

細孔拡散法による多孔高分子錯体 (PCP/MOF) の薄膜形成

Synthesis of PCP/MOF films by pore diffusion method of metal-ion

鳥取大工¹, 新日鐵住金², TiFREC³, TEDREC⁴

○村山 直寛¹, 西村 悠希¹, 上代 洋², 片田 直伸^{1,3}, 岸田 悟^{1,3,4}, 木下 健太郎^{1,3,4}

Tottori Univ.¹, Nippon Steel & Sumitomo Metal Co.², TiFREC³, TEDREC⁴

○N. Murayama¹, Y. Nishimura¹, H. Kajiro², N. Katada^{1,3}, S. Kishida^{1,2}, and K. Kinoshita^{1,2}

E-mail : b10t3067@faraday.ele.tottori-u.ac.jp

【序論】多孔性配位高分子 (PCP/MOF: Metal Organic Framework) は、金属イオンと有機配位子から形成される結晶性の多孔性材料である。特徴として、(1)高密度・高規則性を有する細孔構造、(2)小さな細孔径(数Å)、(3)低温・短時間合成などがある。このため、細孔を利用した触媒、センサー、ガス分離膜、電子デバイス等の創出が期待されている^[1]。しかし、汎用性の高い薄膜化が困難であるため、デバイス応用が進んでいない。

本研究では基板にMOFの構成金属を使用し、溶液に有機分子のみを溶解させる手法を提案する。この手法ではMOFのナノ細孔を利用して金属イオンの拡散制御するため、緻密かつ平坦性の高いMOF膜配形成が可能である。

【実験】合成溶液はエタノール10mLに1,3,5-ベンゼントリカルボン酸を溶解させたものである。基板にはCu or CuO/SiO₂-Siを用いた。基板を溶液に浸漬することで安定性の高いMOF(HKUST-1)を合成した。

【結果及び考察】従来法^[2]及び提案手法のMOF成長の概略をFigure 1(a)及び(b)にそれぞれ示す。従来法では、溶媒中に有機配位子と金属イオンの両者が溶解しているため、基板表面近傍の濃度制御が難しかった。一方、提案法はMOF構成

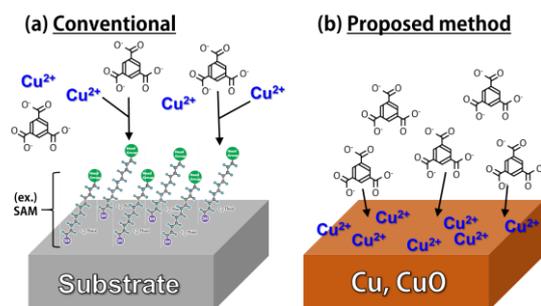


Figure 1. Images explaining (a) conventional and (b) proposed synthesis methods of MOF-films.

原子の金属イオンが基板表面に堆積したMOFのナノ細孔を通じて供給され、MOF/溶媒界面にて有機配位子分子と反応するため、MOFの2次元的な成長が促され、薄膜化が実現した。Figure 2(a), (b)にCu基板上にHKUST-1を成長させた時の表面及び断面SEM像をそれぞれ示す。Cu基板に密着した緻密なHKUST-1膜が形成されていることが観察できる。Figure 3に合成時間 t と膜厚 d の関係を示す。 $d = \log n(t + 1) + f(T)$, ($n =$ 定数)の関係で薄膜成長していることが分かる。これはイオン化したCuがMOF細孔内を拡散し $[dM/dt = ae^{-d}$ (薄膜内に含まれる金属イオンの個数 $M \propto d$)、MOF/溶媒界面に到達することでMOFの成長が進むことを意味する。本手法は別の配位子を持つ[Cu(tpa)]の薄膜化にも有効であることが確認されており、汎用性の高いMOFの薄膜形成技術として有望である。

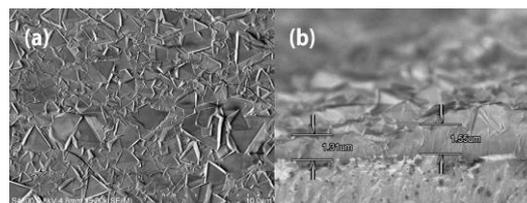


Figure 2. SEM images of (a) surface and (b) cross-section of HKUST-1/Cu.

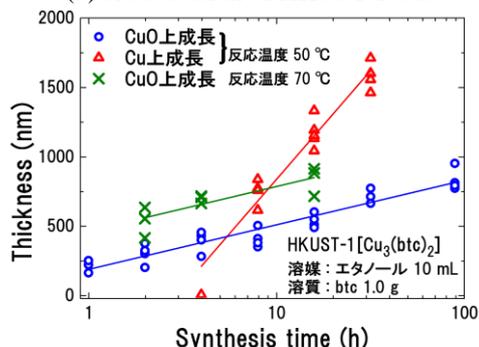


Figure 3. Time dependence of HKUST-1 film thickness.

[1] S. Kitagawa *et al.*, *Angew.Chem.Int.Ed.* **43**, 2334 (2004).

[2] R. A. Fischer *et al.*, *Angew.Chem.Int.Ed.* **50**, 176 (2011).