

温度に応答して細孔の大きさを変える PCP がガスを分離・貯蔵することを解明 —分子ゲートでガスの交通整理—

京都大学高等研究院物質-細胞統合システム拠点 (iCeMS=アイセムス) 北川進拠点長・特別教授、および東京大学大学院新領域創成科学研究科細野暢彦講師 (元アイセムス特定助教) らはこのたび、「ゲート (扉)」の役割を担う分子を多孔性材料の細孔に組み込むことにより、ガス分子の分離や貯蔵、徐放などを可能にする新物質を開発しました。

細孔内に組み込まれた分子ゲートは温度によって開閉を制御でき、細孔内を通過するガス分子の流量の調整や、ガスの種類の選別を可能にします。これにより、ガスを効率的に分離したり、貯蔵したりすることができます。実際に、本物質を利用し、酸素とアルゴン、エチレンとエタンといったガスの分離に成功しました。また、同様にガスの放出速度を制御することで、貯蔵したガスをゆっくり放出させるという徐放機能も実現させることができました。

今回の成果は、温室効果ガスや空気の分離、メタンの貯蔵と言ったガス分離・貯蔵材料への利用だけでなく、青果の熟成に重要な植物ホルモンの一つであるエチレンガスの徐放材料などといった、ガスの放出コントロールが必要とされる広範な産業への応用が期待されます。

本成果は米国の学術誌 Science 電子版に 1 月 24 日 (米国東部標準時間) に掲載されました。

1. 背景

多孔性材料は、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。それらは細孔構造の緻密な設計が難しく、分子レベルでの戦略を持って構造をデザインすることはできないという問題点を抱えています。我々のグループはこれまでに、多孔性材料の一種である、多孔性配位高分子^{*1} (Porous Coordination Polymer: PCP または Metal-Organic Framework: MOF) について研究してきました。PCP は一般的な多孔性材料と異なり、細孔の構造を設計することができます。しかし、その強固な構造のため PCP 内のガス分子の動きを制御することが難しく、混合ガスの効率的な分離や、室温・大気圧条件でのガスの貯蔵といった機能を達成するための大きな課題となっていました。そこで、研究チームは PCP 細孔内に「ゲート (扉)」となる分子を意図的に組み込み、温度を変化させることで、細孔内を通過するガス分子の速度や種類をコントロールすることを目指しました。

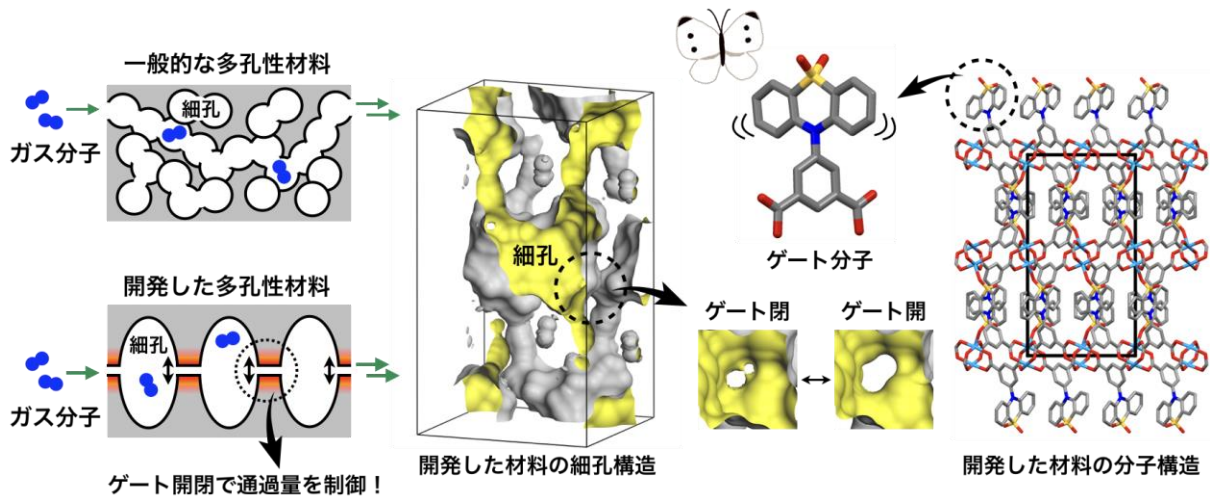
2. 研究内容と成果

研究チームは、インフタル酸とフェノチアジン-5,5-ジオキシドから作成した蝶の様な形をした配位子と銅イオンから新たな PCP を作成しました (図右)。蝶のような構造が細孔のゲートの役割を果たし、温度に応答してフリップする (ペコペコ振動する) することで、ガス分子の通過を促します。また、低い温度では、細孔が狭まり、ガス分子の移動ができなくなり、温度が上がるにつれ、細孔が開いてガス分子が移動できるようになります。

また、このゲートを通過できるガス分子は温度によって異なるため、この PCP を利用することで効率的なガスの分離が可能になりました。例えば、-93°C、1 気圧の条件下で酸素とアルゴンが同濃度含

まれた気体を今回作成した PCP に 1 時間さらすと、酸素のみを選択的に吸着し、アルゴン濃度が明らかに高まることが確認できました。

さらに、温度調節によりゲートを閉鎖することで貯蔵したガスを逃さず、長時間かけてゆっくりと放出させる新しい機能の創出にも成功しました。たとえば、一度 PCP に貯蔵したエチレンガスは、室温下で大気中にゆっくり放出されます。6 時間かけて貯蔵されたエチレンの約半分が放出されることがわかりました。



3. 今後の展開

今回の成果により、目に見えず、触ったり掴んだりすることもできないガスを、自在に操ることのできる新材料の実現へ一歩近づきました。自在にガスを分離し、貯蔵し、放出させる材料は、環境問題やエネルギー問題の解決への一つの糸口となるだけでなく、医療や食品といった我々の生活を豊かにする新しい産業へと応用され、新しい価値を生み出すことが期待されます。

4. 用語解説

※1 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錯体。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る。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る。

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、および科学技術振興機構 (JST) ACCEL プロジェクトによるサポートで行われました。

6. 論文タイトル・著者

“Design and control of gas diffusion process in a nanoporous soft crystal”

(参考訳 : ナノ多孔性結晶中でのガス拡散プロセスの設計と制御)

著者 : Cheng Gu, Nobuhiko Hosono, Jia-Jia Zheng, Yohei Sato, Shinpei Kusaka, Shigeyoshi Sakaki, Susumu Kitagawa

Science | DOI: 10.1126/science.aar6833