



ナノ配位高分子の配位環境解析

金子 宗平, 犬飼 宗弘
徳島大学大学院社会産業理工学研究部

キーワード：多孔性配位高分子，ナノ粒子，構造解析

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) は、有機配位子と金属イオンから構成される無数の規則的な細孔、巨大な表面積、高い均一性を持つ次世代のポーラス材料である。粒径がナノサイズ (100 nm 以下) のナノ PCP は、従来の粒径 (100 nm ~ 100 μ m) の PCP と比べて、特有な欠陥構造や表面積増大などが確認されており、それら構造・表面を活かしたガス吸着量や触媒能の向上が報告されている。それら欠陥構造を含む局所構造解析は、複数の分光法を組み合わせることにより、ある程度理解されているが、未だその詳細は明らかになっていない。本研究の目的は最先端の固体 NMR (超高速 MAS NMR や DNP NMR など) によるナノ PCP 内部の金属クラスターと有機配位子の構造解析に、XAFS による配位環境の解析を加えることで、ナノ PCP の局所構造に関する新たな知見を得ることである。

2. 実験内容

本研究では、構造欠陥の報告があるナノ PCP として UiO-66 に注目して、構造解析に取り組んだ。UiO-66, $[\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_6\text{H}_4(\text{COO})_2)_6]_n$ は、 $\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ からなるクラスターと有機配位子であるテレフタル酸から組み上がる PCP である。ギ酸を添加することによって欠陥を意図的に生成するように合成^[1]し、粒径が異なる UiO-66 が得られた (以降、**1**, **n-1**, **n-2**)。ここで **1** はオープンによる水熱合成、**2** は加熱のためにマイクロ波を用いた合成、**n** はギ酸を添加した欠陥を持つナノ PCP を示す。それぞれの粒径は、SEM および TEM より、**1** は約 100 nm、**n-1**, **n-2** は約 20 nm であることを確認した。今回はこの 3 つのサンプルを用いて EXAFS 測定を行い、Zr 周辺の配位構造を調べた。

3. 結果および考察

EXAFS によって得られた **1**, **n-1**, **n-2** の動径分布関数 (RDF) を Fig. 1 に示す。1.6 Å と 3.1 Å にクラスター内の Zr-O と Zr-Zr に帰属することができるピークを確認した^[2]。 **1** と **n-1** を比較すると、**1** のスペクトルにおいて、3.1 Å のピーク強度の低下が確認できた。合成時に用いたギ酸や溶媒 (DMF) 等が Zr イオンに配位し、完全なクラスターの形成を妨げていると予想される。一方、加熱方法としてマイクロ波を用いた **n-2** において、欠陥を誘起すると示唆されているギ酸を添加したにも関わらず、ピーク強度の低下は確認できなかった。マイクロ波による均一、かつ短時間な加熱合成によって、均一に結晶化が進み、クラスター内部の欠陥が少なくなったと予想される。

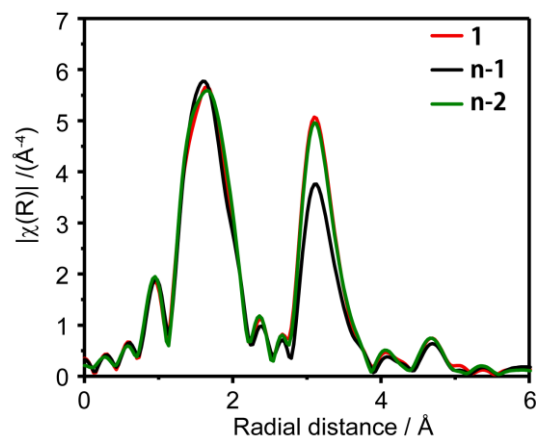


Fig. 1 RDFs from Zr K-edge EXAFS spectra.

4. 参考文献

1. W. Morris, et al., *ACS Appl. Mater. Inter.* 2017, **9**, 33413.
2. Zhi Su, et al., *Chem. Sci.* 2017, **8**, 8004.