

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32615

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410074

研究課題名(和文) 単層膜配位高分子の表面構造解明

研究課題名(英文) Surface Structure of Porous Coordination Polymer Thin film

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) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では酸化物や金属などの固体表面における多孔性配位高分子薄膜(SURMOFs)の配向に関する制御因子を放射光X線吸収分光(XAFS)を軸とした表面科学的アプローチ(光電子分光、表面XRD、SEMなど)により解明した。その結果、1) これまで極めて困難であった初期段階の薄膜構造を容易にかつ精密に決定できる方法論を確立し、2) 多孔性配位高分子と固体表面との相互作用により、薄膜化のメカニズムに相違が生じることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：The governing factors in orientation controlled surface metal organic frameworks (SURMOFs) on solid substrates (e.g. metal oxides and metals) have explored with synchrotron radiation X-ray absorption fine structure and various surface scientific techniques (XPS, Surface XRD, SEM etc.). The project 1) established a facile characterization technique for ultra thin SURMOFs, and 2) unraveled that the surface structure of substrates and adsorption structure of ligands have an important role in the orientation of SURMOFs.

研究分野：無機化学

キーワード：配位高分子薄膜 単結晶酸化物表面 X線吸収微細構造

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自由度により、分子レベルで3次元のフレームワークが構築できる。そのため、PCP/MOF は吸着剤や分離剤だけでなく、触媒活性や光物性などを容易に組み込むことで機能の高度化もできる。近年、こうした PCP/MOF の特徴をより効果的に応用するため固体表面への薄膜化 (Surface-anchored MOF: SURMOFs) が注目されている。

これまで SURMOFs の多様な合成法の開拓により、配向制御が物性に大きく影響及ぼす因子であることが指摘されたが、その詳細については研究がそれほど活発に行われていない。一方、こうした配向制御の原理を明らかにするには、特に薄膜化の初期段階において固体表面と 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-Å 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**, 9006 (1998), *J. Phys. Chem. B* **107**, 12917 (2003), *J. Phys. Chem. C* **117**, 252 (2013)) を軸にした表面科学的アプローチにより PCP/MOF 薄膜化の基礎的原理が埋もれている一層～数層の SURMOFs の構造を解明する研究を実施した。

2. 研究の目的

既存の多孔性材料に比べ、PCP/MOF は極めて高い細孔構造と配向性を有する。しかし、粉末をベースとした一般的な応用では、配向

規則性がランダムになり、特性を十分に生かすことができない。一方、配向制御の薄膜化が可能な SURMOFs ではデバイスとしてのより高度な応用が期待できる。

さて、配向制御においては様々な因子があるが、その中でも固体表面における配位子分子または金イオンの吸着構造や境界面構造情報は要である。しかし、こうした知見は、さまざまな方位で形成される粉末試料を単に固体表面に固定するだけでは得ることが極めて難しい。そこで、申請者は原子レベルで制御され単結晶表面に配位子分子や金属イオンなどを精密に吸着させながら、段階的に成長過程を追跡する表面科学的なアプローチにより SURMOFs における知見を蓄積し、薄膜化における基礎的設計指針を見出す。

3. 研究の方法

本研究では、これまで SURMOFs の研究がほとんど進められていない半導体酸化物表面を対象に研究を進めた。具体的には機能性材料や光触媒などのモデルとして広く知られている単結晶 TiO₂(110)表面を土台として取り上げた。TiO₂(110)表面では、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。

申請者はこれに着目し、代表的な PCP/MOF である HKUST-1 (*Science*, **283**, 1148-1150 (1999)) 及び分子形状による選択的挿入 / 脱離デバイスへの応用が期待されている Cu-MOF-2 (*Chem. Lett.*, 1219-1220 (1997)) の配向制御の薄膜化とその構造解明を試みた。具体的には、表面が原子レベルで平滑でかつ構造が規定されている単結晶表面 TiO₂(110) 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、サブミクロン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) など既存の構造決定法により、配向やモロフォロジ、電子状態を明らかにした。次に、既存の回折法が適用できない、初期段階については、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 SURMOFs の構造を決定した。

4. 研究成果

(1) $\text{TiO}_2(110)$ における HKUST-1 薄膜構造

図 1 は LPE 法により調製した多層膜の構造の表面 XRD 及び SEM 結果である。まず、表面 XRD の面外測定から、HKUST-1 は $\text{TiO}_2(110)$ 表面に対して垂直方向に $\langle 111 \rangle$ 方向で成長することが分かった。一方、面内測定ではブロードニングしたパターンのみが観測され、面内方向における配向性は低いことが示唆された。さらに、SEM 結果も、XRD と同様、HKUST-1 が $\langle 111 \rangle$ 方向に成長し、かつ面内配向性が低いことが示された。

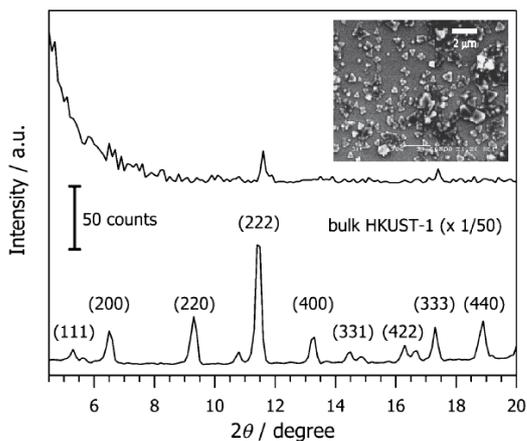


図 1 LPE 50 サイクル HKUST-1/ $\text{TiO}_2(110)$ の表面 XRD 及び SEM (10000 倍) 結果 [Hashimoto et al., *Electrochemistry* (2014)]

次に、薄膜化の初期段階を偏光全反射蛍光 XAFS 法 (PTRF-XAFS) により検討した。図 2 は LPE 1 サイクルの PTRF-XAFS の結果を示す。まず、XANES 結果からは $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の HKUST-1 薄膜構造がバルクの構造や化

学状態と一致していることがわかった。また、3 方位からの EXAFS スペクトルもバルクのものと同じであるから、薄膜化の初期段階で HKUST-1 が形成されることを明らかにした。

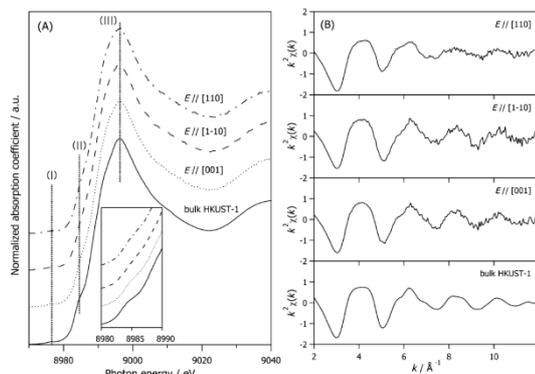


図 2 LPE 1 サイクル HKUST-1/ $\text{TiO}_2(110)$ の Cu K-edge 偏光全反射蛍光 XAFS 結果 (A) XANES, (B) k^2 -weighted EXAFS oscillations. [Hashimoto et al., *Electrochemistry* (2014)]

(2) $\text{TiO}_2(110)$ における Cu-MOF-2 薄膜構造

平面型形状の大きな分子を選択的に挿入 / 脱離が可能な Cu-MOF-2 の薄膜化と構造解明を行った。図 3 は LPE 100 サイクルの多層膜 Cu-MOF-2/ $\text{TiO}_2(110)$ の表面 XRD 及び SEM 結果を示す。まず、表面 XRD からは面外測定からは $\langle 010 \rangle$ に、面内測定からは $\langle 100 \rangle$ と $\langle 001 \rangle$ の 2 方向に成長することから三次元的配向性 Cu-MOF-2 薄膜形成が示唆された。

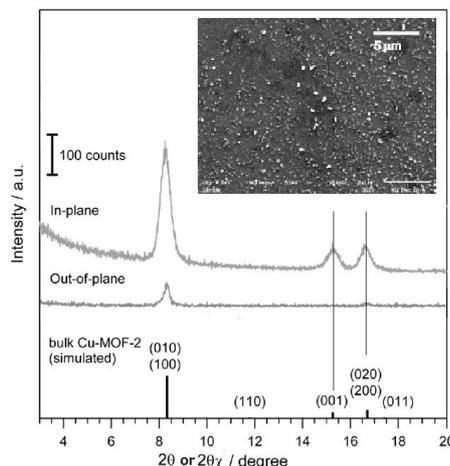


図 3 LPE 100 サイクル Cu-MOF-2/ $\text{TiO}_2(110)$ の表面 XRD 及び SEM (10000 倍) 結果 [第 35 回表面科学学術講演会、第 33 回 PF シンポジウム]

また、SEM から表面 XRD と同様、垂直方向には<010>方向で成長することが明らかになった。一方、超薄膜については LPE 1 サイクルからバルクと同様な構造が得られる HKUST-1 と異なって、Cu-MOF-2 では4 サイクルでようやくバルクに近い構造が形成されることが分かった(第 35 回表面科学学術講演会、第 33 回 PF シンポジウム)。これは同じ固体表面でも PCP/MOF の構造特性により薄膜化の段階が異なることを示唆する。

本研究により、1) これまで極めて困難であった初期段階の薄膜構造を容易にかつ精密に決定できる方法論を確立し、2) PCP/MOF と固体表面との相互作用により、薄膜化メカニズムに相違が生じることを明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

[1] M. Hashimoto, S. Okajima, T. Kondo, K. Hara, W.-J. Chun, "Thin Film Structures of Metal-Organic Framework $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ on $\text{TiO}_2(110)$ ", *Electrochemistry*, Vol. 82, 2014, pp. 335-337, DOI 10.1039/C3CP51425K (査読有り)

〔学会発表〕(計 9 件)

[1] 岡嶋 賢, 橋本深雪, 近藤敏啓, 原 賢二, 田 旺帝, "TiO₂(110)表面における多孔性配位高分子 $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ 薄膜の構造解析", 第 33 回表面科学学術講演会, 2013 年 11 月 26-28 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[2] Satoshi Okajima, Miyuki Hashimoto, Kenji Hara, Toshihiro Kondo, Wang Jae Chun "Ultra-thin $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n$ Film on $\text{TiO}_2(110)$ Probed by Polarization-Dependent Total Reflection Fluorescence XAFS", International Symposium on Coordination Programming (ISCP2014), January 20-22, 2014, University of Tokyo (東京都文京区)

[3] 岡嶋 賢, 橋本深雪, 芦間英典, 近藤敏啓,

原 賢二, 田 旺帝, "偏光全反射蛍光 XAFS による $\text{TiO}_2(110)$ 表面上の HKUST-1 超薄膜の構造解析", 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 03 月 27-30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市)

[4] M. Hashimoto, S. Okajima, K. Hara, W.-J. Chun, and T. Kondo, "Structural Studies on Metal-Organic Frameworks Thin Films on $\text{TiO}_2(110)$ ", 248th ACS National Meeting, Aug. 10-14, 2014, San Francisco (U.S.A.)

[5] 橋本深雪, 岡嶋 賢, 原 賢二, 近藤敏啓, 田 旺帝, "TiO₂(110)表面への多孔性配位高分子薄膜構築とその構造解析", 第 34 回表面科学学術講演会, 2014 年 11 月 6-8 日, 島根県立産業交流会館(島根県松江市)

[6] 橋本深雪, 岡嶋 賢, 原 賢二, 近藤敏啓, 田 旺帝, "TiO₂(110)表面における多孔性配位高分子の薄膜構造", 第 32 回 PF シンポジウム, 2015 年 03 月 17-18 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[7] 田 旺帝, 橋本深雪, 近藤敏啓, "TiO₂(110)表面における Cu 及び Fe 系多孔性配位高分子薄膜の構造解明", 第 35 回表面科学学術講演会, 2015 年 12 月 1-3 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[8] 田 旺帝, 橋本深雪, 近藤敏啓, "The Structure of Cu and Fe-Metal Organic Framework (MOF) thin film on $\text{TiO}_2(110)$ surface", 第 33 回 PF シンポジウム, 2016 年 3 月 15-16 日, つくば国際会議場(茨城県つくば市)

[9] 長谷真理子, 田 旺帝, 近藤敏啓, "三次元 Cu-MOF2 層の金基板上への逐次構築", 日本化学会 第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24-27 日, 同志社大学(京都府京都市)

〔その他〕

<http://www.researcherid.com/rid/K-2094-2012>

6 . 研究組織

(1)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