

SPring-8 NEWS

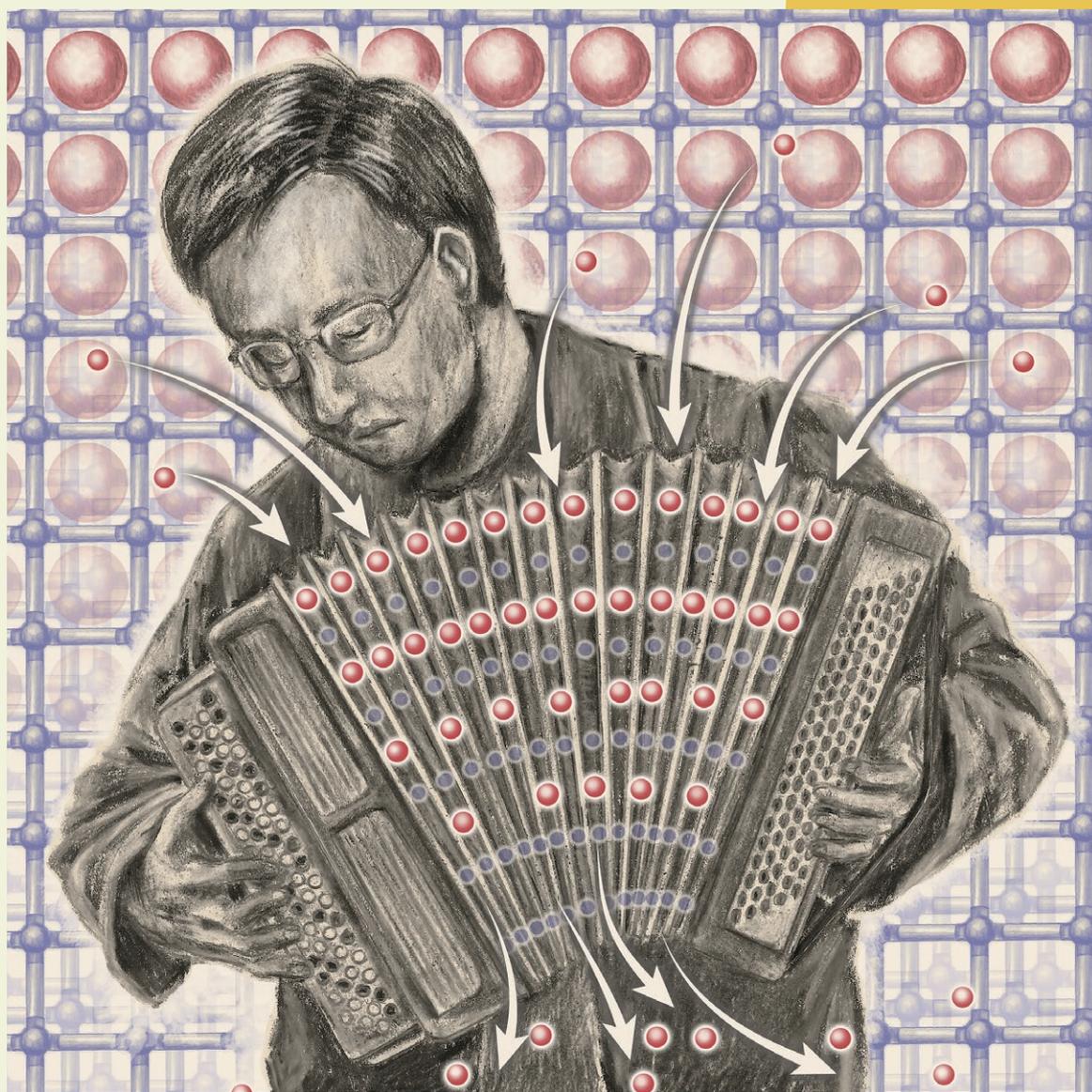
123

2026.3

研究成果トピックス

柔らかいMOFの研究で拓くCO₂回収の未来

SPring-8が「動く結晶」の構造を可視化する



SPring-8 NEWS アドレス

http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/publications/news/

登録施設利用促進機関

公益財団法人高輝度光科学研究センター (JASRI)

SPring-8


柔らかいMOFの研究で拓くCO₂回収の未来 SPring-8が「動く結晶」の構造を可視化する

高効率で省エネの次世代吸着剤

2025年のノーベル化学賞では、金属有機錯体(MOF: Metal-Organic Framework)が大きな注目を集めました。MOFは、有機分子と金属イオンが規則正しく結合してできた多孔性材料です。図1のように、金属イオンと有機分子の組み合わせによって三次元的な骨格構造が形成され、その内部にはナノメートルサイズの隙間(細孔)が生じます。この細孔に、さまざまな分子を取り込めるという便利な特徴があります。

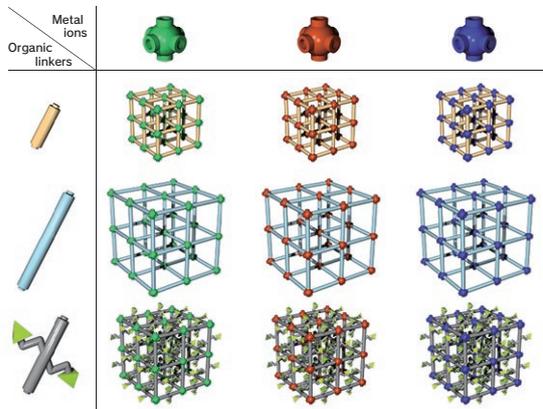


図1 MOFの模式図

細孔を持つ材料は吸着剤として利用できます。その代表的な材料が活性炭です。冷蔵庫に入れる脱臭剤や空気清浄機、浄水器などに使われ、においの原因物質や有害な化学物質を吸着して取り除く役割を果たしています。

ただし活性炭は高温処理の過程で自然にできた細孔を利用するため、穴の大きさや形はバラバラです。一方、MOFの穴の大きさは一定で、有機分子と金属イオンの組み合わせを変えることで多様な構造を設計し、狙った分子を選択的に吸着することができます。その便利な性質に期待は高まっており、現在までにさまざまなMOFが作られ、その数は約12万種類にのぼります。

そのなかでも、京都大学の平出翔太郎さんが注目して研究しているのが、細孔に分子を取り込む前後で構造が変化する「フレキシブルMOF」と呼ばれる材料です。フレキシブルMOFの大きな特徴は、分子を取り込むまで細孔が閉じたままである点だと平出さんは説明します。

「二酸化炭素(CO₂)のようなガス分子を取り込むフレキシブルMOFでは、最初はガス分子が入り込めない

閉じた構造をしており、ガス分子はなかなか取り込まれません。しかし、周囲のガス圧力を上げていき、あるガス圧力に達すると構造が急激に変形し、ガス分子を一気に取り込みます(図2)。このような吸着量が階段状に増える挙動は、これまでの材料には見られなかった特徴です。門が開いてガス分子が一気に吸着されるように見えることから、『ゲート吸着』と呼ばれています」

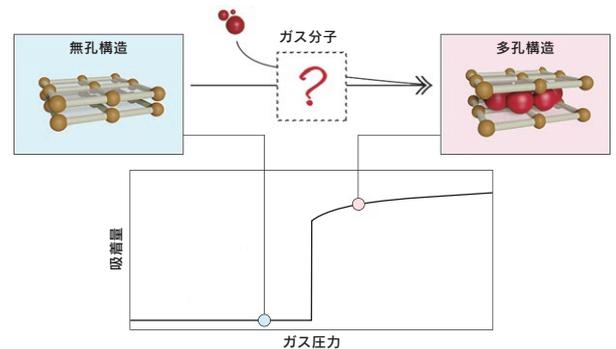


図2 フレキシブルMOFのゲート吸着の模式図

このような特性は工業的な応用を考えるうえでも有用です。たとえば開閉の挙動は分子の種類によっても大きく変わるため、CO₂では構造が開く一方でメタン(CH₄)ではほとんど開かないといった選択性が生じます。この性質を利用すれば、CO₂とCH₄が混ざったガスからCO₂だけを選択的に取り除き、CH₄を都市ガスとして利用するといった分離プロセスへの応用が考えられます。さらに、フレキシブルMOFでは圧力をわずかに下げるだけで吸着していた分子をほぼ完全に放出できます。吸着材料として実用化を考えるうえでは、分子を取り込むだけでなく、低エネルギーで放出できることも重要です。取り込んだままでは次の吸着に使えないからです。また取り込んだ分子の再利用をするためにも、放出を簡単に制御できることが必要になります。

SPring-8で 変化する結晶構造を明らかにする

フレキシブルMOFの応用先として平出さんが考えているのは、CO₂の回収です。地球温暖化問題の解決に取り組むためには、温室効果ガスであるCO₂の排出を抑える努力と同時に、大気中にCO₂が放出される前、あるいは放出された後に回収することも必要になります。

このような大規模な工業的応用を実現するために

この記事は、京都大学大学院工学研究科 助教 平出翔太郎さんにインタビューして構成しました。

は、フレキシブルMOFの構造の変化(構造転移)がどのように進むのかを詳しく明らかにし、定式化することが不可欠です。そうすることで、実際の実験・回収プロセスの設計やシミュレーションへの応用も進めやすくなります。

そこで平出さんは、構造転移の途中段階にあるフレキシブルMOFの結晶がどのような構造を取っているのかを実験的に明らかにし、その情報をもとに分子シミュレーションを構築することで、構造転移のプロセスを解明しようと試みました。

最初に測定対象としたのは、CO₂を取り込むフレキシブルMOFである「ELM-11」¹です。結晶の構造解析には、単結晶X線回折法がよく用いられますが、ELM-11では同じ向きに規則正しく並んだ単結晶を作成して解析することが困難でした。分子を吸着すると構造が変わる性質のため、単結晶性が失われたり、壊れたりするからです。

このような理由から、平出さんの研究グループは、精度は単結晶解析に比べてやや劣るものの粉末のまま結晶構造を解析できる「粉末X線回折測定」という実験手法でELM-11の解析を行うことにしました。

測定はSPring-8のビームラインBL02B2を用いて実施しました(図3)。ガス圧力によって変わる分子の取り込まれ方を詳しく観察するため、ガス圧を少しずつ



図3 測定に用いたBL02Bの装置(上)と測定方法の模式図(下)

制御しながら、500ミリ秒というごく短い時間間隔で測定を行いました。

その結果、得られた回折パターンは、ガス分子を含まない閉じた構造か、ガス分子を取り込んだ開いた構造かのいずれかに明確に分かれていました。つまり、ELM-11では、中間構造を経ることなく、一気に構造転移が起きていたのです。平出さんはガス圧の上げ方を変えて複数の測定データを取得し、それらの実験結果と理論的に考えられる計算式を組み合わせることで、ELM-11の構造変形過程の速度式を決定することに成功しました。

得られた速度式から、ELM-11におけるCO₂分子取り込みの挙動は「自触媒反応」と呼ばれる形であることがわかりました。自触媒反応とは、反応が進むことで次の反応が起こりやすくなり、連鎖的に反応が加速していく現象を指します(図4)。

平出さんは実際のELM-11で起きているプロセスについて、次のように考察しました。

「ELM-11は、金属イオンと有機分子で構成された網目状の平たい板が積み重なった構造をしています。そのためCO₂分子が移動する経路としては、板と板の間に入り込む水平方向の移動と、板の網目を通して上下に移動する垂直方向の移動の2つの方向が存在します。最初は板の間が閉じた状態で、なかなかCO₂分子が入り込めません。しかし、CO₂の圧力が高くなり、いったん水平方向にCO₂分子が入り込むと板と板の間隔が広がり、他のCO₂分子も入りやすくなります。さらに分子は網目を通して上下方向にも移動できますので、CO₂分子が新たに入り込んだ層の間が広がり、水平方向からのCO₂分子が入りやすくなり、連鎖的に取り込みが起こるのではないかと考えています」

構造の違いが異なる吸着の仕方を生み出す

ELM-11はCO₂が通過できる方向が2つ存在するため、自触媒反応が起きると考えられます。それならば、異なる骨格構造をもつフレキシブルMOFでは、構造転移の進み方も異なる速度式で表せるのではないかと、平出さんは考えました。

この仮説を確かめるために、平出さんの研究グループは「MIL-53 (Al)」²や「CuFB」³と仮に名付けた、骨格構造の異なるフレキシブルMOFについても同様の測定と解析を行いました。その結果、ELM-11とは違うタイプの速度式が導かれ、フレキシブルMOFの

¹ ELM-11: 化学式[Cu(4,4'-bipyridine)₂(BF₄)₂]_n で表される「柔らかい」PCP/MOFであり、ゲート型吸着剤の一種。ELMはElastic Layer-structured Metal-organic frameworkの略。

² MIL-53(Al): 化学式[Al(OH)(1,4-benzenedicarboxylate)]_n で表される「柔らかい」PCP/MOFであり、ゲート型吸着剤の一種。MIL-nの意味は、ラヴォワジエ研究所で作られた材料(Matériaux de l'Institut Lavoisier)を意味する。nは番号。

³ CuFB: 化学式[Cu(fumarate)(trans-bis(4-pyridyl)ethylene)]_{0.5n} で表される「柔らかい」PCP/MOFであり、ゲート型吸着剤の一種。

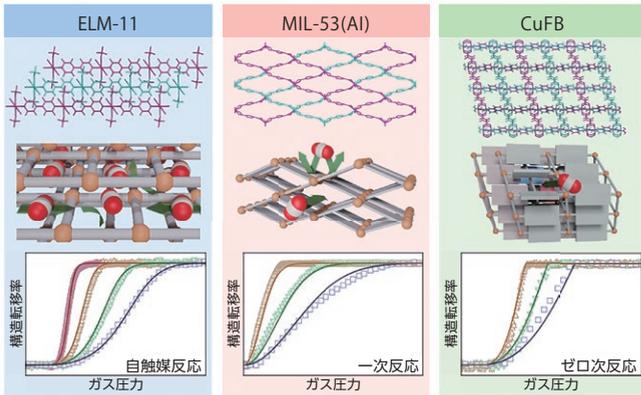


図4 平出さんが調べた3種類のフレキシブルMOFとCO₂の入り方の模式図。一番下のグラフは、縦軸が構造転移率、横軸が圧力。図中の球体モデルはすべてCO₂分子を表しています。

変形の仕方は骨格構造によって大きく異なることが明らかになりました(図4)。

「MIL-53 (Al)は、通称『ワインラック』と呼ばれるフレキシブルMOFです。図4に示すようにワインボトルを並べる棚のような構造をしており、ボトルを出し入れする方向には細孔が開いていますが、垂直方向はCO₂分子は通ることができません。このため、CO₂分子は限られた一方向からしか内部に入り込むことができず、ELM-11で見られたような自触媒的な連鎖反応は起こりません。構造転移は決まった方向に沿って進行し、反応が進むにつれて速度が次第に低下していく挙動を示します」

一方、CuFBは、ジャングルジムがふたつ入れ子に

なったような骨格構造をもっていて、CO₂分子は平べったいリンカーを回転させながら一段ずつ奥へ進んでいます。そのため、CO₂が取り込まれる条件は構造転移の進行度に依存せず、一定の速度で反応が進みます。

このように平出さんたちの研究によって、フレキシブルMOFの構造転移の速度はMOFの種類や骨格構造によって劇的に異なることが明らかになりました。こうした違いを定量的に比較する方法はこれまで確立されていなかったため、平出さんたちの研究はフレキシブルMOFを理解するうえで画期的な手掛かりを提供します。

現在、平出さんはBL02B2より短い時間間隔で質の高いデータをとることができるビームラインBL13XUを用いて、フレキシブルMOFの構造転移のさらに詳細な解析を進めています。

「フレキシブルMOFが環境問題や資源・エネルギー問題のような世界的課題への解決の道を拓くためには、研究室での実験に加えて、企業や産業界の協力を得ながら、大型プラントでの実証実験を進めていくことも必要になります。スケールアップしたときに、どのような形状であれば吸着反応が進みやすいのかを検討しながら、これまでになかった高効率のCO₂分離・回収システムを提案する取り組みも行っています」

人類が、新たに手にした変幻自在の「分子のかご」を自由に使いこなす日が来れば、その先には、より持続可能で明るい未来が開けているのかもしれない。

Column コラム

昔からのものづくりが好きだったと話す平出さん。大学生の頃、自宅のベランダで栽培していた植物のために、「自動水やり機」を作ったことがあるそうです。

「まだ研究室に入る前のことです。将来、研究に役立つかもしれないと思い、マイコンを使ったプログラミングや電子工作に取り組んでいました。そんなとき、詳しい事情は覚えていないのですが、植物を育てなくてはいけなくなったのです」

水やりを毎日続けるのが面倒になった平出さんは、自動化しようと試みました。土に湿度センサーを挿し、湿度が一定以下になると水をあげる仕組みを考えてプログラムを組みました。

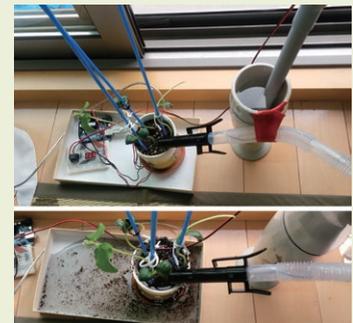
「お金をかけたくなかったで、安く買えるもので工夫したのですが、水をくみ上げるのに電動灯油ポンプを使ったせいで勢が強すぎてプランターが水浸しになってしまい、失敗しました」

平出さんのこうした趣味は、現在の研究にも生かされています。ものづくりに全く抵抗がないと話す平出さんの実験室には、自作の装置が数多く並んでいます。自分でいろいろ工夫して作りだせるからこそ、オリジナリティのある研究が生まれるのかもしれない。

小さな「分子のかご」から将来の大規模プラントまで、平出さんの頭の中には、作ってみたいアイデアがあふれています。



平出先生



自作した自動水やり装置(上)と水浸しになったプランター(下)

文：チーム・パスカル 寒竹 泉美

BL13XUでの高分解能・時間分解粉末X線回折実験

“研究成果・トピックス”で紹介された「柔らかいMOFの研究で拓くCO₂回収の未来」では、金属有機錯体 (MOF) がガス分子を取り込む際に生じるゲート吸着と呼ばれるダイナミックな構造転移のプロセスが明らかになりました。この研究では、BL02B2の粉末X線回折測定を用い、試料のガス圧力を制御しながらミリ秒という短い時間間隔で連続的にデータを取得することで、一気に構造が変化の様子を捉えることに成功しています。そして記事の結びにもあるように、現在、構造転移のさらに詳細なメカニズムに迫るため、BL02B2より短い時間間隔で高精度の粉末回折データを取得できるBL13XUの高分解能粉末回折装置を用いた解析が進められています。

X線回折・散乱I-beamラインであるBL13XUは、近年のビームライン再編により整備されました。特に、実験ハッチ3には高分解能粉末回折装置 (図1) が新たに整備され、2022年より供用が開始されています。この装置は、挿入光源からの高輝度高エネルギー X線の利用により学術・産業界ユーザーのX線回折 (XRD)、散乱を用いた分析に対する様々な試料環境下におけるプロセスの解明など多様なニーズに対応することを目的としており、高エネルギー X線を利用した透過XRD実験や広い逆空間領域の測定、ミリ秒レベルの時間分解能および高い角度分解能を有する粉末回折パターンを計測することが可能となっています。利用可能なエネルギーは20～70 keV程度であり、粉末・多結晶体の結晶性材料や乱れた結晶材料、ナノ粒子などを対象とした結晶構造解析により、幅広い分野の材料研究に対応しています。粉末回折計には、6連装の2次元CdTe検出器が搭載されており、高エネルギー X線に対応した検出器システムにより、極めて短い積算時間であっても結晶構造解析に十分な高精度の回折データを得ることができます。また、BL02B2での自動化技術 (自動試料交換や位置調整など) も踏襲しているだけでなく、計測と同期したガス雰囲気制御システム、ガススピナー試料台も整備されており、ガス雰囲気下での時間分解粉末回折計測が可能です。さらに、温度も窒素ガス吹付装置により100～1100 Kの間で簡単に制御可能です。これらの装置により、これまで見逃されていたミリ秒オーダーの高速な反応プロセスや、過渡的な中間状態の可視化が期待されています。また、ユーザーの利便性を高める工夫も随所に施されており、使用するキャピラリ用の試料ホルダーや小型の試料セルは、BL02B2の粉末回折装置と互換性を持つように設計されているほか、自動機器切替システムには広い試料空間を提供する自動大型定盤ステージ (θ 、XYZ軸) が用意されており、ユーザーが独自に持ち込む大型の装置を用いた複雑な *in-situ*/オペランド計測にも柔軟に対応できます。

フレキシブルMOFの吸着プロセスにとどまらず、電池材料の充放電中の変化、触媒反応プロセスのその場観察など、物質の動的な様子を高分解能で捉えたい研究において、高分解能粉末回折装置は他に類を見ない強力なツールとなります。ぜひご活用ください。

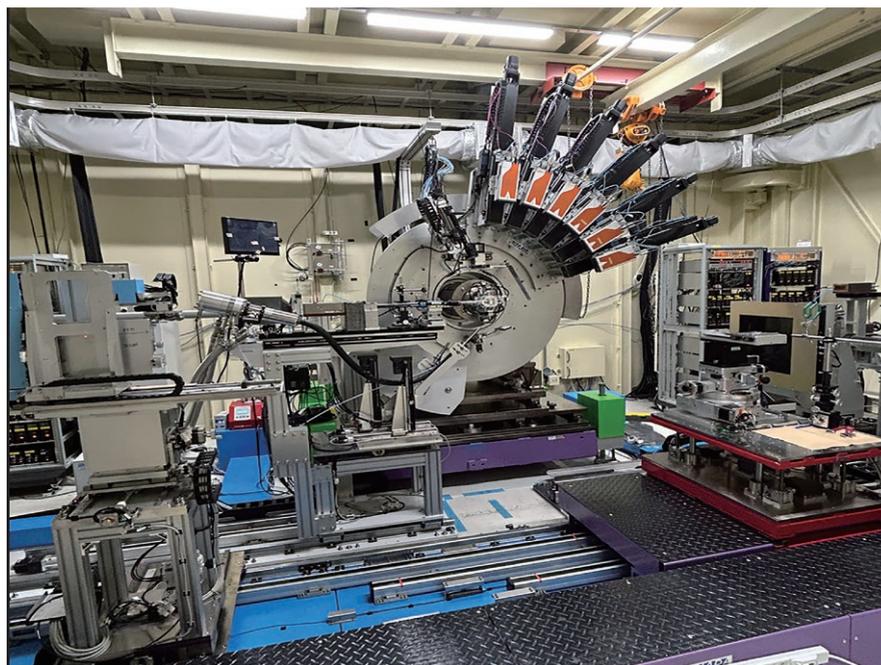


図1. BL13XUにおける高分解能粉末回折装置

SPring-8ではどんな研究をしていますか？

地球のマントルに由来する岩石の内部から、マントル内部で合成された有機物を見つけ出し、その特徴を明らかにする研究を行っています。マントル内部の高温高圧環境下において、生物が関与しない形で有機物が合成されている可能性が1870年代から提唱されてきました。一方で、天然のマントル物質からその証拠となる有機物を直接見出した研究は、これまでほとんどありません。SPring-8では、BL20B2およびBL47XUに設置された放射光X線CT装置を用いて、マントル捕獲岩と呼ばれる岩石中に分布する有機物を含む包有物の候補を探索しています。

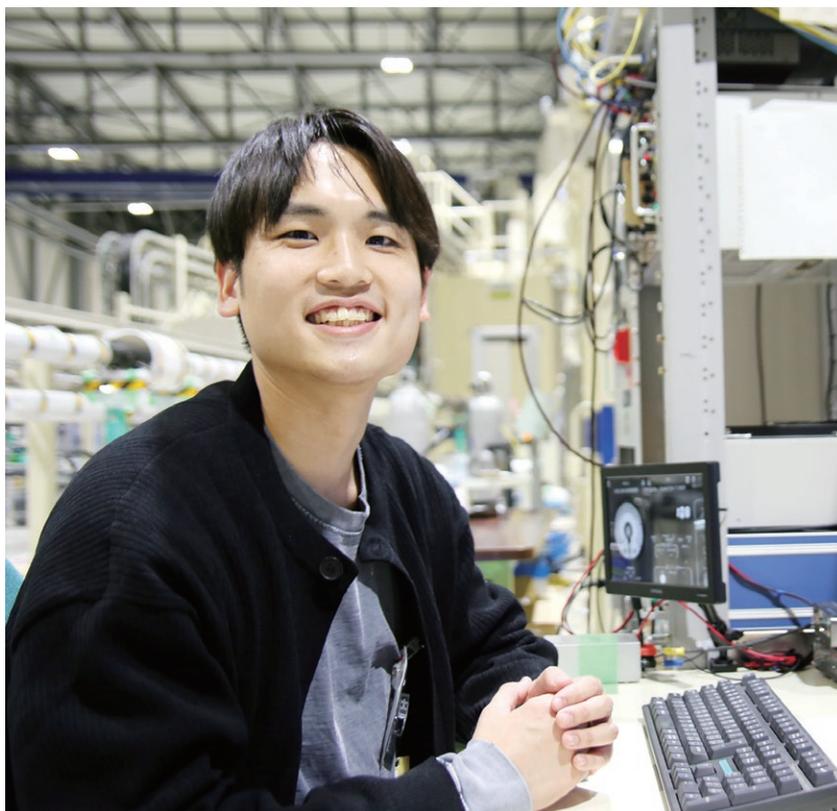
アカデミアに残るつもりですか？

それとも、他の道に進むつもりですか？

アカデミアに残り、引き続き研究を続けていきたいと考えています。先人が培ってきた知識を基盤に、自分自身の発想で新たな事実を明らかにしていく研究活動に大きな魅力を感じています。また、大学・大学院時代を通じて、各分野の第一線で活躍する研究者の方々から、物事の見方が大きく変わるような多くの学びを得てきました。将来的には、私自身がこれまで経験してきたような、物事の捉え方が大きく広がるきっかけを、後輩にも提供できる研究者を目指しています。

これからやってみたいことを1つ挙げてください

現在は、天然の岩石中に存在する有機物の特徴を明らかにする研究に取り組んでいますが、**今後は実験的なアプローチにも挑戦**し、実験室でマントル内部の高温高圧環境を再現し、どのような有機物が合成されるのかを検証したいと考えています。マントル内における有機物合成には、未解明な点が多く残されており、その反応メカニズムの解明を目指しています。これまでに培ってきたSPring-8での実験技術は大きな強みであり、今後の研究においても積極的に活用していきたいと考えています。



行事 予告

SPring-8夏の学校について

2026年度 SPring-8夏の学校を開催します。

「第26回SPring-8夏の学校」は博士前期課程（あるいは学部4年生）の学生を対象に、2026年7月5日（日）～7月8日（水）まで（2026年4月6日（月）募集開始）の期間で開催されます。詳細はSPring-8 HPに掲載いたしますので、興味のある方はぜひウェブサイト (<http://www.spring8.or.jp/ja/>) をチェックしてみてください。

たくさんの学生の参加をお待ちしています!!

表紙について：金属有機錯体(MOF)を背景に、アコーディオンを奏でる平出翔太郎さんを芯鉛筆で描いた。平出さんが扱う「フレキシブルMOF」は、ガス圧力に応じて構造を変化させ、分子を取り込んだり吐き出したりする性質をもつ。その可逆的な構造変化は、まさにアコーディオンのようなジャバラのようなイメージである。

イラスト：大内田美沙紀

SPring-8
SPring-8 NEWS
No.123 March 2026
SPring-8 Document D 2026-002

編集 SPring-8 NEWS 編集委員会

発行 公益財団法人高輝度光科学研究センター

Japan Synchrotron Radiation Research Institute
〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都1丁目1番1号
TEL (0791) 58-2785 FAX (0791) 58-2786

E-mail: jasri-event@spring8.or.jp <http://www.spring8.or.jp/>