

2024 年 11 月 27 日

報道機関 各位

分離が極めて難しい混合気体を分離する新材料を開発 ～気体の溶解と吸着の両方の性質を有する多孔性素材～

【本研究のポイント】

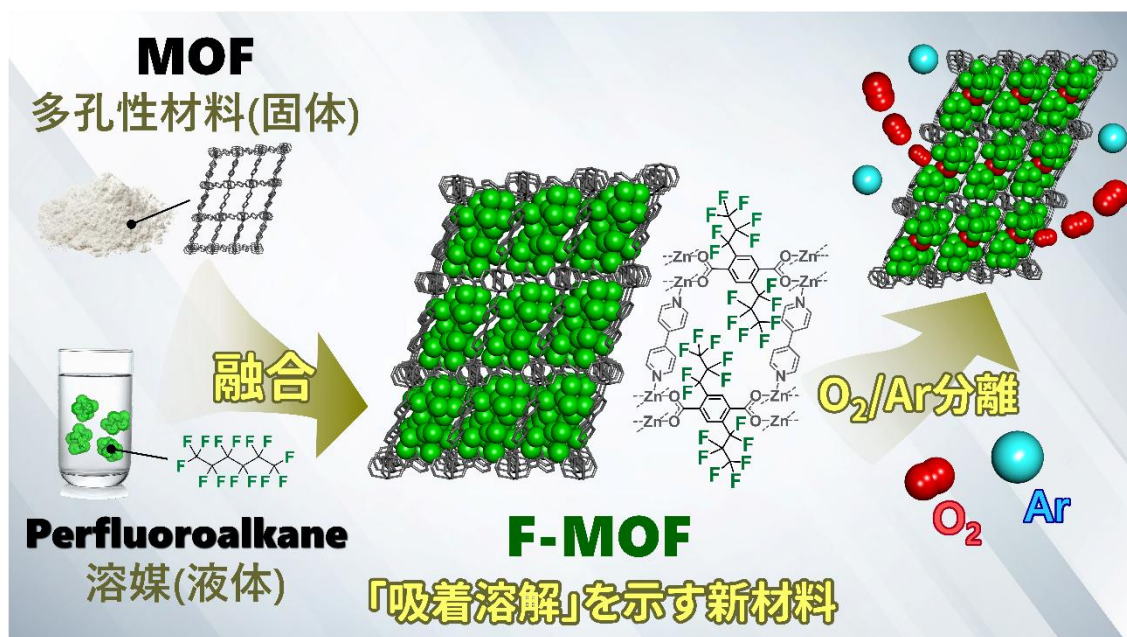
- ・気体を溶解する性質が強いパーフルオロカーボン^{注1)}類を用いて、まったく新しい多孔性^{注2)}の金属-有機構造体(Metal-organic Framework: MOF)^{注3)}の合成に成功した。
- ・固体中のナノサイズの細孔に気体分子が「吸着」^{注4)}する現象と、パーフルオロカーボン類が気体を「溶解」する現象の両方を多孔性の MOF 結晶中で同時に発現させること(吸着溶解)に成功した。
- ・この新材料で可能になった「吸着溶解」現象を利用して、分離が極めて難しい酸素とアルゴンの混合気体から効率的に酸素を分離することを実証した。酸素を濃縮し利用する様々な応用分野で利用されることが期待される。

【研究概要】

名古屋大学工学研究科の松田 亮太郎 教授らの研究チームは、気体を溶解する性質が強いパーフルオロカーボン類を用いて、まったく新しい多孔性の金属-有機構造体(Metal-organic Framework: MOF)の合成に成功しました。この MOF 結晶は、気体分子の「吸着」「溶解」両方の性質を併せ持ち、「吸着溶解」現象と呼べる新しいメカニズムで気体を捕捉する機能を有することがわかりました。この「吸着溶解」現象を利用して、極めて分離困難な酸素とアルゴンの混合気体から酸素を濃縮し分離できることを明らかにしました。

水や油などの液体は気体分子を溶解して取り込む性質があり、二酸化炭素や有害な気体の分離のために工業利用されています。一方、ゼオライト^{注5)}、活性炭や MOF などの多孔性固体は、内部にナノサイズの細孔を無数に有し、これにより気体分子を吸着する性質を備えています。これらの多孔性固体も、液体と同様に気体を分離する材料として工業利用されています。本研究では、この吸着と溶解の両方の利点を併せ持つ、まったく新しい気体分離材料の開発を目的としました。新開発の MOF(F-MOF)は、細孔中でパーフルオロカーボン類があたかも液体のように構造を変化させ、酸素分子を捕獲する性質を持つことが確認されました。実際に F-MOF を用いて、極めて分離困難とされる酸素とアルゴンの混合ガスから酸素を分離・濃縮できることを実験的に確かめました。今後、これまで分離困難だった気体の効率的な分離への応用が期待され、脱炭素社会の実現に資する省エネルギー材料への展開が見込まれます。

本研究成果は 2024 年 11 月 22 日付の英科学誌「Nature Communications (ネイチャー・コミュニケーションズ)」オンライン版に掲載されました。



【研究背景と内容】

混合物を純物質へと分ける「分離」は日本において全工業中の10%以上を占める、コストの高いプロセスです。とりわけ気体は分子量が小さいため、狙いの気体分子のみを濃縮させることは難しく、これを効率的に実現する材料の研究が盛んに行われています。

気体の分離や貯蔵の方法には、液体に「溶解」させる方法と、固体に「吸着」させる方法の二種類があります。気体が液体に溶けることは一般的な現象であり、水性生物が水に溶けた酸素(O₂)を取り込むことで呼吸していることは誰もが知る所です。一方で、固体の中でもゼオライトや活性炭、MOF(Metal-Organic Framework: MOF)など、ナノメートルサイズの小さな「穴」を持つ材料は、その穴の中に気体を収納することができます。

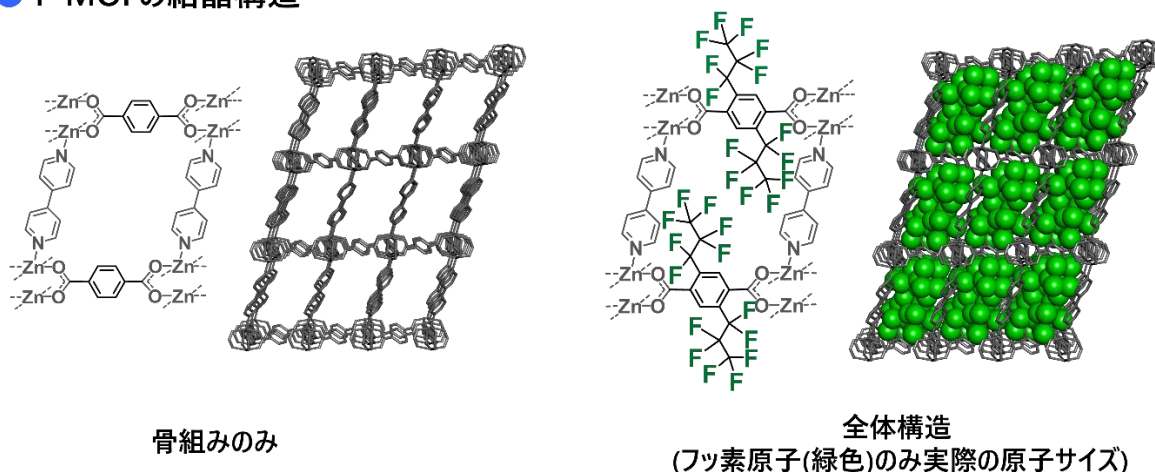
これら2つの方法はどちらも二酸化炭素や有害な気体の分離などのために工業的に利用されており、それぞれ利点と欠点があります。まず、液体は固体と異なり、構成する分子が動きやすいという性質があります。そのため、「溶解」による分離では、溶ける気体に応じて、液体の構造が自然に最適化されるという利点があります。しかし、液体には流動性や揮発性、凝固性などの性質もあり、これが取り扱いを難しくすることがあります。一方で「吸着」による分離は、固体を使うため扱いやすく、同じ体積で考えると液体よりもたくさんの気体を取り込めるという利点があります。しかし、固体中の分子は液体ほど自由に動けないため、特定の気体に合わせた空間をあらかじめ作っておく必要があり、これは非常に難しいです。

今回の研究では、この2つの欠点を克服し、「溶解」と「吸着」の良い点を組み合わせた新しいナノ空間材料の開発に取り組みました。具体的には、ナノメートルサイズの小さな穴を持つ固体材料の表面に、柔らかくて動きやすいパーフルオロカーบอนを化学的に固定した材料を作りました。このことで、本来液体であるパーフルオロカーบอนを固体として扱えるようになります。一方で、パーフルオロカーบอนは分子同士の引きつける力が弱いいため、環境に左右されずに動きやすさを保ち、特に酸素(O₂)を多く取り込む性質があります。そのため、これを小さな穴に詰め込んだとしても、パーフルオロカーบอนの持つ性

質が保たれると期待しました。

パーフルオロカーボンの一種であるヘプタフルオロプロピル(C_3F_7)基を含む有機分子を、亜鉛の二核錯体^{注 6)}と結合させ、パーフルオロカーボンが詰まった新しい金属-有機構造体(MOF)「F-MOF」を合成しました。この構造を単結晶 X 線回折測定^{注 7)}によって調べた結果、F-MOF はジャングルジムのような構造をしており、四角形のかご型の骨組みが縦横斜めに規則正しく並んでいることが分かりました。さらに、パーフルオロカーボンが骨組みの間の空間を完全に満たしていることが分かりました。空間の中のパーフルオロカーボンの密度は約 1.6 g/cc であり、これは一般的なパーフルオロカーボン溶媒の密度と同程度です。空間がパーフルオロカーボンで高密度に埋め尽くされているため、MOF 結晶内に、酸素(O_2)のような気体分子が入れる余分な空間はまったく観測されませんでした。

● F-MOFの結晶構造



しかし、F-MOF には分子を取り込む空間が無いはずなのに、酸素の吸着実験を行ったところ、F-MOF は酸素分子を吸着しました。これは、古典的な吸着の概念からはあり得ない現象です。

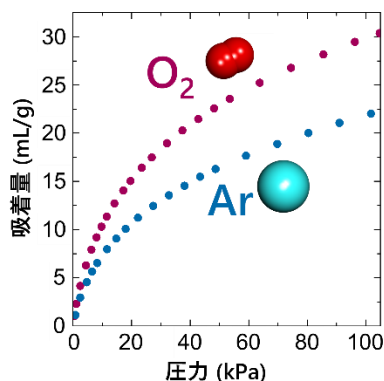
粉末 X 線回折測定を行ったところ、酸素の吸着前後で F-MOF の骨組み自体はほとんど変化しないことが示され、その代わり骨組みの中に充填されたパーフルオロカーボンが液体のように運動し、酸素分子を取り込む空間を作り出していることが示唆されました。

また、酸素分子と性質がよく似ているアルゴンを比較したところ、酸素はアルゴンよりも 2.1 倍多く吸着することが確認されました。これは、F-MOF 中のパーフルオロカーボンで満たされた空間が酸素を優先的に吸着する性質を有していることを意味します。

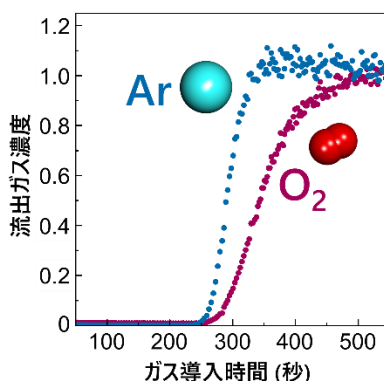
また、F-MOF がガス分子を吸着する時に発生する熱(吸着熱^{注 8)})を比較すると、酸素の吸着熱(17 kJ/mol)はアルゴンの吸着熱(16 kJ/mol)より大きいことが分かりました。これは、F-MOF が酸素をアルゴンより強く引き付ける性質を有していることを示しています。この結果は理論計算のシミュレーションとも一致しました。

1 気圧下で、酸素とアルゴンの混合ガス(混合比 1:1)を F-MOF に吸着させた結果、F-MOF は 1 グラムあたり酸素を 17 mL、アルゴンを 9 mL 吸着しました。これにより、F-MOF はアルゴンの約 2 倍の量の酸素を吸着できることがわかり、酸素とアルゴンの分離に利用できることが確認されました。

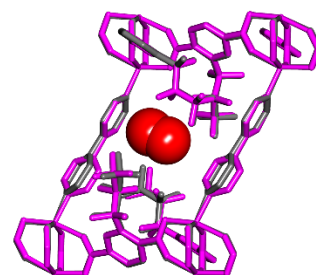
● F-MOFのガス「吸着溶解」特性



酸素(O₂)とアルゴン(Ar)の
単成分ガス吸着実験 (吸着等温線) ^{注9)}



酸素(O₂)とアルゴン(Ar)の ^{注10)}
混合ガスの分離実験 (破過曲線)



酸素(O₂)を吸着したF-MOFの
構造の理論計算シミュレーション
(ピンク+O₂: 吸着後構造,
灰色: 吸着前構造)

【成果の意義】

酸素の濃度は燃焼効率に大きく影響します。空気中の酸素濃度は約 21%ですが、これを高めることで燃焼効率が向上し、省エネルギーにつながります。そのため、酸素濃度を高める「酸素富化」は非常に重要な技術とされています。また、酸素は医療分野でも幅広く利用されています。

本研究で開発した材料は、酸素富化を可能にする新しい素材であり、産業、医療、環境といったさまざまな分野での応用が期待されます。また、空気から効率的にアルゴンを分離する技術にも応用できる可能性があります。アルゴンは化学的に安定した気体で、半導体製造、溶接、照明、食品保存、医療などの分野で利用されています。この材料は、これらの分野において低コストでアルゴンを製造する新しい材料としても期待されます。

本研究では、気体の「吸着」と「溶解」という異なる現象をナノ空間内で同時に実現し、「吸着溶解」という新しい概念を創出しました。この概念を基に、新たな材料分野が拓かれると期待され、学術的にも大きな意義を持つと考えられます。

【付記】

本研究は、主に以下の事業による支援を受けて行われました。

科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 さきがけ(JPMJPR141C)、共創の場形成支援プログラム(JPMJPF2204)、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (18K14043, 19H02734, 20K20564, 22H00324, 22K05141, 22K21346)

【用語説明】

注1) パーフルオロカーボン:

化学式 C_mF_n で表される、末端の全てにフッ素原子が結合している炭素鎖からなる化合物。

注2)多孔性:

固体内部に気体や液体分子が通過できる微細な空間や穴(細孔)があること。

注3)Metal-Organic Framework(略称 MOF):

金属イオンおよび、金属イオンと配位結合する部位を 2 箇所以上持つ有機配位子が交互に結合することで生成する多孔性の配位高分子。

注4)吸着:

分子が固体の表面に引き付けられて濃縮される現象。多孔性固体は細孔を多く持つため、体積や重量当たりの表面積(比表面積)が大きいため、多くの分子を吸着することができる。身の回りでは活性炭などの多孔性固体が匂いの元となる分子を吸着する脱臭剤として広く使われている。

注5)ゼオライト:

ケイ素、アルミニウムおよび酸素を主成分とする結晶性の多孔性固体で、吸着や触媒材料として利用されている。

注6)錯体:

金属イオンに対して非金属のイオンや有機分子が結合することにより生成する物質の総称。

注7)X 線回折測定:

分子や原子が規則正しく並んだ構造を有する固体(=結晶)に X 線を照射した時、特定の方向にのみ X 線が強く回折する現象。これを解析することで、結晶中でどのような原子がどのような間隔や向きで並んでいるのかを明らかにすることができる。

注8)吸着熱:

分子が固体表面に吸着されると発生する熱のこと。この時の熱量が大きいほど、分子が孤立した状態よりも吸着された状態の方が安定化する。すなわち吸着熱が大きい事は分子が吸着されやすいことを示している。

注9)吸着等温線:

温度を一定にし、周囲のガスの圧力を変化させた時、吸着材に吸着されるガス分子の量の変化をグラフに描画したもの。同じ圧力での吸着量が大きいほど、そのガスを吸着しやすいことを示している。

注10)破過曲線:

筒の中に詰め込んだ吸着材料に対して、片側からガスを流し込んだ際に、もう片側から流れ出てくるガスの量を、時間経過とともに観測しグラフに描画したもの。ガスを流し始めて間もない場合は、流入したガスが全て吸着されるため、何も流出してこない。ガスの流入量が増えると、吸着材料がこれ以上ガスを吸着できなくなるため、吸着しきれなかったガスが流出するようになる。混合ガスを用いた場合は、より多く吸着するガスほど流出にかかる時間が長くなる。この時間を比較することで、吸着材料のガス分離性能を評価できる。

【論文情報】

雑誌名: Nature Communications

論文タイトル: Adsorptive-dissolution of O₂ into the potential nanospace of a densely fluorinated metal-organic framework

著者: 日下 心平(名古屋大学)、伊藤 有優(名古屋大学)、堀 彰宏(名古屋大学)、薄葉 純一(名古屋大学)、Jenny Pirillo (名古屋大学)、土方 優(名古屋大学)、馬 運声 (名古屋大学)、松田 亮太郎(名古屋大学)

DOI: 10.1038/s41467-024-54391-y

URL: <https://www.nature.com/articles/s41467-024-54391-y>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

