

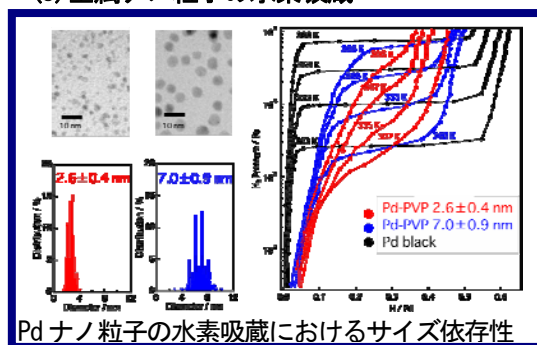
ディビジョン番号	1
ディビジョン名	物理化学

大項目	3. 凝縮系の物性と機能
中項目	3-2. 固体構造と機能
小項目	3-2-9. ナノ物質の気体吸蔵

概要（200字以内）

媒体によるガス吸蔵は、媒体とガスとの相互作用により高密度貯蔵をめざす技術である。エネルギー源として最も注目される水素の吸蔵媒体としては、カーボンナノチューブなどの炭素材料、金属錯体による多孔性配位高分子、水素吸蔵合金などがあげられる。炭素材料や多孔性配位高分子での水素貯蔵では、常温で数十気圧の高圧を要する。一方、ナノメートルサイズの金属ではバルクよりも穏やかな条件での水素吸蔵挙動が観測されている。

- (1) カーボン材料の水素吸蔵
- (2) 配位高分子のガス吸蔵
- (3) 金属ナノ粒子の水素吸蔵



現状と最前線

ガス吸着は、古くより、界面とガス分子とのファンデル・ワールス相互作用による結合とその解離の挙動が細孔の大きさと形により変化することを利用して、多孔性物質の分析に利用されてきた。近年は、水素エネルギーが次世代のエネルギーとして脚光を浴びているため、体積密度の小さな水素を固体媒体中に高密度に貯蔵するナノ構造体への水素貯蔵技術が注目されている。

(1) 炭素材料の水素吸蔵

炭素材料については、1997年にDillonらがSingle Walled カーボンナノチューブが5-10 wt. %の水素を水素吸蔵するという報告した。その後、リチウムドーピングした炭素材料により 20 wt. %という結果が発表されたが、その吸蔵方式は炭素材料の熱分解により生じるダングリングボンドあるいはアルカリ金属との水素の強い結合形成によるため、炭素材料では繰り返し利用可能な水素量は少ないことがわかってきた。

(2) 配位高分子のガス吸蔵

ナノ細孔を有する水素ガス吸蔵物質として、金属錯体からなる多孔性配位高分子が注目されている。2004年にOmar M. YagiらがZnを中心金属とし、ベンゼンカルボキシレートで架橋された高分子によって、室温、10気圧の水素圧力下で2 wt. %の水素吸蔵を示すとの報告を行った。その後、様々な配位高分子による水素吸蔵が試みられているが、水素と骨格との相互作用

は弱い分子間力によるため、常温・常圧水素吸蔵には、骨格構造に水素とより強い化学結合をする仕組みを導入する必要がある。

多孔性配位高分子のガス吸蔵において最も注目すべき物質は、北川らが発表した相互貫入型の構造を有する一連の化合物である。Cu(II)に2,5-dihydrobenzoic acidと4,4'-bipyridineが結合した貫入型配位高分子における室温の窒素吸着等温線では、open-およびclose-gate圧力と呼ばれる窒素圧力で配位高分子の構造変化とともに窒素の吸脱着がおこる。open-およびclose-圧力はガス種に特有であるため、相互貫入型配位高分子は優れたガス分離材料として期待される。

(3) 金属ナノ粒子の水素吸蔵

水素を常温以上で可逆に高密度吸蔵するのは金属や合金のみである。これは、常温において水素ガスが小さな体積に圧縮されるとそのエントロピーの減少により系が大きく不安定化するが、金属と水素の結合形成による安定化が得られ、系全体の不安定化が少ないためである。Pdは常温常圧で水素吸蔵する金属として最も良く研究されている。直径2.6–6.6 nmのPdのナノ粒子の水素吸蔵特性を調べると、Pdと水素の固溶体相と水素化物相の二相が共存する臨界温度がナノ粒子中においてはサイズとともに低下することがわかった。これは、ナノ粒子の水素形成におけるエントロピーの損失は比較的小さく、一方で、水素化物形成による安定化が小さいことに起因していることがわかった。サイズ効果はPd以外の金属でも観測され、バルクでは水素吸蔵特性を示さないIr, Rh, Ru, Pt, Niなどが直径10 nm以下の粒子になると水素吸蔵能を示したり、バルクでは10000気圧の高圧で水素吸蔵するPdRhが、ナノ粒子においては一気圧程度まで低下することなどが最近発見されている。これは、サイズ減少による表面の増大、あるいは、金属の電子状態の変化から、水素との相互作用が変化したためであると考えられる。ナノ粒子にすることで水素吸蔵特性の改善は達成できるが、吸蔵量に関してはバルクを超えるものが発見されていない為、更なる物質探求が必要である。

将来予測と方向性

・5年後までに解決・実現が望まれる課題

多孔性配位高分子や炭素材料など水素と媒体との分子間力を利用した水素吸蔵媒体には、水素と30 kJ($\text{H}_2 \text{ mol}^{-1}$)程度の強さを有する結合部位を導入し、常温で吸蔵・放出が可能な材料を創製することが必要である。また、金属材料の重量を軽減する為には、金属格子内部以外の新たな吸蔵サイトとして表面や界面などを利用した複合材料の創出が望まれる。

・10年後までに解決・実現が望まれる課題

常温・常圧において有効水素貯蔵量が6–9 wt%の高密度水素吸蔵媒体の創製。改質水素ガスの乗用車などでのその場利用の為、高効率反応場および精製・分離場を提供する、安価かつ化学的に安定なナノ多孔体の創製。

キーワード

水素吸蔵、カーボンナノチューブ、多孔性配位高分子、金属ナノ粒子

(執筆者： 山内 美穂)