



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)は優れた設計性や多彩な機能性から大きな注目を集める、多孔材料である。最近我々は、MOF の合成における環境負荷低減を目指すため、水を溶媒とする合成法の開拓に取り組んでいる。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) を主な対象とし、その結晶形成機構の解明に取り組んだ。MIL-101(Cr)を水を溶媒として合成するには、従来、高温や高压が必要であったが、最近我々はモジュレータを利用することによって反応温度や圧力を低減できることを見つけた。この機構を解明することを目的として、MIL-101(Cr)合成試料及び合成の初期過程で得られる試料の構造情報を調べるため、金属イオン第一配位圏の情報を X 線吸収測定で得た。

2. 実験内容

本研究では、MIL-101(Cr)の反応時間の異なる試料を調整した。透過法で XAFS 測定を行うために、試料は直径 3 mm の形状に固定して、セロハンテープで固定した。

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 1ab)。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 1cd)。 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。反応時間(0.5h, 1h, 3h, 6h, 12h, 24h)の違いによって、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。

今後さらに構造解析をすすめ、新規製法における反応時間と、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。

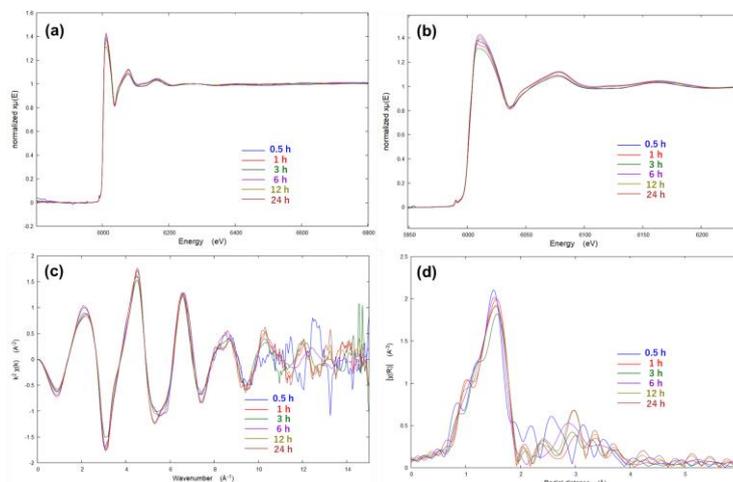


Fig.1 本実験で得られた X 線吸収測定の結果。(a) Cr K -端の XANES spectra. (b) (a)の拡大 (c) 測定試料の Cr- K 端の EXAFS スペクトル (d) 測定試料の Cr- K 端のフーリエ変換の結果