

《 解 説 》

金属錯体を用いたマイクロポーラス材料の設計および
その天然ガス吸着材の応用

関 建司

大阪ガス株式会社 開発研究部

近年、新しい多孔質材料の開発において金属錯体が注目されており、多孔性骨格を有する錯体は、従来の吸着材である活性炭およびゼオライトに比べて分子（細孔）構造の設計、制御が可能であり、触媒、分離およびガス吸着等の応用面において期待される。本論文では、これまでに開発してきた2種類のジカルボン酸銅錯体についてその合成法、構造、吸着に関する物性および近年クリーンなエネルギーとして注目されている天然ガスの主成分であるメタンの吸着性能について概説する。今回開発した錯体は以下のような特徴を有していた。銅塩とジカルボン酸の反応より合成された二次元錯体は均一なマイクロ細孔およびガス吸着性能を有しており、これらの錯体の構造および特性はジカルボン酸の種類に依存し、これらを変えることにより自由に細孔構造を制御することができる。さらにこれらの二次元錯体の空隙率および吸着性能を改善するために、上記錯体に軸配位子を反応させることにより合成された三次元錯体は、細孔構造は同様に制御が可能であり、空隙率および吸着性能とも二次元錯体に比べて大幅に改善され、メタン吸着量は活性炭の理論限界値を凌駕できる可能性を有する。

1. はじめに

天然ガスは、石油の約2倍の埋蔵量が見込まれており、発熱量に対する二酸化炭素の発生量も少ない上、含有される少量の硫黄分も簡単に取り除けるため、21世紀を担うクリーンなエネルギーとして注目されている。現在、天然ガスは、圧縮（CNG）あるいは液化（LNG）することで貯蔵、輸送されている。CNGは室温で、圧力に応じて多量のガスを貯蔵できる手法であり（例えば30気圧では標準状態における単位容積当りの貯蔵ガス容積（貯蔵率）30）、一方、LNGは、極低温（ -162°C ）に保持する必要があるものの、ガスの貯蔵設備をより小さく、より多量の貯蔵ができる（貯蔵率600）手法であるという特長を有している。しかし、CNGの場合は貯蔵量を増やそうとすると高压に耐えるボンベが必要となり、またLNGの場合はタンクに入ってくる熱による蒸発ガス（BOG）の処理が必要となるなどの課題もある。

これらの課題を解決するために、以前より、より低圧で高压下（200気圧）でのCNG並の貯蔵が可能である貯蔵方法として、天然ガスを吸着材に高密度で吸着貯蔵させる方法が研究されている¹⁻⁷⁾。高い吸着ポテンシャルを有する微小な細孔内において、圧力だけでは液化しない天然ガスの主成分であるメタンが液体状態に近い密度で物理吸着される現象を利用して、大量に貯蔵させようとする技術である。このような魅力的な新貯蔵・輸送方式が、実用化されれば、用途に応じて軽装備で安全性の高い天然ガス貯蔵が可能になる。しかしながら、この貯蔵方法が実用化されていない最大の理由は、メタンの臨界温度が190 Kとたいへん低く、このような超臨界気体は非常に吸着されにくいという固有の物性を有しており、さらに、メタンの吸着に有効な細孔を数多く有している吸着材が存在していなかったことが挙げられる。

一方、近年、細孔構造の制御が可能な多孔質材料として、多孔性骨格を有する金属錯体の開発およびそのガス吸着材への応用が注目されている⁸⁻³⁸⁾。金属錯体（配位高分子）は、多座配位子が^{つなぎと}

る二つ以上の金属イオンに配位結合して、一から三次元にわたる構造をもつものである。このような錯体を用いた多孔材料の細孔形状および細孔内の化学的環境は、出発物質である金属イオンの配位構造および有機配位子の分子構造によりマイクロレベルでの設計が可能である。例えばガス吸着性能を有する錯体としては以下に示すようなものが報告されている。

① {CuSiF₆(4,4-bipyridine)₂}_n¹⁹⁾

ビピリジンと銅イオンにより形成された平面格子構造を軸配位子であるSiF₆²⁻により架橋された三次元構造を有しており、比表面積、細孔容量および細孔径がそれぞれ1337 m²/g, 0.56 ml/g, 8×8 Åである。また、常温でメタン吸着活性を有しており、その性能は6.5 mmol/g(at 3.5 MPa)であり、既存材料のゼオライト5Aを凌駕している。

② {Zn₂(p-(OOC-Ph-COO))₂}_n¹⁵⁾

Znの金属塩とテレフタル酸より合成された錯体であり、金属イオンを頂点とし金属とテレフタル酸とによる二次元格子構造を形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。錯体の比表面積、細孔径およびマイクロ細孔容量は、270 m²/g, 6×6 Å, 0.10 ml/g程度である。

③ {Zn₄(O)(p-(OOC-Ph-COO))₃}_n¹³⁾

四つのZnイオンと一つの酸素原子により形成された4面体構造のクラスターをジカルボン酸により架橋された三次元構造を有する。8×8 Åの均一な三次元的な細孔（隣接するクラスターの中心間距離：12.94 Å）、Langmuir比表面積2900 m²/g、細孔容量約1 ml/gと非常に高いポロシティを有する。

④ {Cu₂(pzdc)₂(L)}_n (pzdc = pyrazine-2,3-dicarboxylate; L = a pillar ligand)¹⁷⁾

銅イオンとピラジンジカルボン酸により形成された二次元Layerを軸配位子(L)により架橋された層状構造を有する。この層間が細孔となり、軸配位子の種類により細孔径を制御することが可能である。細孔径は軸配位子により制御でき、4×6 Å, 9×6 Åおよび10×6 Åの錯体が合成されており、いずれも常温でメタン吸着活性を有している。その性能は既存材料のゼオライトと同様である。

⑤ {Cu₃(1,3,5-C₆H₃(COOH)₃)₂}_n¹⁴⁾

銅イオンをトリメシン酸のカルボキシル基により

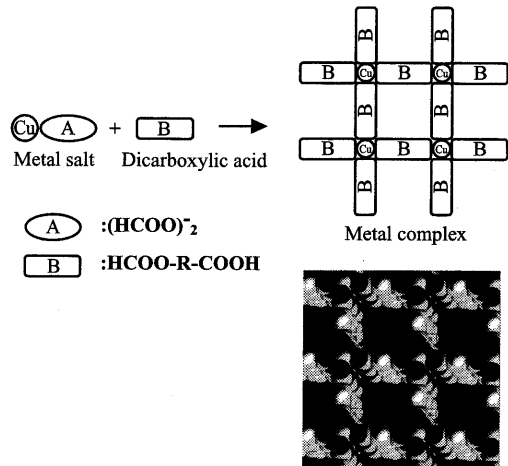


図1 二次元金属錯体の合成法および構造

架橋された二核構造を有する三次元錯体である。分子内に約9×9 Åのサイズの三次元的な細孔を有しており、そのBET比表面積および細孔容量は、692 m²/g, 0.333 ml/gである。

一方、著者らは、これまで銅塩とジカルボン酸から合成した二核構造を格子の要とする二次元ジカルボン酸銅が均一な細孔を形成し、種々のガスを吸着することを見出した^{8,9,11,12)}。またごく最近、前記二次元ジカルボン酸銅を二座配位可能なトリエチレンジアミン (TEDA) で架橋したCubic構造を有する三次元ジカルボン酸銅がこれまでの錯体に比べてはるかに高い空隙率を有することを見出した^{10,21,22)}。

本報では、このように吸着式ガス貯蔵の実用化におけるキーテクノロジーであるメタン吸着材として、細孔径を自由に制御でき、かつ均一な細孔分布に揃えることが可能であるこれまでとは全く異なるタイプの金属錯体について当社の開発した錯体の合成法、構造およびガス吸着性能を中心に紹介する。

2. 金属錯体

2.1 金属錯体の合成法、構造および特長

2.1.1 二次元ジカルボン酸銅錯体

図1に示されるように、金属塩と有機酸を溶媒に溶解させ、反応を制御するための添加剤を加え、数日間静置させると、結晶化された金属錯体が得られる。生成した錯体の構造は、金属原子を頂点とし金属と有機酸とによる二次元格子構造を形成し、それが規則正しく積層することにより、一次元方向にチ

チャンネルを創り出している。このチャンネルがマイクロポアとして吸着貯蔵に使われる。

2.1.2 三次元ジカルボン酸銅錯体

上記二次元錯体のLayer同士を新たな配位子である軸配位子 (pillar ligand) による架橋することによりより安定な三次元に構造が制御された錯体を合成することができる。上記と同様にして、金属塩と種々のジカルボン酸 (フマル酸, テレフタル酸, スチレンジカルボン酸およびビフェニルジカルボン酸) より二次元錯体を合成し, さらにTEDA等の二座配位可能な配位子を反応させることにより目的の三次元ジカルボン酸銅が得られる。XRPD, 元素分析および磁化率の結果より, 得られた化合物はすべてジカルボン酸と銅からなる二核構造の二次元シート同士が軸配位子であるTEDAにより架橋された三次元ネットワーク構造 (図2) を有すると思われる。

これらの金属錯体は, 以下のような特長を有している。

① 出発原料の有機酸を変えることにより, 自由に

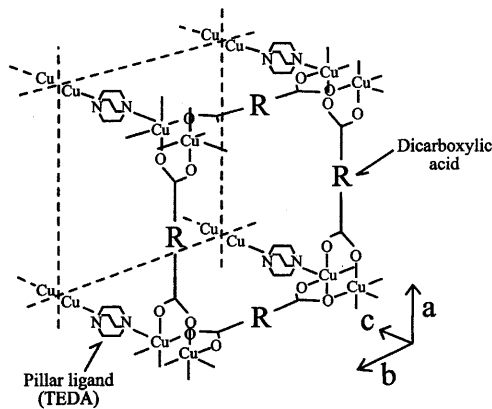


図2 三次元金属錯体の推定構造

チャンネルの大きさが制御できる。

② 均一な細孔径を有している。

③ 最適な細孔径に揃えることにより, 無駄な空隙を作らないようにできるため, 体積あたりの吸着量を向上させることができる。

④ 合成には, 高温や高圧を必要とせず, 出発物質も安価であるため, 低コスト吸着材である。

錯体は上記特長からも明らかのように, メタン吸着材として最適な構造が設計できるため, 高性能なメタン吸着材として期待できる。

2.2 各種物性と貯蔵性能

2.2.1 二次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の物性は, (株) 島津製作所製 ASAP2000Mを用いて, 低温下でのアルゴン吸着法により評価を行った (表1)。錯体の比表面積, 細孔径および細孔容量は, 骨格の大きさを決定する有機酸によって異なるが, 基本的には数百~千 (m^2/g), 5~8 Å, 0.2~0.5 (cm^3/g) 程度であり, 有機酸が大きくなるに従って大きくなる傾向にある。また, 細孔径分布はいずれの錯体においても均一であり配位子により制御可能である。

図3は, 代表的な金属錯体であるフマル酸銅のメタン吸着特性を示している。その貯蔵率は, 同条件下のCNG貯蔵と比べると, 本吸着材を用いた吸着貯蔵の方が圧力に依存するが3~10倍程度高く, 特により低圧下でははるかに有利である。また, この貯蔵性能は既存材料の中で最も性能が高いと言われている高表面積活性炭の吸着能力に匹敵する。比表面積がそれほど大きくないにもかかわらず大きなメタン吸着能を有するのは, 単位細孔あたりのメタン吸着量が, 従来の活性炭に比べて3倍程度大きいからであり, 効果的に細孔がメタンの吸着に寄与して

表1 アルゴン吸着により得られた二次元錯体の物性値

Dicarboxylic acid (Ligand)	Surface area		Micropore volume ^a / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Pore size /Å
	BET / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	Langmuir / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$		
Cyclohexanedicarboxylic acid	347	456	0.15	4.9
Fumaric acid	416	557	0.17	5.4
Terephthalic acid	545	708	0.22	6.0
Biphenyl dicarboxylic acid	999	1322	0.42	7.8

^a Estimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$, which is associated with a pore size of 20 Å using the HK method.

いる。更にメタン吸着に最適な細孔径を設計することにより、メタン貯蔵能を向上させることが期待される。そこでコンピューターシミュレーションにより、メタン吸着材としての最適な細孔径のシミュレーションを行った。その結果、更に大きな細孔径(最適値約10~13 Å)を有する錯体の方がより高い空隙率およびメタン吸着性能を有することが判明した。しかしながら、細孔径を今回合成した最大の細孔径を有するビフェニル錯体(7.8 Å)以上にすると、骨格自体の構造安定性が低下し、合成時の反応溶媒等細孔内に存在する吸着質を完全に取り除くと骨格が壊れる。そこで、以下に示すような二次元構造を軸配位子により架橋した三次元錯体により、その構造安定性および空隙率の向上を図った。

2.2.2 三次元ジカルボン酸銅錯体

これらの錯体の構造を、同様に低温下でのアルゴン吸着法により評価した(図4)。表2に示すように、ジカルボン酸のサイズが大きくなるに従って比表面

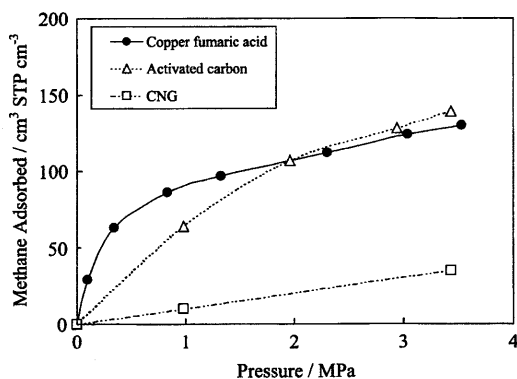


図3 メタン吸着等温線 (298 K)

積、細孔容量ともに増大しており、細孔径も大きくなっている。特に、カルボン酸としてビフェニルジカルボン酸を用いた場合、錯体の比表面積が3000 m²/g以上であり、高比表面積活性炭のレベルを有していた。このことは、原料のカルボン酸により細孔の制御が可能であることを示している。また、細孔径をHorvath-Kawazoe法により評価した結果、図5

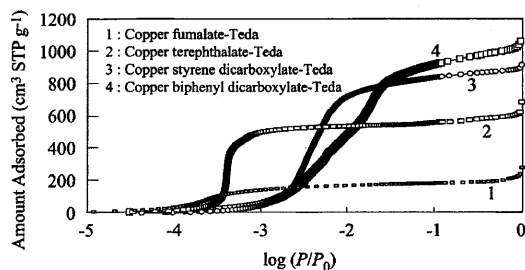


図4 アルゴン吸着等温線 (87.3 K)

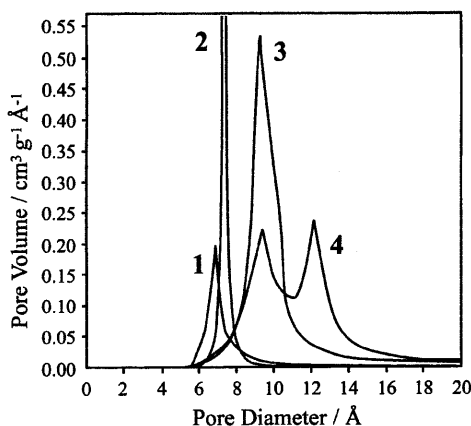


図5 金属錯体の細孔径分布

表2 アルゴン吸着により得られた三次元金属錯体の物性値

Metal complex	S.A. / m ² g ⁻¹	Micropore volume / cm ³ g ⁻¹		Effective Pore size / Å	Porosity / %
		HK ^a	DR		
3D Fumalate (1)	606	0.23	0.24	7.0(8.9) ^b	33
3D Terephthalate (2)	1891	0.71	0.70	7.4(11.1)	58
3D Styrene carboxylate (3)	3129	1.07	1.11	9.5(13.2)	65
3D Biphenyl carboxylate (4)	3265	1.18	1.26	10.8(15.9)	68
2D Terephthalate	545	0.22	0.21	6.0(11.4)	30

^a Estimated from the obtained value at $P/P_0=0.11$ which is associated with the value of 20 Å pore size.

^b Cu-Cu distance obtained from XRPD pattern.

に示すように細孔径はいずれの錯体においても均一なマイクロ細孔を有していた。三次元錯体は同じカルボン酸配位子を用いた二次元錯体に比べて比表面積、細孔容量ともに増大しており、軸配位子架橋により空隙率が増大することが判明した。この細孔は溶媒分子が抜けたあとも安定に維持され、熱分析および粉末X線の結果、約200~250℃の高い熱安定性を示した。

次にメタン吸着量を評価するために、298 Kにて高圧下における吸着等温線の測定を行った(図6)。重量当りの吸着量は低圧力領域では吸着ポテンシャルの大きな細孔径が小さい錯体が有利であるが、メタン(天然ガス)の吸着貯蔵にて一般に使用される圧力である3.5 MPaでは、細孔径および空隙率の大きな錯体が有利である。また、スチレンジカルボン酸錯体(3)とビフェニルジカルボン酸錯体(4)の3.5 MPaにおける性能は空隙率の大きさに反してほぼ同じである。このことは、ビフェニル錯体の細孔

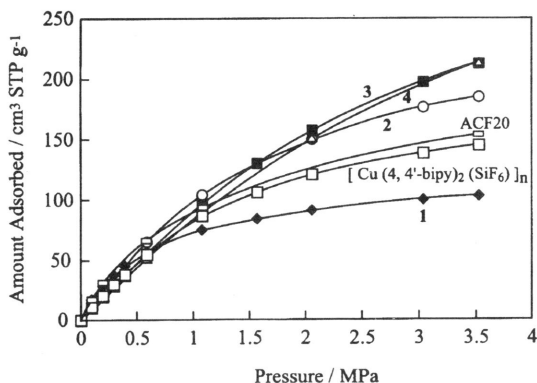


図6 メタン吸着等温線(298 K)

径になると吸着ポテンシャルが3.5 MPaでのメタンの吸着にとっては小さく、さらなる細孔径の拡大は吸着性能向上につながらないことを示している。よって、3.5 MPaの圧力領域での本三次元錯体におけるメタン吸着性能の最適な細孔径は、スチレンジカルボン酸錯体とビフェニルジカルボン酸錯体の近傍であると考えられる。これらの錯体の重量当りのメタン吸着量は、前述の高比表面積活性炭(AX21)3.4.7)とほぼ同等の性能を有している。さらに、メタン吸着貯蔵性能の実用面で最も重要である体積当りの貯蔵量を評価するためには、錯体のみかけ密度の評価を必要とする必要がある。そこで錯体の構造および密度を明らかにするために電顕による構造評価および水銀圧入法による結果から錯体の密度の評価を行った。錯体(3)を例に取り、その結果について説明する。図7に示した錯体(3)のSEMおよびAFM写真より、本錯体は約70 nmの一次粒子が凝集して約0.2 μmの厚みを有する板状の二次粒子から形成されていることがわかる。また、図8に示す水銀圧入法の各錯体における二つのピークは上記電顕写真の一次粒子および二次粒子の空隙に対応するものである。これらの結果より、テレフタル酸錯体、スチレンジカルボン酸錯体とビフェニルジカルボン酸錯体の一次粒子の密度(かさ密度)を算出し、その値より体積当りのメタン貯蔵量の推定を行った。その結果、錯体の単位体積当りの273 K、0.1013 MPa換算での貯蔵されているメタンの体積(貯蔵率)はそれぞれ188、225および225であった。この結果は、同条件下における、メタン吸着に対して理想の構造を有する活性炭の理論限界値³⁹⁾である198を凌駕している。

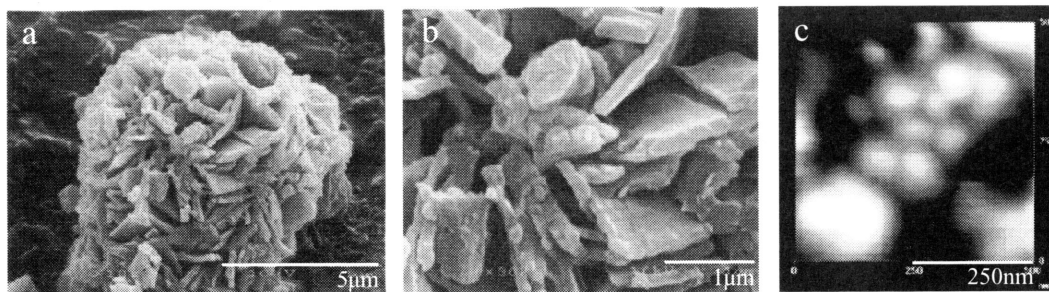


図7 スチレンジカルボン酸銅錯体(3)のSEMおよびAFM写真

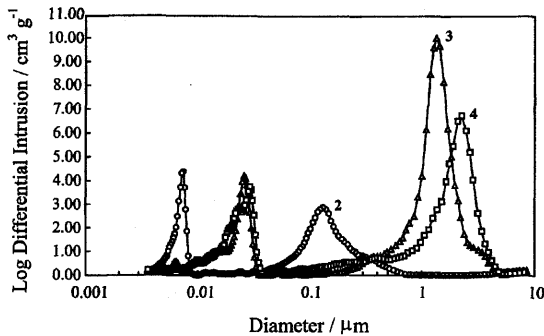


図8 金属錯体の水銀圧入曲線

3. 最後に

本材料は均一な細孔を有する高比表面積多孔質体であり、しかも安価に合成することができるため、新たな材料として期待されると思われる。さらに、錯体のモノリス状態における3.5 MPaでの体積あたりのメタン吸着性能予想値は、20 MPaの圧力下での圧縮貯蔵率とほぼ同じであり、さらに最適構造を有する活性炭の理論値を超えるため、実用化に向けての課題は、いかに粒子間の空隙を少なく成型できるかであると考えられる。

4. 謝辞

本研究の一部は、新エネルギー産業技術総合研究機構 (NEDO) からの委託研究の一環として実施したものである。また、本錯体の合成に際し、有益なご助言をいただきました神奈川大学 森和亮教授、京都大学 北川進教授、静岡大学 近藤満助教授および横浜市立大学 高見澤先生に深く感謝いたします。

文 献

- 1) R. Chahine and T. K. Bose, *20th Bien. Conf. on Carbon*, (American Carbon Soc.), 638 (1991).
- 2) R. A. Innes, F. E. Lutinski, M. L. Occelli, and J. V. Kennedy, *Proceedings of the 22nd Automotive Technology Development Contractors' Coordination Meeting*, 73 (1985).
- 3) D. F. Quinn and J. A. F. MacDonald, *Carbon*, **30**, 1097 (1992).
- 4) J. A. F. MacDonald and D. F. Quinn, *Fuel*, **77**, 61 (1998).
- 5) O. Talu, *Fundamentals of Adsorption*, **80**, 655 (1992).
- 6) A. Golovoy, *Compressed Natural Gas*, 39 (1983).
- 7) N. D. Parkyn and D. F. Quinn, *Porosity in Carbons*, Edward Arnold, 291 (1995).
- 8) W. Mori, F. Inoue, K. Yoshida, H. Nakayama, and S. Takamizawa, *Chem. Lett.*, 1219 (1997).
- 9) K. Seki, S. Takamizawa, and W. Mori, *Chem. Lett.*, 122 (2001).
- 10) K. Seki, S. Takamizawa, and W. Mori, *Chem. Lett.*, 332 (2001).
- 11) K. Seki, S. Sujimoto, and W. Mori, *Proceedings of the 1998 International Gas Research Conference*, (Gas Research Institute), 165 (1998)
- 12) K. Seki, M. Fujiwara, W. Mori, and S. Takamizawa, *Patent No.*, JP 09132580 (1995) and EP 0727608 (1996).
- 13) H. Li, M. Eddaoudi, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Nature*, **402**, 276 (1999).
- 14) S. S.-Y. Chui, S. M.-F. Lo, J. P. H. Charmant, A. G. Orpen, and I. D. Williams, *Science*, **1148**, 283 (1999).
- 15) H. Li, M. Eddaoudi, T. L. Groy, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 8571 (1998).
- 16) M. Kondo, M. Shimamura, S. Noro, S. Minakoshi, A. Asami, K. Seki, and S. Kitagawa, *Chem. Mater.*, **12**, 1288 (2000).
- 17) M. Kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **111**, 140 (1999).
- 18) M. Kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, and S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **36**, 1725 (1997).
- 19) S. Noro, S. Kitagawa, M. Kondo, and K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **39**, 2081 (2000).
- 20) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **34**, 319 (2001).
- 21) K. Seki, *Chem. Commun.*, 1496 (2001).
- 22) K. Seki and W. Mori, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 1380 (2002).
- 23) B. Chen, M. Eddaoudi, T. M. Reineke, J. W. Kampf, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 11559 (2000).
- 24) M. Eddaoudi, H. Li, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 1391 (2000).
- 25) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Science*, **291**, 1021 (2001).
- 26) S. Kitagawa and M. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **71**, 144 (1998).
- 27) L. C. Tabares, J. A. R. Navarro, and M. Salas, *J.*

- Am. Chem. Soc.*, **123**, 383 (2001).
- 28) K. S. Min and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6834 (2000).
- 29) V. Nossov, D. V. Soldatov, and J. A. Ripmeester, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 3563 (2001).
- 30) Y. Manaov, D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, and J. Lipkowski, *J. Phys. Chem. B.*, **104**, 12111 (2000).
- 31) D. V. Soldatov, J. A. Ripmeester, S. I. Shergina, I. E. Sokolov, A. S. Zanina, S. A. Gromilov, and Y. A. Dyadin, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4179 (1999).
- 32) L. G. Beauvais, M. P. Shores, and J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.*, **22**, 2763 (2000).
- 33) K. S. Min and M. P. Suh, *Chem. Eur. J.*, **7**, 303 (2001).
- 34) K. S. Min and M. P. Suh, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 6834 (2000).
- 35) D. V. Soldatov, A. T. Henegouwen, G. D. Enright, C. I. Ratcliffe, and J. A. Ripmeester, *Inorg. Chem. Soc.*, **40**, 1626 (2001).
- 36) T. M. Reineke, M. Eddaoudi, D. Moler, M. O'Keefe, and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4843 (2000).
- 37) D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **335**, 50 (2001).
- 38) D. Li and K. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 8940 (2001).
- 39) K. R. Matranga, A. L. Myers, and E. D. Glandt, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1569 (1992).

Design of Microporous Materials using Metal Complexes and its Application to Natural Gas Adsorbents

Kenji Seki

Research & Development Department, Osaka Gas Co., Ltd.

A great deal of attention has been directed toward the use of coordination polymers in the design and syntheses of new porous materials. These coordination polymers with open frameworks are widely regarded as attractive materials for applications in catalysis, separation, gas adsorption and molecular recognition. Compared with conventional porous materials such as zeolites or activated carbons, these coordination polymers have the higher potential because of designable framework, high microporosity and flexible framework based on a variety of coordination geometries of metal centers and multifunctionality of bridging organic parts.

In this paper, the gas adsorption properties of two-dimensional metal coordination polymer complexes synthesized by the reaction between copper salts and dicarboxylic acids, and three-dimensional metal complexes synthesized from the two-dimensional polymers and pillar ligands were characterized. The characterization by gas adsorption indicated that these coordination polymers have uniform micropores, high porosities and gas adsorption capacities. These properties depend on the kind of dicarboxylate and by changing it, the porosity and the pore size of polymer can be controlled. The measurements of methane adsorption isotherms revealed that all coordination polymers have methane adsorption capacities and especially three-dimensional polymers synthesized from copper styrene dicarboxylate and copper 4,4-biphenyl dicarboxylate, which have a ideal pore size and distribution for methane adsorption, have higher methane adsorption capacities than that of the theoretical maximum for activated carbon.

Keywords: microporous material, metal complex, coordination polymer, copper dicarboxylate, methane adsorbent