

## 金属基板上における多孔性配位高分子ナノ薄膜の逐次構築

(京大院理<sup>1</sup>・JST-CREST<sup>2</sup>・NIMS/SPring-8<sup>3</sup>)

○原口 知之<sup>1</sup>, 大坪 主弥<sup>1,2</sup>, 本山 宗一郎<sup>1</sup>, 坂田 修身<sup>3</sup>, 北川 宏<sup>1,2</sup>

### 【序論】

多孔性配位高分子 (PCP) は、金属イオンと架橋配位子が自己集積した結果、構成要素に応じて多様なナノ細孔を有する無限鎖構造をとる。また、PCP はガス吸蔵能を始めとして多彩な物性を示すことで注目を集めている。

PCP を薄膜化する手法を確立すれば、1 層ごとに構成要素を変えることで規則性の高い多様な構造設計が実現される。この結果としてもたらされる機能の集積化は、ガス分離、反応場や触媒材料への応用面から期待される。しかし、3次元骨格を持つ結晶配向性の PCP ナノ薄膜の報告例はない。

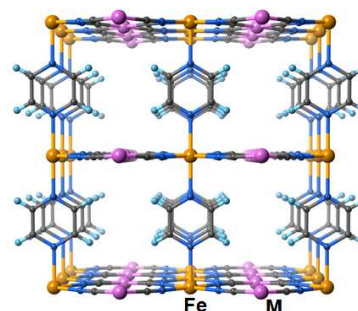


図 1 Hofmann 型 PCP  
(M = Ni, Pd, Pt)

そこで、我々は金属および配位子の組み合わせを変えることで多様な構造設計が可能であり、pillared layer 型構造を有する図 1 のような Hofmann 型 PCP :  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{pz}$  = pyrazine,  $\text{M}$  = Ni, Pd, Pt) に着目した。今回はこれを Layer-by-layer (LbL) 法を用いて基板上に逐次積層することで Hofmann 型 PCP ナノ薄膜の構築を行い、その構造についての知見を得たので報告する。

### 【実験】

下記の手順で  $\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{M}$  = Ni, Pt) 膜作製を行った (LbL 法、図 2)。

- 1: 金基板を 4-mercaptopyridine のエタノール溶液に浸漬し、基板表面に自己組織化単分子膜 (SAM) を構成
- 2:  $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  のエタノール溶液に基板を浸漬
- 3:  $(\text{TBA})_2[\text{M}(\text{CN})_4]$  ( $\text{TBA}$  = tetra-n-butylammonium,  $\text{M}$  = Ni, Pt) のエタノール溶液に基板を浸漬
- 4: pyrazine のエタノール溶液に基板を浸漬
- 5: 2,3,4 を繰り返すことで積層

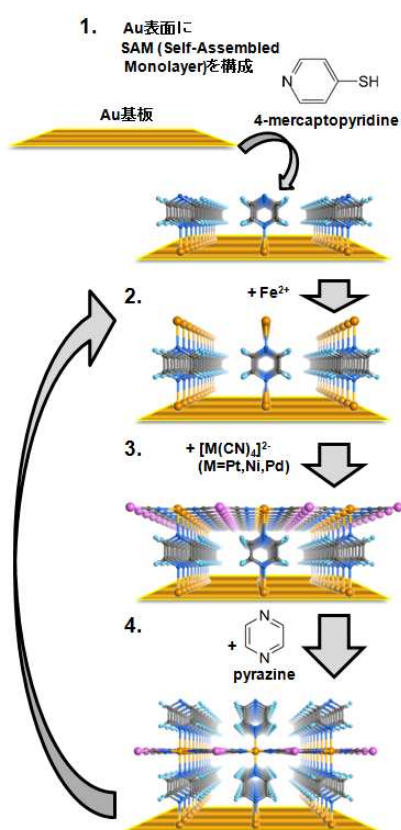


図 2 Layer-by-layer 法による  
膜の作製

試料膜の生成は赤外反射吸収スペクトル (IRRAS)、ラマン分光法を用いて確認した。また、試料膜の結晶配

向性の評価は放射光 (SPring-8, BL13XU) を用いた X 線回折法により行った。

【結果と考察】

図 3 に、Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>] 膜における IRRAS の結果を示す。図 3(a)に積層サイクル毎のスペクトル変化、また図 3(b)に 2167 cm<sup>-1</sup> に観測されるν(C≡N)モードの吸収極大における吸光度の積層回数に対する変化を示す。積層回数の増加と共に吸光度が直線的に増加しており、金基板上に Hofmann 型 PCP がサイクル毎にほぼ等量ずつ積層されたことが示唆された。

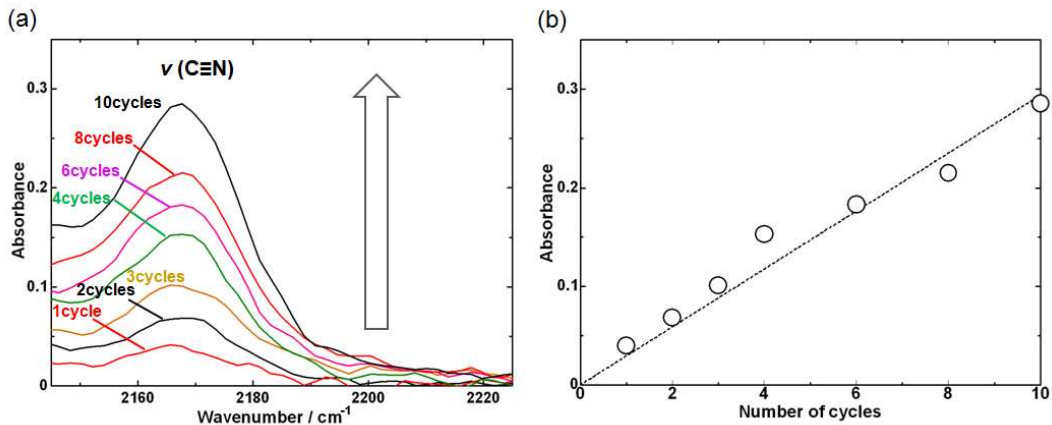


図 3 Fe(pz)[Pt(CN)<sub>4</sub>] 膜における IRRAS

(a) スペクトルの積層回数依存性

(b) ν(C≡N)モードの吸光度の積層回数に対する変化

図 4 に得られた Fe(pz)[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pt) の膜試料及びバルク試料のラマンスペクトル (532 nm 励起、rt) を示す。膜試料においてもピラジン環の振動モード、及びν(C≡N)モードがバルク試料と同様に観測され、金基板上に Fe(pz)[M(CN)<sub>4</sub>] (M = Ni, Pt) ナノ薄膜が形成されていることが明らかとなった。

更に、放射光を用いて基板に垂直 (面外)、平行 (面内) 方向の X 線回折測定を行ったところ、面外、面内方向でそれぞれ独立な回折パターンが観測されたことから、得られた PCP ナノ薄膜が結晶配向性を有していることが示唆された。これらに関する詳細は当日報告する。

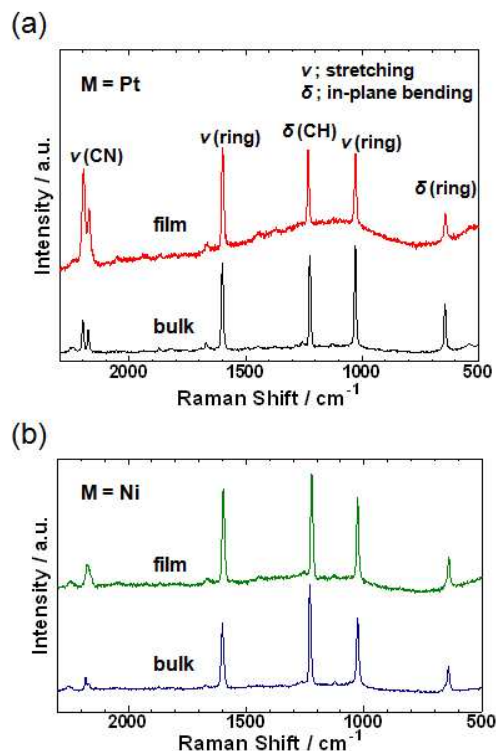


図 4 膜試料及びバルク試料のラマンスペクトル

(a) M = Pt, (b) M = Ni