



同型構造・異種金属 MOF の 吸着状態制御下での XAFS スペクトル計測

坂本 裕俊¹, 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

申請者はこれまでに、当該ビームラインにて、MOF の吸着状態を制御しながら、XAFS スペクトルを取得できる計測システムを開発してきた。Co イオンからなる MOF-74-Co の水の吸着・脱離過程において XAFS スペクトルが顕著に変化することを見出し、単成分の MOF 粒子内へ吸着質がどのように取り込まれるか的一端を解明しつつある。

本申請研究においては、MOF-74-Co と同型骨格をもち、構成する金属イオンが異なる MOF の吸着状態制御下での XAFS 測定を行う。本課題においては、Mn, Cu, Zn を中心金属とする MOF-74 の水吸着状態を制御しながら XAFS 測定を行い、それぞれの MOF 成分がどのような化学状態変化を起こすのかを捉える。金属イオンの違いによる吸着分子との相互作用の違いを見出すことを目的とする。

2. 実験内容

合成後、洗浄・加熱真空引き等の前処理を施した MOF-74-M (M = Mn, Cu, Zn) の粉末を 1~3mm φ 程度のペレットに成形し、カプトンテープで挟む。これを雰囲気・温度制御可能なステージ(Linkam)に装着し、ガスハンドリングラインに接続した。調整した試料の XAFS 測定（透過法・イオンチャンバ）を室温大気中で行い、最適な XAFS スペクトルが得られる試料をスクリーニングした。その後、冷却・加熱ステージを用いて、MOF サンプルを真空排気しながら最高 473 K で加熱乾燥して脱溶媒を行った後に、室温まで冷却し、MOF 乾燥時の XAFS 測定を行う。その後、飽和水蒸気を導入した状態での XAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に MOF-74-Mn の各試料条件下での Mn-K 端 XAFS スペクトルを示す。合成直後のもの（ambient）から、加熱真空処理を行うとホワイトライン強度が著しく減少した。また、室温にて飽和水蒸気導入を行うと、ホワイトライン強度はもとに戻った。これらのスペクトルの EXAFS フィッティングを行うと、ホワイトライン強度の変化と、Mn の配位数の変化（5 ⇄ 6）によく対応していた。これは、MOF 骨格内の Mn がオープンメタルサイトとして、水の配位と脱離を行っていることに対応する。

MOF-74-Zn についても同様のホワイトライン変化と配位数変化が対応していた。しかし MOF-74-Cu では、それらの変化幅は他に比べて著しく小さかった。これは、Cu イオンのアキシシャル位の水配位がヤーンテラー効果によって弱まっていることを反映していることが原因と考えられる。このように、構成する金属イオンによって、スペクトルの形状変化の様子が異なることを見出した。

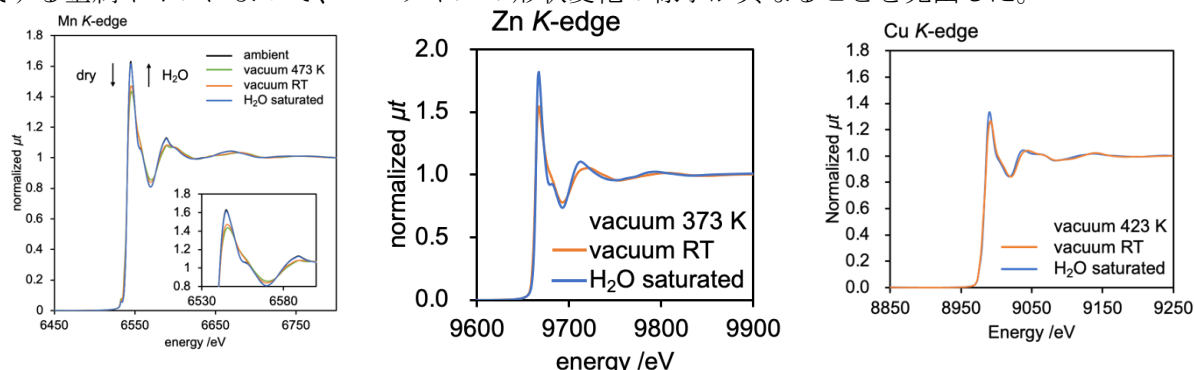


Fig.1 MOF-74-Mn, Zn, Cu の K 端 XAFS スペクトル