



MOF-on-MOF 型 Chemiresistor の積層構造の解明

大竹 研一, Ming-Shui Yao
京都大学 高等研究院

キーワード : 多孔性配位高分子, MOF-on-MOF, Chemiresistor

1. 背景と研究目的

多孔性配位高分子(MOF)は、金属と有機配位子が配位結合で連結した結晶性の多孔質材料であり、優れた設計性やそれに起因した多彩な機能性を有しており、近年盛んに研究がなされている。特に2種類のMOFを連結したMOF-on-MOF材料は、複数の機能性を併せ持った高機能材料を合成できる可能性があることから大きな注目を集めている。これまでにMOF-on-MOF構造を合成するための様々な方法が提案されている。^[1]しかし、その多くは構造の似た絶縁性MOF(iMOF)同士を連結したものばかりであり、iMOFと伝導性MOF(cMOF)を組み合わせるcMOF-on-iMOF材料の合成はほとんど例がない。^[2]特に、様々なiMOFの上にcMOFのエピタキシャル成長を正確に制御する手法を開発することは大きな課題となっている。本研究では、低温下によるLbL法を用いることで、一連のcMOF-on-iMOFコア/シェル/シースヘテロ構造を制御して合成することに成功した。シェル/シース型cMOFには、redox活性を有する配位子を持つ2次元 π 共役cMOFを用いた。興味深いことにcMOF-on-iMOF材料のchemiresistor性能がcMOF単体に比べて大きく向上する組み合わせがあることが明らかとなった。そこで、本実験では合成したcMOF-on-iMOFにおけるcMOFの構造についての知見を得ることを目的とした。

2. 実験内容

cMOFのシェル/シース層の厚さはLbLサイクル数によって制御を行った。得られた様々な膜厚の試料は以下で、iMOF@cMOF-xC(xは合成におけるLbLサイクル数)と記す。試料は窒化ボロンで希釈し、ペレット化して透過法でXAFS測定を行った。

3. 結果および考察

iMOFとしてZIF-7、cMOFとしてCu-HHTPを用いた、ZIF-7@Cu-HHTP-xCにおけるEXAFS測定結果をFig.1に示す。Cu-K吸収端XANESスペクトルでは、cMOF層の膜厚が異なるZIF-7@Cu-HHTP-10CとZIF-7@Cu-HHTP-17Cの双方においてCu(II)に特有の ~ 8985 eVのピークが見られた(Fig.1a)。このピークは、referenceとして測定したCu-HHTPやCuOのものとは一致しており、cMOFシェル中にCu(II)-O構造

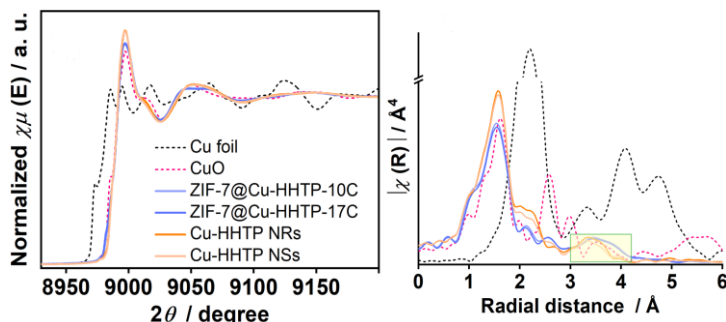


Fig.1 (a) Cu K-edge XANES spectra, and (b) Fourier transform EXAFS of Cu foil, CuO, Cu-HHTP, and ZIF-7@Cu-HHTP-xC (x=10, 17).

を有することを示唆する。またXAFSより得られた動径分布関数からは、ZIF-7@Cu-HHTP-xCでのCu-O構造に対応する 1.53 \AA のピークが観測された。こうした結果からZIF-7@Cu-HHTP-xC中のCu-HHTP層にCuO₄ square planar unitを有することを確認できた。また $3-4 \text{ \AA}$ のピークのブロードニングしていることから、Cu-HHTP層が長距離秩序が弱まっていることが示唆された。今後、様々な膜厚や、別のiMOFを用いた系などの結果についても精査して系統的な知見を得るつもりである。

4. 参考文献

1. M.Dincă, et al. Chem. Rev. 2020, 120, 8536 ; 2. M. Yao, G. Xu, et al. Angew. Chem. Int. Ed. 2019, 58, 14915–14919 ; 3. X. Feng, et al. Nat. Commun. 2020, 11, 1409.