

多孔性配位高分子を利用した水素分子の核スピン異性体の 変換速度と効率の向上

¹九大院理, ²名大院工
○大坪宥太¹, 三島章雄², 堀彰宏², 大場正昭¹

Improvement of Conversion Rate and Efficiency for Nuclear Spin Isomers of Hydrogen Molecule by Porous Coordination Polymers

○Yuta Ohtsubo¹, Akio Mishima², Akihiro Hori², Masaaki Ohba¹

¹ Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyushu University, Japan

² Department of Materials Chemistry, Graduate School of Engineering, Nagoya University,
Japan

【Abstract】 Ortho-para conversion which is an interconversion between nuclear spin isomers of molecular hydrogen, i.e. ortho-hydrogen (o-H₂) and para-hydrogen (p-H₂), is a spin-forbidden and exothermic process, causing boil-off problem in long-period liquid hydrogen storage at cryogenic temperature. Transition metal oxides or hydroxides have been widely used as conversion catalysts in industrial process to solve the latent problem, however, there are still problems on the conversion rate and efficiency. We have reported that coordination nano-space of porous coordination polymer (PCP) is effective to drastically accelerate the o-p conversion.^[1] However, the observed conversion temperature is around the boiling point of hydrogen, which is not suitable for practical application as conversion catalyst. In order to improve the conversion temperature, we prepared Prussian blue analogues (PBAs) as conversion catalysts, and successfully observed quick ortho-para conversion and higher p-H₂ proportion in the pores as compared with those in free rotational state by *in-situ* microscopic Raman spectroscopy under hydrogen gas atmosphere.

【序】 高い重量エネルギー密度や環境負荷の少ない燃焼副生成物などの観点から、水素は従来の化石燃料に替わる次世代エネルギー媒体として注目されている。水素を効率的に輸送・貯蔵する技術として、水素の液化は有力候補である。しかし、液体水素の長期貯蔵には核スピン異性体であるオルト水素 (o-H₂) からパラ水素 (p-H₂) への変換に起因するボイルオフ問題が存在する。このオルト→パラ (o-p) 変換はスピン禁制かつ発熱過程であるため、急冷された液体水素は非常に遅い変換 (1.14 % h⁻¹ at 20 K) により徐々に高濃度 p-H₂ となるが、蒸発潜熱 (904 J mol⁻¹) よりも大きな変換熱 (1,410 J mol⁻¹ for pure o-H₂) により再気化してしまう。この問題の解決には気体状態での迅速な o-p 変換が必要だが、変換触媒として工業的に広く利用されている Cr₂O₃ や FeO(OH) などの遷移金属化合物では、粒子表面と o-H₂ の接触頻度の低さなどに起因する変換効率の低さに課題が残る。そこで、次なる変換触媒として高い比表面積を有する多孔性配位高分子 (PCP) が期待され始めた。我々は三次元 Hofmann 型 PCP {Fe^{II}(pyrazine)[Pd^{II}(CN)₄] } の細孔内に誘起された強い電場勾配による吸着水素の o-p 変換の飛躍的な促進を報告したが、その変換温度 (20 K) には改善の余地があった^[1]。本研究では、構造欠損に由来する局所的な異方的細孔空間を有し、細孔内の局所電場と磁場の効果が期待されるプルシアンブルー類縁体 (PBA) {M^{II}₃[Cr^{III}(CN)₆]₂} (MCr; M = Cr, Mn, Ni) を用いた変換速度および変換温度の向上を目指した。

【方法 (実験・理論)】 CrCr, MnCr および NiCr は、一般的な PBA の合成方法に基づき、 $M^{II}Cl_2 \cdot nH_2O$ の水溶液に $K_3[Cr^{III}(CN)_6]$ の水溶液を滴下して生じた沈殿を遠心分離により回収し、加熱真空処理により脱溶媒することで得た。MCr の吸着特性は、77 K における水素の吸着等温測定により評価した。MCr に吸着された水素分子の核スピン状態は、極低温 (20-90 K) における水素ガス雰囲気下 (100 kPa) で *in-situ* 顕微ラマン分光法を用いて、各スペクトルあたり 600 s のタイムスケールでの温度依存測定により評価した (Fig. 1)。また、観測された o-H₂ および p-H₂ の回転ピークの積分値から、PBAs 内部に捕捉された水素の核スピン異性体比を算出した (Fig. 2)。

【結果・考察】 CrCr, MnCr および NiCr は 77 K において type-I 型の吸着挙動を示し、100 kPa において組成あたりそれぞれ 1.4, 4.1 および 4.2 分子の水素を吸着した。水素ガス導入前の減圧状態で観測された PBA 骨格に由来するラマンスペクトルと比較して、90 K における水素ガス導入後に 355 および 590 cm⁻¹ 付近に新たなピークが観測され、それぞれ p-H₂ ($J=2 \leftarrow 0$) および o-H₂ ($J=3 \leftarrow 1$) の回転モードに帰属された。90 K から 20 K への降温過程において、p-H₂ 由来のピーク強度が増加する一方で、o-H₂ 由来のピーク強度が減少することが確認された。この結果は、PBA 細孔内における 600 s 以下のタイムスケールでの迅速な o-p 変換を示している。さらに 40 K 以上において、MCr に吸着された水素分子では、自由回転状態におけるボルツマン分布に基づく理論値よりも高い p-H₂ の割合が観測され、目的とする変換温度の上昇に成功した。水素分子は異方的な空間に吸着されると、その配向に依存して o-H₂ の基底状態 ($J=1$) の三重縮退が解けることが知られており^[2]、PBA に吸着された水素分子においてもこのエネルギー準位の複雑な分裂が報告されている^[3]。すなわち、水素の核スピン異性体のボルツマン分布は o-H₂ の回転エネルギー準位と基底状態である p-H₂ とのエネルギーギャップに依存するため、MCr の異方的な細孔空間内における水素分子の回転運動の束縛に起因する変換温度の上昇が示唆された。

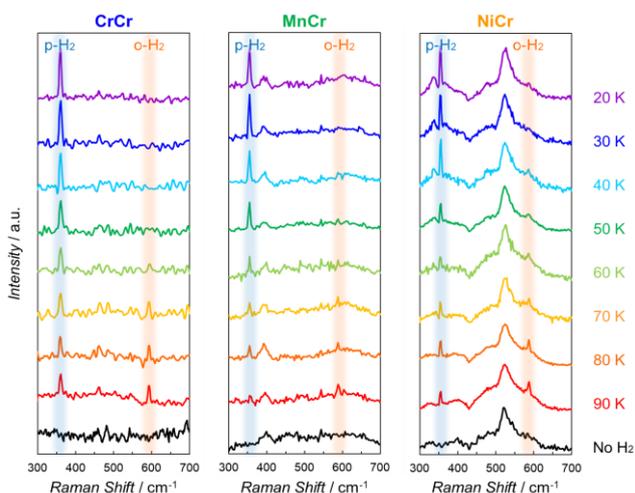


Fig. 1. Temperature-dependent Raman spectra under hydrogen gas atmosphere.

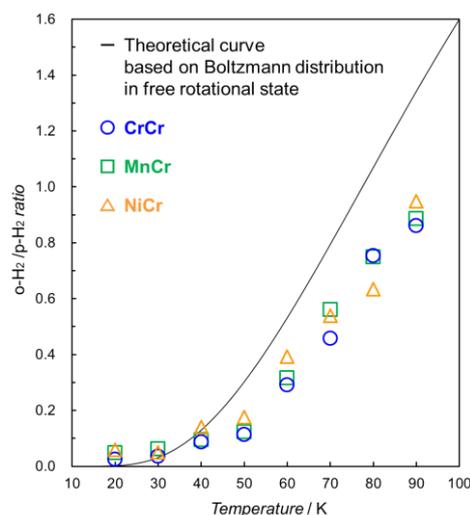


Fig. 2. Temperature-dependent o-H₂/p-H₂ ratio.

【参考文献】

- [1] T. Kosone, A. Hori, A. Mishima, M. Ohba, S. Kitagawa, M. Takata *et al.*, *R. Soc. open sci.* **2**, 150006 (2015).
- [2] T. Sugimoto and K. Fukutani, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 146101 (2014).
- [3] M. R. Hartman V. K. Peterson, Y. Liu, S. S. Kaye and J. R. Long, *Chem. Mater.* **18**, 3221 (2006).