

多孔性金属錯体のナノ薄膜化による隠されたガス分子吸着特性の発現



原口 知之
Haraguchi Tomoyuki
(東京理科大学)



大坪 主弥
Otsubo Kazuya
(京都大学)



北川 宏
Kitagawa Hiroshi
(京都大学)

1 はじめに

活性炭やゼオライトに代表されるような物質の内部に無数の細孔を有する多孔性材料は、その細孔内に分子を取り込んで吸着する性質を持つことで注目され、古くから盛んに研究が行われてきた。近年、**図 1(a)**に示すような金属イオンと有機配位子の配位結合を介した自己集合により形成される多孔性金属錯体 (MOF: Metal-Organic Framework) が新規の多孔性材料として注目を集めている^{1,3)}。MOFは高い空隙率や結晶性を有しているだけでなく、活性炭やゼオライトなどの従来の多孔性材料に比べて設計性や物質群としての多様性に優れており、細孔のサイズ、形状などを構成要素の組み合わせによって多彩にコントロールすることができる。更に、共有結合やイオン結合から形成される剛直な無機多孔性材料とは異なり、MOFは比較的弱い配位結合によって組み上がっているため柔軟な骨格構造を有している⁴⁾。したがって、この柔軟性に基づいた特異的なガス吸着とそれに伴う構造変化がMOFにおいては観測される場合がある。例えば**図 1(b)**に示すように、特定のMOFはガスを導入してからある一定のガス圧まで吸着を示さないが、閾値となるガス圧を超えると急激にガス吸着を始めると共に骨格同士の間隔が開く構造転移を示す。このような特異な吸着挙動は「ゲートオープン現象」と呼ばれ、MOFの柔軟性に起因する現象である^{5,6)}。

近年、このようなガスの分離能及び構造変化を示すMOFを薄膜化し応用化に繋げる技術が注目されている⁷⁾。しかし、MOFを薄膜化してデバイス応用するには、素機能の集積化や細孔を効率的に利用する観点から、ナノサイズで一層ごとに精密に膜厚、成長方向を制御し組み上げる技術が必要となる。しかしながら初期に報告されたMOFナノ薄膜の構築は、基板を構成要素となる金属イオンと配位子の溶液に単純に浸漬させるだけの手法であり、この手法で得られる薄膜は多結晶状態であるため、成長サイズや成長方向を制御することは不可能であった⁸⁾。このような背景から、MOFナノ薄膜の逐次的成長だけでなく、成長方向も制御することができる手法としていくつかの手法が近年報告されている。その中で最も有力な手法の1つが交互積層 (Layer-by-Layer: LbL) 法である: 目的のMOFを組み上げる際のアンカーの役割を果たす有機分子を基板上に吸着させることで自己組織化単分子膜 (Self-Assembled

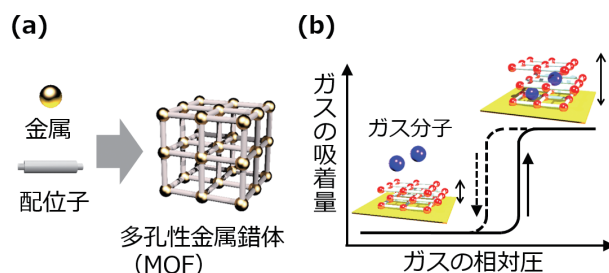


図 1 (a) 多孔性金属錯体 (b) ゲートオープン現象

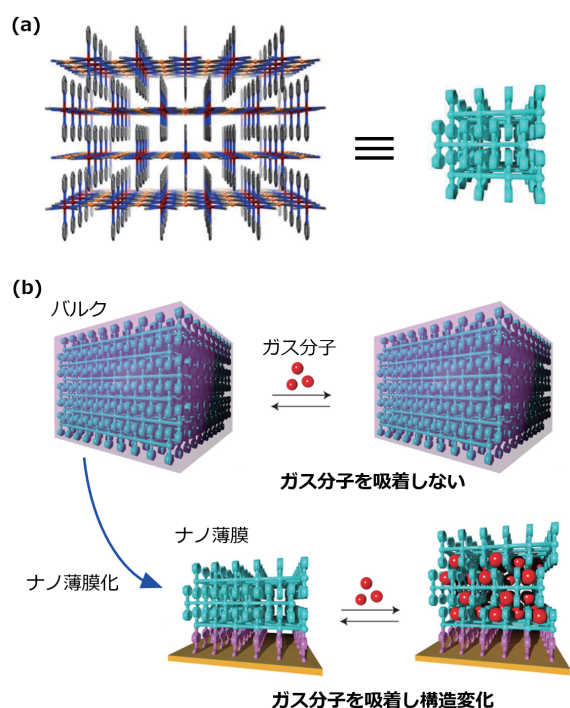


図 2 (a) 二次元層状ホフマン型 MOF (b) ナノ薄膜化による MOF の隠されたガス分子吸着挙動の発現

Monolayer, SAM) を形成し、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の溶液に順番に浸漬することで基板上に MOF を構築していく⁹⁾。LbL 法ではナノ薄膜の膜厚や成長方向（結晶配向性）をコントロールできる利点がある。これまでに筆者らは様々な MOF を対象に LbL 法を用いることで結晶配向ナノ薄膜を構築することに成功してきた^{10,11)}。

本稿で紹介する研究では図 2(a) に示すような、鉄イオンとテトラシアノ白金錯体からなる二次元のレイヤー同士が、ピリジン分子によって相互に組み合わせられた構造を有する二次元層状ホフマン型 MOF に着目し、結晶配向ナノ薄膜の構築を行った。この MOF はガス吸着測定及びガス雰囲気下での粉末 X 線回折 (XRD) 測定からバルク状態ではガス吸着能を全く示さないことが分かっていた。しかしながら、LbL 法を用いることで MOF をナノメートルサイズの薄膜として構築したところ、バルク状態では全く吸着しない分子を吸着するようになるという現象を初めて発見した (図 2(b))¹¹⁾。

2 MOF ナノ薄膜の構築と構造解析

図 3 に示すスキームで LbL 法を用いて結晶配向

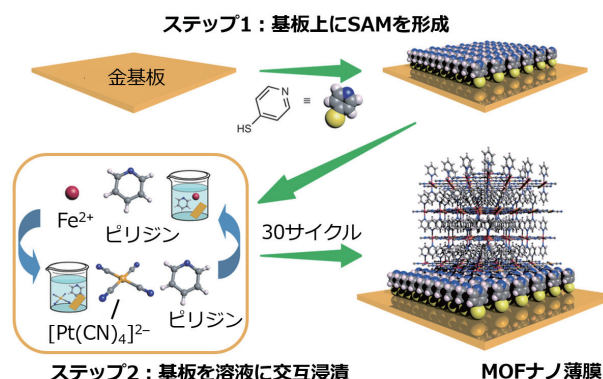


図 3 LbL 法による結晶配向 MOF ナノ薄膜の作製

MOF ナノ薄膜を作製した。まず、4-メルカプトピリジンのエタノール溶液に金基板を浸し、基板表面に吸着させることで、SAM を形成した。その後、この基板を MOF の構成要素であるピリジンを含んだ鉄イオン、テトラシアノ白金錯体の二種類のエタノール溶液に順に浸す操作を 30 サイクル繰り返すことにより、目的の MOF ナノ薄膜を基板上に構築した。

MOF ナノ薄膜はサンプルの薄さと低い電子密度により実験室系の X 線を用いた構造評価は一般的に難しいことが多い。そこで SPring-8 の BL13XU ビームラインにて放射光 XRD 測定を用いることで、作製した MOF ナノ薄膜の結晶構造及び配向性について検討した。図 4 に示すように、基板面に平行方向の情報を含む面内 (in-plane) 配置、基板面に垂直方向の情報を含む面外 (out-of-plane) 配置の両方で明瞭な回折ピークが観測されたことから、得られたナノ薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが明らかとなった。続いて、バルクの結晶構造を基にしたシミュレーションパターンとこの実験で得られた XRD パターンを比較した。out-of-plane で観測される 2 つの回折線は $0k0$ に指数付けされ、ピリジンを介した二次元レイヤー間の周期性のみを反映していることが分かる。一方で in-plane の回折線においては、膜がわずかに傾いていることに由来する 111 と 311 の回折ピークが観測されたものの、それ以外の回折ピークは $h0l$ に指数付けされることから [Pt(CN)₄]²⁻ イオンと Fe²⁺ イオンとからなる二次元レイヤー内の周期性のみを反映していることが分かる。したがって放射光 XRD 測定から、得られた MOF ナノ薄膜が高い結晶配向性を有していること

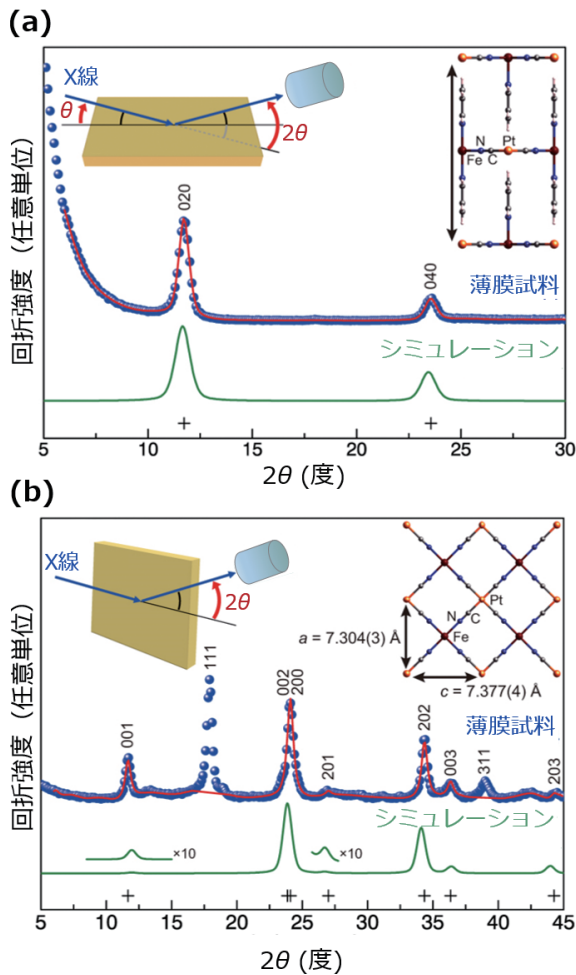


図4 MOF ナノ薄膜のXRDパターン ($\lambda = 1.550\text{\AA}$)
(a) 面外 (out-of-plane) 配置 (b) 面内 (in-plane) 配置

が明らかとなった。更に out-of-plane における 020 の回折ピークに着目し、シェラーの式を用いて膜厚に対応する結晶子サイズを見積もると、16 nm であることが分かり、30 サイクル積層した時の理想的な MOF ナノ薄膜の厚みである 23 nm に近い値であることが明らかとなった。また、XRD 測定に加えて IR、ラマン、XPS スペクトル測定などの各種測定から膜の同定を行った。

3 MOF ナノ薄膜のガス分子吸着及び構造変化

MOF ナノ薄膜のガス分子吸着特性を調べるため、エタノール蒸気下で in-situ XRD 測定を行った。先に述べたようにこの MOF は、バルク状態ではエタノールを含めてガス分子に対して全く吸着特性を示さない。しかしながら驚くべきことに、図5で示す

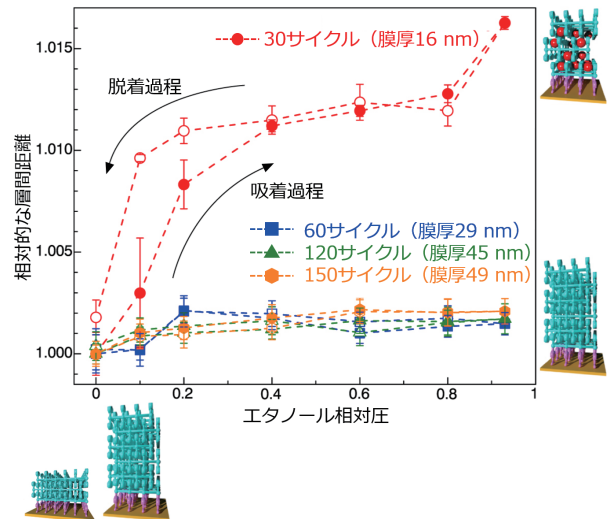


図5 エタノール蒸気下における MOF ナノ薄膜の層間距離の変化

ように MOF ナノ薄膜 (30 サイクル) においてはエタノールの蒸気圧が増大していくと、相対圧が 0.2 以上において MOF の層間距離が広がることでエタノール分子を取り込み、蒸気圧が減少していくと相対圧が 0.1 以下において取り込んだエタノール分子を放出しながら層間距離が縮むことが明らかになった。すなわち MOF をナノ薄膜化することで、ヒステリシスを伴って可逆的な(冒頭でも紹介した)ゲートオープン現象を示すようになることが明らかとなった。更に膜厚依存性について検討するため、薄膜作製時の LbL 法のサイクル数を増やし、厚みを増やした薄膜 (60, 120, 150 サイクル) を作製した。図5に示すようにこれらの厚膜においては、エタノールの蒸気にさらしても層間距離はほとんど変化せず、分子が取り込まれないことが明らかとなった。すなわちこれらの結果から、バルクからナノメートルサイズまで薄膜化することで、MOF が有する隠れた分子吸着機能が初めて発現することを実験的に実証できたと言える。

4 まとめ

このようなナノ薄膜化によるガス分子吸着能の発現の起源についてはまだ明らかとなっていない。しかしながら、冒頭でも紹介したように、ゲートオープン現象の発現は MOF の柔軟性が鍵となっており、

ナノ薄膜化することで MOF がより柔軟化しているためにこのような特異な吸着現象が発現したと考えることができる。また、このようなナノ薄膜化による吸着現象の発現はほかの MOF においても観測できると期待される。様々な MOF においてナノ薄膜化の効果について検討することで、今後、ナノ薄膜化によるガス分子吸着能の発現の起源について明らかになっていくと期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究は、NIMS の坂田修身高輝度放射光ステーション長、RIKEN の高田昌樹グループディレクターとの共同研究による成果である。また、JST 戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (CREST) の研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」における研究課題「錯体プロトニクスの創成と集積機能ナノ界面システムの開発」(研究代表者京都大学北川宏)、JSPS 科学研究費助成事業若手研究 (B)「階層制御された多孔性配位高分子ナノ薄膜の構築と物性探索」

(研究代表者京都大学大坪主弥) 及び JSPS 科学研究費助成事業特別研究員奨励費「三次元骨格を有する Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜が示すガス吸着挙動及び構造変化」(研究代表者京都大学原口知之) の研究助成により行われた。また、大型放射光施設 SPring-8 ビームライン BL13XU の利用研究課題の一環として行われた。この場を借りて共同研究者の方々に深く感謝いたします。

参考文献

- 1) Furukawa, H., *et al.*, *Science.*, **341**, 1230444 (2013)
- 2) Kitagawa, S., *et al.*, *Angew. Chem., Int.Ed.*, **43**, 2334 (2004)
- 3) Yaghi, O. M., *et al.*, *Nature.*, **423**, 705 (2003)
- 4) Horike, S., *et al.*, *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009)
- 5) Serre, C., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 13519 (2002)
- 6) Kitaura, R., *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 428 (2003)
- 7) Zhuang, J.-L., *et al.*, *Coord. Chem. Rev.*, **307**, 391 (2016)
- 8) Hermes, S., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13744 (2005)
- 9) Shekhah, O., *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15118 (2007)
- 10) Otsubo, K., *et al.*, *APL Mater.*, **2**, 124105 (2014)
- 11) Sakaida, S., *et al.*, *Nat. Chem.*, **8**, 377 (2016)