



ナノ空間内の金属イオンへの配位による ガス捕捉プロセスの直接観測

坂本 裕俊¹ 堀 彰宏²

¹ 名古屋大学 物質科学国際研究センター ² 名古屋大学大学院 工学研究科

キーワード：多孔性金属錯体、XAFS、ガス吸着、その場測定

1. 背景と研究目的

カゴメ格子構造をもつ MOF、[Cu(aip)]は、一酸化炭素がその銅イオンに配位すると骨格構造変化を起こすことで新たな吸着スペースを生じ、さらに CO 吸着が進行する自己促進 (Self-acceleration) 機構で吸着が進行する。我々はこれまで、ガス吸着下 in-situ XAFS 測定により[Cu(aip)]の銅イオンの配位構造変化の情報を得ることを目指し、ガス吸着過程での in situ XAFS 測定ができる温度・ガス圧制御可能なクライオセルの開発、改善を行ってきた。

本実験では、より詳細に[Cu(aip)]の CO 吸着過程における XAFS スペクトルの変化を観測するために、CO 吸着のプロセス各吸着平衡点での XAFS スペクトルを取得することを目指した。これらの計測により、[Cu(aip)]に特異な自己促進吸着機構についてより明確な描像を得られるものと期待する。

2. 実験内容

[Cu(aip)]の粉末を独自に作成したサンプルホルダーに詰め、雰囲気・温度制御可能なクライオスタットセルに装着した。まず、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 373 K で加熱乾燥して脱溶媒を行った後に、120 K まで冷却し、MOF 乾燥時の XAFS 測定を行った。ここに CO を 100 kPa を導入し XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1 に合成後未処理の [Cu(aip)] (青)、これを 373K で加熱真空引きにより脱溶媒したもの (赤)、130K まで冷却したもの (緑)、および 120 K で CO ガス 100 kPa を導入したもの (紫) [Cu(aip)]の Cu K 端 XAFS スペクトルを示す。

未処理の[Cu(aip)]は、真空下で 373K まで加熱する過程で、320~330 K 付近で、XANES 領域でショルダー形状の変化がみられた。これは、未処理の [Cu(aip)]中の Cu イオンに配位していた H₂O 分子が脱離したことによる Cu 周辺の配位環境の変化を示唆するものである。

これに続く 130K までの冷却においては、スペクトル全体で顕著な変化は見られず、脱水状態の[Cu(aip)]は、373K の時と基本的に同じ構造を保っている。ここに CO ガスを段階的に導入したが、XANES 領域には顕著な変化はみられなかった。今後、CO ガス導入時のスペクトルに対して、詳細な EXAFS 解析を行うことで、CO が[Cu(aip)]に対して、どのような相互作用を及ぼしているか明らかにしたい。

4. 参考文献

1. “Self-Accelerating CO Sorption in a Soft Nanoporous Crystal”

H. Sato, W. Kosaka, R. Matsuda, A. Hori, Y. Hijikata, R. V. Belosludov, S. Sakaki, M. Takata, S. Kitagawa *Science*, 2014, 343, 167 - 170 DOI: [10.1126/science.1246423](https://doi.org/10.1126/science.1246423)

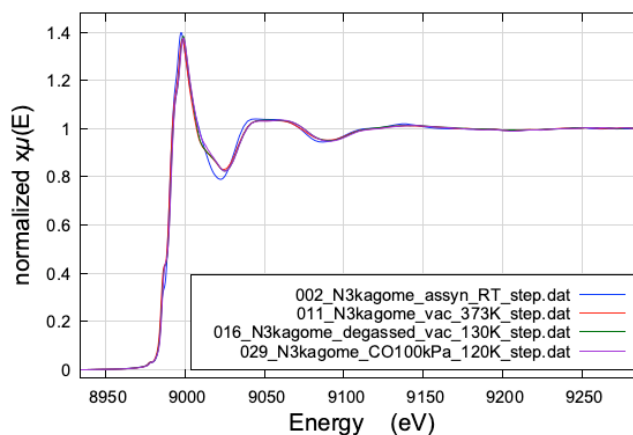


Fig. 1 [Cu(aip)] の各処理段階での Cu-K 端 XAFS スペクトル