

オペランド CT-XAFS 三次元イメージングによる MOF-74Co 結晶内の水分子吸着現象の解明

(名大院理¹・名大物国²・名大院工³・JASRI/SPring-8⁴) ○山田 笑菜¹・坂本 裕俊²・松井 公祐¹・松田 亮太郎³・宇留賀 朋哉⁴・唯 美津木²

Operando CT-XAFS 3D Imaging for water molecule adsorption in MOF-74Co crystal (¹Nagoya University Graduate school of science, ²Nagoya University RCMS, ³Nagoya University Graduate school of engineering, ⁴JASRI/SPring-8) ○Emina Yamada,¹ Hirotoishi Sakamoto,² Hirosuke Matsui,¹ Ryotaro Matsuda,³ Tomoya Uruga,⁴ Mizuki Tada²

MOFs are porous materials that exhibit nanospacial functions. The structural changes caused by molecular adsorption in MOF crystals have been clarified by X-ray diffraction, however the transient behavior of molecular adsorption in MOF crystals is not clear yet. In this study, the water adsorption in a single crystal of MOF-74Co with open metal sites was investigated by operando CT-XAFS for the first time. The series of CT-XAFS was recorded with different relative pressure of water and the ratio of hydrated Co in the MOF-74Co crystal was estimated from CT-XANES fitting analysis. The CT-XAFS imaging revealed unique reaction behaviors of the MOF-74Co crystal for the water adsorption.

Keywords : MOF; XAFS; adsorption; imaging; operando measurement

MOF はナノ空間機能を示す多孔性材料であり、MOF 結晶内の分子吸着による構造変化は X 線回折で明らかにされてきたが、結晶粒子内でどのように分子吸着が伝搬して結晶全体に広がるかは明らかにされていない。本研究では、結晶内の Co 種の局所構造の分布を三次元的に可視化できるオペランド CT-XAFS 三次元イメージング法を用いて、不飽和サイトを持つ MOF-74Co 結晶粒子内における水分子の配位吸着の進行の様子を三次元的にイメージングすることに成功した。導入水蒸気の相対圧を系統的に変化させ、各吸着平衡段階において CT-XAFS 計測を行い、得られた二次元画像に、水を導入する前後の XANES スペクトルの線形結合フィッティング解析を行い、水が配位した Co の割合を算出した。これを三次元マッピングすることで、水蒸気導入にともない、結晶粒子内で配位吸着量が位置選択的な空間分布を持ちながら増大することを可視化し、結晶 1 粒子レベルでの MOF の水分子吸着現象を解明した。

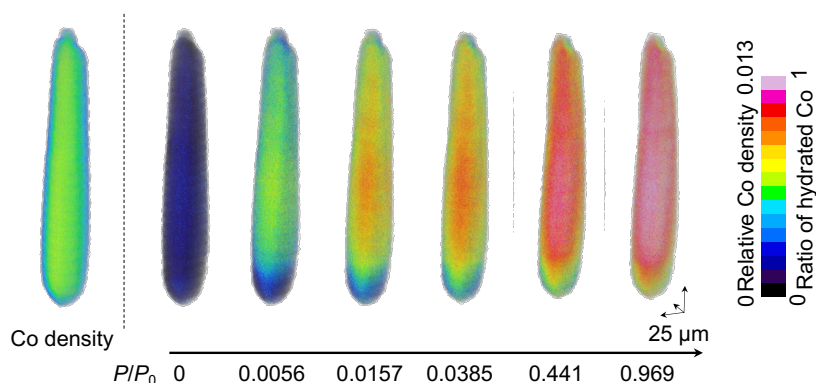


Fig. 1 CT-XAFS 三次元イメージングから得られた MOF-74Co 結晶の Co 密度と水が配位した Co の割合の三次元空間分布。