



欠陥導入した多孔性配位高分子の構造解明

大竹 研一, 坂本 裕俊
京都大学 高等研究院 iCeMS

キーワード : 多孔性配位高分子, 欠陥

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性材料であり、優れた設計性やそれに起因した多彩な機能性を有しているため、近年盛んに研究がなされている。最近我々は、構造中に欠陥を導入することによる MOF の物性制御の手法の開拓に取り組んできた。本研究では、MIL-101(Cr) ($[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{bdc})_3]_n$; bdc = 1,4-benzenedicarboxylate) と呼ばれる MOF を対象に、様々な合成手法による欠陥導入の影響について検証を行った。本課題では、金属イオン第一配位圏の情報を X 線吸収法(XAFS)を利用して、構造中に任意の割合で欠陥を導入した MOF の構造情報 (結晶性や配位環境など) について調べることを目的とした。

2. 実験内容

本研究では、温度条件や濃度、原料の金属塩の選択を変えた種々の合成手法を用いて 5 種類の MIL-101(Cr) の合成をおこなった(MIL-101 sample 1~5)。これらの MIL-101(Cr) は、実験室における PXRD 測定上では違いがほとんど見られないものの、窒素及び二酸化炭素吸着測定において異なる挙動が観測された。透過法で XAFS 測定を行うために、試料は窒化ボロンで希釈してペレット化した。

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。Cr-K 吸収端 XANES スペクトルでは、Cr(III) に特有の ~ 5990 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、Cr-O 構造に対応する 1.5 \AA 付近にピークが観測された (図 1c)。 2.9 \AA 付近に観測されたピークは、Cr-Cr や Cr-C、第二近接の Cr-O などの成分だと考えられる。合成法の違いによって、MIL-101 sample 1~5 でピークの形状がそれぞれ異なることから、Cr の局所的な環境に差異が生じていることを示唆された。

今後、様々なさらに構造解析をすすめる、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。

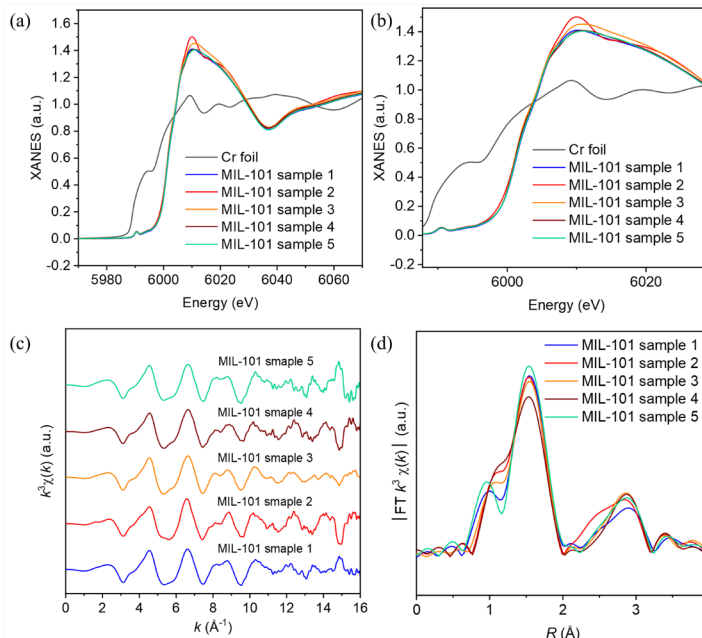


Fig.1 本実験で得られた X 線吸収測定の結果。(a) Cr K-端の XANES spectra. (b) (a) の拡大 (c) 測定試料の Cr-K 端の EXAFS スペクトル (d) 測定試料の Cr-K 端のフーリエ変換の結果