



# MOF への分子吸着プロセスにおける XAFS-XRD 同一測定系の構築

坂本 裕俊<sup>1</sup> 松井 公佑<sup>2</sup> Chaoqi Chen<sup>2</sup>

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

[Cu(aip)]の粉末試料は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内のセルに設置した。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 線二次元検出器（Hypix-3000）を配置した。試料と二次元検出器面の距離は 170 mm とした。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、室温 300 K で MOF 乾燥時の XAFS/XRD 測定を行った。ここに CO を 100 kPa を導入し 120 K まで冷却をしながら XAFS/XRD 測定を行った。

## 3. 結果および考察

前回の実験では、[Cu(aip)]試料を事前に 150°C で真空加熱処理をしたものを用い、アジド基脱離によって、異なる骨格構造に変化していたことがわかった。また、試料にガスを吸着させるときの温度制御と圧力制御の順序について、前回は、試料乾燥状態で吸着温度まで冷却した後にガスを導入するという順序で XAFS スペクトルの顕著な変化が見られなかった。この原因が、低温におけるガスの拡散性の低さと考え、今回の実験では、加熱乾燥後 300 K においてガスをセル内に導入したのちに順次 100 K まで温度を下げるという順序で測定を行った。

しかしながら、いずれのセル内環境の操作によっても、[Cu(aip)]試料の XAFS スペクトル（Fig. 1）および XRD パターンは明確な変化を示さなかった。このことから銅イオン配位環境のおよび骨格構造の明確な変化は起こっていないことが考えられ、今後用いる試料を検討する必要がある。

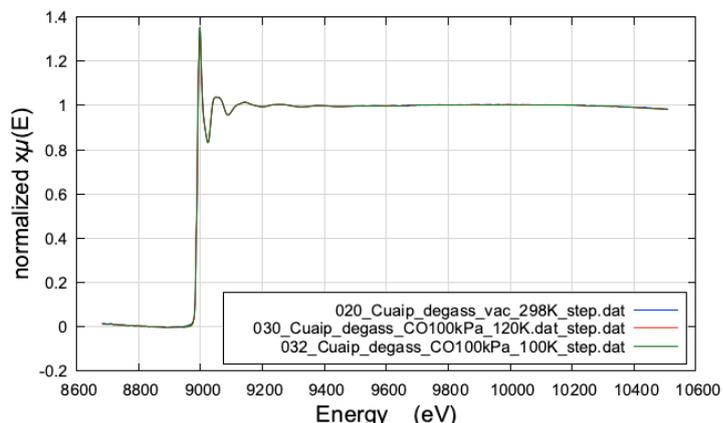


Fig. 1 [Cu(aip)]へ CO ガス 100kPa 導入時の XAFS スペクトルの温度変化（青: 298 K、赤: 120 K、緑: 100 K、全てほぼ重なっている）