

論文の内容の要旨

論文題目 多孔質材料へのリチウム導入による新規水素貯蔵材料の開発

氏名 久保 優

将来の水素エネルギー社会の構築へ向けて、温和な条件で水素を高密度に貯蔵可能な水素貯蔵材料の開発が求められている。多孔質材料では細孔表面における分子間力由来の弱い分散相互作用に基づく物理吸着によって水素の可逆的な貯蔵・放出が可能となる。しかし弱い分散相互作用のため、室温下での貯蔵量が少ないことが課題である。近年、金属イオンと有機配位子によって構成された多孔性配位高分子など優れた細孔特性を有する多孔質材料が開発され、水素貯蔵材料として注目されている。しかしながら、弱い相互作用に基づく物理吸着では室温下での水素貯蔵量が少ないという課題がある。そこで水素と強く相互作用する吸着サイトを多孔質材料に導入することによって水素貯蔵量を増加させることが期待されている。

本博士論文では多孔質材料への新しいリチウム導入手法を確立し、リチウム導入により水素吸着量及び水素吸着熱の増加を達成し、実用に耐えうる新規水素貯蔵材料の開発につながることを目的とし、リチウム導入について以下の二つの手法を検討した。一つは多孔質材料にリチウム塩の溶液を含浸した後、熱処理によってアニオン種のみを脱離させリチウムを導入する手法であり、もう一つは細孔骨格にあらかじめリチウム交換サイトを組み込むことでリチウムを導入する手法である。リチウム導入された各種多孔質材料の水素吸着特性を詳細に検討することで、より優れた水素貯蔵材料の創製へ向けた指針を得ることを目指した。

第1章では水素貯蔵の原理や様々な水素貯蔵材料の種類や特徴など、本研究の背景を述べた。特に多孔質材料を用いた水素貯蔵の現状を述べ、室温下での水素吸着特性を向上させるための課題を示し、本研究の位置づけを明らかにした。

第2章では当研究室で開発されたアニオン脱離によりリチウムを担持したメソポーラスシリカの生成機構、及び低温での水素吸着特性について検討した。細孔内に塩化リチウムのエタノール溶液を含浸した後に加熱処理することによって、塩化物イオンがシリカ表面に存在するエトキシ基と反応し、塩化エチルとして脱離する反応を経て、リチウムがシリカ表面に SiOLi 基として存在することを明らかにした。リチウム担持により 77 K、1 atm における水素吸着量は未担持のメソポーラスシリカと比較して 0.68 wt% から 0.81 wt% に増加し、さらに水素吸着熱の向上も確認された。更に量子化学計算によって Si-OLi 基は水素分子と強く相互作用することを示した。

第3章では多孔性配位高分子 MIL-53(Al) へのアニオン脱離によるリチウム導入について

検討した。硝酸リチウムのエタノール溶液を含浸後、573 K で熱処理を行うことによって、硝酸イオンが熱分解し窒素酸化物として放出され、リチウムが MIL-53(Al)中に担持された。硝酸イオンの熱分解は骨格を形成する Al^{3+} の高い電荷密度によって促進されたと考えられる。リチウムが担持されたことによっては 77 K、1 atm における水素吸着量が 1.66 wt% から 1.84 wt% に増加した。また導入されたリチウムの位置が水素吸着特性に影響することが示唆された。

第 4 章では様々な Si/Al 比を持つゼオライトをリチウムイオン交換し、その水素吸着特性について検討した。同一構造のプロトン型のゼオライトでは Si/Al 比が高いほど水素吸着量、水素吸着熱が高くなることを示した。異なる構造のゼオライトの場合では、細孔径が小さいゼオライトほど細孔内での壁面からの分散相互作用が強くなるため、高い水素吸着熱を示した。リチウムイオンは他のアルカリカチオンよりも水素分子との強い親和力があることを明らかにした。ゼオライトの種類によってはナトリウムイオン交換型よりもリチウムイオン交換型の方が水素吸着量が低くなることもあり、これはリチウムイオンがゼオライト骨格中の 6 員環に沈み込むことで細孔空間への露出が制限され、一つのイオンに吸着できる水素分子数が減少するためであると考察した。更に導入されたリチウム量と細孔表面の被覆率の増加率との関係を導き出した。

第 5 章ではリチウム交換サイトとして水酸基を骨格中に導入した多孔性配位高分子の合成を行った。多孔性配位高分子 MOF-5 の合成時に用いる有機配位子であるテレフタル酸の一部を 2-ヒドロキシテレフタル酸に置き換えることによって水酸基導入 MOF-5 (MOF-5-OH) の合成を行った。骨格に含まれる HBDC の量は条件を最適化することによって骨格の有機配位子のうち 54% に水酸基が導入された MOF-5-OH を行った。また HBDC が組み込まれることによって水素吸着量が増加した。これは水酸基が水素吸着サイトとしてはたらいたたためであると考えられる。MOF-5-OH の生成機構は、まず MOF-5 の核が生成し、そこに HBDC がエピタキシャル成長の形で組み込まれることによって MOF-5-OH が成長していくのではないかと考察した。

第 6 章では第 5 章で合成した水酸基導入 MOF-5 へのリチウム導入を行った。リチウム源としてリチウムジイソプロピルアミドやリチウムアルコキシドを用いることにより、リチウム導入に成功した。その結果 77 K、1 気圧における水素吸着量が 1.23 wt% から 1.34 wt% に向上し、更に水素吸着熱も 5.1-4.2 kJ/mol から 5.5-4.7 kJ/mol に向上した。以上、リチウム導入によって水素吸着特性が向上することを明らかにした。

第 7 章では本博士論文で得られた結果の総括を行い、今後の展望について述べた。本博士論文で用いた 2 つのリチウム導入手法は他の材料への展開が可能であると考えられる。より高表面積や大細孔容量の PCP/MOF へ展開することで実用化に向けた水素貯蔵材料の創製が期待される。