

積層型多孔性配位高分子ナノ薄膜ケミレジスタの温度・ゲスト蒸気制御下における構造応答の検討

Operando Investigation of Temperature and Guest Responsive Structural Change of Multi-layered Flexible Porous-coordination-polymer-based Chemiresistors

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
^aiCeMS, Kyoto University, ^bAtomis. 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乾燥空気や水蒸気を含んだ空気を導入することで、オペランド GIWAXS 測定を行った。水蒸気の導入により、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。蒸気の吸着/脱着に伴った導電層(cMOF)の構造の変化によって 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[2-4]。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-

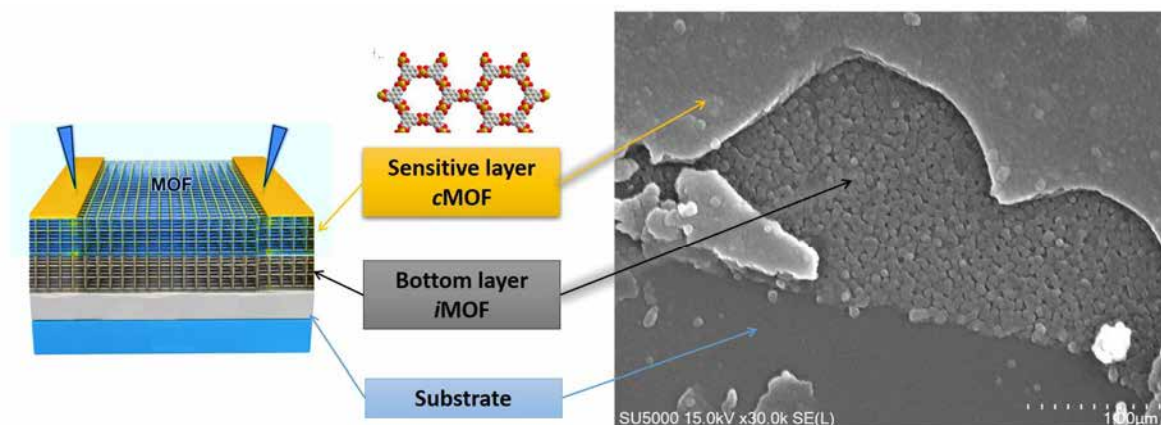


図 1. 開発したcMOF-on-iMOFの一例とそのSEM像

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。今回の実験では、これまでの同様のオペランド実動作下での測定の経験(2020A1819、2021A1542)を踏まえて、ガス雰囲気・印加電圧の制御の他に、さらに温度制御装置を組み合わせることで cMOF-on-iMOF ヘテロ構造薄膜の構造変化を調べることを目指した(図 2)。

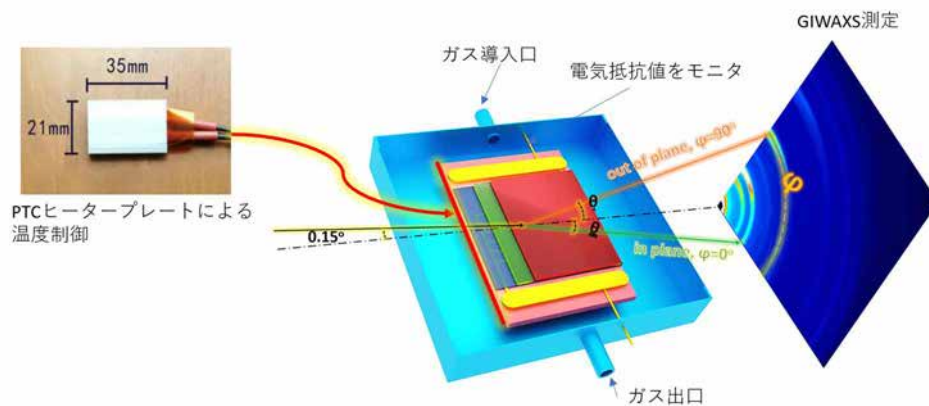


図2. 温度とガス雰囲気制御を可能とするケミレジスタ特性オペランド測定用の自作雰囲気制御セルの模式図

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 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 もしくは N₂ をマスフローコントローラで制御しながら、ガス混合

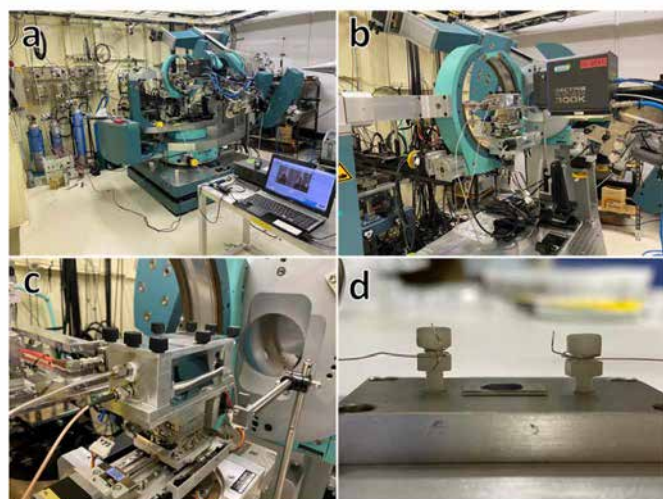


図3. 本測定の実験セットアップ

(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。

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て持込の 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)。さらに温度制御を行う際は試料の下に PTC ヒータプレートとデジタル温度調節器(相互理化学硝子製作所)を取り付けて、温度制御を行った。

結果および考察：

今回我々は、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 ($\text{Cu}_3(\text{HHTP})_2 = \text{Cu-HHTP}$)を、ガス分離・濃縮機能を有する iMOF($\text{Cu}_2(\text{btc})_3 = \text{Cu-BTC}$ (btc = benzentricarboxylate))状に積層させた cMOF-on-iMOF 薄膜を合成した。試料の合成は、ピラニア洗浄処理をした Si 基板上での Layer-by-Layer 法を用いた。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いての検討を各試料で行った。Si 基板上に 10 サイクルの Cu-BTC を積層した上に、さらに 40 サイクルの Cu-HHTP を積層した cMOF-on-iMOF の GIWAXS 測定結果を図 4 に示す。

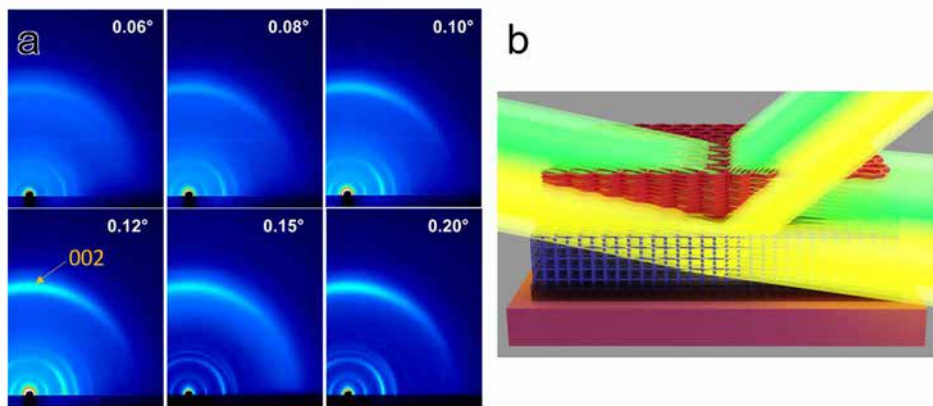


図4. (a) GIWAXS測定の入射角依存性(0.06~0.20°).入射角が0.15°以上になると下層のCu-BTCのピークが観測された。(b) MOF-on-MOF薄膜のGIWAXS測定のスキーム図。

入射角 0.06–0.12°では、Cu-HHTP 由来の回折パターンのみが観測され、また入射角が 0.015°以上となると Cu-BTC の回折パターンも観測されるようになった。入射角の変化により回折角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。また、Cu-HHTP の 002 の回折(図 4a 中で黄色矢印で示した)が out-of-plane に強く観測されることから、Cu-HHTP が薄膜上で face-on 型に配向していることが示唆された。

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 V の電圧で印加)しながら、乾燥空気や水蒸気混合空気を流して、その電流値応答と GIWAXS パターンの変化を調べた。図 5 に Cu-HHTP-on-Cu-BTC ナノ薄膜を用いた結果の一部を示す。70%相対湿度(RH)の空気を流した状態と比べて、乾燥空気を流すと Cu-HHTP の 002 ピークが顕著にシフトすることが観測された(図 5a, b)。このことは、薄膜を構成する Cu-HHTP から水分子が抜けることによって、格子が面外方向に縮むことを示唆している。またこの構造変化に伴って、薄膜の電気伝導度が徐々に上昇して 10 倍以上の上昇が観測された(図 5b)。このことから、Cu-HHTP-on-

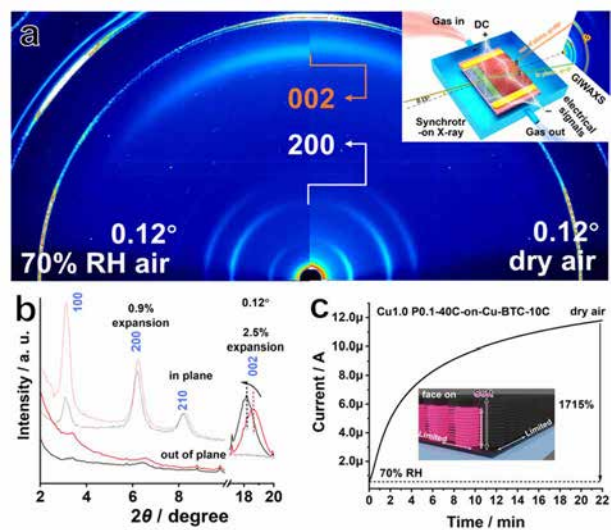


図5. (a) GIWAXS測定の環境依存性(入射角=0.12°). (b) GIWAXS測定結果から得られたXRDパターン。赤線が乾燥空気下、黒線が70%RH空気下。 (c) 構造変化に伴う電流値応答の変化。

Cu-BTC ナノ薄膜の湿度に対する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。またこうした電気伝導度や構造変化の応答が可逆的であることも確かめることができた。

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、ガス雰囲気や温度の制御、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。今回の実験では、温度制御下での測定も予定していたものの、PTC ヒータプレートによるショートが起きてしまい、デジタル温度制御装置が壊れてしまい温度制御実験を行うことが出来なかったため、今後実験セットアップを再考して、再度挑戦したいと考えている。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).