



硬 X 線 XAFS を用いた Cr^{2+} 系配位高分子ガラスの局所構造解析

堀毛 悟史

京都大学高等研究院 iCeMS

キーワード : Cr, ガラス, 配位高分子, 構造決定

1. 背景と研究目的

配位高分子 (Coordination Polymer, 以下 CP) は、金属イオンと架橋性有機配位子から自己集積的に組みあがる有機-無機ハイブリッド材料である。これまで、その高い構造設計性を活かして、ガス吸着・分離やイオン伝導など幅広い機能が報告されてきた。一方で最近、CP を融解やボールミルによってガラス化する試みが注目を集めている。ガラスは結晶と異なる様々な物理特性や機械特性を有するが、CP ガラスの構造の理解は進んでいない。本研究ではおもに Cr^{2+} からなる二次元レイヤー状 CP のガラスを作成し、その局所構造を XAS によって理解することを目的とした。

2. 実験内容

対象の CP は $[\text{Cr}(1,2,4\text{-triazole})_2(\text{H}_2\text{PO}_4)_2]$ の組成からなる二次元レイヤーがスタックした結晶 (CrTz と呼ぶ) である。この結晶およびアルゴン雰囲気下にてボールミル処理を行いガラス化した試料 (CrTz-MB- x , $x = 30, 120, 240$: ボールミルした時間) に対し、Cr を対象とした XAS 測定を行った。それぞれの試料は Boron Nitride により適当な濃度に調整し、その粉末をペレットに成型した試料を Ar 雰囲気にてパッケージングし、測定を行った。

3. 結果および考察

図 1 に示すように、XANES 領域 (左) では結晶相である CrTz は 5990 eV にて立ち上がる一方、ガラス相である CrTz-MB-30, -120 においても同様の立ち上がりを示すことを確認した。これら 3 つの試料は同様のスペクトル形状を示すことから、CrTz-MB-30, -120 において Cr の価数は $2+$ であることがわかった。一方 CrTz-MB-240 においては XANES スペクトルが大幅に高エネルギー側にシフトしていることが見て取れた。このスペクトルは Cr 3 価である Cr_2O_3 と同様のスペクトルであったことから、CrTz-MB-240 においてはボールミルにより 3 価へと Cr が変化していることがわかった。また EXAFS 領域の RDF スペクトルを図 1 右に示している。XANES から得られた情報と合致し、CrTz-MB-30, -120 の 2 つにおいては結晶相 CrTz と第一配位圏 ($r < 2.0 \text{ \AA}$) の形状、ピーク位置がほぼ一致していたことから、 Cr^{2+} まわりの配位構造はガラスに変化したあとも保たれることがわかった。一方 CrTz-MB-240 では Cr が 3 価になったためと思われる配位結合の短距離化が見て取れ、例えば最強線である $r = 1.6 \text{ \AA}$ は結晶および CrTz-MB-30, -120 のそれらと比べ 0.15 \AA 小さくなった。以上より、ガラス相の第一配位環境が結晶と同様であること、およびボールミル処理を長時間化することで Cr の酸化が起こることを明らかとした。

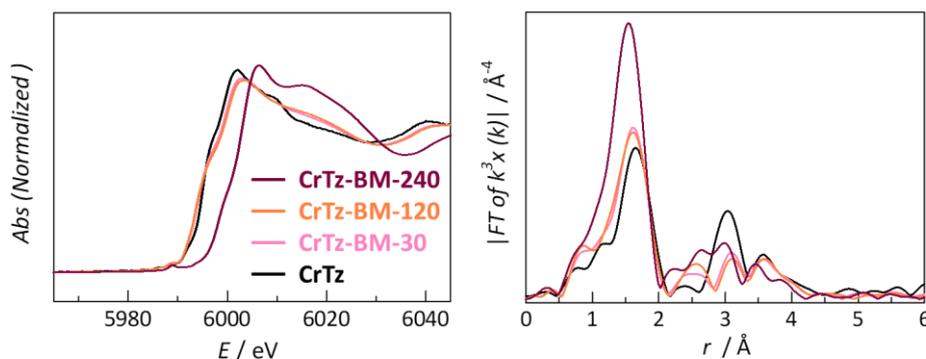


図 1. (左) Cr XANES および (右) RDF スペクトル