

令和 2 年 7 月 1 日現在

機関番号：84502

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18310

研究課題名(和文) マルチスケール多孔性動的構造の可視化に向けた時間分解粉末回折法の確立

研究課題名(英文) Time resolved powder diffraction technique under gas atmosphere for revealing the nanopore structure

研究代表者

河川 彰吾 (Kawaguchi, Shogo)

公益財団法人高輝度光科学研究センター・回折・散乱推進室・研究員

研究者番号：10749972

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、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、ミリ秒の時間分解能を持つガス圧力制御システムと同期し、放射光の高エネルギーX線を利用して空間分解能を向上させた高精度粉末回折データが取得可能な時間分解構造計測システムの構築をした。ガス圧力を制御した時間分解粉末回折実験により、多孔性金属錯体におけるガス吸着脱離時の骨格構造の変化を観測し、数秒で脱離構造から吸着構造へ変化することを明らかにした。また、その変化の速度はガス導入時の圧力にも依存し、それらを系統的に調べることでガス吸着時の速度定数の算出まで成功し、その手法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本課題の放射光を用いた時間分解粉末構造計測システムは、平衡状態以外の吸着/脱着プロセスの結晶構造の変化を観測することが可能となり、ガス吸着や脱着に関わるメカニズムの理解と、ガス貯蔵、ガス分離、触媒反応のための機能性材料の合成設計指針に重要な情報が得られる期待される。さらに、本計測装置は溶媒蒸気や水蒸気にも対応可能であるため環境科学技術への応用も可能であり、本装置を活用することにより様々な機能性材料における水処理や有害気体物質や温室効果ガスなどの分離・貯蔵技術の効率向上にも期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, in order to clarify change of crystal structure such as metal-organic complex and zeolite under the gas adsorption/desorption process, we developed a gas pressure control system synchronized with fast continuous powder diffraction experiment using the high energy synchrotron X-rays beam. We have performed time-resolved synchrotron powder diffraction experiment for metal-organic Framework compound using developed gas handling system. The changes of guest structure under gas adsorption/desorption were observed, and it was clarified that the desorption phase changed to the adsorption phase within a few seconds. The rate of change depends on the pressure of gas introduction. We systematically examined the relation between pressure and rate, we succeeded in estimating the rate constant during gas adsorption. Thus, by this project, a method for time-resolved powder structure measurement under gas pressure control was established.

研究分野：放射光X線回折

キーワード：その場構造計測 時間分解計測 放射光粉末X線回折 ガス雰囲気下

1. 研究開始当初の背景

ガス雰囲気下でのその場放射光粉末 X 線回折実験は、多孔性配位高分子やゼオライト等のガス貯蔵材料の結晶構造を調べる強力な手法である。しかし、ほとんどの場合、結晶構造の情報は圧力一定または平衡状態の静的条件に限定されており、吸着前や飽和ガス吸着状態での静的な構造は精査されているものの、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構造については直接的に調べられた例はほとんどない。一方で、平衡状態以外の吸着/脱着プロセスの結晶構造の変化を観察し、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、多孔性配位錯体等のゲスト - 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。加えて、ガス雰囲気下での多くの構造物性研究に関しては、周期的な結晶構造に基づいた情報で議論がなされている。しかし、外場に対してその場で応答する構造変化する過程では、周期的な構造からわずかに乱れた構造であると考えられる回折パターンが観測されることも少なくない。そこで、本研究では、これまでの研究開発で行ってきたガス圧力制御システムをさらに発展させ、空間分解能を向上させた高精度粉末回折データが取得可能な時間分解構造計測システムを構築する。そして、放射光の高エネルギー X 線を活用し、ガス雰囲気制御下での結晶の周期性からわずかに乱れた構造を計測できる高分解能粉末回折データ収集システムを構築する。本研究開発の遂行により、更なる吸着/脱着メカニズムの理解、ガス貯蔵、ガス分離、触媒反応のための機能性材料の合成設計指針に重要な情報が得られ、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基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考えられる。

2. 研究の目的

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、放射光の高エネルギー X 線を利用して、空間分解能を向上させた高精度粉末回折データが取得可能なミリ秒程度の時間分解構造計測システムの構築を行うとともに、ガス雰囲気下で全散乱計測を行うための計測基盤の開発を行う。これによりナノ細孔内での導入ガス分子の拡散・圧力平衡性やガス吸着過程における構造変化の全体像を解明することを目的としている。

3. 研究の方法

時間分解構造計測システムの構築においては大型放射光施設 SPring-8 の BL02B2 ビームラインにおいて構築する。これまで開発を行ってきたガス圧力制御システムを回折実験と高速に同期を行えるように改良するとともに、現在のガス圧力制御システムを異なった実験環境でも動作するように可搬型装置へと改良を行う。X 線検出器は一次元半導体検出器を試料になるべく近づけ配置するレイアウトの構築パルスジェネレータなどを用いた外部トリガーを用いた制御系を構築し、ガス圧力制御用のソフトウェアに組み込みを行う。また、全散乱計測においては、なるべく高い Q 領域まで計測できるように小型のイメージングプレート検出器を開発し、40keV 程度の高エネルギー X 線を用いて、ガス雰囲気下での全散乱計測を実施する環境を開発する。これらの開発により、優れた時間・空間分解能を有する粉末回折データの測定を行うことを目指す。また、試料以外の散乱を限りなく低減させるために、ガセルや試料周りのアライメントを改良する。そして、数千にもおよび時間分解粉末回折データを自動でデータ処理・補正ソフトウェアを Python と Labview ソフトウェアを用いて開発を行う。これら開発した装置やソフトウェアを用いて、飽和ガス吸着状態の結晶構造や吸着特性が良く知られている典型的な多孔性配位錯体の時間分解放射光粉末回折測定を実施し、開発品の有用性を評価するとともに、細孔内での導入ガス分子の拡散・圧力平衡性やガス吸着過程における構造変化の計測を行う。なお、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 まで制御する。

4. 研究成果

これまで開発を行ってきたガス圧力制御システムを改良し、可搬型かつよりシステマティックなガス溶媒蒸気圧力制御装置(リモートガスハンドリングシステムと呼ぶ)の開発を行った(図 1)。X 線検出器には、一次元半導体検出器を新たにカメラ長 220mm 程度の位置に設置し、National Instrument の DAQ とデジタルパルス発生装置による外部トリガーを利用することで、10ms での粉末回折パターンの連続撮像と、リモートガスハンドリングシステムとの同期を可能にした。リモートガスハンドリングシステムでは、一定圧を瞬時に印加するガスショットモードと、圧力を掃引しながら高速連続計測を行う測定手法を開発した。前者では、吸着時の構造変化から速度論的な解釈を行うことができ、後者は吸着過程の構造変化の

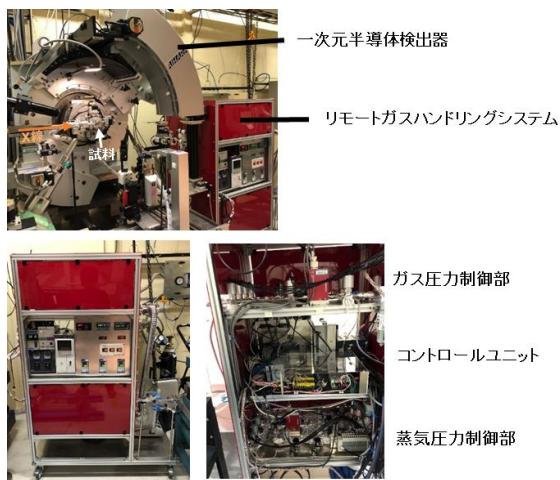


図 1. 開発したガスハンドリングシステム

全体像を迅速に理解することができる。研究を進めるうち、この時間分解計測に関わる手法を層状酸化物の溶液反応の系に適用することで、イオン交換における反応過程の観察に成功した。その手法開発を絡めた成果は学術論文として Bull. Chem. Soc. Jpn.誌に掲載されている。さらに、粉末回折計測システムの制御系を見直し、外部トリガーによる制御系を既存の測定プログラムに組み込むことで、これまで 10ms 程度で高速連続撮像ができなかった 6 連装の半導体検出器間との連動が可能となった。これにより、シングルステップモードと呼ばれる測定法で $2\theta = 40^\circ$ 程度の広い回折角の範囲を連続計測できる環境を構築した。一方で、ガス雰囲気下で $2\theta = 160^\circ$ 程度まで計測可能なカメラ長約 140mm 程度の小型イメージングプレート検出器を開発するとともに、回折像から 1 次元の回折パターンへ変換するプログラムを作成し、標準試料を用いて 37keV の X 線を利用して $Q \sim 35 \text{ }^{-1}$ 程度まで計測したデータを取得した(図 2)。その結果、平衡状態であれば、十分 Pair distribution function 解析が行えるデータが取得できることが分かった。試料部分に関して、汎用性の高く扱いやすいガスセルを新たに作成した(図 3)。セルはステンレス鋼製で、直径 3 mm のキャピラリーファンネルを保持でき、キャピラリーは通常バイトン O リングで固定される。このセルでは、ヘリウムリークディテクターを使用してフード法によるリークチェックを行い、実際の値は約 $10 \sim 11 \text{ Pa m}^3/\text{s}$ で、低圧の吸着実験においても十分問題ないことを確認した。

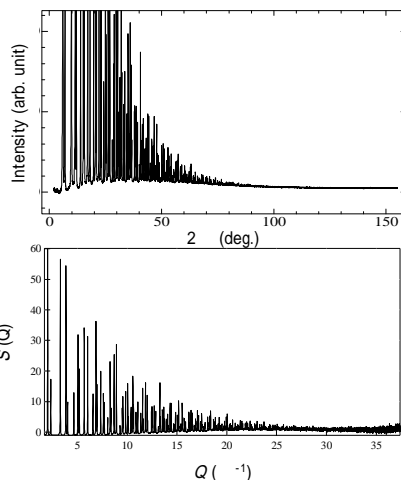


図 2. 小型イメージングプレートで撮像された標準試料 CeO_2 の粉末回折データ

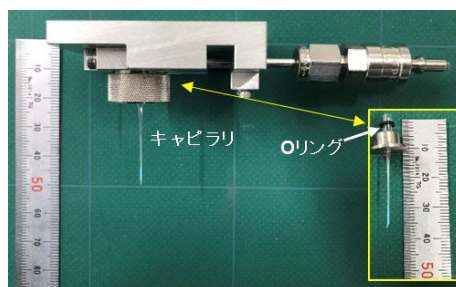


図 3. キャピラリーを装着可能なガスセル

これらの開発を行った装置を用いて、吸着特性がよく知られている多孔性配位高分子 $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ のガス吸着過程において、酸素や窒素、メタン、二酸化炭素ガスなど様々なガス種に対しての構造相の系統的な変化を観測するために時間分解粉末回折実験を行った。そして 1 測定に対して数千データに及ぶ時間分解粉末回折データに対しては処理・解析可能なソフトウェアを Labview と Python で構築した(図 4a)これにより、自動で回折ピーク位置やブラッグピークの強度を算出できる(図 4b)。図 4(c)は、ガスショットモードを使用して、酸素ガス吸着過程において $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ の時間分解粉末回折測定の結果を示す。全粉末回折パターンは、測定時間 0.3 秒の間隔でリモートガスハンドリング装置と同期して取得した。粉末回折測定を開始して 17.5 秒後に 3 kPa の酸素ガスをサンプルに導入した。図 4(d)は、酸素ガス圧力の時間依存性を示しており、圧力はガス導入後 1 秒以内に 3 kPa に達していることが分かる。なお、オフラインでキャピラリーのガス試料部に圧力センサーを取り付け、ガス導入とともに試

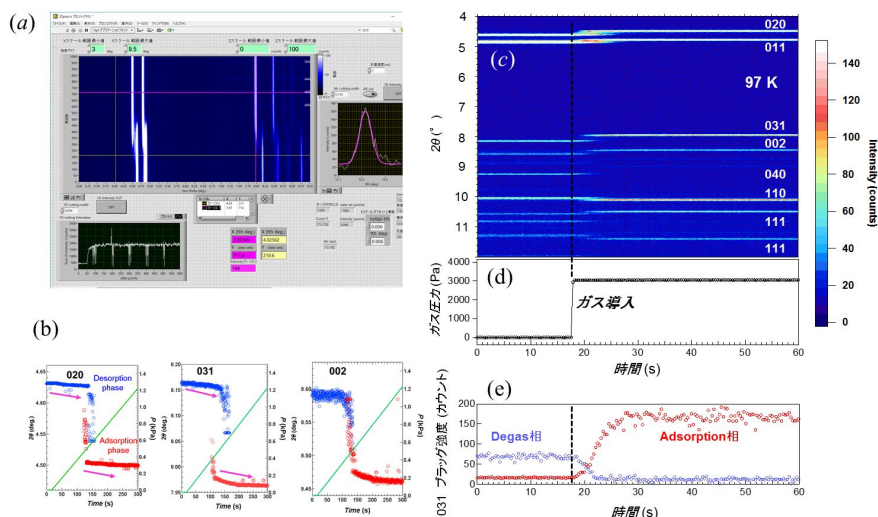


図 4. (a) 開発した時間分解粉末回折データに対して自動で処理を行うプログラム (b) 回折ピーク位置の時間依存性 (c) ガスショットモードを使用した 97 K での時間分解粉末回折パターンの強度マップ (d) 酸素ガス圧力と(e) 031 ブラッグ強度の時間依存性

料部のガス圧とリモートガスハンドリングシステムとを同期して計測したところ、ガス圧が 1kPa 以上もあれば、1 秒以内でキャピラリー内は十分にガス圧力平衡状態に達していることが明らかとなった。図 4 (e) は、031 ブラッグピークの強度の時間依存性を示しており、ガス導入直後から degas 相のピーク強度は減少することが観察され、adsorption 相の強度は徐々に増加することが観察された。これにより、Cu₂(pzdc)₂(pyz) はガス導入直後に酸素ガスを吸着し、degas 相と adsorption 相はガス導入から約 10 秒間に共存することが分かった。この吸着過程の Cu₂(pzdc)₂(pyz) のフレームワーク構造の変化を調べるために、時間分解された各々の粉末回折パターンに対して、LeBail 法を用いてパターンフィッティングを行った (図 5a-c)。degas および adsorption 過程における体積と *b* 軸は、ガス導入直後で徐々に増加することが分かった。一方で、adsorption 相の *a* 軸はガス導入直後の数秒でわずかに増加する現象が観測された。*a* 軸方向は、ナノ細孔方向であり、時間分解計測により観測された *a* 軸の特徴的な振る舞いの起源については明らかではないが、細孔内で分子が安定した位置に再配置されたのではないかと考えられた。今後、その起源を解明するために、ミリ秒程度の時間分解能で時間分解された高精度な粉末回折データを用いて結晶構造解析を行っていく必要がある。一方で、ガスショットモードにおいて、試料に印加するガス圧力を変えて時間分解粉末回折データを取得し、これらのデータに対してアブラミの式を使用して速度論的な解析を行った。結果を図 5(d) に示す。実線はアブラミの式のフィッティング結果を表しており、得られた速度定数 *K* は、ガス圧力が增大するにつれて線形的に増大した。この結果から、速度定数が酸素ガスの圧力に依存することが示唆された。次元性に関わる *n* 値は、すべてのデータで約 1.3~1.5 であり、この結果は、adsorption 相が準 1 次元の成長をしていることを示しており、これは、Cu₂(pzdc)₂(pyz) が 1 次元のナノ細孔を持つ結晶構造から見ても矛盾しない結果であった。得られた速度定数の圧力依存性から、吸着速度を概算することもでき、たとえば、97 K の Cu₂(pzdc)₂(pyz) に 20 kPa の O₂ 圧力を印加した場合、degas 相から吸着相への変化の 94% が 2 秒以内に終了することが見積られる。したがって、この方法は、結晶構造が不明または非常に複雑な場合でも使用でき、吸着と脱離間の相変化の性質、および細孔内の吸着メカニズムの速度の議論に役立つ期待される。これらの開発した装置、制御プログラムや研究成果の一部は、シンガポールで開催されたアジア結晶学会で発表を行うとともに、学術論文として J. Synchrotron rad. 誌に掲載された。

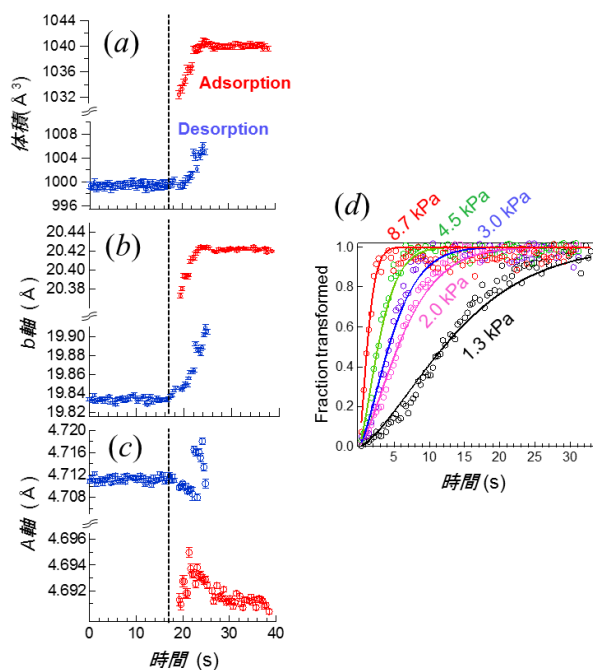


図 5. (a)-(c)酸素ガス吸着過程における多孔性配位高分子の格子定数の時間依存性(d) 吸着相への変化の割合の時間依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Kawaguchi Shogo, Takemoto Michitaka, Tanaka Hideki, Hiraide Shotaro, Sugimoto Kunihisa, Kubota Yoshiki	4. 巻 27
2. 論文標題 Fast continuous measurement of synchrotron powder diffraction synchronized with controlling gas and vapour pressures at beamline BL02B2 of SPring-8	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Synchrotron Radiation	6. 最初と最後の頁 616 ~ 624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S1600577520001599	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 Sasai Ryo, Fujimura Takuya, Onda Nobuhiko, Nakayashiki Yu-to, Sumiyoshi Hidenobu, Hagura Koki, Abe Tomohiro, Moriyoshi Chikako, Kawaguchi Shogo	4. 巻 92
2. 論文標題 Development of a Novel Time-Resolved Synchrotron-Radiation X-ray Diffraction Measurement System for In Situ Observation of Crystal Structure in Aqueous Solution during Chemical Reaction: Application to the Anion-Exchange Reaction of a Layered Double Hydroxide from Chloride to Nitrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1986 ~ 1992
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20190244	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 Sasai Ryo, Sato Hiroaki, Sugata Mako, Fujimura Takuya, Ishihara Shinsuke, Deguchi Kenzo, Ohki Shinobu, Tansho Masataka, Shimizu Tadashi, Oita Naoto, Numoto Mako, Fujii Yasuhiro, Kawaguchi Shogo, Matsuoka Yoshiki, Hagura Koki, Abe Tomohiro, Moriyoshi Chikako	4. 巻 58
2. 論文標題 Why Do Carbonate Anions Have Extremely High Stability in the Interlayer Space of Layered Double Hydroxides? Case Study of Layered Double Hydroxide Consisting of Mg and Al (Mg/Al = 2)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 10928 ~ 10935
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b01365	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 河口彰吾、杉本邦久	4. 巻 31
2. 論文標題 一次元ハイブリッド型半導体検出器を搭載したハイスループット放射光粉末X線回折システム	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 放射光	6. 最初と最後の頁 333-337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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 Shiga Misaki, Kawaguchi Shogo, Fujibayashi Masaru, Nishihara Sadafumi, Inoue Katsuya, Akutagawa Tomoyuki, Noro Shin-ichiro, Nakamura Takayoshi, Tsunashima Ryo	4. 巻 47
2. 論文標題 Chemo-chromism in an orthogonal dabco-based Co(ii) network assembled by methanol-coordination and hydrogen bond formation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 7656 ~ 7662
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C8DT01220B	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 Dekura Shun, Kobayashi Hirokazu, Ikeda Ryuichi, Maesato Mitsuhiro, Yoshino Haruka, Ohba Masaaki, Ishimoto Takayoshi, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki, Yoshioka Satoru, Matsumura Syo, Sugiyama Takeharu, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 57
2. 論文標題 The Electronic State of Hydrogen in the Phase of the Hydrogen-Storage Material PdH(D) x : Does a Chemical Bond Between Palladium and Hydrogen Exist?	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 9823 ~ 9827
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201805753	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 Shimono Seiya, Ishibashi Hiroki, Kawaguchi Shogo, Kubota Yoshiki	4. 巻 273
2. 論文標題 Phase transitions with extremely small tetragonal distortion in substitution systems of CoV2O4 by high-angular-resolution synchrotron powder diffraction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 37 ~ 44
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2019.02.016	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 Ishii Y., Kawaguchi S., Asai K., Mori S.	4. 巻 265
2. 論文標題 Incommensurate phase of the stuffed tridymite derivative BaSrFe ₄ O ₈	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Solid State Chemistry	6. 最初と最後の頁 314 ~ 318
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jssc.2018.06.007	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9件(うち招待講演 0件/うち国際学会 3件)

1. 発表者名 Shogo kawaguchi, Michitaka Takemoto, Kunihisa Sugimoto, Yoshiki Kubota
2. 発表標題 Real-time High-resolution Powder Diffraction Measurement System under Gas pressure Control at BL02B2/SPring-8
3. 学会等名 16th Conference of the Asian Crystallographic Association (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hirotaka Ashitani, Shogo Kawaguchi, Hiroki Ishibashi, Akio Mishima, Akihiro Hori, Ryotaro Matsuda, Yoshiki Kubota
2. 発表標題 Crystal structure analysis of gas adsorption state in Hofmann-type porous coordination polymers
3. 学会等名 16th Conference of the Asian Crystallographic Association (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河口 彰吾、竹本 道教、杉本 邦久、久保田 佳基
2. 発表標題 ガス吸着過程における時間分解粉末回折計測システム
3. 学会等名 第33回日本放射光学会年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 渡部 友瑛・芦谷 拓高・河口 彰吾・大竹 研一・細野 暢彦・北川 進・石橋 広記 久保田 佳基
2. 発表標題 多孔性配位高分子 CID-35 の C ₂ H ₂ ガス吸着状態の粉末 X 線結晶構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会2019年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芦谷 拓高・河口 彰吾・石橋 広記・三島 章雄・堀 彰宏・松田 亮太郎・久保田 佳基
2. 発表標題 Hofmann 型多孔性配位高分子におけるガス吸着状態の結晶構造解析
3. 学会等名 日本結晶学会2019年度年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hideki Tanak, Shotaro Hiraide, Hiroshi Kajiro, Shogo Kawaguchi,
2. 発表標題 Pressure-Aided Fast Gating and Thermal Management Capabilities of Flexible MOFs for CO ₂ Separation
3. 学会等名 13th International Conference on Fundamentals of Adsorption (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 河口彰吾, 下野聖矢, 河口沙織, 石井悠衣, 石橋広記, 久保田佳基
2. 発表標題 新規酸フッ化 新規酸フッ化 物 Fe 3Sb 406F6の構造 相転移
3. 学会等名 平成30年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 石橋広記, 下野聖矢, 河口彰吾, 久保田佳基
2. 発表標題 高分解能放射光粉末回折によるスピネル酸化物 $\text{Co}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)\text{O}_4$ の構造相転移
3. 学会等名 平成30年度日本結晶学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 河口彰吾
2. 発表標題 放射光粉末回折の基礎
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019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
--	---------------------------	-----------------------	----