

# 金属-有機構造体 (MOF) ガラスの最近の進展

京都大学 高等研究院

堀毛 悟史

## Recent Progress of Metal-Organic Framework (MOF) Glasses

Satoshi Horike

*Institute for Advanced Study, Kyoto University*

### 1. 金属-有機構造体 (MOF) ガラス

金属イオンが分子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), また有機配位子で骨格が作られる次元性の高い構造を金属-有機構造体 (MOF: Metal-Organic Framework) と呼ぶ。従来から多孔性物質として検討されてきたが, 近年では伝導性・光学特性・生体適合性など, 多彩な特性が見出されている<sup>1</sup>。これらは長く結晶相が研究対象であったが, 2015年ごろからガラス相の存在が示され, 新しいハイブリッドガラスとして報告例が増えている<sup>2</sup>。MOF ガラスの合成には酸化物と同様, 融液を冷却するメルトクエンチ法が利用できるが, 安定な液体相を持つ構造は限られていた。しかし

最近では融解時の熱力学的パラメータを金属および配位子で制御することにより, 現在では50を超えるMOFガラスが見出されている<sup>3,4</sup>。融点やガラス相における力学特性は金属と配位子の組み合わせや化学結合に強く依存する。例えば融点は100~600°Cの範囲で広く観察される。一方, 結晶を直接ミリングする機械的手法によってもMOFガラスを得ることができる<sup>5</sup>。ミリング法では液相を持たない多くのMOFのガラス化において有用である。数万を超える配位高分子やMOFの結晶ライブラリに基づき, そのガラス化と機能発現が進んでおり, その例を以下に紹介したい。

### 2. 電気伝導性を示すプルシアンブルーガラス

プルシアンブルーは1706年にベルリンで発見された, 青色の結晶性固体である (図1A)<sup>6</sup>。遷移金属イオンがCN<sup>-</sup>イオンで架橋された三次元構造を持ち, 多彩な機能が知られる。構造を構成する遷移金属イオンの種類で様々な通称

〒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

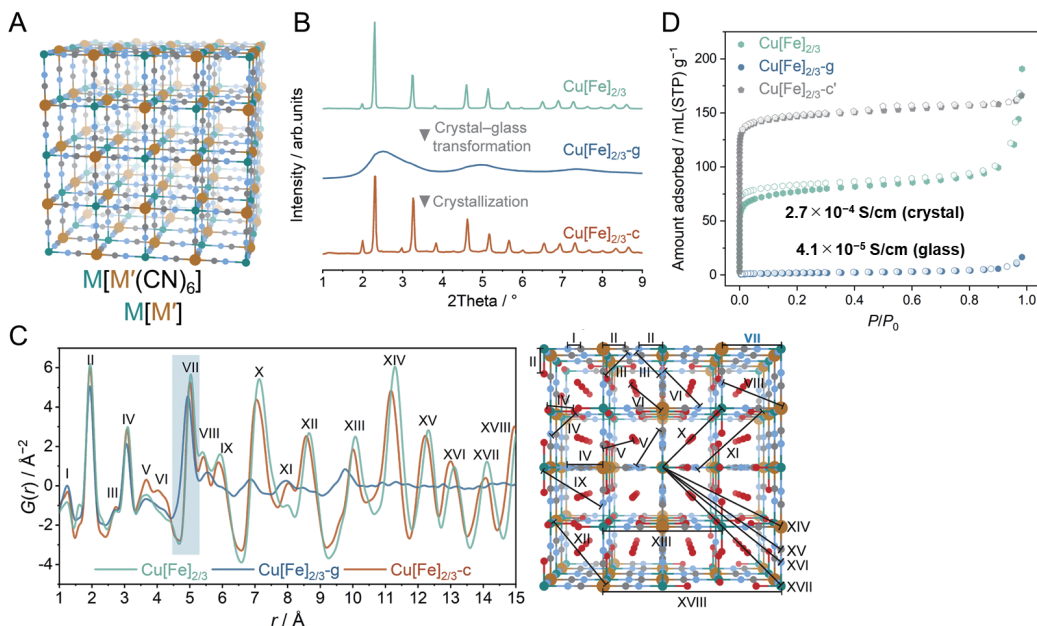


図1 (A) 金属 M, M' からなる PBA の結晶構造。またそれぞれ合成直後  $\text{Cu[Fe]}_{2/3}$ 、ボールミルにより得られるガラス  $\text{Cu[Fe]}_{2/3-g}$ 、および再結晶化した試料  $\text{Cu[Fe]}_{2/3-c}$  における (B) 粉末 X 線回折 (C) 二体分布関数および結晶構造とのピーク相関 (D) 窒素ガス吸着等温線。室温における電気伝導性も付記している。

があり、ここではプルシアンブルー誘導体 (PBA : Prussian Blue Analogue) と総称する。数多くの PBA 研究において、高圧下で非晶質化する報告はあるものの、ガラスの研究を見つけることは困難であった。

我々は PBA ガラスの作成を目的に、結晶のボールミル処理を施すことによって非晶質化を行った<sup>7</sup>。なお PBA はいずれも加熱によって液体相を取らず分解するため、メルトクエンチは利用できない。 $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+/3+}$  からなる PBA ( $\text{CuFe}$ ) 結晶に対して二時間ボールミルを行うと非晶質に変化する (図 1B)。DSC 測定から約  $60^\circ\text{C}$  にガラス転移点を示すガラスであることが分かった。X 線全散乱測定をもとにした二体分布関数解析を行うと、 $\text{Cu}-\text{CN}-\text{Fe}$  の周期性は大部分が残っていることが分かり (図 1C)、ガラス相においても三次元のネットワーク構造が維持されていることが示唆された。PBA 結晶は多孔性や電気伝導性を示し、 $\text{CuFe}$  結晶では室温で  $2.7 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$  の半導体的伝導性を示す<sup>8</sup>。一般に指向性の高い配位結合からな

る構造体では、非晶質化に伴い伝導性は大幅に低下する。しかし  $\text{CuFe}$  ガラスでは室温で  $4.1 \times 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$  と良好な伝導度が保持される。これは配位結合ネットワークが維持されていることに加え、メスバウアー測定から確認されるように  $\text{Fe}^{2+/3+}$  の混合原子価状態になっていることが理由である。一方でガラス化によるヤング率の低下は顕著であり、一軸プレスで高い緻密性を持つモノリスを作成できるなど、成形加工性に富んだ半導体として振る舞う。この  $\text{CuFe}$  ガラスは加熱や化学的的刺激 (溶媒に晒すなど) によって、もとの結晶に戻ることができる。窒素ガス吸着等温線の測定を用いた多孔性の評価を行うと、合成直後の  $\text{CuFe}$  と比べ、ガラス化-再結晶化の処理を施した  $\text{CuFe}$  は二倍の BET 表面積 (図 1D,  $585 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) を示す。これはガラス-結晶化によって欠陥構造が変化し、合成直後の試料では利用できなかった内部空間が生成していることに起因する。

### 3. 担体としての MOF ガラスの機能

MOF ガラス自体の特性に加え、これらが示す幅広い融点や分子ユニットに由来する相互作用や力学特性を利用したハイブリッド材料の調整も報告されている。MOF ガラスが有する保護機能の例を挙げたい。無機ペロブスカイト  $\text{CsPbI}_3$  は高い電子移動度や高輝度フォトルミネッセンスを示し、太陽電池を始めとした様々な応用が期待されている。しかし  $\text{CsPbI}_3$  は結晶多形を取ることが知られており、最も光学特性の高い  $\gamma$  相は熱や化学的安定性に問題を有し、活用を妨げている。 $\gamma$ - $\text{CsPbI}_3$  の特性を落とすことなく安定に保護するため、ZIF-62 と呼ばれる MOF ガラスとの複合化が検討された<sup>9</sup>。ZIF-62 は  $[\text{Zn}(\text{imidazolate})_{0.75}(\text{benzimidazolate})_{0.25}]$  の組成からなる三次元構造であり (図 2A), 融点は  $437^\circ\text{C}$  である。 $\text{CsPbI}_3$  と ZIF-62 ガラスを粉末混合したのち焼結, 急冷することで, ガラス複合体が得られ, この中では  $\gamma$ - $\text{CsPbI}_3$  が安定化される (図 2B)。高い耐水性と界面形成能を持つ ZIF-62 ガラスにより, 光学特性が上昇した上 (図

2C), 安定性も飛躍的に向上した。水や有機溶媒中で一年以上にわたり変化なく, 熱やレーザーにも強い。複合体合成は固相混合で実施でき, スケールアップも容易である。電子顕微鏡測定により, 複合体中では ZIF-62 ガラスと  $\text{CsPbI}_3$  が分子レベルで接着している証拠である Zn-I 結合が確認されている。この界面形成により  $\gamma$ - $\text{CsPbI}_3$  の不安定化の原因である構造ゆらぎが抑え込まれることが, この安定化を実現している。

もう一つ配位高分子を担体として用いた例として無加湿プロトン伝導性膜の合成が挙げられる。 $120^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$  の温度域において水をキャリアとしないプロトン伝導体は, 車載用燃料電池や電気化学触媒等において望まれる材料である。この温度域で無加湿プロトン伝導を示す材料は限られるが, 例えば  $\text{CsHSO}_4$  に代表される固体酸は有望な物質群である (図 3A)。 $\text{CsHSO}_4$  は加熱によって高プロトン伝導結晶相 (Phase I) に変化し,  $180^\circ\text{C}$  で  $4.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$  のプロトン伝導度を示す。実用に資するプロトン伝導度は  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  程度であり, 固体酸はバル

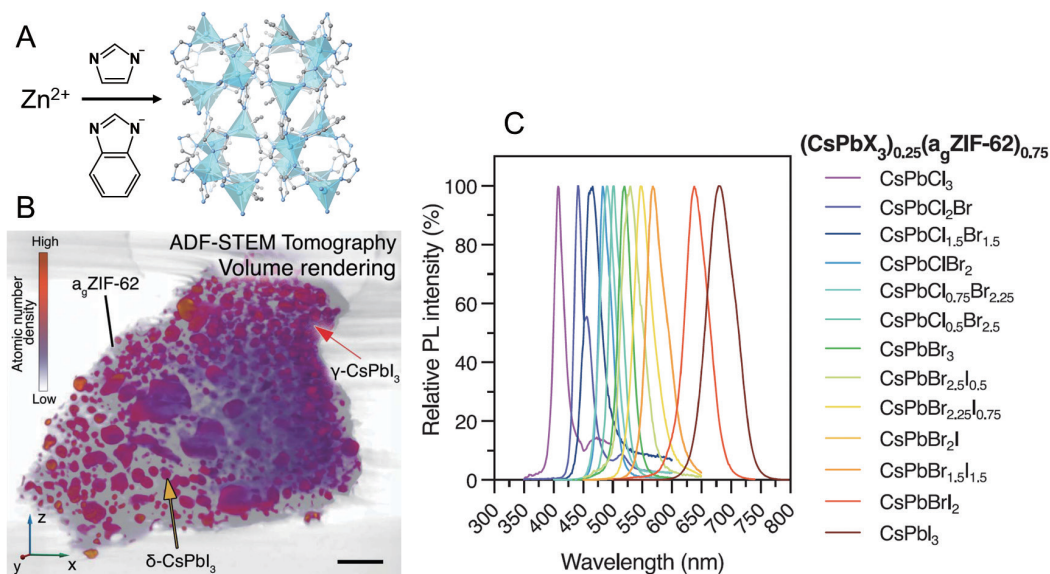


図 2 (A) ZIF-62 の結晶構造。(B) ZIF-62 ガラス ( $\text{a}_g\text{-ZIF-62}$  と表記) と  $\text{CsPbI}_3$  の複合体の暗視野走査型透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像。(C) 様々な無機ペロブスカイト  $\text{CsPbX}_3$  と ZIF-62 ガラスで作成された複合体のフォトルミネッセンス特性。Reprinted with permission from ref 8. Copyright 2021 American Association for the Advancement of Science.

ク電解質として検討されてきた。しかし電解質として利用するにあたり膜化が困難であること、また温度降下に伴い急激に伝導度が下がることなどの課題があった。我々は 154 °C に融点を持つ一次元鎖状の配位高分子  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_2(\text{ImH}_2)_2$  ( $\text{ImH}_2 = \text{プロトン化イミダゾール}$ ) ガラスを利用し、 $\text{CsHSO}_4$  と複合化することで課題解決を試みた<sup>10</sup>。配位高分子の融液に  $\text{CsHSO}_4$  はよく溶解し、その混合物は共晶の特性を示す (図 3B)。このガラス複合体は  $\text{CsHSO}_4$  の持つ構造転移を抑え、室温 ~ 180 °C 以上の幅広い温度域で高いプロトン伝導性を示す (図 3C)。一般的に固体酸の複合体は高温側のプロトン伝導度が単体より小さくなる場合が多いが、このガラス複合体は  $\text{CsHSO}_4$  単体の伝導度より高く、140 ~ 180 °C の温度域で  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$  に迫る伝導度を示す。この共晶や伝導挙動は配位高分子の持つリン酸アニオンと  $\text{CsHSO}_4$  由来の  $\text{HSO}_4^-$  が混ざり合い、高効率のプロトン伝導パスを形成することによる。この

複合体ガラス融液を基板にキャストすることにより、3  $\mu\text{m}$  を下回る均一なガラス膜を簡便に作成できる (図 3D, 3E)。高いプロトン伝導性ととも、380 ~ 800 nm にわたって 85% を上回る光透過度を示すことから、光に応答するイオニクス素子としても活用が期待される。

#### 4. おわりに

金属と分子の組み合わせ、そしてガラス化手法の発展により、MOF ガラスの報告が進んでいる。セラミックスあるいは有機高分子のガラスと本質的にどう異なるのか、その点を鑑み材料設計してゆくことが肝要である。特に融点や分子性ユニットの多様性、そしてガラスだけではなく、ガラス-結晶の変化を活用することが機能性物質としての可能性を広げる。課題解決型の材料として、また基礎学問へ貢献する新しいガラスとして期待される。

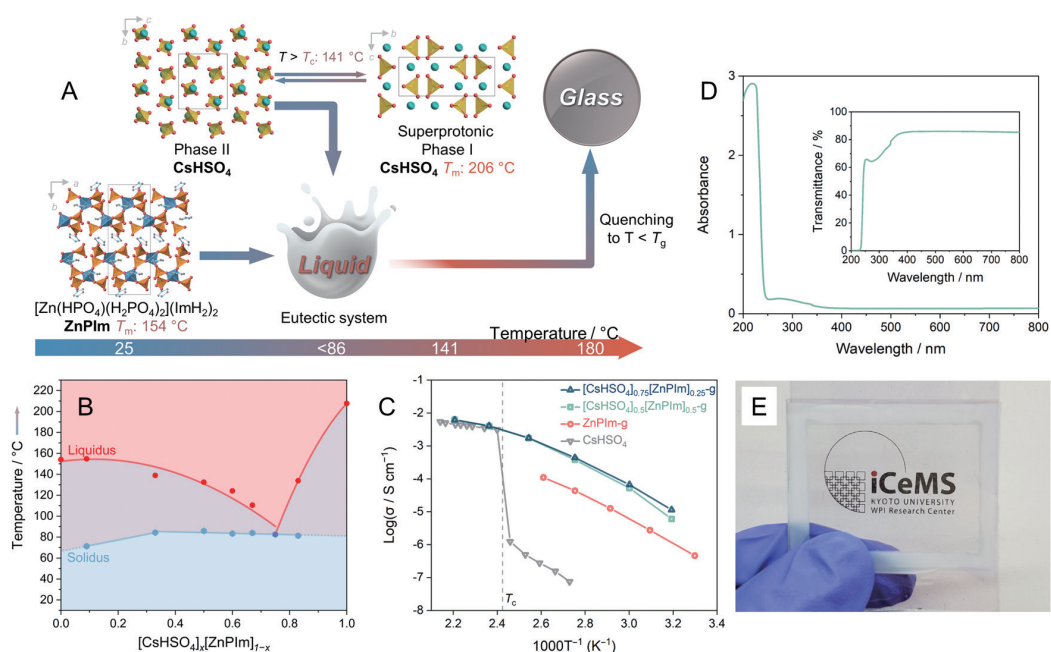


図 3 (A) 固体酸  $\text{CsHSO}_4$  と一次元配位高分子  $[\text{Zn}(\text{HPO}_4)(\text{H}_2\text{PO}_4)]_2(\text{ImH}_2)_2$  (ZnPIIm と記載) の共融によって得られるガラス複合体のスキーム。(B) 共晶特性 (C) プロトン伝導の温度依存性。またキャスト法で作成した厚さ 3  $\mu\text{m}$  のガラス複合体膜の (D) 光透過性および (E) マクロ写真。

## 5. 参考文献

- (1) Horike, S.; Kitagawa, S. The development of molecule-based porous material families and their future prospects. *Nat. Mater.* **2022**, *21*, (9), 983-985.
- (2) Bennett, T. D.; Horike, S. Liquid, glass and amorphous solid states of coordination polymers and metal-organic frameworks. *Nat. Rev. Mater.* **2018**, *3*, (11), 431-440.
- (3) Liu, M.; McGillicuddy, R. D.; Vuong, H.; Tao, S.; Slavney, A. H.; Gonzalez, M. I.; Billinge, S. J. L.; Mason, J. A. Network-Forming Liquids from Metal-Bis(acetamide) Frameworks with Low Melting Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, (7), 2801-2811.
- (4) Ma, N.; Horike, S. Metal-organic network-forming glasses. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, (3), 4163-4203.
- (5) 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) Prussian blue: Discovery and betrayal, <https://www.chemistryviews.org/prussian-blue-discovery-and-betrayal-part-1/>
- (7) Ma, N.; Ohtani, R.; Le, H. M.; Sorensen, S. S.; Ishikawa, R.; Kawata, S.; Bureekaew, S.; Kosasang, S.; Kawazoe, Y.; Ohara, K.; Smedskjaer, M. M.; Horike, S. Exploration of glassy state in Prussian blue analogues. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, (1), 4023.
- (8) Pajerowski, D. M.; Watanabe, T.; Yamamoto, T.; Einaga, Y. Electronic conductivity in Berlin green and Prussian blue. *Phys. Rev. B* **2011**, *83*, 153202.
- (9) Hou, J.; Chen, P.; Shukla, A.; Krajnc, A.; Wang, T.; Li, X.; Doasa, R.; Tizei, L. H. G.; Chan, B.; Johnstone, D. N.; Lin, R.; Schulli, T. U.; Martens, I.; Appadoo, D.; Ari, M. S.; Wang, Z.; Wei, T.; Lo, S. C.; Lu, M.; Li, S.; Namdas, E. B.; Mali, G.; Cheetham, A. K.; Collins, S. M.; Chen, V.; Wang, L.; Bennett, T. D. Liquid-phase sintering of lead halide perovskites and metal-organic framework glasses. *Science* **2021**, *374*, (6567), 621-625.
- (10) Ma, N.; Horike, N.; Lombardo, L.; Kosasang, S.; Kageyama, K.; Thanaphatkosol, C.; Kongpatpanich, K.; Otake, K. I.; Horike, S. Eutectic CsHSO<sub>4</sub>-coordination polymer glasses with superprotonic conductivity. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**. in press. doi.org/10.1021/jacs.2c08624