



# MOF 細孔中のオープンメタルサイトへの強い相互作用をともなう ゲスト分子吸着プロセスの XAFS 計測

AichiSR

坂本 裕俊<sup>1</sup>，山田 笑菜<sup>2</sup>

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、配位性分子との相互作用が大きく、それにともなう XAFS スペクトルに顕著な変化が現れると期待できる。第 5 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条件の違いによって、真空状態から水蒸気を段階的に導入した際の XAFS スペクトルの変化の圧力依存性を明らかにすることを目的とした。

## 2. 実験内容

MOF-74Co 試料は合成後メタノール中で 200℃の処理を行ったものを用いた。これら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、H<sub>2</sub>O を飽和蒸気圧付近まで段階的に導入し XAFS 測定を行った。

## 3. 結果および考察

試料に導入する水蒸気圧は、水の吸着等温線（Fig(a)）を参考にして、XAFS スペクトル測定中の平衡圧とした。これまで、Co への水の配位が大体完了すると考えていた低圧部分では、ほとんどホワイトライン強度は変化せず、高圧側で強度変化が著しくなることを確認した(d)。

プリエッジ領域(c)の吸収ピークは、配位数変化によって対称性が変化することで、禁制がとけると大きく現れることが知られているため、この導入蒸気圧依存性に注目してみると、ホワイトライン強度の変化と同様の傾向が見られた。このプリエッジピークの変化は 5 配位、6 配位をより正確に反映していると考えられるので、水の配位は飽和蒸気圧近くになるまで、完了していないと考えられる。

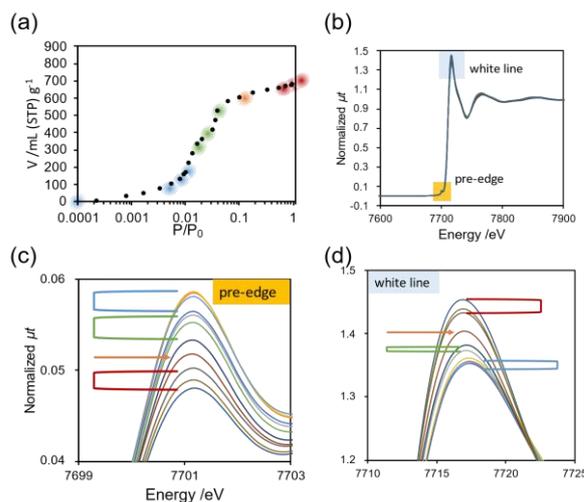


Fig (a) MOF-74 の 298 K における水の吸着等温線。(b) MOF-74 に段階的に水蒸気圧を加えたときの XAFS スペクトル。(c) プリエッジ領域の拡大図。(d) ホワイトライン領域の拡大図。μt の変化の範囲は吸着等温線上の色と対応。