

平成 28 年 6 月 22 日現在

機関番号：84307

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2014～2015

課題番号：26889079

研究課題名(和文)可動型のフレームワークを有する多孔性配位錯体の選択吸着機構の解明とモデル化

研究課題名(英文)Understanding and modeling of selective adsorption behavior of gases into flexible metal-organic frameworks

研究代表者

沼口 遼平 (Ryohei, Numaguchi)

公益財団法人地球環境産業技術研究機構・その他部局等・研究員

研究者番号：80740018

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,100,000 円

研究成果の概要(和文)：Metal-organic frameworks (MOF)と呼ばれる柔らかな構造を持つ多孔性結晶への、混合ガス吸着挙動の解析を行った。レイヤーが積層した構造のMOFを単純化したシミュレーションモデルを作成し、Grand canonical Monte Carlo法による吸着シミュレーションおよび自由エネルギー解析を行うことで、分子直径や分子間力の異なる二種類の分子を同時に吸着した際の、レイヤー間隔の変化とそれぞれの分子の吸着量の評価を行った。その結果、結晶の構造変形を伴う吸着において、分子AとBの内の片方を高効率に濃縮できる条件を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：We investigated binary gas adsorption behavior onto metal-organic frameworks (MOF) with flexible structure. Simple structural model of MOF with stacking layer motif was prepared, and adsorption of mixture gas and structural deformation of MOF was predicted by Grand canonical Monte Carlo method and free energy analysis. Our analysis reveal the condition to concentrate one of two gas molecules from mixture using soft porous material.

研究分野：化学工学

キーワード：Metal-organic frameworks 吸着誘起構造転移 ゲート吸着 ガス分離

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位錯体(多孔性配位高分子:PCP, 有機金属フレームワーク:MOFとも呼ばれる)は金属カチオン, 対イオン, 有機配位子からなる多孔性の結晶であり, ゼオライトを遥かに凌ぐ多様なフレームワーク構造を設計可能なことから, 新規多孔性材料として近年広く注目を集めている。このPCPのうち一部のものはフレームワーク構造に柔軟性があり, 特異な分子吸着挙動を示すことが知られている。代表的な「柔らかいPCP」であるELM-11^[1](銅イオンをビピリジンが繋いでできたレイヤーの積層構造を持つ)は, ある気圧の二酸化炭素に晒されることでレイヤー間隔を変化させ, 無孔性から多孔性の結晶構造へと転移するとともに急激な分子吸着を示す(Fig. 1)。このことが

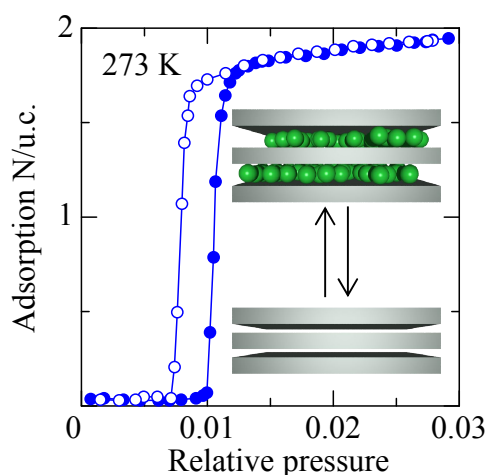


Fig. 1 ELM-11 への CO₂ 吸着等温線^[1]

ら, 従来の硬い多孔体—吸着量が圧力に対しなだらかに変化^[2]—と異なり, ゲート吸着性の PCP は, 吸着と脱離を繰り返すガス貯蔵やガス分離プロセスに適用することで, 昇圧・減圧に要する運転コストの大幅減が原理上可能である。しかし, ゲート吸着は従来の吸着現象とは全く異なる機構に基づくため, 望ましいガス吸着特性を示す新規 PCP を狙って合成することが困難であり, このことが前述の工学的応用を実現する妨げとなっている。

この問題を解決すべくゲート吸着の機構を解明することを目指し, これまで主として単成分ガスの吸着挙動の解析が行われてきた。Coudert ら^[3]によりゲート吸着現象の熱力学的モデル—PCP 構造変形による系の不安定化を分子吸着による安定化が凌駕することでゲート吸着が生じる—が提案され, その妥当性が申請者らの実施した分子シミュレーションによる研究を通して実証された^[4]。またこのモデルによって MIL-53 (Al イオンとテレフタル酸からなり一次元細孔を持つ PCP, 分子吸着に伴い large-pore (lp)

構造と narrow-pore (np)構造を示す)の構造転移挙動が良い精度で予測されており^[5], 単成分ガスについては, 基礎的な吸着機構の解明がなされつつあると言える。しかしその一方で, 分離プロセスへの応用に必要となる多成分ガス吸着挙動の解析については, 未だ十分な検討を欠いている。これまでの検討例は, 主に吸着破過曲線測定とその解析を行うものであって, そもそも「柔らかい PCP が混合ガスをどのように吸着し特定成分を濃縮するのか?」という根本的な命題に対する検討は, Coudert らの検討^[6]の一例にとどまると言ってもよい。彼らは, 単成分ガス吸着に対する熱力学的モデルを多成分系に拡張し, その妥当性を MIL-53 への CO₂/CH₄ 混合吸着挙動の実測値を用いて実証している。しかし, このモデルを適用可能な PCP は MIL-53 やその類似物質に限られる。というのも, MIL-53 がゲスト分子種に依存せず lp および np という二種類の構造のみを発現する一方, ELM-11 を代表とするレイヤー積層型の PCP 群では, ゲスト分子毎にレイヤー間隔が最適化されると予測されている^[7]ためである。このレイヤー積層型 PCP の特性は, 実測されている高い選択吸着性^[8]の由来と考えられるが, Coudert らのモデルではこの特性は考慮されていない。その理由として, PCP 構造のゲスト分子種依存性をモデル化するために, ゲスト分子を何種類も換えつつ吸着量を測定し, 同時に粉末試料の X 線回折パターンを同時測定, さらに構造解析するのが時間・コスト上きわめて困難なことが挙げられる。

2. 研究の目的

こうした現状を打開するには, まず, 多成分ガスにおいてゲート吸着が発現する条件を解明する必要がある。そして, その手法としては, 熱力学諸量の計算が容易な分子シミュレーションによる解析が有効であろう。またこの場合, ある特定の实在 PCP とゲスト分子を忠実に模した構造モデルよりも, むしろその構造的特徴を抽出したシンプルモデルを用いた解析が現象の本質を解明する上で適切となる。申請者はこれまで, このシンプルモデルを利用した分子シミュレーションを実施し, 単成分ガス吸着挙動の機構解明と, 予測モデルの構築を行ってきた。本研究では, この研究を多成分系へと発展させることで, レイヤー積層型 PCP が選択吸着性を示すメカニズムを解明し, より一般的な多成分系のゲート吸着挙動予測モデルを提案すべく, 検討を行った。

3. 研究の方法

可動型 MOF へのガス吸着挙動を、分子シミュレーションを用いて計算した。MOF の構造として、レイヤー積層構造を単純な平板とピラーのみでシンプルに表現した構造モデル(Fig. 2)を作成した。

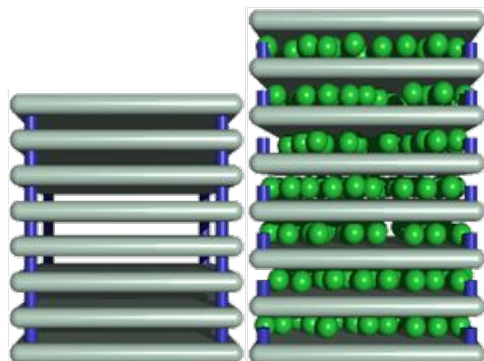


Fig. 2 シンプルモデルの構造

この構造は、レイヤー積層型 MOF である ELM シリーズにおける金属カチオン-ピピリジンの 2 次元シート構造と、そこから突出したアニオンを模している。ガス吸着前のレイヤー間隔はこのピラーの長さによって規定されるが、ガス分子を吸着する際には、レイヤー間に働く相互作用に逆らいつつ、任意の間隔まで広げることが可能である。

ゲート吸着挙動の表現は、Grand canonical Monte Carlo (GCMC)法による混合吸着シミュレーション結果を利用し、MOF 構造変化に伴う自由エネルギー解析を用いて行った。GCMC 法は、体積を一定とする系において、分子の移動・挿入・削除の試行を繰り返す手法であり、指定した温度や気相圧力(化学ポテンシャル)に対応する平衡吸着状態を再現可能な手法である。さらに、自由エネルギー解析と呼ばれる手法、すなわち、種々に設定したレイヤー間隔におけるガス吸着等温線を積分し、系のグランドポテンシャル(開放系の自由エネルギー)を得ることで、どのレイヤー間隔の構造が最も安定化を判定する、という手法を用いて、平衡論的なゲート吸着挙動を決定した。

吸着分子には、アルゴンの相互作用パラメータを基準値とし、その分子径または相互作用パラメータを適当な係数をかけることで変化させた仮想粒子を用いた。これは、特定の分子の吸着挙動を計算するのではなく、分子径や分子間力などの因子を独立に制御し、これらの因子に対して分子吸着挙動と可動型 MOF の構造転移挙動がどのように変化するかを検討するためである。

4. 研究成果

例えば「転移前のレイヤー間隔 > 分子 A 直径 > 分子 B 直径」のサイズ順と、分子 A および B に等価な相互作用パラメータを与えた場合、低圧領域ではレイヤー間隔が狭いために分子 A および B の両方が吸着しないが、ある圧力を境として自由エネルギーを最小とする構造が転移し、レイヤー間隔が分子 A の直径にほぼ等しく、分子 A のみを選択的に吸着した構造 X が発現した。しかし、さらに圧力を上げていくとレイヤー間隔がさらに開いた構造 Y が最安定となり、分子 A および B の両方が吸着した。A/B の分離係数は構造 X では極めて高かったものの、構造 Y では既存の分離材でも容易に達成可能な値しか得られなかった。このことから、可動型 MOF でガス分離を行う際には、優れた性能を示す条件に制約があり、これを適切に選定することが重要なことが確認された。

〔引用文献〕

- [1] Kondo et al., Nano Lett. **6**, 2581 (2006).
- [2] M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **28**, 316 (1932).
- [3] F.-X. Coudert et al., J. Am. Chem. Soc. **130**, 14294 (2008).
- [4] R. Numaguchi et al., J. Chem. Phys. **138**, 054708 (2013).
- [5] A. Boutin et al., J. Phys. Chem. C **114**, 22237 (2010).
- [6] F.-X. Coudert et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **12**, 10904 (2010).
- [7] R. Numaguchi et al., J. Chem. Phys. **140**, 044707 (2014).
- [8] K. Nakagawa et al., Chem. Commun. **46**, 4258 (2010).

5．主な発表論文等
(研究代表者，研究分担者及び連携研究者
には下線)

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 0 件)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等: なし

6．研究組織

(1)研究代表者
沼口 遼平 (NUMAGUCHI, Ryohei)
地球環境産業技術研究機構
化学研究グループ
研究員
研究者番号: 80740018