

IL 充填による $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の Cu 周りの電子状態及び結合状態の解明

Investigation of the Electronic State and Bonding State around Copper in $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ through IL Filling

東理大先進工¹, ^{○(M1)}天野健太郎¹, 小関海斗¹, 鄭雨萌¹, 齋藤智彦¹, 木下健太郎¹

Tokyo Univ. of Sci.¹ [○]Kentaro Amano¹, Kaito Koseki¹, Yumeng Zheng¹,

Tomohiko Saitoh¹ Kentaro Kinoshita¹

Email: 8424502@ed.tus.ac.jp

【序論】金属有機構造体 (Metal-organic framework: MOF) のナノ細孔にイオン液体 (Ionic liquid: IL) を充填した $\text{IL}@\text{MOF}$ は、IL と MOF の相互作用或いは閉じ込め効果による新物性、新機能の発現が期待される^[1]。我々はこれまでに、MOF-IL 間の相互作用を解明するため、代表的な MOF である $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ に IL アニオンのイオンサイズが異なる $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ を充填し、イオン伝導度の温度依存性から活性化エネルギーを求めた。活性化エネルギーはアニオンサイズが小さい程大きくなり、イオンサイズが小さい程 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 内の Cu^{2+} との相互作用が強いことが示唆された。本研究では IL を充填した際の Cu^{2+} 周りの電子状態を XPS で評価し、Cu-O の結合状態を FTIR で評価した。

【実験方法】水熱加熱法により $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末を合成した。合成した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末に IL の濃度が 30 wt% になるように混合した。充填後、真空乾燥を施すことにより $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 粉末全体に IL が行き渡るようにした。同試料に対して XPS, FTIR 測定を実施した。IL のアニオン $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ のサイズはそれぞれ $7.9 \text{ \AA} \times 2.9 \text{ \AA}$, $5.1 \text{ \AA} \times 5.1 \text{ \AA}$, $4.5 \text{ \AA} \times 4.5 \text{ \AA}$ である^[2]。

【結果及び考察】 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ と $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の XPS の結果を Fig.1(a) に、 Cu^{2+} のピーク位置のアニオン種依存性を Fig.1(b) に示す。XPS の結果から、IL 導入により Cu の電子束縛エネルギーが低エネルギー側にシフトし、充填する IL のアニオンサイズが小さいほどシフト量は大きくなった。これは、アニオンサイズが小さいほど $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 骨格の Cu への接近が許容され、アニオン- Cu^{2+} 間の電子授受が起こりやすくなるため、Cu の実効的な酸化数が減少したためであると考えられる。次に、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 及び $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の FTIR の結果を Fig.2(a) に、Cu-O 伸縮モード起因ピーク位置のアニオン種依存性を Fig.2(b) に示す。FTIR の結果から IL を充填した $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ では $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, IL のそれぞれの結合モード起因のピークが観測された。特に Cu-O 伸縮モード起因のピーク位置を見ると充填する IL のアニオンサイズが小さい程ピーク位置が低波数側にシフトしていることが分かる。これは、小さいアニオンほど Cu サイトに接近し、Cu-O の結合を弱める(伸ばす)ことを示しており、XPS の結果と整合する。XPS, FTIR いずれの結果からもアニオンイオンサイズが小さいほど $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 内の Cu サイトと IL の相互作用が大きくなっていることが示唆される。

[1] S.-G. Koh *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **126**, 6736 (2022).

[2] L. Sun *et al.*, *Advanced Functional Materials*, **32**, 2203611 (2022).

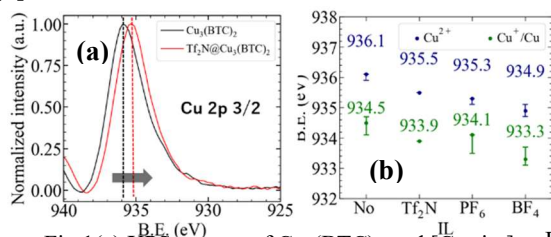


Fig.1(a) XPS spectra of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. (b) Cu^{2+} peak positions for each ionic liquid.

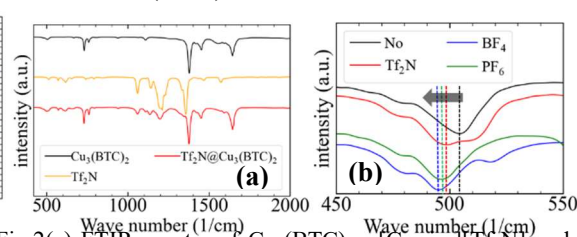


Fig.2(a) FTIR spectra of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ and $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$. (b) Peak positions of Cu-O vibration mode for each ionic liquid.