



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。それにともない XAFS スペクトルに顕著な変化が現れると期待できる。第 3 期の実験にて、真空加熱処理した MOF-74Co が空気中の水分子を強く吸着する傾向を見出したので、今回は試料の前処理状態の改善を行い、真空状態から水蒸気を直接導入した際の XAFS スペクトルの変化を捉えることを目的とした。

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 に加熱し、MOF 乾燥時の XAFS 測定を行った。室温にて、H₂O を飽和蒸気圧付近 3.27 kPa まで導入し XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

前回の実験結果から、充填前の試料処理条件を再検討し、MOF-74Co は、合成直後の結晶性粉末試料をメタノール中、200 °C で加熱した後に真空中 200 °C で加熱処理したものをを用いた。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。真空中 400 K で加熱時の XANES スペクトル (赤) は、ホワイトライン高さが顕著に減少していた。前回のものよりも十分にコバルトイオンの配位水を除去できたことを示唆する。その後、室温・真空状態から H₂O 飽和蒸気圧 3.27 kPa を導入すると、その XANES スペクトル (緑) は早急に変化し、ホワイトライン高さはサンプル充填時のものよりも高くなった。この状態は、MOF-74Co のコバルトイオンサイトが水分子で十分に飽和した状態であると考えられる。ここで得られた dry/wet の両極端の 2 状態は、中間状態のスペクトルの線形結合フィッティング解析のための基準となるスペクトルとして使う予定である。

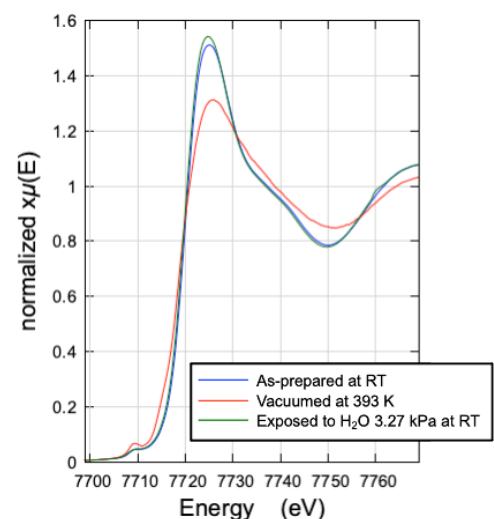


Fig. 1 MOF-74Co の各状態における XANES スペクトル (青: 室温空气中、赤: 400 K 加熱真空、緑: 室温で CO₂ 100 kPa 導入時、紫: 緑の状態から室温にして大気開放)