

学位論文の要旨

題 目 Analysis of Inorganic Crystalline Materials toward Potential Applications for Molecular Separation –Polyoxometalate Sponge Crystals and Layered Double Hydroxides–

(分子分離材料を志向した無機結晶材料の解析 –ポリオキソメタレートスポンジ結晶と層状複水酸化物–)

氏名 松田 海斗

地球温暖化への対策は世界共通の課題とされており、温室効果ガスである CO₂ を排出源から分離回収する技術は重要である。CO₂ 分離技術としては、膜分離と吸着剤による分離が特に精力的に研究されている。本学位論文では、これらの CO₂ 分離に資すると考えられる無機結晶材料について様々な解析を行った。まず、分子ふるい膜材料として(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶に注目した。この材料は水溶性であることから水溶液の塗布乾燥によって容易に膜形成可能であり、さらに分子レベルの細孔を有する。これらの点で分子ふるい膜材料として有望であると期待し、(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ の細孔構造を詳細に解析した。次に、CO₂ 吸着剤として層状複水酸化物 (LDH) に注目した。LDH は温度スイングによって動作する CO₂ 吸着剤として期待されている材料であり、LDH の加熱時における CO₂ 脱離に伴う構造変化を理解することは重要である。本学位論文では LDH の加熱時における構造変化について、原子・分子レベルで詳細に解析した。さらに、粒径や金属組成が LDH の構造変化へ与える影響についても調査した。

第一章では、CO₂ 分離技術が現在必要とされている背景、(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶や LDH の CO₂ 分離材料としての有望性や課題、及び本学位論文における研究目的を述べている。

第二章では、分子ふるい膜材料として期待される(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶の細孔構造を解析した。Ar 吸着測定・分子プローブ法と分子モデルから、(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ は球状の細孔である“Cage”がより狭い“Window”を介して連結した細孔構造を持つことが分かった。さらに、“Cage”と“Window”の細孔径はそれぞれ 14.4 Å と 8.5–10.2 Å と決定できた。分子ふるい膜として応用する際には、より狭い部分である“Window”が重要であるが、その細孔径は CO₂ 分離を行うには大きいという結果だった。そのため、今後は“Window”の化学修飾などによる細孔径のチューニングが課題であると考えられる。

第三章では、第二章で(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶の細孔により CO₂ 分離を行うためには工夫が必要であることが分かったため、次は吸着剤による CO₂ 分離に焦点をあてた。本学位論文では、CO₂ 吸着剤として期待される LDH のうち、特に CO₂ 吸着力が強い Mg–Al LDH に注目した。Mg–Al LDH の CO₂ 吸着サイトは加熱により生成し、温度スイングにより吸着/脱離することが分かっている。そのため、その加熱時の構造変化を原子・分子レベルで理解することは重要であり、本章では最もシンプルな組成である Mg/Al = 2 の Mg–Al LDH を用いて加熱時の多段階の構造変化を解析した。In-situ 測定と first-principles density functional theory (DFT) による構造最適化計算を組み合わせることで、Mg–Al LDH は層間水の放出 (Step (1))、金属水酸化物層の一部脱水酸基および生成した配位不飽和サイトへの層間 CO₃²⁻ の配位 (Step (2))、残りの水酸基の脱水酸基と層間 CO₃²⁻ の分解 (Step (3)) という 3 段階で構造変化することが分かった。これらの構造変化過程における層間距離の変化を見ると、Step (1) で急峻な、Step (2) で緩やかな層間距離の減少が観察され、Step (3) で層構造が崩壊した。このうち、特に Step (1) で層間水が放出されただけで Mg–Al LDH の層間距離が大きく減少したことは、層間に保持している

CO₃²⁻の厚みを考慮すると不可解である。最適化計算後の構造モデルを観察すると、これは同じ層間内の CO₃²⁻が結晶の a, b 軸方向には配列するが、隣の層の CO₃²⁻とは離れて配置されることで c 軸方向には配列していなかった。その結果 CO₃²⁻が配置されていない部分で層が互いに接近して金属水酸化物層が波打っており、平均的に層間距離が減少したことが層間距離の大きな減少の要因だと推測される。さらに、Step (2) では金属水酸化物層の一部脱水酸基によって配位不飽和サイトが生成し、このサイトに層間の CO₃²⁻が単座配位することが分かった。この単座配位した CO₃²⁻が分解して CO₂ を放出することで金属水酸化物層に配位した酸化物イオンが生成し、この酸化物イオンの一部が CO₂ の吸着サイトとして動作すると期待される。以上より、第三章では Mg/Al = 2 の Mg-Al LDH の加熱による構造変化を原子・分子レベルで解明できた。

第四章では、第三章で原子・分子レベルで解明した Mg/Al = 2 の Mg-Al LDH の加熱による構造変化を基に、その粒径や Mg/Al 比による影響を調査した。まず粒径の影響について、粒径が小さくなると、層状構造を保持したまま進行する Step (2) において既に CO₂ が放出され始めるという違いが現れた。この CO₂ 低温放出現象を利用すれば、従来よりも低温で動作可能な CO₂ 吸着剤が実現する可能性があり、有望である。これらの低温域で放出される CO₂ の由来は、層間の端面に位置する CO₃²⁻の分解、もしくは粒子の表面に吸着した CO₃²⁻の分解であると推測される。現時点でこれらを区別可能な実験的証拠はなく、今後の興味深い検討課題である。次に Mg/Al 比の影響について、Mg/Al = 2 の LDH の構造変化への解釈を基に、Mg/Al = 3 の LDH の構造変化を解析することで調査を行った。明確に 3 段階で H₂O と CO₂ を放出する Mg/Al = 2 の LDH とは異なり、Mg/Al = 3 の LDH は見かけ上 2 段階で H₂O と CO₂ を放出した。しかし、昇温 *in situ* XRD 測定や昇温 *in situ* FT-IR 測定では、Mg/Al = 2 の LDH と Mg/Al = 3 の LDH は反応温度が異なるものの、同様の変化を示した。この結果は、Mg/Al = 2 の LDH と Mg/Al = 3 の LDH は本質的に同じ 3 段階の構造変化を起こすことを示唆している。Mg/Al = 3 の LDH の H₂O・CO₂ 放出挙動が見かけ上 2 段階であるのは、Step (2) の反応温度範囲が幅広く、Step (3) の放出ピークと重なり合っているためだと考えられる。この解釈は、first-principle DFT 計算で見積もった脱水酸基反応の反応エネルギーの傾向とも一貫していた。以上より、第四章では粒径や Mg/Al 比の影響を解明し、第三章と併せて、Mg-Al LDH の加熱による構造変化に対する包括的な理解を原子・分子レベルで得た。

第五章では、第三章で得た Mg-Al LDH の加熱の際の構造変化への解釈を基にして、2 価金属イオンの種類が構造変化へ与える影響を調査した。LDH 試料は Mg-Al LDH に加え、Co-Al LDH および Zn-Al LDH を用いた。これは、Co-Al LDH と Zn-Al LDH は Mg-Al LDH よりも低温で CO₂ を放出することが分かっており、より低温で動作する CO₂ 吸着剤としての可能性を期待したからである。まず、Co-Al LDH と Zn-Al LDH は Mg-Al LDH と同様の 3 段階の H₂O・CO₂ 放出を示した。これらの H₂O・CO₂ の放出量を定量し、反応過程を追跡すると、3 段階の H₂O・CO₂ 放出挙動は全て同じ反応によるものであることが判明した (第三章で述べた Step (1-3))。一方で層構造の変化を見ると、Mg-Al LDH は Step (3) で初めて層構造を失うのに対し、Co-Al LDH と Zn-Al LDH は層間水が放出される Step (1) の段階で層構造を失うことが分かった。CO₂ の放出温度 (層間 CO₃²⁻の分解温度) は Zn-Al LDH < Co-Al LDH < Mg-Al LDH だった。これは、2 価の金属イオンの分極能を反映していると推測され、分極能が大きい金属イオンを持つ LDH ほど CO₂ 放出温度は低温化すると考えられる。

第六章では、本学位論文における研究の総括を述べている。

以上のように、本学位論文では CO₂ 分離に資すると期待される無機結晶材料について詳細な解析を行った。(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶ではその細孔構造を詳細に解明することに成功した。分子ふるい材料への応用のためには、2 種類ある細孔のうちより狭い“Window”の細孔径制御が重要となる。さらに LDH について、その加熱時の構造変化を原子・分子レベルで解明すると共に、粒径や金属組成が構造変化へ与える影響を明らかにした。特に、粒径の小さい Mg-Al LDH は低温動作可能な CO₂ 吸着剤として期待できる。本学位論文で示された解析結果は、(NH₄)₄SiW₁₂O₄₀ スポンジ結晶や LDH を CO₂ 分離材料へ応用する際に、材料の設計や高性能化を実現するために大きく寄与すると期待できる。