

令和 4 年 6 月 22 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2020～2021

課題番号：20K15074

研究課題名(和文)ペレット状ソフト多孔性錯体に見られるゲート吸着挙動の緩慢化現象の究明

研究課題名(英文)Slacking of gate adsorption behavior on pelletized metal-organic frameworks

研究代表者

平出 翔太郎(Hiraide, Shotaro)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：60853207

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)：ソフト多孔性錯体はゲート吸着と呼ばれるステップ状の吸着挙動を示すことで知られているが、材料をペレット状に成形するとその特徴的なステップ挙動が緩慢になってしまう問題があった。本研究では、この緩慢化現象の原理・原則そのものを究明することを目標とし、計算機シミュレーションと実験の両面の検討から、この現象は高分子バインダーによってソフト多孔性錯体の構造変形が妨げられることによって生じる現象であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ソフト多孔性錯体およびそのゲート吸着挙動は、現行の吸着分離プロセスを飛躍的に効率化し、環境・エネルギー問題に大きく貢献することが期待されている新規物質群である。しかし、工業利用するためには、粉末状の材料を何かしらの方法で成形する必要がある。ステップ状の吸着応答こそが、Soft MOFの優れた分離性能の根源たる性質であることに鑑みると、それが成形によって失われてしまう本緩慢化現象は解決すべき重大な課題であり、そのメカニズム、およびそれに基づいた解決策を明らかにした本研究の学術的・社会的意義は大きいと考えられる。

研究成果の概要(英文)：Soft metal-organic frameworks (MOFs) show a peculiar adsorption behavior called "gate adsorption," but when molded into pellets with a polymer binder, the stepwise adsorption associated with the gate adsorption is smeared. In the present study, free energy analysis by molecular simulations revealed that the slacking of the gate adsorption is natural from a thermodynamic point of view. In other words, the external force exerted by the polymer binders, which prevents the expansion of MOF particles upon the gate opening, changes the free energy landscape of the system. This causes the flexible motifs within the MOF particles to undergo a structural transition at slightly different pressures from each other.

研究分野：吸着工学

キーワード：ソフト多孔性錯体 ゲート吸着 成形 外力印加 自由エネルギー解析 MOF

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ソフト多孔性錯体 (Soft MOF) とは、金属-有機構造体 (Metal-organic frameworks; MOFs) のうち骨格構造に『柔らかさ』を有するものの総称であり、例えば ELM-11([Cu(BF₄)₂(4,4'-bipyridine)₂)_n)は、レイヤー状骨格を相互に繋ぎ留めている分散力を起源とした柔らかさを持つ。そして、この構造柔軟性によって、従来材とは全く異なる、骨格構造の変形を伴ったステップ状の吸着挙動(ゲート吸着)を発現することが Soft MOF の特徴である。我々は、Soft MOF を活用した吸着分離技術の実用化を目指して、ゲート吸着のメカニズム解明から分離プロセスの評価まで一連の研究を推進してきており、Soft MOF には従来材を凌駕する優位性があることを明らかにしつつある[Hiraide *et al.*, *Nat. Comm.* **11**, 3867 (2020)]。そして、より実際的な性能評価を行っていくために、Soft MOF のペレット化にも着手し始めたが、その際全く予期していなかった現象が観測されることが分かった。それは、ポリビニルピロリドン (PVP) をバインダーとして成形した ELM-11 ペレットのゲート吸着挙動が、粉末状態のものと比較して緩慢になるという現象である (Fig. 1)。

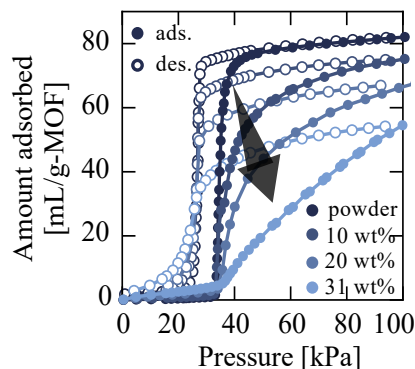


Fig. 1 ペレット化した ELM-11 の CO₂ 吸着等温線 (273 K)

2. 研究の目的

ステップ状の吸着応答こそが、Soft MOF の優れた分離性能の根源たる性質であることに鑑みると、それが成形によって失われてしまう本現象は解決すべき重大な課題である。本研究では、この問題を学術的に取り扱い、基礎研究に根ざした解決、すなわち、実験の試行錯誤によって緩慢化が回避可能な条件を場当たりのみで見つけるのではなく、緩慢化現象の原理・原則そのものを究明することを目標とした。具体的には、この緩慢化現象の要因が高分子バインダーから受ける外力にあると仮説を立て、ELM-11 を模した平板積層型構造モデルを用いた分子シミュレーションおよび自由エネルギー解析を通してその検証を行った。また、その結果を踏まえて考えられる2つの解決策について検討した。

3. 研究方法と結果

(1) Soft MOF 結晶の構造変形機構の直接シミュレーション

層状 MOF のゲート吸着に伴う自由エネルギー変化 $\Delta\omega^{os}$ は、層間隔変化 Δh に対する関数として、

$$\Delta\omega^{os}(P, \Delta h) = \Delta f^{host}(\Delta h) + \omega^{guest}(P, \Delta h) \quad (1)$$

と表される[Coudert *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 14929 (2008)]。ここで、 P : 圧力、 f^{host} : MOF 骨格の自由エネルギー、 ω^{guest} : 吸着分子のグラウンドポテンシャルであり、 Δ は Closed 状態からの変化量を表す。つまり、Soft MOF の自由エネルギーは、骨格構造が変形し系が不安定化する寄与 Δf^{host} とガス分子が吸着することに依る安定化の寄与 ω^{guest} の和で表される。典型的な自由エネルギープロファイルを描くと Fig. 2 のように2つの変位 (層状 MOF であれば積層間隔) において極小値が生じる双峰的なものとなる。そして、吸着に依る安定化は圧力の上昇とともにその寄与が大きくなることから、系の最安定状態はある圧力を境に層間隔が小さい状態 (Closed) から大きい状態 (Open) へと不連続変化、すなわち一次相転移する。これがゲート吸着の正体である。さて、これは一層間に着目した自由エネルギーであるが、実際の吸着挙動を考える上で重要となるのは数万層からなる結晶全体の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega^{os}(P, \Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_N)$ である。そして、これまでは一層間の自由エネルギーをスケールしたようなプロファイル (Fig. 3a) を考えるのが通例であった。しかしこれは、数万層の層が全く同じ尺度で一斉に構造変形している描像を暗に仮定していることになっていることに我々は気がついた。そうではなく、各層が独立した尺度で、自由に (結果、逐次的に) 構造変形する描像の方が、すなわち、Fig. 3b に示す自由エネルギープロファイルに相当するような変形の仕方の方が、エネルギー障壁も小さく熱力学的に自然と考えられる。本研究では、まずこの独立変形の仮説を検証すべく、10層からなる積層平板モデルについて、Grand canonical Monte Carlo 法に

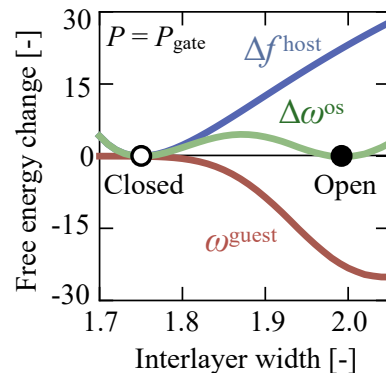


Fig. 2 一層間における各自由エネルギー変化

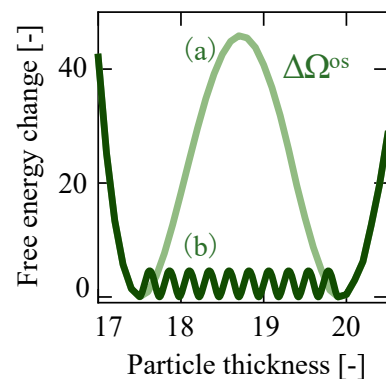


Fig. 3 結晶厚みに対する自由エネルギー変化

よるゲスト分子の吸着シミュレーションと、分子動力学法による平板およびゲスト分子の分子運動シミュレーションを組み合わせた Hybrid grand canonical molecular dynamics 法により、Soft MOF 結晶が示すべき自由エネルギープロファイルの直接算出を行った。

Fig. 4a は各結晶厚みにおける 10 層の層間隔をそれぞれ色分けして示したものである。赤線で示した層から紫線で示した層にかけて、順次吸着を伴いながら層間隔が大きくなっていることが確認できる。また、この際の自由エネルギープロファイルは、Fig. 4b のようになり、想定していた波線状の曲線が得られた。ここで、得られたプロファイルは大局的に見ると下に凸のカーブとなっているが、これは配置のエントロピー、すなわち結晶内において Closed 層と Open 層を配置する場合の数に対応する安定化項によるものであることが分かっている。以上の結果から示された通り、Soft MOF の結晶における構造転移機構は、やはり先行研究が暗に想定していた Fig. 3a の自由エネルギープロファイルで示されるような一斉変形機構ではなく、Fig. 3b のような独立変形機構であることが確認された。

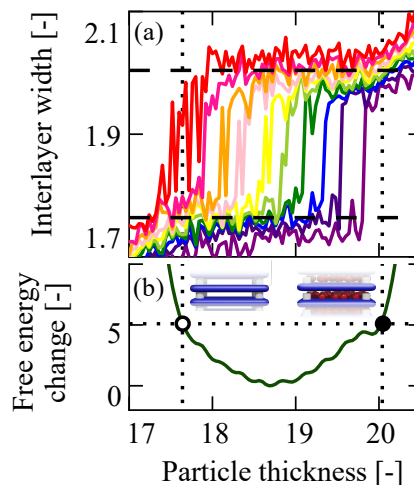


Fig. 4 シミュレーション結果

(2) Soft MOF 結晶の構造変形機構と外力による寄与

(1) の検討により、結晶全体の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega^{os}$ は本質的には Fig. 3b のようなプロファイル形状になることが明らかとなった。さて、ペレット内において、Soft MOF の粉末 = 微結晶の構造変形が高分子バインダーにより妨げられる、すなわち外力が印加される様子を考える。このとき、考えるべき系の自由エネルギー変化は、結晶全体の自由エネルギー変化 $\Delta\Omega^{os}$ に外力によるポテンシャル ΔW を加味した、

$$\Delta\hat{\Omega}^{os}(P, \Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_N) = \Delta\Omega^{os}(P, \Delta h_1, \Delta h_2, \dots, \Delta h_N) + \Delta W(\Delta d) \quad (2)$$

である。ここで注目すべきは、外力ポテンシャル ΔW は結晶厚み変化 $\Delta d = \Delta h_1 + \Delta h_2 + \dots + \Delta h_N$ の関数であり、かつ、一般に Δd に対して非線形であるという事実である。例えば、最も単純なバネポテンシャルであれば

$$\Delta W(\Delta d) = \frac{1}{2} k \Delta d^2 \quad (2)$$

である (k : ばね定数)。我々はこの非線形性と結晶の独立変形機構によってゲート吸着の緩慢化が説明可能であることを見出した。すなわち、Fig. 5 に示すとおり、結晶本来が持つ波線状のプ

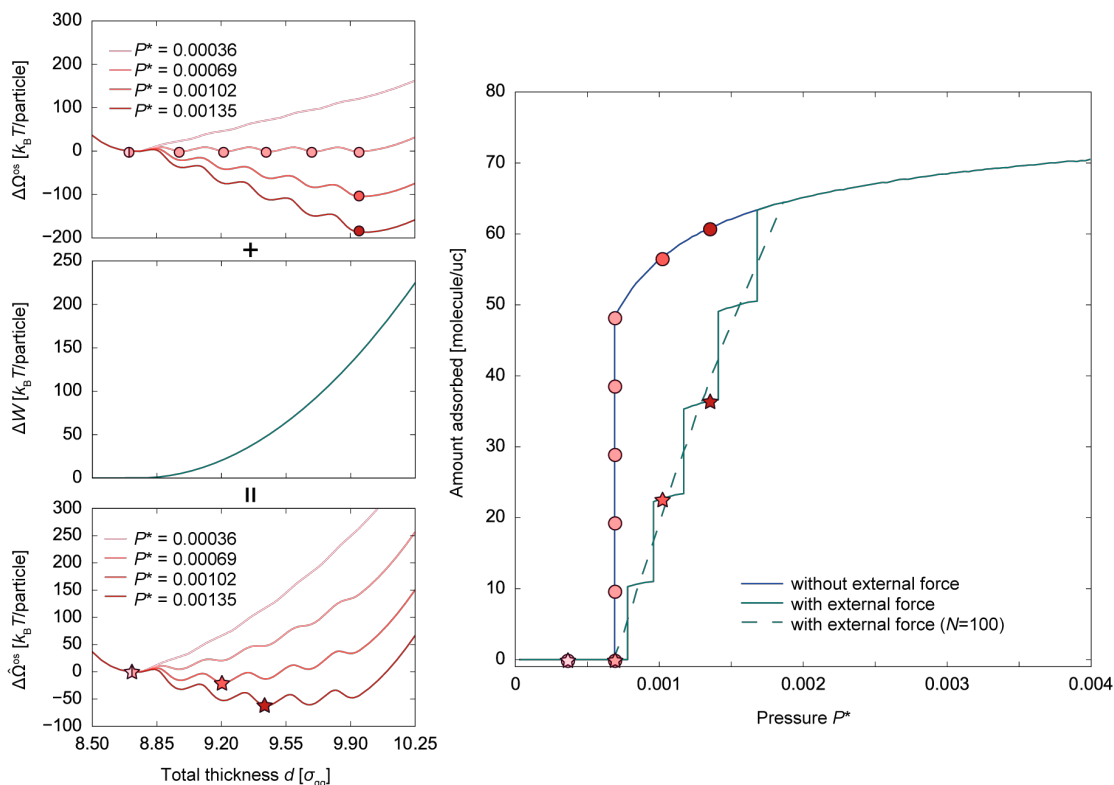


Fig. 5 独立変形機構における外力印加効果とゲート吸着の緩慢化

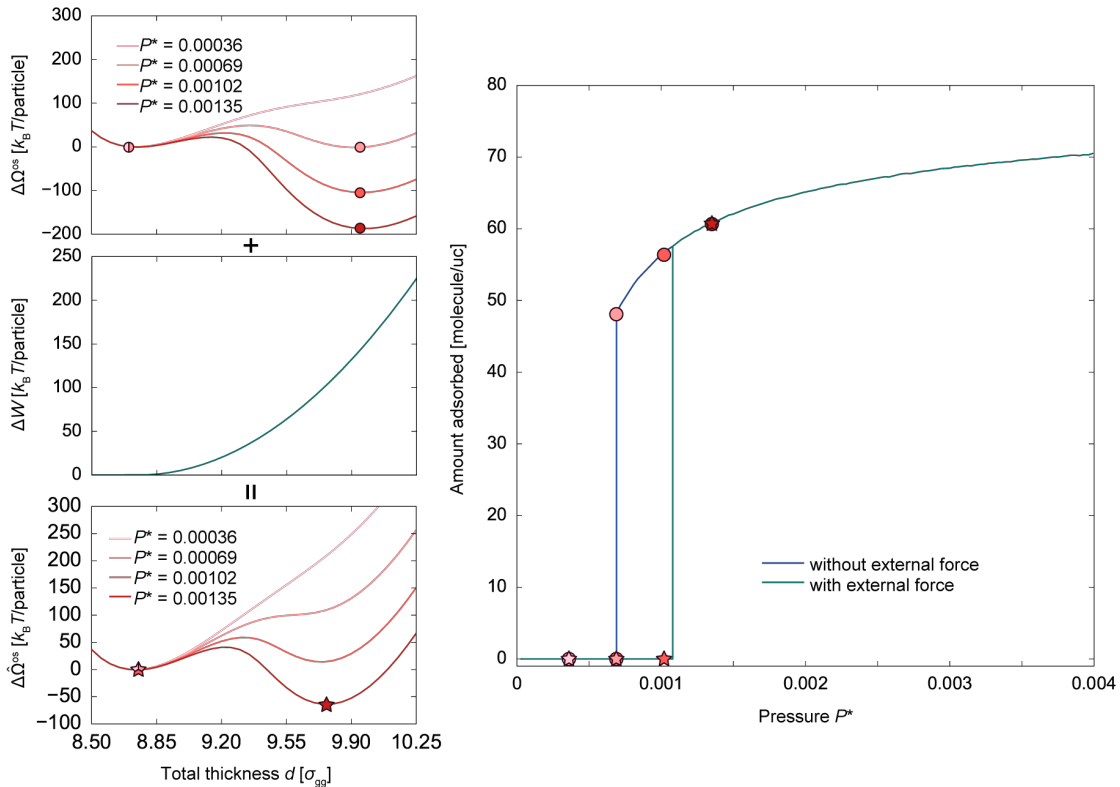


Fig. 6 一斉変形機構における外力印加効果とゲート吸着の高圧化

ロファイルが、結晶厚みが大きくなればなるほど強くなる外力ポテンシャルにより歪められることによって、自由エネルギーが最小となる結晶厚みが圧力に依存して変わりうることを数値計算により示した。ここで興味深いことに、Fig. 3a に示す一斉変形機構ではゲート吸着の緩慢化は説明できない。なぜなら、Fig. 6 に示すとおり、双峰性のプロファイルに外力ポテンシャルを加算したところで極小値のバランスが変化するのみであり、バーステブルとなる圧力、すなわちゲート吸着圧の高圧化しきもたらさないためである。以上より、ゲート吸着の緩慢化は、高分子バインダーから受ける非線形の外力ポテンシャルによって、結晶内の各層が互いにわずかに異なる圧力でゲート吸着を示すことによって生じる現象であることを明らかとした。

(3) ゲート吸着の緩慢化に対する2つの解決策

以上の考察から、成形によるゲート吸着の緩慢化を防ぐためには、Soft MOF の構造変形に際し極力外力がかからないようにするのが重要である。それに対し、例えば構造変形（体積膨張）度合いの小さい Soft MOF を使うというのは1つの解決策となりうる。また、バインダーの量を減らすというのも率直な方針となるが、残念ながらこれは成形体としての強度とトレードオフである。しかし、緩慢化の度合い、すなわちゲート吸着の立ち上がりのシャープさを担っているのは外力ポテンシャルの絶対値ではなくむしろプロファイル形状であるために、加工の仕方を工夫することで強度を保ちながらも緩慢化を軽減することが理論的に可能なはずである。本研究では1つ目の解決策の検証として相互貫入型 Soft MOF の JG-MOF($[\text{Cu}_2(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_2(\text{bpy})]_n$)のペレット化を、2つ目の解決策の検証として ELM-11 のコアシェル状ペレットの作成を試みた。なお、特に後者のプロファイルに着目する解決策は(2)の機構説明があつてこそのものであることを強調したい。

① JG-MOF($[\text{Cu}_2(1,4\text{-benzenedicarboxylate})_2(\text{bpy})]_n$)のペレット化

種々の PVP 配合量で成形した JG-MOF ペレットの吸着等温線を Fig. 7 に示す。ここで、吸着等温線の縦軸は MOF 重量あたりの吸着量であり、ペレット化による MOF 自身の吸着量減少を表している。Fig. 1 に示したように、ELM-11 ペレットでは PVP 配合量の増加に伴い吸着枝のステップ形状が緩慢になっている一方で、JGM ペレットは多少の緩慢化こそ生じているものの、粉末に近いステップ形状を保っており、高分子による変形阻害を受けにくい

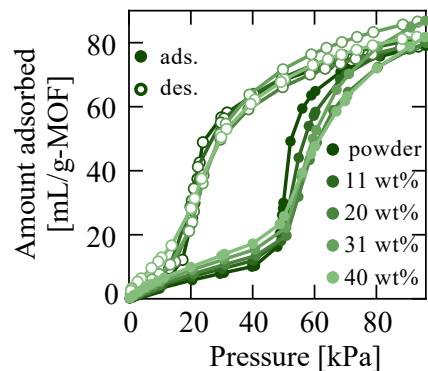


Fig. 7 ペレット化した JGM の CO₂ 吸着等温線 (263 K)

ことがわかった。

さらに、一度吸着等温線測定を行った ELM-11 および JGM のペレットを再度前処理し、CO₂ 吸着等温線を測定したところ、JGM は一回目と変わらない吸着挙動を示した一方で、ELM-11 は一回目よりは急峻なステップ形状を示すことがわかった (Fig. 8, 赤線)。この差異は Flexible MOF の構造変形度合いと高分子の塑性変形によって説明されるものと考えられる。すなわち、ペレット内部において JGM 微結晶の構造変形は小さいため

に、吸着時 Flexible MOF に押し退けられた高分子は脱着時に可逆的に元に戻る一方で、構造変形の大きい ELM-11 では、一度目の吸着時に押し退けられた高分子は不可逆的に変形し、その結果、二度目の吸着では高分子による Flexible MOF の構造変形の阻害は緩和され、粉末に近いステップ形状が得られたと考えられる。以上の考察は、ELM-11 の脱着枝が粉末と同等に急峻である一方、JGM では脱着枝でもわずかに緩慢化が認められることから支持される。

②コアシェル状ペレットの作成

ゲート吸着の緩慢化の度合いが外力ポテンシャルのプロファイルに依存していることを確認するために、同量 (30wt%) の PVP バインダーを含む ELM-11 ペレットを 2 種類の方法で作成した。一つ目は、30wt% となるような均一な PVP スラリーに ELM-11 を混ぜ込んで成形・乾燥させたものであり、もう一つは、10wt% となるような均一な PVP スラリーに ELM-11 を混ぜ込んで成形・乾燥させたものを、再度高濃度 PVP スラリーにディップ・コーティングすることで、正味の PVP 含有量が 30wt% となるようにしたものである。すなわち、PVP がペレット内部では低濃度、外部では高濃度のコアシェル様構造となっている。

これらの吸着等温線を比較すると、後者のコアシェル様ペレットの方が、ゲート吸着による立ち上がりが有意にシャープになることが確認できた (Fig. 9)。すなわち、コアシェル様にするだけで、構造転移初期ではそこまで外力がかからないために緩慢化が抑制できている。このように、成形体としての強度を担保する際には、できる限り外力ポテンシャルがステップ状に近くなるような加工の仕方が重要であることを実証した。

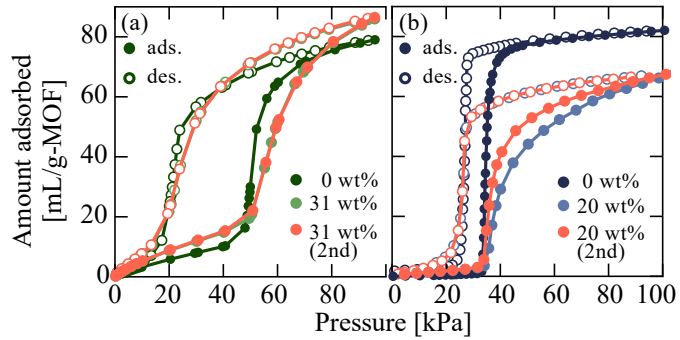


Fig. 8 繰り返し測定した (a) JGM (263 K), (b) ELM-11 (273 K) ペレットの CO₂ 吸着等温線

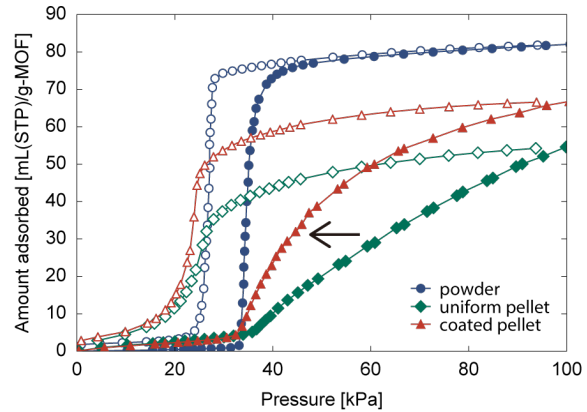


Fig. 9 加工の仕方による吸着等温線の差異

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hiraide Shotaro, Arima Homare, Tanaka Hideki, Miyahara Minoru T.	4. 巻 13
2. 論文標題 Slacking of Gate Adsorption Behavior on Metal-Organic Frameworks under an External Force	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 30213 ~ 30223
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c07370	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 Watanabe Satoshi, Hiraide Shotaro, Kunimitsu Hayato, Fujiwara Atsushi, Miyahara Minoru T.	4. 巻 9
2. 論文標題 Mechanism of CO ₂ Capacity Reduction of Flexible Metal-Organic Framework Caused by Water Adsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3389/fmats.2022.825592	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 Hiraide Shotaro, Sakanaka Yuta, Kajiro Hiroshi, Kawaguchi Shogo, Miyahara Minoru T., Tanaka Hideki	4. 巻 11
2. 論文標題 High-throughput gas separation by flexible metal-organic frameworks with fast gating and thermal management capabilities	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 3867
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-17625-3	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 Sakanaka Yuta, Hiraide Shotaro, Tanaka Hideki, Hiratsuka Tatsumasa, Kojima Natsuko, Yamane Yasuyuki, Miyahara Minoru T.	4. 巻 59
2. 論文標題 Efficiency of Thermal Management Using Phase-Change Material for Nonisothermal Adsorption Process	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 14485 ~ 14495
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.iecr.0c02344	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21件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 3件）

1. 発表者名 坂中勇太, 植松源, 平出翔太郎, 山根康之, 宮原稔
2. 発表標題 圧カスイング吸着プロセスにおける潜熱蓄熱剤による熱補償効果
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平出翔太郎, 坂中勇太, 飯田裕也, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOFが示すゲート型吸着等温線の理論式
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 自由エネルギー解析に基づいたゲート型吸着材への外力印加効果の解明
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 平出翔太郎
2. 発表標題 ゲート吸着型MOFを用いたCO ₂ 吸着分離プロセスの検討
3. 学会等名 分離技術会年会2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOFの成形体が示す緩慢なゲート吸着挙動と構造変形との因果関係
3. 学会等名 日本吸着学会第34回研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂中勇太, 平出翔太郎, 菅原伊織, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOFが示すゲート吸着挙動の速度論的解析
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平出翔太郎, 坂中勇太, 飯田裕也, 宮原稔
2. 発表標題 ゲート型吸着等温線の非経験式
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 片山悠, 平出翔太郎, 遠藤明, 宮原稔
2. 発表標題 多孔性配位錯体MIL-101における水吸着挙動の分子シミュレーション解析
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOFの成形加工に起因した緩慢なゲート吸着挙動の理解
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂中勇太, 平出翔太郎, 菅原伊織, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体が見出す吸着誘起構造転移挙動の動的メカニズム解明
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平出翔太郎, 辻川力, 宮原稔
2. 発表標題 疎水ゼオライト膜を用いたCO ₂ 除去プロセスにおける水による透過阻害機構の解明
3. 学会等名 化学工学会第52回秋季大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体の構造変形とその成形体が見出す緩慢なゲート吸着との相関
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Homare Arima, Shotaro Hiraide, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Slacking of gate adsorption on metal?organic frameworks by molding and its dependence on degree of structural deformation
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yuta Sakanaka, Shotaro Hiraide, Iori Sugawara, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Kinetic analysis of adsorption-induced structural transition on flexible metal?organic frameworks
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shotaro Hiraide, Homare Arima, Hideki Tanaka, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Slacking of gate adsorption behavior on flexible metal?organic frameworks under external force
3. 学会等名 The 8th Asian Particle Technology Symposium (APT2021) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 Flexible MOFの成形加工がゲート吸着挙動に与える影響とその熱力学的考察
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 有馬誉, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体が示すゲート吸着挙動の外力印加に伴う緩慢化の解析
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平出翔太郎, 坂中勇太, 田中秀樹, 上代洋, 河口彰吾, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体が示すゲート吸着挙動を活かした新規吸着分離プロセスの検討
3. 学会等名 化学工学会 第51回秋季大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山下達之, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ゲート型吸着剤を用いた圧カスイング吸着分離システムとその新規操作論の確立
3. 学会等名 化学工学会 広島大会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 菅原伊織, 坂中勇太, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔体が示す吸着誘起構造転移挙動の速度論的解析
3. 学会等名 第23回化学工学会学生発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂中勇太, 菅原伊織, 平出翔太郎, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔体が示すゲート吸着挙動の速度論的解析
3. 学会等名 化学工学会 第86年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室HP http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/
--

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------