



MOF-on-MOF 型複合多孔性材料の積層構造の解明

大竹 研一, Ming-Shui Yao
京都大学 高等研究院 iCeMS

キーワード：多孔性配位高分子, MOF-on-MOF, Chemiresistor

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子(MOF)は、金属と有機配位子が配位結合で連結した結晶性の多孔質材料であり、優れた設計性やそれに起因した多彩な機能性を有しており、近年盛んに研究がなされている。特に2種類のMOFを連結したMOF-on-MOF材料は、複数の機能性を併せ持った高機能材料を合成できる可能性があることから注目を集めている。これまでにMOF-on-MOF構造を合成するための様々な方法が提案されてきた。^[1-3]本実験では、2種類のMOFを連結した、MOF-on-MOF試料におけるMOFの配位構造について調べるために、金属イオン第一配位圏の情報をX線吸収法(XAFS)により明らかにすることを目指した。

2. 実験内容

Zn^{2+} と terephthalic acid で構成されるMOFである $[Zn_4O(bdc)_3]$ (MOF-5)の微結晶に、MOF-74と似た構造を持つ新規の混合金属型MOFであるNDI-MOF74-NiFeもしくはNDI-MOF74-CoFeを成長させた試料を合成した。試料中のFeの充填量が低いため、粉末試料をプラスチックバッグに充填し、蛍光法により測定を行った。

3. 結果および考察

今回得られたXAFS測定結果を図1に示す。Fe-K吸収端XANESスペクトルでは、Fe(II)に特有の ~ 7135 eVのピークが見られた(図1a)。またXAFSより得られた動径分布関数からは、Fe-O構造に対応する 1.5 Å付近にピークが観測された(図1bc)。NDI-MOF74-NiFeのXAFSについてWavelet変換を行ったところ^[4]、Fe-Oの単成分のスペクトルであることが確認できた。NDI-MOF74-NiFeとNDI-MOF74-CoFeを比較すると、XAFSピークはほぼ一致しており、これらに含まれるFeの配位構造が同じ構造をとっていることが示唆された。今後、様々なさらに構造解析をすすめ、構造と物性に関してより詳細な知見を得るつもりである。

4. 参考文献

1. M.Dincă, et al. Chem. Rev. 2020, 120, 8536.
2. M. Yao, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 14915–14919.
3. X. Feng, et al. Nat. Commun. 2020, 11, 1409.
4. H. Funke, J. Synchrotron. Rad. 2007, 14, 426-432.

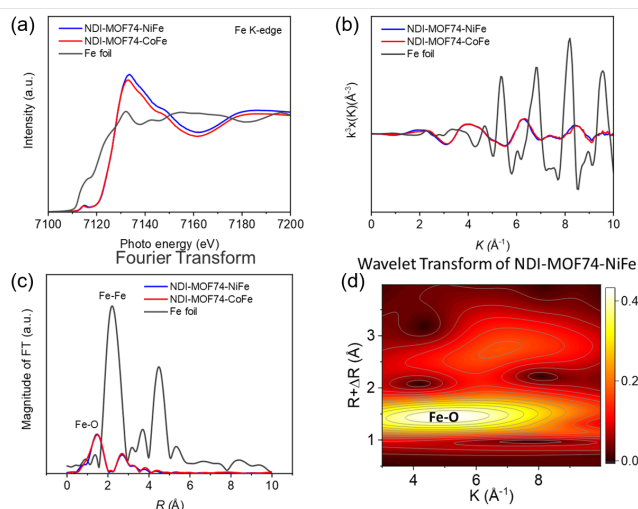


図1. NDI-MOF74-NiFe と NDI-MOF74-CoFe におけるXAFSスペクトル。比較として測定したFe foilは透過法にて測定した。(a)Fe-K端のXANESスペクトル(エネルギーに対するプロット)(b)EXAFSスペクトル(波数に対するプロット)(c)フーリエ変換後のEXAFSスペクトル(d)NDI-MOF74-NiFeのEXAFSスペクトルのWavelet変換