



欠陥導入した多孔性配位高分子の構造解明

大竹 研一¹, 坂本 裕俊¹¹京都大学 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。合成方法を変えた MIL-101(Cr)において、実験室における PXRD 測定では顕著な違いがみられないものの、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。BET 法によって見積もった比表面積は、2580 m^2/g (sample 1)、3380 m^2/g (sample 2)、2690 m^2/g (sample 3)、3250 m^2/g (sample 4)、2760 m^2/g (sample 5)であった。こうした挙動の違いについて検討するために、BL11S2(実験番号:202302080)における X 線吸収法(XAFS)の測定を行ったところ、合成方法の違いによる Cr-K 吸収端の XANES、動径分布関数に違いがみられた。本課題では、シンクロトロン光による高精度の粉末 X 線回折(PXRD)パターンを得ることによって、構造の違いについての知見を得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、添加剤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。本研究では、サンプル試料をガラスキャピラリ(borosilicate, $\phi=0.5\text{mm}$)に導入し、120°Cでの真空加熱処理により活性化して封じ、透過法で PXRD 測定を行った。波長は、0.8 Åを用いた。

3. 結果および考察

本研究で合成した 5 種類の MIL-101(Cr)のシンクロトロン光による PXRD パターンの測定結果の一部を図 1 に示す。PXRD パターンはどれも、MIL-101(Cr)の simulation pattern (Fd-3m, $a = 88.8689$)とよく一致していることが分かった。Sample 3 については、ピークが顕著にブロードであり、結晶性が低いことが示唆された。また、どれも乾燥状態で同条件での測定にもかかわらず、ピーク強度比が一致しておらず、欠陥導入に由来した微小な構造の違いがあることが示唆された。

今後さらに構造解析をすすめ、構造や欠陥と吸着特性に関してより詳細な知見を得るつもりである。

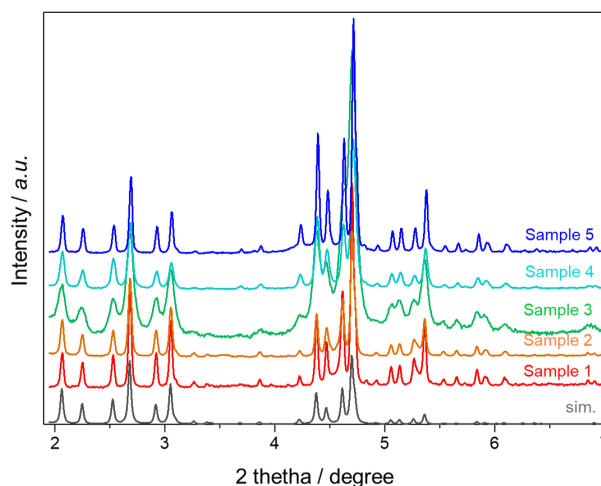


Fig.1 本実験で得られた PXRD パターンの結果. 400 ピーク($2\theta = 2.1^\circ$)を基準に回折強度について規格化して表示した。