

Title	多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移
Author(s)	田中, 秀樹
Citation	京都大学化学研究所スーパーコンピュータシステム研究成果報告書 (2016), 2015: 50-50
Issue Date	2016-03
URL	http://hdl.handle.net/2433/214366
Right	
Type	Article
Textversion	publisher

多孔性配位高分子の吸着誘起構造転移

Adsorption-induced structural transition of porous coordination polymer

京都大学大学院工学研究科化学工学専攻界面制御工学分野 田中 秀樹

多孔性配位錯体(MOF)の中には、フレームワーク構造の柔軟性ゆえに、あるガス圧において構造の膨潤を伴うステップ状の吸着挙動を示すものが存在する。この挙動はゲート吸着と呼ばれ、僅かな圧力変化によって大きな吸着量変化が得られること、また、構造の膨張が吸熱過程であるために、正味の吸着熱を低減することができると予想されることから、MOFはガスの分離・貯蔵プロセスのための新規吸着材料として期待されている。中でもレイヤー積層構造を有するELM-11 ($[\text{Cu}(4,4'\text{-bipyridine})_2(\text{BF}_4)_2]_n$)は、 CO_2 ガスに対して特異的な2段階のゲート吸着を生じ、 CO_2 の分離・貯蔵プロセスへの応用が期待される。この多段ゲート吸着挙動のメカニズムを明らかとするならば、ゲート吸着挙動の利点をより活かした新規MOF開発のための指針が得られるはずである。我々は現在までに、 CO_2 吸着等温線測定およびin situ 粉末X回折(XRD)測定(195 K)により、ELM-11が CO_2 圧力に応じて4つの結晶相[Fig. 1a: ELM-11 monomer unit (MU)あたり **A**: 0CO_2 , **B**: 2CO_2 , **C**: 3CO_2 , および **D**: 6CO_2 を吸着]を生じることを見出し、結晶**A**, **B**についてはその構造をすでに決定している。本研究では、さらに結晶**C**, **D**の構造を決定し、各構造モデルを用いた分子シミュレーションおよび自由エネルギー解析を行うことで、多段ゲート吸着挙動の理解を試みた。

温度 195 K, 200 K, 205 K における ELM-11 の CO_2 吸着等温線を BELSORP-max (MicrotracBEL) によって測定した。また、SPring-8 BL02B2 ビームラインにおいて、ELM-11 の CO_2 雰囲気下(195–205 K)における in situ XRD 測定を行い、XRD パターンの粉末 X 線構造解析法(Rietveld 解析)と分子シミュレーションを組み合わせた独自の手法により、結晶 **C** および **D** の構造を決定した。ELM-11 のフレームワークの相互作用ポテンシャルについては、原子部分電荷 $\{q_m\}$ (m : 原子種)を用いたクーロンポテンシャルと UFF 力場 ($\{\sigma_{\text{UFF}, m}\}, \{\epsilon_{\text{UFF}, m}\}$)に基づく Lennard-Jones (LJ) ポテンシャルの和で表されると仮定し、 $\{q_m\}$ は DFT 計算(GGA/PBE/DNP, DMol³)によって決定した。また、 CO_2 については Chen らによるポテンシャルモデルを用いた。

X 線構造解析によって、解析信頼度 R が 4 % 以下の精密な結晶 **C**, **D** の構造モデルを決定することに成功した。また、 CO_2 分子を除いた **D** のフレームワークが rigid であるような吸着材を想定した場合に生じるべき吸着熱(33.6 kJ/mol- CO_2)に対して、実際に生じる吸着熱は 25% も小さな値となっており、ELM-11 が CO_2 の分離・貯蔵プロセスにおいて極めて有効な特性を持つことが明らかとなった。

発表論文(謝辞なし)

[1] H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo and M. T. Miyahara, *J. Phys. Chem. C* **119**, 11533 (2015).

[2] S. Hiraide, H. Tanaka and M. T. Miyahara, *Dalton Trans.*, **45**, 4193-4202 (2016).