

[14th SpRUC Young Scientist Award 受賞 研究報告] 時分割in situ X線回折測定を用いたゲート型吸着剤の構造転移速度解析

京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻 平出 翔太郎

Abstract

柔軟な骨格を持つゲート型吸着剤は、CO₂分離プロセスへの応用が期待されるが、その特異な吸着の速度論は未解明であった。本研究では、時分割in situ X線回折測定と化学工学的な速度解析を組み合わせ、ゲート吸着の素過程解明に取り組んだ。その結果、代表的なELM-11の吸着は「自触媒反応」様の速度式で記述できることを発見した。さらに、この速度論が骨格構造に強く依存し、材料ごとに異なる反応次数に従うことも明らかにした。本アプローチは、吸着剤の動的挙動の理解を深化させ、実用的な分離プロセスの精密設計に貢献するものである。

1. はじめに

国際エネルギー機関（IEA）によると、2050年までに正味のCO₂排出量ゼロを実現するためには、2035年には40億トン/年、2050年には76億トン/年ものCO₂分離回収が必要とされている^[1]。現在稼働している世界最大のCO₂回収プラント（吸収法）でさえ、処理能力は160万トン/年程度であることを踏まえると、これは極めて厳しい目標である。この難題を解決するためには、CO₂分離プロセスの飛躍的な効率化が不可欠であり、吸収・膜・吸着の各分野において技術開発が急ピッチで進められている。

吸着分野では、多孔性配位錯体（Metal–Organic Framework: MOF）が有する細孔設計性の高さに着目した研究が多く報告されており、例えば、CO₂吸着に有利な官能基を修飾することによる機能向上などが試みられている^[2]。しかし、既存材料の改良という方針では、革新的な成果には繋がりにくい。そこで筆者らは、MOFの中でも柔軟な骨格構造を持ち、従来の吸着剤とは全く異なる挙動を示すソフト多孔性錯体(Flexible MOF)に着目してきた。例えば、代表的なFlexible MOFであるELM-11(Cu(BF₄)₂(bpy)₂; bpy = 4,4'-bipyridine)^[3]は、真空中では層状の骨格が密に積層した構造（closed構造）を形成するが、CO₂濃度の上昇に伴い、積層間隔を広げてCO₂分子を取り込む（open構造）。この変化はある閾圧を境に急激に（一次相転移的に）生じるため、

結果としてS字状の吸着等温線が得られる（図1）。この「ゲート吸着」と呼ばれる現象は工業的価値が高く、構造柔軟性に帰する高い分子認識能や、僅かな圧力操作による吸着成分の脱着・回収、さらには構造変形の吸熱作用による自己熱補償能^[4]といった利点が認められている。実際、従来のI型吸着剤を「ゲート型吸着剤」に置き換えることで、圧力スイング吸着分離プロセスが飛躍的に高効率化される試算結果も得られており^[5]、実用化に向けてのより詳細なプロセス検討が求められている。

以上の背景のもと、筆者らはゲート型吸着剤の中規模合成技術^[6]や賦形手法の確立^[7]、ならびにゲート型吸着等温線の理論式導出^[8]など、実用化に向けた課題解決に取り組んできた。その中でも、特に重要な課題であったのは、本稿で紹介するゲート吸着

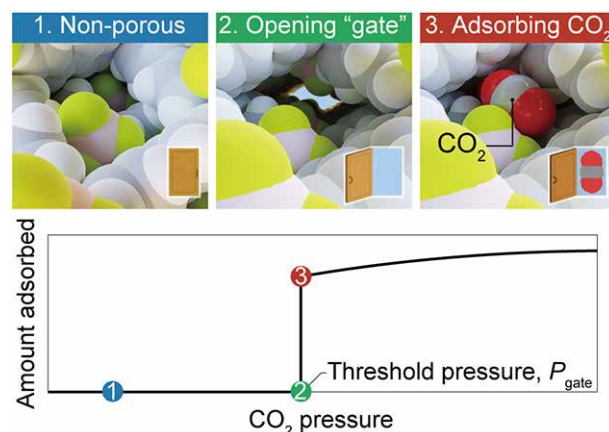


図1 ゲート吸着の概念図

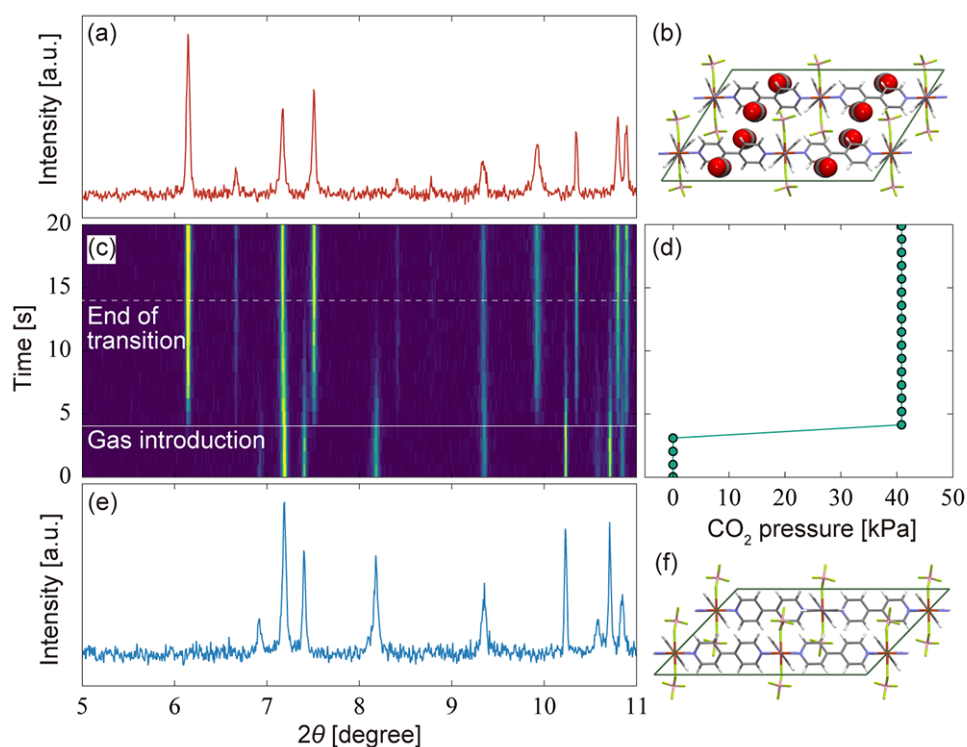


図2 ELM-11のCO₂ゲート吸着に対するTRXRD測定結果 (273 K) : (a) open構造 (CO₂吸着時のELM-11) のXRDパターン、(b) open構造、(c) TRXRDにおける強度カラーマップ、(d) 圧力トレンド、(e) closed構造 (真空下におけるELM-11) のXRDパターン、(f) closed構造

挙動の速度論的な理解^[5,9]である。通常、物理吸着であれば、固体表面へのガス分子の吸着は十分に速く、細孔内でのガス拡散が吸着の律速段階となる。一方で、ゲート型吸着剤では、ガス分子の取り込みと細孔形成が同時に進行するため、Fickの拡散方程式に基づく従来の吸着速度論は成立しないと考えられる。そこで筆者らは、ガス吸着と構造変形の同時性に着目し、時分割in situ X線回折 (Time-resolved in situ X-ray diffraction; TRXRD) 測定^[10,11]による構造転移速度解析からゲート吸着の速度論構築を試み、以下の知見を得たので報告する。

2. 瞬間昇圧条件における測定^[5]

まず筆者らが取り組んだのは、環境CO₂圧力をステップ状に変化させた際のELM-11の構造転移を追跡することである。測定はBL02B2に設置された大型デバイセラー光学系と多連装1次元検出器MYTHENを用いて行った。試料は内径0.3 mmのガラスキャピラリの先端に封入し、ガス導入ラインに接続した。所定の真空加熱処理を施した後、N₂ブローで測定温度に制御し、1秒間のX線露光を

連続的に行った。測定開始から4秒後に、真空状態に保たれた試料へCO₂ガスを導入し、構造変化を追跡した。

典型的なTRXRD測定結果を図2に示す。CO₂ガス導入直後、closed構造に由来するピーク強度が低下するとともにopen構造のピークが出現し、構造転移は約10秒で完了することが確認された。そこで、open構造の002反射 (6.1°) について、各時刻におけるピーク強度を転移完了時の強度で規格化した値を構造転移率 α と定義し、種々の温度および圧力で測定結果を解析した (図3)。同一CO₂圧力下では温度が低いほど、また、同一温度ではCO₂圧力が高いほど構造転移速度が増加することが明らかになった。特に、最も高いガス圧力下では、構造転移が数秒以内に完了した。

相転移の時間発展を議論する際には、一般に、以下のKolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 式^[12]が用いられる。

$$\alpha = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1)$$

ここで、 k は速度定数、 t は時間、 n は相転移の次元性を示すAvrami指数である。実際、図3の各測定

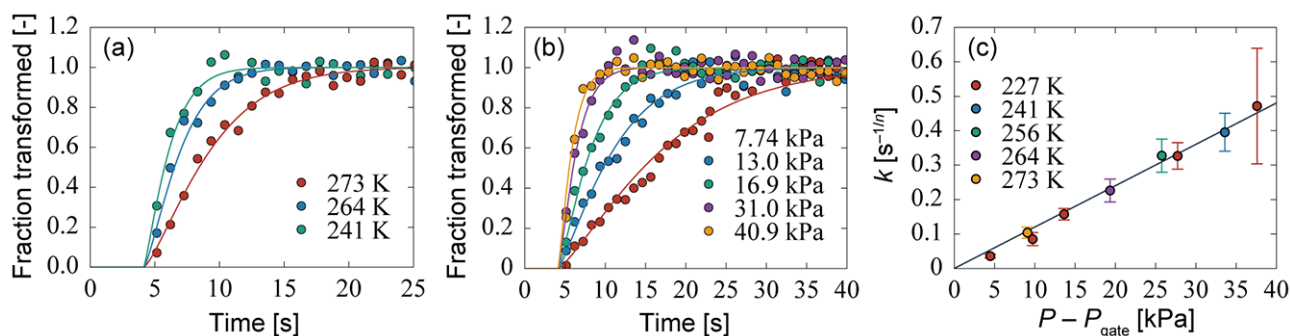


図3 (a) $P = 41$ kPaにおける各温度での構造転移率の変化、(b) $T = 227$ Kにおける各圧力での構造転移率の変化、(c) 速度定数 k の差圧依存性

結果をKJMA式でフィッティングすると、実線で示す通り良好に再現できた。ここで、Avrami指数 n はどの条件でも1.2–1.3の値となったのに対し、速度定数 k は CO_2 圧力 P とゲート吸着圧 P_{gate} との差圧で整理できることがわかった。

$$k = k_0 (P - P_{\text{gate}}) \quad (2)$$

ここで、 $k_0 = 12.0 \pm 0.5 \text{ s}^{-1/\eta} \text{ MPa}^{-1}$ である。例えば、この関係式を用いると、埋立地ガス (CO_2 と CH_4 の等モル混合ガス) の分離プロセスを想定した条件下 (298 K、 CO_2 分圧250 kPa) では、ELM-11が95%構造転移するのに要する時間はわずか1.5秒であり、驚異的な速度で吸着することが示された。

3. 定速昇圧条件における測定^[9]

瞬間昇圧測定から得られた結果は、ELM-11の迅速な吸着特性を知る上で重要である一方で、その解析に伝統的なKJMA式を用いた点には以下の懸念が残る。第一に、KJMA式は相A中に相Bの核が確率論的に発生し、それが一定の線速度で成長していく過程をモデル化したものである。これに対しゲート吸着は、ガス分子の取り込みをトリガーとする相転移であり、細孔を持たないclosed構造の内部に突如としてopen構造の核が発生することは考えにくい。また、工学的観点では、時間 t に対して実数指数を含むKJMA式は扱いづらい。もし現象を本質的に捉えられているのであれば、構造転移速度 da/dt は t を含まない関数としてモデル化できるはずである。そこで筆者らは、化学工学的な反応速度解析の手法を取り入れることで、ゲート吸着速度のより詳細な解析に取り組んだ。

実験のセットアップは、検出器 (Flat panel

detector)や露光時間(0.5 s)などに変更はあるものの、基本的には瞬間昇圧測定と同様である。最大の差異は、 CO_2 ガスをステップ状ではなく、一定の昇圧速度 v_p で供給した点である。図4aは、種々の v_p に対する結果を、圧力を横軸としてまとめたものであり、どの条件でも、測定温度248 Kにおけるゲート吸着圧 (約10 kPa) 付近から構造転移が進行する一方で、 v_p が大きくなるほど立ち上がりが高圧にシフトする結果となった。このグラフから、各構造転移率 a における圧力 P と $da/dt (= v_p \cdot da/dP)$ の関係を解析すると、 da/dt は、切片と傾きが a の関数となる P の一次式で表現できることがわかり、関数の同定を進めると最終的に次式が得られた。

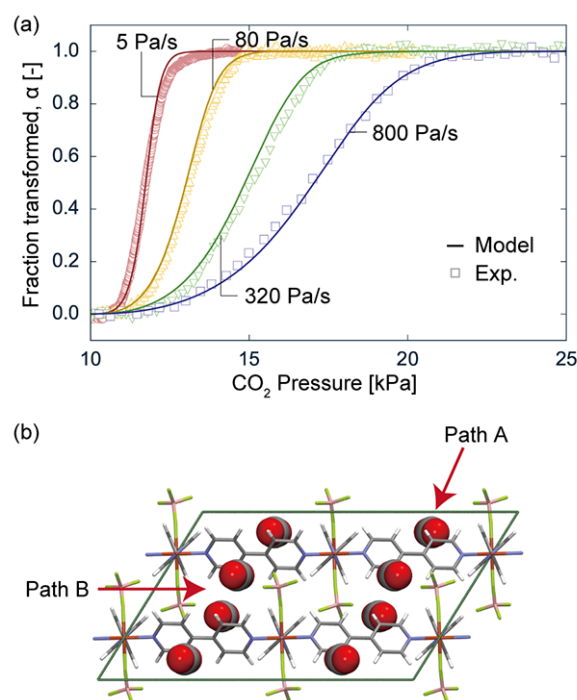


図4 ELM-11の CO_2 ゲート吸着 (248 K) における (a) 構造転移速度と (b) 想定される CO_2 拡散パス

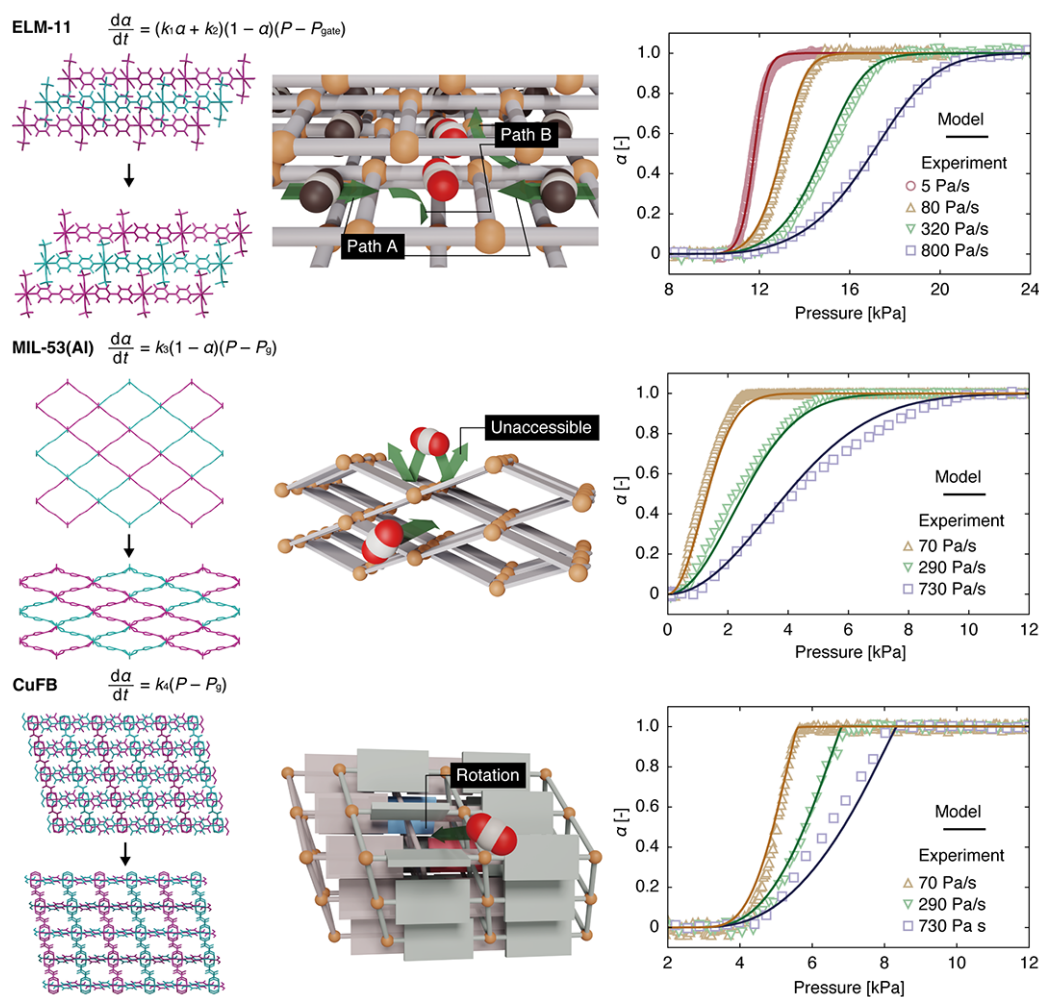


図5 ELM-11、MIL-53 (Al) およびCuFBにおけるTRXRD測定結果と予想される構造転移メカニズムの概念図

$$\frac{da}{dt} = (k_1 a + k_2) (1 - a) (P - P_{\text{gate}}) \quad (3)$$

ここで、 k_1 と k_2 は速度定数である。実際に同式を実験結果にフィッティングしたところ、図4aの実線で示すように $k_1 = 0.075 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、 $k_2 = 0.014 \text{ kPa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ で良好な一致が得られた。

一般に、化学反応のメカニズムと速度式は一対一に対応する。これを踏まえると、得られた速度式からゲート吸着の構造転移メカニズムを考察できるはずである。式(3)は、未転移率 $(1-a)$ の項に加え、転移率 a が転移を加速させる項 $(k_1 a)$ を含んでいる。これは、ELM-11の CO_2 吸着が自触媒反応のように進行することを示唆する。ここで、ELM-11の骨格構造は、銅とビピリジンからなる網目状のレイヤーが積層した構造をしており、 CO_2 の侵入経路としては網目を通る層垂直方向のパスAと、層間を押し広げる層水平方向のパスBが候補となる(図4b)。

両者の最も大きな差異は、パスAでは結晶表面層から中心部へ順番に転移が伝播しなければならない一方で、パスBでは結晶中程の層からも転移が可能という点である。すなわち、これまで結晶学的にはパスAが主な拡散経路であると予想されていた^[13]が、構造転移速度が未転移率に依存する事実は、むしろパスBを主な経路であることを支持する。ここで重要なのは、主要な拡散経路がパスBであっても、パスAも依然として有効だということである。すなわち、open構造となった層から CO_2 がパスAを通じて隣接層に移動することで、その層の転移を誘発するという描像が考えられ、これが自触媒反応様の式形に寄与していると推察される。なお、自触媒反応式とKJMA式は関数形状に高い類似性を持つことが指摘されており^[14]、瞬間昇圧測定においてKJMA式が良好な一致を与えた結果とも矛盾しない。

以上の考察は、ELM-11の特異な骨格構造ゆえに

自触媒反応モデルで記述できたことを意味しており、ELM-11と骨格構造が全く異なるゲート型吸着剤では、構造転移速度の関数形もまた異なる可能性を示唆している。そこで、さらに2種のゲート型吸着剤(MIL-53 (Al) (Al (OH) (1,4-benzendicarboxylate)) および CuFB (Cu (fumarate) (trans-bis (4-pyridyl) ethylene)_{0.5})) について同解析を実施したところ、MIL-53 (Al) は一次反応、

$$\frac{da}{dt} = k_3 (1 - a) (P - P_{\text{gate}}) \quad (4)$$

CuFBはゼロ次反応、

$$\frac{da}{dt} = k_4 (P - P_{\text{gate}}) \quad (5)$$

で記述されることが明らかとなった (k_3, k_4 : 速度定数) (図5)。これらの速度式もまた、それぞれの骨格構造から予想される構造転移メカニズムとよく一致している。

4. おわりに

本稿では、次世代のCO₂分離材料として期待されるゲート型吸着剤について、その特異な吸着挙動の速度論的解明を目的とし、時分割in situ X線回折測定を用いた構造転移速度解析に取り組んだ結果を報告した。まず、代表的なゲート型吸着剤ELM-11は、CO₂ガスとの接触により数秒から十数秒という極めて短い時間で構造転移(ゲート吸着)を完了させることを見出した。この迅速な吸着特性は、従来のKJMA式で一見よく表現できたものの、同式はゲート吸着の物理描像と合致しないという課題があった。そこで、化学工学的な速度論解析手法を導入した定速昇圧測定を考案し、ELM-11の構造転移速度は、転移した構造がさらなる転移を促進する「自触媒反応」様の速度式で厳密に記述できることを初めて明らかにした。この特異なメカニズムは、ELM-11が有する層状の骨格構造に起因すると考えられる。さらに、骨格構造の異なるMIL-53 (Al) やCuFBでは、それぞれ一次反応およびゼロ次反応といった異なる速度式に従うことが判明し、ゲート吸着の速度論が吸着剤の骨格構造に強く依存することを突き止めた。

本研究で確立したアプローチの成功は、SPring-8が提供する最先端の測定技術と、それを活用するた

めの開かれた環境に支えられている。TRXRDはダイナミクスの解明ツールとしてだけでなく、圧力全域を掃引する効率的なスクリーニングツールとしても極めて有用であり、事実、これまでのpoint-by-pointなin situ XRD測定では見落とされていた中間構造の発見にも貢献している^[15]。本研究で得られた簡潔な速度式は、今後のプロセスシミュレーションへの応用が期待され、プロセス開発の加速に繋がるものである。SPring-8では、本研究で活用したような先端測定が分野を問わず誰もが実施できる環境が整えられている。本稿が、読者それぞれの研究分野において、TRXRDの測定および解析を行う際の一助となれば幸いである。

謝辞

本研究を進めるにあたり、ご指導ご鞭撻賜りました故 宮原稔先生、田中秀樹先生、渡邊哲先生に心より感謝申し上げます。また、本成果はビームライン担当者の河口彰吾博士および小林慎太郎博士による多大なるお力添えなくしては、決して成し遂げられませんでした。この場を借りて厚く御礼申し上げます。本研究における実験データは、SPring-8利用研究課題(課題番号: 2017B1210、2018A1082、2018B1539、2019B1290、2020A1666、2021A1588、2021B1526、2021B1792、2022A1755、2022B0555、2022B1578、2022B1892、2023A1696、2023A1701、2023B1574、2023B1863、2024A1911) としてBL02B2およびBL13XUで測定されたものであり、多くの学生諸氏の献身的な協力によって支えられました。特に、本研究を主体的に推進した坂中勇太博士、菅原伊織君、植松源君には深く感謝致します。また、本研究は科学研究費助成事業(課題番号: 22H01848、25K01562)の支援を受けて実施されました。

参考文献

- [1] IEA (2021), Net Zero by 2050, IEA, Paris.
<https://www.iea.org/reports/net-zero-by-2050>
- [2] S. Gaikwad, Y. Kim, R. Gaikwad and S. Han: *J. Environ. Chem. Eng.* **9** (2021) 105523.

- [3] A. Kondo *et al.*: *Nano Lett.* **6** (2006) 2581-2584.
- [4] S. Hiraide, H. Tanaka, N. Ishikawa and M. T. Miyahara: *ACS Appl. Mater. Interface* **9** (2017) 41066-41077.
- [5] S. Hiraide *et al.*: *Nat. Commun.* **11** (2020) 3867.
- [6] S. Hiraide, K. Nishimoto and S. Watanabe: *J. Mater. Chem. A* **12** (2024) 18193-18203.
- [7] R. Saitoh, S. Hiraide, M. T. Miyahara and S. Watanabe: *J. Soc. Powder Technol. Jpn.* **60** (2023) 594-599.
- [8] S. Hiraide *et al.*: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **120** (2023) e2305573120.
- [9] Y. Sakanaka *et al.*: *Nat. Commun.* **14** (2023) 6862.
- [10] S. Kawaguchi *et al.*: *J. Synchrotron Radiat.* **27** (2020) 616-624.
- [11] S. Kawaguchi *et al.*: *J. Synchrotron Radiat.* **31** (2024) 955-967.
- [12] T. J. W. De Bruijn, W. A. De Jong and P. J. Van Den Berg: *Thermochim. Acta* **45** (1981) 315-325.
- [13] S. Hiraide, H. Tanaka and M. T. Miyahara: *Dalton Trans.* **45** (2016) 4193-4202.
- [14] E. E. Finney and R. G. Finke: *Chem. Mater.* **21** (2009) 4468-4479.
- [15] S. Hiraide, H. Tanaka, S. Kawaguchi and S. Watanabe: *Chem. Commun.* (2025) DOI: 10.1039/D5CC04347F.

平出 翔太郎 HIRAIDE Shotaro

京都大学大学院工学研究科 化学工学専攻
 〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂
 TEL : 075-383-2672
 e-mail : hiraide@cheme.kyoto-u.ac.jp