

令和 4 年 5 月 24 日現在

機関番号：32615
 研究種目：基盤研究(C) (一般)
 研究期間：2019～2021
 課題番号：19K05509
 研究課題名(和文) Fine structure determination of nanoparticles embedded in surface mounted metal organic framework thin films
 研究課題名(英文) Fine structure determination of nanoparticles embedded in surface mounted metal organic framework thin films
 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) 2,000,000円

研究成果の概要(和文)：本課題では、金属イオンと有機分子との配位結合により、高い構造規則性を有することで、分子吸着・分離、分子認識などを示す多孔性配位高分子(PCP/MOFs)をさらに高度化し、多様なナノスケールデバイスに結びつけるための基礎的知見を見出す研究を実施した。
 具体的には、粒径や成長方位が多様な粉末状PCP/MOFsの代わりに、1) 特定の配向で成長方位が制御されたPCP/MOFs薄膜(SURMOFs)の合成と、2) その細孔内への金属ナノ粒子の固定化を行い、3) 金属ナノ粒子の構造に関するダイレクトな化学的構造情報(配位数や結合距離、電子状態など)が系統的に得られるように低温偏光全反射蛍光XAFS法を確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で得れた配向制御PCP/MOFs薄膜(SURMOFs)の合成やナノ粒子固定化に関する研究成果はPCP/MOFsのナノスケールデバイス化における基礎的知見として活かせる。また、サブナノ～ナノスケールの粒子に関する精密で、かつ系統的な構造情報(配位数、結合距離、電子状態など)はPCP/MOFsの高機能化に欠かせない設計指針に繋がる。このように本研究で得られた基礎的知見は、学術的な意義だけでなく、ナノスケール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)：In this project, the PI has conducted to find fundamental knowledge to advance further porous coordination polymers (PCP/MOFs), which exhibit molecular adsorption/separation and molecular recognition through coordination bonds between metal ions and organic molecules by having high structural regularity and link these polymers to various nanoscale devices.

Specifically, instead of powder PCP/MOFs, which have a wide variety of particle sizes and growth orientations, the research focused on synthesizing a growth orientation-controlled PCP/MOFs thin films (SURMOFs) and the immobilization of metal nanoparticles in SURMOFs' pores. Furthermore, the research has established a low-temperature polarization-dependent total-reflection fluorescence XAFS method that can systematically obtain direct chemical structural information (coordination numbers, bonding distances, electronic states, etc.) on the structure of metal nanoparticles in SURMOFs.

研究分野：触媒表面化学

キーワード：多孔性配位高分子 配位制御多孔性配位高分子薄膜 X線吸収微細構造 金属ナノ粒子 単結晶酸化物表面

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究の核心は、**粉末状の多孔性配位高分子(PCP/MOFs)の代わりに、配向が制御された PCP/MOFs 薄膜 (SURMOFs) の細孔内に形成されるナノ粒子の構造を、放射光 XAFS 法を軸にした表面科学的方法論により決定することで、NP@PCP/MOFs 設計指針となる基礎的知見を見出すことにある。**

多様なナノスケールデバイスの発展には、いかに原子・分子レベルの制御を行い、材料を組み上げるかが鍵となる。金属イオンと有機分子との配位結合により、高い構造規則性を有する PCP/MOFs は、分子吸着・分離、分子認識などを示すことから、吸着・分離剤など広い分野への応用研究が盛んに行われている。近年は、PCP/MOFs 自身の特性に加えて、ナノ粒子 (NP) との複合化 (NP@PCP/MOFs) により、触媒やエネルギー分野への応用研究が活発に展開されている [1]。一方、NP@PCP/MOFs では、細孔内でのナノ粒子のサイズ制御が困難だったり、外表面に金属が凝集しすぎたりすることで、触媒として活性が低下するなどの問題が生じている。こうした課題に対して、二溶媒法や部分熱分解など、さまざまな合成法の改良が行われている [2]。だが、依然として、高度な NP@PCP/MOFs 設計に欠かせない根本的な知見、すなわち、**ナノ粒子の構造に関するダイレクトな化学的構造情報 (配位数や結合距離、電子状態など) を系統的に行う研究は十分に実施されていない。**

申請者は、これには、1) 粉末状 PCP/MOFs がもつ粒径や成長方位の多様さ、2) サブナノ～ナノ領域におけるナノ粒子の構造決定の難しさが根底にあると考えている。1) については、既存の NP@PCP/MOFs 合成は、工業的応用を念頭に、粒径や成長方位が多様な粉末状 PCP/MOFs の細孔内にナノ粒子を固定化しているのが現状である。しかし、こうした構造の**複雑さは系統的に制御因子を解明する上では不向き**である。一方、牧浦・北川グループや Fischer・Wöll グループらにより提案された配向制御 SURMOFs は、基板表面に対して特定の配向で PCP/MOFs 薄膜が成長する特徴をもつ。しかも、この配向制御性により、粉末状では得られない特異な物性も発現する [3-4]。そこで、申請者は、こうした配向制御 SURMOFs の特性を生かせると、ナノ粒子のさまざまな制御因子を系統的に追跡できると期待している。

2) については、触媒やエネルギー分野でみられる一般的なナノ領域は ~2 nm 程度である。この領域では対象とする原子数は数千個以上であるので、統計の原理に従い、その物性は粒径に対して緩やかに、連続的に変化する (いわゆる Scalable な性質)。一方、サブナノ領域付近では構成原子数がわずか数～数十個程度であり、個々の原子数に応じて全く異なる分子的な性質 (いわゆる Non-scalable な性質) を示すことが知られている [5]。そのため、制御因子を明らかにするだけでなく、新奇な NP@PCP/MOFs を実現させるには、こうしたサブナノからナノ領域に跨るさまざまなナノ粒子の化学的構造情報 (配位数や結合距離、電子状態など) の獲得が不可欠である。

そこで、申請者は、こうした配向制御 SURMOFs を粉末状 PCP/MOFs のモデルとして取り上げ、その細孔にさまざまなナノ粒子を、独自に開発した放射光表面 XAFS 法により、精密に構造決定することで、新奇な NP@PCP/MOFs に直轄できる系統的かつ基礎的知見を得る研究を着想した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、1) 配向制御 SURMOFs を NP@PCP/MOFs のモデル系として取り上げ、2) サブナノ～ナノ領域におけるナノ粒子のダイレクトな構造情報 (配位数や結合距離、電子状態など) をサブの分解能で精密に決定することで、新奇な NP@PCP/MOFs に直轄できる系統的かつ基礎的知見を得ることにある。

まず、1) については、これまで、申請者が積み上げてきた学術的独自性、すなわち、単結晶酸化物表面における有機分子の吸着特性や金属ナノ粒子の精密構造に関する知見を活用し、配向が制御された SURMOFs の合成を実現させるだけでなく、成長過程を系統的にかつ精密に構造決定する。2) については、一般的にナノ領域に近づくと、回折法に基づく、透過型電子顕微鏡 (TEM) や X 線回折法 (XRD) による構造決定は容易ではない。しかも、サブナノ領域になると、長距離周期構造は極めて乏しくなり、高輝度の放射光をもっても回折法による構造決定は困難を極める。

一方、申請者は、これまでに、独自に開発を進めた偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS) を軸にした表面科学的方法論により、さまざまな単結晶酸化物表面における単原子～サブナノ～ナノ領域の粒子について、その成長過程や固体表面との相互作用に関わる制御因子を系統的かつ精密に解明してきた [6]。

そこで、本研究では、こうした配向制御 SURMOFs を粉末状 PCP/MOFs のモデルとして取り上げ、その細孔に形成されるサブナノ～ナノ粒子を、独自に開発した放射光表面 XAFS 法により、精密に構造決定する。こうして得られる系統的かつ基礎的知見は、新奇な NP@PCP/MOFs の設計に直轄できる基礎的指針を与える面で大きな意義をもつ。

3. 研究の方法

本研究では、配向制御 SURMOFs に形成されるさまざまなナノ粒子の構造を表面 XRD や電子顕微鏡 (SEM)、放射光 XAFS 法により精密に決定し、制御因子を明らかにする研究を遂行した。具体的には、

【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

1)配向制御 SURMOFs の合成とナノ粒子の固定化に重点をおきながら、2)精密構造決定のための低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定法を確立する研究を実施した。

まず、1)については、図1に示すように Layer-by-Layer(LbyL)[3]や Liquid Phase Epitaxial (LPE)[4]、Vapor Assisted Conversion (VAC)[7]により、単結晶 TiO₂(110) や Si(100)に加えて、デバイスへの応用を想定して導電性ガラス (FTO) の表面に MIL-125-Ti や PPF-Mn、PPF-Co、PPF-Mn/Co、UiO-67、NU-1000 など、光応答性や ORR 反応に活性を示す機能性 PCP/MOFs を取り上げ、配向が制御された SURMOFs を調製した。次に、SURMOFs 細孔内へ金属イオン、またはナノ粒子を含浸法などにより導入し、化学還元、あるいは、熱分解することでナノ粒子を調製した。そして、これらを表面 XRD や電子顕微鏡(SEM)に加え、新規に開発した LT-PTRF-XAFS 法により、配位数や結合距離、電子状態などをサブ の分解能で決定した。

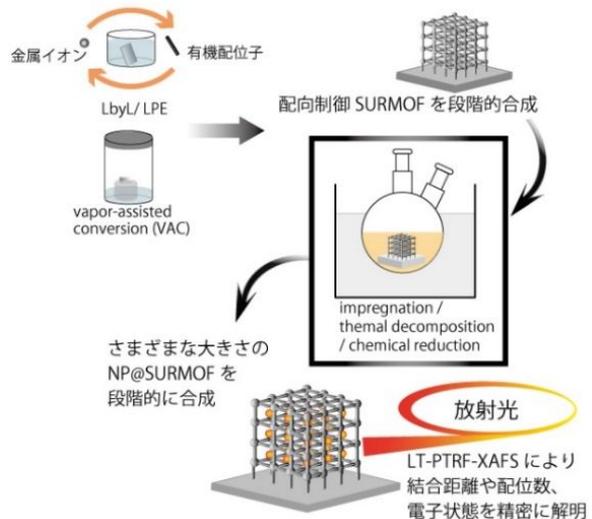


図1 試料調製方法の模式図

次に2)については、課題番号 16K05730 で実証した、極低温(4 K)偏光全反射蛍光 XAFS 測定法 (LT-PTRF-XAFS) の設計原理 (PF Activity Report 2018 #36 (2019)p67) をもとに、より汎用的かつ、安価な冷媒で測定が可能なコンパクト低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定システムの開発を進めた。具体的には、低温で数ミリラジアンという全反射条件を満たせるよう、機械的振動が極めて小さくした液体窒素デューワー式クライオスタットを設計・制作し、自作の精密全反射自動ステージに組み合わせた。これにより、熱的揺らぎ(デバイ ワーラ因子)が効果的に抑えられる 100 K 以下の温度領域で S/N 比の高い EXAFS スペクトルの取得し、精密構造決定を実現させた。

4. 研究成果

1) 配向制御 SURMOFs の合成とナノ粒子の固定化

配向が制御された PCP/MOFs 薄膜(SURMOFs)の制御原理を理解するため、TiO₂(110)や Si(100)、FTO 表面にさまざまな PCP/MOFs 薄膜の調製に取り組んだ。まず、吸着やセンサー、光触媒反応などに機能を有する MIL-125-Ti[8]や PPF-3-M-TCPP(M: Mn, Co, Mn/Co; PPFs: porphyrin paddle-wheel frameworks)[9]を取り上げ、TiO₂(110)や Si(100)表面に LPE 及び LB 法による薄膜化を実施した。

まず、MIL-125-Ti ではいずれの表面でも初期段階からバルク構造に近い構造が形成されるものの、配向制御 SURMOFs までには至らなかった。こうした傾向は PPF-3-M-TCPP でも現れた。また、PPF-3-M-TCPP 薄膜では付着性(物理的強度)が乏しい課題も浮かび上がった(第38回 PF シンポジウム、PF Activity Report 2021 #39 (2022))。これらの結果から、耐水構造安定性が低い PCP/MOFs では配向制御が容易でないことが考えられた。そこで、耐水構造安定性が高い Zr 系 PCP/MOFs を取り上げ、図1に記した方法により SURMOFs 合成を試みた。具体的には、光触媒や ORR (Oxidation Reduction reaction) として活性を示す UiO-67[10]、及び NU-1000[11]取り上げた。その結果、UiO-67 の場合、Si(100)や TiO₂(110)では結晶性は低下するが(111)、(200)、(222)を中心とした比較的配向が制限された薄膜が形成されるのに対して、FTO では付着性が乏しく、安定な薄膜形成が難しいことがわかった。こうした傾向は NU-1000 でも見られた。

そこで、FTO をリン酸系の自己組織化単分子膜で修飾したところ、物理的強度が劇的に改善されかつ、NU-1000 では配向が制御された薄膜が得られる条件を見出した。特に、FTO 表面における NU-1000 薄膜は自己組織化単分子の長さや末端期の種類によらず配向制御が可能であることを見出した(図2)。

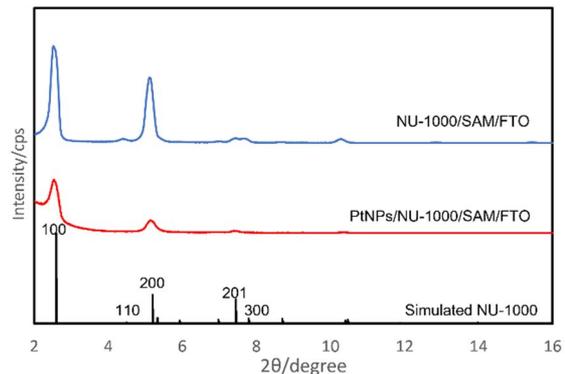


図2 NU-1000 薄膜の XRD 結果

続けて、NU-1000 薄膜に金属ナノ粒子の固定化に挑戦した。薄膜合成過程に直径 2 nm の Pt ナノ粒子(Pt-PVP)を導入し、反応させることで NU-1000 の細孔に Pt ナノ粒子が固定化できる条件を見出した。図2に示すように、XRD からは合成前後において NU-1000 薄膜の結晶性はやや低下するものの、配向制御に大きな変化は見られなかった。さらに、NU-1000 薄膜に固定化した Pt ナノ粒子の構造については、研究項目2)で実施した偏光全反射蛍光 XAFS 法を用いて検討した。

XAFS の結果、図3に示すように、合成前後において、Pt ナノ粒子の構造に大きな変化は見られず、その構造も保持されていることがわかった。さらに、簡易的ではあるが、バルク Pt 電極の ORR 電位

【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

より低い電位で反応が進行することがCV結果から得られた(第39回PFシンポジウム、日本化学会 第102春季年会)。これらの結果から、配向制御SURMOFs合成及びナノ粒子固定化の糸口を発見した。今後、TEMによるPtナノ粒子のモロフォロジーや分布の情報を取得しながら、合成条件を確立する。さらに、さまざま金属、あるいは合金ナノ粒子系の固定化に研究範囲を広げ、多様なPCP/MOFsの機能の複合化に取り組む。

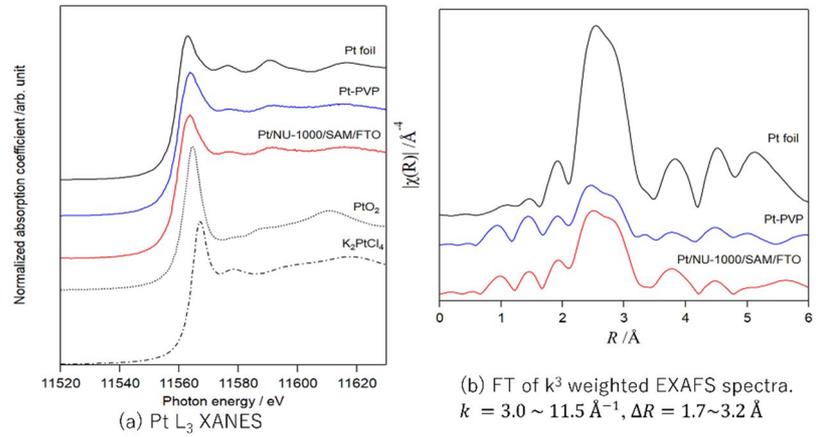


図3 NU-1000 薄膜の XAFS 結果

2) 精密構造決定のための低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定法の確立

偏光全反射蛍光 XAFS (PTRF-XAFS)は、金属種や金属錯体、ナノ粒子などを導入した単結晶などの平滑な表面を用い、基板の向きを変えることで偏光依存測定が可能となり、3次元的な構造情報が取得できる[12]。これまで、課題番号16K05730において極低温(4 K)雰囲気下PTRF-XAFS (LT-PTRF-XAFS)に取り組み、低温測定により高いS/N比のEXAFSスペクトルが取得できることを示した(PF Activity Report 2018 #36 (2019)p67)。しかし、装置が大型(直径125 mm、高さ750 mm、重量約10 kg)であること、冷媒(液体He)が高価であり、その取扱いも容易でないことから、既存のシステムをPCP/MOFs研究コミュニティーに広げるには大きな課題であった。そこで、本研究では、コンパクト(直径60 mm・高さ245 mm・重量約2 kg)で、かつ、安価な液体窒素を冷媒として用いる小型低温偏光全反射蛍光XAFS測定システムの開発を進めた。具体的には、低温で数ミリラジアンという全反射条件を満たせるよう、機械的振動が極めて小さくしたデュワー式クライオスタットを新たに設計・制作し、自作の精密全反射自動ステージと組み合わせた(図4)。これにより、熱的揺らぎ(デバイワール因子)を効果的に抑えながら80 KでS/N比の高いEXAFSスペクトルの取得を実現し(図5)、研究項目1)に結びつけた(Photon Factory Activity Report 2020 #38 (2021)、第38回PFシンポジウム、日本化学会第101春季年会)。

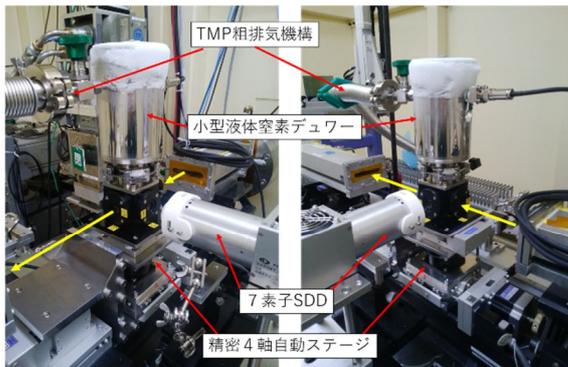


図4 汎用型偏光全反射蛍光XAFS測定装置 (直径60 mm・高さ245 mm・重量約2 kg)

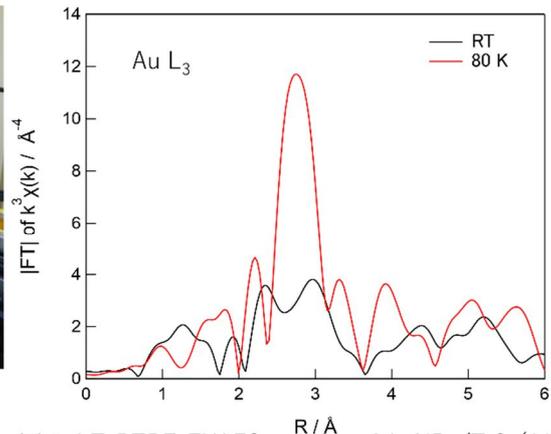


図5 LT-PTRF-EXAFS spectra of AuNPs/TiO₂(110)

[1] Zhu et al., Chem. Soc. Rev., 43, 54038(2014); Yang et al., Chem. Soc. Rev., 46, 4774 (2017).
 [2] Aijaz et al., J. Am. Chem. Soc., 134, 13926 (2012); Mukoyoshi et al., Chem. Comm., 51, 12463 (2015).
 [3] Makiura et al., Nature Materials, 9, 565(2010); Cryst.Eng.Comm., 13,5538(2011).
 [4] Betard et al., Chem. Rev., 112, 1055(2012); Liu et al., Angew. Chem. Intl. Ed., 52, 3402(2013).
 [5] Vajda et al., Nature Mater., 8, 213(2009); Yamamoto et al., Nature Chem., 1, 397(2009).
 [6] Chun et al., J. Phys. Chem. B, 102, 9006(1998); J.Synchrotron Rad. 8, 168(2001); J. Phys. Chem. C 112, 4667(2008); J. Phys. Chem. C, 117, 252 (2013); Nature Chem., 1, 397-402, S397/1-S397/25(2009); J. Am. Chem. Soc., 135, 13089(2013), Angewandte Chem. Intl. Ed., 54, 9810 (2015); Nature. Commun., 8, 688(2017); Sci. Adv. 3, e1700101(2017); Electrochemistry, 82, 335 (2014); ECS Transaction, 75, 49(2017). J. Phys. Chem. C, 125, 12424-12432(2021).

【1 研究目的、研究方法など(つづき)】

- [7] Virmani et al. J. Am. Chem. Soc., 140, 4812 (2018).
- [8] M. Dan-Hardi et al., J. Am. Chem. Soc., 131, 10857 (2009).
- [9] Barron et al., Crystal Growth & Design 9(4), 1960 (2009).
- [10] Wong, Y. L. et al., Inorg. Chem., 57, 6198 (2018).
- [11] Mondloch, J. E. et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 10294 (2013).
- [12] Chun et al., X-ray and Neutron Techniques for Nanomaterials Characterization, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2016).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Wang-Jae CHUN, Hiroaki NITANI	4. 巻 37
2. 論文標題 Development of A Facile Low-temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS (LT-PTRF-XAFS)	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report	6. 最初と最後の頁 116
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Wang-Jae CHUN, Hiroaki NITANI	4. 巻 36
2. 論文標題 Development of Low-Temperature Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS (LT-PTRF-XAFS)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report	6. 最初と最後の頁 67
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Bang Lu, Daiki Kido, Yuta Sato, Haoran Xu, Wang-Jae Chun, Kiyotaka Asakura, Satoru Takakusagi	4. 巻 125
2. 論文標題 Development of Operando Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence X-ray Absorption Fine Structure Technique for Three-Dimensional Structure Determination of Active Metal Species on a Model Catalyst Surface under Working Conditions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 12424-12432
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c0291324 May 2021	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Wang-Jae CHUN	4. 巻 39
2. 論文標題 Heterometallic Frameworks Thin film measured by a compact Low-Temperature Polarization-dependent Total Reflection Fluorescence XAFS	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Photon Factory Activity Report 2021	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田 旺帝、仁谷 浩明
2. 発表標題 液体窒素を寒剤として用いた超小型低温偏光全反射蛍光XAFS(LT-PTRF-XAFS)測定装置の開発
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田 旺帝、阿野大史、椿 俊太郎、遠藤 理、仁谷浩明
2. 発表標題 低温偏光全反射蛍光XAFSによるヘテロ金属多孔性配位高分子(PCP/MOFs)薄膜の計測
3. 学会等名 第38回PFシンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田 旺帝、阿野大史、椿俊太郎、遠藤理、仁谷浩明
2. 発表標題 簡易型低温偏光全反射蛍光 XAFS 測定装置の開発
3. 学会等名 第37回PFシンポジウム, 2020年3月12日(木) ~ 14日(土)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 富崎 展生、田 旺帝
2. 発表標題 配向制御Zr-MOF薄膜における白金ナノ粒子の構造解明
3. 学会等名 第39回PFシンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 富崎 展生、田 旺帝
2. 発表標題 白金ナノ粒子を含む高配向性Zr-MOF薄膜の作製
3. 学会等名 日本化学会 第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関