

高効率液体水素貯蔵を実現する多孔性金属錯体の開発

名古屋大学大学院工学研究科 応用物質化学専攻 助教 堀 彰宏

1. 緒言

人類の経済レベルの向上に伴いエネルギー消費は拡大の一途を辿り、地球温暖化等の影響が問題視されている。産業活動においても限りあるエネルギー資源の有効利用が人類の共通課題となっている。そのような国際情勢の中、ガス資源は環境負荷が小さく、石油と比べて埋蔵場所が地球上で広く分散していることから、石油に代わる新しいエネルギー資源として脚光を浴びている。アメリカは泥岩の一種である頁岩（シェール）層から天然ガス採掘技術を開拓し、世界最大のエネルギー輸入国から一転して天然ガス輸出国へと転身した。このような石油からガスへのエネルギー資源の転換はシェールガス革命と呼ばれ、世界のエネルギー市場や経済、産業構造を一変させている。実際、安価で従来型の化石燃料の5倍以上の埋蔵量が見込まれるシェールガスの利用が飛躍的に伸び、原子力発電所の新規建設計画が相次いで中止されている。今まさにエネルギー資源の石油からガスへの転換による産業構造の変化が世界各国で起きているが、この資源転換の成否に人類の運命がかかっているといっても過言ではない。さて、石油からガスへ産業構造を転換する上で最も重要かつ困難な課題は、ガスを効率的かつ低コストで分離・貯蔵・運搬する技術や材料を開発することである。これは石油が常温で液体であるのに対して、ガスが気体であるという根本的な違いによるもので、一般にガスの取り扱いが石油よりも相当に難しい。ガスは拡散性が高く、混ざりやすく、また体積当たりのエネルギー密度も低い。このような理由からガスを次世代エネルギー資源として利活用するような小型車両では、容器に利用できるスペースがほとんどないため高密度でガスを貯蔵する材料・技術が求められている。

このような課題を解決するために有望な材料は、活性炭やゼオライトといった固体内部にナノメートルサイズの空間（ナノ空間）を無数に有する多孔性材料である。中でも近年、多孔性金属錯体（Metal Organic Framework: MOF）^{1),2)}という金属イオンと有機配位子でつくられる新しい多孔性材料が大きな注目を集め盛んに研究が行われている。MOFの特徴は、ターゲットとするガス分子のサイズや化学的性質に応じて、ナノ空間や性質を設計することが可能であるだけでなく、まるで生体タンパクのように柔軟に構造を変化させて分子を取り込むような動的特性も設計できることである³⁾。さらに高度な機能を空間に付加することも可能であり、実際光刺激で高速にナノ空間を活性化し高選択的にガス分子を認識させ、混合ガスからターゲットガスを分離することができるMOFも開発されている⁴⁾。

さて、本研究課題である水素貯蔵については、全世界的な「CO₂排出実質ゼロ」の兆候を反映し、各産業界から注目されている。2015年、フランス・パリで開催されたCOP21（国連気候変動枠組条約21回締約国会議）において、2020年以降の温暖化対策の国際的

枠組みとして「パリ協定」が正式に採用された。批准国は 2050 年以降「CO₂ 排出実質ゼロ（ゼロ・エミッション）」を念頭にした長期低排出発展戦略を 2020 年までに策定して国連に提出することが要請されている。世界中のあらゆる産業がこれに基づいて CO₂ の排出削減目標を設定し、ついには国際的な企業連合体“Getting to Zero Coalition”が誕生した。今世紀中のゼロ・エミッションを世界の様々な企業・団体が達成目標にする中で、全世界をあげて水素社会実現に向けた取り組みが行われている。家庭用燃料電池、燃料電池自動車の普及促進に向けた補助の導入や、水素ステーションの設置などのインフラ整備も着々と進められている。豪州・アラトロボバレーの地下から採掘される未利用資源である褐炭から水素を作り、液体水素として日本へ運搬するための液体水素船の竣工も間近に迫っている。このような中、水素を効率的に貯蔵するための革新的な材料として、広い BET (Brunauer-Emmett-Teller) 表面積をもつ MOF が注目されている。なかでも MOF-177 では、77 K において 7.5% という高い水素吸蔵能力が示され水素吸蔵材料として脚光を浴びた。本研究では、水素の大量輸送時に欠かせない技術である水素の液化時の課題である「ボイル・オフ問題」の解決に取り組んだ (図 1)。

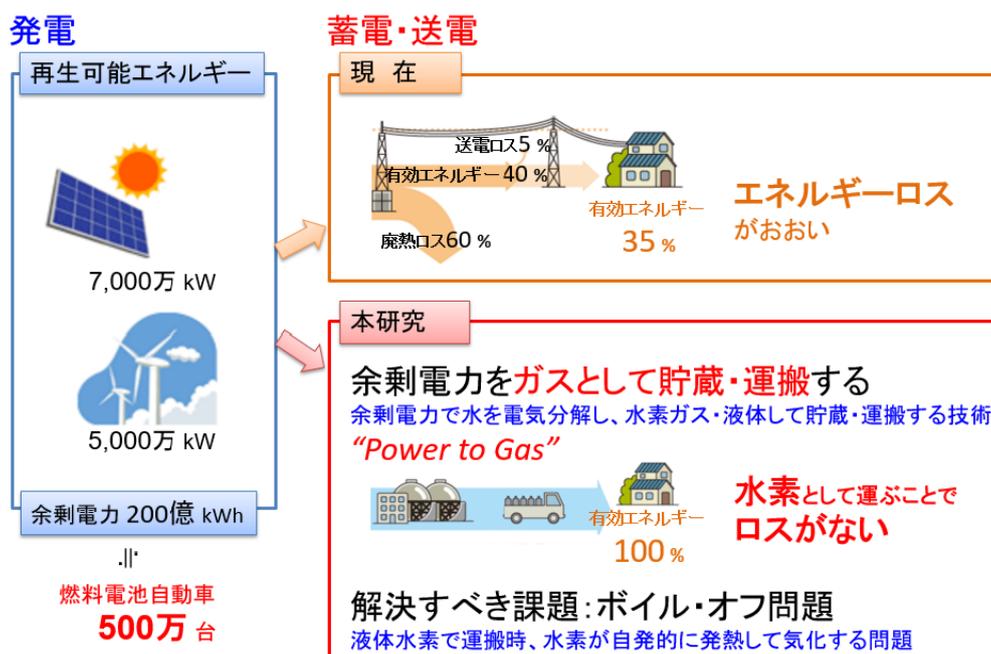


図 1 高効率液化水素貯蔵の必要性：再生可能エネルギーの余剰電力を利用し、水素ガスを製造し、水素を運搬することでエネルギーロスの少ない社会を目指した取り組みが始まっている。本研究では運搬時に問題となる「ボイル・オフ問題」解決に取り組む。

燃料気体のようなエネルギー資源を大量に運搬するためにはガスの液化技術が重要であり、天然ガスでは広く用いられている。一方、水素の液化温度は 20 K であり、天然ガスと比較しても 90 K 以上も低いいため格段に難しいだけでなく、水素特有のボイル・オフ問題がある。これは、液化した水素の中で核スピンの高いオルソ水素(合成核スピン $I=1$)

からエネルギーの低いパラ水素（合成核スピン $I=0$ ）へ非常にゆっくり転換することで、発熱してしまうことが原因である。この発熱を防ぐには、水素を液化して容器に充填する前に核スピン状態をオルソからパラに転換する（ $I=1 \rightarrow 0$ ）必要があるが、この転換を効率的に行う材料の研究・開発は十分に行われていない。水素特有の厄介なボイル・オフ問題を解決するために、オルソ・パラ転換触媒が古くから研究されている（図2）。その研究の多くは、液体水素を状磁性体の表面電場・磁場に接触させることで摂動を与え、スピン禁制の転換過程を回避しようとするものであった。しかしこのようなプロセスでは、水素をまず液化する過程で大きなエネルギーを消費するだけでなく、転換時の発熱によって液化した水素が再蒸発してしまうという根本的な問題は解決できない。

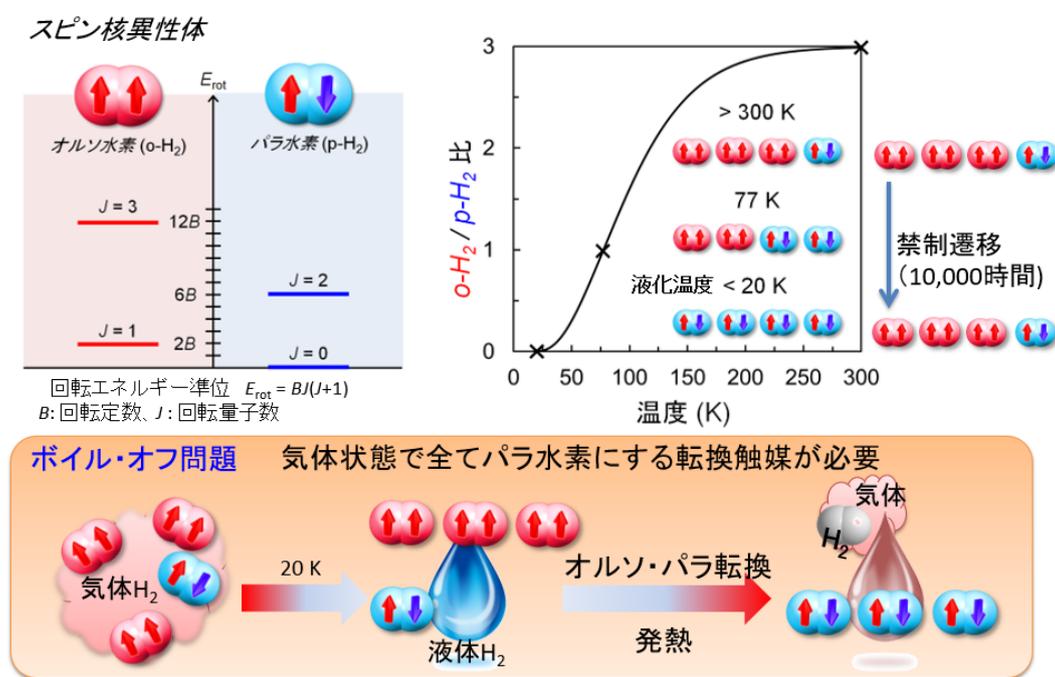


図2 ボイル・オフ問題：核スピンの無機が異なるオルソ水素とパラ水素が、混じった状態で液化する。液体状態では、すべてパラ水素になろうと転換が促進される。この転換熱のため液体水素自身が蒸発してしまうという問題。気体状態ですべてパラ化できればこの問題は解決できる。

そこで、本研究では MOF のナノ空間を利用することで、水素を気体の状態で高度に凝集させ、空間内部に強電磁場による摂動を与えることができれば、完全パラ水素化できると考えた。MOF は構造多様性や高い細孔表面積を有することから水素吸蔵体として注目されているが、水素の核スピン転換材としての材料研究は進められていない^{5), 6)}。

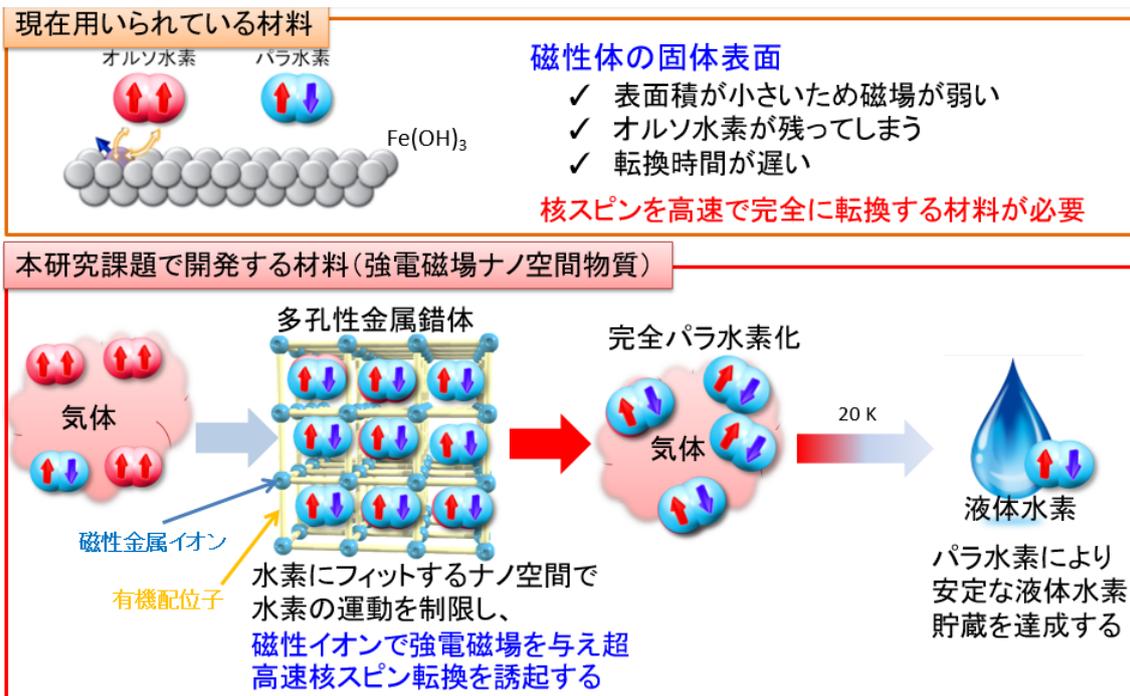


図 3 本研究課題では、ボイル・オフ問題解決に向けた材料を開発することで、水素液化貯蔵、輸送技術の発展に貢献する。この問題を解決するために、気体状態で核スピンを高速かつ完全に変換する材料が求められている。磁性で修飾したナノ空間材料 MOF を開発し、ナノ空間を開発し、ナノ空間で水素の運動状態を制限した状態で強電磁場を与え、完全パラ水素化を可能にする。

2. 実験方法

2.1 MOF の合成

Cu イオンとイソフタルサン誘導体を用いることでカゴメ格子を有する MOF を 3 種類合成することに成功した。イソフタルサン誘導体の置換基を変更することにより細孔径を 3.4~7.6 Å まで制御することができた。水素の分子直径が 3.1 Å であることを考慮すると、カゴメ型 MOF のナノ空間は、水素の運動を制御し、オルソ水素のスピン転換に必要な有効電場勾配を与えることが期待される(図 4)。一般的に、電場勾配によりシュタルク結合で分子内の電子の軌道角運動量が励起され、スピン軌道結合により電子のスピン角運動量を核スピンの角運動量と交換

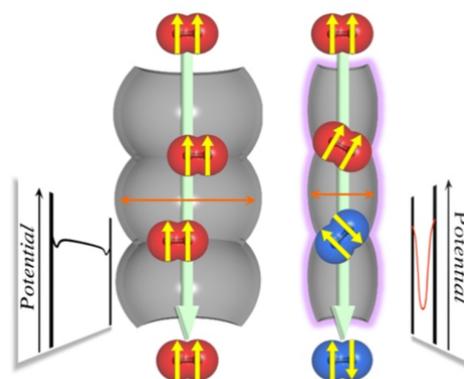


図 4 極小空間を利用することでスピン転換に必要な急峻な電場勾配(摂動)が誘起される様子

させることが可能で、オルソ・パラ転換が励起されると考えられている。水素をこのような MOF ナノ空間の急峻なポテンシャルに束縛し運動を異方的に制御することで、オルソ水素のエネルギーを上昇させスピン転換効率を上昇させる。

2.2 水素導入下 in situ ラマン測定法によるオルソ・パラ転換能の直接観測

低波数ラマン測定には堀場製作所・顕微レーザーラマン分光装置 LabRAM HR Evolution を用いた。本ラマン分光装置は Olympus 顕微鏡と 532nm-laser、Si-based, Peltier-cooled charge-coupled device (CCD) detector を備え、超低波数測定モジュール ULF (ノッチフィルター) により 5 cm^{-1} という超低波数領域からのラマン測定が可能である。顕微鏡に取り付けられた対物レンズ (Olympus 製・超長作動距離プランアクロマート・SLMPLN20x) により、532nm-laser 励起光を試料部で集光することでラマンスペクトルを得た。ラマン光は装置内のグレーティング (600 gr/mm) で分光され、CCD でラマンスペクトルとして観測される。本装置の焦点距離は 800mm である。

試料部に水素ガス導入が可能なクライオスタット (4 K GM 冷凍機) を LabRAM HR Evolution と連結することで、温度可変ガス導入下 in situ ラマン装置を構築した。クライオスタットの資料部およびクライオスタットの真空断熱シールドには石英窓を設け、クライオ上部から 532nm-laser ラマン励起光を導入できるように LabRAM HR Evolution のサイドエントランスに顕微鏡ユニットを構築した。これにより水素雰囲気下の MOF および水素ガス自体のラマンスペクトルが $4\sim 500\text{ K}$ の温度療育で測定できるようにした。

3. 実験結果および考察

合成したカゴメ型 MOF に対し、水素導入下でラマン測定した結果を図 5 に示す。用いる MOF の重量は 100 mg 、水素を 90 kPa 、 5 ml のサンプルチャンバーに導入した。 35 K に試料部の温度を保持しながら、任意の時間水素を MOF に暴露した。その際のラマン変化を示している。

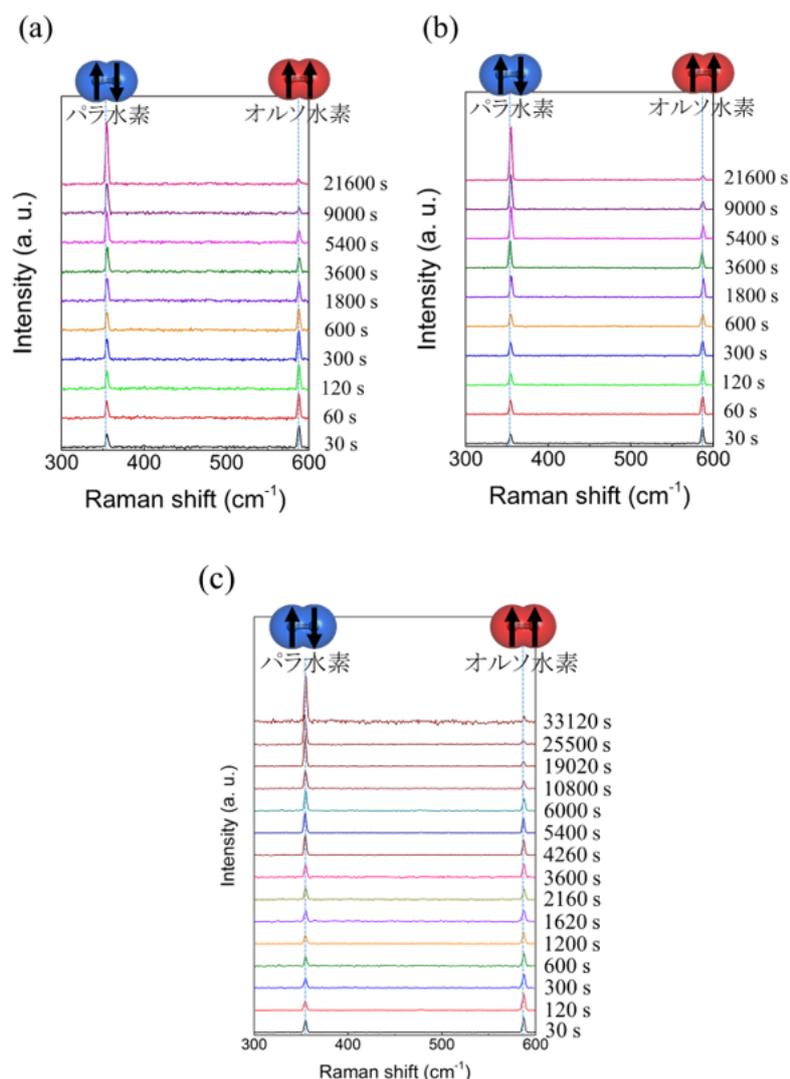


図5 35 Kにおける任意の時間毎の水素分子の回転ラマンスペクトル、カゴメ型 MOF の細孔径は (a) 7.6 Å MOF-A、(b) 4.8 Å MOF-B、(c) 3.4 Å MOF-C

MOF-A、MOF-B、MOF-C いずれの試料においてもオルソ水素のラマンスペクトルの強度が減衰し、パラ水素由来のラマンスペクトル強度が増大している。このことから、合成した MOF はオルソ・パラ転換材として機能していることがわかった。しかもその転換温度は 35 K と水素の液化点である 20 K と比べて高いことから水素ガス状態での転換が促進していることが分かる。また転換時間に関しては、MOF-B で最も早い数百秒という値が観測された。これは 4.8 Å という孔の大きさへの水素拡散速度が最も高く、高効率に水素に摂動を与えられたことに起因していると考えられる。

4. 結論

合成したカゴメ型 MOF に水素を導入した状態でのラマンスペクトル観測に成功した。観測したラマンスペクトルから、オルソ・パラ比および転換時間を見積もることに成功した。35 K では水素の分子径よりも少し大きい 4.8 Å の細孔径を有する MOF-B が最も転換効率が良いことが分かった。35 K では水素の有効分子直径が量子効果により大きくなるため、中程度の細孔径を有する MOF-B が最も細孔内拡散速度が高く高効率に核スピン転換が促進したと考えられる。このことから液体窒素温度のような高い温度では MOF-A の転換効率が最も高いことが予測される。

従って材料設計として1次元のシリンダー状の細孔で考えたときオルソ・パラ転換効率は、MOF 内部への細孔内拡散が大きく寄与する。一方で、どの試料においても水素の液化温度である 20 K よりも高温のガスの状態で、オルソ・パラ転換が実現できていることから、合成した MOF 細孔は、水素を強く細孔内に束縛し、核スピン転換に有効な電場勾配による摂動を付与していることが明らかになった。これにより、MOF の空間制御によるオルソ・パラ転換材としての優位性が認められ、水素液化技術に寄与できると考えられる。

謝辞

本研究は、公益財団法人 JFE21 世紀財団 2017 年度大学助成 (技術研究助成:地球環境・地球温暖化防止技術研究)「高効率液体水素貯蔵を実現する多孔性金属錯体の開発 (研究代表者:堀彰宏 (名古屋大学大学院工学研究科))」によるご支援を頂いて実施した。同研究室の松田亮太郎教授、馬運声特任准教授のサポートに感謝いたします。また実験を共に遂行してくれた修士学生の金島圭太に感謝いたします。

引用文献

- 1) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 2) OM. Yaghi et al.,: *Nature*, **43**, 705 (2003).
- 3) H. Sato et al.,: *Science*, **343**, 167 (2014).
- 4) H. Sato et al.,: *Nature Mater.*, **9**, 661 (2010).
- 5) T. Kosone et al.,: *Royal Soc. Open Sci.*, **2**, 150006 (2015).
- 6) Y. Ohtsubo et al.,: *Chem. Lett.*, **49**, 149 (2020).