

材料：放射光を駆使した高機能材料の設計

堀 彰 宏

1 はじめに

人類の経済レベルの向上に伴いエネルギー消費が拡大し、地球温暖化等の影響が問題視されている。産業活動においても限りある資源の有効利用が人類の共通課題となり、石油に代わる環境負荷の少ないエネルギー資源が求められている。このような地球規模の問題に直面する中、常温・常圧で気体であるメタンや水素などのエネルギー資源ガスに注目が集まっている。今まさにエネルギー資源として首座を得てきた石油からガスへの転換による産業構造の変革が世界各国で検討され、進められている。しかし、石油が常温で液体であるのに対して、メタンや水素は気体であることから、それらの取り扱い方法は根本的に異なっており、一般に気体の取扱いは液体よりも相当に難しい。また、ガスは体積当たりのエネルギー密度が低いため、貯蔵スペースのコストも増える。したがって、石油からガスへの産業構造の変革を行う上で最も重要な課題は、ガスを効率的かつ低コストで分離・貯蔵・運搬する技術や材料を開発することである(図1)。

この問題を解決するための有望な材料として、活性炭やゼオライトといった固体内部にナノメートルサイズの空間(ナノ空間)を無数に有する多孔性材料が挙げられる。なかでも近年、金属有機構造体(MOF: metal organic framework)¹⁾²⁾という金属イオンと有機配位子を構成要素とする結晶性固体が脚光を浴び世界中で研究が精力的に行われている。MOFの特徴の一つは、構成要素の金属イオンと有機配位子を自由に選択することで、ターゲット分子の化学的特性を認識して選択的に分子捕

捉することが可能である点が挙げられる³⁾。さらに、結晶でありながら、まるで生体分子やタンパク質のように柔軟に構造を変化させ、分子を取り込むような動的特性をもつものも報告されている⁴⁾。MOFは、このように温度や圧力などの結晶を取り巻く周囲の環境の変化に応じて、変幻自在にナノ空間構造を変化させる新しい多孔性材料である。本稿では、著者らがこれまで量子ビームを駆使して明らかにしてきた、このようなMOFのナノ領域での「ダイナミック」な分子の振る舞いについて例を挙げて述べるとともに、精密な実験結果をもとにMOFを実用材料として世に出した事例について紹介する。

2 金属有機構造体(MOF)

ゼオライトや活性炭に代表される多孔性材料は、ガスの吸着・分離材として古くから研究され実用材料として広く使われている。一般にマイクロ孔に分類される2nm以下の空間では、空間表面からのエネルギーポテンシャルの重なり合いによって非常に深いエネルギーポテンシャルが形成され、二酸化炭素(CO₂)などの小分子を強く捕捉・吸着することが可能である。またこのような多孔性材料は、高いエネルギーポテンシャル空間を固体内に高密度に有することから、大量の分子を吸着・貯蔵できる機能性材料として、広く我々の生活に用いられている。一方、MOFは骨格の構成要素である金属イオンや有機配位子の種類の自由度が高く、多様な配位結合様式を選択できる。そのため、高度に空間サイズやその化学的性質をターゲットとなるガス分子の物性に合わせて調整することで、従来の材料よりも簡便に分子を吸着・分離することができる新しい多孔性材料である(図2)。また、MOFは結晶でありながら構造柔軟性を有することも興味深い点である。ゼオライトや活性炭の細孔を形成する骨格は剛直であり、ゲスト分子を捕捉する過程において、細孔構造は大きく変化せず「静的」に分子が捕捉される。一方、MOFでは、金属イオン周りの配位構造が変化したり、有機配位子がローターのように回転したりするなど⁵⁾、骨格そのものが分子吸着過程でダイナミックに変化し、「動的」に分子を捕捉することが可能である。すなわち、MOFはターゲット分子に合わせて、ナノ空間の構造を変えながら分子を捕捉する全く新しいガス吸着分離材料⁶⁾・貯蔵材料⁷⁾といえる。



図1 エネルギー資源の変遷

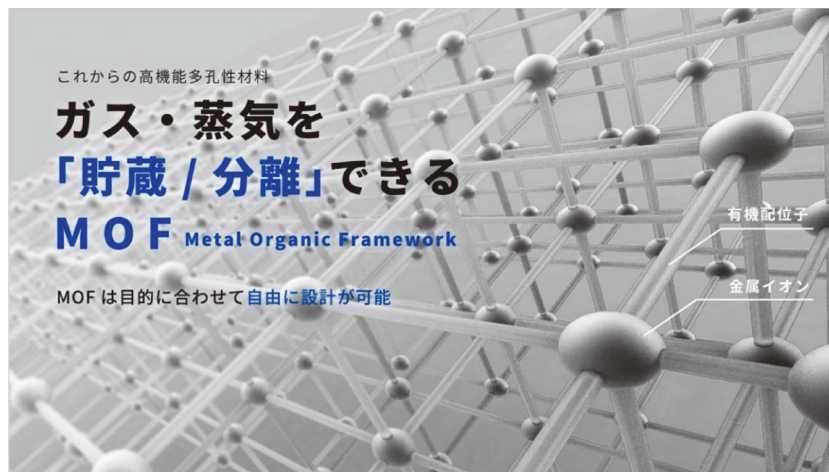


図2 様々な金属イオンと有機配位子を選択し合成することで得られる金属有機構造体 (Metal Organic Framework) の概念図

3 高機能多孔性材料の開発を目的とした量子ビーム実験

放射光 X 線を用いる代表的な実験手法の一つとして粉末 X 線回折実験がある。19 世紀から始まった有機合成化学は、炭素と水素を中心に、ヘテロ元素を組み合わせ、膨大な数の分子を生み出してきた。その後 20 世紀に隆盛した超分子化学は分子を構成単位として、高次の分子集合体を形成させ、1 分子では不可能な集合構造に基づく機能を人工的に実現可能であることを示した。これらの材料群の開発には、X 線結晶構造解析をはじめとした観測技術の急速な発展が不可欠であった。実験室での X 線回折装置は高速検出器の出現により、短時間で良質な X 線回折パターンが得られるようになった。合成した材料のありのままの構造を可視化することで、材料を構成する分子配列と物性の相関を解明することが可能となった。著者らは MOF の構造精密化に必要な十分な X 線回折強度を効率的に得る手段として放射光施設を活用している。MOF のナノ空間を自在に設計することで、内部に取り込まれる分子のクラスターのサイズや構造、クラスター内やクラスター間の相互作用の大きさ、といった構造的・物理的・化学的なパラメータを思い通りに制御することができる。従来、物性物理の分野では、バルク物質を極低温や超高压にすることで、このようなパラメータを制御し、新たな物性探索の研究が広く行われてきた。しかし、目的のクラスターを意図的に作り出すことは極めて難しく、多くの場合偶然の発見に依存している。それに対して MOF のナノ空間は、意図的に空間を設計することができるため、ナノ空間内で目的の分子クラスターを作り出すことができる。また、バルク物質では、分子を孤立させることも難しいが、ナノ空間を利用すれば、理論的な予測しかできなかった分子クラスターを現実世界で実現できる。また、放射光の実

験により、ナノ空間の構造と機能の相関を明らかにすることで、今までにない選択的なガス分離能、大量のガス貯蔵能を有する新しい MOF の開発につなげることが可能となってきた。本項目では、MOF のナノ空間に分子を規則配列させた新しい分子クラスターが示す新奇な物性に関する研究を紹介する。さらに、ナノ空間で実現された分子クラスターを直接観測するツールとしての放射光実験方法と高機能材料の開発プロセスについて述べる。

3.1 ガス吸着その場測定

著者らは MOF とそのナノ空間に吸着した分子の配向構造を直接観測することを目的に、放射光粉末 X 線回折測定と MEM (maximum entropy method) / Rietveld 法⁸⁾⁹⁾ と呼ばれる解析手法を用いている。図 3 に著者らが理化学研究所・物質科学ビームライン BL44B2 で構築したガス吸着下での放射光粉末 X 線回折実験系を示す¹⁰⁾¹¹⁾。BL44B2 では標準的な回折計に、ガス導入ができるように設計した X 線回折用の冷凍機を組み合わせることで、4 K から 478 K までの幅広い温度領域で数ミリケルビンという高い温度制御下で連続的な測定が可能になっている。ガス圧調整については、ガス配管を自動ガス吸着システムに接続することで、ポンベ圧まで自動制御することができ、ガス圧変化を自動的に記録するシステムを構築している。さらに、本冷凍機は可動式であるため、X 線自由電子レーザー施設 (SACLA) に移設することでそのまま利用でき、MOF の「動的」ガス吸着過程の解明にも用いられている。

3.2 ナノ空間に孤立した酸素分子の磁性研究

磁性分子を空間的に自由に配置し、その磁気的な性質を観測することは磁性分野での大きな研究テーマの一つである。例えば、三角形の頂点に磁性分子や原子を配置し、それぞれのスピンの反強磁性結合をもつ場合、スピ

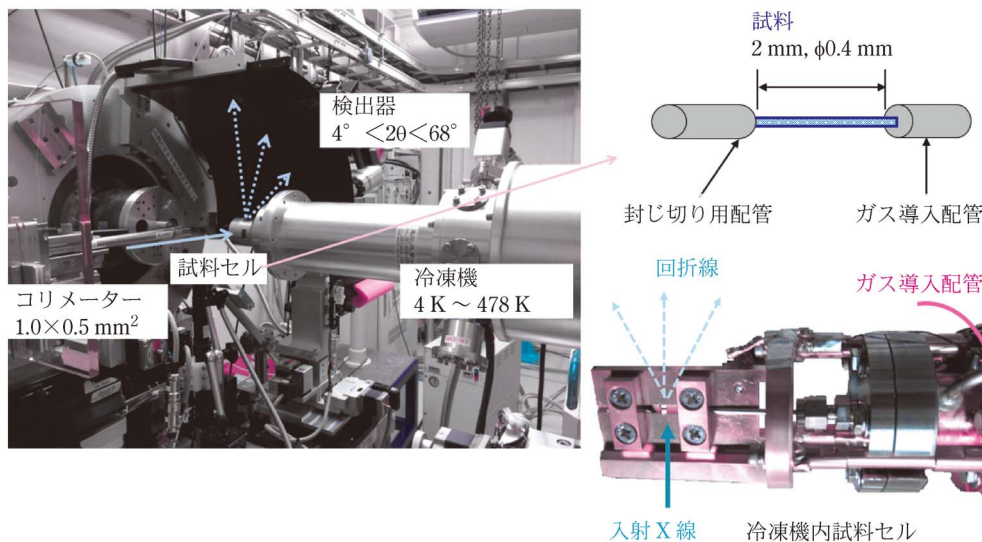


図3 理化学研究所・物質科学ビームライン(BL44B2@SPRING-8)の外観写真

コリメータで $1.0 \times 0.5 \text{ mm}^2$ に集光された放射光は、冷凍機に設置された窓から入射し、 $\phi 0.4 \text{ mm}$ のガラスキャピラリーに充填された粉末試料に照射される。回折線は冷凍機に設置されたベリリウム窓から透過した後方の検出器で観測される(左写真)。粉末試料は、試料セルと熱接触を行うことで $4 \sim 478 \text{ K}$ まで温度調整が可能である。また、ガラスセルの片方は封じ切り、他方はステンレスチューブのガス配管に接着し、冷凍機外部のガス圧自動調整装置に接続することで、高精度にガス圧が制御できる(右写真)。

ン配置は乱れて規則状態が実現できなくなる。つまり空間的な分子・原子配置は三角形と美しくてもスピン配置は乱れてしまう。このような磁性分子を特定の位置に固定した磁性分子クラスターの磁気的な性質と相転移現象は、大きな注目を集める研究対象である。

まず、単純な系として MOF・CPL-1 に磁性分子である酸素分子を吸着させた研究を紹介する。CPL-1 の空間サイズは $4 \times 6 \text{ \AA}^2$ であるため、この中に酸素は 2 分子取り込まれ、規則正しく整列し分子間距離が 3.2 \AA の孤立した酸素分子 2 量体を形成する¹²⁾。分子が並行に並んだ H 型をとり磁気的には反強磁性相互作用が極めて強い状態が観測された。このような 2 量体において酸素分子の配向を自在に制御できれば反強磁性から強磁性へと磁性転換し、まるで磁気メモリのように駆動することが理論的に知られていたが実験的に確認することは不可能であった¹³⁾。著者らは、CPL-1 のような固い骨格をもつ MOF ではなく、柔軟な MOF であれば、そのような酸素分子二量体の配向を変化させ、分子間相互作用が反強磁性から強磁性まで磁気転換することができると考え、実際に銅イオンとシクロヘキサジカルボン酸を骨格とする MOF のナノ空間内に酸素分子 2 量体を孤立させ、実験的にそのような酸素分子 2 量体の配向変化と磁性変化を初めて証明した(図4)¹⁴⁾。この実験結果は、バルクの酸素である固体酸素の物性研究の場に大きな影響を与え、特に分子配向に着目した強磁性物理の分野の研究が大きく進展した¹⁵⁾。さらに近年、酸素分子の電子スピンを感知し、酸素分子の吸脱着により磁石

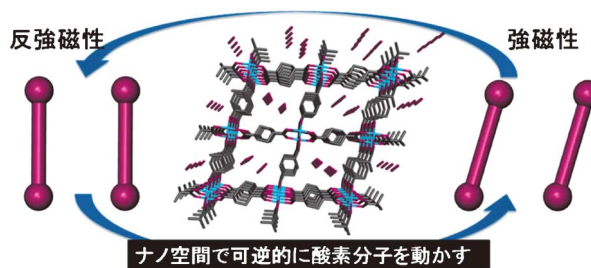


図4 放射光粉末 X 線回折実験で直接観測した MOF のナノ空間に吸着した酸素分子 2 量体の結晶構造と磁性変換のイメージ
2 量体を形成する酸素分子の配向が変化することで、分子間相互作用が反強磁性から強磁性まで変化する。

の ON-OFF 制御が可能な多孔性磁石まで開発が進められている¹¹⁾。これらの研究は、新奇の物性発現の場としての MOF の重要性を示すと同時に、最先端の材料開発を推進するには、放射光による最先端の直接観測技術が不可欠であることを示した好例である。

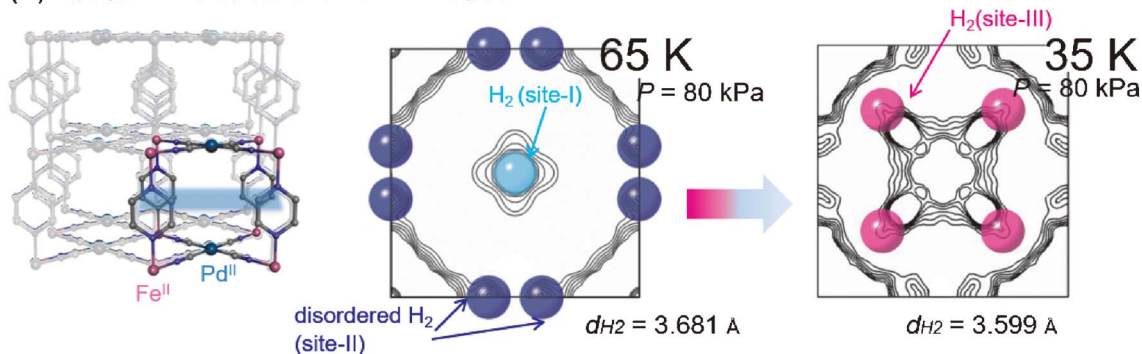
3.3 安定な液体水素を作り出す材料の研究

パリ協定に基づく「CO₂ 排出実質ゼロ (ゼロ・エミッション)」を念頭にした全世界的な温暖化対策の取り組みの中で、使用時に CO₂ を排出しない次世代エネルギー源として水素が脚光を浴びている。菅義偉首相が 2020 年 12 月に発表した脱炭素計画では、水素エネルギーの利用が重要な役割を果たすとされた。家庭用燃料電池、燃料電池自動車の普及促進のための補助金の導入

や、水素ステーションの設置などのインフラ整備も着々と進められている。豪州の地下から採掘される未利用資源である褐炭から水素を作り、液体水素として日本へ運搬する液体水素船舶の進水式も行われた。このような中、水素を高効率で貯蔵するための革新的な材料として広い表面積を有する MOF の開発が行われている。一方で、小さな空間をもつ MOF は、そのナノ空間が「量子ふるい」として機能し、水素の同位体分離材料となる可能性が見いだされている。「量子ふるい」とは、より重い同位体が量子効果により優先的に吸着されることを利用した分離法である。実際、MFU-4 という MOF では、水素の動力学的な直径と同程度のナノ空間を作り出し、重水素/水素の高い選択性を達成している¹⁶⁾。また、このような小さな空間をもつ MOF を、水素の安定な液化技術に利用しようという試みがある。水素に限らず燃料気体の液化技術は、エネルギー資源を大量に輸送する上で重要であり、天然ガスでは広く用いられている。しかし、水素の沸点は 20 K であり、その液化温度は天然ガスと比較して 90 K 以上も低いため格段に難しいだけでなく、液化した水素が自発的に蒸発してしまう水素特有の問題（ボイルオフ問題）がある。これは、液

化した水素中で、核スピンのエネルギーが高いオルト水素からエネルギーが低いパラ水素へゆっくり転換することで、発熱してしまうことが原因である。この発熱を未然に防ぐには、液化する前の水素ガスの状態でオルト水素からパラ水素へ核スピン転換することが必要である。バルクの水素を磁場や電荷中に置くと転換が加速されることが理論的に示されているが、そのメカニズムが十分に明らかにされていない¹⁷⁾。MOF のナノ空間は非常に小さく、細孔表面に金属イオンを露出させると、空間内には大きな電場勾配が発現する。著者らはこのことに着目し、MOF の空間表面に配位不飽和なパラジウムを露出させ強い局所電場をナノ空間内に発生し、300 秒という通常では考えられないほどの高速でオルト水素からパラ水素へと転換することをラマン測定によって直接観測した（図 5）¹⁸⁾。この転換時間は液体水素のオルト-パラ転換時間 4.3 年と比較して格段に速い。放射光 X 線回折測定に基づく詳細な構造解析の結果、吸着過程で水素分子が電場勾配の急峻な位置に移動し、オルト-パラ転換が誘起されたことが分かっている。本研究を皮切りに、配位不飽和金属を変更した MOF の合成が系統的に行われ、気体状態の水素の核スピンをすべて

(a) 吸着した水素分子サイトの可視化



(b) ナノ空間の静電ポテンシャルの可視化

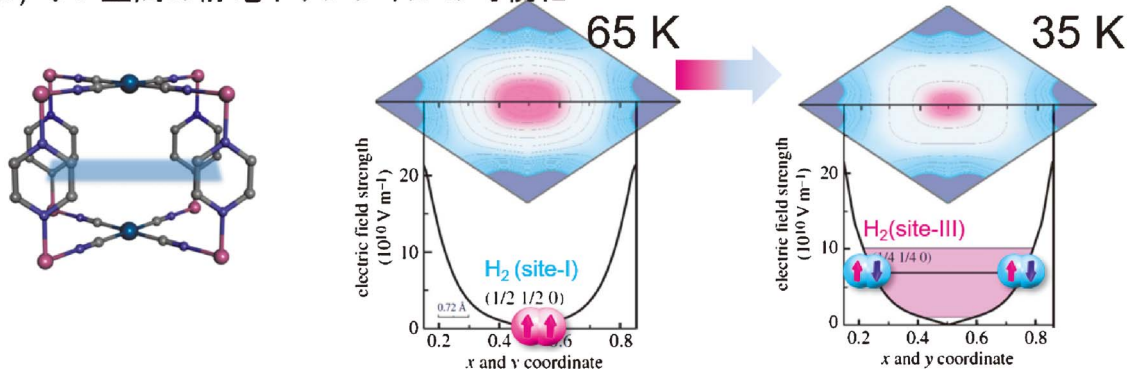


図 5 放射光 X 線回折実験で直接観測した MOF ナノ空間に吸着した水素分子、水素分子の分子軸が通る吸着サイトの断面図

(a) MEM(maximum entropy method)/Rietveld 法により明らかになった水素分子の吸着サイト。65 K から 35 K における温度降下で観測された MOF ナノ空間内での水素分子の移動。65 K では、site-I に 1 水素分子、site-II に disorder の水素分子が可視化された。35 K では、site-III に 4 分子の水素分子が確認できる。(b) 測定結果から求めた静電ポテンシャル解析により可視化された MOF ナノ空間の電場勾配の強いサイトに移動することで高速オルト-パラ核スピン転換が誘起される様子。

パラ水素化するオルト-パラ転換触媒の開発が急速に進められている¹⁹⁾。

4 量子ビームの技術から生まれる新素材とその材料を基盤とした実用製品

1990年代にMOFが誕生して以来、その種類は数万種類を数え、年々増加の一途をたどっている。また、多岐にわたるMOFの新しい機能が次々と見いだされ、MOFのナノ空間を利用した、ガス吸着・分離技術の重要性はますます高まっている。社会的な要請から、高分子科学や材料科学、超分子科学を巻き込んで、MOFの膜化や複合化、成型技術に関する研究や、MOFデバイスのモジュール化研究、さらには産業的なプロセス研究もいっそう活発になってきている。そのような時代背景の中、世界各国でMOFに特化したベンチャー企業が相次いで設立され、20数社を数えるようになった。著者らは名古屋大学発のベンチャー企業として、SyncMOF(株)を設立した。日本では(株)Atomisと併せて2社となり、MOF材料のガスの吸着分離材料として関心の高さがうかがえる。SyncMOF(株)では、提携先の大手企業と一丸となって世界的なガスの諸問題に果敢に挑戦している。実際の使用環境の条件に則したMOFの選定、ガスの吸・脱着・破過測定や熱測定、放射光X線回折実験やXAFS測定に基づくデバイスの作製やプロセスの検討、MOFを基盤としたガス制御システムの開発など、課題の入り口から出口まで一気通貫で行っている。ものづくりの基本である5M(material, method, machine, man, measurement)をすべて集約することで初めて、現在世界的に問題視されているガスの課題に対処できると考

えている。特に放射光を用いた測定は、ものづくりの基礎となり、重要な役割を担うことになるだろう。本稿を通じて、新規材料の開発に放射光は不可欠な技術であると実感頂いたかもしれない。しかし、放射光を用いた最先端の計測、分析技術は、ただ単に「ものを直接観測する」技術だけに留めておくべきではなく、その研究で培った技術を社会へ還元すべきであると筆者は考えている。筆者らは、放射光を用いた直接観測技術を開発することで、自ら合成した新規材料がもつ物性発現のメカニズムを明らかにしてきた。すなわち、多孔性金属錯体が充填された数ミリグラムに満たない試料セルを巨大な回折計にのせ、量子ビームの光軸調整を行った上で、試料セルにガスを数パスカルのオーダーで導入し、温度を数ミリケルビンのオーダーで調整し実験を行ってきた。実はその技術こそが、MOFを基盤としたガス分離回収装置等の実用品に活かされている。図6にSyncMOFが開発した実用品の一例を示す。MOFが製品の中に組み込まれたガス精製装置(MOFclean)、MOFを充填することで飛躍的にガス貯蔵量を増し、なおかつガス残量をモニタクラウド上で常時位置情報等も管理することでボンベ交換時期を自動的にユーザーに知らせる次世代ガスボンベ(MOF IoT gas cylinder)、MOFのガス分離特性を活かしガスの回収プロセスを最適化するガスの吸着分離塔(MOFanalyzer)である。MOFanalyzerは4Kから478Kまでの広い温度域でのMOFの正確なガス吸着分離能を測定する自作分析装置である。分離塔をMOFanalyzerというようにあえて「analyzer」と命名した理由は、「正確な分析」に基づくMOFのデータ収集が実用の「吸着分離」にそのまま活用できるからであ



図6 金属有機構造体(MOF)を基盤とした実用化製品の一例
左から順にガス精製装置(MOFclean)、IoTデバイスを組み込んだMOF充填型高圧ガスボンベ(MOF IoT gas cylinder)、MOFのガス吸着・分離能の測定評価をもとにガス貯蔵・分離制御システムに直接反映されるガス吸着分離塔(MOFanalyzer)

る。確かに MOF は新しいガス分離材料、省エネ熱デバイス、CO₂ 回収材として有用な新しい多孔性材料として注目を浴びている。しかし、MOF をただ単に合成し、室内に置いておいても目的の機能は期待できない。MOF はただの粉末結晶である。MOF 本来の性能を発揮させるためには、MOF をデバイスとして製品に組み込み、正確に測定された実験データをもとに温度や圧力を高精度に制御することで、驚くべき機能を発揮させることができる。著者らは、このような製品開発に必要な技術を、放射光での高度な技術開発で獲得してきたと考えている。例えば、CPL-1 は酸素貯蔵材として有望な MOF であるが、この材料は爆発性ガスであるアセチレンを爆発限界の 200 倍まで濃縮できることも明らかになっている。放射光実験により、アセチレン分子は CPL-1 の細孔壁の酸素原子と水素結合を形成し、高密度で吸着していることが分かった²⁰⁾。このような放射光によりガス吸着現象のメカニズム解明をもとに、MOF のナノ空間への最適な活性サイトの導入および設計が可能になり、MOF の材料設計に活かされている。放射光実験によって得られた CPL-1 の酸素およびアセチレン吸着メカニズムの知見を活用し、更なる性能改善が行われた MOF 材料が MOFclean, MOF IoT gas cylinder, MOF analyzer に組み込まれている。

読者の皆様にも、放射光実験を通じて、産学の枠組みを超え、基礎から応用・実用までのシームレスな研究開発を行って頂くことを期待する。J. Maddox は Nature 誌の中で、結晶構造が予測できないことを「One of the continuing scandals in the physical sciences」と述べたが²¹⁾、安定な結晶構造を放射光により明らかにし、得られた知見をもとに新規物質を生み出すというプロセスは物質科学において益々重要になってくるであろう。

文 献

- 1) S. Kitagawa, R. Matsuda : *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2490 (2007).
- 2) R. Matsuda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **86**, 1117 (2013).
- 3) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita : *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 4) H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakai, M. Takata, S. Kitagawa : *Science*, **343**, 167 (2014).
- 5) S. Kusaka, Y. Nakajima, A. Hori, A. Yonezu, K.

Kikushima, W. Kousaka, Y. Ma, R. Matsuda : *Faraday Discuss.*, **225**, 70 (2021).

- 6) M. L. Foo, R. Matsuda, Y. Hijikata, R. Krishna, H. Sato, S. Horike, A. Hori, J. Duan, Y. Sato, Y. Kubota, M. Takata, S. Kitagawa : *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 3022 (2016).
- 7) A. Ahmed, S. Seth, J. Purewal, A. G. W. Foy, M. Veenstra, A. J. Matzger, D. J. Siegel : *Nat. Commun.*, **10**, 1568 (2019).
- 8) M. Sakata, M. Sato : *Acta Cryst.*, **A46**, 263 (1990).
- 9) Y. Kubota, M. Tanaka, T. C. Kobayashi, S. Kitagawa : *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2510 (2007).
- 10) K. Kato, K. Shigeta : *J. Synchrotron Radiat.*, **27**, 1172 (2020).
- 11) W. Kosaka, Z. Liu, J. Zhang, Y. Sato, A. Hori, R. Matsuda, S. Kitagawa, H. Miyasaka : *Nat. Commun.*, **9**, 5420 (2018).
- 12) R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H. C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata : *Science*, **298**, 2358 (2002).
- 13) B. Bussery, S. Y. Umanskii, M. A. Frécon, O. Bouty : *J. Chem. Phys.*, **101**, 416 (1994).
- 14) A. Hori, T. C. Kobayashi, Y. Kubota, A. Matsuo, K. Kindo, J. Kim, K. Kato, M. Takata, H. Sakamoto, R. Matsuda, S. Kitagawa : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **82**, 084703 (2013).
- 15) T. Nomura, Y. H. Matsuda, S. Takeyama, A. Matsuo, K. Kindo, J. L. Her, T. C. Kobayashi : *Phys. Rev. Lett.*, **112**, 247201 (2014).
- 16) J. Teufel, H. Oh, M. Hirscher, M. Wahiduzzaman, L. Zhechkov, A. Kuc, T. Heine, D. Denysenko, D. Volkmer : *Adv. Mater.*, **25**, 635 (2012).
- 17) T. Sugimoto, K. Fukutani : *Nat. Phys.*, **7**, 307 (2011).
- 18) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa, M. Takata : *R. Soc. Open Sci.*, **2**, 150006 (2015).
- 19) Y. Ohtsubo, A. Mishima, A. Hori, R. Matsuda, R. Ohtani, M. Ohba : *Chem. Lett.*, **49**, 149 (2019).
- 20) R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita : *Nature*, **436**, 238 (2005).
- 21) J. Maddox : *Nature*, **355**, 201 (1988).



堀 彰宏 (Akihiro Hori)

SyncMOF 株式会社 (〒464-0858 愛知県名古屋市千種区千種 2-22-8 名古屋医工連携インキュベータ)。岡山大学大学院自然科学研究科。博士(理学)。《現在の研究テーマ》MOF を基盤としたガス貯蔵・分離システムの開発。《主な著書》“マイクロ・ナノ熱工学の基礎”, (株式会社エヌ・ティー・エス)。《趣味》ドライブ, キャンプ。

E-mail : akihiro.hori@syncmof.com