

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620140

研究課題名(和文)二酸化炭素分子に対してゲート現象を示す新規物質の創製とその機構解明

研究課題名(英文) Synthesis of novel materials showing the gate phenomenon on CO<sub>2</sub> sorption and elucidation of its mechanism

研究代表者

加納 博文 (Kano, Hirofumi)

千葉大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60334166

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：構造が柔軟な層状配位高分子が、気体吸収においてゲート現象を示すことはこれまでの研究で明らかになっていたが、ゲート現象の起源、機構の詳細については不明であった。そこで、最もゲート現象を顕著に示すELM-11([Cu(ピピリジン)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>])のCO<sub>2</sub>吸収に伴う構造変化について、Cu<sup>2+</sup>の電子スピン共鳴および<sup>1</sup>H-NMRの緩和時間、赤外吸収の測定を行い、ゲート現象について総合的に考察した。また、配位高分子以外の無機化合物で気体分子の吸収におけるゲート現象を示す新規な物質として、酸化黒鉛系の層状化合物について検討し、水蒸気-CO<sub>2</sub>混合気体に対してゲート現象を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Mechanisms of gate phenomena, which elastic layer-structured MOFs (ELMs) show on gas sorption, were examined by measuring spectroscopic methods such as electron spin resonance, spin-lattice relaxation in <sup>1</sup>H-NMR, and IR absorption for ELM-11 ([Cu(bypiridine)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]) which shows a marked gate phenomenon on CO<sub>2</sub> sorption. The mechanism was suggested for the gate phenomenon from the results obtained by the spectroscopic methods: the gas adsorption on the external surface influences on the structure of ELM-11 and triggers the expansion of interlayer distance. Amine-modified graphite oxides (AGOs) were prepared as a new material showing a gate phenomenon, and examined by XRD, gas sorption, IR, TG measurements. A type of AGO was found to show a gate phenomenon on gas sorption for a mixed vapor of water and CO<sub>2</sub>, accompanied by an expansion of the interlayer distance.

研究分野：化学

キーワード：環境負荷低減物質 柔軟構造材料 配位高分子 酸化黒鉛

### 1. 研究開始当初の背景

細孔性配位高分子は、遷移金属、対イオン、有機リガンドが結合して、ナノスケールの細孔を内部に有する結晶であり、非常に高いポロシティを有する。これらナノ細孔には、蒸気分子は強く吸着する。このうち、水素結合や芳香族電子間の弱い相互作用を通じた結合が関与する場合は、それら結合の組み換えが容易に起こるために、構造柔軟性が現れる。特に金属と有機リガンド分子が強い結合で結ばれた2次元格子からなる層を形成し、層間を対イオンが弱い相互作用で支える2次元 Metal-Organic Framework (2D-MOF) が、蒸気など気体分子の濃度と温度に依存して、層間隔を拡張したり収縮したりして分子を取り込み、クラスレートを形成することが知られている。このような層間の拡張収縮を伴う気体分子の吸収・脱着現象をゲート現象と呼ぶ。このゲート現象を利用したCO<sub>2</sub>やメタンの選択的分離にも有望であることが示されている。しかしながらゲート現象の物理化学の本質の解明には至っていなかった。このようにゲート現象について総括的な理解ができておらず、特にダイナミクスについてはほとんど調べられていなかった。

### 2. 研究の目的

層状化合物において層間の相互作用が弱いために柔軟な構造を有する材料は、気体の吸収を相転移的に起こすために、非常に狭い気体の圧力(濃度)範囲で吸収と脱着を示し、これをゲート現象と呼んでいる。しかしながら、どのような物質がどんな分子に対してゲート現象を示すのか、またその挙動がどのような温度依存性を示すのかなど、ゲート現象を総括的に理解できていない。本研究では、実用的観点からも重要なゲート現象を示す固体物質の創製とゲート現象の解明を目的として、CO<sub>2</sub>分子に対してゲート現象を示す新たな物質の創製を進めるとともに、これまで知られているゲート現象を示す物質系におけるCO<sub>2</sub>吸収過程のダイナミクスを実験的に明らかにし、シミュレーションによる評価と合わせ、ゲート現象の本質を明らかにする。

### 3. 研究の方法

これまでにゲート現象を示す物質として知られている構造柔軟性層状MOF(ELM)の代表であるELM-11([Cu(bipyridine)<sub>2</sub>(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>])について、紫外可視(UV-VIS)反射スペクトルおよび蛍光スペクトル、赤外吸収(IR)スペクトル、赤外反射(IR-ATR)スペクトル、ラマンスペクトル、電子共鳴(ESR)スペクトル、核磁気共鳴(NMR)スペクトルのその場測定を行い、これらの方法からゲート現象をモニター可能なものを選定した。そのうち有効なESRスペクトルおよびIRスペクトル、NMRスペクトルについて、詳細に検討し、配位構造の変化や分子のダイナミクスの情報を得、ゲート現象の機構について考察した。層間隔の異なる

モデル配位高分子を用い、ゲート現象の層拡張に伴うエネルギーと気体分子の吸収に伴う安定化エネルギーを計算し、エネルギー的な側面からゲート現象を考察した。この考えをもとに、ELM-11が示すダブルゲート現象について考察した。

一方で、ELM物質以外の酸化黒鉛を調製し、異なるアミン系分子と炭酸ナトリウムや炭酸カリウムを層間に挿入したコンポジットを調製し、CO<sub>2</sub>吸収に伴う構造や組成の変化を調べ、ゲート現象を示す新規物質となるか検討した。

### 4. 研究成果

ELM-11の粉末試料を石英管に入れ373Kで前処理したのち温度一定条件下でCO<sub>2</sub>導入量を変え、293KにおいてCu<sup>2+</sup>の電子スピン共鳴スペクトルを測定した。Cu<sup>2+</sup>由来の特徴的なESRスペクトルが観測され、ELM-11のゲートオープン前後のスペクトル変化を解析した。ELM-11の配位子場は正八面体対称場ではなく、対称性の低い正方対称場である。ここで、正方対称な面(xy平面)と直交する方向をz軸、共鳴磁場をH<sub>//</sub>とHとし、それぞれg値(g<sub>//</sub>, g<sub>⊥</sub>)を求めるとg<sub>//</sub>>g<sub>⊥</sub>となった(下付文字//, ⊥はそれぞれz軸に平行、および垂直な方向を表す)。すなわちg<sub>⊥</sub>の強度はほとんど変化しなかったが、g<sub>//</sub>はゲートオープニングとともに小さくなった(Fig.1)。このようにゲート現象で層間が拡張し、Cu<sup>2+</sup>の配位構造が変わり、z方向の距離が変化するため、g<sub>//</sub>が減少したものと考えられる。またゲート現象前の圧力範囲において、g<sub>//</sub>が少し小さくなっていることがわかる。これは、層間が拡張する前に、Cu<sup>2+</sup>周りの局所環境のわずかな変化を示唆するものと考えられる。後述するように、ゲート現象が起こる前に、気体分子の外部表面への吸着などに起因するわずかな構造変化がこのような変化を誘

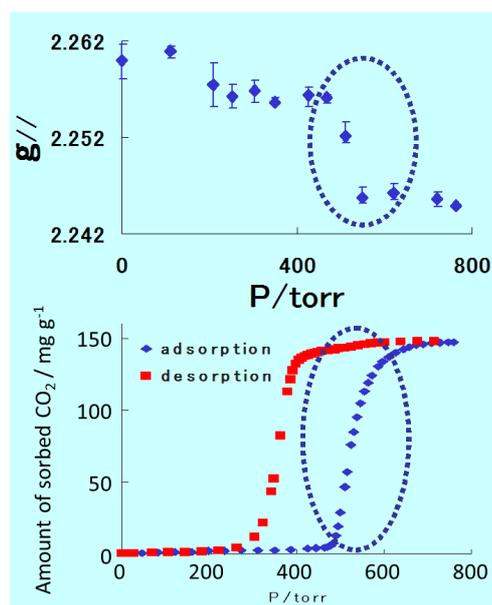


Fig.1 ESR から求めた  $g_{//}$  と 293 K における CO<sub>2</sub> 吸収等温線

起すると推定された。

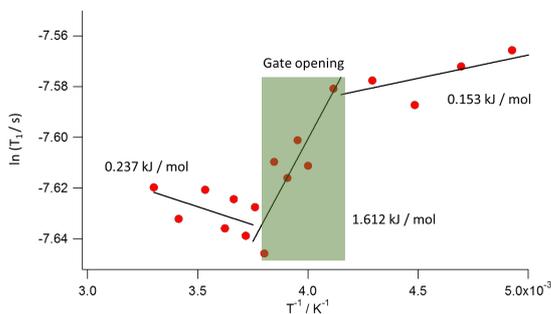


Fig.2 NMR から求めた  $\ln T_1$  と温度の逆数の関係

常磁性  $\text{Cu}^{2+}$  を含む ELM-11 の  $^1\text{H}$ -NMR スペクトルは測定困難であるが、スピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) はかろうじて意味ある測定ができることがわかった。上記と同様に粉末 ELM-11 を NMR 試料管に入れ、異なる量(圧力)の  $\text{CO}_2$  を入れ封じ、 $T_1$  測定をそれぞれ異なる温度で行い、ゲート現象に伴う  $T_1$  の変化を調べた。温度逆数に対する  $T_1$  の対数のプロットの傾きは、水素原子の運動の活性化エネルギーを与える。Fig.2 に示されるように高温(横軸  $T^{-1}$  の小さい領域)では層間が拡張前の水素原子の  $T_1$  の温度変化(活性化エネルギーに関係する量)は、温度が低くなって 250 K 付近 ( $4.0 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ) で大きく傾きを変化させた。さらに温度が下がるとまた、小さな傾きを与え、250 K 付近でゲート現象が起き、水素イオンのダイナミクスに変化が起きることを示した。これは、水素原子を有するピピリジン分子のダイナミクスに関連する変化であり、 $\text{CO}_2$  の吸収により結晶格子の中の分子のダイナミクスを示唆するデータとしてとらえることができた。 $\text{CO}_2$  の量を変化させた場合、異なる温度で同様の活性化エネルギーの変化が見られ、ゲート現象の起源となる分子のダイナミクスに関係づけられるパラメータの変化をモニターできた。

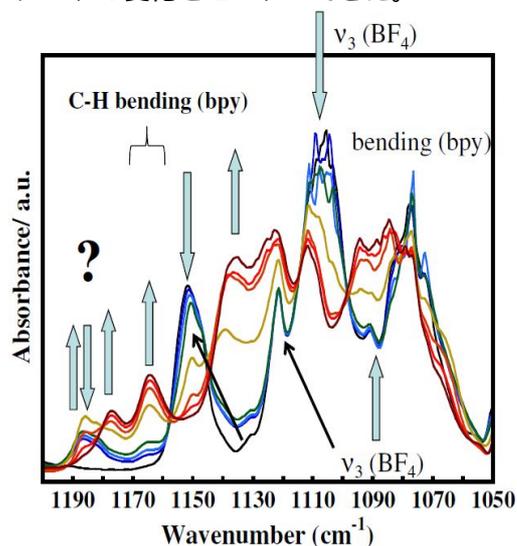


Fig.3 ELM-11 のゲート現象に伴う IR スペクトルの変化

以前の報告で 77 K における窒素の吸収に伴うゲート現象において、ゲート現象に伴いピピリジンや  $\text{BF}_4$  イオンに由来する IR 透過スペクトルが大きな変化を示すことがわかっていて (Fig.3) が、それらの変化を詳しく解析すると、ゲートが開く前からいくつかのピーク ( $1136, 1164, 1186 \text{ cm}^{-1}$ ) に変化が見られた。すなわち、ゲート現象では層間隔が大きく拡張するが、その前に外表面や層間入り口付近に気体分子が吸着する。このことが局所的な分子の歪みや振動運動の変化を誘起し、それがトリガーとなってある程度の気体分子吸着が起こると一気に構造変化を起こすものと考えてよい。

以上のように、X 線回折法でゲート現象の前後の構造は理解できているが、いくつかの分光測定法を合わせて解析することで、ダイナミックな観点からゲート現象の機構を理解できた。

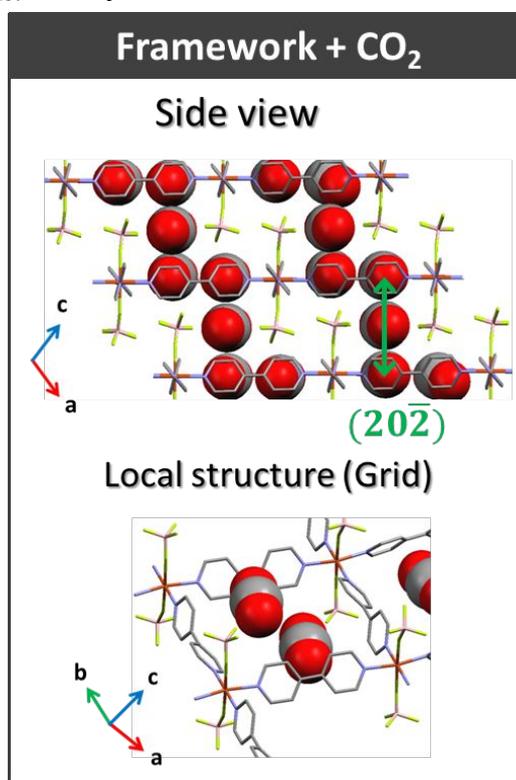


Fig.4 ELM-11 の 2 段階目のゲート現象後の結晶構造 ( $\text{CO}_2$  吸収後)

ELM-11 は、 $\text{CO}_2$  吸収に対してこれまで相対圧として 0.03 までしか詳しく検討されていなかったが、より高い相対圧 0.3 で二段階目の急激な  $\text{CO}_2$  吸収を示すことがわかっていて。そこで、195 K における  $\text{CO}_2$  の粉末 XRD 測定結果を解析することにより、1 段階目の層間隔拡張のさらに 2 倍の層間隔拡張を伴う構造変化により、2 倍の  $\text{CO}_2$  吸収を示すことを明らかにした (Fig.4)。この層間隔拡張は、もとの層間の 56% に及ぶ構造変化であり、気体分子の膨潤による層間拡張としては、異常なほど大きな構造変化であることがわかった。温度変化で得られた実験結果の熱力学的解析とシミュレーションの結果と合わせ、層

間隔を拡張するのに必要なエンタルピー変化として、 $10 \text{ kJ} (\text{mol} \cdot \text{CO}_2)^{-1}$  と見積もることができ、ゲート現象に対する熱力学データとして意義ある物性値を求めることができた。

また、酸化黒鉛 (GO) を調製し、3種類のアミン系分子 (モノエタノールアミン (MEA), 1,4-ジアミノブタン (DAB), N,N'-ビス(3-アミノプロピル)エチレンジアミン (EDA)) を層間に挿入したナノコンポジットを調製し、X線回折測定や IR 測定を行い、層間にアミン系分子が挿入したことを確認した。273 K における  $\text{CO}_2$  吸着等温線を測定した結果、 $\text{CO}_2$  の吸着性の向上はほとんど見られなかったが、水蒸気と  $\text{CO}_2$  の混合気体ではある程度の  $\text{CO}_2$  吸着が見られた。そこで特に EDA を挿入したナノコンポジット (AGO) について詳細に調べた。AGO の水蒸気存在下における  $\text{CO}_2$  吸着における層間距離の変化を調べた。Fig.5 に示すように乾燥状態で基底面間隔が 0.899 nm の AGO は水蒸気の導入で 1.02 nm まで拡張する。さらに  $\text{CO}_2$  の導入により 1.10 nm まで拡張 (7.8%の拡張) が観察された。また、再度真空にすると層間は元に戻るため、蒸気の圧力による可逆的な層間の拡張・収縮が起こることが確認された。このように蒸気による層状化合物の構造変化 (ゲート現象) を実証した。

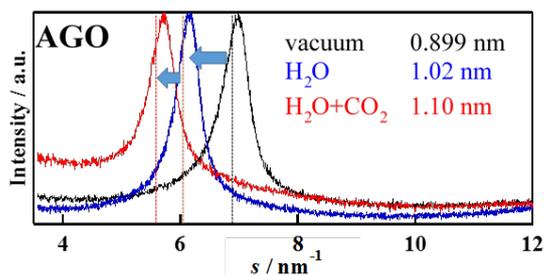


Fig.5 AGO の XRD パターン  
異なる雰囲気における層間隔の変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

- 1) K. Takenaka, T. Ohba, K. Takei, K. Akama, J. Silvestre-Albero, H. Kanoh, Effects of Hydrophobic Nanospaces on Structures of Lysozyme, *Ads. Sci. Technol.* 査読有, 33, 64-69, 2015. DOI: 10.1260/0263-6174.33.1.63
- 2) S. Inoue, K. Kiriya, Y. Hatanaka, H. Kanoh, Adsorption properties of an activated carbon for 18 cytokines and HMGB1 from inflammatory model plasma, *Colloid. Surface. B: Biointerface*, 査読有, 126, 58-62, 2015.
- 3) H.-S. Kil, T. Kim, K. Hara, K. Ideta, T. Ohba, H. Kanoh, I. Mochida, S.-H. Yoon, J. Miyawaki, Influence of surface functionalities on ethanol adsorption characteristics in activated

carbons for adsorption heat pumps, *Appl. Therm., Eng.*, 査読有, 72, 160-165, 2014. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.06.018

- 4) T. Ohba, Y. Ohyama, H. Kanoh, A new route to nanoscale ceramics in asymmetric reaction fields of carbon nanospaces, *RSC Advance*, 査読有, 4, 32647-32650, 2014. DOI: 10.1039/c4ra05311g
- 5) 加納博文, ナノ空間における分子やイオンの物性や反応に及ぼす制約効果, *触媒*, 査読有, 55, 340-345, 2013.
- 6) H. J. Jung, Y.-J. Kim, J. H. Han, M. Yudasaka, S. Iijima, H. Kanoh, Y. A. Kim, K. Kaneko, C.-M. Yang, Thermal-Treatment-Induced Enhancement in Effective Surface Area of Single-Walled Carbon Nanohorns for Supercapacitor Application, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117, 25877-25883, 2013. DOI: 10.1021/jp405839z
- 7) T. Ohba, S. Taira, K. Hata, H. Kanoh, Mechanism of Sequential Water Transportation by Water Loading and Release in Single-Walled Carbon Nanotubes, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 4, 1211-1215, 2013. DOI: 10.1021/jz400218s
- 8) 平成一, 山本翔太郎, 小島夏子, 加納博文, 大場友則, 極小カーボンナノチューブ中の水の構造の温度変化, *炭素*, 査読有, 2013, 195-100, 2013.
- 9) T. Ohba, A. Takase, Y. Ohyama, H. Kanoh, Grand Canonical Monte Carlo simulations of nitrogen adsorption on graphene materials with varying layer number, *Carbon*, 査読有, 40-46, 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2013.04.061>
- 10) T. Ohba and H. Kanoh, Energetic contribution to hydration shells in one-dimensional aqueous electrolyte solution by anomalous hydrogen bonds, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有, 15, 5658-5663, 2013. DOI: 10.1039/c3cp44671a
- 11) M. Fukano, T. Fujimori, J. Ségalini, E. Iwama, P.-J. Taberna, T. Iiyama, T. Ohba, H. Kanoh, Y. Gogotsi, P. Simon, K. Kaneko, Vertically Oriented Propylene Carbonate Molecules and Tetraethyl Ammonium Ions in Carbon Slit Pores, *J. Phys. Chem. C*, 査読有, 117, 5752-5757, 2013. DOI: [dx.doi.org/10.1021/jp311896q](http://dx.doi.org/10.1021/jp311896q)

〔学会発表〕(計 23 件)

- 1) 佐々木 学、大場 友則、加納 博文、アミン修飾された酸化黒鉛の二酸化炭素吸蔵特性と構造変化、日本化学会第95春季年会、2015年3月26日~29日、日本大学船橋キャンパス（千葉県船橋市）
- 2) 井上 寛、桐山健太郎、畑中美博、加納博文、活性炭のメソ孔へのサイトカイン、HMGB1の吸着特性、第41回炭素材料学会年会、2014年12月8日~10日、大野城まどかぴあ（福岡県大野城市）
- 3) 楊光、駱紅超、大場友則、加納博文、 $K_2CO_3$  ナノコンポジットの $CO_2$ 吸蔵反応、第28回日本吸着学会研究発表会、2014年10月23日~24日、北海道大学（札幌市）
- 4) 田中秀樹、平出翔太郎、近藤篤、渡邊哲、加納博文、金子克美、宮原稔、金属有機構造体 ELM-11 におけるゲート吸着挙動のモデリング、第28回日本吸着学会研究発表会、2014年10月23日~24日、北海道大学（札幌市）
- 5) 駱紅超、千應山英之、大場友則、加納博文、湿潤下における炭酸カリウムによる二酸化炭素吸蔵の反応機構、第28回日本吸着学会研究発表会、2014年10月23日~24日、北海道大学（札幌市）
- 6) 中村俊介・加納博文・大場友則、水溶性ナノカーボンとヨウ化物イオンとの相互作用、第17回ヨウ素学会シンポジウム、2014年9月19日、千葉大学（千葉市）
- 7) 加納博文、湿潤条件下における効率的二酸化炭素吸蔵分離材の開発、千葉エリア産学官連携オープンフォーラム 2014、2014年9月16日、千葉工業大学津田沼キャンパス（千葉県習志野市）
- 8) 奥野 貴久、テュルマー シュテファン、大場 友則、加納 博文、ナノ構造性シリコンの磁性、第65回コロイド及び界面化学討論会、2014年9月3日~5日、東京理科大学（東京都新宿区）
- 9) 大峽 和紀、上代 洋、大場 友則、加納 博文、構造柔軟性 MOF のゲート現象に及ぼす溶媒処理の効果、第65回コロイド及び界面化学討論会、2014年9月3日~5日、東京理科大学（東京都新宿区）
- 10) H. Luo, H. Chioyama, T. Ohba, H. Kanoh, Kinetics and Structural Changes in  $CO_2$  Sorption of  $Na_2CO_3$  and  $K_2CO_3$  under Moisture, Gordon Research Seminar, 2014年7月26日~27日、香港中国大学（中国 香港）
- 11) K. Takenaka, T. Ohba, K. Takei, K. Akama, J. Silvestre-Albero, H. Kanoh, Effects of Hydrophobic Nanospaces on Structures of Lysozyme, 10th International Symposium on the Characterization of Porous Solids (COPS-X), 2014年5月11日~14日、グラナダ国際会議場（スペイン グラナダ）
- 12) 高瀬 敦・加納博文・大場友則、窒素吸着のグラフェン層数依存性、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~3月30日、名古屋大学(名古屋市)
- 13) 大場友則・加納博文、ナノ空間中での著しい水和構造の発現、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~3月30日、名古屋大学(名古屋市)
- 14) 駱 紅超・千應山英之・大場友則、加納博文、炭酸カリウムの炭酸水素化反応に及ぼす二酸化炭素濃度の効果、日本化学会第94春季年会、2014年3月27日~3月30日、名古屋大学(名古屋市)
- 15) 小林義和、盧 明霞、大場友則、湯田坂雅子、飯島澄男、加納博文、炭素のナノ空間に制約されたイオン液体の特異性、第40回炭素材料学会年会、2013年12月3日~5日、京都教育会館（京都市）
- 16) 大場友則、高瀬 敦、大山裕樹、加納博文、カーボンナノ空間中のメタンの協同吸着機構、第40回炭素材料学会年会、2013年12月3日~5日、京都教育会館（京都市）
- 17) 高瀬 敦、加納博文、大場友則、カーボンナノ空間中超臨界メタン吸着促進機構の解明、第27回日本吸着学会研究発表会、2013年11月21日~22日、千葉大学（千葉市）
- 18) 大山裕樹、加納博文、大場友則、炭素ナノ空間を利用した特異構造を有するナノセラミックの創製、第7回分子科学討論会2013年9月24日~27日、京都テルサ（京都市）
- 19) 大場友則、加納博文、畠 賢治、1次元ナノ空間中の電解液構造の解明、第7回分子科学討論会、2013年9月24日~27日、京都テルサ（京都市）
- 20) 盧 明霞、大場友則、金子克美、畠 賢治、湯村守雄、飯島澄男、小松弘人、佐久間昭、加納博文、Electron Density Modification of Single Wall Carbon nanotubes by Liquid-Phase Molecular Adsorption of Hexaiodobenzene, 第16回ヨウ素学会シンポジウム、2013年9月18日、千葉大学（千葉市）
- 21) 市川真奈美、近藤 篤、上代 洋、野口浩志、大場友則、金子克美、加納博文、構造柔軟性MOFの二段階 $CO_2$ 吸収、第64回コロイド及び界面化学討論会、2013年9月18日~20日、名古屋工業大学(名古屋市)
- 22) Yoshikazu KOBAYASHI, Mingxia LU, Tomonori OHBA, and Hirofumi KANOH, Analysis of Adsorbed States

of an Ionic Liquid in Slit-shaped Carbon Nanopores by an IR measurement, 第 64 回コロイド及び界面化学討論会, 2013 年 9 月 18 日 ~ 20 日, 名古屋工業大学 (名古屋市)

- 23) H. Kanoh, M. Ichikawa, A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, T. Ohba, K. Kaneko, Double-step CO<sub>2</sub> Sorption of ELM-11, The 11th International Conference on Fundamental of Adsorption (FOA11), 2013 年 5 月 19 日 ~ 24 日, ハイアットリージェンシーホテル (米国ボルチモア)

〔図書〕(計 2 件)

- 1) 加納博文 監修, 吸着剤・吸着プロセスの開発動向 — エネルギー・環境問題解決のために —, シー・エム・シー出版, 257 頁, 2014
- 2) H. Kanoh and T. Konishi, Iodine Chemistry and Applications, Wiley, 636 頁 (9-23), 2014.

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 1 件)

名称: 二酸化炭素回収材、二酸化炭素回収材の生産方法及び二酸化炭素の回収方法

発明者: 加納博文、楊光、トルソンナシマ、駱紅超、テュルマーシュテファン、大場友則

権利者: 国立大学法人千葉大学

種類: 特許出願

番号: 特願 2014-212336

出願年月日: 2014 年 10 月 17 日

国内外の別: 国内

〔その他〕

<http://www.ccr.chiba-u.jp/search/detail/214.html?sess=16565-754598444-533812>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

加納 博文 (Hirofumi Kanoh)

千葉大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号: 6 0 3 3 4 1 6 6