

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05655

研究課題名(和文) 金属イオンドープ高分子フィルム上での多孔性有機金属錯体形成プロセスの開発

研究課題名(英文) Development of Formation Process for Metal-Organic Framework Crystals on Metal-Ion Doped Polymer Substrate

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・講師

研究者番号：20550239

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：多孔性有機金属錯体(MOF)の構成要素である金属イオンをあらかじめ高分子フィルムにドーブし、そのフィルムをMOF前駆体ならびに結晶支持基板として用いてMOF形成を行った。その結果、高分子フィルム上に選択的にMOFを形成することに成功した。また本アプローチの汎用性について評価したところ、カルボン酸をベースとした様々なMOFに適用可能であり、さらには複数の金属イオンからなる金属固溶型MOFの形成にも成功した。本結果より、MOFの自己組織化プロセスに関する知見を得ることに成功するとともに、MOF膜作製の新たな手法の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：We develop a general methodology for the construction of continuous MOF crystals with fine-tuned thickness through an interfacial reaction by using an ion-doped polymer substrate. This approach involves the adsorption of metal ions onto the polymer substrate through an ion-exchange reaction and selective growth of MOF crystals at the interface between the polymer surface and reaction solution containing only MOF ligands. Selective formation of MOF crystals with high crystallinity on the polymer substrate can be achieved by a kinetically control of formation of frameworks because the elution of adsorbed metal ions. This interfacial approach allows us to readily control the thickness of MOF crystals by tuning the number of adsorbed metal ions, and can also be used to fabricate various types of MOF crystals by adsorbing various species of metal ions.

研究分野：ナノ材料化学

キーワード：金属有機構造体 界面反応

1. 研究開始当初の背景

金属イオンと有機リンカーから構築される Metal-Organic Framework (MOF) が注目を集めており、これらの物質群は従来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、様々な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、物質の吸着材や分離材としての応用が期待されている。このような応用展開において重要となるのが、MOF の薄膜化である。MOF は一般的にマイクロサイズの結晶として得られることが多く、如何にして MOF 薄膜を作製するかが重要な課題となっている。現在、最も盛んに研究が行われているのが、Layer-by-Layer (LbL) 法による MOF 薄膜の形成である。この手法では、基板を反応液 (金属イオン溶液および有機リンカー溶液) に交互に浸漬させるというシンプルな方法にて MOF 薄膜を作製することが可能であり、浸漬回数によって容易に膜厚を制御することができるという特徴がある。しかしながら、薄膜を得るためにかなりの浸漬回数および時間を要するという問題がある。これ以外にも、ポーラスアルミナの孔内に金属イオンを吸着させ、その後反応を行う方法も報告されており、MOF 薄膜を得ることに成功している。しかし、金属イオンが孔内に物理的に吸着しており、その溶出速度の制御が困難であり、ポーラスアルミナ上で選択的に MOF 成長が起こらず、溶液中にて結晶成長が生じるため均一な膜が得られないという問題がある。したがって、これらの問題を解決する新たな手法の開発が待望されている。

2. 研究の目的

本提案の目標は、MOF 成長サイトを高分子 / 反応溶液界面に限定した MOF 薄膜創製技術の開発である。我々はこれまでに、MOF ナノ結晶や金属ナノ結晶・MOF 複合ナノ結晶の作製に関する研究を進めており、MOF 自己組織化反応サイトを特定位置に限定するためには金属イオンをその位置に局在化させることが重要となることを明らかにしている。このような背景のもと、金属イオンをドーブした高分子を作製し、有機リガンド溶液に浸漬させることにより MOF 成長サイトを高分子表面上に限定することが可能となり、高分子上に MOF 薄膜を形成させることができるとの着想に至った。

本研究では、あらかじめ金属イオンをドーブした高分子フィルムを基板として用い、MOF の反応場を基板上に限定することにより MOF 薄膜の作製を行う。具体的には、MOF 薄膜形成における反応条件 (金属イオンドーブ量、有機リガンド濃度、反応温度など) と MOF 薄膜の構造 (結晶膜の連続性、表面形態、膜厚など) の相関を明らかにするとともに、種々の金属イオンをドーブするこ

とによる多様な MOF 薄膜の適用性について検討する。これにより、固液界面で結晶成長を制御し、その成長メカニズム解析を行うことで、MOF の自己組織化プロセスに関する知見を得ることが可能となり、新規構造の MOF を作製する際の設計指針を構築することが可能になると考えられる。

3. 研究の方法

すべての課題においてポリイミドフィルムを金属イオンドーブ支持基板として用いた。まず、ポリイミドフィルム (カプトン) を 5M 水酸化カリウム水溶液に所定時間浸漬することでフィルム表面の改質を行った。その後、金属塩水溶液に浸漬することでフィルム中に金属イオンをドーブした。最後に、有機リガンド含有溶液にフィルムを浸漬し、マイクロウェーブ照射下にて反応を行うことによりフィルム上での MOF 形成を試みた。

(1) 金属イオンドーブポリイミドフィルム上での選択的 MOF 形成およびメカニズム解析
まず非常に安定且つ形成が容易なアルミニウムイオンおよび 1,4-ベンゼンジカルボキシレートからなる MIL-53(Al) と呼ばれる MOF をターゲットとし、フィルム改質時間、有機リガンド濃度、反応時間を変え、実験を行った。これにより得られた試料を ICP 測定や SEM 観察により評価した。

(2) MOF 結晶の形態および配向制御

この検討課題に対しては、結晶がキュービクライクな形態で各結晶面を構成する有機リガンドが異なる $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ ($\text{ndc} = 1,4\text{-naphthalenedicarboxylate}$, $\text{dabco} = 1,4\text{-diazabicyclo}[2.2.2]\text{octane}$) をターゲットとし、有機リガンド濃度および反応溶媒を変化させることで結晶形態および配向の制御を試みた。

(3) MOF 結晶の位置選択的形成に基づく MOF パターニング

ポリイミドフィルムは電子回路基板として用いられている材料であり、その金属配線形成技術を応用して MOF パターンの形成を試みた。まず、ポリイミドフィルム上にポリメチルメタクリレート (PMMA) をスピンコートにより塗布した。次に、フォトマスクを介して真空紫外光を照射することにより照射部の重合を行った。最後に未照射部の PMMA を溶媒にて溶解させることでポリイミドフィルム上にパターンを形成した。その後、有機リガンド含有溶液に浸漬し、MOF 形成反応を行うことにより MOF パターンの形成を行った。

(4) フィルム上での結晶変換プロセス

異なるフレームワーク間での結晶変換を行った。ターゲット MOF として $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ と $[\text{Cu}_3(\text{btc})_2]_n$ ($\text{btc} =$

1,3,5-benzentricarboxylate) を選択し、いずれかを形成した後、新たに異なる有機リガンドを添加し、反応を行うことにより結晶の変換プロセスを評価した。

4. 研究成果

(1) 金属イオンドーブポリイミドフィルム上での選択的 MOF 形成およびメカニズム解析
 得られたフィルムの SEM 観察を行ったところ、ポリイミドフィルム上に MIL-53(Al) が成長しており、断面観察の結果、MOF 膜を形成していることが明らかとなった (図 1)。また、KOH 処理時間の変化 (金属イオンドーブ量の変化) によって MOF 膜の膜厚が変化することも明らかとなった。さらに、イオンドーブ量から計算した理論膜厚と測定値を比較したところ、ほぼ同等の値であったことからフィルム上にて選択的に MIL-53(Al) 形成が生じていると考えられる。

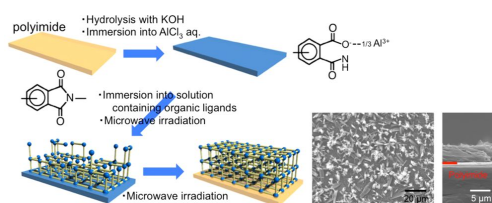


図 1 本プロセスの実験スキームおよび得られた MIL-53(Al) の SEM 観察結果

さらに有機リガンド濃度を変化させ実験を行ったところ、濃度の増大に伴い反応速度が増大することが分かった。また、濃度を固定し金属イオンドーブ量を変化させ、同様に速度解析を行ったところ、金属イオンドーブ量の増大に伴って反応速度は増大した。これらの結果より、本プロセスの反応は、フィルム中にドーブした金属イオンと有機リガンドのプロトンとのイオン交換反応が反応トリガーとなっており、このイオン交換反応がフィルム表面近傍にて生じるため MOF 形成反応がフィルム表面に限定され、フィルム上にて選択的に MOF が形成することが分かった。

MIL-53(Al) 以外にも適用可能かについて検討を行ったところ、様々な金属イオンおよび有機リガンドの組み合わせにおいても可能であり、本手法が汎用性に優れた手法であることが明らかとなった。さらに、Tb および Eu イオンを用いて金属固溶型 MOF の形成を行ったところ、フィルム中にドーブしたイオン組成どおりに MOF が形成し、さらに発光解析より得られた MOF 内に 2 種類の金属イオンが均一に分布していることも明らかとなった。

(2) MOF 結晶の形態および配向制御

MOF 結晶を二次元化する際の重要な課題が

結晶の形態ならびに配向の制御である。これは各結晶面によって、細孔の容サイズが異なっているためである。そこで Cu イオンとカルボン酸からなるレイヤーをジアミンリガンドが連結する構造を有する $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ を用いて、形態および配向制御を試みた。

前述したように、本プロセスの反応トリガーはフィルム中にドーブした金属イオンと有機リガンドのプロトンとのイオン交換反応である。従って、カルボン酸リガンドである H_2ndc リガンドの濃度を変化させればレイヤーサイズに変化が生じると考え、リガンド濃度と結晶形態の相関について評価を行った。その結果、 H_2ndc リガンドの濃度に結晶形態が大きく依存しており、低濃度においてはロッド状の結晶、基準濃度においてキュービック状、そして高濃度においてプレート状の結晶が得られることが明らかとなった。一方、もう一つの有機リガンドである dabco の濃度に対してはほとんど形態変化が見られなかった (図 2)。

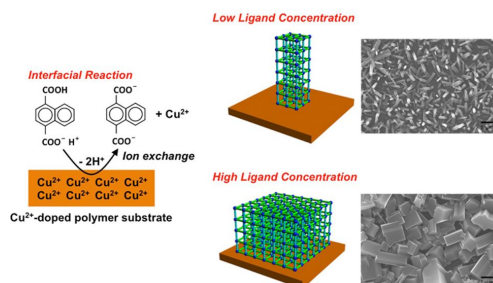


図 2 結晶形態が異なる MOF 結晶の SEM 観察結果

次に反応溶媒が及ぼす影響について検討を行った。ブタノールにて反応を行い、XRDにて評価したところ $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ シミュレーションパターンにおける (100) および (001) 面ピークの相対強度と比較して、(100) 面由来のピーク強度が明らかに強く発現していることが分かった。これに対してメタノールを用いて反応を行ったところ、ブタノールの系とは大きく異なり、(001) 面由来のピーク強度が強く発現した。この 2 種類の溶媒以外にもエタノール、プロパノール、アルコール混合溶媒にて検討を行った結果、溶媒の極性に結晶配向が依存しており高極性溶媒を用いて反応を行った際においては、Cu-ndc からなるレイヤーとポリイミドフィルム間にてスタッキング相互作用が強く働きレイヤーがフィルムに対して平行配座となることがわかった。つまり本プロセスにおいて、反応に用いる溶媒を変えるとというシンプルな操作によって得られる MOF 結晶の配向を制御可能であるということが分かった (図 3)。

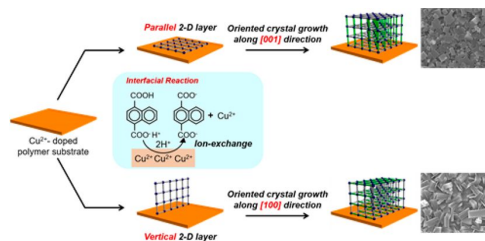


図3 配向制御メカニズムのスキーム

(3) MOF 結晶1層の位置選択的形成に基づくMOF パターニング

ポリメチルメタクリレートにてマスクしたフィルムを用いてMOF形成反応を行ったところ、フィルム上のポリイミドフィルム露出部においてのみMOFが形成することが分かった。シンプルなライン、ドットのみならず文字などの複雑な形状パターンの形成にも成功し、ライン幅が最も狭い部分で4μmであることがわかった(図4)。さらにTbイオンをベースとしたMOFを用いてパターン形成を行うことにより発光パターンの形成にも成功した。

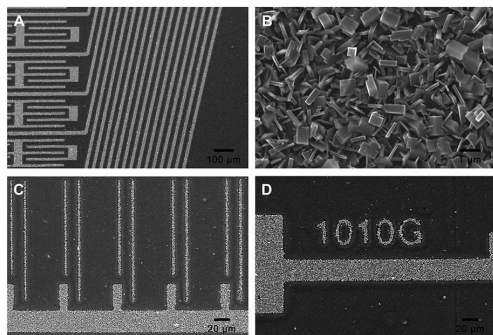


図4 MOF パターンのSEM像

(4) フィルム上での結晶変換プロセス

あらかじめMOF形成を行ったポリイミドフィルムを用いて、リガンドのみを添加し異なるMOFへの変換を試みたところトポロジーが異なっているにもかかわらず[Cu₂(ndc)₂(dabco)]_nと[Cu₃(btc)₂]_n結晶を可逆的に変換することに成功した。また、[Cu₂(ndc)₂(dabco)]_nから[Cu₃(btc)₂]_n結晶へと変換する際において、反応溶媒によって得られる結晶形態が異なり、従来法では得ることが困難な切頂八面体構造や直方体型の[Cu₃(btc)₂]_n結晶を得ることに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 7件)

Takaaki Tsuruoka, Kohei Inoue, Ayumi Miyanaga, Kaho Tobiishi, Takashi

Ohhashi, Manami Hata, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“Crystal conversion between metal-organic frameworks with different crystal topologies for efficient crystal design on two-dimensional substrates”
J. Cryst. Growth, **487**, 1-7 (2018).

Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Seiya Fujimoto, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“Controlling the Orientation of Metal-Organic Framework Crystals by an Interfacial Growth Approach Using a Metal Ion-Doped Polymer Substrate”
Cryst. Growth Des., **18**, 402-408 (2018).

Takaaki Tsuruoka, Ayumi Miyanaga, Takashi Ohhashi, Manami Hata, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“Rational composition control of mixed-lanthanide metal-organic frameworks by an interfacial reaction with metal ion-doped polymer substrates”
J. Solid State Chem., **253**, 43-46 (2017).

Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Kohei Inoue, Yohei Takashima, Satoshi Horike, Kensuke Akamatsu

“An integrated function system using metal nanoparticle@mesoporous silica@metal-organic framework hybrids”
Micropor. Mesopor. Mater., **245**, 104-108 (2017).

Takaaki Tsuruoka, Tetsuhiro Matsuyama, Ayumi Miyanaga, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“Site-selective growth of metal-organic frameworks using an interfacial growth approach combined with VUV photolithography”
RSC Adv., **6**, 77297-77300 (2016).

Takaaki Tsuruoka, Koji Mantani, Ayumi Miyanaga, Tetsuhiro Matsuyama, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“Morphology Control of Metal-Organic Frameworks Based on Paddle-Wheel Units on Ion-Doped Polymer Substrate Using An Interfacial Growth Approach”
Langmuir, **32**, 6068-6073 (2016).

Takaaki Tsuruoka, Misato Kumano, Koji Mantani, Tetsuhiro Matsuyama, Ayumi Miyanaga, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Hideto Minami, Toyoko Suzuki, Kaori Imagawa, Kensuke Akamatsu

“ Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-Doped Polymer Substrate ”
Cryst. Growth Des., 16, 2472-2476 (2016).

[学会発表](計 29 件)

鶴岡孝章

「金属イオンドープ材料上での優先的多孔性有機金属構造体成長」
第 64 回高分子討論会、東北大

鶴岡孝章、熊野未里、松山哲大、高嶋洋平、赤松謙祐

「金属イオンドープ高分子フィルム上での多孔性有機金属構造体薄膜成長」
第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大

松山哲大、熊野未里、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「金属イオンドープ高分子フィルム上での部位選択的 MOF 薄膜の作製」
第 66 回コロイドおよび界面化学討論会、鹿児島大

大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「構造制御可能でかつ汎用性に優れた無機ナノ結晶/MOF 複合ナノ結晶創製技術の開発」
錯体化学会第 64 回討論会、奈良女子大

大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「機能性無機ナノ結晶表面上での多孔性有機金属錯体の形態制御」
第 17 回関西表面技術フォーラム、甲南大学

松山哲大、萬谷浩司、熊野未里、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「金属イオンドープ高分子フィルムを用いた MOF 薄膜のパターン形成」
第 17 回関西表面技術フォーラム

Takaaki Tsuruoka

“ Selective growth of metal-organic frameworks at solid/liquid interfaces ”
The 3rd International Symposium for Green-Innovation Polymers (GRIP2016), JAIST

大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「階層的に機能化された機能性無機ナノ結晶/多孔性有機金属錯体複合材料の創製」
日本化学会第 96 春季年会、同志社大

Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“ Hierarchically functionalised Inorganic Nanocrystal/Metal-Organic Framework Core/Shell Structures ”
日本化学会第 96 春季年会、同志社大

鶴岡孝章、萬谷浩司、松山哲大、宮永あゆみ、山田陸登、高嶋洋平、赤松謙祐

「固液界面における多孔性金属有機構造体の作製および形態制御」
日本化学会第 96 春季年会、同志社大

松山哲大、萬谷浩司、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「金属イオンドープ高分子上での部位選択的 MOF 薄膜の作製」
日本化学会第 96 春季年会、同志社大

Takaaki Tsuruoka

“ Selective Growth of Metal-Organic Frameworks on Metal Nanoparticles for Constructing Hybrid Nanostructures ”
EMN Meeting on Nanoparticles, Singapore

Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“ Synthesis of Hierarchically Metal Nanoparticle/Mesoporous Silica/Metal-Organic Frameworks Nanostructures ”
EMN Meeting on Nanoparticles, Singapore

Takaaki Tsuruoka, Misato Kumano, Koji Mantani, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu

“ Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-Doped Polymer Substrate ”
錯体化学会第 66 回討論会、福岡大学、

宮永あゆみ、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「固液界面における蛍光性金属有機構造体の作製」
第 18 回関西表面技術フォーラム、甲南大学

鶴岡孝章、宮永あゆみ、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐

- 「固液界面反応による蛍光性金属有機構造体の作製」
日本化学会第 97 春季年会、慶応大学
- 大橋卓史、鶴岡孝章、藤本聖也、高嶋洋平、赤松謙祐
「固液界面での配位高分子形成メカニズムの解明」
日本化学会第 97 春季年会、慶応大学
- 大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
「金属ナノ粒子@メソポーラスシリカ@多孔性金属錯体 3 層構造体の作製」
第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学
- 畠菜奈美、鶴岡孝章、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐
「金属イオンドーブ高分子膜上での MOF 成長プロセスの開発」
第 68 回コロイドおよび界面化学討論会、神戸大学
- 大橋卓史、鶴岡孝章、藤本聖也、高嶋洋平、赤松謙祐
“Orientational Control of Metal-Organic Frameworks Using an Interfacial Growth Approach on a Metal Ion-Doped Polymer Substrate”
錯体化学会第 67 回討論会、北海道大学
- ②① 鶴岡孝章、萬谷浩司、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐
「金属イオンドーブ高分子フィルム上での多孔性金属有機構造体の作製および形態制御」
錯体化学会第 67 回討論会、北海道大学
- ②② Takaaki Tsuruoka, Takashi Ohhashi, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu
“Morphology Control of Metal-Organic Frameworks by an Interfacial Synthetic Approach using Metal Ion-Doped Polymer Substrates”
The 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP 2017)
Busan, Korea
- ②③ Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu
“Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-doped Polymer Substrate”
The 4th International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMaP 2017)
Busan, Korea
- ②④ 濱上留帆、大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
「高分子フィルム上での相互嵌入型 MOF の合成」
第 19 回関西表面技術フォーラム、甲南大学
- ②⑤ 井上康平、大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
「結晶変換による金属有機構造体の形態デザイン」
第 19 回関西表面技術フォーラム、甲南大学
- ②⑥ 藤本聖也、大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
「二次元基板上での金属有機構造体の配向制御」
第 19 回関西表面技術フォーラム、甲南大学
- ②⑦ 鶴岡孝章、井上康平、大橋卓史、高嶋洋平、赤松謙祐
「二次元基板上での金属有機構造体の結晶交換」
日本化学会第 98 春季年会、日本大学
- ②⑧ 畠菜奈美、大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐
「金属イオン吸着高分子表面上での多孔性金属錯体の結晶成長制御」
日本化学会第 98 春季年会、日本大学
- ②⑨ Takashi Ohhashi, Takaaki Tsuruoka, Seiya Fujimoto, Yohei Takashima, Kensuke Akamatsu
“Controlling the Orientation of Metal-Organic Framework Crystals by an Interfacial Growth Approach Using a Metal Ion-Doped Polymer Substrate”
日本化学会第 98 春季年会、日本大学
- 〔その他〕
ホームページ等
HP:http://www.konan-u.ac.jp/hp/FIRST_nomaterials/
6. 研究組織
(1) 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
講師
研究者番号：20550239