

有機化合物を利用したガス貯蔵方式の開発

有村 智朗^{*1}・市原 真希^{*1}・斎藤 祐二^{*1}

Keywords : hydrogen, adsorption, porous coordination polymer, differential scanning calorimetry
水素, 吸着, 多孔質高分子, 示差走査熱量計

1. はじめに

近年、再生可能エネルギーとしての水素の利活用が世界中で検討されている。その際、水素の効率的分離、貯蔵、移送が必要となる。例えば、水の電気分解を行い生成した水素を吸収合金に貯蔵し、これを水素利活用施設へ車両輸送するサプライチェーンの実証試験が進められている。しかしながら吸収合金はその重量から、運搬時に輸送費が多大となりシステムとしても複雑になる¹⁾。これに対して軽量化が期待される PCP (Porous Coordination Polymer) が注目されている。本研究では、カーボンニュートラル社会構築に求められるエネルギー利用としての水素及びメタン、メタネーション原料としての二酸化炭素に対応した PCP を見出し、その吸着現象について検討したので報告する。

2. PCP

PCP は有機原料（リガンド）と金属イオンから生成される。これは有機物とイオンとが化学反応した結果互いに引き合う作用を有する事により形成された高分子の一つの種類である。化学反応によって得られる高分子構造は nm スケールの微細孔が整然と並んだ多孔質構造を有している。この微細構造の内部にガス分子を捕捉する事（包摶空間）ができる²⁾。吸着を狙うガスに適合した高分子を合成できる事が利点である。

PCP は大量のガスを吸着する必要があるため多大な表面積を求められる。

一般的な高分子においてそれらの合成条件では 200°C 以上の高温で数十気圧の高圧下での合成を行わなければならぬのに対し、PCP はより低温且つ常圧で合成することが可能である。有機化合物は形が①対象形の化合物、②非対称形の化合物、③化学構造の中に窒素

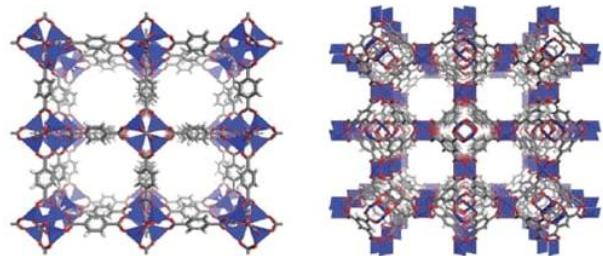


図-1 代表的な PCP の高分子構造
Fig.1 Representative structure in PCP

原子が含まれている化合物などが知られている。金属イオンも鉄、銅、コバルト、亜鉛、アルミニウムなどが用いられている。

活性炭やゼオライトはよく知られた吸着剤であるが吸着のために必要な細孔の形状を変化させることができない。一方で PCP の骨格構造は吸着物質のサイズ等の物性に合わせて変化させる事が可能である。

材料の社会実装を行うためにカラムやフィルターなどのユニット化を容易に行う事が可能であり、軽量で簡便なシステム化が可能であることが求められる。

3. 実験

3.1 ガス貯蔵率測定

PCP サンプル 1g をガラス管に充填し、ガス吸着量測定装置 BELLSORP MAX を用いて所定温度（水素：液体窒素霧囲気下 -196°C, 二酸化炭素：25°C）に維持しながらガラス管内を加圧して行き、PCP による対象ガスの貯蔵能力（重量%）を評価した。本測定では、加圧による対象ガスの吸着を行った後、減圧による脱着特性を試験した。

3.2 PCP の特性評価

①化学構造：計算機を用いる事により炭素原子や水

* 1 技術センター 先進技術開発部 新領域技術開発室

素原子などの存在確率から化学結合を予測する計算方法（第一原理計算）を利用して目的とする PCP の微細孔の構造を導き出した³⁾。

②熱的挙動評価：PCP10mg を銀製セルに入れ、別に設けたセルの内部に α -アルミナを充填した。双方のセルを加熱していく際の熱容量の変化を測定温度に対してプロットすることにより特性曲線を得た（DSC）。温度上昇時に特性曲線が下向きに生じる場合が吸熱となる。

③透過型電子顕微鏡観察：電界放出型電子顕微鏡 JEM-F200 (JEOL 製)を用いて加速電圧 200kV において PCP の画像を観察した（TEM）。

4. 水素対応 PCP

4.1 有機リガンドの選定

有機リガンドに関するデータベースを利用して水素を貯蔵可能な原料を 2 種類選択した。これらに関して計算機科学を用いた高分子シミュレーション法を用いる事によって生成する PCP の構造と内部に存在する水素の包摂空間について検討した。図-2 に示すように、包摂空間の大きさが 10~14Å であるため水素分子が幾つかまとまった分子集団（クラスター）を捕捉するために適切な大きさであることが判明した。そこでこれらの有機リガンドから合成した合成 PCP1 及び合成 PCP2 について水素貯蔵能力を評価した。測定の際それぞれの活性化度は等しい条件で行った。

4.2 水素貯蔵能力

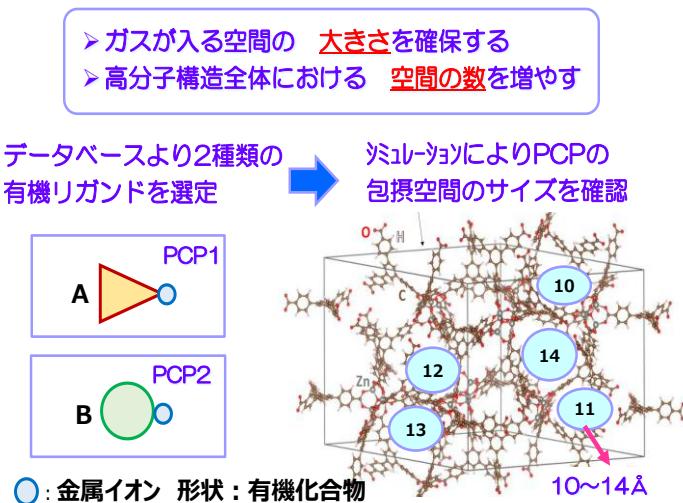


図-2 PCP 合成のコンセプト

Fig.2 Syntehsis procedure with new method in PCP

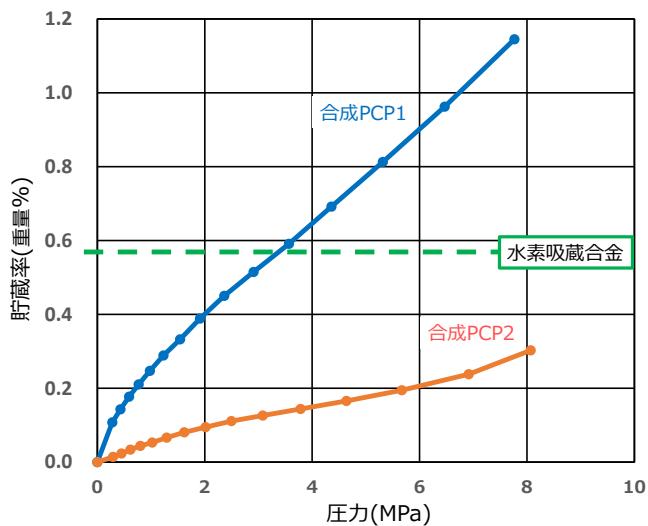


図-3 合成 PCP の水素吸着線

Fig.3 Hydrogen absorbtion ratio with synthesized PCP

合成 PCP1 及び PCP2 における水素貯蔵率を評価した。図-3 に示すとおり、圧力の上昇とともに水素吸着率（重量%）が上昇した。その結果、PCP1 は代表的な水素吸蔵合金であるランタンニッケル合金よりも高い値を示した。PCP2 においても圧力上昇時に対して吸着率が上昇する現象を示した。

圧力 8MPa での水素貯蔵率は PCP1 で 1.2 重量%，PCP2 で 0.3 重量%となり、PCP の分子構造により吸着率が大きく異なることが確認された。

5. 二酸化炭素対応 PCP

5.1 合成 PCP よる二酸化炭素吸着特性

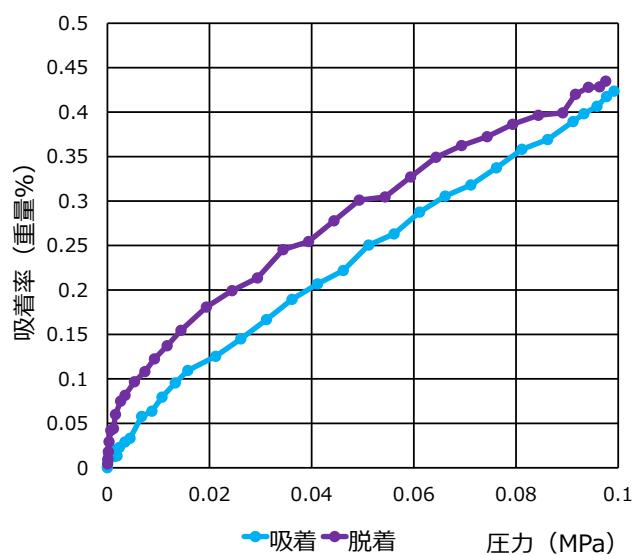


図-4 合成 PCP1 の二酸化炭素吸着等温線

Fig.4 Carbon dioxide absorption with synthesized PCP1

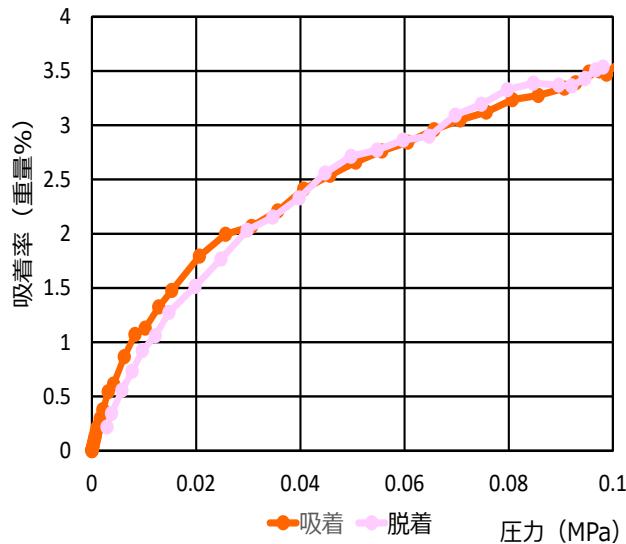


図-5 合成 PCP2 の二酸化炭素吸着等温線
Fig.5 Carbon dioxide absorption/adsorption isotherm with synthesized PCP2

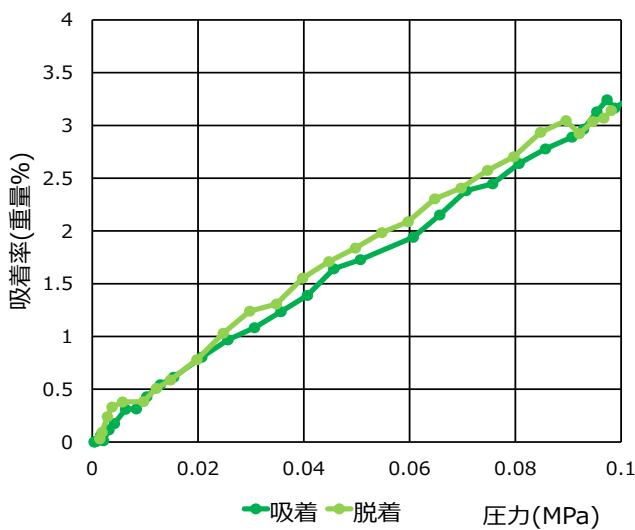


図-6 選択 PCP の二酸化炭素吸着等温線
Fig.6 Carbon-dioxide absorption/adsorption isotherm with selected PCP

二酸化炭素の吸着現象に関して合成 PCP1、合成 PCP2 及び市販の PCP から選択した PCP の吸脱着特性を試験した。

図-4 に合成 PCP1、図-5 に合成 PCP2、図-6 には選択 PCP の圧力に伴う二酸化炭素の吸脱着曲線を示す。

圧力 0.1 MPa での二酸化炭素吸着率は合成 PCP1 で 0.4 重量%，合成 PCP2 で 3.5 重量%，選択 PCP で 3.2 重量% となった。図-3 に示したとおり、水素吸着性能は合成 PCP1 が合成 PCP2 を上回ったが、二酸化炭素の吸

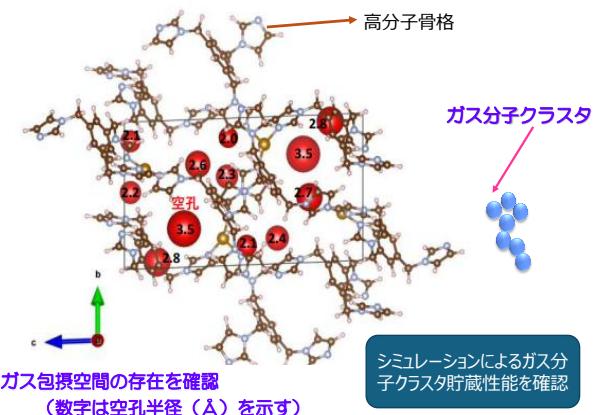


図-7 合成 PCP の高分子シミュレーション

Fig.7 Polymer structure simulation with synthesized PCP2

着性能は逆転する結果となった。このように、PCP の分子構造によって、対象ガスの選択性を付与できることが示唆された。また、圧力変化による二酸化炭素の吸脱着カーブを見ると、合成 PCP2 と選抜 PCP は加圧吸着性能は逆転する結果となった。このように、PCP の分子構造によって、対象ガスの選択性を付与できることが示唆された。また、圧力変化による二酸化炭素の吸脱着カーブを見ると、合成 PCP2 と選抜 PCP は加圧・減圧時ともに同様の吸着カーブを辿ることが確認された。この特性は、圧力制御により、安定したガスの吸脱着を再現できることを示している。さらに、二酸化炭素の吸脱着は常温で低圧の範囲で実現できることから、水素を対象とした PCP 利用よりも実効性が高いと考えられた。

5.2 計算機科学による高分子構造シミュレーション

合成 PCP2 において計算機科学を用いて炭素や水素の

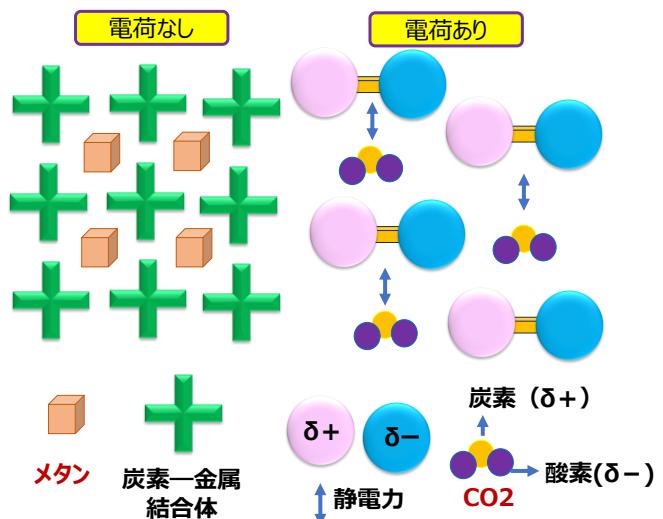


図-8 選択 PCP におけるメタンと二酸化炭素の吸着
Fig.8 Absorption mechanism with methane and carbon dioxide

存在確率から高分子を形成する分子の位置を計算（第一原理計算）し³⁾、それらの結果を基に高分子構造のシミュレーションを行った。図7中の炭素-炭素結合による鎖から形成される多孔質高分子構造の内部に赤色の球が示されている。これらの数値はその空間の半径(Å)を示している。その結果、高分子内部の包摶空間にガス分子を捕捉することができる事が判明した。ガス分子は通常ブドウの房状の集合体（クラスター）を形成しており、これらのクラスターが包摶されると考えられる⁵⁾。

6. 選択 PCP を用いたメタンの吸着現象

6.1 想定されるメタン吸着のメカニズム

水素と二酸化炭素の吸着メカニズムにおいて PCP がガスを吸着する機構は PCP の構造と二酸化炭素分子及びメタンとの誘引的な関係から説明できる。

二酸化炭素の場合、炭素が微弱な正電荷 ($\delta +$) 及び酸素が負電荷 ($\delta -$) になっており同様に微弱に電荷を帯びた PCP の化合物と誘電的に引き合っていることが推測された⁶⁾。一方、メタンの場合には、メタンと PCP を形成する炭素-金属結合体から形成される高分子壁面との相互作用により吸着されていると予測した。

6.2 メタンの吸着のための原料選択

現象を引き起こすことが期待できる。ここで説明が簡便になる様に選抜した4種類の PCP の名称を化合物 A～D とする。

6.3 メタン吸着挙動

化合物 A～D についてメタンの吸着等温線を測定した。その結果を図-10 に示す。

メタンの吸着挙動としては、化合物 D→化合物 A→化合物 B→化合物 C の順にメタン吸着率は向上した。

これらの吸着等温線の特徴としては吸着線及び脱着線とが一致し特にヒステリシスカーブはみられなかつた。吸着等温線の傾向として高い吸着率を示した化合物 C と中程度の吸着率を示す化合物 A 及び B、さらに全く吸着しない化合物 D の3つのパターンに分ける事が出来た。

吸着率が高い選択 PCP の場合、PCP の高分子微多孔の壁とメタンとが引き合う力（相互作用）が大きい事によってメタンを包摶空間に捕捉する力⁷⁾も増大すると考えられる。

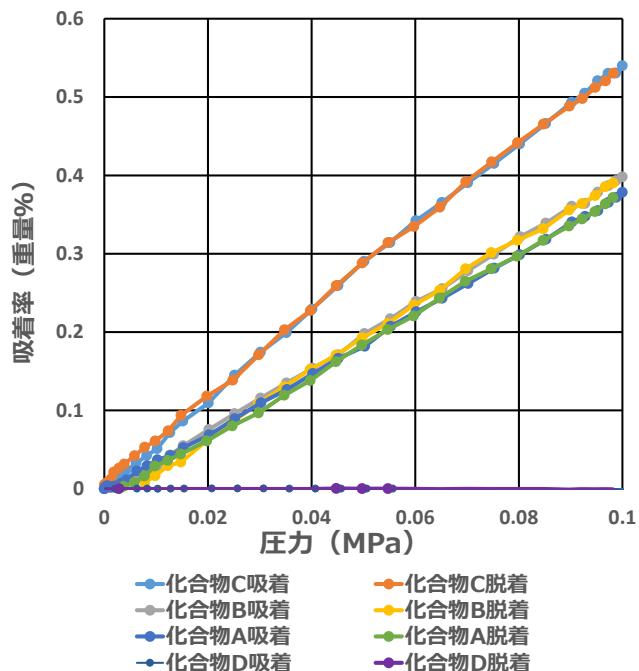


図-10 化合物 A-D におけるメタンの吸着等温線

Fig.10 Absorption/desorption isotherm with compound A-D

6.4 PCP の熱的特性

化合物 C 及び化合物 D のそれぞれについて DSC を用いる事により熱的挙動を調べた。その結果を図-11 に示す。図中の横軸は温度を示し縦軸は吸熱及び発熱の動きを示す。

化合物 D においては 160 °C から吸収が始まり 200°C 付近に大きなピークを示した後発熱方向に向かった。

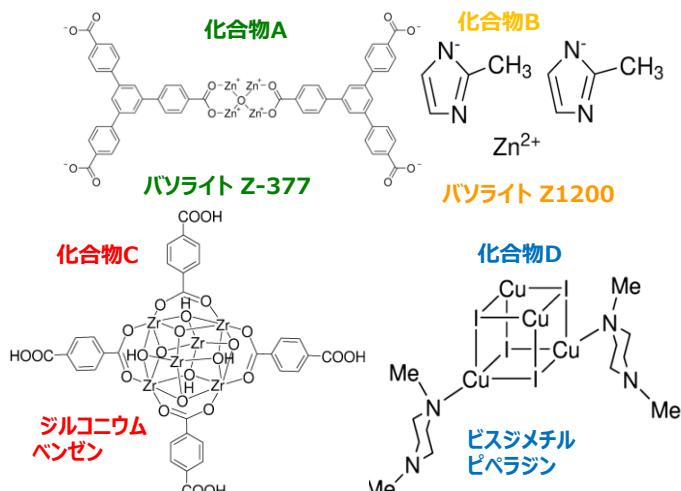


図-9 選択 PCP を形成する有機リガンド
Fig.9 Organic ligands compose selective PCP

この仮説に基づき、PCP の構造データベースから4種類の有機原料を選択した。これらは電荷を有していないか、有機リガンドの全体のサイズに対して電荷が弱い。これによりメタンとの大きな相互作用による吸着

これは、PCP 内部の微細な整然とした高分子構造において吸熱により、それまで形成していた高分子構造が変化する相転移現象⁸⁾が発生したことが認められた。

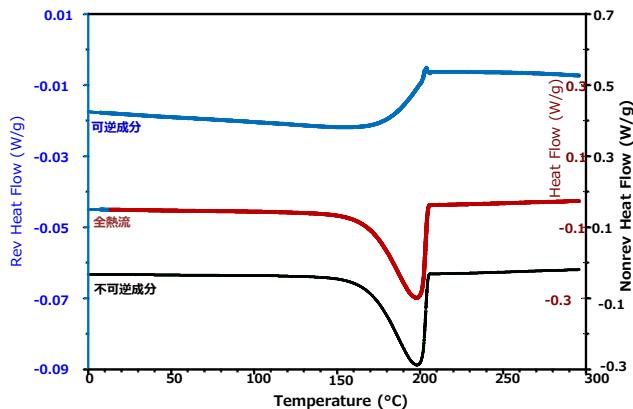


図-11 化合物 D における熱的挙動

Fig.11 Absorption/desorption isotherm with compound D

7. ガス吸着のメカニズム

7.1 PCP の表面形態

PCP は有機リガンドと金属イオンから nm サイズの微細孔が整然と並んだ構造を形成している⁹⁾。その形態を観察するために透過型電子顕微鏡（TEM）を用いる事により合成 PCP の表面形態を観察した。その結果、整然と並んだ層状構造¹⁰⁾を見出すことができた。これらの層間にガス分子のクラスターが吸着される事が判明した。

表-1 PCP の比表面積

Table 1 Surface area ratio with PCP

化合物名	活性化温度 (°C)	比表面積 (m ² /g)
化合物B	120	1688
化合物B	140	1719

7.2 PCP の比表面積

選択 PCP の化合物 B において BET 法を用いた比表面積は 1700m²/g であった。通常、有機化合物と金属イオンから構成される高分子構造において多孔質構造を形成する。このことから吸着ガスは PCP の高分子構造において nm サイズで整然と広がった微細構造が有する包摶空間の内部にガス分子がクラスター状になった上で捕捉されていることが判明した。

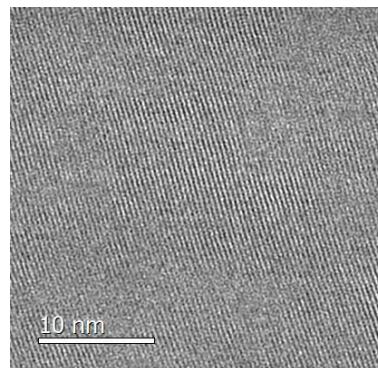


図-12 PCP の透過型電子顕微鏡写真
Fig.12 Polymer phase layer of PCP with TEM

8. 総括

本研究での結果を総括すると以下のとおりである。

- 合成 PCP において、水素吸着率は低い値を示す一方で二酸化炭素については高い吸着率を示した。
- 計算機科学を用いる事により二酸化炭素を吸着できる包摶空間が存在する事が判明した。
- メタンの吸着において吸着率が高い部類、中間の部類、低い部類に分かれる事がわかった。これらによりメタン分子の場合、PCP の微細構造の形と関係がある事が考えられた。
- 熱的挙動において吸熱現象が観察された。
- 透過型電子顕微鏡により高分子で構成された層が数 nm のサイズで幾重にも存在することが分かった。比表面積も広大であることからガスが微細構造の内部に吸着されるというメカニズムが判明した。

9. おわりに

表-2 PCP の応用分野
Table 2 Application field with PCP

ガス	適用サブ	適用場面	想定顧客
水素	水素燃料電池型 低圧水素発電所	移送・貯蔵	自治体
二酸化炭素	航空機空調 野菜工場	保存・パッフ	航空会社
メタ	パーカス発電所	移送・貯蔵	自治体
アモニア	アモニア混焼形 火力発電所	移送・貯蔵	電力会社

本研究では、近年注目されている PCP を具体的に化学合成し、選択 PCP を含めた水素、二酸化炭素並びにメタンの吸脱着特性を試験した。PCP は軽量で優れたガス吸着性を有する新しい材料である。有機リガンドと金属イオンの種類を選択する事により狙ったガス種

に関する分子クラスターのサイズや誘電的な相互作用を化学構造の中に対応する事が出来る。これらの事を鑑みると表-2に示すような用途でのガス吸蔵、移送手段としての利活用が期待できる¹¹⁾。

今後は、各ガス種に適合したカラム、フィルター、キャニスターなどのユニット化を行った上で、各種サイトに適合したガス利用システムや輸送システムの構築を行なっていく。

参考文献

- 1) 有村智朗・市原真希・斎藤祐二：水素貯蔵放出化合物の開発と物性評価、大成建設技術センター報、第57号2024.
- 2) Zhenxia Zhao, Zhong Li, Y. S. Lin : Adsorption and Diffusion of Carbon Dioxide on Metal–Organic Framework (MOF-5), Industrial & Engineering Chemistry Research 2009, 48, 22, 10015-10020.
- 3) Xiao-Yu Zhang, Peng Wang, Ya Zhang, Xiao-Mei Cheng, and Wei-Yin Sun : Facet-Dependent Photocatalytic Behavior of Fe-soc-MOF for Carbon Dioxide Reduction, ACS Applied Materials & Interfaces 2023, 15, 2, 3348-3356.
- 4) Yao Wang, Minghui He, Xiaoxia Gao, Saidan Li, Shunshun Xiong, Rajamani Krishna, and Yabing He : Exploring the Effect of Ligand-Originated MOF Isomerism and Methoxy Group Functionalization on Selective Acetylene/Methane and Carbon Dioxide/Methane Adsorption Properties in Two NbO-Type MOFs, ACS Applied Materials & Interfaces 2018, 10, 24, 20559-20568.
- 5) Hui Wu, Wei Zhou, and Taner Yildirim : Methane Sorption in Nanoporous Metal–Organic Frameworks and First-Order Phase Transition of Confined Methane, The Journal of Physical Chemistry C 2009, 113, 7, 3029-3035.
- 6) Pubali Kar, Chang-Ming Wang, Chia-Li Liao, Ta-Sheng Chang, and Wei-Ssu Liao: Guiding Metal Organic Framework Morphology via Monolayer Artificial Defect-Induced Preferential Facet Selection, JACS Au 2023, 3, 4, 1118-1130.
- 7) 特開2025-088776、「金属有機フレームワークの製造方法」関西大学。
- 8) 特開2025-082900、「二酸化炭素回収システム及び二酸化炭素回収方法」三菱重工業株式会社。
- 9) Min-Feng Zeng, Jing Li, Shu-Ting Fan, Meng-Meng Song, Jia-Xin Wang, Dong-Lin Guo, Ye-Tao Zhang, Bang-Jing Li, and Sheng Zhang: Internally Extended Growth of Hierarchical MOF-on-MOF Nanostructures for Adsorption, ACS Applied Nano Materials 2025, 8, 22, 11437-11446.
- 10) Zidao Zeng, Meiirbek Islamov, Yiwen He, Brian A. Day, Nathaniel L. Rosi, Christopher E. Wilmer, and Alexander Sta: Size-Based Norfentanyl Detection with SWCNT@UiO-MOF Composites, ACS Applied Materials & Interfaces 2024, 16, 1, 1361-1369.
- 11) Seyedeh-Reyhaneh Hosseini, Amir Landarani-Isfahani, Majid Moghadam, Yanjuan Sun, Shahram Tangestaninejad Valiollah Mirkhani, Iraj Mohammadpoor-Baltork: Synergistic Effect of Cold Plasma-Bimetallic Ni Co ZIF-67 as Breathable MOF System for Selective Hydrogenation of CO₂ to Methanol, Energy & Fuels 2025, 39, 24, 11782-11792.