

# 多孔性材料への水素貯蔵技術



独立行政法人産業技術総合研究所

ユビキタスエネルギー研究部門ナノ機能合成グループ 主任研究員

ふじわら まさひろ  
藤原 正浩

## 1. はじめに

分子状水素 ( $H_2$ ; 以下「水素」という) は高いエネルギーを内蔵し、また酸素との反応 (燃焼等) によって排出される物質は水のみである。地球温暖化問題の主原因が、炭素系化石燃料の消費・燃焼による大気中における二酸化炭素濃度増加に起因すると考えられているため、水のみを排出する水素は理想的なクリーンエネルギーとも言える。一方、水素は天然には存在しないため、何らかの方法で製造しなくてはならない。現在製造されている多くの水素は、化石燃料の改質等によるものであるから、最終的には二酸化炭素を排出することとなり、こうして製造された水素は地球温暖化問題に関してはクリーンなエネルギーとは言えない。太陽光等の再生可能エネルギーを用いて水素を製造すれば上記の問題は解消されるが、水素製造に再生可能エネルギーからの電気を用いる場合、電気エネルギー自身の貯蔵に課題は残るものの、電気そのものを直接利用の方がエネルギー効率が良くなることも事実である。

さらに、この水素をエネルギー源・媒体として用いるには、多くの解決しなければならない課題が存在する。まずはエネルギーとしての貯蔵・運搬性である。例えば、単位質量あたりのエネルギー密度はガソリンの約3倍で、<sup>1)</sup> 液化天然ガス (LNG、主成分はメタン) と比べても非常に大きく、単位重量あたりでは質の高いエネルギーということができる。しかしながら、水素は常温常圧では気体であり拡散性が高く、常温では圧縮しても液化しないため (気液臨界温度が  $-240^{\circ}C$ )、単位体積あたりのエネルギー密度は著しく低くなる。たとえ水素を液化しても、体積あたりのエネルギー密度はガソリンの  $1/3$  となってしまう。さらに、高圧水素や液化水素を得るには高圧に耐えられる高重量の特殊容器が必要となり、実質的な単位質量あたりのエネルギー密度も減少してしまう (図1には種々の水素貯蔵システムにおける水素密度の比較を示した。右上にあるガソリンが、いかにエネルギー媒体として優れているかがわかる)。しかしながら、水素エネルギー自体が持つ他にはない特色は、依然として期待の高いものである。例えば、電気発生時のエネルギー効率は、水素燃料電池の場合、化石燃料等を用いた内燃機関と比べ十分に高く、また常温付近で作動させることもできるため、装置の高温化も抑制

できる等の利点がある。そのために、水素貯蔵に関する様々な技術が依然提案され、活発に研究されている。<sup>2,3)</sup>

本稿では、種々の水素貯蔵法の一つとして、多孔性物質を用いた技術に関し、最近の研究動向と筆者らの研究成果を紹介する。

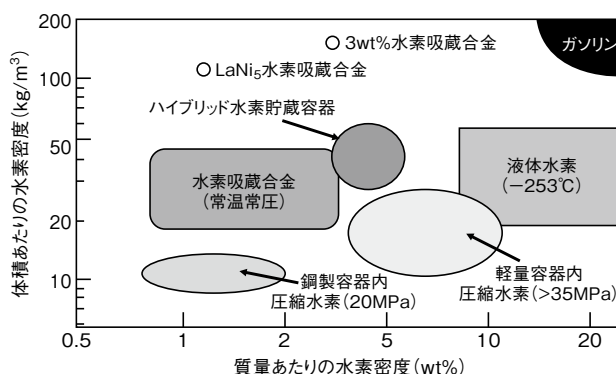


図1 種々の水素貯蔵システムの水素密度の比較 (ガソリンはエネルギー密度) (産業技術総合研究所ユビキタスエネルギー研究部門、栗山信宏氏、清林哲氏らの図を元に作成)

## 2. 多孔性材料への水素貯蔵<sup>4)</sup>

### 2.1 炭素系材料への水素貯蔵<sup>5)</sup>

水素を吸着する多孔性材料でまず注目された素材は炭素系材料であり、特にカーボンナノチューブへの吸着が脚光を浴びた。1997年に Dillon らによってシングルウォールカーボンナノチューブ (SWNT) に  $5 \sim 10$ wt% の水素が吸着されるとの報告がなされると、<sup>6)</sup> その後様々なカーボンナノチューブや類似材料による研究例が報告された。しかしながら、その後の追試実験や多くの研究者の結果より、カーボンナノチューブや関連化合物への水素の特異的に高い吸着には、実験上多くの不確かさがあることが認識され、<sup>7)</sup> 現在の研究対象は別の多孔性材料へと移行している。

### 2.2 金属錯体 (MOF) への水素貯蔵<sup>8)</sup>

水素を物理吸着で貯蔵するためには、比表面積が大きく細孔径が小さな多孔質材料が有利であることが示唆されている。<sup>7)</sup> 近年、3次元構造体を自在に構築できる金属

錯体類 (Metal-Organic-Framework; MOF) が注目され、様々な分野への応用が期待されている。MOF は比表面積が  $1,000\text{m}^2/\text{g}$  を超えるものも多く、近年は  $3,000\text{m}^2/\text{g}$  を超えるものも報告されている。多くの MOF の細孔径は  $1\text{nm}$  以下となるため、水素を含む気体分子の吸着剤としても優れている。O. Yaghi らは、ベンゼンジカルボン酸の亜鉛錯体からなる MOF が水素を良好に吸着することを報告した。<sup>9)</sup> 水素の吸着量は彼らの測定によると液体窒素温度 ( $-196^\circ\text{C}$ ) では  $4.5\text{wt}\%$  となり、常温でも  $20\text{bar}$  の加圧下ならば  $1\text{wt}\%$  の水素が吸着されるとしている。また最近、 $4,4',4''$ -[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]tribenzoate (BTE) と biphenyl-4,4'-dicarboxylate (BPDC) とからなる複合亜鉛錯体は、BET 比表面積が  $6,000\text{m}^2/\text{g}$  を越え、液体窒素温度、約  $50\text{bar}$  という条件下で  $8.6\text{wt}\%$  の水素を吸着すると報告している。<sup>10)</sup> このように MOF は、高表面積と小細孔径という水素吸着に有利な条件を兼ね備えている材料だけに、低温下や加圧下においては優れた水素貯蔵性能を有している。しかしながら、低温下で吸着された水素も常温常圧下になるとそのほとんどが脱着してしまい、材料外部の雰囲気は通常の大気となる条件下においては水素貯蔵材料としては機能し得ないと考えられる。実用的な水素貯蔵材料としては、少なくとも一度貯蔵した水素を、できる限り放出しないような性能が必須である。

この課題に対し、最近興味深い研究成果が報告され始めている。一般に液体窒素温度下での水素吸脱着等温線は、吸着と脱着とが同じコースをたどり、ヒステリシスを起こさないことが知られている。これは、圧力上昇と下降に伴う吸着と脱着のプロセスが十分に可逆的に起こるからである。そしてこの水素の吸脱着挙動は、上述のように圧力上昇で一度貯蔵した水素も圧力下降で容易に放出することに帰結する。一方、K.M.Thomas らは、 $\text{Ni}_2(4,4\text{-bipy})_3(\text{NO})_4$  錯体の液体窒素温度下 ( $-196^\circ\text{C}$ ) での水素吸脱着等温線に顕著な吸着と脱着間のヒステリシスが存在し、液体窒素温度で貯蔵された水素は昇温により放出され、 $-78^\circ\text{C}$  において完全に放出されると報告している。<sup>11-13)</sup> また M. Schröder らは、イオン交換能を持つ独自の MOF において対カチオンの大きさに注目し、イオン半径の小さいリチウムイオンと嵩高いイオンである piperazinium イオンの違いによる、液体窒素温度下での水素吸脱着等温線のヒステリシス挙動を比較した。その結果、リチウムイオンの場合は他の多孔性物質の場合と同様にヒステリシスは示さないが、piperazinium イオンへとイオン交換した MOF では、水素吸脱着等温線の吸脱着間に顕著なヒステリシスが観測されることを見いだした。<sup>14)</sup> この kinetic trapping によるヒステリシスは、MOF の細孔内に導入された水素が脱着する際、細孔内に存在する嵩高い piperazinium イオンにより拡散が抑制され、昇圧による吸着時と比べ、減圧による脱着が遅くなった効果によると考えられる (図 2)。これらの結果は大気中下での水素貯蔵を実現したとは言えないが、多孔性材料の細孔出口に水素の脱着を阻害す

る状態を作り出すことで、水素が細孔内に滞留され、結果として貯蔵できる可能性があることを示唆する興味深いものである。

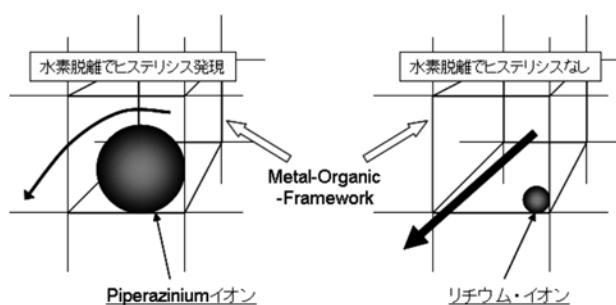


図 2 MOF の水素吸脱着等温線における吸着・脱着間のヒステリシス発現の概念図；Piperazinium イオンとリチウムイオンの効果

### 2.3 ゼオライトへの水素貯蔵<sup>15)</sup>

結晶性アルミノシリケートであるゼオライト類も代表的な多孔性材料である。比表面積が大きく、細孔径が小さいマイクロポーラス体 (細孔径が  $2\text{nm}$  以下の多孔性材料) であり、また加水分解等もほとんど受けない安定な材料であるため、実用的な水素貯蔵材料の有力な候補とも考えられる。ゼオライトは様々な化学反応の高活性な触媒でもあるため、種々の基質の吸脱着挙動、相互作用等も精力的に研究がなされ、水素に関しても多くの実験的・理論的な研究蓄積がある。これらの研究成果より、例えば、アルカリ金属、アルカリ土類金属あるいは銅イオンで置換したゼオライトは、水素とより強い相互作用を持つことが指摘されている。しかしながら、ゼオライト細孔中のイオン交換サイトの位置や配位構造も、ゼオライト表面と水素との相互作用に影響を及ぼすこともあり、ゼオライトへの水素吸着は必ずしも実効的な水素貯蔵技術とは見なされていないのが現状である。<sup>2)</sup> 一方、ゼオライト材料を調製する水熱合成を水素加圧下で行うことで、ゼオライトの構造ユニットであるケイ酸塩結晶内に水素が取り込まれることが報告されている。<sup>16)</sup> 水素貯蔵量は正十二面体のケイ酸塩 1 つあたりに 1 分子弱の水素が貯蔵されるが、その放出は  $800^\circ\text{C}$  以上にならないと起こらない。この水素貯蔵技術は、多孔性材料への物理吸着による貯蔵というより、包接水和物 (Clathrate hydrate) による貯蔵に近いと言えるだろう。メタンハイドレートや二酸化炭素のハイドレートは、新エネルギー開発や地球温暖化問題に関連して注目されているが、水素貯蔵においても、このような包接水和物に可能性があり、さらにゼオライトへの水素貯蔵の新しい手法が提示されたことになる。

2.4 細孔ゲーティングによるゼオライト細孔内への水素貯蔵  
安定な多孔性固体材料の細孔には明確な出入口が存在する。そして、この出入口に細孔を開閉できるゲーティン

グ機能を敷設することも可能である。筆者らは、メソポーラスシリカの約 3nm 程度の細孔に光照射や酸化還元作用により可逆的に開閉できるゲートを修飾することで、細孔内に充填された分子の材料外部への放出を任意に制御できることを見いだしている。<sup>17-19)</sup>メソポーラスシリカの場合、比較的大きな分子(例えば薬物分子)の放出制御は可能であるが、気体のような小分子の放出制御はできない。しかしながら、ゼオライトを用いれば気体分子の拡散制御が可能となるだろう。その初期の試みとして筆者らは、細孔内に窒素分子が進出できないほどにゼオライトの細孔出口を稠密に塞ぐ技術を研究した。<sup>20,21)</sup>用いたゼオライトはモルデナイト(細孔径:0.65×0.70nm、0.26×0.57nm)と ZSM-5 (0.56×0.53nm、0.55×0.51nm)であり、細孔閉塞用のゲート分子はモルデナイトや ZSM-5 の細孔を塞ぐことが可能な 1,4-bis (hydroxydimethylsilyl) benzene (図 3) である(分子モデルより大きさは、約 0.95×0.45nm)。細孔の閉塞状態は、液体窒素温度における窒素の吸着等温線を用いて評価した(図 4)。

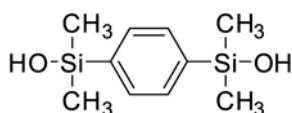


図 3 1,4-Bis (hydroxydimethylsilyl) benzene の分子構造

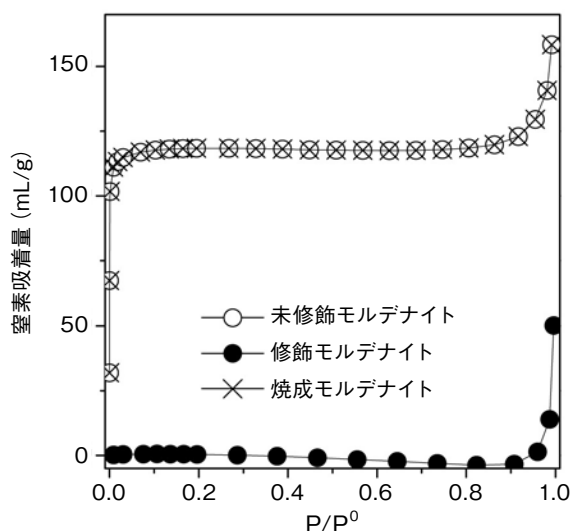


図 4 モルデナイトにゲート分子を修飾することによる窒素吸着等温線の変化

1,4-bis (hydroxydimethylsilyl) benzene をモルデナイト(プロトン型)に対し 10 wt% 含浸した後、120℃で 12 時間加熱処理を行い、その後修飾されていない過剰のゲート分子は十分な溶媒洗浄で取り除いた(修飾モルデナイト)。このモルデナイトを 500℃で 6 時間焼成することで細孔を塞いでいる有機置換基を除去した(焼成モルデナ

イト)。未修飾のモルデナイトはゼオライトに典型的な I 型等温線を示すが、ゲートとなるジシラン化合物を施した修飾モルデナイトは、窒素をほとんど吸着しなかった。一方、焼成後のモルデナイトの吸着等温線は修飾処理前の元のモルデナイトとほぼ一致している。プロトン型の ZSM-5 を用いた場合もモルデナイトと同様な結果であった。また、これらの処理の過程において、モルデナイトの結晶構造は全く変化していない。すなわち、修飾モルデナイトに観測された窒素吸着の顕著な減少は、細孔出口に修飾されたゲート分子が窒素の細孔内への進入を抑制したためであると解釈できる。モルデナイトの表面のほとんどは細孔内表面であるため、比表面積が著しく低下しているのもそのためである(表 1)。一方、焼成によって細孔を塞いでいる有機基が除去されると元の窒素吸着挙動が復活しているのは、細孔出口が開放されたことにより窒素が細孔内に再び進入できるようになったためと考えられる。修飾処理後においても細孔内部の構造はほとんど変化していないと考えられ、修飾モルデナイトの細孔内部には、修飾処理時の雰囲気である空気が封入されていると考えられる。

表 1 ゲート分子修飾によるモルデナイト細孔構造の変化

サンプル	比表面積(m <sup>2</sup> /g) <sup>注1)</sup>	細孔容積(mL/g) <sup>注2)</sup>
未修飾モルデナイト	513	0.206
修飾モルデナイト	3	<0.001
焼成モルデナイト	479	0.186

注 1: BET 比表面積、注 2: MP 細孔容積

ゲート分子による細孔閉塞を空気ではない雰囲気下で行えば、細孔閉塞後、細孔内には当該雰囲気の分子が封じ込められることとなるだろう。すなわち、細孔閉塞過程を加圧水素雰囲気下で行えば、加圧水素が細孔内に閉じ込められ、ゼオライト外部の雰囲気が通常の大気となっても細孔内部には加圧水素が封じ込められて貯蔵されると期待できる(図 5)。水素分子は窒素分子よりも小さいため(水素分子と窒素分子の kinetic diameter はそれぞれ 0.29nm、0.36nm である)、用いるゼオライトはより細孔の小さい ZSM-5 を用いることとし、1,4-bis (hydroxydimethylsilyl) benzene を含浸させ、耐圧容器内に粉体を充填し、内部の空気を置換した後、100 気圧の加圧水素雰囲気下 150℃で熱処理を行った。<sup>22)</sup>この処理の前後のサンプルの窒素吸脱着等温線は、上記の常圧空気中での加熱処理の場合と同様に、修飾前に見受けられた窒素の吸着は、含浸後加熱の修飾処理により完全に消失していた。すなわち、水素加圧下での修飾処理によっても、ZSM-5 の細孔は窒素分子が進出できないほどに閉塞していることになる。

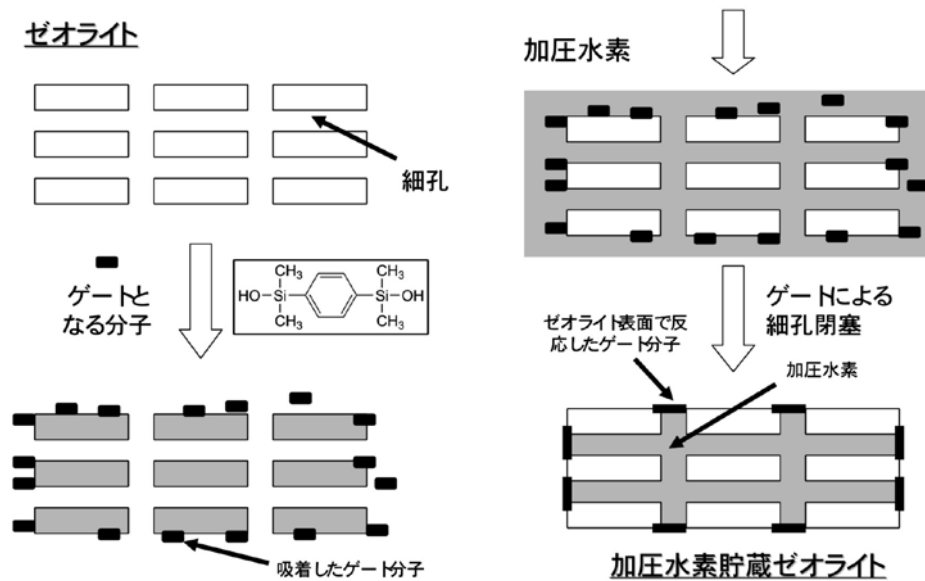


図5 細孔ゲーティングによるゼオライト細孔内への水素貯蔵の概念図

次に一連のサンプルの液体窒素温度における水素の吸脱着等温線を測定した(図6)。未修飾のZSM-5は、多くのゼオライトサンプルと同様に比較的多くの水素を圧力上昇とともに吸着し減圧とともに脱着した。この吸着と脱着の等温線間にはヒステリシスは観測されず、多くの多孔性材料と同様の挙動であった。ゲート分子である1,4-bis(hydroxydimethylsilyl)benzeneを含浸させたのみのサンプル(加熱処理前)の水素吸着量は、未修飾のものに比べ半分強に減少していた。単なる含浸によっても細孔内への水素進入が一定程度抑制されていることがわかった。また、吸着と脱着の等温線間に若干のヒステリシスが観測された。一方、150℃の熱処理後のサンプルにおける水素吸着量は、未修飾のものに比べ、約1/6に減少していた。このサンプルは加熱処理後に溶媒洗浄処理を受けており、ZSM-5に修飾されていないゲート分子は除去されている。すなわちこのサンプル中に存在するゲート分子は、ZSM-5表面に比較的強固な結合を形成していると思われる。また注目すべきことに、吸着と脱着間に明確なヒステリシスが認められ、水素の脱着は減圧を行ってもさほど起こらなかった。なお、これらの処理によるZSM-5の結晶構造に変化はない。以上の結果は、細孔内に導入される水素分子の量はゲート分子の修飾により著しく低下させられ、また導入された水素の細孔外への放出も顕著に抑制されていることを示している。修飾処理後に水素を吸着できなくなったZSM-5の細孔は、ゲート分子により閉塞されて水素はもはや進入できなくなったと考えることができ、この閉塞された細孔内には、修飾処理時の雰囲気である加圧水素が充填されている可能性がある。

この修飾サンプルをTG-MS解析し、質量数2のフラグメントの温度依存性を分析した。室温から温度を徐々に上げていくと、150℃付近より質量数2のフラグメントがベースラインから上昇を始め、300~500℃の間にピークと思

われるものが観測された。このような顕著なピークは、ヘリウム加圧下で同様の加熱処理を行ったサンプルでは見受けられておらず、温度上昇により水素が放出されたことを示唆している。このピークの全てが貯蔵され加熱により放出された水素とすると、貯蔵量は約0.2wt%となる。貯蔵量としては十分ではないが、大気雰囲気下に置かれたゼオライト材料から放出された水素でありゼオライト細孔内に貯蔵された水素と見なすことができ、実用性の高い水素貯蔵技術の可能性を拓いたと考えることができる。しかしながら、今回TG-MSで検出された質量数2のフラグメントが全て貯蔵された水素に由来するとは限らず(例えば、水素以外の物質の質量数2のフラグメントやゲート分子であるジシラン化合物の分解により生成した水素の可能性も除外できない)、さらに再現性においても課題を残している。今後は、この水素の放出挙動を詳細に解析する予定である。

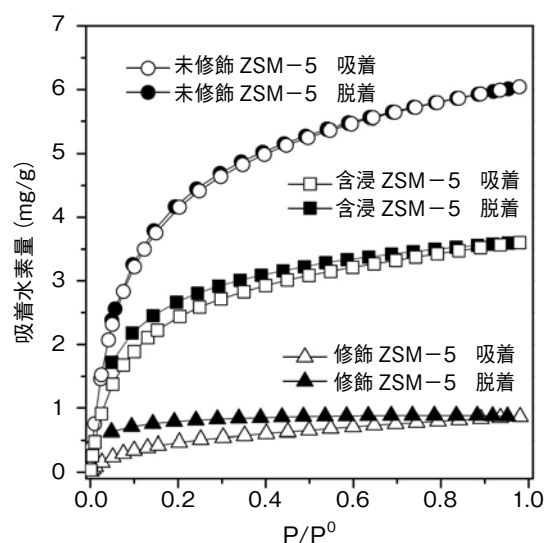


図6 ZSM-5にゲート分子を修飾することによる水素吸脱着等温線の変化

## 3. まとめと展望

水素は消費による排出物質が水だけであるという特異なクリーンエネルギーである一方、貯蔵性に多くの技術的課題が残る物質である。多孔性材料への水素貯蔵に関する研究成果は、再現性や実用性等に多くの課題はあるものの、水素貯蔵技術の新しい可能性を提示していることは確かである。近年の多孔性材料に関する研究の進展は急ピッチであり、その中から今までにはない性能を有する水素貯蔵材料が創出されるかもしれない。

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)

## — 参考文献 —

- 1) 清林哲;日本の科学者, 43, 648 (2008)
- 2) 田村英雄監修;水素吸蔵合金～基礎から最先端技術まで～, エヌ・ティー・エス, 1998年
- 3) 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
- 4) A.W.C. van den Berg, C.O.Areán, Chem. Commun., 668 (2008)
- 5) 丸山茂夫;応用物理, 71, 323 (2002)
- 6) A.C.Dillon, K.M.Jones, T.A.Bekkedahl, C.H.Kiang, D.S.Bethune, M.J.Heben, Nature, 386, 377 (1997)
- 7) 京谷隆;ポラス炭素の合成とエネルギー貯蔵材として利用, 「ナノサイエンスが作る多孔性材料」(北川進監修), シーエムシー出版, 2004年, p-210
- 8) M. Dincă, J. R. Long, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 6766 (2008)
- 9) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O' Keffe, O. M. Yaghi, Science, 300, 1127 (2003)
- 10) H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. Ö. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O' Keffe, J. Kim, O. M. Yaghi, Science, 329, 424 (2010)
- 11) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, Science, 306, 1012 (2004)
- 12) A. J. Fletcher, K. M. Thomas, M. J. Rosseinsky, J. Solid State Chem., 178, 2491 (2005)
- 13) K. M. Thomas, Catalysis Today, 120, 389 (2007)
- 14) S. Yang, X. Lin, A. J. Blake, G. S. Walker, P. Hubberstey, N. R. Champness, M. Schröder, Nature Chem., 1, 487 (2009)
- 15) J. Dong, X. H. Xu, Q. Zhao, J. Li, Int. J. Hydrogen Energy, 32, 4998 (2007)
- 16) A. W. C. van den Berg, P. P. Pescarmona, J. Schoonman, J. C. Jansen, Chemistry-Eur. J., 13, 3590 (2007)
- 17) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, Nature, 421, 350 (2003)
- 18) N. K. Mal, M. Fujiwara, Y. Tanaka, T. Taguchi, M. Matsukata, Chem. Mater., 15, 3385 (2003)
- 19) M. Fujiwara, S. Terashima, Y. Endo, K. Shiokawa, H. Ohue, Chem. Commun., 4635 (2006)
- 20) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, T. K. Moriuchi, Microporous Mesoporous Mater., 115, 556 (2008)
- 21) M. Fujiwara, T. Kitabayashi, K. Shiokawa, T. K. Moriuchi, Chem. Eng. J., 146, 520 (2009)
- 22) 未発表データ