

令和 5 年 6 月 29 日現在

機関番号：31103

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2022

課題番号：20K15323

研究課題名（和文）自己組織化単分子膜を利用した電極修飾型有機ハイドライド法の開発

研究課題名（英文）Development of a new organic hydride method using an electrode modified hydrogen storage material

研究代表者

片山 裕美（Katayama, Yumi）

八戸工業大学・工学部・講師

研究者番号：30823661

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、日本国内では水素社会実現に向けて、有機ハイドライド法を用いた芳香族化合物に水素を貯蔵する技術の開発が行われている。本研究では、電極上に水素貯蔵材料を修飾する新規水素貯蔵システムの開発を目指し、水素貯蔵材料の選定および電気化学特性について比較を行った。検討した化合物の中でフェニルエタンチオールは、Au-Sの還元脱離電位からSAM膜の安定性が高いことが明らかとなった。また、硫酸水溶液中で電解後、再度SAM膜の還元脱離電位を測定すると、高電位側へシフトしておりSAM膜の構造変化が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、すでに水素貯蔵物質として利用されているトルエンやナフタレンを基本骨格とした自己組織化単分子膜（SAM膜）を修飾し、SAM膜の安定性の評価や電解前後の構造変化の予測を行った。現行技術であるトルエンを利用した有機ハイドライド法は、プラント規模で実用化されているが、本技術では電極表面上に水素貯蔵物質を修飾することでワンポット化が可能となり、より装置の簡易化が見込まれる。

研究成果の概要（英文）：Recently, organic hydride method has been developed for realization of a hydrogen society. We have developed a new electrochemical organic hydride method using an electrode modified with a hydrogen storage material. In this research, aromatic thiol compounds were used as a hydrogen storage material. It was found that self-assembled monolayers of phenyl ethanethiol have high stability because of lower Au-S reductive desorption potential.

研究分野：環境化学

キーワード：有機ハイドライド法 自己組織化単分子膜 水素貯蔵

1. 研究開始当初の背景

近年、化石燃料や原子力エネルギーの代替として太陽光エネルギーなどの自然エネルギーやバイオマスエネルギーなど様々な代替燃料が開発されており、その中でも水素エネルギーは、排出物が水のみであるクリーンな燃料として注目されている。日本国内では、水素をエネルギーとして利用する“水素社会”を目指し、大幅な省エネルギーや環境負荷低減に大きく貢献する動きとして2014年に「エネルギー基本計画」が閣議決定された。そのような中、課題となるのは水素の安定的な供給に向けた貯蔵・輸送技術の開発である。現在、水素を高圧ガスや液化水素の形で運搬する方法が広く活用されているが、高コストであることや高圧ガス保安法等の法規への対応が必要であるため、効率的な水素貯蔵技術の開発が求められている。そこで、水素貯蔵技術として金属固体内に貯蔵する水素貯蔵合金の開発や芳香族化合物、アミン、または、アルコールなどの有機化合物に水素を貯蔵する“有機ハイドライド法”の開発が検討されてきた。前者は、高い吸蔵密度を達成することができるが、重量が重く水素脆化により長期使用が困難であることが課題である。後者は、前者のデメリットを解決することができ現在のインフラを活用できることとして実用化が期待されているものの、加水素反応および脱水素反応には厳しい反応条件が必要となる。

加水素反応や脱水素反応は自発的に進行しづらいため、触媒反応や電気化学的反応が用いられる。触媒反応においては、10 MPa 程度の高圧、200 °C 程度の高い温度など厳しい反応条件が必要とされる。例えば、白金系触媒を用いた場合、ジシクロヘキシルをピフェニルへ脱水素化するためには320 °C もの熱が必要になる (A.N.Kalenchuk, 2018)。一方、電気化学反応は、常圧・常温下でも通常の有機化学反応の熱エネルギーに比べて非常に高いポテンシャルエネルギーを有するため、触媒反応と比較して温和な条件下での反応が可能である。しかしながら、拡散律速により反応効率が低下すること、不純物や夾雑物により副反応や電極不活化に影響があること、加えて、水素貯蔵材料溶液(有機系)と水系電解液との間に隔膜が必要であり電子やイオン授受を効率的に移動可能な隔膜の開発が必要不可欠である。そのため、上述のデメリットを解決可能な電気化学的有機ハイドライド法が開発が求められている。

当該研究者は、上述の課題点を解決すべく有機化合物修飾電極を用いた電気化学的有機ハイドライド法を開発を行っている。本法は、反応条件が比較的温和な電気化学反応で進行させ、さらに、水素貯蔵材料を自己組織化単分子膜(SAMs膜)として電極上に修飾することから、拡散律速にとらわれることなく常に効率を維持したまま電極表面で反応を進行させることが可能とされる。SAMs膜はバイオセンサー分野では抗体などを固定化するためのスペーサーとして幅広く活用されている有機分子膜であるが、本研究ではSAMs膜技術を水素貯蔵技術に応用し、電極に膜構成分子として水素貯蔵材料(芳香環、アミン、ヒドロキシ基など)を修飾することで反応の効率化を目指す。従来の電気化学的有機ハイドライド法は、水素貯蔵材料である有機層と水素源となる水層を、隔膜で区切る必要があるため膜間の水素イオンおよび電子移動の効率化が課題であり、さらに拡散律速により徐々に反応効率が低下する。一方、本法は水素貯蔵材料を電極に修飾することによりワンポットで常に電極表面付近での反応が可能になるため高効率化が見込まれる。

2. 研究の目的

本研究は、「水素貯蔵物質を電極上に被覆することによりワンポットかつ完全水系ダイレクト水素化技術を開発」し、従来技術にはないバッチ式の水素化・脱水素化システムの構築を目指す。本技術は、すでに多くの検討がなされている TL⇌MCH の有機ハイドライド法を基本とし、芳香族チオール化合物を電極に修飾することでワンポット化を可能とする(図1)。

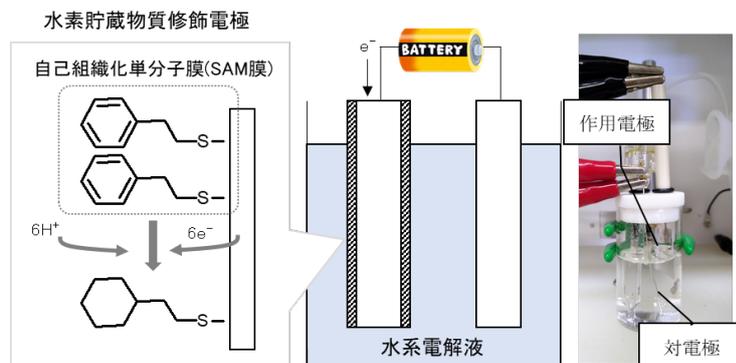


図1 開発を目指すワンポット水素貯蔵システム

本手法の基本原理を以下に示す。

- (1) 電極上にトルエンを基本骨格とした芳香族チオール化合物（例フェニルエタンチオール等）を自己組織化単分子膜（SAM 膜）として修飾する。
- (2) 酸性水溶液中で電解水素化反応を行う。トルエンを利用した場合と同様に 1 分子当たり 3 mol 分の H_2 を貯蔵することが可能（電力供給は再エネルギーを想定）。

本研究では、①電子移動を妨げにくい SAM 膜の膜厚の検討、②芳香族チオール化合物の種類と SAM 膜の修飾分子数の比較、③水素化電解前後の SAM 膜還元脱離電位の比較について検討した。

3. 研究の方法

金プレート電極をピラニア液（硫酸：過酸化水素水 = 3 : 1）で洗浄後、蒸留水および蒸留エタノールで濯いだ。10 mM チオール化合物溶液に洗浄した金プレート電極を浸漬させ、自己組織化単分子膜（SAM 膜）を修飾させた。SAM 膜修飾電極を作用電極、白金ワイヤーを対電極、Ag/AgCl または可逆水素電極（RHE）を参照電極とし、電気化学測定（楙EC フロンティア）を行った。電解液は、0.1M 水酸化ナトリウム水溶液（SAM 膜の還元脱離電位を測定）、および、1 M 硫酸水溶液（SAM 膜の水素化）を使用した。

4. 研究成果

図 2 は、金電極にブタンチオール、ペンタンチオール、ヘキサンチオール、または、ヘプタンチオールを修飾し、可逆的な酸化還元応答をするフェロシアン化カリウムの CV ボルタモグラムを示す。水素貯蔵能を有する芳香環と金電極をつなぐアルキル鎖長は疎水性を有するため、鎖長が長くなるほど安定した膜を形成できる一方で、電子授受を阻害する。よって、効率的に反応を進行することが可能なアルキル鎖長の探索を検討した。未修飾電極の場合、酸化電流が約 $900 \mu A$ 、酸化還元電位差が 300 mV であったのに対し、化合物種に関わらず SAM 膜を修飾すると酸化還元電流が低下する傾向が見られた。疎水性化合物を修飾したことで、親水性のフェロシアン化物イオンが電極表面に接近されにくいことが原因だと考えられる。特に、アルキル鎖長 6 以上（ヘキサンチオールおよびヘプタンチオール）になると酸化還元ピーク幅が大きくなり、電子授受が阻害される影響が大きいことから、アルキル鎖長は 5 以下が良いと考えられる。

図 3 は、水素貯蔵化合物としてベンゼンチオール、フェニルエタンチオール、ナフタレンチオールを金電極上に修飾した SAM 膜の還元脱離波を示す。膜厚の検討からアルキル鎖長が 5 以下に抑える必要があることが明らかとなった。そこで、現行技術の有機ヒドライド法で使用されているトルエンやナフタレンを基本骨格として、今回の検討ではベンゼンチオール、フェニルエタンチオール、および、ナフタレンチオールを選定し、まずは、それぞれの SAM 膜種の還元脱離波を比較した。図 3 より、SAM 膜の構造によって脱離電位が異なるものとなった。ベンゼンチオールとフェニルエタンチオールを比較すると、フェニルエタンチオールの方が低電位側に脱離ピークがあることから、芳香環と電極の間にアルキル鎖があることにより安定性が増していることが示唆された。これは、表 1 のピーク電気量から算出した SAM 膜の修飾分子数からも同様に考えられ、フェニルエタンチオールの方が多くの分子が修飾している結果となった。次に、ベンゼンチオールとナフタレンチオールを比較すると、多環構造を有

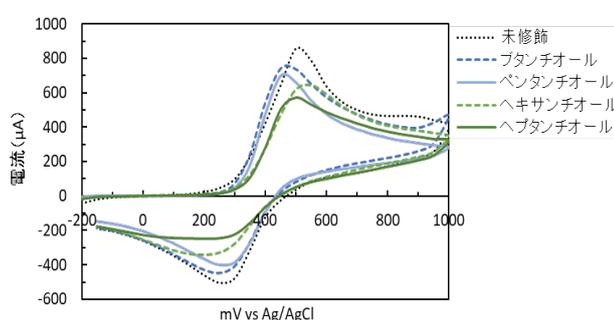


図 2 アルカンチオール修飾金電極を用いた 1 mM フェロシアン化カリウムの CV ボルタモグラム

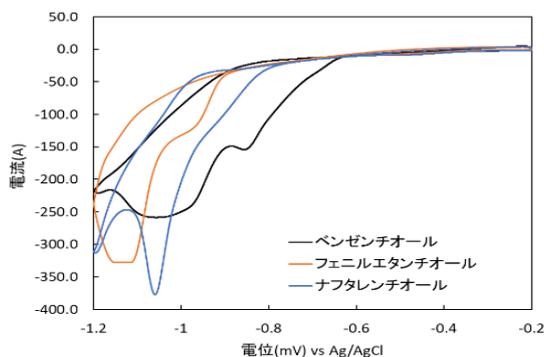


図 3 化合物種が異なる SAM 膜の還元脱離波の比較

表 1 SAM 膜の修飾分子数

SAM 膜種	修飾分子数 (個/cm ²)
ベンゼンチオール	3.8×10^{14}
フェニルエタンチオール	4.0×10^{14}
ナフタレンチオール	3.6×10^{14}

ベンゼンチオールとフェニルエタンチオールを比較すると、フェニルエタンチオールの方が低電位側に脱離ピークがあることから、芳香環と電極の間にアルキル鎖があることにより安定性が増していることが示唆された。これは、表 1 のピーク電気量から算出した SAM 膜の修飾分子数からも同様に考えられ、フェニルエタンチオールの方が多くの分子が修飾している結果となった。次に、ベンゼンチオールとナフタレンチオールを比較すると、多環構造を有

するナフタレンチオールの方が、低電位側に脱離ピークが見られた。多環構造により共役構造が広がったため、隣接する分子と相互作用が高まったことから SAM 膜の安定性が増していると考えられる。しかしながら、ナフタレンチオール SAM 膜は、他の2種よりも末端構造が大きいため、修飾分子数が少ない結果となった。

図4は、フェニルエタンチオール修飾電極を用いて、硫酸水溶液下で掃引前後の SAM 膜還元脱離波の比較を示している。フェニルエタンチオール SAM 膜を水素化させるため、硫酸水溶液中での掃引後、アルカリ水溶液中で SAM 膜の還元脱離波を測定した。図4より、硫酸掃引前後で SAM 膜還元脱離電位が、-1.1V から -0.8V へと高電位側へシフトして

いることが明らかとなった。還元脱離ピークは、アルキル鎖長の長さや化学構造によって電位が変化し、膜の安定性が高いほど低電位側へピークが現れる。高電位側へシフトするということは、芳香環の一部が変化し、共役構造による相互作用が弱まったためだと考えられる。しかしながら、正味 SAM 膜がどのような構造に変化したのか明らかとなっていないため、今後、定性分析を進めていきたい。

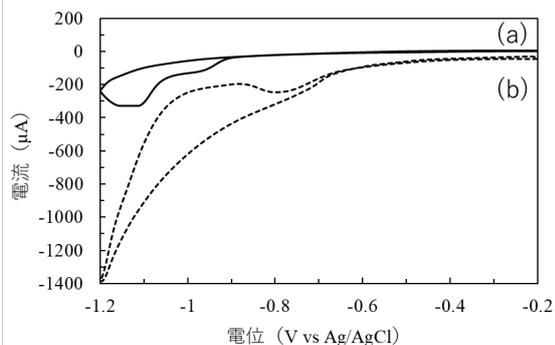


図4 硫酸水溶液下で掃引前後のフェニルエタンチオール SAM 膜還元脱離波の比較 (a) 掃引前、(b) 掃引後

以上

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 片山裕美, 三苦好治
2. 発表標題 水素貯蔵材料の役割をもつ自己組織化単分子膜の酸化還元挙動の比較
3. 学会等名 第102回日本化学会春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 水素貯蔵構造、水素貯蔵材料修飾電極、水素貯蔵システム、および有機ハイドライド製造方法	発明者 片山 裕美	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-001503	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------