

称号及び氏名 博士(理学) 芦谷 拓嵩

学位授与の日付 2023年3月31日

論文名 Studies on Static and Dynamic Structures of Porous Coordination  
Polymers during CO<sub>2</sub> Adsorption Process  
(CO<sub>2</sub>吸着過程における多孔性配位高分子の静的および動的なガス吸  
着構造の研究)

論文審査委員 主査 久保田 佳基  
副査 野口 悟  
副査 細越 裕子  
副査 石橋 広記

# 論文要旨

## Studies on Static and Dynamic Structures of Porous Coordination Polymers during CO<sub>2</sub> Adsorption Process

(CO<sub>2</sub> 吸着過程における多孔性配位高分子の静的および動的なガス吸着構造の研究)

理学系研究科 物理科学専攻  
芦谷 拓嵩

ガスはエネルギー源として、化学合成の材料として、また一方で温室効果の原因となり環境に影響を与えるものとして現代社会の様々な場面に関わる物質群の一つである。これらのガスを利用するための技術開発において多孔性材料は重要な位置を占める。その主要な材料としてゼオライトや活性炭などが長年研究されてきたが、近年新たな多孔性材料として多孔性配位高分子 (PCP: Porous Coordination Polymer) が注目されている。PCP は金属イオンと有機配位子の配位結合により形成される結晶物質であり、ガス分子と同程度のナノサイズの細孔を有するため高いガス吸着能を持つ。PCP は高い構造の規則性と柔軟性を有し、かつ設計性に優れた材料であり、ガスの貯蔵、ガスの分離・精製、触媒反応の場としての利用など幅広い応用が期待されている。ガス吸着現象と PCP の結晶構造は密接に関係しており、その吸着機構の全容を解明するためには PCP の骨格構造とガス分子の両方の詳細な構造情報が必要である。すなわち、ガス吸着前後の精密な結晶構造の解明はガス吸着機構の理解に繋がるだけでなく、新規 PCP の設計指針を与え得る重要な研究と考えられる。一方、PCP が骨格構造を柔軟に変形しながらガス分子を取り込む点は他の多孔性材料とは異なる大変重要な特徴である。したがって、ガス吸着前後の平衡状態における結晶構造だけでなく、ガス導入にตอบสนองしてガス吸着相へと相転移する間の非平衡状態における時間変化、すなわちガス吸着ダイナミクスに関する構造研究も重要である。このような研究は、ガス分子がどのように細孔表面と相互作用を開始するのか、またその後の細孔内への拡散に関する情報を提供すると期待される。これまでガス吸着ダイナミクスに関する研究はいくつか報告されているものの、ガス吸着過程の構造変化に着目した論文はほとんど見受けられない。

本研究では、CPL-1 と呼ばれる PCP の CO<sub>2</sub> 吸着に着目し、その飽和吸着状態およびそこに至るまでの相変化の過程を明らかにするために、放射光粉末 X 線回折測定を行った。得られた高精度粉末回折データを解析し、結晶構造および電子密度分布を可視化し、CO<sub>2</sub> 分子の配列および骨格構造との相互作用について論じた。また、サブ秒オーダーの時間分解放射光粉末 X 線回折測定により、CPL-1 の CO<sub>2</sub> 吸着過程における吸着相

の時間変化と構造変化の相関について論じた。

本論文は、全 5 章で構成される。

第 1 章では、多孔質材料のガス吸着現象について説明した後、PCP の特徴および典型的な結晶構造を紹介した。また、PCP の構造研究の重要性と現状、本研究における対象物質である CPL-1 に関する先行研究を紹介し、本研究の目的を述べた。

PCP は結晶物質であるため X 線回折法を用いれば、吸着されたガス分子まで含めた結晶構造解析が可能である。一般に合成直後の PCP は結晶性が高く、単結晶構造解析により構造決定が可能である。しかし、PCP が持つ構造柔軟性のために、ガス分子の吸脱着において単結晶が崩壊してしまうことは珍しくない。このような場合には、粉末法による結晶構造解析が必要であるが、PCP のように構造の自由度が多い物質の粉末結晶構造解析は一般的に難しい。そのため、最近の多くの研究論文では計算科学を駆使したガス吸着構造の推定が行われているが、理論計算には様々な仮定が必要であり、ガス吸着構造を実験的に解明することは依然として PCP の構造研究の課題である。

CPL-1 (Coordination Polymer 1 with pillared-layer structure) は 2 次元シート構造をピラジン分子が架橋した pillared-layer 型の PCP である。2002 年にその酸素吸着構造が放射光粉末 X 線回折法により解明され、その後 H<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>、Ar など様々なガス吸着構造が解明された。しかしながら、当時 CO<sub>2</sub> 吸着構造は解明されず、現在まで未解明である。また、これまでの CPL-1 の多数の回折実験の経験から、CO<sub>2</sub> は他のガスに比べて、吸着に伴う構造変化に要する時間が長いことが分かってきた。この結果は、PCP がガス分子を認識する過程や、その後の拡散過程に違いがあることを示唆しており、このようなガス吸着過程の違いを理解するためには、CO<sub>2</sub> 吸着過程に特有の挙動を把握することが重要である。本研究では、放射光粉末 X 線回折のガス吸着その場測定により、静的および動的なガス吸着構造解析を行い、CPL-1 の CO<sub>2</sub> 吸着現象と結晶構造変化の関係を明らかにすることを目的とした。

第 2 章では、実験方法および解析方法の概要について述べた。

第 3 章では、放射光粉末 X 線回折法のガス吸着その場測定による CPL-1 の CO<sub>2</sub> 吸着構造解析の結果について述べた。CPL-1 に吸着した CO<sub>2</sub> 分子はほぼ真横に平行に並んだ二量体を形成しながら、一次元細孔の方向に沿って整列していた。このような二量体の配列は、これまでに報告されている O<sub>2</sub> や N<sub>2</sub> などの棒状ガス分子の吸着構造と類似していた。一方、CO<sub>2</sub> 吸着は他のガスの吸着と比べて骨格構造の変化が大きく、細孔の窓の形状が平行四辺形から長方形に近づくように変化しながら、細孔サイズが大きくなっていることが分かった。これは、CO<sub>2</sub> 分子のファンデルワールス直径が他のガス分子と比べて大きく、取り込み時により大きく細孔を拡大する必要があるためと理解された。また、

CO<sub>2</sub> の飽和吸着構造において、CO<sub>2</sub> 分子間および CO<sub>2</sub> 分子と細孔表面はほとんど接触距離にあり、CO<sub>2</sub> 分子は細孔内のほとんどの隙間を埋めていた。等方性原子変位パラメータの観点からも、CO<sub>2</sub> 分子の位置は固定されており、細孔内でオーダーした構造をとっていることが分かった。

一方、CO<sub>2</sub> 分子は他のガス分子と比べて大きな電気四重極子モーメントを持っており、理論計算から予想される CO<sub>2</sub> 二量体の安定配列は互いに横にスライドした *Shifted-parallel* であり、2つの CO<sub>2</sub> 分子が真横に並ぶ配列は望ましくないと考えられる。この結果は、細孔表面から CO<sub>2</sub> 分子への強い相互作用を示唆している。次に CO<sub>2</sub> 分子と細孔表面の静電的相互作用を調べるために、実験データに基づいた静電ポテンシャル解析を行った。細孔表面に位置するピラジン分子およびカルボン酸にはそれぞれ正と負の電荷の偏りが観測された。CO<sub>2</sub> 分子内にも電荷の偏りが観測され、CO<sub>2</sub> 分子と細孔表面の間に静電的な相互作用の存在が示唆された。吸着した CO<sub>2</sub> 分子と細孔表面との主な相互作用はファンデルワールス相互作用であるが、それに加えて CO<sub>2</sub> 分子の電気四重極子モーメント相互作用と細孔表面からの静電的相互作用が摂動的に働き、これらの相互作用のバランスによって CO<sub>2</sub> 分子の配列が実現していると考えられる。

第 4 章では、サブ秒オーダーの時間分解放射光粉末 X 線回折法のガス吸着その場測定により、CPL-1 の CO<sub>2</sub> 吸着現象と結晶構造変化の相関について述べた。回折データのピークシフトや強度の変化から、参照試料として測定した Ar 吸着では、ガス導入後約 5 秒のうちに *degas* 相から吸着相単相への速やかな相変化が観測された。一方、CO<sub>2</sub> 吸着ではガス導入後直ちに吸着相が現れたが、単相にはならず、*degas* 相と吸着相の二相混合状態のままゆっくり進行することが分かった。CO<sub>2</sub> 吸着は約 30 秒後に 80% の吸着が完了したが、その後も変化は続き、飽和吸着まで 400 秒以上を要した。

時間分解回折データから得られた吸着相の時間発展を Avrami の式を用いて解析したところ、CO<sub>2</sub> 吸着の初期過程で 2 段階の吸着過程の存在が示唆された。このことから CO<sub>2</sub> 吸着初期過程には何らかのエネルギー障壁が存在し、それは骨格構造の変化に関係していると考えられた。そこで、*degas* 構造と CO<sub>2</sub> および Ar 吸着構造を比較し、ガス吸着過程の格子変化からガス吸着過程の相変化について議論した。Ar 吸着における骨格構造の変化はあまり大きくないことが分かった。一方、CO<sub>2</sub> 吸着構造は *degas* 構造から大きく変化しており、特にピラーリガンドが互いに離れる方向に細孔が変形していることが分かった。このとき、細孔窓の形は平行四辺形から長方形に近づくように変化し、細孔の空間を拡げていると考えられた。以上のことから、CO<sub>2</sub> 分子が細孔内へ取り込まれる際には細孔の形を大きく変化させる必要があると推定され、これが吸着初期過程のエネルギー障壁の要因となっていると考えられる。吸着相の相分率がゆっくりと変化し続ける 2 段階目の過程は、CO<sub>2</sub> 分子が細孔形状を少しずつ押し広げながら拡散し、最終的な飽和吸着相の分子配列に至る過程と考えられた。この非常に遅い変化は、CO<sub>2</sub> 分子

が細孔内に拡散する際の分子配向と最終的な安定配列が異なっている可能性を示唆している。

第 5 章では、本研究の総括を行った。放射光粉末 X 線回折法のガス吸着その場測定により、CPL-1 の CO<sub>2</sub> の飽和吸着構造を解明した。構造精密化により得られた結晶構造、電子密度分布、静電ポテンシャルから CO<sub>2</sub> 分子の配列と細孔表面との相互作用について論じた。また、サブ秒オーダーの時間分解回折データから、CPL-1 の CO<sub>2</sub> 吸着過程における相変化と骨格構造の変化を同時に追跡することに成功した。静的構造と動的構造変化の両方の観点から CPL-1 における CO<sub>2</sub> 吸着特有の 2 段階の吸着挙動について論じた。

本研究の結果は、PCP におけるガス吸着現象の理解に新たな情報を与えた。degas 状態や飽和吸着状態のような静的な構造と、吸着過程の動的な構造の両方の知見を得ることにより、ガス分子が PCP に取り込まれる過程をより詳しく推察することができた。今後、個々の時間分解回折データの精密結晶構造解析や計算科学の活用など多角的な調査を行うことができれば、PCP におけるガス吸着現象の理解が深まるとともに、より緻密な骨格構造の設計が可能となり、効率的な吸着システムを持つ新規機能性 PCP の開発に貢献することが期待される。

## 発表論文

- [1] “Time-resolved *in-situ* X-ray diffraction and crystal structure analysis of porous coordination polymer CPL-1 in CO<sub>2</sub> adsorption”, Hiroataka Ashitani, Shogo Kawaguchi, Hiromichi Furukawa, Hiroki Ishibashi, Ken-ichi Otake, Susumu Kitagawa, Yoshiki Kubota, *Journal of Solid State Chemistry*, **319**, 123796 [7 pages] (2023).

## 学位論文審査結果の要旨

学位論文提出者氏名： 芦谷 拓嵩

学位論文題目：

Studies on Static and Dynamic Structures of Porous Coordination Polymers during CO<sub>2</sub>  
Adsorption Process

(CO<sub>2</sub>吸着過程における多孔性配位高分子の静的および動的なガス吸着構造の研究)

ゼオライトや活性炭などの多孔質材料はガス利用技術において主要な材料として長年研究されてきたが、近年新たな多孔質材料として多孔性配位高分子（PCP: Porous Coordination Polymer）が注目されている。PCPはその結晶構造内にガス分子と同程度の大きさの細孔を持ち、優れたガス吸着特性を示すため、ガスの貯蔵や分離を始め幅広い応用が期待されている。PCPは骨格構造を柔軟に変形しながらガス分子を取り込む点に特徴がある。したがって、PCPのガス吸着現象の理解には、ガス吸着前後の結晶構造の解明だけでなく、ガス吸着過程のダイナミクスに関する研究も重要である。

申請者は、CPL-1と呼ばれるPCPのCO<sub>2</sub>吸着に着目し、飽和吸着状態および吸着過程における相分率の時間変化と構造変化の相関を明らかにすることを目的として、サブ秒オーダーの時間分解測定を含めた放射光粉末X線回折実験と結晶構造解析を行った。

CPL-1のCO<sub>2</sub>飽和吸着構造において、CO<sub>2</sub>分子はほぼ真横に平行に並び、一次元細孔に沿って整列していることが分かった。静電ポテンシャル解析により、細孔表面のピラジンやカルボン酸とCO<sub>2</sub>との静電的相互作用が示唆された。細孔表面の周期的な吸着ポテンシャルに加え、CO<sub>2</sub>分子の四重極子モーメント相互作用、静電的相互作用、これらのバランスによりこの配列が実現していると考えられた。また、CO<sub>2</sub>吸着では飽和吸着に達するまでの時間が極端に長いことが分かった。サブ秒オーダーの時間分解回折測定により、CO<sub>2</sub>吸着過程における相分率の変化と骨格構造の変化を同時に追跡することに成功した。吸着相の相分率の時間発展を動力学モデルにより解析したところ、CO<sub>2</sub>吸着が2段階で起こっていることが示唆された。また、格子定数の時間変化には異方性が観測され、細孔形状の変化の考察から、1段階目の過程は、CO<sub>2</sub>分子取り込みの際の骨格構造の変形に対応し、ゆっくり変化が続く2段階目の過程は、CO<sub>2</sub>分子が細孔を少しずつ押し広げながら拡散し、最終的な飽和吸着相の分子配列に至る過程と解釈された。

以上のように、放射光粉末回折のガス吸着その場測定と静的および動的な結晶構造解析によりCPL-1におけるCO<sub>2</sub>吸着特有の挙動を解明した本研究の成果は高く評価でき、本委員会は本論文を学位論文として十分な内容を有しているものと判断した。

主査 久保田 佳基  
野口 悟  
細越 裕子  
石橋 広記