

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月22日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22750114

研究課題名（和文）柔軟性金属錯体を吸着剤として用いた二酸化炭素の完全分離への挑戦

研究課題名（英文）Challenge to a Complete Separation of Carbon Dioxide Using Flexible Metal Complexes as Adsorbents

研究代表者

野呂 真一郎（NORO SHIN-ICHIRO）

北海道大学・電子科学研究所・准教授

研究者番号：70373347

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素の分離回収は環境問題・資源問題の観点から早急に開発されるべき課題であるといえる。分離法の一つである吸着法に用いられる吸着剤ゼオライトは分子サイズの違いを利用した分離機能を示すが、CO<sub>2</sub>に対する選択性と吸着量の向上を同時に改善することは非常に困難である。また、再活性化にエネルギーコストの高い高真空状態が必要となる。本研究では、2次元構造を有する多孔性銅錯体を合成し、二酸化炭素に対する高選択的吸着特性と低エネルギー再活性能を示すことを見出した。構造中に含まれる PF<sub>6</sub><sup>-</sup>アニオンが二酸化炭素に対する選択的かつ中程度の相互作用サイトとして作用していると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Separation of CO<sub>2</sub> gas from gas mixtures has been a significant challenge in terms of environmental and resource issues. While zeolites show considerably higher selectivities, they still suffer from high recovery cost for their regeneration. In this study, high selectivity and low-energy regeneration for adsorption of CO<sub>2</sub> gas were achieved concurrently in a two-dimensional Cu(II) porous coordination polymer containing inorganic fluorinated PF<sub>6</sub><sup>-</sup> anions that act as moderate and selective interaction sites for CO<sub>2</sub> molecules.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,600,000	780,000	3,380,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：表面・界面

## 1. 研究開始当初の背景

CO<sub>2</sub>は、地球温暖化ガスのなかでも最も温暖化の影響度が大きな(60.1%)ガスとして知られている。セメントプラント・鉄鋼プラント・火力発電所はCO<sub>2</sub>大規模発生源として有名であるが、我々の生活に欠かすことのできないものであり、その運転を停止することは

できない。一方で、水素(H<sub>2</sub>)はエネルギー消費による排出物が水のみで、CO<sub>2</sub>を発生させることの無い次世代のクリーンエネルギーとして注目されている。しかしながら現在工業的製造法として確立している化石資源を用いる方法は大量のCO<sub>2</sub>を放出するため、高純度H<sub>2</sub>を得るためにはCO<sub>2</sub>との分離が不可欠

となる。また、化石燃料の枯渇問題が深刻化している現状において、CO<sub>2</sub>を大気中へ拡散させずに炭素燃料として使用し続ける炭素隔離技術の開発が急務となっている。すなわち、CO<sub>2</sub>の分離回収は環境問題・資源問題の観点から早急に開発されるべき課題であるといえる。

CO<sub>2</sub>の分離技術は、吸収法・吸着法・膜分離法に大別される。しかし現状においては、いずれの方法においても大きなエネルギーコスト（全コストの7割）を要するという問題が未解決である。炭素隔離技術を実用化するためには、この分離回収のコスト削減が最も重要である。申請者は、吸着法においてエネルギーコスト削減のためのブレークスルーを目指している。吸着法に用いられる吸着剤の中で最も代表的なものはゼオライトである。非柔軟性多孔体であるゼオライトは分子サイズの違いを利用した分離機能を示すが、CO<sub>2</sub>に対する選択性と吸着量の向上を同時に改善することは非常に困難である。また、再活性化にエネルギーコストの高い高真空状態が必要となる。

## 2. 研究の目的

低エネルギーコストでCO<sub>2</sub>を高選択的かつ大量に分離する、すなわちCO<sub>2</sub>の完全分離を実現するため、CO<sub>2</sub>（外部刺激）に選択的に応答して非多孔体→多孔体の構造転移が誘起される柔軟性多孔体を開発する。このような柔軟性多孔体は、ゼオライトでは構築困難であったが、近年金属錯体で報告されている（G. Ferey, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13519; H. Kanoh et al. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2581）。本研究では、申請者が独自に開発したCO<sub>2</sub>と中程度の強さで相互作用を形成する分極構造（*Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3346）を導入した柔軟性金属錯体を合成し、そのバルク状態におけるCO<sub>2</sub>吸着分離評価を行った。

## 3. 研究の方法

銅錯体の構造評価は、単結晶及び粉末X線回折測定・固体NMR測定により行った。熱分析測定から、錯体中に含まれる溶媒の脱離温度・骨格の崩壊温度を調べた。また、各種ガスの吸着測定からCO<sub>2</sub>分離特性の評価を行った。

## 4. 研究成果

得られた銅錯体の結晶構造を図1に示す。銅イオンは、エクアトリアル位から有機配位子が、アキシアル位からはPF<sub>6</sub>アニオンとメタノール分子が弱く配位した歪んだ6配位8面体構造をとっていた（図1(a)）。銅イオンは有機配位子により連結され、図1(b)及び1(c)のような波打った2次元シート構造が形成していた。これら2次元シート間に配位フ

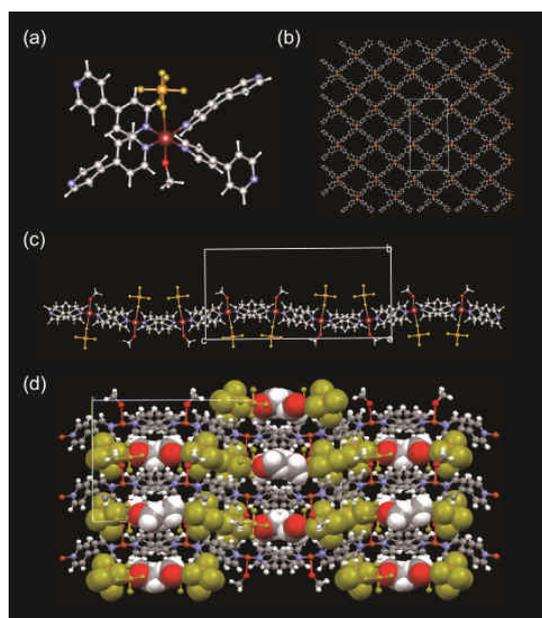


図1. 銅錯体の(a)銅周りの配位構造、(b&c)2次元シート構造、(d)集積構造。

リーのPF<sub>6</sub>アニオンとメタノール分子が挟み込まれていた（図1(d)）。

次に、銅錯体からメタノール分子を完全に除去した後の構造を調べるために、固体<sup>31</sup>P-NMR測定を行った。図2に示すように、2種類のシグナル（鋭い7重線とブロードシグナル）が-145および-189ppmに観測された。鋭い7重線シグナルは、常磁性銅イオンに配位していないPF<sub>6</sub>アニオン由来、ブロードシグナルは常磁性銅イオンに弱く配位したPF<sub>6</sub>アニオン由来であると考えられる。またそれぞれのシグナルの面積比は、約1:10であった。以上の結果から、2次元シート間に存在していた配位フリーのPF<sub>6</sub>アニオンの大部分がメタノール脱離後に空いた銅のアキシアル位に弱く配位していることが明らかとなった。

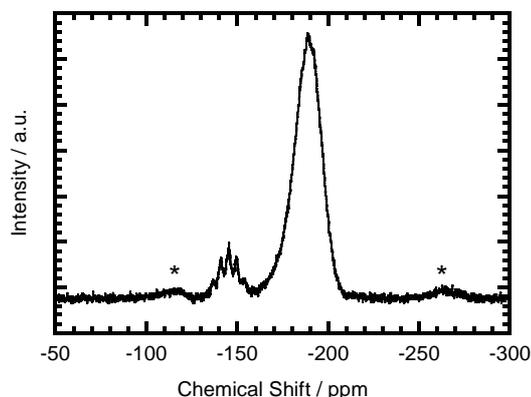


図2. 銅錯体の298Kにおける固体<sup>31</sup>P-NMRスペクトル。アスタリスクのついたシグナルはスピニングサイドバンド。

銅錯体の詳細な吸着特性を調べた。初めに低温 ( $N_2$ ,  $O_2$ , Ar: 77K,  $CO_2$ : 195K) における吸脱着等温線の測定を行った。図3に示したように、吸着等温線は階段形状を示した。1段階目の吸着は、乾燥後の錯体が元々持っている細孔中への吸着、2段階目の吸着は2次元シート間の拡張を伴った吸着であると考えられる。以上の結果から、銅錯体は柔軟性構造を有していることがわかった。 $N_2$  吸着等温線から求めた Langmuir 比表面積は、シート間拡張前で  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 、シート間拡張後で  $801 \text{ m}^2/\text{g}$  であった。

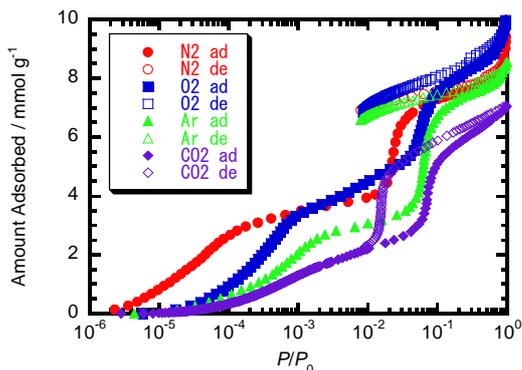


図3. 銅錯体の低温における吸脱着等温線。

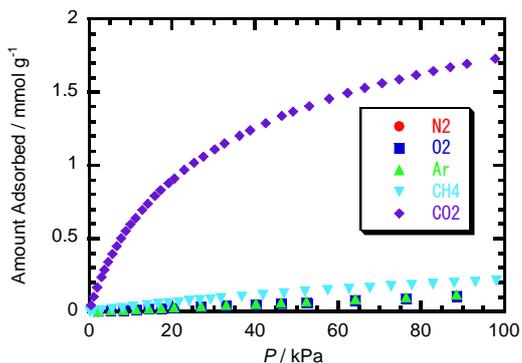


図4. 銅錯体の278Kにおける吸着等温線。

次に、278Kにおける吸着特性を調べた。図4に示したように、この温度で  $N_2$ ,  $O_2$ , Ar はほとんど銅錯体に吸着されず、 $CH_4$  は少量吸着される結果となった。一方、 $CO_2$  はこの温度でも銅錯体中に吸着され、100kPaにおける吸着量は窒素の約15倍であった。そこで、この278Kにおける吸着データから、選択率(低圧領域における等温線の傾きの比)を求めた。 $CO_2/N_2$  選択率は59であり、この値は過去に同様の条件で報告されている金属錯体の最高値と同程度であった。 $CO_2/O_2$  及び  $CO_2/Ar$  選択率は67及び53であり、これまで金属錯体や炭素材料で報告された値よりも高かった。また、 $CO_2/CH_4$  選択率は24であった。過去に、 $CH_4$  に対する強い相互作用部位(金属イオンの空配位部位)をもった金属錯体において

$CO_2/CH_4$  選択率330が報告されているが、金属イオンの空配位部位を持たない材料と比較すると高い値を示した。以上の結果から、今回合成した銅錯体が  $CO_2$  に対して高選択性を示すことを証明できた。

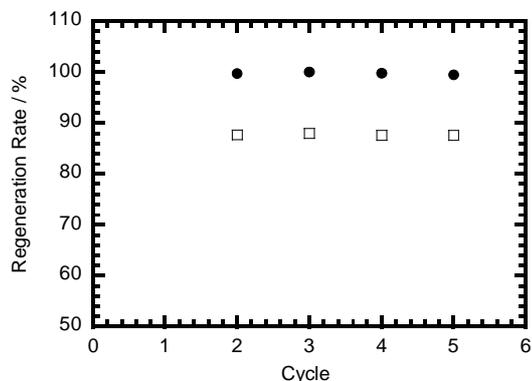


図5. 銅錯体(●)及びゼオライト13X(□)の298Kにおける再活性化率。

銅錯体及びゼオライト13Xの298Kにおける再活性化率を調べた(図5)。ゼオライト13Xは2回目以降の  $CO_2$  吸着量が1回目の約88%に減少するのに対し、同様の後処理を行った銅錯体は2回目以降も1回目とほぼ等しい  $CO_2$  吸着量を示した。従って、銅錯体は余分なエネルギー(加熱・高真空化に必要なエネルギー)を加えることなく再活性化が可能であることが明らかとなった。

銅錯体における容易な再活性化の要因を調べるために、 $CO_2$  の吸着エンタルピー  $Q_{st}$  を求めた。 $Q_{st}$  は約  $31 \text{ kJ/mol}$  であり、この値はゼオライトと炭素材料の中間の値であった。現在、このような強くも弱くもない“中程度”の相互作用が高選択性と低エネルギー再活性性能の共存を実現した原因であると考えている。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計4件)

- ① S. Noro, K. Fukuhara, K. Kubo, T. Nakamura, Rational Construction of Wide Coordination Space and Control of Adsorption Properties in One-Dimensional Cu(II) Coordination Polymer, Cryst. Growth & Des. 査読有, 11巻, 2011, 2379-2385.
- ② S. Noro, T. Ohba, K. Fukuhara, Y. Takahashi, T. Akutagawa, T. Nakamura, Diverse structures and adsorption properties of quasi-Werner-type copper(II) complexes with flexible and polar axial bonds, Dalton Trans. 査読有, 40巻, 2011, 2268-2274.

- ③ S. Noro, Rational synthesis and characterization of porous Cu(II) coordination polymers, Phys. Chem. Chem. Phys. 査読有, 12 巻, 2010, 2519-2531.
- ④ S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, Orthogonality of Jahn-Teller axes in a dinuclear Cu(II) complex bridged by one F<sup>-</sup> anion, Chem. Commun. 査読有, 46 巻, 2010, 4619-4621.

[学会発表] (計 18 件)

- ① 野呂真一郎、久保和也、中村貴義、ウェルナー型銅金属錯体による「フェイク分子」の創出、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶應義塾大学 (横浜)
- ② 福原克郎、野呂真一郎、久保和也、中村貴義、1,3-bis(4-pyridyl)propane 配位子が架橋した多孔性銅錯体における CO<sub>2</sub> ガス吸着状態の評価、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日、慶應義塾大学 (横浜)
- ③ K. Fukuhara, S. Noro, K. Kubo, T. Nakamura, Synthesis and Gas Adsorption Properties of Copper Coordination Polymers Containing Two Kinds of Inorganic Anion Molecules, The Third Asian Conference on Coordination Chemistry, 2011 年 10 月 17 日, Indian Habitat Center (India)
- ④ 野呂真一郎、福原克郎、久保和也、中村貴義、無機アニオン混合による多孔性金属錯体の相互作用ポテンシャル精密制御の試み、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 8 日、京都大学 (京都)
- ⑤ S. Noro, K. Fukuhara, T. Nakamura, Selective Uptake of Guest Molecules in Cu(II) Coordination Polymer, 第 60 回記念錯体化学 OSAKA 国際会議, 2010 年 9 月 27 日, 大阪国際交流センター (大阪)
- ⑥ S. Noro, T. Nakamura, Flexible Cu(II) Coordination Polymers Capable of Selective Adsorption Properties, International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS2010), 2010 年 9 月 22 日, 幕張メッセ (千葉)
- ⑦ S. Noro, T. Akutagawa, T. Nakamura, Host-Guest Chemistry of One-Dimensional Cu(II) Coordination Polymer, 39th International Conference on Coordination Chemistry, 2010 年 7 月 29 日, Valencia Conference Centre (South Australia)
- ⑧ 野呂真一郎、銅錯体の弱配位結合を利用したゲスト分子認識、GCOE シンポジウ

ム：共同現象を誘発する錯体化学の新パラダイム、2010 年 5 月 28 日、北海道大学 (札幌)

[図書] (計 1 件)

- ① S. Noro, S. Kitagawa, Wiley & Sons, Inc., The Supramolecular Chemistry of Organic-Inorganic Hybrid Materials, 2010, 235-272

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況 (計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]

ホームページ等  
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

野呂 真一郎 (Noro Shin-ichiro)  
北海道大学・電子科学研究所・准教授  
研究者番号：70373347

(2) 研究分担者

該当なし

(3) 連携研究者

該当なし