



一酸化炭素吸着に誘起される多孔性配位高分子の構造変化の X 線吸収スペクトル観察

日下心平¹、上代洋²、堀彰宏³

1. 京都大学高等研究院、2. 新日鐵住金株式会社、3. 名古屋大学工学系研究科

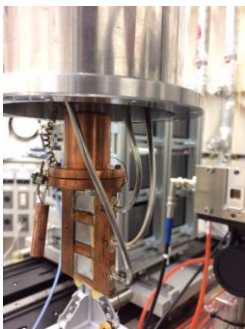
キーワード：多孔性配位高分子、金属有機構造体、ガス吸着、

1. 背景と研究目的

我々のグループは、既存材料とは全く異なるメカニズムで CO (一酸化炭素) を分離可能な多孔性配位高分子(PCP)を発見した¹。この第一世代 CO 分離 PCP (以降 PCP1) の特性を向上させ、実用材料として利用可能な優れた特性を発現する第二世代 PCP(以降 PCP2) を開発したが、特性向上の原因が未解明である。本研究では、PCP2 の優れたガス分離メカニズム解明を目的とし、ガス導入時の PCP の金属イオン第一配位圏の構造を X 線吸収法(XAFS)により検討した。

2. 実験内容

本 PCP は、ガスの圧力、温度によってその構造を変える特徴がある。このため、XAFS 測定は、(1) 4K ~300K まで制御可能なクライオスタット、(2) サンプルの雰囲気真空~1 気圧まで制御可能 (各種ガス導入が可能) なガス導入管付き 3 連式セル、(3) ガス圧制御装置、から成る自作システムを利用して行われた。本システムにより、サンプルの in situ での減圧加熱処理や、真空/任意のガス種・ガス圧、温度での測定が可能になる。クライオスタットは、精密かつ自由な温度制御を可能にするが、サンプルの交換に時間がかかる欠点がある。3 個のサンプルをセット可能な本システムはそれを解決し、多くの測定を迅速に行う事が可能となる。



写真左：ガス配管付き 3 連式セル

写真右：ガス制御システム

3. 結果および考察

合成時構造の PCP1、PCP2 の XAFS スペクトルより得られた動径分布関数はいずれも 1.5 Å に最大極大を持つほぼ同一の曲線を示した。次に上記システムを利用して、273 K での 40 kPa ガス導入時の XAFS 測定を行った。XRD ではこの状態の構造変化は無いが、赤外吸収はスペクトル変化を生じるため、何らかの金属イオンと CO の相互作用の可能性が考えられていたが、今回の測定結果は、ガス導入前後で有意の XAFS 変化は見られず、周期的な構造変化だけではなく、金属イオン周りの局所的な変化も無い事が明らかになった。今後は XRD で変化が見られる高圧域 (>60 kPa) での金属イオン周りの変化を測定する事で、本材料の構造変化のガス圧依存性を明らかにする予定である。

4. 参考文献

1. H. Sato, et al. *Science* **2014**, *343*, 167.