

Effect of crystal size and structural defect on the catalytic performance of
a zirconium-based metal-organic framework

多面体のジルコニウムクラスターとテレフタレート配位子から構成される多孔性結晶 (UiO-66: University of Oslo-66) は、優れた熱・化学的安定性を有する金属有機構造体 (MOF) である。UiO-66 合成は、一般的に高温で長時間の加熱を必要とし、得られる結晶サイズは 500 nm から 2 μm のものが多い。そのため、他の MOF 合成の例と比較して、より小さなナノサイズの結晶を得るための汎用的な室温合成法の開発はいまだ重要な検討課題の 1 つである。また、合成条件次第で UiO-66 構造内には配位子欠陥とクラスター欠陥による欠陥が生じる。欠陥は構造安定性の低下をもたらす一方で、ガス吸着量の変化から触媒作用の向上に至るまで、MOF の特性に大きな影響を及ぼす。従って、MOF の特性制御には欠陥制御が不可欠である。しかし、報告されている物性評価では配位子欠陥、クラスター欠陥のどちらが多く存在するのか、またサイズが不明確な結晶や不均一なサイズの結晶を使用しており、結晶サイズと欠陥のどちらが物性に影響するのかを明らかにした報告例はない。そこで本研究では、UiO-66 の結晶サイズ・欠陥数を制御可能な新しい室温合成法の確立を目指し、結晶サイズと構造内欠陥が触媒性能に与える影響を調べた。

文献記載の方法では、結晶性の高い UiO-66 の合成に反応温度 130 $^{\circ}\text{C}$ での加熱が必要であった¹。これに対し、より温和な条件で UiO-66 の結晶生成を詳細に検討した結果、簡便な操作による UiO-66 の室温合成法を確立した。さらに、構造内の欠陥数を制御するためにテレフタレート配位子と競合するモノカルボン酸 (競争配位子) の添加を試みた。配位子に対して 1 当量、10 当量の競争配位子を添加した結果、10 当量のモノカルボン酸を添加した場合には、より均一なサイズの結晶が得られることがわかった (図 1 左)。窒素吸脱着測定および電位差滴定より、得られた UiO-66 結晶は比表面積、配位子欠陥数に違いが見られた。また、Meerwein-Ponndorf-Verley 還元反応に対する酸触媒能を比較したところ、触媒活性は結晶サイズの減少とともに大きく増加する傾向にあったが (図 1 右: 灰色)、同等の程度の結晶サイズでも触媒活性が増減する場合もあった (図 1 右: 黒色)。この結果より、触媒活性は主に結晶サイズの影響を受けるが、欠陥周りの構造にも影響を受けるという新しい知見を見出した。

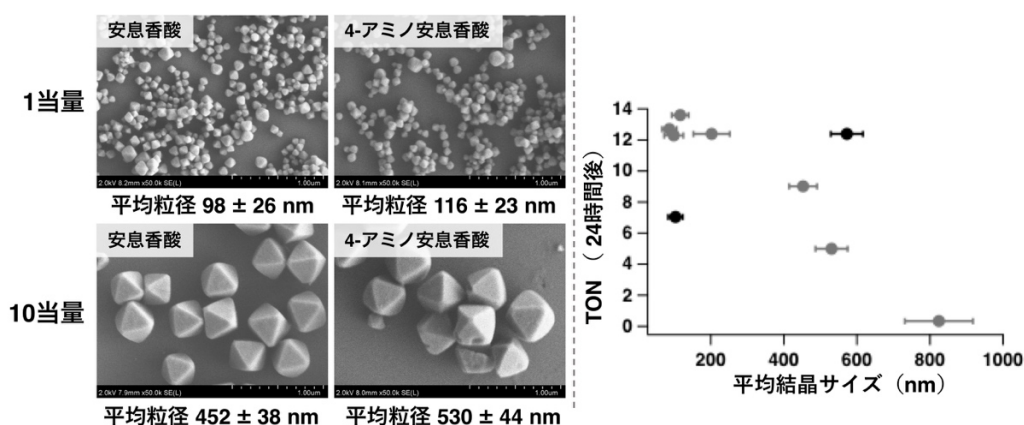


図 1. (左) 1 当量、10 当量の競争配位子を添加して得られた UiO-66 の SEM 画像、(右) 得られた UiO-66 の粒子サイズに対する Meerwein-Ponndorf-Verley 還元反応における触媒回転数 (TON)
文献 1) M. R. DeStefano, et al., *Chem. Mater.* **2017**, 29, 1357.