

## SIFSIX-1-Cu MOF 配向膜のキャスト法による作製と評価

(東理大院理) ○溝杭 瞬<sup>1</sup>・小山 玲欧<sup>1</sup>・佐藤 泰聖<sup>1</sup>・張 啓原<sup>1</sup>・原口 知之<sup>1</sup>

Fabrication of SIFSIX-1-Cu MOF oriented thin films using a casting method

<sup>(1)</sup> Graduate School of Science, Tokyo University of Science ○Shun Mizogui<sup>1</sup>, Reo Koyama<sup>1</sup>, Taisei Sato<sup>1</sup>, Qiyuan Zhang<sup>1</sup>, Tomoyuki haraguchi<sup>1</sup>

Metal-Organic Frameworks (MOFs) are formed by the self-assembly of metal ions and organic ligands, and have various functions such as gas storage, separation, and catalysis. MOF thin films are expected for applications such as gas separation, proton conducting membranes, and so on. We have fabricated a thin film from the colloidal solution of ELM-12,  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$  ( $\text{OTf}$  = Trifluoromethanesulfonate), using the casting method. In this study, we constructed an oriented membrane of  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{SiF}_6]$  with a three-dimensional framework by introducing the anionic inorganic pillar ligand  $\text{SiF}_6^{2-}$  into ELM-12 through an anion exchange process.

As previously reported, bulk ELM-12 was synthesized via the solution diffusion method. Next, a colloidal solution of ELM-12 was prepared, and a thin film was fabricated using the casting method. The thin film was then immersed in a tert-butyl alcohol solution of (TBA) ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) for anion exchange, introducing  $\text{SiF}_6^{2-}$  and forming an oriented membrane of  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{SiF}_6]$ . Thin-film X-ray diffraction (XRD) measurements were performed. In the in-plane direction of the film (horizontal to the substrate), only diffraction peaks attributable to ( $hk0$ ) due to the periodic structure within the layer were observed, while in the out-of-plane direction (perpendicular to the substrate), only diffraction peaks attributable to ( $00l$ ) due to the periodic structure between layers were observed.

**Keywords :** Metal-Organic Frameworks, Thin film.

多孔性配位高分子 (MOF) は、金属イオンと有機配位子の自己集合によって形成され、ガスの貯蔵や分離、触媒など様々な機能を持つ。MOF を薄膜化することでガス分離やプロトン伝導膜としての応用が期待される。我々は ELM-12、 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{OTf})_2]$  ( $\text{OTf}$  = Trifluoromethanesulfonate) のナノシートのコロイド溶液からキャスト法によって薄膜を作製することに成功している<sup>1)</sup>。本研究では ELM-12 にアニオン交換によりアニオン性無機ピラー配位子の  $\text{SiF}_6^{2-}$  を導入することで三次元骨格を有する  $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{SiF}_6]$  の配向膜を構築した。

既報<sup>2)</sup>に従い、溶液拡散法によりバルクの ELM-12 を合成した。次に ELM-12 のコロイド溶液を作製しキャスト法によって薄膜を作製した。薄膜を (TBA) ( $\text{SiF}_6^{2-}$ ) の tert-ブチルアルコール溶液に浸漬することでアニオン交換により  $\text{SiF}_6^{2-}$  を導入し、 $[\text{Cu}(\text{bpy})_2\text{SiF}_6]$  の配向膜を作製した。薄膜 X 線回折 (XRD) 測定を行ったところ、膜の in-plane 方向 (基板水平方向) ではレイヤー内の周期構造由来の ( $hk0$ ) に帰属される回折ピークのみが観測され、out-of-plane 方向 (基板垂直方向) ではレイヤー間の周期構造由来の ( $00l$ ) に帰属される回折ピークのみが観測されたことから、膜が高い配向性を有していることが明らかとなった。

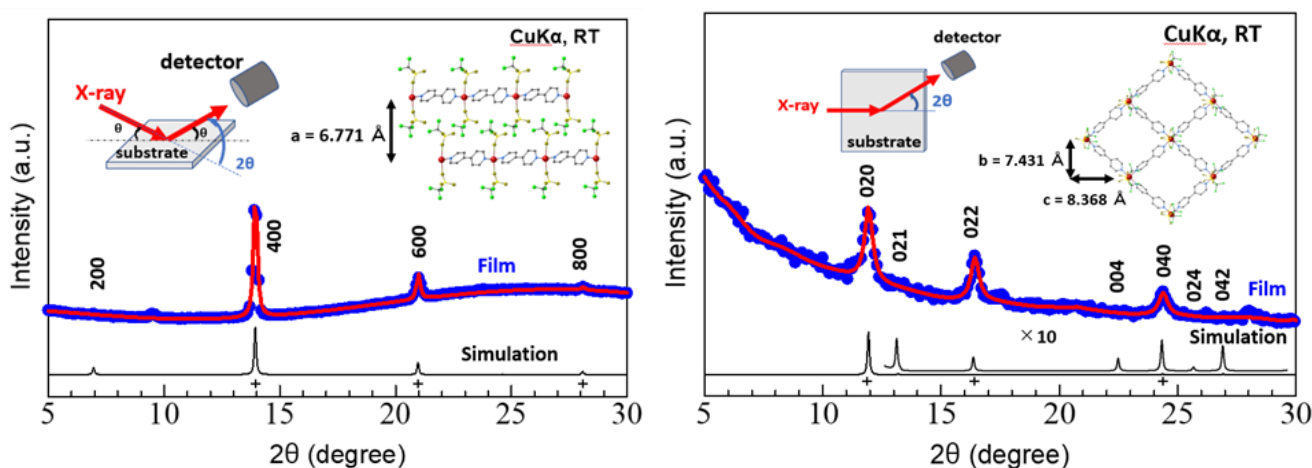


図1 ELM-12 配向膜の XRD パターン ( $\text{CuK}\alpha$ , RT): Out-of-Plane (左)、In-Plane (右)

1) T.Sato *et al.*, *104th CSJ*, **2023**.

2) A. Kondo *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512-10522.