

多孔性配高分子を基盤とする多層薄膜ケムレジスタの 選択的なゲスト応答性の機構解明

Structural investigation of guest selective response of multi-layered porous-coordination-polymer-based chemresistors

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, ^b (株)Atomis
^a iCeMS, Kyoto University, ^b Atomis. Co. Ltd.

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(cMOF)を基盤とするMOF-on-MOF 薄膜の構造やそのガスセンサー能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(GIWAXS)測定を行った。MOF-on-MOF 薄膜のガスセンサー能としての性能について調べるために、雰囲気制御セルを設計し、合成した薄膜の電流値をモニタリングしながら希薄アセトン蒸気を導入し、GIWAXS 測定を行った。稀釈アセトン蒸気の導入により、可逆的な、電流値の変化及びGIWAXS のパターンの変化が見られた。アセトンの吸着による導電層(cMOF)の構造の変化により MOF-on-MOF 薄膜の電気抵抗値が変化していることが示唆する結果を得た。一方で、iMOF として用いた MOF-508 ではバルク状態で見られる構造柔軟性を、薄膜中では示さないという結果が得られた。

キーワード： 多孔性配位高分子、ケムレジスタフィルム、MOF-on-MOF、GIWAXS

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子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[1,2]。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、高い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・電子特性など多様な応用が可能なことから、次世代の材料として高い注目を集めている[2,3,4]。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、

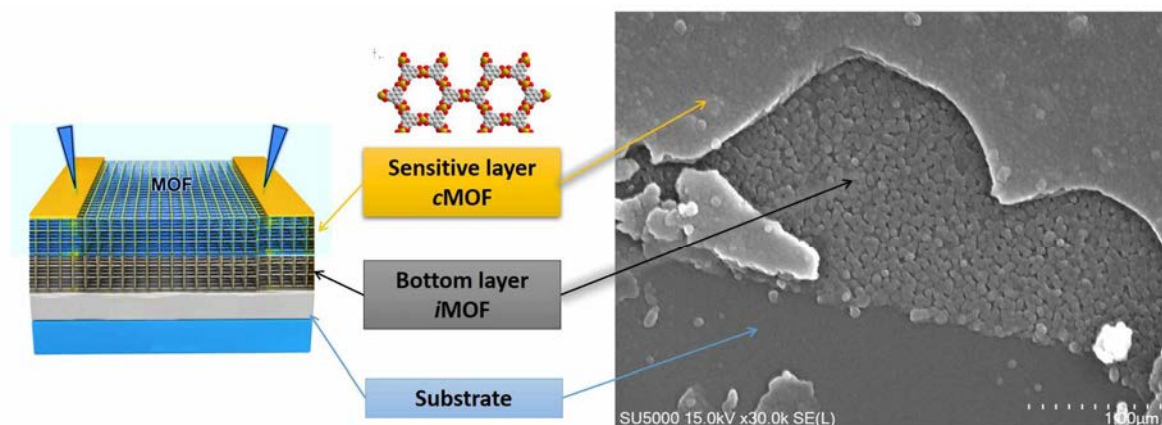


図1. 開発したcMOF-on-iMOFの一例とそのSEM像

産業基盤技術として大きなインパクトを持つ。本研究では、複数の MOF を繋ぎ合わせた材料である MOF-on-MOF の電気化学的応用を目指して、導電性を有する MOF(cMOF) を基盤とした MOF-on-MOF の開発を行った(図 1)。cMOF を反応点として使用することを考えたとき、その空隙率、柔軟性、導電性をバランスよく確保した上で、ガス・蒸気を選択的に吸着する絶縁性 MOF(iMOF)との適切な組み合わせを探ることが重要な課題となる。興味深いことに、実験室における測定から、実際に cMOF 単体よりも MOF-on-MOF にすることでガス・蒸気に対するセンサー応答性(電流値応答)が大幅に向上する組み合わせがあることが判明した。

こうしたセンサー応答性の機構解明のためには、濃度制御した蒸気雰囲気下でセンサー応答性をモニタリングしながら、MOF-on-MOF ヘテロ構造薄膜の各層の結晶構造変化を in-situ XRD 法で調べることが重要である。前回(課題番号: 2020A1819)の試験では、ビームライン保有の雰囲気制御試料セルを用いて同様の実験を行ったところ、電気抵抗応答のバックグラウンドが大きく、実験室で得られていたケミレジスタ応答性を SPring-8 において再現できなかったという問題があった。ビームライン保有の雰囲気制御セルでは窓材としてカプトンテープを用いたことや、BNC ケーブル等の配線や試料の固定用に両面テープを使用する必要があり、テープ類やその接着剤由来の揮発性有機化合物(VOC)の影響があった可能性があった。そこで本研究では、VOC の影響を極力抑えるために、BNC ケーブルや試料取り付けパーツを予め備えつけた自作の雰囲気制御セルを設計し、実験を行った。

実験:

実験は BL46XU 第 1 ハッチに設置されている HUBER 社製多軸回折計を用いて、以下に記すセットアップで、MOF-on-MOF 薄膜の微小角入射 X 線回折による薄膜の構造解析を行った(図 2)。

【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 とした。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 × 横 1.0 mm² 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した。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。雰囲気制御セルは、今回自作したものを持ち込み測定を行った。自作雰囲気制御セルには、厚さ 0.2 mm のアルミ箔窓を取り付けた(図 3c)。

【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。

【測定方法】希薄アセトン(1000 ppm)混合 Air と Air をマスフローコントローラで制御しながら、ガス混合器で混合(6 条件: 0、100、200、400、700、1000 ppm)し、雰囲気制御試料セル中で環境制御しながら試料の測定を行った。この際、薄膜試料の両端に金細線をとっつけ持込の Keithley ソ

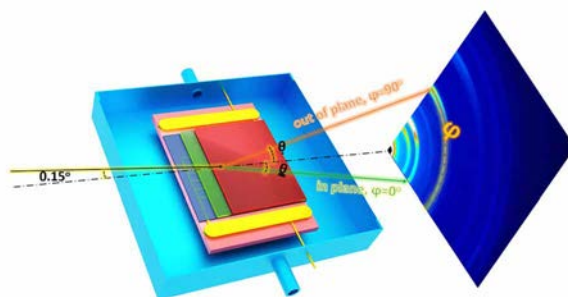


図2. 多層薄膜ケミレジスタにおけるGIWAXS測定

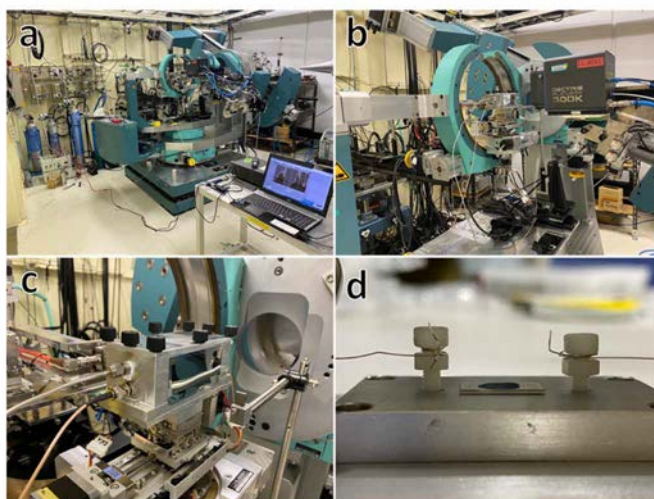


図3. 本測定の実験セットアップ (a) (b) HUBER社製多軸回折計 (c) 自作の雰囲気制御セル。蒸気導入用の配管と排気用の配管と電気測定用のBNC ケーブルを取り付けた。(d) 測定セットアップ。電気抵抗値応答測定用に薄膜試料に金線を取り付けた。

ースメータで電流値のモニタリングを行いながら、測定を行った(図 3d)。

結果および考察：

銅イオンと 3,6,7,10,11-hexahydrotriphenylene (HHTP)を骨格に有する 2 次元シート型の cMOF、Cu-HHTPP を、ZIF-7 や ZIF-8、ZIF-90、HKUST-1、ZnPB などのガス分離・濃縮機能を有する iMOF と複合した 10 種類以上の MOF-on-MOF 薄膜を合成した。試料の合成は、Layer-by-Layer(LbL)法を用いている。MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜試料における測定結果を以下に記す。この試料では、iMOF として MOF-508 呼ばれる MOF を用いた。MOF-508 は、亜鉛イオンと 1,4-benzenedicarboxylate (bdc) と 4,4'-bipyridine (bpy)から構成される $[Zn_2(bdc)_2(bpy)]_\infty$ の組成式を持ち、interpenetrated 型の pillared-layer 型の構造を有する[5]。MOF-508 は、ゲスト分子の吸着により、ゲストフリー時のクローズ構造(MOF-508a)からゲスト吸着時のオープン構造(MOF-508b)へと構造変化を示す、“フレキシブル MOF” であることが知られている。MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜は、cMOF である CuHHTP 上にさらに LbL 法により、MOF-508 薄膜を積層している。

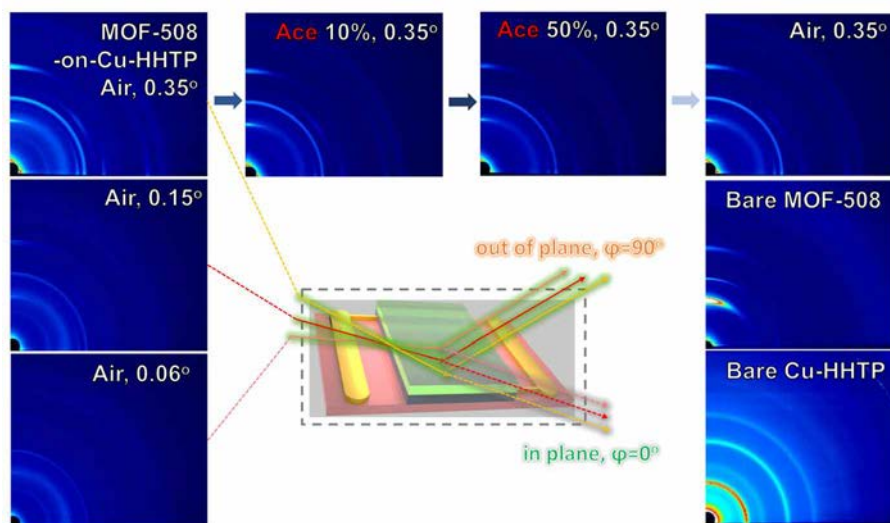


図4. MOF-508-on-Cu-HHTP薄膜のGIWAXS測定結果。
左側図は、Air雰囲気下での入射角依存性(0.06, 0.15, 0.35°)を示す。
中上側は、Air稀釈Acetone蒸気(10%、50%)導入前後の測定結果、
右下側は、それぞれMOF-508a薄膜とCu-HHTP薄膜の回折パターン

本研究で合成した MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜の構造について調べるため、雰囲気制御セル中に 600 sccm の Air を流した状態において GIWAXS パターンの入射角依存性を調べた(図 4 左側)。入射角の変化により回折像が明瞭に変化することから、得られた薄膜試料が積層構造をとることが確認できた。また、薄膜中の MOF-508 が、ゲストフリー構造に対応する MOF-508a の構造になっていることが分かった。MOF-508 と Cu-HHTP の両方のピークが観測される入射角 0.35° において、Air で稀釈した Acetone 蒸気(10%および 50%：総流量 600sccm)を導入して、その GIWAXS 測定(図 4 上側)を行った。電気抵抗値のモニタリングにより、MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜はケミレジスタ応答特性を有しており、Acetone 蒸気の濃度に依存した電気抵抗値変化を示すことが確認された。また、GIWAXS 測定より、MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜の Cu-HHTP のピーク強度が稀釈 Acetone 蒸気の導入により可逆的に弱くなる一方で、MOF-508 に対応するピークには変化が見られず、MOF-508a の乾燥構造を保つことが分かった。実験室において、バルクの MOF-508 の粉末の PXRD パターンの Acetone 蒸気に対する応答を調べたところ、同様の条件で MOF-508a から MOF-508b への構造変化が確認されている。本実験によって得られた結果は、LbL 法により合成した MOF-508 が、ダウンサイズ効果によりその構造柔軟性を失っていることが示唆された。Cu-HHTP 薄膜に比べて MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜では、そのケミレジスタ特性が 10~20 パーセントほどの向上が見られていた。ガス吸着・濃縮相として用いた MOF-508 の吸着能力が薄膜中では抑えられており、そのため MOF-508-on-Cu-HHTP 薄膜のケミレジスタ特性が Cu-HHTP 薄膜と比べても大きな向上を示さなかったことが考えられる。

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。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行うことで、詳細に機構の解明を行うことを考えている。また、今回の実験において観測された入射 X 線の強度に比例する抵抗値の変化についてもその起源の詳細を検討していく。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, K. Otake, S. Kitagawa, *Coord. Chem. Rev.* **421**, 213447 (2020).
- [3] M.-S. Yao, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 172 (2020).
- [4] M.-S. Yao, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 14915 (2019).
- [5] B. Chen, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **118**, 1418 (2006).