

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20H02822

研究課題名(和文) CT-XAFS法によるMOFのガス吸着過程の3次元化学状態解析

研究課題名(英文) 3D Imaging Analysis of Chemical State during Adsorption Processes on MOFs with CT-XAFS Methods

研究代表者

坂本 裕俊 (Sakamoto, Hirotsahi)

京都大学・高等研究院・特定講師

研究者番号：90768649

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、これまで明らかでなかったMOF結晶1粒子内部のゲスト分子の吸着拡散挙動の解明を目指し、吸着オペランドXAFS-CTと時間分解X線吸収イメージングの計測システムを構築した。前者の手法では、各相対圧平衡状態での結晶中における吸着ゲスト分子の三次元空間分布を可視化した。また、後者の手法では、MOF-74の一次元細孔の方向における拡散を可視化し、その粒子内拡散速度を算出することに成功した。これらの結果は、従来の回折による結晶構造解析や、バルク試料の吸着等温線だけではわからなかった結晶1粒子内の動的・異方的な吸着現象を可視化したものであり、実在結晶における吸着機能の理解につながるものである。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、これまで結晶格子スケール・時間平均にとどまっていたMOF細孔内での反応過程の理解を、メゾスケール・マクロスケール、さらには結晶1粒子全体にまで拡張し、その時間発展の様子を捉えた。メゾ・マクロスケールで時空間分解的に得られる知見を、従来のマイクロレベルでの理解と接続した。これにより、MOFのナノ空間機能を我々の現実世界により近いスケールで可視化・理解することで、従来の結晶格子スケールではみられない新現象の発見とその機構解明、それらを利用した機能開発へとつながる。これらを通して、MOFの研究を、従来の「結晶構造の化学」から「実用粒子スケールの材料科学」への展開を促すこと期待できる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we constructed an adsorption operando XAFS-CT and time-resolved X-ray absorption imaging measurement system to elucidate the adsorption and diffusion behavior of guest molecules inside a single MOF crystal particle, which had not been clarified before. The former method visualized the three-dimensional spatial distribution of adsorbed guest molecules in the crystal at each relative pressure equilibrium state. The latter method visualized the diffusion of MOF-74 in the direction of one-dimensional pores, and the intraparticle diffusion velocity was successfully calculated. These results visualize dynamic and anisotropic adsorption phenomena within a single crystal particle, which could not be seen by conventional crystal structure analysis by diffraction or adsorption isotherms of bulk samples, and lead to an understanding of the adsorption function in real crystals.

研究分野：吸着科学 多孔性材料

キーワード：MOF PCP XAFSイメージング 吸着 多孔性材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

MOF/PCPは、金属イオンと有機配位子が配位結合で交互に連結したフレームワーク構造を持つ結晶性多孔体であり、適切な構成要素を選択して混合することで、希望するサイズ・性質をもつ規則的なナノ細孔空間を構築することができる。1990年代終盤にMOF/PCPがガス吸着機能を示すことが発見されて以降、世界中で爆発的な勢いで研究がなされ、優れた機能をもつ多孔性材料が数多く開発され、一大研究領域を形成するに至った。

MOF の新規結晶構造や機能発現の「結晶単位格子内の原子配列」レベルでの構造的な理解が深化していく一方で、その一つ上の階層であるメゾスケールレベル、すなわち「結晶粒子内のドメイン」レベルでのMOFの性質・挙動については未解明なものが多い。従来の結晶構造化学からさらに発展させた次世代のMOF研究の方向性として、「階層化・複合化」、「異方性・非対称性」、「ディスオーダー・欠陥」をキーワードとして、これらを自在に制御することが重要であり、これらの条件を満たすものを「第4世代のMOF」と呼ぶことが提唱されている。これらはずべて「メゾスケールでのドメインの配列」に帰着できる問題であり、従来法では容易に解決できないチャレンジングな課題と言える。

このように、実用上においても、学術上においても、MOFの挙動のメゾスケールでの構造的な理解が極めて重要であるにも関わらず、進展が遅れているのは、これを直接可視化する方法が未確立であるためである。回折法では、X線に完浴した結晶1粒子全体からの回折光を計測するため、単結晶粒子中に存在する化学状態の異なるドメインのそれぞれの構造情報が空間的・時間的に足し合わされ、実測のデータとして得られるのはそれらの平均情報となる。すなわち、回折法では、それぞれ異なるドメインが1結晶粒子内で「どのように空間分布しているか」、「それがどのように時間発展していくか」は、原理的に視ることができない。

2. 研究の目的

本研究の目的は、「MOF粒子内で吸着現象が『いつ』、『どこで』始まり、進行するかを『視る』」、そして、これをもとに「メゾ・マクロスケールで発現するMOF吸着現象のこれまで見えなかった本質を明らかにし、その機構解明から機能開拓につなげる」ことである。そのための新しい手法として、ガス吸着過程におけるMOF中の金属イオンの化学状態の空間分布を3次元可視化するCT-XAFS法を用いる。(CT-XAFS: Computed Tomography - X-ray Absorption Fine Structure、コンピュータ断層撮影-X線吸収微細構)

CT-XAFS法は、放射光硬X線の高い透過力を利用して、試料の様々な方向からX線吸収スペクトルを測定し、それらのスペクトル情報をコンピュータにより3次元再構成することで、試料内の「異なる局所化学状態」の空間分布をナノスケールで3次元可視化することができる手法である。この計測系に試料の吸着状態制御のためのシステムを組み込むことで、吸着オペランドCT-XAFS測定を実現する。

吸着プロセスに伴うMOFの金属イオンの化学状態、すなわち配位環境の変化は、X線吸収スペクトルにより明確に観測できる。これにより細孔内ガス分子拡散や、骨格の動的変化がバルク粒子内で伝播する様子が、「金属イオンの化学状態の空間分布」として、初めて3次的に「視る」ことができる。

3. 研究の方法

3.1 MOF の選定

MOF の分子吸着過程を XAFS-CT 法で可視化するために、材料の選定は重要であり、以下のよ
うな性質を持つ MOF を用いることが望ましい。

- (1) 金属イオンへの分子吸脱着にともなって、配位構造が大きく変化し、XAFS スペクトル
に有意な変化が見られるもの。
- (2) 十分に空間分解した CT 画像を得るために、大きな単結晶を生じ、分子吸脱着を経ても
その単結晶性を損なわないもの。
- (3) 吸着分子との相互作用が大きく、XAFS 測定系で制御可能な温度範囲において導入圧力
によって吸脱着を制御できるもの。

以上の要件を満たす XAFS-CT に適した MOF として MOF-74-Co を選定した。

3.2 吸着オペランド CT-XAFS 計測系の構築

MOF の吸着状態を制御しながら CT-XAFS 測定を行うためには、試料部の雰囲気と温度を
精密に制御したうえで、試料を放射光ビームに対して精密に回転運動させる機構が必要となる。
そこで、以下のように、吸着オペランド CT-XAFS 測定が可能なセルシステムを設計・構築した。
X 線低吸収ガラスキャピラリの内壁に単結晶試料を分散させ、キャピラリの開端部から、真空お
よびガス/蒸気圧制御が可能なガスラインに接続するシステムを設計した。雰囲気制御はキャピ
ラリ内への蒸気/ガス導入および真空操作によって行い、温度制御はキャピラリ外から吹付け装
置によって行う。これにより、キャピラリ内試料の吸着状態を制御しつつ、キャピラリの水平方
向回転により X 線-試料投影角も任意に制御でき、吸着オペランド CT-XAFS 測定が可能となっ
た。

4 . 研究成果

4.1. 吸着オペランド XAFS-CT 法による MOF 1 粒子の吸着平衡状態の 3 次元可視化

MOF の吸着過程で、粒子内でゲスト分子がどのように分布するかは、MOF の機能を評価す
る上で重要であるが、これを可視化することは困難であった。そこで我々は、試料内金属種の化
学状態の分布を定量的に 3 次元可視化できる XAFS-CT イメージングが有用であると考えた。こ
れにより、不飽和 Co イオンサイトを持つ MOF-74-Co の水分子の配位吸着 (Figure1) が結晶 1 粒
子内で 3 次元空間に広がる様子を、脱ゲスト状態から飽和吸着状態にいたる全相対圧領域で可
視化することに初めて成功した。

MOF-74-Co の針状単結晶 (数百 μm × 数十 μm) を雰囲気制御可能なガラスキャピラリの内
壁に固定し、ここに段階的に水蒸気圧を導入し、各吸着平衡段階で XAFS-CT 測定を行った。水
分子吸着前後での MOF-74-Co の Co K 端 XAFS スペクトルの線形結合フィッティングにより、
MOF-74-Co1 粒子内各ピクセル上の Co イオンの水配位率を算出し、これらを 3 次元再構成する
ことで、Co イオンの水配位率の 3 次元空間分布マップを得た。

MOF-74-Co の室温における水蒸気吸着等温線から、結晶細孔内への水の吸着が進行するこ
とがわかった。一方で、XAFS-CT の結果からは配位水のみ等の等温線が得られる。これにより不
飽和 Co イオンへの水の配位は低圧で完了せず、相対圧の増加に伴って緩やかに進行すること
がわかった。また、各相対圧において、結晶深部と外表面で Co イオンへの水配位率が異なる不均
一な吸着分布が観察され、単結晶であっても部位によって水の吸着量が異なることが示唆され

た。

4.2. 時間分解 X 線吸収イメージングによる結晶内拡散現象のリアルタイム可視化

上記 4.1. では、各吸着平衡状態において配位吸着量の分布が 1 粒子内で不均一であることがわかった。この結果を踏まえ、どのような動的過程を経てこのような平衡状態へと至るかという問題が浮上し、これを可視化することを目指した。そこで、MOF-74-Co に飽和水蒸気をトリガー導入した際の吸着挙動について、時間分解 X 線吸収イメージングを行った。その結果、MOF の結晶構造に基づく一次元細孔、およびクラックを介して 1 粒子内で吸着状態が広がる様子をリアルタイムで可視化することに成功した。

MOF-74-Co 単結晶を雰囲気・温度制御可能なセル内に固定し、真空加熱乾燥を行った後、トリガー信号で飽和水蒸気の導入と同時に X 線吸収画像の取得を開始した。その変化を時間分解能 20 ms で 170 秒間追跡した。一連の画像の吸光度変化から MOF-74-Co 結晶内部を拡散する水分子の挙動を解析した。

MOF 内部に吸着した水の吸光度成分を取り出すと、水蒸気導入開始から 2.1 秒後に結晶表面で吸光度が増大し、表面近傍で水の凝集が見られた。4.1 秒以降で結晶内部でも吸光度が増大し、MOF-74-Co の一次元細孔を介した拡散が見られた。結晶構造から予想される一次元方向のみならず、細孔に対して垂直方向のクラックを介した拡散も見られた。15.1 秒に結晶全体で吸光度が均一に飽和し、拡散・吸着が終了した。吸着相前線の異方的な移動速度はどの粒子でもほぼ均一であり、約 $3 \mu\text{m} / \text{s}$ と算出された。このように、MOF-74-Co 1 粒子への水分子の拡散・吸着の過程を明らかにすることができた。これは、マイクロレベル結晶構造に基づく細孔の異方性と、マクロ粒子中での吸着異方性とが直接対応するかたちで可視化され、吸着相の進行速度が求められた初めての例である。

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 0件）

1. 著者名 Morita Masashi, Kusaka Shinpei, Yonezu Akira, Ohara Yuki, Sakamoto Hirotooshi, Matsuda Ryotaro	4. 巻 50
2. 論文標題 Enhanced CO ₂ Adsorption by Insertion Reaction in the Nanospace of a Porphyrin-based MOF	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 640 ~ 643
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1246/cl.200785	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8件（うち招待講演 2件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Hirotooshi Sakamoto
2. 発表標題 3D visualization of a molecular adsorption process in a single MOF crystal
3. 学会等名 The 4th Workshop of the Reaction Infography (R-ing) Unit（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 笑菜・坂本 裕俊・松井 公祐・松田 亮太郎・宇留賀 朋哉・唯 美津木
2. 発表標題 オペランドCT-XAFS三次元イメージングによるMOF-74Co結晶内の水分子吸着現象の解明
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本裕俊, 松井公佑, 山田笑菜, 堀彰宏, 松田亮太郎, 永見哲夫, 加藤弘泰, 東晃太郎, 宇留賀朋哉, 唯美津木
2. 発表標題 MOFの分子吸着過程のin situ XAFSイメージング
3. 学会等名 第34回日本放射光学会年会放射光科学合同シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 笑菜・坂本 裕俊・松井 公佑・堀 彰宏・松田 亮太郎・永見 哲夫・加藤 弘泰・東 晃太郎・宇留賀 朋哉・唯 美津木
2. 発表標題 オペランド CT-XAFS による MOF 結晶内の分子吸着過程の三次元 イメージング
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 坂本裕俊
2. 発表標題 MOF への分子吸着プロセスのその場 XAFS 計測および化学状態解析
3. 学会等名 2020 年度 名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 笑菜, 坂本 裕俊, 松井 公佑, 松田 亮太郎, 宇留賀 朋哉, 唯 美津木
2. 発表標題 Operando CT-XAFS 三次元 イメージング を用いたMOF-74Co結晶内の水分子吸着現象
3. 学会等名 錯体化学回第72回討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 坂本 裕俊, 山田 笑菜, 松井 公佑, 松田 亮太郎, 宇留賀 朋哉, 唯 美津木
2. 発表標題 XAFS-CT 法による MOF1 粒子の吸着過程の3次元可視化
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 五十嵐 羽奏、山田 笑菜、坂本 裕俊、松井 公佑、宇留賀 朋哉、唯 美津木
2. 発表標題 MOF-74粒子内の吸着拡散のin-situ時間分解X線分光イメージング
3. 学会等名 日本化学会第103春季年会
4. 発表年 2023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

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