

二酸化炭素を選択的に吸着する柔軟性銅金属錯体の合成

北海道大学 電子科学研究所 助教 野呂 真一郎



1. はじめに

二酸化炭素は、人為起源の温室効果ガスのなかで最も影響度の大きなガスであり、その排出抑制に関する様々な取り組みが世界中で行われている。二酸化炭素の排出量が最も多いエネルギープラントの分野では、二酸化炭素を排出しないクリーンな新エネルギーに関する技術開発が活発に行われているが、これらの新エネルギーが実社会に普及するまでには時間を要する。よって、二酸化炭素の分離・回収・変換における高効率化、低コスト化は当面の技術として必要とされている。二酸化炭素の分離技術として、化学吸収法、吸着法、膜分離法が知られている。しかしながら、現在使用されている化学吸収法や吸着法では再生プロセスにおけるエネルギーコストが高く、膜分離法では透過速度や選択性を向上させる必要があるため更なる技術開発が求められている。本研究では、吸着法における選択性の向上・高効率化・低コスト化を目指した新規吸着材料の開発を行った。

2. 柔軟性銅金属錯体の合成と構造

これまで吸着法に用いられてきたゼオライトは顕在的細孔を持っている(図1)。顕在的細孔とは、外部環境によらず常に一定のサイズ・形状を保持する強固な細孔のことである。このような顕在的細孔のサイズを分離するガス(二酸化炭素)のサイズと同程度にすると、よりサイズの大きなガス(窒素、酸素など)の細孔内部への吸着を抑制することができる。これは分子ふるい効果と呼ばれている。しかしながら、顕在的細孔を利用した分子ふるい効果の欠点として以下の3点が挙げられる。

- (1) 二酸化炭素よりもサイズの小さなガス(水、水素)の分離が困難(低選択性)
- (2) 細孔のサイズを大きくすることができないため、飽和吸着量の増加が困難(低効率)
- (3) 二酸化炭素と細孔壁面との相互作用が強いため、脱着時に高真空下条件が必要(高コスト)

このような問題を克服するため、近年我々は潜在的細孔をもった柔軟性金属錯体に着目している。金属錯体とは、金属イオンと有機架橋配位子から構築される高分子物質

であり、構造の設計性・均一性・多様性に富んでいることから、近年多孔性材料として注目されている。¹⁾ これまでは、ゼオライトと同様に顕在的細孔を持った多孔性金属錯体が主に合成されてきたが、最近では潜在的細孔を持った柔軟性金属錯体がガス分離材料として利用可能であることが明らかとなってきた。潜在的細孔は、図1のように初期状態(ガス脱離状態)ではガス分子を吸着することができないが、ある一定以上の圧力になると細孔構造を形成しながらガス分子を吸着する柔軟な細孔のことである。吸着が開始する圧力(閾値圧)は、ガス分子や骨格中の官能基の種類に依存することから、二酸化炭素のみを選択的に吸着できる柔軟性多孔体の合成が可能となる(高選択性)。また、細孔のサイズを二酸化炭素と同程度にする必要が無い場合、飽和吸着量を増加させることができる(高効率)。更に、閾値圧を大気圧付近に制御することにより、低真空下における吸脱着が期待できる(低コスト)。

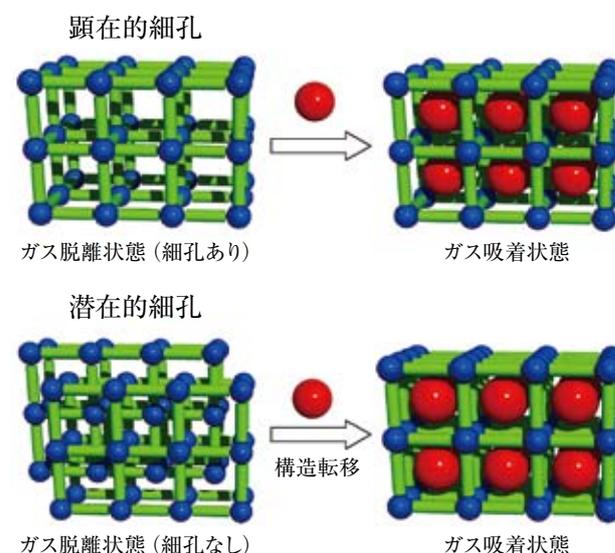


図1 顕在的細孔と潜在的細孔

我々は、2006年に図2に示した1次元銅金属錯体 $1 [Cu (PF_6)_2 (bpetha)_2]_n (PF_6^- = \text{ヘキサフルオロリン酸アニオン, bpetha} = 1,2\text{-ビス(4-ピリジル)エタン})$ が二酸化炭素を高選択的に吸着することを偶然に発見した。^{2,3)} 錯体1は、bpetha配位子によって連結された1次元2重鎖構造を形成しており、銅カチオンのアキシャル位には

PF₆⁻アニオンが弱く配位していた。錯体1は微結晶であるため、単結晶試料によるX線回折(XRD)測定を用いた詳細な構造解析を行うことができなかった。しかしながら、1次元鎖構造を持つ金属錯体が顕在的細孔を有することはこれまでほとんど無く、我々は錯体1も1次元鎖同士が密にパッキングした非多孔体であると推測した。

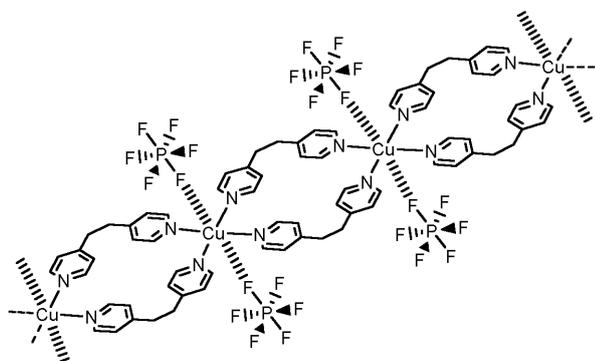


図2 錯体1の構造

3. 吸着特性

細孔の有無を確認するために、77Kにおける窒素吸着測定を行った。窒素吸着等温線はタイプII型の曲線を示し、Brunauer-Emmett-Teller (BET) 式によって求めた比表面積値は15 m²・g⁻¹であった。よって、錯体1は窒素に対して非多孔体として振舞うことが明らかとなった。一方で、195Kにおける二酸化炭素吸着測定を行ったところ、三段階のステップを伴う興味ある吸着等温線を示した(図3)。吸脱着等温線がヒステリシスを伴うこと、及び二酸化炭素吸着時における錯体1のXRDパターンが真空下のXRDパターンと異なったことから、錯体1はある閾値圧を境にして構造転移を伴いながら二酸化炭素を吸着することができる潜在的細孔を持っていることが示唆された。また、ラングミュア式により錯体1の比表面積値を求めたところ、882 m²・g⁻¹と見積もられた。この値は、最も高い比表面積値を持つゼオライト(904 m²・g⁻¹)と同程度であり、⁴⁾また過去に報告されている1次元金属錯体よりも高かった。⁵⁾この結果は顕在的細孔の欠点(2)の改善が可能であることを示唆している。次に、この錯体1がどのような吸着選択性を示すのかに興味を持ち、同温度下における様々なガスの吸着測定を行った。その結果、アセチレンに対しては潜在的細孔特性を示したが、窒素・酸素・水素・一酸化炭素に対しては非多孔体として振舞い、高選択的に特定のガスのみを吸着できることが分かった。特に、水素はそのサイズ(kinetic diameter: 2.89 Å)が二酸化炭素のサイズ(kinetic diameter: 3.3 Å)よりも小さいにもかかわらず、錯体1に全く吸着されなかった。このような選択性は、潜在的細孔を持った材料独特の機能であり、より高選択的なガス分離(すなわち顕在的細孔の欠点(1)を克服)が期待できる。

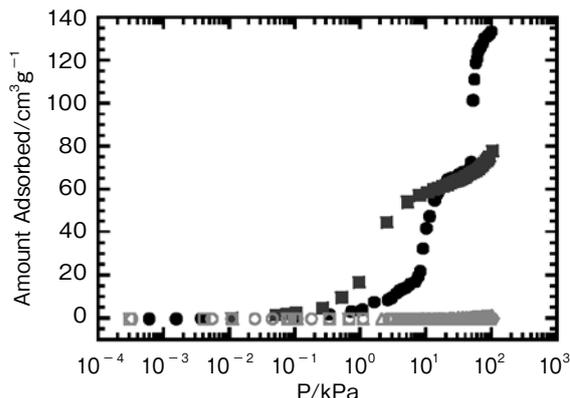


図3 錯体1の195Kにおける吸着等温線(●:二酸化炭素、■:アセチレン、○:窒素、□:酸素、◇:水素、△:一酸化炭素)

4. 二酸化炭素吸着サイトの同定と選択性の解明

錯体1が示した吸着選択性を解明するために、二酸化炭素の吸着サイトの同定を試みた。錯体1の構造を眺めたとき、最も強くガスが吸着するサイトはPF₆⁻アニオンの表面であると考えられる。なぜなら、銅カチオンとPF₆⁻アニオンの結合距離はヤーンテラー効果により通常の配位結合と比べ長くなり、それによって局所的な分極構造が形成されるからである。そこでまず、分極構造の形成を確認するために錯体1と同様の配位構造を有するモデル錯体2 [Cu(PF₆)₂(4-mepy)₄] (4-mepy = 4-メチルピリジン)の合成とその結晶構造解析を行った。図4に、錯体2の銅カチオン周りの構造を示す。銅カチオンのエクアトリアル位には4-mepy配位子が配位しており、アキシャル位にはPF₆⁻アニオンが配位していた。アキシャル結合距離(2.48~2.63 Å)はヤーンテラー効果によりエクアトリアル結合距離(2.00~2.02 Å)よりもおよそ1.25倍長くなっていた。反射スペクトルの測定結果から、錯体1と錯体2は同様の配位環境を有していることを確認した。そこで、錯体2の結晶構造データを用いて分子軌道計算により電荷分布を計算したところ、電気陰性度の最も大きなフッ素原子上にマイナスの電荷が多く蓄積している(すなわち電子過剰)ことが明らかとなり、我々の予想したとおり銅カチオンとPF₆⁻アニオンの弱配位結合が分極構造を持つことを確認することができた。

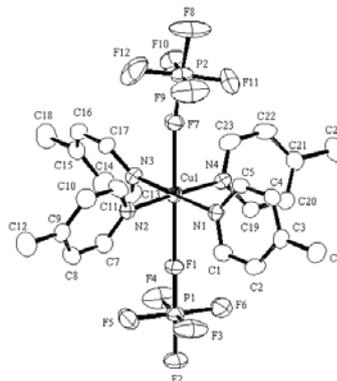


図4 錯体2の構造(水素原子は省略)

次に、錯体1の二酸化炭素吸着サイトが本当にPF₆⁻アニオン表面であるかどうかを確かめるために、ガスフロー下における錯体1の赤外(IR)スペクトルを測定した。二酸化炭素フロー下、200 KにおけるIRスペクトルは、2274 cm⁻¹に弱い吸収バンドを示した。窒素フロー下、200 KにおけるIRスペクトルにおいてこの弱いバンドが観測されなかったことから、このバンドは吸着二酸化炭素由来であると考えられる。過去の文献値から、このバンドは¹³CO₂のν₃バンドであることが明らかとなった。このバンドの位置は、純粋なガス及び固体状態において観測される位置(2284.5cm⁻¹及び2282cm⁻¹)よりも低波数シフトしていた。一般に、二酸化炭素が電子アクセプターとして働いている場合、¹³CO₂のν₃バンドは低波数シフトすることが知られている。よって、吸着二酸化炭素は電子アクセプターとして錯体1と相互作用していることが分かった。ここで、再度錯体1の結晶構造を眺めてみると、最も電子過剰な部位はPF₆⁻アニオン表面である。従って、吸着二酸化炭素はPF₆⁻アニオン表面と電荷移動相互作用していると考えられるのが妥当である。PF₆⁻アニオンが電子ドナーとして寄与していることは非常に興味深い。PF₆⁻アニオンの電子ドナー性は非常に弱く(電子ドナー性がほとんど無いテトラフェニルボレートアニオンと同程度)、⁶⁾電子ドナーとして働いている例は我々の知る限りほとんど無い。このようなPF₆⁻アニオンの電子ドナー性の発現は、吸着二酸化炭素が錯体1の潜在的細孔内で強く束縛され、それによって細孔壁面に存在するPF₆⁻アニオンと強く相互作用した結果であると考えている。

電子アクセプターである二酸化炭素が電子ドナーであるPF₆⁻アニオンと電荷移動相互作用しているという結果は、錯体1が示す吸着選択性をよく反映している。窒素・酸素・水素・一酸化炭素は電子アクセプター性を示さないのに対し、アセチレンは末端水素を介した電子アクセプター性を持つ。したがって、錯体1はPF₆⁻アニオンを介して電子アクセプター性を有するガス分子を選択的に識別していることが明らかとなった。

5. 分極構造の制御

二酸化炭素の分離材料として利用するためには、室温付近における吸着特性が重要となる。錯体1において、298 Kにおける二酸化炭素吸着測定を行った(図5)。その結果、錯体1は1.8 MPaを閾値圧として195 Kの時と同様に構造転位を伴う二酸化炭素吸着を示した。この閾値圧の値は、実際の混合ガス下における二酸化炭素の分離を考えるとより低圧側にシフトされる必要がある。錯体1のように潜在的細孔を有する多孔体の場合、閾値圧の位置は(1)骨格(ホスト)とガス分子(ゲスト)との間の相互作用、および(2)ホストとホストとの間の相互作用の大きさに依存する。先ほど述べたように、錯体1において二酸化炭素は分極構造を形成するPF₆⁻アニオンと相互作用し

ている。また、分極構造は1次元骨格間の相互作用に大きく寄与している。従って、分極構造を形成しているアニオン分子を置換すれば閾値圧が変化するはずであると考え、錯体1のアニオン分子の部分置換を試みた。

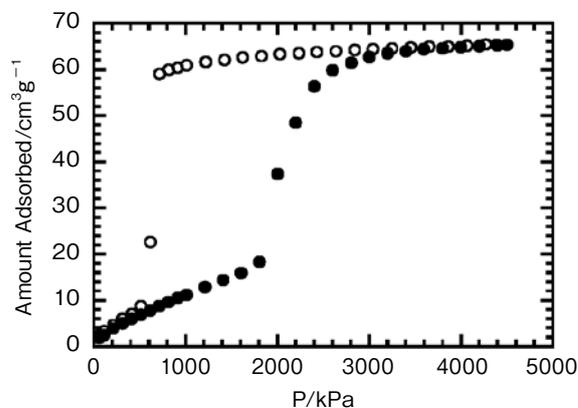


図5 錯体1の298Kにおける二酸化炭素吸脱着等温線(●:吸着、○:脱着)

アニオン分子が部分置換された錯体3 [Cu(PF₆)_{1.4}(BF₄)_{0.6}(bpeha)₂]_nは、PF₆⁻アニオンとBF₄⁻アニオンを1次元骨格中に共存させている。BF₄⁻アニオンはPF₆⁻アニオンよりも電子ドナー性が強く、銅カチオンと強く相互作用している。また、電気陰性度の最も大きなフッ素の数も少なくなっていることから、錯体3の1次元骨格中に存在する分極の大きさは錯体1に比べて減少すると考えられる。錯体3の195Kにおける二酸化炭素吸着測定を行ったところ(図6)、1段階目と2段階目の閾値圧が錯体1に比べて低圧側にシフトすることが明らかとなった。また、77Kにおける窒素吸着測定を行ったところ、錯体1と同様に錯体3も窒素に対して潜在的細孔特性を示さなかった(比表面積値: 6 m²·g⁻¹)。錯体3は錯体1に比べて飽和吸着量が減少してしましたが、今後アニオン分子や有機配位子を部分置換して分極の大きさ・密度を制御することによって、目的のガス分子(二酸化炭素)に対する飽和吸着量や閾値圧の改善が可能であることが本研究から明らかとなった。

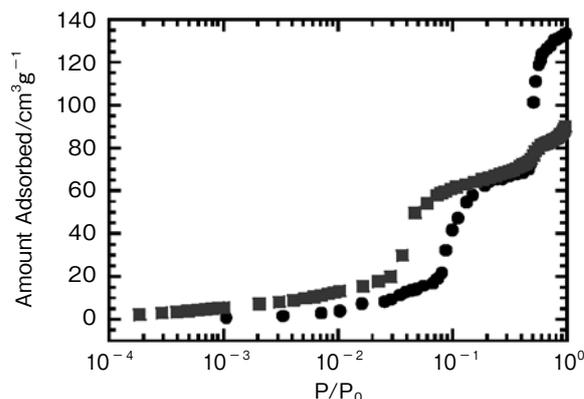


図6 錯体1(●)と3(■)の195Kにおける二酸化炭素吸着等温線

6. まとめと今後の展開

本研究では、分極構造を有する1次元銅金属錯体1が二酸化炭素を高選択的にかつ大量に吸着することを明らかにした。二酸化炭素分離材料として使用するためには、より詳細な吸着特性の検討(水への親和性、混合ガス吸着、吸着速度、耐久性など)が必要となるが、本研究で用いた分極構造を有する低次元銅金属錯体は従来の二酸化炭素分離吸着材料であるゼオライトを凌駕する特性を発現すると期待される。

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の2007年度の研究助成対象となられた先生方に助成研究の成果について寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(ENEOS Technical Review 編集事務局)

— 参考文献 —

- 1) (a) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro; *Angew. Chem., Int. Ed.*, 43, 2334 (2004); (b) S. Noro, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura, *Prog. Polym. Sci.*, 34, 240 (2009); (c) O. M. Yaghi, M. O'Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature*, 423, 705 (2003); (d) G. Férey, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 191 (2008) .
- 2) S. Noro, S. Horike, D. Tanaka, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, 45, 9290 (2006) .
- 3) S. Noro, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, S. Kitagawa, S. Takeda, K. Uemura, H. Kita, T. Akutagawa, T. Nakamura; *Chem. Mater.*, 21, 3346 (2009) .
- 4) A. W. Chester, P. Clement, S. Han, U.S. Patent Appl. 2000/6136291A (2006) .
- 5) S. Takamizawa, T. Hiroki, E. Nakata, K. Mochizuki, W. Mori, *Chem. Lett.*, 1208 (2002) .
- 6) S. Noro, N. Yanai, S. Kitagawa, T. Akutagawa, T. Nakamura; *Inorg. Chem.*, 47, 7360 (2008) .