

ガス雰囲気下固体 NMR 法の開発と多孔性材料への応用

(金沢大院自然¹・徳島大院理工²) ○栗原 拓也¹・犬飼 宗弘²・水野 元博¹

Development of under-gas solid-state NMR methods and their application to porous materials (¹Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, ²Graduate School of Technology, Industrial and Social Science, Tokushima University) ○ Takuya Kurihara,¹ Muhehiro Inukai,² Motohiro Mizuno¹

Understanding gas-sorption and -separation mechanisms of porous materials is essential for developing materials with good gas separation capability. Dynamics of gas molecules in pores, such as fluctuation, adsorption-site-to-site hopping, and diffusion, are related to pore structures, host-guest interactions, and gas separation performance. We have developed under-gas solid-state NMR methods for investigating adsorbed gas dynamics in porous materials and gas adsorption mechanisms. We utilized them to porous metal-organic frameworks (MOFs) and revealed CO₂ diffusional motion correlated with MOF ligand dynamics, mixture-gas separation mechanism, and CO₂-loaded MOF structures.

Keywords: Solid-state NMR; Gas sorption; Metal-organic frameworks

温室効果ガスの分離回収に向け、多孔性材料の開発や応用研究が盛んに行われている。高いガス分離能を示す材料の開発においては、既存の材料のガス吸着および分離メカニズムを理解することで、効率的な材料の設計や探索が可能となる。これまで、X線および中性子回折法による吸着ガス分子も含めた結晶構造解析や、計算科学手法による吸着部位および吸着に関わるエネルギーの解析などが行われている。これらはガス分子の静的な吸着状態を明らかにするが、一方で非平衡～平衡への吸着過程や細孔内でのガス分子の拡散といった動的な側面も吸着現象の理解には重要である。そこで我々は、分子運動や分子間相互作用を解析することができる固体 NMR 分光法を多孔性材料に適用すべく、ガス雰囲気下固体 NMR 装置の開発に取り組んでいる。これまで、ガス雰囲気下で固体高分解能 NMR を実施する装置¹や、NMR 磁場中で試料にガス圧を印加可能な固体 NMR プローブを作製した。

また、開発した装置を用いて多孔性材料、特に金属-有機構造体 (MOF) に対して実際にガス雰囲気下固体 NMR 測定を行っている。これまでに細孔内におけるガス分子の拡散挙動に対する MOF 配位子の分子運動の影響の観測²や、混合ガス吸着過程の追跡、吸着ガス分子の運動をプローブとした MOF のガス吸着状態の解析³に成功している。本発表ではこれまでの成果を中心に、開発した装置群の詳細やガス雰囲気下 NMR により解析できることについて報告する。

1) M. Inukai, T. Kurihara, Y. Noda, W. Jiang, K. Takegoshi, N. Ogiwara, H. Kitagawa, K. Nakamura, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 14465.

2) T. Kurihara, M. Inukai, M. Mizuno, *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, *13*, 7023.

3) T. Kurihara, Y. Souri, M. Inukai, M. Mizuno, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 5074.