

《様式B》

研究テーマ 「可逆的に水素分子を水素原子に解離する有機金属錯体の触媒活性を利用した水素貯蔵システムの開発」

研究責任者 所属機関名 愛知工業大学

官職又は役職 准教授

氏 名 糸井 弘行

メールアドレス itoi-hiroyuki@aitech.ac.jp

(平成 27 年度募集) 第 28 回 助成研究 完了報告書

1. 実施内容および成果ならびに今後予想される効果の概要

本研究の目的は、可逆的に水素分子を水素原子に解離する有機金属錯体の触媒作用を利用し、水素を原子として安全に貯蔵する新たな水素貯蔵システムを開発することである。水素は燃料電池などの電池システムをはじめとする我が国のエネルギー消費分野において、環境負荷の極めて低いグリーンエネルギーとして期待されている。しかし水素は圧縮しても液化しないため、燃料電池自動車などで用いられる水素貯蔵容器は高い安全性が求められるために重くて嵩高く、高コストである。現在研究されている水素貯蔵材料には水素吸蔵合金や化学水素化物、吸着系材料が挙げられる。水素吸蔵合金と化学水素化物は貯蔵量は高いが、水素を放出させるために加熱が必要であり、耐久性が低く寿命が短いという欠点がある。一方で吸着系材料は活性炭などの表面積の高い多孔質材料が用いられ、耐久性が高く水素を放出する際の加熱の必要が無いが、貯蔵量が低いという問題がある。吸着系材料の欠点は貯蔵量のみであるため、貯蔵量を増加させる試みの一つとしてスピルオーバーを利用した方法が近年盛んに研究されている。スピルオーバーとは、水素分子が白金などの金属ナノ粒子表面で解離吸着し、生成した水素原子が担体表面へ流れ出る現象である。したがって水素を分子としてではなく原子として貯蔵するため、分子運動に由来する圧力増加を抑制して安全に水素を蓄えることができる。さらに、スピルオーバー活性が高いと考えられている白金は高価であり水素貯蔵量もまだまだ小さいため、触媒活性の高い有機金属錯体がスピルオーバーに利用できれば金属 1 原子あたりの利用率も高くなり、大幅なコストの削減も期待できる。本研究を実現することで、水素を原子として貯蔵するために貯蔵容器の圧力増加を抑制することが可能となり、グリーンエネルギーとして注目が高まっている水素を安全かつ多量に蓄えることが期待できる。

本研究では、水素を可逆的に水素原子に解離する有機金属錯体である Vaska 錯体と

Wilkinson 錯体を多孔質炭素に吸着させた試料を合成し、3 MPa までの水素貯蔵特性を評価した。その結果、実用的な水素貯蔵量は実現できなかったものの、有機金属錯体による水素分子の解離に基づく水素貯蔵が示唆される結果を得ることができた。この結果は、有機金属錯体を利用した水素貯蔵システムの初めての報告であり、用いる多孔質炭素の種類や有機金属錯体の分子構造を制御することで、水素貯蔵量の更なる増加が期待できる成果を得ることができた。

2. 実施内容および成果の説明

(1) 実験

①試料の調製

本研究では、水素分子を水素原子に可逆的に解離する有機金属錯体として、Vaska 錯体 (図 1a) [1] と Wilkinson 錯体 (図 1b) [2] を用いた。また、これらの有機金属錯体を担持させる担体として、多孔性のカーボンブラックであるケッチェンブラック (カーボン ECP600JD) を使用した。ケッチェンブラックは、中空シェル状構造の粒子が数珠つながりになった多孔性のカーボンブラックであり (図 2)、カーボンブラックとしては極めて大きな表面積を有する。本研究で多孔質炭素担体としてケッチェンブラックを用いた理由は、図 1 に示すサイズの有機金属錯体の吸着が可能なメソ孔と呼ばれる 2~20 nm の細孔を有するのと、水素原子と相互作用しうる酸素の含有量が 0.25 wt% と極めて小さいために[3]、酸素の影響を排除して議論できるためである。

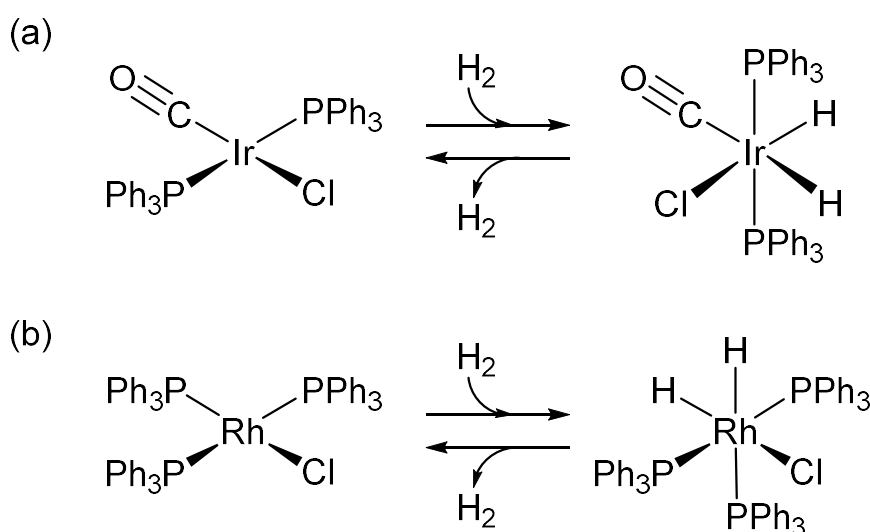


図 1 Vaska 錯体(a)と Wilkinson 錯体(b)の水素分子の解離反応

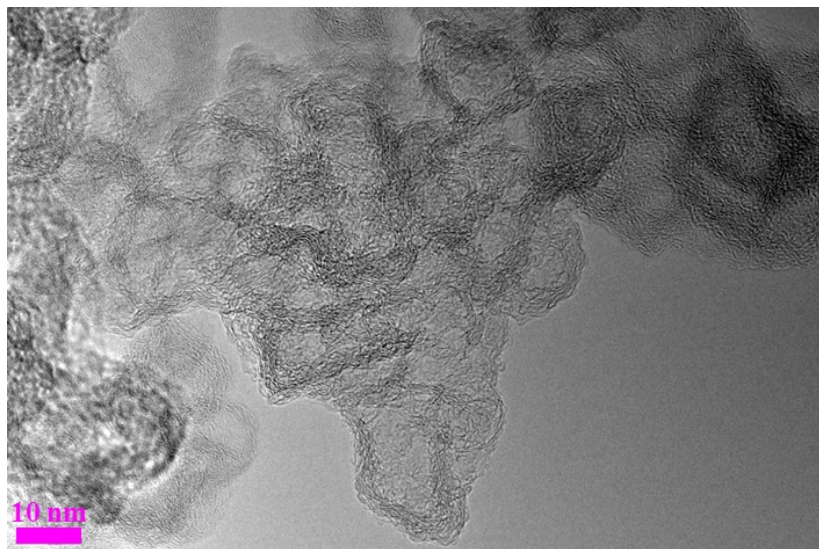


図2 ケッチェンブラック（カーボン ECP600JD）の TEM 写真

有機金属錯体をケッチェンブラックと複合化させるため、事前に 150 °C で 6 h の真空加熱乾燥をしたケッチェンブラック（600 mg）に、不活性ガス雰囲気下で超脱水ジクロロメタン（48 ml）に有機金属錯体を溶解させた溶液を減圧状態で含浸させて 24 h 攪拌させた。24 h 後、減圧下で溶媒を蒸発させ、さらにケッチェンブラックの細孔に吸着したジクロロメタンを除去するために 100 °C で 6 h の真空加熱乾燥を行った。合成に使用した有機金属錯体の量は、ケッチェンブラックの乾燥重量に対する有機金属錯体に含まれる金属重量が、Vaska 錯体の場合は 3 wt% または 6 wt%、Wilkinson 錯体の場合は 3 wt% になるように調整した。それぞれの試料の表記は、KB/Vaska (3%)、KB/Vaska (6%)、KB/Wilkinson (3%) と表記する。

②試料の評価

合成して得られた試料は、X 線回折（XRD）測定（XRD-6100、島津製作所）と -196°C における窒素吸脱着測定（ASAP 2020、Micrometrics）、25、50、80 °C における高圧水素吸脱着測定装置（BELSORP-HP-SPTN10、マイクロトラック・ベル(株)）により評価を行った。窒素吸脱着測定と高圧水素吸着測定では、吸着装置に試料をセットしてから、測定前に 100 °C で 6 h の真空加熱乾燥を行った。

(2) 結果および考察

①XRD 測定結果

図 3 に XRD 測定結果を示す。ケッチェンブラックは炭素の (002) と (10) 回折に起因するブロードなピークが 25°と 44°付近にそれぞれ確認できる。各試料の XRD パターンはケッチェンブラックの XRD パターンと類似しており、Vaska 錯体あるいは Wilkinson 錯体の結晶構造に由来するシャープなピークは確認できない。この結果は、吸着した錯体が凝集することなく多孔質炭素の細孔内部に吸着して高分散していることを示している[3-4]。錯体が凝集してしまうと、凝集物の内部の錯体が水素と接触できないために無駄となる恐れがある。しかし本研究では、表面積の大きなケッチェンブラックを使用しているために、錯体が高分散されたと考えられる。

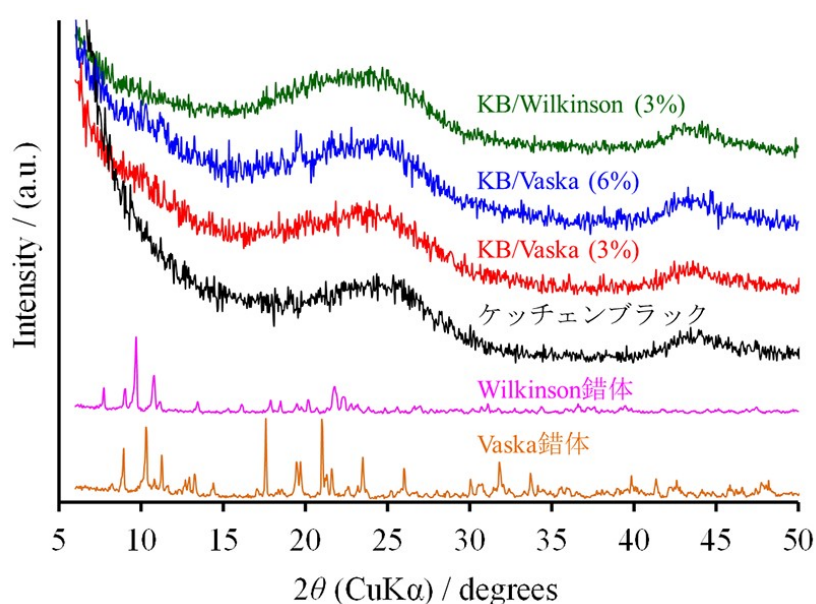


図 3 各試料の XRD パターン

②窒素吸脱着測定結果

図 4 に、各試料の窒素吸脱着等温線を示す。ケッチェンブラックは相対圧 (P/P_0) が 0.02 以下の低相対圧領域における窒素の吸着と、相対圧が 0.45~0.9 付近でのヒステリシスが確認できる。低相対圧付近での窒素吸着は 2 nm 以下のマイクロ孔と呼ばれる細孔によるものであり、ヒステリシスは 2~50 nm のメソ孔と呼ばれる細孔に起因するものである。一方で合成した試料はいずれも錯体の吸着に伴う細孔の閉塞により、BET 比表面積と細孔容積が減少していることが分かる (表 1)。

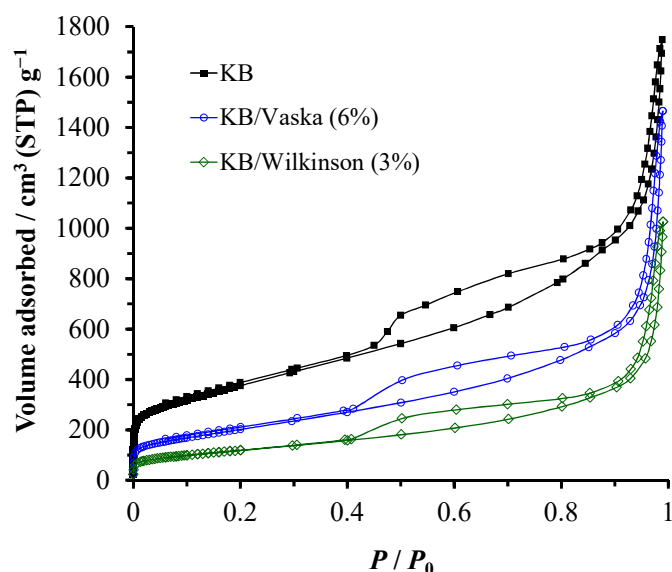


図 4 各試料の窒素吸脱着等温線

表 1 各試料の表面積と細孔容積

Samples	S_{BET}^a	全細孔容積 V_{total}^b	ミクロ孔容積 V_{micro}^c	メソ孔容積 V_{meso}^d
	(m^2/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)	(cm^3/g)
ケッチェンブラック	1340	1.72	0.48	1.24
KB/Vaska (6%)	730	0.95	0.26	0.69
KB/Wilkinson (3%)	430	0.75	0.15	0.60
白鷺 TC	1940	0.93	0.72	0.21

^a BET 比表面積 ($P/P_0 = 0.05-0.20$ の範囲で算出)

^b $P/P_0 = 0.96$ にて算出

^c DR (Dubinin-Radushkevich) 法にて $P/P_0 = 0.001-0.050$ で算出

^d $V_{\text{meso}} = V_{\text{total}} - V_{\text{micro}}$

③窒素吸脱着測定結果

図 5 に、各試料の 25、50、80 °C でそれぞれ 3 MPa まで測定した水素吸脱着等温線を示す。尚、図 5c のみ、測定セルを変更したために全体として吸着量が減少しているが、本研究では各温度における吸着量の相対値を比較することで、セルの依存性を排除して考察した。ケッチェンブラックの水素貯蔵は物理吸着によるものであり、物理吸着は温度が高いほど水素の分子運動が盛んになるため、吸着量が減少する一般的な物理吸着特性を示している (図 5a-c)。ケッチェンブラックの 25 °C における最大圧力での水素の最大吸着量に対し、50 °C と 80 °C における水素の最大吸着量は、セルが異なってもいずれも 78%、56%であった。また、水素の圧力増加に伴うケッチェンブラックの貯蔵した水素は、圧力の減少とともに放出され、圧力が 0 kPa では水素が完全に放出されていることが分かる。図 5a,b を比較すると、ケッチェンブラックに対して Vaska 錯体を吸着させた試料は水素吸着量が減少しており、Vaska 錯体の吸着量が大きい試料ほど減少していることが分かる。この結果は、Vaska 錯体の吸着量の増加と共に細孔容積の減少に伴う表面積の低下によって説明できる。Vaska 錯体を吸着させた試料の特徴は、

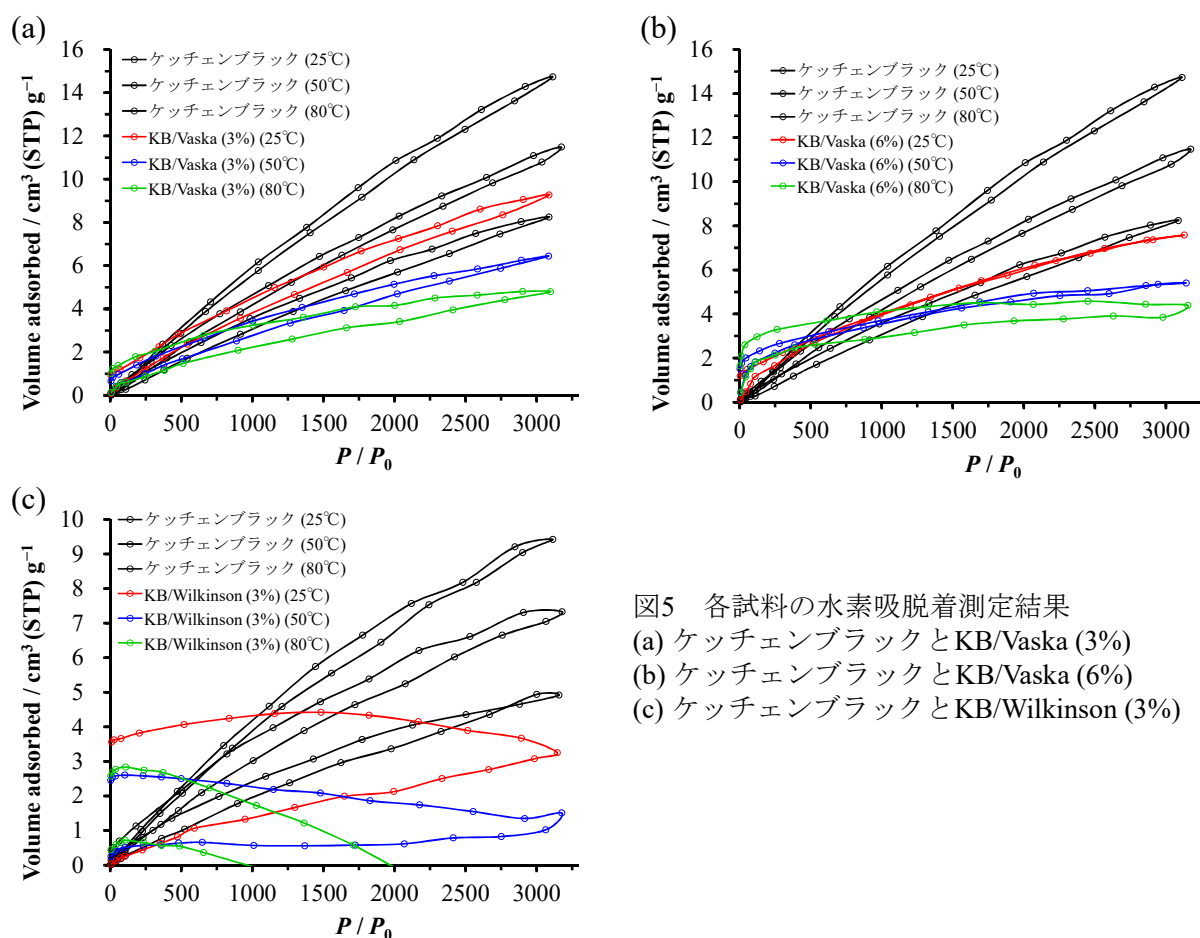


図5 各試料の水素吸脱着測定結果
 (a) ケッチエンブラックとKB/Vaska (3%)
 (b) ケッチエンブラックとKB/Vaska (6%)
 (c) ケッチエンブラックとKB/Wilkinson (3%)

貯蔵した水素が完全に放出されないことであることが分かる。この結果は、Vaska 錯体に水素が解離吸着したことを示唆しており、Vaska 錯体の吸着量の多い KB/Vaska (6%) では放出されない水素の量がさらに多い。この現象は KB/Wilkinson (3%) では特に顕著であり、圧力を減少させても水素は脱着せず、むしろ水素が吸着され続けており、水素との特異的な相互作用が確認できる。この結果は、Wilkinson 錯体に解離吸着した水素原子が、ケッチエンブラックにスピルオーバーしていることが示唆している。以上の結果から、水素を解離吸着する有機金属錯体によってスピルオーバーが起こることが示され、多孔質炭素担体の種類や錯体の担持量の最適化を行うことで、今後さらに多くの水素貯蔵量が期待できる成果を得ることができた。

【参考文献】

- [1] J. Matthes, T. Pery, S. Grundemann, G. Buntkowsky, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, H. H. Limbach, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 8366-8367.
- [2] P. Meakin, J. P. Jesson, C. A. Tolman, *Journal of the American Chemical Society* **1972**, *94*, 3240-3242.
- [3] H. Itoi, H. Nishihara, S. Kobayashi, S. Ittisanronnachai, T. Ishii, R. Berenguer, M. Ito, D. Matsumura, T. Kyotani, *The Journal of Physical Chemistry C* **2017**, *121*, 7892-7902.
- [4] H. Itoi, Y. Yasue, K. Suda, S. Katoh, H. Hasegawa, S. Hayashi, M. Mitsuoka, H. Iwata, Y. Ohzawa, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2017**, *5*, 556-562.