

氏 名 Zhai Lipeng

学位(専攻分野) 博士(理学)

学位記番号 総研大甲第 1962 号

学位授与の日付 平成29年9月28日

学位授与の要件 物理科学研究科 構造分子科学専攻
学位規則第6条第1項該当

学位論文題目 Design and Synthesis of Covalent Organic Frameworks for
Carbon Dioxide Capture

論文審査委員 主 査 教授 横山 利彦
准教授 鈴木 敏泰
准教授 中村 敏和
教授 山本 浩史
教授 古庄 義雄 滋賀医科大学
教授 江 東林
北陸先端科学技術大学院大学

Summary (Abstract) of doctoral thesis contents

Covalent organic frameworks (COFs) are a novel class of crystalline porous materials that are constructed by linking light-weight elements such as carbon, boron, oxygen, and silicon with strong covalent bonds. One distinct feature of COFs is that they enable precise integration of organic building units into ordered two dimensional (2D) or three dimensional (3D) structure with the periodic structures. The predesignable and controllable features of COFs make these materials as a promising platform for exploring functions such as gas storage and separation, catalysis, photoelectronic and semiconductor. Carbon dioxide (CO₂) is the main component of greenhouse gas and its concentration in atmosphere is rapidly increased to 400 ppm, leading to series of detrimental effects including climate warming, rising sea level and anthropogenic climate change. Therefore, developing effective technology and various new material for CO₂ adsorption and separation is urgent and important. In these study, I have focused on design and synthesis of COFs with specific skeletons and pore surface, with an aim to achieve systems with exceptional CO₂ capture capability. In chapter 1, I reviewed the field of COFs via summarizing the general principles for the structural designs and illustrating the synthetic methods and approaches. I further summarize various structural diversity and functional design based on skeletons and pores, via focusing on the progress in CO₂ capture and separation. In chapter 2, I designed and synthesized a series of hexagonal COFs with a similar pore size but with different skeleton structures, with the aim to elucidating the design principle of the skeletons for CO₂ capture. Especially, series of COFs was designed to have backbone with different yet discrete contents of triarylamine building unit that interact weakly with CO₂. TFPB-TAPB-COF without triarylamine building units in the backbone exhibited CO₂ uptake capacities of 12 and 20 mg g⁻¹ at 298K and 273 K, respectively. By contrast, TFPA-TAPB-COF with three triarylamine blocks in the hexagonal skeleton exhibited enhanced CO₂ adsorption capacities of 33 and 61 mg g⁻¹ at 298k and 273 k, respectively. BTMA-TAPA-COF with three organic triarylamine building block in the backbones exhibited improved CO₂ adsorption capacities of 45 and 84 mgg⁻¹ around 298 and 273k. Notably, TFPA-TAPA-COF bearing six triarylamine blocks in the hexagon exhibited CO₂ uptakes of 52 and 105 mg g⁻¹ at 298 and 273K, respectively. These capacities of TFPA-TAPA-COF are almost 1.25 fold larger than that those capacities of BTMA-TAPA-COF, twice of TFPA-TAPB-COF and four fold of TFPB-TAPB-COF. Adsorption experiments suggest that these triarylamine blocks in the backbone control the CO₂ adsorption process and this CO₂ uptake increases monotonically with the triarylamine content. These results clearly demonstrate a novel design principle for CO₂ capture. In chapter 3, I designed and synthesized two different 3D-COFs, i.e. TAPA-TADM-COF, and TAPA-TA-COF, which were constructed using tetrahedral sp³-nitrogen building blocks for CO₂ uptake and sequestration. The structure and porosities of these COFs were investigated in detail. Notably, these COFs possess micropore and high BET surface areas. As a result, the high BET surface areas and the small pore size ensure these COFs materials with greatly improved CO₂ adsorption capacities. TAPA-TA-COF exhibited CO₂ uptake capacities of 54 and 127 mg g⁻¹ at 298

(別紙様式 2)

(Separate Form 2)

and 273 K, respectively. On the contrary, TAPA-TADM-COF suggested slight higher CO₂ sorption capacities of 82 and 170 mg g⁻¹ at 298 and 273 K, respectively. These capacities of TAPA-TADM are 1.4 fold larger than those of TAPA-TA-COF because of a higher BET surface and a smaller pore size of TAPA-TADM-COF. In chapter four, I pre-designed and synthesized a series of hybridization of COF with amine, aiming to constructing CO₂ separation systems with exceptional selectivity. For this purpose, I pre-designed and synthesized a novel COFs material, i.e., TAPB-DMPTA-COF, which is highly porous and stable against water, strong acid and strong base. The COF possesses hexagonally aligned mesoporous channels and exhibited a high capacity of loading CO₂-philic tetraethylenepentamine (TEPA) in the pore. The uptake and separation of CO₂ was investigated in details by employing various methods. In the consequence, TAPB-DMPTA-COF only takes up 11, 6.6, and 3.9 mg g⁻¹ CO₂ at 0.15 bar and 273, 298, and 323 K, respectively. The TEPA functionalized TAPB-DMPTA-COF suggested dramatically enhanced CO₂ molecules adsorption capacities under the similar conditions. Especially, 52wt%TEPA@TAPB-DMPTA-COF can uptake 122.8, 111.4, and 111.1 mg g⁻¹ of CO₂ at 0.15 bar and at 273, 298, and 323 K, respectively. The uptake capacities are 11.2, 16.9 and 28.5 folds greater than those of original TAPB-DMPTA-COF, which are the highest performance among 2D and 3D COF reported to date. The TEPA-hybridized COFs exhibit high uptake and outstanding CO₂/N₂ molecule selectivity at low pressure and high temperature. In summary, I summarized the results of these works and showed the perspectives of COFs for CO₂ adsorption and separation. Through the three-year study, I unambiguously demonstrated the principle of design and synthesizes of COFs for CO₂ uptake and separation. I developed a series of novel COFs system for the uptake of CO₂ with high capacity and selectivity. These results clearly show the high potential of COFs for structural design and set up a new platform to address environmental issues.

Summary of the results of the doctoral thesis screening

Zhai Lipeng氏は、CO₂吸着システムの創出を目指して、骨格および細孔構造を分子設計し、一連の共有結合性有機骨格(Coalent Organic Framework, COF)構造体を合成する研究を行った。CO₂と相互作用を有するトリフェニルアミンユニットをビルディングブロックに用い、種々の2次元・3次元COFを合成し、CO₂吸着に適した骨格構造の設計原理を明らかにした。さらに、安定な骨格を有する構造体を設計し、その細孔にCO₂を吸着できるオリゴアミンを導入し、CO₂の吸着容量と吸着選択性を同時に向上したシステムを構築した。

第1章では、序論として、COF構造体を中心に、設原理計や合成方法、機能発現などの歴史と発展について記述している。第2章では、CO₂と弱い分子相互作用を有するトリフェニルアミンユニットをビルディングブロックに用い、種々の2次元COF構造体の構築およびCO₂の吸着について記述している。トリフェニルアミン、トリフェニルベンゼンおよびトリフェニルホウ素を頂点ユニットに用い、ミクロンサイズの細孔を有する一連の構造体を合成した。粉末X線構造解析および種々の分析法を用いて分子構造を同定した。これらのCOF構造体は同じ表面積および細孔容量を有するように合成し、それらのCO₂の吸着能を検討した。その結果、トリフェニルアミンの含量が多くなるにつれて、吸着容量が次第に増大することが分かった。すなわち、個々のトリフェニルアミンユニットでは弱い相互作用であるが、構造体では相互作用が集散的に増幅され、吸着特性を左右することを明らかにした。第3章では、トリフェニレンアミンから種々の3次元COF構造体を設計し、3次元構造を用いたCO₂吸着システムの構築について記述している。トリフェニレンアミンを導入することで優れたCO₂吸着能を発現することを突き止めた。これらの結果から、CO₂吸着に適した2次元および3次元骨格構造の設計原理を確立した。第4章では、骨格が安定でかつ細孔容積が大きな2次元COF構造体を設計し、細孔内にCO₂を吸着するオリゴアミンを導入し、効率的なCO₂吸着システムの構築について記述している。この場合、表面積が2894 m² g⁻¹、細孔容積が1.60 cm³ g⁻¹に達することが分かった。また、細孔内のオリゴアミン含量の異なる一連の複合体を合成した。これらの複合体はアミン含量に依存した吸着能を示し、アミン含量52wt%の複合体が極めて高いCO₂吸着容量(25 °Cおよび1気圧下、14.2wt%)と吸着選択性(CO₂/N₂ = 1.7×10⁴)を兼備した。さらに、これらの複合体はCO₂を脱着することができ、繰り返し何回も利用可能であることを明らかにした。このシステムは優れた吸着能を有することを実証した。最後に第5章で全体のまとめと展望について記述している。

以上のように、本論文では、CO₂を吸着するCOF構造体の分子設計に関して、骨格構造の設計原理を明らかにし、また、細孔構造および細孔環境の制御による効率的にCO₂を吸着できるシステムを開拓した。種々の新しいCOF構造体の設計をベースに、CO₂を吸着する新奇な多孔物質を合成したことで、国際的にも高い水準の研究であると判定できる。審査委員会は全員一致で出願論文が博士(理学)の授与に値すると判断した。