

多孔性配位高分子が示す吸着誘起構造転移現象の温度依存性のモデル化

(京大院工) ○沼口遼平・山本愛・杉山隼人・田中秀樹・渡邊哲・福島知宏・土方優・堀毛悟史・北川進・宮原稔

柔軟な構造を持つ多孔性配位高分子(PCP)は、あるしきい圧を境に構造を転移させ、これに伴い気体分子を急激に包摂するゲート吸着現象を示すことが知られている。この PCP はガス貯蔵や分離材料としての応用が期待されているが、吸着挙動の予測が困難であることが課題となっている。ゲート吸着等温線の温度依存性については、吸着ポテンシャル理論による特性曲線によって整理可能であることが山崎らにより報告されており^[1]、我々はこの実験事実を説明づけるモデル式の導出を行うことで、吸着挙動の予測モデル構築を目指してきた。本研究では、櫛形シートが積層した構造を持つ CPL-p1 へのアルゴン吸着シミュレーション結果を理想実験系として用い、予測モデルの妥当性の検証を行った。

モデル検証に用いた吸着等温線を Fig. 1 に示す。二度の PCP 構造転移に対応し、二段のステップが生じている。このうち一段目のゲート吸着圧の予測モデルは次式で表される。

$$\mu_{\text{sat}} - \mu = -u_{\text{sf}} - \frac{\Delta F_{\text{host}}}{N} \quad (1)$$

μ_{sat} , μ はバルク飽和液体およびゲート吸着圧におけるバルク気相の化学ポテンシャル, u_{sf} は PCP-流体間相互作用, ΔF_{host} は構造変形に伴う PCP のヘルムホルツエネルギー変化, N は吸着量である。(1)式左辺(= A_{gate})は、吸着分子の状態がバルク飽和液体に等しいと仮定した場合の、気相分子を液体状態へと圧縮する仕事を表しており、吸着等温線の圧力 P を吸着ポテンシャル $A = RT \ln P_{\text{sat}} / P$ (R : 気体定数, T : 温度, P_{sat} : 飽和蒸気圧)で換算することで求められる。また、(1)式右辺(= A_{theory})はシミュレーション結果から独立に計算可能である。両者の値を比較したところ、8 kJ/mol もの差異を示した。これは、吸着分子の状態をバルク飽和液体に近似したことと起因すると考えられる。そこで、吸着分子とバルク飽和液体の流体間相互作用 $u_{\text{ads}}^{\text{ff}}$, $u_{\text{sat}}^{\text{ff}}$ 及びエントロピー S_{ads} , S_{sat} を計算し、(2)式のように吸着ポテンシャル A の補正を行った。

$$A_{\text{rev}} = A - (u_{\text{sat}}^{\text{ff}} - u_{\text{ads}}^{\text{ff}}) + T(S_{\text{sat}} - S_{\text{ads}}) \quad (2)$$

得られた結果を Fig. 2 に示す。 A_{theory} と補正後の A_{gate} はよい一致を示しており、補正を加えた予測モデルの妥当性を確認することができた。ここで上述の補正項のうちエントロピー項は、 $S_{\text{sat}} \approx 90 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, $S_{\text{ads}} \approx 45 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ であり、大きな近似誤差をもたらすことが分かった。今後は種々の PCP や吸着分子に対する S_{ads} の値を調査し、予測モデルの補正手法を確立する予定である。

[1] T. Yamazaki *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* **362**, 463 (2011).

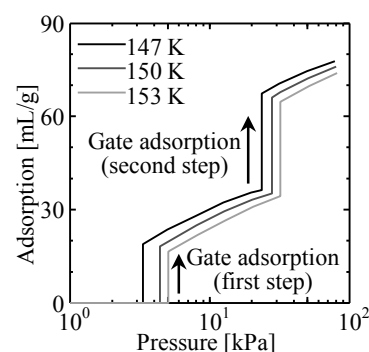


Fig. 1 Argon adsorption isotherms

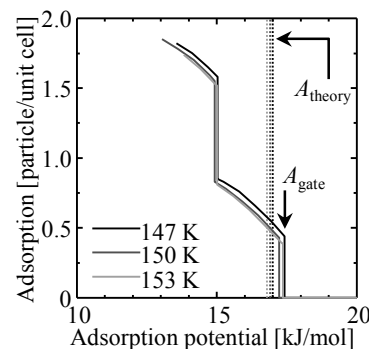


Fig. 2 Characteristic curve and prediction result

Modeling temperature dependence of adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

R. NUMAGUCHI, A. YAMAMOTO, H. SUGIYAMA, H. TANAKA, S. WATANABE, T. FUKUSHIMA, Y. HIJIKATA, S. HORIKE, S. KITAGAWA, AND M. T. MIYAHARA (Kyoto Univ., miyahara@cheme.kyoto-u.ac.jp)

We propose a prediction model of adsorption-induced structural transition behavior (gate phenomenon) of porous coordination polymers (PCPs) based on the potential theory of adsorption, and test it by using a molecular simulation of argon adsorption on a PCP with interdigitated framework, CPL-p1, as an ideal experimental system. We show that work required to compress a fluid to an adsorbed state in the PCP, A_{gate} , can be calculated according to the potential theory with corrections for difference of fluid-fluid interaction and entropy between the adsorbed state and a bulk liquid state, and then that A_{gate} is equal to the sum of solid-fluid interaction of adsorbate and the Helmholtz free energy change of the PCP at the adsorption-induced structural transition.