



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 松井 公佑² Chaoqi Chen²

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 理学研究科

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。申請者はこれまで、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。これらの実験を通して顕在化した新たな課題は、XAFS 測定を行っているセルの中の環境 (温度・ガス圧) で、実際に MOF の結晶構造が変化しているかどうかを確かめることである。このためには、同一セル内の同一環境で XAFS と XRD を測定することが必要であり、本実験では回折 X 線検出器 (Hypix-3000) の配置を検討し、XAFS 光学系から試料へ入射した際の X 線回折 (XRD) 光を検出し、その回折角との対応が取れることを目的とする。

2. 実験内容

XAFS 光学系での試料の回折光を検出できるように、XAFS 検出用のイオンチャンバ上に回折 X 線検出器 (Hypix-3000) を配置した。試料は事前に真空中 150°C で前処理した [Cu(aip)] の粉末を用い、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。この測定系に関して、XAFS 測定と XRD 測定を順次行った。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 363 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/XRD 測定を行った。ここに CO を 100 kPa を導入し XAFS/XRD 測定を行った。

3. 結果および考察

XAFS 測定時の検出器配置のままでは、結晶構造同定に必要な低角 ($2\theta \sim 10^\circ$) の X 線回折が得られなかった。そのため XRD 測定時には、低角回折ピークを得られるように、検出器の高さを変える必要があった。検出器下に電動ステージを設置し、検出器を下降させることで XRD 測定に最適な配置を見出した。検出器の配置条件で XRD 測定を $\text{CuK}\alpha 1: 8046.3 \text{ eV}$ で行ったところ、試料の結晶構造に対応する明確なデバイ-シェラー環を観測することができた。すなわち同一セル内の同一環境で XAFS と XRD を測定することができた。しかしながら、セル内環境の操作による試料の XAFS スペクトルおよび XRD パターンの変化が明確に見られなかったため、今後用いる試料を検討する必要がある。

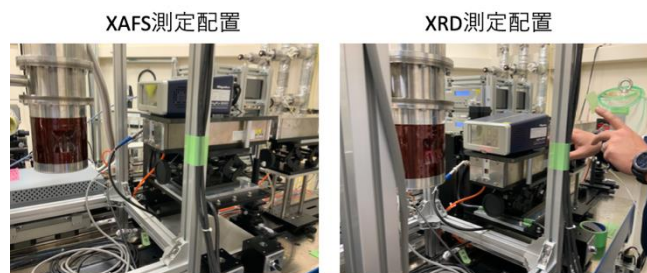


Fig. 1 XAFS 測定時および XRD 測定時の
検出器の配置

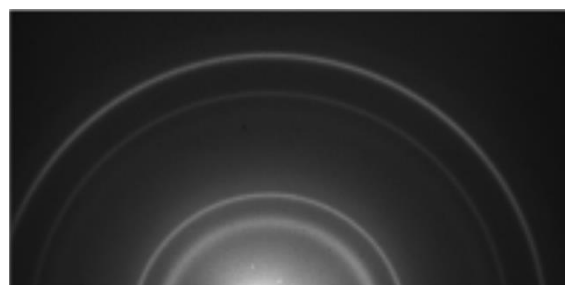


Fig. 2 クライオセル内の試料から得られた
回折のデバイ-シェラー環