

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01690

研究課題名（和文）ソフト多孔性錯体のin-situ応力測定に立脚したゲート吸着機構の速度論的解析

研究課題名（英文）Kinetic modelling of the gate adsorption of soft porous crystals based on in-situ stress measurements

研究代表者

渡邊 哲（Watanabe, Satoshi）

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：80402957

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,300,000円

研究成果の概要（和文）：ソフト多孔性錯体は、ゲート吸着と呼ばれる構造転移に伴うステップ状の吸着量変化を示す。構造転移に伴う吸着挙動は粒径依存性が報告されている。吸着挙動の粒径依存性を解明するには単一粒子の構造転移を捉えることが重要だが、従来の吸着等温線測定では、粉末の平均化された挙動しか測定できない。そのため、単一粒子レベルでの構造転移に伴う吸着挙動の測定手法が求められている。そこで本研究では、原子間力顕微鏡を用いて、ソフト多孔性錯体が見せるゲート型構造転移を強制的に誘起し、単一粒子のゲート型構造転移挙動の実測を試みた。得られた斥力プロファイルを熱力学的に解析することで、単一粒子ごとのゲート脱着挙動の実測に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ソフト多孔性錯体は、二酸化炭素の高効率回収などカーボンニュートラルの実現に向け、主要な役割を担い得る新規な吸着材料である。本研究では、このソフト多孔性錯体が見せる特殊な吸着挙動の解明に向けて、平均的な挙動ではなく、単一粒子の挙動を明確にすることで、解像度の高い現象理解が可能となった。この成果は、今後の吸着分離プロセスへの実装に向け、基礎となるデータとなることが期待される。

研究成果の概要（英文）：Soft porous crystals (SPCs) show a step-wise gas uptake associated with structural transition, called "gate adsorption". It has been reported that the adsorption behavior associated with the structural transition depends on the particle size. To elucidate the particle size dependence of adsorption behavior, it is critical to elucidate the structural transition of single particles, but conventional adsorption isotherm measurements can only measure the averaged behavior of powders. Therefore, a method to measure adsorption behavior associated with structural transition at a single-particle level is required. In this study, we applied an atomic force microscope and measured force curves upon the gate-type structural transition behavior of single particles. By thermodynamically analyzing the obtained repulsive force profiles, we succeeded in observing the gate desorption behavior for each single particle.

研究分野：コロイド分散系工学

キーワード：Metal-organic framework ゲート吸着 構造転移 自由エネルギー解析 原子間力顕微鏡

## 1. 研究開始当初の背景

近年、Soft MOF と呼ばれる、構造に柔軟性を有する多孔性の金属有機錯体が注目を集めている。Soft MOF は、金属イオンと有機配位子が配位結合によって組み上がった多孔性配位高分子の 1 種であり、その構造の柔軟性ゆえに無孔構造から多孔構造へとステップ状に構造転移することが特徴である。この構造転移現象に誘起される、ある圧力の閾値における急激なガス吸着現象は「ゲート吸着」と呼ばれ、高い分子選択性を示すことから、ガス分離やセンサーなどへの応用展開が期待されている。Soft MOF は、従来型の吸着剤を超える分離性能を示すことが実証されるなど、革新的な吸着分離プロセスの確立に向けて歩を進めている。産業応用に向けて吸着プロセスを設計する上で鍵となるのは、ゲート吸着が発現する圧力および吸着速度の予測である。しかし、ゲート吸着が「どの圧力で」「どれくらいの速さで」生じるかは Soft MOF の種類に依存するだけでなく、同一種であっても粒子サイズによって多様に変化するため、ゲート吸着過程の現象理解は全く進んでいないのが現状である。

ゲート吸着現象の速度論的解析は一般に容易ではない。それは、ゲート吸着過程を支配するのが、気体分子の吸着ではなく Soft MOF 自身の構造転移であり、しかも転移挙動は気体分子種に応じて変化するという複雑な特性を示すためである。ゲート吸着の時定数は通常の多孔体への分子吸着とは異なり、構造転移過程が律速となり、Soft MOF 種と気体分子の組み合わせによっては  $10^4$ ~ $10^6$  s のオーダーにも達する。そのため、吸着測定や in-situ エックス線回折測定による構造変化過程の速度解析には膨大な時間が必要となり、それらを用いた解析は現実的ではない。従って、Soft MOF の社会実装に向けて求められるのは、網羅的な速度定数の測定ではなく、速度定数を支配する物性値の検討を通してゲート吸着現象が示す速度論的特性の本質を明らかにし、Soft MOF および吸着分子の分子サイズや相互作用といった物性値から速度定数を予測するモデルの構築である。

申請者らはこれまでの検討で、分子シミュレーションを統計熱力学的解析手法と組み合わせることにより、Soft MOF の構造変形挙動を自由エネルギー変化で記述できることを明らかにしている [Watanabe et al., J. Chem. Phys. 2009, 130, 164707; J. Chem. Phys. 2014, 140, 044707; J. Phys. Chem. C 2017, 121, 20366 など]。ここで得られた重要な知見は、無孔構造と多孔構造の相対的な安定性は圧力に応じて変化すること、そして無孔構造から多孔構造への転移はエネルギー障壁を伴う活性化過程であることである。エネルギー障壁の高さは、ボルツマン因子として速度定数を決定づける。従って、このエネルギー障壁をいかに実験的に求めるか、そしてそれを Soft MOF と吸着分子の物性値からいかに予測可能とするかが、ブレイクスルーに向けて鍵となる。しかし、エネルギー障壁を伴う現象は確率論的性質を有するため、その事象が発生するタイミングには揺らぎが生じるという問題がある。多数のサンプルについて発生時間を測定し統計処理を行うことでその問題は回避し得るが、先述したようにゲート吸着現象に対しては多大な手間と時間を要することが容易に想像され、現実的な手段ではない。本研究では、この困難を打破する新しい解析手法の確立に向けて、独自の解析方法でエネルギー障壁の実測を試みた。

## 2. 研究の目的

本研究では、環境制御型の原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、一定の温度・圧力条件下で基板に固定化した単一の Soft MOF 粒子を押し付けることで構造変形を誘起させ、その過程において働く応力を直接測定する。応力を変位で積分することで得られる自由エネルギープロファイルから、構造転移に伴う自由エネルギー変化を求める。これを異なる粒子サイズの Soft MOF に対して実施し、粒子サイズと構造転移挙動との関係を明らかにする。以上、応力の直接測定による、単一粒子レベルでの Soft MOF 構造転移挙動の実測手法の確立と、構造転移圧の予測モデル構築が本研究の目的である。

## 3. 研究の方法

本研究ではソフト多孔性錯体として、ELM-12 ( $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2]_n$ ; bpy = 4,4'-bipyridyl) を対象に研究を行った。AFM としては、Oxford Instruments 社の AFM (MFP-3D Origin) を使用した。Adama 社製のばね定数 450 N/m のマイクロカンチレバー(AD-450-AS)に 20  $\mu\text{m}$  程度のシリカ粒子を接着したコロイドプローブを用いて、EtOH 分子吸着後の ELM-12 粒子を付着させたマイカ基板上をスキャンした。得られたスキャン像から ELM-12 粒子上にコロイドプローブを移動させ、十分に遅いと考えられる 20 nm/s で粒子を押し付け、構造転移を強制的に誘起させた。その際に生じた斥力変化のプロファイルである Force Curve を測定し、ELM-12 粒子の構造転移に伴う Force Curve を得た。

AFM 測定を行う際、調湿装置を用いて EtOH 分圧を制御した。窒素を 1 時間程度、AFM の cell 内に流入させた。その後、ELM-12 に非吸着気体である窒素を調湿装置内に流し、ある温度における EtOH 飽和蒸気を生成し、この蒸気に窒素を適宜流入し室温に戻すことで、目的の EtOH 分圧の蒸気を生成した。その蒸気を cell 内に 1 時間流し定常状態にした後に密閉して Closed cell と

し、AFM 測定を行った。EtOH 分圧を確認するために、実験ごとに EtOH 濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。

#### 4. 研究成果

##### 4.1 ELM-12 の EtOH 吸着特性

ELM-12 粒子の 298 K における EtOH 吸着等温線を Fig. 1a に示す。EtOH 分圧が  $7 \times 10^{-3}$  および  $2 \times 10^{-1}$  付近でステップ状に吸着量が増加しているため、これらの分圧でゲート吸着挙動を示すことが確認された。

吸着等温線における各アルファベットの点での in situ XRD 測定結果を Fig. 1b に示す。XRD パターンより A から B, C, D にかけて、 $12^\circ$  付近のピークの強度が変化し、 $14^\circ$  付近のピークがそれぞれ低角側にシフトした。また、 $17^\circ$  や  $18^\circ$  付近のピークが低角側にシフトした。これより各アルファベットの点における ELM-12 の構造は異なることがわかり、A と B, B と C, C と D の間で構造変形がなされたと言える。吸着等温線の結果からは、2 段階のステップ吸着挙動と見られるため、A から C, C から D の間でゲート吸着に伴う構造転移が起こったと考えられる。以上のことから、本研究では、A: np 構造, C: lp 構造, D: slp 構造とした。

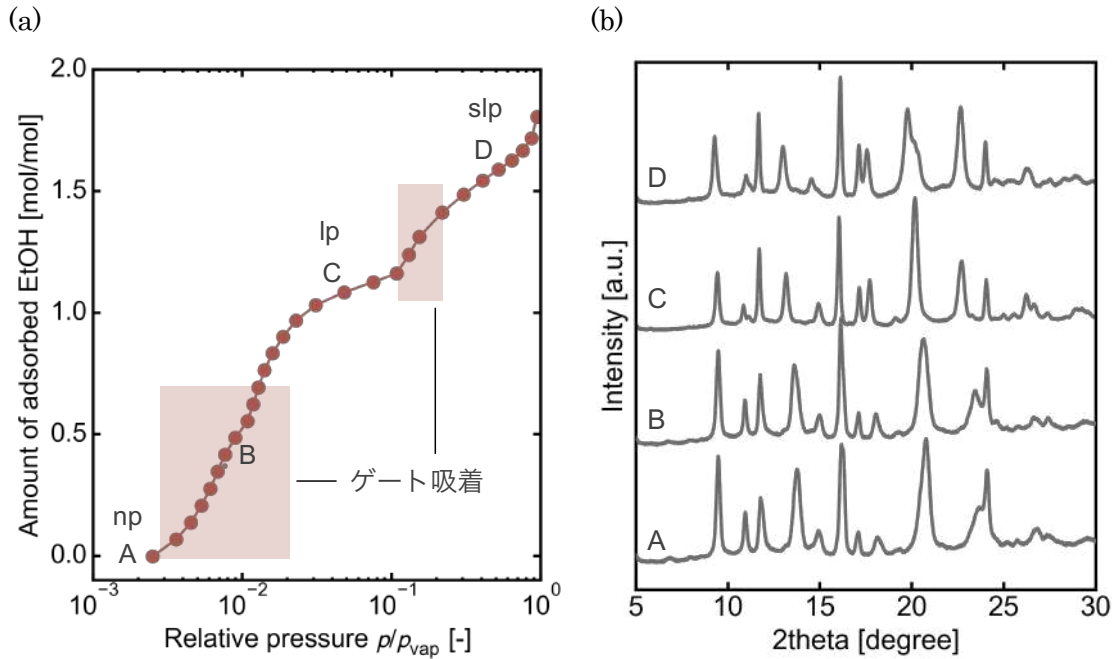


Fig. 1 ELM-12 の吸着特性 (a) EtOH 吸着等温線 (b) in situ XRD

##### 4.2 AFM によるゲート脱着の誘起

AFM でのスキャン像を Fig. 2a に示す。この ELM-12 粒子に対して押し付けを行ったところ、20 nm 付近から、徐々に斥力が増加し、その増加中に特異点が生じるような特徴的な Force Curve が得られた(Fig. 2c, 1st)。この挙動は、マイカ基板を押し付けたときとは全く異なるため、ELM-12 粒子への押し付けに成功したことが示唆される。しかし、もう一度同一粒子に対して押し付けを行うと、斥力の発生距離が短く、また特異点を持たない、1 回目とは異なる Force curve が得られた(Fig. 2c, 2nd)。そこで、外力を加えた後のサンプルをスキャンすると、粒子の破壊された様子が確認できた(Fig. 2b)。2 回目の測定開始時には既に粒子が破壊されていたと考えれば、1 回目の Force Curve は粒子の構造転移とその後の粒子破壊の応答であると考えられる。

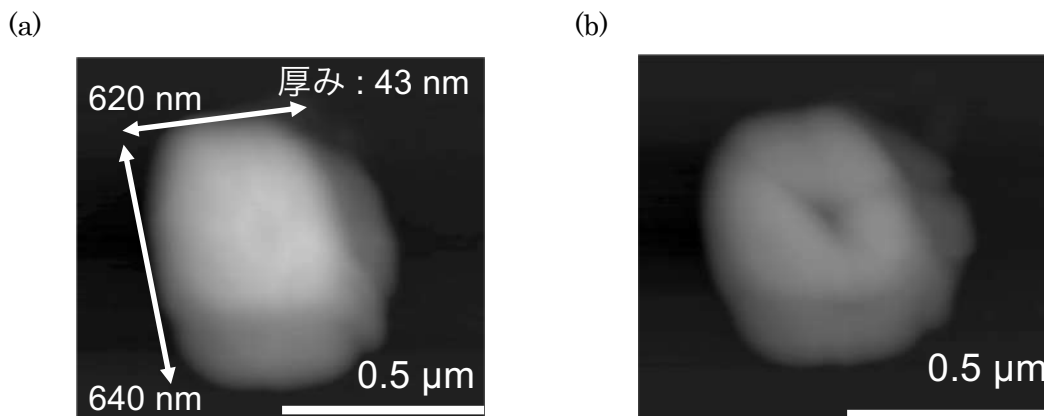


Fig. 2 ※次ページ続きあり

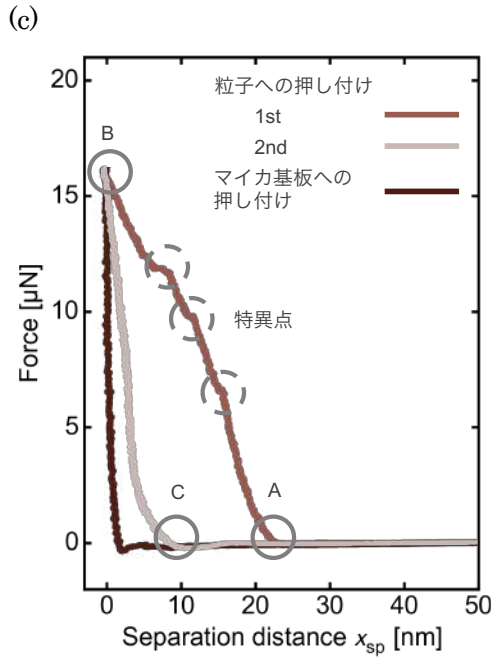


Fig. 2 (a) 押し付け前の AFM 像, (b) 押し付け後の AFM 像,  
(c) 粒子への押し付けに対する Force Curve の応答

粒子の構造転移に要した仕事のみを抽出するためには、得られた Force Curve のうち、構造転移と粒子破壊の応答を区別する必要がある。そこで、最大の押し付け力( $F_{max}$ )を変更して AFM 実験を行った。前述とは別の粒子に対して、外力 ( $F_{max} = 4 \mu\text{N}$ ) を加えたところ、粒子への押し付けに特徴的な斥力漸増が確認できたものの、もう一つの特徴であった特異点は確認できなかった(Fig. 3a, 1st)。そこで再度、同じ  $F_{max}$  で押し付けを行うと、同様の Force Curve が得られた(Fig. 3a, 2nd)。このことから、徐々に斥力が増加している領域においては、可逆的な構造転移が生じていると考えられる。さらに  $F_{max}$  を  $10 \mu\text{N}$  に大きくすると、1st, 2nd と同様の傾きで斥力が増加した後、特異点が生じた(Fig. 3b)。その後は同じ  $F_{max}$  でも異なるプロファイルが得られたことに加えて(Fig. 3b), 押し付け後のスキャンでは、粒子の破壊が確認できたことから、この特異点において、粒子が破壊されたと考えられる。従って、特異点までの緩やかな斥力増加が ELM-12 粒子の構造転移に対する応答と考えられる。

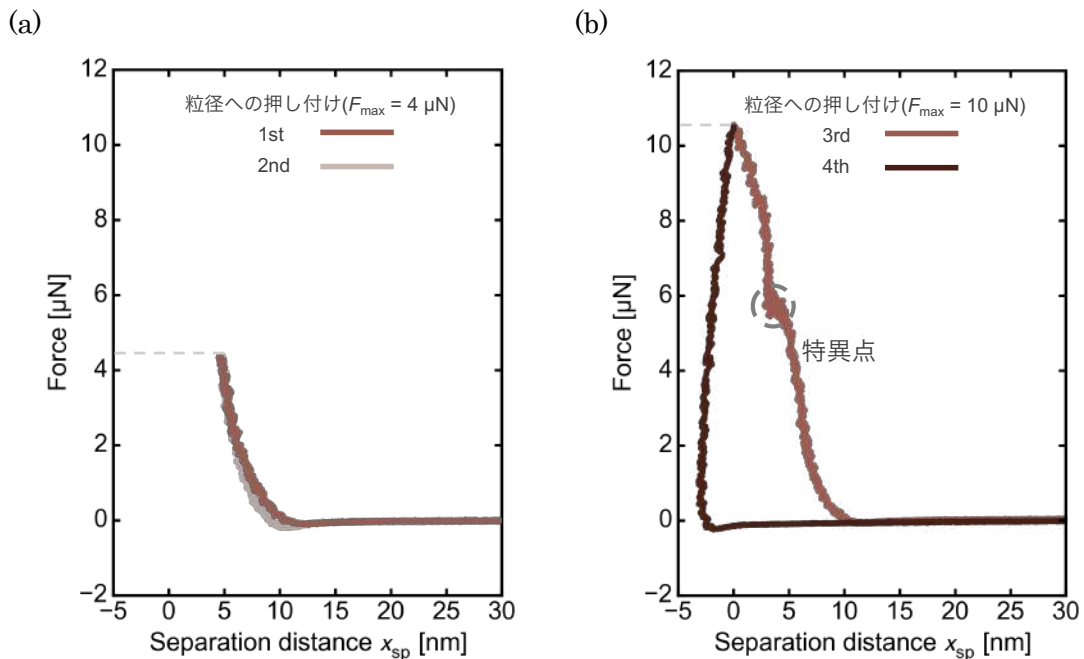


Fig. 3 粒子への押し付けに対する Force Curve の応答  
(a) 1,2 回目 ( $F_{max} = 4 \mu\text{N}$ ), (b) 3,4 回目 ( $F_{max} = 10 \mu\text{N}$ )

### 4.3 圧力依存性の理論と実験値の比較

4.2の結果に基づけば、斥力が発現してから特異点までの Force Curve を距離で積分することで、ELM-12 粒子を構造転移させるのに必要な仕事が計算できる。そこで、EtOH 分圧  $p/p_{\text{vap}} = 0.04, 0.06, 0.08$  において AFM 実験を行い、構造転移に必要な仕事を比較した(Fig. 4)。サイズが同程度の粒子に対して、ELM-12 粒子を構成するモノマーユニット(MU)あたりの仕事に変換するとそれぞれ 1.0, 1.7, 2.2 kJ/mol となり、高圧条件ほどその値が大きくなった。興味深いのは、これらの圧力において、ELM-12 粒子が同一の lp 構造であり、吸着量が同程度という点である。つまり、ここで得られた結果は、高圧条件ほど、lp 構造から np 構造への構造転移に要する仕事が大いことを示している。この結果は、仕事を自由エネルギー変化と読み換えれば、ゲート吸着の熱力学理論で説明ができる。つまり、ソフト多孔性錯体の構造転移に伴う自由エネルギー変化はその EtOH 分圧とゲート脱着圧との差圧と相関しており、EtOH 分圧が高いほど、lp 構造から np 構造への構造転移に伴う自由エネルギー変化は大きくなる。AFM 実験で得られた結果が熱力学の理論と一致していることを踏まえれば、単一粒子のゲート型構造転移挙動が正確に観察できているといえる。

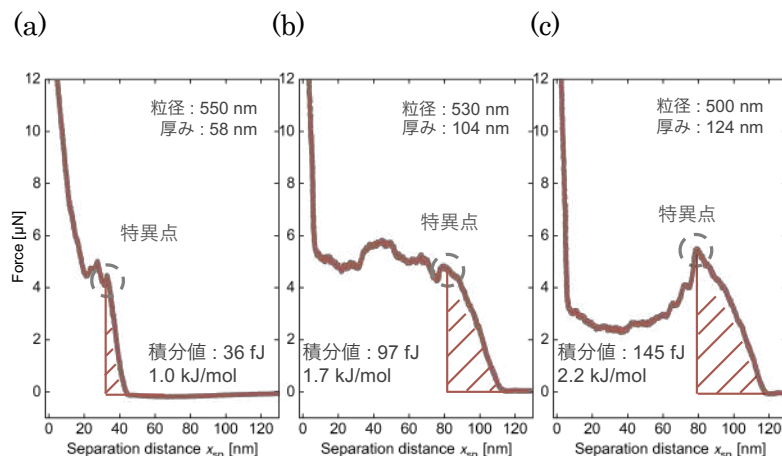


Fig. 4 各 EtOH 分圧  $p/p_{\text{vap}}$  における構造転移に必要な仕事

(a)  $p/p_{\text{vap}} = 0.04$ , (b)  $p/p_{\text{vap}} = 0.06$ , (c)  $p/p_{\text{vap}} = 0.08$

上記測定を EtOH 分圧  $p/p_{\text{vap}} = 0.04$  において異なるサイズの粒子に対して実施し、ゲート脱着に伴う仕事の粒子サイズ依存性を検討した。その結果、粒子サイズが小さいほど構造転移に大きな仕事が必要であることが明らかとなった。一方、np 構造となる EtOH 分圧  $p/p_{\text{vap}} = 0$  でも同様の手法を用いて仕事を各粒径に対して求めたところ、明確な粒径依存性は確認されなかった。ここで確認されたサイズ依存性は、粉末への吸着等温線測定から報告されているサイズ依存性とも定性的に一致しており、粒子一つ一つの僅かに異なるゲート脱着挙動の実測に成功した。

### 4.4 まとめ

原子間力顕微鏡(AFM)を用いて、単一粒子に外力を加えてソフト多孔性錯体の構造転移を強制誘起する実験を行った。Force Curve の応答に基づき単一粒子の構造転移が確認された。構造転移に必要な外力以上の力を加えると、Force Curve の1つ目の特異点で粒子の破壊が確認された。以上の結果より、Force Curve に基づいた構造転移に必要な仕事を求める手法を提案した。この手法で、粒子一つ一つの構造転移に必要な仕事を算出し、同じ lp 構造の異なる圧力で仕事を求めると、既存の構造転移の理論と一致した圧力依存性が見られ、AFM 測定とその解析手法が妥当であるとわかった。構造転移に必要な仕事から、単一粒子ごとのゲート脱着圧は、熱力学的に算出可能である。これより、吸着等温線の結果と定性的に一致する粒径依存性が確認された。

従来の粒子サイズによるゲート脱着圧が低圧化する挙動は、異なるバッチで合成された粒子の吸着等温線測定で比較していた。本研究では同一バッチで合成された粒子サイズの異なる粒子でもゲート脱着圧の低圧化が確認された。これは AFM 測定の有用性を示唆している。

以上のことから、従来の吸着等温線では測定し得なかった、単一粒子ごとの僅かに異なるゲート脱着挙動の直接観測に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Watanabe Satoshi, Hiraide Shotaro, Kunimitsu Hayato, Fujiwara Atsushi, Miyahara Minoru T.	4. 巻 9
2. 論文標題 Mechanism of CO <sub>2</sub> Capacity Reduction of Flexible Metal-Organic Framework Caused by Water Adsorption	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Frontiers in Materials	6. 最初と最後の頁 825592
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fmats.2022.825592	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Atsushi Fujiwara, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Formation and Characterization of Spherical Superstructures Composed of ZIF-8 Particles
3. 学会等名 Fundamental of Adsorption 14th international conference, 5月 23 2022（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Satoshi Watanabe, Shotaro Hiraide, Hayato Kunimitsu, Atsushi Fujiwara, Minoru T. Miyahara
2. 発表標題 Mechanism of CO <sub>2</sub> Capacity Reduction of Layered MOF (ELM-11) Caused by Water Adsorption
3. 学会等名 1st Mediterranean Conference on Porous Materials (MEDPore 2023)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊 哲, 齋藤遼太郎, 藤原篤史, 宮原 稔
2. 発表標題 多孔性錯体ZIF-8粒子の超単分散化
3. 学会等名 化学工学会第53回秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊 哲, 平出翔太郎, 國光隼, 藤原篤史, 宮原 稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体(ELM-11)の大気暴露による細孔容量の減少機構解明とコアシェル化
3. 学会等名 第35回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有馬 誉, 永野拓幸, 平出翔太郎, 渡邊 哲
2. 発表標題 ゲート吸着材の構造転移機構解明に向けた原子間力顕微鏡による外力直接印加
3. 学会等名 化学工学会第88年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 渡邊哲, 平出翔太郎, 國光隼, 藤原篤史, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体(ELM-11)の大気暴露による細孔容量減少のメカニズム解明
3. 学会等名 化学工学会第87年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 渡邊哲, 國光隼, 藤原篤史, 宮原稔
2. 発表標題 ソフト多孔性錯体(ELM-11)の大気暴露による細孔容量減少の原因究明と解決手法の提案
3. 学会等名 第72回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 渡邊 哲 (分担執筆, 第5章4節)	4. 発行年 2023年
2. 出版社 情報機構	5. 総ページ数 348
3. 書名 吸着技術の産業応用 ~ 基礎知識・吸着剤の特性・技術応用事例 ~	

〔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
研究 分担者	平出 翔太郎 (Hiraide Shotaro)  (60853207)	京都大学・工学研究科・助教  (14301)	
研究 分担者	宮原 稔 (Miyahara Minoru)  (60200200)	京都大学・工学研究科・教授  (14301)	削除：2022年9月15日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------