

令和 6 年 5 月 29 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2022～2023

課題番号：22K18700

研究課題名（和文）金属有機構造体を用いたプラズマ生成活性種の選択的活用

研究課題名（英文）Selective utilization of plasma-generated reactive species using metal-organic frameworks

研究代表者

伊藤 剛仁（Ito, Tsuyohito）

東京大学・大学院新領域創成科学研究科・准教授

研究者番号：70452472

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：プロパン含有プラズマ雰囲気において生成された水素分子の金属有機構造体(MOF)を用いた選択的抽出を、Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8)膜を用いて実証した。プロパン分子に対する水素分子の抽出量は、膜の無い場合と比較し、最大10倍ほどに到達した。温度の抑えられたプラズマを用いたためでもあるが、篩としての性能も、1時間以上保持できることも確認した。その他のプラズマとMOFとの相互作用に関する計算や実験結果もあわせて、プラズマ-MOF相互作用に関する可能性について、十分な成果を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、MOFを用いたプラズマ生成粒子のその場抽出を実現している。MOFsが高い設計自由度を持つことから、他のプラズマ活性種に適用できる可能性も高い。MOFsによる分離を始めとするプラズマ生成種への働きかけは、利用したい活性種を取り出すだけでなく、環境から不要な物質を除去することで目的活性種の二次反応による消失を防ぐなど、プラズマプロセスの制御性を高める効果へつながることも期待できる。更に、吸着に関する実験を通じ、プラズマとMOFを用いた、高密度貯蔵や、高感度分子検出に関する今後の展開が期待できる成果も得られており、挑戦的研究(萌芽)にふさわしい成果を得ることができている。

研究成果の概要（英文）：In a propane-containing plasma atmosphere, the selective extraction of generated hydrogen molecules has been demonstrated. This was achieved using a Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) membrane. The extraction of hydrogen molecules from propane molecules reached up to 10 times the amount compared to the case without the membrane. It has been confirmed that the membrane's sieving performance could be maintained for over an hour with the tested conditions. Overall, our experiments and calculations exploring the interaction between plasma and MOF (Metal-Organic Framework) yielded promising results regarding the potential of plasma-MOF interactions.

研究分野：プラズマ材料科学

キーワード：金属有機構造体 プラズマ生成種 その場抽出 篩

### 1. 研究開始当初の背景

反応活性種を用いたプラズマ材料科学は、半導体プロセスに代表されるように今日の科学技術を支える学術基盤である。しかしながら、活性種生成に大きく寄与する高エネルギー電子は、多くの場合幅広いエネルギー分布を持ち、それ故に多彩な活性種を生み出す。多彩な活性種の存在は、シナジー効果などのプラズマ特有の反応に寄与し利点となる一方、場合によっては反応制御を困難にする。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、細孔サイズを多彩かつ高精度に制御可能な金属有機構造体(MOF)を用いたプラズマ生成種の新たな選択的活用手法を創出することである。3つの観点、(a)篩としての特定種の取り出し、(b)特定種の MOF 内での利用・反応、(c)吸着による特定種の保存・輸送、への可能性を検証し、「MOF を用いたプラズマ生成種の新たな活用手法」を創出することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究期間においては、Zeolitic imidazolate framework (ZIF-8: 図1)膜を用いた実験を行った。熱的・化学的安定性に優れる ZIF-8 は、3.4 Å の小さい6員環の細孔を持ち、気体分離膜材料として広く研究が進められている。

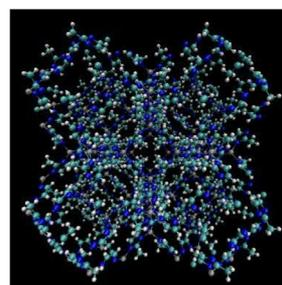


図1 ZIF-8 模式図 (青: N 緑: C 白: H 灰色: Zn)

#### (a) 篩としての MOF 利用

図2に示す対向拡散法によって ZIF-8 製の分離膜(以下、ZIF-8 膜)を作製した。ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 製膜の両側に前駆体溶液を対置することで、溶質の対向拡散によって膜上に ZIF-8 を堆積させた。X線回折法(図3)と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて作製した膜を観察した結果、膜表面と内部に ZIF-8 が堆積している様子が確認された。図4には、その表面 SEM 像を示す。

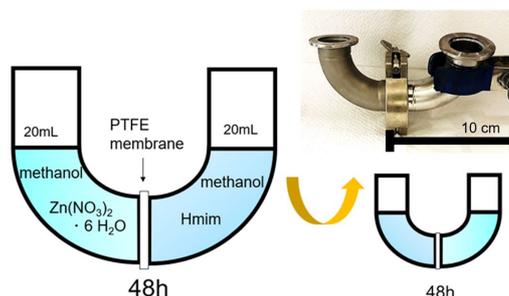


図2 対向拡散法による ZIF-8 膜作製装置模式図

分離実験は、2% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-Ar 混合雰囲気下で行った。プラズマ生成部の装置概略図を図5に示す。直径1cm、間隔1cm、正極が銅製、負極側が真鍮製の円筒型電極を用いた。250V から 550V の電圧を加えることで、1 mA、3 mA、5 mA の直流グロープラズマを各5分間生成した。ZIF-8 膜もしくは PTFE 膜を保持した採集管、および膜のついていない採集管を電極間中心に設置し、透過した気体を四重極型質量分析計(QMS)に導入することで測定を行った。ZIF-8 膜の分離性能は、非プラズマ生成時でのプロパンの透過量に対するプラズマ生成時の水素の透過量比を用いて評価した。ZIF-8 膜が水素/炭化水素に対する分離能を持つ場合、膜のない時に比べプロパンの透過量に対する水素の透過量が大きくなると考えられる。

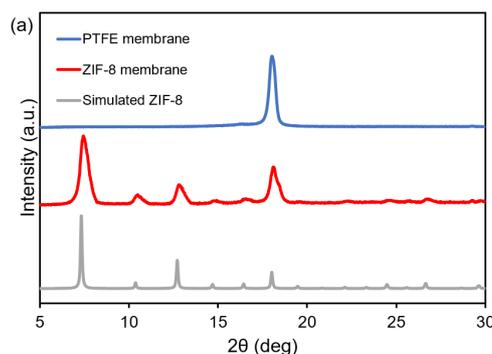


図3 ZIF-8 膜の XRD 測定結果 [1]

#### (b,c) MOF 内部への吸着

MOF 内の反応や貯蔵に向けた研究として、MOF への吸着に関する計算および実験を行った。ZIF-8 構造の中に窒素原子や分子を配置することによる、ReaxFF を

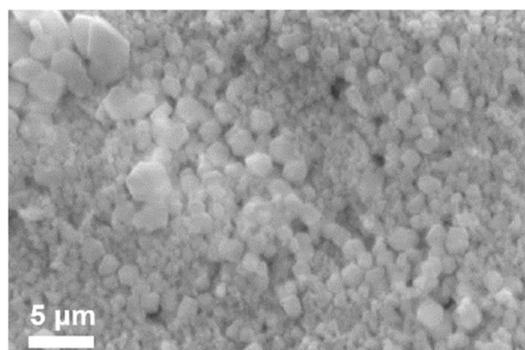


図4 ZIF-8 膜表面の SEM 像 [1]

用いた分子動力学法に取り組んだ。また、プラズマ生成種その場検出を念頭に、プラズマによるMOFの表面状態変化が、アルコール分子の吸着特性に及ぼす影響に関する研究に取り組んだ。水晶振動子上にZIF-8膜を堆積させ、堆積されたZIF-8膜へのプラズマ処理の有無による吸着特性の変化を観察した。

#### 4. 研究成果

##### (a) 篩としてのMOF利用

QMSによって測定された、ZIF-8膜を透過した水素の量を表す質量電荷比2の時間依存シグナルを図6に示す。電流値の増加と共に、プロパンの解離が進行し、水素の量が増えていることが確認できた。

ZIF-8膜を透過したプロパンを表す質量電荷比29のシグナルについても同様に測定し、各電流値での透過量比 $H_2/C_3H_8$ を算出した。膜のない場合とPTFE膜のみの場合の結果も併せて図7に示す。ここで、縦軸の規格化透過量比(Normalized selectivity index)は、膜のない状態で1mAのプラズマを生成した時の透過量比 $H_2/C_3H_8$ を1としたものである。ZIF-8分離膜について、1mA、3mA、5mAの各電流値での規格化透過量比 $H_2/C_3H_8$ は4.0、22、59であった。これは、同電流値の条件下において、膜のない時に比べ4.0~11倍、PTFE膜と比べても2.9~4.0倍の値となっており、ZIF-8がプラズマ環境下において炭化水素に対する水素選択性を持つことを確認した。

なお、温度の抑えられたプラズマを用いたためでもあるが、プラズマ中でZIF-8に明瞭な損傷は見られないことを、X線回折法や、フーリエ変換赤外分光法、走査型電子顕微鏡などで確認をした。篩としての性能も、行った実験条件下では、1時間以上保持できることも確認している。

上記結果は、MOFsを利用することで、プラズマ中の生成種を直接分離することが可能であることを示している。また、MOFsが高い設計自由度を持つことから、他のプラズマ活性種に適用できる可能性も高い。MOFsによる分離を始めとするプラズマ生成種への働きかけは、利用したい活性種を取り出すだけでなく、環境から不要な物質を除去することで目的活性種の二次反応による消失を防ぐなど、プラズマプロセスの制御性を高める効果へつながらせることも期待できる。

##### (b,c) MOF内部への吸着

分子動力学法においては、例えば、窒素原子においては、反応性の高さ故、MOF内で結合を来することで極めて強固に停滞する傾向を見出した。プラズマ生成反応活性種を用いることによる、高密度貯蔵への可能性を見出すことができたと考えている。

また、吸着量その場特性に関して、水晶振動子上に堆積されたZIF-8膜に対し、酸素ラジカルを含むプラズマを照射し、親水性の向上を行った膜と、未処理膜を用いたアルコール分子の吸着量を測定した。更なる実験とともに詳細な解析が必要な状態ではあるが、プラズマ処理の有無によって、エタノールの吸着速度に変化が生じることを見出してきている。プラズマとMOFを用いた、高密度貯蔵や、高感度分子検出への足掛かりとなる実験結果と考えている。

以上の様に、プラズマ-MOF相互作用に関する可能性について、十分な成果を得ることができた。

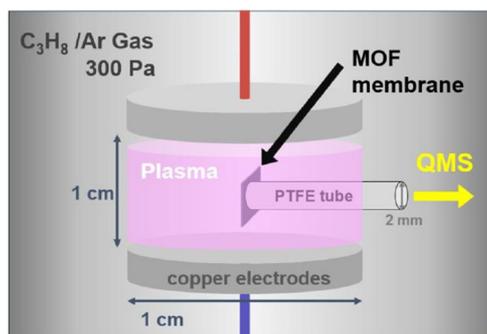


図5 プラズマ生成部の装置概略図 [1]

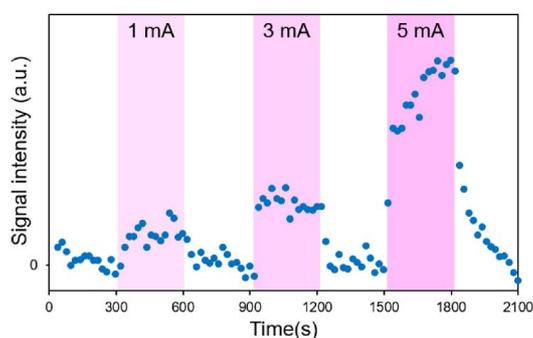


図6 質量電荷比2の時間依存シグナル [1]

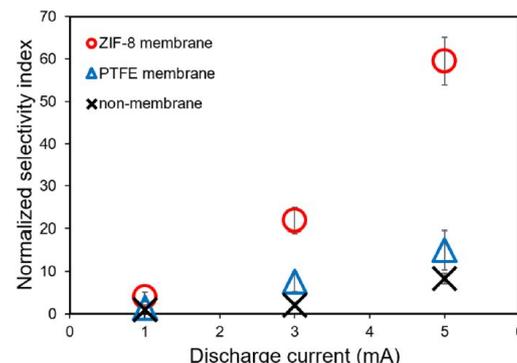


図7 各膜の各電流値における規格化透過量比 $H_2/C_3H_8$  [1]

[1] K. Takagi, M. Kanno, H. Muneoka, K. Terashima, and T. Ito, *In Situ Separation of Plasma-Generated Species Using Metal-Organic Frameworks*, *Applied Physics Letters* **124**, 124101 (2024).

## 5. 主な発表論文等

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

1. 著者名 Takagi Kyotaro, Kanno Moriyuki, Muneoka Hitoshi, Terashima Kazuo, Ito Tsuyohito	4. 巻 124
2. 論文標題 In situ separation of plasma-generated species using metal-organic frameworks	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 124101-1-4
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0196178	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 Chiba Shota, Kanno Moriyuki, Muneoka Hitoshi, Ito Tsuyohito, Terashima Kazuo	4. 巻 63
2. 論文標題 HKUST-1 formation in solution influenced by laser-induced plasma at the early stage	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Japanese Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 036001 ~ 036001
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.35848/1347-4065/ad272a	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3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Takagi, M. Kanno, H. Muneoka, K. Terashima, T. Ito
2. 発表標題 Selective extraction of hydrogen molecules from plasma using a metal-organic framework filter
3. 学会等名 023 MRS Fall Meeting and Exhibit (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 高木 京太郎、菅野 杜之、宗岡 均、寺嶋 和夫、伊藤 剛仁
2. 発表標題 金属有機構造体を用いたプロパン含有プラズマからの水素分離
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 S. Chiba, M. Kanno, H. Muneoka, T. Ito, K. Terashima
2. 発表標題 Growth of metal-organic frameworks in solution influenced by laser-induced plasma at the early stage
3. 学会等名 11th International Conference on Reactive Plasmas / 75th Annual Gaseous Electronics Conference (国際学会)
4. 発表年 2022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

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