

Press Release

京都大学アイセムス（物質－細胞統合システム拠点）

柔軟な PCP により爆発性ガスの運搬を 安全かつより効率的に

- ・アセチレンを 150 kPa で大容量で高純度のまま吸着し、ほぼ常圧の 100 kPa で放出する材料を開発
- ・ガスシリンダーで、大容量で高純度アセチレンの貯蔵・運搬が可能に

京都大学アイセムス(物質－細胞統合システム拠点)の北川進拠点長・特別教授と大竹研一特定助教らの研究グループは、エア・リキードの研究グループと共同で、高純度アセチレンを安全かつ大量に貯蔵・運搬を可能にする多孔性材料^{*1}の開発に成功しました。

アセチレンガスは、現代社会に欠かせない重要な化学原料の一つです。例えば、合成樹脂・ゴム・繊維の原料となります。また、金属の切断・圧接などの金属加工の際の燃料に使われています。一方で、アセチレンガスは爆発しやすい性質をもち、ガスシリンダーでの貯蔵や運搬が難しいことが知られています。アセチレンガスは、室温では 200 kPa 以上の圧力で圧縮すると、爆発する危険性が高くなります。そのため、工業用のアセチレンガスシリンダーでは、アセチレンの充填量を増やすために、アセチレンをアセトンなどの溶剤に 1500 kPa 以上の高圧で溶解して充填する方法が用いられます。しかし、この方法では、シリンダー自体が重くなることや、アセチレンの純度が低くなり、使用時に精製器が必要なこと、さらに溶解アセチレンから取り出して使用できるアセチレン量が溶存量の半分ほどしかなく、ロスが多いなど、数多くの問題点がありました。

本研究で開発した多孔性材料は、有機分子と金属イオンからなるジャングルジム状のネットワークが相互に貫入した構造をもっています。また、アセチレンに反応して構造が変化する性質をもち、アセチレンの吸着前にはその細孔が閉じているものの、アセチレンが閾値以上の圧力（ゲートオープン圧）になると細孔が開いてアセチレンを中に取り込むといった挙動を示します。本研究では、骨格に導入する官能基^{*2}の割合を任意の比率で導入することによって、ゲートオープン圧の精密な制御を可能にすることに成功しました。この技術を用いることで、200 kPa 未満の圧力で細孔が開いてアセチレンを大容量充填しつつ、室温において常圧(101 kPa)で多孔性材料の細孔が閉じてアセチレンを放出する材料の開発に成功し、実際にその性能の実証をすることができました。この多孔性材料をアセチレンガスシリンダーの充填剤に用いることで、低い圧力で高純度を保ちながら大容量充填できるため、ガスシリンダーを大幅に軽量化することが可能になります。また充填したアセチレンを、従来よりもロスを大幅に少なくして放出することが可能になります。そのため従来アセチレンを使用している産業分野への貢献のみならず、これまで溶剤の混入や危険性を懸念しアセチレンが使用されてこなかった分野への応用も考えられます。

本研究で得られたゲートオープン圧の制御手法を転用することで、アセチレン以外の高圧ガスについても貯蔵・運搬を効率化する新しい素材の開発にも繋げることが期待できます。

本成果は英国時間 2022 年 4 月 21 日午後 4 時（日本時間 22 日午前 0 時）に、英国科学誌「*Nature Chemistry*」オンライン版で公開されました。

1. 背景

アセチレンは重要な工業原料である一方で、反応性が大きいために、貯蔵・運搬が難しいことが知られています。室温において 200 kPa 以上の圧力で圧縮すると爆発の危険性を伴うため、高純度のアセチレンを容器に充填できる量は多くありません。そのため、工業用のガスシリンダーでは充填量を増やすために、アセチレンを溶剤（アセトン等）に高圧(>1500 kPa)で溶解して充填する方法が用いられています。しかし、この方法では、シリンダー自体が非常に重くなってしまうことや、アセチレンの純度が低くなってしまうために使用時に精製器が必要なこと、また溶解アセチレンから取り出して使用できるアセチレン量が溶存量の半分ほどでロスが多い等、数多くの問題点がありました。

こうした問題を解決するには、爆発性の危険のない充填圧力(200 kPa 未満)で、アセチレンを高純度のまま大量に充填できる固体の吸着材料の開発が望まれます。一方で、ガスシリンダーとしての応用を考えたとき、室温でロスなく放出することも可能であることも同時に必要となります。これまで、そのようなアセチレン吸着材料は知られていませんでした。

2. 研究内容と成果

本研究では、アセチレンのシリンダーの固体充填剤として、構造柔軟性をもつフレキシブル多孔性金属錯体^{※3}(Porous Coordination Polymer:PCP または Metal-Organic Framework: MOF)に着目しました。PCP/MOF は有機分子と金属イオンをパーツとした繰り返し構造をもつ結晶性の多孔性材料であり、中には無数の小さい穴が規則正しく整然と並んでいます。PCP/MOF は一般的な多孔性材料と異なり、細孔の構造をデザインすることにより、機能性を持たせることが可能です。PCP/MOF の中でも、ガス分子の吸着に応答して構造を柔軟に変えて吸着する性質を有するものはフレキシブル PCP/MOF と呼び、北川研究室が世界に先駆けて長年開発を行ってきました。

フレキシブル PCP/MOF は、ガス吸着前にはその細孔が閉じているものの、ゲートオープン圧に達すると、その構造を変化させて、細孔を拡げてガスを細孔中に取り込むといった挙動を示します。これは、フレキシブル PCP/MOF のゲートオープン挙動と呼ばれます。このゲートオープン挙動によって、フレキシブル PCP/MOF の吸着等温線^{※4}はS型の吸着線を示すことが知られています。この挙動を利用することで、吸着材の利用可能容量を最大にすることが可能です(図 1)。すなわち、ゲートオープン圧を調整することによって、アセチレンを爆発性の危険のない充填圧力(200 kPa 未満)で大量に貯蔵しつつ、常圧付近(約 100 kPa)においてアセチレンを放出可能な吸着材料を開発することが可能です。

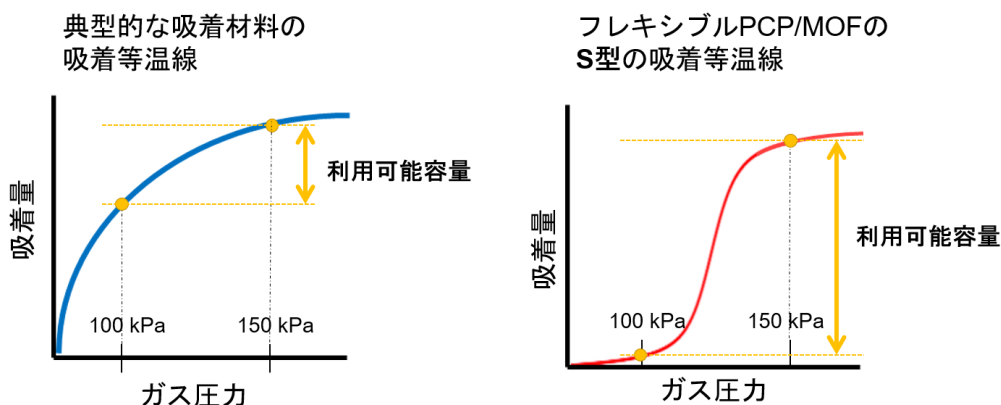


図 1. 典型的な吸着材とフレキシブル PCP/MOF における吸着等温線の比較と、それぞれの利用可能容量。

本研究では、亜鉛イオンと 4,4-ビピリジルに、テレフタル酸と 2-アミノテレフタル酸（もしくは 2-ニトロテレフタル酸）を任意の比率で混ぜ合わせた、一連の同形構造の PCP/MOF を合成し、そのアセチレン吸着特性を系統的に調べました。得られた PCP/MOF は、有機分子と金属イオンからなるジャングルジム状のネットワークが相互貫入した構造をもち、アセチレンに対してゲートオープン挙動を示しました。また、骨格に導入する官能基（アミノ基もしくはニトロ基）の割合を任意の比率で導入することで、ゲートオープン圧の精密な制御が可能であることが分かりました。こうしたゲートオープン圧の精密な制御を可能にする仕組みについては、理論計算を用いて詳細な機構解明にも成功しました。得られた知見を用いて、200 kPa 未満の圧力で細孔が開いてアセチレンを大容量充填しつつ、室温において常圧(101 kPa)で多孔性材料の細孔が閉じてアセチレンを脱着する材料の開発に成功し、実際にその性能の実証をすることができました。アセチレンのシリンダー充填剤向けに組成の最適化をすることで、利用可能容量は室温で、 $90 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ (充填可能量の 77%)に達し、固体のアセチレン吸着材の中でも最大の値を示しました。

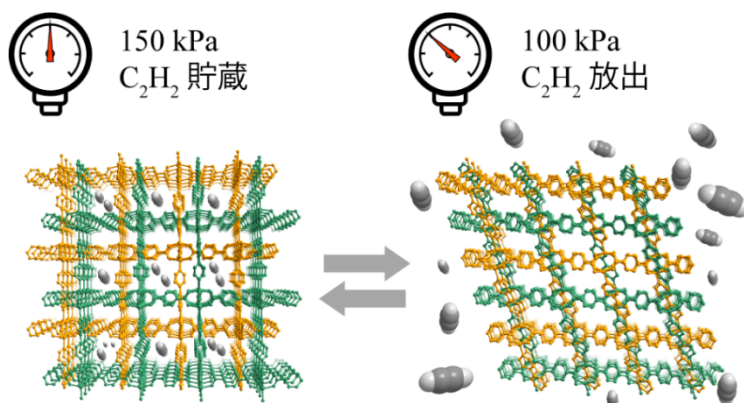


図 2. 200 kPa 未満でアセチレンを大容量貯蔵し、100 kPa において放出するフレキシブル PCP/MOF

3. 今後の展開

今回の成果により、現代社会に欠かせない重要な化学原料の一つであるアセチレンのシリンダーによる貯蔵・輸送にかかる効率を大幅に改善できる技術の実現を可能にしました。こうした技術は他の高圧ガスシリンダーへの応用にも転用することが可能です。つまり、シリンダーにおけ

る利用可能容量を高めつつ、高圧ガスの充填圧力を下げることによって、容器の小型化・軽量化が可能です。本 PCP/MOF の技術の深化により、高効率なガス貯蔵・輸送システムの実現、ひいては持続的発展社会の早期実現を目指していきます。

4. 用語解説

※1 多孔性材料

細孔が非常に多く空いている材料のことで、我々の身近なところで吸着、分離、貯蔵といった様々な目的で利用されており、その代表例が活性炭やゼオライトです。

※2 官能基

有機化合物の性質を決める特定の原子の集まりのこと。

※3 多孔性配位高分子

有機物と金属イオンが相互に結合し、三次元的な格子構造を形成した結晶性の多孔性の化合物。数 Å から数 nm の無数の細孔を有し、その細孔に様々な小分子を取り込むことができます。この機能を利用し、ガスの分離や貯蔵、細孔内部でのイオンの輸送などといった応用研究が盛んに行われています。略称として、PCP や MOF と呼称されます。

※4 吸着等温線

材料を一定温度にして、吸着圧力と吸着量の変化を測定したグラフを吸着等温線と呼びます。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金および Air Liquide (2016 Air Liquide Scientific Challenge) のサポートを受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Tunable acetylene sorption by flexible catenated metal–organic frameworks”

(参考訳：構造柔軟性をもつ多孔性金属錯体によるアセチレン吸着の調整)

著者：Mickaele Bonneau, Christophe Lavenn, Jia-Jia Zheng, Alexandre Legrand, Tomofumi Ogawa, Kuniyoshi Sugimoto, Francois-Xavier Coudert, Regis Reau, Shigeyoshi Sakaki, Ken-ichi Otake & Susumu Kitagawa

Nature Chemistry | DOI: | 10.1038/s41557-022-00928-x