

# 関西学院大学 研究成果報告

2020年 6月 8日

関西学院大学 学長殿

所属：理工学部  
職名：准教授  
氏名：田中 大輔

以下のとおり、報告いたします。

研究制度	<input type="checkbox"/> 特別研究期間 <input type="checkbox"/> 自由研究期間 <input type="checkbox"/> 大学共同研究 <input checked="" type="checkbox"/> 個人特別研究費 <input type="checkbox"/> 博士研究員 ※国際共同研究交通費補助については別様式にて作成してください。
研究課題	ハイスループット合成・評価システムと機械学習の統合による新規ナノクラスターMOFの探索
研究実施場所	個人研究室 (KSC)
研究期間	2019年 4月 1日 ~ 2020年 3月 31日 ( 12ヶ月)

## ◆ 研究成果概要 (2,500字程度)

上記研究課題に即して実施したことを具体的に記述してください。

一般に、金属-有機構造体 (MOF) の節は複核金属クラスターから構成されており、その構造はドット (0D)、ナノワイヤー (1D)、ナノレイヤー (2D) など多岐にわたっている。MOF結晶を無機ナノクラスター集積構造と見做せば、単なる無機構造の凝集では実現困難な高度な自己組織化構造が達成可能であるため、優れた光物性やキャリア移動度の実現が期待できる。本研究では、我々のグループが合成に成功した高次元クラスター構造を骨格中に持つMOFの電子物性を報告し、従来合成が困難であった高次元クラスターを節に持つ難結晶性MOFの合成条件探索を、機械学習によって効率化する手法について提案する。

### 【新規PbSクラスターMOFの合成と性質】

従来報告されてきたMOFを構成する配位原子は酸素および窒素にほぼ限定されており、多様な電子物性発現が期待される硫黄やハロゲンなどの重元素をクラスター中に含んだMOFの報告例は限定されていた。本研究では、硝酸鉛水溶液とトリチオシアヌル酸 (ttc) のDMSO溶液から、PbSナノワイヤーを節に持つ新規MOF (KGF-1) の単結晶合成に成功した。KGF-1の結晶構造中には微小な細孔が存在しており、窒素とメタノールは吸着せず水のみを選択的に吸着する分子ふるい効果の発現が確認された。さらに、時間分解マイクロ波分光測定より、KGF-1が電気伝導性を有することが確認され、第一原理計算より、PbSワイヤー構造が電気伝導に寄与していることが示唆された。このMOFに白金を担持し水素発生光触媒としての特性を評価したところ、可視光吸収による水素の発生が確認された。

### 【機械学習によるAgSクラスターMOFの合成条件探索】

本研究では、銀イオンと硫黄系配位子であるttcから成る新規MOFsの合成を、温度、溶媒、濃度や混合比等を変えてハイスループットシステムによりを行い、得られた粉末X線回折パターンを教師なし学習であるクラスター分析により解析した。それを基に教師あり学習である決定木による解析を行い、合成条件と回折パターンの相関を評価したところ、未知の結晶相が発現する合成条件が明らかとなった。また硫化銀のピークが顕著に現れる条件から配位子の加水分解が促進される機構を明らかにすることに成功し、クラスター分析と決定木を組み合わせることで、効率的な合成条件探索を行うことが可能となる事を実証した。

### 【機械学習による希土類クラスターMOFの合成条件探索】

一般に、希土類金属-有機構造体 (Ln-MOFs) はわずかな合成条件の差異によって全く異なる構造を持つ結晶多型が形成されてしまい、多形の選択的な合成が困難であることが知られている。これは、希土類イオンが高配位数の多様な配位構造を取るため、準安定な結晶構造が多数形成されてしまうことに由来している。本研究では、中心金属として希土類(Ln) イオン、架橋配位子としてテレフタル酸 (BDC) を用いたLn-BDC-MOFsの合成研究を行った。決定木学習を活用することで、新規Ln-MOFの合成条件決定に成功し、特に反応系中に微量不純物の存在が、新規の結晶相発現に強く影響することを見出した

### 【構造柔軟なMOFの吸着挙動の評価】

疎水性細孔への水の吸着では、水分子間の強い相互作用に由来する特異な挙動が知られており、古くから盛んに研究がなされてきた。一方、金属有機構造体特(MOF)は、金属イオンと配位子の組み合わせにより、自在に細孔特性をチューニングすることが可能であるため、分離、貯蔵、触媒などの多孔質結晶材料として広く注目されている。特に、疎水的な有機分子のみで細孔表面が形成されるMOFでは、水が吸着する際に均一な疎水性細孔中で形成する集積構造をX線回折測定により厳密に評価することが可能であるため、疎水性空間中への水吸着の研究をするための格好のモデル物質となりうる。本研究ではMOFの一つである相互嵌合型多孔性金属錯体  $\{[M(ipa)(bpy)]_n\}$  ( $M = Zn, Cu, Ni, Co$ , ipa = isophthalic acid, bpy = 4,4'-bipyridine; MCID-1)に注目した。MCID-1は、2種類の配位子が形成する2次元格子構造が積層した構造中に疎水的な孤立細孔を有しており、同様の構造を様々な2価の金属イオンで構築することが可能である。また、 $Zn^{II}$ を中心金属にもつZnCID-1では、疎水性空間に水を吸着する際に構造を大きくひずませることが報告されている。一方、MCID-1の水吸着において、どのような構造変化が水の吸着挙動に影響を及ぼしているのかは明らかとなっていない。本研究では、 $Zn^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ の四種類の金属を用いてMCID-1を合成し、水吸着等温線の測定と、水を吸着した状態での単結晶X線構造解析を行い、MCID-1の水吸着メカニズムを明らかにした。

$Zn^{II}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Co^{II}$ を中心金属にもつ4種のMCID-1について水吸着測定を行ったところ金属イオンによって吸着挙動が大きく変化することが分かった。 $CuCID-1$ が比較的低压で吸着するのに対し、 $ZnCID-1$ はより高压で水を吸着し、 $CoCID-1$ と $NiCID-1$ では水の吸着が確認できなかった。結晶構造解析の結果、フレームワークの基本骨格は金属イオンが異なっても同様であったが、金属イオンにより空間群が異なっており、MCID-1の金属周りのひずみと吸着挙動の間に強い相関があることが示唆された。さらに固溶型 $M_xM_{1-x}CID-1$ を合成し、均一に固溶化した $ZnCoCID-1$ と $ZnNiCID-1$ で金属含有比を変えて水分吸着測定を行ったところ、吸着特性は金属の組み合わせとその含有比率によって制御できることを見出した。

以上

提出期限：研究期間終了後2ヶ月以内

※個人特別研究費：研究費支給年度終了後2ヶ月以内 博士研究員：期間終了まで

提出先：研究推進社会連携機構 (NUC)

※特別研究期間、自由研究期間の報告は所属長、博士研究員は研究科委員長を経て提出してください。

◆研究成果概要は、大学ホームページにて公開します。研究遂行上大学ホームページでの公開に支障がある場合は研究推進社会連携機構までご連絡ください。