



二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, 森田 将司
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]。従来の多孔性材料と異なる最大の特徴の一つとして、配位不飽和な金属サイト(Open metal site; OMS)をナノポーラス金属錯体の内部に作る事ができることが挙げられる。OMS は活性が高く、様々な分子が配位する可能性があるとされており、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、OMS を精密に制御することは、高効率な分離材料開発において重要である。近年、申請者のグループでは、これまでに配位の異なる金属イオンを MOF 骨格中に導入し、部分的な金属イオンの置換により OMS を創製し、選択的な酸素吸着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 OMS 配位圏の吸着状態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、二酸化炭素ガス吸着過程における OMS 配位圏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 CO₂ 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。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。195 K において CO₂ 吸着実験を行うために CO₂ 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。これはクライオ内部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 CO₂ 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クライオスタットの内部構成、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.*, *Dalton. Trans.*, **2019**, 48, 2545.