

令和 3 年 6 月 22 日現在

機関番号：16101

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22233

研究課題名(和文)柔軟性分子ロータから組み上がる動的ナノ空間による二酸化炭素貯蔵

研究課題名(英文)Control of dynamics and storage of CO₂ in soft porous solids

研究代表者

犬飼 宗弘 (INUKAI, Munehiro)

徳島大学・大学院社会産業理工学研究部(理工学域)・講師

研究者番号：60537124

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多孔性配位高分子(PCP: Porous coordination polymer)に注目し、室温・空気雰囲気下で二酸化炭素(CO₂)を貯蔵できるナノ空間の創出を最終目的とし、その目的を達成するために、CO₂雰囲気下高分解能固体NMR装置やテラヘルツ分光装置の開発を行い、開発した装置を用いてPCPのCO₂貯蔵に関する知見の獲得を試みた。結果、(1)高圧ガス雰囲気下高分解能固体NMR装置の開発とCO₂のダイナミクスの解析、(2)多孔性配位高分子の配位ダイナミクスの解析、(3)電場印可下固体NMR装置の開発・測定を実施した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において開発したNMR装置により、多孔性配位高分子の運動とCO₂の運動の間に深い相関があることが明らかとなった。(1)で開発した装置は、吸着・貯蔵・分離中のCO₂の運動・位置の詳細を調べることが可能であり、CO₂の新たな分析方法として期待できる。また、(2)で実施した実験において発見した配位のダイナミクス(数十秒単位で金属と有機配位子の配位の入れ替え)は、新たなCO₂分離・貯蔵の方法として期待できる。

研究成果の概要(英文)：We focus on Porous coordination polymer (PCP) and develop high resolution solid-state NMR under CO₂ atmosphere to obtain the information of CO₂ storage in the PCPs under mild conditions. We investigated (1) probing dynamics of carbon dioxides in a porous coordination polymer under high pressure by high-resolution solid-state NMR, (2) CO₂ adsorption dynamics of a PCP studied by ¹⁹F ultra-fast MAS NMR, (3) ¹⁹F NMR under high electric field.

研究分野：配位高分子

キーワード：配位高分子 核磁気共鳴

1. 研究開始当初の背景

排出される二酸化炭素(CO₂)を高効率・低エネルギーで回収・貯蔵・輸送・再利用を可能とする機能性材料やシステムの開発は、環境・エネルギーに関する諸問題の解決に直結するため、極めて重要な研究課題の一つである。

金属イオンと有機配位子から組み上がる多孔性配位高分子(PCP: Porous coordination polymer)は、無数のナノ孔を有している結晶性固体であり、従来のポーラス材料であるゼオライトや活性炭にはない巨大な比表面積、設計性、多様性などの特徴がある。二酸化炭素、水素、メタン等のガス種に対して優れた分離・吸着能が報告されており、次世代の吸着・分離材料として期待されている。物理吸着による弱い相互作用によってCO₂を吸着しているため、低エネルギーでCO₂を回収できる。その反面、空気雰囲気のような低いCO₂圧環境下において、捕捉したCO₂を保持することは極めて困難である。

2. 研究の目的

本研究では、PCPに注目し、室温・空気雰囲気下でCO₂を貯蔵できるナノ空間の創出を最終目的とし、その目的を達成するために、CO₂雰囲気下高分解能固体NMR装置やテラヘルツ分光装置の開発を行い、開発した装置を用いてPCPのCO₂貯蔵に関する知見の獲得を試みた。

3. 研究の方法

本研究では、PCPの柔らかい結晶骨格が持つ熱振動(格子振動)と熱運動(分子の回転運動、ブラウン運動の一種)に注目し、物理吸着と立体障害を組み合わせた新たな吸着機構を創出することで、目的の達成を試みた。具体的に、熱振動・運動を有する配位子(柔軟性分子ロータと呼ぶ)の機械的な噛み合わせを利用した動的ナノ空間を構築することで、穏和な環境におけるCO₂の貯蔵を考案した。しかしながら、CO₂雰囲気下におけるPCPの熱振動、熱運動、およびCO₂の運動・位置に関する研究例がほぼ皆無である。そこで本研究では、それら計測方法の開発と応用に取り組んだ。PCPの合成は犬飼(研究代表者:徳島大学)、PCPのラマン・テラヘルツ測定は南川(研究分担者:徳島大学)、固体NMR測定は犬飼と野田(研究分担者:京都大学)が共同で取り組んだ。

4. 研究成果

(1) 高压ガス雰囲気下高分解能固体NMR装置の開発とCO₂のダイナミクスの解析^[1]

本研究課題の最終目標は、穏和な環境(常温常圧)でのCO₂貯蔵である。そのためには、低温、もしくは高压で大量に吸着させた後、配位子の回転をOFFにすることで、細孔内に固定することも考えられる。しかしながら、従来のMAS NMR試料管に高压ガスを封入することは困難であり、かつ高価なMAS NMR装置にダメージを与える危険性もあるため、高压ガス下でのPCPのMAS NMR解析例はこれまでになかった。

本研究では、ネジ機構とO-リングを3つ使用することにより、高压(3.5 MPa)に耐え、磁場強度7 T、10 kHzで回転が可能なNMR回転試料管を開発した(図1)。開発した高压ガスin-situ MAS NMR装置を用いて、高压CO₂(1 MPa)のMOF-74(Zn²⁺と2,5-dioxidoterephthalate(DOTP))から組み上がる八ニカム構造のMOFの局所構造の変化とCO₂の運動を明らかにした。吸着したCO₂は結晶内で約10⁻⁸ s、結晶間(粒子間)では約10⁻¹ sの速さで局所運動していることを明らかにした。また、細孔表面に残留していた溶媒の一部が吸着したCO₂と反応して、カルバメートを形成していることを示した。

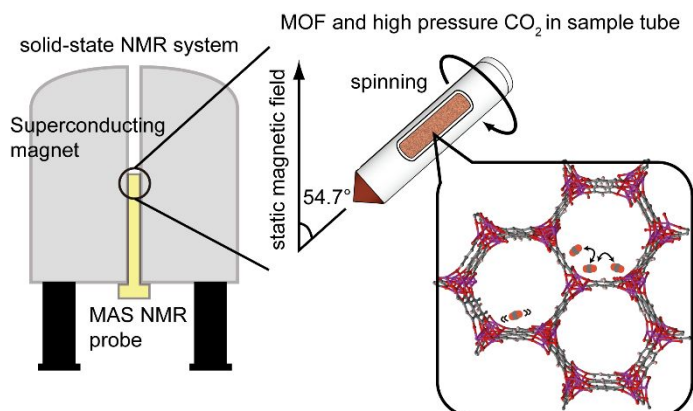


図1. 高压ガス雰囲気下のMAS NMR

(2)多孔性配位高分子の配位ダイナミクスの解析^[2]

熱運動性を有し、吸着挙動への影響が期待できる多孔性配位高分子として、SIFSIX に注目し、(1)で開発したガス雰囲気下高分解能 NMR を活用し、測定・解析を実施した。SIFSIX は、2 価の金属イオンとピラジン系の有機配位子から成る 2 次元格子状シートを SiF_6^{2-} アニオンが架橋した 3 次元構造を有し、高いガス吸着・分離能を示すことが知られている。金属イオンを Zn^{2+} 、ピラジンを有機配位子とする SIFSIX-3-Zn ($[\text{Zn}(\text{SiF}_6)(\text{pyrazine})_2]_n$) は、 CO_2/CH_4 や $\text{C}_2\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$ の分離・貯蔵の観点から、特に注目されている SIFSIX 系 MOF のひとつである。最近の研究では、DFT 計算や、 CO_2 吸着下での単結晶 XRD および MAS NMR により、F- CO_2 の強い相互作用が CO_2 の吸着や分離に効いている可能性が報告されている。より詳細な吸着・分離の機構の理解には、 CO_2 とピラジンとの相互作用や PCP 骨格のダイナミクスを固体 NMR で調べることが効果的と考えられるが、 ^1H および ^{19}F が多く存在する系であり強い双極子相互作用が存在するため、固体 NMR による解析の妨げとなることが予想される。そこで本研究では、超高速 MAS 法を用いることでこの問題を解決し、MOF 骨格のダイナミクスや CO_2 との相互作用を明らかにした。SIFSIX-3-Zn は先行研究の方法に従い合成し、70 °C で一晩真空乾燥を行った後、Ar 雰囲気下および CO_2 雰囲気下で MAS 試料管にパッキングした。測定は 14.1 T マグネットにおいて JEOL ECZ600R 分光計を使用し、1 mm MAS プローブを用いて ^{19}F 測定を、3.2 mm MAS プローブを用いて ^1H および ^{13}C 測定を行った。MAS 速度はそれぞれ 70 kHz、12 kHz とした。3.2 mm 試料管は気密性が保たれるよう自作したものを使用し、開発した専用のガス配管を用いて ^{13}C 濃縮 CO_2 を導入した。

図 2 に示す ^{19}F スペクトルには 2 つのメインピークと 2 つのマイナーピークが観測された。強度比や ^{19}F DQ-SQ 測定から、-152.2 ppm のピークを Zn に配位した ^{19}F (以降、 F_{Zn})、-132.2 ppm のピークを Zn に配位していない ^{19}F (以降、 F_{nc}) と帰属した。 CO_2 下では F_{nc} のピークが低周波側、 F_{Zn} が高周波側へシフトした。 CO_2 と強く相互作用すると考えにくい F_{Zn} の方が大きくピークシフトしたことから、 CO_2 の吸着によって特に c 軸方向のセルの長さが変化していると予想される。 ^{19}F の緩和時間 (Table 1) は CO_2 下においてどちらの ^{19}F も長くなっており、 SiF_6^{2-} アニオンに運動性があり、それが CO_2 との相互作用で低下していることが考えられる。

SiF_6^{2-} の運動性を詳細に調べるために ^{19}F 2 次元交換測定も行った。 F_{Zn} と F_{nc} の間の化学交換が起きていることを示すクロスピークが現れ、交換時間を長くするにつれてクロスピークが大きくなる様子が見られた。この結果は、 SiF_6^{2-} が 10^1 Hz オーダーの速度で 90 度回転していることを示唆しており、このような配位のダイナミクスをとらえたのは世界初である。 CO_2 雰囲気下では交換が遅くなる様子も観測され、更に低温での測定ではより交換が遅くなった。これより吸着によって SiF_6^{2-} の運動性が落ちること、また CO_2 吸着下であっても運動があることが示された。 ^{13}C NMR の結果より、 CO_2 は細孔内に強くトラップされていることが示唆されたが、この SiF_6^{2-} の運動によりトラップされた CO_2 の MOF 内部への拡散が可能となると考えられ、 CO_2 の貯蔵に関わる機能であると予想される。

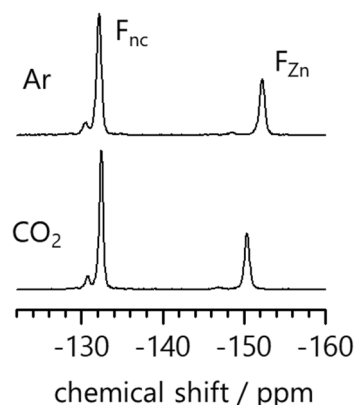


図 2. Ar および CO_2 雰囲気下の ^{19}F 1-pulse スペクトル。

(3)電場印可下固体 NMR 装置の開発・測定

本研究では、穏やかな環境下における CO_2 貯蔵を目指し、電場を用いて多孔性配位高分子の骨格運動を制御および観測することを目的とした。

これまでに、フッ素原子の高い電気陰性度を利用したブラウン運動の電場制御の報告例がある。PCP 試料に電場を印加しながら ^{19}F NMR 測定が可能な NMR プローブと電場制御システムを製作し、(2)で精査した SIFSIX-3-Zn と CID-F-Zn ($[\text{Zn}(5\text{-fluoro isophthalic acid})(\text{bipyridine})]_n$) の骨格運動の電場制御を試みた。本研究では、1.2 kV/cm 電場印加 / 電場なしの 2 条件で NMR 測定を行った。電場の有無による SIFSIX-3-Zn の ^{19}F NMR スペクトル形状の変化は確認されなかった。また電場応答が期待できる 5-fluoro isophthalic acid を結晶骨格に有する CID-F-Zn の ^{19}F NMR スペクトルも同様にペクトル形状の変化は確認されなかった。電場の強度不足によりブラウン運動が静止しなかったことが予想される。今後は、開発した NMR 装置に加え、電場印可下における X 線回折やテラヘルツ分光なども検討に入れながら、多種多様な柔軟性を有する多孔性配位高分子を対象に研究を進めていく。

文献

[1] Munehiro Inukai, Takuya Kurihara, Yasuto Noda, Weiming Jiang, Kiyonori Takegoshi, Naoki Ogiwara, Hiroshi Kitagawa, and Koichi Nakamura, "Probing dynamics of carbon dioxide in a metal-organic framework under high pressure by high-resolution solid-state NMR", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020, **22**, 14465-14470

[2] 栗原 拓也、犬飼 宗弘、西山 裕介、堀毛 悟史、水野 元博、「 ^{19}F 高速 MAS NMR を用いた金属-有機構造体の CO_2 吸着ダイナミクスの解析」、第 59 回 NMR 討論会、2020.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 犬飼宗弘	4. 巻 10
2. 論文標題 錯体結晶の固体NMR	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 BULLETIN OF THE NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SOCIETY OF JAPAN	6. 最初と最後の頁 108-111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Munehiro Inukai, Takuya Kurihara, Yasuto Noda, Weiming Jiang, Kiyonori Takegoshi, Naoki Ogiwara, Hiroshi Kitagawa, and Koichi Nakamura	4. 巻 22
2. 論文標題 Probing dynamics of carbon dioxides in a metal-organic framework under high pressure by high-resolution solid- state NMR	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Phys. Chem. Chem. Phys.	6. 最初と最後の頁 14465-14470
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d0cp01216e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 ゲスト分子吸着能を示すガラス状プロトン伝導性配位高分子
3. 学会等名 金沢固体NMRセミナー2019（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 ガラス状プロトン伝導性配位高分子の合成とNMR 解析
3. 学会等名 第66回 固体NMR・材料フォーラム（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 錯体結晶の固体NMR
3. 学会等名 第58回 NMR討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Munehiro Inukai, Yusuke Nishiyama, Susumu Kitagawa, Satoshi Horike
2. 発表標題 Glass-phase coordination polymer displaying proton conductivity and guest-accessible porosity
3. 学会等名 1st International symposium Hydrogenomics (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Munehiro Inukai, Takuya Kurihara, Yasuto Noda, Koichi Nakamura
2. 発表標題 Dynamics of carbon dioxides in a metal-organic framework under high pressure
3. 学会等名 EUROISMAR 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 犬飼宗弘
2. 発表標題 Rotation of pillar ligands of MOFs and solid-state NMR analyses
3. 学会等名 錯体化学会 第70回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔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
研究 分担者	野田 泰斗 (NODA Yasuto) (00631384)	京都大学・理学研究科・助教 (14301)	
研究 分担者	南川 丈夫 (MINAMIKAWA Takeo) (10637193)	徳島大学・ポストLEDフォトンクス研究所・准教授 (16101)	

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
---------	---------