

令和 3 年 6 月 18 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05281

研究課題名(和文)核形成・核成長反応制御に基づく金属イオンドープ高分子上でのMOF連続膜形成

研究課題名(英文) Fabrication of continuous MOF films using metal ion-doped polymer substrate through controlled nucleation and growth rates

研究代表者

鶴岡 孝章 (Tsuruoka, Takaaki)

甲南大学・フロンティアサイエンス学部・准教授

研究者番号：20550239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：金属イオンドープ基板を金属有機構造体(MOF)形成における前駆体として用い、核形成および核成長速度制御に基づくMOF連続膜形成技術の開発を行った。その結果、基板にドープした金属イオンの溶出速度および錯形成速度を調整することによりMOF結晶における核形成・核成長速度を制御することが可能であった。核形成・核成長速度を制御することによりMOF膜を形成する結晶サイズを制御することが可能となり、さらにそれぞれの結晶が融合した連続膜を形成することに成功した。本手法は、様々なMOFだけでなく、結晶内に孔を有していない配位高分子などに対しても適用可能であることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでのMOF薄膜形成プロセスとは異なり金属イオンドープ基板を反応前駆体およびMOF膜支持基板として用い、その成長過程を基礎学術的な物理化学に基づき解析したことにより、MOF合成プロセスにおいて未知であった反応初期過程における成長を可視化したことは非常に意義深い結果であると考えられる。また、MOF薄膜は物質分離膜としての応用展開が期待されており、MOF分離膜開発においても非常に有用な知見になり得ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：We develop a general approach for the formation of continuous MOF crystal films using metal ion-doped substrate through controlling the rates of nucleation and growth. The rates of nucleation and growth of MOF crystals can be controlled by the rates of dissolution of doped metal ions from the substrate and complexation at the interface between the reaction solution and the substrate. By controlling the nucleation and growth rates, the crystal size can be controlled, resulting in the formation of continuous MOF crystal films consisting of size-controlled each crystal. This approach can be applicable not only to various types of MOFs but also to coordination polymers.

研究分野：材料化学

キーワード：金属有機構造体(MOF) 配位高分子 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

多種多様な物質が混在した系から特定の物質を「分離・貯蔵」する技術は基礎学問領域において重要な研究対象であるばかりでなく、エネルギー・環境分野を代表に多岐にわたる分野において必要不可欠な技術課題である。現在、この分野において多孔性物質が注目を集めており、特に MOF の合成および機能に関する研究が盛んに行われている。これらの物質群は他の多孔性物質では実現しにくい「ポアの三次元規則性」、「設計性」、「大きな空隙率」を特徴として有しており、分子を選択的に細孔内に吸着することが報告されている。この性質を活かした応用研究についても非常に注目を集めており、前述した物質の分離・貯蔵材料としての応用が期待されている。しかしながら、期待される用途展開に対応するためには MOF 結晶の二次元基板への展開が必要不可欠となっており、二次元表面の科学に焦点を当てた研究が重要となる。にもかかわらず、金属イオンと有機リンカーの配位結合にて組み上がる MOF に関する研究の世界的動向は、溶液中での会合状態、バルク結晶化といった溶液および三次元固体における研究が大多数を占めており、二次元表面を総合的に視野に入れた研究は少ない。また注目すべきことに、MOF 形成における反応の経時変化を観察した例は非常に少なく、さらに二次元表面における MOF 形成の初期核形成ならびに成長反応解析に限定するとほとんど皆無である。

2. 研究の目的

一般に、結晶性に優れた MOF 結晶の作製には熱力学的に安定な状態へと誘導する必要があるため希薄な反応溶液を用い、結晶成長優先の状況下を実現することが重要となる。しかしながら、連続的な MOF 薄膜形成においては反応初期段階にて核発生を優先的に進行させ、その後結晶成長を促すことが必須となるが、これらの制御は非常に困難である。そこで本研究では、1) 「高濃度金属イオンドープ前駆体」と「MOF 成長支持二次元基板」としての役割を担う金属イオンドープ高分子フィルムを利用し、2) フィルム中にドープした金属イオンと有機リンカーのプロトンとのイオン交換反応の速度論的制御に基づいて MOF 核形成/成長速度コントロールすることで、二次元表面における MOF 成長メカニズムを解析するとともに、得られた結果をベースに反応の最適化を行い、二次元基板上に連続的に連結した MOF 結晶薄膜の形成を実現することを目的とする。

3. 研究の方法

本研究では、金属イオンドープ支持基板としてポリイミドやナイロンを用い、その金属イオンドープ基板を有機配位子を含む反応溶液に浸漬し、加熱処理を行う事により基板上での MOF 形成を試みた。

課題（1）経時変化観察による MOF 結晶核形成速度および核成長速度の解析

本課題では、ターゲット MOF として Al^{3+} と 2-アミノ-1,4-ベンゼンジカルボキシレートからなる NH_2 -MIL-53(Al) を選択し、有機配位子濃度や反応温度などを変化させ、各反応条件における基板表面状態を SEM にて観察することによって、得られた MOF の構造情報（単位面積あたりの結晶数および結晶サイズ）を解析することで、反応条件と構造情報の相関を明らかにし、核形成および核成長速度を評価した。

課題（2）核形成・核成長速度制御に基づく MOF 連続膜の形成

本課題では、課題（1）のターゲット MOF に加えて、 Zn^{2+} と 2-メチルイミダゾレートからなる ZIF-8 も加えて検討した。課題（1）にて得られた知見を基に、反応初期段階において核形成を優先的に生じさせ、その後核成長を促す系を構築し、MOF 連続膜形成を行った。

課題（3）金属イオンドープ基板を用いた手法の汎用化

本課題では、結晶内に孔を有する MOF ではなく、発光特性を示す金チオラート配位高分子をターゲットとし、MOF 以外に対して本提案手法が適用可能かについての検討を行った。 Au 塩として市販されている塩化金酸は水溶液中にて塩化金アニオンとして存在しているためこれまで使用してきたポリイミドフィルムではなく、ナイロンフィルムを用いて金イオンドープフィルムの作製ならびに金チオラート配位高分子薄膜の作製を試みた。この系について、有機配位子濃度や反応温度などを変化させ、得られる試料の結晶構造と発光特性の相関について評価した。

4. 研究成果

課題（1）経時変化観察による MOF 結晶核形成速度および核成長速度の解析

SEM で観察した結果、ポリイミドフィルム上に 1~2 μm 程の立方状結晶が形成されていることが観察された。(図 1) また、得られたサンプルの XRD 測定結果より、ポリイミドフィルム由来のピークとは異なる NH₂-MIL-53(Al) の (101)、(020) に帰属される $2\theta = 9^\circ$ 、 10° 、 17° 、 27° のピークが確認された。フィルム上に形成された結晶が NH₂-MIL-53(Al) であることが明らかとなった。本系における、MOF 形成の初期反応はリガンド中のプロトンとフィルム中の金属イオンのイオン交換反応であると考えられる。そこで、リガンド濃度を増大させることで、イオン交換反応つまり金属イオン溶出速度を変化させられると考え、リガンド濃度が結晶形成に及ぼす影響について評価した。その結果、リガンド濃度が増大するにつれて、単位面積当たり結晶数は増大し、小さな結晶がかなり密に形成されていることが分かった。金属イオンの溶出速度が増大した結果、フィルム表面近傍の金属イオン濃度が増大し、錯形成において核形成反応が促進されたと考えられる。反応時間経過に対する単位面積当たりの結晶数および結晶サイズに着目し、評価を試みた。まず、単位面積あたりの結晶数に着目すると、反応時間 1 分の時点では、 27 ± 10 個/ $100\mu\text{m}^2$ 程であるのに対し、反応時間の経過に伴い徐々に結晶数が増大し、反応時間 10 分において 65 ± 15 個/ $100\mu\text{m}^2$ 程に達していることが明らかとなった。しかし、反応時間 10 分以降については、大きな変化がないことが明らかとなった。一方、結晶サイズに着目すると、反応時間 1 分では $0.2 \pm 0.1 \mu\text{m}$ 程の小さい結晶が形成されていたが、反応時間 10 分においては $1.2 \pm 0.6 \mu\text{m}$ 程まで成長することが明らかとなった。結晶数また結晶サイズは、反応初期段階において、どちらも増大傾向にあり、今回観察を行った反応時間域においては、核形成反応と核成長反応が同時に生じていることが示唆された。また、これらの結晶数また結晶サイズの増加は、反応初期段階にて大きく変化しなくなるが明らかとなった。これは、反応初期段階にて、フィルム内にドーブした金属イオンの多くを消費したため、金属イオンの供給が抑制されたことが原因であると考えられ、反応時間 10 分にて反応が終了していることが明らかとなった。また、リガンド濃度の異なる条件で、同様の評価を行ったところ、高濃度条件下にて反応を行うことにより、核形成速度が非常に大きくなり、迅速に結晶が形成していることが観察され、短時間にて数多くの小さな結晶が形成されることが明らかとなった。以上より、本研究では反応条件及び反応時間の経過にともなう結晶形態の変化を SEM にて観察し、解析することにより、金属ドーブポリイミド上での合理的な MOF 形成方法の確立に向けて基礎化学的な重要な知見を得た。

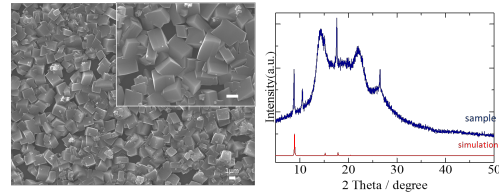


図 1 基板上に形成した NH₂-MIL-53 (Al) の SEM 像及び XRD パターン

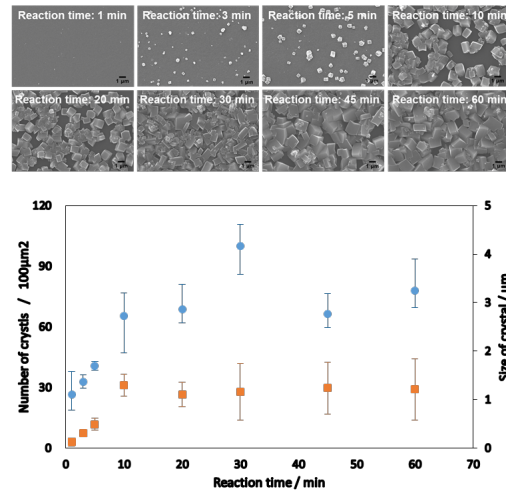


図 2 SEM 観察による基準条件での経時変化における結晶数および結晶サイズ

課題（2）核形成・核成長速度制御に基づく MOF 連続膜の形成

ターゲットとした ZIF-8 に用いる配位子である 2-メチルイミダゾール(MeIM)は、プロトン放出能を持たないためポリイミド基板からドーブした金属イオンの溶出を誘導することができない。そこで、Zn²⁺をドーブしたポリイミド基板を、500mM の MeIM 配位子と、ドーブした Zn²⁺イオンの溶出促進剤として 100mM の NaNO₃ を含む H₂O/メタノールの混合溶液 (1000 mL) に浸漬した。その後、得られた溶液を室温で 72 時間攪拌して、ポリイミド基板上に ZIF-8 結晶を得た。

図 3A に示すように、得られたサンプルを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると、菱形 12 面体構造の多結晶 MOF が基板上に密に形成していることがわかった。また、断面の SEM 像を見ると、ポリイミド基板上に均一な単層の MOF

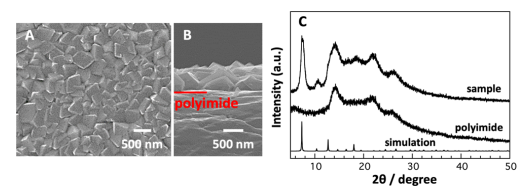


図 3 得られた ZIF-8 結晶膜の SEM 像および XRD パターン

結晶膜が形成されており、連続した MOF 膜が構築されていることがわかった (図 3B)。さらに、得られた試料の X 線回折 (XRD) 測定により、ポリイミド基板上に ZIF-8 結晶が形成されていることが確認された。得られた結晶に観測されたすべてのピークは、ZIF-8 結晶に由来するピークとポリイミドのハローパターンであることが明らかとなった (図 3C)。

ドープ金属イオンの溶出速度を決定する NaNO_3 と ZIF-8 形成 (錯形成) 速度を決定する 2-メチルイミダゾール濃度をそれぞれ変化させることで、得られる ZIF-8 結晶膜の微細構造がどのように変化するかを評価した。その結果、ポリイミド基板上的 ZIF-8 結晶の核生成速度には、 NaNO_3 と MeIM の濃度が影響しており、 NaNO_3 と MeIM の濃度が高いほど、反応初期に得られる結晶数は多く、結晶サイズは同程度であった。また、両方の濃度が高い場合、反応初期には小さな ZIF-8 の核が多数密集して形成していた。72 時間後、反応初期段階にて結晶が多く形成していた場合には結晶サイズが小さくなり、得られたフィルムはすべて高密度の連続した ZIF-8 結晶からなることが確認された。このように、 NaNO_3 と MeIM の濃度によって核生成過程と成長過程を独立して制御することが可能であり、結晶サイズを調整した均一な MOF 膜を構築することに成功した (図 4)。

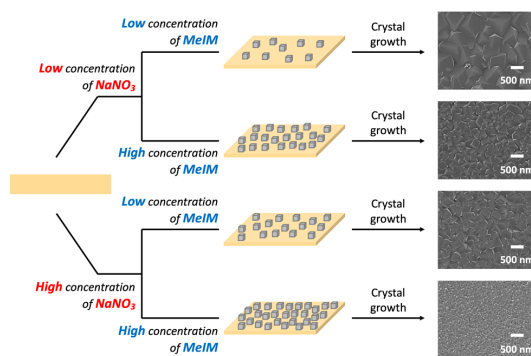


図 4 本プロセスにおける結晶形成過程の模式図および得られた試料の SEM 像

課題 (3) 金属イオンドープ基板を用いた手法の汎用化

得られた試料の SEM 像から、従来の水熱法で作製した $[\text{Au}(\text{SPh})_n]$ CPs と比較して同じ構造の平均直径 $0.2\sim 1.0\ \mu\text{m}$ の一次元ファイバー構造が形成されていることがわかった (図 5A)。XRD パターンから、メイン回折ピークが $5\text{-}15^\circ$ の範囲にあることから (図 5B)、二重らせん構造を持つ $[\text{Au}(\text{SPh})_n]$ CPs であることが明らかとなった。

$[\text{Au}(\text{SPh})_n]$ CP は、 $680\ \text{nm}$ 付近で配位子-金属-金属電荷移動 (LMMCT) に基づいた発光を示すことが知られている。そこで得られた複合材料の発光特性を調べるため、フィルムを蛍光分光分析で評価した。得られたスペクトルは可視発光を示し、 $420\ \text{nm}$ および $680\ \text{nm}$ 付近に 2 つの発光極大を示した (図 5C)。 $420\ \text{nm}$ 付近の発光はナイロンフィルムと一致しており、この発光はナイロン構造に由来するものであることがわかる。ナイロンフィルム上に $[\text{Au}(\text{SPh})_n]$ の CPs が形成されると、このナイロンの発光は減少した。これは、ナイロン基板上に CPs が形成されたことで、励起光の照射とナイロンからの発光が遮断されたためであると考えられる。 $680\ \text{nm}$ 付近にも特徴的なピークを確認することができ、従来の水熱法で作製した $[\text{Au}(\text{SPh})_n]$ CPs と一致した。また、得られた試料の励起スペクトルは、HSPh 分子の吸収スペクトルとほぼ同じであったことから、得られた試料の強い発光は、配位子から金属-金属への電荷移動に起因するものであることがわかった。得られたサンプルに UV 光 (波長 $365\ \text{nm}$) を照射すると、特徴的な赤色の光を発した (図 5D)。

以上の結果より、本課題にて提案した金属イオンドープ基板を前駆体とした界面合成法は、様々な MOF ならびに配位高分子薄膜作製に応用可能であると考えられる。

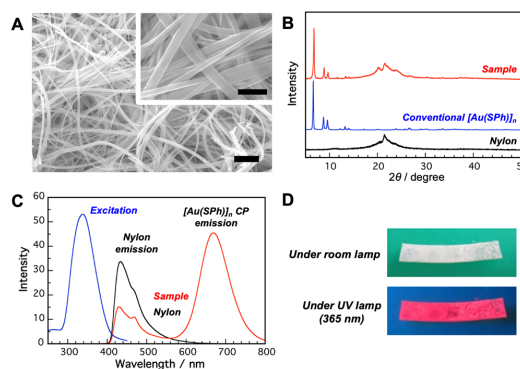


図 5 本課題提案手法により得られた配位高分子の SEM 像、XRD パターンおよび発光特性評価結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Takaaki Tsuruoka, Manami Hata, Shoya Hirao, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu	4. 巻 35
2. 論文標題 Formation of Metal-Organic Frameworks on Metal Ion-Doped Polymer Substrate: In-Depth Time-Course Analysis using Scanning Electron Microscopy	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 10390-10396
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b01676	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu	4. 巻 21
2. 論文標題 Control of the nucleation and growth processes of metal-organic frameworks using a metal ion-doped polymer substrate for the construction of continuous films	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 4851-4854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CE01054H	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 鶴岡孝章、平尾翔也、高嶋洋平、赤松謙祐	4. 巻 55
2. 論文標題 固液界面での選択的MOF形成	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 301-307
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b01622	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Takaaki Tsuruoka, Takashi Ohhashi, Jumpei Watanabe, Rikuto Yamada, Shoya Hirao, Yohei Takashima, Aude Demessence, Shefali Vaidya, O Aleksandra Veselska, Alexandra Fateeva, K. Akamatsu	4. 巻 20
2. 論文標題 Coordination-Driven Self-Assembly on Polymer Surface for Efficient Synthesis of [Au(SPh)] _n Coordination Polymer-Based Films	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Cryst. Growth Des.	6. 最初と最後の頁 1961-1968
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.cgd.9b01622	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Takaaki Tsuruoka
2. 発表標題 Control of nucleation and growth process of MOFs using metal ion-doped polymer substrate for constructing the continuous MOF films
3. 学会等名 International Conference on Advanced Structural and Functional Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾翔也、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 高分子フィルム上での相互貫入型金属有機構造体の構造転移挙動評価
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Shoya Hirao, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Takaaki Tsuruoka
2. 発表標題 Characterization for Structural Transformation Behavior of Interpenetrated Metal-Organic Frameworks Formed on a Polymer Substrate
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下友里、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 銅イオン及び4-メルカプト安息香酸からなる配位高分子薄膜の構造制御
3. 学会等名 第21回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾翔也、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドーブポリマー上に形成した相互貫入型金属有機構造体の構造転移挙動評価
3. 学会等名 第21回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平尾翔也、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドーブ高分子基板上的の相互貫入型金属有機構造体の直接合成
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 畠菜奈美、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオン高分子フィルム上でのMOF結晶成長解析
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ohashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Takaaki Tsuruoka
2. 発表標題 Controlling the orientation of MOF crystals by an interfacial growth approach using a metal ion-doped polymer substrate
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takaaki Tsuruoka, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu
2. 発表標題 Interfacial synthesis of MOFs using metal ion-doped polymer
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (ICCC2018) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takashi Ohashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu, Takaaki Tsuruoka
2. 発表標題 Controlling the orientation of metal-organic framework crystals by an interfacial growth approach using a metal ion-doped polymer substrate
3. 学会等名 EMN Barcelona Meeting (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Takaaki Tsuruoka
2. 発表標題 Interfacial synthetic approach for constructing metal-organic frameworks using metal ion-doped polymer substrate
3. 学会等名 EMN Barcelona Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平尾翔也、瀨上留帆、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドーブポリマー上での相互貫入型金属有機構造体の合成
3. 学会等名 第69回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平尾翔也、瀨上留帆、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドープポリマー上での相互貫入型金属有機構造体の合成
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
2. 発表標題 金属ナノ粒子@メソポーラスシリカ@多孔性金属錯体3層構造体の創製
3. 学会等名 第20回関西表面技術フォーラム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平尾翔也、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 界面合成法を用いた金属イオンドープ高分子基板上での相互貫入型金属有機構造体の合成
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 畠菜奈美、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章
2. 発表標題 金属イオンドープ高分子上におけるMOF膜形成プロセスの解析
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
2. 発表標題 高分子フィルム上での多孔性金属錯体の結晶成長制御
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐、鶴岡孝章	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 639
3. 書名 PCP/MOFおよび各種多孔質材料の作り方, 使い方, 評価解析	

〔産業財産権〕

〔その他〕

甲南大学フロンティアサイエンス学部・ナノ材料科学研究室 http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nanomaterials/
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

フランス	IRCELYON	Universite Claude Bernard Lyon 1		
------	----------	-------------------------------------	--	--