

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：13901

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K14043

研究課題名(和文) ゲート型ナノシート積層ガス分離膜の開発

研究課題名(英文) Development of a gating gas separation membrane fabricated by stacked nanosheets

研究代表者

日下 心平 (Kusaka, Shinpei)

名古屋大学・工学研究科・特任助教

研究者番号：80749995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：分子サイズの穴を持つ結晶である多孔性配位高分子(PCP)を1ミクロン以下の薄さで隙間なく膜状にしたものは、分子が膜を通過する速度の差を利用した物質の分離精製に利用できることから盛んに研究されている。これまでのPCPを用いた膜はPCPの向きがランダムなものであったが、本研究ではPCPを剥離してナノシートとし、それを再積層させることで、PCPおよび穴の向きが一方方向に揃った膜を作成できた。さらに、環境によって穴の大きさを変えるPCPが、この成膜方法でその性質を保っていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでガスの分離膜は一定の大きさの穴を持っており、分子のサイズの違いによってこの穴を通れるか否か、が分離の鍵となっていた。これに対して本研究では、環境により大きさを変化させられる穴を持つ新しい材料を用いた膜の作成を行った。この材料が、膜化しても元の性質を失わないことを示したことで、既存の膜では分離が困難であった物質の分離を可能にするための礎になると期待される。

研究成果の概要(英文)：A thin film formed by a porous coordination polymer (PCP), which is a crystal with molecular-sized pores, with a thickness of 1 micron or less without gaps, is actively studied because it can be used for separation of a mixture of substances. Until now, PCP membrane had a random orientation of PCP. In this study, the PCP and the holes were aligned in one direction by peeling the PCP into nanosheets and re-stacking them into a membrane. Furthermore, it was clarified that the PCP, which changes the size of the pores depending on the environment, retains its properties by this film formation method.

研究分野：無機化学

キーワード：膜 多孔性物質 金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

分離膜によるガスの高純度化はガスの膜透過率の差を利用してガスを分離する技術であり、その他の分離技術、例えば深冷分離法や吸着分離に比べて低負荷でプロセスを稼働させられることから盛んに研究されている。現行のガス膜分離は多孔性有機ポリマーを用いて分子ふるい機構での分離を行うのが主流である。さらなる分離係数の向上や、分子ふるいでは区別の難しいガス種を分離させるために、母体となる膜物質を多孔性物質とハイブリッド化することで、多孔性物質の吸着特性を分離に生かす研究が進められている。しかしながら、異なる材料をハイブリッド化すると多くの場合相分離を引き起こし、ポリマーと多孔性材料粒子との間に物理的なギャップが生じてしまう問題が生じる。このような状態では、ガスが多孔性物質の細孔ではなく、ギャップの中を拡散するようになってしまうので、ハイブリッド化による相乗効果が得られない。こうしたことから、ギャップを生じさせない新しい膜の作成方法が求められている。

2. 研究の目的

本研究は「PCP ナノシート積層分離膜」による「ゲート型ガス分離膜」の開発を目指した。多孔性配位高分子(Porous coordination polymer: PCP)とは金属イオンと有機架橋配位子との自己集合により形成される結晶性多孔性物質であり、構成要素の適切な選択により細孔を自由にデザイン可能なことから広く研究されている。一部のPCPは2次元積層構造を持つことが知られており、剥離により2次元シート状PCP(=PCP ナノシート)を形成可能である。ナノシートは極めて大きなアスペクト比を持つため配向した積層構造を取りやすく、0次元粒子である結晶に比べて高密度なPCP膜となり、隙間を形成しやすい従来のハイブリッド材料の欠点を克服できると期待され、近年注目を集めている。これに加えて、一部のPCPはガス吸着に応答して構造変化を起こし、porous/non-porousの相転移を起こす(=柔軟性)ことが知られており、ゲート型吸着と呼ばれている。柔軟性PCPナノシートを利用すれば、ガス種や圧力に応じてガス透過性のON/OFFのスイッチングが可能な分離膜という、これまでの膜に全くない機能を付加することが出来ると期待される。

3. 研究の方法

まず、PCPナノシートを効率的に合成する条件を探索した。PCPナノシートとポリマーなどの担体の混合分散液を異なる比率で調整し、濾別あるいは塗布により成膜した。得られた膜は粉末X線構造解析等の分析により、積層配向性を確認した。その後、得られた膜のガス分離特性を評価した。

4. 研究成果

(1) PCP ナノシートの調整法の改良・構造の同定および吸着挙動の調査

溶媒・温度・濃度・金属塩などのPCPナノシート合成条件を探索し、さらに再凝集法の改良を行った。具体的には、高速で攪拌している金属イオンおよび有機配位子の溶液に対して塩基を加えることで、幅数百nm、厚さ数nmのPCPナノシートが大量に合成できることが明らかとなった。このPCPナノシートの分散液を濾過することで、膜状のバルクPCPが得られた。このバルクPCPの2次元粉末X線回折を行うことで、PCPナノシートが膜に対して平行な選択配向をしていることが明らかとなった。このように得られた膜状PCPを用いてガス吸着測定およびガス雰囲気下粉末X線回折を行ったところ、二酸化炭素および一酸化炭素でゲート吸着特性とそれに伴うPCP構造変化が観測され、元の結晶性PCPと同様の吸着特性を持っていることが明らかになった。得られた粉末X線回折パターンから構造を同定することを目的とし、固体理論計算による結晶構造最適化と、結晶相転移の観察を行ったところ、実験系に対して良い一致を示す結果が得られた。基板上に成長させた柔軟なPCPの薄膜がゲート吸着を示すことは知られていたが、そのようなPCPナノシートを再凝集させても同様にゲート吸着を示したことは、PCPナノシートの応用の可能性を示す上で意義深い結果であると言える。

(2) ポリマーとPCPナノシート混合膜の作成とガス分離特性の評価

多孔性ポリマーの溶液とPCPナノシートの分散液を混合し、溶媒を自然蒸発させることでPCP-ポリマーハイブリッド膜を得た。得られた膜を真空下で加熱したところ、膜の色が緑から青に変化し、空気に晒すと元の緑に戻った。これは元々の結晶性PCPでも見られる現象で、PCP内の銅イオンに配位している溶媒の脱離と再配位によるものである。すなわち、このハイブリッド膜が、PCPナノシート中の金属イオンへのガス拡散が可能であることを示している。ハイブリッド膜のPCP/ポリマー重量比率を変化させたところ、PCPナノシートの重量比率を上げるにつれて膜の機械的強度は減少し、20%程度が形状を保持できる限界であった。得られた膜を用いて二酸化炭素と窒素の分離実験を行ったところ、PCPナノシートのハイブリッド膜の方が、同条件下で得られたポリマー単独の膜よりも二酸化炭素透過性が高く、窒素透過性が低いことが明らかとなり、PCPナノシートの二酸化炭素吸着が分離性能に良い影響を与えたことを示している。

(3) PCP 単独からなるガス分離膜の開発

PCP ナノシートの研究を行った PCP の類縁体を用いて、当初の研究方法とは別に、種結晶成長法による膜の作成も行った。具体的には、多孔性アルミナ基板に表面処理を施し、金属イオンおよび有機配位子の溶液に交互に浸漬する layer-by-layer 法によって基板上に種結晶を成長させ、その後金属イオンと有機配位子の混合溶液に浸漬することでマイクロメートルサイズの欠陥のない膜を合成することができた。SEM 測定の結果、膜を形成している PCP 結晶が概ね同じ方向を向いていることが明らかとなった。一方で、種結晶を成長させず、直接 PCP 膜を合成した場合、多くの欠陥が生じる結果になった。このことは、アスペクト比の高い PCP 結晶を隙間なく膜として成長させる方法が示せたという点で、PCP 膜の研究の発展に資するものと考えられる。

この PCP 膜を用いて、水素と他のガス種(窒素、メタン、二酸化炭素、エチレン)の分離性能を評価した。水素の膜透過性はおよそ $2.8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ で、同じ厚さを持つ PCP 膜と同程度の値であり、作成した膜が均一で欠陥がないことが示された。分離性能は、 $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4$, H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , H_2/N_2 , の順で高いことが明らかとなった。これは概ね分子ふるいに基づいており、大きなガス分子ほどガス透過性が低いためである。一方、この観点からは H_2/CO_2 の選択性が高いのは例外であり、 CO_2 の膜透過性が、より大きな分子である N_2 や CH_4 より低くなっている。このことは、この PCP が CO_2 を他のガスより多く吸着するためであり、PCP の吸着特性が実際にガス透過性にも影響していることを示すことができた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Morita Masashi, Yonezu Akira, Kusaka Shinpei, Hori Akihiro, Ma Yunsheng, Matsuda Ryotaro	4. 巻 10
2. 論文標題 Direct observation of dimethyl sulfide trapped by MOF proving efficient removal of sulfur impurities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 4710 ~ 4714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9ra09702c	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kusaka Shinpei, Kiyose Atsushi, Sato Hiroshi, Hijikata Yuh, Hori Akihiro, Ma Yunsheng, Matsuda Ryotaro	4. 巻 141
2. 論文標題 Dynamic Topochemical Reaction Tuned by Guest Molecules in the Nanospace of a Metal-Organic Framework	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15742 ~ 15746
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b07682	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kusaka Shinpei, Nakajima Yasuaki, Hori Akihiro, Yonezu Akira, Kikushima Kenta, Kosaka Wataru, Ma Yunsheng, Matsuda Ryotaro	4. 巻 -
2. 論文標題 Molecular motion in the nanospace of MOFs upon gas adsorption investigated by in situ Raman spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) -	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Shinpei Kusaka, Ryotaro Matsuda, Susumu Kitagawa
2. 発表標題 Photo-induced Post-synthetic Modification of Sulfur Functional Groups in a Microporous Metal Complex
3. 学会等名 8th Pacific Basin Conference on Adsorption Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 日下心平、堀彰宏、松田亮太郎
2. 発表標題 柔軟性ナノポーラス金属錯体の構造相転移に伴う競争的混合ガス吸着特性
3. 学会等名 第32回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考