



欠陥導入した Ti 系多孔性配位高分子の局所構造解明

大竹 研一, Shuai Yang
京都大学 高等研究院 iCeMS

キーワード：多孔性配位高分子, 構造欠陥

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子(MOF)は、優れた構造設計性と機能性を併せ持つ多孔材料として注目されており、近年では構造欠陥の導入による物性制御も活発に研究されている。本研究では、MIL-125 と呼ばれる MOF 骨格中のリンカー欠損の形成を明らかにすることを目的に、X 線吸収微細構造 (EXAFS) 分光法を用いてチタン (Ti) ノード周辺の局所構造を解析した。リンカーの欠損は、配位数の低下や Ti-O 結合距離の変化、末端種の導入など、金属中心の配位環境に影響を及ぼす可能性がある。こうした配位欠陥の有無とその構造への影響を定量的に評価することで、MOF の機能発現機構の理解と材料設計への指針を得ることを目指した。

2. 実験内容

MIL-125 骨格中にリンカー欠損を意図的に導入するため、合成時に酢酸を配位修飾剤として添加した。酢酸濃度を変化させることで、酢酸と配位子 (テレフタル酸) との競合的な配位平衡を制御し、リンカー欠損を伴う欠陥部位の形成を促進した。得られた試料は直径約 10 mm の円形にテープで固定し、透過法により EXAFS 測定を行った。

3. 結果および考察

Ti の局所配位環境に対する欠陥導入の影響を EXAFS 測定により評価するため、無欠陥の MIL-125 (P-MIL-125) と、酢酸を用いて欠陥を導入した MIL-125 (D-MIL-125-AA3) の代表的なデータセットを比較解析した。

D-MIL-125-AA3 では P-MIL-125 に比べてピーク強度がわずかに低下しており、リンカー欠損による Ti^{4+} の局所構造変化が示唆された。

Ti K 端の $k^3\chi$ スペクトル (図 1a) からは、両試料で大まかな配位環境は類似しているものの、D-MIL-125-AA3 では振動振幅が明確に減少しており、これは Ti 原子の平均配位数の低下を反映していると考えられる。さらに、XANES 結果を補完する目的で、Fourier 変換 EXAFS スペクトルに対してカーブフィッティング解析を行った (図 1b) [1-3]。その結果、Ti-O1 および Ti-O2 の結合距離は、D-MIL-125-AA3 (1.83 Å / 2.04 Å) と P-MIL-125 (1.83 Å / 2.06 Å) でほぼ同等であったが、配位数には明確な差が見られた。具体的には、D-MIL-125-AA3 ではそれぞれ 2.4 および 2.2 であったのに対し、P-MIL-125 では 2.7 および 2.5 であり、リンカー欠損の導入が定量的に確認された。

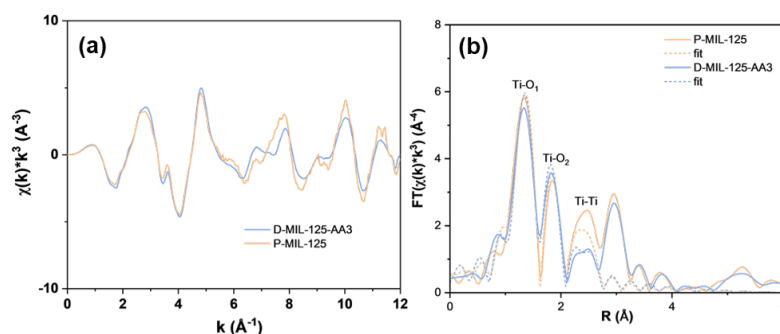


Fig.1 (a) Ti K-edge EXAFS of P-MIL-125 and D-MIL-125-AA3
(b) Fourier transformed EXAFS spectra of P-MIL-125 and D-MIL-125-AA3

4. 参考文献

1. Funke, H.; Scheinost, A. C.; Chukalina, M. Wavelet analysis of extended X-ray absorption fine structure data. *Physical Review* 2005, B 71, 094110.
2. B. Ravel and M. Newville, ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT, *Journal of Synchrotron Radiation* 2005, 12, 537–541.
3. Zabinsky, S. I.; Rehr, J. J.; Ankudinov, A.; Albers, R. C.; Eller, M. J. Multiple-Scattering Calculations of X-Ray-Absorption Spectra. *Phys. Rev. B* 1995, 52 (4), 2995–3009.