

1. 氏名	大竹 研一
2. 所属機関	京都大学 高等研究院
3. 研究題目	構造応答性を利用した超高選択的二酸化炭素吸着材料の開発及び実証
<p>4. 研究の目的:</p> <p>近年、環境への負荷を可能な限り低減させる技術の開発はますます重要性が高まっている。特に温室効果ガスとして知られる二酸化炭素(CO₂)を効率よく分離・貯蔵する技術(CCS)は、産業的な側面や環境問題において重要な課題となっている。本申請研究では、構造応答性を付与した多孔性配位高分子を基盤として、複数のガスのうち CO₂のみを排他的に吸着する“超高選択的二酸化炭素吸着材料”の開発とその実証を目的とした。オフガスなどの多成分(H₂, N₂, O₂, CO₂, C₂H₄ など)から構成されるガスから超高選択性をもって CO₂のみを吸着する吸着分離材料の開発を目標とした。</p>	

<p>5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):</p> <p>本研究では、高いガス選択性を有する多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymer: PCP)材料を利用した吸着材料の開発に取り組んだ。PCPとは、金属イオンと有機分子の配位結合からなる連続構造を持つ、近年見出された新しい多孔性高分子材料である。PCPは、細孔構造を緻密に設計・合成できるという特徴を有する。すなわち、多様な有機配位子と金属イオンを用いることで、細孔サイズや、ゲスト分子と細孔壁との間に働く分子間相互作用を制御することが可能である。PCPに特定のガスに特化した吸着・分離特性を持たせることも可能である。こうした長所からPCPは、ガス貯蔵・分離を始めとした様々な分野での応用に期待が持たれている。本研究では、超高選択的CO₂吸着材料の開発に、構造応答性を利用した柔軟なPCP材料に着目した。柔軟なPCPの構造応答性とは、ガス種に応答して構造を柔軟に変えて吸着する性質のことを言う。この際に生じるPCPの構造変形は、PCPの変形エネルギーとガスの吸着エネルギーとのバランスで起こるため、PCPの骨格内やガス-骨格間の相互作用エネルギーを調整により、高いガス選択性を発揮させることが可能となると予想されている。そこで、構造応答性を示す柔軟なPCPに着目し、その配位子と金属イオンの選択・修飾による構造制御、ナノ粒子化、欠陥サイト創出といったアプローチから、より高い二酸化炭素選択性を有するPCPの創出を目指した。</p> <p>得られた試料の構造を調べるためには、単結晶X線回折測定や粉末X線回折測定による構造解析を行った。また吸着・分離特性の評価には、吸着等温線測定や破過によるガス分離測定を行った。</p>	
---	--

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

様々なガス/蒸気に対する PCP の吸着・分離選択能に関して系統的な知見を得ることを目的として、一連の PCP 群の設計・合成を行い、その構造柔軟性とガス吸着特性について調べたところ、非常に高い選択制を持って CO₂ 吸着特性を示す新規の PCP、PCP-X を見出した。PCP-X はコバルトイオンと Di(4-pyridyl)-glycol (bpg) からなるネットワーク構造がさらに V 字型二座カルボン酸配位子(L)により架橋された三次元ネットワーク構造を有する(組成式:[Co(bpg) (L)]_∞)。単結晶 X 線構造解析の結果から、PCP-X が単核のコバルトイオンと bpg 及び L からなる 3 次元ネットワーク構造を有している。PCP-X は、熱活性化処理によって構造が大きく変化し、コバルトイオンとカルボン酸イオンからなる二次元シートが交互にズレて interdigitated 型二次元シート積層構造を持つ PCP-X-act へと変化することがわかった。また、ガス吸着特性を調べたところ、PCP-X-act が可逆的な構造変化を伴いながら、CO₂ の吸着を行うことも明らかになった。

興味深いことに、PCP-X-act が CO₂ 以外のガス分子に対しては、常温の高圧下においても構造応答を示さず吸着量が抑制されることが分かった。二成分の同時吸着特性評価や破過曲線測定でも、超高選択的・排他的な CO₂ 吸着特性を確認した。この PCP-X-act は排他的に CO₂ だけに対して吸着を示す、超高選択的 CO₂ 吸着特性を示す画期的な吸着材料である。

この高選択性の機構を解明するために、理論計算を用いた吸着エネルギー解析、および吸着過程における吸着ダイナミクスの解析を行ったところ、CO₂ に対する高選択性が、CO₂ に対する吸着親和性と共に、小さな細孔におけるふるい効果、さらには細孔における速度論的なゲート機能に起因していることが明らかに出来た。

以上の成果は、結果を纏めて論文投稿中である(現在、Revision の審査中)。

PCP-X は、CO₂ に特化した非常に高い選択性を有することが分かったものの、常温における CO₂ の吸着には比較的高い圧力が必要であることがわかった。また、湿度に曝されることによって、水を吸着すると吸着性能が劣化することがわかった。実用化を目指す上での今後の課題として、より低い圧力領域での CO₂ 吸着を実現することと、湿度下においても水分を吸着しにくいような構造設計が必要である。

金属イオンや V 字型配位子の置換による構造柔軟制御を試みたところ、PCP-X とは異なる構造になってしまい、高選択性を保持されなかった。今後、別のアプローチによる構造柔軟性制御方法を試みるなど、引き続き検討を続けていく予定である。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

PCP の構造変形は、変形エネルギーと吸着エネルギーとのバランスで起こることが知られているが、その詳細な機構については完全には明らかとなっていない。対象のガス分子を認識する構造とその相互作用の詳細な知見を得ることが出来れば、様々な分離機能を制御した多孔性材料開発の基盤技術となり、学術面においても重要な価値があると考えている。

7.2 社会的価値:

二酸化炭素の有効利用を可能とする本研究は、環境面や産業面における有用性は非常に高い。PCP を用いた選択的ガス分離・精製技術は、他のガスの精製への技術転用も可能であり、その社会的波及効果は甚大である。ガスの蒸留分離プロセスにかかるエネルギー消費は、全世界の 10~15%のエネルギー消費に及んでいると見積もられている。PCP を用いたガス分離・精製技術の基盤技術ができれば、省エネルギーな社会への変革をもたらしうる大きな可能性を秘めている。

7.3_研究成果:

・「研究論文(原著)」

○(1) Yifan Gu, Jia-Jia Zheng, Ken-ichi Otake*, Shigeyoshi Sakaki, Hiroataka Ashitani, Yoshiki Kubota, Shogo Kawaguchi, Ming-Shui Yao, Ping Wang, Ying Wang, Fengting Li and Susumu Kitagawa (*実験責任者)

Revision の投稿中

・「国際会議発表」

Ken-ichi Otake, Yifan Gu, Jia-jia Zheng, Susumu Kitagawa

“Synergistic Exclusive Discrimination Gating for CO₂ Recognition using Flexible Porous Coordination Polymers with Narrow Soft Corrugated Channels”

Proceedings of Dynamic Materials, Crystals and Phenomena Conference (DynaMIC23), Fribourg, Switzerland, 2023 March 22nd – 24th

・「特許」

なし

・「受賞」

なし