

## 多孔性配高分子を基盤とする MOF-on-MOF 電気デバイスの選択的な ゲスト応答性の機構解明

### Structural Investigation of Guest Selective Response of MOF-on-MOF- based Electronic Device

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

<sup>a</sup> 京都大学 高等研究院 物質細胞—統合システム拠点, <sup>b</sup> (株)Atomis  
<sup>a</sup> iCeMS, Kyoto University, <sup>b</sup> Atomis. Co. Ltd.

ケミ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。入射角に依存した GIWAXS パターンから薄膜が積層構造であることを確かめることが出来た。また、ガスセンサー能としての性能について調べるために、電流値をモニタリングしながら希薄アセトン雰囲気下における回折測定を行った。アセトン雰囲気下における電流値の変化及び GIWAXS のパターンの変化が見られ、アセトンの吸着による構造の変化により MOF-on-MOF 薄膜の電気抵抗値が変化していることが示唆された。

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

#### 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に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る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、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-

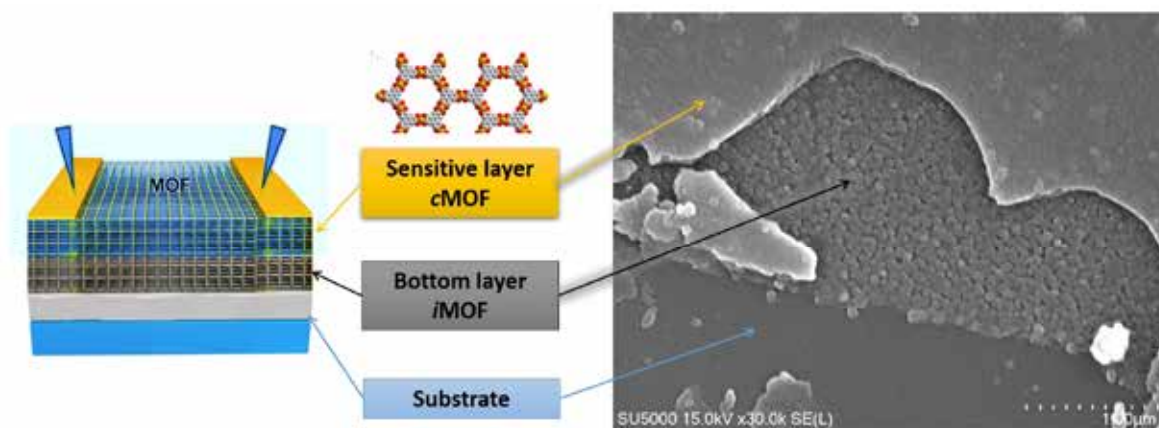


図 1. 開発したcMOF-on-iMOFの一例とそのSEM像

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 cMOF-on-iMOF 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、cMOF-on-iMOF 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。

### 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 mm<sup>2</sup> 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 z<sub>s</sub> 軸、r<sub>x</sub>s 軸、r<sub>y</sub>s 軸、x<sub>s</sub> 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。雰囲気制御試料セルは、窓材としてカプトン窓を接着剤で取り付けた。

【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。

【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取りつけ持込の Keithley ソ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。

### 結果および考察：

銅イオンと 3,6,7,10,11-hexahydrotriphenylene (HHTP)や 3,6,7,10,11-hexaaminotriphenylene (HTTP)を骨格に有する 2 次元シート型の cMOF 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 cMOF-on-iMOF 薄膜を合成した。cMOF-on-iMOF 薄膜試料を構成する各 MOF 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。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。CuHHTP-on-ZnPB 薄膜試料における Cu-BDC の膜厚依存性を例として図 3 に示す(入射角=0.13°)。この試料では、iMOF としてポルフィリンを基盤とした配位子を骨格に有する ZnPB と呼ぶ MOF を用い、その上に半導体的な導電性を有する CuHHTP を cMOF として積層している。図 3 で示すように、CuHHTP 由来のピークが、out-of-plane 方向に配向しており膜厚が大きくなるにつれて相対的に強くなっていくのが確認できた(図 3 中で CuHHTP の由来となる特徴的なピークを矢印で示してある)。また、直接 cMOF を基盤上に積層した場合よりも、iMOF 上に cMOF を積層させた場合の方が結晶性が向上していることを示唆する結果となった。他の試料についても同様に、各層の MOF に対応する回折線が観測され、想定する二層構造の cMOF-on-iMOF 薄膜試料が合成できていることを確認できた。

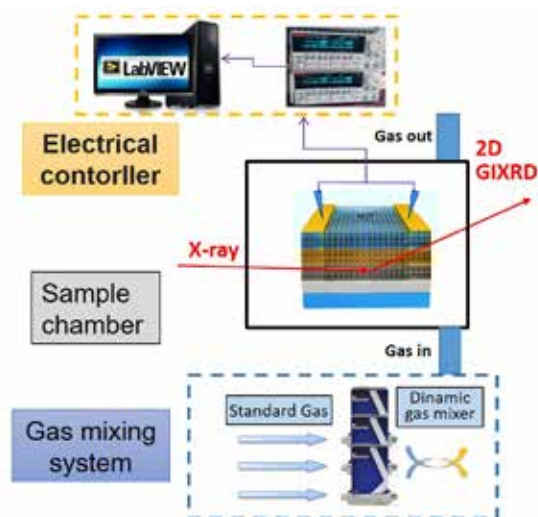


図 2. 実験セットアップの模式図  
電気伝導度をモニタリングしながら、雰囲気制御試料セル中での希薄アセトン濃度を制御し、GIXRD測定をおこなった。

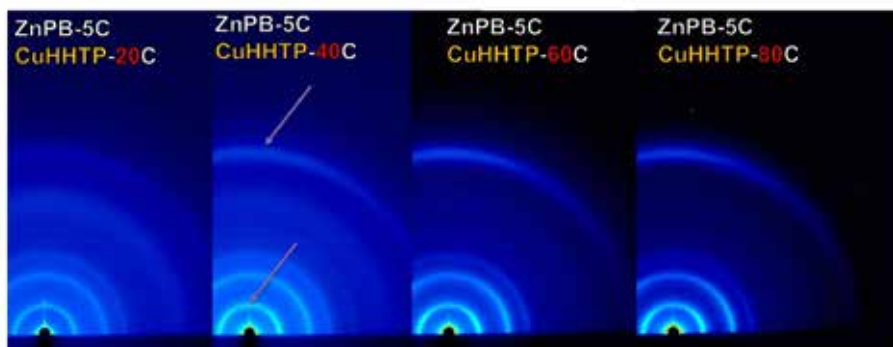


図3. cMOF-on-iMOFナノ薄膜のGIXRD測定結果  
iMOFに対応するZnPB層上のcMOFであるCuHHTP層の膜厚を変えた時の回折パターンの変化を示している。Cは合成時の積層サイクルの回数を示す。

さらに本実験では、図2で示したセットアップを用いて、得られた cMOF-on-iMOF 薄膜試料の電流値変化率をモニタリングしながら、濃度の異なる希薄アセトン混合 Air を流して、その電流

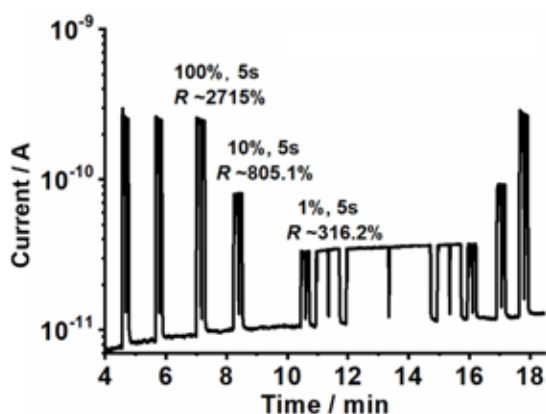


図4. CuHHTP-on-CuBDCナノ薄膜のX線強度に依存した電流値応答(A)

値応答と GIXRD パターンの変化を調べた。その結果、アセトン雰囲気下において、GIXRD の回折パターンが変化する MOF-on-MOF ナノ薄膜があることが示唆された。ただし、今回の SPring-8 での実験では MOF-on-MOF 薄膜試料の希薄アセトンに対する電流値変化の応答が、京都大学の実験室で見られたものよりも大幅に小さかった。雰囲気制御セルでは窓材としてカプトンテープを用いており、カプトンテープ窓材やその接着剤由来の揮発性有機化合物の影響があった可能性がある。実際に、同じ試料を SPring-8 での実験後に京都大学の実験室で測定したところ、電流値変化の応答は再現されている。本実験に用いる雰囲気制御セルの改良を予定している。

また cMOF-on-iMOF 薄膜試料の一部で、入射 X 線の強度に比例する電流値応答の変化も見られた(図4)。図中に、入射光の相対強度と露光時間、それに対応した電流値変化率を記している。この結果から、cMOF-on-iMOF 薄膜試料が X 線検出材料としても有用である可能性が示唆された。

#### 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, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 172 (2020).
- [4] M.-S. Yao, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 14915 (2019).