

特別寄稿 3

# 新しい水素分子の貯蔵戦略：細孔内での分子の力学的移動阻害 (Mechanosorption) の利用

岡山大学大学院自然科学研究科(工学系)  
分子設計学・准教授

かたぎり としまさ  
片桐 利真



岡山大学大学院自然科学研究科(工学系)  
分子設計学

かたおか けいすけ  
片岡 啓介



水素経済の実現において、低圧条件下での水素の安全な保管や輸送は今後の発展がもたえられる技術である<sup>1~3)</sup>。これまでの貯蔵方法のうち、高圧タンクによる貯蔵は強固な重いタンクを必要とし、液化水素は極低温を保持する設備を必要とする。これらの問題を克服する方法として、吸着剤の利用が検討されてきた<sup>4~7)</sup>。しかし、化学吸着による方法はパラジウムなどの高価なレアメタルを必要とする。また、MOF (Metal Organic Framework) や活性炭を使う物理吸着は、水素分子の弱い電子分極ゆえに十分な安定化を得にくい。そのため、これまでの吸着剤とは異なる吸蔵原理がもためられている。

最近、水素を水クラスレート (ハイドレート) 化する方法が報告されている<sup>8,9)</sup>。この方法では水素分子を水分子の水素結合ネットワークの作るケージの中に閉じ込めて安定化でき、比較的高温低圧条件下で水素を保持することが可能になる。しかし、この水素クラスレートは「閉じた細孔中への水素の吸着」であり、水素を取り出すためにはケージの破壊が必要である。今回、ここで紹介する我々の「柔らかな分子径トンネル細孔による分子の移動阻害による吸蔵現象」はこの水素クラスレートに似た現象を、ケージの破壊なしに達成した。

筆者らは、有機フッ素化合物の分子の結晶工学を検討してきた。有機フッ素分子はフッ素原子の強い電子求引性によりその分子軌道上の電子が揺らぎにくく、一般に分散力 (van der Waals 力) は小さい<sup>10)</sup>。そのため、有機フッ素化合物の分子結晶は上記のような物理吸着の材料としては不適である。一方、この弱い分散力により、有機フッ素化合物の結晶のパッキングは緩く、分子のコンフォメーション (配座) に起因する細孔構造を作りやすい<sup>11~13)</sup>。また、その細孔は「柔らかさ」に起因する動的な機能を発現する。

2つのトリフルオロ乳酸ユニットを1,8-オクタンジオールでつなげた二頭型トリフルオロ乳酸エステル (TFLA-d8) は図1に示すような狭い部分の細孔径 2.5 Å の1次元トンネル細孔を結晶中に持つ<sup>11)</sup>。このトンネル細孔の構造は5.1 Å ごとに向い合った2つのトリフルオロメチル基の間の静電反発により支えられている。TFLA-d8の結晶中の細孔は、低温条件下において二酸化炭素やアルゴン、窒素分子などをそのトンネル内の4つのトリフルオロメチル基に囲ま

れた広い部分に取り込む。この際、結晶は取り込んだ分子の大きさに応じてその格子定数が変化する<sup>14,15)</sup>。

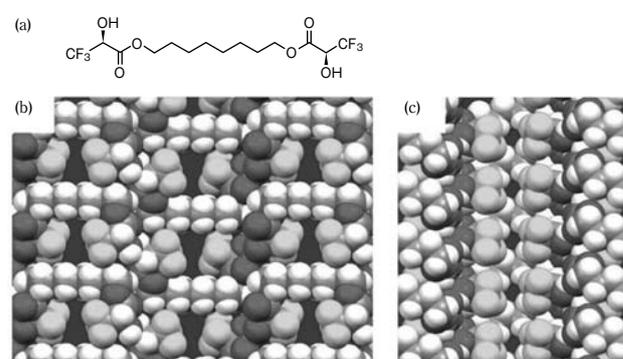


図1 TFLA-d8 (a) 分子構造、(b) 結晶中のトンネル細孔の断面図、(c) 結晶中のトンネル細孔の底面図

この細孔性結晶を作り出す分子の電子分極は、屈折率からテフロン程度と見積もられている。そのため、結晶の温度を下げても、細孔への水素分子の物理吸着は期待できない。実際、水素ガス1気圧の条件下で液体窒素温度まで冷却してみたが、水素ガスの細孔吸着は確認されなかった。そこで、液体窒素温度 (-196 °C, 77 K) 下において水素圧を上げて結晶の細孔へガス分子を詰め込んでみた。その結果を図2にまとめる。

液体窒素温度下でこの結晶に水素を加圧して押し込み、その後結晶の外圧を1気圧まで下げ、徐々に温度を上げていくと、図2の(a)に示すように、おおよそ-110°Cより、結晶は水素ガスを放出しはじめた。この放出開始温度は最初に掛けた水素圧によらない。また、放出された水素の量は最初に掛けた水素圧に比例した。そして、いったん放出された水素ガスは、再度冷却しても結晶中へ取り込まれなかった。さらに、(c)に示すように、この結晶はこの「水素吸蔵→保持→放出」のサイクルを何回も繰り返せた。また、液体窒素温度ではこの結晶は水素ガスを48時間まったく放出しなかった。これらの結果は、このTFLA-d8結晶中の細孔による水素ガスの吸蔵現象が平衡過程ではないこと、すなわち物理吸着ではないことを示している。

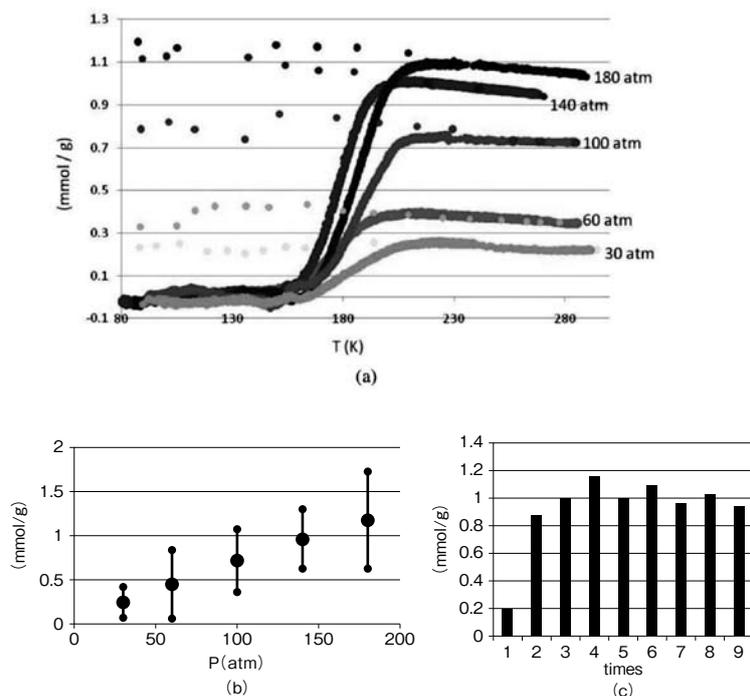


図2 TFLA-d8による水素ガスの吸蔵 (a) 非可逆的な水素ガスの放出 (b) 初期水素ガス圧と吸蔵量の関係 (c) 繰り返し利用実験による吸蔵量の変化

どのようにして水素ガス分子はこの結晶の細孔中に閉じ込められ、どのようにして放出されたのかについて、現状では推測の域を出ない。しかし、これまでの他のガス分子の吸着挙動<sup>14)</sup>などから、図3のようなメカニズムを想定している。

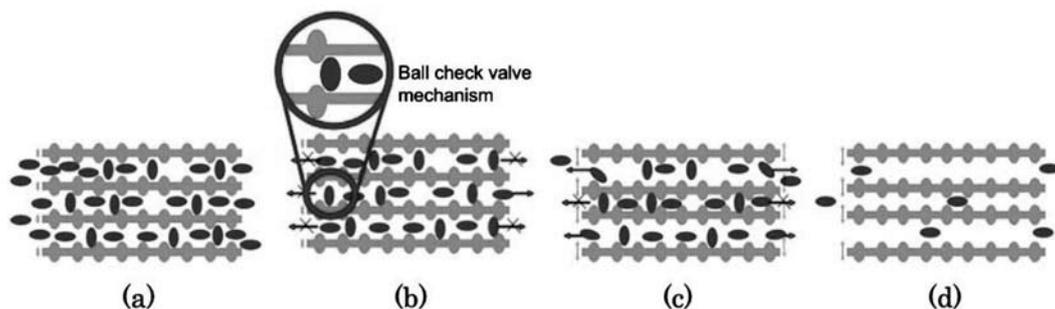


図3 水素吸蔵メカニズム (a) 液体窒素温度における高压水素の詰め込み (b) 外部圧力を下げても、低温では水素分子が引っ掛かる (c)  $-110^{\circ}\text{C}$ を境に結晶格子が振動し、引っ掛かった水素が外れる (d) ガス放出

このとき鍵となるのが、細孔内の向い合った2つのトリフルオロメチル基からなるゲートである。このゲート幅は約 $2.5\text{\AA}$ であるため、水素分子は縦方向では通過できるが横方向では通過できない。そのため、細孔中の各部屋に水素分子が十分にある場合は、トンネル細孔内のどこかで水素分子が立て向きに配され、トンネル全体が閉じた形になる。そして、この微妙な細孔のゲート幅により、結晶が振動をすると、引っ掛かっていた水素が外れて、協同的な放出現象が観測されると考えられる。

以上のように、凹凸のある分子径のトンネル細孔内で水素分子自体をボール逆流防止弁のボールとして使うことによりその細孔内での移動を抑え、柔らかな分子径トンネル細孔による分子の移動阻害による吸蔵現象を、見いだした。この現象において興味深いのは、水素分子をトンネル細孔内で個別に配すれば、100気圧で水素をつめた結晶が外圧を1気圧に下げても破裂すること無く水素を保持し続けることである。類似の現象は水素クラスレートでも報告されている。特にこの場合は水素が2つはいるケージを

残し、水素が4つはいるケージを溶媒で埋めると、より低圧高温でもクラスレートが安定化すると報告されている<sup>9)</sup>。このことは、水素分子は動きやすい「大袋にいれた」状態よりも、動きにくい「個別包装」の方が、より低圧高温で貯蔵できることを示唆するものである。この知見が、今後の水素貯蔵法開発のための何らかの指針になれば幸甚である。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の2009年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

#### — 引用文献 —

- 1) Schlapbach L., Zuttel A. Hydrogen-storage materials for mobile applications. *Nature* 414, 353-358 (2001).
- 2) Sahaym, U., Norton, M. G. Advances in the application of nanotechnology in enabling a "hydrogen economy". *J. Mater. Sci.* 43, 5395-5429 (2008).
- 3) Orimo, S., Nakamori, Y., Eliseo, J. R., Zuttel, A., Jensen, C. M. Complex hydrides for hydrogen storage. *Chem. Rev.* 107, 4111-4132 (2007).
- 4) Ye, Y., Ahn, C., Witham, C., Fultz, B. Hydrogen adsorption cohesive energy of single-walled carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.* 74, 2307-2309 (1999).
- 5) Nijkamp, M. G., Raaymakers, J. E. M. J., Van Dillen, A. J., De Jong, K. P. Hydrogen storage by using physisorption materials demands. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* 72, 619-623 (2001).
- 6) Rosi, N. L. et al. Hydrogen storage in microporous metal-organic frameworks. *Science* 300, 1127-1129 (2003).
- 7) Rowsell, J. L. C., Yaghi, O. M. Strategies for hydrogen storage in metal-organic frameworks. *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, 4670-4679 (2005).
- 8) Mao, W. L. et al. Hydrogen clusters in clathrate hydrate. *Science* 297, 2247-2249 (2002).
- 9) Struzhkin, V. V., Militzer, B., Mao, W. L., Mao, H.-K., Hemley, R. J. Hydrogen storage in molecular clathrates. *Chem. Rev.* 107, 4133-4151 (2007).
- 10) Katagiri, T., Uneyama, K. A Correlation between Boiling Point and Refractive Index of Organic Compound: A Possible Role of Fluorine Atoms in Intermolecular Interaction, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 74, 1409-1410 (2001).
- 11) Takahashi, S., Katagiri, T., Uneyama, K. Nanoporous organic layered crystals of double-headed bis (trifluorolactate)s: Hydrogen-bonded systematic crystal structures controlled by the symmetries of molecular components. *CrystEngComm* 8, 132-139 (2006).
- 12) Takahashi, S., Katagiri, T., Uneyama, K. A binary hydrogen bonding motif based on homochiral recognition: crystal structures and hydrogen bonding networks of meso-(R,S)-bis(trifluorolactate)s. *Chem. Commun.* 3658-3660 (2005).
- 13) Katagiri, T., Duan, M., Mukae, M., Uneyama, K. A Crystal engineering utilization of hexafurcated hydrogen bonding to construction of subnano fluorinated tunnels, *J. Fluorine Chem.* 120, 165-172 (2003).
- 14) Katagiri, T. et al. Gas storage in soft one-dimensional nano-tunnels by induced-fit of serration structure. *CrystEngComm* 11, 347-350 (2009). (*Chemical Science* 2, C4, (2009)).
- 15) Katagiri, T. et al. Temperature dependent penetration of argon molecules into ultramicroporous tunnel of a fluoroorganic molecular crystal with alteration of its unit cell size. *Chem. Lett.* 35, 504-505 (2006).