

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 15 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360379

研究課題名（和文）多孔性配位錯体における吸着誘起結晶構造転移の機序解明と柔軟ナノ空間設計への展開

研究課題名（英文）Understanding Mechanism of Adsorption-Induced Structure Transition of Metal Organic Frameworks and its Application for Design of New Soft Nanospaces

研究代表者

宮原 稔 (MIYAHARA MINORU)

京都大学・工学研究科・教授

研究者番号：60200200

研究成果の概要（和文）：第三世代の多孔性配位錯体（MOF）は、ゲスト吸着に誘起された構造変化により、吸着等温線に鋭い立ち上がりを示すため、吸蔵材や分離材としての応用が期待されている。本研究課題では、ジャングルジム型 MOF やスタックレイヤー型 MOF などについて、分子シミュレーションに基づいた自由エネルギー解析を行うことで、その吸着誘起構造転移の機序を解明することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The Metal-Organic Frameworks (MOF) of the third generation are known to exhibit a steep rise in adsorption isotherm driven by adsorption-induced structure transition, which provides potential applications for gas storage and separation. We succeeded in understanding the mechanism of the adsorption-induced structure transition for the jungle-gym-like and stacked layer MOFs by the free-energy analysis coupled with the molecular simulations.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H21 年度	10,800,000	3,240,000	14,040,000
H22 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
H23 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	14,000,000	4,200,000	18,200,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：吸着・第三世代柔軟多孔性配位錯体

1. 研究開始当初の背景

多孔性金属-有機骨格 (Metal-Organic Framework, MOF), あるいは多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer, PCP) と呼ばれる新規多孔性材料は、金属カチオンと有機配位子から構成され、その細孔径や表面官能基を精密に調節できること、また、その極めて大きな比表面積などから、メタン・水素の貯蔵や二酸化炭素固定などへの応用が期待されている。中でも我々が注目するのは第三世代と分類される「柔軟な」構造を有し、ゲート効果と呼ばれる特殊な吸着挙動を示すものである。これは気体分子の吸着に誘起さ

れて結晶骨格が構造転移を起こし、細孔空間が急激に拡大する現象であり、吸着等温線に鋭い立ち上がりを示すことから、わずかな圧力変化による吸着/脱着の制御が可能となる。このことから、優れたガス貯蔵や気体分離能を持つ材料となることが期待されているが、その吸着誘起構造転移の機構には未解明な点が多く、明確な材料設計指針が立てられないという問題があった。

2. 研究の目的

本研究課題では、MOF/PCP の吸着誘起構造転移の機序を解明・モデル化することで、錯体を構成する原子構造と吸着分子の物性が

ら吸着／構造転移挙動を定量的に予測できる工学的手法の構築を目的とした。これを達成することで、その逆命題—所望の条件で吸着誘起構造転移を生じるようなナノ空間の設計—を実現し、昨今、やや絨毯爆撃の感もなしとしない多孔性錯体開発と応用展開への効率を顕著に向上させることを目指した。

3. 研究の方法

第三世代柔軟多孔性配位錯体の吸着誘起構造転移現象に対して、本研究課題では、分子シミュレーションと統計熱力学的解析とのカップリングによってアプローチした。すなわち、多孔性配位錯体の骨格構造を徐々に変位させつつ grand canonical Monte Carlo (GCMC)シミュレーションを行い、微小変位に伴う自由エネルギー差を逐次求めつつそれを積分することで自由エネルギープロファイルの計算・解析を行うという手法である。本手法によって、構造転移の「直接表現」に拘泥することなしに、吸着誘起構造転移挙動を予測することが可能となる。さらに本研究では、単純系の転移機序の解明とそのモデル化によって構造転移の予測に必要となる『最小限の物理』を抽出し、その『最小限の物理』に立脚した atomistic 系 (理想実験系) の解析・モデル化を行った。

4. 研究成果

(1) 相互貫入ジャングルジム型 MOF

本研究課題では、まず Fig. 1 に示すような「相互貫入ジャングルジム (JG)」型の MOF を対象とし、分子シミュレーションを活用した自由エネルギー解析により、吸着誘起構造転移の機構解明を試みた。ここで目指したものは、カチオンや配位子の詳細なモデル化による実験結果の mimic ではなく、ナノ柔軟空間の本質的な特徴を見出し「予測手法」への展開を図るため、骨格の詳細な原子構造には拘泥せずに (むしろ捨て去り)、現実系の特徴を有しつつもできるだけ単純化したナノ空間モデルを構築することによって、本質的機構とその支配因子を抽出することである。この観点から、JG 型 MOF については、その「柱」を 12-6 型 Lennard-Jones (LJ) 分子から

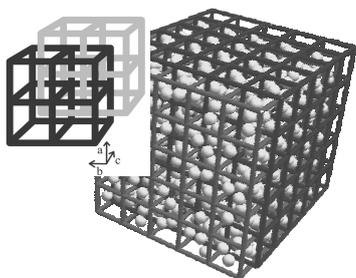


Fig. 1 Adsorption snapshot of interpenetrated jungle-gym structure. For clarity, the rods are displayed with half the size of the actual diameter. (Inset: Schematic image of the interpenetration)

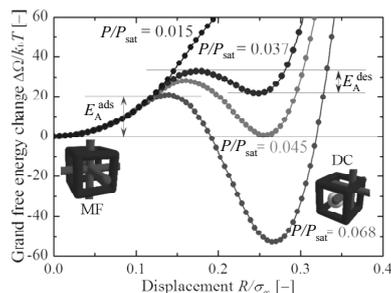


Fig.2 Grand free energy profiles of the interpenetrated framework along the displacement of one JG relative to the other, determined for various relative pressures.

なる一本鎖としてモデル化した。なお、骨格とゲスト分子は、その運動の時間スケールがはるかに異なるため、双方の運動を直接に取り扱うような試みは破綻する。そこで、我々はこの困難を、一種の熱力学的経路積分法に基づき、大分配系の自由エネルギー (grand potential) を JG の相対位置 (ずれの度合い) に対するマップとして得ることで克服した。すなわち、ある気相圧下で、種々の JG の相対位置に対する GCMC シミュレーションを行い、それらの経路積分により自由エネルギーマップが定まる。これを種々の相対圧下で行った結果が Fig. 2 である。低下下では、吸着分子が入れない相対位置 (Middle Float, MF) が最安定だが、圧力の上昇に伴い、ゲスト分子を受け入れ可能な相対位置 (Diagonal Contact, DC) が、JG のみでは骨格同士の接触斥力で不安定であるもののゲスト吸着による安定化の利得を得て第二極小を生じ、さらに高圧では bi-stable 状態 (すなわち熱力学的平衡点) を経て、ついに極小値の大小が逆転し、吸着空間を生み出す構造転移を発生し得ること、すなわちゲート効果が発現することがこれらの自由エネルギーマップから証明された。また、極小間には熱的に有意な高さのエネルギー障壁が存在しており、これがゲート効果に伴う顕著なヒステリシス現象の起源であることも明らかとした。さらに、柱の太さ、細孔径、相互作用強度などの主要因子が与える転移挙動への効果を多く見だし、転移機構モデル化に向けての貴重な知見を蓄積した上で、解析的予測モデルの構築にも成功することができた。すなわち、以上のシミュレーション結果は、全て空間の特性値から理解及び予測が可能であり、本成果は、ナノ多孔性 MOF への吸着における格子構造転移と低下吸着ヒステリシスに向けて、独創的理解を与える新機軸となり得ると考えている。

(2) スタックレイヤー型 MOF

スタックレイヤー (SL) 型 MOF の構造転移時には、相互貫入系では生じなかった結晶体積の変動が伴うことから、この様式の構造転

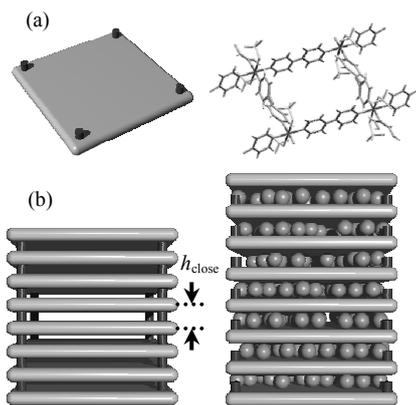


Fig.3 Modeling of simulation cell for stacked layer system. (a) Two-dimensional framework (right) is expressed as a plate of smeared atoms (left) with pillaring anion atoms. (b) Stacking of the plates with closest distance h_{close} forms up the MOF of empty state (left). Adsorption will be possible with larger interlayer distance (right).

移解析のための自由エネルギー解析手法の構築が必要となる。このSL型MOFにおける二次元骨格構造を一様な平板と仮定し、また、レイヤーから突出したアニオンをピラーとしてその構造モデル化した (Fig. 3a)。この平板を多数積層した構造転移前のレイヤー間隔 h_{close} は (Fig. 3b) ピラーの高さによって決定され、後述の通り、転移圧を変動させ得る重要なパラメータとなる。

温度 $T^* = 0.8$, $h_{\text{close}} = 1.5\sigma_{\text{ff}}$ の条件下における Ar 吸着について求めた Ω_{OS} 対 h のマップが Fig. 4 である (σ_{ff} は Ar の LJ ポテンシャルのサイズパラメータ)。層間に作用する引力により、各層はピラーと接触する距離で安定化する。この層間距離は、層自体の厚みを除いた実質的な空間としては $1\sigma_{\text{ff}}$ に満たないので、どのような気相圧でもゲストは受け入れられない。しかし、およそ 1 分子ほどの実質空間を提供できる $h \approx 2\sigma_{\text{ff}}$ 近傍で大きな変化が生じる。低相対圧の時には、s-s (固体) 間引力に逆らってレイヤーを開いたとしても吸着量が極めて少ないため、系は不安定化するのみだが、圧力が上がれば分子吸着による安定化ゆえに第二極小を生じ、 $P/P_{\text{sat}} = 0.17$ において、

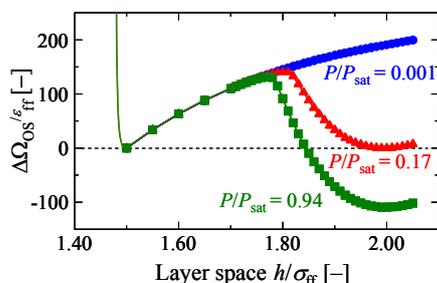


Fig.4 Grand free energy profiles of the stacked-layer system with $h_{\text{close}} = 1.50\sigma_{\text{ff}}$ at $T^* = 0.8$ along the expansion of interlayer distance, determined for various relative pressures.

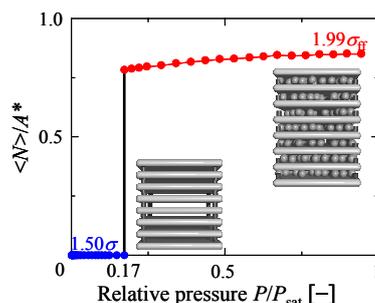


Fig.5 Adsorption isotherm determined from the free-energy analysis shown in Fig.4, which exhibits stepwise uptake resulting from the structural transition, or layer expansion.

閉じた状態と自由エネルギーが等しい bi-stable 状態、すなわち熱力学的平衡状態になることが分かった。さらに圧力を上げるとレイヤーを開いた場合のほうが安定となる。すなわち、平衡論的には、本系は低相対圧条件下では $h = h_{\text{close}}$ に留まる一方、 $P/P_{\text{sat}} = 0.17$ において $h = 2\sigma_{\text{ff}}$ の状態へと変化することが明らかとなった。これに対応する吸着等温線は Fig. 5 となり、典型的なゲート効果を表している。以上の結果より、スタックレイヤー系でのゲート効果が、JG 系と (見かけは異なるものの) 本質的には類似であって、骨格の構造不安定化と分子吸着による安定化のバランスとして発現することが明らかとなり、また吸着量に不連続点が生じることからも、ゲート効果が、連続的に進行する過程ではなく、一次の相転移であることが明らかとなった。

実在系 MOF の吸着等温線はしばしばヒステリシスを伴っており、これは Fig. 6 に示すエネルギー障壁に起因するものと考えられる。温度 $T^* = 0.8$, $h_{\text{close}} = 1.8\sigma_{\text{ff}}$ の条件下で、熱力学的極限での平衡転移圧である $P/P_{\text{sat}} = 0.013$ に対して、レイヤーの閉じた状態と開いた状態の間を転移する際には E_{A}^{eq} の高さだけ不安定な経路を辿ることになる。この高さは構造転移の活性化エネルギーと捉えることができる。すなわち、有限の時間で、もし

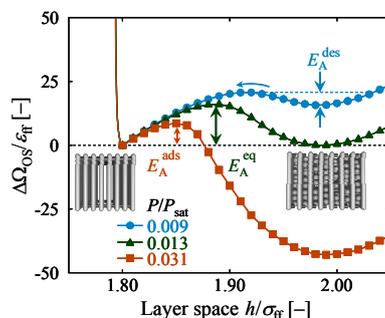


Fig.6 Grand free energy profiles of the stacked-layer system with $h_{\text{close}} = 1.80\sigma_{\text{ff}}$ at $T^* = 0.8$ along the expansion of interlayer distance, determined for various relative pressures. Between the two minima in each profile, the energy barrier for transition prevails.

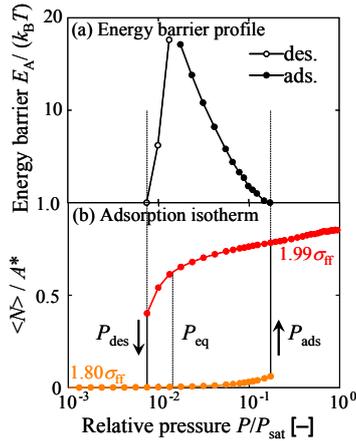


Fig. 7 Analysis of hysteresis in the system shown in Fig. 6. (a) Variation of energy barrier for adsorption and desorption. (b) Possible hysteretic isotherm at the spinodal limit. Smaller hysteresis loop may result if thermal energy is appreciable.

この高さを越えられないならば、構造転移はこの平衡点では生じないこととなる。一方、圧力を上げると吸着の活性化エネルギー E_A^{ads} は小さくなり、逆に圧力を下げると脱着の活性化エネルギー E_A^{des} が小さくなる。この活性化エネルギーを層一枚あたりで算出し、圧力依存性としてプロットしたのが Fig. 7a である。系が乗り越えられる活性化エネルギーの高さは、系の熱揺らぎによって定まる閾値が存在すると思われるが、仮に、熱揺らぎが無視小であっても、障壁の高さが零になれば、スピノード的に、系は必ず転移を生じる。この極限で得られるはずのヒステリシスはしたがって、Fig. 7b となる。これは、少なくとも定性的には、実験的に観測されるヒステリシスの様相と符合する結果である。なお、もし熱揺らぎが強ければ、それに応じた高さのエネルギー障壁があっても転移が生じるため、これよりも狭いヒステリシスループとなる。このような構造転移系における熱揺ら

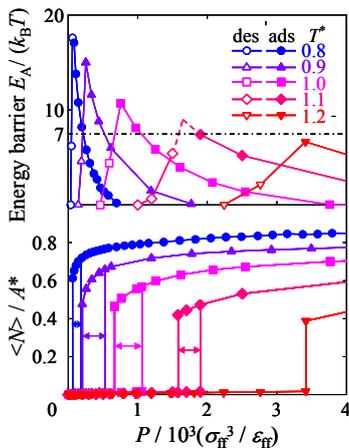


Fig. 8 Analysis of temperature dependence of hysteresis in the system shown in Fig. 6. (a) Variation of energy barrier for adsorption and desorption at various temperatures. (b) Possible hysteretic isotherm with the energy threshold of $0.7 k_B T$ per layer.

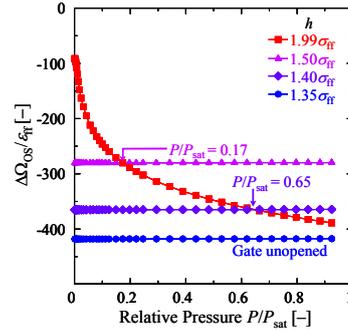


Fig. 9 Parametric examination of transition pressure for the initial interlayer distance h_{close} . Plot for $1.99 \sigma_{\text{ff}}$ shows “opened” structure.

ぎ強度や、越え得る障壁高さに関する理論的基礎は未開拓であり、その閾値の設定には任意性が伴うが、仮に Fig. 8a に示すように、層一枚あたり $7 k_B T$ と設定し、種々の温度で求めた活性化エネルギーに対して参照すると、ヒステリシスの温度依存性について興味深い知見が得られる。各々の温度でこの閾値において転移が生じるので、 $T^* \leq 1.0$ までは、温度上昇に伴ってヒステリシス幅が増大する結果を与える。毛管凝縮現象とまったく逆の傾向にあるこの特性は、実際に ELM 系で報告されており、本結果はこの未解明の奇妙な現象に一つの解を与え得るものと考えられる。一方、さらに $T^* > 1.0$ にまで温度を上げるとヒステリシス幅は減少に転じ、十分高温ではついにヒステリシスは消失し、平衡点で構造転移が起こるようになる。高温域でのこの傾向は熱力学的に極めて健全なものであり、上述の「奇妙さ」が中温領域におけるエネルギー障壁の変化様式ゆえの特異なものであることを、また強く示唆している。

ここで、LS 型 MOF はレイヤーを構成する金属カチオンと有機配位子、そしてレイヤーから突出したアニオンの三種の要素から構成され、これらの要素をチューニングすることによって構造転移挙動を様々に変化させ得るが、そのチューニングと挙動変化の相関は明らかでない。構成要素のチューニングによる変化は、吸着空間のポテンシャル場変化とゲート吸着前後の構造変化に寄与するはずであり、複雑である。しかし大括りに考えれば、アニオンのチューニングで初期レイヤー間距離を変えることができ、レイヤー中の有機配位子によって相互作用を変えることができる。本モデルにおいて構造を指定する変数はレイヤー間隔 h_{close} と相互作用パラメータ ϵ_{ss} であり、それぞれアニオンと有機配位子のチューニングを近似的に表現するものと理解できる。残る要素である金属カチオンはレイヤー内結合の「硬さ」の変化を担い、ゲスト分子包摂時の構造を変化させると捉えられる。アニオンチューニングに対応づけられる h_{close} に対する構造転移圧の依存性を Fig. 9

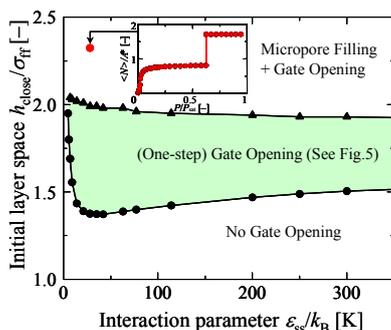


Fig.10 $\epsilon_{ss} - h_{close}$ phase diagram of structural transition

に示す。転移前の構造については、いずれの h_{close} でもゲストを受け入れられないので $\Delta\Omega_{OS}$ は気相圧に対して一定に留まる。系は $\Delta\Omega_{OS}$ の小さい方の構造をとるため、プロットの各交点が、各々の h_{close} に対する構造転移圧を与え、小さい h_{close} ほど高い転移圧が必要になり、 $h_{close} = 1.35\sigma_{ff}$ では、相対圧 1 以下においてゲート吸着は生じない。これは、 h_{close} が小さいほど s-s 間相互作用が強いために、層間を広げるためのエネルギーが大きく、それを克服するに要するゲスト吸着の安定化も多大となって、より高い圧でしか転移が起こらなくなるためと理解できる。

以上の結果より、相対圧 1 以下という「気相」吸着の範囲に限れば、転移可能な h_{close} に下限があり、また、アニオンサイズによる初期レイヤー間隔の制御によって構造転移圧を様々に変化させられることが明らかとなった。構造転移様式の限界条件について、 h_{close} とレイヤー間相互作用における相互作用パラメータ ϵ_{ss} の二つの因子からなるマップとして俯瞰したのが Fig. 10 である。 ϵ_{ss}/k_B が 30 K 以下の領域では、構造転移を生じ得る h_{close} の範囲が著しく狭まっているが、これは相互作用の弱さゆえに気体分子を吸着できなくなり、レイヤー間隔を開く仕事を補えなくなったためである。また図中の上限の線以上にレイヤー間隔を開くと、構造転移前から細孔が存在するため、構造転移前からマイクロポアフィリングが生じ、吸着等温線が二段になる。以上より、二つのパラメータで細孔構造を表現するシンプルなモデルにおいてではあるが、多孔体構造と構造転移圧の関係を把握することに成功した。

(3) まとめ

第三世代 MOF が示す吸着誘起構造転移の機構解明と設計指針への展開には「骨格の構造不安定化と分子吸着による安定化のバランス」という視座が重要であることを、我々が開発・発展させた手法—分子シミュレーションに基づく自由エネルギー解析—によって示すことができた。また、強調したいのは、非常に単純な相互作用系と構造系において、吸着誘起構造転移が生じ得るという事実で

ある。以上の成果により、所望の機能を発現する柔軟 MOF の合理的な設計指針の構築に成功することができた。

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 3 件)

- 1) H. Sugiyama, S. Watanabe, H. Tanaka, and M. T. Miyahara, “Adsorption-Induced Structural Transition of an Interpenetrated Porous Coordination Polymer: Detailed Exploration of Free-Energy Profiles,” *Langmuir* **28**, 5093–5100 (2012), 査読有, DOI: 10.1021/la205063f
- 2) 宮原稔・沼口遼平, “MOF ナノ空間における吸着誘起構造転移の機構解明,” *触媒* **53**, 438–443 (2011) 査読無
- 3) T. Uemura, N. Yanai, S. Watanabe, H. Tanaka, R. Numaguchi, M. T. Miyahara, Y. Ohta, M. Nagaoka and S. Kitagawa, “Unveiling Thermal Transitions of Polymers in Subnanometre pores,” *Nature Communications*, **3**, 1–8 (2010), 査読有, DOI: 10.1038/ncomms1091

[学会発表] (計 20 件)

- 1) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “多孔性配位高分子が示す吸着誘起構造転移現象の自由エネルギー解析及び遷移状態理論解析,” 化学工学会第 77 年会, 2012.03.16, 東京
- 2) D. Yamamoto, T. Maki, S. Watanabe, H. Tanaka, M. T. Miyahara, and K. Mae, “Synthesis and Characterization of ZIF-8 Nanoparticles Using a Micromixer,” IMRET12, 20 February, 2012, Lyon, France
- 3) 田中秀樹, 西山奈津美, 宮原稔, “細孔壁ラフネスを考慮した Atomistic なシリカ細孔モデルにおける吸着挙動の検討,” 第 25 回日本吸着学会研究発表会, 2011.11.10, 那覇
- 4) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “スタックレイヤー型多孔性配位高分子におけるゲート効果発現メカニズムの解明,” 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011.09.15, 愛知
- 5) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “集積型配位錯体におけるゲート吸着挙動の温度依存性および速度論的解析,” 第 63 回コロイドおよび界面化学討論会, 2011.09.08, 京都
- 6) M. T. Miyahara, R. Numaguchi, H. Sugiyama, S. Watanabe, and H. Tanaka, “Grand free-energy analysis of structural transition based on molecular simulation: How and to what extent can a simple model

- elucidate the mechanism?,” Adsorption in Compliant Nanoporous Solids: Theory, Simulation, and Experiments, 10 June, 2011, Paris, France
- 7) M. T. Miyahara, R. Numaguchi, H. Sugiyama, S. Watanabe and H. Tanaka, “Detailed and extended free-energy analysis of adsorption-induced lattice transition of MOFs with flexible structures,” COPS-IX, 7 June, 2011, Dresden, Germany
 - 8) M. Miyahara, H. Sugiyama, Y. Mino, R. Numaguchi, S. Watanabe and H. Tanaka, “Adsorption-Induced Lattice Transition of MOFs with Flexible Structures: Free-Energy Analysis based on Molecular Simulation,” PacifiChem 2010, 16 December, 2010, Hawaii, USA
 - 9) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “スタックレイヤー型多孔性配位高分子における吸着誘起構造転移の自由エネルギー解析,” 材料化学システム工学討論会 2010, 2010年12月5日, 京都
 - 10) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “スタックレイヤー型多孔性配位高分子における吸着誘起構造転移の自由エネルギー解析,” 第24回日本吸着学会研究発表会, 2010年11月6日, 宮城
 - 11) 沼口遼平, 田中秀樹, 渡邊哲, 宮原稔, “スタックレイヤー型多孔性配位高分子における吸着誘起構造転移の自由エネルギー解析,” 第3回化学工学3支部合同徳島大会, 2010年10月23日, 徳島
 - 12) H. Sugiyama, Y. Mino, S. Watanabe, H. Tanaka and M. Miyahara, “Adsorption-Induced Lattice Transition of MOFs with Flexible Structures: Free-Energy Analysis based on Molecular Simulation,” APCChE 2010, 6 October, 2010, Taipei, Taiwan
 - 13) 沼口遼平, 目良友穂, 渡邊哲, 田中秀樹, 宮原稔, “一次元ナノチャンネル内での鎖状分子集団の擬似凝固挙動,” 化学工学会第42回秋季大会, 2010年9月7日, 京都
 - 14) H. Sugiyama, A. Yamamoto, H. Tanaka, S. Watanabe, T. Fukushima, Y. Hijikata, S. Horike, Y. Kubota, S. Kitagawa and M. Miyahara, “Prediction of Adsorption-Induced Structural Transition of a Flexible Porous Coordination Polymer,” MOF2010, 7 September, 2010, Marseille, France
 - 15) H. Sugiyama, S. Watanabe, H. Tanaka and M. Miyahara, “Free Energy Analysis for Adsorption-Induced Structural Transition of a Doubly Interpenetrating PCP,” FOA10, 25 May, 2010, Awaji, Japan
 - 16) R. Numaguchi, T. Mera, S. Watanabe, H. Tanaka and M. T. Miyahara, “Quasi-Freezing Behavior of Chain Molecules Confined in One Dimensional Channels of Porous Coordination Polymers,” FOA10, 24 May, 2010, Awaji, Japan
 - 17) 杉山隼人, 渡邊哲, 田中秀樹, 宮原稔, 相互貫入型配位錯体におけるゲート効果の細孔径・温度依存性, “第23回日本吸着学会研究発表会,” 2009年11月27日, 豊橋
 - 18) 杉山隼人, 渡邊哲, 田中秀樹, 宮原稔, “可動型配位錯体における吸着誘起構造転移の分子シミュレーション,” 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月19日, 岡山
 - 19) H. Sugiyama, S. Watanabe and M. Miyahara, “Detailed Investigation on Free Energy for Adsorption-Induced Lattice Structural Transition of a Flexible,” PBAST-5, May 25, 2009, Singapore
 - 20) S. Watanabe, H. Sugiyama, H. Adachi, H. Tanaka and M. Miyahara, “Free Energy Analysis for Adsorption-Induced Lattice Transition of Flexible Coordination Framework,” PBAST-5, May 25, 2009, Singapore
- 〔その他〕
ホームページ等
<http://www.cheme.kyoto-u.ac.jp/2koza/>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
宮原 稔 (MIYAHARA MINORU)
京都大学・工学研究科・教授
研究者番号：60200200
- (2) 研究分担者
田中 秀樹 (TANAKA HIDEKI)
京都大学・工学研究科・講師
研究者番号：80376368
渡邊 哲
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：80402957