

# 多孔質粒子の構造変形機構を実証

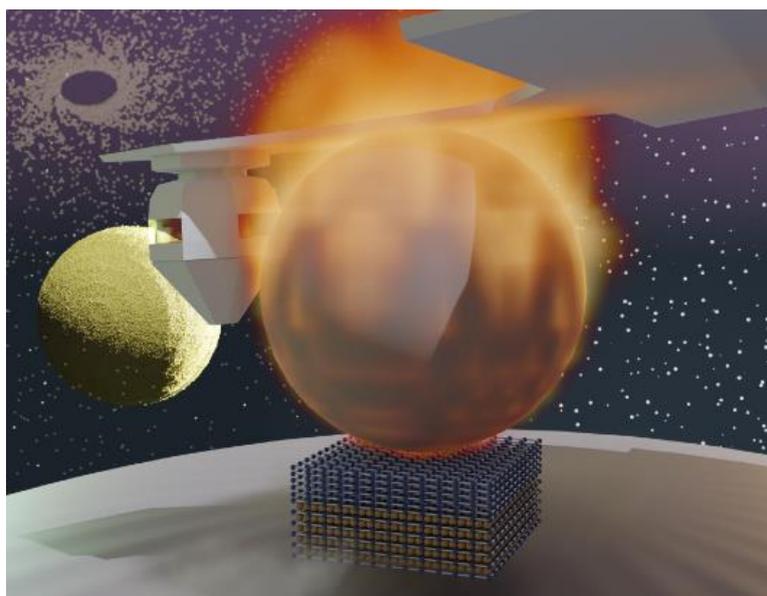
## —ミクロな針での押し付けが特性評価の鍵—

### 概要

京都大学大学院工学研究科 有馬 誉 助教（研究当時：博士後期課程学生）、平出 翔太郎 助教、渡邊 哲 准教授らのグループは、ドイツの研究グループと共同で、多孔質粒子が内包する分子を「押し出す」ことで、単一の粒子が示す、分子脱着に伴う構造変形のメカニズムを実証することに世界で初めて成功しました。

構造に柔らかさを持つ多孔質粒子は、その種類や粒子サイズによって、分子の吸脱着に伴う構造変形の様式が異なると考えられてきましたが、その実測は困難でした。本研究グループは、ミクロな針で多孔質粒子を押し付けるという手法を提案し、その応答を熱力学的に解析することで、粒子一粒一粒の構造変形挙動の違いを明らかとしました。従来方法では、数十 mg の粉末試料(多孔質粒子約一兆個)が示す集団挙動の評価に限定されましたが、本手法によって、たった一粒の多孔質粒子が示す、平均値ではない真の粒子特性評価が可能となりました。多孔質粒子の構造変化特性は、ガス分離プロセスの性能を決定づける重要な因子であり、この研究成果は分離性能の向上と高精度化につながることを期待されます。

本研究成果は、2025年4月10日に、国際学術誌「*Journal of the American Chemical Society*」にオンライン掲載されました。



多孔質粒子を押しすることで構造変形の様子を実測

# 1. 背景

人類はこれまで石油や石炭などの化石燃料に頼って生活を豊かにしてきました。しかし、これらは枯渇燃料とも知られており、代替のエネルギー源が求められています。そこで、ガス(気体)の利用が注目されています。ガスは、何度も繰り返し使用することが可能である一方で、固体や液体に比べて取り扱いがしにくいという問題があります。普段我々は水筒や鞆などの「容器」に入れて、液体や固体を運びますが、その様な容器を用いてガスを取り扱おうと、すぐに拡散し、あっという間に他のガスと混ざり合ってしまいます。そこで、ガスを取り扱う「容器」として有用視されているのが、分子サイズの孔がたくさん空いた多孔質材料です。特に、構造に柔らかさを持つ多孔質粒子は、ガス圧力の増加にตอบสนองして、孔のサイズが突然変化するため、少しの圧力操作で容易にガスを出し入れできるという特性を有します。この圧力応答性のシャープさというのが、本材料の最大の特徴です。構造変形が生じる圧力やその挙動は、多孔質粒子の粒子サイズによって異なることが明らかとなっていますが、それらの報告は、粒子サイズに分布を持つ粉末(粒子約一兆個!!)に対しての吸着測定に依存しており、粒子サイズが定量的にどの程度ステップ挙動に影響を及ぼすのかについては報告例がありませんでした。粒子サイズによる影響を顕に確認するためにも、それら一粒一粒が、どのように、いつ、構造変形しているのかを観察する必要がありました(図1)。

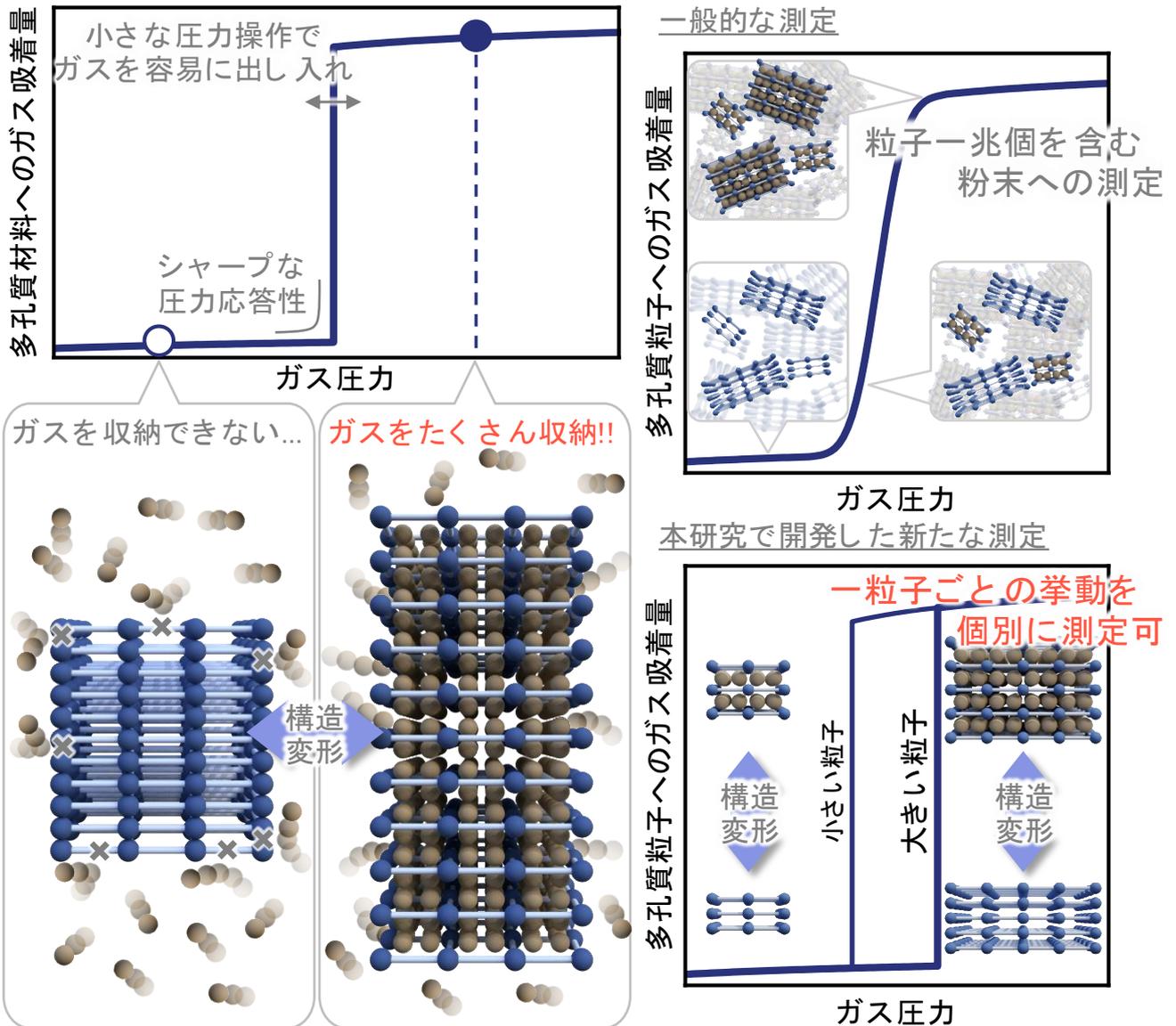
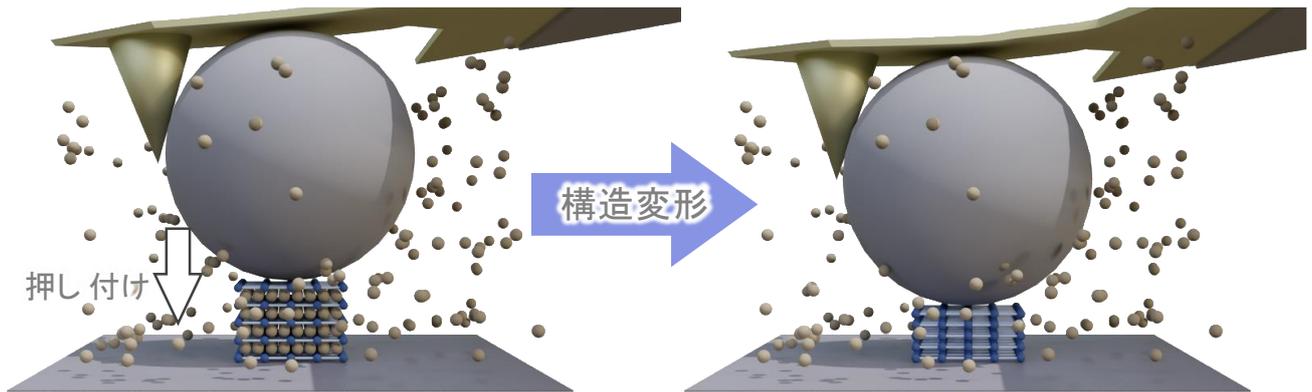


図1 一粒子ごとに異なる構造変形機構

## 2. 研究手法・成果

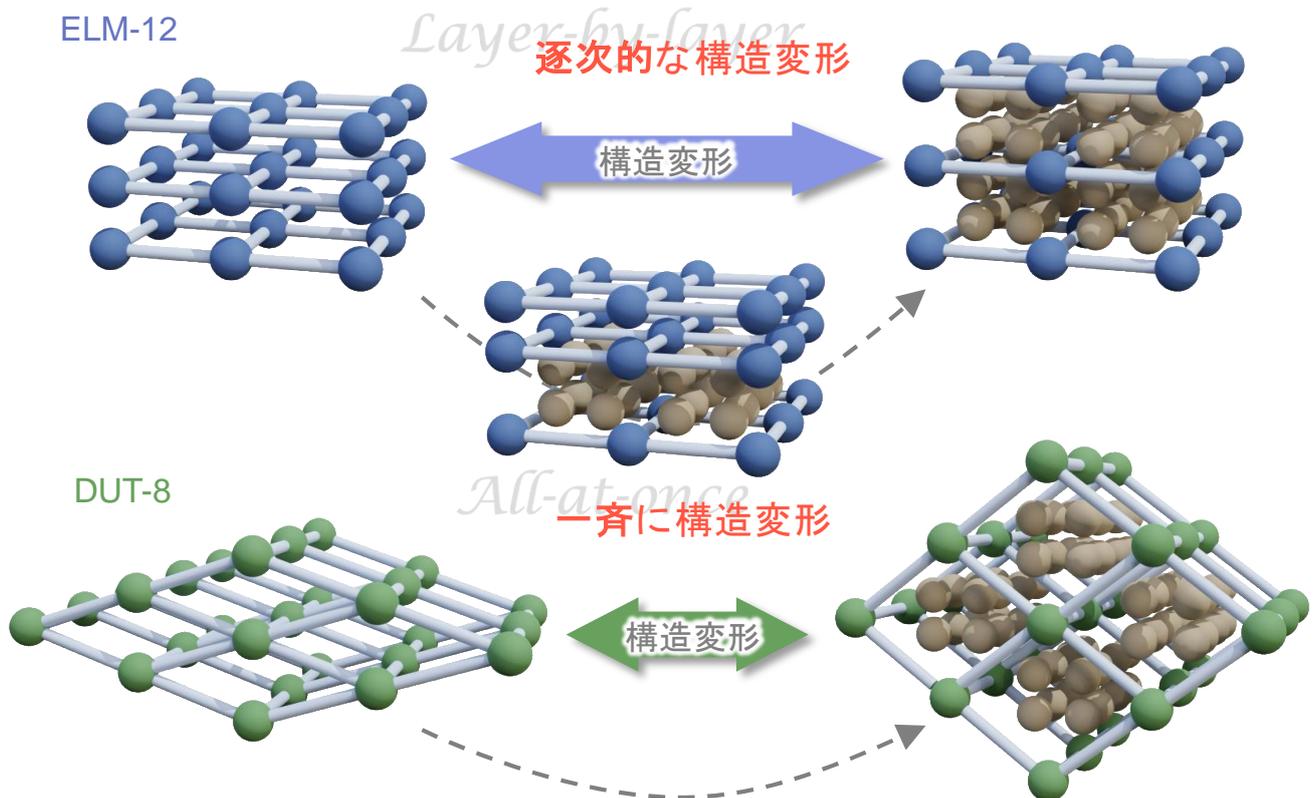
本研究では、ELM-12<sup>\*1</sup>と呼ばれる多孔質粒子を対象に、一粒ごとの構造変形機構の解明を試みました。ELM-12は層が積み重なった構造をしており、その層の厚さは、髪の毛の太さの百分の一、さらに千分の一、Å(オングストローム)という、とても小さなものです。これらの積層によって形成される粒子がどのように構造変形するのか、というのが本研究の主題です。そんな小さなサイズですと、どれだけ高性能な顕微鏡を使っても観察は容易ではありません。そこで本研究グループは、原子レベルの「力」を測定できる原子間力顕微鏡<sup>\*2</sup>と呼ばれる装置を用いて粒子を押し付けることで、構造変形を強制的に発生させ、その結果の解析により、ELM-



12粒子の構造変形機構を調べました(図2)。

図2 原子間力顕微鏡を用いた構造変形の強制発生

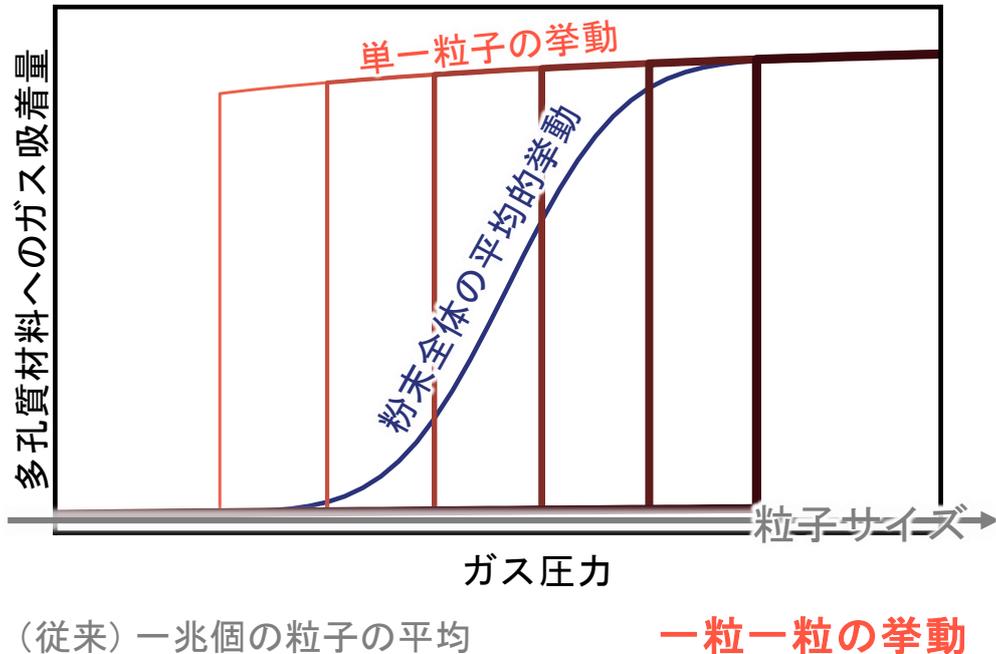
その結果、ELM-12粒子はそれぞれの層がÅレベルで逐次的に構造変形することが明らかとなりました。ワインラックのような構造を持つDUT-8<sup>\*3</sup>と呼ばれる多孔質粒子に同様の検討を行うと、こちらの粒子は、



ELM-12 とは異なり、全体が一斉に構造変形することがわかりました(図3)。

図3 本研究で明らかになった構造変形機構の違い

さらに、サイズの異なる ELM-12 粒子に対して同様の押し付け実験を行い、自由エネルギー解析<sup>\*4</sup>と呼ばれる理論的手法を用いることで、それぞれの粒子が構造変形するタイミング(ガス圧力)を測定することができました。これにより、構造変形する圧力の粒子サイズ依存性が定量的にも明らかになり、これまでの分解能を一兆分の一にまで高めることに成功しました(図4)。



分解能を1/10000000000000とすることに成功!!

図4 一粒ごとの構造変形挙動測定

### 3. 波及効果、今後の予定

粒子サイズによって、構造変形する圧力が異なるというのを逆手に取れば、粒子サイズを変えるだけで、所望の圧力で構造変形する理想的な材料が合成できるということです。本研究によって、定量的な粒子サイズ依存性が明らかになったので、粒子サイズを変えることによる戦略的な材料設計が可能になると期待されます。実は、粒子サイズ以外にも粒子の特性を変えることで構造変形の挙動を操作できることが報告されており、本研究はそういった新たな可能性にも貢献できると考えられます。

### 4. 研究プロジェクトについて

本研究は、JSPS 科研費・基盤研究(B) (21H01690, 24K01235)・特別研究員奨励費 (23KKJ1198)、JST 科学技術イノベーション創出に向けた大学フェローシップ創設事業 JPMJF2123 の支援を受けて行われました。

#### <用語解説>

\*1 金属イオンと有機分子が交互に結合した構造を持つ、多孔性配位高分子(PCP)または金属有機構造体(MOF)と呼ばれる材料の1つで、ガスの吸脱着に伴って層間隔を広げるような構造変形を示すことが知られています。化学式  $[\text{Cu}(\text{trifluoromethanesulfonate})_2 (4,4'\text{-bipyridine})_2]$  で表されます。

\*2 原子レベルの力と変位を測定できる装置で、その特性を利用して、一般的には、材料表面を「見る」顕微鏡として用いられています。それ以外にも、材料の粘弾性を測定する手法などが開発されていますが、本論文のように材料を構造変形させて、その結果を解析するといった使い方はこれまで例がありません。

\*3 PCP または MOF と呼ばれる材料の一種で、ワインラックを広げるような構造変形を示すことが知られています。化学式  $[\text{Ni}_2(2,6\text{-naphthalenedicarboxylate})_2(1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane})]$  で表されます。

\*4 物理化学分野の一つである熱力学における重要な解析方法であり、この世の全ての現象は自由エネルギーが小さくなるように自発的に進むことが知られています。このことから、構造変形前後の状態の自由エネルギーを比較することで、その構造変形の特性を明らかにすることが可能です。

#### <研究者のコメント>

構造に柔らかさを持つ多孔質材料は、最近実用化に向けた研究が活発となっています。しかし、金属を用いている性質上材料コストがネックとなっています。その中で、一粒の粒子のサイズや特性を戦略的に操作できれば、省エネによりプロセス全体でのコストダウンが期待できます。この材料とは 6 年余りの付き合いですが、押し付けることで、収納されていたガスも、研究成果も出してくれたので、感謝しています。(有馬)



錯体化学から生まれた MOF という特異な材料に対して、コロイド化学および化学工学という異なる分野からのアプローチに基づく解析を適用することで、未解明であった現象の理解につなげることができたことに、大きな意義を感じています。(渡邊)



#### <論文タイトルと著者>

タイトル：Atomic Force Microscopy Strategies for Capturing Guest-Induced Structural Transitions in Single Flexible Metal–Organic Framework Particles

(参考訳：原子間力顕微鏡を用いた外力印加による吸着誘起構造転移現象の単一粒子解析)

著者：Homare Arima, Shotaro Hiraide, Hiroyuki Nagano, Leila Abylgazina, Irena Senkovska, Günter K. Auernhammer, Andreas Fery, Stefan Kaskel, Satoshi Watanabe

掲載誌：Journal of the American Chemical Society DOI : 10.1021/jacs.5c01377