

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2012-513502
(P2012-513502A)

(43) 公表日 平成24年6月14日(2012.6.14)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
C08G 79/00	(2006.01)	C08G 79/00
C07F 9/00	(2006.01)	C07F 9/00
C01B 3/00	(2006.01)	C01B 3/00
		C S P A
		B
		4 G 1 4 0
		4 H 0 5 0
		4 J 0 3 0

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 55 頁)

(21) 出願番号	特願2011-542639 (P2011-542639)	(71) 出願人	511154102 ユニバーシティ・オブ・ワインザー カナダ国オンタリオ エヌ9ビー・3ピー 4, ウィンザー, サンセット・アヴェニュー — 401
(86) (22) 出願日	平成21年12月22日 (2009.12.22)	(74) 代理人	100140109 弁理士 小野 新次郎
(85) 翻訳文提出日	平成23年8月12日 (2011.8.12)	(74) 代理人	100075270 弁理士 小林 泰
(86) 國際出願番号	PCT/CA2009/001893	(74) 代理人	100080137 弁理士 千葉 昭男
(87) 國際公開番号	W02010/072002	(74) 代理人	100096013 弁理士 富田 博行
(87) 國際公開日	平成22年7月1日 (2010.7.1)	(74) 代理人	100129311 弁理士 新井 規之
(31) 優先権主張番号	61/193,780		
(32) 優先日	平成20年12月23日 (2008.12.23)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属ヒドラジド材料

(57) 【要約】

本発明は、水素貯蔵のために有用な下記の新規なポリマー：(i)繰り返し単位として- [M₂N₂] - (ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される)を含むポリマー；並びに(iii)繰り返し単位として- [M₂N₃] - (ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される)を含むポリマー；を提供する。

【選択図】 図25

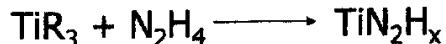
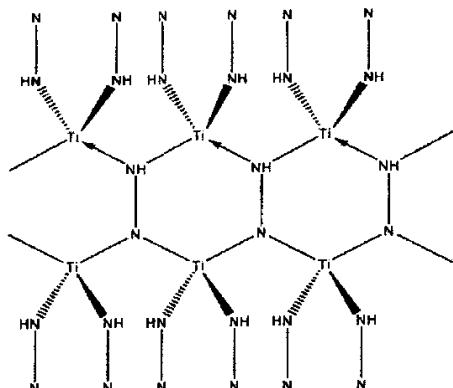


Figure 25

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

繰り返し単位として - [M N₂] - (ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される)を含むポリマー。

【請求項 2】

Mが、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項1に記載のポリマー。

【請求項 3】

MがTi又はVである、請求項1に記載のポリマー。

10

【請求項 4】

ポリマーが結晶形態である、請求項1～3のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 5】

ポリマーがゲル形態である、請求項1～3のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 6】

ポリマーが1以上の残基を更に含む、請求項1～5のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 7】

1以上の残基がポリマーの40重量%以下の量で存在する、請求項6に記載のポリマー。

【請求項 8】

1以上の残基がポリマーの25重量%以下の量で存在する、請求項6に記載のポリマー。

20

【請求項 9】

1以上の残基がポリマーの10重量%以下の量で存在する、請求項6に記載のポリマー。

【請求項 10】

1以上の残基が、C、N、及びHからなる群から選択される1以上の原子を含む、請求項6～9のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 11】

ポリマーが水素貯蔵のために用いられる、請求項1～10のいずれかに記載のポリマー。

30

【請求項 12】

ポリマーがH₂をMに結合させることによって水素を貯蔵する、請求項11に記載のポリマー。

【請求項 13】

H₂のMへの結合がKubas相互作用によるものである、請求項12に記載のポリマー。

【請求項 14】

繰り返し単位として - [M₂ N₃] - (ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される)を含むポリマー。

40

【請求項 15】

Mが、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項14に記載のポリマー。

【請求項 16】

MがTi又はVである、請求項14に記載のポリマー。

【請求項 17】

ポリマーが結晶形態である、請求項14～16のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 18】

ポリマーがゲル形態である、請求項14～16のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 19】

50

ポリマーが 1 以上の残基を更に含む、請求項 14 ~ 18 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 20】

1 以上の残基がポリマーの 40 重量% 以下の量で存在する、請求項 19 に記載のポリマー。

【請求項 21】

1 以上の残基がポリマーの 25 重量% 以下の量で存在する、請求項 19 に記載のポリマー。

【請求項 22】

1 以上の残基がポリマーの 10 重量% 以下の量で存在する、請求項 19 に記載のポリマー。

10

【請求項 23】

1 以上の残基が、C、N、及びH からなる群から選択される 1 以上の原子を含む、請求項 19 ~ 22 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 24】

ポリマーが水素貯蔵のために用いられる、請求項 14 ~ 23 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 25】

ポリマーが H₂ を M に結合させることによって水素を貯蔵する、請求項 24 に記載のポリマー。

20

【請求項 26】

H₂ の M への結合が Kubas 相互作用によるものである、請求項 25 に記載のポリマー。

【請求項 27】

化学式 : M R₃

(ここで、M は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

R は、立体的に嵩高い基、又は M に関する低い配位数を保護する基である) を有する化合物。

【請求項 28】

M が、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 27 に記載の化合物。

30

【請求項 29】

M が Ti 又は V である、請求項 27 に記載の化合物。

【請求項 30】

立体的に嵩高い基が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基からなる群から選択される、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 31】

アルキル基が 1 ~ 8 個の炭素原子を有する、請求項 30 に記載の化合物。

【請求項 32】

アルキル基が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する、請求項 30 に記載の化合物。

40

【請求項 33】

アルキル基がメチル基である、請求項 30 に記載の化合物。

【請求項 34】

立体的に嵩高い基がアミド基である、請求項 30 に記載の化合物。

【請求項 35】

M に関する低い配位数を保護する基が、アリール基、エーテル基、及びアルケニル基からなる群から選択される、請求項 27 ~ 29 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 36】

アリール基が、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基からなる群から選択される、請求項 35 に記載の化合物。

【請求項 37】

50

アリール基がベンジル基である、請求項 3 5 に記載の化合物。

【請求項 3 8】

エーテル基がテトラヒドロフランである、請求項 3 5 に記載の化合物。

【請求項 3 9】

アルケニル基がアリル基である、請求項 3 5 に記載の化合物。

【請求項 4 0】

M に関する低い配位数を保護する基がメシチル基である、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 4 1】

R がビス(トリメチルシリル)メチルである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。 10

【請求項 4 2】

R がペンチレンである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 4 3】

化合物がトリスメチルバナジウムである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 4 4】

化合物がトリベンジルチタンである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 4 5】

化合物がトリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]チタンである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。 20

【請求項 4 6】

化合物がトリスペンチレンチタンである、請求項 2 7 ~ 2 9 のいずれかに記載の化合物。 20

【請求項 4 7】

化学式 : M R₄

(ここで、M は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、

R は、立体的に嵩高い基、又はM に関する低い配位数を保護する基である) 30
を有する化合物。

【請求項 4 8】

M が、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 4 7 に記載の化合物。

【請求項 4 9】

M が Ti 又は V である、請求項 4 7 に記載の化合物。

【請求項 5 0】

立体的に嵩高い基が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基からなる群から選択される、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 5 1】

アルキル基が 1 ~ 8 個の炭素原子を有する、請求項 5 0 に記載の化合物。 40

【請求項 5 2】

アルキル基が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する、請求項 5 0 に記載の化合物。

【請求項 5 3】

アルキル基がメチル基である、請求項 5 0 に記載の化合物。

【請求項 5 4】

立体的に嵩高い基がアミド基である、請求項 5 0 に記載の化合物。

【請求項 5 5】

M に関する低い配位数を保護する基が、アリール基、エーテル基、及びアルケニル基からなる群から選択される、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 5 6】

50

アリール基が、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基からなる群から選択される、請求項 5 5 に記載の化合物。

【請求項 5 7】

アリール基がベンジル基である、請求項 5 5 に記載の化合物。

【請求項 5 8】

エーテル基がテトラヒドロフランである、請求項 5 5 に記載の化合物。

【請求項 5 9】

アルケニル基がアリル基である、請求項 5 5 に記載の化合物。

【請求項 6 0】

M に関する低い配位数を保護する基がメシチル基である、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。 10

【請求項 6 1】

R がビス(トリメチルシリル)メチルである、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6 2】

R がペンチレンである、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6 3】

化合物が V(メシチル)₃・テトラヒドロフランである、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6 4】

化合物がテトラベンジルチタンである、請求項 4 7 ~ 4 9 のいずれかに記載の化合物。

【請求項 6 5】

C_r₄[(C_H₃)₃SiC_H₂]₈ である化合物。

【請求項 6 6】

(i) M を R と反応させて、MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物を生成させ(ここで、M は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、R は、立体的に嵩高い基、又は M に関する低い配位数を保護する基である)；

(ii) MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させて、-[MN₂]-、-[M₂N₃]-、及びこれらの混合物からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーを生成させる； 30

ことを含むポリマーの製造方法。

【請求項 6 7】

M が、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 6 6 に記載の方法。

【請求項 6 8】

M が Ti 又は V である、請求項 6 6 に記載の方法。

【請求項 6 9】

立体的に嵩高い基が、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基からなる群から選択される、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。 40

【請求項 7 0】

アルキル基が 1 ~ 8 個の炭素原子を有する、請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 1】

アルキル基が 1 ~ 4 個の炭素原子を有する、請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 2】

アルキル基がメチル基である、請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 3】

立体的に嵩高い基がアミド基である、請求項 6 9 に記載の方法。

【請求項 7 4】

M に関する低い配位数を保護する基が、アリール基、エーテル基、及びアルケニル基か 50

らなる群から選択される、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7 5】

アリール基が、フェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基からなる群から選択される、請求項 7 4 に記載の方法。

【請求項 7 6】

アリール基がベンジル基である、請求項 7 4 に記載の方法。

【請求項 7 7】

エーテル基がテトラヒドロフランである、請求項 7 4 に記載の方法。

【請求項 7 8】

アルケニル基がアリル基である、請求項 7 4 に記載の方法。

10

【請求項 7 9】

M に関する低い配位数を保護する基がメシチル基である、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 0】

R がビス(トリメチルシリル)メチルである、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 1】

R がペンチレンである、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 2】

MR₃ が、トリスメシチルバナジウム、トリベンジルチタン、トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]チタン、及びトリスペンチレンチタンからなる群から選択される、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

20

【請求項 8 3】

MR₄ が、V(メシチル)₃・テトラヒドロフラン、及びテトラベンジルチタンからなる群から選択される、請求項 6 6 ~ 6 8 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 4】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を不活性雰囲気中で行う、請求項 6 6 ~ 8 3 のいずれかに記載の方法。

30

【請求項 8 5】

不活性雰囲気が窒素を含む、請求項 8 4 に記載の方法。

【請求項 8 6】

不活性雰囲気が酸素を含まない、請求項 8 4 ~ 8 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 7】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を溶媒の存在下で行う、請求項 6 6 ~ 8 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8 8】

溶媒が炭化水素溶媒である、請求項 8 7 に記載の方法。

【請求項 8 9】

炭化水素溶媒が、ベンゼン、ケロシン、トルエン、及びキシレンからなる群から選択される、請求項 8 8 に記載の方法。

40

【請求項 9 0】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程中に加熱することを更に含む、請求項 6 6 ~ 8 9 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9 1】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を 0 ~ 300 の温度において行う、請求項 6 6 ~ 9 0 のいずれかに記載の方法。

【請求項 9 2】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと

50

反応させる工程を 50 ~ 200 の温度において行う、請求項 66 ~ 90 のいずれかに記載の方法。

【請求項 93】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を 100 ~ 200 の温度において行う、請求項 66 ~ 90 のいずれかに記載の方法。

【請求項 94】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を 1 気圧 ~ 10 気圧の圧力において行う、請求項 66 ~ 93 のいずれかに記載の方法。

10

【請求項 95】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を 1 気圧 ~ 4 気圧の圧力において行う、請求項 66 ~ 93 のいずれかに記載の方法。

【請求項 96】

MR₃、MR₄、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程を 1 気圧 ~ 2 気圧の圧力において行う、請求項 66 ~ 93 のいずれかに記載の方法。

【請求項 97】

(i) Cr を (CH₃)₃SiCH₂ と反応させて Cr₄[(CH₃)₃SiCH₂]₈ を生成させ；そして

(ii) Cr₄[(CH₃)₃SiCH₂]₈ をヒドラジンと反応させて、- [CrN₂] - 、 - [Cr₂N₃] - 、及びこれらの混合物からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーを生成させる；

ことを含むポリマーの製造方法。

20

【請求項 98】

(i) - [MN₂] - 、 - [M₂N₃] - 、及びこれらの混合物（ここで、M は、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーをシステム中に与え；

30

(ii) システムに水素を加え；そして

(iii) 水素をポリマーと結合させる；

ことを含む、水素をシステム中に貯蔵する方法。

【請求項 99】

M が、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 98 に記載の方法。

【請求項 100】

M が Ti 又は V である、請求項 98 に記載の方法。

【請求項 101】

水素を M と結合させる、請求項 98 ~ 100 のいずれかに記載の方法。

40

【請求項 102】

水素の M への結合が Kubas 相互作用によるものである、請求項 101 に記載の方法。

【請求項 103】

システムに熱を加えないで方法を行う、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 104】

システムを冷却しないで方法を行う、請求項 98 ~ 103 のいずれかに記載の方法。

【請求項 105】

システムが 200 以下の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 106】

50

システムが - 300 ~ 150 の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 107】

システムが - 200 ~ 100 の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 108】

システムが 0 ~ 50 の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 109】

システムが 10 ~ 30 の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 110】

システムが 20 ~ 25 の温度を有する、請求項 98 ~ 102 のいずれかに記載の方法。

【請求項 111】

システムが酸素を含まない、請求項 98 ~ 110 のいずれかに記載の方法。

【請求項 112】

システムに水素を加える工程によってシステム中の水素圧が上昇する、請求項 98 ~ 111 のいずれかに記載の方法。

【請求項 113】

システム中の水素圧が 30 気圧以上に上昇する、請求項 112 に記載の方法。

【請求項 114】

システム中の水素圧が 30 気圧 ~ 500 気圧に上昇する、請求項 112 に記載の方法。

【請求項 115】

システム中の水素圧が 50 気圧 ~ 200 気圧に上昇する、請求項 112 に記載の方法。

【請求項 116】

システム中の水素圧が 75 気圧 ~ 100 気圧に上昇する、請求項 112 に記載の方法。

【請求項 117】

システム中の水素圧を解放してポリマーから水素を放出させる工程を更に含む、請求項 112 ~ 116 のいずれかに記載の方法。

【請求項 118】

システム中の水素圧を解放する工程がシステムから水素ガスを排出することを含む、請求項 117 に記載の方法。

【請求項 119】

水素圧を解放する工程によってシステム中の水素圧が 100 気圧以下に低下する、請求項 117 ~ 118 のいずれかに記載の方法。

【請求項 120】

水素圧を解放する工程によってシステム中の水素圧が 50 気圧以下に低下する、請求項 117 ~ 118 のいずれかに記載の方法。

【請求項 121】

水素圧を解放する工程によってシステム中の水素圧が 30 気圧以下に低下する、請求項 117 ~ 118 のいずれかに記載の方法。

【請求項 122】

水素圧を解放する工程によってシステム中の水素圧が 20 気圧以下に低下する、請求項 117 ~ 118 のいずれかに記載の方法。

【請求項 123】

ポリマーがゲル形態である、請求項 98 ~ 122 のいずれかに記載の方法。

【請求項 124】

水素がポリマーに結合することによってゲルの成分になる、請求項 123 に記載の方法。

。

10

20

30

40

50

【請求項 1 2 5】

貯蔵タンク、及び貯蔵タンクの内部のポリマーを含み、ポリマーが、- [M N₂] -、- [M₂ N₃] -、及びこれらの混合物（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含む、水素を貯蔵するためのシステム。

【請求項 1 2 6】

Mが、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項 1 2 5 に記載のシステム。

【請求項 1 2 7】

MがTi又はVである、請求項 1 2 5 に記載のシステム。

10

【請求項 1 2 8】

貯蔵タンクが貯蔵タンクの壁内に1以上の開口を含み、かかる1以上の開口を通して流体を貯蔵タンク中に導入又は貯蔵タンクから排出することができる、請求項 1 2 5 ~ 1 2 7 のいずれかに記載のシステム。

【請求項 1 2 9】

1以上の開口を通る流体の通過を制御する1以上のバルブを更に含む、請求項 1 2 8 に記載のシステム。

【請求項 1 3 0】

水素を貯蔵タンク中に加えて貯蔵タンク内部の水素圧を上昇させるための圧縮器を更に含む、請求項 1 2 5 ~ 1 2 9 のいずれかに記載のシステム。

20

【請求項 1 3 1】

ポリマーが推進剤として用いられる、請求項 1 ~ 1 0 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 3 2】

推進剤が更にH₂を含み、H₂がMに結合している、請求項 1 3 1 に記載のポリマー。

【請求項 1 3 3】

Kubas相互作用によってH₂がMに結合している、請求項 1 3 2 に記載のポリマー。

【請求項 1 3 4】

H₂が液体形態である、請求項 1 3 2 ~ 1 3 3 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 3 5】

推進剤が更に酸化剤を含む、請求項 1 3 2 ~ 1 3 4 のいずれかに記載のポリマー。

30

【請求項 1 3 6】

酸化剤が液体酸素である、請求項 1 3 5 に記載のポリマー。

【請求項 1 3 7】

推進剤を用いてジェット又はロケットを推進する、請求項 1 3 1 ~ 1 3 6 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 3 8】

ポリマーが推進剤中で用いられる、請求項 1 4 ~ 2 3 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 3 9】

推進剤が更にH₂を含み、H₂がMに結合している、請求項 1 3 8 に記載のポリマー。

【請求項 1 4 0】

Kubas相互作用によってH₂がMに結合している、請求項 1 3 9 に記載のポリマー。

40

【請求項 1 4 1】

H₂が液体形態である、請求項 1 3 9 ~ 1 4 0 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 4 2】

推進剤が更に酸化剤を含む、請求項 1 3 9 ~ 1 4 1 のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 1 4 3】

酸化剤が液体酸素である、請求項 1 4 2 に記載のポリマー。

【請求項 1 4 4】

推進剤を用いてジェット又はロケットを推進する、請求項 1 3 1 ~ 1 4 3 のいずれかに記載のポリマー。

50

【請求項 145】

ポリマーを用いて化合物を電池内に結合及び貯蔵する、請求項1～10のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 146】

化合物がH₂である、請求項145に記載のポリマー。

【請求項 147】

電池がH₂中に貯蔵されているエネルギーを電気エネルギーに変換する、請求項146に記載のポリマー。

【請求項 148】

ポリマーを用いて化合物を電池内に結合及び貯蔵する、請求項14～23のいずれかに記載のポリマー。 10

【請求項 149】

化合物がH₂である、請求項148に記載のポリマー。

【請求項 150】

電池がH₂中に貯蔵されているエネルギーを電気エネルギーに変換する、請求項149に記載のポリマー。

【請求項 151】

ポリマーが吸収剤として用いられる、請求項1～10のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 152】

吸収剤が水素を吸収する、請求項151に記載のポリマー。 20

【請求項 153】

水素が液体形態又は気体形態である、請求項152に記載のポリマー。

【請求項 154】

ポリマーが吸収剤として用いられる、請求項14～23のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 155】

吸収剤が水素を吸収する、請求項154に記載のポリマー。

【請求項 156】

水素が液体形態又は気体形態である、請求項155に記載のポリマー。

【請求項 157】

ポリマーがセンサー中で用いられる、請求項1～10に記載のポリマー。 30

【請求項 158】

センサーがシステム中の水素を検出する、請求項157に記載のポリマー。

【請求項 159】

センサーがシステム中の水素の量を測定する、請求項157に記載のポリマー。

【請求項 160】

水素が液体形態又は気体形態である、請求項158～159のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 161】

ポリマーがセンサー中で用いられる、請求項14～23のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 162】

センサーがシステム中の水素を検出する、請求項161に記載のポリマー。 40

【請求項 163】

センサーがシステム中の水素の量を測定する、請求項161に記載のポリマー。

【請求項 164】

水素が液体形態又は気体形態である、請求項162～163のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 165】

- [M N₂] - 、 - [M₂ N₃] - 、 及びこれらの混合物（ここで、Mは、S c、T i、V、C r、M n、F e、C o、Z r、N b、M o、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマー。 50

【請求項 166】

Mが、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される、請求項165に記載のポリマー。

【請求項 167】

MがTi又はVである、請求項165に記載のポリマー。

【請求項 168】

ポリマーが結晶形態である、請求項165～167のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 169】

ポリマーがゲル形態である、請求項165～167のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 170】

ポリマーが1以上の残基を更に含む、請求項165～169のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 171】

1以上の残基がポリマーの40重量%以下の量で存在する、請求項170に記載のポリマー。

【請求項 172】

1以上の残基がポリマーの25重量%以下の量で存在する、請求項170に記載のポリマー。

【請求項 173】

1以上の残基がポリマーの10重量%以下の量で存在する、請求項170に記載のポリマー。

【請求項 174】

1以上の残基が、C、N、及びHからなる群から選択される1以上の原子を含む、請求項170～173のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 175】

ポリマーが水素貯蔵のために用いられる、請求項165～174のいずれかに記載のポリマー。

【請求項 176】

ポリマーがH₂をMに結合させることによって水素を貯蔵する、請求項175に記載のポリマー。

【請求項 177】
H₂のMへの結合がKubas相互作用によるものである、請求項176に記載のポリマー。

【請求項 178】

水素貯蔵のための請求項1～10のいずれかに記載のポリマーの使用。

【請求項 179】

水素貯蔵のための請求項14～23のいずれかに記載のポリマーの使用。

【請求項 180】

水素貯蔵のための請求項165～177のいずれかに記載のポリマーの使用。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[0001]本発明は、金属ヒドラジド材料、特に水素を貯蔵するのに有用な金属ヒドラジドポリマーに関する。

【背景技術】

【0002】

[0002]水素は、ガソリンのような現在用いられている炭化水素燃料よりも質量基準で3倍超のエネルギー密度を有する周知の代替エネルギー源である。しかしながら、水素は貯蔵及び輸送するのが困難であるという欠点を有する。現在の技術を用いると、水素は炭化水素燃料と比べて体積基準で低いエネルギー貯蔵密度を有する。したがって、全ての他の

10

20

30

40

50

ファクターが同じ場合には、同量のエネルギーを貯蔵するためには、水素の貯蔵には炭化水素燃料の貯蔵よりも非常に大きく重い貯蔵タンクが必要である。

【0003】

[0003]質量容量は、貯蔵システムの単位質量あたりの貯蔵できる水素の量の尺度である。体積容量は、貯蔵システムの単位体積あたりの貯蔵できる水素の尺度である。米国エネルギー省(DOE)は、2010及び2015年についての水素貯蔵に関する目標を設定している。2010年までのDOEの目標は、約6重量%の質量容量及び約60kg/m³の体積容量で水素を貯蔵することである。2015年までのDOEの目標は、約9重量%の質量容量及び約80kg/m³の体積容量で水素を貯蔵することである。

【0004】

[0004]気体の圧力を上昇させ、水素に関する体積基準のエネルギー貯蔵密度を向上させるために圧縮技術が用いられている。これによって貯蔵タンクをより小さくすることができる。しかしながら、水素の圧縮には相当量のエネルギーが必要であり、これはしばしば貯蔵されるエネルギーの30%もの大きさを占める。更に、かかる圧縮技術のためには大きな圧力容器が必要である。

【0005】

[0005]水素を貯蔵するための他の技術は、水素ガスを液体水素に転化することを含む。水素は-252.882又は-423.188°Fの非常に低い沸点を有するので、この技術は極低温の貯蔵を必要とする。水素の液化には、これらの極度に低い温度を保持するために大量のエネルギーが必要である。更に、液体水素のための貯蔵タンクには、液体水素が沸騰するのを抑止するために複雑で高価な断熱が必要である。更に、液体水素は、ガソリンのような炭化水素燃料よりも体積基準で約4倍低いエネルギー密度を有する。

【0006】

[0006]水素貯蔵の更なる技術は、H₂を他の化合物と反応させることを含む。LiH及びNaAlH₄のような金属水素化物が、この技術において通常的に用いられる。しかしながら、水素化物は、一般に含湿空気へ曝露すると可燃性であるという欠点を有し、人間に対して毒性である。

【0007】

[0007]水素を金属水素化物と反応させると、相当量の熱が発生する。この熱が発生したら、システム中の温度の大きな上昇を抑止するために冷却工程を行わなければならず、この冷却工程はシステムに対するエネルギー損失を構成する。

【0008】

[0008]自動車又はトラックに、水素と反応させる金属水素化物を含む貯蔵タンクを備え付けることができる。しかしながら、この貯蔵タンクへの水素の充填はゆっくりとしたプロセスであり、しばしば3分間超が必要である。また、金属水素化物を用いる水素の貯蔵には、炭化水素燃料を貯蔵するために用いる貯蔵タンクと比べてより大きくより重い貯蔵タンクが必要である。

【0009】

[0009]金属水素化物から水素を放出するためには、金属水素化物を250程度の高い温度に加熱することが必要である。この加熱工程によって大きなエネルギー損失が引き起こされる。

【発明の概要】

【0010】

[0010]本発明は新規なポリマーを提供する。一形態においては、本発明は、繰り返し単位として-[MN₂]-（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）を含むポリマーを提供する。他の形態においては、本発明は、繰り返し単位として-[M₂N₃]-（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）を含むポリマーを提供する。

【0011】

10

20

30

40

50

[0011]他の形態においては、本発明は、- [M N₂] -、- [M₂ N₃] -、及びこれらの混合物（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーを提供する。

【0012】

[0012]既知の水素貯蔵技術の欠点を少なくとも部分的に克服するために、本発明は、水素貯蔵において用いるための新規なポリマー及び化合物、かかるポリマー及び化合物を製造する方法、水素を貯蔵するためにかかるポリマー及び化合物を用いる方法、並びにかかるポリマー及び化合物を用いて水素を貯蔵するためのシステムを提供する。

【0013】

[0013]本発明の目的は、水素貯蔵において用いるための新規な材料を提供することである。

【0014】

[0014]本発明の他の目的は、水素の結合又は放出中に相当量のエネルギーの投入を必要としないで水素を貯蔵及び放出することができる材料を提供することである。

【0015】

[0015]Mは、好ましくは遷移金属、より好ましくは前周期遷移金属である。好ましくは、Mは、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、MはTi又はVである。

【0016】

[0016]本発明のポリマーは、好ましくはゲル形態又は固体形態である。好ましくは、本発明のポリマーは結晶形態である。

【0017】

[0017]本発明のポリマーは、ポリマーの構造中に1以上の残基を含んでいてよい。好ましくは、1以上の残基は、ポリマーの40重量%以下、より好ましくはポリマーの25重量%以下、より好ましくはポリマーの10重量%以下の量で存在する。好ましくは、1以上の残基は、C、N、及びHからなる群から選択される1以上の原子を含む。

【0018】

[0018]本発明のポリマーは、好ましくは水素貯蔵のために用いる。本発明のポリマーは、結合を促進するために相当量の熱エネルギーの投入を必要としないで水素を結合及び貯蔵することができる。20~25の室温及び75~90気圧の圧力において、MがTiである本発明のポリマーは、好ましくは4~9重量%の質量容量及び80~180kg/m³の体積容量、より好ましくは6重量%の質量容量及び150kg/m³の体積容量で水素を貯蔵することができる。

【0019】

[0019]他の形態においては、本発明は、(i) - [M N₂] -、- [M₂ N₃] -、及びこれらの混合物（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーをシステム中に与え；(ii)システムに水素を加え；そして(iii)水素をポリマーと結合させる；ことを含む、水素をシステム中に貯蔵する方法を提供する。

【0020】

[0020]好ましくは、水素はポリマー中のM原子と結合する。好ましくは、水素はKubas相互作用によってMに結合する。

【0021】

[0021]好ましくは、システム中のポリマーはゲル形態である。好ましくは、水素がポリマーに結合すると、水素はゲルの成分になる。

【0022】

[0022]本発明のシステム中に水素を貯蔵する方法は、好ましくはシステムに熱を加えることなく行う。好ましくは、本発明のシステム中に水素を貯蔵する方法は、システムを冷

10

20

30

40

50

却することなく行う。

【0023】

[0023]システムは、好ましくは200以下、より好ましくは-300～150、より好ましくは-200～100、より好ましくは0～50、より好ましくは10～30、更により好ましくは20～25の温度を有する。システムは、好ましくはポリマー中の金属の酸化を抑止するために酸素を含まない。

【0024】

[0024]本発明の水素を貯蔵する方法においては、システムに水素を加える工程によってシステム内の水素圧が上昇する。この水素圧の上昇によって、システム中のポリマーがより多い量の水素を結合及び貯蔵することができる。好ましくは、システム中の水素圧は、30気圧以上、より好ましくは30気圧～500気圧、更により好ましくは50気圧～200気圧、更により好ましくは75気圧～100気圧に上昇する。

10

【0025】

[0025]本発明の水素を貯蔵する方法は、好ましくはシステム中の水素圧を解放する工程を更に含む。システム中の水素圧を解放することによって、水素がポリマーから放出される。システム中の水素圧を解放する工程は、好ましくは水素ガスをシステムから排出し、これによって水素圧を低下させることによって行う。好ましくは、水素圧を解放する工程によって、システム中の水素圧が100気圧以下、より好ましくは50気圧以下、より好ましくは30気圧以下、更により好ましくは20気圧以下に低下する。

20

【0026】

[0026]システム中の水素圧とシステム中のポリマーの体積容量との間には直線関係が存在する。具体的には、システム中の水素圧を上昇させると、本発明のポリマーはより多い量の水素を貯蔵することができる。システムに水素を充填すると、システム中の水素圧が好ましくは上昇し、これによってより多くの水素を貯蔵することができる。システム中の水素圧は、好ましくは、水素をシステム中にポンプで送り込む圧縮器、好ましくは気体圧縮器を用いて上昇させる。

20

【0027】

[0027]所望の場合には、システム中の水素圧を低下させることによって、本発明のポリマーから水素を放出させることができる。システム中の圧力を低下させる工程は、室温において行うことができる。更に、本発明のポリマーから水素を放出させるためにシステムに熱エネルギーを加える必要はない。好ましくは、水素ガスをシステムから排出すると水素圧が低下する。室温においては、実質的にシステム中に加える水素の100%を所望の場合にシステムから放出させることができる。

30

【0028】

[0028]他の形態においては、本発明は、貯蔵タンク、及び貯蔵タンクの内部のポリマーを含み、ポリマーが、-[M₂N₂]-、-[M₂N₃]-、及びこれらの混合物（ここでMは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択される）からなる群から選択される繰り返し単位を含む、水素を貯蔵するためのシステムを提供する。

40

【0029】

[0029]好ましくは、貯蔵タンクは貯蔵タンクの壁内に1以上の開口を含む。水素ガスのような流体を、好ましくは1以上の開口を通して貯蔵タンク中に導入又は貯蔵タンクから排出することができる。水素を貯蔵するシステムは、好ましくは1以上の開口を通る流体の通過を制御する1以上のバルブを更に含む。好ましくは、1以上のバルブを用い、好ましくは、1以上のバルブを開放して流体を1以上の開口を通して貯蔵タンクから流出させることによって貯蔵タンクの内部の圧力を解放することができる。好ましくは、システムは、貯蔵タンク中に水素を加えるための圧縮器を更に含む。好ましくは、圧縮器は水素を貯蔵タンク中にポンプで送り込んで、貯蔵タンクの内部の水素圧を上昇させる気体圧縮器である。

【0030】

50

[0030] 好ましくは貯蔵タンクは被包する。好ましくは、貯蔵タンクは金属で構成され、より好ましくは貯蔵タンクは鋼又はアルミニウムで構成される。或いは、貯蔵タンクは、ファイバーガラス及びアラミドの複合体のような複合体材料で構成することができる。或いは、貯蔵タンクはライナーを有する炭素繊維で構成することができる。ライナーは、熱可塑性材料のライナーのようなポリマーライナー、或いは鋼ライナー又はアルミニウムライナーのような金属ライナーであつてよい。

【0031】

[0031] システムの水素貯蔵容量を大きく減少させることなく、何度も、水素をシステム中に添加及び貯蔵し、その後にシステムから放出させることができる。システムの水素貯蔵容量の大きな減少とは、例えば、システムが貯蔵できる全水素の10重量%の減少である。好ましくは、システムは、システムの貯蔵容量を大きく減少させることなく、少なくとも1000回、より好ましくは少なくとも1500回、更により好ましくは少なくとも2000回、水素を充填し、その後に水素を放出させることができる。

10

【0032】

[0032] 本発明はまた、本発明の新規なポリマーを製造する新規な方法も提供する。好ましい方法は、(i) MをRと反応させて、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物を生成させ(ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、Rは、立体的に嵩高い基、又はMに関する低い配位数を保護する基である)；(ii) MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させて、- $[MN_2]$ -、- $[M_2N_3]$ -、及びこれらの混合物からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーを生成させる；ことを含む。

20

【0033】

[0033] 好ましくは、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程は、不活性雰囲気中で行う。不活性雰囲気は例えば窒素を含んでいてよい。好ましくは、不活性雰囲気は酸素を含まない。

【0034】

[0034] 好ましくは、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程は、溶媒の存在下で行う。溶媒は、好ましくは、ベンゼン、ケロシン、トルエン、及びキシレンなど(しかしながらこれらに限定されない)の炭化水素溶媒である。

30

【0035】

[0035] 溶媒の存在下又は不存在下のいずれかにおいて、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程中に熱エネルギーを投入して、反応速度を増加させることができる。

【0036】

[0036] 好ましくは、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程は、0～300、より好ましくは50～200、更により好ましくは100～200の温度で行う。

40

【0037】

[0037] 好ましくは、 MR_3 、 MR_4 、及びこれらの混合物からなる群から選択される化合物をヒドラジンと反応させる工程は、1気圧～10気圧、より好ましくは1気圧～4気圧、更により好ましくは1気圧～2気圧の圧力で行う。圧力を1気圧よりも高く上昇させると反応の汚染が減少する。

【0038】

[0038] 他の形態においては、本発明は、(i) Crを $(CH_3)_3SiCH_2$ と反応させて $Cr_4[(CH_3)_3SiCH_2]_8$ を生成させ；そして(ii) $Cr_4[(CH_3)_3SiCH_2]_8$ をヒドラジンと反応させて、- $[CrN_2]$ -、- $[Cr_2N_3]$ -、及びこれらの混合物からなる群から選択される繰り返し単位を含むポリマーを生成させる；ことを含むポリマーの製造方法を提供する。この方法において、 $Cr_4[(CH_3)_3SiCH_2]_8$

50

$\text{Si}_3\text{C}_2\text{H}_8$]₈ は新規な中間化合物である。

【0039】

[0039] 本発明はまた、本発明のポリマーを製造する方法において中間体として作用する新規な化合物も提供する。一形態においては、本発明は、化学式：MR₃（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、Rは、立体的に嵩高い基、又はMに関する低い配位数を保護する基である）を有する化合物を提供する。他の形態においては、本発明は、化学式：MR₄（ここで、Mは、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、及びこれらの混合物からなる群から選択され、Rは、立体的に嵩高い基、又はMに関する低い配位数を保護する基である）を有する化合物を提供する。

10

【0040】

[0040] 好ましくは、Mは、Ti、V、Cr、及びこれらの混合物からなる群から選択される。より好ましくは、MはTi又はVである。

【0041】

[0041] Rは、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基からなる群から選択される立体的に嵩高い基であってよい。これらの立体的に嵩高い基は置換又は非置換であってよい。置換基は、任意のアルキル基、アルケニル基、アルキニル基、又はアミド基中の水素を置換してよい。これらの立体的に嵩高い基は、直鎖又は分岐又は環式などであってよい。

20

【0042】

[0042] アルキル基は、好ましくは1～8個の炭素原子、より好ましくは1～4個の炭素原子を含み、更により好ましくはメチルである。

【0043】

[0043] Rは、好ましくは、アリール基、エーテル基、及びアルケニル基からなる群から選択される、Mに関する低い配位数を保護する基であってよい。

【0044】

[0044] アリール基は置換又は非置換であってよい。置換基はアリール基中の水素原子を置換してよい。アリール基は、好ましくはフェニル基、ベンジル基、トリル基、キシリル基、及びナフチル基からなる群から選択することができ、より好ましくはベンジル基である。好ましいベンジル基は、1,3,5-トリメチルベンジル基としても知られているメシチル基である。

30

【0045】

[0045] エーテル基は置換又は非置換であってよい。置換基はエーテル基中の水素原子を置換してよい。エーテル基は好ましくはテトラヒドロフランである。エーテル基は、直鎖又は分岐又は環式などであってよい。

【0046】

[0046] アルケニル基は置換又は非置換であってよい。置換基はアルケニル基中の水素原子を置換してよい。アルケニル基は好ましくはアリル基である。アルケニル基は、直鎖又は分岐又は環式などであってよい。

40

【0047】

[0047] Rの好ましい例はビス(トリメチルシリル)メチルである。Rの他の好ましい例はペンチレンである。

【0048】

[0048] 新規な中間化合物の好ましい例としては、トリスメシチルバナジウム、トリベンジルチタン、トリス[ビス(トリメチルシリル)メチル]チタン、及びトリスベンチレンチタンが挙げられるが、これらに限定されない。新規な中間化合物の他の好ましい例としては、V(メシチル)₃・テトラヒドロフラン、及びテトラベンジルチタンが挙げられるが、これらに限定されない。

【0049】

[0049] Mに関する配位数は、リガンドがMに結合する点の数であり、ここでリガンドは

50

単結合又は多重結合のいずれかによってMに結合する。「立体的に嵩高い」基は、Mに結合し、立体的に嵩高い基の寸法のために他のリガンドがMと結合するのを阻止する基である。かかる立体的に嵩高い基の例は、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基である。他のリガンドがMと結合することを阻止することにより、Mに関する低い配位数が保持される。

【0050】

[0050]「Mに関する低い配位数を保護する」基は、Mに結合し、他のリガンドがMと結合するのを阻止する基である。かかる基の例は、アリール基及びアルケニル基である。他のリガンドがMと結合するのを阻止することにより、Mに関する低い配位数が保持される。この基は、当業者に公知の手法によって、例えば立体効果及び/又は電子効果によって他のリガンドがMに結合するのを阻止することができる。立体効果としては、立体障害及び立体遮蔽を挙げることができるが、これらに限定されない。電子効果としては、誘導、結合、軌道対称、静電相互作用、及びスピニン状態を挙げることができるが、これらに限定されない。

10

【0051】

[0051]本発明のポリマーは、推進剤、電池技術、吸収剤、及びセンサーのような他の用途において有用である。

【0052】

[0052]推進剤は、ジェット又はロケットのような物体を移動又は推進するために用いる材料である。推進剤には燃料及び酸化剤を含ませることができる。燃料は、例えばガソリン、ジェット燃料、又はロケット燃料であってよい。

20

【0053】

[0053]本発明のポリマーは、好ましくは推進剤中で用いることができる。好ましくは、推進剤に更にH₂を含ませることができ、ここでH₂は本発明のポリマーのMに結合している。H₂の結合は、好ましくはKubas相互作用によってMに結合する。H₂は好ましくは液体形態である。

【0054】

[0054]好ましくは、推進剤は更に酸化剤を含む。好ましくは、酸化剤は液体酸素である。

【0055】

30

[0055]好ましくは、推進剤はジェット又はロケットを推進するために用いる。

【0056】

[0056]電池は、貯蔵されている化学エネルギーを電気エネルギーに変換する1以上の電気化学セルを含む。本発明のポリマーは、好ましくは化合物を電池に結合させて電池中に貯蔵するために用いることができる。貯蔵する化合物は、好ましくはH₂であってよい。好ましくは、電池は、H₂内に貯蔵されているエネルギーを電気エネルギーに変換する。

【0057】

[0057]吸収剤は、液体又は気体を吸収するために用いる材料である。本発明のポリマーは、好ましくは、液体又は気体を吸収する吸収剤として用いることができる。好ましくは、本発明のポリマーは水素を吸収する。水素は好ましくは液体形態又は気体形態である。

40

【0058】

[0058]センサーは、物質を検出するか又は物理量を測定するために用いる。センサーは、物質が検出された信号を与えるか、或いは物理量の測定値を示す信号を与える。信号は、観察者によってか又は装置によって読み取ることができる。

【0059】

[0059]本発明のポリマーは、好ましくはセンサーにおいて用いることができる。好ましくは、本発明のポリマーはシステム中の水素を検出する。好ましくは、本発明のポリマーはシステム中に存在する水素の量を測定する。水素は、好ましくは液体形態又は気体形態である。

【0060】

50

[0060]他の形態においては、本発明は水素貯蔵のための本発明のポリマーの使用を提供する。

【0061】

[0061]更なる形態及び有利性は、添付の図面と組み合わせて以下の記載から明らかになるであろう。

【図面の簡単な説明】

【0062】

【図1】[0062]図1は、本発明の新規な中間化合物の好ましい態様を示す。

【図2】[0063]図2は、H₂がポリマーの金属中心に結合している本発明の新規なポリマーの好ましい態様を示す。

【図3】[0064]図3は、本発明の水素を貯蔵するためのシステムの好ましい態様の断面図を示す。

【図4】[0065]図4は、水素燃料電池に取り付けた図3に示すシステムの好ましい態様を示す。

【図5】[0066]図5は、バナジウムヒドラジド材料、具体的にはA150、B150、C150、及びD150試料に関する粉末X線回折を示す。

【図6】[0067]図6は、バナジウムヒドラジド材料の試料をASAP-2010装置上で77Kにおいて測定した窒素吸着-脱着等温線を示す。

【図7】[0068]図7は、異なる比のヒドラジンを用いた150に加熱したバナジウムヒドラジド材料のXPSスペクトルの価電子領域を示す。

【図8】[0069]図8は、異なる比のヒドラジンを用いた150に加熱したバナジウムヒドラジド材料のXPSスペクトルのバナジウム2p1/2及び2p3/2並びに酸素1S領域を示す。

【図9】[0070]図9は、バナジウムヒドラジド材料のA150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム2p1/2及び2p3/2発光のピークフィッティングを示す。

【図10】[0071]図10は、バナジウムヒドラジド材料のB150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム2p1/2及び2p3/2発光のピークフィッティングを示す。

【図11】[0072]図11は、バナジウムヒドラジド材料のC150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム2p1/2及び2p3/2発光のピークフィッティングを示す。

【図12】[0073]図12は、バナジウムヒドラジド材料のD150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム2p1/2及び2p3/2発光のピークフィッティングを示す。

【図13】[0074]図13は、異なる比のヒドラジンを用いた150に加熱したバナジウムヒドラジド材料のXPSスペクトルのN1S領域を示す。

【図14】[0075]図14は、バナジウムヒドラジド材料のA150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティングを示す。

【図15】[0076]図15は、バナジウムヒドラジド材料のB150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティングを示す。

【図16】[0077]図16は、バナジウムヒドラジド材料のC150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティングを示す。

【図17】[0078]図17は、バナジウムヒドラジド材料のD150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティングを示す。

【図18】[0079]図18は、4:3のV:ヒドラジンの比で合成したAシリーズのバナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線を示す。

【図19】[0080]図19は、1:1のV:ヒドラジンの比で合成したBシリーズのバナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線を示す。

【図20】[0081]図20は、1:1.5のV:ヒドラジンの比で合成したCシリーズのバナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線を示す。

【図21】[0082]図21は、1:2のV:ヒドラジンの比で合成したDシリーズのバナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線を示す。

【図22】[0083]図22は、C150試料の20サイクル試験における298Kでの水素

10

20

30

40

50

吸着容量を示す。

【図23】[0084]図23は、バナジウムヒドラジド材料及び炭素AX-21に関する水素吸着熱を示す。

【図24】[0085]図24は、(a)水素ガスに曝露する前、及び(b)水素ガスに曝露した後の両方のバナジウムヒドラジドゲルC150の室温EPRスペクトルを示す。

【図25】[0086]図25は、本発明の新規なポリマーの好ましい態様を示す。

【図26】[0087]図26は、(a)100において乾燥、及び(b)150において乾燥した2種類の好ましいチタンヒドラジド材料の水素吸着-脱着等温線を示す。

【図27】[0088]図27は、(a)本発明の新規な中間チタン化合物の好ましい態様、及び(b)この好ましい中間化合物を用いて得られた好ましいチタンヒドラジド材料の水素吸着-脱着等温線を示す。

【図28】[0089]図28は、好ましいチタンヒドラジド材料の水素吸着-脱着等温線を示す。

【図29】[0090]図29は、好ましいクロムヒドラジド材料の水素吸着-脱着等温線を示す。

【発明を実施するための形態】

【0063】

[0091]全ての図面及び開示の全体を通して、同じ部品は同じ参照番号によって示す。

【0064】

[0092]本発明の好ましい態様を示す図1~4を参照されたい。

【0065】

[0093]本発明にしたがって好ましい態様のポリマーを製造する好ましい方法を以下に示す。

【0066】

[0094]好ましい出発物質は遷移金属である。遷移金属は、その原子が不完全なd副殻を有するか、或いは不完全なd副殻を有するカチオンを生成することができる元素を指すものとして理解される。遷移金属の原子は、最も外側の殻中に1~10の間のd電子を有していてよい。最も外側の殻中の電子が存在することによって、下記に記載するように遷移金属がKubas相互作用に適するものになる。本発明において用いるのに好ましい遷移金属は、好ましくは低い価数及び低い配位数を有する前周期遷移金属である。

【0067】

[0095]ここで記載する好ましい方法においては、出発物質としてTiを用いる。他の好ましい方法においては、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zr、Nb、Mo、又はこれらの混合物を用いることができる。

【0068】

[0096]出発物質であるTiをR基と反応させる。R基は、好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、及びアミド基など(しかしながらこれらに限定されない)の立体的に嵩高い基である。R基はまた、好ましくは、アリール基、エーテル基、及びアルケニル基など(しかしながらこれらに限定されない)のTiに関する低い配位数を保護する基であってよい。R基は置換又は非置換であってよい。R基は、直鎖又は分岐又は環式などであってよい。

【0069】

[0097]好ましい方法においては、R基はアルキル基である。アルキル基は、例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル、又はペンチルであってよい。アルキル基は、直鎖又は分岐又は環式などであってよい。ここで記載する好ましい方法においては、アルキル基はメチル基である。

【0070】

[0098]Tiとメチル基との反応によって、好ましくは以下の新規な中間化合物が生成する。

【0071】

10

20

30

40

50

[0099] (i) M R₃ (ここで、M は Ti であり、R はメチルである) ; 及び

[00100] (i i) M R₄ (ここで、M は Ti であり、R はメチルである) 。

【 0 0 7 2 】

[00101] 図 1 は、本発明の新規な中間化合物の好ましい態様を示す。具体的には、図 1 は、M R₃ (ここで、M は Ti であり、R はアルキル基 C H₃ である) の好ましい態様を示す。

【 0 0 7 3 】

[00102] 好ましい方法においては、中間化合物 M R₃ 及び M R₄ を次にヒドラジン N₂ H₄ と反応させる。この反応は、好ましくは不活性雰囲気中で行う。不活性雰囲気は好ましくは窒素を含む。好ましくは、不活性雰囲気は M の酸化を抑止するために酸素を含まない。

10

【 0 0 7 4 】

[00103] 中間化合物とヒドラジンとの反応は、好ましくは、溶媒、より好ましくは炭化水素溶媒の存在下において行う。好ましい炭化水素溶媒は、ベンゼン、ケロシン、トルエン、及びキシレンであってよいが、これらに限定されない。

【 0 0 7 5 】

[00104] 中間化合物とヒドラジンとの反応は、好ましくは 0 ~ 300 の温度、より好ましくは 50 ~ 200 の温度、更により好ましくは 100 ~ 200 の温度において行う。好ましくは、反応速度を増加させるために熱エネルギーを加える。

20

【 0 0 7 6 】

[00105] 好ましい方法においては、中間化合物 M R₃ 及び M R₄ とヒドラジンとの反応によって、本発明の好ましいポリマーが生成し、かかるポリマーは以下の繰り返し単位を有する。

【 0 0 7 7 】

[00106] (i) - [M N₂] - (ここで、M は Ti である) ; 及び

[00107] (i i) - [M₂ N₃] - (ここで、M は Ti である) 。

【 0 0 7 8 】

[00108] 図 2 は、本発明の新規なポリマーの好ましい態様を示す。ここで、好ましい態様は繰り返し単位 - [M N₂] - (ここで、M は Ti である) を有する。図 2 はまた、ポリマーの構造内の R 残基も示す。

30

【 0 0 7 9 】

[00109] 本発明のポリマーを、本出願において「金属ヒドラジドポリマー」と呼ぶ。本出願においては、「金属ヒドラジド」という用語は、金属 M をヒドラジン N₂ H₄ と反応させて本発明のポリマーを形成することを指す。

【 0 0 8 0 】

[00110] 本発明のポリマーは、ポリマー構造中の原子の位置に長距離秩序を有しないアモルファスの三次元ポリマーであってよい。ポリマーはゲル又は固体の形態であってよい。これらのポリマーはまた、ゲル形態よりも秩序的な構造を有する結晶形態であってよい。

40

【 0 0 8 1 】

[00111] 本発明の金属ヒドラジドポリマーは、ポリマーの構造内に R 残基又は N H 残基が存在していてよい。R 残基は中間化合物 M R₃ 及び M R₄ から誘導され、ここでは、M R₃ 及び M R₄ とヒドラジンとの反応中において、M R₃ 及び M R₄ の R 基の全部は N で置換されていない。N H 残基はヒドラジンから誘導され、ここでは、M R₃ 及び M R₄ とヒドラジンとの反応中において、ヒドラジンの H 基の全部は M で置換されていない。

【 0 0 8 2 】

[00112] 本発明の金属ヒドラジドポリマーは、好ましくは 50 m² / g 未満の表面積を有し、好ましくは 10 未満の直径を有する細孔を有する微孔質である。

【 0 0 8 3 】

[00113] 本発明の金属ヒドラジドポリマーは、好ましくは水素を貯蔵するために用いる

50

ことができる。水素貯蔵の好ましいシステムには圧力容器を含ませることができる。圧力容器は、好ましくは、本発明の金属ヒドラジドポリマーを200以下、より好ましくは-300～150、より好ましくは-200～100、より好ましくは0～50、より好ましくは10～30、より好ましくは20～25の温度に保持する。好ましくは、金属Mの酸化を抑止するために、圧力容器の内部に酸素を存在させない。水素を、圧力容器中に加え、本発明の金属ヒドラジドポリマーを用いて貯蔵する。貯蔵のために水素を圧力容器に加える際には加熱は必要ない。

【0084】

[00114]本発明の金属ヒドラジドポリマーは、好ましくはKubas相互作用によって水素を貯蔵することができる。Kubas相互作用においては、H₂が非解離状態で金属中心Mに結合する。H₂は、3又は4のような低い配位数を有する金属中心に結合する。

10

【0085】

[00115]本発明のポリマーによって貯蔵することができる水素の量は、圧力容器内の圧力に比例する。より高い圧力においては、本発明のポリマーによってより多い水素を貯蔵することができる。

【0086】

[00116]圧力容器内の圧力は、好ましくは水素を圧力容器中に加えることによって上昇させる。圧力が上昇すると、金属中心あたりのKubas相互作用の数が増加する。ポリマーにおいてMがT_iであり、圧力容器内に75～90気圧の圧力が存在する場合には、好ましくはポリマーの金属T_i中心あたり2のKubas相互作用が存在する。ポリマーにおいてMがT_iである場合には、理論的な貯蔵限界は金属中心あたり5のKubas相互作用である。したがって、システム内の圧力を増加させることによって、金属中心あたりのKubas相互作用の数を5以上に増加させ、これによってより多い量の水素を貯蔵することを可能にすることができる。

20

【0087】

[00117]図2は、H₂がポリマーの金属中心T_iに結合している本発明のポリマーの好ましい態様を示す。具体的には、図2は、繰り返し単位-[MN₂]-（ここで、MはT_iである）を有するポリマーを示す。図2に示すように、ポリマーによって水素が貯蔵され、ここでは(H-H)がポリマーの金属T_i中心に結合する。図2に示す好ましい態様においては、2以下の(H-H)をそれぞれの金属T_i中心に結合させることができる。しかしながら、金属中心あたりより多い量の(H-H)を結合させることができる。例えば、本発明のポリマーにおける金属中心に5つの(H-H)を結合させることができる。

30

【0088】

[00118]1つの実験において、20～25の室温及び75～90気圧の圧力において、MがT_iである本発明のポリマーは、約6重量%の質量容量及び約150kg/m³の体積容量で水素を貯蔵することができることが分かった。

【0089】

[00119]本発明の金属ヒドラジドポリマーによって貯蔵することができる水素の大きな量は、ポリマーの金属中心が3又は4のような低い配位数を有することによるものである。低い配位数とは、金属中心が、そこでリガンドが金属中心に結合する点の数が低い、例えば3又は4であることを意味する。そこにリガンドが結合する点の数が低い金属中心は自由d電子を有する。Kubas相互作用においては、金属中心の自由d電子は水素と相互作用する。具体的には、Kubas相互作用においては、金属中心が低い配位数を有する場合には、H₂はその2つの電子の1つを金属中心と共有し、金属中心はそのd軌道とH₂の空軌道との重なりによって電子を逆供与する。

40

【0090】

[00120]金属中心が6のような高い配位数を有する場合には、水素を僅か又は全く貯蔵することができない。金属中心はそれらに結合する6つのリガンドを有し、これは水素と相互作用するのに十分な自由d電子を解離しない。これに対して、本発明の金属ヒドラジドポリマーは、僅か3又は4の低い配位数を有する金属中心を有する。したがって、金

50

属中心はKubas相互作用によって水素と相互作用する自由d電子を有する。

【0091】

[00121]本発明のポリマーの製造方法においては、好ましくはヒドラジンを用いて中間化合物MR₃及びMR₄と反応させて、繰り返し単位-[MN₂]-及び-[M₂N₃]-を有する本発明のポリマーを製造する。本発明のポリマーにおいては、金属中心の間に2原子結合基、具体的には-N-N-が存在する。このポリマー構造によって低い配位数を有する金属中心が与えられ、かかる金属中心がH₂を結合させることができることが見出された。2原子結合基は、金属中心を離隔して保持し、それらがクラスター化するのを阻止するために十分に大きい。同時に、2原子結合基は、ポリマーの体積容量を減少させる可能性がある空隙を最小にするのに十分に小さい。

10

【0092】

[00122]ヒドラジンの代わりにNH₃又はH₂Oを用いて中間化合物MR₃及びMR₄と反応させると、金属中心の間に1原子結合基-N-又は-O-が存在するポリマーが生成する。これらのポリマーにおいては、金属中心は6の配位数を有する。したがって、これらのポリマーは水素を貯蔵することができない。

【0093】

[00123]ヒドラジンの代わりに過酸化水素を用いて中間化合物MR₃及びMR₄と反応させると、金属中心の間に2原子結合基、具体的には-O-O-が存在するポリマーが生成する。しかしながら、過酸化水素は金属中心を酸化する。かかる高い酸化状態を有する金属中心は水素を結合させることができないことが分かっている。

20

【0094】

[00124]ヒドラジンの代わりにCH₂-CH₂を用いて中間化合物MR₃及びMR₄と反応させると、金属中心の間に2原子結合基、具体的には-C-C-が存在するポリマーが生成する。しかしながら、システムに水素を加えると、M-C結合がH₂によって容易に開裂する。したがって、これらのポリマーは水素の存在下においては安定でない。

【0095】

[00125]金属中心の間に3原子結合基及び4原子結合基のようなより大きな結合基を有するポリマーは、より重質で、したがって体積容量が減少するので不利である。更に、より大きな結合基を有するポリマーは、単一のリガンドが単一の金属中心と2以上の別々の結合を形成してキレート化する傾向がある。このキレート構造は、伸長したポリマー構造よりも分子状モノマーの形成を導く。

30

【0096】

[00126]本発明のポリマーから水素を放出させるためには、圧力容器内の圧力を低下させる。ポリマーから水素を放出させるために加熱は必要ない。好ましくは、バルブを開放して水素ガスを圧力容器から排出し、これによって圧力容器内の圧力を低下させる。圧力を低下させると、貯蔵されている水素の実質的に100%が放出される。

【0097】

[00127]水素は、システムの貯蔵容量に悪影響を与えることなく、システムの全圧力勾配全体にわたる任意の点でシステムに加えるか又はシステムから放出させることができる。水素は、システムの貯蔵容量に悪影響を与えることなく、任意の回数、システムに加えるか又はシステムから放出させることができる。好ましくは、システムは、システムの貯蔵容量に悪影響を与えることなく、少なくとも1500回、水素を充填し水素を排出することができる。

40

【0098】

[00128]自動車又はトラックのような陸上車のための燃料タンクとして圧力容器を用いる場合には、短時間、好ましくは3分間以下、より好ましくは2分間以下で燃料タンクに水素を充填することができる。水素を充填した燃料タンクは、好ましくは陸上車を燃料補給の必要なしに長距離、好ましくは200マイル以上、より好ましくは300マイル以上、更により好ましくは400マイル以上動かすことを可能にするのに十分なエネルギーを貯蔵する。

50

【0099】

[00129]図3及び4は、本発明の水素を貯蔵するためのシステムの好ましい態様を示す。好ましいシステム10は、例えば自動車又はトラックのような陸上車において用いることができる。

【0100】

[00130]システム10は、水素ガスに対して不透過性で、これによりタンク本体12からの水素ガスの望ましくない漏出を抑止する材料で構成されるタンク本体12を含む。好ましくは、タンク本体12は金属で構成され、より好ましくは、タンク本体12は鋼又はアルミニウムで構成される。或いは、タンク本体12は、ファイバーグラス及びアラミドの複合体のような複合体材料で構成することができる。或いは、タンク本体12は、ライナーを有する炭素繊維で構成することができる。ライナーは、熱可塑性材料のライナーのようなポリマーライナー、或いは鋼ライナー又はアルミニウムライナーのような金属ライナーであってよい。10

【0101】

[00131]本発明のポリマー14は、タンク本体12の内部に存在する。図3においては、ポリマー14はゲル形態である。ポリマー14は、タンク本体12を部分的に満たすか又は完全に満たしてよい。

【0102】

[00132]第1の流路16は、タンク本体12の壁内の第1の開口18につながっている。第1のバルブ20によって、第1の開口18を通る水素ガスの流れを制御する。20

【0103】

[00133]第2の流路22が、タンク本体12の壁内の第2の開口24から伸長している。第2のバルブ26によって、第2の開口24を通る水素ガスの流れを制御する。

【0104】

[00134]第1のバルブ20及び第2のバルブ26は、それぞれ第1の開口18及び第2の開口24を通る水素ガスの流れを制御する任意のタイプのバルブであってよい。例えば、第1のバルブ20及び第2のバルブ26は、ボールバルブ又はゲートバルブであってよい。

【0105】

[00135]水素は、好ましくは以下のようにしてシステム10に加える。気体圧縮器32によって水素ガスを第1の流路16中にポンプで送り込む。第1のバルブ20を開放して、水素ガスを、第1の開口18を通してタンク本体12中に流入させる。30

【0106】

[00136]流路管28は、第1の開口18と気体連絡しており、タンク本体12の内部中に伸長している。流路管28によって、水素ガスのポリマー14への分配が促進される。流路管28は、好ましくは水素ガスに対して透過性の材料で構成する。これにより、水素ガスが流路管28の壁を通過してポリマー14と接触することができる。流路管はまた、好ましくはポリマー14に対して不透過性の材料で構成して、これによってポリマー14が流路管28の内部中に侵入するのを抑止する。流路管28は、好ましくはタンク本体12の内部中に開放されている。流路管28の開口は、好ましくはフィルター30で覆って、これによりポリマー14が流路管28の内部中に侵入するのを抑止する。40

【0107】

[00137]圧縮器32によって水素ガスをタンク本体12中にポンプで送り込むと、タンク本体12の内部の水素圧が上昇する。タンク本体内部の水素圧が上昇すると、ポリマー14はより多い量の水素を結合させることができる。好ましくは、圧力の上昇によって、ポリマー14における金属中心あたりのKubas相互作用の数の増加が引き起こされる。

【0108】

[00138]所望の場合には、水素は、好ましくは以下のようにしてシステム10から放出させる。第2のバルブ26を開放し、第2の開口24を通して水素ガスをタンク本体12から流出させる。第2の開口24を通して水素ガスをタンク本体12から流出させると、50

タンク本体12の内部の圧力が低下する。タンク本体12内部の圧力が低下すると、ポリマー14は水素を放出する。好ましくは、圧力の低下によって、ポリマー14の金属中心あたりのKubas相互作用の数の減少が引き起される。

【0109】

[00139]ポリマー14によって放出された水素は、第2の開口24を通してタンク本体12から流出させることができる。図4に示すように、水素は第2の流路22を通って燃料電池36に流れる。燃料電池36は、好ましくは、水素を燃料として及び酸素を酸化剤として用いて電気を生成させる。

【0110】

[00140]別の態様においては、本発明のシステムは、好ましくは単一の開口を有する貯蔵タンクを含む。水素は、単一の開口を通して貯蔵タンク中に流入し且つ貯蔵タンクから流出する。バルブを用いて開口を通る水素の流れを制御する。システムは好ましくは運搬可能である。したがって、システムは水素を充填する充填ステーションに運ぶことができる。水素を充填した後、水素エネルギーを用いる場所にシステムを運ぶことができる。このシステムに関する用途としては、自動車、航空機、家庭、ビル、及びバーベキューが挙げられるが、これらに限定されない。

【実施例】

【0111】

実施例1 - バナジウムヒドラジド材料：

バナジウムヒドラジド試料の製造：

[00141]化学物質はAldrichから購入し、そのまま用いた。

【0112】

[00142]V(Me₃Si)₃・THFの製造：テトラヒドロフラン(THF)中1Mのメシチルマグネシウムプロミド(Me₃MgBr)50mLに、33.33mLのTHFを加えた。次に、6.22gの97%VC₁₃・3THFを少しづつ加えた。得られた溶液を室温において2時間激しく搅拌した後に、明澄な青色の溶液が得られた。次に、搅拌しながら21.66mLのジオキサンを溶液に加えた。2時間以上の後、搅拌を停止し、溶液を沈降させた後に濾過した。濾液を回収し、真空下で結晶が形成されるまで濃縮した。次に、16.67mLのジエチルエーテルを加え、残りの生成物を沈殿させた。次に、固体生成物を濾過によって回収し、THF及びエーテルの溶液(THF:エーテル=1:3(体積比))で数回洗浄した後、真空下で乾燥した。

【0113】

[00143]無水ヒドラジンの製造：水を除去し且つ爆発の可能性を回避するためにトルエンと共に共沸蒸留することによって、ヒドラジン-水和物から純粋なヒドラジンを製造した。気体温度を測定するための温度計を取り付けた500mLの一口丸底フラスコに、100mLのヒドラジン-水和物及び250mLのトルエンを加えた。水凝縮器を接続し、2回フラッシュして廃液及び乾燥ヒドラジンを回収した。蒸留して水を除去した後、35gのNaOHをヒドラジン-トルエンフラスコに加え、ヒドラジンを窒素下で蒸留した。

【0114】

[00144]A100及びA150バナジウムヒドラジド試料の製造：以下のようにしてA100試料を合成した。V(Me₃Si)₃・THF(3g、6.24ミリモル)を、Erlenmeyerフラスコ中、室温において75mLの乾燥トルエン中に溶解した。次に、激しく搅拌しながら、シリンジによって0.15mLのヒドラジン(0.15mL、4.68ミリモル)を加えた。溶液に栓をし、搅拌を12時間継続した。次に、溶液を搅拌しながら100に3時間加熱した。この後、系を濾過して黒色の固体を得た。この固体を空気を含まないチューブに移し、真空下、室温において12時間加熱し、その後、60において6時間、及び100において更に6時間加熱した。A100を、真空下150において6時間継続して加熱することによってA150試料を得た。

【0115】

[00145]B100及びB150試料の製造：A100及びA150試料と同じ手順にし

10

20

30

40

50

たがったが、0.20 mL のヒドラジンを用いた。

【0116】

[00146] C100 及び C150 試料の製造：A100 及び A150 試料と同じ手順にしたがったが、0.30 mL のヒドラジンを用いた。

【0117】

[00147] D100 及び D150 試料の製造：A100 及び A150 試料と同じ手順にしたがったが、0.40 mL のヒドラジンを用いた。

【0118】

[00148] バナジウムヒドラジド試料を製造するための反応の好ましいメカニズムを下式 1 に示す。

10

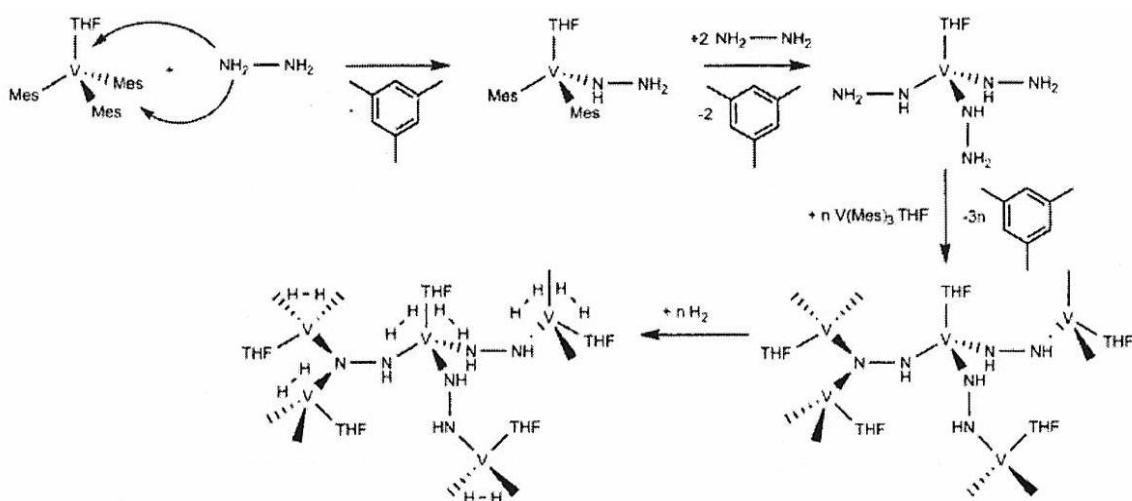
【0119】

[00149] 式 1：バナジウムヒドラジド生成物に導く好ましいプロトノリシス反応メカニズム：

[00150]

【0120】

【化1】



20

30

【0121】

粉末 X 線回折 (XRD) 分析：

[00151] Cu K 放射線 (40 kV, 40 mA) 源を用いる Siemens 回折計 D-500 上で粉末 X 線回折 (XRD) を行った。ステップ幅は 0.02° であり、カウント時間はそれぞれのステップについて 0.3 秒であった。2 範囲 2.3 ~ 52° において回折パターンを記録した。XRD 分析のための試料は密封したガラス毛細管内に配置して、実験中に試料を空気及び湿分から保護した。

【0122】

[00152] 真空中 150 °C において加熱したバナジウムヒドラジド材料に関する粉末 X 線回折 (XRD) パターンを図 5 に示す。全てのパターンは同様であり、1.96 nm の d 間隔に対応する単一のブロードな回折ピークを示した。この反射の位置及び幅広さは、長距離秩序を有しないナノスケールの周期性を示唆している。77 K において記録された窒素吸着等温線を図 6 に示す。これらの等温線によって、これらの材料は、0.1 から 0.8 P/P₀ の圧力において吸着した体積が増加することに反映されるように、小さいメソ多孔度を有する微孔質であることが確認される。全ての材料の比表面積は、乾燥温度を 100 から 150 °C へ上昇させると減少する。例えば、C100 は 524 m²/g の Brunauer-Emmett-Teller (BET) 表面積を有するが、真空中で 150 °C に加熱すると表面積は 348 m²/g に減少する。バナジウムヒドラジド材料の C、H、N、及び V の元素分析データを表 1 に示す。これは、ヒドラジンを 150 °C において 17.41 重量 % から 2.8 重量 % へ増加させると炭素濃度が減少する傾向を反映しており、これはヒドラジン濃

40

50

度を増加させるとアレーンの脱離度がより大きくなることと合致する。しかしながら、炭素値は、燃焼による炭化物及び窒化物の形成のために多少低く、存在する全ての元素に関して 100% 未満となる。試料を加熱することにより、IR 分光法によって観察されるように (2950 ~ 2850 cm⁻¹ における C - H 伸縮) 漸進的なアレーンの脱離が導かれ、これはおそらくは V(Me₃)₃ · THF と N₂H₄ の間のプロトリシス反応が更に完了に向かって熱的に駆動されたことによるものであると考えられる。

【0123】

[00153]

【0124】

【表1】

表1：バナジウムヒドラジド材料のC、H、N、及びVの濃度

試料	V(Me ₃) ₃ · THF / N ₂ H ₄ 比	バナジウム(%)	炭素(%)	水素(%)	窒素(%)
A150	4/3	37.00	13.58	2.46	10.54
B150	1/1	33.70	4.60	2.53	12.39
C150	2/3	52.25	4.01	1.87	16.60
D150	1/2	44.85	3.94	1.71	12.89

【0125】

X線光電子分光(XPS)分析：

[00154] Micromeritics ASAP 2010 上で窒素吸着 - 脱着データを集めた。全ての X 線光電子分光(XPS) ピークを 284.8 eV の炭素 C - (C, H) ピークに関連づけ、Physical Electronics PHI-5500 分光計を用い、電荷中和を用いてデータを得た。Galbraith Labs, Knoxville Tennessee によって元素分析を行った。

【0126】

[00155] バナジウムヒドラジドの X 線光電子分光(XPS) 分析を行った。結果を図 7 に示す。電荷中和は必要なく、発光はフェルミレベルで観察された。これは、これらの材料が金属質であることを示唆している。バナジウム 2p_{1/2}, 3/2 領域においてバナジウムの多重酸化状態が検出される(図 8 ~ 12)。文献値と比較することにより、512.8 eV 及び 520.0 eV における発光は V(0) に対応し、513.8 eV 及び 520.9 eV における発光は V(I) 種に割り当てることができ、515.0 eV 及び 522.3 eV における発光は V(II) を表し、一方、516.4 eV 及び 523.8 eV における発光は V(IV) に対応する。V(II) 出発材料よりも低い多重酸化状態及び高い多重酸化状態の両方が現れることは、V(II) 出発材料の正味の酸化又は還元は起こらなかったので、V と共通の不均化と合致する。N 1s 領域における全ての材料の XPS スペクトルは、398.5 eV に肩部を有する 396 eV が中心のブロードな発光を示し、これは 3 つの主ピークとしてシミュレートすることができる(図 13 ~ 17)。395.6 eV に位置する第 1 のシミュレート発光は、おそらくは V に直接結合している NH 窒素に対応すると考えられる。396.4 ~ 396.6 eV に位置する第 2 の発光は、おそらくは未結合の末端 - NH₂ 種を表すと考えられ、一方、398 eV における第 3 の発光は第 4 級ヒドラジニウム種に割り当てることができる。A150 試料は 398.8 eV に他のシミュレートピークを有しており、おそらくはこれは結合 NH₃ に対応すると考えられ、これは N₂H₄ と V(Me₃)₃ · THF の間の酸化還元反応の生成物、或いは他の結合ヒドラジン種である可能性がある。また、酸素領域からは、530.4 eV が中心の高強度発光によって示されるように XPS において結合 THF の証拠も存在する(図 8 ~ 12)。前周期遷移金属の十分に立証されている高い親オキソ性のために、THF を除去する困難性は驚くべきことではない。

【0127】

水素吸着測定：

10

20

30

40

50

[00156]Advanced Materials Corporation, Pittsburgh, PAによって製造されたコンピュータ制御の市販のGas Reaction Controllerを用いることによって、水素吸着等温線を得た。吸着剤として高純度の水素（純度99.9995%）を用いた。標準AX-21試料（4.5重量%）について水素貯蔵測定を行って、装置の適当な較正及び機能を確保した。また、それぞれの測定中において、可能性のある漏出点において石鹼の泡をチェックすることによって漏出試験を行った。これらの測定は等温線の正確性を確保するために必要である。H₂吸着-脱着実験において、全範囲の圧力にわたって全ての試料に関して完全な可逆性が観察された。試料を、液体窒素温度（77K）、液体アルゴン温度（87K）、及び室温（298K）において8.5MPaまで実験した。等温線は、常にまず室温において、次に77K及び87Kにおいて測定し、試料チャンバーを液体N₂、液体Ar、又は水中に保持することによって温度を一定に保持した。Quatachrome Ultrapycnometerを用いて骨格密度を測定した。骨格密度を水素吸収量測定のために用いる場合には、細孔内の圧縮された水素を試料チャンバー体積の一部として取扱い、したがってこれを減じる。したがって、構造体の壁部に物理吸着した水素のみがPCI装置によって材料の吸着容量として記録される。等温線からの読み値として質量密度を記録し、一方、ピクノメーターからの骨格密度及び質量密度を用いて体積密度を計算する。結果を表2に示す。

10

【0128】

[00157]

【0129】

【表2】

表2：バナジウムヒドラジド材料及び炭素AX-21についての過剰貯蔵結果の概要：

材料	BET表面積 (m ² /g)	骨格密度 (g/cm ³)	質量吸着量 (重量%)	体積吸着量 (kg/m ³)	保持率 (%)
A100	268	1.9174	2.08 (77K) 0.84 (298K)	40 (77K) 16.1 (298K)	40
A150	242	2.3795	1.66 (77K) 0.68 (298K)	39.5 (77K) 18.2 (298K)	41
B100	378	2.1640	2.22 (77K) 0.70 (298K)	48 (77K) 15.2 (298K)	32
B150	329	2.2000	1.50 (77K) 0.43 (298K)	33 (77K) 9.5 (298K)	29
C100	524	2.1557	2.88 (77K) 1.07 (298K)	62 (77K) 23.1 (298K)	37
C150	348	1.9792	4.04 (77K) 1.17 (298K)	80 (77K) 23.2 (298K)	29
D100	307	2.0413	3.87 (77K) 0.84 (298K)	79 (77K) 17.2 (298K)	22
D150	256	2.4125	2.48 (77K) 0.70 (298K)	60 (77K) 16.9 (298K)	28
AX-21	3225	2.103	4.2 (77K, 65bar) 0.55 (298K)	14 (77K, 65bar) -	13

データは85barにおいてとった。

【0130】

[00158] 77K及び87Kの両方の水素吸着データをとてClapeyron-Clausius式の変数を用いて吸着エンタルピーを計算した。

【0131】

【化2】

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \Delta H_{ads} \cdot \frac{T_2 - T_1}{R \cdot T_2 \cdot T_1} \quad (1)$$

【0132】

ここで、P_n = 等温線nに関する圧力であり、T_n = 等温線nに関する温度であり、Rは気体定数である。

【0133】

[00159] それぞれの等温線に関して指数関数フィッティングを用いることによって、吸

10

20

30

40

50

着量の関数としての圧力を求めた。等温線の最初の 10 ~ 11 の点を取り上げ、指数方程式にフィッティングした。この指数方程式は、0.99 を超えるフィッティングの良好性 (R^2) で 1 MPa までの圧力にわたって正確なフィッティングを与える。シミュレートした指数方程式によって、両方の温度において吸着した H_2 の特定の量における対応する P_1 及び P_2 の値を得ることができる。これらの数値を式 1 に代入すると、吸着エンタルピーが算出される。

【0134】

[00160] A 100 及び A 150 試料の過剰貯蔵等温線を図 18 に示す。B 100 及び B 150 試料の過剰貯蔵等温線を図 19 に示す。D 100 及び D 150 試料の過剰貯蔵等温線を図 21 に示す。

10

【0135】

[00161] C 100 及び C 150 試料の過剰貯蔵等温線を図 20 に示す。77 Kにおいて、これらの等温線は、200 ~ 500 m^2/g の範囲の表面積から予測される少量の物理吸着と合致する低い圧力における最初の上昇、及びそれに続いてこれらの試料の D シリーズにおいてのみ飽和に到達し始める線形領域を示す。室温においては、30 bar までは非常に小さい吸着しかなく、その後に線形領域が出現する。線形挙動は物理吸着に特有のものではなく、この領域において水素貯蔵の異なるメカニズムが働いていることが示唆される。C 150 試料の質量及び体積吸着量は 85 bar 及び 298 Kにおいて 1.17 重量% であり、体積密度は 23.2 kg - H_2/m^3 である。この値は、同じ条件下での圧縮ガスのものの 3 倍超である。77 Kにおいては、この試料は 4.04 重量% 及び 80 kg - H_2/m^3 を吸着する。試料 D 100 は 3.87 重量% 及び 79 kg / m^3 を示し、これは同じ条件下での C 150 の性能とほぼ同じ高さである。しかしながら、室温においては、この試料は丁度 0.84 重量% (これは 17.2 kg / m^3 に相当する) のより小さい吸着容量を有する。77 Kにおけるこれらの結果は 70 kg / m^3 の最終的な DOE の目標値を超えるが、非常に低い温度においては、28 kg / m^3 の室温における DOE 2010 に近づく。この体積性能は、この圧力においてそれぞれ 77 Kにおいて 48.0 及び 50.3 kg / m^3 を示す MOF - 177 及び NOTT - 112 のものよりも非常に大きい。298 K 及び 77 Kにおける質量吸着量を比較することにより、過剰吸着容量の保持率を計算することができ、これは 41% から 22% の範囲である。これは、それぞれ 22.2% 及び 13.2% を保持する MOF - 5 及び炭素 AX - 21 のものよりも非常に高く、これも単純な物理吸着とは異なるメカニズムを示す。これらの結果から、2:3 のモル比及び 150 の加熱温度は、水素吸着性能のために最適の合成条件である。元素分析結果により、1:1 及び 4:3 のより低いヒドラジン比は、金属中心の周囲の立体プロファイルを減少させ、ヒドラジンをメチレンに代えることでシステムの重量を低下させることによって高い活性を確保するのに十分なアルキル基を除去するのには十分ではないが、2:1 の最も高い比によって 80 bar において飽和に達する材料が導かれることが示される。これは、他の方法で H_2 に使用可能である過剰のヒドラジンブロック配位部位と合致する。他の傾向は、150 のより高い加熱温度によって、C 100 試料を除く全ての試料に関して、骨格密度の増加が引き起こされ、質量吸着容量が減少することである。密度の増加は、おそらくは、IR における C - H 伸縮の観察によって観測されたプロセスであるアルキル基の脱離によるものであると考えられる。加熱の他の可能性のある効果は、100において加熱した試料の全部において現れ、150において加熱した試料の全部において消失する 0 ~ 20 bar の圧力における吸着 - 脱着ヒステリシスの減少である。このヒステリシス効果も、 $V(Mes)_3 \cdot THF/N_2H_4$ の反応比を減少させると減少する。それぞれの試料における質量吸着量及びバナジウム含量に基づいて計算すると、77 Kにおいて 1.13 ~ 1.96 H_2/V 及び 298 Kにおいて 0.32 ~ 0.57 H_2/V の範囲のバナジウム原子あたりの水素分子の平均数が得られる (表 3)。これらは、シリカに担持したチタン及びクロム種に関して観察された値よりも低いが、これらの同等の条件下で 1.73 H_2/V を示すシリカに担持した V フラグメントのものに匹敵する。これに関する理由は、おそらくは、ヒドラジドゲルの不均一性によって、X

20

30

40

50

P S によって検出される V (I V) 及び V (V) 中心への H₂ の劣った結合、又は多くの V 中心の立体インアクセシビリティーが与えられるためであると思われる。

【 0 1 3 6 】

[00162]

【 0 1 3 7 】

【 表 3 】

表 3 : 8 5 b a r においてそれぞれのバナジウム部位上へ吸着した水素分子の平均数

試料	77K における H ₂ /V の数値	298K における H ₂ /V の数値
A150	1.14	0.47
B150	1.13	0.32
C150	1.96	0.57
D150	1.41	0.40

10

20

【 0 1 3 8 】

[00163] C 1 5 0 試料について、8 5 b a r 以下の圧力を用いて 2 9 8 K における 2 0 サイクルの実験を行った。結果は、サイクルを通して過剰吸着容量の大きな損失を示さない(図 2 2)。7 7 K 及び 8 7 K における吸着等温線を Clapeyron-Clausius 式にフィッティングすることによって、等比体積水素吸着熱を算出することができる。1 0 0 及び 1 5 0 において加熱した材料に関するデータ、及び標準試料として炭素 A X - 2 1 のデータを同じ条件下で測定した(図 2 3)。全てのバナジウムヒドラジド材料のこの等比体積熱は、およそ 3 ~ 5 k J / モル - H₂ から 3 6 . 5 k J / モル - H₂ へ上昇し、物理吸着に特有の 6 k J / モル - H₂ から 3 . 3 k J / モル - H₂ へ減少するエンタルピーを有する A X - 2 1 の挙動とは強く対照をなしている。バナジウムヒドラジドの平均値は 2 0 ~ 3 0 k J / モル - H₂ の範囲であり、これは好適な室温水素貯蔵材料の理想的な水素吸着熱であると考えられる。担持有機金属フラグメントについての水素貯蔵に関する我々のグループからの従前の文献においては、表面被覆率と共に上昇するエンタルピーが観察された。この上昇傾向を解明するためには、この論文の範囲を超える更なる研究及び理論的検討が必要であるが、これらの吸着熱及び等温線の線形領域は、物理吸着(H = 4 ~ 1 3 k J / モル - H₂) 及び金属水素化物形成(H = 7 0 k J / モル - H₂) とは異なる Kubas 相互作用を伴うと考えられる吸着メカニズムを示唆している。

30

【 0 1 3 9 】

電子常磁性共鳴(E P R) 分光分析 :

[00164] Bruker EMXplus X バンド(約 9 . 4 G H z) 分光計を用いて、室温において E P R スペクトルを集めた。試料を、O リングニードルバルブでシールした外径 4 m m の石英チューブ内に配置した。試料の体積は約 3 0 0 μ L であった。水素装填試料を製造するために、水素ガス(グレード 6)を、1 気圧の圧力において、不活性雰囲気を確保するために気密ページバルブを用いて、E P R チューブ内の試料に直接入れた。

40

【 0 1 4 0 】

[00165] 水素結合の性質のより深い理解を得るために、水素装填の前後において、C 1 5 0 試料について電子常磁性共鳴(E P R) 分光測定を行った。水素添加の前においては、室温における X バンド(9 . 4 G H z) E P R スペクトルは、V (I V) 中心(3 d L 、 S = 1 / 2) の特徴である 3 4 1 1 G (g = 1 . 9 6) を中心とする強い信号を示し、特性線は部分的に超微細分裂に分割された(5 1 V , I = 7 / 2 、同位体存在度 = 9 9 .

50

75%）（図24（a））。また、V（III）中心（3d₂, S=1）に対応するブロードな低磁場ピーク（270G）を示す第2の常磁性種も観察された。かかる種のEPR測定は、V（III）「非クラマース」整数スピン系からスペクトルを測定することの困難性のために比較的数少なくしか報告されていない。一般的に、V（III）コンプレックスのゼロ磁場分裂（zfs）はEPR実験において用いるマイクロ波量子（XバンドEPRに関して約0.3cm⁻¹）よりも非常に大きいので、通常許容される遷移（MS=±1）はもはや通常の分光計の磁場/周波数の範囲内でない。しかしながら、高対称性の系においては、zfsは比較的小さく、ここで記載する実験と同様に通常許容される遷移を観察することができるが、かかる共鳴の強度はしばしば予測値よりも低い。これにより、何故XPSがV（IV）に対するV（III）の非常に高い相対割合を示すかが説明される。水素ガスを試料に加えた後は、V（III）種からのEPR信号は約90%強度低下した（図24（b））。この観察は、zfsを増加させ、それによって新しい「EPR不活性」種を与える、水素結合によって引き起こされるV（III）中心における対称性の低下（式1）と合致している。雰囲気圧においては非常に僅かな水素しか吸着しないので、より低い圧力においては気相を形成するオンオフ平衡がEPRタイムスケールでこの信号を混乱させるのに十分であると考えられる。これに対して、V（IV）中心からの信号は形状も強度も変化せず、これは水素結合がC150においては3+の酸化状態のバナジウムイオンと優先的に起こることを示す。水素を除去すると、V（III）に関する信号の強度の回復が導かれる。これらの観察は、Kubas相互作用によるV（III）中心への弱く可逆的な化学吸着と合致する。

10

20

30

40

50

【0141】

実施例2 - チタンヒドラジド材料：

チタンヒドラジド試料の製造：

[00166]以下の手順を用いて、トリベンジルチタン及びテトラベンジルチタンを調製した。この手順において用いた全ての溶媒は、用いる前に窒素ガス中で蒸留した。

【0142】

[00167]1.ヘプタン（100mL）中のTiCl₄の溶液（10mL、91.2ミリモル）を、C₆H₅CH₂MgClの溶液（400mL、ジエチルエーテル中1M、4当量）に、-15において2時間かけて滴加した。混合物を-15において3時間攪拌し、celiteを通して濾過した。

【0143】

[00168]2.固体残渣をジエチルエーテル（2×50mL）で洗浄し、濾液及び洗浄液を合わせて真空下で濃縮した。

【0144】

[00169]3.残渣をヘプタン（50mL）中に溶解し、濾過した。次に、残渣をヘプタン（2×50mL）で更に洗浄した。

【0145】

[00170]4.濾液及びヘプタン洗浄液を合わせて濃縮し（約70mL）、-30に一晩冷却して、暗赤色のテトラベンジルチタン結晶生成物を得た。収率は50%~60%であった。真空グローブボックス内でヘプタンを蒸発させた。

【0146】

[00171]5.トルエン中のテトラベンジルチタンに、0においてエチルリチウム（1当量）を加えた。混合物を2時間攪拌した。

【0147】

[00172]6.乾燥二酸化炭素ガスをゆっくりと投入することによって、形成したベンジルリチウムの溶解している部分を、-78においてカルボキシル化によって沈殿させた。

【0148】

[00173]7.濾過の後、最初のテトラベンジルチタンに対して65%の収率でトリベンジルチタン溶液を得た。

【0149】

[00174]以下の手順を用い、上記に記載のトリベンジルチタンを用いてチタンヒドラジド試料を調製した。この手順において用いた全ての溶媒は、用いる前に窒素ガス中で蒸留した。

【0150】

[00175]1. 室温においてヒドラジンの溶液をトリベンジルチタンの溶液に直接加え、一晩反応させた。

【0151】

[00176]2. 真空を与えることによって、チタンヒドラジド試料の固体残渣を得た。

【0152】

[00177]この手順によって得たチタンヒドラジドポリマーの例を図25に示す。

10

【0153】

[00178]以下の手順を用い、テトラベンジルチタンを用いてチタンヒドラジド試料を調製した。

【0154】

[00179]1. 3 g のテトラベンジルチタンを 100 mL のトルエン中に溶解した。

【0155】

[00180]2. 0.17 mL のヒドラジンを、攪拌しながら室温においてテトラベンジルチタン溶液に加えた。反応を一晩行わせた。

20

【0156】

[00181]3. 溶液を 50 近くに 7 時間加熱した。

【0157】

[00182]4. 溶液を濾過して沈殿生成物を得た。沈殿生成物は黒色で、24.26 g の重量を有していた。

【0158】

[00183]5. 沈殿生成物を真空グローブボックス内に配置した。チタンヒドラジド試料のゲル粉末が得られた。ゲル粉末の重量は 19.37 g であった。

【0159】

[00184]以下の手順を用いてトリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] チタンを得て、次にこれを用いてチタンヒドラジド試料を得た。トリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] チタンを図27 (a) に示す。

30

【0160】

[00185]1. 2 g の $TiCl_3 (Et_3N)_2$ を 34 mL のエーテル溶液中に溶解した。

【0161】

[00186]2. 2.8 g のビス (トリメチルシリル) メチル - リチウムを 42 mL のエーテル溶液中に溶解した。

【0162】

[00187]3. ビス (トリメチルシリル) メチル - リチウムの溶液を、-60 において $TiCl_3 (Et_3N)_2$ 溶液中に滴加した。

40

【0163】

[00188]4. 得られた溶液を 2 時間かけて室温にゆっくりと加温した。

【0164】

[00189]5. 真空によって全ての溶媒を除去した。

【0165】

[00190]6. 30 mL のトルエンを加えて材料を再溶解した。溶液を濾過して $LiCl$ を除去した。

【0166】

[00191]7. トリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] チタンの生成物が得られた。

【0167】

50

[00192] 8 . 0 . 1 8 m L のヒドラジンをトリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] チタンに加えて、チタンヒドラジド試料を得た。

【 0 1 6 8 】

水素吸着測定 :

[00193] コンピュータ制御の市販の Gas Reaction Controller を用いて、上記に記載のチタンヒドラジド試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を得た。等温線から試料の質量吸着量を読み取ることができる。体積吸着量は、質量吸着量及び骨格密度から算出することができる。骨格密度はピクノメーターによって測定した。

【 0 1 6 9 】

[00194] 上記に記載の手順を用いてトリベンジルチタンをヒドラジンと 4 T i : 3 ヒドラジンの比で反応させることによって、チタンヒドラジドの第 1 の試料及び第 2 の試料を調製した。

【 0 1 7 0 】

[00195] チタンヒドラジドの第 1 の試料を 1 0 0 において乾燥した。ピクノメーターによって、第 1 の試料が 1 . 0 3 g / cm³ の骨格密度を有することが測定された。この試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を図 2 6 (a) に示す。

【 0 1 7 1 】

[00196] チタンヒドラジドの第 2 の試料を 1 5 0 において乾燥した。ピクノメーターによって、第 2 の試料が 2 . 4 4 g / cm³ の骨格密度を有することが測定された。この試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を図 2 6 (b) に示す。

【 0 1 7 2 】

[00197] 図 2 6 (b) に示すように、チタンヒドラジドの第 2 の試料は 2 9 8 K の温度において約 5 重量 % の質量吸着量を有する。チタンヒドラジドの第 2 の試料の体積吸着量は、2 9 8 K において約 1 5 0 kg / m³ であると算出された。

【 0 1 7 3 】

[00198] 第 1 の試料及び第 2 の試料の両方に関して、圧力と質量吸着量との間に直線関係が観察された。圧力が上昇すると、同時に質量吸着量が増加する。更に、第 1 の試料及び第 2 の試料の両方に関して、室温において全圧力範囲にわたって水素吸着の完全な可逆性が観察された。

【 0 1 7 4 】

[00199] 上記に記載の手順を用いて、トリス [ビス (トリメチルシリル) メチル] チタンをヒドラジンと、T i : ヒドラジン = 1 : 1 の比で反応させることによって、チタンヒドラジドの第 3 の試料及び第 4 の試料を調製した。

【 0 1 7 5 】

[00200] チタンヒドラジドの第 3 の試料を 2 5 において乾燥した。ピクノメーターによって、第 3 の試料が 2 . 3 2 g / cm³ の骨格密度を有することが測定された。この試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を図 2 7 (b) に示す。

【 0 1 7 6 】

[00201] 第 3 の試料の質量吸着量は、圧力の上昇と共に増加する。チタンヒドラジドの第 3 の試料の体積吸着量は、約 3 5 kg / m³ であると算出された。

【 0 1 7 7 】

[00202] チタンヒドラジドの第 4 の試料を 1 5 0 において乾燥した。ピクノメーターによって、第 4 の試料が 1 . 9 5 g / cm³ の骨格密度を有することが測定された。この試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を図 2 8 に示す。

【 0 1 7 8 】

[00203] 第 4 の試料の質量吸着量は、圧力の上昇と共に増加する。チタンヒドラジドの第 4 の試料の体積吸着量は、約 2 4 kg / m³ であると算出された。第 4 の試料に関する等温線を 2 0 0 気圧の圧力まで外挿すると、第 4 の試料は 3 . 7 5 重量 % の質量吸着量及び 7 5 kg / m³ の体積吸着量を有する。

【 0 1 7 9 】

10

20

30

40

50

[00204] 第3の試料及び第4の試料の両方に関して、圧力と質量吸着量との間に直線関係が観察された。圧力が上昇すると、同時に質量吸着量が増加する。更に、第3の試料及び第4の試料の両方に関して、室温において全圧力範囲にわたって水素吸着の完全な可逆性が観察された。

【0180】

実施例3 - クロムヒドラジド材料 :

クロムヒドラジド試料の製造 :

[00205] 以下の手順を用いてクロムヒドラジド試料を調製した。

【0181】

[00206] $1 \cdot Cr_4 [(CH_3)_3SiCH_2]_8$ を、トルエン溶液中において、ヒドラジンと $Cr : 1 \cdot 5$ ヒドラジンの比で反応させて、クロムヒドラジドポリマーを形成した。 10

【0182】

[00207] 2. クロムヒドラジドポリマーを濾過して固体を得た。

【0183】

[00208] 3. 固体のクロムヒドラジドポリマーを真空下において 100 に加熱した。

【0184】

水素吸着測定 :

[00209] コンピュータ制御の市販のGas Reaction Controllerを用いて、上記に記載のクロムヒドラジド試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を得た。等温線から試料の質量吸着量を読み取ることができる。体積吸着量は、質量吸着量及び骨格密度から算出することができる。骨格密度はピクノメーターによって測定した。 20

【0185】

[00210] ピクノメーターによって、クロムヒドラジド試料が $1 \cdot 231 \text{ g/cm}^3$ の骨格密度を有することが測定された。この試料に関する水素吸着 - 脱着等温線を図 29 に示す。

【0186】

[00211] 図 29 に示すように、クロムヒドラジドの試料は 77 K の温度において約 4.2 重量 % の質量吸着量を有する。クロムヒドラジドの試料の体積吸着量は、77 K 及び 65 bar において約 51.7 kg/m^3 、298 K 及び 65 bar において約 8.98 kg/m^3 であると算出された。 30

【0187】

[00212] 圧力と質量吸着量との間に直線関係が観察された。圧力が上昇すると、同時に質量吸着量が増加する。更に、クロムヒドラジド試料に関して、全圧力範囲にわたって水素吸着の完全な可逆性が観察された。

【0188】

[00213] 本明細書は本発明の好ましい態様を記載及び例示するが、本発明はこれらの特定の態様に限定されないと理解すべきである。むしろ、本発明は、ここに記載及び例示した特徴の特定の態様の機能的又は機械的均等物である全ての態様を包含する。今や多くの修正及び変更が当業者に想到されるであろう。本発明の定義に関しては、特許請求の範囲を参照されたい。 40

【図1】

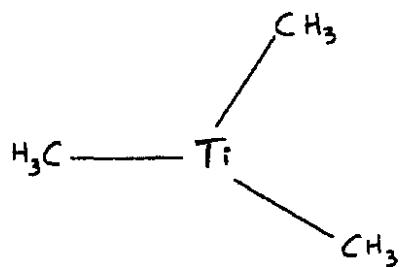


FIGURE 1

【図2】

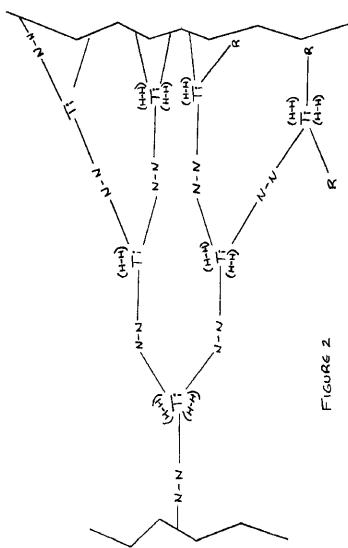


FIGURE 2

【図3】

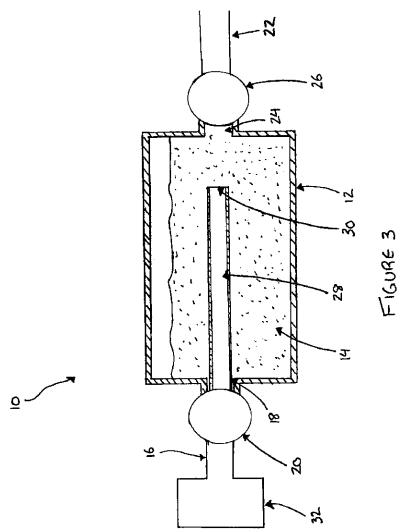


FIGURE 3

【図4】

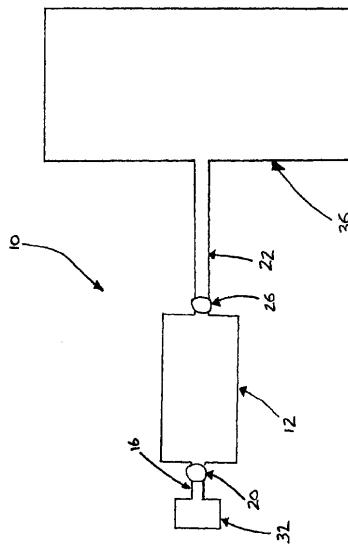


FIGURE 4

【図25】

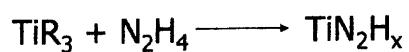
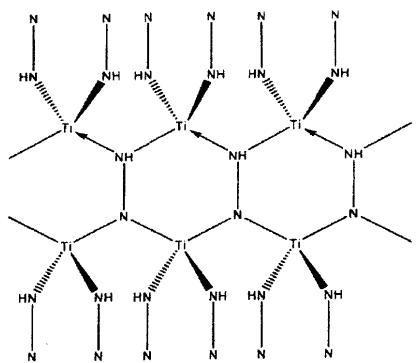


Figure 25

【図5】

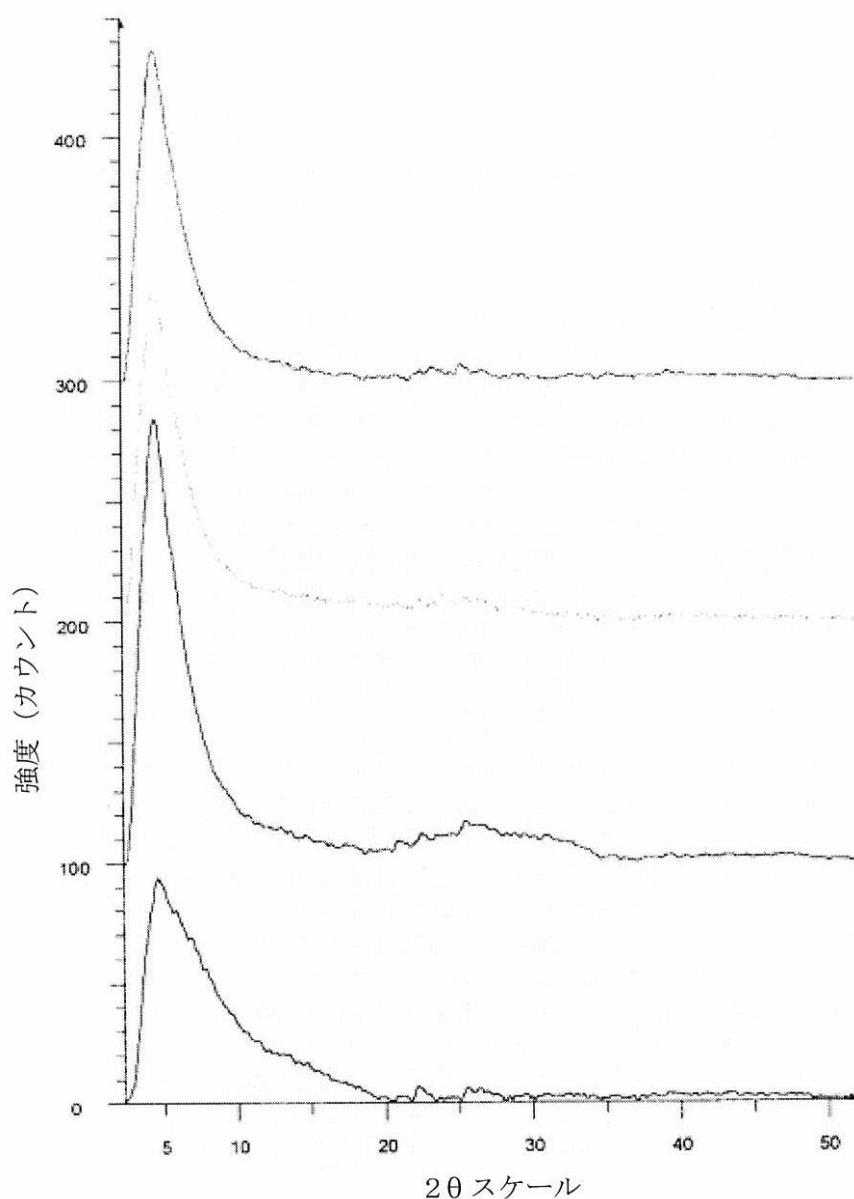


図5：バナジウムヒドラジド材料の粉末X線回折：
上から下へ、A150、B150、C150、及びD150試料

【図6】

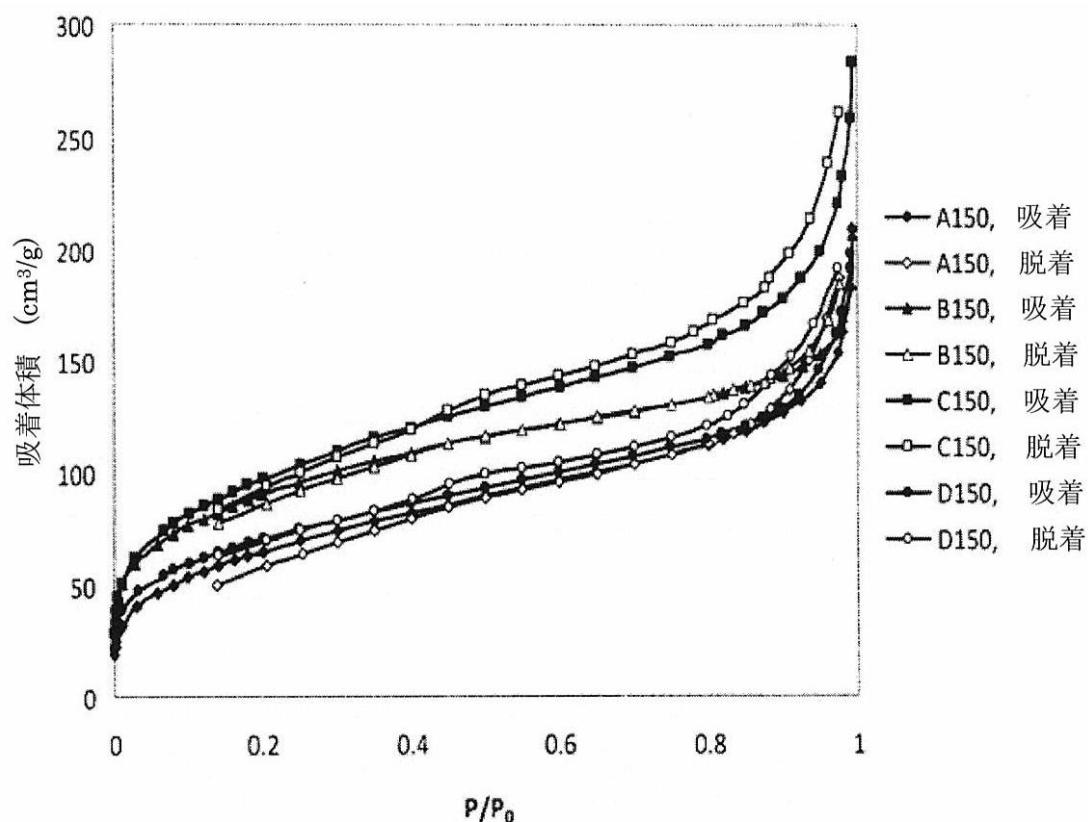


図6：窒素吸着-脱着等温線

試料は 77K において ASAP-2010 装置上で測定した

【図7】

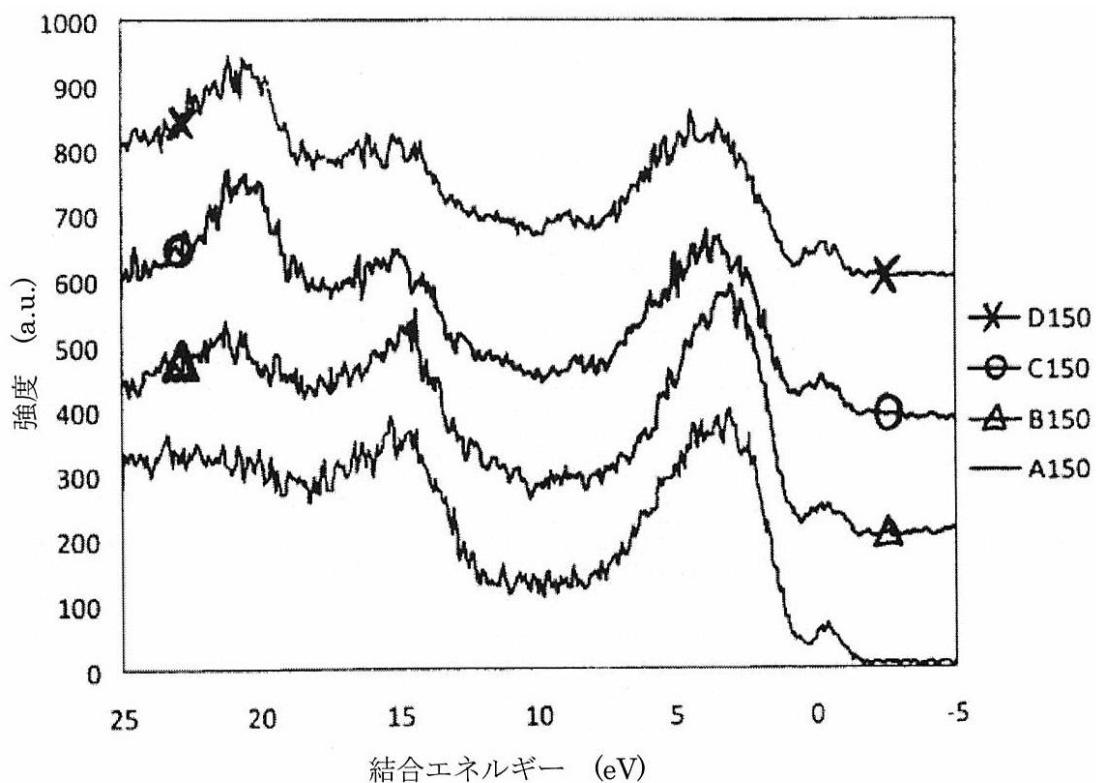


図7：異なる比のヒドラジンを用いた150°Cに加熱したバナジウムヒドラジド材料のXPSスペクトルの価電子領域

【図8】

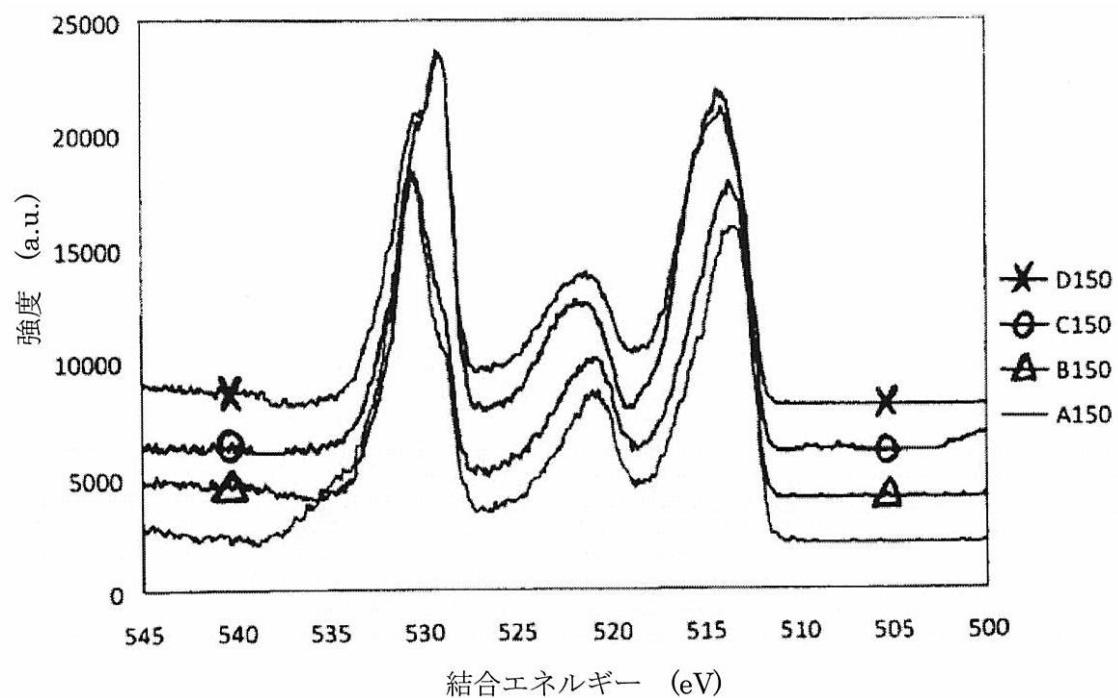


図8：異なる比のヒドラジンを用いた150°Cに加熱したバナジウムヒドラジド材料のXPSスペクトルのバナジウム2p1/2及び2p3/2並びに酸素1S領域

【図9】

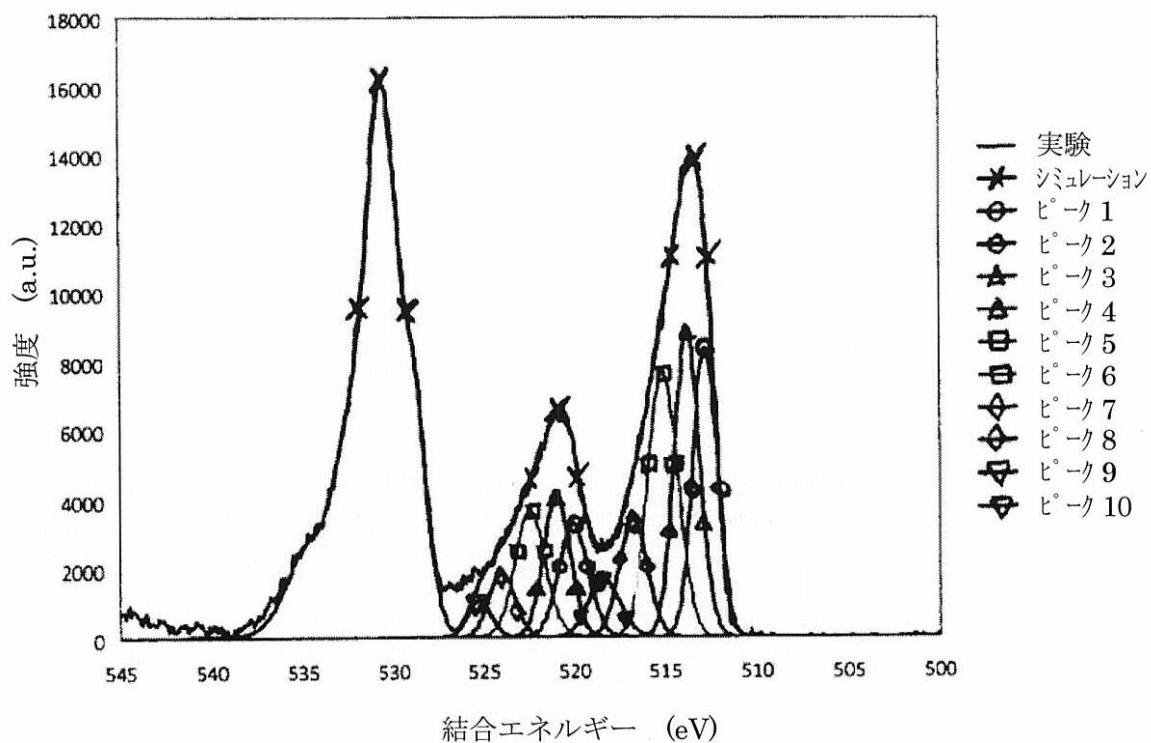


図9：A 150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム 2p1/2 及び 2p3/2 発光のピークフィッティング

【図10】

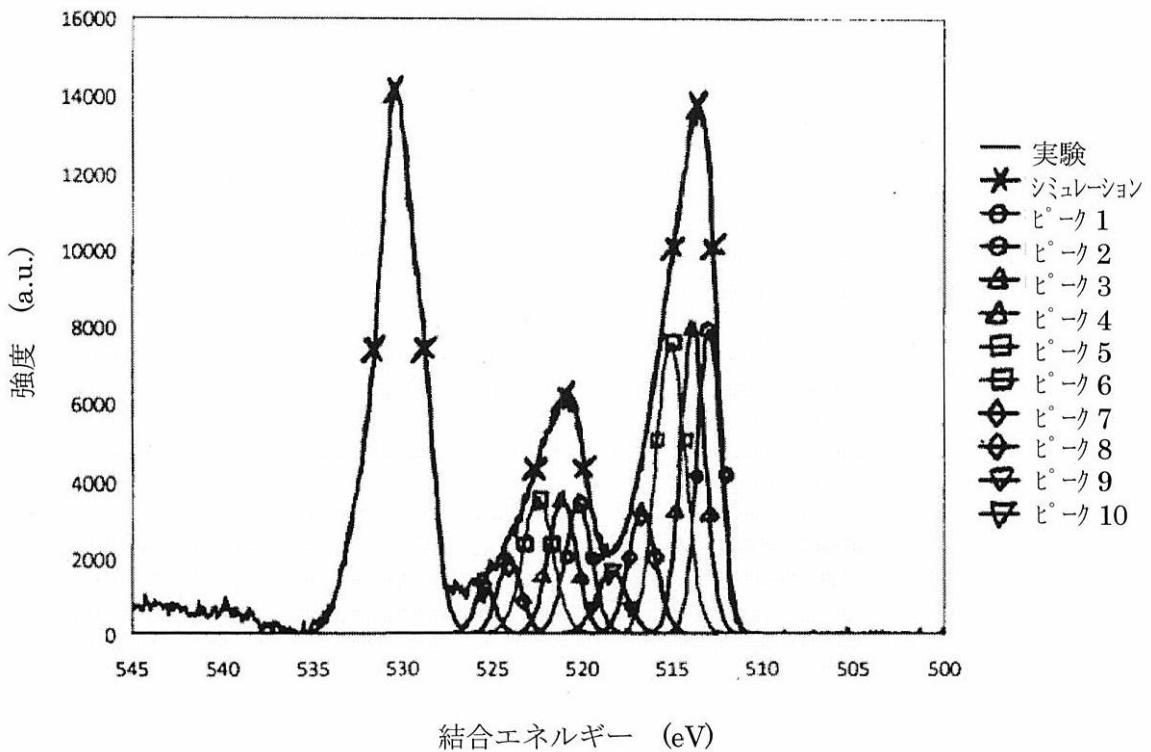


図10：B 150試料のXPSスペクトルにおけるバナジウム 2p1/2 及び 2p3/2 発光のピークフィッティング

【図 1 1】

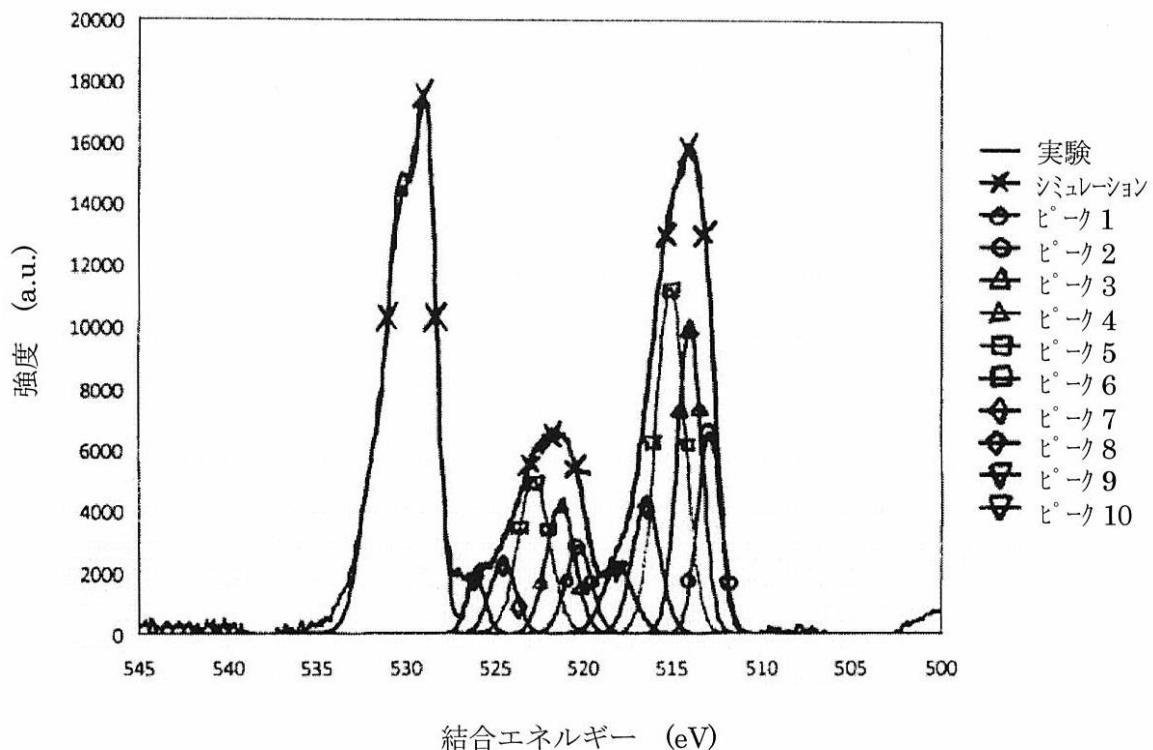


図 1 1 : C 1 5 0 試料の X P S スペクトルにおけるバナジウム 2p1/2 及び 2p3/2 発光のピークフィッティング

【図 1 2】

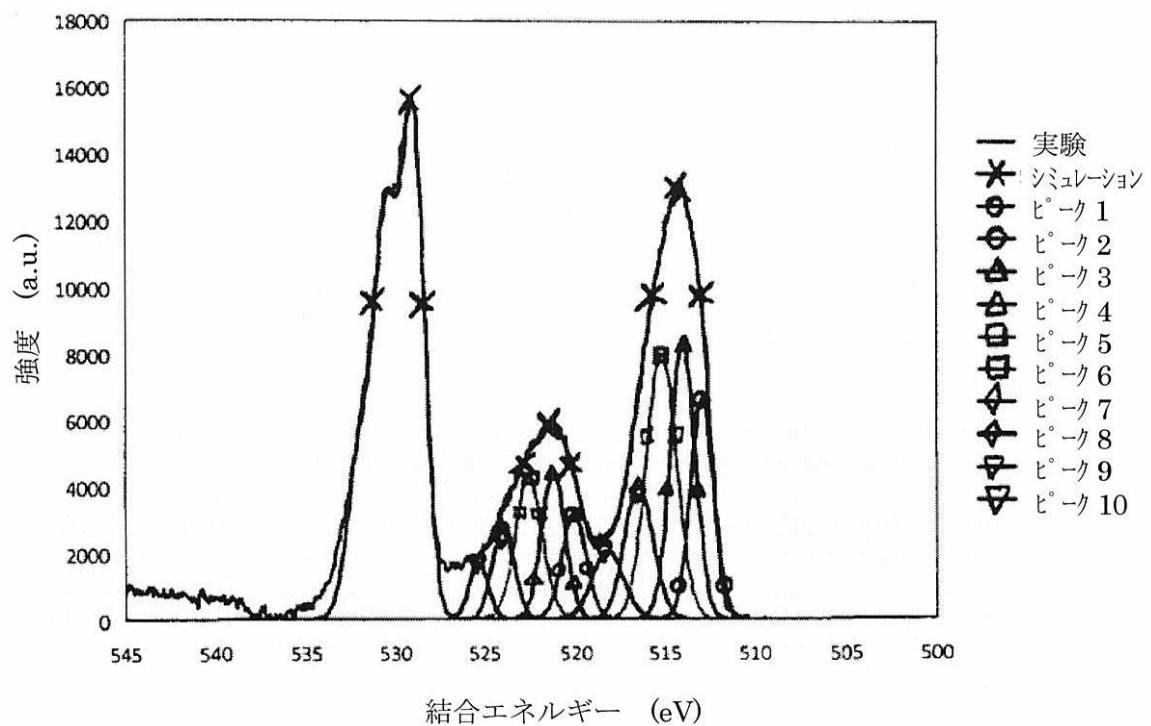


図 1 2 : D 1 5 0 試料の X P S スペクトルにおけるバナジウム 2p1/2 及び 2p3/2 発光のピークフィッティング

【図 1 3】

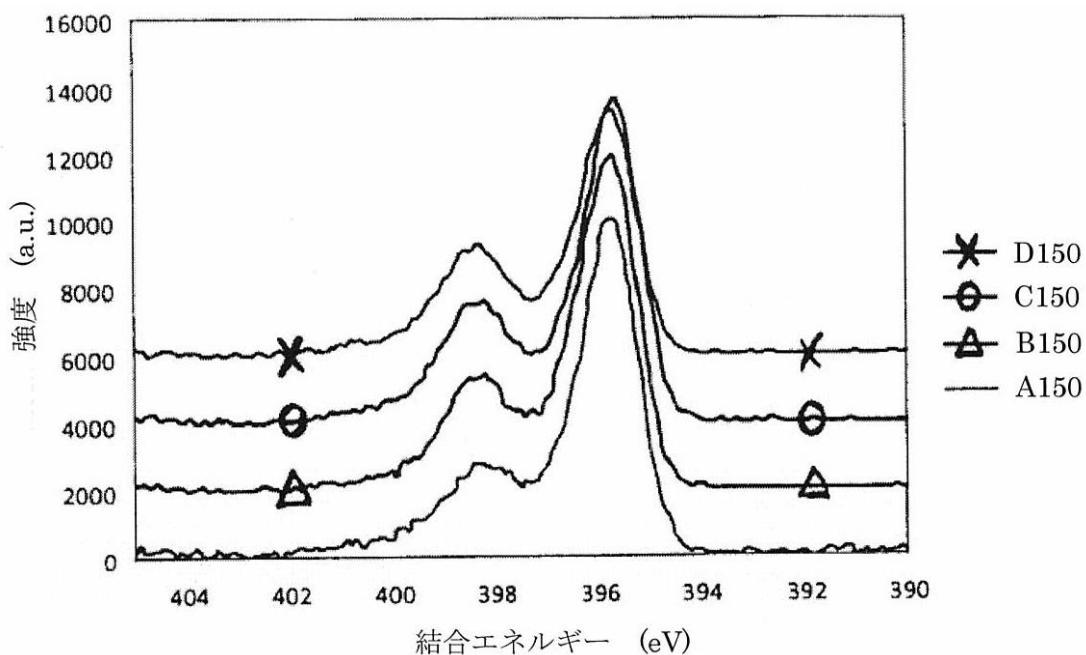


図 1 3 : 異なる比のヒドラジンを用いた 150°Cに加熱したバナジウムヒドラジド材料の XPS スペクトルの N 1S 領域

【図 1 4】

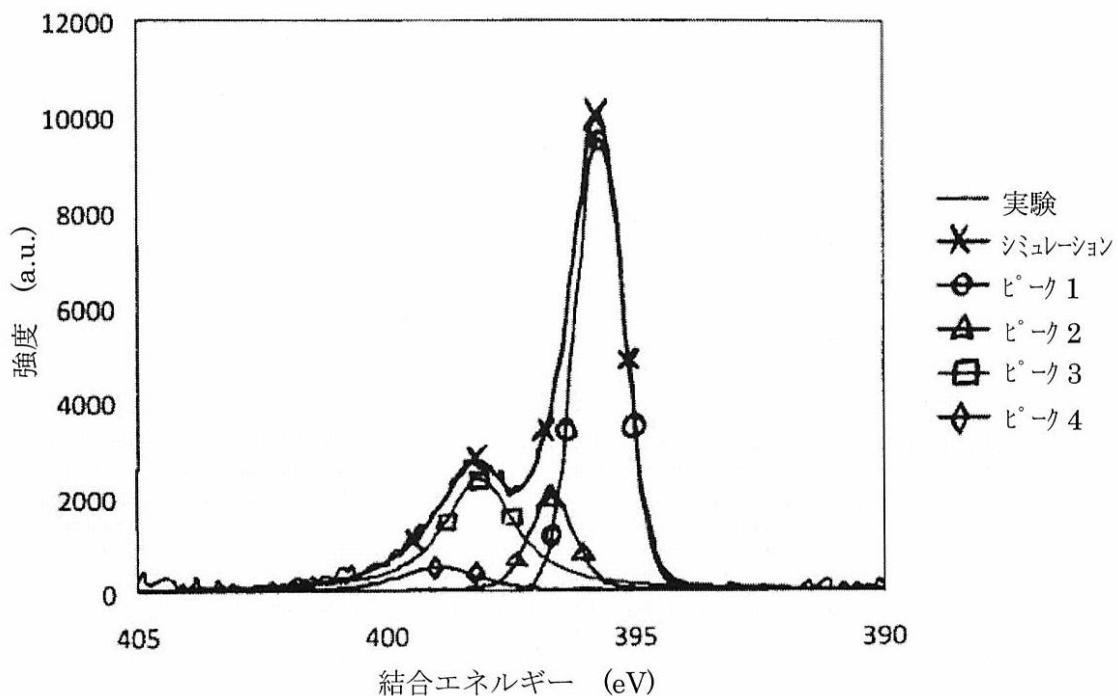


図 1 4 : A 150 試料の XPS スペクトルの N1S 領域のピーカーフィッティング

【図15】

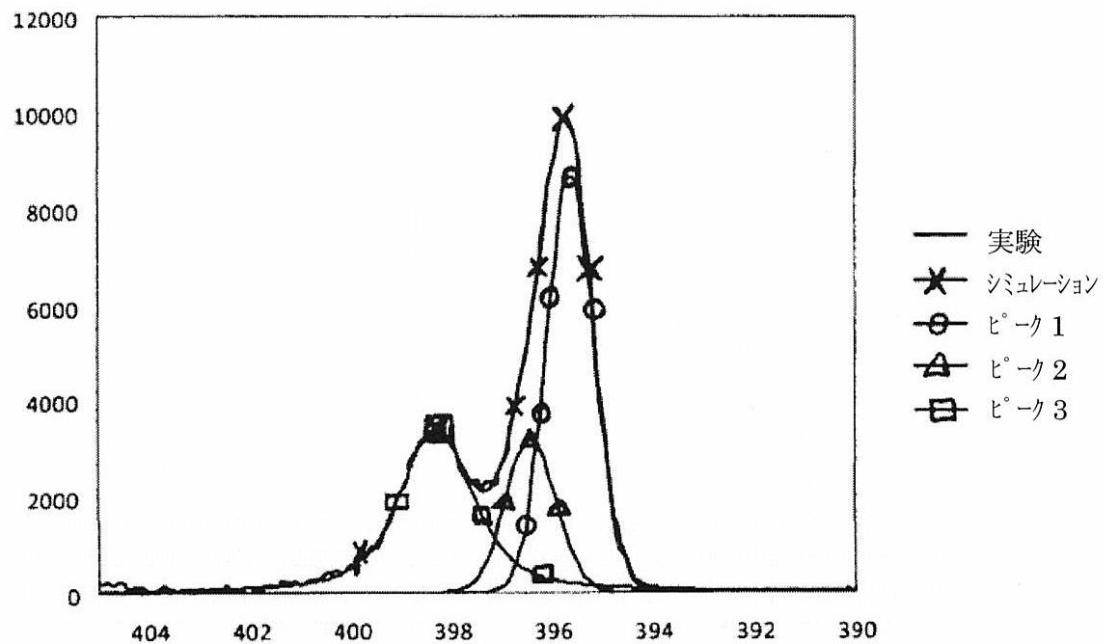


図15：B150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティング

【図16】

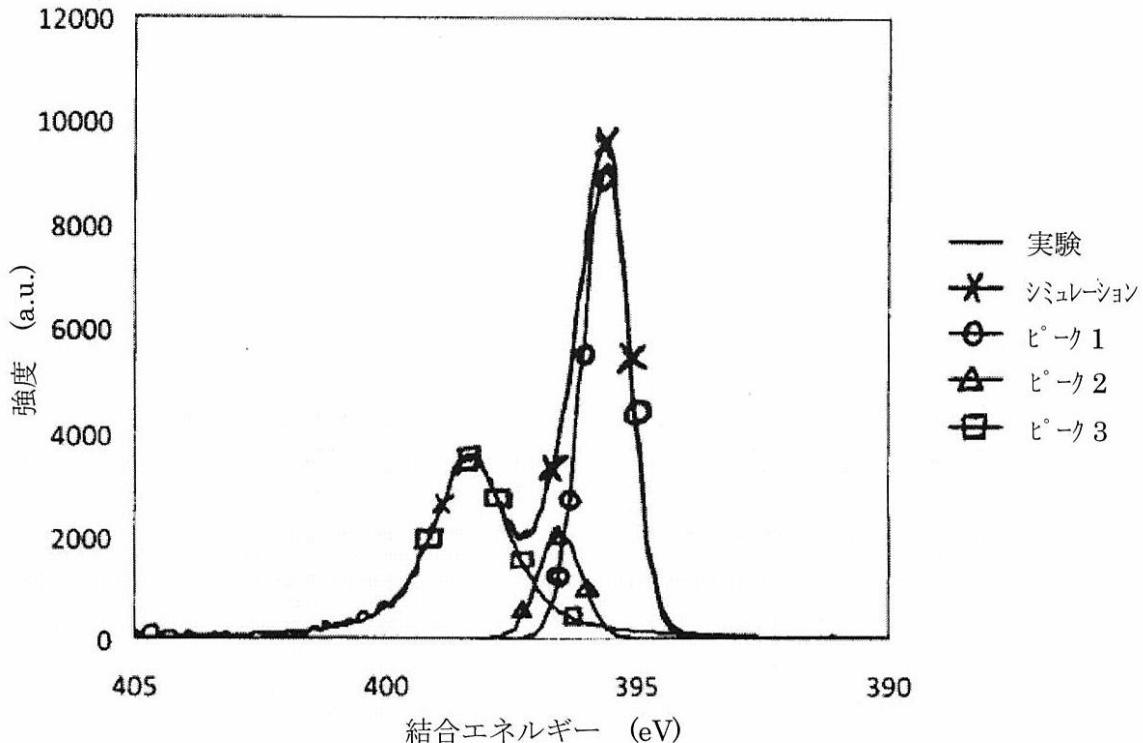


図16：C150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティング

【図17】

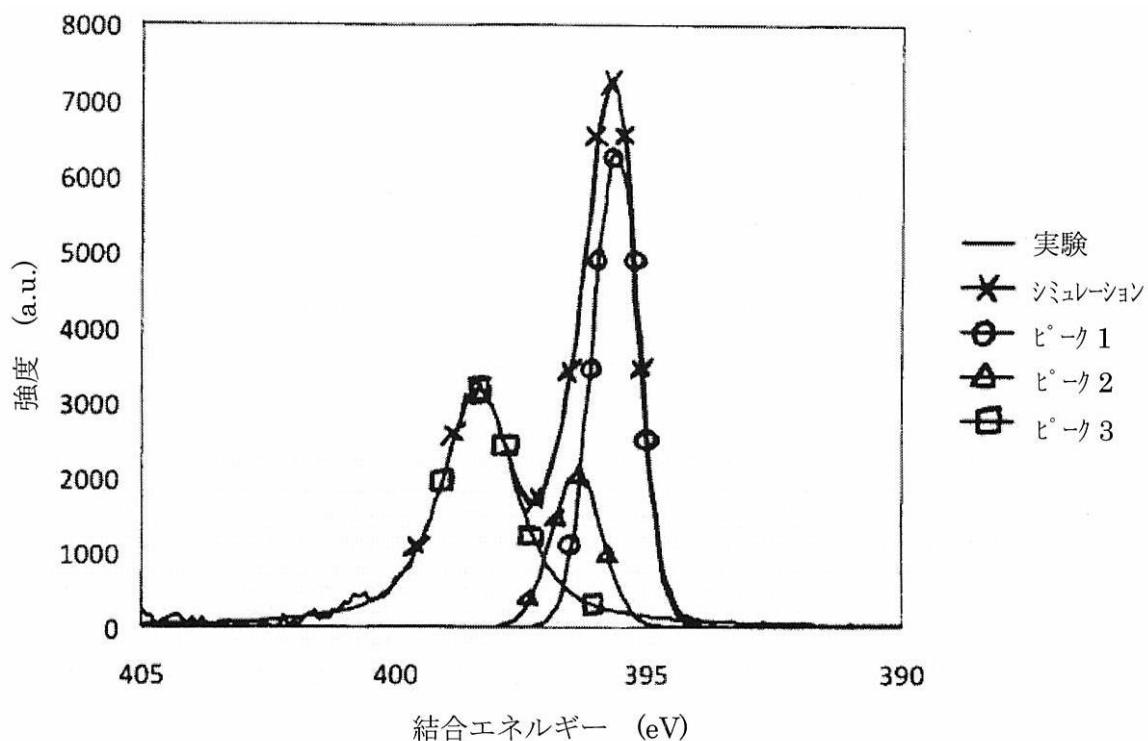
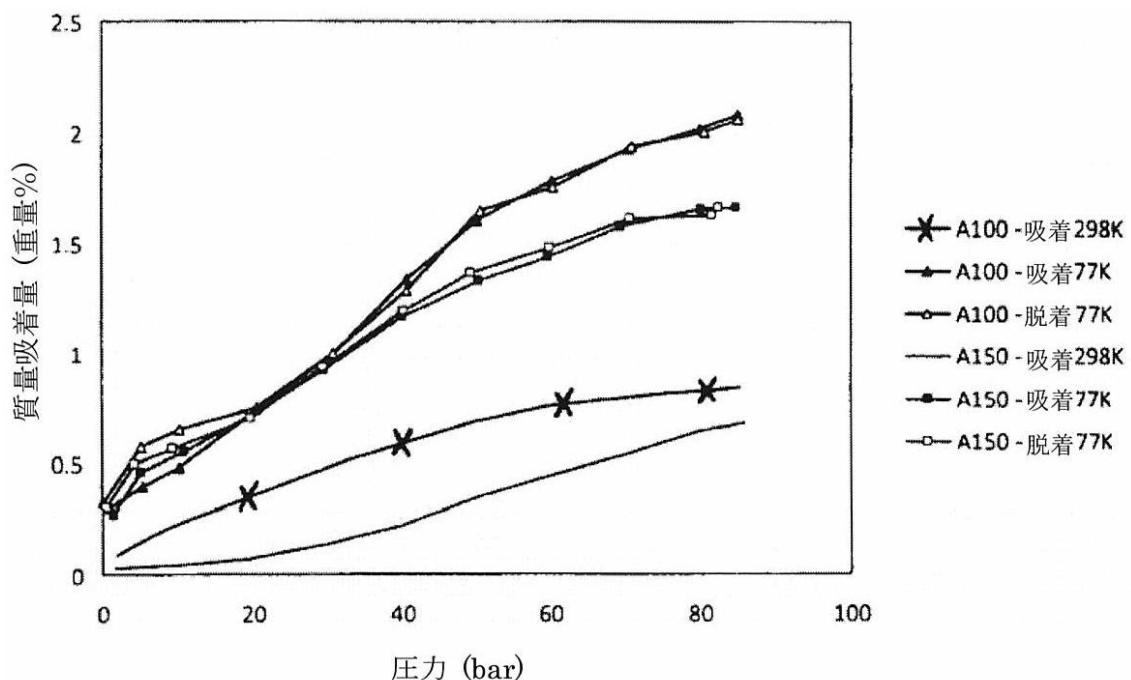


図17：D150試料のXPSスペクトルのN1S領域のピークフィッティング

【図18】

図18：4:3のV:ヒドラジンの比を用いて合成したAシリーズの
バナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線
明確にするために298Kにおいて記録した脱着等温線は除いた

【図19】

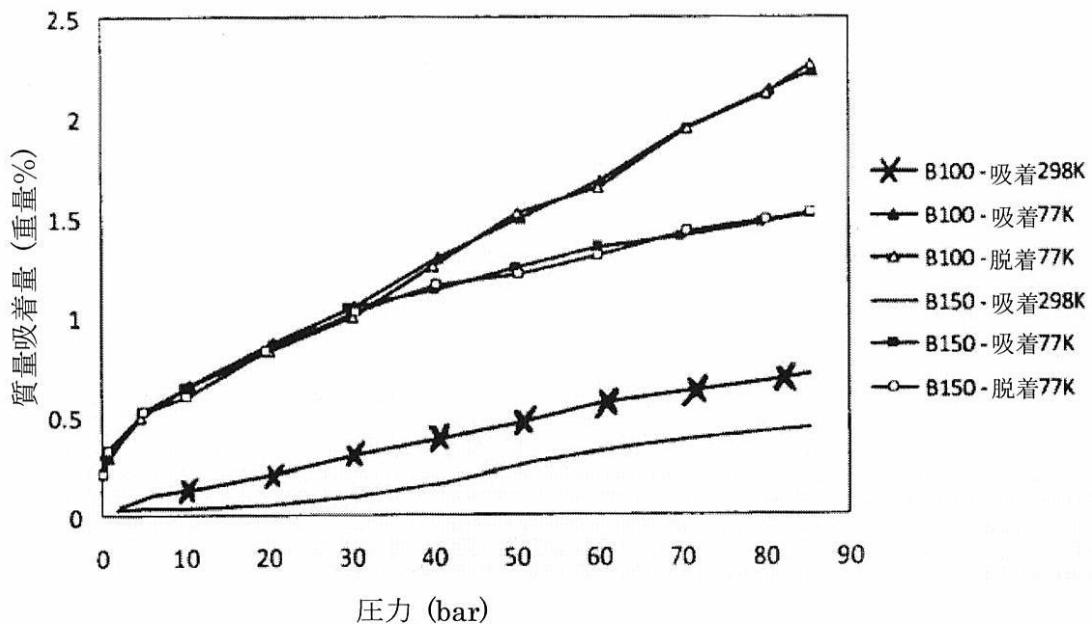


図19：1：1のV：ヒドラジンの比を用いて合成したBシリーズの
バナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線
明確にするために298Kにおいて記録した脱着等温線は除いた

【図20】

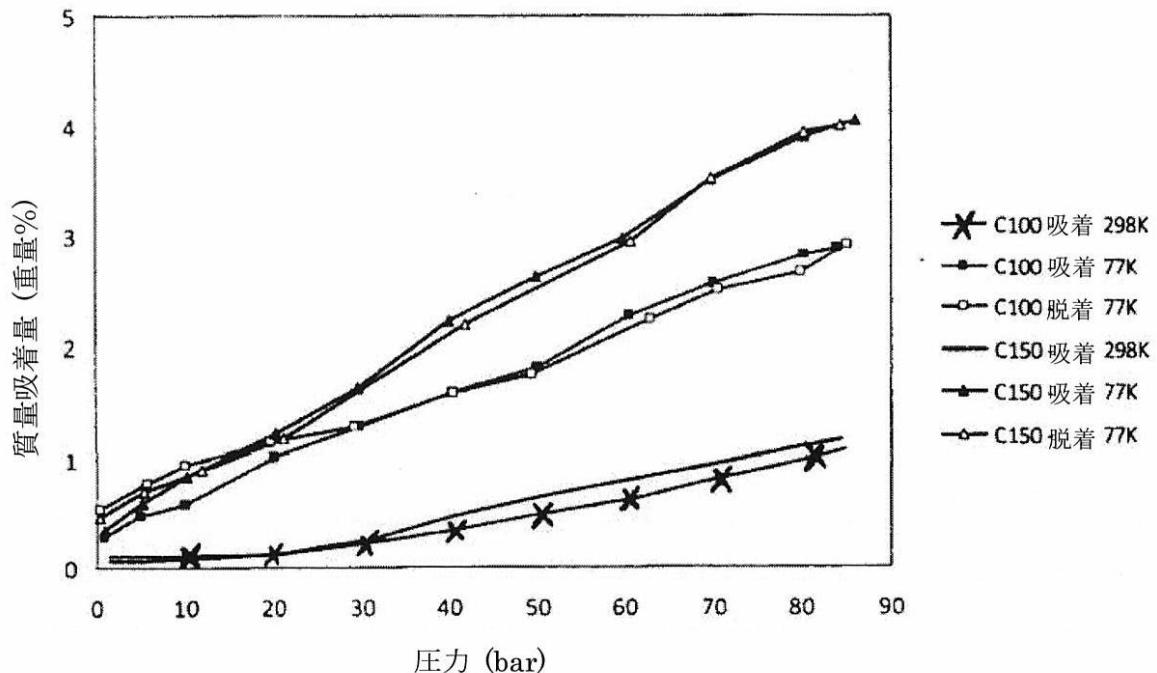


図20：1：1.5のV：ヒドラジンの比を用いて合成したCシリーズのバナジウムヒドラジド材料の水素吸着-脱着過剰貯蔵等温線
明確にするために298Kにおいて記録した脱着等温線は除いた

【図 2 1】

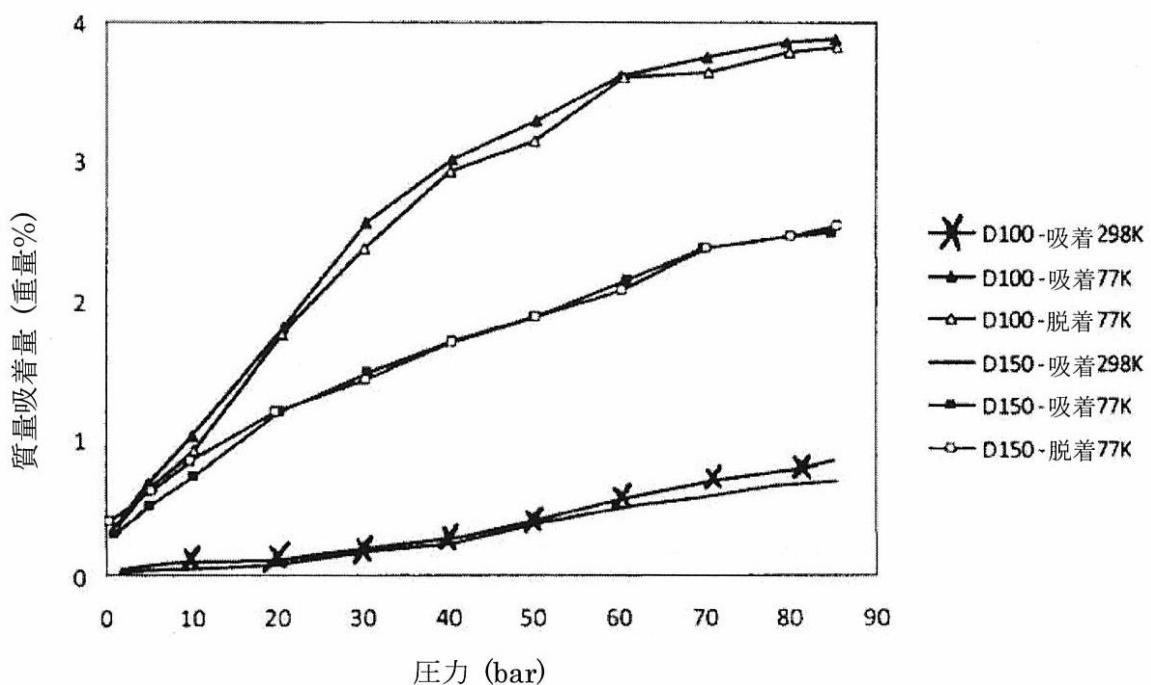


図 2 1 : 1 : 2 の V : ヒ ドラジンの比を用いて合成した D シリーズの
バナジウムヒ ドラジド材料の水素吸着一脱着過剰貯蔵等温線
明確にするために 298 Kにおいて記録した脱着等温線は除いた

【図 2 2】

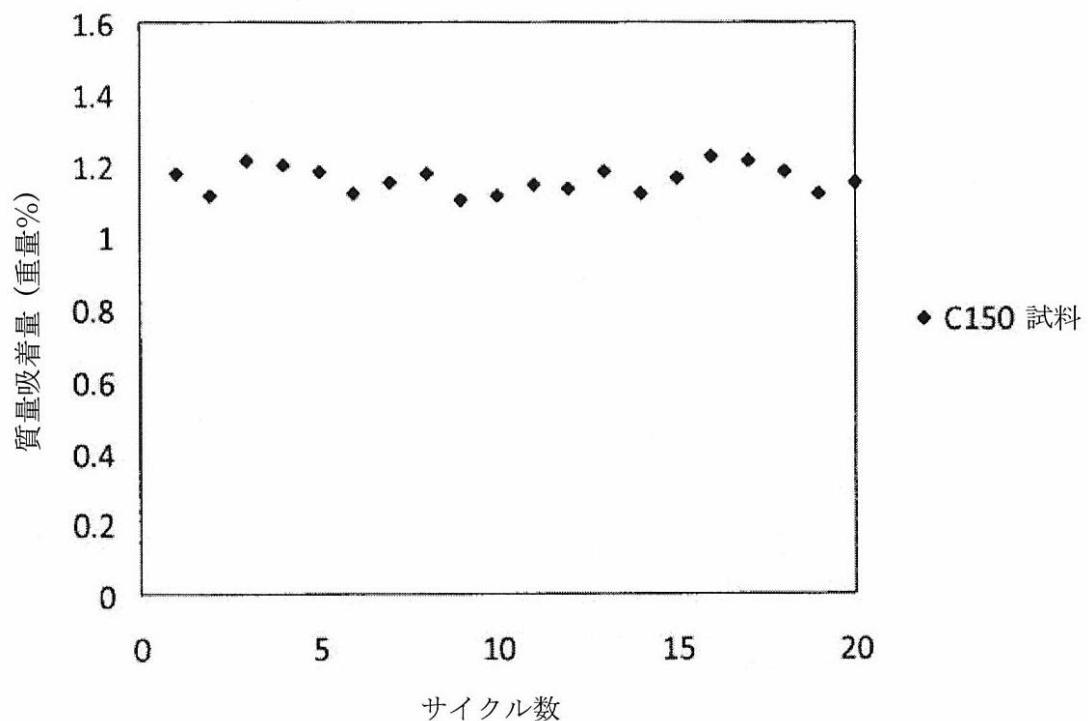


図 2 2 : C 1 5 0 試料の 2 0 サイクル試験における 298 Kでの
水素吸着容量

【図23】

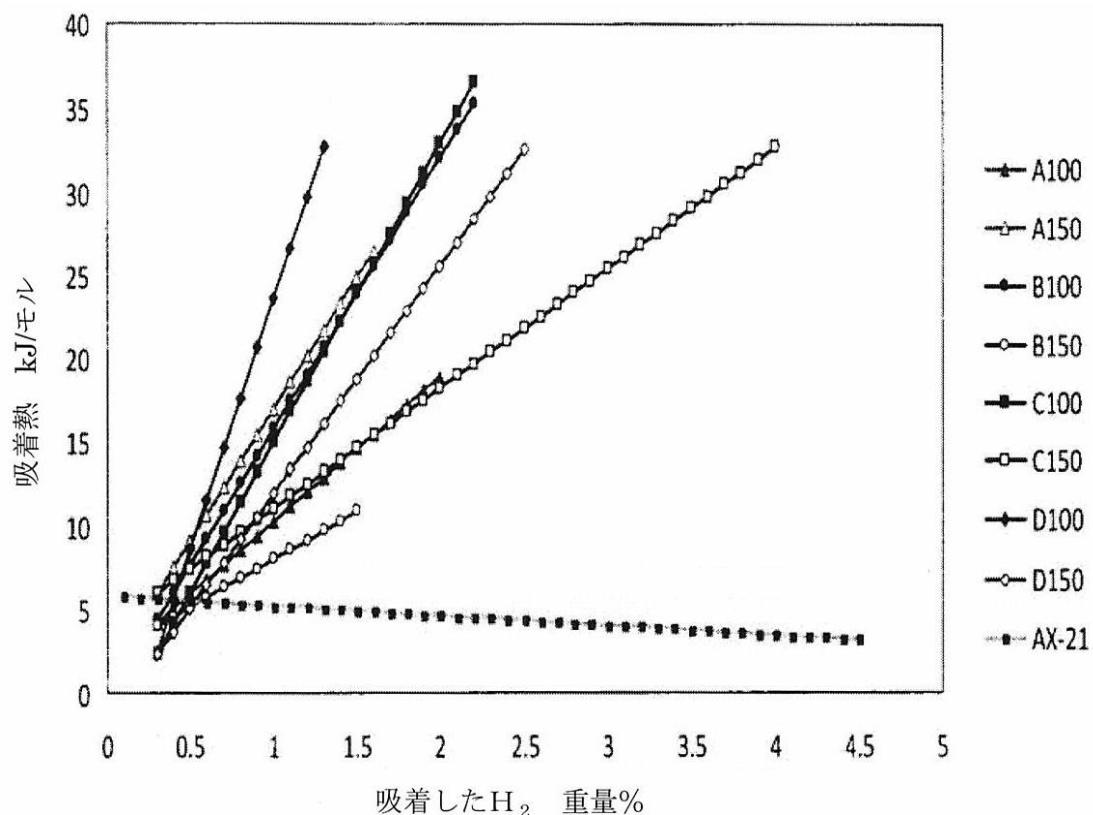


図23：バナジウムヒドラジド材料及び炭素AX-21についての
水素吸着熱

【図 2 4】

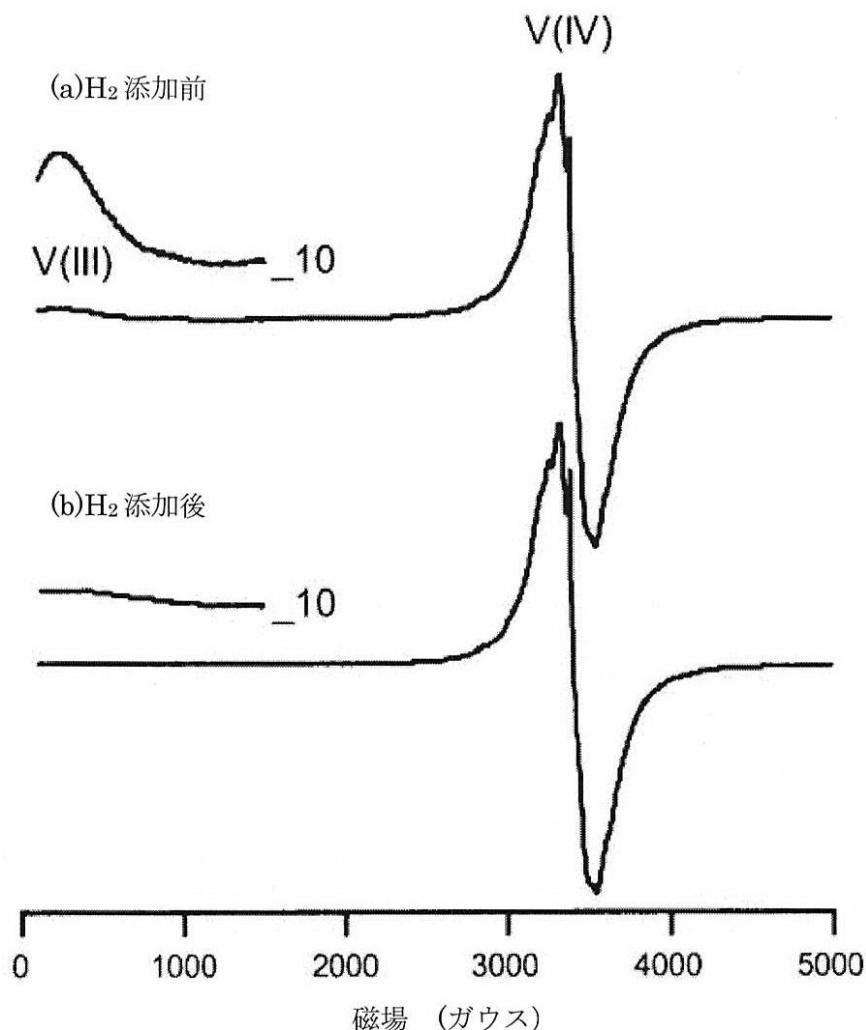


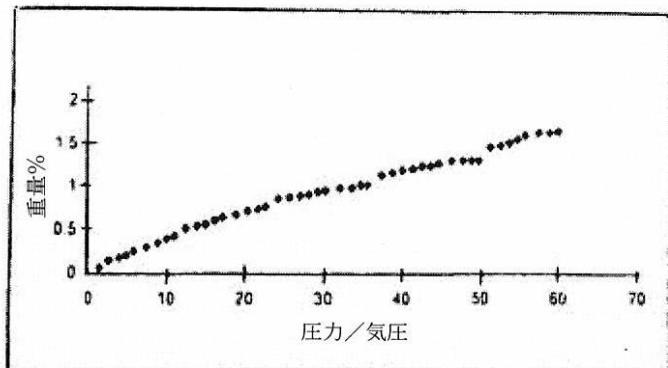
図 2 4 : (a)水素ガスに曝露する前、及び(b)水素ガスに曝露した後の
バナジウムヒドラジドゲル C150 の室温 E P R スペクトル :

差込図：10倍に拡大した低磁場領域

実験条件：周波数=9.382GHz、マイクロ波電力=20mW、

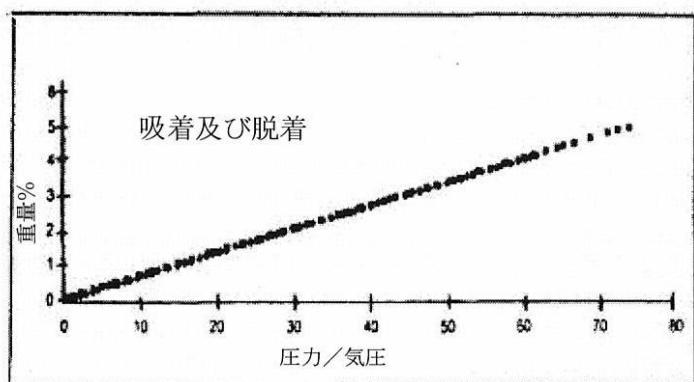
時定数=20.48ms、振幅変調=10G、3回の45秒スキャンの平均

【図 2 6 】



100°Cで乾燥
密度 = 1.03

図 2 6 (a)



150°Cで乾燥
密度 = 2.44

図 2 6 (b)

【図 27】

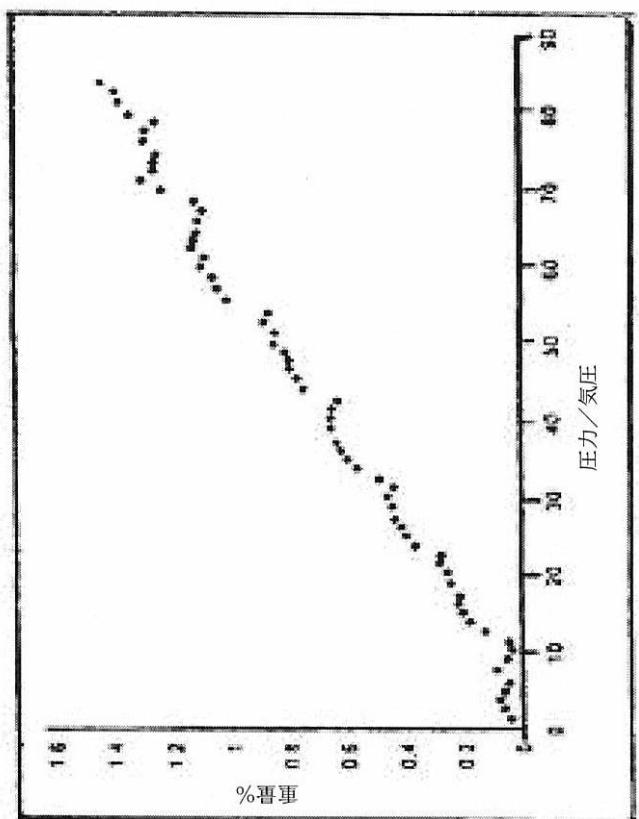
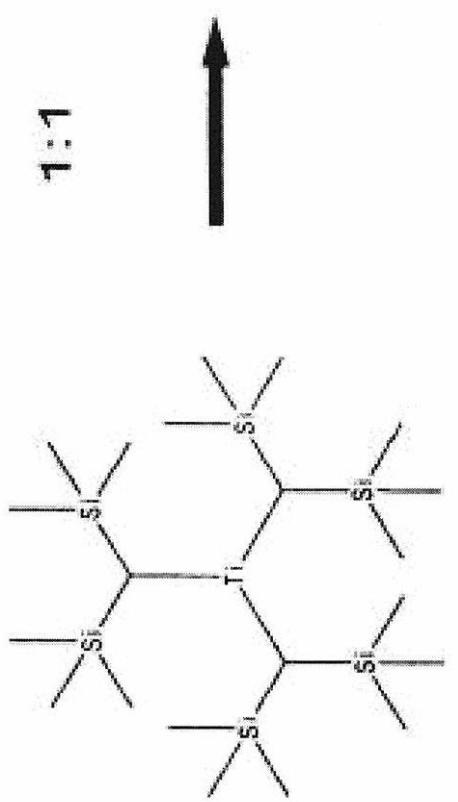


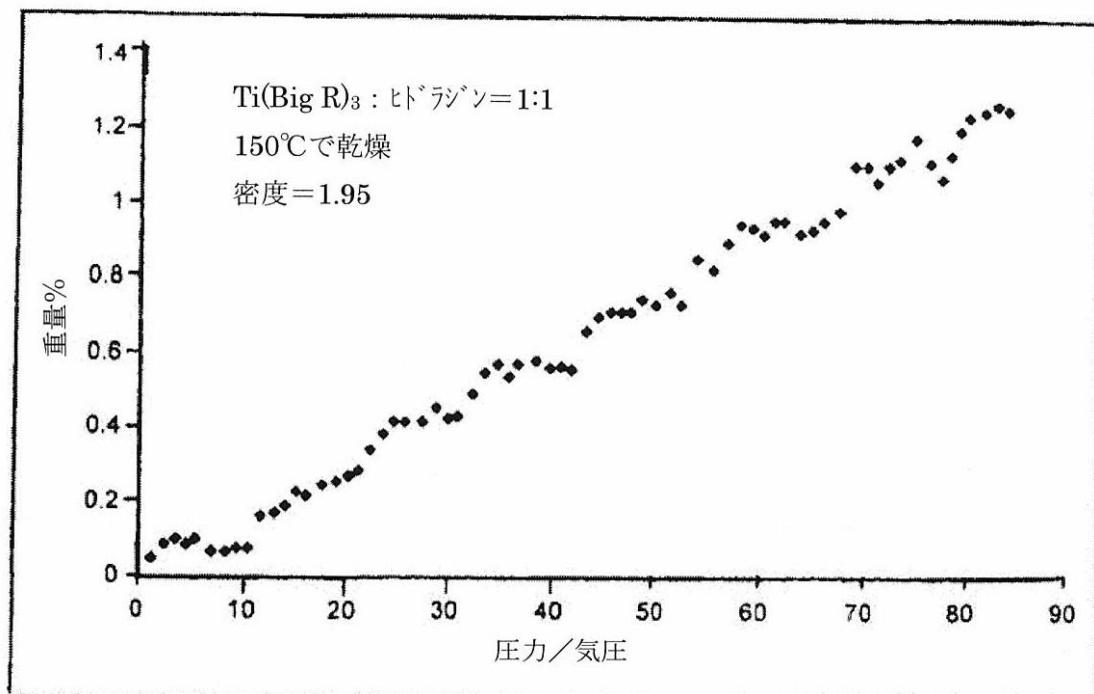
図 27 (b)



トリス〔ビス(トリメチルシリル)メチル〕チタン

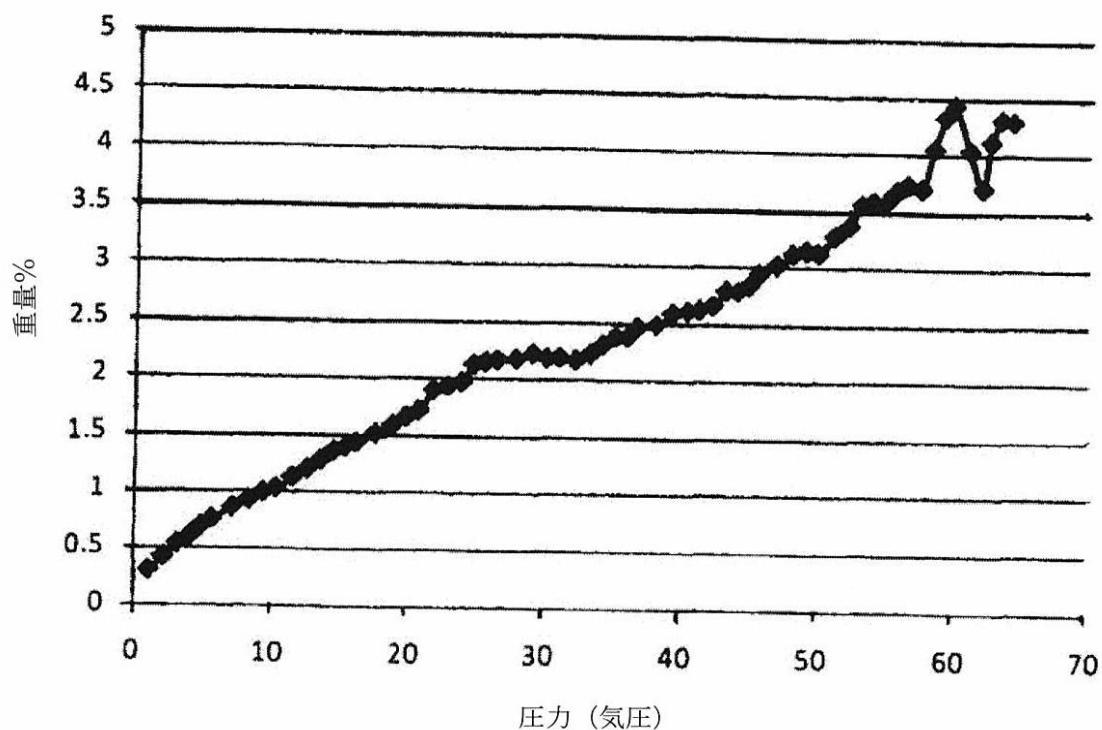
図 27 (a)

【図28】



【図29】

Cr2N115100N2



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA2009/001893																											
<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC: <i>C07F 11/00</i> (2006.01), <i>B01J 20/26</i> (2006.01), <i>C06B 43/00</i> (2006.01), <i>C07F 7/28</i> (2006.01), <i>C07F 9/00</i> (2006.01), <i>C08G 79/00</i> (2006.01) (more IPCs on the last page) According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																													
<p>B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: <i>C07F 11/00</i> (2006.01), <i>B01J 20/26</i> (2006.01), <i>C06B 43/00</i> (2006.01), <i>C07F 7/28</i> (2006.01), <i>C07F 9/00</i> (2006.01), <i>C08G 79/00</i> (2006.01), <i>F02K 9/08</i> (2006.01), <i>C01B 3/00</i> (2006.01), <i>H01M 8/00</i> (2006.01)</p>																													
<p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched</p>																													
<p>Electronic database(s) consulted during the international search (name of database(s) and, where practicable, search terms used) STN Epoque, CPD</p>																													
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>Cotton, FA et al, 'Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition'</td> <td>27-37, 39, 42, 47-57, 62, 64</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>ISBN: 978-0-471-19957-1 pages 702-703, Tables 17-B-1, 17-C-1, 17-D-1, 17-E-1, 18-C-1</td> <td>38, 40, 41, 43, 45, 46, 48-61, 63</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Latesky, SL et al, 'Synthetic and Mechanistic Aspects of Intramolecular Aliphatic CH Bond Activation by Ti(IV) and Zr(IV) Metal Centers', Journal of the American Chemical Society, 1985, 107, 5981-5987</td> <td>47-49, 55-57, 64</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Gambarotta, S et al, 'The Unusual Stability of Homoleptic Di- and Tetravalent Chromium Alkyls', Organometallics, 2002, 21, 3810-3816</td> <td>47, 48, 50, 51</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Yakowlewa, O et al, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1974, 218 (3), 593-596</td> <td>27-31, 35, 42, 46</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Seidel, VW et al, 'Arylvanadium (III) Compounds. III. Preparation and Properties of Triaryl Vanadium Complexes', Z. Anorg. Allg. Chem. 1977, 435, 146-152</td> <td>27, 28, 29, 35, 36</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>30-34, 37-64</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Jacob, VK et al, 'Contributions to the Chemistry of Transition Metal Alkyl Compounds. XXVIII. Benzylation of the Trivalent Titanium, Vanadium and</td> <td>27-29, 35-37, 44</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	Cotton, FA et al, 'Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition'	27-37, 39, 42, 47-57, 62, 64	Y	ISBN: 978-0-471-19957-1 pages 702-703, Tables 17-B-1, 17-C-1, 17-D-1, 17-E-1, 18-C-1	38, 40, 41, 43, 45, 46, 48-61, 63	X	Latesky, SL et al, 'Synthetic and Mechanistic Aspects of Intramolecular Aliphatic CH Bond Activation by Ti(IV) and Zr(IV) Metal Centers', Journal of the American Chemical Society, 1985 , 107, 5981-5987	47-49, 55-57, 64	X	Gambarotta, S et al, 'The Unusual Stability of Homoleptic Di- and Tetravalent Chromium Alkyls', Organometallics, 2002 , 21, 3810-3816	47, 48, 50, 51	X	Yakowlewa, O et al, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1974 , 218 (3), 593-596	27-31, 35, 42, 46	X	Seidel, VW et al, 'Arylvanadium (III) Compounds. III. Preparation and Properties of Triaryl Vanadium Complexes', Z. Anorg. Allg. Chem. 1977 , 435, 146-152	27, 28, 29, 35, 36	Y		30-34, 37-64	X	Jacob, VK et al, 'Contributions to the Chemistry of Transition Metal Alkyl Compounds. XXVIII. Benzylation of the Trivalent Titanium, Vanadium and	27-29, 35-37, 44
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																											
X	Cotton, FA et al, 'Advanced Inorganic Chemistry, 6th Edition'	27-37, 39, 42, 47-57, 62, 64																											
Y	ISBN: 978-0-471-19957-1 pages 702-703, Tables 17-B-1, 17-C-1, 17-D-1, 17-E-1, 18-C-1	38, 40, 41, 43, 45, 46, 48-61, 63																											
X	Latesky, SL et al, 'Synthetic and Mechanistic Aspects of Intramolecular Aliphatic CH Bond Activation by Ti(IV) and Zr(IV) Metal Centers', Journal of the American Chemical Society, 1985 , 107, 5981-5987	47-49, 55-57, 64																											
X	Gambarotta, S et al, 'The Unusual Stability of Homoleptic Di- and Tetravalent Chromium Alkyls', Organometallics, 2002 , 21, 3810-3816	47, 48, 50, 51																											
X	Yakowlewa, O et al, Doklady Akademii Nauk SSSR, 1974 , 218 (3), 593-596	27-31, 35, 42, 46																											
X	Seidel, VW et al, 'Arylvanadium (III) Compounds. III. Preparation and Properties of Triaryl Vanadium Complexes', Z. Anorg. Allg. Chem. 1977 , 435, 146-152	27, 28, 29, 35, 36																											
Y		30-34, 37-64																											
X	Jacob, VK et al, 'Contributions to the Chemistry of Transition Metal Alkyl Compounds. XXVIII. Benzylation of the Trivalent Titanium, Vanadium and	27-29, 35-37, 44																											
<p>[] Further documents are listed in the continuation of Box C. [] See patent family annex.</p>																													
<table> <tbody> <tr> <td>* Special categories of cited documents :</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>"&" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </tbody> </table>			* Special categories of cited documents :		"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family	"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																
* Special categories of cited documents :																													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention																												
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone																												
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art																												
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family																												
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed																													
Date of the actual completion of the international search 19 March 2010 (19-03-2010)		Date of mailing of the international search report 26 March 2010 (26-03-2010)																											
Name and mailing address of the ISA/CA Canadian Intellectual Property Office Place du Portage I, C114 - 1st Floor, Box PCT 50 Victoria Street Gatineau, Quebec K1A 0C9 Facsimile No.: 001-819-953-2476		Authorized officer Marcel Beaudoin (819) 994-1735																											

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/CA2009/001893

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	Beilin, SI et al, 'A new method for the synthesis of organometallic derivatives of the transition metals in their lowest oxidation states', <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> , 1977 , <i>142</i> , 145-148	27-29, 35-37, 44
X	Barker, GK et al, 'Silylmethyl and Related Complexes. Part 6. Preparation, Properties, and Crystal and Molecular Structure of Tris[bis(trimethylsilyl)methyl]-chromium(III); the Chemistry of Related Compounds of Titanium(III), Vanadium(III), Zirconium(IV) and Hafnium(IV)', <i>JCS Dalton</i> , 1978 , 734-740	27-29, 45 30-44, 46-64
X	Smith, PD et al, 'Ethylene Polymerization Catalysts from Supported Organotransition Metal Complexes. II. Chromium Alkyls', <i>Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry</i> , 1990 , <i>28</i> , 3587-3601	65

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/CA2009/001893
--

F02K 9/08 (2006.01), *C01B 3/00* (2006.01), *H01M 8/00* (2006.01)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,SE,SI,S,K,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PE,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,ST,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 アントネッリ, デービット・マイケル

カナダ国オンタリオ エヌ8ワイ・3エル5, ウィンザー, モンマス・ロード 873

F ターム(参考) 4G140 AA42

4H050 AA01 AA03 AB80 AB84 WB11 WB21
4J030 CA02 CB01 CC15 CC21 CC23 CC24 CC29 CC30 CD11 CG29