



# オープンメタルサイトをもつMOFのXAFSスペクトルの蒸気導入圧および結晶形態依存性の解明

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。MOF-74Coは合成時に骨格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、それにとまらなうXAFSスペクトルに顕著な変化が現れることがわかってきた。

これまでの実験にて、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。本実験では対照実験として、非配位性のゲスト分子の導入によってMOF-74CoのXAFSスペクトルが変化しないことを確認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400K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および*n*-hexane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、飽和蒸気圧付近で、もとに戻ることを確認した。

*n*-hexaneの吸着等温線は、水とは異なりステップのない形状であった。これは、飽和蒸気圧付近（20 kPa）まで*n*-hexaneを導入しても、Dry状態からホワイトライン強度は変化せず、MOF-74-Coへの*n*-hexane吸着はCoイオンへの配位を伴わない吸着過程であることを明らかにした。

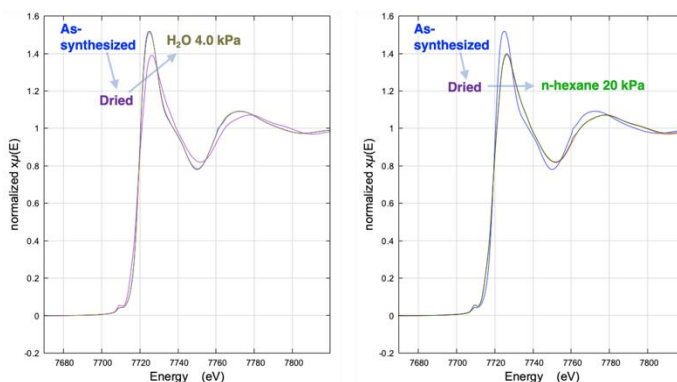


Fig MOF-74Coに(左)H<sub>2</sub>O、および(右)*n*-hexaneを導入したときのCo-K端XAFSスペクトルの変化。