

伝導性多孔性配位高分子(cMOF)を用いた MOF-on-MOF 型ナノ薄膜の EXAFS による構造解明

Structural Elucidation of Conductive MOF and MOF-on-MOF Nano Films by EXAFS

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

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

伝導性の多孔性配位高分子(cMOF)を用いた、cMOF ナノ薄膜及び cMOF-on-MOF 積層ナノ薄膜における、cMOF の構造(cMOF を構成する銅イオンの原子レベルの配位環境、価数状態、結合方向など)についての知見を得ることを目的として、ナノ薄膜試料を用いた蛍光 X 線収量法による X 線吸収測定 (Cu K 端) を行った。cMOF ナノ薄膜の XAFS の測定からは、Face-on や Edge-on 型の試料の配向の違いによるスペクトルの違いが観測された。同様のスペクトルが、cMOF-on-MOF 積層ナノ薄膜においても観測され、MOF 上に積層した cMOF ナノ薄膜においても Face-on や Edge-on の配向及び、平方四角型 CuO_x 構造が維持されていることが示唆された。

キーワード/keywords : 多孔性配位高分子、ナノ薄膜、XAFS、蛍光 X 線収量法

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[1]。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多層積層 MOF 薄膜の開発に取り組んでいる。多層積層 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。しかしながら、異なる MOF を組み合わせる際には、界面の分子レベルでの制御の難しさが障壁となっている[2,3]。こうした問題を克服するためにも、MOF ナノ薄膜を特定の配向に制御して成長させることが重要であることが分かってきた [4,5]。そこで、我々は、ある伝導性 MOF(cMOF)ナノ薄膜の配向を、Face-on や Edge-on 型に制御する合成手法を開拓している。さらに、配向を制御した cMOF を、ガス分離・濃縮機能を有する MOF (iMOF)とを組み合わせた種々の cMOF-on-iMOF ナノ薄膜の開発を行った。本研究では、配向を制御した cMOF ナノ薄膜や cMOF-on-iMOF ナノ薄膜における、cMOF を構成する銅イオンの原子レベルの配位環境、価数状態、結合方向を明らかにすることを目的とした (図 1)。

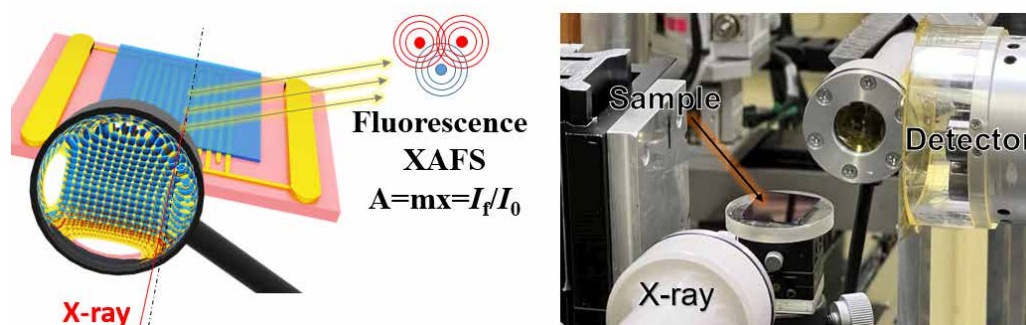


図 1. 基板上に成膜した MOF ナノ薄膜の蛍光 XAFS 測定のスキーム図(左)と、実際の測定セットアップの写真(右)

実験：

本研究で測定を行う試料は、配向制御した cMOF ナノ薄膜 (Edge-on 型もしくは Face-on 型) 及び、iMOF の上層に配向制御した cMOF を積層したナノ薄膜試料である。cMOF としては、Cu-HHTP と呼ばれるもの、iMOF としては Zn-PB と呼ばれるものを用いている。本実験では、Si 基板に積層したナノ薄膜として実験室で事前に合成したものを SPring-8 に持ち込んだ。ナノ薄膜の厚みと粗さは、原子間力顕微鏡 (AFM) で事前に確認しており、単層 cMOF または二層 cMOF-on-iMOFs ナノ薄膜は ~25 nm 程度の厚さの cMOF 層を有している。X 線吸収測定は 14B2 ビームライン備え付けの装置および検出器を用いた。図 1(右)に示すように、ナノフィルム (約 20 cm × 20 cm × 0.1 cm) を、薄膜試料用の試料ステージ (自動 ω , Z, X, ϕ ステージ) に試料を取り付けて、蛍光 X 線収量法による X 線吸収測定 (Cu K 端) を行った。

結果および考察：

図 2a は、cMOF および cMOF-on-iMOFs ナノ薄膜の Cu K 吸収端蛍光 XAFS スペクトルである。吸収スペクトルの規格化 (エネルギーシフト 9.90 eV) 及び $\chi(k)$ の抽出は、XAFS 解析ソフト Athena により行った。Cu K 吸収端の XANES 領域は、Cu 種の酸化状態および配位状態について非常に有益な情報である。図 2b に示すように、すべてのナノ薄膜は、CuO や Cu-HHTP ナノ結晶と同様に 8985 eV (エッジ後の最初の共鳴) 以上に Cu(II) ピークを支配的に示し、Cu(I) ピークは少量であった。8981 eV に Cu(I) ピークが観測されたが、これは他の Cu MOF でも観測された [5]。

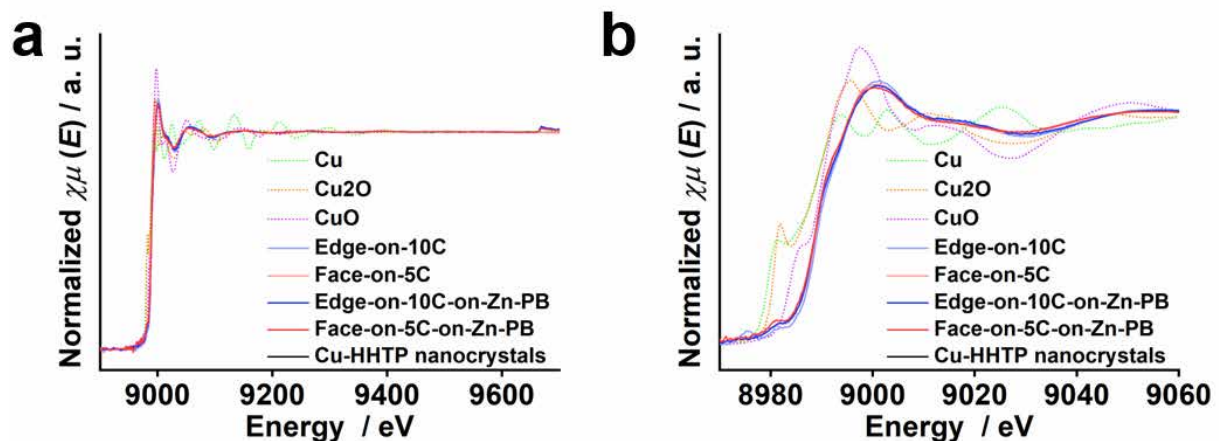


図 2. Face-on 型と Edge-on 型 Cu-HHTP ナノ薄膜 (図中の Face-on-5C と Edge-on-10C)、および Zn-PB をボトム iMOF として用いた対応する cMOF-on-iMOF ナノ薄膜 (図中の Face-on-10C-on-Zn-PB と Edge-on-10C-on-Zn-PB) の Cu K 吸収端 XANES スペクトル (参考としてペレット試料の透過モードで得られた Cu、Cu₂O、CuO、Cu-HHTP ナノ結晶のデータもプロットしている)。

EXAFS 振動 $\chi(k)$ は、結合方向と入射 X 線の電場ベクトル ($E(\rightarrow)$) の間の角度に依存することが知られている [6]。同じ厚さの配向した Cu-HHTP ナノ薄膜を測定に用いた場合、 $E(\rightarrow)$ に対して平行または小さな角度を持つ結合が強い振動に寄与することがわかる。EXAFS スペクトルは $k^2\chi(k)$ で重み付けし、 $\Delta k = 0 \sim 13 \text{ \AA}^{-1}$ でフーリエ変換を行った。Face-on 型 cMOF ナノ薄膜では、Edge-on 型のものに比べて 1.5~1.6 Å に位置する Cu-O1 および 2.1~2.2 Å に位置する Cu-C1 について振動が少なくなることが示唆された (図 3)。これは、特に 3.5-7.0 Å の領域で、 k^2 -weighted EXAFS 信号の対応するウェーブレット変換 (WT) により明瞭に確認することができる。cMOF-on-iMOFs ナノフィルムも同様の結果を示し、MOF-on-MOF 型積層ナノ薄膜においても、積層した cMOF ナノ薄膜の Edge-on および Face-on の配向が維持できていることを示唆している。

さらに、明らかな構造ピークがないことや、~2.21 Å の信号が減少していることから、Cu-HHTP の Cu サイトには重い後方散乱原子 (Cu) が結合していないことが分かる。したがって、薄膜の XANES と EXAFS スペクトルは、cMOF ナノ薄膜と cMOF-on-iMOF 型積層ナノ薄膜の両方において、cMOF の Cu-HHTP 構造を支える平方四角型 CuO_x 構造が維持していることが確認できた。

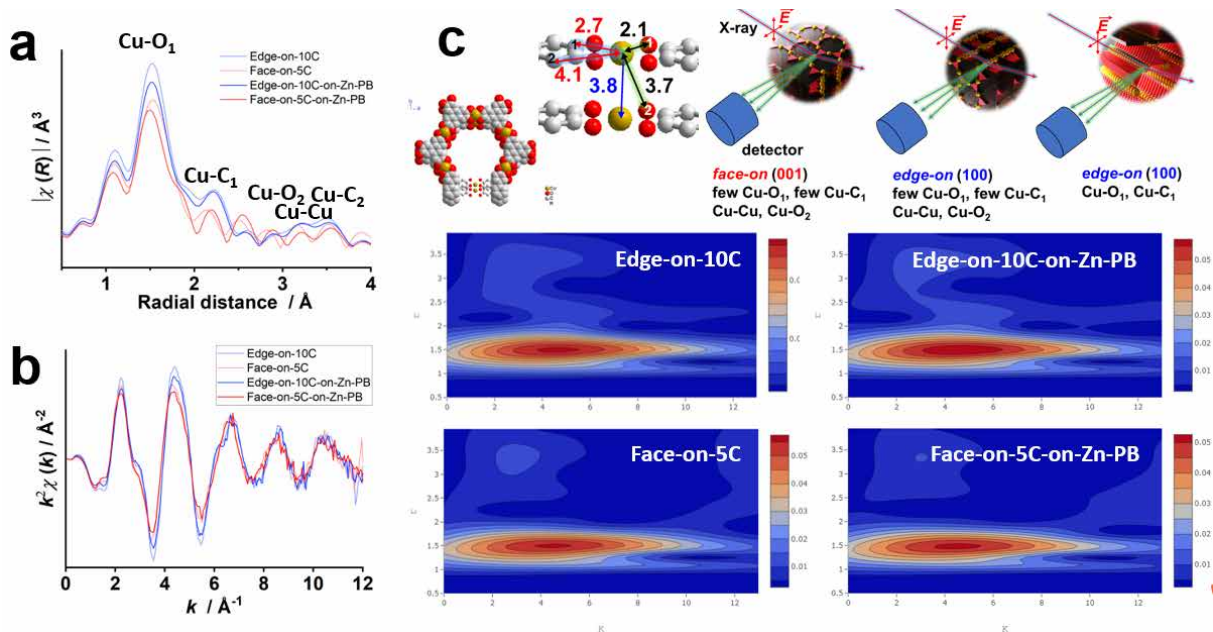


図3(a) 厚さ 20-25 nm の cMOF ナノ薄膜と cMOF-on-iMOF 型積層ナノ薄膜のフーリエ変換 EXAFS スペクトル、(b) k^2 重み付け EXAFS 振動、(c) k^2 重み付け EXAFS シグナルのウェーブレット変換 (WT) (上部は Cu-HHTP の結晶構造)。吸着 Cu 原子と散乱原子の距離、結合方向と入射 X 線の電場ベクトル($E \rightarrow$)の角度に対する Cu K 端蛍光 XAFS の方位依存性

今後の課題：

本実験で用いた cMOF ナノ薄膜や cMOF-on-iMOF 積層ナノ薄膜は、希薄のアセトンや湿度に対する、室温駆動のケミレジスタ型のガスセンサー特性を有している。しかし、そのセンサ特性の詳細な機構は解明できていない。今後、相対湿度や化学環境、温度、印加電圧を制御した、Operando 条件における cMOF-on-iMOF ナノ薄膜のガスセンサー特性の機構解明を行いたいと考えている。

参考文献：

- [1] Liao, P.-Q.; Huang, N.-Y.; Zhang, W.-X.; Zhang, J.-P.; Chen, X.-M. Controlling guest conformation for efficient purification of butadiene. *Science* **2017**, *356*, 1193-1196.
- [2] Xie, L. S.; Skorupskii, G.; Dinca, M. Electrically conductive metal-organic frameworks. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 8536-8580.
- [3] Yao, M. S.; Xiu, J. W.; Huang, Q. Q.; Li, W. H.; Wu, W. W.; Wu, A. Q.; Cao, L. A.; Deng, W. H.; Wang, G. E.; Xu, G. Van der waals heterostructured mof - on - mof thin films: Cascading functionality to realize advanced chemiresistive sensing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14915-14919.
- [4] Yao, M.-S.; Lv, X.-J.; Fu, Z.-H.; Li, W.-H.; Deng, W.-H.; Wu, G.-D.; Xu, G. Layer-by-layer assembled conductive metal-organic framework nanofilms for room-temperature chemiresistive sensing. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 16510-16514.
- [5] Zhong, H.; Ly, K. H.; Wang, M.; Krupskaya, Y.; Han, X.; Zhang, J.; Zhang, J.; Kataev, V.; Büchner, B.; Weidinger, I. M. et al. A phthalocyanine-based layered two-dimensional conjugated metal-organic framework as a highly efficient electrocatalyst for the oxygen reduction reaction. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 10677-10682.
- [6] Chun, W.-J.; Asakura, K.; Iwasawa, Y. Polarization-dependent total-reflection fluorescence xafs study of mo oxides on a rutile tio2 (110) single crystal surface. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 9006-9014.