



X線吸収スペクトル観測による多孔性金属錯体の酸素吸着過程での金属・吸着酸素分子間相互作用の評価

堀彰宏¹、原田悠生¹、三島章雄¹、金島奎太¹、米津章²
名古屋大学大学院工学研究科¹、名古屋大学工学部²

キーワード：多孔性金属錯体，吸着，X線吸収スペクトル

1. 背景と研究目的

多孔性金属錯体（MOF）は様々な金属イオンと有機配位子を用いて構造を設計し、自在にナノメートルサイズの空間（ナノ空間）を構築できる新しいガス吸着・分離材として注目を集めている。特にナノ空間表面に活性な配位不飽和金属イオン（OMS）を露出させたMOFは、空間内に大きな電場勾配を生じさせることから、目的のガスを選択的に吸着分離できる機能を有することから盛んに研究が行われている。本研究では、6配位構造を有する銅イオンを用いて構築されたMOFの一部を4配位構造を有するパラジウムで置き換えることで、活性なOMSを有するMOFを合成した。本MOFを用いて酸素の吸着特性を調べたところ、酸素に対して選択的な吸着挙動を示した。本実験では、MOFの酸素吸着状態でのX線吸収（XAFS）のその場測定を行うことで、ナノ空間に導入したパラジウムイオンの酸素吸着時の電子状態を明らかにし、酸素の特異吸着の発現メカニズムを解明する。メカニズムを解明することにより、今後のMOF材料設計の指針を得る。

2. 実験内容

MOFの粉末試料に酸素ガスを導入できるXAFSその場測定用サンプル室を開発した（図1）。サンプルセルは、ガス導入用のステンレス配管を有し、この配管をガスハンドリングシステムに接続し、試料部のガス圧を精密に調整することが可能である。本サンプル室をビームラインの既設のクライオスタットに接続することができ、本実験では酸素の液化温度である90 Kまで降温し、酸素吸着下でXAFS測定を行い、ガス吸着下でのXAFSデータを得た。ガス導入前のデータと比較することで、MOF内のパラジウムイオンと導入した酸素ガスとの相互作用の評価を行った。

3. 結果および考察

90 Kにおいて、試料周りを真空状態から100 kPa酸素雰囲気へと変更し、XAFSその場測定を行った。真空状態でのMOFのXAFS測定結果と100 kPa酸素雰囲気下のMOFのXAFSを比較したところ、大きな差異は見られなかった。酸素に対してMOF中に含まれるパラジウムは、大きな相互作用を持たないことが分かった。この結果は、理論計算の結果とよい一致を示している。また、本サンプルセルは、 $\phi 5 \times 20 \text{ mm}^2$ ほどの試料スペースを有するが、位置を変えながら数か所でXAFS測定を行ったところ、ほとんどパラジウム吸収端の変化は観測されなかった。このことから、パラジウムは試料に均質に分布し、4配位のパラジウムと6配位の銅イオンが交換に成功していることがわかった。最後に、MOFガス吸着下でのXAFS測定は世界的に見ても初めての試みであり、サンプル室の設計開発にあたっては、名古屋大学全学技術センター・山本遼氏にご協力いただいた。ここに感謝申し上げます。

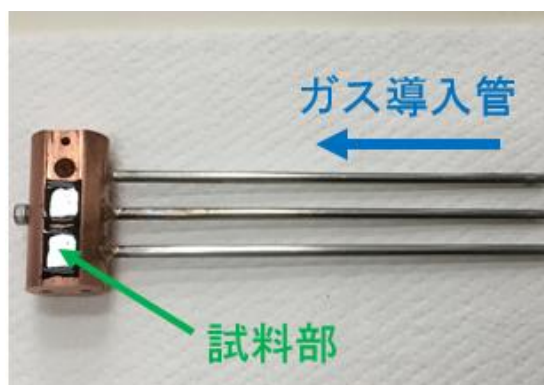


図.1 ガス吸着下 XAFS 測定セル