



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、高温や高圧が必要であったが、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、反応時間の異なる MIL-101(Cr)のシンクロトロン X 線回折測定を行った。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、MIL-101(Cr)の反応時間の異なる試料を調整した。得られた試料をガラスキャピラリー (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\AA 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。反応時間が 30 分の試料(0.5h)では、原材料の金属塩由来と思われるシャープなピークが見られた。一方で、反応時間が 1 時間の試料(1h)では、ブロードな成分が出現しており、結晶性は高くないものの MIL-101(Cr)の生成が示唆された。反応時間が 12 時間(12h)や 24 時間(24h)の試料については、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。

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。

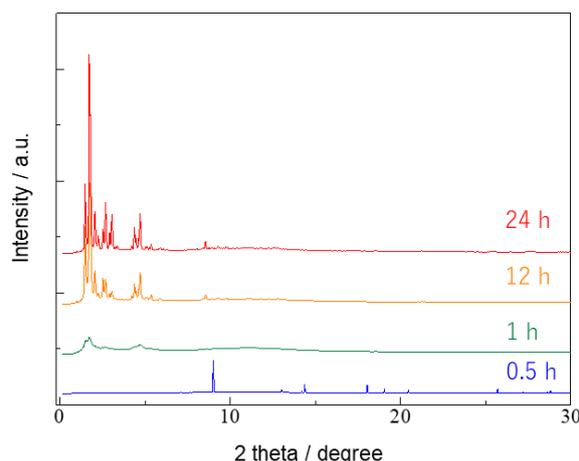


Fig.1 本実験で得られた PXRD パターンの結果.