

日本の共同研究チーム、ナノポーラス金属錯体を用いて安全に高濃度アセチレン吸着、さらにメカニズムを解析

濃縮状態にあるアセチレンは爆発の危険性があり、貯蔵には安全性の問題が付きまとう。この問題の解決につながる成果を京都大学、東北大学、財団法人 高輝度光科学研究センター(JASRI)から成る日本の共同研究チームが生み出し、2005年7月14日付の英国科学誌「Nature」に掲載された。今回の成果は、ナノスケールの規則性細孔を持ったナノポーラス金属錯体を用いて、このアセチレンを室温・高濃度で安定に吸着させる現象を見出し、そのメカニズムの解析に成功したという内容。チームの一員である京都大学 大学院 工学研究科 教授の北川 進氏は、「今回、吸着メカニズムの検証の場としてのナノポーラス金属錯体の有用性を示せたことで、今後、燃料電池の水素吸着などにもこの知見を生かしてゆきたい」と述べている。

なお、今回の共同研究では、京大の北川氏と同研究室 博士研究員の松田 亮太郎氏らのグループがアセチレンの濃縮実験、JASRI 主席研究員で利用研究促進部門 副部門長である高田 昌樹氏らのグループが大型放射光施設(SPring-8)の高輝度放射光を用いた構造解析、東北大学 金属材料研究所 教授の川添 良幸氏らのグループがスーパーコンピュータを用いた理論計算を分担した。

燃料電池などのエネルギー技術が注目される中、大きな課題として残されているのが、水素などのガス分子の貯蔵だ。これまでに、水素吸蔵合金やナノカーボン材料の水素吸蔵の報告が数多くされてきた。あわせて注目されはじめたのがナノポーラス金属錯体だ。ナノポーラス金属錯体とは、無機金属イオンと有機配位子からなるナノスケール細孔を持った結晶性の錯体だ。金属錯体ならではの幾何学的な構造をいかに、ビルディングブロックとなる無機金属イオンと有機配位子を組み合わせることで、あたかも積み木のような感覚で構造を組み上げていくことができる。またナノスケール細孔を形成する有機配位子に、有用な官能基などを組み込めばガス分子との相互作用も期待できる。

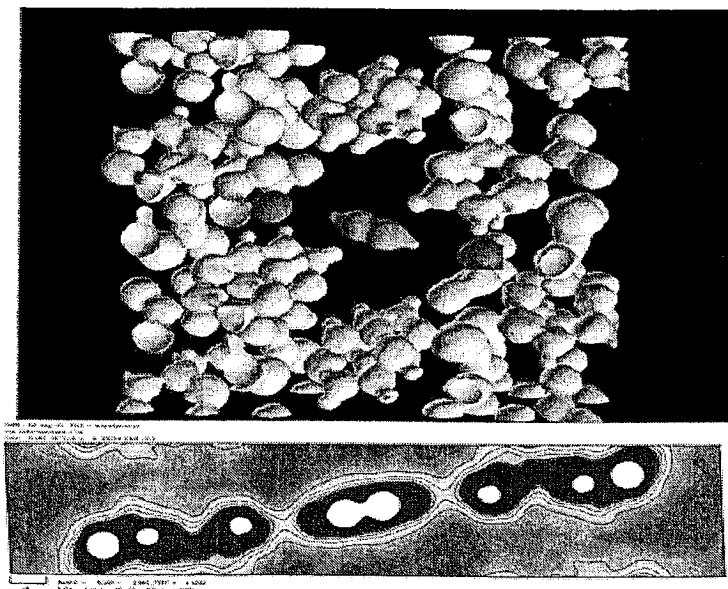
今回の報告では、この細孔の壁面に突き出した酸素分子が、アセチレンの水素原子とうまく水素結合を形成して安定化されているために、高濃度でもアセチレンが爆発せずに存在することが出来ることが分かった(図1)。

もう1つ注目したいのが、ナノポーラス金属錯体の検証の場としての有用性だ。ガス吸蔵を考える際に吸着メカニズムをおさえておくことが重要となる。カーボンナノチューブの水素吸蔵が注目を集めたことは記憶に新しいところだが、現在でも課題となっているのがその吸着メカニズムの解明だ。そこに踏み込めない理由の1つは水素分子の存在する位置が特定できないことにある。位置が特定できないために、どのようなメカニズムがはたらいっているのか断定しにくい。

今回の報告では、SPring-8の高田 昌樹氏らとの共同研究により、アセチレンをトラップしたナノポーラス金属錯体のX線による結晶構造解析に成功している。結晶構造を得られたことで、具体的にアセチレンとナノポーラス金属錯体の位置関係を抑えられ、その相互作用を特定できた。

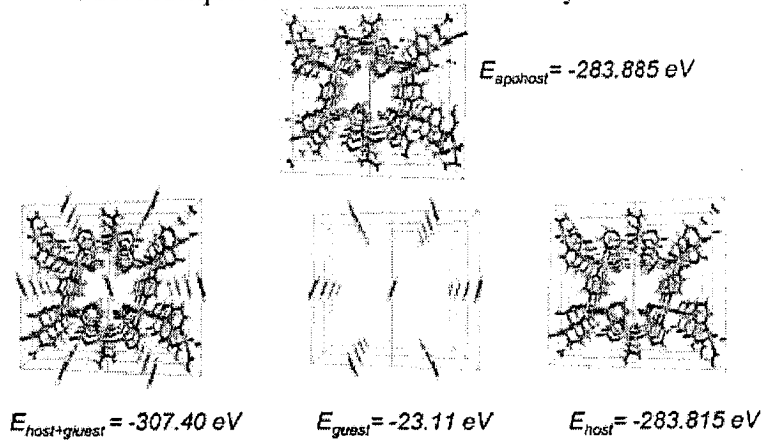
さらに仮定によらず熱力学的な安定性を計算することも可能となり、定量的な評価も可能となる。これについては東北大学 教授の川添 良幸氏との共同研究で、第一原理計算によりアセチレン吸着熱の算出にも成功している(第一原理計算については、「日経ナノテクノロジー PDFplus」, 2005年7月11日号を参照)。

これまでも、北川氏らは同様のナノポーラス金属錯体を用いて水素吸着の解析も行っているが、これらの結果を踏まえ、燃料電池の水素吸蔵などにフィードバックしていきたいと述べている。(辻野 貴志)



【図1】SPring-8の粉末X線回折測定データとMEM(マキシマムエントロピーメソッド)と呼ばれる手法により、構造解析に成功したアセチレンをトラップするナノポーラス金属錯体(CPL)。A. アセチレン分子(緑)が細孔壁面に突き出した酸素分子(赤)によってピン止めされるように水素結合がはたらきトラップされ、高濃度の状態でも安定に存在している。B. 電子の存在密度で表したマップ。アセチレンと壁面の酸素の間に、水素結合として電子が存在していることが分かる

First-Principles Calculation of CPL-1 / acetylene



$$\Delta E_{trans} = E_{host} - E_{apohost} = 6.8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta E_{ads} = E_{host+guest} - (E_{apohost} + E_{guest}) = -39.1 \text{ kJ/mol}$$

【図2】結晶構造と第一原理計算により、アセチレン吸着熱の定量的な評価を行っている。約39.1kJ/molという吸着熱は、カーボンナノチューブのようなファンデルワールス力を中心の物理吸着よりは大きい、水素吸蔵合金のような化学吸着よりはだいぶ小さいという値