

特別寄稿 1

リチウム担持による多孔質材料の水素吸蔵特性の向上

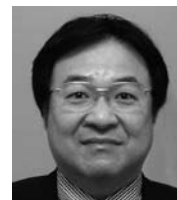
東京大学 大学院工学系研究科
化学システム工学専攻 博士課程

くぼ まさる
久保 優



東京大学 大学院工学系研究科
化学システム工学専攻 教授

おおくぼ たつや
大久保 達也



1. 水素貯蔵の現状

CO₂の排出による地球温暖化や石油枯渇の問題から、環境に優しい代替エネルギーシステムの開発が急務である。その中でも燃料電池を用い水素を二次エネルギーとしたシステムでは、水素の高いエネルギー変換効率、CO₂やNO_x等の環境負荷物質の低排出、さらに太陽光を利用し水から水素を再生産可能であるため、循環型の持続可能な社会の実現に貢献するものと期待されている。しかしその実現のためには水素供給用のインフラの整備や化石燃料に頼らない水素の大量製造手法の開発、効率の高い燃料電池システムの開発など様々な課題を解決することが必要である。その中の1つとして水素貯蔵・輸送技術の確立が必要である。例えば、燃料電池自動車では軽量でコンパクトな貯蔵タンクが必要となる。水素は重量あたりのエネルギー密度は142 MJ/kgと化石燃料(47 MJ/kg)よりも3倍ほど高いが、室温下では気体であるために液体燃料と比較して貯蔵が非常に難しい。燃料電池自動車でも実用に適した500kmの走行をするためには5kgの水素が必要とされている。現在では高圧水素貯蔵技術の進展によって700気圧という高圧力で貯蔵することが可能となり、公道での500km走行が達成されているが¹⁾、より低圧力、低コストで水素貯蔵密度を高めるために高圧貯蔵技術と水素貯蔵材料とを組み合わせ合わせた複合貯蔵システムの創出が期待されている。水素貯蔵材料の目標値として貯蔵量5kgに対して2015年には5.5wt% / 125L、2030年頃の本格商用化のためには7.5wt%以上 / 70L以下になるような水素貯蔵システム全体の目標値がNEDOによって定められている。

現在までに様々な水素貯蔵材料の開発が行われている。水素分子を解離させ水素原子として水素を貯蔵する水素吸蔵合金や、ベンゼン-シクロヘキサンのような芳香環化合物と水素分子との化学反応を利用した有機ハイドライドも広く研究されており、これらは高い水素貯蔵密度を有するが、前者では水素分子を解離・再結合するための高い水素放出温度、後者では遅い水素吸放出が課題となっている。一方、高比表面積を有する多孔質材料ではその表面への物理吸着によって水素分子を解離せずにそのままの形で貯蔵することが可能である。本稿では多孔質材料

での水素貯蔵に関する現在までの我々の研究の進展について紹介する。

2. 多孔質材料による水素貯蔵

炭素材料やゼオライト、また近年開発された多孔性配位高分子(Metal-Organic Frameworks, MOF)といった多孔質材料では、その高い表面積を利用して水素を物理吸着によって貯蔵することができる。物理吸着はファンデルワールス力(分散力など)など、比較的弱い相互作用を利用するために、吸脱着が速いといった優位性がある。しかし相互作用が弱いため室温下では貯蔵量が少ないといった問題がある。77 Kという低温下では重量密度5.5 wt%を超える材料がいくつも報告されているものの²⁾、室温下で2.0 wt%を超える材料は現在までに報告されていない。

多孔質材料を水素貯蔵材料として用いるためには材料密度や表面積、細孔容量、水素吸着熱など様々な特性を理解することが不可欠である。MOFにおけるモンテカルロシミュレーションによると³⁾、77 Kにおける水素吸着量は低圧領域(<1気圧)では水素吸着熱に強く依存する。これは水素吸着熱が高いほど吸着等温線の低圧領域での立ち上がりが大きいためである。一方高圧領域(>10気圧)では材料の表面積や細孔容量に依存する。つまり材料の最大貯蔵量は表面積、細孔容量に依存している。MOFに関するこれらの値は現在までに報告された最も大きい材料で6240 m²/g、3.6 cc/gであり、水素貯蔵量も77 K、80気圧で15.0 wt%と非常に多い⁴⁾。しかし温度が上がると吸着量は大幅に減少してしまう。水素は室温下では超臨界状態なので加圧しても液化しないため、多孔質材料中では単分子層吸着が支配的である。単純なラングミュア式(式(1))では吸着平衡定数 K は温度と吸着熱に依存する(式(2))。

$$q = \frac{q_0 K p}{1 + K p} \quad (1)$$

p : 圧力 q : 吸着量 q_0 : 飽和吸着量 K : 吸着平衡定数;

$$K = K_0 \exp \frac{Q}{RT} \quad (2)$$

K_0 : 頻度因子 Q : 吸着熱 R : 気体定数 T : 温度

温度が上がると K の値が減少するため、同圧力での吸着量は大幅に減少してしまう。従って吸着熱を増加させることが出来れば温度が上昇しても 77 K と同様の吸着量を示すと考えられる。例えば、77 K で 5.5 wt% を超える貯蔵量を有する材料の水素吸着熱を約 4 倍に増加させることが出来れば、室温下 (300 K) でも 77 K と同等の貯蔵量を有することが可能であると考えられる。これは単純な仮定に基づく推察であるが、モンテカルロシミュレーションを用いた熱力学的検討によると室温で 5.5 wt% の水素貯蔵量を示すためには水素吸着熱が少なくとも 15 kJ/mol は必要であることが示されている⁵⁾。水素分子の解離エンタルピーは水素吸蔵合金の中で低い化学吸着熱を示す LaNi_5 でも 30 kJ/mol であるため⁶⁾、15 kJ/mol では物理吸着であると考えられる。しかし現在報告されているほとんどの MOF は水素吸着熱が 4 ~ 8 kJ/mol と低い。

そこで水素と強く相互作用する吸着サイトを細孔内に導入し吸着熱を増加させることで、室温下での貯蔵量を増加させようという試みが近年なされている。その吸着サイトとして軽い元素であること、また水素との相互作用が強いことから Li が有望視されている。

3. Li 導入多孔質材料

Li が導入された多孔質材料としてゼオライトがよく知られている。ゼオライトは結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、古くから吸着剤、イオン交換剤、触媒として用いられてきた。そのイオン交換特性を利用し Li^+ にイオン交換された X 型ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al} = 1.0$) は 77 K、1 気圧においてゼオライトの中では最も高い水素吸着量を示す⁷⁾。しかしゼオライトは主にケイ素、アルミニウム、酸素などから構成されており材料密度も高いため、単位重量あたりの吸着量が少ないという本質的な問題がある。

一方 MOF は遷移金属イオンと有機配位子によって構成されており、材料密度が低く表面積も大きいため、水素貯蔵材料として最有力視されている。実際、MOF に Li を導入することで 243 K、100 気圧でも 6.5 wt% の吸着量に達することが理論計算によって示されている⁸⁾。実験的にも金属 Li を用いた有機配位子のカルボニル基の還元や骨格に導入されたヒドロキシル基のイオン交換によって Li^+ を担持した MOF は 77 K ではあるが水素吸着量、吸着熱共に増加を示すことが報告されている⁹⁾。しかし、現在までに報告された Li 担持 MOF においては構成する有機配位子に特定な官能基を導入する必要があるとあり、構造が制限されていた。また比表面積等の細孔特性も 5.5 wt% の水素貯蔵量を実現するためには低い値であった。そのため高い細孔特性を持つ MOF にその特性を維持したまま Li を導入する手法の開発が求められている。

当研究室では 2005 年にメソポーラスシリカに Li を担持する手法を開発した¹⁰⁾。この Li 担持手法では、まず塩化リチウム / エタノール溶液によってメソポーラスシリカ細孔

中に塩化リチウムを含浸、およびエタノールによってシリカ表面のシラノール基をエトキシ化する。その後不活性ガス流通下 500 °C で熱処理を行うことで、塩化物イオンがシリカ表面のエトキシ基と反応し塩化エチルとして脱離し、Li のみを細孔内に担持することに成功した。その結果表面積や細孔容量を維持したまま 77 K および室温下 1 気圧での水素吸着量が増加し、さらに水素吸着熱も増加した (図 1)。このアニオン種の脱離を利用した Li 担持手法を用いれば特定の有機基を必要とせずに MOF 中に Li 担持可能と考え、MOF へと展開した。

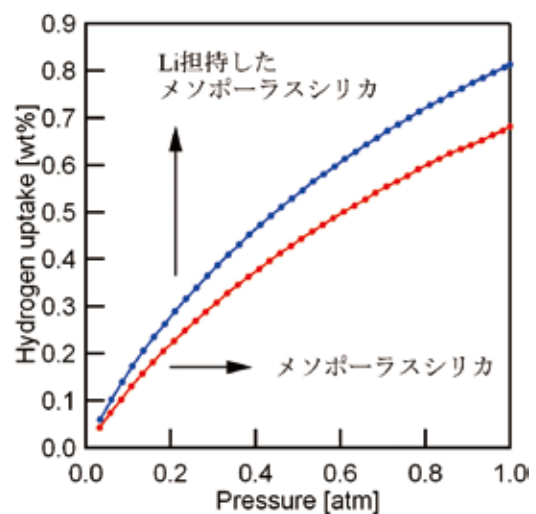


図 1 メソポーラスシリカ (赤) 及び Li 担持したメソポーラスシリカ (青) の 77 K における水素吸着等温線

アニオン種の脱離を利用した Li 担持手法は高い温度での熱処理を必要とするため、まず高い耐水熱性を有する MIL-53 (Al) という MOF を用いた (図 2)¹¹⁾。MIL-53 (Al) は Al とテレフタル酸によって構成された一次元細孔を有する MOF であり、その耐熱性は 450 °C と他の MOF と比較して高い。しかし、上記のメソポーラスシリカの場合のように塩化リチウムを Li 源として用いるには耐熱性が不十分であり、また塩化物イオンを脱離させるためにはエトキシ基との反応を利用するため、他の Li 塩を探索した。様々な Li 塩を探索したところ、硝酸リチウムを用いることで 300 °C で硝酸イオンが NO や N_2O に分解することが TG-MS および FT-IR による分析によって確認され、Li のみを MIL-53 (Al) の細孔中に担持することに成功した¹²⁾。Li 担持による影響で結晶構造、細孔構造への影響はほとんど見られなかった。固体 NMR によって Li の細孔内での位置を検討したところ、MIL-53 (Al) の細孔のコーナーのカルボキシル基に配位していると示唆された。担持された Li の量は Al に対して、 $\text{Al}/\text{Li} = 28$ であった。この結果、水素吸着量は 77 K、1 気圧において 1.66 wt% から 1.84 wt% に増加した (図 3)。また単位面積当たりの吸着量は 5.23 molecule/nm² から 5.90 molecule/nm² に増加した。この値は Li 原子 1 つが 2 つの水素分子を吸着して

いることを示す。しかし Virial 式から求めた吸着熱では変化が見られなかった (図 4)。Li は細孔コーナーに位置するカルボキシル基に配位しており、細孔壁に挟まれているため、Li の水素への相互作用がほとんど働かなかったのではないかと考えられる (図 5、左)。一方他のグループにより、骨格中のベンゼン環に 1 つの OH 基が組み込まれた MIL-53 (Al) にイオン交換によって Li^+ を担持することで、水素吸着量が 0.5 wt% から 0.8 wt% に、吸着熱も 5.8 kJ/mol から 11.6 kJ/mol に増加したという報告がされている^{9,b)}。この材料の場合、Li は細孔壁であるベンゼン環付近に存在しているので細孔壁からは強い相互作用は働かず、Li と水素との相互作用が強く働き、吸着量、吸着熱が増加したと考えられる (図 5、右)。今回用いた MIL-53 (Al) は一次元細孔を有する MOF であったため、Li は細孔のコーナーに存在し細孔壁からの相互作用が強く働いてしまったため、水素への相互作用が有効に働かなかったことが課題であると考えている。現在、三次元細孔を有する MOF を用いることで細孔壁からの影響を減少させ、より大きな水素吸着量、吸着熱の増加を検討している。

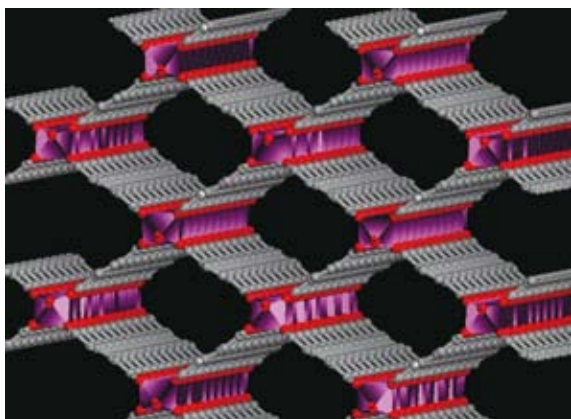


図2 MIL-53 (Al)の結晶構造モデル

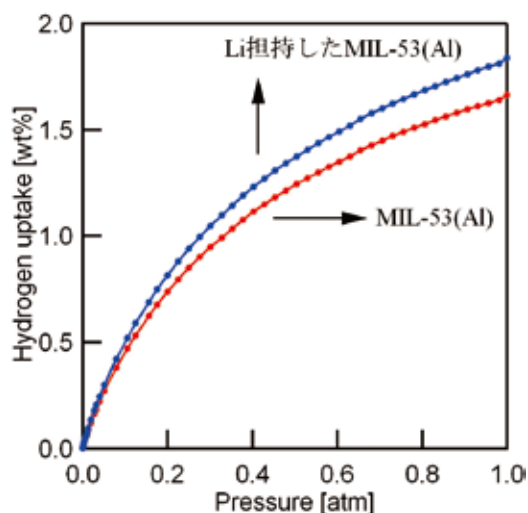


図3 MIL-53 (Al) (赤) と Li-MIL-53 (Al) (青) の 77 K における水素吸着等温線

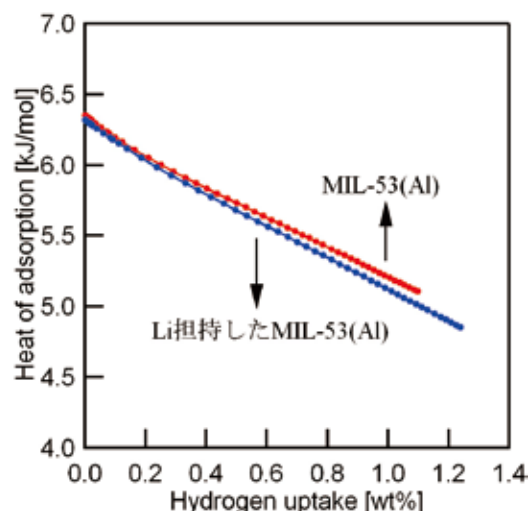


図4. MIL-53 (Al) (赤) と Li-MIL-53 (Al) (青) の水素吸着熱

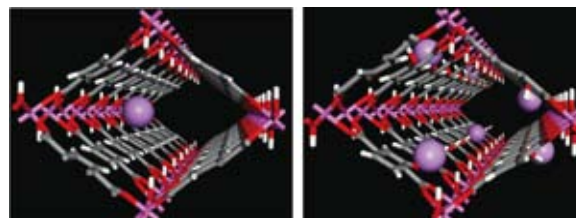


図5 Li-MIL-53 (Al) 細孔中での Li の位置のモデル図
左) 硝酸リチウムを用いた Li 担持法
右) イオン交換による Li 担持法^{9,b)}

4. まとめ

水素を利用した循環型の持続可能な社会の構築に向け、水素貯蔵・輸送技術の確立は最もチャレンジングな課題の1つである。そのためにも高い水素貯蔵量を有する材料の開発が急務である。中でも多孔質材料、とりわけ MOF を用いることで速い吸脱着を実現することが可能であり、さらに MOF へ Li を担持することで、低貯蔵量という問題も解決することが出来るのではないかと期待している。当研究室で開発した Li 担持手法はその解決策の1つにつながるものと考えられる。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の 2008 年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

5. 参考文献

- 1) NEDO 燃料電池・水素技術開発ロードマップ <http://www.nedo.go.jp/activities/roadmap/roadmap06>.

html

- 2) (a) A. G. Wong-Foy et al.; J. Am. Chem. Soc., 128, 3494 (2006). (b) S. S. Kaye, et al.; J. Am. Chem. Soc., 129, 14176 (2007). (c) X. Lin, et al.; Angew. Chem. Int. Ed., 45, 7358 (2006).
- 3) H. Frost, et al.; J. Phys. Chem. B, 110, 9565 (2006).
- 4) H. Furukawa, et al.; Science, 329, 424 (2010).
- 5) (a) S. K. Bhatia, et al.; Langmuir, 22, 1688 (2006).
(b) H. Frost, et al.; J. Phys. Chem. B, 110, 9565 (2006).
- 6) 大角泰章; 新版 水素吸蔵合金 —その物性と応用—, アグネ技術センター, 1999年, p41.
- 7) Y. W. Li, et al.; J. Phys. Chem. B, 110, 17175 (2006).
- 8) S. S. Han, et al.; J. Phys. Chem. C, 112, 13431 (2008).
- 9) (a) K. L. Mulfort, et al.; J. Am. Chem. Soc., 129, 9604 (2007). (b) H. Dieter, et al.; Angew. Chem. Int. Ed., 48, 4639 (2009).
- 10) (a) N. Chino, et al.; J. Phys. Chem. B, 109, 8574 (2005). (b) M. Kubo, et al.; Adsorption, 17, 211 (2011).
- 11) T. Loiseau, et al.; Chem. Eur. J., 10, 1373 (2004).
- 12) M. Kubo et al.; 2010 AIChE Annual Meeting, 717a (2010).