

令和元年6月3日現在

機関番号：32615

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05730

研究課題名(和文) The Interface Structure of Oriented Surface-mounted Metal Organic Framework

研究課題名(英文) The Interface Structure of Oriented Surface-mounted Metal Organic Framework

研究代表者

田 旺帝 (CHUN, Wang-Jae)

国際基督教大学・教養学部・教授

研究者番号：40344501

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では固体表面における配向制御多孔性配位高分子薄膜(SURMOF)の制御因子を放射光X線吸収分光(XAFS)を軸とした表面科学的アプローチにより解明する研究を実施した。具体的には、SURMOFの調製条件を探索し、初期段階のSURMOF構造を精密に決定した。次に、SURMOFと固体表面との境界面における結合様式がより精密に決定できるよう、低温偏光全反射蛍光XAFS測定装置の開発を行い、データの信号とノイズの比(S/N)を改良した。そして、本手法により、室温と低温(4 K付近)において、SURMOFの配位構造が可逆的に変化することを捉えた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、高い構造規則性を有する多孔性配位高分子(PCP/MOF)の特性を最大限に引き出すことで、ナノスケールのデバイスとして可能性を秘めた配向制御多孔性配位高分子薄膜(SURMOF)における基礎的知見を得る研究を実施した。具体的には、もっとも初期段階のSURMOFの表面構造を独自に開発した偏光全反射蛍光XAFS法により明らかにし、基板表面における有機配位子の吸着構造が重要な制御因子であることを突き止めた。こうして得られた基礎的知見は、学術的な意義だけでなく、デバイスへの基礎的設計指針を与えることから大きな社会的意義をもつ。

研究成果の概要(英文)：The governing factors in orientation controlled surface metal-organic frameworks (SURMOF) on solid substrates have explored with synchrotron radiation X-ray absorption fine structure and various surface scientific techniques. Firstly, a facile preparation condition for ultra-thin SURMOF has been explored, and then the surface structure of an early stage in SURMOF synthesis was determined precisely. Secondly, Ultra Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS (LT-PTRF-XAFS) technique has developed and improved the signal to noise (S/N) ratios. As a demonstration, the LT-PTRF-XAFS technique showed a reversible change of the orientation of ligands of SURMOF between at RT and a low temperature (about 4 K).

研究分野：X線吸収微細構造法(XAFS)によるナノ粒子や配位高分子薄膜の構造解明

キーワード：多孔性配位高分子 配向制御多孔性配位高分子薄膜 SURMOF X線吸収微細構造 酸化物表面

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

多孔性配位高分子 (PCP/MOF) は、他の多孔性材料からは見られない高度な設計の自由度により、分子レベルでサイズの定まった 3 次元のナノ空間が構築できる。そのため、PCP/MOF は吸着剤や分離剤だけでなく、こうしたナノ空間に触媒活性や光物性などを容易に組み込むことにより機能の高度化が実現できる。これまで PCP/MOF の応用研究は、成長方位や結晶面がバラバラである粉末状、あるいはマイクロメートルスケールのバルクがほとんどを占めており、これだと PCP/MOF が本来もっている高い構造規則性を十分活かしているとは言い難い。一方、近年、こうした PCP/MOF の特徴をより効果的に引き出せるよう、大きさや形状だけでなく、**成長方位が揃った PCP/MOF 薄膜の集積化** (Surface-mounted MOF: SURMOF) の研究が活発に展開されている。しかし、その多くは合成や応用にフォーカスされ、配向制御の原理が埋もれている領域、すなわち**初期段階の SURMOF 構造や境界面構造については研究がほとんど進んでいない。**

2. 研究の目的

本研究では、こうした高い可能性を秘めた SURMOF における配向制御の原理を明らかにするために、1) 単結晶酸化物表面における SURMOF の構造解明、2) ナノメートルスケールの SURMOF 構造を精密に決定するための新たな手法として、低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定法の開発を実施した。

一般的に薄膜化では、固体表面と PCP/MOF との境界面構造が重要な鍵となる。しかし、薄膜化の初期段階、すなわち、単層～数層程度の超薄膜といわれる領域では長距離周期構造が乏しくなるため、もっとも強力な光源である放射光を用いた表面 XRD でも構造情報を決定することが容易ではない。一方、回折法に代わる方法論として、長距離秩序構造が乏しくてもサブの分解能で構造や電子状態を明らかにできる放射光 X 線吸収微細構造法 (XAFS) がある。

本研究では、申請者が中心に開発を進めてきた、表面構造決定に特化した偏光全反射蛍光 XAFS 法 (PTRF-XAFS) (*J.Phys.Chem.B*, **102**, (1998)9006, *J.Phys.Chem. B*, **107**(2003)12917, *J.Phys.Chem. C*, **117**(2013)252) を軸にした表面科学的アプローチにより PCP/MOF 薄膜化における知見を蓄積し、基礎的設計原理を見出す。

3. 研究の方法

本研究では、基板表面として Au や Si 単結晶表面に加えて、これまで SURMOF の研究がほとんど進められていない TiO₂(110)表面を加えた。これらまでに TiO₂(110)表面は、走査トンネル顕微鏡や振動分光法、理論計算などにより、PCP/MOF 配位子の一つであるカルボン酸が規整吸着構造を形成することが知られている。本研究では、これらの表面に代表的な PCP/MOF である HKUST-1(*Science*, **283** (1999) 1148)及び分子形状による選択的挿入/脱離が期待されている[(metal)₂(ndc)₂(dabco)]_n (*Dalton Trans.*, **40** (2011) 4954; *Chem. Eur. J.*, **17**(2011)1448)の薄膜化とその構造解明を試みた。具体的には、清浄表面あるいは修飾した表面に、配位子分子や金属イオンを交互に反応させながら薄膜化を行う Liquid-Phase Epitaxial (LPE) 法により段階的に薄膜を作製した後、後述の方法により構造を決定した。まず、サブマイクロオーダーの多層膜については、光電子分光 (XPS) や表面 XRD、電子顕微鏡 (SEM)、FT-IR などにより、配向やモロフォロジ、電子状態を検討した。次に、既存の回折法が適用できない、初期段階の薄膜については、長距離周期構造が乏しくても、サブの分解能で 3 次元表面構造情報が得られる PTRF-XAFS 法により SURMOF の構造を

決定した。さらに、より精密に構造解明ができるよう極低温条件下での PTRF-XAFS(LT-PTRF-XAFS)法の開発にも挑戦した。

4. 研究成果

(1) 修飾表面における SURMOF の構造解明

初期段階の SURMOF の構造を解明し、その制御原理を理解するため、Au をはじめ、TiO₂(110)表面にさまざまな MOF 薄膜の形成を試みた。まず、吸着やセンサー、光触媒反応などに機能を有する Fe-MIL(*J. Phys. Chem. C*, 117(2013)1358.; *ACS Catal.*, 2(2012)1910; *J. Am. Chem. Soc.*, 134(2012)20701)を取り上げ、同じく光触媒のモデル表面でもある単結晶 TiO₂(110)表面に LPE 法による薄膜化に取り組んだ。PTRF-XAFS の結果、Fe-MIL では薄膜化の初期段階からバルク構造に近い構造が形成することを観測した。また、わずかに反応条件を変えることで Fe-MIL53 と 88 が混合した MOF 薄膜が得られることがわかった(第9回岩澤コンファレンス”サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学”)。しかし、いずれの条件でも TiO₂(110)では配位が制御された Fe-MIL 薄膜の成長は見られなかった。

次に、Au (100)単結晶を 4-mercaptobenzoic acid (4-MBA) で修飾した自己組織単分子膜 (SAM)表面(4-MBA-SAM/Au(100))に、LPE 法により[Cu₂(bdc)₂dabco]_n 薄膜(bdc: benzene dicarbolyate; dabco: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)の形成を検討した。まず、配位子の吸着構造や配向の情報が得られる polarization modulation-Fourier transform infrared reflectance absorption spectroscopy (PM-FTIR-RAS)により、4-MBA-SAM/Au(100)表面に結合した Cu(CH₃COO)₂ と 0.1 mM bdc とを反応させると、[Cu(bdc)₂]_n / 4-MBA SAM / Au(100)が形成されることがわかった。また、N_{1s} の XPS 結果により、この薄膜と粉末状のバルクが同じ電子状態であることがわかった。そして、この表面と 0.1 mM dabco とを反応させると、[Cu₂(bdc)₂dabco]_n / 4-MBA SAM / Au(100)が形成できることを表面 XRD により明らかにした(Hase et al., *ECS Transaction*, 75(2017)49)。さらに、こうして形成された[Cu₂(bdc)₂dabco]_n / 4-MBA SAM / Au(100)薄膜はバルク状の[Cu₂(bdc)₂dabco]_n の<010>方位で基板表面上に成長していることがわかった。

(2) 低温偏光全反射蛍光 XAFS 法の開発

SURMOF における熱的揺らぎ(デバヤーワラ因子)による EXAFS への影響を抑え、より精密な構造決定を目的に、極低温偏光全反射蛍光 XAFS (Low temperature-PTRF-XAFS)装置の基本設計と試作を行った。

最初に、冷凍機式クライオスタットに試料を取り付け、LT-PTRF-XAFS の測定を試みたが、クライオスタットからの周期的な機械的振動により全反射条件を維持することができなかった。そこで、機械的振動がほぼない He フロー式クライオスタットを改造し、極低温下でも数ミリラジアンという全反射条件を満たせるよう工夫した。図 1 に改良したクライオスタットを自作の全反射自動ステージに組み合わせた様子を示す。

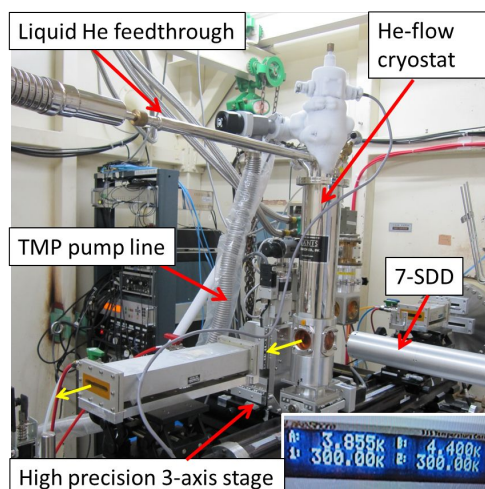


図 1 LT-PTRF-XAFS 測定装置

冷却開始から 30 分程度で、4 K 付近に到達し、全反射条件が維持できた。テスト測定として、Drop casting 法で調製した Cu-HKUST-1/Si(100)の SURMOF を 4.4 K で計測した。その結果、EXAFS スペクトルの S/N 比の改善が認められた (図 2(a-b))。

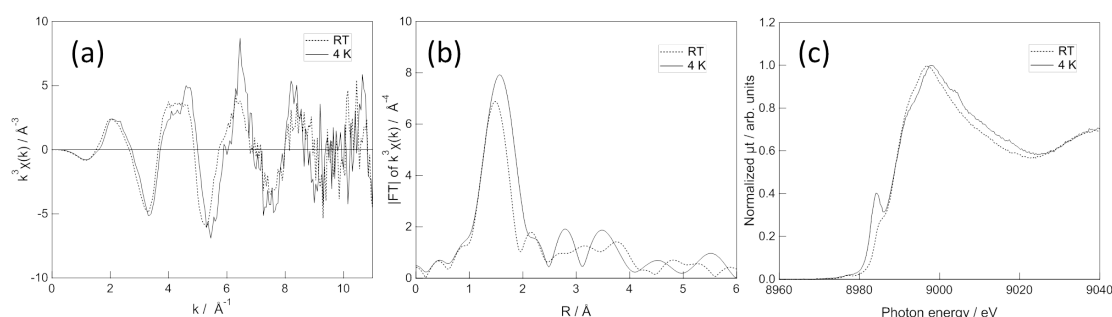


図 2 Cu-HKUST-1/Si(100)の Cu K-edge LT-PTRF-XAFS (a) $k^3\chi(k)$ EXAFS spectra, (b) FT results ($k = 3 \sim 11 \text{ \AA}^{-1}$), (c) XANES spectra.

また、XANES 領域 (図 2(c)) では、低温と室温において、 $1s \rightarrow 4p_{xy}$ 遷移に帰属する Pre-edge peak の強度が可逆的に変化することで、温度による配位構造の変化を観測した。一方、課題もいくつか見つかった。すなわち、冷媒が高価であることや設置・運営の難しさである。

そこで、より簡便に LT-PTRF-XAFS が計測できる装置の設計と試作に取り組んだ。具体的には、液体窒素を冷媒とする自作の小型デュワーと新設計の 4 軸全反射自動ステージとを組み合わせた。冷却テストの結果、80 K において全反射条件を満たせることに成功した。次に、LPE 法で調製した 4 サイクルの Cu-HKUST-1/TiO₂(110)の低温 XAFS を取得し、4 K での測定と同等な EXAFS スペクトルの S/N 比の改善が見られた。一方、XANES 領域では、Cu-HKUST-1/Si(100)では見られた Pre-edge peak の可逆的变化は観測されないことから、配位子の配向に基板の表面構造が関わっている可能性が示唆された (第 21 回 XAFS 討論会、第 36 回 PF シンポジウム)。今後、偏光依存測定や温度制御の課題をクリアし、簡便でかつ S/N 比の高い XAFS スペクトルが得られるよう改良を重ねる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

M. Hase, W.-J. Chun, T. Kondo, “Layer-by-Layer Construction of Three-dimensional MOF [Cu₂(bdc)₂dabco]_n on Au Surface”, ECS Transaction, 75(2017) 49-53
DOI:10.1149/07552.0049ecst

〔学会発表〕(計 9 件)

M. Hase, W.-J. Chun, and T. Kondo, “Layer-by-Layer Construction of Three-Dimensional MOF [Cu₂(bdc)₂dabco]_n on Au Surface”, PRiME2016(Honolulu, U.S.A.) 2016 年 10 月 2-7 日

T. Masuda, S. Takakusagi, Wang-Jae Chun, T. Kondo, K. Asakura, K. Uosaki, “Active Metal Catalysts Incorporated within Molecular Layers on Si(111) Electrodes for Hydrogen Evolution and CO₂ Reduction”, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo, Japan, 28-30, October, 2017. (Oral)

W.-J. Chun, M. Hashimoto, T. Kondo, “The local structure of Cu-SURMOFs on TiO₂(110) determined by Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS”, International Symposium on Novel Energy Nanomaterials, Catalysts and Surfaces for Future Earth, Tokyo, Japan, 28-30, October, 2017.

田旺帝, “TiO₂(110)表面における多孔性配位高分子薄膜の構造解明”, 第9回岩澤コンファレンス”サステイナブル社会のための最先端触媒化学・表面科学”, 東北大学大学院工学研究科青葉記念会館(招待講演), 2017年11月8日~9日

田旺帝, 仁谷浩明, “低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の開発”, 第21回 XAFS 討論会 北海道大学, 2018年9月3-5日

遠藤理, 田旺帝, 中村将志, 雨宮健太, 尾崎弘行, “金(111)面における臭素ドーブペリレン単分子層の C K-NEXAFS 測定, 第21回 XAFS 討論会 北海道大学, 2018年9月3-5日

遠藤理, 田旺帝, 中村将志, 雨宮健太, 尾崎弘行, “Au(111)面におけるペリレンの臭素化およびカップリング反応”, 第12回分子科学討論会, 福岡国際会議場, 2018年9月10-13

田旺帝, 仁谷浩明, “Development of Low-temperature Polarization-dependent Total reflection Fluorescence XAFS measurement, 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ(第10回 MLF シンポジウム/第36回 PF シンポジウム), つくば国際会議場, 2019年3月12-13日

遠藤理, 田旺帝, 中村将志, 雨宮健太, 尾崎弘行, “金(111)面におけるペリレンへの臭素ドーブ効果”, 2018年度量子ビームサイエンスフェスタ(第10回 MLF シンポジウム/第36回 PF シンポジウム), つくば国際会議場, 2019年3月12-13日

〔図書〕(計 2 件)

Wang-Jae Chun, Satoru Takakusagi, Yohei Uemura, Kyoko K.-Bando, Kiyotaka Asakura, “X-ray absorption fine structure analysis of catalytic nanomaterials, Series title: Nanoscience and Nanotechnology, Vol. 5: X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization”, (Editor Challa S.S.R. Kumar), Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2016.

DOI: 10.1007/978-3-662-48606-1_11; ISBN: 978-3-662-48604-7 2016年609-664ページ

田旺帝, “XAFS の基礎と応用”(3, 2節, 97-103頁), 日本 XAFS 研究会(編) 講談社, 2017年7月. ISBN 978-4-06-153295-3.

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年:
国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：近藤 敏啓

ローマ字氏名：Kondo, Toshihiro

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。