

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 21 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25390023

研究課題名(和文)透過電子顕微鏡法による金属有機構造体およびその分子内包複合構造の構造解析

研究課題名(英文)Transmission electron microscopy evaluation on easily e-beam damaged MOF materials

研究代表者

劉 崢 (Liu, Zheng)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号：80333904

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、透過/走査透過電子顕微鏡(TEM/STEM)を用いた金属有機構造体(MOF)材料の構造解析を可能にする手法を開発し、これを新規なMOFとその内包分子の構造解明に活用することで、MOFの開発・応用の発展に寄与するものである。

平成25年度は、電子線ダメージを低減しかつ必要な空間分解能を得るための最適なTEM観察条件を明らかにした。26年度は、この最適条件を基に、更に多様な新規に合成されたMOF材料の構造を決定した。27年度は、更に3種類の新規合成MOFに加え、3種類の共有結合性有機骨格構造体材料の構造解析、及びMOF材料空隙中に分子や金属クラスターなどを内包させた複合構造の解析を遂行した。

研究成果の概要(英文)：This study develops a method for structural analyses of metal organic framework (MOF) materials by using transmission/scanning transmission electron microscopy (TEM/STEM). The results will contribute significantly to the development and application of MOF materials.

In order to carry out a structural analyses of MOF materials by using TEM, it is necessary to establish the optimum TEM observation conditions since MOF materials are easily electron beam damaged. In 2013 fiscal year (FY), such optimum TEM conditions for observing MOF with reduced electron beam damage and the required spatial resolution have been revealed. FY 2014, based on the obtained optimum conditions, newly synthesized MOF materials have been determined. FY 2015, the structural analyses for covalent organic framework (COF) materials have been performed and composite structures of MOF materials containing a variety of molecules, such as metal clusters in their pores have been clarified.

研究分野：総合理工

キーワード：ナノマイクロ構造解析 金属有機構造体 電子顕微鏡

1. 研究開始当初の背景

近年、金属有機構造体 (MOF) は、これまでに無い特徴を有する自己組織化型多孔体材料として世界的に注目を集めている。MOFは金属と有機化合物のハイブリッド材料であり、金属錯体または酸化物を頂点に、剛直な有機配位子 (linker) を辺とする三次元のフレームワーク構造を持つ、周期性の高い錯体結晶である (図1)。規則的配位結合により空隙が構築され、これにより活

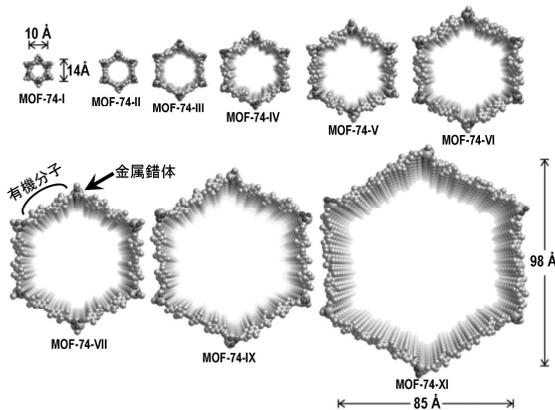


図1 MOF 構造の模式図の一例。金属錯体または酸化物をつなぐ有機分子の種類により、多様な構造と性質の多孔体がデザインできる。

性炭やゼオライトを遥かに超える高い比表面積を持つ多孔体材料として機能する。金属イオン及び有機配位子を選択することで、空隙の孔径や内表面の性質が自在に調整可能であり、目的に合わせた高表面積および機能が得られることから、ガス貯蔵材料・吸着分離材料・導電性材料・磁性材料・不均一系触媒など多くの応用が期待されている。現在最もよく研究されている分野には、自動車用の水素・メタンガスの貯蔵や、排ガスからのCO₂分離などがあり、MOFを用いた技術開発による代替エネルギー供給の促進が期待されている。また、単なるMOFの多孔体構造の応用のみならず、MOFの制限された空間内に分子を内包させて作る特異的凝集構造の形成と、それに伴う新規物性の発現は基礎科学・応用の両面において興味深いテーマである。近年、基礎・応用問わずMOFの研究報告は指数関数的に増加している。

MOF およびその内包分子の構造制御や応用のためには、その空隙形状や結晶欠陥および内包分子の配列などの構造の理解が必須である。MOF は結晶であり、X線回折を用いた構造解析が原理的には可能であるが、平均的な構造解析結果しか得られないため、結晶欠陥や乱れの多い内包分子の配列を調べるのは容易ではない。また、結晶格子が大きくな

るに連れ、X線回折による構造評価は極めて困難となる。このような系では透過電子顕微鏡 (TEM)法を用いた構造解析が有効である。しかしその構造中に有機化合物を含むため、電子線照射による構造変化 (非晶質化すなわち電子線ダメージ) が容易に生じ、通常の方法で TEM または走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法を用いても構造解析は容易ではない。このため、MOF の TEM または STEM 法による構造解析の報告例はこれまでほとんど無い。しかし最近、我々はこれまでのゼオライトやナノカーボン材料に関する構造解析の経験を活かすことで、いくつかの MOF の TEM 観察によりやく成功した (*Science*, **336**, (2012), 1018-1023.)

2. 研究の目的

MOF の構造解析の成否こそが、ナノ空隙の形状を利用する多孔質材料としての MOF の基礎・応用研究において重要な鍵を握る。そこで本研究では、MOF の TEM または STEM による構造解析をより確実に可能にするための手法を開発する。さらにこの手法を応用して、MOF の制限された空間内に内包した分子が作る特異的凝集構造を解明することを目的とする。

3. 研究の方法

電子線ダメージには大別して二種類が存在する。ナノカーボン材料のような軽元素からなる材料では弾き出し (knock-on) ダメージが、またゼオライトのようなセラミック材料ではイオン化ダメージが知られており、それぞれのダメージに対する低減方法には、加速電圧の選択、試料冷却、電子線量コントロールなどがあり、既にいくつかが実際に用いられている。本研究では MOF 材料の電子線ダメージに対する最善の対処法を確立し、これを活用して、種々の分子を内包した MOF の複合構造を解析することを目指す。

(1) 有機鎖および錯体の種類の異なる MOF について、加速電圧、照射電流密度、露光時間、試料温度などの TEM 法による観察時の各種パラメータに対する電子線ダメージ感受性の多寡を調べる。

(2) TEM 法で確立した方法をベースとして、金属錯体位置を直視可能な STEM 法での観察のためのダメージ低減条件を明らかにする。

(3) 確立したダメージ低減方法を用いて新規に合成される MOF の構造を解明する。

(4) 種々の分子を MOF に内包させた複合構造の構造・化学状態を解明する。

4. 研究成果

(1) TEM 法

Ni-CAT-1、HKUST-1 などの MOF 試料を用いて、電子線ダメージを低減し、かつ必要な空間分解能を得るための最適な TEM 観察条件を明らかにした。具体的には、総電子線量あるいは照射電流密度が同一の条件の下で、加速電圧を 120kV もしくは 60kV とし、電子回折強度の経時変化により、MOF 材料の電子線ダメージの多寡を調べた。また、一般に有機系材料の電子線ダメージの低減に有効とされている試料冷却について、MOF 材料への有効性を検証した(図 2)。その結果、MOF 材料を構成する有機基と金属錯体の種類の違いにより、電子線ダメージの加速電圧依存性が異なることが明らかとなった。例えば Ni-CAT-1 [Ni₃(HHTP)(H₂O)₁₂] の場合、120kV より 60kV の方が電子線ダメージの方が顕著であるが、HKUST-1 ([Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n) の場合、120kV より 60kV の方が電子線ダメージは小さい(図 2 a、c)。また、いずれの MOF 材料においても、マイナス 120 度に冷やすことで電子線ダメージが低減することが分かった(図 2b、d)。すなわち、試料冷却は MOF 材料においても電子線ダメージの低減に有効であることが明らかとなった。

(2) STEM 法

暗視野 STEM 法を用いると、重い元素(ここでは金属原子)がより明るく見えることから、直感的に原子構造を調べることができ、MOF 材料の構造解析に極めて有用と考えられる。しかし STEM 法は TEM 法よりも試料に照射する電流密度が高いため、通常の観察条件では電子線ダメージが大きく、構造解析に足る像を得る事は極めて困難である。そこで本研究では、より早く電子線をスキャンし、複数画像の重ね合わせによるノイズ低減処理を行うことで、MOF 材料の観察と元素分析を可能にした。

(3) 新規金属有機構造体、共有結合性有機骨格構造体(COF)の構造の解明

無機ナノ材料の表面官能基化は無機材料にさらなる化学特性を与える手段であるが、その実現のためには官能基の空間制御や無機ナノ材料との界面結合状態を理解することが必要である。上述の最適な TEM/STEM 観察条件を用いて、計 9 種類の新規に合成された MOF 材料の構造を決定した。その一つ、ナノ銀粒子(AgNCs)の表面に成長させた MOF 材料

(4,4',4'',4'''-(porphyrin-5,10,15,20-tetrayl)-tetrabenzoic acid (H4 TCPP)の構造決定では、TEM/STEM 観察により、ナノ銀粒子の表面に成長された MOF 材料の厚みが 10nm~50nm 範囲内にコントロールされていること、また、成長した MOF 材料の結晶方位はナ

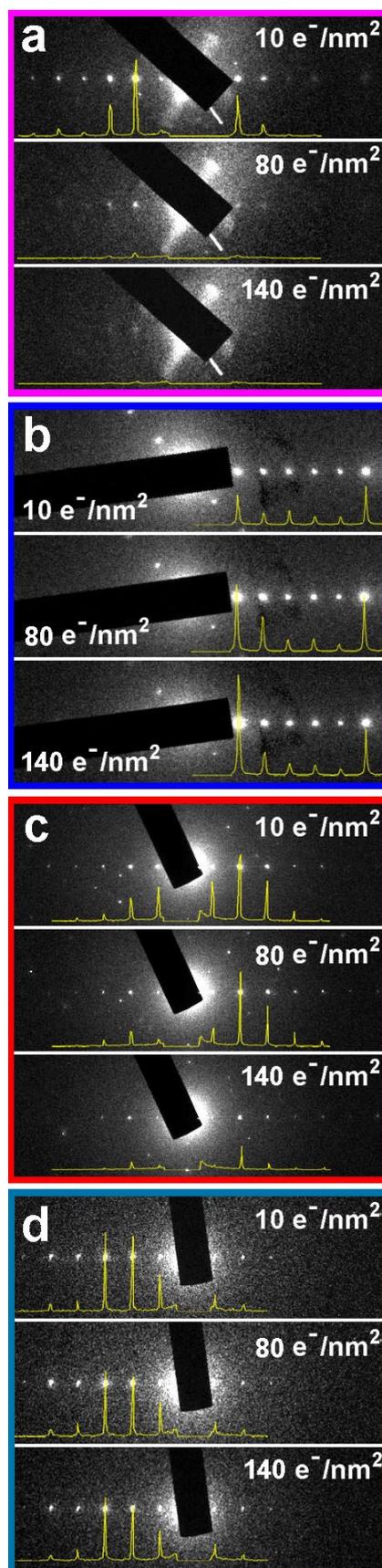


図 2 HKUST-1 ([Cu₃(TMA)₂(H₂O)₃]_n)の電子回折強度の経時変化。(a)加速電圧 120kV, 室温。(b)加速電圧 120kV, -120°C。(c)加速電圧 60kV, 室温。(d)加速電圧 60kV, -120°C。各条件の総電子線量はそれぞれ 10e⁻/nm², 80e⁻/nm², 140e⁻/nm²である。

ノ銀粒子の結晶方位と相関があることを明らかにした(図3)。

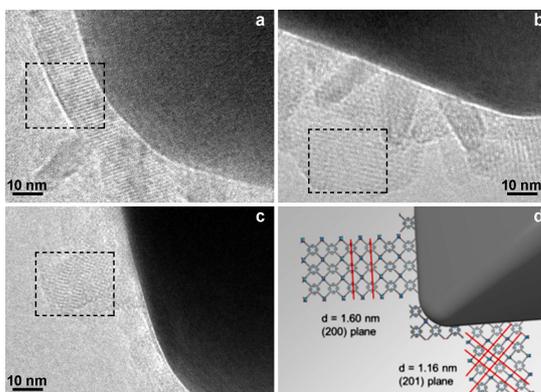


図3 ナノ銀粒子(AgNCs)の表面に成長させたMOF材料。(a)破線四角内の格子縞の間隔は1.16nmであり、これはMOF(201)面間隔に相当する。(b)破線四角内の格子縞の間隔は1.60nmであり、MOF(200)面間隔に相当する。(c)破線四角内の格子縞の間隔は1.16nmであり、これはMOF(201)面間隔に相当する。(d)表面に成長させたMOFとナノAg粒子の方位関係の模式図。

さらに得た電子線ダメージを低減しつつ必要な空間分解能を確保するための最適なTEM/STEM観察条件を基にして、三種類新規の金属を含まず軽量で共有結合だけで構築される共有結合性有機骨格構造体(COF)材料の構造解析を遂行した。その中で特に重要な成果の一つは、有機螺旋分子の糸で織る3次元COF材料に関する研究であり、この論文はScience誌に掲載され、さらにそのcover figureは同誌の表紙に飾った。

(4) 分子を内包するMOFの構造解析

MOF材料の空隙中に高分子、金属クラスターなどの種々の分子を内包させた複合構造をTEM/STEMを用いて原子レベルで解明した。更に、担持された金属クラスターの化学分析も行い、その成果は現在投稿中である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計6件)

1. Y.Z. Liu, Y. H. Ma, Y. B. Zhao, X. X. Sun, F. Gándara, H. Furukawa, Z. Liu, 他8名, Weaving of organic threads into a crystalline covalent organic framework, *Science*, **351** (2016), 365-369. 査読あり、DOI:10.1126/science.aad4011.
2. Y. B. Zhao, N. Kornienko, Z. Liu, 他12名, Mesoscopic Constructs of Ordered and Oriented Metal-Organic

Frameworks on Plasmonic Silver Nanocrystals, *J. Am. Chem. Soc.*, **137** (2015), 2199-2202. 査読あり、DOI: 10.1021/ja512951e.

3. M. Suga, S. Asahin, Y. Sakuda, H. Kazumori, H. Nishiyama, T. Nokuo, V. Alfredsson, T. Kjellman, S. M. Stevens, H. S. Cho, M. Cho, L. Han, S. Che, M. W. Anderson, F. Schüth, H. X. Deng, O. M. Yaghi, Z. Liu, 他5名, Recent progress in scanning electron microscopy for the characterization of fine structural details of nano materials, *Progress in Solid State Chemistry*, **42** (2014) 1-21. 査読あり、<http://dx.doi.org/10.1016/j.progsolidstchem.2014.02.001>.
4. L. Han, T. Ohsuna, Z. Liu, 他18名, Structures of Silica-Based Nanoporous Materials Revealed by Microscopy, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2014, **640**, 521-536. 査読あり、DOI: 10.1002/zaac.201300538.
5. L. G. Ma, Y. Y. Duan, Y. Y. Cao, S. Asahina, Z. Liu, S. A. Che, Synthesis of chiral metal oxide complexes witztunable electron transition-based optical activity, *Chem. Commun.*, **49** (2013), 11686-11688. 査読あり、DOI: 10.1039/c3cc45960h.
6. Z. Liu, 他12名, A review of fine structures of nanoporous materials as evidenced by microscopic methods, *Microscopy*, vol. **62**, 2013, 109-146. 査読あり、DOI: 10.1093/jmicro/dfs098.

[学会発表](計3件)

1. Zheng Liu, Applications of electron microscopy on easily e-beam damaged MOFs materials, State Key Laboratory of silicon Materials Special Seminar, 2015/11/19, Hangzhou, China.
2. Zheng Liu, Atomic and Electronic Structures of Nano-carbon Materials investigated by state-of-the-art (S)TEM, Department of Chemistry Yaghi Lab Special Seminar, 2014/10/30, Berkeley, America.
3. Zheng Liu, Pore Structure Evaluation of Metal-Organic Frameworks by Using HRTEM, 日本顕微鏡学会第57回シンポジウム, 2013/11/15, 愛知県・名古屋市.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

劉 崢 (Zheng Liu)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員

研究者番号: 80333904