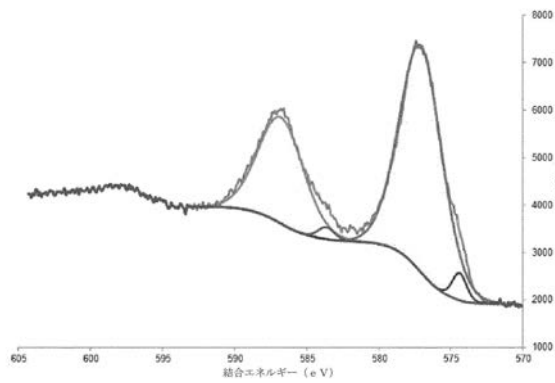
【図 12】



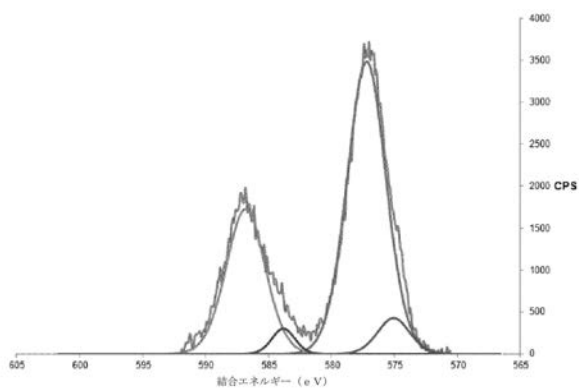
【図 13】



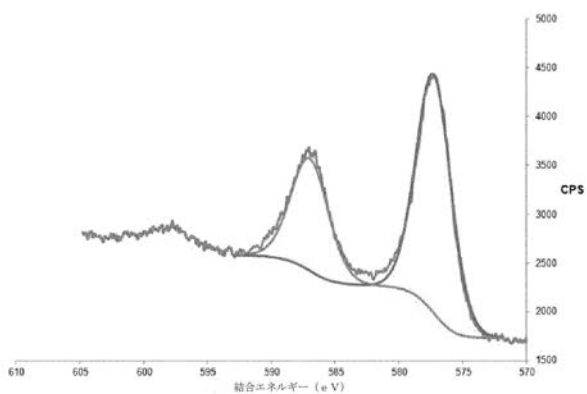
【図 14】



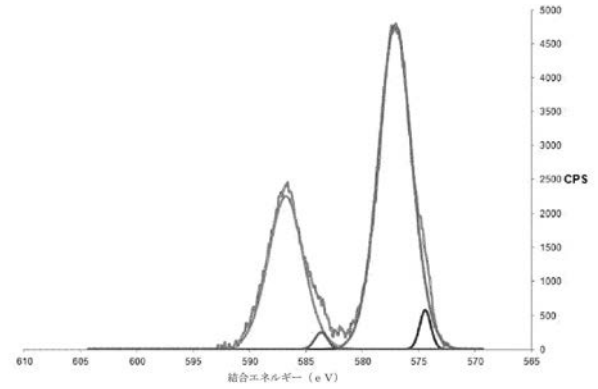
【図 17】



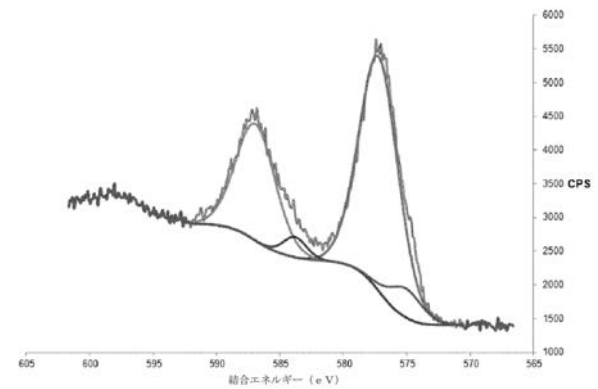
【図 18】



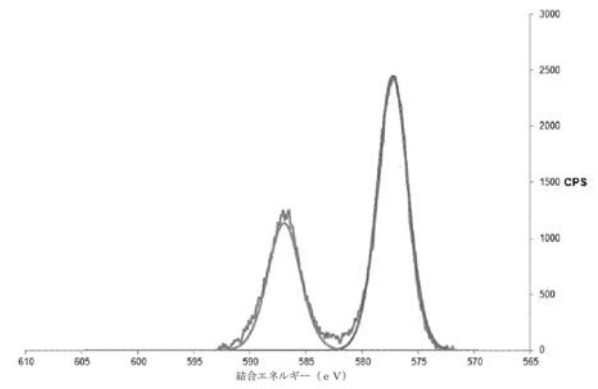
【図 15】



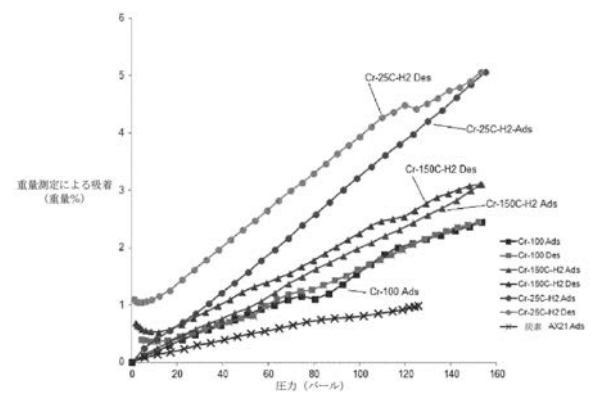
【図 16】



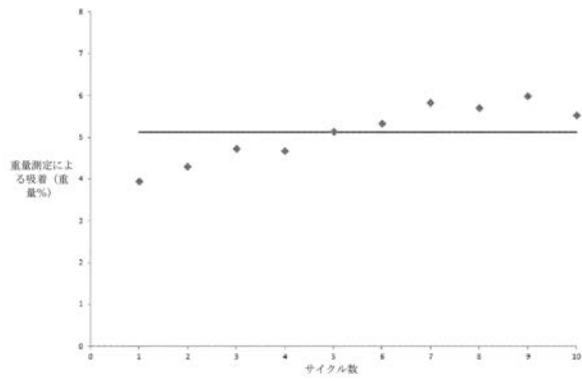
【図 19】



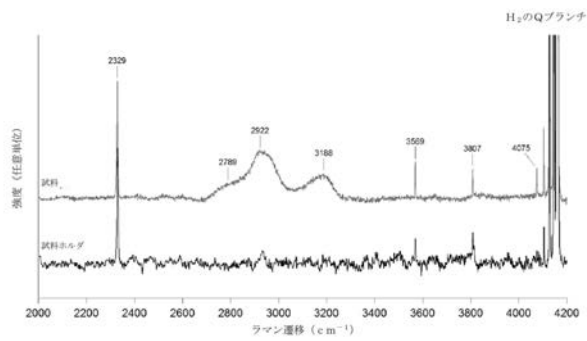
【図 20】



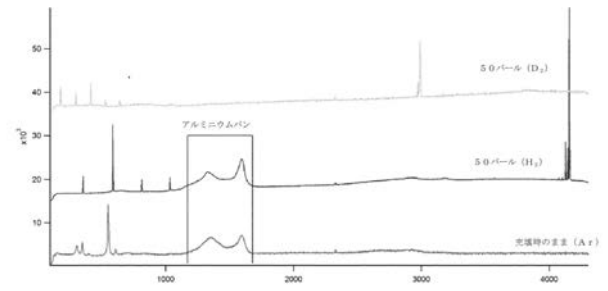
【図 2 1】



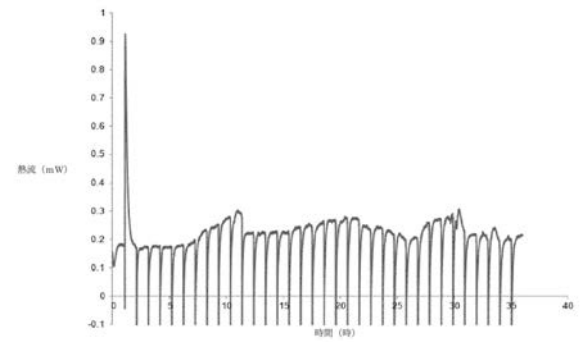
【図 2 2】



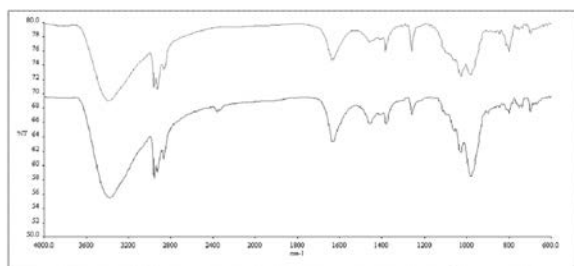
【図 2 3】



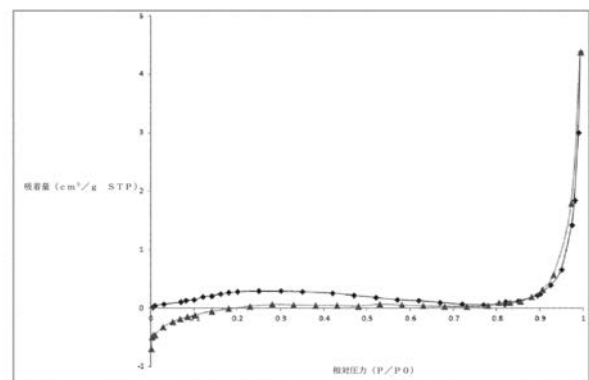
【図 2 4】



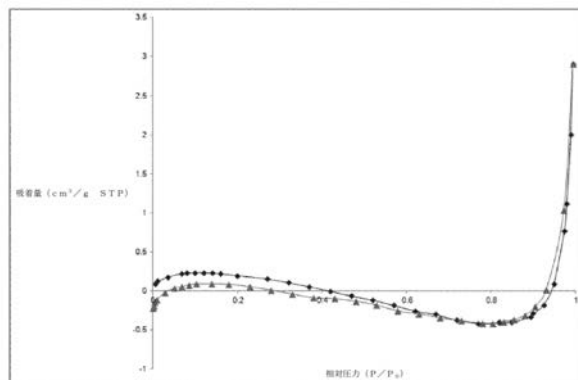
【図 2 5】



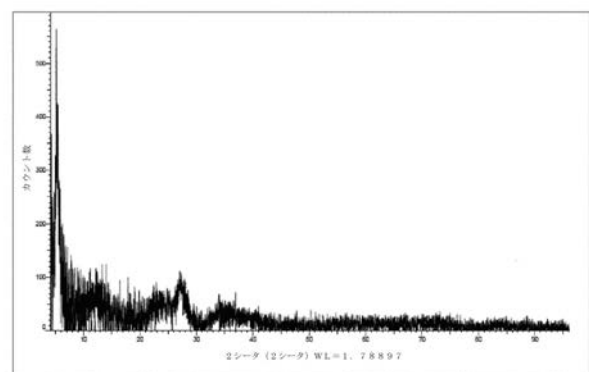
【図 2 7】



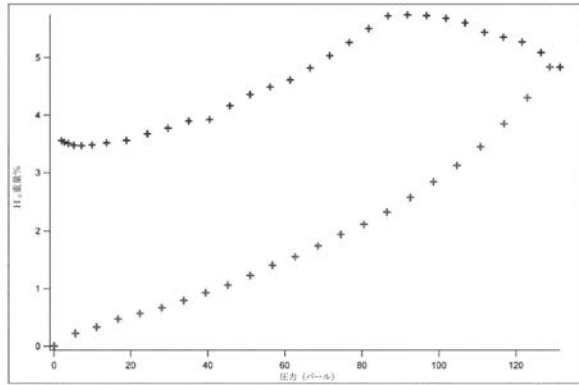
【図 2 6】



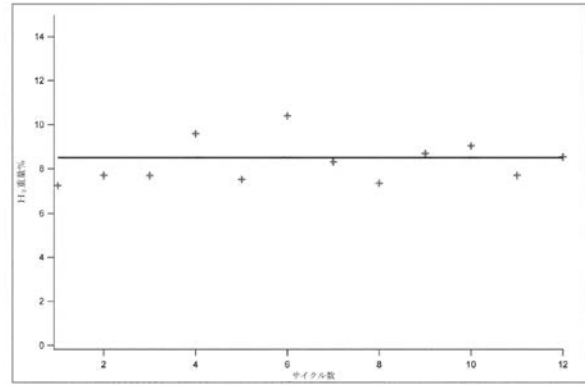
【図 2 8】



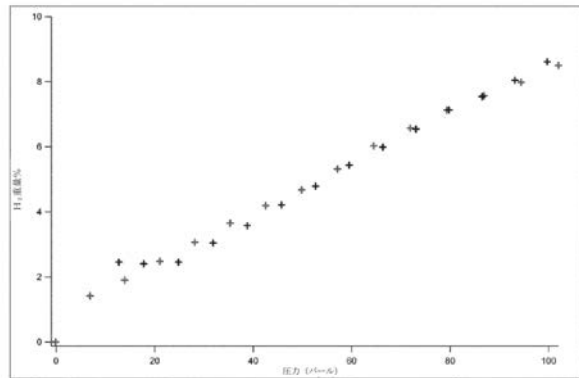
【図 29】



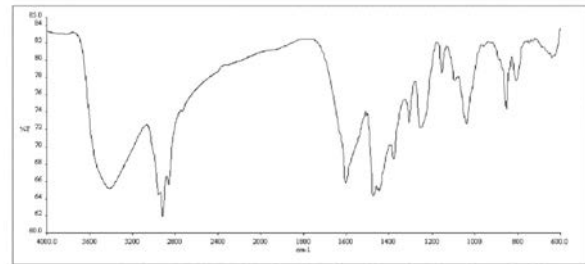
【図 31】



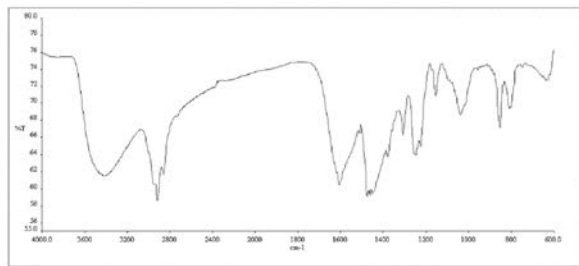
【図 30】



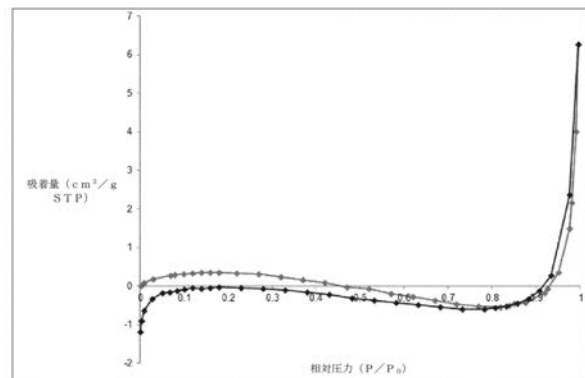
【図 32】



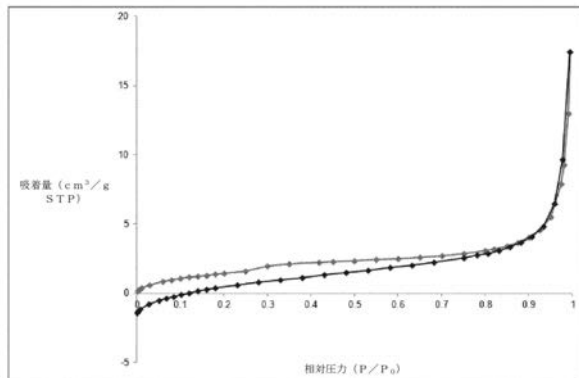
【図 33】



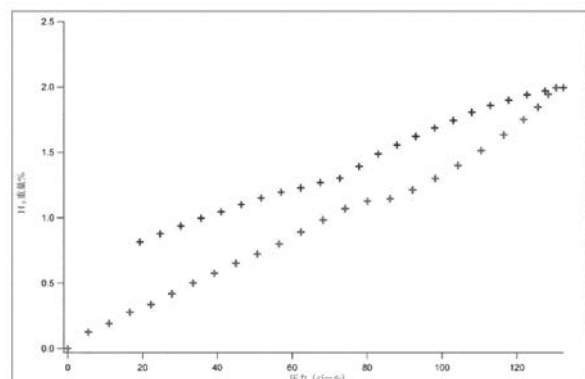
【図 35】



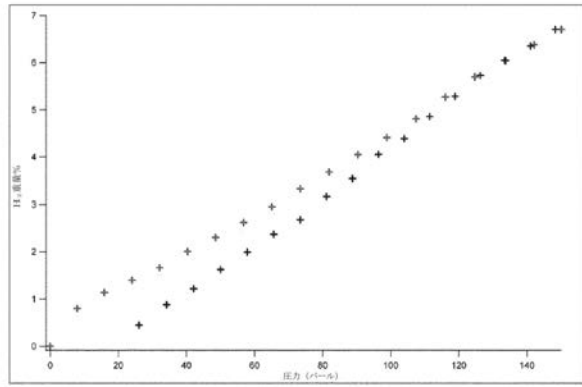
【図 34】



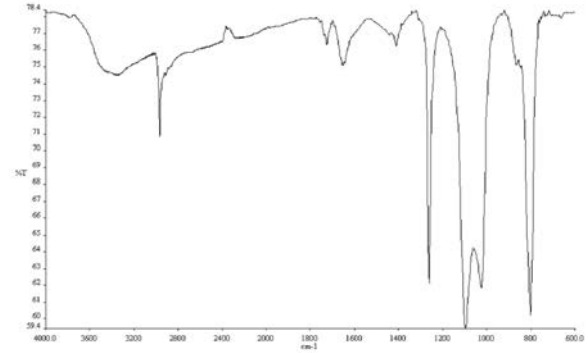
【図 36】



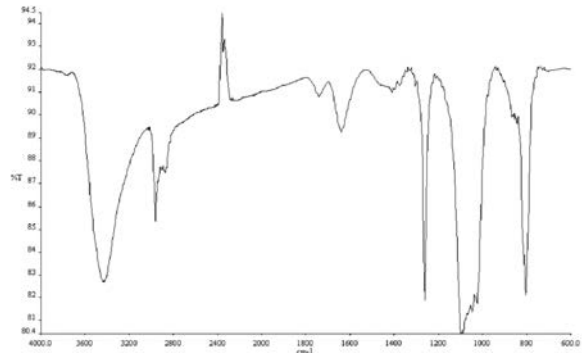
【図 37】



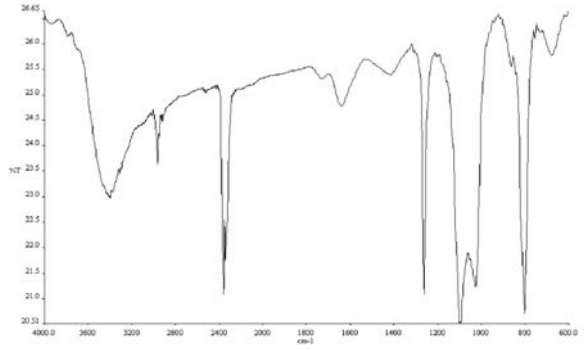
【図 39】



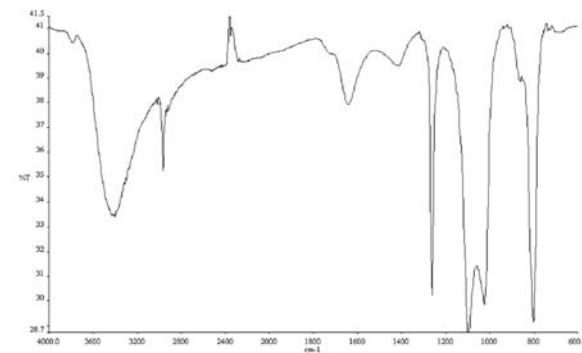
【図 38】



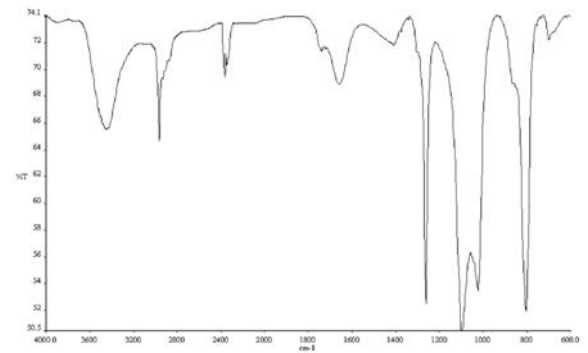
【図 40】



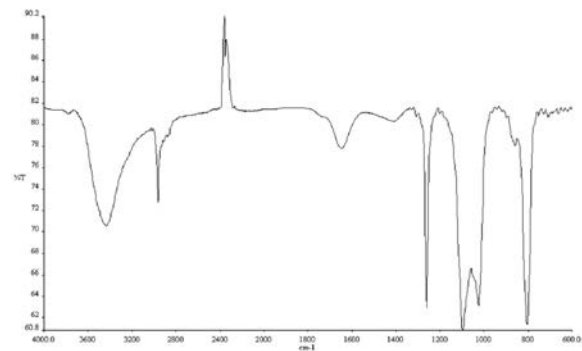
【図 41】



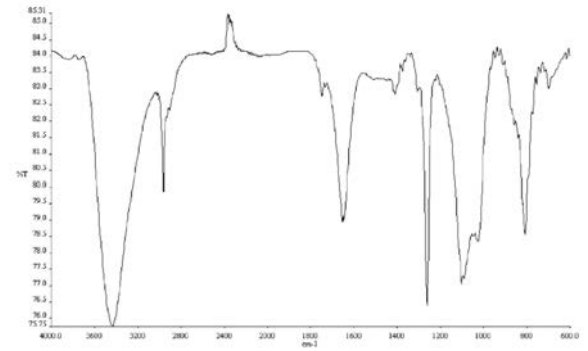
【図 43】



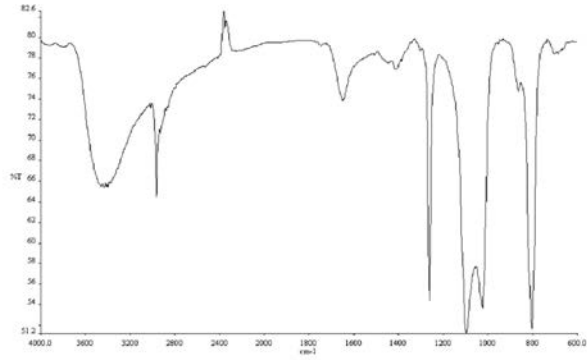
【図 42】



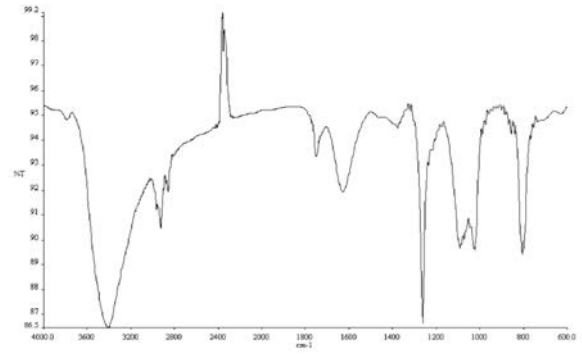
【図 44】



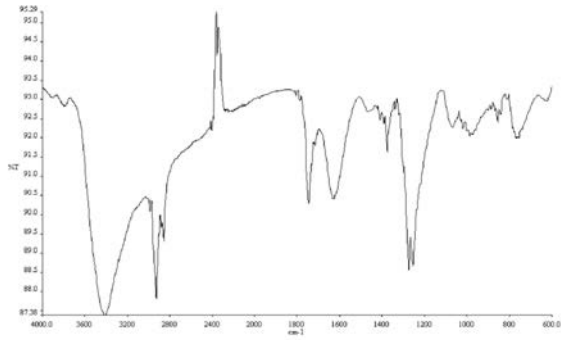
【図 4 5】



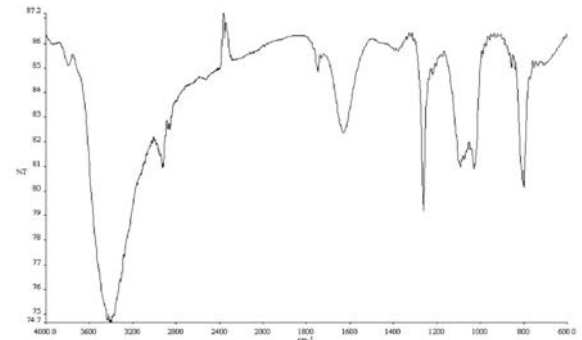
【図 4 7】



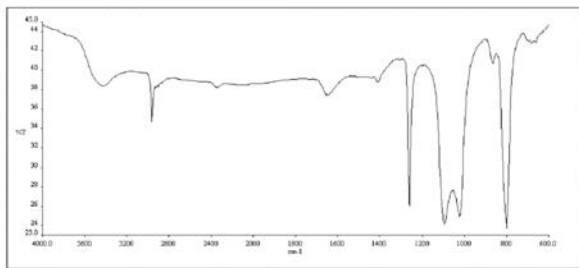
【図 4 6】



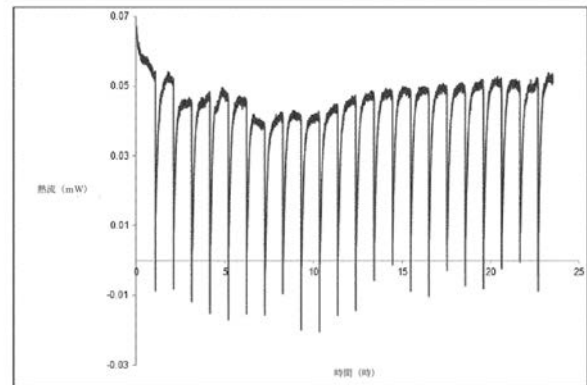
【図 4 8】



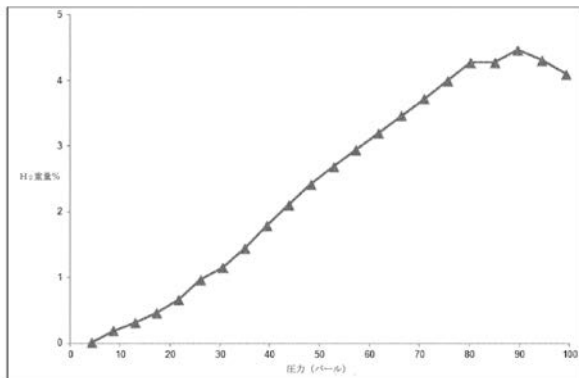
【図 4 9】



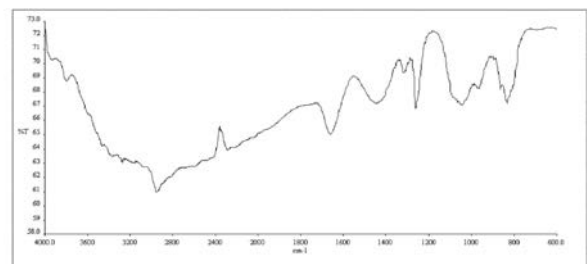
【図 5 1】



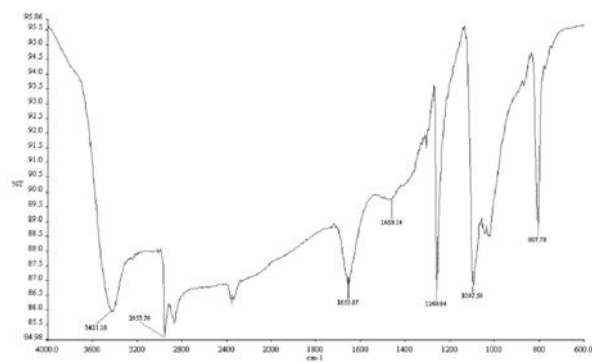
【図 5 0】



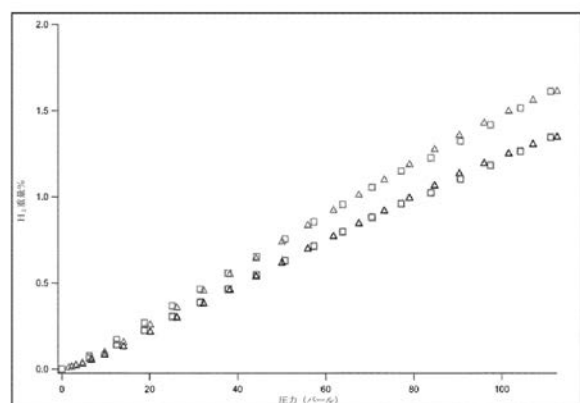
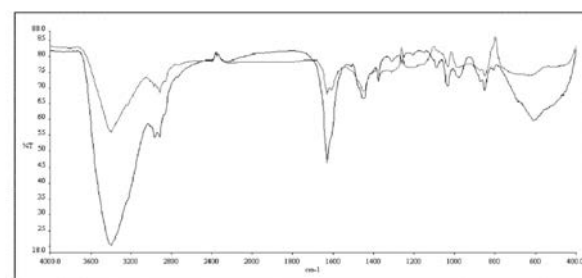
【図 5 2】



【 図 5 5 】



【 図 5 6 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/063237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C01B6/02 C01B3/00
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, COMPENDEX

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/088170 A1 (UNIV GLAMORGAN COMMERCIAL SERVICES [GB]) 20 June 2013 (2013-06-20) example 1b page 29, 5th paragraph page 29, penultimate paragraph paragraph bridging pages 31 and 32 page 31, penultimate paragraph page 32, 2nd paragraph page 34, second and third paragraph; figures 3,4 figure 11D ----- -/--	1-14,17, 18,20-42

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 September 2015

Date of mailing of the international search report

09/10/2015

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Harf-Bapin, E

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2015/063237

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	TUAN K. A. HOANG ET AL: "Observation of TiH 5 and TiH 7 in Bulk-Phase TiH 3 Gels for Kubas-Type Hydrogen Storage", CHEMISTRY OF MATERIALS, vol. 25, no. 23, 10 December 2013 (2013-12-10), pages 4765-4771, XP055217107, ISSN: 0897-4756, DOI: 10.1021/cm402853k abstract "Hydrogen Storage Properties"; figure 3 Raman Spectroscopy Studies CONCLUSIONS	12-14, 17,18, 20-24, 27, 29-31, 34-42
A	MORRIS LEAH ET AL: "On the path to bulk FeH₂: Synthesis and magnetic properties of amorphous iron (II) hydride", JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS, vol. 590, 25 March 2014 (2014-03-25), pages 199-204, XP028605072, ISSN: 0925-8388, DOI: 10.1016/J.JALLCOM.2013.12.099 the whole document	1-42
T	L. MORRIS ET AL: "Thermodynamically neutral Kubas-type hydrogen storage using amorphous Cr(III) alkyl hydride gels", PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS, vol. 17, no. 14, 10 December 2013 (2013-12-10), pages 9480-9487, XP055216923, ISSN: 1463-9076, DOI: 10.1039/C5CP00412H the whole document	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/063237

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2013088170 A1	20-06-2013	CN 104169211 A	26-11-2014
		EP 2791053 A1	22-10-2014
		JP 2015500199 A	05-01-2015
		KR 20140109962 A	16-09-2014
		US 2013181162 A1	18-07-2013
		WO 2013088170 A1	20-06-2013

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

Fターム(参考) 5H127 AB04 AC07 BA02 BA17 BA23 BA59 BB02 EE13 FF20