

2D15

有機無機ハイブリッド錯体による水素と重水素に対する量子分子篩効果

(千葉大院・理)野口 大介, 近藤 篤, 田中 秀樹, 加納 博文, 大場 友則, 金子 克美
(日本製鐵) 上代洋

【序】ナノ細孔を持つ配位高分子は設計性に優れた構造的特徴があるために、その分子吸着、気体分離などの機能が注目されている。われわれは先に銅錯体高分子の中に、結晶構造からみると外界に繋がるナノ空間を持たないが、一定の真空前処理後に二酸化炭素、メタンなどの気体分子が特定の圧力になると突然吸着される現象を発見した。^{1, 2)} その現象はあたかも閾値圧力で細孔空間のゲートが開放されるようであることから、「ゲート吸着」と名づけた。シンクロトロン放射光によるX線回折のリトベルト解析から、二酸化炭素をゲート吸着する時にc軸方向に26%も結晶が膨張することを明らかにした。³⁾ この現象は完全に可逆的である。このようなことから、特別な分子機能を有するナノ細孔性配位高分子の探索に力を注いできた。一方、クリーンエネルギーの貯蔵に関連して水素吸着の研究が盛んである。超臨界水素吸着に適したナノ細孔構造の研究が実施されている。例えば2層カーボンナノチューブは優れた超臨界水素吸着能を示す。⁴⁾ さて、水素のような軽分子は質量が小さいために、低温になるとde Broglie波長がナノメートルスケールになり、量子効果が顕著となる。そのために分子間ならびに分子・細孔間相互作用についても量子的取り扱いが必要となる。著者らは先に水素と重水素の20Kから77Kにおける単層カーボンナノホーンへの吸着特性の検討から、上記の量子効果が重要なることを明瞭に示した。^{5, 6)} 本報告では、量子効果によって水素のほうがより膨らむことに起因する分子篩性が顕著なナノ細孔性配位高分子を見出したので、その内容を紹介する。

【実験と量子分子シミュレーション】

ナノ細孔配位高分子としては Carlucci ら⁷⁾ が構造決定している、1次元細孔性の $[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]_n$ (CuBOTf)を用いた。CuBOTfの77Kでの N_2 、および40Kと77Kでの H_2 および D_2 吸着等温線を測定した。また、CuBOTfの結晶構造をシンクロトロン放射光(大型放射光施設 Super Photon Ring : SPring-8)で測定した粉末X線結晶回折から決定し、得られた構造をモデルとした Feynmann-Hibbs ポテンシャルを用いた GCMC シミュレーションを行い、実験結果との比較検討をおこなった。

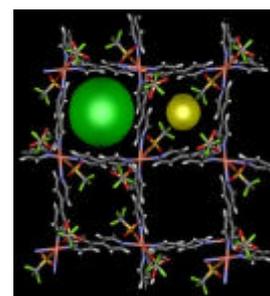


図1. 結晶構造

【結果と考察】シンクロトロン放射光によるX線回折データについてリトベルト法により構造解析を行った。その結果、図1のような2種類のナノ細孔(0.87nm×0.87nm, 0.20nm×0.20nm)の存在が明らかになった。この有機結晶の77Kにおける窒素吸着等温線ならびにグランドカノニカルモンテカルロ法による分子シミュレーションによって、有効な細孔容積の決定をした。CuBOTfの実験およびGCMCシミュレーションの N_2 吸着等温線(77K)を検討した。シミュレーションで得られた等温線の最

大吸着量は実験値の 1.61 倍であった。

このことより、実験の試料は一部に不規則構造があり、62 %の細孔が有効であると考えられる。そこでシミュレーションの等温線を 0.62 倍して、実験等温線と比較すると、最大吸着量は一致したが、低圧領域ではシミュレーションでの吸着量が依然として実験値を上回った。このことから、低圧領域では実験において窒素分子の細孔内への拡散が遅く、平衡に達することができないと考えられる。図 2 に CuBOTf の実験および

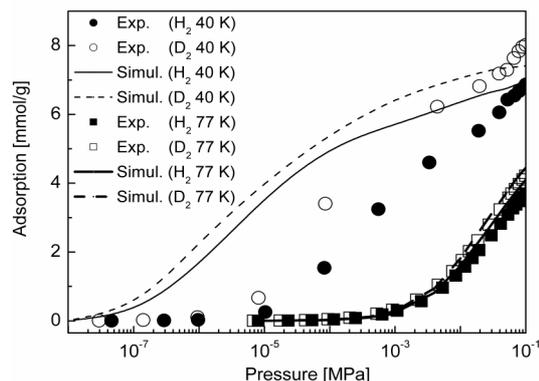


図 2 . CuBOTf の H₂, D₂ 吸着等温線(40,77 K)

CuBOTf* の GCMC シミュレーションの H₂ および D₂ 吸着等温線を示す。77 K においては実験とシミュレーションの等温線が H₂ と D₂ でともに低圧領域からよい一致を示した。また、全圧力範囲において D₂ は H₂ に比べて吸着量が 13 % 多かった。同様に 40 K においても比較検証をおこなったところ、実験とシミュレーションの等温線の最大吸着量はよい一致を示したものの、低圧領域では N₂ のときと同様にシミュレーションでの吸着量が依然として実験のものを上回った。このことより、H₂ と D₂ の細孔への拡散は 77 K では比較的容易であるが、40 K では著しく遅いことが示唆される。さらに、40 K での実験における低圧領域の吸着量は、D₂ が H₂ に比べて 2 ~ 3 倍多かった。得られた等温線の低圧領域における D₂ 選択性 $S(D_2/H_2)$ を理想溶液理論により見積もった。77 K においては実験と CuBOTf* のシミュレーションからの D₂ 選択性がともに $S(D_2/H_2) \sim 1.3$ (57 % に濃縮) で一致したが、40 K においては両者が一致せず、実験からの値 ($S(D_2/H_2) = 3 \sim 5$, 77 ~ 84 % に濃縮) が CuBOTf* のシミュレーションからの値 ($S(D_2/H_2) = 1.9 \sim 2.7$, 66 ~ 73 % に濃縮) を大きく上回った。これは、GCMC シミュレーションで考慮に入れた吸着における量子効果だけでなく、GCMC では取り扱えない H₂ と D₂ の量子拡散効果が分離能をより高くする影響を与えたことが考えられる。この傾向は単層カーボンナノチューブなどにはみられていないため、ナノ細孔配位高分子を用いることで更なる分離能の向上が期待できることが示された。

【参考文献】

- 1) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.* **335**, 50 (2001).
- 2) S. Ohnishi, T. Ohmori, T. Ohkubo, H. Noguchi, D. Li, Y. Hanzawa, H. Kanoh, and K. Kaneko, *Appl. Sur. Sci.* **196**, 81 (2002).
- 3) A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.* **6**, 2581 (2006).
- 4) J. Miyamoto, Y. Hattori, D. Noguchi, H. Tanaka, T. Ohba, S. Utsumi, H. Kanoh, Y. A. Kim, H. Muramatsu, T. Hayashi, M. Endo, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12636 (2006).
- 5) H. Tanaka, H. Kanoh, M. E. -Merraoui, W. Steele, M. Yudasaka, S. Iijima and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 17457 (2004).
- 6) H. Tanaka, H. Kanoh, M. Yudasaka, S. Iijima, K. Kaneko, *J. Amer. Chem. Soc.*, **127**, 7511 (2005).
- 7) L. Carlucci, N. Cozzi, G. Ciani, M. Moret, D. M. Proserpio, S. Rizzato, *Chem. Commun.*, 1354 (2002).

