

## ELM-11 への C2 炭化水素の吸着とその特性解析

山崎 達也<sup>1</sup>・高橋 秀典<sup>2</sup>・菊池 尚子<sup>3</sup>

## Adsorption behaviors of C2 Hydrocarbons on ELM-11

Tatsuya YAMAZAKI, Hidenori TAKAHASHI, Naoko KIKUCHI

Department of Biological Sciences, Faculty of Science and Engineering, Ishinomaki Senshu University, Miyagi 986-8580, Japan

## Abstract

To elucidate the gate adsorption characteristics of ELM-11, one of the flexible MOFs, the adsorption properties of two C2 hydrocarbons were investigated. Although ethane and ethylene are similar molecules, their gate adsorption characteristics differ significantly: ethylene exhibits single-step gate adsorption, whereas ethane demonstrates two-step gate adsorption. This difference may be attributed to the  $\pi$ -electrons in ethylene. Regardless of the difference in gating steps, the adsorption and desorption isotherms for both adsorbates were found to correlate well with adsorption potential energy.

## 1. 緒言

金属有機構造体(metal-organic framework、以下 MOF)は、金属イオンとそれを連結する架橋性の有機配位子を組み合わせてできる、内部にナノ空間を持つ結晶性の有機無機複合高分子であり<sup>(1)</sup>、触媒材料や機能性吸着剤としての利用が期待されている。

ELM-11 は組成式  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$  で示される MOF であり、外力などによって細孔構造が変化する“スタックレイヤー型の柔軟性 MOF”である<sup>(2)</sup>。ELM-11 では  $\text{Cu}^{2+}$  のまわりを 4 つの 4,4'-ビピリジン(bpy)と 2 つの  $\text{BF}_4^-$  が配位しており(図 1(a))、bpy の 4' 側の配位座を介して他の  $\text{Cu}^{2+}$  イオンと連結することによって正方網目状の 2 次元シートを形成する(図 1(b))。4 つの

$\text{Cu}$  イオンがつくる網目は  $1.115 \times 1.115 \text{ nm}$  であり、隣接するシート間の距離(面間隔)は  $0.46 \text{ nm}$  といわれている<sup>(3)</sup>。

2 次元シートの網目内にはゲスト分子が入るだけの空間はあるが、2 次元シートが分子間力および  $\text{BF}_4^-$  が関与する水素結合によって千鳥状に積層するため、通常その空間は利用できない。

積層した 2 次元シート層が横にずれたり、層間距離が拡大することによって ELM-11 の細孔構造は変化するが、この変化は吸着質の圧力変化によっても生じ、吸着質圧力がある値に達するとあたかもゲートが開いたかのように吸着量が大きく変化する(ゲート効果あるいはゲート吸着)<sup>(3)</sup>。ゲート吸着は 1 段で起こることが多いが、ELM-11 -  $\text{CO}_2$  吸着系においては 2 段階でゲート吸着するなどの特異な挙動を示すことが報告されている<sup>(4)</sup>。ゲート効果を引き起こすドライビングフォースや構造変化の熱力学的解釈に対しては分子シミュレーションによる研究があるが<sup>(5-6)</sup>、実験化学的な情報が不足しており、構造変化を引き起こす条件や吸着相構造に関しても不明な点が多く残されている。

本研究では、ELM-11 のゲート吸着の熱力学

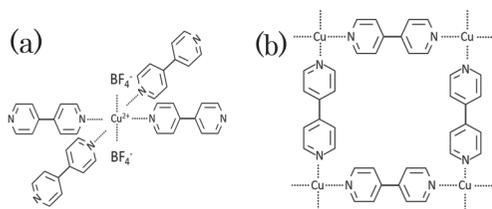


図 1 ELM-11 配位構造 (a) と架橋構造 (b)

<sup>1</sup>理工学部生物科学科

<sup>2</sup>理工学部食環境学科平成 30年度卒

<sup>3</sup>理工学部基礎理学科平成 15年度卒

データを集積し、これまで進めてきたゲート吸着に対する吸着工学的解析手法<sup>(7)</sup>を適用して、スタックレイヤー型の柔軟性 MOF におけるゲート吸着の特徴を明確にすることを目的としている。プローブ分子としてエタンとエチレンを選んだ。これらの吸着質は、同程度の分子サイズでありながら  $\pi$  電子数や対称性が異なる C2 炭化水素であり、これらの分子をプローブとすることにより、分子間力の違いや配位子であるピピリジンの  $\pi$  電子との相互作用の違いがゲート吸着に及ぼす影響を調査できる。

## 2. 実験

### 2.1 ELM-11

pre-ELM-11 ([Cu(bpy)(BF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>](bpy) 東京化成製) を 393 K で 3 h 真空排気することにより層間水を除去し、ELM-11 を得た。

### 2.2 吸着質

吸着質はどちらもジャパンファインプロダクツ(株)製であり、エタンの純度は 99.7% 以上、エチレンの純度は 99.9% 以上である。各吸着質の基本物性(標準沸点(bp)、蒸発熱( $\Delta_{vap}H$ )、臨界温度(T<sub>c</sub>)、分子分極率( $\alpha$ )、分子体積(V<sub>m</sub>)、分子サイズを表 1 に示す。なお、分子サイズはファンデルワールス半径(C=0.170 nm、H=0.120 nm)を利用して計算された<sup>(8,9)</sup>。

### 2.3 吸着 / 脱離実験

<吸着測定装置>

ヒステリシスを有する吸着系の測定に対応するため、当研究室で制作した定圧型吸着量測定装置を用いた。この吸着装置は、ターボ分子ポンプを含む真空排気系と温度制御ユニットを有し、高真空下での加熱排気による試料の前処理を可能としている。

<試料準備>

吸着量測定のため、粉末状の ELM-11 を加圧成型(73.8 MPa、1 分間)したが、ELM-11 をそのまま加圧すると結晶構造が破壊されるので、少量

のエタノールで試料を湿らせたのち軽く乾燥(353 K、2 h)し、ELM-11 細孔にエタノールが充填した状態で加圧成型した。

<試料前処理と測定>

前処理(393 K で 3 h 真空排気)した試料について、吸着温度を 192~241 K の範囲とし、5 Torr(0.7 kPa)~800 Torr(106 kPa)の範囲で低圧から吸着量を測定した。吸着および脱離平衡到達の確認には、吸着管に接続した圧力計の指示が 5 分間変化しなくなったこと根拠としたが、本吸着系では平衡到達にはきわめて多くの時間を要した(ゲート開放時やゲート閉鎖時などゲート効果を生じる局面では平衡到達までに 12 時間以上を要する場合もあった)。吸着等温線がプラトーを示し、吸着量が飽和に達したと見せたら、温度を維持したまま減圧し、800(106 kPa)~5 Torr(0.7 kPa)の範囲で脱離等温線を測定した。

## 3. 結果と考察

### 3.1 エタン吸着 / 脱離等温線

図 2(a)、(b)に各温度におけるエタンの吸着(a)および脱離等温線(b)を示す。吸着等温線をみると、低圧時には吸着量が小さく、温度ごとにある圧力に達するとあたかもゲートが開いたように急激に吸着量が増加することがわかる。192~218 K の吸着では、プラトー領域を経てさらに高い圧力で 2 段階目のゲート吸着が起こることが示された。このような 2 段階ゲート吸着は加納らの ELM-11 - CO<sub>2</sub> 吸着系でも認められている<sup>(4)</sup>。

脱離等温線においてもゲート効果が認められ、低温では 2 段階、高温では 1 段階のゲートが確認できる。ただし、脱離等温線の軌跡は同一温度の吸着等温線と一致しない。すなわち、「ゲート閉」の発現は「ゲート開」よりも全ての温度において低圧側で起こっている。これは、ゲート開の起こる条件とゲート閉が起こる条件が異なることを意味している。

吸着等温線はゲートが開いた後、圧力を高めても吸着量がほとんど増加しない領域(プラトー領域)をもつ。プラトー領域の吸着量をその段階でのみかけの飽和吸着量とみなすと、低温ほど飽和吸着量が多いことがわかる。この値が温度低下で増加する原因は、各温度での吸着相の密度が異なる

表 1 吸着質の基本物性値<sup>(9-12)</sup>

Adsorbate	bp K	$\Delta_{vap}H$ kJ/mol	Tc K	$\alpha$ 10 <sup>-25</sup> cm <sup>3</sup>	V <sub>m</sub> mL/mol	molecular size nm
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	185	15	305	44.7	55.1	0.47×0.45
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	169	14	283	42.3	48.6	0.48×0.43×0.34

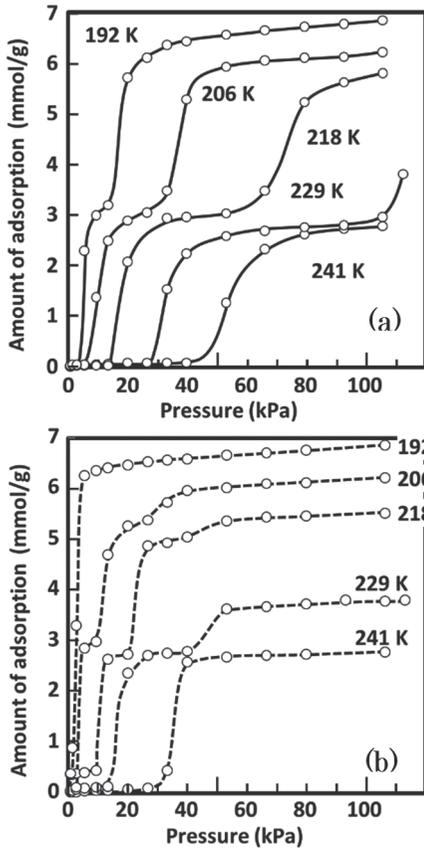


図2 エタンの吸着等温線 (a) および脱離等温線

るためと考えられるが、これは ELM-11 へのエタン吸着が Langmuir 型吸着のように有限のサイトに起こるといよりは、ある決まった空間に物理的に凝縮するような形で起こることを示唆している。

温度ごとに1段階および2段階のゲート開放後のみかけの飽和吸着容量を算出した(表2)。1段階目の飽和吸着量は2.57~3.19 mmol/g、2段階目ではそれらの約2倍となる5.52~6.45 mmol/gと見積もられた。物理吸着において吸着相密度が2倍になるほどの充填構造の変化が考えにくいこと、および加納らの ELM-11 への CO<sub>2</sub> の2段階ゲート吸着の研究において、吸着等温線の2段階変化に対応して ELM-11 の層間距離が変化するという報告<sup>(4)</sup>を考慮すれば、エタン吸着においても層間距離の変化が2段階ゲート吸着の原因と推測できる。

表2 エタンの飽和吸着量

Temp.	1 <sup>st</sup> gate open (mmol/g) (/Cu)	2 <sup>nd</sup> gate open (mmol/g) (/Cu)		
241 K	2.78	1.5		
229 K	2.57	1.4		
218 K	2.79	1.5	5.52	3.0
206 K	2.90	1.6	6.07	3.3
192 K	3.19	1.8	6.45	3.5

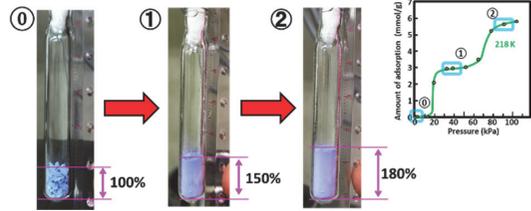


図3 218 Kにおけるエタン吸着実験時の吸着剤のみかけの体積変化；  
 ①：ゲート開放前、②：1段階目のゲート開放後、  
 ③：2段階目のゲート開放後

この点を確認するために、218 Kにおけるエタン吸着において、「ゲート開放前」、「1段階目のゲート開放後」、および「2段階目のゲート開放後」の条件における吸着管中の試料の様子を図3に示した。成形した粒子の隙間容積などを考慮していないあくまでみかけの体積増加ではあるが、1段階目のゲートが開いた後では、もとの体積の150%に増加していることがわかる。2段階目のゲートが開くと体積はさらに拡大し、もとの体積の約180%となった。このことから、ゲートの1段階の段階で層間は拡大し、2段階目では ELM-11 の層間距離がさらに拡大し、吸着容量が増加したものと判断できた。

### 3.2 吸着モデル

吸着モデルを構築するため、ELM-11の理論組成式(式量549.5)から1gのELM-11に含まれるCuの物質質量(1.82 mmol/g)を求め、飽和吸着量(mmol/g)をCu原子1個あたりの吸着量に換算した(表2)。1段階目のゲート開放時には1.4~1.8 mol/mol<sub>Cu</sub>となるが、1段階目の飽和が完結するまえに、2段階目のゲート開放が始まることを考慮すれば、実際の1段階目の飽和吸着量時には約2個のエタン分子が1ユニットに収まっていることになる。ELM-11の構造や細孔壁から受ける分散力相互作用を考慮すれば、2個のエタン分子は ELM-11 の1つの平方格子の内部に分子の一部

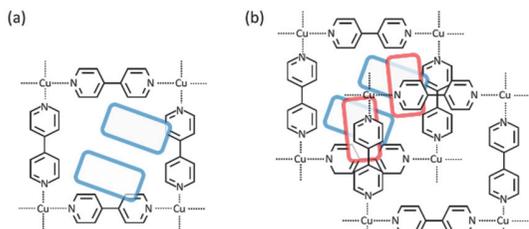


図4 2ndゲート解放前の吸着構造 (a)、2ndゲート開放後の吸着構造 (b)

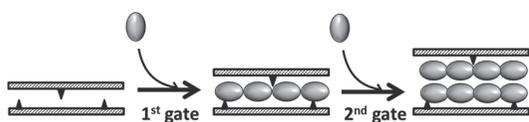


図5 エタンの吸着相構造

あるいは大半を入れる形で層間に存在すると思われる(図4(a))。ただし、飽和吸着量が温度に依存するという事実は、すべてのエタン分子が格子内に収まっているのではなく、細孔空間全体に分布するエタン分子の存在も否定できない。

2段目のゲート開放では吸着量は3.0~3.5 mol/mol<sub>Cu</sub>となる。ELM-11では、CuイオンはELM-11のシートの1つの正方形の骨組みの頂点を構成しているが、それが千鳥格子状にずれて存在しているので、正方形の格子に取り込まれた2つの分子の上に1~2個のエタン分子が積み上がる構造が形成されるものと考えられる(図4(b))。このことからエタンは、まずELM-11層間に侵入し単分子層吸着するが、高圧になると層間がさらに広がり2層吸着が起これらと考えられる(図5)。

エタンのC-C結合はσ結合であり、π電子を持たないので、1段目のゲート開ではエタン分子とELM-11の上下2面のシートとの分散力相互作用により単分子層吸着が起これるが、より高圧になると、エタン分子間の分散力相互作用により、2層目の吸着が層間に起これらと考えられる。

### 3.3 エチレン吸着/脱離等温線

図6(a)、(b)に各温度におけるエチレンの吸着等温線(a)と脱離等温線(b)を示す。エタンの場合と異なり、エチレン吸着/脱離等温線はどの温度域でもゲートが1段であった。ゲート効果の発現は低温ほど低圧で起これるが、脱離側におけるゲート閉の圧力はゲート開のそれと異なっており、等温線はここでもヒステリシスを示している。な

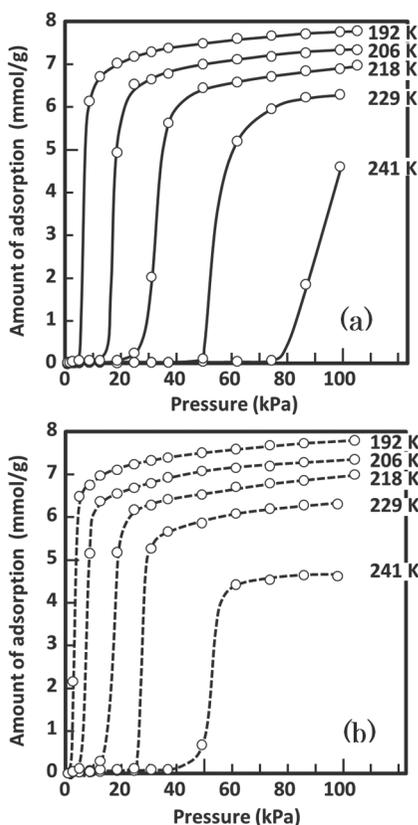


図6 ELM-11へのエチレンの吸着等温線(a)と脱離等温線(b)

お、241 Kでは100 kPaでもまだゲートは完全には開いていないと言える。

### 3.4 エチレン吸着容量と体積膨張率

等温線から算出した飽和吸着容量を表3に示す。飽和吸着量は大きく、エタンの2段目のゲート開放後の値に近い6.2~7.2 mmol/gになった。Cuイオン1個あたりの吸着量に相当する1ユニット当たりの吸着分子数は3.4~4.0個となっており、エタン吸着と同様に低温ほど多くなっている。

ELM-11の218 Kにおけるエチレン吸着時の見かけ体積は、ゲート開放後130%増加した(図7)。これはエチレンの吸着ではエタン吸着の2段目

Temp.	1 <sup>st</sup> gate open (mmol/g)	(/Cu)
241 K	4.63	2.5
229 K	6.25	3.4
218 K	6.46	3.5
206 K	7.02	3.9
192 K	7.20	4.0

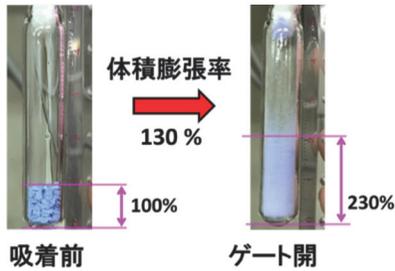


図7 218 Kにおけるエチレン吸着実験時の吸着剤の見かけの体積変化

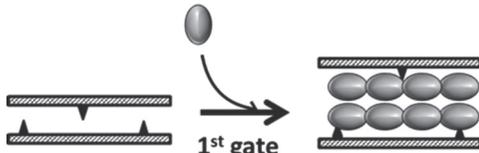


図8 エチレンの吸着相構造

に相当するゲートが1段が開いたことを意味しており、図8に示すように、単分子層吸着を経ることなく、いきなり多層吸着したと言える。エタン吸着時より体積膨張率がかなり大きい、飽和吸着量が大きく異なることから、エチレン吸着ではエタン吸着よりも隙間の多い吸着相構造をとっていることが示唆される。これは、エチレン分子間の相互作用がエタン分子間のそれと異なっているためかもしれない。

エタンとゲート段数が異なった原因として、エチレンが持つ $\pi$ 電子に基づく、吸着質間の $\pi-\pi$ 相互作用や、吸着質とピピリジン配位子との相互作用、あるいはエチレンとエタンの分子形状の違いが考えられるが、これらに関する考察は今後の研究に委ねたい。

## 4. 吸着ポテンシャルによるゲート効果の解析

### 4.1 吸着ポテンシャル理論

吸着ポテンシャル理論によれば、液体状態で吸着している分子の圧力をその気体の飽和蒸気圧 $p_0$ に等しいと仮定すると、吸着質圧力 $p$ の気相から吸着相へ1モルの吸着質を移動する仕事 $\varepsilon$ は(1)式によって与えられる<sup>(13)</sup>。

$$\varepsilon = RT \ln(p_0/p) \quad (1)$$

$\varepsilon$ は吸着ポテンシャル(adsorption potential)と呼ばれ、圧力 $p$ の気体が吸着する際のGibbs自由エネルギー変化に相当し、 $\varepsilon$ の値が大きいほど吸

着しづらい条件とすることができる。吸着量は温度と圧力をパラメータとして変化するが、吸着ポテンシャルは温度と圧力の両方含んだパラメータであり、吸着条件を1次元的に表す指標となる。なお、臨界温度より高い場合には理論上飽和蒸気圧( $p_0$ )を規定できないので、過去の報告に基づき、臨界温度以上の条件下では(2)式から推算した仮想的飽和蒸気圧を利用した<sup>(7,14)</sup>。

$$P_0 = P_{ci}(T/T_{ci})^2 \quad (2)$$

ここで $P_{ci}$ は吸着質( $i$ )の臨界圧力、 $T_{ci}$ は臨界温度である。

吸着相の密度は温度によって変化する。吸着ポテンシャル理論によれば、吸着量の絶対値よりも、吸着容積に対する吸着相の容積の割合(充填率)の方が重要な吸着因子になる。そこで吸着量を、吸着相密度( $d_s$ )を用いて吸着容積に変換した。ただし、任意の温度での吸着相密度を直接求めることはできないので、それと近い状態であると考えられる沸点時の吸着質液体の密度をもとにして、ある温度( $T$ )における吸着相密度( $d_s$ )を(3)式から推算した。これは吸着された吸着質が液体と気体の中間のような状態であるとの考えに基づいている。

$$d_s = d_b \exp\{a_e(T - T_b)\} \quad (3)$$

ここで $d_b$ は標準沸点( $T_b$ )における吸着質液体の密度、 $a_e$ は膨張定数であり、ここでは既報に基づいてすべての気体に対して近似的に $2.5 \times 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ とおいた<sup>(7,13)</sup>。

吸着系が吸着ポテンシャル理論に従う吸着をするならば、操作変数を吸着ポテンシャルとし、吸着量を、吸着相密度を使って吸着質体積に換算して吸着および脱離等温線を整理すると、すべての温度の吸着等温線および脱離等温線がそれぞれ1本の曲線に収束する。この曲線を特性曲線という。この特性曲線は吸着系によって異なる位置に描かれるが、その位置は第一義的に吸着質-吸着剤相互作用の大きさに依存する。そのため特性曲線を解析すると吸着相互作用に関する情報が得られることになる。柔軟性のあるMOFについても、たとえばCPL-p1においては多くの無機ガスおよび低級炭化水素ガスの吸着等温線が吸着ポテンシャルによって解析可能であったが<sup>(7)</sup>、スタッ

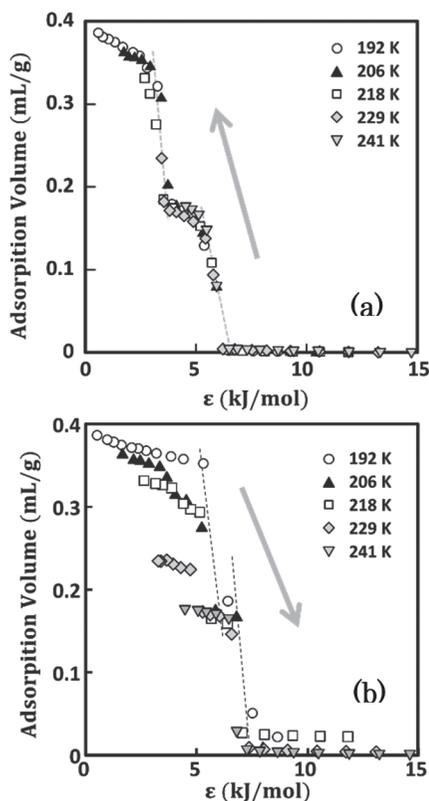


図9 吸着ポテンシャルで整理したエタン吸着等温線 (a) および脱離等温線 (b)

クレイヤー構造の ELM-11 に関しても吸着ポテンシャルによる整理が可能であるのか、特異な相互作用を示す可能性がある  $\pi$  電子系についても整理が可能か確かめてみた。

#### 4.2 エタンの特性曲線

図9(a),(b)はエタンの吸着/脱離等温線における温度および圧力を吸着ポテンシャルに、吸着量を吸着相体積に換算して書き直したものである。整理された吸着等温線(a)は、多少のばらつきはあるが1本の特性曲線で表すことができた。またこの特性曲線には2つのゲート効果が2つの急勾配の壁(図中点線)で表現されており、2段階のゲート吸着も吸着ポテンシャルによる整理が可能であることが示された。

一方、脱離等温線は大きくばらついており、1つの特性曲線で表現するには無理があるように見える。しかし、図をよく見ると、特性曲線から大きく逸脱しているのは高温・高圧部のデータお

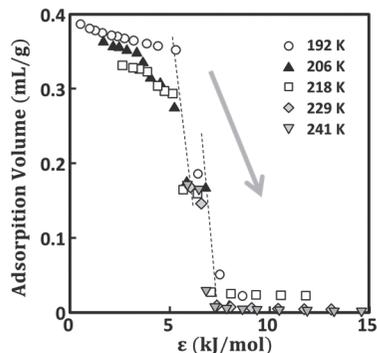


図10 高温高圧を省いたエタン脱離等温線

よび 192 K の高圧部データのみであることがわかる。図の元になった等温線(図2(a),(b))をみると、高温域の2つは測定したもっとも高い圧力下でも2つめのゲートが完全に開いていないことがわかる。これが特性曲線のばらつきの原因である可能性がある。

そこで、229 K と 241 K のデータ点のうち 30 kPa 以上の高圧部を除去して図を書き改めた(図10)。この図におけるプロット点はかなり収束していることがわかる。このことから、完全にゲートが開いた後の脱離等温線であれば吸着等温線と同様に吸着ポテンシャルによって整理できると言える。また、2段目のゲート(2<sup>nd</sup>ゲート)がたとえ完全に開いていなくても、脱離時に認められる1<sup>st</sup>ゲート発現位置は他の温度の結果と一致している。以上のことから、ELM-11のエタンの2段階ゲート吸着においても、吸着および脱離等温線ともそれぞれ1つの特性曲線で表され、2段階のゲート効果発現条件が吸着ポテンシャルにそれぞれ支配されることが明らかになった。なお、飽和吸着容量は各温度でほぼ一致し、約 0.4 mL/g に達している。

#### 4.3 エチレンの特性曲線

エチレン吸着系についても、エタンと同様に吸着ポテンシャルと吸着相容積の関係に整理してみた(図11(a),(b))。本吸着系ではゲートが1段階だったことから、特性曲線の形態はエタンとは大きく異なっているが、吸着等温線および脱離等温線ともに吸着ポテンシャルによってよく整理されている。脱離等温線にみられるわずかなズレは、エタン吸着同様ゲートが完全に開放していない状

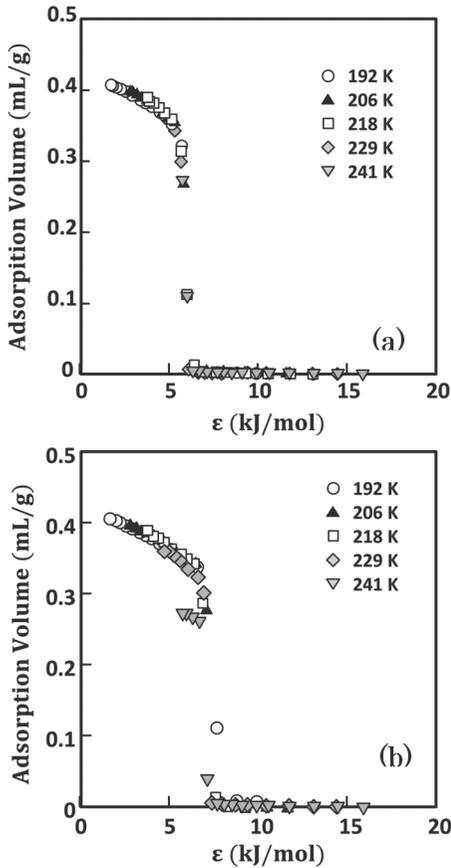


図 11 吸着ポテンシャルで整理したエチレン吸着特性曲線 (a) および脱離特性曲線 (b)

態で脱離操作に入ったためと考えられる。

吸着 / 脱離等温線のグラフでは、ゲート開およびゲート閉時の圧力は吸着温度によってどちらも大きく変動しているが、吸着ポテンシャルで整理するとゲート開およびゲート閉ではほぼ一致した値になり、ここでも吸着ポテンシャルによってゲート効果発現条件が表現できることがわかった。

ゲート吸着の挙動は異なるが、飽和吸着容積の値はエチレン吸着系でも約 0.4 mL/g であることから、吸着したエチレンはエタン吸着の場合と同じ細孔空間を占めている可能性が高い。

#### 4.4 ゲート効果発現時の吸着ポテンシャル

各温度での吸着等温線および脱離等温線からゲート効果を発現する圧力を読み取り、それらの値からゲート効果発現時の吸着ポテンシャルを算出した。

表 4 ゲート開閉時の吸着ポテンシャルエネルギー

Adsorbate		$\epsilon_{open}$ (J/mol)	$\epsilon_{close}$ (J/mol)
$C_2H_6$	1st	5795 ± 72	6958 ± 252
	2nd	3569 ± 219	5596 ± 228
$C_2H_4$		5949 ± 82	7126 ± 208

各吸着質のゲート効果発現時の吸着ポテンシャルを表 4 に示す。エタンの 1 段階目のゲート (1<sup>st</sup> ゲート) 開時の吸着ポテンシャルとエチレンのゲート開時の吸着ポテンシャルがほぼ同じ値を示している。このことから 2 つの吸着質ではゲートを開けるのに必要な吸着質-吸着剤間の相互作用力が同程度であることが示唆される。ただしエチレン吸着では 1 段階目のゲート効果発現で多層吸着に相当する分子が細孔内に導入されていることから、吸着質-吸着剤相互作用以外の効果、たとえば吸着分子間の相互作用力の違いが吸着特性に影響を与えている可能性がある。その原因の 1 つにはエチレン分子の  $\pi$  電子の存在がある。 $\pi$ - $\pi$  相互作用は静電相互作用であり、通常の無極性分子間で生じる分散力相互作用よりは大きく作用すると考えられる。またこの相互作用は平面状構造のエチレンではより効率よくスタッキングする力となると考えられることから、エチレンはエタンよりも細孔内で凝縮しやすくなった可能性がある。

この  $\pi$ - $\pi$  相互作用によるスタッキング力はエチレン分子同士だけではなく配位子 bpy の芳香環との間でも生じる。ELM-11 シートの正方格子を形成する bpy とエチレンのスタッキングがエチレンの特異な吸着をもたらしている可能性も否定できない。

#### 4.5 ゲート効果発現のドライビングフォース

ゲート効果発現には「吸着質-吸着剤間」および「吸着質間」の相互作用力、および「ゲート開閉に伴う吸着剤の安定性の変化」などが関わっている。吸着質-吸着剤間に働く相互作用のなかで分散力相互作用は無極性分子の吸着において特に重要である。分散力相互作用力 ( $E_{dis}$ ) は、(4) 式で表すことができる<sup>(14)</sup>。

$$E_{dis} = \frac{a_1 a_2}{R^6} \quad (4)$$

ここで、 $a_1$  および  $a_2$  は相互作用する 2 つの分子

の分子分極率、 $R$  は分子間の距離である。相互作用系の片方を吸着剤と考えると、吸着質-吸着剤間の分散力相互作用エネルギーは吸着質の分子分極率 ( $\alpha_1$ ) に比例して増加することになる。

そこで、吸着質の分子分極率とゲート効果発現時の吸着ポテンシャル ( $\varepsilon$ ) の関係をプロパンのデータ<sup>(15)</sup>とともに図 12 にプロットした。 $\pi$  電子を有さないプロパンおよびエタンの 1<sup>st</sup> ゲートの  $\varepsilon$  が、各分子の分子分極率と直線的に相関している。 $\pi$  電子もたない飽和炭化水素分子の吸着は主として吸着質-吸着剤間の分散力相互作用によるものであることから、この直線的な相関は、これらの吸着系におけるゲート効果発現には、吸着質-吸着剤間の分散力相互作用がドライビングフォースとなっていることを強く示唆している。ただし、エチレンとエタンについて比較してみると、分極率の小さいエチレンの方がゲート開およびゲート閉の吸着ポテンシャル値ともにやや大きくなっている。これは、ゲート効果発現に分散力相互作用以外の、たとえば  $\pi$  電子が関わる相互作用が存在することを示唆している。

エタンの 2<sup>nd</sup> ゲート効果発現の吸着ポテンシャルはかなり小さく、図 12 の相関線からは下方に大きく外れている。エチレン吸着では 1<sup>st</sup> ゲート開放後に多層吸着が生じていたことを考慮すると、ゲートを大きく広げる必要のあるエタン多層吸着のためにはより小さな吸着ポテンシャル条件(マクロ凝縮に近い条件)が必要であり、ELM-11 細孔内でのエタン分子間の相互作用がエチレンの

それに比べてかなり弱いことを示唆している。

## 5. 総括

本研究では、集積型金属錯体の 1 つである ELM-11 を機能性吸着材として利用するための基礎研究として、そのゲート吸着の特徴について検討した。

その目的を達成するため、 $\pi$  電子の有無や対称性の違いが吸着に及ぼす影響を調査した。本研究で得られた知見を以下にまとめる。

### 1) ELM-11 への C2 炭化水素の吸着特性

- ・エタンおよびエチレンの吸着では吸着 / 脱離等温線はヒステリシスを示す。
- ・エタン吸着は 2 段階のゲート吸着を示し、1<sup>st</sup> ゲート開放後には ELM-11 シート層間が拡張し、層間に単分子層吸着する。2<sup>nd</sup> ゲートでは層間はさらに拡張し、エタンは層間に多層吸着する。
- ・エチレンは測定されたどの温度領域でも 1 段階のゲート吸着を示し、層間の拡張に伴いいきなり多層吸着する。これは、エチレンの有する  $\pi$  電子やその構造的な特徴に由来するスタッキング力によるものと考えられる。

### 2) 吸着ポテンシャルによる解析

- ・エタンおよびエチレンのゲート吸着は温度によらず吸着ポテンシャルに支配される。
- ・ゲート開を引き起こすドライビングフォースは主として吸着質-吸着剤間の分散力相互作用であるが、エチレンの  $\pi$  電子による効果も少なからず存在する。

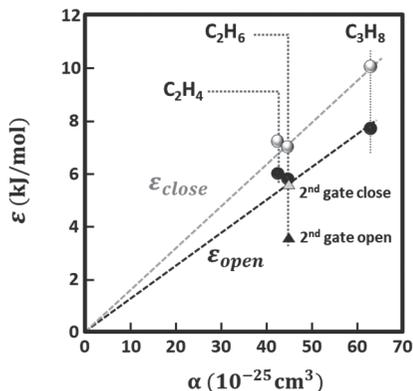


図 12 分子分極率とゲート効果発現時の吸着ポテンシャルの関係

## 謝辞

本研究の一部は、石巻専修大学研究助成によって行われたものである。

## 参考文献

- [1] 北川 進 “集積型金属錯体” 講談社 (2001).
- [2] D. Li and K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, 2001, 335(1-2), 50-56.
- [3] Atsushi Kondo, Hiroshi Noguchi, Shunsuke Ohnishi, Hiroshi Kajiro, Aya Tohdoh, Yoshiyuki Hattori, Wei-Chun Xu, Hideki Tanaka, Hirofumi Kanoh, and Katsumi Kaneko, *Nano Letters*,

- 2006, 6(11), 2581-2584.
- [4] 市川真奈美・近藤篤・上代洋・野口浩志・大場友則・金子克美・加納博文、第64回コロイドおよび界面化学討論会予稿集 1G01 (2013).
- [5] Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, and H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116 (6), 4157-4162.
- [6] H. Tanaka, S. Hiraide, A. Kondo, M. Miyahara, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(21), 11533-11543.
- [7] T. Yamazaki, Y. Takahashi, D. Yoshida, *J. Colloid and Interface Sci.*, 2011, 362(2), 463-469.
- [8] A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 441-451.
- [9] 化学便覧基礎編 改訂第5版 日本化学会編 (2004).
- [10] D. R. Lide, ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 82nd ed.", CRC (2001), pp.10-164-10-174.
- [11] D. R. Lide, ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 89nd ed.", CRC (2009).
- [12] 近藤精一、石川達雄、安部郁夫、“吸着の科学” p46、丸善 (1991).
- [13] S. Ozawa, S. Kusumi, and Y. Ogino, *J. Colloid and Interface Sci.*, 1976, 56, 83-91.
- [14] J. N. イスラエルアチヴィリ著 “分子と分子間力” 第3版 p.99, 朝倉書店 (2013).
- [15] 菊池尚子・山崎達也 第31回日本吸着学会研究発表会 (静岡) 2018.