

多孔性材料の柔らかさを粒子サイズで制御

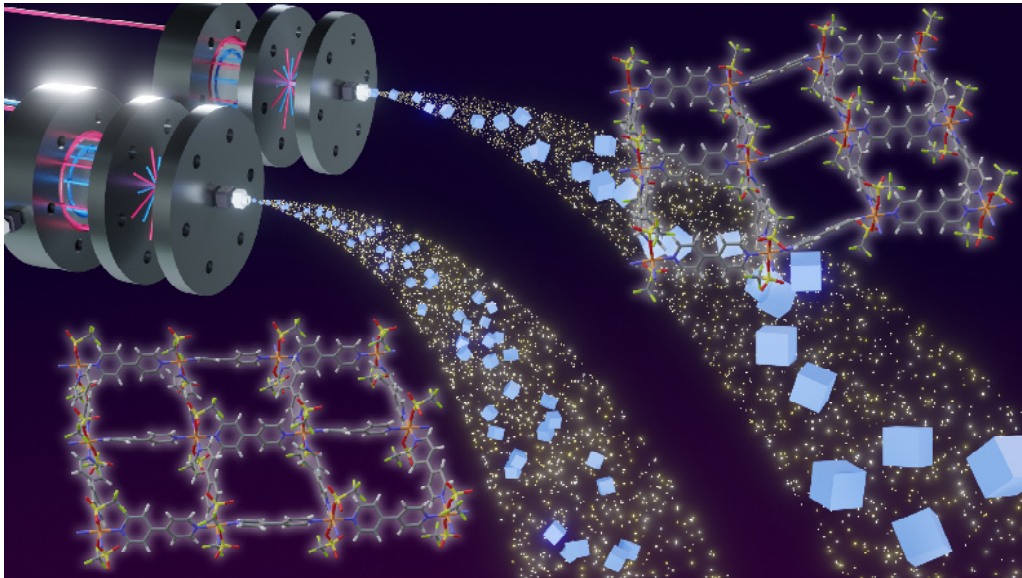
—硬いと思われた構造は実は柔らかかった—

概要

京都大学大学院工学研究科 渡邊哲 准教授、平出翔太郎 同助教、有馬誉 同博士課程学生らの研究グループは、信州大学 田中秀樹 教授と共同で、「硬さ」と「柔らかさ」が共存した特異な吸着特性を示す多孔性材料の機能発現の起源を明らかにしました。

多孔性材料の吸着特性は、多孔構造が可変かどうかで大きく変化するため、構造柔軟性の理解と制御が求められています。しかし、構造が変化しない剛直性とガス圧力増加に応答して構造変化する柔軟性という2つの相反する特性を併せ持った吸着挙動を示すハイブリッド型多孔体についての理解は不十分でした。本研究グループは、異なる粒子サイズの多孔体を精密に作り分けることで、サイズごとの構造と吸着特性を調べました。その結果、粒子サイズによって構造柔軟性が大きく異なり、それらが混在することで、複合的な吸着挙動が発現することを見出しました。さらに、小さな粒子は極めて構造が柔軟で、より低いガス圧力で構造変化が完了するため、あたかも剛直かのように見えていたことを明らかにしました。極度な柔軟性はわずかな分子特性の違いを検知できるため、この研究成果は同位体分離など難易度の高い分離操作への応用が期待されます。

本研究成果は、2024年12月6日に米国の国際学術誌「*Science Advances*」にオンライン掲載されました。



粒子サイズを作り分けることで多孔性材料の柔らかさを調節

1. 背景

吸着分離は、二酸化炭素やメタンなどの分離・濃縮を省エネルギーかつ高効率に、そして低コストで達成可能であり、持続可能な社会の実現に向けて主要な役割を担う技術です。分離効率の向上に向けて、多孔性材料の構造の「柔らかさ」が注目されています。それは、構造柔軟性に応じて吸着挙動が大きく変化するためです。一般的に、構造が変化しない剛直な多孔体は、はじめから気体分子を内部に取り込むことができるため、低いガス圧力条件で大きな吸着量増加を示しますが、構造柔軟性を示す多孔体は、ガス圧力の増加（外部刺激）に応答してはじめて細孔が生じるため、より高圧条件で急激な吸着量増加を示します（図1）。ほとんどの多孔体は、剛直型か柔軟型のいずれかに分類され、それぞれの吸着特性については理解が進んできています。しかし、多孔構造の剛直性と柔軟性という相反する吸着特性が共存した、いわゆるハイブリッド型の多孔体については、なぜそのような特性が発現するのか詳細な機構は未解明で、吸着挙動を制御するための材料設計指針も確立されていませんでした。

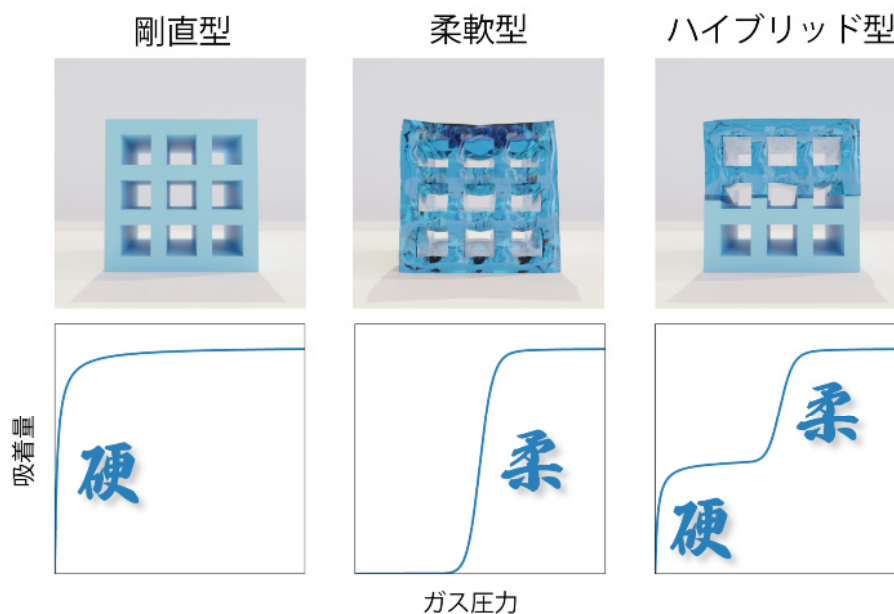
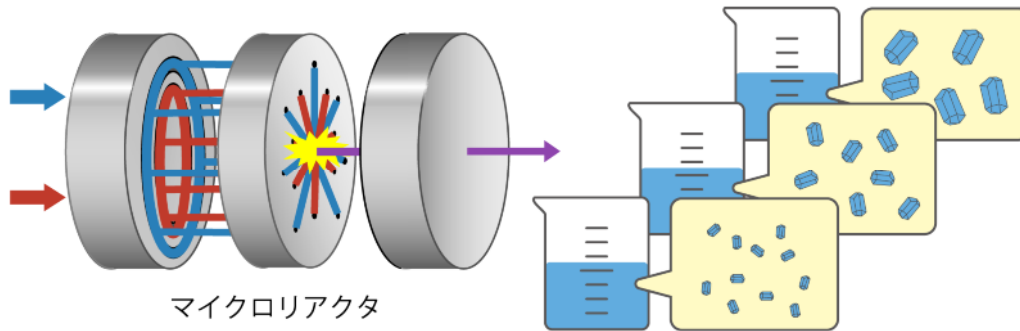


図1 剛直型・柔軟型・ハイブリッド型多孔性材料

2. 研究手法・成果

本研究では、ELM-12*¹と呼ばれるハイブリッド型多孔体を対象に、その粒子サイズの違いがもたらす影響に着目しました。しかし、通常のフラスコを用いた合成では幅広いサイズの粒子が混在してしまい、一般には粒子サイズを揃えることは困難です。そこで、本研究グループは、反応器としてマイクロリアクタ*²を用いることで、粒子サイズのばらつきを抑えた ELM-12 粒子を 0.6 マイクロメートルから 23 マイクロメートルの範囲で作り分けました(図2)。その上で吸着特性を調べたところ、異なるのは粒子サイズのみで全く同じ化学組成を持つにもかかわらず、粒子サイズが大きいと柔軟型に特有な吸着挙動を示す一方で、粒子サイズが小さくなるにつれ低圧条件での吸着量が増加し剛直型へと近づくことを見出しました。したがって、ハイブリッド型多孔体の吸着特性は、大きい粒子と小さい粒子の比率を変えることにより、自在に制御可能ということになります。



マイクロリアクタ

図2 マイクロリアクタを用いた粒子サイズの作り分け

さらに、吸着過程における ELM-12 の構造変化の様子を詳細に解析したところ、粒子サイズが小さい ELM-12 は低圧条件で構造変化することで気体分子を取り込むことができる、極めて高い構造柔軟性を有することを明らかにしました(図3)。これは、これまで構造の剛直性によるものと考えられていた ELM-12 の低いガス圧力条件での吸着特性は、実は極度に高い柔軟性が原因であったことを意味します(図4)。加えて、この構造柔軟性の違いは、ある閾値よりも小さいサイズ領域において ELM-12 が構造異性体を形成する現象に起因すること、そして、そのサイズの閾値は ELM-12 の活性化プロセスによって変化することを明らかにしました。

本研究成果は、多孔体の合成における精密な粒子サイズ制御の重要性を示すだけでなく、ハイブリッド型多孔性材料における「硬さ」の概念を覆すものであり、ハイブリッド型多孔性材料の設計指針の確立へとつながることが期待されます。

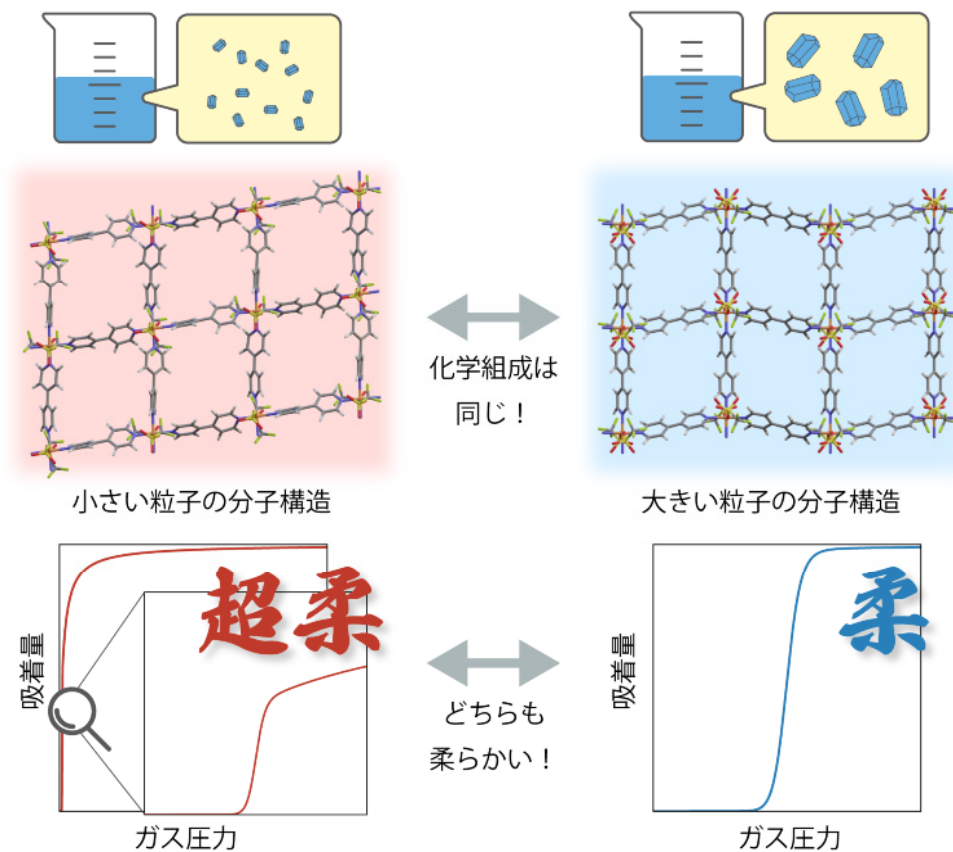


図3 粒子サイズが小さいと化学組成は同じでも分子構造が異なる「超」柔軟型多孔性材料に変身

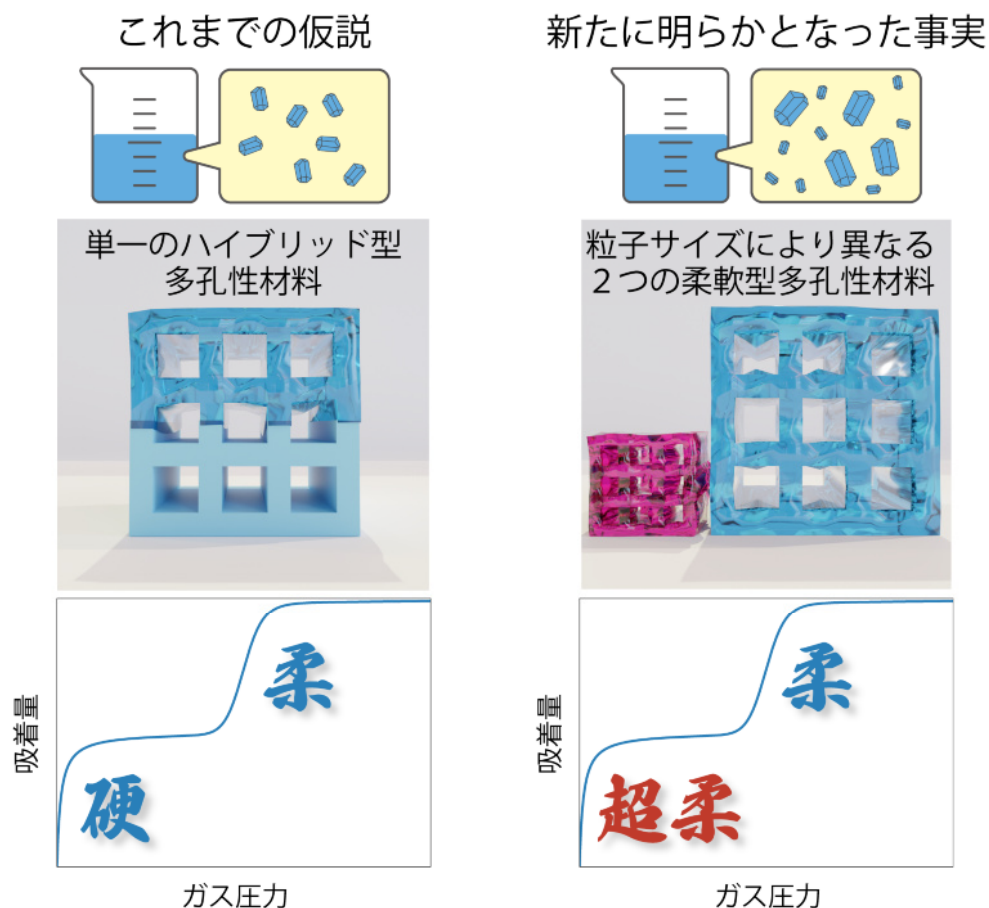


図4 ハイブリッド型の正体は粒子サイズにより異なる2つの柔軟型多孔性材料が混ざっている状態だった

3. 波及効果、今後の予定

多孔性材料の構造が極度に柔らかいというのは、弱い相互作用力を持つ分子に応答して、構造変化を伴う吸着特性を示し得るといことです。この特性は、わずかな分子特性の違いを検知する機能につながるものであり、今後、同位体分離など難易度の高い分離操作への展開が期待されます。さらに、本研究で示したように、「硬い」と見なされていた多孔体も、実際は「柔らかい」という可能性があり、既存の多孔性材料の特性を再検討することによる、新たな機能発掘につながることも期待されます。

4. 研究プロジェクトについて

本研究は、JSPS 科研費・基盤研究(B) (17H03443、21H01690、24K01235)・挑戦的研究 (26630391)、ホソカワ粉体工学振興財団の支援を受けて行われました。

<用語解説>

*1 金属イオンと有機分子が交互に結合した構造を持つ、多孔性配位高分子(PCP)または金属有機構造体(MOF)と呼ばれる材料の1つで、ハイブリッド型の吸着特性を示すことで知られています。化学式 $[\text{Cu}(\text{trifluoromethanesulfonate})_2(4,4'\text{-bipyridine})_2]$ で表されます。

*2 ミリメートル以下の微細な空間で化学反応を進行させる装置で、流体を迅速に混合できることが特徴の1

つです。例えばフラスコを用いた通常の反応では、反応させる液体がお互いに混ざりきらないうちに反応が進むことで、得られる粒子サイズのばらつきが大きくなることを、マイクロリアクタを用いることで均一に反応を進めることができるため、サイズの揃った粒子を得やすくなります。

<研究者のコメント>

「多孔性材料の吸着特性は、粒子サイズによって変化しないのが一般的です。しかし、新しく開発された柔軟型やハイブリッド型の材料には、その常識が通用しません。本研究では、マイクロリアクタという化学工学的な手法とコロイド化学における微粒子合成の考え方という異なる分野のアプローチを組み合わせることで、従来の考え方を覆す新たな知見を得ることができた点に、大きな意義を感じています。」(渡邊)

<論文タイトルと著者>

タイトル：Size-Dependent Guest-Memory Switching of the Flexible and Robust Adsorption Characteristics of Layered Metal-Organic Frameworks

(参考訳：層状構造を持つ金属有機構造体を示す柔軟性と剛直性が共存した吸着特性のサイズ依存性とゲスト分子記憶効果)

著者：Satoshi Watanabe, Shotaro Hiraide, Homare Arima, Akiko Fukuta, Miyuki Mori, Hideki Tanaka, Minoru T. Miyahara

掲載誌： *Science Advances* DOI : 10.1126/sciadv.adr1387