

水素貯蔵を示す水素化物含有金属-有機構造体の合成
Synthesis of hydride-based metal-organic frameworks with hydrogen storage

京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点 堀毛 悟史

研究成果概要

本研究では、京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステムを利用し、水素化物イオンを含有する結晶性有機-金属構造体 (Metal-organic frameworks, MOF と呼ぶ) の局所構造の同定を行った。対象とした MOF はボロハイドライドイオン (BH_4^-) をカウンターアニオンとして含む構造体である。 BH_4^- の化学環境が MOF の安定性・水素放出活性を左右するため、 BH_4^- を含む局所構造の同定に DFT 計算を用いた。下記に構造同定の詳細を示す。

BH_4^- 中の水素原子の化学環境 (近傍の金属イオンや有機配位子との距離・角度) は MOF の大気安定性や水素放出反応特性を左右するため、重要な構造情報である。対象の MOF の結晶構造は単結晶 X 線回折測定から同定した一方で、X 線散乱因子の小さい水素原子の場合、一般的に詳細な位置決定は難しい。そこで Material Studio CASTEP パッケージを用いた DFT 計算を用いて、 BH_4^- 含有 MOF の局所配位構造 (金属イオン、 BH_4^- 、有機配位子) を切り出し、構造最適化を実施した。構造最適化の結果、MOF 中の BH_4^- は近傍の有機配位子の水素原子 (C-H) と二水素結合を形成していることが確認された。これより対象の MOF が高い大気安定性を示す要因として、二水素結合による BH_4^- の電子状態の変化が示唆された。また、昇温脱離法 (TPD) から確認された高い水素放出反応性には、二つの BH_4^- が隣接している配位構造が寄与していることが示唆された。以上のように、 BH_4^- の局所構造を DFT 計算から同定することは、 BH_4^- 含有 MOF の安定性・水素放出特性の理解につながった。

発表論文 (謝辞あり)

発表論文 (謝辞なし)

“Borohydride-containing coordination polymers: synthesis, air stability and dehydrogenation”
Kentaro Kadota, Nghia Tuan Duong, Yusuke Nishiyama, Easan Sivaniah, Susumu Kitagawa,
and Satoshi Horike
Chem. Sci., 2019, 10, 6193.