



オープンメタルサイトをもつ MOF への 分子吸着プロセスの XAFS 計測

坂本 裕俊¹ 松井 公佑²

1 名古屋大学 物質科学国際研究センター 2 名古屋大学大学院 理学研究科

キーワード：多孔性金属錯体、XAFS、ガス吸着、その場測定

1. 背景と研究目的

多孔性金属錯体 (MOF) は適切な有機配位子と金属イオンから、希望するサイズ・性質をもつ規則性ナノ空間を構築でき、ゲスト分子の化学的性質やサイズに応じた吸着機能を発現させることができる。しかし、その特異的な吸着機能の発現メカニズム (細孔中の分子の吸着・拡散・反応過程など) の詳細は解明されていない。MOF 細孔内にゲスト分子が配位可能な金属イオン部位 (オープンメタルサイト) を露出させ、ここに分子を配位させることで XAFS スペクトルの変化を観測できれば、MOF 細孔中でのガス配位吸着過程を解明する重要な情報となる。そのための MOF-74Co として知られている MOF を用いた。MOF-74Co は合成時に骨格節部分のコバルトイオンに溶媒分子が配位しており、加熱真空引きを行うと、骨格構造を保ったまま溶媒が脱離し金属イオンの配位数が変化する。溶媒脱離後の金属イオンは 5 配位であり、CO や CO₂ ガス分子との相互作用が大きく、室温付近でのガス吸着が期待できる。それにとまない XAFS スペクトルに顕著な変化が現れると期待できる。

2. 実験内容

MOF-74Co の粉末試料を銅製サンプルホルダー (3mm φ) に充填し、雰囲気・温度制御可能なクライオスタット内のセルに設置した。クライオスタットセル内で MOF サンプルを真空排気しながら 400 K まで加熱して脱溶媒を行った後に、室温 300 K で MOF 乾燥時の XAFS 測定を行った。ここに CO₂ を 100 kPa を導入し 195 K まで冷却をしながら XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

試料 MOF-74Co は、合成直後の結晶性粉末試料をメタノール中、130 °C で加熱した後に真空中 150 °C で加熱処理したのち、室温空气中でサンプルホルダーに充填し、クライオスタットセル中に設置し、XANES スペクトル (Fig1 青) を取得した。真空下 400 K で加熱したのち 300 K での XANES スペクトル (赤) は、充填時よりもホワイトライン高さが減少していた。これは、空气中で、MOF-74Co のコバルトイオンに配位していた水分子が脱離したことと対応する。その後 195 K で、CO₂ を導入したが、その XANES スペクトル (緑) に顕著な変化は見られなかったため、水分子が脱離したサイトは CO₂ と明確な相互作用をしないことが示唆された。その後、室温下で空气中に晒すことで、XANES スペクトル (紫) のホワイトラインは充填時のものに戻る傾向が見られた。これは、空气中の水分を強い配位相互作用によって再吸着していることを示唆する。

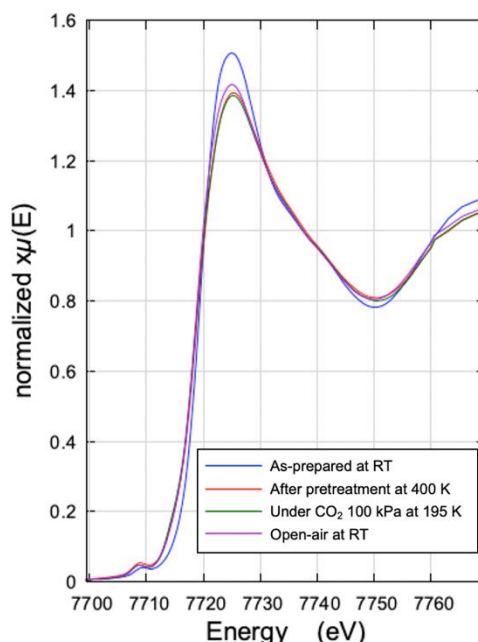


Fig. 1 MOF-74Co の各状態における XANES スペクトル (青: 室温空气中、赤: 400 K 加熱真空引き後、緑: 195 K で CO₂ 100 kPa 導入時、紫: 緑の状態から室温にして大気開放)