



金属-有機構造体ガラス

配位結合でつくるネットワークガラス

堀毛悟史 Satoshi HORIKE

金属イオンと架橋性の配位子から組み上がる金属-有機構造体:MOF は様々な結晶構造と機能が報告されてきた。近年, MOF 結晶が融解しガラスになる現象が観察され, MOF ガラスという新たな非晶質の科学が形作られてきている。これらは様々な配位ネットワーク構造に由来した伝導・分離・発光・保護などの特性を示し, また材料形状や界面の加工性に優れる。

配位高分子と金属-有機構造体: MOF

金属イオンと分子を配位結合で連続的につないでゆき, 得られる高分子状の構造を, 配位高分子(Coordination Polymer) と呼ぶ。古くは 18 世紀から知られており, シアン化物イオン ($N\equiv C^-$) が鉄イオンに配位結合したプルシアンブルーは青色顔料として用いられてきた。有機鋳物として自然界にも多く存在し¹⁾, 食品添加物に用いられる酒石酸カリウムナトリウム ($KNa(C_4H_4O_6)$) なども配位高分子である。1990 年代後半に, 有機配位子を利用して合成した配位高分子の一部が多孔体であり, ガスを貯蔵できることが発見された。これらは多孔性配位高分子または, 金属-有機構造体(Metal-organic framework, MOF) と呼ばれ, 材料として大きく発展した。例えばテレフタル酸と亜鉛イオンをつなぐと (図 1a), 1 nm の細孔を無数に持つ構造が組み上がる。これまで 6 万を超える結晶構造が報告され, 半導体ガスの運搬や, 野菜や果物の腐敗防止などの用途を含め, 世界中で 20 を超える専門会社の設立と材料の実用に至っている。

ところで過去 25 年間, MOF の研究はほぼすべてが結晶を対象としており, 非結晶相 (液体やガラス) の

ほりけ・さとし

京都大学高等研究院 准教授

〔経歴〕2007 年京都大学大学院工学研究科修了。博士 (工学)。同年～09 年カリフォルニア大学バークレー校博士研究員を経て, 同年京都大学大学院工学研究科助教, 17 年より現職。〔専門〕錯体化学, 無機化学。

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



研究はなされてこなかった。これにはシンプルな理由がある。つまり MOF 結晶を加熱すると, そのほとんどは液体状態を経由せずに壊れるためである。熱安定性が乏しく MOF の液相を得ることは難しく, そのため液体を急冷させて得られるガラスも作製はできないと考えられていた。

MOF ガラスの作り方と特性

2015 年に MOF 結晶の一部が融解し, 冷却によってガラスになることが報告された (図 1b)。1 つは二次元層状の構造を持つ $[Zn(1,2,4\text{-triazole})_2(H_2PO_4)_2]$ であり, もう 1 つは三次元構造を持つ $[Zn(\text{imidazolate})_2]$ である^{2,3)}。これら結晶の融点はそれぞれ 184 °C, 593 °C である。いずれも液体を冷却することで透明なガラス

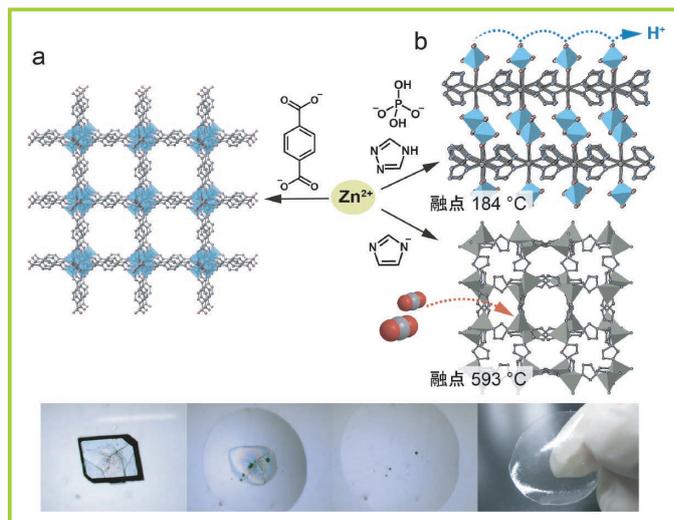


図 1 (a) Zn^{2+} とテレフタル酸からできる MOF の結晶構造, (b) 結晶融解, ガラス化を示す MOF の例
写真では単結晶が融解し, ガラスが形成する過程を示している。

を作成できる。これら報告を契機に、ここ数年で結晶融解やガラス化を示す MOF は急速に増えている⁴⁾。

とはいえ、多くの MOF は融点を持たない。融点を持たない MOF 結晶のガラス化には、乳鉢などによる「すりつぶし」が効果的である⁵⁾。乳鉢やボールミルを用い、様々な MOF の粉末結晶をすりつぶすことにより、直接ガラスに変換することができる。与える機械的エネルギーが配位結合や構造のゆがみに蓄えられ、その結果、準安定なガラス相を作る。機械的処理でガラス化する現象はセラミックスや金属でもよく知られている。また食品のガラス化にも用いられ、ガラス化した食品は結晶と比べて保存性が高い、柔らかな食感が得られる、などの報告がなされている。

様々な MOF ガラスが見つかるとともに、それらの構造や特性の理解が求められている。配位結合のネットワークは残っているのか、多孔性をはじめとする機能は維持されているのか、といった問いである。配位結合は指向性が強く、十分な結合力を持つことから、ネットワークを形成しやすい。実際報告されたほぼすべての MOF ガラスは、金属イオン周りの第一配位圏は結晶と同じであることが X 線吸収測定からわかっている。つまり MOF ガラスは結晶と同様、配位結合からなるネットワーク性の構造を持ち、その特性は金属イオンと配位子の組み合わせで決まる。セラミックス、有機高分子、金属のガラスとは異なる特性や機能が期待できる。実際 MOF ガラスには、これまで知られるガラスと異なる特徴が観測されている。例えばガラスには、物質の種類を問わず、経験則として

$$\frac{\text{ガラス転移点(K)}}{\text{融点(K)}} = \frac{2}{3} = 0.67 \text{ になるという傾向がある。}$$

その中、 $[\text{Zn}(\text{imidazolate})_{1.75}(\text{benzimidazolate})_{0.25}]$ の組成を持つ MOF (ZIF-62) ガラスは 0.84 という高い値を示す⁶⁾。これは「ガラスが結晶に戻りにくい」ということを表す。ガラスが結晶化し、透明性が失われる失透現象は、多くの応用に不都合であり、この結晶に戻りにくい特徴は 1 つ機能的な利点である。ほかにも、ZIF-62 ガラスは延性-脆性遷移がどの種類のガラスとも異なるなど、ユニークな機械特性が報告されている⁷⁾。

MOF ガラスの機能

最も身近にあるガラスの 1 つはスマホの画面である。これらは主にアルミノ珪酸塩からなり、高い耐久性や機械特性、そして粒界のない緻密な材料特性が画面の保護を可能としている。MOF ガラスの保護機能の例を挙げたい。無機ペロブスカイト 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、太陽電池等の用途が期待されている。しかし結晶多形や熱・化学的安定性に問題を有し、活用を妨げている。高性能の CsPbI_3 を保護するため ZIF-62 ガラスが検討された⁸⁾。 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、複合体が得られる。この中では、 γ 相と呼ばれる優れた光学特性を持つが構造的に不安定な CsPbI_3 が安定化される (図 2a)。複合体中では ZIF-62 ガラスと CsPbI_3 が接着している証拠である Zn-I 結合が確認され、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。その結果、光学特性が上昇した上、安定性も飛躍的に向上した (図 2b)。水や有機溶媒中で 1~2 年以上変化なく、熱やレーザーにも強い。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。

MOF ガラスはガス分離膜としても高い特性を示す。MOF 結晶を利用したガス分離膜の研究は長く検討がなされてきた。一般的に分離膜には、ガスの透過性と分離特性の両立が望まれる。MOF 結晶が高いガス分離特性を示しても、膜にしたときに性能が大幅に落ち

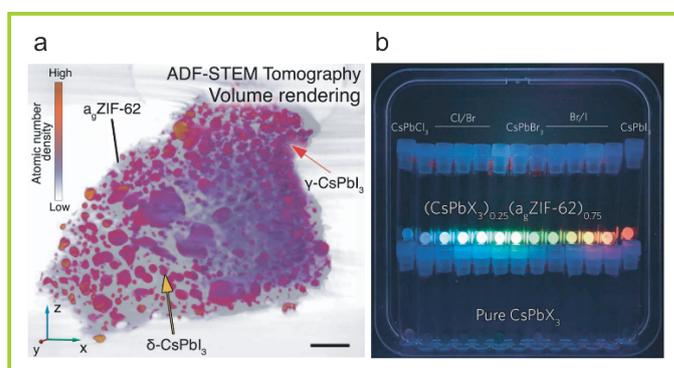


図 2 ZIF-62 ガラス安定化 CsPbI_3 複合体の (a) 環状暗視野 STEM 画像、(b) 365 nm 照射下フォトルミネッセンス

Reprinted with permission from ref 8. Copyright 2021 American Association for the Advancement of Science.

る問題があった。Zn²⁺と5,6-ジメチルベンズイミダゾールからなるガラスは多孔性を示し、かつ融解状態の粘度が低いため、膜の成形に適している(図3)⁹⁾。融点176℃において粘度は45 Pa sであり、この値は歯磨きジェルと同等である。融液を基板にキャストすることで、粒界がなく透明なガラス膜を作成できる(図3a, b)。このガラス膜は内部にsub-nmの細孔を持ち、特に水素ガスに対して高い透過性を示す(図3c)。そのため、水素/二酸化炭素や水素/窒素といった混合ガスから水素のみを分離する膜として高い性能を示す。

MOFガラスは伝導についても興味深い特性を示す。例えばイオン伝導においては120~200℃、無加湿の環境で実用レベル10⁻² S cm⁻¹を超えるプロトン伝導度を超える膜の作成が可能であり、中温度燃料電池の電解質として働く¹⁰⁾。プロトン以外にもリチウムイオンなど様々なイオン伝導の発現が期待できる。

冒頭で紹介したプルシアンブルー誘導体は電気伝導性と多孔性を持つ優れた材料でもある(図4a)。これらの研究はほぼすべて結晶を対象にしてきたが、最近筆者らは、結晶のボールミル処理で簡便にガラス相を得られることを見つけた¹¹⁾。得られたプルシアンブルーガラスは室温付近で0.3 mS cm⁻¹の電気伝導度を示すなど、その半導体特性が維持されている。結晶と比べてガラスは柔らかく、また熱や化学的刺激でガラ

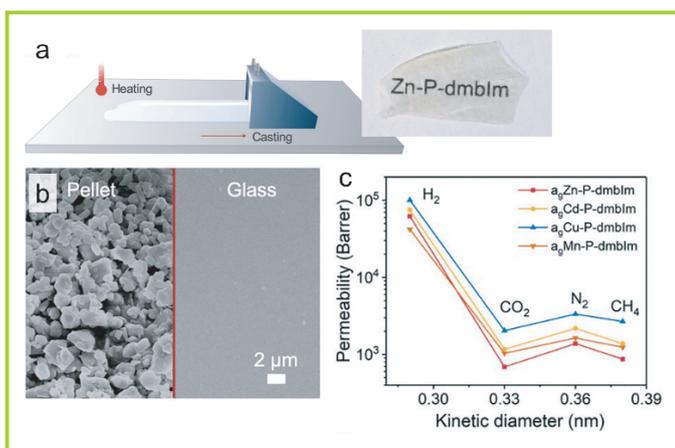


図3 Zn²⁺と5,6-dimethylbenzimidazole からなるガラスの (a) キャスト法による膜作成と写真, (b) 結晶とガラスの表面SEM画像, (c) 25℃, 1気圧における各種ガスのサイズと膜透過度
Reprinted with permission from ref 9. Copyright 2021 John Wiley and Sons.

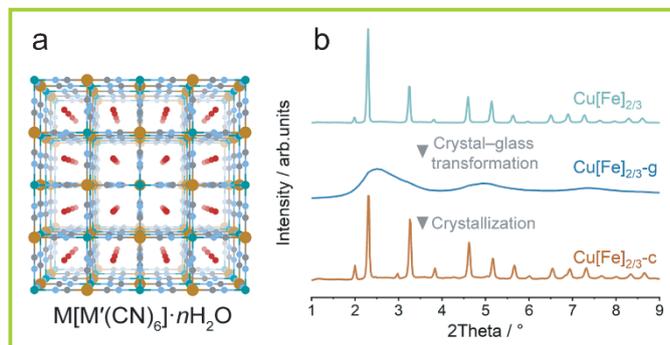


図4 (a) 二種類の金属イオンM, M'で示されるプルシアンブルー誘導体の結晶構造, (b) Cu²⁺/Fe²⁺からなる構造のガラス化, 結晶化の各過程における粉末X線回折パターン

ス-結晶転移を誘起することもできる(図4b)。電子材料としての可能性も持っている。

おわりに

ガラスにまつわる未解明の科学的課題は現在も多く存在する。このような問いを明らかにしてゆく上でも、新しいガラス物質の開拓はとても大切である。配位高分子やMOFのガラスが、今後のガラス科学の広がり貢献できれば嬉しい。

- 1) I. Huskic, I. V. Pekov, S. V. Krivovichev, T. Friscic, *Sci. Adv.* **2016**, *2*, e1600621.
- 2) D. Umeyama, S. Horike, M. Inukai, T. Itakura, S. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 864.
- 3) T. D. Bennett, J. C. Tan, Y. Yue, E. Baxter, C. Ducati, N. J. Terrill, H. H. Yeung, Z. Zhou, W. Chen, S. Henke, A. K. Cheetham, G. N. Greaves, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8079.
- 4) N. Ma, S. Horike, *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 4163.
- 5) W. Chen, S. Horike, D. Umeyama, N. Ogiwara, T. Itakura, C. Tassel, Y. Goto, H. Kageyama, S. Kitagawa, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5195.
- 6) A. Qiao, T. D. Bennett, H. Tao, A. Krajnc, G. Mali, C. M. Doherty, A. W. Thornton, J. C. Mauro, G. N. Greaves, Y. Yue, *Sci. Adv.* **2018**, *4*, eaa06827.
- 7) T. To, S. S. Sorensen, M. Stepniewska, A. Qiao, L. R. Jensen, M. Bauchy, Y. Yue, M. M. Smedskjaer, *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 2593.
- 8) J. Hou, P. Chen, A. Shukla, A. Krajnc, T. Wang, X. Li, R. Doasa, L. H. G. Tizei, B. Chan, D. N. Johnstone, R. Lin, T. U. Schulli, I. Martens, D. Appadoo, M. S. Ari, Z. Wang, T. Wei, S. C. Lo, M. Lu, S. Li, E. B. Namdas, G. Mali, A. K. Cheetham, S. M. Collins, V. Chen, L. Wang, T. D. Bennett, *Science* **2021**, *374*, 621.
- 9) J. Li, J. Wang, Q. Li, M. Zhang, J. Li, C. Sun, S. Yuan, X. Feng, B. Wang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 21304.
- 10) T. Ogawa, K. Takahashi, S. S. Nagarkar, K. Ohara, Y. L. Hong, Y. Nishiyama, S. Horike, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 5175.
- 11) N. Ma, R. Ohtani, H. M. Le, R. Ishikawa, S. Kawata, S. Bureekaew, S. Kosasang, Y. Kawazoe, K. Ohara, S. Horike, *ChemRxiv*, 10.26434/chemrxiv-2021-bj35s.