



欠陥量を制御した MOF の分子吸着過程における XAFS スペクトルの観測

坂本 裕俊, 大竹 研一
京都大学 高等研究院 物質-細胞統合システム拠点 (KUIAS-iCeMS)

キーワード：MOF, 吸着, XAFS

1. 背景と研究目的

PCP や MOF と呼ばれる有機物と金属イオンからなる結晶性の多孔性金属錯体は、従来の多孔性材料を凌駕するナノ空間機能を示す材料として期待されている。近年、MOF が示す様々な性質が粒子内部の局所構造欠陥に起因し、これが新たな MOF の特性制御因子であると注目されている。合成条件で欠陥生成量を制御できるが、これを直接的に定量する方法が未確立であった。これに対し、我々は MOF 結晶 1 粒子レベルでの分子吸着挙動を XAFS イメージングによって可視化することに成功しており¹⁾、この手法が MOF 中欠陥の分布・量・振る舞いを明らかにできると考えた。

本研究では、欠陥可視化の前提となるデータを取得すべく、欠陥制御が可能な MOF のなかでも代表的な UiO-66 に対して、各種ガス、蒸気を導入しながら、XAFS スペクトルの変化を追跡した。

2. 実験内容

UiO-66 は、オキシ塩化ジルコニウムとテレフタル酸を DMF 中で水熱合成することによって、粉末試料として得られた。これを 3mm 径のペレットに成形し、これをカプトンテープで挟んで XAFS 測定 (透過法・イオンチャンバ) を室温大気中で行い、最適な XAFS スペクトルが得られる試料をスクリーニングした。その後、冷却・加熱ステージを用いて、MOF サンプルを真空排気しながら 543 K まで加熱乾燥して脱溶媒を行った後に、室温まで冷却し、MOF 乾燥時の XAFS 測定を行った。ここから、水蒸気を導入圧を制御しながら順次導入し、各吸着平衡点における Zr-K 端 XAFS 測定測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 に、各処理条件における Zr-K 端 XAFS スペクトルを示す。大気中、室温真空下での XANES スペクトルはほぼ同じであった。真空下加熱温度を上昇するとともに、ピークトップが高エネルギー側にシフトするとともに強度低下することが確かめられた。これが、UiO-66 細孔中の乾燥状態と対応しているものと考えられる。飽和水蒸気導入後のスペクトルのピークトップが、わずかに低エネルギーシフト・強度上昇がみられたが、完全に初期状態にまでは戻らなかった。このような挙動は、これまで用いていた MOF では観察されなかった。今後、この挙動と UiO-66 中の欠陥との関連を明らかにする。

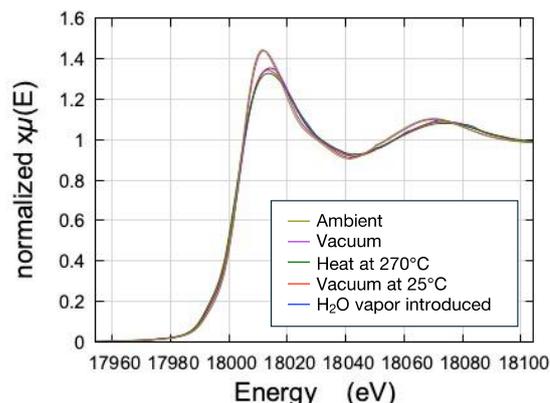


Fig.1 UiO-66 の各処理条件における Zr-K 端 XAFS スペクトル

4. 参考文献

1. "Three-Dimensional Visualization of Adsorption Distribution in a Single Crystalline Particle of a Metal-Organic Framework" Emina Yamada, Hirotohi Sakamoto*, Hirosuke Matsui, Tomoya Uruga, Kunihisa Sugimoto, Minh-Quyet Ha, Hieu-Chi Dam, Ryotaro Matsuda, Mizuki Tada* *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 9181-9190. DOI: [10.1021/jacs.3c14778](https://doi.org/10.1021/jacs.3c14778)yo