



複合型 MOF の吸着状態制御下での XAFS スペクトル計測

坂本 裕俊¹ 山田 笑菜², 五十嵐 羽奏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。本研究では、複合型 MOF の吸着状態制御下での XAFS 測定を行った。複合型 MOF は単一の粒子内に異なる複数の MOF 結晶を共存させたものであり、それぞれの MOF の特徴が組み合わさった機能をもつ結晶粒子が得られる。これまでの複合型 MOF の研究例で、ゲスト導入過程の直接可視化を行った例はほとんどなく、異なる結晶の界面で実際に起こる現象は明らかになっていない。本研究では、すでに合成した複合化 MOF、HKUST-1@MOF-5 のコア成分 HKUST-1 単体について、吸着状態を制御しながら XAFS 測定を行い、オープンメタルサイトとなる HKUST-1 内の銅イオンがどのような化学状態変化を起こすのかをとらえることを目的とした。

また、従来、吸着状態制御の実験は多大な時間を要し、ビームタイム中に測定できる試料数が限られていた。測定の迅速化を目指して、加熱・冷却ステージに気密性を保ちながらガス/蒸気導入できるシステムを新しく開発する。これをビームライン内に実装することで測定のスループットを向上させる。

2. 実験内容

HKUST-1 は、粉体結晶サンプルを、直径 3mm 程度のペレット状にカプトンテープの間に配し見込むことにより準備した。これらの粉末試料を Linkam 社製、真空対応加熱・冷却ステージ内のサンプルホルダーに貼り付け、カプトン膜を窓材とした、蓋で密閉した。試料部は、気密を保ちながら、外部の雰囲気制御ラインと接続されており、ここから、真空および溶媒蒸気の導入が可能である。Linkam ステージ内での温度と真空引きによる、HKUST-1 の Cu イオンからのエタノール脱配位挙動、および、飽和エタノール蒸気導入による、再配位挙動を繰り返しながら、Cu-K 端の XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

試料に導入するエタノール蒸気圧、ステージの真空設計の制約上、飽和蒸気圧の導入とした。Cu-K 端 XAFS スペクトルのシャープなホワイトライン強度がみられた(図中 1)。次にステージ内で試料を 150°C で加熱、および真空引きを行うと、このホワイトライン強度が順次低下した (2,3)。最後に、室温にてエタノールの飽和蒸気を導入すると、ホワイトライン高さが元に戻る方向に変化することを見出した。このことから、HKUST-1 の Cu イオンサイトへのエタノールの配位吸着/脱着と、ホワイトライン強度の変化が対応していることを見出した。

また、加熱・冷却ステージの使用により、吸脱着状態制御下での一連の XAFS 測定の回転速度が従来の 5~6 倍となり、効率的な測定の指針が得られた。

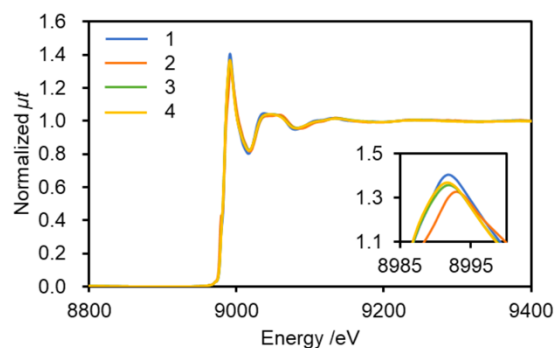


Fig. HKUST-1 の Cu-K 端 XAFS スペクトル。1,4: EtOH 飽和蒸気圧下。2,3: 真空加熱 (150 °C) 条件下