

Press Release

2023年8月2日

京都大学アイセムス (高等研究院 物質-細胞統合システム拠点)

二酸化炭素に対してのみゲートを開いて吸着する フレキシブル多孔性材料を開発

- ・ N_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 の9種類のサイズの類似したガス分子から CO_2 のみを識別するゲート機能の開発に成功
- ・ 混合ガスから目的のガスを効率的に精製する技術に繋がる

京都大学アイセムスの北川進特別教授、大竹研一特定助教、Yifan Gu 特定研究員(現 中国同済大学教授)らの研究グループは、中国同済大学の研究グループと共同で、様々なガス分子の中から二酸化炭素に対してのみゲートを開いて吸着するフレキシブル多孔性材料の開発に成功しました。

温室効果ガスである二酸化炭素 (CO_2) を効率的に分離して回収する技術の開発は、産業的および環境上の重要な課題です。その中で、多孔性材料^{*1}を利用した吸着分離法は、エネルギー効率が高く省エネルギーな分離方法として注目を浴びています。

しかしながら、これまでの多孔性材料を用いたガス分離の研究では、主に二成分混合ガスに焦点が当てられており、多数の類似成分ガスから単一成分を識別する多孔性材料の開発に関する研究はほとんど行われていませんでした。そのため、そのような材料の設計指針についてもほとんど知られていませんでした。本研究では、構造に柔軟性を持つ多孔性配位高分子^{*2} (PCP/MOF) を設計し、構造の柔軟性を活かした波形チャンネルシステムを実現することによって、特定のガス分子に対して選択的な反応を示すことを明らかにしました。吸着ガスとの結合部位と構造変化を相乗的に作用させることにより、 N_2 、 CH_4 、 CO 、 O_2 、 H_2 、 Ar 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 などの類似ガス分子9種類に対して CO_2 のみを分離することができることを初めて実証しました。

これまで未開拓であった CO_2 に対する選択的な吸着現象のメカニズムおよびその設計指針が解明されたことで、同様の性質を示す様々な素材の開発に繋がります。 CO_2 を始めとする様々なガスの分離や、精製と言った難題を解決する新素材への応用が期待されます。

本成果は2023年7月15日に、英国科学誌「Nature Communications」オンライン版で公開されました。

1. 背景

工場や発電所、化学プラントなどから排出される廃棄ガスやオフガスには、CO₂以外にも H₂, N₂, O₂, CO₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ など、様々な成分を含んでいます。エネルギー効率良く、目的の成分のみを効率よく分離する技術は、産業面と環境問題の両面で重要な課題となっています。特に CO₂ は中程度のサイズと吸着性を持っているため、CO₂ だけを選択的に回収することが難しく、これまではエネルギー効率の良くない化学吸着法^{*3}などが使われてきました。

一方、エネルギー効率が高いとされるガス分離手法を実現するために、最近では多孔性材料を利用した吸着分離法が注目を集めています。この吸着分離法は、微細なナノサイズの細孔を持つ多孔性材料を利用して、混合ガスから特定のガスのみを吸着することで分離する方法です。しかし、これまでの多孔性材料を用いたガス分離の研究では、主に二成分混合ガスに焦点が当てられており、多数の類似成分ガスから単一成分を分離する多孔性材料の開発に関する研究はほとんど行われていませんでした。そのため、そのような材料の設計指針についても知られていませんでした。このような材料の開発が実現すれば、エネルギー消費を抑えながら効率的に CO₂ を回収・有効利用する技術への期待が高まります。

2. 研究内容と成果

本研究では、構造柔軟性をもつフレキシブル多孔性配位高分子(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結晶性の多孔性材料であり、規則的に配置された無数の小さな穴を持っています。一般的な多孔性材料とは異なり、PCP/MOF は細孔の構造をデザインすることで機能性を持たせることができます。特に、ガス分子の吸着に応答して構造を柔軟に変化させて吸着する性質を持つ PCP/MOF は、フレキシブル PCP/MOF と呼ばれ、北川研究室が世界に先駆けて開発を行ってきました。

フレキシブル PCP/MOF は、ガスの吸着前には細孔が閉じており、一定の圧力に達すると構造を変化させて細孔を拡大し、ガスを吸着するという特性を持っています。この特性は、フレキシブル PCP/MOF のゲートオープン挙動として知られており、圧カスイング法^{*4}による効率的なガスの分離と回収に活用されることが期待されています。しかし、ゲートオープン挙動を利用したガス分離では、狙ったガス分子以外のガスも一緒に吸着しやすくなるという選択性の制御に課題がありました。

本研究では、PCP/MOF 内での分子認識の機構である分子ふるい効果と細孔構造の立体化学的な設計、および選択的なゲートオープン挙動を相乗的に利用する構造開発に取り組みました。そのために、コバルトイオン、ジ (4-ピリジル) グリコール、およびピリジンジカルボン酸を使用して新しいフレキシブル PCP/MOF を合成しました。得られたフレキシブル PCP/MOF は、コバルトイオンとカルボン酸イオンがコバルトイオンで連結して構成される二次元シートが交互にズレた相互嵌合 (かんごう) 型の二次元シート積層構造を持っています。この相互嵌合型構造の細孔を観察すると、ガス吸着前の状態では、ガスの吸着サイトとなるポケット同士が分断され、デコボコで波打ったような細孔構造をしています (図 1)。このような相互嵌合型構造では、シート間の相互作用を上回る吸着エネルギーを持つガスのみが吸着挙動を示します。一方で、ガス分子の中でチャンネルを通過するための障壁エネルギーが大きい場合、そのガスはチャンネルを通過することができず、吸着が妨げられます。これらのメカニズムが複合的に作用することにより、今回開発したフレキシブル PCP/MOF が特異的な吸着特性を実現していることが明らかになりました。

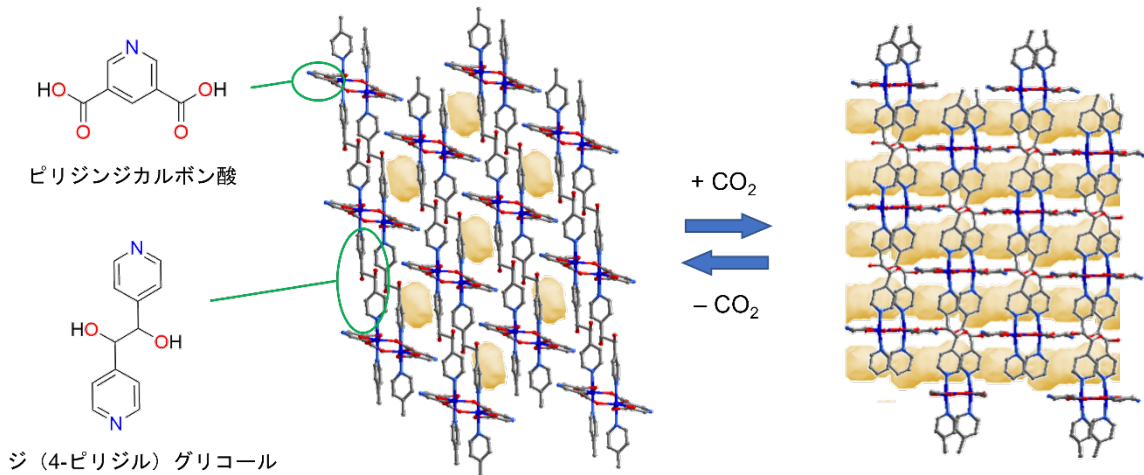


図1. 本研究で開発したフレキシブル PCP/MOF の構造と、二酸化炭素吸着に伴う細孔構造の変化。構造中のすきまを薄黄色で示している。CO₂の吸着前は分断されてポケット状になっているすきまが、CO₂の吸着後には一次元のチャンネルのようにつながった構造へと変化をする。

今回開発した PCP/MOF は、CO₂の吸着によってシート間のすきまが広がり、ゲートが開いて CO₂を吸着する特性を示します。この際に分断されていたポケット状のすきま同士が相互に繋がって一次元状のチャンネルを形成し、そこに CO₂が取り込まれます。他方、N₂、CH₄、CO、O₂、H₂、Ar、C₂H₂、C₂H₄、C₂H₆などの9種類の類似したガス分子についても吸着特性を調査した結果、本研究で合成した PCP/MOF はこれらのガスにほとんど吸着せず、また CO₂を含む混合ガスからも CO₂のみを排他的に識別・分離することができました。このような排他的な CO₂の分離特性は、これまでに報告されていなかったものであり、本研究において初めて成功した成果です。

3. 今後の展開

今回の成果により、多成分を含む混合ガスから狙ったガスを、効率よく分離する技術の実現に一步近づきました。

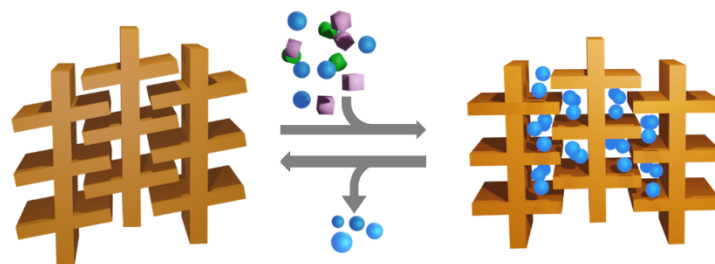


図. 相互嵌合型の二次元シート積層構造によるガスの吸着分離のイメージ図

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 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。

※3 化学吸着法

化学吸着法はアミンや水酸化カリウムといったアルカリ性の塩基の溶液を用いて、CO₂を回収する手法です。CO₂が塩基と化学的な反応を生じるため、CO₂に対して高い選択性をもって分離することが可能です。一方で、吸着されたCO₂を回収するのに高温が必要となり、大きなエネルギー消費が伴うことが課題とされています。化学吸収法や、アミン法（アミンを用いた場合）とも呼ばれています。

※4 圧カスイング法

ガスの分離・回収を行う手法の一つであり、吸着されるガスの分圧に応じて各ガスの吸着容量が異なることを利用して、吸着圧力を上下させる方法です。圧力変動吸着法や、PSA法とも呼ばれています。フレキシブルPCP/MOFでは、ゲートオープン挙動により、小さな吸着圧力変化による吸着容量の変化を大きくすることが出来るため、圧カスイング法によるガス分離技術開発に注目されています。

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）科学研究費補助金サポートを受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Soft Corrugated Channel with Synergistic Exclusive Discrimination Gating for CO₂ Recognition in Gas Mixture”

（参考訳：混合ガス中のCO₂認識のための相乗的な排他的識別ゲーティングを持つソフト波形チャンネル）

著者：Yifan Gu, Jia-Jia Zheng, Ken-ichi Otake, Shigeyoshi Sakaki, Hirotaka Ashitani, Yoshiki Kubota, Shogo Kawaguchi, Ming-Shui Yao, Ping Wang, Ying Wang, Fengting Li, and Susumu Kitagawa

Nature Communications | DOI: 10.1038/s41467-023-39470-w