

多孔性配位高分子PCP/MOFを用いた 低温および室温における水素貯蔵の現状と展望

樋口 雅一・北川 進

京都大学物質-細胞統合システム拠点
〒606-8501 京都市左京区吉田牛ノ宮町

The State and Prospects of Porous Coordination Polymers as Hydrogen Storage Materials at Cryogenic Temperature and Room Temperature

Masakazu HIGUCHI, Susumu KITAGAWA

Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Kyoto University.
Yoshida Ushinomiya-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan

Abstract: As one of the promising H₂ storage materials, porous coordination polymers (PCPs), also known as metal-organic frameworks (MOFs), have been extensively studied for the past decade. PCPs are crystalline materials constructed by metal ions and organic linkers to have micropores. We overview PCPs that have been developed for H₂ storage materials to summarize their structures, organic linkers, and physical properties. The big issue is the gap of H₂ storage capacity between at cryogenic temperature and room temperature. Furthermore, we describe the prospects of PCPs as H₂ storage material.

Keywords: porous material, porous coordination polymer, metal-organic framework, hydrogen adsorption, physisorption

1. 諸言

水素貯蔵を可能とする材料の一つとして、多孔性配位高分子が近年注目されている。多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer : PCP)は、金属-有機骨格(Metal-Organic Framework : MOF)とも呼ばれ、金属イオンと有機架橋配位子からなる多孔性材料である。世界の研究室・研究グループは合成した材料に独自の呼称を付けており(CPL, JAST, CID, IRMOF, ZIF, MIL, PCN, UMCMなど)、多くの研究者が新規PCP/MOFの開発を行っている。PCP/MOFは、従来の多孔性材料にはない化学的・物理的特性を示し、細孔表面の高い設計性および高い空隙率・広い細孔表面積が特徴として挙げられる。1997年に室温でも安定な細孔を有しガス吸着能があるPCP/MOFが合成され、規則的なナノ細孔に気体を出し入れできることが証明された[1]。これ以降、多くの新規PCP/MOFが報告されているが、高い細孔表面積と高い表面設計性があること

から、早い段階から、水素貯蔵材料として注目され多くの研究例が報告されている。PCP/MOFによる吸着現象は、物理吸着であり、迅速な吸脱着が特徴である。以下に、PCP/MOFを用いた水素貯蔵材料の開発について概説する。

2. 多孔性配位高分子PCP/MOFの合成

PCP/MOFの合成は、一般に室温~160°Cまでの温度で行われ、金属イオンと有機架橋配位子の溶液を混合するだけで自己集合的に高収率・高純度で得られる。加熱法としては、加熱還流合成・水熱合成・マイクロウェーブ合成などがあり、それぞれの方法のみでしか得られないものも合成されている。温度以外の要素では、溶媒種・濃度・反応時間・pHなどがあり、これらの組み合わせによっては、同じ金属イオンと有機架橋配位子でも異なる構造を取ることがある。様々な合成手法によって、この10数年の間に、多様な構造が現れてきた。構造の多様性は、金属イオン種

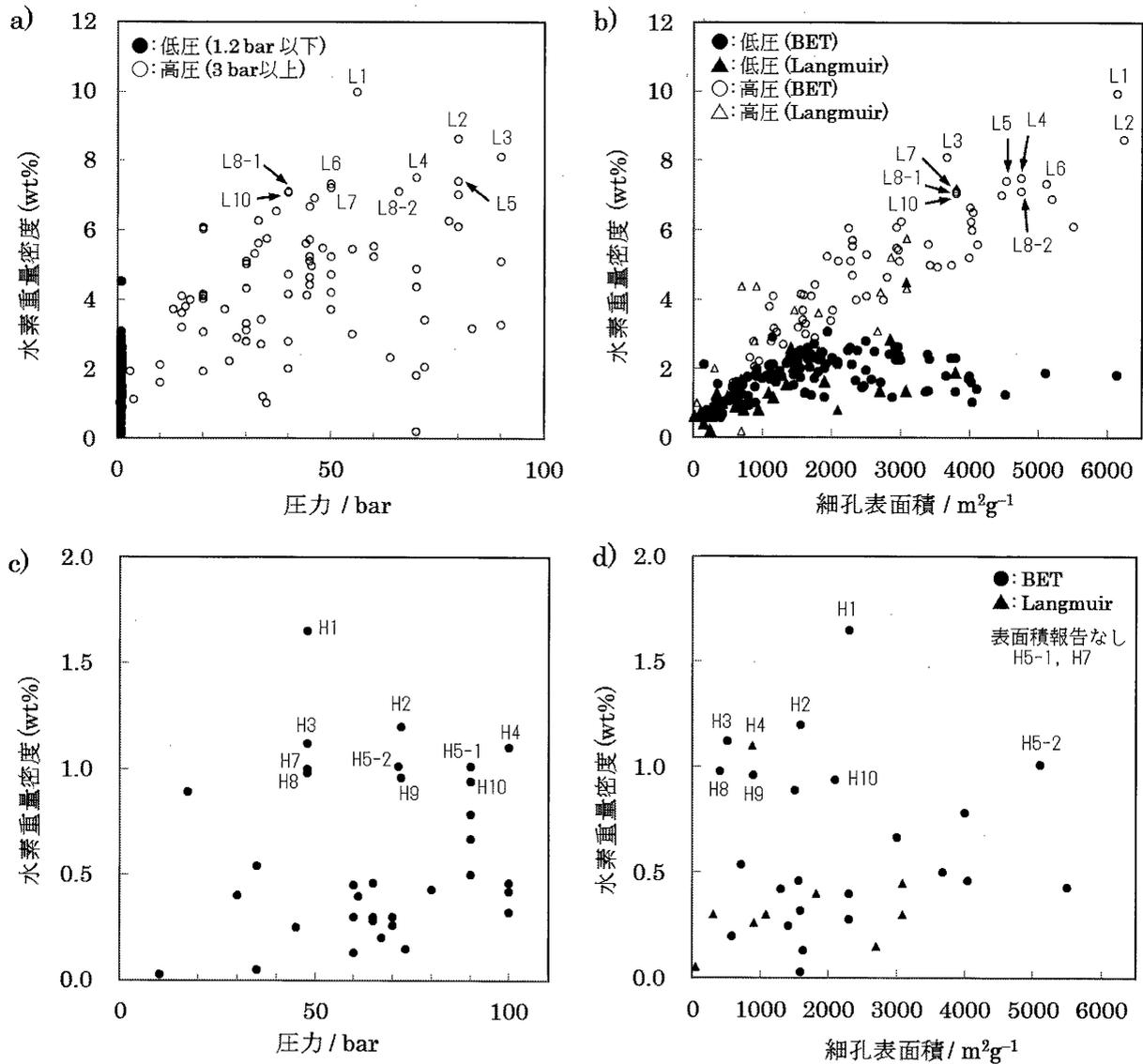


図1. 低温および室温状態におけるPCP/MOFの水素重量密度(wt%)と圧力および細孔表面積の関係: a) 77 Kにおける水素重量密度(wt%) vs. 圧力(bar)、b) 77 Kにおける水素重量密度(wt%) vs. 細孔表面積(m²g⁻¹)、c) 室温付近における水素重量密度(wt%) vs. 圧力(bar)、d) 室温付近における水素重量密度(wt%) vs. BET比表面積(m²g⁻¹). 水素重量密度(wt%)は過剰吸着量で表している。

とその価数を合わせて100を超える種類と有機物の種類を考えると、無限に近い数となる。その結果得られる多くのPCP/MOFの機能が報告されている[2-4]。いくつかのPCP/MOFは非常に大きなBET比表面積を持ち(5,000 m²g⁻¹以上)、77 Kでの高圧水素貯蔵では高い貯蔵能を示すことが明らかとなっている。ただし、77 K高圧水素状態で水素貯蔵能の高いPCP/MOFが、必ずしも室温高圧水素状態で高い水素貯蔵能を示すとは限らな。むしろ、全く違う構造群が低温および室温で高い水素貯蔵能を示している。本総説では、PCP/MOFのみを用いた水素貯蔵能について概説

し、低温および室温水素貯蔵のTOP 10についてまとめた。PCP/MOFと無機材料の複合化やその他のPCP/MOFに関連の水素貯蔵能に関しては、他の総説を参照頂きたい[5-8]。

3. PCP/MOFを用いた77 Kでの水素重量密度(wt%)

PCP/MOFを用いた77 Kでの水素吸着実験のこれまでの結果を図1a, bにまとめた。図1aは、77 Kにおける水素重量密度(wt%)の圧力の関係、図1bは、77 Kにおける水素重量密度(wt%)と細孔表面積(m²g⁻¹)の関係を示している。77 K

表1. 77 Kにおける水素貯蔵PCP/MOFのTOP 10

PCP/MOF	PCP/MOF 略称	BET 比表面積 [m ² g ⁻¹]	Langmuir 表面積 [m ² g ⁻¹]	圧力 [bar]	温度 [K]	水素 重量密度 [wt%]	OMS ^(*) の 有無	文献	
L1	Cu ₃ (ttei)	NU-100	6,143	56	77	9.95	○	9	
L2	Zn ₄ O(BTE) ₄ (BPDC)	MOF-210	6,240	10,400	80	77	8.6	-	10
L3	Zn ₄ O(TCBPA) ₂	SNU-77H	3,670	4,180	90	77	8.1	-	11
L4	Zn ₄ O(BTB) ₂	MOF-177	4,746	5,640	70	77	7.5	-	12
L5	Zn ₄ O(BBC) ₂ (H ₂ O) ₃ H ₂ O	MOF-200	4,530	10,400	80	77	7.4	-	10
L6	Cu ₃ (ptei)	PCN-68	5,109	6,033	50	77	7.32	○	13
L7	Cu ₃ (TATB) ₂ (catenated)	PCN-6		3,800	50	77	7.2	-	14
L8-1	Zn ₄ O(BDC) ₃	MOF-5	3,800	4,400	40	77	7.1	-	15
L8-2	Zn ₄ O(BTB) ₂	MOF-177	4,750	5,640	66	77	7.1	-	16
L10	Cu ₃ (L1)	NOTT-112	3,800		40	77	7.07	○	17

(*) OMSとは、Open Metal Siteの略であり、水素分子が相互作用可能な細孔表面に存在する金属イオンのこと。

表2. 室温付近における水素貯蔵PCP/MOFのTOP 10

PCP/MOF	PCP/MOF 略称	BET 比表面積 [m ² g ⁻¹]	Langmuir 表面積 [m ² g ⁻¹]	圧力 [bar]	温度 [K]	水素 重量密度 [wt%]	OMSの 有無	文献	
H1	Zn ₄ O(BDC) ₃	MOF-5	2,296	3,840	48	298	1.65	-	18
H2	Ni(HBTC)(4,4'-bpy)		1,590		72	298	1.2	-	19
H3	Zn ₄ O(dcdEt) ₃		502		48	298	1.12	-	20
H4	Cd ₃ (BPDC) ₃	JUC-48		880	100	298	1.1	-	21
H5-1	Zn ₇ O ₂ (pda) ₅ (H ₂ O) ₂				71	298	1.01	-	22
H5-2	Cu ₃ (ptei)	PCN-68	5,109	6,033	90	298	1.01	○	13
H7	Cu(hfipbb)(h ₂ hfipbb) _{0.5}				48	298	1	-	18
H8	Zn ₄ O(dcbBn) ₃		396		48	298	0.98	-	20
H9	Co(HBTC)(4,4'-bpy)		887		72	298	0.96	-	19
H10	Mn ₃ [(Mn ₄ Cl) ₃ (BITD) ₃] ₂	Mn-BTT	2,100		90	298	0.94	○	23

での水素重量密度 TOP 10に関しては、図中にL1~L10のラベルで示し、それらのPCP/MOFの詳細については表1にまとめた。図1aを見るとわかるように、水素重量密度と圧力に明らかな相関はなく、高圧水素条件では水素重量密度の高いPCP/MOFが現れる場合があることがわかる。一部のPCP/MOFでは、細孔容積が十分大きくないため、高圧条件下においても他のPCP/MOFの低圧条件下での水素重量密度よりも少ないものも存在する。水素重量密度と圧力には明らかな相関がないが、多孔性材料の物性の一つである細孔表面積 (Brunauer-Emmett-Teller (BET)比表面積およびLangmuir表面積)とは相関がみられる(図1b)。特に、77 K高圧水素条件下では、水素重量密度と細孔表面積の間に直線関係が成立する。したがって、77 Kでの水素重量密度を増大させるためには、より高い細孔表面積を持つ

PCP/MOFが求められる。表1にまとめた77 Kにおける水素貯蔵PCP/MOFのTOP 10から低温水素貯蔵に有効なPCP/MOFの合成法、つまり高い細孔表面積を有するPCP/MOFの創製方法が明らかとなる。L1~L10のPCP/MOFのうち、4つがCu²⁺イオン、6つがZn²⁺イオンを有し、PCP/MOFの骨格を形成する上で最も多く使われる金属イオン種の2つである。これは、それぞれCu²⁺イオンによるpaddle wheel 構造[Cu₂(COO)₄]、およびZn₄Oクラスター[Zn₄O(COO)₆]を形成し、種々のカルボン酸配位子との組み合わせによって、高い細孔表面積と細孔容積を有するPCP/MOFの合成が達成されていることを示している。Zn₄O(BTE)₄(BPDC) (MOF-210, L2) の持つBET比表面積6,240 m² g⁻¹は、現時点でPCP/MOFによる世界最高値である。図2にまとめられたPCP/MOFに使われている有機架橋

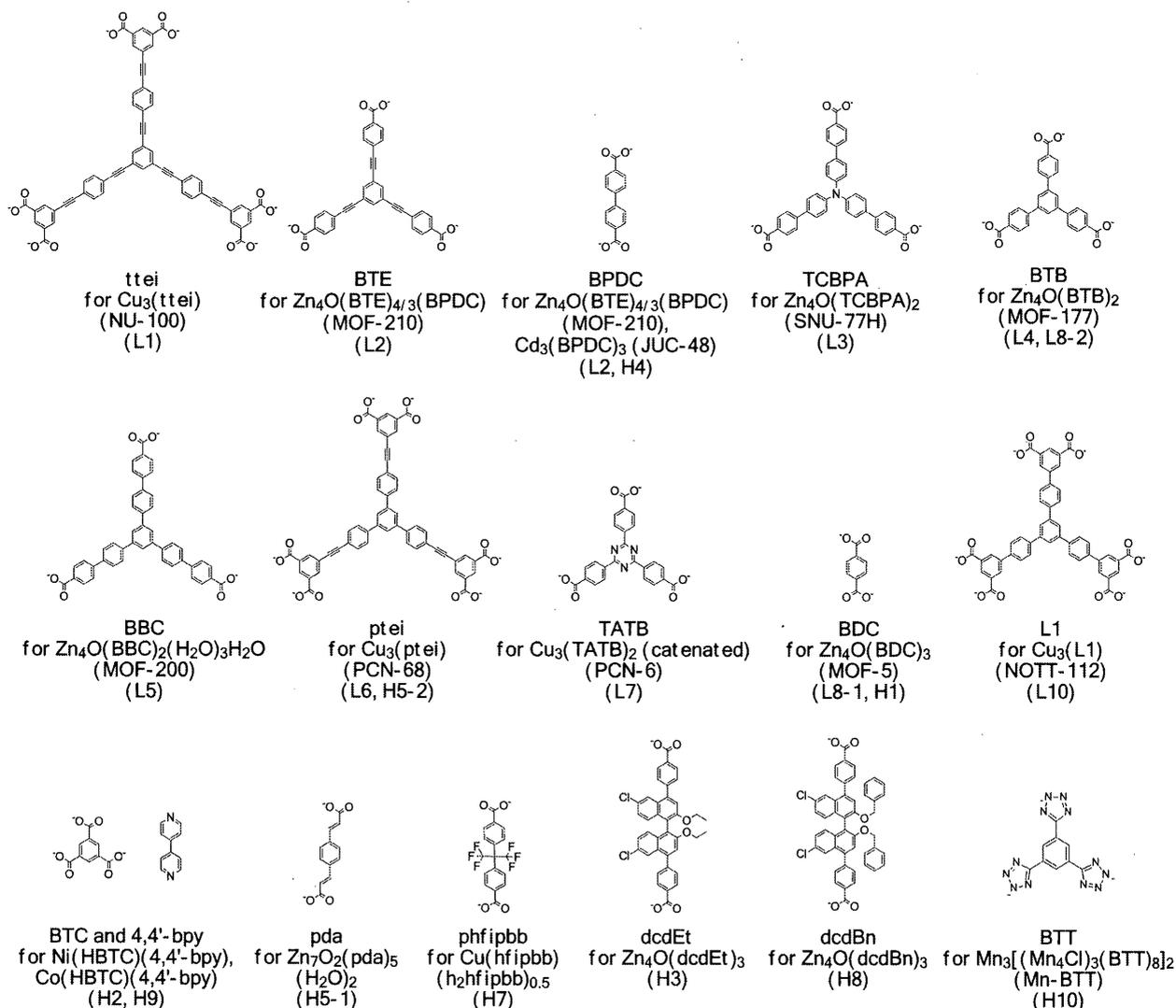


図2. 表1.と表2.のPCP/MOFで用いられている有機架橋配位子

配位者に注目すると、L1~L10で用いられている有機架橋配位者は、3つまたは6つのカルボン酸を有する3方向に伸びた有機架橋配位者が多く、これらの有機架橋配位者とCu²⁺またはZn²⁺の組み合わせが、広い細孔表面積を形成する重要な構造因子であることが明らかである。特に、L1とL2で用いられている炭素三重結合(-C≡C-)による配位者の伸長は低温水素貯蔵の増大に大きな役割を果たしている。

4. PCP/MOFを用いた室温付近での水素重量密度 (wt%)

PCP/MOFを用いた室温付近(293~300 K)での水素吸着実験の報告結果を77 Kと同様に図1c, dにまとめた。図1cは、室温付近における水素重量密度(wt%)の圧力(bar)の関係、図1dは、室温付近における水素重量密度(wt%)と細孔表面積

(m² g⁻¹)の関係を示している。室温付近での水素重量密度TOP 10に関しては、図中にH1~H10のラベルで示し、それらのPCP/MOFの詳細については表2.にまとめた。PCP/MOFを用いた水素吸着実験の報告例は、77 Kでは300報を超えるのに対し、室温付近では40例程度である。報告例が少ないことに加えて、測定圧力が異なることが、統計的視点からの理解を難しくさせているが、低温とは異なる点がいくつかある。図1cから明らかのように、低温の場合(図1a)よりもさらに水素重量密度と圧力の相関は認められない。90~100 barの高圧水素条件においても、50 bar以下における水素重量密度におよばないものが多くある。図1dに示したように、室温付近での水素重量密度と細孔表面積の相関には、77 Kの条件とは明らかな違いが見られる。つまり、水素重量密度と細孔表面積に正の相関はなく、逆に細孔表面積の低いPCP/MOFが高い水素重量密度を達成し

ている傾向が見られる。表2に示したように、H1~H10では、表1で見られたCu²⁺イオンやZn²⁺イオンに加えて、Ni²⁺、Cd²⁺、Co²⁺、Mn²⁺の金属イオンが含まれている。これらは、Cu²⁺やZn²⁺による金属クラスターとは異なり、室温と低温の水素貯蔵に効果的なPCP/MOFの基本構造が異なることを意味している。Zn₄O(BDC)₃(MOF-5, H1)は最も有名なPCP/MOFの一つであり、合成法・前処理条件など種々の報告がある。いくつかのMOF-5を用いた室温水素貯蔵の報告の中で、最も高いものが1.65 wt%と報告されているが、他の文献によって室温水素貯蔵が議論される時に、この値が含まれない場合もあり、真偽は定かではないが、本総説では、最も高い室温水素吸着を示すPCP/MOFとして掲載した。図2に示した有機架橋配位子からも、室温における水素貯蔵のためのPCP/MOFが異なる構造の傾向をもつことがわかる。つまり、H1~H10の有機架橋配位子は、2つのカルボン酸を持つ直線的なものが多く、L1~L10で用いられているものよりも短く小さいものが存在する。H2~H4は、PCP/MOFの細孔表面積としては、中程度以下の500~1,600 m² g⁻¹にとどまっている。1,600 m² g⁻¹以上の広い細孔表面積を持つPCP/MOFに関しては調べられていないわけではなく、それらは室温において高圧状態にしても高い水素貯蔵能を示さないことが明らかとなっている。次項で述べるが、H1~H10の中で、高い水素吸着エネルギーを示す細孔表面に金属イオンの露出したサイト(Open Metal Site: OMS)を持つPCP/MOFはH5-2とH10のみであり、その他のPCP/MOFは、水素との相互作用の比較的弱い有機架橋配位子のみによって細孔表面積が構成されている点も興味深い。したがって、室温水素貯蔵に有効なPCP/MOFは、細孔表面積に適正值があり(500~2,000 m² g⁻¹)、OMSの存在は大きく影響しないと結論付けることができる。

5. 水素吸着エネルギーと低温・室温における水素重量密度

表1にあるように、PCP/MOFを用いた低温(77 K)での水素貯蔵は10wt%程度あり、これからも多くの新規PCP/MOFによってさらに高い水素貯蔵能が示されることが期待される。一方、表2にあるように、室温付近での水素貯蔵に関しては、低温の10分の1程度の1wt%付近でとどまっている。これを改善し、室温での水素重量密度を増大させるために、強い吸着サイトの導入が計算化学から提案

されている[24]。実験から得られるPCP/MOFの水素吸着エネルギーは多く報告されており、4~12 kJ mol⁻¹である。表1および2には、PCP/MOFと水素との相互作用サイトとなるOMSの有無を載せた。興味深いことに、細孔内の水素密度を増大させ、高い水素重量密度を達成すると考えられているOMSを有するものが少ないことがわかる。また、OMSがそれらの高い水素重量密度に寄与している直接的な実験は得られていない。低温では、表1に示される水素重量密度が達成された状態では、細孔表面積を水素分子が多く占有しているため、OMSの有無は大きな意味を持たない。一方、表2に示す室温での水素重量密度1wt%程度では、水素分子が細孔表面の一部を被覆しているのみであり、OMSが有効な吸着サイトとして働いているかどうかは重要となる。しかし、OMSが室温で有効な水素吸着サイトとして機能しているという実験的証拠は得られていない。今後、OMSを有するPCP/MOFによって、高い水素重量密度を達成し、水素分子の吸着サイトを実験的に明らかにすることが期待される。

6. 展望

PCP/MOFを用いた低温および室温での水素貯蔵材料の現状を述べた。詳細は総説にゆずるが、本総説で取り上げたものの他に、細孔表面のLi⁺イオン修飾による貯蔵量増大を狙った研究、ナノ粒子(Pd, Pt)および炭素材料との複合材料による化学吸着を導入した研究なども盛んに行われている。PCP/MOFは、ここ10数年で飛躍的に発展し、様々の出発原料をもとに、種々の合成法によって新規な構造が報告されてきた。今後も既知のPCP/MOFの化学修飾のみならず、多くの新規PCP/MOFの報告が予想される。例えば、6,500 m² g⁻¹以上の広いBET比表面積をもつものは、77 Kでの水素貯蔵で10wt%以上が期待される。PCP/MOFによる室温水素貯蔵に関しては、1.65wt%(MOF-5)、1.2wt%(Ni(HBTC)(4,4'-bpy))が最高値である。車載水素ボンベ用貯蔵材料として、4~5wt%以上の水素重量密度の性能がPCP/MOFに求められていることを考えると、研究のさらなる発展が望まれる。今後得られる知見に基づいて細孔表面積・細孔サイズ・細孔形状・表面化学修飾等が最適化され、十分な水素重量密度を貯蔵することができれば、PCP/MOFが水素社会の構築の一端を担うことになるだろう。

ttei: 5,5',5''-(((benzene-1,3,5-triyltris(ethyne-2,1-diyl))
 tris(benzene-4,1-diyl))tris(ethyne-2,1-diyl))trisophthalate
 BTE: 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(ethyne-2,1-diyl)]
 tribenzoate
 BPDC: 4,4'-biphenyldicarboxylate
 TCBPA: tris(4-carboxybiphenyl)amine
 BTB: 4,4',4''-benzene-1,3,5-triyl-tribenzoate
 BBC: 4,4',4''-[benzene-1,3,5-triyl-tris(benzene-4,1-diyl)]
 tribenzoate
 ptei: 5,5'-((5'-(4-((3,5-dicarboxyphenyl)ethynyl)phenyl)-
 [1,1':3,1''-terphenyl]-4,4'-diyl)-bis(ethyne-2,1-diyl))diisophth
 alate
 TATB: 4,4',4''-s-triazine-2,4,6-triyltribenzoate
 BDC: benzene-1,4-dicarboxylate
 L1: 1,3,5-tris(3',5'-dicarboxy[1,1'-biphenyl]-4-yl)benzene
 BTC: benzene-1,3,5-tricarboxylate
 4,4'-bpy: 4,4'-bipyridine
 dcdEt: 6,6'-dichloro-2,2'-diethoxy-1,1'-binaphthyl-4,4'-
 dibenzoate
 pda: *p*-phenylenediacylate
 hfipbb: 4,4'-(idene hexafluoroisopropylidene)-dibenzoate
 dcbBn: 6,6'-dichloro-2,2'-dibenzoyloxy-1,1'-binaphthyl-
 4,4'-dibenzoate
 BIT: 1,3,5-benzenetristetrazolate

参考文献

- M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa: *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1725-1727 (1997)
- S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334-2375 (2004)
- R. Banerjee, A. Phan, B. Wang, C. Knobler, H. Furukawa, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi: *Science* **319**, 939-943 (2008)
- G. Férey, G. C. Serres: *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1380-1399 (2009)
- L. J. Murray, M. Dinca, J. R. Long: *Chem. Soc. Rev.* **38**, 1294-1314 (2009)
- X. Lin, N. R. Champness, M. Schröder: *Top. Curr. Chem.* **293**, 35- (2010)
- Y. H. Hu, L. Zhang, *Adv. Mater.* **22**, E117-E130 (2010)
- J. Sculley, D. Yuan, H.-C. Zhou: *Energy Environ. Sci.* **4**, 2721 (2011).
- O. K. Farha, A. O. Yazaydin, I. Eryazici, C. D. Malliakas, B. G. Hauser, M. G. Kanatzidis, S. T. Nguyen, R. Q. Snurr, J. T. Hupp: *Nat. Chem.* **2**, 944-948 (2010)
- H. Furukawa, N. Ko, Y. B. Go, N. Aratani, S. B. Choi, E. Choi, A. O. Yazaydin, R. Q. Snurr, M. O'Keeffe, J. Kim, O. M. Yaghi: *Science* **329**, 424-428 (2010)
- H. J. Park, D.-W. Lim, W. S. Yang, T.-R. Oh, M. P. Suh: *Chem.—Eur. J.* **17**, 7251-7260 (2011)
- A. G. Wong-Fillory, A. J. Matzger, O. M. Yaghi: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 3494-3495 (2006)
- D. Yuan, D. Zhao, D. Sun, H.-C. Zhou: *Angew. Chem., Int. Ed.* **49**, 5357-5361 (2010)
- S. Ma, J. Eckert, P. M. Forster, J. W. Yoon, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, C. D. Collier, J. B. Parise, H.-C. Zhou: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 15896-15902 (2008)
- S. S. Kaye, A. Dailly, O. M. Yaghi, J. R. Long: *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14176-14177 (2007)
- H. Furukawa, M. A. Miller, O. M. Yaghi: *J. Mater. Chem.* **17**, 3197-3204 (2007)
- Y. Yan, X. Lin, S. Yang, A. J. Blake, A. Dailly, N. R. Champness, P. Hubberstey, M. Schröder: *Chem. Commun.* **45**, 1025-1027 (2009)
- L. Pan, M. B. Sander, X. Huang, J. Li, M. Smith, E. Bittner, B. Bockrath, J. K. Johnson: *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 1308-1309 (2004)
- Y. Li, L. Xie, Y. Liu, R. Yang, X. Li: *Inorg. Chem.* **47**, 10372-10377 (2008)
- B. Kesanli, Y. Cui, M. R. Smith, E. W. Bittner, B. C. Bockrath, W. Lin: *Angew. Chem., Int. Ed.* **44**, 72-75 (2005)
- Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, Z. Jin, Y.-Y. Ji, J.-W. Ye, M. Xue, H. Yang, Y. Wang, S.-L. Qiu: *Angew. Chem., Int. Ed.* **46**, 6638-6642 (2007)
- Q.-R. Fang, G.-S. Zhu, M. Xue, Q.-L. Zhang, J.-Y. Sun, X.-D. Guo, S.-L. Qiu, S.-T. Xu, P. Wang, D.-J. Wang, Y. Wei: *Chem. Eur. J.* **12**, 3754-3758 (2006)
- M. Dinca, A. Dailly, Y. Liu, C. M. Brown, D. A. Neumann, J. R. Long: *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 16876-16783 (2006)
- H. Frost, R. Q. Snurr: *J. Phys. Chem. C* **111**, 18794-18803 (2007)