

令和元年6月7日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04183

研究課題名(和文) 選択的ガス貯蔵分離回収を指向した柔軟な細孔性結晶材料の体系化

研究課題名(英文) Understanding of flexible porous crystals for selective gas storage, separation, and recovery

研究代表者

近藤 篤 (KONDO, Atsushi)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：60533619

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：持続可能な社会の実現に向けて選択的ガス吸着分離技術を向上させることを目的として、結晶性の無機-有機ハイブリッド材料の研究を行った。柔軟性をもつ新規材料の合成に成功し、得られた柔軟性材料の吸着特性を様々な種類の小分子を用いて評価し、分子を取り込みながら吸着が進行すること、および吸着の進行が分子の種類に依存することを明らかにした。また、計算科学的手法を用いて混合ガス・蒸気の選択性を評価するとともに、混合ガス・液体の分離特性を評価するシステムを構築し、実験的にそれらの特性を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまで殆ど知られていなかった構造柔軟性材料の吸着において、構造と吸着の関係に関する情報を得た。また、それらを制御するための方法論確立のために、複数の物質を合成し、その吸着特性を評価した。これらの結果は、地球温暖化の主たる要因となっているCO<sub>2</sub>の吸着分離や、アルコールなどの分離技術へと展開が期待される。

研究成果の概要(英文)：For the realization of a sustainable society, researches about selective gas adsorption/separation have been performed on organic-inorganic hybrid materials. New materials which have structural flexibility were synthesized and the crystal structures were solved by X-ray crystal structure analyses. Adsorption properties of them were investigated by using several gas species. Furthermore, mixed gas/vapor adsorption properties of them were investigated theoretically and experimentally.

研究分野：物質科学

キーワード：細孔体 吸着 分離 柔軟性

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

環境、エネルギー、物質循環等に関わる様々な場面で物質の貯蔵・分離が重要となっており、持続可能な社会実現等の社会的な要請からますますその重要性が高まっている。細孔性材料は、材料内部にある細孔によって分子を貯蔵・分離できるため、従来から物質の貯蔵・分離に利用されてきているが、近年の物質科学の発展に伴って様々な特徴を有する材料を開発できるようになってきた。例えば、近年急速に発展してきている有機-無機ハイブリッド結晶の Metal-organic framework (MOF) では、グラフェン 1 層の比表面積  $2600 \text{ m}^2/\text{g}$  をはるかに凌駕する  $5900 \text{ m}^2/\text{g}$  の比表面積をもつ材料が報告されている<sup>1</sup>。しかし、その材料の室温付近における  $\text{CO}_2$  吸着特性は、他の細孔性材料と比較して突出するわけではなく、単純な比表面積などの評価にとどまらない体系的な吸着特性の理解が望まれている。そのような中、研究代表者らは、構造柔軟性を有する MOF の開発に成功し、その高いガス吸着特性を明らかにしてきた<sup>2</sup>。そして、その吸着メカニズム解析を通して、材料の示す構造柔軟性が吸着特性に大きく影響を与えることを見出した<sup>3,4</sup>。

### 2. 研究の目的

上記のような背景のもと、本研究では構造柔軟性を含む材料特性の吸着に及ぼす影響の体系的な理解を試みる。従来の吸着科学は吸着材の構造変化を含まない形で体系化されているが、柔軟性を含めた形で吸着を評価できれば新しい吸着科学の開拓につながる。また、近年開発されている柔軟性材料の適切な評価法開発の可能性を有する。本研究課題では、吸着材の柔軟性がどのようにガス選択的吸着分離特性に寄与するのかを明らかにし、吸着分離に優れた材料開発を加速させることを目的とする。

### 3. 研究の方法

#### (1) 柔軟性 MOF の合成と構造解析

構造柔軟性を有する MOF を (i) 有機配位子に柔軟性を導入することで、(ii) 骨格を低次元化することで、および (iii) 結合力の弱い分子を導入することで合成した。有機配位子には、N-ドナー型配位子である 1,3-bis-(4-pyridyl)propane (bpp) や 2,4,6-tri(4-pyridyl)-1,3,5-triazine (tpt) などを用いた。合成には、溶液の界面で反応させる溶液界面合成法、溶液を攪拌させる攪拌合成法、ソルボサーマル合成法などを用いた。得られた結晶を用いて、結晶構造解析を行った。特に、単結晶が得られた場合に単結晶 X 線結晶構造解析 (R-AXIS RAPID) を行い、原子レベルで結晶構造を精密化して明らかにした。熱振動の影響を低減させるため、低温にすることで結晶を凍結させて構造解析を行った。また、多孔体中にゲスト分子を含んだ状態で凍結し、その状態で結晶構造解析することで、分子を吸着している状態を可視化した。また、組成評価や熱的安定性評価を CHN 元素分析、熱重量分析装置などで行った。

#### (2) 単成分の吸着特性評価および吸着熱評価

得られた材料に対して、 $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  などの様々なガスの吸着等温線を容量法自動ガス吸着測定装置 (Belsorp-28) により測定した。吸着測定前に、熱重量測定の結果を元に真空加熱処理を行い、ゲスト分子の除去を行った。また、温度依存性を測定するために、選択されたガス種に対しては複数の温度で等温線を測定した。得られた吸着の結果を基に吸着熱解析を行った。吸着熱解析には、Clausius-Clapeyron の関係式<sup>5</sup>を使用した解析および、ミクロ細孔性材料の解析である Dubinin-Radushkevich 解析<sup>5</sup>を適用した。さらに、室温付近での吸着選択性を評価するために、高圧吸着等温線測定を Belsorp-HP を用いて行った。前処理は、定圧吸着等温線測定と同様に行った。

#### (3) 吸着メカニズム評価

柔軟性 MOF は結晶であることから、X 線による評価に適している材料といえる。そこで、雰囲気制御して X 線回折測定可能なシステムを構築し、大型放射光施設 SPring-8 で温度、ガス種、圧力等を制御しながら XRD パターンを測定した。得られた XRD パターンを使用し、粉末 X 線結晶構造解析を行うことで脱ゲスト状態やガス吸着状態などの結晶構造を明らかにした。粉末 X 線結晶構造解析には EXPO2013<sup>6</sup> および RIETAN-FP<sup>7</sup> を利用した。一方、柔軟性が局所的に発現し、XRD による評価ではその変化が見積もれない材料に対しては、金属イオン近傍の情報を得ることのできる XAFS 測定を行うことで評価した。特に、真空加熱処理やガス吸着の効果を明らかにするために in situ で XAFS 測定ができるシステムを用いて動的な変化をとらえた。

#### (4) 混合ガスの吸着分離に関する計算科学のおよび実験的評価

単成分の吸着等温線の結果を用い、IAST 理論<sup>8</sup>に基づき混合ガスの吸着分離特性を計算科学的に評価した。また、混合ガスおよび混合液体を用いた吸着分離実験を装置の作製も含めて行い、ガスクロマトグラフィー (GC-9A) を用いて評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) 結晶合成、構造解析および構造変化

有機配位子に bpp を用い、 $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$  と反応させることで銅イオンと bpp から成る 1 次元鎖が集積した Cu-MOF (1) が得られる。合成溶媒には水/有機溶媒を用いて合成し、有機溶媒にはアセトンおよびエタノールを用いることで 1 と同構造体を得られることはわかっていた。一方、他の溶媒を用いた際の構造体については十分に検討されていなかったため、複数の有機溶媒を用いて結晶合成を行った。そして、2-プロパノールおよび 1-ヘキサノールを用いた場合に単結晶が得られ、単結晶 X 線結晶構造解析を行った。その結果、2-プロパノールを用いた場合、図 1 に示すように 1 と類似した 1 次元構造であり、細孔当たり 2 分子の 2-プロパノールを内包していることが明らかになった。放射光を用いた in situ XRD 測定の結果、他の分子種 ( $\text{CO}_2$ 、エタノールなど) においても同様な吸着サイトに分子を取り込むことで吸着していることが明らかとなった。

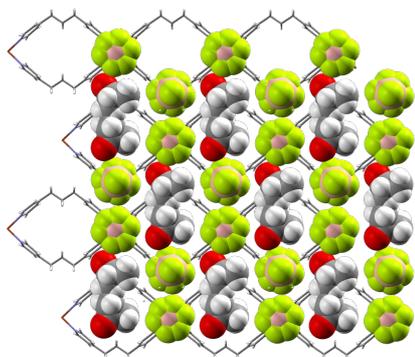


図 1. 2-プロパノールを内包した 1 の結晶構造モデル.

一方、1-ヘキサノールを用いた場合、1 とは異なる新規 2 次元ネットワーク構造体 2 が得られた (図 2)。この 2 次元ネットワークは互いに interpenetrate しており、3 次元構造体を形成していた。この 1 および 2 は全く異なるネットワーク構造を有するが骨格組成は完全に同じであり、構成要素の連結様式が異なることで 1 次元体および 3 次元体となっていることが明らかとなった。またこれらの構造体は相互に変換可能であり、蒸気や溶液処理により可逆的に構造変化できることを明らかにした。

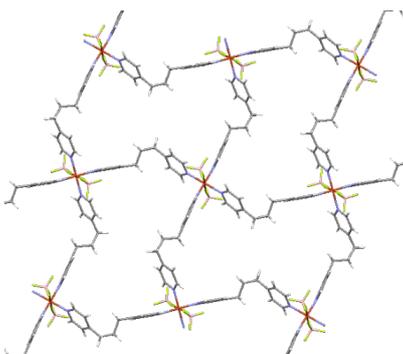


図 2. 1-プロパノールを用いた 2 次元ネットワーク構造体のモデル図.

また、異なる N-ドナー型の有機配位子として 3 回対称性を有する tpt を用いた場合、凹凸のある 2 次元層状構造を有する新規積層型 MOF(3) が得られた。この結晶 3 は積層方向に沿って潜在的な 1 次元チャンネルを有し、吸着特性発現が期待できる構造となっていた。また、100 K ~ 450 K の広い温度領域において、積層方向に大きな正の熱膨張特性を示すことが温度可変型 XRD 測定により明らかになった。

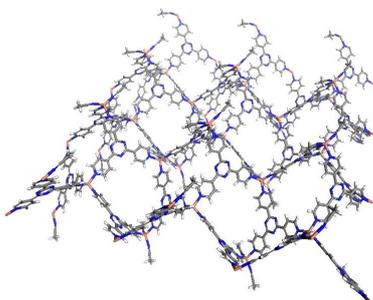


図 3. 対称性を有する有機配位子 tpt を用いた 2 次元層状物質 3 の 2 次元シートモデル図.

## (2) 吸着特性評価

1 次元鎖状構造体 1 の各種アルコールの吸着特性を 303 K での吸着等温線測定により行った。その結果、C1~C3 アルコールはすべて吸着したが、C4 アルコールである 1-ブタノールは全く吸着しなかった。明らかとなった吸着サイトのサイズおよび吸着分子のサイズおよび形状を考慮すると、C1~C3 アルコールは吸着サイトに収まるが、C4 アルコールは吸着サイトへの適応性が低いと吸着されないと考えられる。更に、吸着サイトのサイズや形状を考慮して、類似分子の分離特性を評価した。吸着サイトは 6 つのアニオンによって囲まれた六角形の形状であり、そのサイズがベンゼンに適応していた。そこで、ベンゼンと類似分子であるトルエン、シクロヘキサンの 303 K における吸着等温線を測定したところ、図 4 に示すようにベンゼンのみを吸着し、類似分子であるトルエンおよびシクロヘキサンは全く吸着しなかった。この結果は、吸着サイトの形状に適応した細孔サイトを構築することが、分子選択性に極めて有効であることを示している。

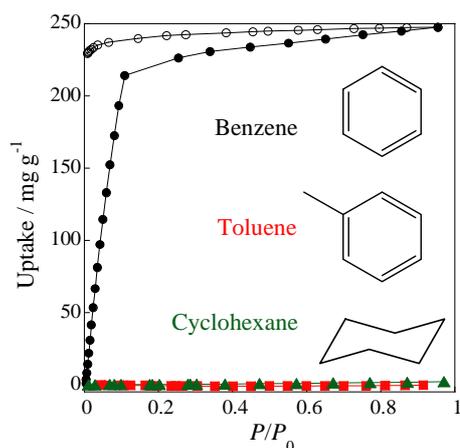


図 4. 1 次元鎖状 MOF1 の 303 K におけるベンゼン及びその類縁分子の吸着等温線。

続いて、2 次元層状 MOF 3 について吸着特性を評価した。本 MOF の 273 K における CO<sub>2</sub> 吸着等温線は type I を示し、温度が高くなるとその吸着量は減少した。この吸着の傾向は一般的なミクロ細孔性材料と同様であったが、CO<sub>2</sub> より分子サイズの小さい H<sub>2</sub> を全く吸着しなかった。また、303 K における C1-C4 アルコールの吸着等温線を測定したところ、CO<sub>2</sub> より大きい分子である C1-C2 を吸着し、C3-C4 アルコールは全く吸着しなかった。これにより、分子のサイズで分離する一般的な分子篩機能ではなく、別の要因で分子選択性が発現していることが明らかとなった。本選択性の要因を探るため、in situ XRD 測定を 3 に対して行った。しかし、吸脱着過程の XRD 測定によって大きな構造変化は確認されず、1 の吸着メカニズムとは異なるメカニズムであることが分かった。そこで、金属周りの局所構造評価を得意とする XAFS 測定を行ったところ、吸着に伴い変化が確認された。この結果によると、イオンの価数および配位数は変化なく、配位している原子種に変化があると示唆された。新規 MOF 3 の中で金属イオンは 1 次元細孔内に規則的に配列しており、吸着分子が金属イオンへ相互作用を及ぼしながら吸着されていると結論付けられる。

## (3) 混合吸着評価

新規 MOF 3 は単成分の吸着等温線測定の結果より C1-C2 アルコールを吸着し、C3-C4 アルコールを吸着しない。そこで、それぞれの吸着等温線の結果を用いて、計算科学的に混合蒸気吸着の選択性を IAST 理論<sup>8</sup>により見積もった。その結果、メタノールはエタノールの 11 倍、1-プロパノールの 41 倍、2-プロパノールの 112 倍吸着されると見積もられた。また、エタノールにおいても同様の評価を行い、メタノールと同様の傾向を見出した。実験的に 3 混合溶液からの選択的吸着能を評価した。1-ブタノールは全く吸着しないことが分かっていたため、リファレンスとして用いた。その結果、メタノールはエタノールの 3.5 倍、1-プロパノールの 61 倍、2-プロパノールの 80 倍吸着した。これらの結果は、炭素鎖長の近い分子に対して極めて高い選択性を発現する材料を開発できたことを意味する。

### < 引用文献 >

- G. Férey et al., *Science*, 2005, 309, 2040.
- A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.*, 2006, 6, 2581-2584.
- A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, K. Kato, M. Tanaka, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 10512-10522.
- A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko,

- H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116, 4157-4162.  
F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. W. S. Sing, P. Llewellyn and G. Maurin, *Adsorption by Powders and Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, 2014.  
A. Altomare, C. Cuocci, C. Giacobozzo, A. Moliterni, R. Rizzi, N. Corriero and A. Falicchio, *J. Appl. Crystallogr.*, 2013, 46, 1231-1235.  
Izumi, F.; Momma, K. *Solid State Phenom.*, 2007, 130, 15-20.  
A. L. Myer, J. M. Prausnit, *AIChE J.*, 1965, 11, 121-127.

## 5 . 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 3 件)

- 近藤篤、矢代大樹、岡田直弥、平出翔太郎、大久保貴広、田中秀樹、前田和之、Selective molecular-gating adsorption in a novel copper-based metal-organic framework、*Journal of Materials Chemistry A* 誌、査読有、Vol 6、2018、5910-5918  
DOI: 10.1039/c7ta11158d  
近藤篤、鈴木貴幸、小谷亮介、前田和之、Liquid/vapor-induced reversible dynamic structural transformation of a three-dimensional Cu-based MOF to a one-dimensional MOF showing gate adsorption、*Dalton Transactions* 誌、査読有、Vol46、2017、6762-6768  
DOI: 10.1039/c7dt01126a  
鈴木貴幸、小谷亮介、近藤篤、前田和之、Structural investigation of a flexible MOF [Cu(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(1,3-bis(4-pyridyl)propane)<sub>2</sub>] showing selective gate adsorption with dynamic pore-opening/closing processes、*The journal of Physical Chemistry C* 誌、査読有、Vol 120、2016、21571-21579  
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07280

### 〔学会発表〕(計 12 件)

- 近藤篤、柔軟な有機 - 無機ナノ細孔性材料の開発と吸着に関する研究、第69回コロイドおよび界面化学討論会、つくば、2018年9月。  
浅子千春、柿沼真幸、鈴木貴幸、近藤篤、前田和之、一次元銅ビスピリジルプロパン錯体のアニオン種による二酸化炭素吸着特性制御、第69回コロイドおよび界面化学討論会、筑波大学、つくば、2018年9月。  
西美羽子、堀江隆弘、平松宏美、近藤篤、前田和之、2D Zr-MOF [Zr<sub>6</sub>(μ<sub>3</sub>-O)<sub>4</sub>(μ<sub>3</sub>-OH)<sub>4</sub>(BTB)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>] (BTB = 1,3,5-benzenetribenzoate)の溶液中での剥離分散状態評価、第69回コロイドおよび界面化学討論会、筑波大学、つくば、2018年9月。  
A. Kondo, M. Kakinuma, T. Suzuki, K. Maeda, Role of Anionic Molecules in 1D Flexible Metal-Organic Frameworks on Adsorption, 8<sup>th</sup> Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology, Sapporo, Japan, September (2018).  
田中友也、近藤篤、前田和之、炭化水素基の化学修飾による三次元MOFの疎水化、第31回日本吸着学会研究発表会、静岡市民文化会館、静岡、2017年11月。  
堀江隆弘、近藤篤、前田和之、1,3,5-tris(4-carboxyphenyl)benzeneを配位子として用いた層状Zr-MOFの剥離と膜化の検討、第31回日本吸着学会研究発表会、静岡市民文化会館、静岡、2017年11月。  
A. Kondo, Selective Adsorption on Flexible Layer-Based MOFs, International Symposium on Switchability in Porous Metal-Organic Frameworks, Dresden, Germany、2017年3月。  
A. Kondo, T. Yashiro, N. Okada, T. Ohkubo, S. Hiraide, H. Tanaka, K. Maeda, Nano-room in a new copper-based MOF, 11<sup>th</sup> International symposium on the Characterization of Porous Solids (CPOS-XI), Avignon, France, May (2017).  
H. Tanaka, S. Hiraide, N. Ishikawa, A. Kondo, M. Miyahara, Understanding Gate Adsorption of CO<sub>2</sub> on Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework-11, 2016 AIChE Annual Meeting, San Francisco, U.S.A Nov. (2016).  
鈴木貴幸、近藤篤、前田和之、一次元銅配位高分子の閉鎖空間への吸着、第30回日本吸着学会研究発表会、長崎大学、長崎、2016年11月。  
鈴木貴幸、小谷亮介、近藤篤、前田和之、一次元銅配位高分子の動的アルコール吸着、第67回コロイドおよび界面科学討論会、旭川教育大学、北海道、2016年9月。

A. Kondo, T. Suzuki, R. Kotani, K. Maeda, Molecular Accommodation in Latent Pores of a One-Dimensional Copper-Based Metal-Organic Framework, Fundamental of Adsorption 12, Friedrichshafen, Germany, May (2016).

〔その他〕

ホームページ等

<http://web.tuat.ac.jp/~k-maeda/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：田中 秀樹

ローマ字氏名：TANAKA Hideki

所属研究機関名：京都大学

部局名：工学研究科

職名：准教授

研究者番号（8桁）：80376368

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。