

## 金属有機構造体 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の放射線劣化機構

### Radiation Degradation Mechanism of the Metal-Organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$

東理大先進工<sup>1</sup>, 阪大院工<sup>2</sup> <sup>(M)</sup>齋藤英碩<sup>1</sup>, 山崎 隆浩<sup>2</sup>, <sup>(M)</sup>小関海斗<sup>1</sup>, 鄭雨萌<sup>1</sup>, 木下健太郎<sup>1</sup>

Tokyo Univ. of Sci.<sup>1</sup>, Osaka Univ.<sup>2</sup>

<sup>○</sup>Eiseki Saito<sup>1</sup>, Takahiro Yamasaki<sup>2</sup>, Kaito Koseki<sup>1</sup>, Yumeng Zheng<sup>1</sup>, Kentaro Kinoshita<sup>1</sup>

Email: [8424516@ed.tus.ac.jp](mailto:8424516@ed.tus.ac.jp)

**【序論】** 金属有機構造体 (MOF) にイオン液体 (IL) を導入した複合体 IL-MOF は、MOF、IL 単独では実現し得ない優れた物性が発現することから、次世代デバイスの創成を可能とする材料として期待が高まっている。特に、IL 導入による MOF の吸湿劣化耐性および機械強度の向上が報告されている<sup>[1]</sup>。MOF の実用化に向けて、IL と MOF 間の相互作用解明が急務である。さらに、我々は、代表的な MOF である  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定を行うことで、IL の導入により  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  放射線劣化も抑制されることを明らかにした<sup>[2]</sup>。これらの報告を受け、我々は MOF 内の IL が Cu 配位不飽和サイトへの水の接近を妨げることが放射線耐性向上の本質であると考えた。本研究では、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の Cu 配位不飽和サイトに水やヒドロニウムイオン ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ) を配置した際の構造変化およびエネルギー利得を計算した。その結果、放射線による分解で生じた  $\text{H}_3\text{O}^+$  が MOF 骨格と相互作用することが放射線劣化の要因である可能性を示した。

**【計算手法】** 第一原理電子状態計算プログラム PHASE/0<sup>[4]</sup>を用いた。 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  および水、 $\text{H}_3\text{O}^+$ を導入した  $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の構造緩和計算は、PAW 型のポテンシャルを使用し、GGA+U を適用した。U の値は 5 eV に設定した。また、得られた構造の電子状態密度についてはハイブリッド汎関数 HSE06 を用いて計算を行った。

**【結果及び考察】** 水と Cu 配位不飽和サイトに引力相互作用が働くと考え、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  の Cu 配位不飽和サイトに水や  $\text{H}_3\text{O}^+$  等の水から生成され得るイオンを配置して構造緩和計算を行った。具体的には、(i)  $\text{H}^+$  および  $\text{OH}^-$ 、(ii)  $\text{H}_3\text{O}^+$  および  $\text{OH}^-$  のペアを配置して計算を実施した。 $\text{H}_3\text{O}^+$  は Cu サイトに吸着した水が放射光のエネルギーを吸収し、 $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$  の分解が促進されことで生じると考えた<sup>[3]</sup>。Figs. 1(a) と (b) にペア (i) に対する構造緩和前後の結晶構造を示す。 $\text{OH}^-$  が Cu 原子に引き寄せられることが確認されるが、緩和前後で結晶構造に大きな変化は生じない。Figs. 2(a) と (b) にペア (ii) に対する構造緩和前後の結晶構造を示す。ペア (i) とは対照的に、大きな構造変化が観測された (fig. 2(b) 矢印)。この結果から、放射線による MOF の構造劣化は、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  細孔内に存在する水が放射線により分解し、生じた  $\text{H}_3\text{O}^+$  が MOF 骨格と反応することで加速的に進行すると考えられる。

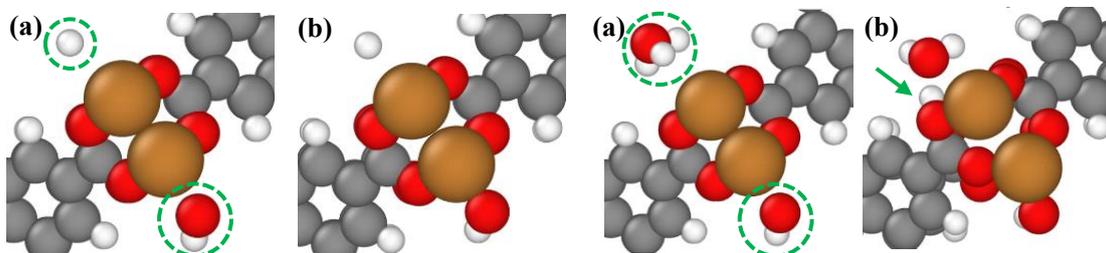


Fig. 1 Cu 配位不飽和サイトに配置された  $\text{H}^+$  と  $\text{OH}^-$ . (a) 初期及び (b) 構造緩和後の結晶構造

Fig. 2 Cu 配位不飽和サイト周りの  $\text{H}_3\text{O}^+$  と  $\text{OH}^-$ . (a) 初期及び (b) 構造緩和後の結晶構造

[1] S.-G. Koh *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 6736 (2022). [2] 小関他, PRiME 2024 年, H05-2542.

[3] Kernbaum, M., *CR Acad. Sci.*, 148, 703 (1909). [4] Takahiro Yamasaki *et al.*, *Computer Physics Communications* 244, 264 (2019).