

連携機能性を付与した MOF-on-MOF 薄膜の構造と結晶配向性の解明 Crystalline and Orientation Identification of functional MOF-on-MOF Nanofilms

大竹 研一^a, Ming-Shui Yao^a, 隅田 健治^b, 北川 進^a
Ken-ichi Otake^a, Ming-Shui Yao^a, Kenji Sumida^b, Susumu Kitagawa^a

^a京都大学高等研究院 物質-細胞統合システム拠点
Institute for Integrated Cell-Material Sciences, Institute for Advanced Study, Kyoto University
^b株式会社 Atomis / Atomis Inc.

ケムレジスタ特性によるガスセンサー能を示す導電性多孔性配位高分子 (EC-MOF) を用いた MOF-on-MOF 薄膜の構造についての知見を得るために、HUBER 社製多軸回折計を用いて微小角入射 X 線回折測定を行った。基板上に直接 EC-MOF を積層させた試料に比べて、MOF-on-MOF では EC-MOF の結晶性や配向性が向上することを示唆する結果を得た。

キーワード： 多孔性配位高分子、フィルム、結晶構造、MOF-on-MOF

背景と研究目的：

多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymers: PCPs) または有機-金属骨格体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) は、金属イオンと多座配位からなる結晶性を有した無機-有機ハイブリッド材料であり、活性炭やゼオライト等続く新しい多孔性材料として近年盛んに研究が行われている材料群である。MOF はその特徴として、多様な構成要素 (配位子、金属イオン、カウンターアニオン等) の選択が可能であることによる高い構造設計性と、結晶性が挙げられる。さらに MOF は、ガス分子の高い分離・濃縮機能のみならず、その細孔内や表面に機能を付与することで触媒能や光学特性など多様な応用が可能なることから次世代の材料として高い注目を集めている。さらには、半導体的な性質を示す導電性 MOF (EC-MOF) も開発されるようになってきた[2]。我々は近年、この MOF の科学をさらに発展させて MOF の「空間」同士を繋げて機能を連携させ高次機能を実現させる MOF-on-MOF 薄膜の開発に取り組んでいる。MOF-on-MOF 薄膜では、単体の MOF では成しえない高い機能性や統合機能性を発現しうる。こうした材料を開発することは、環境問題、エネルギー問題の解決において重要な物質群の開発に繋がり、産業基盤技術として大きなインパクトを持つ。

EC-MOF には、その細孔にゲストとなる分子を吸着した時におこる格子や電子状態の変化により、ゲスト分子の吸着による電気抵抗値の変化を示すものがある (ケムレジスタ特性)。こうしたケムレジスタ特性を利用することで、EC-MOF はガスセンサーとして用いることができる[3]。今回我々は EC-MOF を、ガス分離・濃縮機能を有する MOF を組み合わせ、種々の MOF-on-MOF ナノ薄膜の開発を行った。より具体的には、2次元シート型の電気伝導性 MOF (EC-MOF) を、ZIF-8 や HKUST-1 などのガス分離・濃縮機能を有する MOF を複合した 10 種類以上の MOF-on-MOF 薄膜を合成した。興味深いことに、開発した MOF-on-MOF では、EC-MOF 単体のガスセンサー特性に比べて、選択性や応答性の明らかな向上が見られた。しかし、構造の情報を実験室レベルの X 線装置では得ることが出来なかったために、これら挙動の起源について詳細な知見は得られていなかった。本研究課題においては、HUBER 社製多軸回折計を用いて MOF-on-MOF 薄膜の微小角入射 X 線回折および X 線反射率測定による薄膜の構造解析を行うことを目的とする。

実験：

実験は BL19B2 第 2 ハッチに設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて MOF-on-MOF 薄膜の微小角入射 X 線回折測定 (GIXRD) を行った。

【試料】

試料は、Si 基盤板 (Si/SiO₂ 基板/buffer 層 (SAM, 1 layer: 0.1 nm)) 上に Zn または Cu からなる MOF (ZIF-7、Cu-BDC、Cu-BTC、または ZnPB) を積層 (~100 nm) させ、さらにその上に、10 ~20 層の Cu からなる 2 次元型の MOF (Cu-HHTP または Cu-HITP) [4] を積層 (~100 nm) したサンプルで、表 1 の 8 種類の MOF-on-MOF を持込み実験を行った。合成は、layer-by-layer (LbL) 法を用いて行い、以下の項で試料名は LbL 法のサイクル数 (n) を層に用いた MOF の種類の後ろに“- n C” とつける形で表記する。

表 1. 測定サンプルにおける MOF の層の構成と基板について

| Sample | MOF-1 | MOF-2 | Substrate |
|----------------|--------|---------|-----------|
| Cu-BDC/Cu-HHTP | Cu-BDC | Cu-HHTP | Si |
| Cu-BDC/Cu-HITP | Cu-BDC | Cu-HITP | Si |
| Cu-BTC/Cu-HHTP | Cu-BTC | Cu-HHTP | Si |
| Cu-BTC/Cu-HITP | Cu-BTC | Cu-HITP | Si |
| Zn-PB/Cu-HHTP | Zn-PB | Cu-HHTP | Si |
| Zn-PB/Cu-HITP | Zn-PB | Cu-HITP | Si |
| ZIF-8/Cu-HHTP | ZIF-8 | Cu-HHTP | Si+ZnO |

【光学系】

入射 X 線のエネルギーは 12.4 KeV、横集光ミラーを用い、ミラーへの入射角は 3.3 mrad とする。実験ハッチ最上流に設置されている 4 象限スリットによりビームサイズは縦 0.1 mm × 横 1.0 mm 程度に成形した。

【回折計】

回折計上流側に寄生散乱をカットするためのピンホール、回折計下流側にダイレクトビームストッパーを設置する。HUBER 回折計の phi 軸上に試料位置調整用に zs 軸、rxs 軸、rys 軸、xs 軸を取付け、その上に薄膜試料用の試料ホルダーあるいは雰囲気制御試料セルを取付けた。

【検出系】

試料からの回折線は、回折計検出器軸に取り付けた PILATUS 300K で記録した。試料-検出器間距離は約 175 mm とした。

結果および考察：

各層における構造に関して知見を得るために、まず入射角依存性についての検討を各試料で行った。Cu-BDC-40C/Cu-HHTP-20C の試料における入射角依存性を図 2 に示す。Cu-BDC-40C/Cu-HHTP-20C では上層の Cu-HHTP の層が薄いためか、入射角 0.1° や 0.138° では Cu-HHTP の層の回折が明瞭には観測できなかった (Cu-HHTP の (002) の回折に対応するピークを黄色の矢印で示している)。入射角が 0.2° にすると、Cu-BDC 及び Cu-HHTP のそれぞれに対応するピークが観測された。

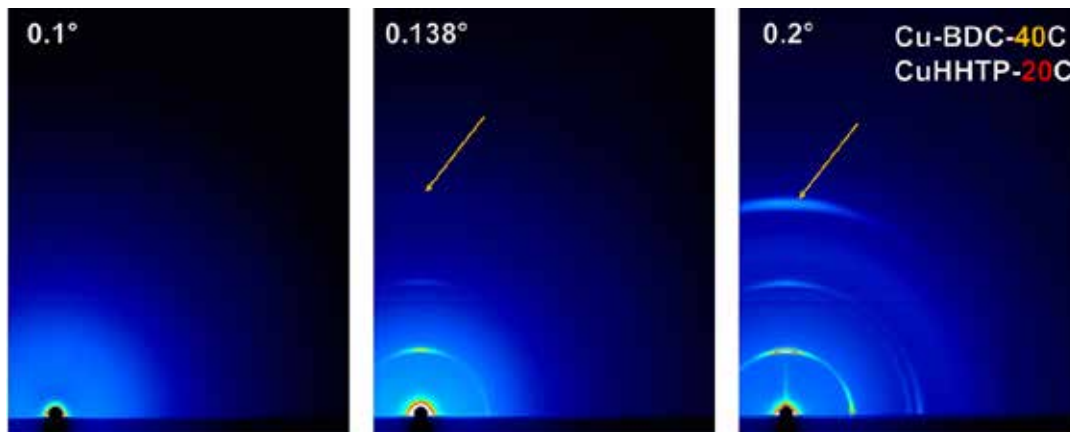


図 2. GIXRD patterns for Cu-BDC-40C/Cu-HHTP-20C thin film with different grazing angle (0.1°, 0.138°, 0.2°).

Cu-BDC/Cu-HHTP の試料における各層の膜厚の異なる試料についても系統的に検討を行ったところ、Cu-HHTP のみの場合（図 3 の左端の GIXRD pattern）に比べ、Cu-BDC 上に Cu-HHTP を積層させた場合の方が Cu-HHTP の結晶性と配向性が向上していることが示唆された（図 3）。ただし、Cu-HHTP の膜厚が厚くなるにつれ配向性が弱まることも示唆された。

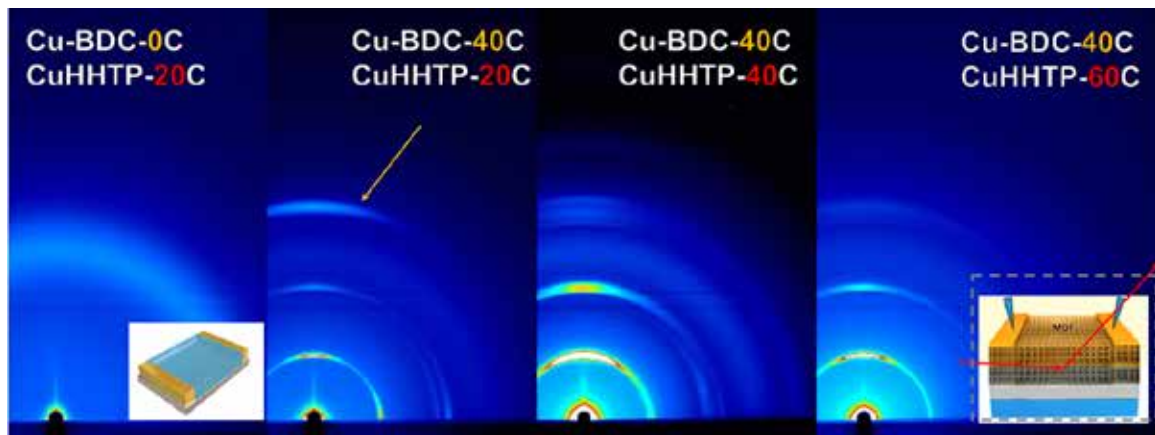


図 3. GIXRD patterns for Cu-BDC-xC/Cu-HHTP-yC thin film with different layers of each MOF compared with bare Cu-HHTP-20C. A grazing angle of 0.2° are used.

Cu-BDC/Cu-HITP についても同様に検討を行った。Cu-BDC-20C/Cu-HITP-20C の GIXRD 測定結果を図 4 に示す。MOF-on-MOF 中の Cu-HITP 層は Cu-HHTP の系よりも結晶性が高く、 0.1° の入射角においても、(100)や(110)などの複数の回折を確認することが出来た。

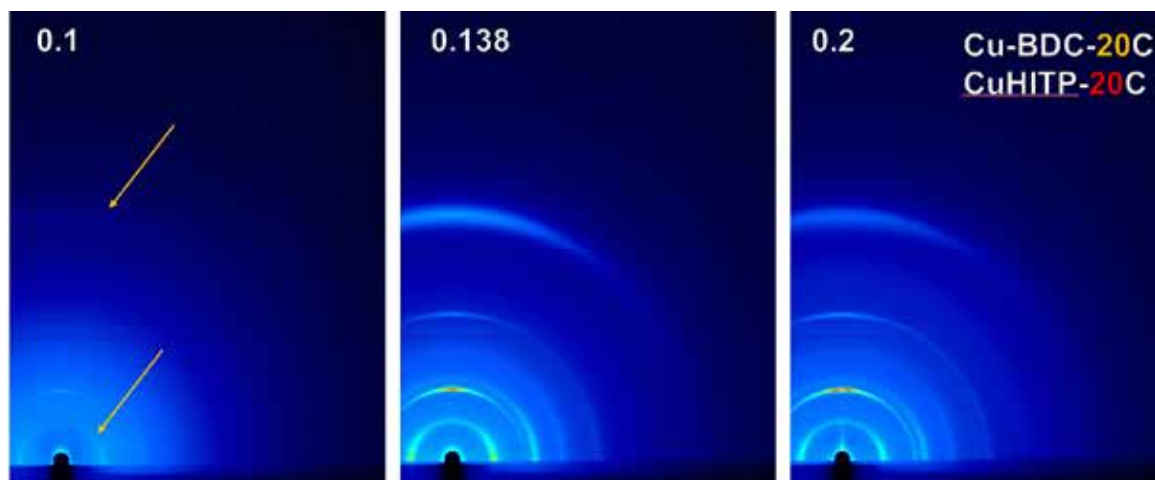


図 4 GIXRD patterns for Cu-BDC-20C/Cu-HITP-20C thin film with different grazing angle (0.1° , 0.138° , 0.2°).

上記に上げる結果のとおり、実験室レベルの X 線装置ではピークが弱く得ることが出来なかった、MOF-on-MOF における EC-MOF の構造に関する知見を、SPring-8 における高輝度な光を用いて測定することで得ることが出来た。得られた測定結果は、基板上に EC-MOF を直接積層させた EC-MOF film に比べて、MOF-on-MOF として結晶性の MOF 上に EC-MOF を積層させることで結晶性や配向性が向上していることを示唆している。今後は、MOF-on-MOF の構造や結晶性と、そのガスセンサー能との相関について精査して、最適な構造や MOF の選択について検討を進めていく。

今後の課題：

今回我々が作成した MOF-on-MOF のガスセンサー能の起源の詳細を調べるためには、ガス下における測定や電圧印加した状態での測定を行うことで、各層がそうした外環境に対してどう変化するかを調べる必要がある。今後の実験では、ガスやゲストを導入する *in situ* 測定や、電圧印加や温度可変での測定を予定している。本研究により種々の MOF-on-MOF の構造や合成手法の構造相関についての詳細な知見を得られれば、異なる機能を持つ MOF を集積する新たな機能素子を作成する基盤技術となるため、将来の様々な材料開発に波及的な影響をもたらすと期待している。

参考文献：

- [1] S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- [2] J.-S. M Lee, *Coord. Chem. Rev.* **421**, 213447 (2020).
- [3] M.-S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 172 (2020).
- [4] M.-S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 14915 (2019).