

令和元年5月31日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05806

研究課題名(和文) MOFを基材としたテラヘルツ化学アナライザーの高感度化

研究課題名(英文) Improvement of the MOF-based terahertz chemical analyzer

研究代表者

丹野 剛紀 (Tanno, Takenori)

秋田大学・地方創生センター・准教授

研究者番号：70390721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：金属有機構造体(MOF)を基材とし、テラヘルツ波をプローブとして用いるガスアナライザーの感度を高めるとともに、種々のガスの識別を可能とするための研究を行った。集光ミラーを用い、テラヘルツ波を検出する素子を変更するとともに、電磁ノイズの低減を図った。ガスの吸着によってZIF-8のゲート・オープン現象に関わる2 THzの振動が抑制されることが分かり、この振動による吸収の消失の速さからガスの識別が可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属有機構造体(MOF)は、原子レベルで均一な細孔をもつ多孔質材料であり、ガスの貯蔵や精製などの応用が見込まれている。本研究ではこれをガス分析の手段として用いるため、ガスがMOFに吸着した際の分子の振動の変化に着目した。高感度の装置で分子のテラヘルツ振動を計測した結果、ガスの吸着過程を精密に測定することができ、それを解析することでガス種の特定が可能であることを実証した。この技術は将来、ガス検知器やガス貯蔵装置の残量メータなどに応用可能である。

研究成果の概要(英文)：The sensitivity of the gas analyzer, which consists of a metal-organic framework (MOF) and employs terahertz waves as a probe, was raised. Using this analyzer, the distinction of various gases was demonstrated. In order to detect the transmitted terahertz waves, the infrared sensor was replaced to a new type with a Winston cone as well as the system was reconstructed for a reduction in electromagnetic noise. It was revealed that a spectral peak at 2 THz of ZIF-8 is related to the "open-gate" motion and its intensity is suppressed with adsorption of gas molecules. With estimating the time constant of the decay of the peak, the gas species can be distinguished.

研究分野：テラヘルツ分光，凝縮系科学

キーワード：MOF テラヘルツ分光 ガス吸蔵 化学センサー

1. 研究開始当初の背景

金属有機構造体 (metal-organic framework, MOF) あるいは多孔性配位高分子 (porous coordination polymer, PCP) と呼ばれる一群の材料は、金属イオンと有機物の配位結合により多孔性構造を有し、ガスの貯蔵や分離などの機能を持つことが知られている。多孔質材料のガス吸着は広く知られた現象であるが、シリカゲルや活性炭のような不定形の細孔への吸着とは違い、MOF への吸着は特定固有の形状の孔隙に決まった方向と位置関係でガス分子 (ゲスト) が収まるのが特徴である。MOF とゲストとの親和性はゲストの化学種によって異なり、ガスの分離装置などへの応用などが見込まれている。

MOF と吸着分子との間に働く結合力は共有結合やイオン結合よりも弱い結合様式であり、その共鳴振動数はテラヘルツ帯にある。また、テラヘルツ分光を初めて有機金属に適用した本申請者らの研究 (J. Nishizawa, T. Tanno, T. Tanabe, K. Suto “Terahertz vibrational spectra of metallocene” *Journal of Organometallic Chemistry* **691** (2006) 2479) の結果によれば、有機金属の配位結合の振動はほとんどの場合 6 THz より低い帯域に現れると考えられる。したがって、MOF にガスが吸着したときにはテラヘルツ吸収スペクトルに何らかの変化が現れることが予測される。実際、本申請者による科研費研究 (若手 B, H26~27「MOF を用いたテラヘルツ化学アナライザの開発」) において、MOF の一種である ZIF-8 を *n*-ブタンに曝露した場合、ガス吸着によってスペクトルに明瞭な変化が現れた (K. Umeno, E. Ide, T. Tanno, K. Fujiwara, N. Ogawa, “Terahertz spectroscopic analysis of ZIF-8” *Joint Congress of ACTS-2014 and 11th International Workshop on CGOM*, 2014)。つまり、テラヘルツ吸収スペクトルの変化からゲストの吸着を検知できることを示している。すでに 2, 3 種の MOF について分光測定を行ったが、いずれもガス吸着によってテラヘルツ吸収に変化が現れた。すなわち、この現象は稀なものではなく、むしろ一般的な現象であると推定される。

藤田らによる結晶スポンジ法 (*Nature* **2013**, 495, 461) のように MOF を基材にして物質の構造解析や同定を目指す研究はすでに各所で展開されているが、申請者が知る限り、テラヘルツ波をプローブとして用い、これを行おうとしているグループは他に存在せず、我々が先陣を切っている。

2. 研究の目的

本研究は、基材として MOF (金属有機構造体) を用い、その MOF へのガス吸着をテラヘルツ波をプローブとして検知する新方式の化学アナライザ (MOF-THz アナライザ) の感度評価と高感度化を目的とする。具体的には、分光計の各コンポーネントの再構築を行ったうえで、種々の MOF にガスが吸着した際のテラヘルツ吸光係数の変化を測定し、ガス吸着量との相関を体系的に調べる。それにより、ガス種を特定する原理を確立するとともに、アナライザとして高い感度を実現できる MOF とガスの組み合わせを見出す。

3. 研究の方法

(1) 装置の再構築

テラヘルツ波を検出する焦電型検出器を、新たな形式のものに交換した。新しい検出器は電源からの電磁ノイズが低減され、出力信号の S/N 比の向上が期待される。また、検出器直前にウィンストンコーン (複合放物面集光器) を設置し、測定試料を透過する際にある程度散乱されたであろうテラヘルツ波を再び絞り、検出素子上に集中させるようにする。

(2) アナライザ本体

はじめは、多種ある MOF の内、過去の研究で成果のある ZIF-8 を基材として用いる。MOF をチップ状に成型する方法の開発や、ガスに曝露させつつ分光測定を行うためのセルの設計・製作を行い、実際の測定実験に利用する。

(3) MOF 等のガス吸着 / 脱離特性の測定

測定技術や手順がほぼ定まったところで、ZIF-8 以外の MOF や、MOF 以外のガス包接能をもつ大環状化合物をアナライザの基材として用いてみて、その性能を評価する。

4. 研究成果

(1) 装置の再構築

従来と異なる新たなテラヘルツ波検出器を導入した。さらに透過光の集光効率を向上させるために最適な形状のウィンストンコーンを新検出器の検出素子のすぐ前に取りつけ、試料を透過したテラヘルツ波が集中して素子に照射されるようにした。加えて検出器からの信号を高 S/N 比で計測・記録できるように装置を再構築した。その結果、ノイズは数分の一に小さくなったものの、新検出器からの信号強度があまり高くなく、最終的に S/N 比は十数%高くなった程度であった。

(2) アナライザ本体

MOF とガスの接触が多く、なおかつ、ガスを流通させたまま、あるいはガスの種類を切り替えながらテラヘルツ分光測定を行えるような実験手順とガスフローセルを開発した。

粉末の MOF は、適切な溶媒でスラリーにし、PTFE 製メンブレンフィルターを用いて吸引濾過することにより、メンブレンフィルター上に堆積させる。これを真空乾燥することで、溶媒は取り除かれ、MOF は円盤型になってメンブレンフィルターに固着する。ここで用いた PTFE 製メンブレンフィルターはテラヘルツ波に対してほぼ透明である。こうして得られた固形の MOF を、テラヘルツ波に対して透明な光学窓を 2 つ備えたチューブ内に固定する。このチューブにはガスの導入口と排出口があり、分光器外部から任意のガスを自在に流通させることができる。

従来、一般的なテラヘルツ分光実験では粉末試料はポリエチレン粉末と混ぜて希釈した後、打錠機で圧粉してペレット状の試料にして測定する。しかしこれでは MOF がガスと接触しづらくなる。しかし、粉末のままの MOF では、ガスの流れによって多少なりとも粉末が移動し、透過スペクトルの精確な測定・比較が不可能であった。上述の実験手順とガスフローセルが完成したことにより、MOF を効果的にガスに曝露させながら精確なスペクトルをリアルタイムで計測できるようになった。

(3) MOF 等のガス吸着 / 脱離特性の測定

ZIF-8 は常温・常圧でプロパンやブタンを吸着するが、窒素やメタン、二酸化炭素は吸着しない；エタンはその中間であるとの計算結果が報告されている (D. Fairen-Jimenez et al., *Dalton Trans.* 41 (2012) 10752)。ZIF-8 をこれらのガスに曝露し、その前後のスペクトルを比較した。その結果、ZIF-8 がガスを吸着する場合のみ、2 THz の吸収ピークが消失することが分かった。

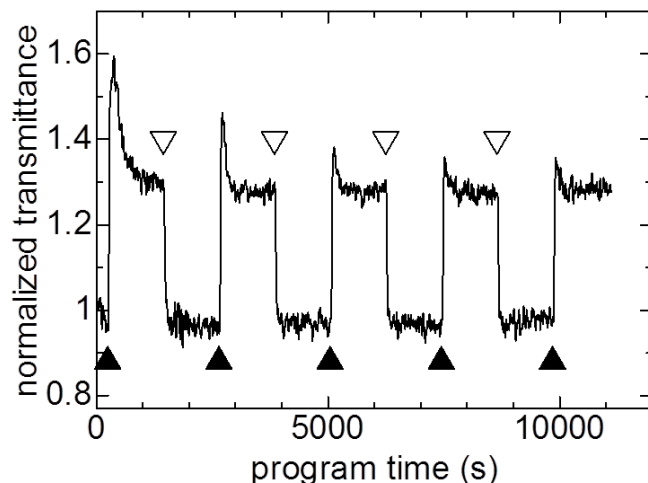
この 2 THz の振動は、ZIF-8 のガス吸着に関して特に重要視されていたオープン・ゲート現象と深く関わっている。オープン・ゲートとは、大きすぎて ZIF-8 の孔隙に入れないようなガス分子が ZIF-8 に吸着されるのは、孔隙の入り口 (ゲート) にある有機分子が平衡位置よりも開いた状態と閉じた状態の間をスイングして、開いている状態のときにガス分子が通過しているのだらうと推定され、名づけられた名称である。そして、本実験の結果から、このスイングの振動数こそが 2 THz であると推定された。

Oxford 大学の Tan らのグループは第一原理 DFT 計算で ZIF-8 のガス吸着に重要と思われる振動がテラヘルツ帯にあることを示唆し (M. R. Ryder et al., *Phys. Rev. Lett.*, **113**, 215502, 2014)、さらに翌年、Cambridge 大学の Zeitler らのグループが実験と計算により 2 THz に有機リンカーのスイング振動 (赤外活性) があることを示した (N. Y. Tan et al., *Chem. Commun.*, **51**, 16037, 2015)。2018 年、Zeitler らはイタリア Torino 大学の量子計算のグループと共同で詳細な再計算結果を発表し、この説を補強した (W. Zhang et al., *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27442, 2018)。

種々のガスを導入した際の ZIF-8 の 2 THz におけるテラヘルツ吸収の強さの過渡応答データを収集し、解析したところ、各ガス分子の ZIF-8 への吸着と ZIF-8 からの脱離の特性を再現性良く記録することができた。

プロパンとブタンの吸着による 2 THz の吸収ピーク強度の変化は指数関数的に進行し、その時定数に差はほとんどなかった。脱離も指数関数的に進んだが、その時定数はブタンがプロパンの十倍近く長かった。脱離過程において、ガス分子は定着した細孔内壁との相互作用を断ち切りそこから離れるが、その反応速度は分子と細孔内壁との間の親和力の差を如実に反映する。このことが原因となり、脱離過程でのみ両者の時定数に大きな差が生じたと推定される。

ZIF-8 をエタンに曝露すると、特異な過渡応答が認められた (右図)。具体的には、真空加熱によって孔隙を活性化し窒素中で保存した ZIF-8 を初めてエタンに曝露 (図中 ∇) すると直ちに 2 THz の吸収ピークは完全に消失するが、しばらくするとピークが数十%復元し定常状態に至る。続いて窒素に曝露 (図中 \blacktriangle) すると 2 THz の透過率はエタン曝露前の初期状態に戻っていく。そして 2 度目のエタン曝露では、やはり急速に 2 THz の吸収ピークが弱まるが、1 度目の曝露時とは異なり不完全で、さらにまた回復して 1 度目の曝露と同じピ



ーク強度で定常状態となる。この後、窒素パージとエタンパージを繰り返すと、エタン導入後は最初の立ち上がり方が回数を追うごとに徐々に鈍くなるが、数分後には1回目のエタン曝露時と同じピーク強度に終息する。このこと(所謂、メモリー効果)は、何らかの構造的な変化がエタンの吸着によって起こり、それが窒素パージによっては復元しないことを示している。対照的に、窒素導入後には常に初期状態と同じ透過率に戻る。

ZIF-8 と相似の構造を有する ZIF-7 を対象とした先行研究 (J. van den Bergh et al., *Chem.-Eur. J.*, **17**, 8832, 2011) の結果から、ZIF-8 にはエタンが吸着しうる場所が複数存在すること;そして、一度エタンがそのうちの何れかに吸着すると不可逆的な構造変化が起こるものと類推される。この特異な、指数関数に従わず、メモリー効果をも伴う複雑な過渡現象を再現するためのモデルを案出したが、今後はこれを裏付ける実験的手段を検討する必要がある。

次に数種のガスを混合した混合ガスに曝露した際の時定数を計測し、解析を試みた。しかし、ガス流量調節弁の性能上、圧力(あるいは流量)の安定に要する時間がガス種や設定流量に依存し、MOF に到達する際の混合ガスの圧力や組成が一定とならず、過渡応答の精密な計測の妨げとなった。

また、チアカリックスアレーン等を合成し、テラヘルツ分光でそのガス吸着特性を観測してみたが、ZIF-8 ほど明瞭な反応はなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 2 件)

Atsushi Matsuoka, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka, Nobuaki Ogawa, Takenori Tanno “The transitional transmittance response of ZIF-8 gas adsorption observed using terahertz waves”, 査読有, *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology* **16** 2018, pp.142-144, DOI: 10.1380/ejssnt.2018.142

Takenori Tanno, Yutaro Watanabe, Kyoko Umeno, Atsushi Matsuoka, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka, Nobuaki Ogawa “*In Situ* Observation of Gas Adsorption onto ZIF-8 using Terahertz Waves”, 査読有, *Journal of Physical Chemistry C* **121** 2017, pp.17921-17924, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b04833

[学会発表](計 13 件)

Takenori Tanno, Manabu Yamada “An open-gate vibration of ZIF-8 and its response upon gas adsorption observed using terahertz spectroscopy” (招待講演) The 2nd World Summit on Advances in Science, Engineering and Technology (2019 年)

Manabu Yamada, Fumio Hamada “Selective recognition of metal ions or vaporous organic compounds using acyclic and macrocyclic molecules” (招待講演) International Workshop on Materials and Applications (2018 年)

Nobuaki Ogawa, Takenori Tanno, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka “Structural and Kinetic Analysis for Gas Adsorption onto ZIF-8 using Terahertz Spectroscopy” (招待講演) The 8th Shanghai International Conference on Analytical Chemistry (2018 年)

Takenori Tanno, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka, Nobuaki Ogawa, “Gas Adsorption Properties of Metal-Organic Frameworks Investigated Using Terahertz Waves” 21st International Conference on Advances in Materials & Processing Technologies (AMPT2018) (2018 年)

Atsushi Matsuoka, Takenori Tanno, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka, Nobuaki Ogawa, “Transitional response in the terahertz transmittance of ZIF-8 upon gas adsorption” The 8th International Symposium on Surface Science (ISSS-8) (2017 年)

Takenori Tanno, Yutaro Watanabe, Kyoko Umeno, Atsushi Matsuoka, Hirotohi Matsumura, Masafumi Odaka, Nobuaki Ogawa, “Gas adsorption properties of ZIF-8 investigated using terahertz waves” International Union of Materials Research Society-International Conference of Advanced Materials (IUMRS-ICAM) 2017 (2017 年)

Takenori Tanno “Terahertz vibrational spectroscopy of organic crystals” (招待講演) International Conference on Material Processing and Applications 2016 (2016. 12, Vellore, Tamil Nadu, India)

松岡忠史, 松村洋寿, 尾高雅文, 小川信明, 丹野剛紀 「テラヘルツ分光法を用いたガス吸着 ZIF-8 の解析」, 日本分析化学会第 65 年会 (2016 年)

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名: 山田学

ローマ字氏名: YAMADA, Manabu

所属研究機関名：秋田大学

部局名：大学院理工学研究科

職名：講師

研究者番号（8桁）：90588477

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。