

構造柔軟性 MOF の二段階 CO₂ 吸収

(千葉大院理¹・東京農工大²・新日鐵住金³・信州大⁴)

○市川真奈美¹・近藤篤²・上代洋³・野口浩志¹・大場友則¹・金子克美⁴・加納博文¹

【緒言】

Metal-Organic Frameworks (MOFs)はナノスケールの細孔を持つ配位高分子である。MOFは、細孔の形や大きさを自由に制御することができるため、触媒や気体の分離・貯蔵などへの応用が期待されている。特に柔軟な層状構造を持つ Elastic Layer-structured MOFs (ELMs)は、気体吸収において気体分子の濃度や圧力、温度によって層間隔が拡張し、急激な吸脱着が起こるというゲート現象を示す^[1-3]。これまでの ELM の研究から、N₂や CO₂、CH₄等の気体に対して、層構造の拡張/収縮に伴うゲート現象を示すことが明らかになっている。その中でも本研究では CO₂ 吸収に着目し、二段階のゲート現象が新たに観察されたので、それに伴う構造の変化を検討した。

【実験】

試料として ELM-11 ([Cu(bpy)₂(BF₄)₂](bpy = 4,4'-bipyridine))を用いた。真空加熱前処理(373 K, <10⁻⁵ Torr, >2 h)後、195, 273 K における CO₂ 吸収等温線を測定した。また、195 K で CO₂ を吸収させた試料に対しシンクロトロン X 線回折 (XRD) 測定 (SPRING-8, λ = 1.001 nm, 積算時間 20 min) を行い、吸着前、ゲート現象一段階目、二段階目の各段階での構造を検討した。

【結果・考察】

CO₂ 吸収等温線から、195 K においては相対圧 P/P₀=0.003 で、273 K においては P/P₀=0.01 で一段階目のゲート現象が見られた。そしてどちらの温度においても、P/P₀=0.3 で二段階目のゲート現象が新たに観察された。Fig.1 は、195 K におけるゲート現象前、一段階後 (P/P₀=0.01)、二段階後 (P/P₀=0.7) の各段階についてのシンクロトロン XRD 測定の結果である。273 K におけるゲート現象前と、一段階吸収後の構造についてはすでに明らかにされている^[3,4]が、今回ユニットセルの取り方をゲート現象前のものに統一し、195 K における XRD データに対して指数付けを行った。その結果、一段階目のゲート現象の前後で層間距離が 0.444 nm から 0.569 nm と 28% 広がった。そして、面内方向への変化があまりないと仮定し二段階目についても同様に指数付けを行ったところ、層間距離が 0.693 nm まで広がることを確認できた。このとき、ゲート現象前からの層間距離の増加率は 56% であり、これはちょうど一段階後の 2 倍である。二段階目の吸着増加量が一段階目とほぼ同じであることから、一段階目とほぼ同様の機構でさらに層間を拡張させて二段階目のゲート現象が起こると考えられる。

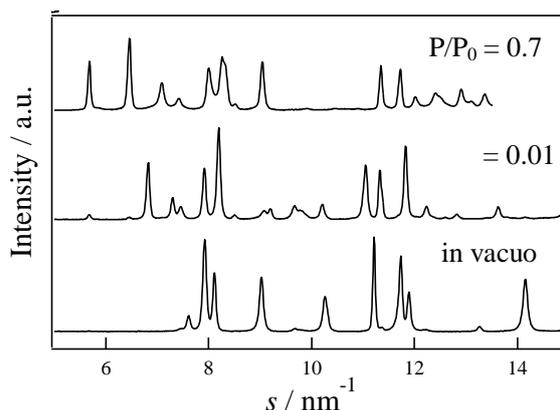


Fig.1 X-ray diffraction patterns of ELM-11 at 195 K

[1] D. Li et al., *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 335, 50.

[2] H. Kanoh et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 334, 1.

[3] H. Kajiro et al., *Int. J. Mol. Sci.*, **2010**, 11, 3803.

[4] A. Kondo et al., *Nano Lett.* **2006**, 6, 2581.

Double-step CO₂ absorption of Elastic Layer-structured MOFs

M. ICHIKAWA,¹ A. KONDO,² H. KAJIRO,³ H. NOGUCHI,¹ T. OHBA,¹ K. KANEKO,⁴ H. KANO¹

(Chiba Univ.,¹ Tokyo Univ. Agric. & Tech.,² Nippon Steel & Sumitomo Metal Corp.,³ Shinshu Univ.,⁴ kanoh@faculty.chiba-u.jp)

Elastic layer-structured metal organic frameworks (ELMs) have a flexible two-dimensional structure. [Cu(bpy)₂(BF₄)₂]_n (ELM-11) shows double-step CO₂ gate absorption/desorption isotherms accompanied with expansion/shrinkage of the layers at 195 K and 273 K. The synchrotron XRD measurement at 195 K indicated that the interlayer spacing increased by 28% at the first-step gate absorption. After the second-step gate absorption, the basal spacing increased by 56%. Since the absorbed amount at the second step is also twice, the gate opening at the second step should occur based on a similar mechanism.