

# 多孔性配位高分子の規則性ナノ空間に

## 取り込まれた水素の物性解明

徳島大学大学院ソシオテクノサイエンス研究部

犬飼 宗弘

### 要旨

近年、ガスの貯蔵及び分離材料として金属イオンと有機配位子から構成される多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)が注目されている。実用化に向けて優れた水素貯蔵能を示す PCP を設計する上で、これまで行われてきた体系的な合成に加えて細孔内部に取り込まれたガス分子の物性解析が重要である。本研究では、PCP に重水素ガスを吸着させながら高分解能核磁気共鳴(高分解能 NMR)測定を可能とする NMR 装置を開発した。そして、開発した高分解能 NMR 法により、吸着させた重水素ガスの局所構造・ダイナミクスを調べた。得られた NMR スペクトルは吸着させたガス分子と PCP との相互作用を反映し、細孔内部のガス分子の極めて遅い(固体ライクな)ダイナミクスを示しており、新たな吸着機構を示唆する結果となった。

### 1. 研究背景と目的

水素や二酸化炭素の貯蔵・分離技術を確立させることは、環境・エネルギー問題を解決するための重要な課題の一つである。近年、ガスの貯蔵・分離を低エネルギーで可能とする材料として多孔性配位高分子(PCP: Porous Coordination Polymer)が期待されている。PCP は金属イオンと架橋配位子から成り、その組み合わせ次第で細孔の大きさや形状、化学的性質を精密に設計することができる結晶性の金属錯体である<sup>1-3</sup>。これまでに、PCP が有する巨大な細孔表面積や自由度の高い設計性を活かして、様々なガス分子の優れた吸着・分離能を示す PCP が報告されている<sup>4</sup>。今後、実用化に向けて優れた H<sub>2</sub>貯蔵能を示す PCP を設計する上で、これまで行われてきた体系的な合成に加えて、細孔内部に取り込まれたガス分子の物性解析が重要である<sup>5</sup>。中性子や X 線回折により、吸着させたガス分子の局所構造解析の研究<sup>6-7</sup>は僅かにあるが、詳細なダイナミクスの解明には至っていない。

本研究の目的は、PCP にガス分子を封入させながら高分解能 NMR 測定を可能とする NMR 装置を開発し、これまで未知であった吸着させた水素分子の局所構造・ダイナミクスに関する新たな知見を得ることとした。

### 2. 高分解能水素ガス NMR 装置の開発

一般的に NMR 試料管を磁場中で高速回転させることで、高分解能 NMR スペクトルを得ることができる。しかしながら、市販品を用いて、ロータ内部にファンデルワールス半径が小さい水素分子(2.75 Å)を封入させ、強磁場中で高速回転させることは困難である。

そのため、これまでに水素ガスの高分解能 NMR を実践した報告例はない。本研究では、特殊インナーキャップを製作し、水素ガスの封入を試みた。図 1 にインナーキャップの写真と模式図を示す。インナーキャップには O-ring を 2 つ取り付けることが可能となっている。使用する O-ring は内径 4.2 mm×線径 0.5 mm のシリコンゴム

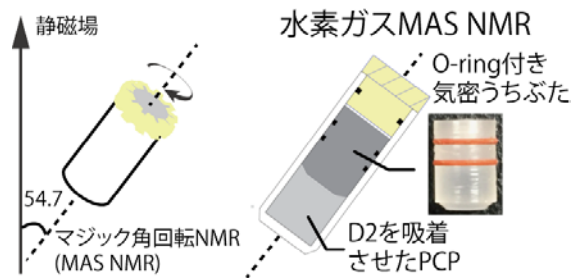


図 1. 開発した水素ガス高分解能 NMR 法

を用いた。一般的に O-ring の密封性能はつぶし率 (O-ring 線径に対する圧縮させた量の割合) に依存する。円筒面において、O-ring が破断せずに使用できる最大のおつぶし率である 25% を実現する特殊インナーキャップを作成した。O リングのおつぶれ率等を緻密に最適化することで、長時間水素が漏れず封じ込め、かつ試料を強磁場中で高速回転 (6 kHz) させることに成功した。そして水素の代わりに重水素ガスを用いる事で、微小な NMR 信号がバックグラウンドピーク ( $^1\text{H}$  固体 NMR において現れる巨大かつブロードなノイズピーク) に埋もれる問題を解決し、世界初の重水素ガスの高分解能 NMR 信号検出に成功した。

### 3. 高分解能水素ガス NMR 装置の開発

開発した装置を用いて、複数の PCP 内部に吸着させた重水素ガスの高分解能 NMR スペクトルを取得した。Ca<sup>2+</sup>イオン、squaric acid から組みあがる [Ca(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>O)]<sub>n</sub> (以後、CaSq と呼ぶ)<sup>8</sup> に注目した。CaSq は c 軸方向に配位子の squaric acid に囲まれた正方形の 1 次元細孔 (3.4×3.4 Å<sup>2</sup>) を有する (図 2)。

CaSq の 1 細孔あたり 0.03 個の重水素分子を吸着させた状態で、吸着させた重水素ガスの高分解能  $^2\text{H}$  NMR 測定を、磁場強度 9.4 T、回転速度 6 kHz の条件で行った。

5.2 ppm 付近に CaSq 内に吸着させた重水素分子に起因するピークが確認できた。加えて興味深いことに 100 ppm 付近にスピニングサイドバンドを確認した (図 2)。このことから、5.2 ppm にアサイメントできる速い運動状態、及びに四極子相互作用等によりブロード化した遅い運動状態の重水素分子が CaSq の細孔に共存していると予想される。これまでに、細孔表面の水分子が水素ガスの吸着サイトとなり、高い水素貯蔵能を実現した報告例がある<sup>9</sup>。このことから、CaSq 細孔内に存在する水分子が重水素ガスを強くトラップしていると予想できる。これまでに室温下において水素や重水素ガスの遅い運動を観測した報告例は無く、PCP 細孔

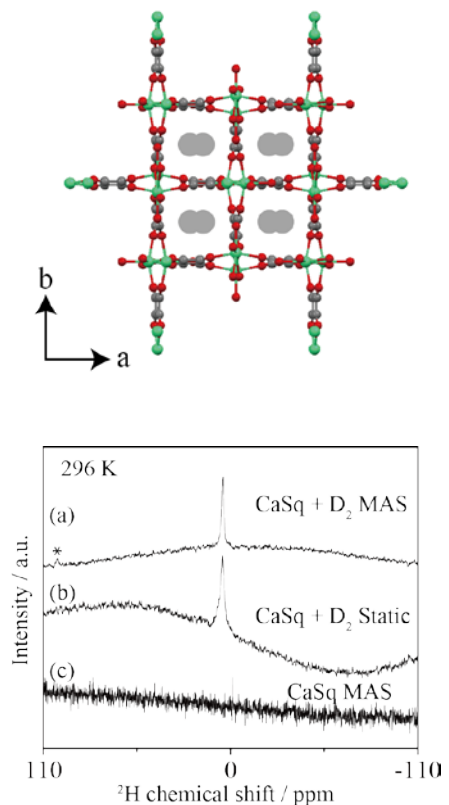


図 2. CaSq の結晶構造(上)と  $^2\text{H}$  高分解能 NMR スペクトル(下)。

内の水分子を利用した、新たな吸着機構を示唆している。

### **3. まとめと今後の課題**

本研究では、重水素ガスをロータ内に封入可能な特殊インナーキャップを製作した。そして、製作したインナーキャップを用いて世界初の重水素ガスの高分解能 NMR 測定に成功した。開発した装置を用いて、複数の PCP に吸着させた重水素ガスの局所構造・ダイナミクス解析に取り組んだ。CaSq を対象にした解析により、遅い運動成分を持つ重水ガスが確認できた。CaSq に配位している水分子と相互作用、もしくは配位子の欠陥に埋め込まれたことが考えられ、新たな吸着機構として期待できる。

今後は、欠陥量を制御した PCP を合成して、欠陥と水素吸着に関する知見を蓄えていき、本研究の最終目標である室温、1 気圧の穏和な条件における大量水素貯蔵を可能とする吸着機構を発見していきたい。

### **4. 成果発表(予定)**

・第 55 回 NMR 討論会、2016/11/16-18, 広島国際会議場

“多孔性配位高分子の空隙に物理吸着させた気体分子のダイナミクス”

田村優実、犬飼宗弘\*、中村浩一

### **Reference**

- (1) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 2334.
- (2) B. Chen, M. Eddaoudi, S. T. Hyde, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* 2001, **291**, 1012.
- (3) M. P. Suh, H. J. Park, T. K. Prasad, D. W. Lim, *Chem. Rev.*, 2012, **112**, 782.
- (4) G. Férey, G. C. Serre, *Chem. Soc. Rev.*, 2009, **38** 1380.
- (5) P. Canepa, N. Nijem, Y. J. Chabal, T. Thonhauser, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **110**, 026102.
- (6) H. Wu, W. Zhou, T. Yildirim, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5314.
- (7) J. Luo, H. Xu, Y. Liu, Y. Zhao, L. L. Daemen, C. Brown, T. V. Timofeeva, S. Ma, H. C. Zhou, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 9626.
- (8) C. Robl, A. Weiss, *Matter. Res. Bull.*, 1987, **22**, 373.
- (9) P. Cheng, Y. H. Hu, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 21866.