単一構造を持つ細孔を使った 水素吸蔵体の開発

佐藤 宗太

Development of Hydrogen Storage Material with a Single Nanopore Structure

Sota Sato

Due to its clean combustion and high heating value, hydrogen fuel has attracted much interest from 1990s. It is crucial to develop safe and efficient hydrogen storage material for practical applications. In recent years, porous metal-organic frameworks (MOFs) have been identified as promising adsorbents for H₂ storage. They provide unique systems with large surface areas and precise molecular structures. This review will focus on the development of highly efficient MOFs for H₂ storage.

1990年代から石油エネルギーに代わるクリーン燃料として、水素の利用に関心が寄せられている。応用の鍵となるのは、簡便かつ安全に水素を持ち運ぶことを可能にする水素吸蔵体の開発である。それゆえ、実用に耐える水素吸蔵体の開発は研究機関内の課題にとどまらず、例えばアメリカ合衆国エネルギー省が2015年までに重量比で9.0 wt% H₂、容量比で81 g H₂/Lの吸蔵システム開発を目標数値に設定するなど、政策上も重要な課題となっている¹⁾。

現状で最もよく利用される液体水素の比重は70 g H₂/Lであり、前述の目標値を達成することができない。何より、20 Kという低温が必要であり実用的ではない。効率的な水素吸蔵法として、ナノメートル規模の空孔の利用は有用であり、その広い表面への化学吸着法や物理吸着法が検討されてきている。これまでに、カーボンナノチューブや活性炭、および細孔性の高分子やシリカ、アルミナ、ゼオライトに関心が持たれてきている²⁾。しかし、いまだにその水素吸着特性は満足のものではなく、分子レベルでの精密な構造制御が高効率な水素吸蔵には、欠かせないことがわかってきている。

分子設計性に優れた有機配位子で金属イオンを架橋することで得られる細孔性材料 (metal-organic framework (MOF)、または配位高分子、配位ネットワークと呼ばれる) は結晶として得られ、その細孔構造が分子レベルで定まっているため、最も有力な物理吸着体の候補の1つである。本総説では、MOFを用いた非常に高い効率の水素吸蔵体の開発を紹介する。

1990年前後に、自己集合の原理を用いて多座の有機配位子と金属イオンからMOFを合成できることが報告された (スキーム1)³⁾。可逆で適度な強さを持ち、また、結合角と結合数が正確に定まる配位結合を利用し、

有機配位子を精密設計することにより、得られる細孔の大きさ・細孔内環境を自在に制御できるようになった。さらに、1997年、MOFのチャンネル内から合成時に用いた溶媒分子を除いても細孔構造が保たれ、ゲスト分子としてメタン、窒素、酸素といった気体を可逆的に吸脱着できることが見出された⁴⁾。MOFは、他の材料を用いた場合には困難な、分子設計に基づく水素の吸脱着能の調整を実現できると期待される。

Scheme 1 Synthesis of the first reported porous MOF^{3a)}.

2003年、MOFを用いた最初の水素吸蔵の例が報告され⁵⁾、吸蔵能は後に下方修正されたものの⁶⁾、MOFの有用性が明らかになった。極めて簡単な構造を持つ1,4-ベンゼンジカルボン酸と、[Zn₄O]⁶⁺クラスターイオンから調製された3次元ネットワーク錯体MOF-5 (IRMOF-1) (スキーム2) は、1気圧下、77 Kで水素を超臨界状態で取り込み、1.3 wt% H₂の吸蔵能を示した。

Scheme 2 The simple structure of MOF-5.

現在までに、60 を超える MOF の水素吸蔵能が検討されてきている。相互貫入した骨格構造⁷⁾や柔軟な骨格構造⁸⁾を持つ MOF などが検討され、表面積や細孔径、官能基と水素吸蔵能との相関を見出そうと探索されてきている。しかし、小さく低極性な水素分子を高効率に吸着するための戦略はいまだ手探りの状況で、まずは実験的に高性能の MOF を開発する必要がある。

これまでの検討から、まず細孔内表面を水素が単分子膜として被覆すると考えられており、活性な吸着サイトと広い表面積が重要であることがわかっている。結晶学的手法により、徐々に MOF 細孔内の吸着サイトが明らかになってきており、金属イオン周辺と芳香族性配位子周辺のどちらも吸着特性を持つことがわかってきている。電子状態を含めた分子レベルでの構造制御により、さらに高活性な吸着サイトの設計につながると期待される。また、表面積と吸蔵能との相関を検証しようとする、温度や圧力などの水素吸着実験の条件が異なるので、過去の報告例を直接比較することは困難である。そこで2006年、類似構造を持つ MOF を用いた比較検討が行われた(図1)⁹⁾。その結果、25 から 80 bar の圧力下、77 K での飽和吸着量は表面積に比例することが見出された。中でも最も広い表面積を持つ MOF-177 で

は、過去最高の 7.5 wt% H₂ もの吸着が達成された。

最後に、MOF における精密な構造制御の重要性を示す例を紹介する。最高性能の水素吸蔵体を開発するためには、極めて高純度の MOF が必要であることがわかってきた。これまでの報告例では水素吸蔵能がばらつき、正しく評価できない問題があった。慎重な検討の結果、MOF-5 は真空下、摂氏 400 °C まで安定であるが、水蒸気にさらすと非孔性結晶構造に相転移し測定誤差の原因になることがわかった¹⁰⁾。水との接触を避けることにより、MOF-5 の水素飽和吸着量は 7.1 wt% H₂ まで向上し、分子レベルで細孔構造を制御する重要性が明らかになった。

以上、有機配位子と金属イオンとの自己集合によって得られる単一構造を持つ細孔を使った水素吸蔵体の開発を紹介した。分子レベルでの吸蔵機構がようやく明らかになってきており、MOF の吸蔵性能は大きく向上してきている。これまで用いられてきた配位子は、構造的に比較的単純なものが多い。今後、精密有機合成の手法により作り込まれた配位子を用いた MOF の設計によって、高機能な水素吸蔵体が開発されると期待している。

文 献

- 1) S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, *Catalysis Today*, 120, 246 (2007)
- 2) (a) K. M. Thomas, *Catalysis Today*, 120, 389 (2007); (b) P. Bénard, R. Chahine, *Scripta Materialia*, 56, 803 (2007)
- 3) (a) B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 5962 (1999); (b) M. Fujita, Y. J. Kwon, S. Washizu, K. Ogura, *ibid.*, 116, 1151 (1994)
- 4) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 36, 1725 (1997)
- 5) N. L. Rosi, J. Eckert, M. Eddaoudi, D. T. Vodak, J. Kim, M. O. Keeffe, O. M. Yaghi, *Science*, 300, 1127 (2003)
- 6) (a) J. L. C. Rowsell, A. R. Millward, K. S. Park, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, 5666 (2004); (b) B. Panella, M. Hirscher, *Adv. Mater.*, 17, 538 (2005)
- 7) B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 72 (2005)
- 8) X. Zhao, B. Xiao, A. J. Fletcher, K. M. Thomas, D. Bradshaw, M. J. Rosseinsky, *Science*, 306, 1012 (2004)
- 9) A. G. Wong-Foy, A. J. Matzger, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 3494 (2006)
- 10) S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 14176 (2007)

(2008年2月26日受理)

Fig.1 The ligand structures and H₂ uptake at 77 K plotted against Langmuir surface area of the MOFs.

佐藤宗太 東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻・助教 理学博士〔所属研究室教授〕藤田誠〔経歴〕2000年東京大学理学部化学科卒業、2002年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了、2005年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了（指導教官：中村栄一教授）、同年より現職。

〔研究テーマと抱負〕有機合成、錯体化学を使った新規機能性分子の開発で社会に貢献したい。

〔連絡先〕e-mail: ssato@appchem.t.u-tokyo.ac.jp