

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 5 日現在

機関番号：11101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26870663

研究課題名(和文) 共役系高分子材料と金属水素化物からなる新規水素吸蔵材料の創製

研究課題名(英文) Development of novel hydrogen storage materials composed of conjugated macromolecules and metal hydrides

研究代表者

吉田 暁弘 (Yoshida, Akihiro)

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・准教授

研究者番号：30514434

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)：軽金属の水素化物は高い水素貯蔵容量を持つことから、水素貯蔵媒体として注目される材料である。しかし、水素吸放出の条件が過酷であることが実用化の妨げとなってきた。本研究では、ポリアセチレンやポリパラフェニレン、ポリアニリンといった共役系炭素材料と水素化リチウムを複合化することで、金属水素化物単独よりも水素放出温度を大幅に低温化させることに成功した。さらに、各種分析の結果から、これらの材料における低温での水素放出メカニズムを明らかとした。

研究成果の概要(英文)：Metal hydrides of light metallic elements are attractive for hydrogen storage materials due to its high storage capacity of hydrogen. However, its requirement of severe conditions for hydrogen storage and release prevents practical application of those materials. In this research, it was succeeded to release hydrogen from LiH at significantly lower temperature by composing conjugated macromolecules. Moreover, the hydrogen release mechanisms on the composites of LiH and macromolecules were revealed by utilizing spectroscopic and isotopic experiments.

研究分野：触媒化学

キーワード：水素吸蔵材料 金属水素化物 共役系高分子材料 有機無機複合材料

1. 研究開始当初の背景

(1) 水素エネルギー

人類のエネルギー消費量は増大の一途を辿っており、それに伴う環境・エネルギー問題は人類が豊かな暮らしを維持する上で解決しなければいけない重大な課題である。また、我が国に目を向けても、震災に伴う原発の停止以降、一次エネルギーの化石資源への依存度が上昇しており、国家戦略上の大きな問題となっている。これらの諸問題を解決するためには、新たなエネルギーシステムを構築することが必要である。

水素は水、バイオマス、石油、天然ガスといったあらゆる物質中に普遍的に含まれており、光、熱、電気といった様々なエネルギーを加えることで製造可能である。一方で、水素は電気、熱、化学エネルギーへと容易に変換できることからエネルギー媒体として極めて優れた物質である。また、これらのエネルギー変換時の副生成物は水のみという利点も有する。したがって、効率的な水素製造と水素貯蔵を組み合わせれば、再生可能エネルギー由来の変動の大きい光、熱、電気エネルギーの効率的な貯蔵や移送、あるいは二酸化炭素発生源の集約が可能となり、エネルギー源の多様化や二酸化炭素排出量の削減への有効な対策となる。しかし、水素は常温常圧では気体であり、特に体積当たりのエネルギー貯蔵密度が著しく低いため、水素の高密度貯蔵技術は水素のエネルギー貯蔵媒体としての普及におけるキーテクノロジーと考えられる。

(2) 水素貯蔵法の現状

現在では、軽量高強度で、しかも水素脆化に耐え得る材料の開発により水素の高圧貯蔵(40~70 MPa)が実現されているが、高圧を発生させる際のエネルギー損失や、万一のタンク破損時の高圧水素漏洩の危険性についての課題が残されている。一方で、大掛かりな耐圧容器を使用することなく、通常は安定な化合物として水素を貯蔵しておき、必要に応じて加熱により水素を取り出し、逆に微加圧により簡単に再水素化可能な材料も有用な水素の貯蔵手段である。米国エネルギー省(DOE)による水素貯蔵材料の開発指針では、5.5wt%以上の水素貯蔵密度の実現が求められており、不飽和結合を有する炭化水素やB, Li, Mg, Al等の軽金属の水素化物がこの要求を満たす水素貯蔵媒体となり得る。しかし、これらの軽金属水素化物は単独では水素吸蔵あるいは水素貯蔵のどちらか、あるいは両方の過程に速度論的、熱力学的な制約を抱えており、水素吸放出に過酷な条件が必要となるため実用化が進んでいないのが現状である。例えば、LiHから1 atm以上の平衡圧で水素を放出させるためには、900°C近い高温が必要である。一方で、AlH₃の場合は再水素化が困難であり、再水素化にGPaオーダーの水素圧が必要である。微量の酸素により表

面に形成されるAl₂O₃の薄膜により、水素化が著しく阻害されることも知られている。450°C程度で水素を放出し、3 MPa程度の圧力で再水素化可能なMgH₂は前の二者に比べてより有望な材料ではあるが、実用温度での水素吸放出速度が低い。これらの材料の水素吸放出特性は、添加物により改善可能である。例えば、LiHの場合は水素放出時における化学ポテンシャルが高い金属Liの生成が熱力学的な制約となるため、これをLi_nSiやLi_nGe等の合金として安定化することで450°Cまで水素放出温度を低温化することが可能である。一方でMgH₂の場合は、単独では水素吸放出時における水素分子の解離能や生成能に乏しいことがスムーズな水素吸放出の妨げとなっており、水素分子の活性化能を持つ遷移金属元素が触媒となることが知られている。特に、0.5~5 wt%程度のNbを添加した試料では水素吸放出が著しく促進され、室温下1 MPaの水素圧によって15秒で水素化され、300°Cにおいて90秒で水素放出が完了する。これは、MgH₂中に固溶したNbH_xが水素吸放出サイトとして機能するためと推測されている。しかし、依然として熱力学的な制約により水素放出温度が高いことが欠点となっている。

2. 研究の目的

前項で述べた通り、水素をエネルギー貯蔵媒体として実社会で広く普及させるためには、高密度で効率的に水素を貯蔵するための技術が必要となる。軽金属の水素化物は実用化水準の水素貯蔵容量を持ちながらも、その水素吸放出条件が過酷であることから、高圧貯蔵や有機ハイドライドといった他の水素貯蔵法・媒体に実用化が先行されているのが現状である。そこで、このような状況に一石を投じるべく、報告者らはこれらの金属水素化物の水素吸放出を促進する材料群を探索したところ、共役系高分子の一種であるポリアセチレンの添加が有効であることを見いだした。本研究では、金属水素化物の中で最も非常に高い水素吸蔵容量を持つ水素化リチウム(水素貯蔵理論容量12.7 wt%)と共役系高分子を複合化した際にどのようなメカニズムで水素吸放出の低温化が起こるのか、あるいはどのような構造の共役系高分子が水素吸放出の促進に有効であるか、について検討を行った。

3. 研究の方法

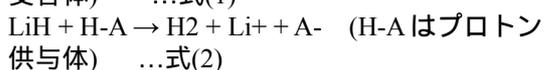
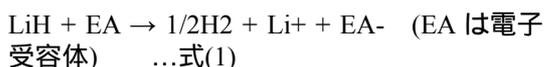
LiHと各種共役系高分子は、遊星ボールミルを用いて混合することで複合化した。子9の際、高分子とリチウムの組成はLi:C = 1:2もしくは1:1のモル比とした。調整した試料は、He気流下で昇温脱離測定(TPD測定)を行い、水素放出量と水素放出温度の検討を行った。TPD後の試料については、3 MPaの水素雰囲気下、250°Cで12時間の水素化を行い、再度TPD測定を行うことで繰り返し特性の

検討を行った。また、水素吸放出前後の試料について、拡散反射 IR 測定、固体 ^{13}C NMR 測定、ラマン測定、電気伝導度測定を行い、水素吸放出機構を検討した。

4. 研究成果

(1) 水素化リチウムにおける水素吸放出低温化に対するアプローチ

水素化リチウムは毒性の高いベリリウムを除く金属水素化物中で最大の重量当たり水素吸蔵量を持つ化合物であるが、水素放出に非常に高い温度を要するのが難点である。これは、水素放出時にヒドリド上の電子をリチウムイオンへと移行させ、ケミカルポテンシャルが高い金属リチウムを生成させる過程が極めて吸熱的であることに起因する。つまり、金属リチウムの生成を回避すれば、熱力学的パラメータが改善され、より低温で水素を放出させられる可能性がある。例えば、背景の項で示した Si や Ge の添加によるリチウムの合金化もこれに該当する。筆者らは、合金化とは異なるアプローチとして、リチウムイオンを水素放出後もリチウムイオンとして保持できる反応系を検討した。具体的には、i) ヒドリド上の電子をリチウムイオンの代わりに受容する物質を添加する(式(1))、ii) プロトン供与体となる材料を添加しヒドリドとプロトンを反応させる(式(2))という二つの反応系が想定された。



しかしながら、水素吸蔵材料として重要な重量当たりの水素吸放出容量を極力損ねないために、添加物として適用可能な化合物は軽元素からなる物質である必要があり、なおかつ水素吸放出時の加熱条件下でも安定で揮発せず、活性な水素化リチウムと好ましくない反応を起こさない物質に限定される。このような厳しい制約のもとに、筆者らは共役系を持った炭素材料あるいは炭化水素高分子をターゲットとして、これらの材料を水素化リチウムと複合化した際の水素吸放出特性を検討してきた。以下にその成果を述べる。

(2) 水素化リチウム-ポリアセチレン複合材料(LiH-PA)の水素吸放出特性

最も単純な共役系高分子であるポリアセチレン(PA)は CH 基が一直線状に連結された構造を有しており、導電性高分子としての性質の発見により 2000 年に白川英樹先生がノーベル化学賞を受賞したことで一躍有名となった物質である。ポリアセチレンに導電性を付与するためには、共役系を構成する π 軌道上の電子を奪うか、 π 軌道上に電子を付与することにより伝導を担うキャリアーを生成させる必要がある。このことは、ポリア

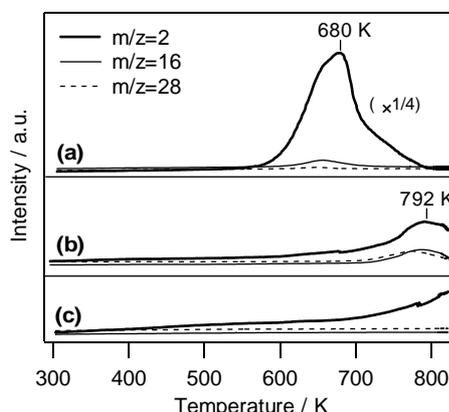
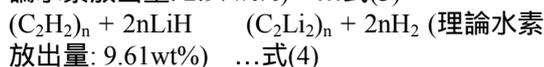
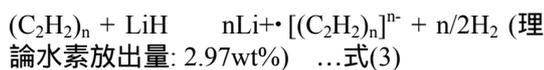


図1. LiH-PA 複合体の TPD プロファイル (a) LiH-PA 複合体、(b) ポリアセチレン単独、(c) LiH 単独.)

セチレンの共役系が電子受容体として働く可能性を示唆するものであり、筆者らはこの性質に着目した。

PA と LiH を CH:Li = 1:1 のモル比となるようにボールミリングで混合して得た LiH-PA 複合体をヘリウム気流中で昇温したところ、500 K 付近から質量分析器上で水素に対応する $m/z = 2$ の信号強度が増大し、823 K までの水素放出量は 7.7wt% に達した(図 1)。一方、PA のみを加熱した場合は 723 K 以降に $m/z = 2$ と同時に $m/z = 16, 28$ の信号強度が増大し、ポリアセチレンの分解によりメタンやエチレンが放出されることが示唆された。LiH-PA 複合体では、 $m/z = 16, 28$ のシグナルはほとんど観測されなかった。これらの結果より、LiH-PA 複合体が加熱によりポリアセチレン鎖の分解を伴わずに水素を放出することが明らかとなり、新たな水素吸蔵材料となる可能性が示唆された。そこで、LiH-PA 複合体における可逆的水素吸放出について検討したところ、573 K で水素放出を行った後、水素圧 3.0 MPa、523 K で再水素化した試料が可逆的に水素を放出することを見出した。本条件では、1 サイクル目に 2.7 wt% の水素放出が観測され、その後、サイクルを重ねても水素放出量はほとんど低下しなかった。なお、水素放出量の増大を狙い 623 K での水素放出を行ったところ、その後の試料はほとんど水素を吸放出しないことが明らかとなった。これは、高温での水素放出に伴って試料上で不可逆な反応が進行することを示す。

ポリアセチレンと LiH の複合体の水素吸放出機構について、次の 2 種類の反応が推測された。



式(3)は LiH の H-の電子が $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$ に移動することにより水素が生成する機構、式(4)はポリアセチレン中の水素原子と LiH の H が反応す

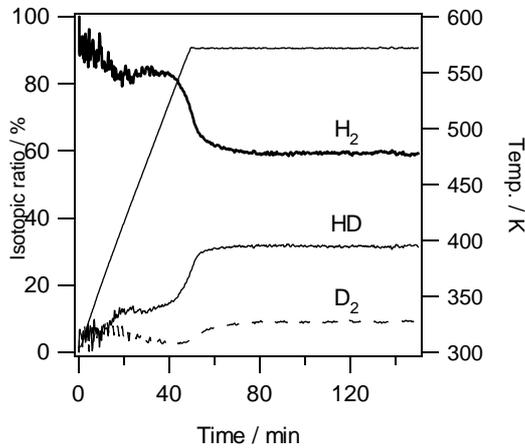


図 2. LiH-重水素化 PA 複合体の水素同位体放出プロファイル.

ることにより水素が生成する機構で、それぞれ前項の式(1), (2)に対応している。水素吸放出の進行がどちらの機構によるものかを検討するため、重水素化したポリアセチレン(C_2D_2)_nとLiHの複合体の水素放出を行った。上記の式(3), (4)の反応において(C_2D_2)_nを用いると、式(3)の機構ではH₂、式(4)の機構ではHDが生成すると考えられる。TPD測定において放出された水素の同位体比を図2に示す。573 Kにおける主生成物がH₂であったことから主に式(3)の機構により水素が吸放出されることが推測された。電子ドープされたポリアセチレンに対応するバンドがラマン分光測定により観測されたこと、ならびに水素吸放出に伴う3桁にも及ぶ電気伝導度の変化も式(3)による水素吸放出の進行を示唆するものであった。このように、LiHを共役系高分子であるPAと複合化することで、LiH単独では極めて高温を要する水素放出が573 Kで進行することを明らかとした。この際、LiHのヒドリドの電子がPA上へと電荷移動することから、冒頭に述べた式(1)に示す反応が実際に進行し、これによって水素放出の低温化が可能であることが実証された。

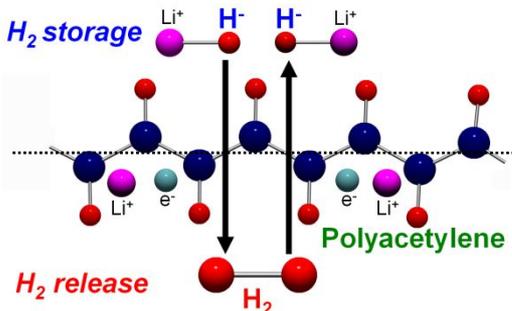


図 3. 水素化リチウム/ポリアセチレン複合材料における水素吸放出機構.

(3) 水素化リチウム-ポリパラフェニレン複合材料(LiH-PPP)の水素吸放出特性

続いて、PA同様の共役系炭化水素高分子であるポリパラフェニレン(PPP)についてもLiHとの複合体とし、高分子構造の差異によ

る水素放出特性の影響を検討した。ポリパラフェニレンは、ベンゼン環がパラ位で連結された構造のポリマーで、繰り返し単位であるベンゼン環の剛直性に由来する高い熱安定性が特徴である。LiH-PA同様の方法でLiH-PPPを調製し、その水素放出特性を検討したところ、LiH-PAと同様に550 K付近から水素の放出が観測された(図4)。同一条件で、PPPやLiH単独ではほとんど水素の放出は観測されなかった。これらのことから、PPPもPA同様にLiHからの水素放出を促進する能力を有することが明らかとなった。同位体実験並びに固体¹³C NMRによる分析により、反応機構についてもLiH-PAと同様のポリマー共役系へのヒドリド電子の電荷移動によって水素放出が進行するものであることが明らかとなった。また、PAやPPPと同様の共役系炭化水素高分子であるポリジフェニルアセチレン(PDPA)とLiHの複合体(LiH-PDPA)も同様の水素放出能を示した。この結果は、多様な共役系高分子がLiHからの水素放出の促進作用を有することを伺わせるものである。

上述のように、LiH-PAとLiH-PPPは水素放出温度や水素吸放出機構についてほとんど差異が見られなかったが、水素吸放出を繰り返し行うサイクル実験における耐久性には差が見られた。LiH-PA、LiH-PPP及びLiH-PDPAについて、573 K、5時間保持での水素放出後に、3 MPaの水素下523 K、12時間での水素化を繰り返し行い、各サイクルでの水素放出量を比較した(図5)。1サイクル目の水素放出量はPDPA(2.8 wt%) > PA(2.7 wt%) > PPP(2.4 wt%)の順となったが、10サイ

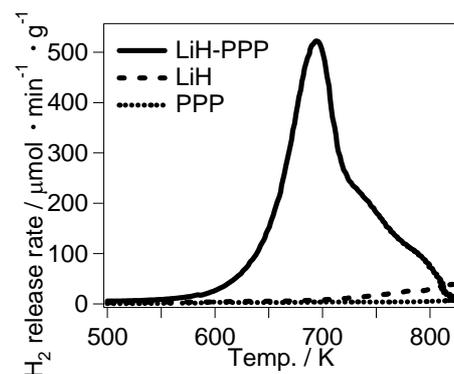


図 4. LiH-PPPのTPDプロファイル.

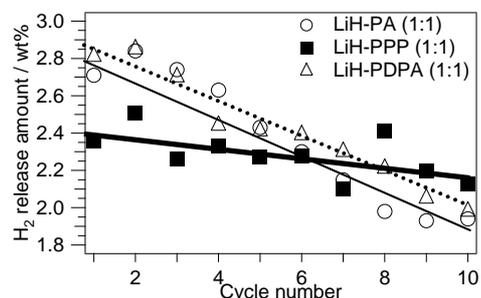


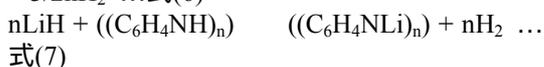
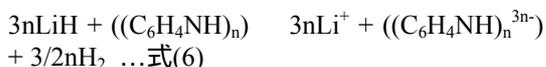
図 5. LiH-共役系炭化水素高分子複合体のサイクル特性.

クル目には PPP(2.1 wt%) > PDPA(2.0 wt%) > PA(1.9 wt%)の順となった。この結果から、LiH-PDPA や LiH-PA 複合体に比べて LiH-PPP 複合体はサイクル初期における水素放出量は少ないものの、サイクル耐性は優れていることが明らかになった。副反応によるリチウムカーバイド(Li₂C₂)の生成は、LiH-PA におけるサイクル中の水素放出量低下の一因であるが、これは直鎖上の PA 分子の末端から分解反応が進行しているためと推測される。これに対し、PPP は剛直な環状構造から構成されるためポリマー鎖末端からの炭素原子の脱離が起こりづらく、これが LiH-PPP の比較的良好な耐久性の発現につながっているものと考えられる。

(4) ポリアニリン-金属水素化物複合材料における水素吸放出挙動の解明

(2), (3)項で述べたように LiH-PA や LiH-PPP といった共役系炭化水素高分子の複合体は、LiH 単独よりも大幅に低温の 573 K 付近で水素を放出する。しかし、この水素放出温度は依然として低温とは言えず、さらなる低温化が必要である。そこで、ポリマー鎖上へのヘテロ原子の導入による共役系の電子状態の変化や、ヘテロ原子の関与による反応機構の変化によって水素放出温度が低温化することを期待して、ヘテロ原子を含む種々の共役系高分子を適用した。

様々なヘテロ原子含有共役系高分子と LiH の複合体を昇温したところ、多くの材料で 423~523 K 程度の低温での水素放出が観測された。しかしながら、これらの大半では水素放出時にヘテロ原子がポリマー鎖から脱離してリチウム化合物を形成する不可逆的な反応が起こっていた。しかし、唯一、ポリアニリンと水素化リチウムの複合体である LiH-PANI のみが 523 K で 2.3 wt%の水素を可逆的に吸放出することが明らかとなった。そこで、LiH-PANI の水素吸放出機構について検討を行った。想定される機構として、以下の式(6), (7)式が挙げられる。(6)はヒドリドの電子がポリアニリンの共役系の空軌道に受容されることで水素を生成する機構であり、(7)はポリアニリン上の NH 基の水素原子とヒドリドから水素分子が生成する機構で、それぞれ 3 項の式(1), (2)に対応している。



IR スペクトルにおいて、水素放出時には観測されない N-H 伸縮振動のピークが再水素化時には観測されることと、Li-N 伸縮由来のピークが再水素化時には減少したこと、並びに LiD-PANI を用いた同位体実験における主生成物が HD であることから(図 6)、式(7)が水素放出における主反応であることが明らか

となった。サイクル測定により可逆的な水素放出量を測定したところ、各サイクルの水素放出量は式(7)で想定される物質質量を上回っていたことから、式(7)以外の水素吸放出過程も進行する事が推測された。

LiH-PANI 複合体の電気伝導度測定により、水素放出時には水素化時に比べて 10 ~ 20 倍の電気伝導度を示すことから、PANI の共役鎖の電子状態が変化していることが示唆され、LiD-PANI による同位体実験においてある程度の D₂ が生成することから主反応である式(7)の過程だけではなく、式(6)の過程も同時に進行することが明らかとなった。しかし、同位体実験において D₂ に比べて HD の放出が低温で進行していることから、LiH-PA や LiH-PPP といったヘテロ原子を含まない材料に比べて LiH-PANI が低温で水素を放出するのは、PANI に特有なヘテロ原子上で進行する式(7)の寄与によると言える。式(6)の反応に比べて式(7)の反応が低温で進行するのは、式(6)の反応が H から共役系への電子移動により不安定な水素原子を中間体として生じるためある程度の活性化エネルギーを必要とするのに対して、式(7)の反応は電気陰性度の高い窒素原子に結合したプロトン性の水素原子と LiH のヒドリドの酸塩基反応であることから活性化エネルギーをほとんど要しないことによると推測される。

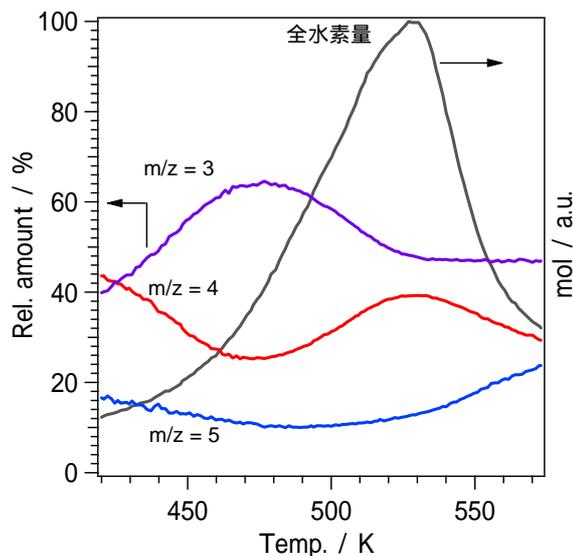


図 6. LiD-PANI における水素同位体放出プロファイル。

(4)総括

高容量の水素貯蔵体である水素化リチウムの水素放出低温化を目指し、水素化リチウムと共役系高分子、共役系炭素材料の複合化を行った。その結果、ヒドリドからの電子を共役系に受容させたり(式(1))、あるいはプロトン性の NH 基とヒドリドを反応させることにより(式(2))、水素放出時の金属リチウムの生成を回避することができ、その結果、水素化リチウム単独では水素放出に 1000 K 以上を要するところを 523 ~ 573 K に低温化させ

ることに成功した。水素化リチウムと複合化させる共役系高分子により、水素吸放出特性は異なり、最初に用いたポリアセチレンに比べて安定性の高い芳香環から構築されるポリパラフェニレンを使用した場合には、その高い熱的・化学的安定性に基づき、高い水素吸放出繰り返し耐性を示すことを見いだした。また、ヘテロ原子を含むポリアニリンを使用した際には、炭化水素系高分子の使用時に比べ、さらに 50 K も低い温度で水素放出が進行することが明らかとなった。

<引用文献>

- 1) A. F. Dalebrook, W. Gan, M. Grasemann, S. Moret, G. Laurenczy, *Chem. Comm.*, **49**, 8735 (2013)
- 2) J. J. Vajo, F. Mertens, C. C. Ahn, R. C. Bowman, Jr., B. Fultz, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 13977 (2004)
- 3) A. Jain, E. Kawasako, H. Miyaoka, T. Ma, S. Isobe, T. Ichikawa, Y. Kojima, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 5650 (2013)
- 4) B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 1121 (2007)
- 5) T. Ma, S. Isobe, Y. Wang, N. Hashimoto, S. Ohnuki, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10302 (2013)
- 6) C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 1013 (1978).

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

- A. Yoshida, Y. Mori, M. Watanabe, S. Naito, "Hydrogen Storage Materials Comprising Conjugated Hydrocarbon Polymers with LiH: Comparison of Cyclic Durability between LiH-Polyacetylene, -Poly(p-phenylene) and -Poly(diphenylacetylene) and Mechanistic Investigation upon LiH-Poly(p-phenylene)", *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 19683-19687 (2014). (査読有り)
- A. Yoshida, T. Okuyama, Y. Mori, N. Saito, S. Naito, "Hydrogen storage material composed of polyacetylene and LiH and investigation of its mechanisms", *Chemistry of Materials*, **26**, 4076-4081 (2014). (査読有り)

[学会発表](計 6 件)

- 吉田 曉弘, "Hydrogen storage phenomena on metal hydride-conjugated macromolecule composites", 石油学会第 46 回石油・石油化学討論会(依頼公演), 2016 年 11 月(京都)
- 吉田 曉弘, 鶴見 翔太, 溝口 雅, 上田 渉,

「ポリアニリン-金属水素化物複合材料における水素吸放出挙動の解明」, 石油学会第 65 回研究発表会, 2016 年 5 月(東京)

A. Yoshida, Y. Mori, S. Naito, W. Ueda, "Hydrogen Storage Systems Composed of Lithium and Conjugated Carbonaceous Materials", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月(米国、ホノルル)

吉田 曉弘, 鶴見 翔太, 溝口 雅, 上田 渉, 「ポリアニリンとアルカリ金属水素化物の複合体による水素吸蔵」, 第 116 回触媒討論会, 2015 年 9 月(津)

S. Tsurumi, M. Mizoguchi, A. Yoshida, W. Ueda, "Investigation of hydrogen storage and release mechanisms on lithium hydride-polyaniline composite", 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 2015 年 12 月(米国、ホノルル)

鶴見翔太, 溝口雅, 吉田 曉弘, 上田 渉 「ポリアニリンと金属水素化物からなる新規水素吸蔵材料における水素放出機構の検討」 第 58 回石油学会年会/第 64 回研究発表会, 2015 年 5 月(東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

吉田 曉弘 (YOSHIDA, Akihiro)

H26・4・1 ~ H29・2・28

神奈川大学・工学部物質生命化学科・助教

H29・3・1 ~ H29・3・31

弘前大学・北日本新エネルギー研究所・准教授

研究者番号：30514434

(2)研究協力者

上田 渉 (UEDA, Wataru)

溝口 雅 (MIZOGUCHI, Miyabi)

鶴見 翔太 (TSURUMI, Syota)

佐藤 哲哉 (SATO, Tetsuya)

江川 直騎 (EGAWA Naoki)