



放射光 X 線回折測定による構造柔軟性ナノポーラス金属錯体の分子吸着メカニズムの解明

堀 彰宏
名古屋大学

キーワード：ナノポーラス金属錯体(MOF), ガス吸着下 PXRD 測定

1. 背景と研究目的

ナノポーラス金属錯体(Nanoporous Metal Complexes; NPC)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]。NPC は他の多孔性材料とは異なり、気体吸着の際に吸着分子に応答して構造を変化させる、構造柔軟性を有するものが数多く存在する。構造柔軟性を有する NPC は吸着過程において、ゲートオープン型吸着とよばれる、ある圧力で急激に吸着量が増大する特異的な吸着挙動を示す。このゲートオープン型吸着は、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、NPC の構造柔軟性を制御することは、高効率な分離材料開発において重要である。申請者のグループでは、これまでに微小な置換基により骨格構造に摂動を与えることで、NPC の柔軟性制御を達成したことを報告している^[2]。しかしながら、吸着の際に骨格構造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 PXRD 測定を行い、各圧力毎のピーク変化を観察することによって、ゲートオープン吸着の吸着メカニズムの解明を目指す。

2. 実験内容

まず合成直後の試料の PXRD 測定を行った。次にヒーターによって温度を上昇させて、試料の脱溶媒を行った。その後、試料温度を気体の沸点まで下げた後に、気体を 10 kPa ずつ試料に導入しながら *in situ* PXRD 測定を行い、PXRD パターンの変化を観察した。さらに各データは Rietveld 解析によって、各圧力状態における構造の特定を行い、ゲートオープン型吸着の吸着メカニズムについて考察を行った。

3. 結果および考察

今回測定により得られた PXRD パターンを右記の Fig. 1 に示す。合成直後と脱溶媒後の PXRD は大きく異なっており、構造解析の結果、溶媒が細孔内から抜けることによって、骨格構造が大きく傾くことが明らかとなった。またガスを導入した直後から、PXRD パターンのシフトが起こり、ゲートオープン圧付近においては、構造変化に由来する急激なパターン変化が生じた。それらの骨格構造は、混相状態になっていたが、気体が細孔内に完全に充填される 100 kPa 付近において、PXRD パターンが単層のパターンへと変化していることが明らかとなった。このことから、ゲートオープン吸着においては、その圧力前後において、急激な骨格構造の変化を伴って生じていることが明らかとなった。今後は、これらの PXRD パターンを Rietveld 解析等により構造解析を行い、ゲートオープン吸着下での構造の詳細を明らかとしていく。

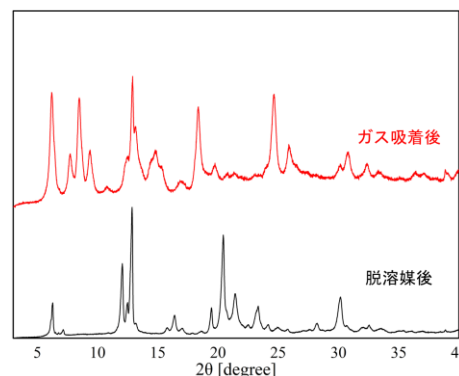


Fig.1 吸着前後の PXRD 結果

4. 参考文献

1. R. Matsuda *et al.*, *Nature Commun.*, **2017**, 8, 100.
2. R. Matsuda *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, 137, 15825.