

令和 4 年 6 月 17 日現在

機関番号：32660

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15593

研究課題名（和文）印刷可能な多孔性配位高分子による配向膜の創製および一方向輸送特性の発現

研究課題名（英文）Construction of printable highly oriented crystalline metal-organic framework thin film

研究代表者

原口 知之（Haraguchi, Tomoyuki）

東京理科大学・理学部第二部化学科・講師

研究者番号：10801772

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：近年、多孔性配位高分子（MOF）を固体表面上に構築し、ガスの分離、濃縮、触媒作用などの素機能を集積化する技術は電極触媒やセンサーなどの応用が考えられることから精力的に研究がなされている。この点から、素機能の集積化に適した膜である、結晶成長方向を制御した配向膜として構築することが求められている。本研究では、MOFナノシートのコロイド溶液を用いて、基板の上に塗布・乾燥するキャスト法でMOF配向膜を構築できることを明らかとした。さらに窒素吸着測定から、このMOF配向膜が多孔性であることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、多孔性配位高分子（MOF）と呼ばれる多孔性材料を固体表面上に構築し、ガスの分離、濃縮、触媒作用などの素機能を集積化する技術は電極触媒やセンサーなどの応用が考えられることから精力的に研究がなされている。この点から、素機能の集積化に適した膜である、結晶成長方向を制御した配向膜として構築することが求められている。本研究では、MOFのナノレベルに薄いシート、MOFナノシートのコロイド溶液を用いて、基板の上に塗布・乾燥する簡便な方法でMOF配向膜の構築できることを明らかとした。本研究成果は応用展開だけでなく新たな材料の創出につながると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we prepared nanosheets of metal-organic framework (MOF) and successfully fabricated highly oriented crystalline MOF thin film by a casting method. Furthermore, nitrogen adsorption measurements revealed the existence of nanopores in the film.

研究分野：無機化学

キーワード：多孔性配位高分子 薄膜

1. 研究開始当初の背景

多孔性材料は内部に無数の細孔を有しており、分子を取り込んで吸着する性質を持つことから、さまざまな目的に用いられる重要な機能性物質である。近年、多孔性配位高分子（MOF：Metal-Organic Framework）と呼ばれる多孔性の金属錯体が新規多孔性材料として注目を集めている。MOFは金属イオンと有機配位子の配位結合を介した自己集合により形成され、規則正しく配列したナノ細孔を有しているために高い空隙率や結晶性を有しており、ガスの分離や吸蔵特性、触媒などの多彩な物性を示す。加えて、活性炭やゼオライトなどの従来の多孔性材料に比べて設計性や物質群としての多様性に優れており、細孔のサイズ、形状などを構成要素の組み合わせによって多彩な構造を設計することができる。近年、MOFを固体表面上に構築し、ガスの分離、濃縮、触媒作用などの素機能を集積化する技術は電極触媒やセンサーなどの応用が考えられることから積極的に研究がなされている。この点から、素機能の集積化に適した膜である、結晶成長方向を制御した配向膜として構築することが求められている。これまでMOFを配向膜として構築するためには、図1上に示すようなLayer by layer (LbL)法などの膜を1層ごとに積層する方法のみにほぼ限られていた。しかしながらこうした方法は一層ごとにMOFを構築するために煩雑で、膜厚をマイクロスケールまで増やすことが難しい、限定的な固体表面（基板上に形成させた自己組織化単分子膜の上など）にしか膜を構築できないなどの欠点もある。一方でMOFの構成要素を含む溶液を基板上に乗せ、溶媒を蒸発させて膜を得るキャスト法は簡便だが、配向制御のなされていない多結晶状態の膜しか報告されていなかった。

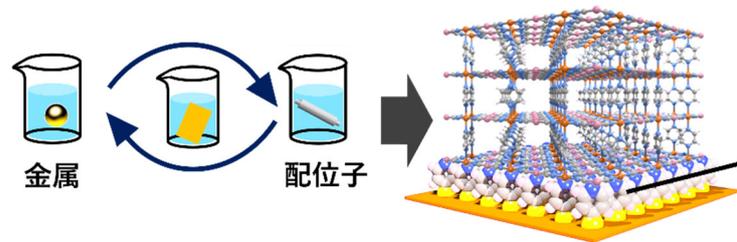


図1 従来の Layer by layer (LbL)法による MOF 配向膜の構築過程

2. 研究の目的

本研究では、様々な MOF ナノシートを作製し、MOF ナノシートのコロイド溶液を用いて、基板上に塗布・乾燥するキャスト法による MOF 配向膜の構築、すなわち、“印刷可能な” MOF 配向膜を創り出す新たな手法を開発する。キャスト法で MOF 配向膜が作製可能となれば、ガス分離膜として用いる厚膜の配向膜を容易に作製できるのはもちろんのこと、異なる MOF を自在に集積させることが可能になると考えられ、これにより新たな材料の創出につながると期待される。得られた膜については、電子状態やプロトン伝導性について明らかにする。また、多孔質 TiO₂ 表面への MOF 配向膜の構築も検討する。

3. 研究の方法

まず MOF ナノシート、Cu₂(TCPP) (TCPP = tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin) を合成した。得られた Cu₂(TCPP) ナノシートの形成について赤外スペクトル、元素分析、TEM 測定、AFM 測定などから検討した。続いて図2に示すように、Cu₂(TCPP) ナノシートのコロイド溶液を用いてキャスト法によりガラス基板上に MOF 薄膜を構築した。得られた膜について XRD 測定により結晶配向性の検討を行った。また、膜について 77 K において窒素吸着測定を行い、比表面積の評価を行った。

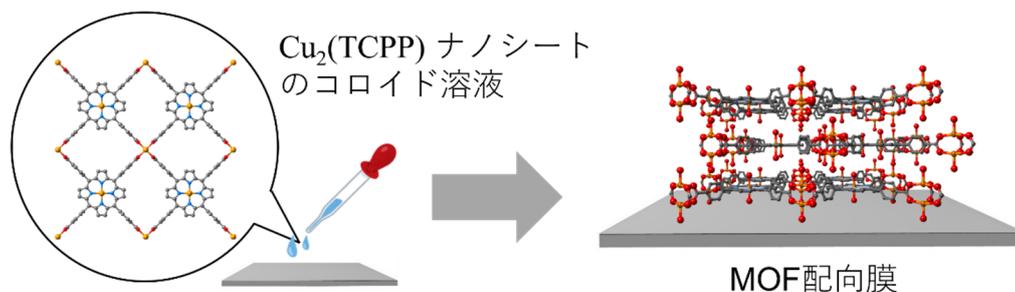


図2 $\text{Cu}_2(\text{TCPP})$ ナノシートのコロイド溶液による MOF 配向膜の構築

4. 研究成果

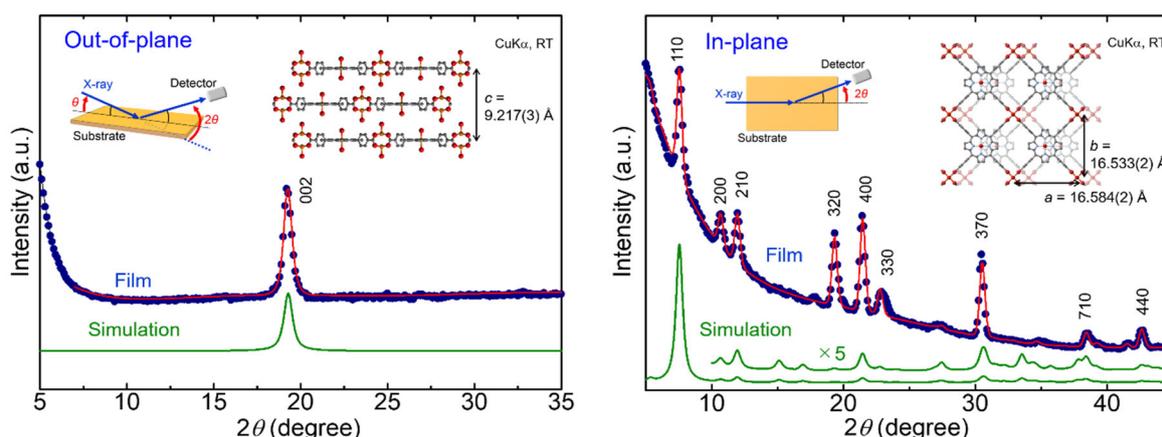


図3 得られた MOF 薄膜の XRD パターン (左: Out-of-plane、右: In-plane)

$\text{Cu}_2(\text{TCPP})$ ナノシートのコロイド溶液を用いてキャスト法によりガラス基板上に MOF 薄膜を構築し、XRD 測定から基板上における膜の結晶配向性の検討を行った。図3に示すように、基板に平行な方向(In-plane)、基板に垂直な方向(Out-of-plane)のそれぞれで独立な回折線を得た。この回折線をインセットで示すモデル構造と比較したところ、In-plane 測定はレイヤー内の周期構造を反映した回折線(00*l*)、out-of-plane 測定はレイヤー間の周期構造を反映した回折線(*hk*0)のみに帰属された。すなわち、キャスト法により結晶配向 MOF 薄膜を作製することに成功した。なお、ナノシートが基板上の OH 基に吸着し、その上に再結晶化することで配向膜が形成されたと推定している。さらに、膜について 77 K において窒素吸着測定を行い、比表面積の評価を行った。図4に示すように、I 型の吸着等温線が観測され、ここから BET 表面積を見積もると、102 m^2/g となり、ナノ細孔の存在が明らかとなった。

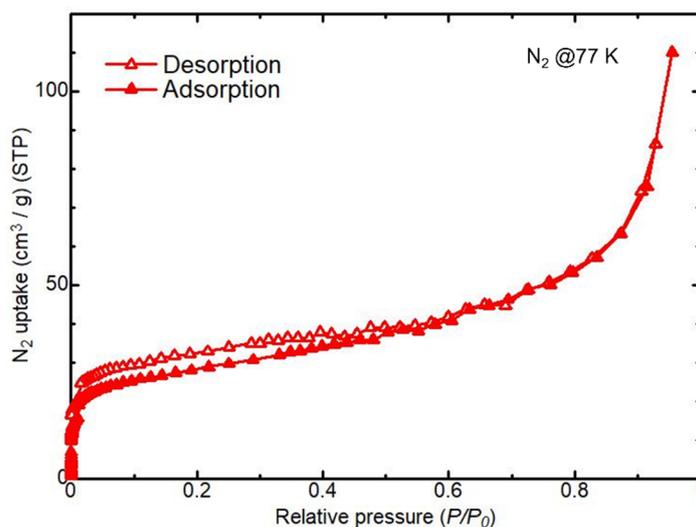


図4 MOF 薄膜の窒素吸着等温線

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件/うち国際共著 8件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Haraguchi Tomoyuki, Otsubo Kazuya, Sakata Osami, Fujiwara Akihiko, Kitagawa Hiroshi	4. 巻 143
2. 論文標題 Strain-Controlled Spin Transition in Heterostructured Metal-Organic Framework Thin Film	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 16128 ~ 16135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c06662	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 32.Shabana Noor, Shintaro Suda, Tomoyuki Haraguchi, Fehmeeda Khatoun, Takashiro Akitsu	4. 巻 E77
2. 論文標題 Chiral crystallization of a zinc(II) complex	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E	6. 最初と最後の頁 542 ~ 546
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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
1. 著者名 Miyagawa Yoshito, Tsatsuryan Arshak, Haraguchi Tomoyuki, Shcherbakov Igor, Akitsu Takashiro	4. 巻 44
2. 論文標題 Photochemical reduction of Cr(vi) compounds by amino acid Schiff base copper complexes with a hydroxyl group and titanium oxide composites in aqueous solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 16665 ~ 16674
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d0nj02481c	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
1. 著者名 Kajiwara Kazuto, Pradhan Sayantan, Haraguchi Tomoyuki, Sinha Chittaranjan, Parida Rakesh, Giri Santanab, Roymahaptra Gourisankar, Akitsu Takashiro	4. 巻 12
2. 論文標題 Photo-Tunable Azobenzene-Anthraquinone Schiff Base Copper Complexes as Mediators for Laccase in Biofuel Cell Cathode	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 797 ~ 797
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sym12050797	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する

1. 著者名 Nanami Fujisawa, Yuika Onami, Takayasu Kawasaki, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu, Koichi Tsukiyama	4. 巻 5
2. 論文標題 Infrared Free Electron Laser or Polarized Ultraviolet Photolysis of Hierarchical and Chiral Components of Interleukin-6, Alanyl-Alanine and Alanine	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Trends in Peptide and Protein Science	6. 最初と最後の頁 1~11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Takiguchi Yuji, Onami Yuika, Haraguchi Tomoyuki, Akitsu Takashiro	4. 巻 26
2. 論文標題 Crystallographic and Computational Electron Density of dx ² -y ² Orbitals of Azo-Schiff Base Metal Complexes Using Conventional Programs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecules	6. 最初と最後の頁 551~551
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/molecules26030551	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Ninganayaka Mahesha, Belakavadi K. Sagar, Hemmige S. Yathirajan, Tetsundo Furuya, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu	4. 巻 E75
2. 論文標題 Three closely related 1-(1,3-benzodioxol-5-yl)-methyl-4-(halobenzoyl)piperazines: similar molecular structures but different intermolecular interactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E	6. 最初と最後の頁 202;207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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

1. 著者名 Yuika Onami, Budanur P. Siddaraju, Holeyur G. Anilkumar, Hemmige S. Yathirajan, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu	4. 巻 4
2. 論文標題 (Z)-1-Benzoyl-5-benzylidene-2-hydroxy-4-oxo-4,5-dihydro-1H-pyrrole-3-carbonitrile	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IUCr Data	6. 最初と最後の頁 x190220
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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

1. 著者名 Fuki Kunitake, Jong-Yeon Kim, Shioni Yagi, Shu Yamzaki, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu	4. 巻 11
2. 論文標題 Chiral recognition of azo-Schiff base ligands, their Cu(II) complexes and their docking to laccase as mediators	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Symmetry	6. 最初と最後の頁 666
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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

1. 著者名 Yuika Onami, Ryousuke Koya, Takayasu Kawasaki, Hiroki Aizawa, Ryo Nakagame, Yoshito Miyagawa, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu, Koichi Tsukiyama, Mauricio A. Palafox	4. 巻 20
2. 論文標題 Investigation by DFT Methods of the Damage of Human Serum Albumin Including Amino Acid Derivative Schiff Base Zn(II) Complexes by IR-FEL Irradiation	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 International Journal of Molecular Sciences	6. 最初と最後の頁 2846
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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

1. 著者名 Mohammed A.E. Shaibah, Hemmige S. Yathirajan, Ravindranath S. Rathore, Tetsundo Furuya, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu	4. 巻 E75
2. 論文標題 Co-crystallization of 3,5-dinitrobenzoic acid with two antipsychotic agents: A simple 1:1 salt with trihexyphenidyl and a 1:2 acid salt containing a very short O - H - O hydrogen bond with chlorprothixene	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E	6. 最初と最後の頁 202; 207
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	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3件(うち招待講演 0件/うち国際学会 1件)

1. 発表者名 原口知之、吉田幸大、森脇良司、永井いづみ、北川宏、秋津貴城
2. 発表標題 Construction of Printable Highly Oriented Crystalline Metal-Organic Framework Thin Film
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tomoyuki Haraguchi, Ryoji Moriwaki, Takashiro Akitsu
2. 発表標題 Fabrication of 'Printable' Crystalline Oriented Metal-Organic Framework Thin Film
3. 学会等名 7th Asian Coordination Chemistry Conference (ACCC7) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Tomoyuki Haraguchi, Ryoji Moriwaki, Izumi Nagai, Takashiro Akitsu
2. 発表標題 Realization of 'Printable' Highly Oriented Crystalline Metal-Organic Framework Thin Film
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会 (2020)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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