

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17548

研究課題名(和文) ナノ機能空間へのガス吸脱着過程可視化のための、その場粉末構造計測システムの開発

研究課題名(英文) Development of in-situ powder diffraction measurement system for visualization of nano-space structure in gas adsorption processes

研究代表者

河口 彰吾 (Kawaguchi, Shogo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・利用研究促進部門・研究員

研究者番号：10749972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、極めて高いガス吸着能および選択的ガス吸着能を持つ多孔性配位錯体のナノ機能空間へのガス吸着・脱着過程を明らかにするために、秒以下の時間分解能を持つ粉末構造計測システムの構築を目的とし、大型放射光施設SPring-8のBL02B2ビームラインにおいて、ガス圧力制御下その場粉末構造計測システムの開発を行った。開発した装置により、多孔性金属錯体におけるガス吸着過程の優れた時間・空間・角度分解能を有するその場粉末回折計測が実現した。その結果これまで観測されなかった中間相の観測に成功し、さらにガス吸着前後の微小な構造変化を観測することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：The aim of this study is development of in situ and high-resolution powder diffraction measurement system under gas pressure control to clarify the gas adsorption / desorption process of the porous coordination polymers with extremely high gas adsorption capacity and selective gas adsorption ability. The in-situ powder diffraction measurement system with excellent temporal (msec) and angle resolution under gas pressure control was developed at BL02B2 beamline of synchrotron radiation facility (SPring-8). Some porous coordination polymers were tested by using developed instruments, it was found to observe the intermediate phase which was not observed so far, and it was successfully to observe small structural change before and after gas adsorption.

研究分野：構造物性

キーワード：放射光粉末回折 その場計測 ガス吸着

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位錯体は、金属イオンと有機配位子の配位結合により構成される骨格構造を持ち、ナノスケールの細孔が規則正しく配列した結晶物質である。この1990年代に入り、多孔性配位錯体の研究は急速に発展し、膨大な数の論文が輩出されている。骨格構造を自在に設計し、合成すること、骨格構造の配位結合と有機分子自身が持つ自由度に由来する柔軟性や、吸着活性点を利用した様々な方法でガスの分離が可能であるという他の材料にはない際立った特徴を持つことがひとつの理由である。規則的に配列したナノ細孔を持つ結晶物質であり、極めて高いガス吸着能および選択的ガス吸着能を持つ。多孔性配位錯体のガス吸着研究において、ナノ空間を有する骨格構造を明らかにすることはもちろん、ガス分子と骨格構造との相互作用の理解が不可欠である。従来の多孔性配位錯体のナノ構造物性研究では、放射光粉末回折法とマキシマム・エントロピー法(MEM)という電子密度イメージング法を組み合わせ、酸素分子が多孔性配位錯体の細孔内で整列構造をとり、静的にガス分子が吸着されている様子が明らかにされた。これらの研究の中で、最近、ガスの吸脱着過程において、その場で変化するナノスケールの骨格構造やガス分子の位置や配列状態を捉えることが、多孔性配位錯体のゲスト・ホスト相互作用を理解する上で大変重要であることがわかってきた。しかし、ガス吸着前や飽和ガス吸着状態での静的な結晶構造は精査されているものの、サブ秒～秒オーダーで進行するガス吸着や脱着過程のガス分子の位置や骨格構造の変形に関する動的な結晶構造については直接的に調べられた事例はほとんどなく、そのような計測装置に関しても開発を行う必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、極めて高いガス吸着能および選択的ガス吸着能を有する多孔性配位錯体が持つナノ機能空間へのガス吸着・脱着過程を明らかにするために、大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて、6台の一次元半導体検出器とガス圧力制御システムが連動した秒以下の時間分解能を持つその場粉末構造計測システムの構築を目的とした。

3. 研究の方法

その場粉末構造計測システムにおいては、100 ミリ秒以下の時間分解能で測定できる環境を大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて構築することにより、優れた時間・空間・角度分解能を有する粉末回折データの測定が可能となり、ガス吸着・脱着過程の構造ダイナミクスを調べることが可能となる。サブ秒の時間分解能を持つその場粉末構造計測システムの X 線検出器には 6

台の一次元半導体 MYTHEN 検出器を用い、検出器間がギャップレスな測定システムを構築するとともに、標準試料を用いてそれら回折データの補正法を構築した。これらの計測に加えて、ガス圧力制御部分の装置開発を行い、既設の X 線検出器との連動するための制御・通信環境の整備およびプログラム開発を行った。さらに、飽和ガス吸着状態の結晶構造が良く知られている多孔性配位 Cu-錯体のその場ガス圧力変化放射光粉末回折測定を実施し、これら装置の有用性を評価した。試料の温度コントロールは窒素ガス吹付装置を用いて 90 K ~ 500 K まで制御した。

4. 研究成果

ガス圧力制御装置には、圧力計、エアバルブ、ターボ分子ポンプなどを導入し、swagelok 社製の繋手で接続した(図1)。試料部においては、O-リングで 0.4, 0.5, 3mm のガラスキャピラリが接続できるような試料セルを開発し、回折計にマウントできるように治具を製作した。これら機器は National Instruments の DAQ を介して、すべて制御 PC よりリモートアクセス可能とした。本研究では、これらの装置をリモートガスハンドリングシステムと呼ぶこととする。このリモートガスハンドリング装置と粉末回折計測が同期できるように Labview を用いて制御ソフトウェアを製作した(図2)。また、溶液その場測定についても、溶液滴下装置の導入と試料セルの開発により、半導体検出器と同期した測定環境を構築した。ヘリウムリークディテクタを用いて、ガスハンドリングシステムのリークチェックを行ったところ、 10^{-11} Pa m^3/sec 程度で、ほぼリークは無く 10^{-5} Pa 程度の真空から、0.1 ~ 130 kPa (絶対圧) までのガス圧力をリモートで制御可能であることが分かった。圧力変化ではマスフローメータと圧力計を用いて、ガス流量変化に対するフィードバック圧力制御システムを制御プログラムに組み込んだ。

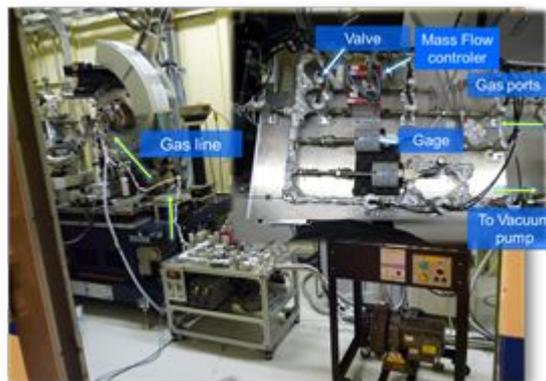


図 1. 本研究により開発を行ったリモートガスハンドリング装置

粉末回折データの計測システムにおいては、 $2\theta = 0 \sim 40^\circ$ まで連続的なデータを得るために、半導体検出器 6 台を 2 軸上に 2

軸プラス側とマイナス側で検出器間のギャップを埋めるように配置した。これにより+2側の検出器のギャップ間で失われた回折データは、-2側の検出器で補充可能である。さらにSPring-8の高エネルギーかつ高輝度のX線を用いることにより、高い実空間分解能かつ優れた統計精度の回折データが取得可能となった。

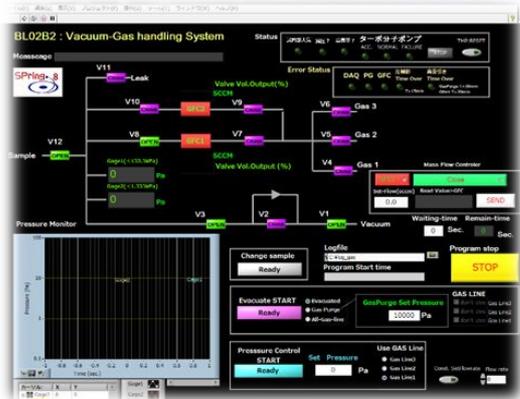


図2. 制御PC上のリモートガスハンドリング装置制御ソフトウェア

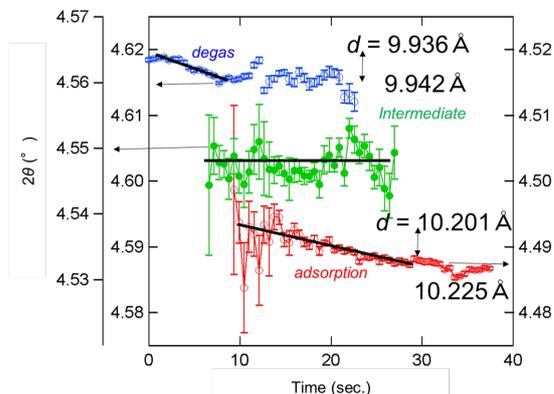


図3. ガス吸脱着過程における面間隔 d の時間依存性。

これら開発を行った計測・制御装置を用いて、飽和ガス吸着状態が良く知られている多孔性配位 Cu-錯体の時間分解放射光粉末回折測定を実施した。具体的には、 CO_2 、 CH_4 、 N_2 、 Ar 、 O_2 ガスに対する吸着等温線に対応したガス圧力を制御しながら、0.1 - 0.5 msec. で半導体検出器のシャッターをきることにより、時間分解された放射光粉末回折データを得た。なお、これら計測システムの一部は装置論文として既に出版しており、アジア結晶学会および国際結晶学会において発表を行った。また、水系のその場構造計測も実施しており、それら計測システムの開発に関する記事として、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレターに掲載された。測定したデータは研究代表者が開発した補正プログラムと二次元回折プロットマクロにより粉末回折データの可視化を行った。ガス圧力制御下その場放射光粉末回折実

験では、degas 相と adsorption 相の間に時間および圧力に依存する吸着中間相を見出した。Ar ガスの吸着過程においては、degas 相と adsorption 相は二相共存を介して転移しているに対して、 O_2 ガスの吸着過程においては、それらとは異なった別の中間相を介して吸着構造へ変化する現象が観測された。さらに、これら中間相の出現・消失前後において、骨格構造の微小な変形を観測した。その大きさは、d-spacing において約 0.01 ~ 0.02 であり (図3) 高い角度分解能かつ時間分解能の計測装置でなければ、観測しえないということが分かった。Whole-pattern fitting により、中間相に対して、構造精密化を行ったところ、格子定数は、degas、adsorption 相のほぼ中間的な大きさであることが分かった (図4)。この中間相の構造は、圧力一定にもかかわらず時間経過とともに数秒~十秒で消失する挙動が観測され、放射光を用いても精密構造解析に耐えうる S/N 比を有する回折データを取得することが現状では困難であった。今後、更なる高輝度大強度のX線源による調査と、構造解析と理論計算により、精査する必要があると考えられた。

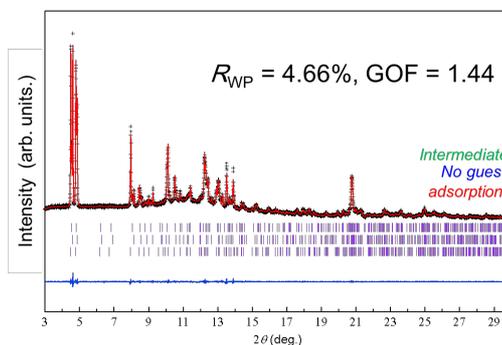


図4. Degas、Adsorption、Intermediate 相に対する Whole-pattern fitting の結果。

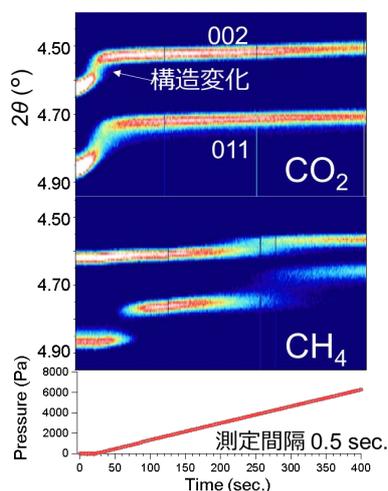


図5. CO_2 および CH_4 ガス圧力変化過程におけるその場粉末回折測定の結果。

一方で、CH₄、CO₂ ガス雰囲気下において圧力掃引に伴った構造変化が明瞭に観測された(図5)。CO₂の飽和吸着した構造が明らかにされていないが、低圧力下(<1 kPa)においてCO₂吸着構造に対応すると考えられる回折データの変化が急激に見られ、圧力上昇とともに連続的に格子定数が変化する挙動が観測された。一方で、CH₄の吸着過程におけるその場粉末回折実験においては、吸着等温線のステップに対応した構造変化が明瞭に観測することができた。

以上のとおり、ガス吸着・脱着過程を可視化するための秒以下の時間分解能を持つその場粉末構造計測システムを構築した。これら本研究による装置開発はガスだけではなく、水蒸気や溶媒吸着過程における計測も実現しており、他の多孔性金属錯体をはじめとする吸着性物質だけでなく、セラミックス・磁性材料における高温アニール下での雰囲気制御下におけるその場粉末構造計測においても有用であると考えられるため、多種多様なナノ機能性材料の使用条件下での非平衡状態の構造ダイナミクスによる理解、外場応答デバイスなどのメカニズム解析にもとづくデバイス開発など、構造ダイナミクスと物性・機能との相関解明に飛躍的な進歩を与えると期待される。

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 9 件)

Shogo Kawaguchi, Hiroki Ishibashi, Kazuki Nagami, and Yoshiki Kubota, "Suppression of phase transitions at low temperature by chromium substitution in vanadium spinel Fe(V_{1-x}Cr_x)₂O₄", *J. Phys. Condens Matter* 査読有 **28**, 296001 (2016).

Shogo Kawaguchi, Yui Ishii, Eri Tanaka, Hirofumi Tsukasaki, Yoshiki Kubota, and Shigeo Mori, "Giant thermal vibrations in the framework compounds Ba_{1-x}Sr_xAl₂O₄", *Phys. Rev. B* 査読有 **94**, 054117 (2016). Naoki Morimoto, Hideyuki Suzuki, Yasuo Takeuchi, Shogo Kawaguchi, Masahiro Kunisu, Christopher W. Bielawski, and Yuta Nishina, "Real-Time, in Situ Monitoring of the Oxidation of Graphite: Lessons Learned" *Chemistry of Materials* 査読有 **29**, 2150-2156 (2016).

Kunihisa Sugimoto, Shogo Kawaguchi, and Michitaka Takemoto, "Structural characterization of caffeine-oxalic acid co-crystals from the powder diffraction pattern at the SPring-8 BL02B2 beamline" *Powder Diffraction* 査読有 **32**, S19-S26 (2017).

Shogo Kawaguchi, Michitaka Takemoto, Keiichi Osaka, Eiji Nishibori, Chikako Moriyoshi, Yoshiki Kubota, Yoshihiro Kuroiwa, and Kunihisa Sugimoto, "High-throughput powder diffraction measurement system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8" *Review of Scientific Instruments* 査読有 **88**, 085111 (2017).

Shogo Kawaguchi, Kunihisa Sugimoto, Michitaka Takemoto, Yoshiki Kubota, "Time-resolved powder diffraction system with gas control at BL02B2/SPring-8" *Acta Cryst. A* 査読無 **73**, C966 (2017). Hiroki Ishibashi, Seiya Shimono, Keisuke Tomiyasu, SangHyun Lee, Shogo Kawaguchi, Hiroki Iwane, Hironori Nakao, Shuki Torii, Takashi Kamiyama, Yoshiki Kubota, "Small crystal distortion and long-range antiferro-orbital ordering in the spinel oxide CoV₂O₄" *Physical Review B* 査読有 **96**, 144424 (2017).

Quan Zhang, Kohei Kusada, Dongshuang Wu, Tomokazu Yamamoto, Takaaki Toriyama, Sho Matsumura, Shogo Kawaguchi, Yoshiki Kubota, Hiroshi Kitagawa, "Selective control of fcc and hcp crystal structures in Au-Ru solid-solution alloy nanoparticles" *Nature Communications* 査読有 **9**, 510 (2018) 森吉千佳子、河口彰吾、"層状複水酸化物 LDH の結晶構造の研究 ~ 塩化物イオン型 LDH の結晶構造と放射光粉末回折によるその場構造計測の取り組み ~", 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター 査読無 **16**, 18-21 (2018).

[学会発表](計 10 件)

河口彰吾、石橋広記、下野聖矢、杉本邦久、竹本道教、久保田佳基、"高角度分解能放射光 X 線回折によるスピネル型酸化物 CoV₂O₄ の微小格子歪み、日本物理学会、2016 年 9 月、金沢大学

河口彰吾、杉本邦久、竹本道教、"一次元半導体検出器多連装型回折計を利用した放射光粉末回折測定" 日本結晶学会、2016 年 11 月、茨城県民文化センター

河口彰吾、杉本邦久、竹本道教、久保田佳基、"ガス圧力制御下での時間解放射光粉末回折システムの開発" 平成 29 年度日本結晶学会年会、2017 年 11 月 24 日、広島、

河口彰吾、石橋広記、下野聖矢、久保田佳基、竹本道教、杉本邦久、"高分解能放射光 X 線回折装置の開発とスピネル型酸化物の微小歪みの観測"、2017 年 9 月、岩手大学

Shogo Kawaguchi, Yui Ishii, Eri Tanaka, Hirofumi Tsukasaki, Yoshiki Kubota and

Shigeo Mori, “Structural Analysis of the framework compounds $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ with giant thermal vibrations” 14th conference of the Asian Crystallographic Association (AsCA 2016), 2016 Dec., Vietnam.

Kunihisa Sugimoto, Shogo Kawaguchi, and Michitaka Takemoto, “Structural characterization of co-crystal caffeine with dicarboxylic acid from powder diffraction”, The European Powder Diffraction Conference, 2016 June, Italy.

Kunihisa Sugimoto, Shogo Kawaguchi, and Michitaka Takemoto, “High-throughput X-ray powder diffraction system consisting of multiple MYTHEN detectors at beamline BL02B2 of SPring-8” The 66th annual Denver X-ray Conference, 2017 July, USA.

Shogo Kawaguchi, Kunihisa Sugimoto, Michitaka Takemoto, and Yoshiki Kubota, “Time-resolved Powder Diffraction System with Gas Control at BL02B2/SPring-8” 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017, 2017 Aug. India.

Yoshiki Kubota, Yuki Nakaiwa, Hiroki Ishibashi, Shogo Kawaguchi, Noboru Kimizuka, and Shigeo Mori, “Crystal structure analysis of layered oxides $In_3V_2MO_{10}(M=Al,Cr,Ga)$ ”, 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017, 2017 Aug. India.

Seiya Shimono, Hiroki Ishibashi, Shogo Kawaguchi, Keisuke Tomiyasu, Yoshiki Kubota, “Structural analysis and spin state transition in cobalt oxide $Sr_{0.75}Y_{0.25}CoO_{3-\delta}$ ”, 24th Congress & General Assembly of the International Union of Crystallography 2017, 2017 Aug. India.

6 . 研究組織

(1) 研究代表者

河口彰吾 (KAWAGUCHI Shogo)
公益財団法人高輝度光科学研究センター・
利用研究促進部門・研究員
研究者番号：10749972