

高分子薄膜上での金属有機構造体薄膜の結晶成長解析

Crystal Growth Analysis of Metal Organic Framework Films on Polymer Thin Films

東北大多元研 ○大原 浩明、山本 俊介、及川 英俊、三ツ石 方也

IMRAM, Tohoku Univ., °Hiroaki Ohara, Shunsuke Yamamoto, Hidetoshi Oikawa, Masaya Mitsuishi

E-mail: hiroaki.ohara.r1@dc.tohoku.ac.jp

[緒言] これまでに poly(*N*-dodecylacrylamide) の単分子膜を Langmuir-Blodgett 法により作製し、表面のアミド基を高度に制御した高分子ナノシート上へ Cu の MOF (HKUST-1) の積層が可能であることを報告した⁽¹⁾。高分子と MOF に成長する金属錯体を使用することで分子スケールでの吸着・結合メカニズム解明が期待できる。本研究では PS、PMMA、PVA と Nylon6 (Fig. 1) の高分子薄膜上へ HKUST-1 を積層し、高分子薄膜表面での吸着量や結晶成長速度を評価した。

[実験] 各高分子薄膜はスピンコート法により作製した。HKUST-1 積層に Cu(OAc)₂ と 1,3,5-benzenetricarboxylate (btc) を用い、交互吸着法により Cu(OAc)₂ 溶液、エタノール、btc 溶液、エタノールでの順の基板浸漬を 1 サイクルとし、各高分子薄膜上へ積層した。

[結果] Owens-Wendt の式から算出した表面エネルギーの極性項(γ_s^p)に対し、FT-IR で測定した HKUST-1 の吸着量をプロットした(Fig. 2)。表面エネルギーの極性項が高いほど高分子薄膜上で HKUST-1 吸着・成長しやすい強い相関を確認した。さらに高分子の反応サイトが Cu 錯体との吸着・結合に与える影響を考察するため Cu 錯体濃度を变化させて、HKUST-1 成長を行った(Fig. 3)。Cu 錯体濃度に対する吸光度のプロット形状は高分子により変化した。線形領域(破線)は成長した HKUST-1 の結晶成長面を反映していると考えられる。一方、飽和領域(点線)は各高分子上での最大吸着量であり、高分子の反応サイト密度と、反応サイトと Cu 錯体との親和性が関係していると考えられる。

高分子薄膜上での HKUST-1 の吸着・成長挙動について、 γ_s^p が高いほど吸着しやすいことがわかった。Cu 錯体濃度に対する HKUST-1 の吸光度から γ_s^p の解析ではわからない結晶面による違いや高分子の反応サイトと MOF との結合様式の違いによる親和性を議論できる可能性を示した。

1) H. Ohara *et al.*, RSC Adv., 2016, 6, 74349.

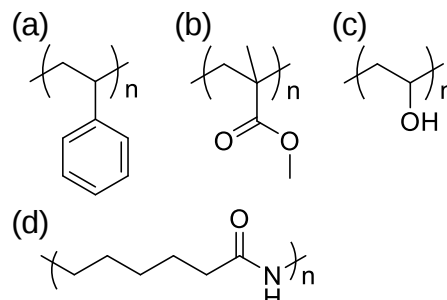


Fig. 1 Chemical structures of (a) PS, (b) PMMA, (c) PVA and (d) Nylon6.

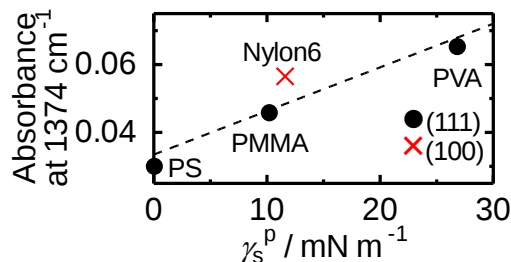


Fig. 2 Plot of the absorbance at 1374 cm⁻¹ measured using FT-IR (15 deposition cycles) vs the polar component of polymer thin films (PS, PMMA, PVA and Nylon6).

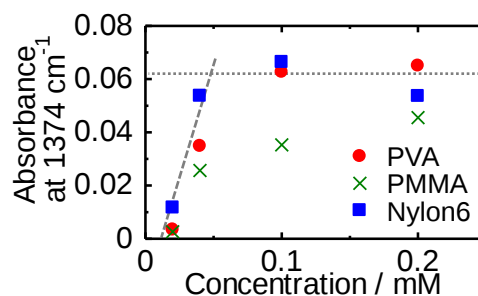


Fig. 3 Plot of the absorbance at 1374 cm⁻¹ measured using FT-IR (15 deposition cycles) vs the concentration of Cu precursor in ethanol solution.