



一酸化炭素吸着下における多孔性金属錯体の構造変化過程の X 線吸収微細構造解析

堀 彰宏, 坂本 裕俊
名古屋大学

キーワード：多孔性材料, ガス, 吸着, X 線吸収微細構造解析

1. 背景と研究目的

多孔性金属錯体(Metal Organic Framework; MOF)は、金属イオンと有機配位子で組みあがる無限骨格を有する錯体であり、これらの組み合わせを適切に選択することで多様な構造や機能を付与できる^[1]。MOF は他の多孔性材料とは異なり、気体吸着の際に吸着分子に応答して構造を変化させる、構造柔軟性を有するものが数多く存在する。構造柔軟性を有する MOF は吸着過程において、ゲートオープン型吸着とよばれる、ある圧力で急激に吸着量が増大する特異的な吸着挙動を示す。このゲートオープン型吸着は、ガス分離の選択性の向上や、省エネルギー化につながるため、MOF の構造柔軟性を制御することは、高効率な分離材料開発において重要である。申請者のグループでは、これまでに微小な置換基により骨格構造に摂動を与えることで、MOF の柔軟性制御を達成したことを報告している^[2]。しかしながら、吸着の際に骨格構造がどのように変化しているのかは、依然として不明である。そこで本申請課題では、ガス吸着下 XAFS 測定を行い、一酸化炭素ガス吸着過程におけるゲートオープン吸着の吸着メカニズムの解明を目指す。

2. 実験内容

MOF の粉末を独自に作成したサンプルホルダーに詰め、真空ポンプおよびガスラインに接続する。合成時の X 線吸収微細構造解析(XAFS 解析)を室温で行い、構造解析を行う。その後クライオスタットを用いて、MOF サンプルを真空排気しながら 1 時間 393 K で加熱乾燥して脱溶媒を行った。今年度は、MOF における CO 吸着下での XAFS 測定を可能にするために、ガス吸着下 XAFS クライオスタットの開発を行った。前回の同様の実験にて、クライオスタットの運転を行う際、クライオの真空を保持している X 線透過用のカプトン窓が真空処理中の圧力変化に耐えることができず破損した。そこで今回、X 線透過性がよく、高い耐圧性を有するカーボンシートを利用して、セルの再設計を行った。これにより X 線透過窓の強度を確保しながら、目標温度までのコントロールが可能になる。

3. 結果および考察

新設計をおこなったクライオをビームラインに設置して、ガスハンドリングシステムを接続し、試料部を真空からガス雰囲気までコントロールしながら、XAFS 測定を行った。393 K において MOF の構成要素である Cu からの水の脱離に伴うスペクトル変化の観測に成功した。120 K において CO 吸着実験を行うために CO ガスを試料部に導入したところ、試料部にガスが導入できないことが判明した。これはハンドリングシステムからクライオ内部までのガス配管においてコールドスポットができていて、その場所で CO が凝縮してしまったためだと考えられる。次回はコールドスポットができないようにガス配管の調整を行う予定である。

4. 参考文献

1. R. Matsuda *et al.*, *Nature Commun.*, **2017**, *8*, 100.
2. R. Matsuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*, 15825.