

令和 5 年 6 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K19864

研究課題名（和文）液固相転移を利用した降温脱離型二酸化炭素吸収材料の開発

研究課題名（英文）Development of CO₂ absorbing materials using a liquid-solid phase transition

研究代表者

野呂 真一郎（Noro, Shin-ichiro）

北海道大学・地球環境科学研究院・教授

研究者番号：70373347

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：二酸化炭素の高効率分離へ向けた液固相転移を示す新規イオン性物質の開発を行った。bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf₂)アニオンからなるイオン性物質は、温度変化により結晶、液体、アモルファス相の多様な相を形成した。多孔性物質とアモルファスイオン性物質を複合化したところ、多孔性物質そのものは二酸化炭素を含め多様なガスを吸着したが、複合化後は二酸化炭素吸着選択性が向上することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

大気中の二酸化炭素を低コストで分離回収する技術開発は、環境問題および資源問題の観点から喫緊の課題である。本研究では、液固相転移を利用して二酸化炭素を高選択的に吸収分離するイオン性アモルファス物質の合成とその二酸化炭素分離能評価を試みた。その結果、多孔性物質と複合化することにより二酸化炭素分離能を向上させることに成功した。本成果をさらに発展させることにより、全回収コストの50～70%を占める二酸化炭素分離プロセスの省エネ化を促すと期待できる。

研究成果の概要（英文）：Development of new ionic materials showing a liquid-solid phase transition was carried out toward efficient carbon dioxide separation. The ionic liquid including bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf₂) anions formed a variety of phases, crystal, liquid and amorphous. Next, the hybrid material of porous material and amorphous ionic material was prepared. The porous material itself showed adsorption for a variety of gases including carbon dioxide, while the hybrid material exhibited enhanced carbon dioxide adsorption selectivity.

研究分野：錯体化学

キーワード：二酸化炭素分離 液固相転移 イオン性物質

1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素は地球温暖化に及ぼす影響が最も大きな温室効果ガスであり、現在もなおその排出量は増え続けている。日本は二酸化炭素排出量が世界第5位であり(EDMC/エネルギー・経済統計要覧2016年版)政府は一昨年6月に2030年までに2013年比で二酸化炭素排出量を26%削減する目標を掲げた。目標達成のため、大気中に放出される二酸化炭素を分離回収し、適切な地域に輸送した後、地中深くに貯留するCarbon dioxide Capture and Storage (CCS) 技術開発や、再生可能エネルギーによる効率的な回収二酸化炭素の資源化研究が精力的に行われている。

高効率な二酸化炭素分離吸収材料の創成は、二酸化炭素排出削減に必要な分離回収、貯留、資源化の三分野の技術開発の一つとして位置づけられ、これまで主に研究されて応用に供されてきたのはアミン水溶液、イオン液体、多孔性材料である。中でも、アミン水溶液を用いた化学吸収法は常圧のガスから大量の二酸化炭素を分離するのに適した技術である。吸収された二酸化炭素はこれまで(a)110~130度程度に昇温することによって脱離回収されてきたが、分離回収コストの中で二酸化炭素脱離に伴うコストが50~70%を占めるため、この脱離コストの低減が課題となっている。本研究では脱離機構の低コスト化を目的に、全く新しい脱離機構(b)降温することによって二酸化炭素を脱離させる、を着想した。この脱離機構は固体-液体状態間での二酸化炭素吸収量差と液固相転移潜熱を利用したものである。降温脱離型を適用することにより、昇温に必要な顕熱の低減、低品位(低温)廃熱の利用が可能となり、二酸化炭素脱離コストの低減が期待できる(図1)。

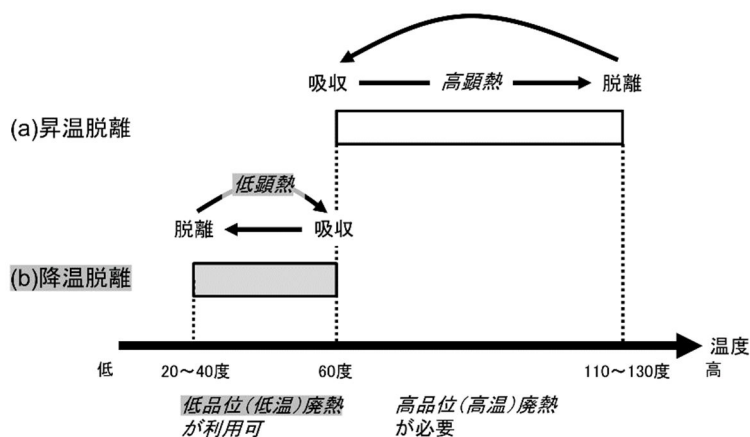


図1. (a)昇温、(b)降温による二酸化炭素脱離。

2. 研究の目的

本研究では、20~40°Cの中低温度範囲で融解、二酸化炭素に対する高親和性、高蓄熱密度の特性を兼ね備えたイオン性物質を用いて、“降温による液固相転移を利用して吸収二酸化炭素を脱離させる”という全く新しい二酸化炭素脱離プロセスをX線回折・熱量・分光・吸着測定から学術的に実証する。それにより、降温脱離型二酸化炭素吸収材料という新たな物質・材料群の設計指針・プロトタイプを提示し、学術的基盤の形成に資する。従来の昇温脱離プロセスとは真逆の“降温脱離”プロセスを開拓することにより、二酸化炭素の脱離プロセスの低コスト化を促すと期待できる。

3. 研究の方法

含フッ素アニオン及び長鎖アルキルアンモニウムカチオンからなるイオン性物質の合成

20~40°Cの中低温度範囲で蓄熱量の大きい固液相転移を発現し、二酸化炭素相互作用部位を有するイオン性物質の合成を試みる。イオン液体のカウンターアニオンとしてよく用いられる CF_3SO_3^- や BF_4^- のような多くのフッ素原子を有する含フッ素アニオンAは、フッ素による負電荷の非局在化とフッ素自身の小さな電子分極率により融点降下を引き起こす(Phys. Chem. Chem. Phys. **2010**, *12*, 1649) また、長鎖アルキル基は高蓄熱密度特性を有するため(Renewable Sustainable Energy Rev. **2009**, *13*, 318) 長鎖アルキルアンモニウムカチオンの利用により蓄熱密度が増大する。含フッ素アニオン及び長鎖アルキルアンモニウムカチオンは二酸化炭素とそれぞれ静電的に相互作用及び化学結合するため(Nature **2015**, *519*, 303) 二酸化炭素吸収サイトとしても機能する。種々の長さの長鎖アルキル基 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ を有するカチオンを合成し、アニオン・カチオンを適切に組み合わせることにより、20~40°Cの目的温度範囲で潜熱の大きい固液相転移を発現さ

せる。

次にイオン性物質の良質な単結晶固体を作製し、単結晶 X 線回折測定から目的構造の形成を確認する。単結晶化が困難な場合は、元素分析、IR、質量分析、NMR などから構造同定を行う。また、相転移温度の精密制御のため、二種類の含フッ素アニオンを任意の比で含む固溶体の合成も検討する。固溶体形成確認は粉末 X 線回折測定、示差走査熱量測定で行う。

イオン性物質の固液相転移評価

示差走査熱量計を用いて相転移現象を精査する。目的温度範囲で相転移を示すものについては、温度可変粉末 X 線回折測定から固液相転移であることを確認する。凝固点が融点よりも下がる、すなわち過冷却現象が起こると動作温度範囲が広域になり、二酸化炭素吸収 - 脱離サイクルに多くのエネルギー・時間を要する。過度の過冷却現象が見られる場合は、その抑制のためグラファイトなどの核剤を数%添加する。

温度可変二酸化炭素吸収特性の評価

20 ~ 40°C の中低温度範囲で固液相転移を示すイオン性物質について温度可変二酸化炭素吸収測定を行う。既存の二酸化炭素吸収特性評価装置を用いて低温固体状態と高温液体状態における吸収等温線を測定し、低温固体状態よりも高温液体状態の吸収量が大きな系を探索する。吸収量差の大きな有望な系が見つかった場合、二酸化炭素吸収状態における in-situ IR 測定から吸収構造の詳細を精査する。また、同条件下における窒素、酸素、低級炭化水素（メタン、エタン、プロパン）の吸収量を測定し、吸収選択性を評価する。

降温による潜熱誘起二酸化炭素脱離の検討

吸収等圧線測定を行い、潜熱を利用した降温二酸化炭素脱離能を評価する。最初に高温液体状態において二酸化炭素を導入し、イオン性物質に飽和吸収させる。次に、二酸化炭素圧力一定の状態サンプル温度を低下させ、液体から固体への相転移を誘起する。相転移に伴い二酸化炭素脱着が起これば系内の圧力が上昇するので、その変化量から二酸化炭素脱着量を求める。

4. 研究成果

種々のイオン性物質を合成した結果、銅イオンと長鎖アルキル基含有有機配位子、および bis(trifluoromethylsulfonyl)amide (NTf₂) アニオンからなるイオン性物質 **1** が興味深い二酸化炭素分離特性を示した。**1** は結晶性物質 **1c** として得られるが、加熱すると分解前の 446K で融解し、その後冷却することによってガラス転移温度 303K をもつアモルファス物質 **1a** に変化することが分かった(図 2)。ガラス転移前後における二酸化炭素吸着特性変化を調べたが、残念ながら期待したような液体状態での吸着量増加は観測されなかった。一方で、アモルファス構造をもつ **1a** は他の多孔性物質と複合化することにより興味深いガス分離特性を示した。複合体 **1a@2** は **1c** と多孔性物質 **2** とを物理混合し、その後アニリングすることにより得られた。複合体 **1a@2** と **2** の化学的安定性について検討したところ、**2** は酸性水溶液処理によって構造が変化するのに対し、**1a@2** は酸性水溶液処理後も構造を維持することが分かった(図 3)。次に、ガス吸着特性について比較した。77K において **2** は窒素を吸着するが、複合体 **1a@2** はほとんど吸着しなかった(図 4)。一方、298K において水吸着挙動に大きな違いは見られなかった。195K における二酸化炭素及びエチレンの吸着挙動を比較したところ、**2** は二酸化炭素/エチレン吸着量比 1.8 であったのに対し、複合体 **1a@2** は二酸化炭素/エチレン吸着量比 4.3 を示し、二酸化炭素選択性が向上した(図 5)。以上の結果は、アモルファス物質の高い構造緻密性により、**1a** が欠陥構造(ピンホール)なく **2** の

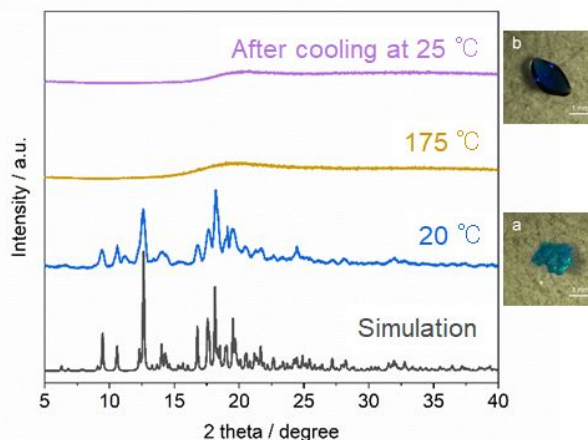


図 2. **1c** の温度可変粉末 X 線パターン。

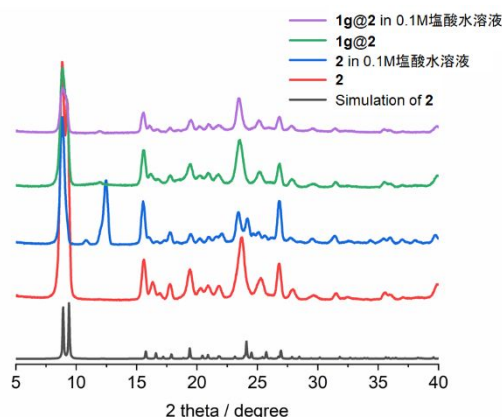


図 3. 塩酸水溶液処理前後における粉末 X 線回折パターン変化。

の結果は、アモルファス物質の高い構造緻密性により、**1a** が欠陥構造(ピンホール)なく **2** の

結晶表面全体に被覆されていることに由来すると考えられる。

以上、本研究では当初計画していた降温脱離型二酸化炭素吸収材料を見出すには至らなかったが、固液相転移を利用することで興味ある二酸化炭素分離特性を有するアモルファスイオン性物質を開発することに成功した。本成果は、二酸化炭素分離の高効率化を実現する上で重要な知見となりえる。

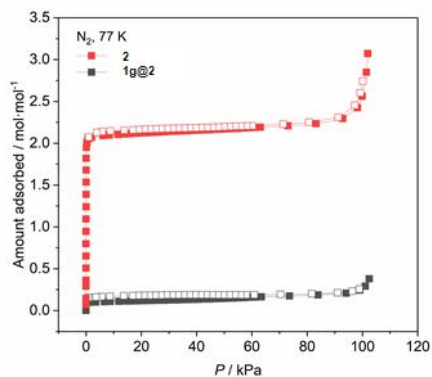


図 4 . 77K における窒素吸脱着等温線 (closed symbols : 吸着データ、open symbols : 脱着データ)

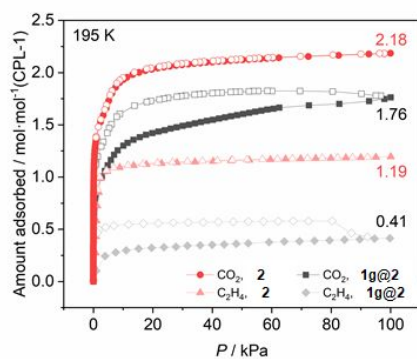


図 5 . 195K における二酸化炭素及びエチレン吸脱着等温線 (closed symbols : 吸着データ、open symbols : 脱着データ)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Pia Vervoorts, Andreas Schneemann, Inke Hante, Jenny Pirillo, Yuh Hijikata, Takashi Toyao, Kenichi Kon, Ken-ichi Shimizu, Takayoshi Nakamura, Shin-ichiro Noro* and Roland A. Fischer*	4. 巻 12
2. 論文標題 Coordinated Water as New Binding Sites for the Separation of Light Hydrocarbons in Metal-Organic Frameworks with Open Metal Sites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Mater. Interfaces	6. 最初と最後の頁 9448-9456
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmi.9b21261	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Shota Uchikawa, Ayumi Kawasaki, Norihisa Hoshino, Takashi Takeda, Shin-ichiro Noro,* Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura, Nozomi Sato, Ken Kokubo, Hidehiro Sakurai, and Tomoyuki Akutagawa*	4. 巻 123
2. 論文標題 Dielectric and Sorption Responses of Hydrogen-Bonding Network of Amorphous C60(OH)12 and C60(OH)36	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 23545-23553
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06951	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Masaru Kato, Marika Muto, Naohiro Matsubara, Yohei Uemura, Yuki Wakisaka, Tsubasa Yoneuchi, Daiju Matsumura, Tomoko Ishihara, Takashi Tokushima, Shin-ichiro Noro, Satoru Takakusagi, Kiyotaka Asakura, and Ichizo Yagi	4. 巻 1
2. 論文標題 Incorporation of Multinuclear Copper Active Sites into Nitrogen-Doped Graphene for Electrochemical Oxygen Reduction	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Appl. Energy Mater.	6. 最初と最後の頁 2358-2364
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.8b00491	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Misaki Shiga, Shota Kawaguchi, Masaru Fujibayashi, Sadafumi Nishihara, Katsuya Inoue, Tomoyuki Akutagawa, Shin-ichiro Noro, Takayoshi Nakamura, and Ryo Tsunashima	4. 巻 47
2. 論文標題 Chemo-chromism in an orthogonal dabco-based Co(II) network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Trans.	6. 最初と最後の頁 7656-7662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01220B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Xin Zheng, Masaru Kato, Yohei Uemura, Daiju Matsumura, Ichizo Yagi, Kiyonori Takahashi, Shin-ichiro Noro, and Takayoshi Nakamura	4. 巻 62
2. 論文標題 Composite with a Glassy Nonporous Coordination Polymer Enhances Gas Adsorption Selectivity	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorg. Chem.	6. 最初と最後の頁 1257-1263
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.2c04068	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 谷本憂太郎、野呂真一郎
2. 発表標題 環境汚染物質除去のためのアルギネートポリマー-MOF複合体の合成
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原田健杜、大関隆志、伊藤彰則、野呂真一郎
2. 発表標題 アルコキシ基を有する多孔性Zr錯体の合成と吸着特性
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 AnQi Wang, Kiyonori Takahashi, Ichiro Hisaki, Takayoshi Nakamura, Shin-ichiro Noro " Introduction of Hydroxy Groups into One-Dimensional Metal Complexes and Their Impact on Adsorption Properties
2. 発表標題 Introduction of Hydroxy Groups into One-Dimensional Metal Complexes and Their Impact on Adsorption Properties
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 杉浦みのり、高橋仁徳、久木一朗、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 室温低濃度二酸化炭素分離へ向けた柔軟性金属錯体の合成
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xin Zheng, Kiyonori Takahashi, Ichiro Hisaki, Takayoshi Nakamura, Shin-ichiro Noro "Effect of Uptake/Release of Coordinated Molecules on Gate-Opening Adsorption Behavior in Coordination Polymer
2. 発表標題 Effect of Uptake/Release of Coordinated Molecules on Gate-Opening Adsorption Behavior in Coordination Polymer
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 張忠、高橋仁徳、久木一朗、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 ピペラジンを含む金属錯体の合成と二酸化炭素吸着特性
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤彰則、大関隆志、高橋仁徳、久木一朗、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 Perfluoroalkyl基を有する多孔性Zr錯体固溶体のガス吸着特性
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 張雲雅、高橋仁徳、久木一朗、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 光反応性4-スチリルピリジン配位子を有するウェルナークラスレートの合成と性質
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 孟宇、鈴木和重、高橋仁徳、久木一朗、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 2-アミノピリミジン架橋一次元金属錯体の合成及び二酸化炭素吸着特性評価
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Xin Zheng, Kiyonori Takahashi, Takayoshi Nakamura, Shin-ichiro Noro
2. 発表標題 A series of copper coordination polymers constructed by bis(imidazole) ligands and bulky fluorinated anions: synthesis, structures, and physical properties
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kiyonori Takahashi, Norihisa Hoshino, Shin-ichiro Noro, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura
2. 発表標題 Crystal Structure, Gas Sorption and Dielectric Properties of One-Dimensional Copper(II) Coordination Polymer with 2-Thiophenecarboxylate Ligand
3. 学会等名 43th International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 張雲雅、高橋仁徳、中村貴義、野呂真一郎
2. 発表標題 4-スチリルピリジン配位子を有するウェルナー型錯体の合成と性質
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 伊藤彰則、大関隆志、野呂真一郎
2. 発表標題 Perfluoro基で修飾された多孔性Zr錯体の合成と特性評価
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2019年冬季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 高橋仁徳、白川祐基、星野哲久、野呂真一郎、芥川智行、中村貴義
2. 発表標題 Dibenzo[24]crown-8/1-ethyl-3-methylimidazolium超分子カチオンを導入した[Ni(dmit)2]アニオンラジカル塩の融解挙動と電気物性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 堀葵、久保和也、キム ユナ、森田朝子、友田千尋、角屋智史、野呂真一郎、玉置伸之、中村貴義、山田順一
2. 発表標題 ピリジンとジチオレン配位子誘導体からなる分極性非対称白金錯体のエレクトロクロミック特性
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤林将、高橋仁徳、野呂真一郎、中村貴義、網島亮
2. 発表標題 混合原子価ポリオキソメタレートが示す分子構造相転移における結晶溶媒の影響
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石ヶ森あずみ、和泉雅之、野呂真一郎、中村貴義、越智里香
2. 発表標題 糖脂質型両親媒性分子ライブラリの合成とその自己集合能の評価
3. 学会等名 2018年日本化学会中国四国支部大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石ヶ森あずみ、和泉雅之、高橋仁徳、野呂真一郎、中村貴義、越智里香
2. 発表標題 糖残基を有する双頭型両親媒性分子の合成とその集合能評価
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(2019)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 金属有機構造体を含有する複合材料及びそれを用いたガス分離材	発明者 野呂真一郎、鄭キン	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-145257	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------