

界面歪みによるヘテロ構造 MOF 薄膜の スピン転移制御

東京理科大学 理学部第二部 化学科 講師 原口 知之^{はらぐち ともゆき}

はじめに

金属有機構造体 (MOF: Metal-Organic Framework) は、金属イオンまたは金属クラスターと有機配位子とが配位結合によって構築される多孔性結晶材料であり、高い比表面積、規則的な細孔構造、化学的修飾の自由度などの特長から、近年、吸着材、触媒、エネルギー貯蔵材料、センサーなど多様な分野での応用が期待されている。特に、分子レベルで設計可能な構造柔軟性を活かした外部刺激応答性や構造変化機能は、MOF のユニークな性質として注目されている。

近年では、これらの特性を活かしつつ、MOF を基板上に薄膜として形成する技術の開発が進められており、膜厚や結晶配向性をナノスケールで制御することが可能となっている。中でも Layer-by-Layer (LbL) 法は、自己組織化単分子膜を足場として金属イオンと有機配位子を交互に導入し、積層構造を精密に制御できる点で優れている。

本稿では、ホフマン型 MOF に着目し、格子定数の異なる MOF を積層したヘテロ構造薄膜を LbL 法により構築し、その配向構造や界面歪みに起因するスピン転移特性の変化について、構造解析およびラマン分光による実験的検証を通して紹介する。

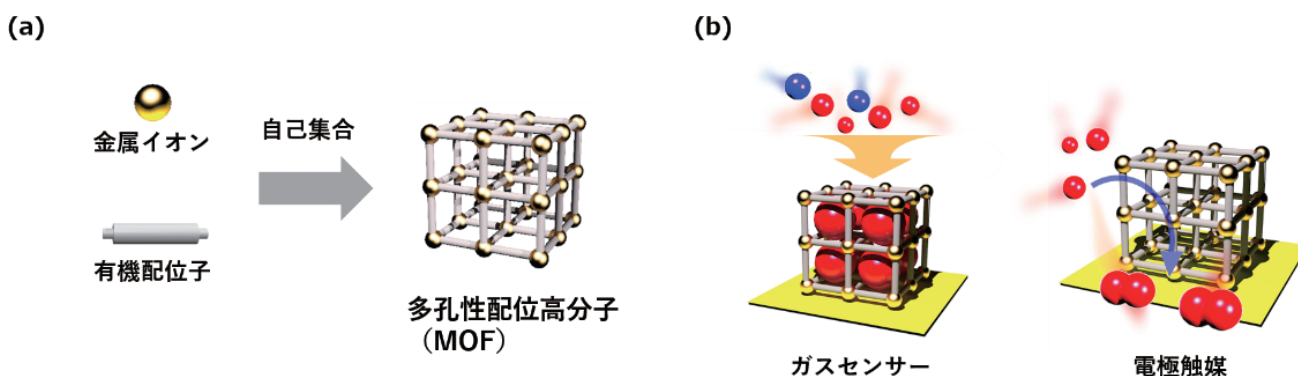
MOF および MOF 薄膜について

MOF (Metal-Organic Framework, 金属有機構造体) は、

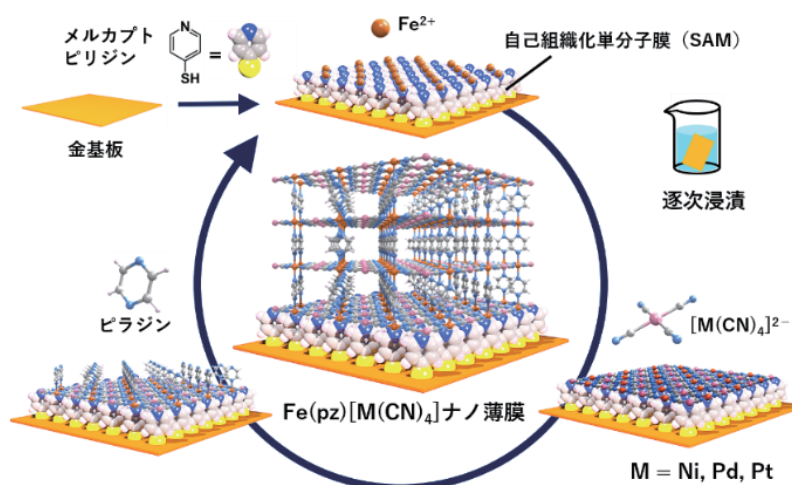
金属イオンまたは金属クラスターと有機分子 (配位子) が結びついて形成される、三次元構造を持つ多孔性結晶材料である【図 1a】。この材料は、ナノメートルサイズの極めて小さな孔 (細孔) が周期的に並んでおり、分子レベルで設計されたスポンジのような構造をしている。そのため、非常に高い空隙率 (すき間の割合) と優れた結晶性を併せ持つ。一般的な MOF では空隙率が 50% を超えることも珍しくなく、中には 90% 以上に達する例も報告されている。これは、MOF の構造の大部分が空間 (細孔) で占められていることを意味しており、例えばわずか 1 グラムの MOF が持つ内部表面積は、サッカーコート 1 面分に相当する 7,000 平方メートル以上に達することもある。

この比表面積は、従来の多孔性材料と比較して極めて高い。例えば、活性炭の比表面積は一般に 1,000~2,000 m²/g 程度、ゼオライトでは 300~800 m²/g 程度にとどまる。これに対し、MOF はそれらを大きく上回る比表面積と内部空間を有しており、しかもそれを結晶構造として規則正しく維持している点において、非常に特異な存在である。そのため、MOF は高性能な吸着材や触媒担体としての応用が広く期待されている¹⁻⁴⁾。

このような構造的特徴により、MOF はガス分子や溶液中の特定分子を効率的に吸着・保持する能力に優れている。特に、吸着、分離、触媒、貯蔵といった分野において注目されており、たとえば二酸化炭素の選択的吸着や水素の貯蔵、さらには医薬品の輸送担体と



【図 1】 (a) 自己集合による多孔性配位高分子 (MOF) の形成, (b) MOF 薄膜において期待される応用例



【図2】 Layer-by-Layer (LbL) 法による MOF 薄膜の構築例

しても研究が進められている。また、MOF は活性炭やゼオライトといった従来の多孔性材料と異なり、構造を分子レベルで柔軟に設計できる点が大きな特徴である。すなわち、使用する金属イオンや有機配位子の種類を選ぶことで、細孔の大きさ、形状、さらには内表面の化学的性質までも自在に制御することができる。

さらに、MOF は比較的弱い結合（配位結合）によって構築されているため、構造全体が柔軟に変形可能であり、温度、圧力、溶媒、光といった外的刺激に応じて構造が可逆的に変化することがある。このような「構造応答性」は、共有結合やイオン結合によって構成される従来の無機結晶材料には見られない、MOF 特有の機能性である。また、MOF の多くは高い結晶性を持って合成されるため、X 線回折などによる詳細な構造解析が可能であり、分子レベルでの機能と構造の相関を明確に捉えることができる点も、大きな利点の一つである。

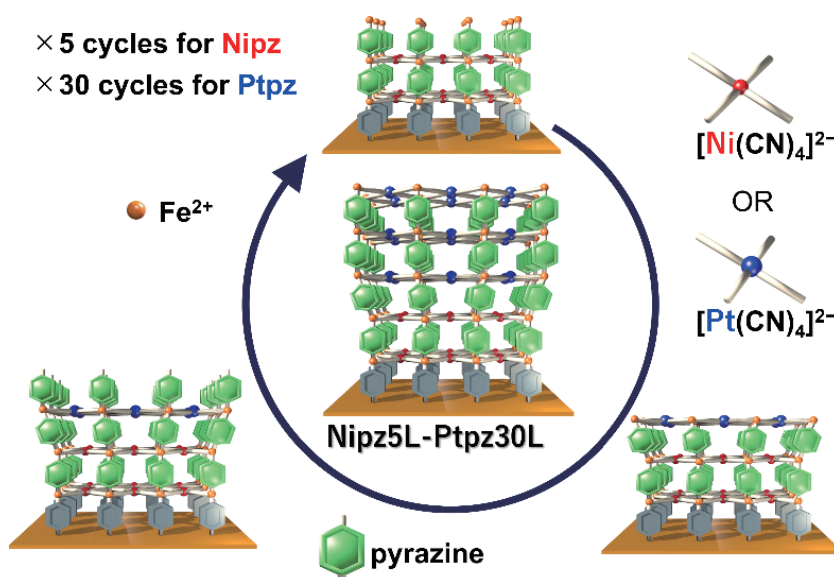
近年では、MOF を薄膜として加工する技術が注目されている。これは、MOF をセンサーやガス分離膜、電極材料などに応用するためである【図1b】。こうした応用のためには、MOF を薄く、かつ結晶の成長方向を精密に制御して積み重ねる必要がある。初期の MOF 薄膜の作製方法では、基板を金属イオンと配位子を含む溶液に浸すだけのシンプルな方法が用いられてきたが、この方法では結晶の向きがバラバラになりやすく、膜の厚さや構造を正確に制御することは困難だった。そこで近年注目されているのが「Layer-by-Layer (逐次構築, LbL) 法」と呼ばれる技術である【図2】。この方法では、まず基板に「自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer, SAM)」と呼ばれる分子の層を形成し、その上に金属イオン溶液と有機配位子溶液に交互に浸すことで、MOF を 1 層ずつ積み重

ねていく⁵⁻⁶⁾。この方法により、膜の厚さや結晶の成長方向を制御することができる。このような膜構築技術の進展により、膜厚と結晶配向性が両方とも高精度で制御された MOF 薄膜が作られるようになり、構造や機能に関する詳細な解析が可能になってきた。特に、膜がナノメートルの厚さまで薄くなると、基板との接触面（界面）で生じる影響や、膜の表面で起こる現象が顕著になり、通常サイズ（バルク）の MOF では見られないような性質が現れることがある。

LbL 法によるヘテロ構造 MOF 薄膜の作製

MOF を基板の上に Layer-by-Layer (LbL) 法で順番に積み重ねていくと、通常の MOF では作れないような構造をつくることができる。その 1 つが、ある種類の MOF の上に、別の種類の MOF をきれいに積み重ねることのできる「ヘテロ構造」と呼ばれる構造である。このようなヘテロ構造 MOF 薄膜では、2 つの MOF のあいだに精密に設計された境界面（界面）を作ることができるため、新しい材料の性質を引き出す研究の場としても注目されている。我々はホフマン型 MOF、 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ [pz = ピラジン；M = Ni (Nipz), M = Pt (Ptpz)] に着目した。この MOF は、鉄イオン (Fe^{2+}) を中心にした構造を持っており、外部刺激（たとえば温度、光、圧力、分子の吸着など）によって磁性の強い「高スピン状態 ($S=2$)」と磁性の弱い「低スピン状態 ($S=0$)」のあいだで可逆的に切り替わり、この現象は「スピン転移」と呼ばれる⁷⁾。

本研究では、まず金属基板の上に SAM をつくり、その上に格子定数（結晶の周期的なサイズ）が小さい MOF (Nipz) を 5 層積み重ね、その上に別の MOF (Ptpz) を 30 層重ねて、合計 35 層からなるヘテロ構



【図 3】 Layer-by-Layer (LbL) 法によるヘテロ構造 MOF 薄膜 (Nipz5L-Ptpz30L) の作製過程

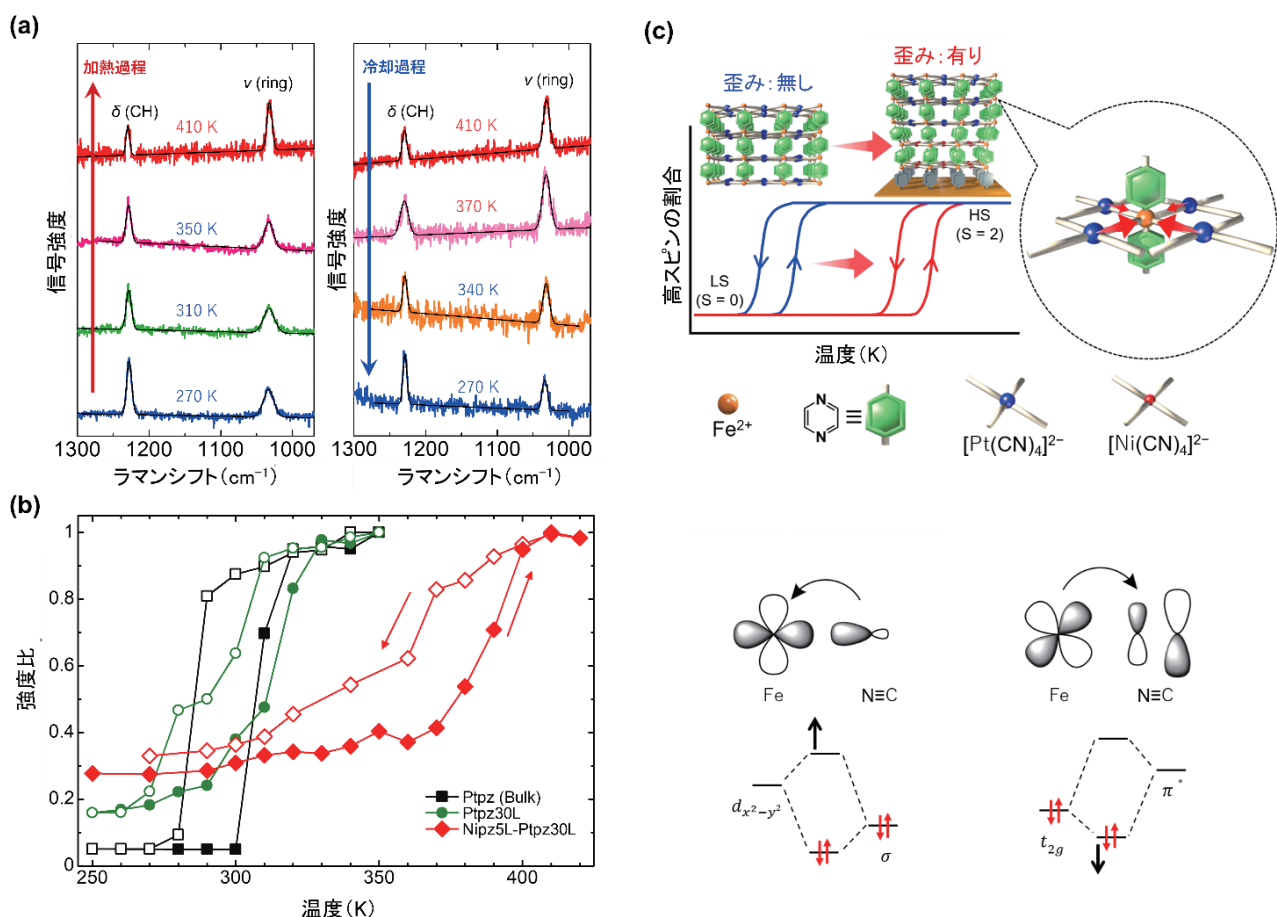
造 MOF 薄膜 (Nipz5L-Ptpz30L) を作製した【図 3】⁸⁾. この薄膜の構造と結晶の並び方 (配向性) を調べるため, SPring-8 という大型放射光施設で X 線回折 (XRD) 測定を行ったところ, この薄膜が非常にきれいに, そろった方向で積み重なっていることが明らかとなった. また, このヘテロ接合膜の結晶構造を詳しく見ると, 格子定数が, 高スピン (HS) 状態のバルク Ptpz よりも明らかに小さく, 低スピン (LS) 状態の Ptpz に近いことがわかった. つまり, この薄膜は室温ですでに低スピン状態になっていることが示された. さらに, 結晶の横方向のサイズがわずかに縮んでいることも確認された. これは, 下層の Nipz が上の Ptpz 層に「圧縮ひずみ」を与えていることを意味しており, こうしたひずみがスピン状態に影響を与えていると考えられる.

ヘテロ構造 MOF 薄膜のスピン転移の検討

ヘテロ構造 MOF 薄膜における「スピン転移」を詳しく調べるために, ラマン分光法により温度を変えながら観察を行った. 【図 4a】に Nipz5L-Ptpz30L の各温度におけるラマンスペクトルを示す. ホフマン型 MOF のラマンスペクトルでは, 1230 cm⁻¹ に観測される CH 変角振動モード, $\delta(\text{CH})$ の強度が HS 状態から LS 状態に変化する際に増大するため, 1030 cm⁻¹ のピラジン伸縮振動モード, $\nu(\text{ring})$ の強度を $\delta(\text{CH})$ に対して規格化した「強度比」を調べることで, スピン状態の変化を数値としてモニターすることができると知られている⁹⁾. この方法で測定したとこ

ろ, 薄膜 Ptpz30L 単独では, バルクの Ptpz と同じように, 室温 (約 300 K) 付近でスピン転移が起こることが分かった【図 4b】. 一方で, Nipz5L-Ptpz30L では, 加熱していくと 370~400 K の間で LS 状態から高スピン HS 状態への転移が起こり, 逆に冷やしていくと 380 K あたりに HS 状態から LS 状態への転移が見られた. このように加熱時と冷却時でスピン転移の温度が異なる現象はヒステリシスと呼ばれ, 一次相転移の特徴である. このスピン転移の温度 (T_c) は, 加熱時が 388 K, 冷却時が 362 K となり, バルクの Ptpz に比べて, 約 80 K も転移温度が高くなっていることが明らかになった. このようにスピン転移温度 (T_c) が上昇する理由としては, ヘテロ構造によって生じる圧縮ひずみが関係していると考えられる. ホフマン型 MOF では, 金属イオンのまわりにある分子 (配位子) との結びつき (配位子場) の強さがスピン状態に大きく影響することが知られている. 具体的には, Ptpz 層に下にある Nipz 層からの圧力 (圧縮ひずみ) が加わると, CN という分子が鉄イオン (Fe^{2+}) にさらに近づく【図 4c】. その結果, CN と Fe^{2+} の相互作用が変化し, Fe^{2+} が感じる「配位子場」がより強くなる. このように, 金属イオンのまわりにある分子との結びつきが強くなると, 電子がより低いエネルギーの状態に留まりやすくなり, スピンの少ない安定な状態 (低スピン状態) が選ばれやすくなることが知られている. この結果として, スピンが切り替わる温度も高くなる.

以上の結果から, ヘテロ接合構造を活用したナノスケールでの材料設計により, MOF のスピン転移特性



【図4】 (a) ヘテロ構造 MOF 薄膜 (Nipz5L-Ptpz30L) の温度可変ラマンスペクトル, (b) 正規化されたラマン強度比の温度依存性, (c) 圧縮ひずみによって誘起されるスピン転移温度の上昇の概略図

を構造的に制御できることが実験的に初めて示された。

おわりに

本稿では、ホフマン型 MOF を用いたヘテロ構造 MOF 薄膜に焦点を当て、バルクでは観測されていない界面効果によるスピン転移の変化について紹介した。LbL 法を用いて金属基板上に MOF ナノ薄膜を配向成長させ、高輝度放射光を用いた XRD によりその構造と配向性を確認した。また、界面における圧縮ひずみによって特異な構造変化及びそれに伴うスピン転移の変化が生じることを報告した。今後は、LbL 法によってさまざまな結晶配向性を持つヘテロ構造 MOF 薄膜が構築され、バルクでは観測されない新たな現象の発見が期待される。さらに、こうした知見を基盤として、ガスセンサーや電極触媒などへの応用展開が進むと考えられる。

【参考文献】

1) H. Furukawa, K. E. Cordova, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi; *Science*, **341**,

1230444 (2013).

- 2) S. Kitagawa, R. Kitaura and S. Noro; *Angew. Chem., Int. Ed.*, **43**, 2334 (2004).
- 3) O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwig, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim; *Nature*, **423**, 705 (2003).
- 4) S. Horike, S. Shimomura, S. Kitagawa; *Nat. Chem.*, **1**, 695 (2009).
- 5) S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmoski, C. Wöll and. R.A. Fischer; *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 13744 (2005).
- 6) O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R.A. Fischer, C. Wüll; *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 15118 (2007).
- 7) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agustí, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **48**, 4767 (2009).
- 8) T. Haraguchi, K. Otsubo, O. Sakata, A. Fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **143**, 16128 (2021).
- 9) S. Cobo, G. Molnár, J. A. Real, A. Bousseksou, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **45**, 5786 (2006).