

Press Release

2024 年 11 月 13 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）

相転移する多孔性膜材料の開発

～二酸化炭素を選択的に透過させる膜の作成に成功～

- ・ 金属錯体多面体（MOP）を用いて、液体－結晶－ガラスと相転移する多孔性材料を開発
- ・ 相転移を利用して、温度履歴によりガス分子の膜透過性をスイッチすることに成功
- ・ 二酸化炭素選択性により、水素よりも二酸化炭素をより透過する新しい分離膜を作成

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：WPI-iCeMS）のワン ザオミン 博士研究員、古川修平 教授らの研究グループは、国立台湾大学のハン ポーチュン博士課程学生、チュアン チアファイ博士課程学生、ウー ケビン教授、カン ドンイェン教授と協力して、温度に応じて相転移する新しい多孔性膜材料の開発に成功しました。この材料を用いてガス分離膜を作成し、二酸化炭素を選択的に透過させることを確認しました。

ガス分離技術はエネルギー効率向上と環境保護の観点から重要であり、例えば水素と二酸化炭素の分離は次世代エネルギーや炭素排出削減に不可欠です。従来の多孔性材料を用いた分離膜は透過性と選択性の両立が難しく、加工性や柔軟性に課題があるため、効率的な分離と再利用を実現する新素材の開発が求められています。

本研究では、従来の膜素材にはない「相転移」の概念を導入し、温度に応じて三相の状態を切り替えられる膜素材を開発しました。具体的には、金属錯体多面体（MOP）という微細なナノ空間をもつ分子の周りに、12 本の柔軟なポリエチレングリコール（PEG）鎖を化学的に固定しました。この MOP 膜は、温度変化により「液体」「ガラス」「結晶」の三相に変換できる点が最大の特徴です。高温状態では分子が自由に動く液体相となり、温度を下げて急冷するとガラス相、ゆっくりと温度を下げると PEG 分子が配列した結晶相を示しました。これにより膜の状態を制御し、ガスの透過性や選択性を変化させることが可能になりました。特に、液体相では、分子サイズが小さい水素よりも、大きい二酸化炭素をより多く透過させるという新しい分離機能を有することを明らかにしました。

この技術は、MOP 中の金属イオンや構造を変化させることで、二酸化炭素と水素分離のみならず産業プロセスで必要とされる幅広いガスに対応する新たな膜材料が開発されると期待されます。

本成果は 2024 年 11 月 13 日 19 時（日本時間）に、英国出版社 Springer Nature の雑誌である「Nature Communications」オンライン版で公開されました。

1. 背景

多孔性材料は、微細な細孔（ナノサイズの空間）を用いて特定の分子を選択的に吸着・透過する機能があり、ガス分離や水の浄化、センサー、触媒など幅広い分野で注目されています。例えば、工業的なガス分離工程において特定のガス分子だけを膜を通して透過させることができれば、二酸化炭素（CO₂）や水素（H₂）、メタン（CH₄）、酸素（O₂）などを高効率で分離できるため、クリーンエネルギー分野や、環境保護にも貢献することができます。しかし、従来の多孔性材料は硬い固体で、加工が難しく柔軟性にも欠けるため、産業的に実用化するには改善の余地があるのが現状です。硬い多孔性固体材料は合成時の膜構造が安定している一方で、一度成形すると用途に応じた物性の調整が難しいという課題もあります。

こうした背景から、液体やガラス、結晶といった状態（相）を自在に変えられる「相変換」が可能な多孔性材料の開発が進められています。たとえば、金属と有機分子から組み上がる三次元骨格構造をもつ多孔性結晶材料である「多孔性金属錯体（MOF）」は、熱や圧力の変化によって液体やガラス状態に変換され、加工性が向上します。しかしながら、これらを液体やガラスにするには、構造内の結合を切断しなければならず、それによって細孔構造が崩壊し、多孔性が失われるという課題が生じていました。結晶相から液体相やガラス相に変わったとしても、元の多孔性が維持できなければ、ガス分離に使える実用的な膜材料として利用できません。

この問題解決の手法として注目されるのが、ポリマー（高分子）科学のアプローチです。ポリマーは一次元分子鎖が柔軟に動くため加工しやすい柔軟な特性をもち、温度に応じて液体、ガラス、結晶といった異なる相に変換できる性質を持ちます。本研究では、ポリマーが持つ柔軟性を多孔性材料に付与することで、温度変化に応じた相変換と、細孔構造の維持を同時に実現する新しい設計指針を提案しました。

この多孔性材料はこれまで主に固体（結晶相やガラス相）に関する研究が行われてきました。そのなかで液体でありながら、ガスや小さな分子を吸着できる永久的なナノ空間を持つ特殊な液体材料である「多孔性液体」は、2007年に提案され、2015年に実現した新しい多孔性材料です。通常、液体は分子が密に詰まっているため、分子を取り込むための空間を維持するのが困難です。多孔性液体には3つのタイプがあり、タイプIIは液体中に多孔性粒子を溶解することで溶液としたもの、タイプIIIは液体中に多孔性粒子を分散することで懸濁液としたものです。これらのタイプは、多量の溶媒を必要とするため、実用的な応用には課題があります。これに対して、タイプI多孔性液体は、溶媒を使わずに分子そのものが液体相を示すものです。これまでにMOFや多孔性有機分子（POC）、金属錯体多面体（MOP）にポリマー鎖を化学的に結合させて合成されています。

しかしながら、こうした多孔性液体の相転移挙動は研究されておらず、構造・相・物性の関係については何もわかっていません。こうした知見の深化が、さらに高度な性能を持つ相転移可能な多孔性材料の開発には必要不可欠となっていました。

2. 研究内容と成果

この知見を深め、新しい多孔性膜材料を開発するため、合成化学を専門とする京都大学と、化学工学を専門とする国立台湾大学が研究チームを結成しました。特に、国立台湾大学のハン ポー

チュン博士課程学生が京都大学に1年以上滞在し、京都大学のワン ザオミン博士研究員と共に研究を進めることで、この課題に挑戦しました。

本研究の最も斬新なアイデアは「相転移」する多孔性液体を合成することです。まずは京都大学チームが世界的にリードしている多孔性材料である MOP を用い、その周囲に配位結合を用いてポリマー鎖を導入する戦略を用いました。数多くの配位結合可能なポリマー鎖を用いて多孔性材料を合成した結果、片方の末端にイミダゾール基、もう片方の末端に嵩高いテトラメチルブチルフェニル基を有するポリエチレングリコール（PEG）をポリマー鎖として用いた時のみ、多孔性と相転移挙動が共存できることを発見しました。このポリマー鎖はトリトン X と呼ばれる界面活性剤から容易に合成することができます。用いた MOP は立方八面体の幾何構造をしており、その12個の頂点にこの PEG 鎖を配位させることで、相転移挙動を示す多孔性液体を合成することに成功しました（図1）。

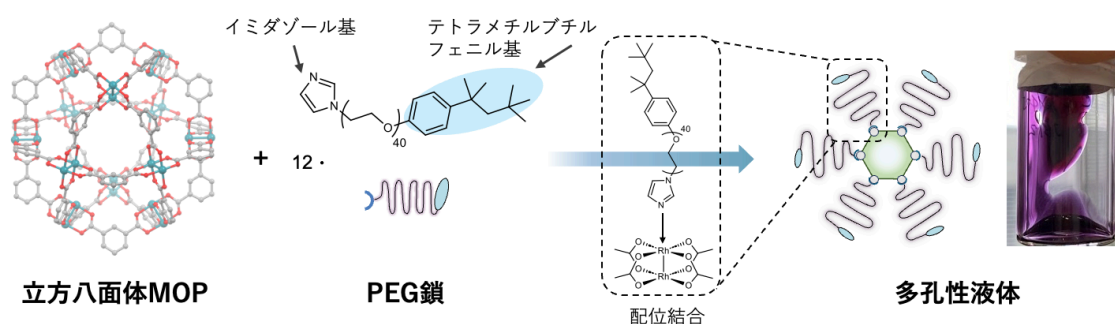


図1. 立方八面体 MOP の構造、PEG 鎖の構造、多孔性液体の合成方法。MOP と PEG 鎖を混合することで、PEG 鎖のイミダゾール基が配位し、多孔性液体が合成される。テトラメチルブチルフェニル基は嵩高いため、MOP の内部空間に入ることができない。そのため、MOP の内部空間が維持される。写真は、実際に作成した多孔性液体。

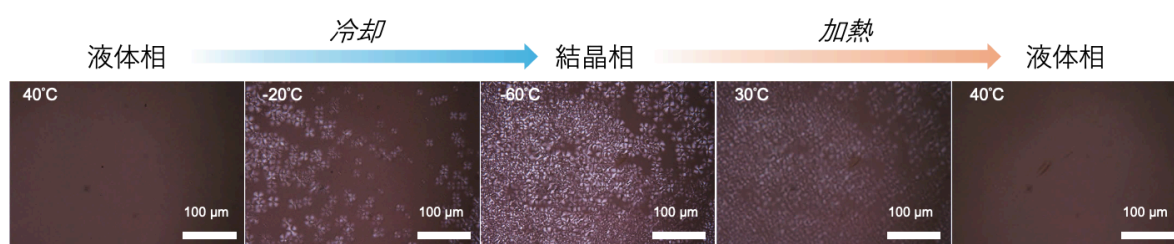


図2. 偏光顕微鏡画像。液体相を徐々に冷却すると結晶相へと相転移する。それを加熱すると液体相へと戻る。図中の白色部位が結晶相。

この多孔性液体は室温では液体相である一方で、加熱・冷却の速度や温度に応じて異なる相へと相転移することを明らかにしました（図2）。研究チームは、相変換のメカニズムを制御するために、温度変化の実験を行い、各相でのガス透過性と選択性を比較しました。

- 液体相：この状態では、ガス分子が膜内を自由に拡散でき、特に CO_2 分子が PEG 鎖と相互作用して優先的に吸収される特性が現れます。液体相の膜では、ガス透過性が高く、エネルギー効率の良い分離が可能となります。この液体相は冷却過程において室温から摂氏マイナス 50 度付近まで維持されます。

- ガラス相：急冷することで摂氏マイナス 50 度付近においてガラス状態となり、ガス分子の拡散が抑制されます。これにより、特定の条件でガスの分離精度を高めることが可能です。この相は摂氏マイナス 50 度以下で存在します。
- 結晶相：徐冷すると摂氏マイナス 50 度付近で結晶相が形成され、ポリマー鎖が規則的に配列することで、密な状態になります。特に、分子サイズの違いに基づいた選択性が向上する一方で、分子透過性は低下します。

これらガラス相と結晶相は加熱過程において固体相から液体相へと変化します。その温度（融点）は、室温付近の摂氏 20 度程度でした。すなわち、冷却と加熱の過程において、摂氏マイナス 50 度から摂氏 20 度までの間で、同じ温度においても固体相（結晶相もしくはガラス相）もしくは液体相のどちらかの状態をとることができます。

さらに、京都大学で合成した相転移する多孔性液体材料を用いて、国立台湾大学において液体状分離膜を作成する方法を確立しました。ここでは、アルミナを支持膜として用いることで液体を均一に浸透させることに成功しました（図 3）。この液体膜を用いて異なる温度でガス分離試験を実施し、CO₂と H₂、窒素（N₂）の分離性能を評価しました。その結果、液体相の膜は従来の固体膜に比べて CO₂透過性が大幅に向上し、特に H₂との分離において高い選択性を示しました。温度が上昇するに従い、CO₂の透過性はさらに高まり、ガス分離効率が向上することが確認されました。

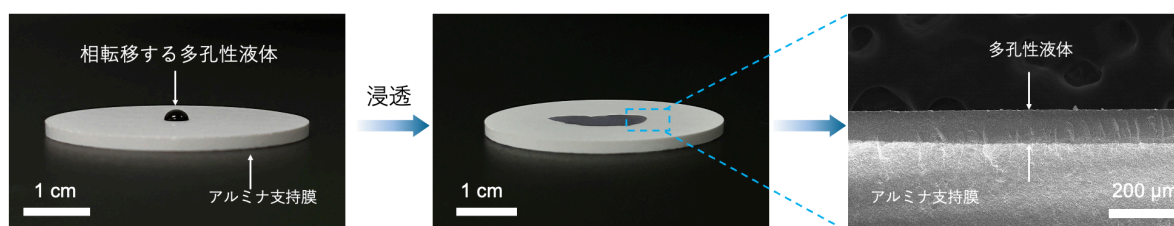


図 3. 多孔性液体膜の作成方法。多孔性液体をアルミナ支持膜の上に落とす。その後、支持膜中へと浸漬させる。実際に浸漬した膜の断面を電子顕微鏡で観察すると 100 マイクロメートルほどの均質な膜が作成していた。

従来のガス分離膜では、一般的により分子サイズが小さい H₂選択性が高い一方で、この相転移する多孔性液体膜は液体相で CO₂を優先的に透過させる特性を示します。これは、CO₂分子と PEG 鎖の間の分子間相互作用によって、CO₂が膜内に効率的に取り込まれるためです。この特性により、CO₂を多く含む工業排ガスや水素製造プロセスにおいて、CO₂の分離と除去に対して効果を発揮することができます。

さらに、CO₂/H₂分離において、液体相の膜が温度上昇により透過性も選択性も共に向上する特異な性質を持つことが確認されました。摂氏 20 度から 40 度までの温度上昇によって PEG の運動性が上がり CO₂の透過性が増大する一方で、H₂透過性はほぼ変化しないため、CO₂選択性も向上しました。

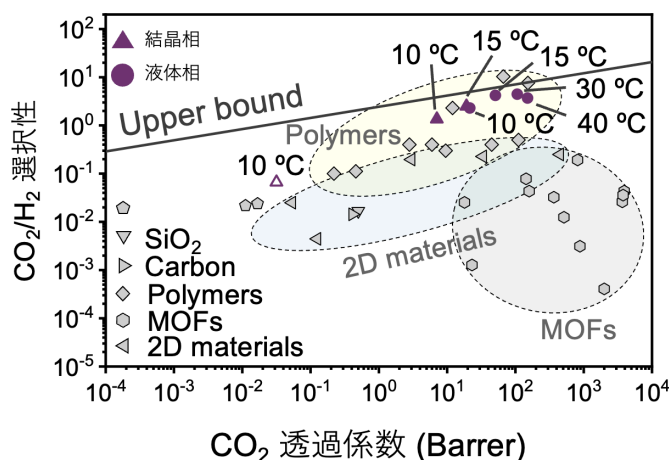


図4．相転移する多孔性液体の液体相と結晶相の CO_2 透過係数と CO_2/H_2 選択性のプロット。結晶相に比べて液体相の方が高い透過係数と選択性を有している。測定温度を上昇させることで選択性をほぼ維持したまま透過係数が向上している。

3. 今後の展開

相転移する多孔性材料の技術が今後さらに発展すれば、ガス分離や環境保護、エネルギー効率向上といった重要な分野において、柔軟性と高い分離性能を兼ね備えた新しい膜材料の概念となります。

従来の固体多孔性膜は硬く脆いため、応用できる環境が限られていました。しかし、相転移可能な材料であれば、温度や圧力に応じて柔軟に変形し適切な相をとることで、産業プロセス内の複雑な環境にも対応可能になります。ガス分離における選択性と透過性を同時に向上させる方法論ともなりえます。ここで示したように、 CO_2 と H_2 を分離する際に、温度で CO_2 のみの透過性を向上させれば選択性も同時に向上させることができます。用いる MOP 分子、ポリマー鎖を変化させることで、多様なガス分子を選択的に吸着させることも可能になります。一方で、産業規模での実用化に向けた大量生産技術の確立が課題になります。現在は研究室レベルの少量生産が主体です。将来的には製造プロセスを改良し、経済的なコストで生産できる方法論の確立が求められます。本研究で得られた知見をもとに、特定のガス分子に特化した分離性能や、異なる温度条件で最適化された材料が作れるようになり、様々な分離用途において高い適応力を持つ新素材の開発が可能になります。

4. 用語解説

- ※1 金属錯体多面体（MOP: Metal-organic polyhedra）：
金属イオンと有機分子から組み上がる多面体の形状をした分子。多面体の構造ゆえ分子内

部にナノサイズの空間を有している。今回用いたMOPは、立方八面体と呼ばれる多面体形状を有している。

※2 相転移：

相転移とは、物質が温度や圧力の変化に応じて、固体、液体、気体といった異なる状態（相）に変わる現象です。これにより、物質の物理的性質が大きく変化します。例えば水は、0℃以下で固体（氷）に、0℃から100℃で液体（液体の水）に、100℃以上で気体（水蒸気）に変わります。

5. 研究プロジェクトについて

本成果に関わる研究は、日本学術振興会科研費 若手A（JP24K17695 ワン ザオミン）、基盤A（JP23H00298 古川 修平）、サウジアラビアのアブドゥラ王立科学技術大学（CRG8）、文部科学省 データ創出・活用型マテリアル研究開発プロジェクト事業（JPMXP1122714694）のサポートを受けて行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Phase-transformable metal-organic polyhedra for membrane processing and switchable gas separation”

（参考訳：相転移する金属錯体多面体を用いた膜成形とスイッチ可能なガス分離機能）

著者：Po-Chun Han, Chia-Hui Chuang, Shang-Wei Lin, Xiangmei Xiang, Zaoming Wang, Mako Kuzumoto, Shun Tokuda, Tomoki Tateishi, Alexandre Legrand, Min Ying Tsang, Hsiao-Ching Yang, Kevin C.-W. Wu, Kenji Urayama, Dun-Yen Kang, Shuhei Furukawa
Nature Communications (Springer Nature) | DOI: 10.1038/s41467-024-53560-3