

戦略的創造研究推進事業 CREST  
研究領域「ナノスケール・サーマルマネジメント基  
盤技術の創出」  
研究課題「ナノ空間材料に内包された水の吸着・移  
動の熱制御」

## 研究終了報告書

研究期間 2017年11月～2024年03月

研究代表者：大宮司 啓文  
(東京大学 大学院工学系研究科 教  
授)

## §1 研究実施の概要

### (1) 実施概要

本研究では、ナノ空間材料に内包された水がバルクとは異なる相、運動特性を示すことを利用し、空気中の湿分制御を高効率に行う技術の確立を目標とする。この目標を達成するために、(1)ナノ空間材料の合成、および機能化、ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の(2)計測技術、(3)解析技術の開発を行い、(4)応用技術への展開を考える。

遠藤、千足、松田の3グループがそれぞれ、珪素系ナノ空間材料、炭素系ナノ空間材料(CNT)、ナノポーラス金属錯体(MOF)について材料合成、機能化を行い、材料レベルで水吸着を考察した。各々のグループが所有する優れた計測技術、解析技術を共有し、材料開発、および材料レベルでの吸着・移動現象の研究を進めた。また、大宮司グループはこれらの3グループと共同してナノ空間材料に内包された水の吸着・移動現象の計測技術、解析技術の開発を行うとともに、調湿技術への応用を見据えて、材料に必要な機能や機械装置への適用について考察した。なお、平出グループは、平出氏が産総研(遠藤グループの博士研究員)から京都大学へ異動の際に発足した。平出グループは主に吸着現象の解析技術(特に分子シミュレーション)の開発に従事し、遠藤グループのみならず、他のグループとも共同で研究を進め、吸着材料の開発に貢献した。

より具体的には、遠藤グループはメソポーラスシリカ系材料の精密合成方法の確立を目指すと共に、高温ガス吸着測定装置を開発した。ここで開発された高温ガス吸着測定装置は、各種吸着剤のガス吸着の温度依存性を評価にする際に用いられた。また、より正確な吸着等温線を取得するために、吸着等温線および測定中の圧力履歴等を解析するためのソフトウェアを新たに開発し、民間企業へ技術移転を行った。遠藤グループは吸着測定装置の開発において中心的な役割を果たした。千足グループは炭素系ナノ空間材料として単層カーボンナノチューブに着目し、その合成技術および分析技術の開発を行った。単層カーボンナノチューブの分析・評価を高精度に行う際には、合成材料の質のみならず、合成密度、合成位置等が制御されたサンプルが必要であり、このようなサンプル合成の技術開発を進めた。同時に、単層カーボンナノチューブの詳細な分析を可能にする、分光学的評価手法を検討した。また、合成した単層カーボンナノチューブを用いて、ナノ空間における水蒸気吸着の相図(状態図)を描くことに取り組んだ。千足グループは「ナノ空間材料に内包された水」の科学的な考察において中心的な役割を果たした。松田グループはナノポーラス金属錯体(MOF)を対象とし、材料合成、ガス吸着に関する計測技術、解析技術の開発を行った。MILなどのMOFは非常に狭小な圧力領域で、大量の水の吸脱着とともに大きな熱の出入りを示す。また、柔軟性を示すMOFは、一般に、ガス吸脱着の際に構造変化が起こるが、構造変化に伴う熱の出入りと、ガス吸脱着に伴う熱の出入りが相殺すれば、等温系でガス吸脱着が起こる可能性がある。松田グループはMOFが優れた吸着・移動特性をもち、大量合成も可能であることをプロジェクトの中間評価までに示し、それ以降、調湿技術への応用研究においては、MOFを対象として研究を進めた。大宮司グループは調湿技術への応用を見据えて、材料に必要な機能や機械装置への適用について材料レベルの研究を進めた。また、調湿装置について、機械要素、システムレベルの研究を進め、設計の指針を示した。材料レベルの研究において、MOF内部の水の移動は非常に速く、構造に由来した特異な移動特性をもつことを見出した。そこで、ナノ空間材料を調湿以外の技術に応用する新たな試みとして、ナノ空間材料を冷媒として用いるヒートポンプを提案した。圧縮機や膨張機を用いて能動的に圧力を制御することにより、ナノ空間材料へのガスの吸着、脱着を制御し、吸着熱(吸熱)、脱着熱(発熱)を冷却、加熱に用いる冷暖房装置である。東京大学にダイキン工業社会連携講座「次世代空調技術の創成」を開設し、新たに提案したヒートポンプの実証試験を行っている。

新しいヒートポンプサイクル(圧縮-吸着ハイブリッドヒートポンプサイクル)について、学術的な視点から設計に必要な情報を得ることを目標として、1年間研究期間を延長し、このヒートポンプに適した材料の最適化方法の提案、ナノ空間の状態図の作成などを実施した。

## (2) 顕著な成果

### <優れた基礎研究としての成果>

#### 1.

概要：近赤外蛍光発光(PL)分光法を用い、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)内部の水分子の分析を行った。酸化により開端した1本の孤立架橋SWCNTに対し、周囲の蒸気圧およびサンプル温度を制御しながらPL発光スペクトルを測定すると、内包水に2つの状態が存在し、それぞれが固相(ice-NT)及び液相であること、および直径1 nmのSWCNT内部における水の固液相転移の振る舞いを明らかにすることに成功した。

#### 2.

概要：柔軟な構造を持つナノポーラス金属錯体はゲート吸着を示し、ゲート吸着に伴う熱動態について、大きな注目を集めている。したがって、柔軟なナノポーラス金属錯体の構造を変化させる技術開発は、ゲート吸着と熱動態の関係を研究する上で非常に重要な課題である。今回、構造柔軟性部を光化学的に変化させる部位を導入した、ナノポーラス金属錯体を合成するとともに、ナノ空間に内包される溶媒を変えて光照射することで、結晶状態で構造を変化させることに成功した。また、内部の光反応生成物を調べた結果、極めて珍しい分子が生成することも明らかにした。本研究において、柔軟なナノポーラス金属錯体の構造が、光と内包ゲストによって様々に変化することを初めて実証し、動的トポケミカル反応という概念を提唱した。

#### 3.

概要：ナノポーラス金属錯体MIL-101の水吸脱着の温度依存性を研究した。MIL-101が3つの異なる細孔をもつことに対応し、高温ではMIL-101の水吸脱着等温線はステップ形状を示す。しかし、低温では大細孔と中細孔で同時に吸脱着過程が進むこと、温度域によっては吸着と脱着のステップ数が異なることなどを明らかにした。また、MIL-101内部の水吸脱着のメカニズムを詳細に明らかにした。

### <科学技術イノベーションに大きく寄与する成果>

#### 1.

概要：ナノポーラス金属錯体(MOF)の水蒸気吸着特性を研究する中で、メソポーラスシリカなどの親水性のナノ空間材料と比較して、毛細管凝縮・毛細管蒸発が起こるときの吸着・脱着速度が速いことを見出した。この性質は、空気の調湿技術のみならず、ナノ空間とバルクの間で高速にガスの吸脱着を必要とするあらゆる技術に応用可能である。これに関連して、「研究促進課題」として、蒸気圧縮式冷凍機において、フロンガスの蒸発・凝縮の代わりに、CO<sub>2</sub>などの吸着質のMOFへの吸着・脱着により動作する新しいヒートポンプを提案した。また、この提案を基礎として、東京大学にダイキン工業社会連携講座「次世代空調技術の創成」を開設した。

#### 2.

概要：ナノポーラス金属錯体(MOF)をコーティングしたフィンチューブ型熱交換器を製作した。MOFの大量合成、およびコーティング技術の開発により実現できたものである。今後の調湿デバイスの開発へ向けた基盤技術を確立することができた。

#### 3.

概要：より正確な吸着等温線を取得するために、吸着等温線および測定中の圧力履歴等を解析するためのソフトウェアを新たに開発し、民間企業へ技術移転を行った。マイクロトラック・ベルとソフトウェアライセンス30件の1年間の使用許諾契約を締結(産業技術総合研究所では知財としての登録)した。1年間の使用後、2・3年目の契約の締結および4年目の契約合意に至っており、開発したソフトウェアは継続的に使用されている。

<代表的な論文>

1. S. Chiashi, Y. Saito, T. Kato, S. Konabe, S. Okada, T. Yamamoto, Y. Homma, “Confinement Effect of Sub-Nanometer Difference on Melting Point of Ice-Nanotubes Measured by Photoluminescence Spectroscopy,” ACS Nano 19, 1177-1182, 2019.

概要: 「優れた基礎研究としての成果 1」参照

2. S. Kusaka, A. Kiyose, H. Sato, Y. Hijikata, A. Hori, Y. Ma, R. Matsuda, “Dynamic topochemical reaction tuned by guest molecules in the nanospace of a metal-organic framework,” Journal of the American Chemical Society 141, 15742-15746, 2019.

概要: 「優れた基礎研究としての成果 2」参照

3. J. A. Shamim, G. Auti, H. Kimura, S. Fei, W.-L. Hsu, H. Daiguji, A. Majumdar, “Concept of a hybrid compression-adsorption heat pump cycle,” Cell Reports Physical Science 3, 101131, 2022.

概要: 「科学技術イノベーションに大きく寄与する成果 1」参照

4. S. Hiraide, Y. Sakanaka, Y. Iida, S. Watanabe, “Theoretical isotherm equation for adsorption-induced structural transition on flexible metal-organic frameworks,” Proceedings of the National Academy of Sciences 120, e2305573120, 2023.

概要: 柔軟な金属有機構造体(MOF)は、分子を吸着する際に「ゲートオープン」または「ブリッジング」と呼ばれる構造転移を起こし、独特の S 字型吸着等温線をもたらすことができる材料の一種である。本研究では、フレキシブル MOF の S 字吸着等温線を記述する統計力学に基づく方程式を定式化し、研究者が吸着分離プロセスにおけるこれらの材料の挙動を予測できるようにした。この方程式は、フレキシブル MOF の産業応用の進展を可能にする。

## § 2 研究実施体制

### (1) 研究チームの体制について

#### ① 大宮司グループ

研究代表者: 大宮司 啓文 (東京大学大学院工学系研究科、教授)

研究項目

- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の計測技術の開発  
水吸着・移動評価、熱輸送の分光計測
- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の解析技術の開発  
分子シミュレーションソフト、マルチスケールシミュレーションソフトの開発
- ・複合材料の合成、水分移動機構の提案、デバイス応用  
水分移動機構の提案、デバイス応用

#### ② 遠藤グループ

主たる共同研究者: 遠藤 明 (産業技術総合研究所化学プロセス研究部門、研究部門長)

主たる共同研究者: 平出 翔太郎 (京都大学大学院工学研究科、助教)

研究項目

- ・ナノ空間材料の合成、機能化技術の開発  
珪素系ナノ空間材料
- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の計測技術の開発  
珪素系ナノ空間材料
- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の解析技術の開発  
分子シミュレーションソフトの開発
- ・複合材料の合成、水分移動機構の提案、デバイス応用  
水分移動機構の提案、デバイス応用、複合材料の合成

#### ③ 千足グループ

主たる共同研究者: 千足 昇平 (東京大学大学院工学系研究科、准教授)

研究項目

- ・ナノ空間材料の合成、機能化技術の開発  
炭素系ナノ空間材料
- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の計測技術の開発  
炭素系ナノ空間材料、熱輸送の分光計測

#### ④ 松田グループ

主たる共同研究者: 松田 亮太郎 (名古屋大学大学院工学研究科、教授)

研究項目

- ・ナノ空間材料の合成、機能化技術の開発  
ナノポーラス金属錯体
- ・ナノ空間材料に内包された物質の吸着・移動現象の計測技術の開発  
ナノポーラス金属錯体

### (2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

東京大学大学院工学系研究科ダイキン工業社会連携講座「次世代空調技術の創成」

・ダイキン工業

圧縮－吸着ハイブリッドヒートポンプの設計、および試作

- 東京大学大学院工学系研究科
  - 物理工学専攻 齊藤 英治 教授
    - 次世代空調技術の創成に係るエネルギーハーベスト技術の研究
  - 応用化学専攻 植村 卓史 教授
    - 次世代空調技術の創成に係る材料開発の研究
  - 総合研究機構 Jubair A. Shamim 特任助教
    - 圧縮－吸着ハイブリッドヒートポンプの開発
  - 総合研究機構 亀谷 優樹 特任助教
    - MOF の合成、機能化
- Sync MOF (名古屋大学発ベンチャー) 堀 彰宏 氏 (元松田グループ)
  - MOF の大量合成
- スタンフォード大学 機械工学科 Professor Arun Majumdar
  - 圧縮－吸着ハイブリッドヒートポンプの共同提案