

弘前大学大学院理工学研究科の太田俊助教は、結晶状態を保ちながら、極性小分子の可逆な吸着と脱離を実現する結晶性材料を開発した。さらに、環境や健康に悪影響を及ぼす揮発性有機化合物（VOC：Volatile Organic Compounds）を吸着する材料としての有効性を実証した。今後、吸着剤や分離剤等への応用が期待される。

機 関 名	弘前大学大学院理工学研究科		
主力事業	—		
所 在 地	〒036-8560 青森県弘前市大字文京町 3		
T E L	0172-36-3503	U R L	https://itokyo.hirosaki-u.ac.jp/seeds/juunansei
資 本 金	—	従業員数	—

【本技術の概要】

弘前大学大学院理工学研究科の太田俊助教は、結晶状態を保ちながら、極性小分子の可逆な吸着と脱離を実現する結晶性材料を開発した。本材料の性質により、当該材料の機能発現機構を分子レベルで理解することができる。分子レベルでの機能の理解は、後継材料の分子設計へとつながる。応用展開としては、揮発性有機化合物（VOC）の吸着材料やガス分離材料、結晶スポンジ用材料^(注)等への利用が期待される。

(注) 本来、単結晶 X 線構造解析には不向きな液体や気体の物質を、結晶スポンジと呼ばれる材料に染み込ませるだけで、結晶化させることなく単結晶 X 線構造解析を行えることが東京大学の藤田誠教授らの研究により明らかになった。

【本技術による VOC 吸着と脱離のメカニズム】

本研究で合成した錯体化合物による VOC の一種であるジエチルエーテルの吸着と脱離に伴う結晶構造の変化を図 1 に示す。

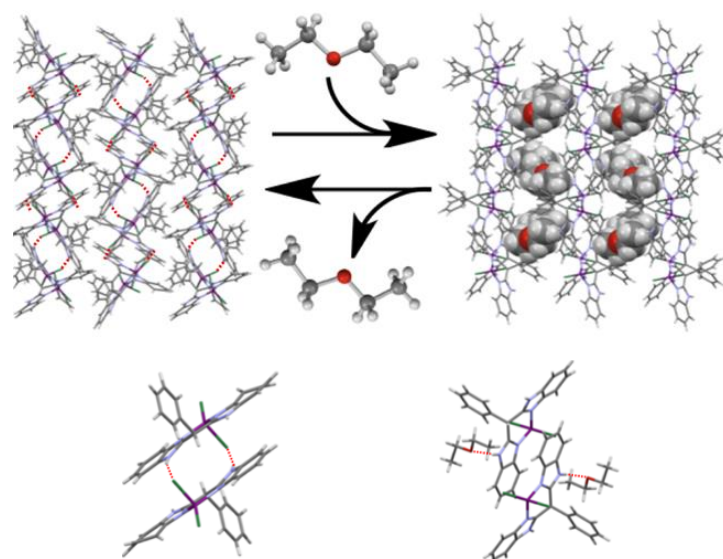


図 1. ジエチルエーテルの吸着と脱離に伴う結晶構造の変化

何も吸着していない状態では、図1（左）に示すように閉じた構造をとるが、ジエチルエーテルを吸着すると、図1（右）に示す構造へと結晶性を保ちながら変化する。脱離すると、また図1（左）の構造へと戻る。これら吸着と脱離の駆動力となっているのが水素結合である。左の構造では、錯体分子間に水素結合が働いているのに対して、右の構造では、その水素結合が切断し、吸着したジエチルエーテルと水素結合を形成する。すなわち、水素結合の組み合わせを柔軟に変更することにより、吸着と脱離が起こっている。結合の切断にはエネルギーが必要であるが、水素結合は共有結合、イオン結合、配位結合に比べて弱い結合であるため、結晶への負荷が比較的小さく、結果として、結晶性を保ったままの構造変化が達成できた。

【材料の性質・機能】

1. VOC の吸着・脱離機能

今回開発した結晶材料は、上記のメカニズムにより、水素結合を形成できる VOC を吸着しやすいと考えられる。実際、ジエチルエーテル以外にも、アセトン、テトラヒドロフラン、プロピオンアルデヒド、酢酸、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタンも同じメカニズムで吸着する。

アセトンと酢酸エチルの脱離を検討したところ、減圧条件下で加熱(100℃)すれば、再生できることが明らかになった。アセトンと酢酸エチルの吸着と脱離はそれぞれ 10 回繰り返しても吸着能力は衰えなかった。

2. VOC の分離機能

今回開発した結晶材料は、水素結合を形成する VOC を積極的に吸着するが、水素結合を形成しにくい VOC はまったく吸着しない。この性質を利用すれば、混合ガスからその一部を分離するための材料となる。たとえば THF（テトラヒドロフラン）とヘキサンの混合物（物質質量比 1 : 1）からは、THF だけを選択的に吸着することができる。また、吸着する VOC の中でも吸着のしやすさは物質によって大きく異なる。

3. 熱安定性

今回開発した結晶材料は、窒素気流下において 400℃まで、安定である。この熱安定性は、長岡技術科学大学、戸田智之助教との共同研究で熱重量分析の結果、明らかになった（図2）。

4. 水蒸気の吸着機能

今回開発した結晶材料は、モレキュラーシーブ 3A に比較して多くの水蒸気を吸着できる。この水蒸気吸着機能は、山形大学、石崎学講師との共同研究により、水蒸気の吸着および脱離の等温線を測定した結果、明らかとなった（図3）。

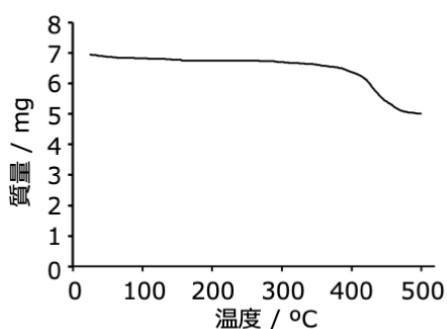


図2. 熱重量分析による熱安定性評価

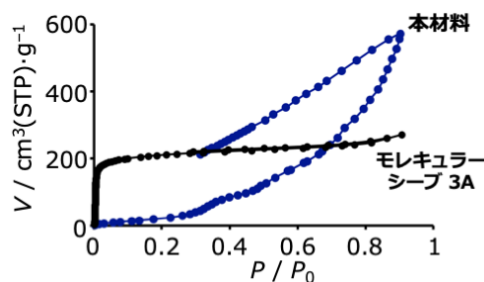


図3. 本材料とモレキュラーシーブ 3A による水蒸気の吸着比較

【発表論文】

Adsorption of Polar Volatile Organic Compounds by a Crystalline Network Structure Based on a Bis(benzimidazole)NiCl₂ Complex

Crystal Growth & Design, in press (doi: 10.1021/acs.cgd.0c00328)

プレスリリース:

<https://www.hirosaki-u.ac.jp/wordpress2014/wp-content/uploads/2020/04/press20200421.pdf>

【出願特許】

- ・特願 2018-178913 (2018年9月25日出願)
- ・特願 2019-170452 (2019年9月19日出願)

専門家による目利きコメント

弘前大学が開発した材料は、結晶性でありながら、分子と分子を結びつける力が弱いので、その結びつきを簡単に変更できる。この特徴を巧みに利用することで、環境や健康に悪影響を及ぼす大気中の揮発性有機化合物を低濃度でも低エネルギーで、高い選択率で吸着・脱離することが期待できる。また、分子レベルで可視化することも可能なので、メカニズムの解明もできる注目すべき技術といえる。

お問い合わせ

弘前大学大学院理工学研究科
太田 俊 助教
TEL : 0172-39-3569
E-mail : shunohta@hirosaki-u.ac.jp