



柔軟性ナノポーラス金属錯体の in situ ガス吸着-構造解析

日下心平，根喜田康平，川村彩，杉浦光
名古屋大学工学研究科

キーワード：MOF, ガス吸着, 構造変化

1. 背景と研究目的

MOF は、有機分子と金属イオンの自己集合によって形成される多孔性結晶であり、それらを自由に選定することで、様々な大きさや形状のナノメートルサイズの空間を設計できる。さらに MOF は、ターゲットとする分子のサイズや化学的性質に応じて、その構造を変化させながら分子を取り込む「柔軟性」を有することが知られている。ゼオライトや活性炭などの既存の多孔性材料では見られない MOF ならではの特性である。最近、柔軟性を活用した、アルゴンと酸素を分離できる MOF の開発に成功した。アルゴンと酸素は、沸点が 87.3 および 90.2 K、動的分子径が 0.340 および 0.346 nm と極めて類似しており、一般的な多孔性材料への吸着特性はほとんど同じである。一方で、我々が開発した MOF は、酸素を吸着しやすい反面アルゴンは吸着しにくい性質を持っており、実際に酸素・アルゴン 1:1 の割合の混合ガスから、4:1 の割合で酸素を多く吸着できることを明らかにした。物理吸着のみで、これほどまで高い酸素/アルゴン吸着選択性を示す多孔性材料はこれまで報告されていない。一方で、この MOF が酸素を多く吸着できメカニズムは分かっていない。一つ考えられるのは、構造柔軟性により、この MOF が酸素を吸着しやすい細孔サイズを持つ構造へと自発的に変化しているというものである。

本研究では、ガス雰囲気下粉末 X 線回折実験により、酸素およびアルゴン吸着状態における MOF 構造の違いを観察することで、酸素アルゴン分離のメカニズムの解明を目的とした。

2. 実験内容

X 線回折用キャピラリーに乾燥させた MOF サンプル粉末を封入し、ガス雰囲気下測定アタッチメントに取り付け、キャピラリーを光路にセットした。キャピラリーをターボ分子ポンプで真空排気しながら窒素吹付装置を用いて 120 °C まで加熱し、X 線回折像をモニタリングしながらサンプルの乾燥状態を確認した。サンプルの乾燥が完了したらキャピラリーに酸素またはアルゴンを 1 気圧導入した。室温から -140 °C までキャピラリーを冷却し、各温度で X 線回折測定を行った。

3. 結果および考察

MOF の酸素およびアルゴン 1 気圧下での温度可変粉末 X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれのガス化においても、粉末 X 線回折パターンは室温から 180 K までは概ね変化が無く、180 K から 160 K において、ピークのシフトが確認された。酸素下とアルゴン下のパターンを比較すると、6°付近の 002 とと思われるピークが、酸素下の方がやや低角側に出現していることが分かった。これは、酸素吸着下の方が骨格が膨らんでいることを示唆しており、MOF 骨格が酸素とアルゴンの微小な分子サイズの違いに合わせて、骨格を微調節させ、それが酸素とアルゴンの吸着特性の差に表れていることが示唆された。

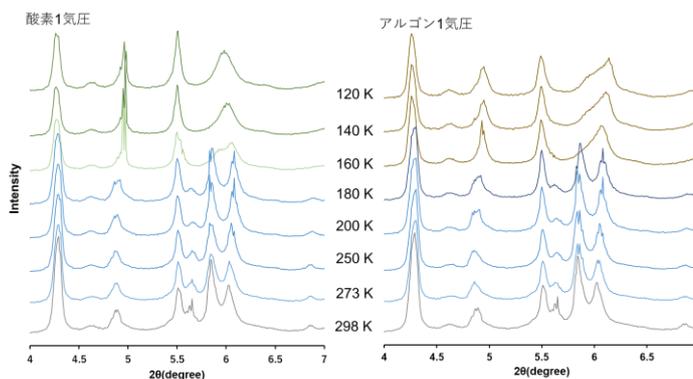


Fig. 1 ガス雰囲気下 X 線回折パターン