

ガラス相を示す金属-有機構造体 (MOF)

京都大学 高等研究院

堀毛 悟史

Metal-Organic Framework (MOF) Glasses

Satoshi Horike

Institute for Advanced Study, Kyoto University

1. MOF とはなにか

金属イオンが架橋性の配位子によって連結されたネットワーク構造を広く配位高分子 (Coordination Polymer) と呼ぶ。これに従うと、天然に見られる有機鉱物や金属リン酸塩なども配位高分子として分類できる。様々な有機配位子を用いることで、配位高分子の構造の設計性や多様性は飛躍的に向上した。1990 年後半には一部の配位高分子が安定な多孔体として働くことが示され、ポーラス材料として発展した (図 1A)。有機配位子で骨格が作られる配位高分子を金属-有機構造体 (MOF: Metal-Organic Framework) と呼ぶ。MOF は分離・触媒・伝導・磁性など多彩な機能を備えた物質群として広く認知され、応用も進んでいる¹。

2. 液体相やガラス相を持つ MOF

MOF の多くは単結晶を育成でき、これまで専ら結晶を対象にした研究が主であった。一方で MOF のガラスに関する研究はほぼなかった。ガラスは融液を冷却することで得られるが、MOF 結晶を加熱すると、そのほとんどは金属イオンの酸化や配位子の分解などを引き起こしてしまう。すなわち、結晶と同じ組成の安定な液相を持つことは稀であり、メルトクエンチによってガラス相を得ることも難しい。MOF は 60,000 以上の結晶構造が存在し、他の物質では見られないネットワークポロジーマも多い。もし、金属イオンと有機配位子の組み合わせからなる多彩な構造をもとに、様々なガラスを作ることが出来れば興味深い。2015 年に我々京都大学および英ケンブリッジ大学のグループによって、一部の MOF 結晶が加熱により安定した液相を有し、冷却によってガラス化することが報告された²³。図 1B, 1C に示す Zn^{2+} 、イミダゾールからなる三次元構造や Zn^{2+} 、1,2,4-トリ

〒 606-8501

京都府京都市左京区吉田本町

TEL 075-753-9847

E-mail: horike@icems.kyoto-u.ac.jp

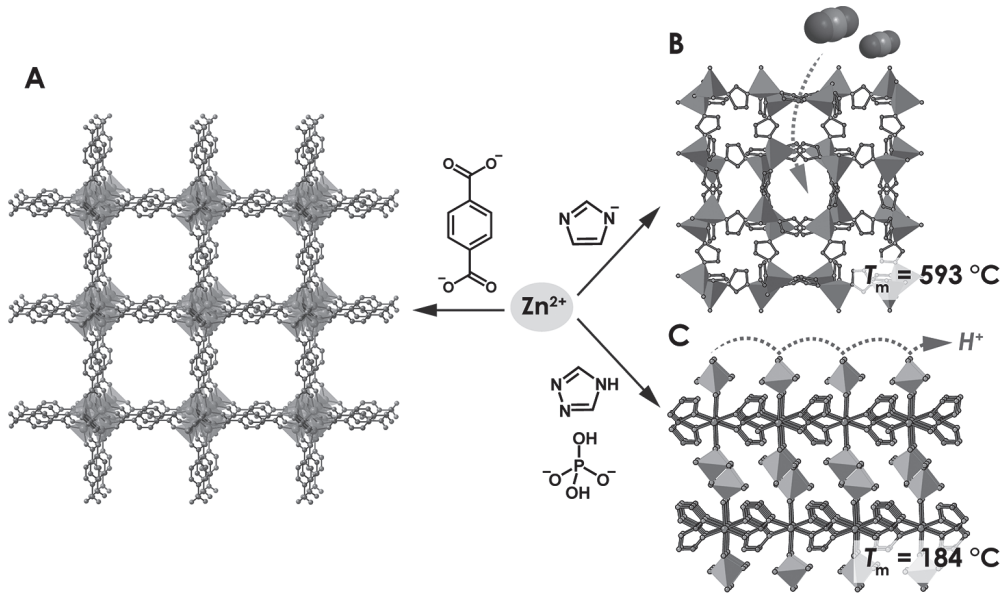


図1 亜鉛イオン (Zn^{2+}) から組み上がる金属-有機構造体: MOF。(A) テレフタレートおよび (B) イミダゾレート配位子からなる三次元構造。(C) 1,2,4-トリアゾールからなる二次元層状構造。右の2つは結晶が融解し (融点 T_m)、ガラス化する。

アゾール, リン酸アニオンからなる二次元層状構造はいずれもアゾール系配位子によりネットワーク構造が作られ, 前者は $593\text{ }^{\circ}\text{C}$, 後者は $184\text{ }^{\circ}\text{C}$ に融点 (T_m) を示す。液相を示す温度域は小さいものの, 冷却によってガラスが得られる。その後, 新規合成や文献の精査により, ガラス相を取る MOF は急激に増えており, その多様性は広がっている⁴。最近では安定な液相を取らない MOF においても, 結晶へ直接メカニカルミリング (すりつぶし) の処理を施すことによってガラス化できることも分かっている⁵。金属や硫化物においてミリングによるガラス化はよく知られる重要な方法である。

3. MOF ガラスの特徴

MOF ガラスが既存のガラスとどう違うか, どのような構造や機能を示すのか興味を持たれる。金属イオンと有機配位子の組み合わせにより結合特性, 構造, 密度, 機械的性質などが大幅に変わることから一概に説明はできないものの, ユニークな特徴が見いだされている。構造については, X 線吸収測定などにより金属イオ

ン周りの第一配位圏の構造は, 多くの場合結晶と同じであることがわかっている。つまり金属イオンと配位子のつながりはある程度維持されながら, 長距離秩序が失われたネットワーク構造と推定できる。一方で MOF ガラス特有の特性も報告されている。図 2A に示す三次元構造 $[Zn(\text{Im})_{1.75}(\text{bIm})_{0.25}]$ (ZIF-62, $T_m = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$, Im = イミダゾレート, bIm = ベンズイミダゾレート) のメルトクエンチガラスは, 低い脆性 (ワイブル係数 $m = 23$), 高いポワソン比 ($\nu = 0.45$), そして様々な種類のガラスの中でも最も高い T_g/T_m (0.84 , T_g : ガラス転移点) を示す⁶。ZIF-62 は非常に安定なガラスを形成し, その理由は配位子の持つ立体障害と密接に関係している。一方, シアノ基を持つ配位子からなる二次元構造 $[\text{Ag}(\text{mL1})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (図 2C, mL1 = 1,3,5-tris(3-cyanophenylethynyl)benzene, $T_m = 168\text{ }^{\circ}\text{C}$) では, 結晶を 20 分間室温にて乳鉢ですりつぶすことだけで, ガラスへと変化する⁷。このガラスは $T_g = 68\text{ }^{\circ}\text{C}$ を経て $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ において結晶化し, もとの結晶に戻る。このように MOF の結晶-ガラスのエネルギーランドスケープは

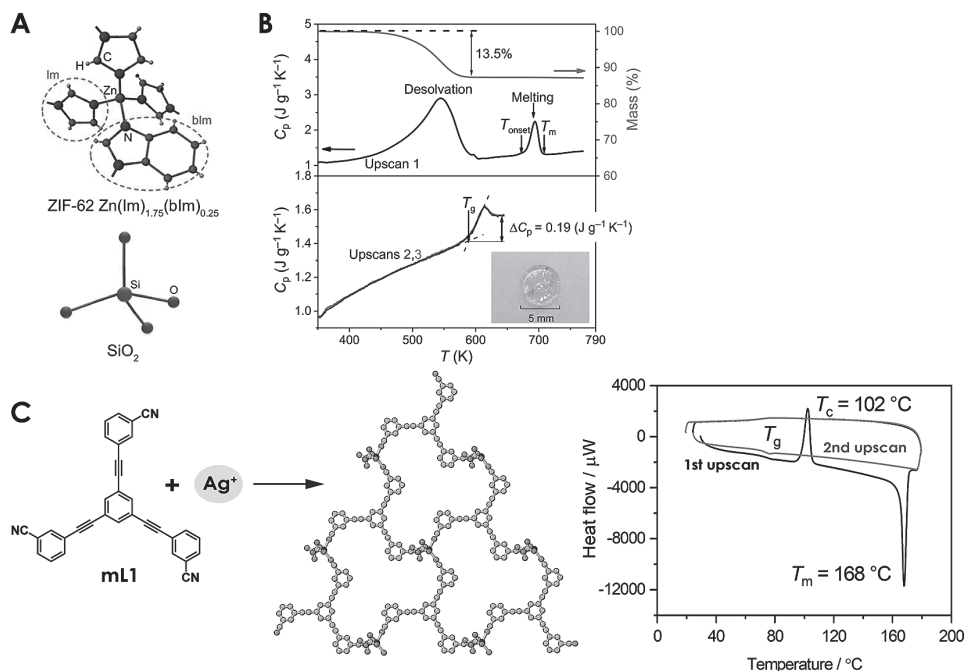


図2 (A) [Zn(lm)_{1.75}(bIm)_{0.25}] (ZIF-62)の局所構造。SiO₂と類似した四面体配位からなる⁶。(B)結晶およびガラスのZIF-62の熱分析。(C)剛直な配位子1,3,5-tris(3-cyanophenylethynyl) benzene (mL1)からなる[Ag(mL1)](CF₃SO₃)の結晶構造およびミリング後のガラスのDSC曲線。

多彩である。

配位結合の持つ方向性とダイナミクスは、MOFガラスの高次構造の設計においても特に重要である。MOFの代表的な機能はポーラス特性であるが、ZIF-62のメルトクエンチをアルミナ基板上で実施することでネットワーク特有のマイクロ孔を持つガラス膜が形成される⁸。これを利用し、例えば水素/メタン(分離度50.7)、二酸化炭素/メタン(分離度36.6)など高いガス分離特性が報告されている。

4. 無加湿プロトン伝導性を示すMOF、配位高分子ガラス

120 – 200 °Cの温度域で、湿度を必要とせず作動するプロトン(H⁺)伝導体は、車載用の燃料電池の電解質として望まれている。この条件では水をH⁺伝導の媒体として使えないため、材料設計に工夫がある。我々は配位高分子やMOFが有する構造のダイナミクスを利用した無加湿H⁺伝導性を検討してきた。例えば上述

した二次元層状構造(図1C)では、結晶中のH₂PO₄⁻が協同的に回転し、高い無加湿H⁺伝導を示す。これら層状MOFもミリング処理によってガラス化でき、材料機械特性の向上とともに実用に資する伝導度10⁻² S cm⁻¹に達する⁹。H⁺伝導度の向上は水素結合ネットワークのダイナミクスが上がったことなどが理由である。

ところで負の電荷を持つ配位子(アニオン)と金属イオン(カチオン)からなるMOFは塩とみることもできる。100 °C以下に融点を持つ塩は一般にイオン液体と呼ばれるが、融解性MOFを形成する架橋性配位子として利用できるイオン液体も多く存在する。活性かつ高密度のH⁺を有する(dema)_{0.35}[Zn(H₂PO₄)_{2.35}(H₃PO₄)_{0.65}](dema = ジエチルメチルアンモニウム)はイオン液体から合成する配位高分子ガラスである¹⁰。T_gは-22 °Cと低く、Zn²⁺とH₂PO₄⁻からなるネットワークの周りにdemaが集合した構造は固体NMR、X線吸収・散乱、

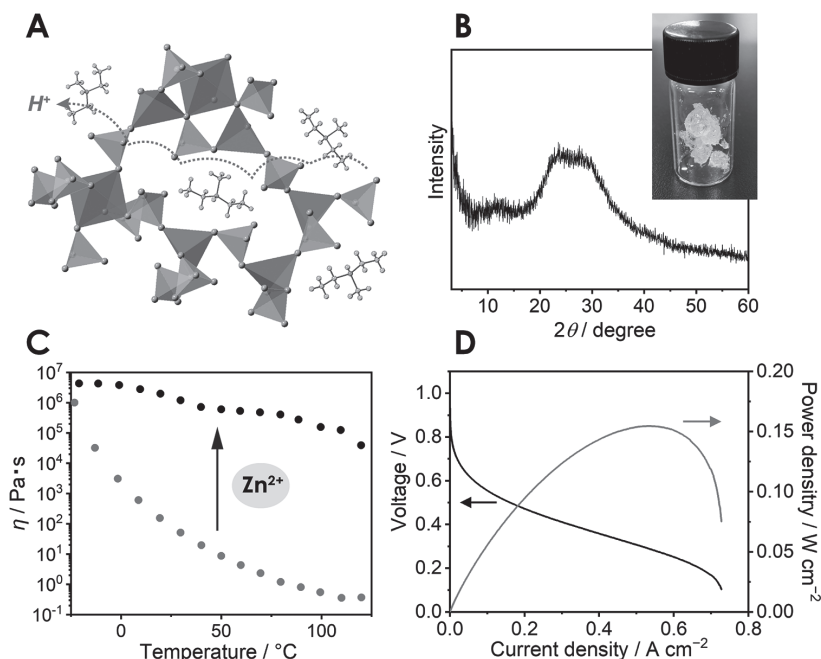


図3 イオン液体から合成される配位高分子ガラス $(\text{dema})_{0.35} [\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_{2.35}(\text{H}_3\text{PO}_4)_{0.65}]$ (dema = ジエチルメチルアンモニウム) の (A) 構造モデル (B) 粉末 X 線回折 (C) Zn^{2+} 反応前後の粘度 (D) ガラスを電解質に用いた 120°C における無加湿燃料電池の I-V 特性。

リバースモンテカルロ法等から同定できる (図 3A, 3B)。 120°C における H^+ 伝導度や輸率は 13.3 mS cm^{-1} および 1 という高い特性を示し、柔らかいため膜成形が容易である (図 3C)。この電解質膜を用い、無加湿、 $120 - 150^\circ\text{C}$ の温度域で $0.15 - 1.5 \text{ W cm}^{-2}$ の高い燃料電池出力が得られる (図 3D)。

5. おわりに

MOF 結晶の構造設計はますます発展しており、例えば 1 g で表面積が 7839 m^2 に達する多孔性構造 (新国立競技場グラウンドが 7597 m^2) や、金属伝導性や超電導も見いだされている。また複数の金属イオン・配位子を不均一に結晶中に導入し、傾斜構造やヘテロ構造も作ることができる。高次の構造化学に立脚した MOF ガラスは、独自の組成や構造に基づく新たな材料としての可能性を有しており、まだほぼ手つかずの光学特性、酸化還元特性、磁性も含め、さらなる理解と応用が望まれる。

参考文献

- <https://cen.acs.org/articles/95/i24/Round-two-MOF-commercialization.html>.
- Umeyama, D.; Horike, S.; Inukai, M.; Itakura, T.; Kitagawa, S., Reversible solid-to-liquid phase transition of coordination polymer crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (2), 864-870.
- Bennett, T. D.; Tan, J. C.; Yue, Y.; Baxter, E.; Ducati, C.; Terrill, N. J.; Yeung, H. H.; Zhou, Z.; Chen, W.; Henke, S.; Cheetham, A. K.; Greaves, G. N., Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8079.
- Horike, S.; Nagarkar, S. S.; Ogawa, T.; Kitagawa, S., A New Dimension for Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Towards Functional Glasses and Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (17), 6652-6664.
- Chen, W.; Horike, S.; Umeyama, D.; Ogiwara, N.; Itakura, T.; Tassel, C.; Goto, Y.; Kageyama, H.; Kitagawa, S., Glass Formation of a Coordination Polymer Crystal for Enhanced Proton Conductivity and Material Flexibility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (17), 5195-5200.

6. Qiao, A.; Bennett, T. D.; Tao, H.; Krajnc, A.; Mali, G.; Doherty, C. M.; Thornton, A. W.; Mauro, J. C.; Greaves, G. N.; Yue, Y., A metal-organic framework with ultrahigh glass-forming ability. *Sci. Adv.* **2018**, *4* (3), eaao6827.
7. Das, C.; Ogawa, T.; Horike, S., Stable melt formation of 2D nitrile-based coordination polymer and hierarchical crystal-glass structuring. *Chem. Commun.* **2020**, *56* (52), 8980-8983.
8. Wang, Y.; Jin, H.; Ma, Q.; Mo, K.; Mao, H.; Feldhoff, A.; Cao, X.; Li, Y.; Pan, F.; Jiang, Z., A MOF Glass Membrane for Gas Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (11), 4365-4369.
9. Ohara, Y.; Hinokimoto, A.; Chen, W.; Kitao, T.; Nishiyama, Y.; Hong, Y. L.; Kitagawa, S.; Horike, S., Formation of coordination polymer glass by mechanical milling: dependence on metal ions and molecular doping for H⁺ conductivity. *Chem. Commun.* **2018**, *54* (50), 6859-6862.
10. Ogawa, T.; Takahashi, K.; Nagarkar, S. S.; Ohara, K.; Hong, Y.-l.; Nishiyama, Y.; Horike, S., Coordination polymer glass from a protic ionic liquid: proton conductivity and mechanical properties as an electrolyte. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (20), 5175-5181.