

## ガスを自在にあやつる多孔性材料

野呂 真一郎

多孔性材料とは内部にたくさんの空孔をもつ物質であり、その空孔中に分子をたくさん取り込んだり、特定の分子のみをふるい分けたりすることが可能です。このような物質をつかうと、固体や液体とくらべて扱いづらいガス（気体）を自在にあやつる（貯める、分ける、反応させる）ことができます。本講義では、多孔性材料をもちいたエネルギーガスや温暖化ガスの効率的な貯蔵・分離技術について解説します。

代表的な多孔性物質として、ゼオライトや活性炭が知られています。一見するとただの砂や石ころのように見えますが、その構造を分子レベルで観察すると、無数の小さな空孔があることがわかります（図1）。ゼオライトは原子・イオンが規則正しく配列した（“結晶性が高い”といえます）多孔性物質であり、ケイ素・アルミニウム・酸素からできあがる構造中に大きさのそろった直径2ナノメートル（1ナノメートルは10億分の1メートル）以下のミクロ孔をもちます。その空孔にはアルカリまたはアルカリ土類金属イオンと水分子が取り込まれています。空孔内の水分子を取り除くと、いろいろなガス分子を吸着（吸着とは、固体表面にガス分子が引き付けられる現象です）するようになります。活性炭は石炭やヤシ殻などの炭素物質を原料として作られる多孔性物質です。ほとんどの活性炭は90%以上が炭素でできており、炭素の一部は酸素や水素と結合しています。一般に、活性炭はさまざまな大きさの空孔をもっています。



図1 ゼオライトの構造

最近、多孔性配位高分子とよばれる新しい多孔性物質が注目されています。多孔性配位高分子は、金属イオンと有機物（金属イオンと配位結合をつくることから有機配位子とよばれる）からなり、金属イオン間を有機配位子が連結することによって大きさのそろったミクロ孔やメソ孔（直径2～50ナノメートル）をもちます。ゼオライトや活性炭で空孔の大きさや形を制御することには限界がありましたが、多孔性配位高分子では金属イオンと有機配位子をうまく組み合わせることによってそれらを自在に制御することができます。日本では京都大学の北川進教授がこの物質を扱う第一人者として知られています。

多孔性物質は、われわれの身の回りのいたるところですでにつかわれています。例えば、エアコンや空気清浄器には空気に含まれる有害成分や臭気をとりのぞくために活性炭フィルターがついています。また、北海道では冬の暖房熱を窓から外へにがさないようにするため二重ガラスがよくつかわれますが、そこでは曇り止め防止のための脱水剤としてゼオライトがもちいられます。

このような多孔性物質をつかうと、エネルギーガスをたくさん貯めることができます。もっとも単純な炭化水素であるメタン  $\text{CH}_4$  は都市ガスの主成分であり、われわれが身近につかっている安価なエネルギーガスです。メタンは主に天然ガスというエネルギー資源の中に含まれています。近年アメリカで、これまで地中から取り出すことが困難であったシェールガス（天然ガスの一種）の生産が開始され（シェールガス革命）、メタンのエネルギーガスとしての重要性はますます高まってきました。また、メタンは石炭や石油に比べて燃やしたときの二酸化炭素  $\text{CO}_2$ （温暖化ガス）、窒素酸化物  $\text{NO}_x$  や硫黄酸化物  $\text{SO}_x$ （大気汚染ガス）の発生が最も少なく、環境にやさしいエネルギーでもあります。現在メタンは圧縮貯蔵法と液化貯蔵法により貯蔵されています。圧縮貯蔵法は、メタンを高圧力で耐圧タンクに圧縮して貯蔵する技術であり、液化貯蔵法は、メタンを約  $-160$  に冷却し液体として貯蔵する方法です。一方で、多孔性物質をもちいた吸着貯蔵法は、常温かつ低い圧力でたくさんのメタンを貯蔵できることから（図2）、安全・

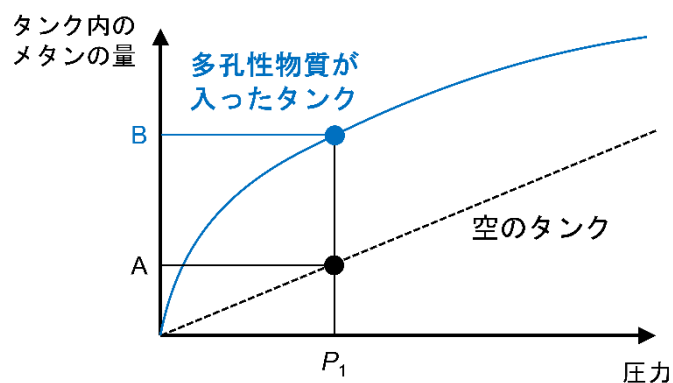


図2 ある圧力におけるタンク内のメタンの量を示したグラフ

簡便・高効率な貯蔵方法として精力的に研究されてきました。その結果、銅イオンを含む多孔性配位高分子 Basolite C300 が入ったタンクが空のタンクよりも 40%ほど低い圧力で同量のメタンを貯蔵できることがわかり、実際にドイツの総合化学メーカー-BASF がメタンガス自動車に搭載して試験走行を行ないました（図 3，現在どうなったかについては講義のときに話します）。

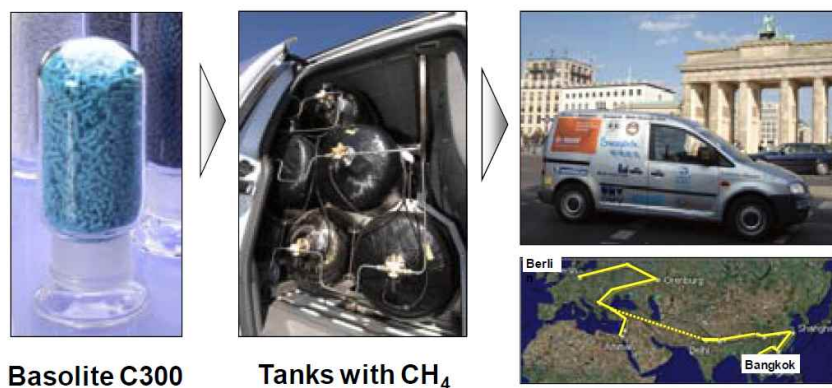


図 3 多孔性配位高分子 Basolite C300 が入ったタンクとそれを搭載したメタンガス自動車の試験走行

[B. Yilmaz, N. Trukhan, U. Müller, *Chin. J. Catal.* **2012**, 33, 3.]

多孔性物質は、ガスを貯めるだけでなく、2種類以上のガスがまざった混合ガスから特定のガスだけを取り分けることもできます。18世紀後半に始まった産業革命後、われわれは石油や石炭、天然ガスなどの化石燃料をエネルギー源としてつかうようになりました。工場や発電所で化石燃料をエネルギー源としてつかうと、二酸化炭素が大量に発生します。その結果、大気中の二酸化炭素濃度は産業革命以前に比べて約 40%も増加しました（図 4）。この二酸化炭素濃度の増加が地球温暖化の原因の一つとして考えられています。また二酸化炭素は炭素原子を含むため、重要な炭素資源でもあります。

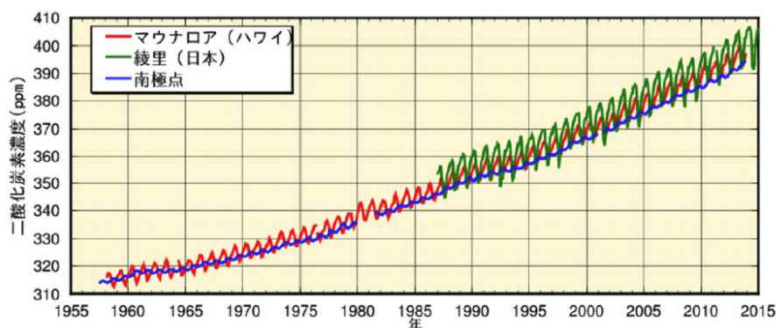


図 4 大気中の二酸化炭素濃度の経年変化  
[気象庁「気候変動監視レポート 2014」]

そのため、二酸化炭素を含む混合ガスが大気中に排出される前に二酸化炭素だけを取り分けるための研究が行われています。二酸化炭素だけを取り分ける方法の一つに多孔性物質をもちいた吸着分離法があります。二酸化炭素は窒素  $N_2$  や酸素  $O_2$  よりもプラスの電荷とマイナスの電荷が大きいかたよった（“極性が高い”といえます）状態をとります。ゼオライトや多孔性配位高分子のおおくは極性の高い二酸化炭素を吸着しやすい性質をもちますが、混合ガス中により極性の高い水蒸気が含まれると水蒸気を優先的に吸着してしまい、二酸化炭素だけを取り分ける能力が低くなります。最近、わたしの研究室では、水蒸気が吸着しにくい（“疎水化された”といえます）多孔性配位高分子をつくり、水蒸気があってもなくても二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素だけをたくさん取り分けることができることを報告しました（図5）。われわれはこのようにして取り分けられた二酸化炭素を地下に閉じこめたり（苫小牧沖の海底の下に閉じ込める実験が現在行われています）、メタノール  $MeOH$  や一酸化炭素  $CO$  などの役に立つ化学物質に変えようとしています。

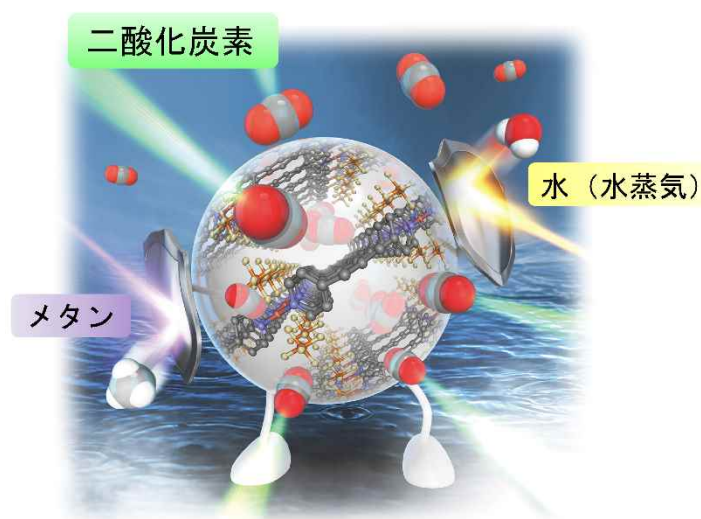


図5 疎水化された多孔性配位高分子が二酸化炭素だけをたくさん取り分けている  
ポンチ絵

[S. Noro, R. Matsuda, Y. Hijikata, Y. Inubushi, S. Takeda, S. Kitagawa, Y. Takahashi, M. Yoshitake, K. Kubo, T. Nakamura, *ChemPlusChem* **2015**, *80*, 1517.]