

特別寄稿

放射光 X 線による精密構造解析手法を利用した水素吸蔵配位高分子における吸着水素の構造及びホスト-ゲスト相互作用評価

独立行政法人 理化学研究所 播磨研究所
放射光科学総合研究センター 高田構造科学研究室

こそね たかし
小曾根 崇



1. 背景

燃料としての水素エネルギーの利用に対する関心が年々、高まってきている。この有用なエネルギー源である水素を、高密度かつ安全な貯蔵を可能とし、少ない外部エネルギーによって、「吸蔵・放出」過程が実現出来る貯蔵材料の開発が求められている。このような条件を満たす材料の開発には水素分子と入れ物となる細孔骨格となる分子との間に働く、相互作用(ホスト-ゲスト相互作用)について詳しく知る必要がある。¹⁾ 物理吸着を支配する要因である「ホスト-ゲスト相互作用」を詳細に調べることで、より水素分子吸着に適した「ホスト-ゲスト相互作用」を持つホスト細孔構造の設計指針のための知見を得ることが出来る。しかしながら、水素分子吸着は非常に弱い分子間相互作用であるが故に、構造設計には、微細に細孔構造をコントロール出来る物質群が必要である。

本研究では、優れた構造制御が可能なホフマン型配位高分子 $\{M(L)_x[M'(CN)_4]\}$, $\{M(L)_x[M'(CN)_2]_2\}$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, \text{etc.}$, $M' = Cu, Au, Ag, Ni, Pd, Pt$, $L = \text{pyridine 系配位子}$) と呼ばれる有機-無機複合フレームワーク物質群に着目した。²⁾ この物質系は配位子 L を変えることで設計的に骨格構造を変化させることが出来ることが知られており、配位子 L の分子構造のみを微細に変化させることで細孔構造の微細な設計が期待でき、水素吸蔵のための材料開発に有用と考えている。

今回、ホフマン型配位高分子の中でも、対称性の高い細孔空間を有する $\{Fe(Pz)[M(CN)_4]\}$ ($pz = \text{pyrazine}$, $M = Ni, Pd, Pt$) (図 1) について着目し、研究を行った。この 3 次元多孔構造はオープンメタルサイト (OMS) と呼ばれる不飽和配位サイト (金属イオン M^{2+} のアキシアル位) を有しており、様々な分子を吸蔵することが知られている。³⁾ より高性能な水素吸蔵を実現するためのホフマン型配位高分子への合理的な設計指針の足掛かりを掴むことを目的とし、このシンプルな細孔骨格構造を持つホフマン型配位高分子の水素吸着状態について調べた。本寄稿では、大型放射光施設 SPring-8 の高輝度 X 線を利用したマキシマムエントロピー法 (MEM) による精密な電子密度分布解析による吸着水素の直接観測及び、MEM 電子密度情報を基にした静電ポテンシャル可視化法による、細孔空間内

部の静電相互作用の観測によるホスト-ゲスト相互作用の検討について述べる。

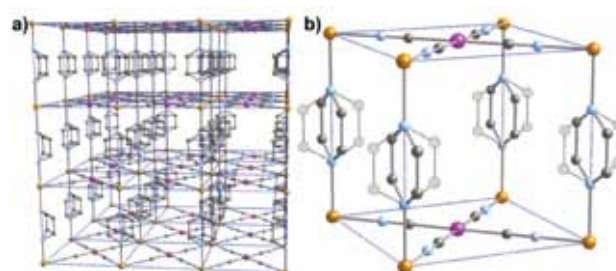


図 1 $\{Fe(Pz)[Pd(CN)_4]\}$ (1) の結晶構造³⁾
(紫色: Pd, 黄色: Fe, 黒色: C, 水色: N)

2. 実験

錯体 $\{Fe(Pz)[Pd(CN)_4]\}$ (1) について、77 K 及び 20 K における水素分子の等温吸着測定を行い、吸着挙動を確認した。次に、水素吸着状態及び、脱着状態での放射光粉末 X 線回折測定を行い (図 2)、得られた回折データについてリートベルト解析を行った。得られた結晶構造因子 F_{obs} はプログラム ENIGMA⁴⁾ を用いて MEM 解析することで、結晶格子内の電子密度分布図を得た。この電子密度情報を基にして、電子によるクーロンポテンシャルを導き、さらに原子パラメータを用いて原子核によるクーロンポテンシャルを導き、Ewald 法を用いることで空間内の静電ポテンシャルを算出した。⁴⁾ 細孔内の吸着水素の状態について、さらに情報を得るために、吸着前後におけるラマンスペクトル測定を行った。励起光には 532nm の固体レーザーを用いた。

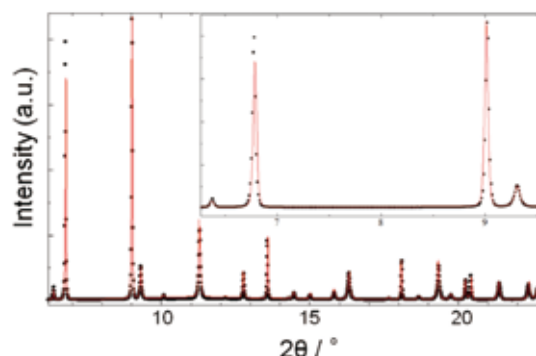


図 2 錯体 1 の水素吸着状態 (赤線) 及び脱着状態 (黒丸) での放射光粉末 X 線回折パターン

3. 結果及び考察

錯体 1 の等温吸着曲線を図 3 に示す。20 K 及び 77 K のどちらも低圧から急激な吸着量の増加が観測された。80 kPa における単位格子一個あたりの吸着量は 77 K で約 2.55 分子 (1.49 wt%)、20 K で約 3.55 分子 (2.07 wt%) であった。

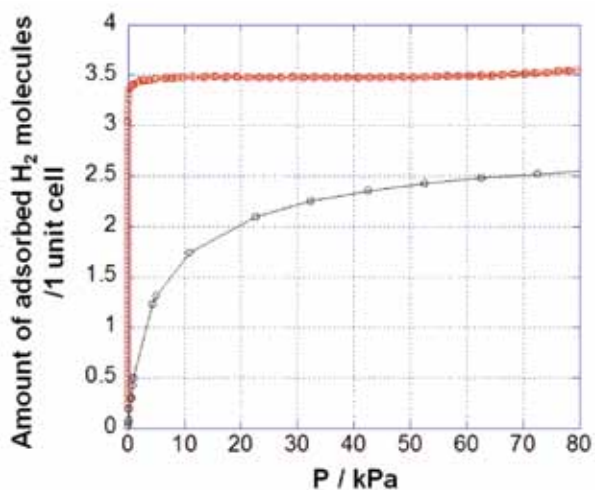


図 3 錯体 1 における水素分子の吸着等温線 (赤丸: 20K, 黒丸: 77K)

MEM 解析によって得られた電子密度分布情報から、細孔空間内の水素分子位置の特定に成功した(図 4, 5, 6)。これらの水素分子は結晶学的に同一のサイトに保持されている。この水素分子由来の電子密度ピークの形状は二原子分子の形をはっきりと保っていることから、この吸着水素は細孔空間で気体状態のような自由な回転運動を制限されていることが分かる。この水素分子に由来する電子密度領域に存在する総電子数を計算したところ、 $e = 7.1664$ (3)であり、これは等温吸着曲線から得られた水素吸着量と非常に良い一致を示した。

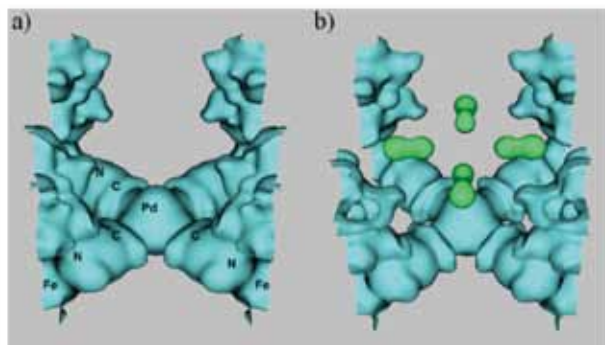


図 4 MEM 解析による錯体 1 の等電子密度面 ($0.35 \text{ e}/\text{\AA}^3$): a) 脱着状態 b) 水素吸着状態 (吸着水素由来の等電子密度面のみ緑色で表示)

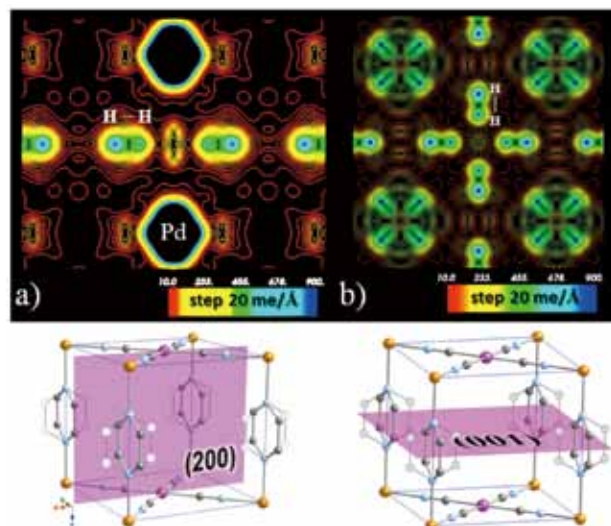


図 5 水素吸着状態における錯体 1 の電子密度分布図: a) (200) 面の電子密度分布図 b) (001) 面の電子密度分布図

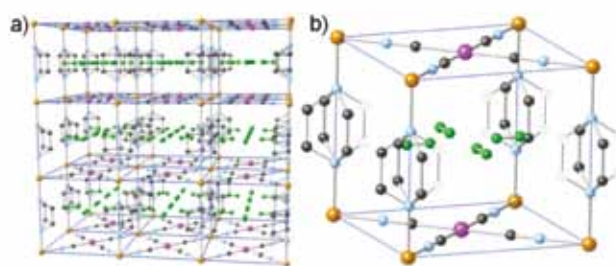


図 6 水素吸着状態における化合物 1 の結晶構造 (緑色:H)

この MEM 電子密度情報を用いた静電ポテンシャル解析結果を図 7 に示す。脱着状態の細孔空間内部において、 Pd^{2+} 間のポテンシャルエネルギーが低くなっていることが確認できた。この空間は平面四配位の金属イオン Pd^{2+} の配位結合していないアキシャル位の OMS からのクーロン力によって生じたものと思われる。しかしながら、このようなポテンシャルの低い空間が存在しているが、実際の水素吸着の位置は Pd^{2+} のアキシャル位ではなく、(100) 面上に存在している (最近接原子間距離: $\text{Pd} \cdots \text{H}_2 = 3.624 \text{ \AA}$)。OMS に直接的に相互作用しなかった理由は現状では推測の域を出ないが、以下のように考えている。

細孔空間の上下の Pd^{2+} に配位してしまうと、お互いの水素分子同士の立体障害が大きくなってしまふ。その立体反発が、吸着エネルギーに打ち勝ってしまう、立体障害が少ない位置かつ、水素の充填率が効果的なパッキングが、この吸着位置であることが考えられる。実際に、この物質系 $\{M(\text{pz})[\text{M}'(\text{CN})_4]\}$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}$ $\text{M}' = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) は吸着エンタルピーが $6.0 \sim 7.8 \text{ kJ/mol}$ 程度であることが報告されている。⁵⁾ この値は従来の特別な相互作用の無い有機・無機複合フレームワークによる水素吸蔵物質と変わらない値である。²⁾ つまり、この物質の Pd^{2+} の吸着エネルギーは弱いと言える。

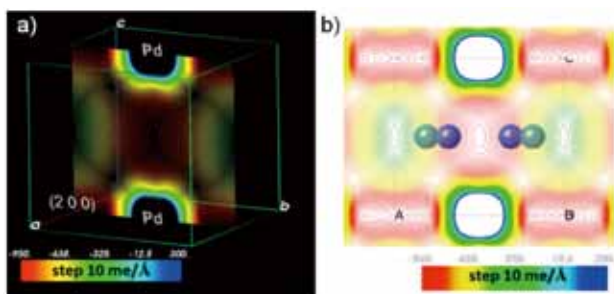


図7 錯体1の静電ポテンシャル解析結果 a) 脱着状態における(200)面の静電ポテンシャル図 b) その静電ポテンシャル図に吸着水素の結晶学的位置を重ね合わせたもの(水素原子は原子半径 = 0.53Å で表示している)

しかしながら脱着状態での静電ポテンシャルと吸着水素の結晶学的位置を照らし合わせてみると(図7b)、二原子分子の片方の原子がポテンシャルの低い空間に、もう片側は高い空間に存在している。水素分子はPd²⁺の持つクーロン力によって、弱いながらも引き寄せられて、安定化していると考えられる。実際、MEM電子密度分布図を確認すると、Pd側の水素原子はまったく振動せず、ほぼ円形に近いピーク形状をしている(安定化している)のに対し、逆側の原子の両サイドに薄いながらも電子が広がっているのが確認できる。(図5b)よって、この吸着水素は、少ないながらも、何らかの回転運動(もしくは結晶学的な静的デイスオーダー)を伴っている可能性が高い。(図8)

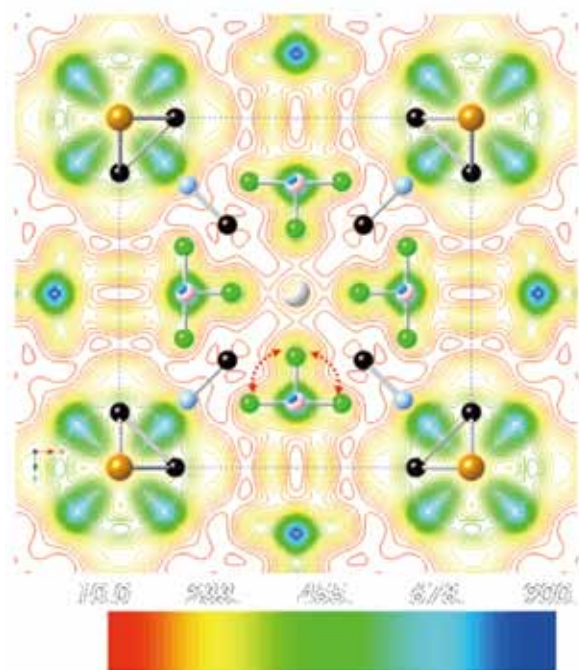


図8 吸着水素分子をデイスオーダーモデルとして導入したRietveld構造解析結果(水素分子の結晶学的位置のみを表示)及び、そのMEM電子密度解析結果を重ね合わせたもの(水素原子:ピンク及び緑色で表示)

まとめると、脱着状態において、細孔内部に吸着に適した局所的な空間を実験的に可視化することに成功した。しかし、実際に水素を吸着させると、その空間から離れた位置に存在していることも分かった。このことは、OMSサイトの静電相互作用が弱いことを示唆している。より安定な水素吸着には、より低いポテンシャル空間の構築が必要である。

MEM電子密度から得られた水素分子の形状を、さらに調べるために、吸着前後におけるラマンスペクトル測定によって、吸着水素分子の細孔内で振動・回転運動の状態を検討した。吸着前後におけるラマンスペクトル測定の結果を図9に示す。結果、吸着状態において、325cm⁻¹付近に明瞭なピークが新しく出現した。この領域には水素ガスの回転スペクトルが存在している。しかしながら、水素の気体状態においては4本の異なる回転スペクトルが存在するのに対して、錯体1では、1本しか観測されなかった。よって、吸着水素は細孔内部において、回転が制限されているが、完全に回転が止まっているわけではないことを示唆している。この回転スペクトルが、MEM電子密度に存在した水素分子の電子の広がりと同じである可能性がある。

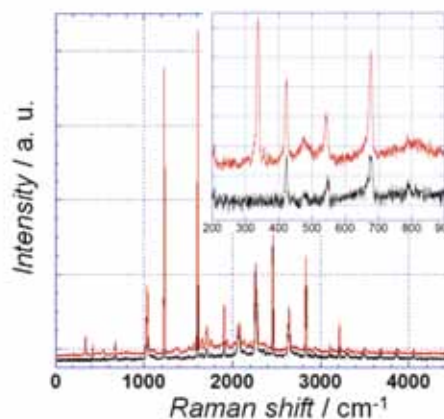


図9 錯体1のラマンスペクトル (赤:吸着状態,黒:脱着状態)

4. まとめ

本研究から、ホフマン型多孔性配位高分子錯体における細孔内部の吸着水素の構造状態についての情報を得ることに成功した。さらに、放射光 X 線を利用した静電ポテンシャル可視化手法によって、実験的に細孔内部の空間に広がる静電相互作用(化学的な相互作用点)の存在を可視化出来た。

この手法によって、従来の X 線構造解析手法による空間内の局所情報である原子サイト情報だけではなく、空間全体に存在する原子・分子間のクーロン力をポテンシャル情報として、回折実験から直接的に引き出すことが可能となることを提示できた。

今後、系統的に細孔構造を変化させた物質群を作り、同様に、それらの細孔内部のポテンシャルを比較・検討することで、より常温常圧での「吸蔵・放出」に望ましい吸着エネルギーを持つ細孔空間構造の予想を立てていく。

1) シンプルな骨格構造を持ち、2) 有機分子を変換しても同一骨格構造を作れる、本物質系を用いることで、細孔設計指針を厳密に適用することが可能となり、高性能水素貯蔵物質の合成が期待できる。残念ながら、現時点では、このホフマン型細孔構造は吸着量自体は、特に多い訳ではない。⁵⁾ 吸着安定性に対する性能とともに、吸着量自体の底上げも、同時に考えていかなければならない課題である。

この細孔空間の相互作用可視化手法は吸着サイトの予測と配位空間の構造設計に対する指針を得るための新しいアプローチと言える。

謝辞

本研究は公益信託 ENEOS 水素基金平成 22 年度研究助成によって実施されたものであり、同基金に深く感謝の意を表します。

ラマンスペクトル測定及び、等温吸着測定を行っていただきました理化学研究所放射光科学研究センター堀彰宏博士に深く感謝の意を表します。

— 参考文献 —

- 1) Murray, L. J.; Dincă, M.; Long, J. R. *Chem. Rev.* 2009, 38, 1294.
- 2) Muñoz, M. C.; Real, J. A. *Coord. Chem. Rev.* 2011, 255, 2068.
- 3) a) Ohba, M.; Yoneda, K.; Agustí, G.; Muñoz, M. C.; Gaspar, A. B.; Real, J. A.; Yamasaki, M.; Ando, H.; Nakao, Y.; Sakaki, S.; Kitagawa, S. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 2009, 48, 4767. b) Agustí, G.; Ohtani, R.; Yoneda, K.; Gaspar, A. B.; Ohba, M.; Snchez-Royo, J. F.; Muñoz, M. C.; Kitagawa, S.; Real, J. A. *Angew. Chem, Int. Ed. Engl.*, 2009, 48, 8944.
- 4) a) Takata, M.; Nishibori, E.; Sakata, M. *Z. Kristallogr.* 2001, 216, 71. b) Tanaka, H.; Takata, M.; Nishibori, E.; Kato, K.; Iishi, T.; Sakata, M. *J. Appl. Crystallogr.* 2002, 35, 282. c) Tanaka, H.; Kuroiwa, Y.; Takata, M. *Phys. Rev. B* 2006, 74, 172105.
- 5) Culp, J. T.; Natesakhawat, S.; Smith, M. R.; Bittner, E.; M atranga, C.; Bockrath, B. *Phys. Chem. C* 2008, 112, 7079.