

## フレキシブルな多孔性配高分子を基盤とする多層薄膜ケミレジスタの オペランド測定による選択的電気抵抗応答性の解明

### Operando Investigation of Guest-Selective Resistive Response of Multi-layered Flexible Porous-Coordination-Polymer-Based Chemiresistor

大竹研一<sup>a</sup>, Ming-Shui Yao<sup>a</sup>, 隅田 健治<sup>b</sup>, 北川 進<sup>a</sup>  
Ken-ichi Otake<sup>a</sup>, Ming-Shui Yao<sup>a</sup>, Kenji Sumida<sup>b</sup>, Susumu Kitagawa<sup>a</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。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、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て、オペランド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を示唆する結果を得た。

**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-

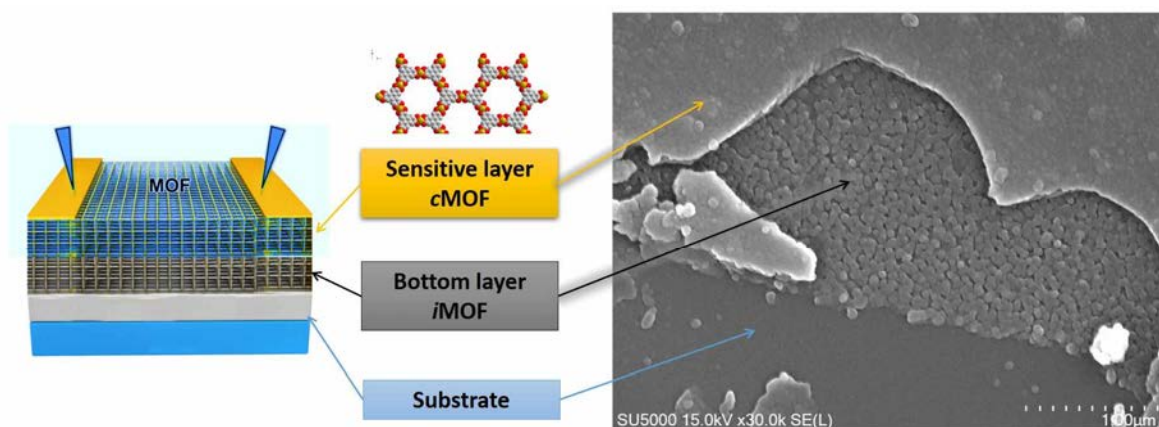


図1. 開発したcMOF-on-iMOFの一例とそのSEM像

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(オペランド実動作下での)、微小角入射 X 線回折(GIWAXS)測定を行うことによって、cMOF-on-iMOF ヘテロ構造薄膜の各層の結晶構造のゲスト応答や構造変化を調べることが重要である(図 2)。

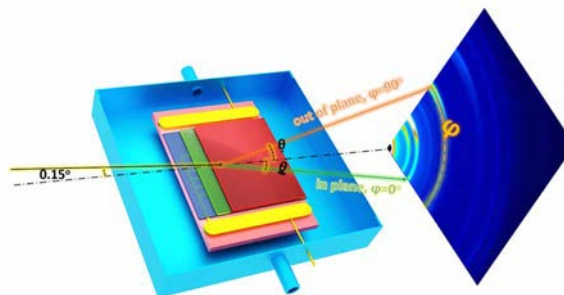


図2. 多層薄膜ケミレジスタにおけるGIWAXS測定

### 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(GIWAXS)による薄膜の構造解析を行った(図 3a)。

【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 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 0.2mm 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 もしくは N<sub>2</sub> 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(図 3d)。

### 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 (HITP)を骨格に有する 2 次元シート型の cMOF (Cu-HHTP, Cu-HITP)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。試料の合成は、Layer-by-Layer 法を用いている。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、GIWAXS 測定の入射角依存性につ

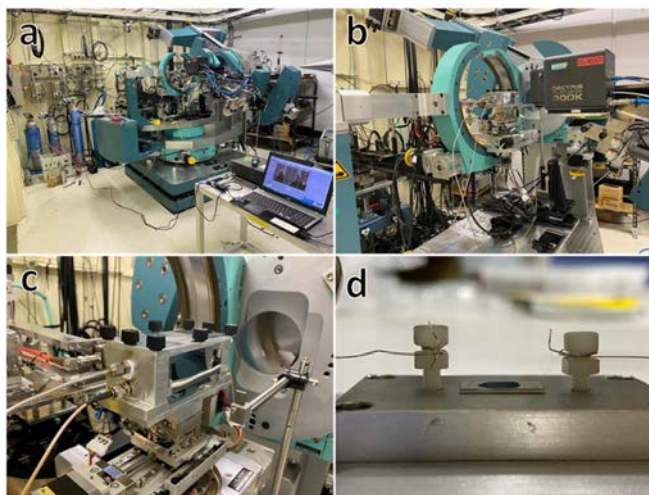


図3. 本測定の実験セットアップ

(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。



いての検討を各試料で行った。HKUST-1 の試料の上に Cu-HHTP を積層した cMOF-on-iMOF (Cu-HHTP-on-HKUST-1)での結果を図 4 に示す。入射角  $0.06^\circ$  では、明瞭に観測されない Cu-HHTP 由来の回折パターンが、入射角が  $0.12$ 、 $0.20^\circ$  では観測されることがわかった (図 4 中で黄色矢印が 100 と 200、緑色が 001 ピークにそれぞれ対応)。入射角の変化により回折像が明瞭に変化することからも、得られた薄膜試料が積層構造をとることが確認できた。

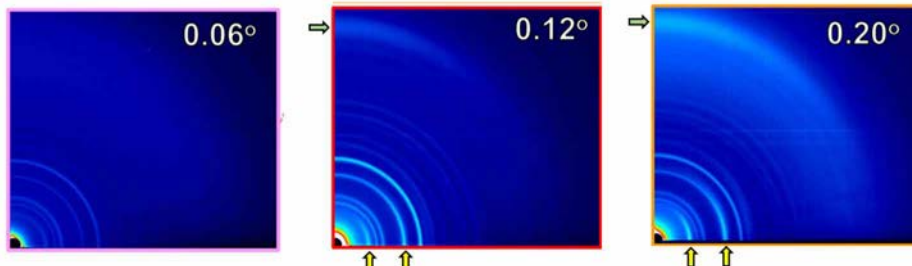


図4. 本研究で合成したcMOF-on-iMOFナノ薄膜のGIXRD測定の入射角依存性。入射角 $0.12$ 、 $0.20^\circ$  ではCu-HHTPに由来するピークが観測された (上記矢印)。

次に、図 3 で示したセットアップを用いて、得られた cMOF-on-iMOF 薄膜試料の電流値をモニタリング ( $5\text{V}$  の電圧で印加) しながら、濃度の異なる希薄アセトン混合 Air を流して、その電流値応答と GIXRD パターンの変化を調べた。図 5 に Cu-HHTP-on-HKUST-1 ナノ薄膜を用いた結果の一部を示す。実験室系の事前の実験では、Cu-HHTP-on-HKUST-1 ナノ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分かっていた。本研究では、 $600\text{ sccm}$  の Air を流した状態(図 5a)に対して、Air で希釈した Acetone 蒸気( $16\%$ : 総流量  $600\text{ sccm}$ )を導入すると、Cu-HHTP-on-HKUST-1 ナノ薄膜の電気抵抗値がおおよそ  $1.3$  倍の値となることが観測された。この状態

での、GIWAXS パターンは図 5b のように、HKUST-1 に対応するピークパターンには変化が見られないものの、Cu-HHTP の 100 ピークが明瞭に弱まることを観測された。さらに GIWAXS パターンは、Air を 5 分間流すことで元の GIWAXS パターンに戻ることも観測された(図 5c)。Cu-HHTP-on-HKUST-1 ナノ薄膜のケミレジスタ応答が、導電層のゲスト吸着に起因することが分かった。Cu-HHTP-on-HKUST-1 ナノ薄膜のケミレジスタ応答に対する HKUST-1 の役割や、他の cMOF-on-iMOF ナノ薄膜試料については現在検証を進めている。

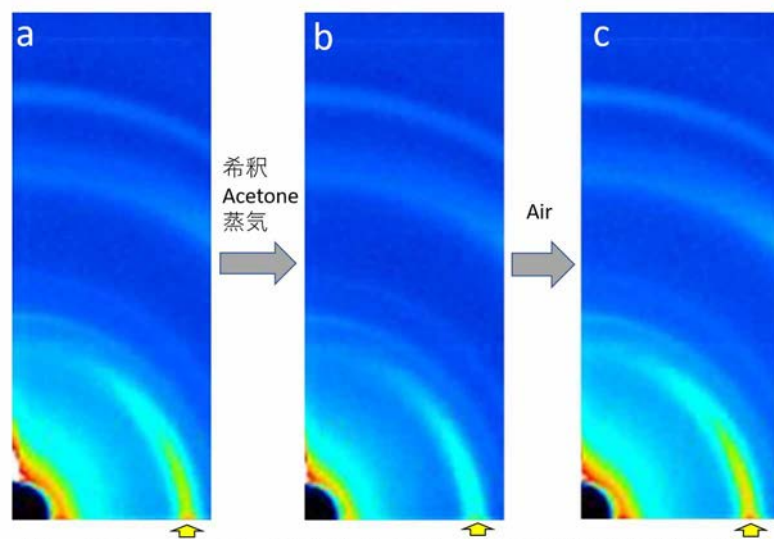


図5. cMOF-on-iMOFナノ薄膜のオペランド下( $5\text{V}$ 印加で抵抗値をモニタリングした状態)でのGIWAXS測定(入射角 $0.12^\circ$ ) (a) Air flow下 (b) Air希釈Acetone蒸気( $16\%$ )を導入後 (c) Air flow 5分後

#### 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、今回得られた知見を基盤として、爆発物や危険物の微量検出を行うことができる MOF-on-MOF 型薄膜センサーへの展開も検討している。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, 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).