

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K17967

研究課題名(和文) 金属水酸化物を基板とした結晶性有機無機ハイブリッド材料の配向成長

研究課題名(英文) Oriented growth of crystalline organic-inorganic hybrid materials on metal hydroxides

研究代表者

岡田 健司 (OKADA, Kenji)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：30750301

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)：ナノメートルあるいはサブナノメートルの細孔を有する多孔質材料から成る薄膜において、その細孔の向きを揃える配向成長は応用展開を進める上で重要である。多孔質材料の中でも規則的なミクロ細孔を有する金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)は近年最も注目を集めていたが、配向成長が達成させていないことが大きな課題として挙げられていた。本研究では、金属水酸化物を基板とするアプローチを考案し、センチメートルスケールの大面積でMOFの配向薄膜形成を達成した。MOF細孔中では機能性分子やナノ材料を配列でき、ナノ多孔材料によるユニークな電子・光学デバイスの実現が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Thin films of porous materials are of great interest for various applications such as separation, storage, electronics and photonics. It has long been expected a pore alignment in a large scales exceeding cm-scale. However, the formation of thin films with alignment of pores remains a significant challenge especially for microporous crystalline materials including zeolite and metal-organic frameworks (MOFs). In the present study, we succeeded to achieve perfectly oriented MOF films on the cm-scale using metal hydroxides as a substrate. Optical devices with anisotropic properties could be fabricated by impregnating functional molecules into the aligned micropores of the oriented MOF film. The details are described in [Nature Mater., 2017, 16, 342.]

研究分野：ナノ材料

キーワード：Metal organic frameworks 金属水酸化物 多孔質材料 配向 エピタキシャル成長

1. 研究開始当初の背景

シリカゲル、ゼオライト、メソポーラスシリカなどの多孔質材料は、ナノメートル (10億分の1メートル) サイズの穴が多数内包されているため、わずか数グラムでサッカーグラウンドの面積に相当する表面積を持っています。このために、表面特性が重要な触媒、電子、光学材料としての応用が期待されています。近年、新規機能性多孔質材料として金属有機構造体 (Metal organic framework: MOF) が注目を集めています(図1)。結晶性有機無機ハイブリッド材料である金属有機構造体(以下MOF)は、金属イオン(金属クラスター)と有機配位子の自己組織化によって形成され、規則正しいマイクロ細孔を有し、高比表面積や選択的ガス吸着性を有します。また、MOFを構成する金属イオン、有機配位子の種類を変えることで、細孔径、比表面積、機能性のある程度自由に制御できるため、ガス吸着や分離、センサー、触媒などへの応用展開が進んでいました。近年では、MOF細孔の高い規則性を利用することで、優れたプロトン伝導特性やp型半導体性を示すことが報告され、電子・光学デバイスとしての応用に期待されています。しかし、論文や学会で指摘されていたように、MOFデバイスの実用化のための大きな障壁の一つが、長距離スケール(デバイススケール)でのMOFの配向性制御でした。従って、MOFの配向性制御は、MOFデバイス実用化を考える上で解決すべき喫緊の課題でした。これまで、MOFの配向性制御のために様々な方法が用いられてきました。例えば、SAM(Self-assembled monolayers)層を基板表面に形成し、その表面を足場として成長させることにより配向成長が試みられてきましたが、基板表面の反応基に長距離秩序が無い場合、完全な配向性制御には至っていませんでした。このように様々な手法によりMOFの配向性制御が試みられてきていましたが、達成されていぬ難解な課題でした。実用的なスケールでMOFを配向させることが出来れば、大面積でゲスト物質の配向性、間隔、機能性を制御する事が可能となり、ナノ多孔材料によるユニークな電子・光学デバイスの実現が期待できます。

2. 研究の目的

本研究では、既存の手法とは一線を画する金属水酸化物表面を基板として用いること

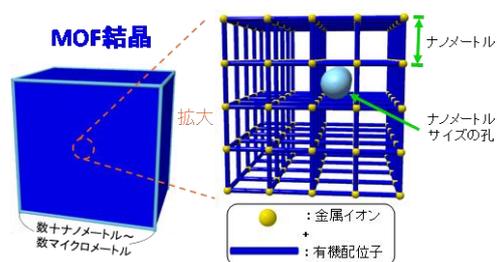


図1 金属有機構造体(Metal Organic Framework, MOF)の模式図

で、MOFのエピタキシャル成長、配向成長を行うことを目的とします。

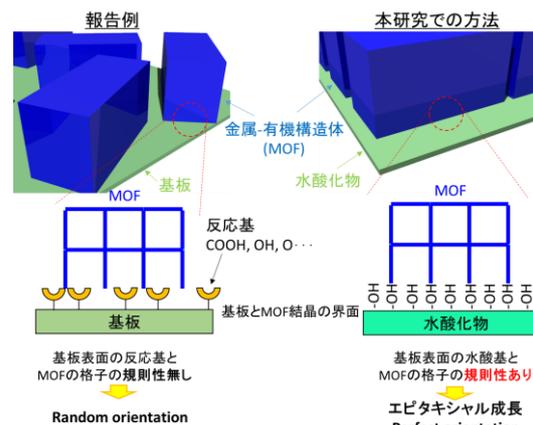


図2 従来法と本研究手法の比較の概念図。(左):従来法。(右)本研究での手法。

3. 研究の方法

MOFの配向成長手法の開発は積極的に研がわれており、SAM(Self-assembled monolayers)層を基板として用いる方法や、Layer-by-Layer growth法が用いられていました。しかし、これら従来法では、基板表面の反応基に長距離秩序がなく、MOFを構成する有機部ないしは金属部との空間的な整合性がとれていないことから配向性の完全制御には至っていませんでした(図2左)。そこで本研究では、既存の手法とは一線を画し、水酸基が表面に規則的に配列している金属水酸化物を基板として用い、表面水酸基とMOFの有機配位子の空間的な整合性をとることによるMOFのエピタキシャル成長および、配向成長を試みました(図2右)。

溶液法により単結晶で得られる金属水酸化物は、表面に規則的に配列した水酸基を有します。しかし、金属水酸化物は酸化物と比べて格子エンタルピーが低く安定性が低いため、大きな単結晶(cm、mmスケール)を得ることは難しく、nmスケールの構造で得られ、薄膜化すると乱雑な構造を形成し、巨視的には表面水酸基の規則性は失われます。そこで本研究ではまず、金属水酸化物ナノベルトを配向させることにより、巨視的に表面水酸基の規則性が保たれた擬単結晶薄膜の作製を行いました。その後、得られた金属水酸化物の擬単結晶薄膜の上で金属水酸化物と格子整合性の高いMOFをエピタキシャル成

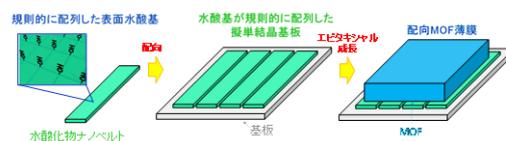


図3 本研究での手法の模式図.金属水酸化物ナノベルトを配向させ金属水酸化物の擬単結晶基板を形成.その表面でMOFのエピタキシャル成長を行う。

長することで配向 MOF 薄膜の実現を試みました(図 3)。

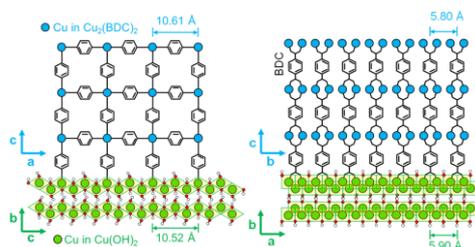


図 4 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 上でエピタキシャル成長した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF の模式図

4. 研究成果

本研究の目的である金属水酸化物上で MOF のエピタキシャル成長を行うためには、最適な金属水酸化物-MOF の組み合わせを選択する必要があります。そこで、それぞれの格子定数、金属水酸化物の水酸基および MOF の有機配位子の規則性が最適となるような組み合わせを検討した結果、金属水酸化物として水酸化銅($\text{Cu}(\text{OH})_2$)、MOF として $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ (BDC:1,4-benzenedicarboxylate) の組み合わせにおいて $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の配向薄膜が得られると考察し実験を始めました(図 4)。

上述のように一般的にエピタキシャル成長の土台として十分なサイズの単結晶の金属水酸化物を得ることは困難です。水酸化銅においても同様であることから本研究では水酸化銅ナノベルトを作製し、有機分子の配向薄膜形成に用いられる Langmuir-Blodgett (LB)法を改良した独自の LB 法を用いることで、巨視的に表面水酸基の規則性が保たれた水酸化銅の擬単結晶薄膜(センチメートルスケール)の形成に成功しました(図 5(a))。そして、水酸化銅の擬単結晶薄膜の上で、格子整合性の高い $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF をエピタキシャル成長することで、世界で初めて大面積での MOF 配向薄膜の形成に成功しました(図 5(b))。また、本手法では土台として用いている金属

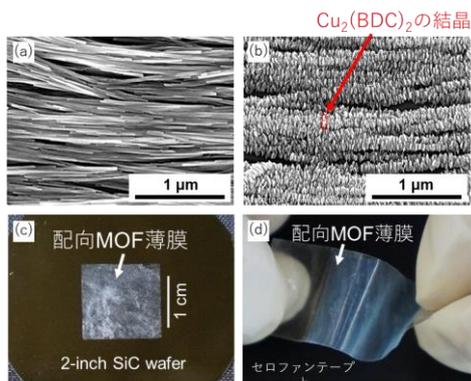


図 5 水酸化銅の擬単結晶薄膜 (a)とその上でエピタキシャル成長した $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF の配向薄膜(b)の走査電子顕微鏡 (SEM)の画像。SiC(c)およびフレキシブル基板(d)上に形成した配向 MOF 薄膜。

水酸化物の擬単結晶薄膜は一度液相界面に形成し、所望の基板に転写するという手法(独自の LB 法)を用いているため、支持体である基板の選択性が高い(必ずしもフラットである必要もない)だけでなく、ナノ材料由来の薄膜のため曲げ、割れ等にも柔軟に対応できるため、半導体業界でよく使われる Si 基板だけでなく、SiC 基板(図 5(c))やプラスチック基板(図 5(d))等の上にも、MOF の配向の向きを自在に制御して形成でき、今後のフレキシブルデバイスなどへの実用化を考えると大きなメリットが有ると考えられます。

MOF は用いる有機配位子の長さを変えることで細孔の大きさを自在に設計することが可能です。そのため、本研究においても長さの異なる有機配位子を用いて細孔サイズの異なる MOF のエピタキシャル成長ならびに配向薄膜の形成を試みました。その結果、本研究においては格子ミスマッチが 5%以下であれば、細孔径、細孔形状の異なる MOF を配向成長できることが明らかとなりました。

本研究により得られる MOF 配向薄膜の特徴をまとめると、「(1) 実用的な大きさの基板の上でナノメートルスケールの穴が同じ方向を向いている」、「(2) 合成原料を変えることで穴のサイズ、化学的特性を自在に変えられる」、「(3) 足場である無機材料と作用することで機能性の向上や新規機能性の発現が期待できる」ことにあります。この大面積で穴が一方に向いた MOF 薄膜に、異方性の機能性分子・高分子・金属ナノ構造体・イオン等を配列して入れることで、機能の増幅やこれまで実現できなかった新規応用が可能となると期待されます。例えば、MOF の規則正しい穴に蛍光分子を入れることで、多光子励起蛍光を示すなど関心を集めていましたが、あくまで顕微鏡を必要とする大きさの一粒でのみの測定でありました。そこで、合成した大面積で穴が一方に向いた MOF 薄

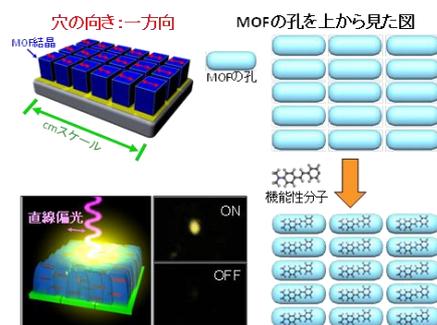


図 6 配向 MOF 薄膜中でのゲスト分子の配列. 薄膜全領域で全分子が配列しており、外部刺激に対する応答性が薄膜面内で同一であり、高い機能性の発現が期待される. 蛍光分子を入れることでスイッチングが可能な光学デバイスの形成に成功(左下)。

膜に、異方的な形状の蛍光分子を導入し、試料に入射する偏光角度を変えることで色素が光ったり、光らなかつたりする、蛍光を ON・OFF スwitching 可能なセンチメートルスケールの薄膜を作製すること成功しました(図 6)。本成果は無機ナノ材料分野だけでなく MOF 分野の研究にも大きなインパクトを与え、掲載号の表紙に選ばれただけでなく、“News and Views” (Nature Mater.誌コラム)に「The reported strategy opens many possible avenues of research, from creating host materials that align guests in a specific manner to MOF films that may be used in sensors, conductors and light harvesting.」とハイライトされるなど、大きな注目を集め、今後の展開が大いに期待されています。

今回の研究の大きな成果は主に、「MOF の配向薄膜の形成に初めて成功した」ことに加えて、無機材料である「金属水酸化物の水酸基を利用したエピタキシャル成長」という概念を提唱したことが挙げられます。MOF の配向制御は、高機能な電子・光学・磁気デバイス実現のためには非常に重要な課題でありました。本研究手法により大面積で MOF の穴の向きが揃った配向薄膜を作製することができ、今後、規則正しく整列しているナノメートルサイズの穴の中に、機能性分子・高分子、金属ナノ構造体、イオン等を詰め込むことで、これまでに無い機能性をもつ多孔性薄膜の実現が期待されます。また、足場となる無機ナノ結晶と MOF 結晶は原子/分子レベルで整合しており、新しい有機/無機界面としての利用も期待されます。合成プロセスを見ても、温和で短時間であり、基板の選択性も高いため半導体分野だけでなく、医療、生体分野への適応も可能だと考えられます。

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 3 件)

- ① Kenji Okada、Ikumi Kimura、Kenichi Machida、High rate capability by sulfur-doping into LiFePO₄ matrix、*RSC Advances*、査読有、8、2018、5848-5853 DOI: 10.1039/C7RA12740E
- ② Kenji Okada、Shota Sawai、Ken Ikigaki、Yasuaki Tokudome、Paolo Falcaro、Masahide Takahashi、Electrochemical sensor and catalyst on Cu₃(BTC)₂ coating electrode from Cu(OH)₂ films、*CrystEngComm*、査読有、19、2017、4194-4200 DOI: 10.1039/C7CE00416H
- ③ Paolo Falcaro、Kenji Okada、Takaaki Hara、Ken Ikigaki、Yasuaki Tokudome、Aaron W Thornton、Anita J Hill、Timothy Williams、Christian Doonan、Masahide Takahashi、Centimetre-scale micropore alignment in

oriented polycrystalline metal-organic framework films via heteroepitaxial growth、*Nature Materials*、査読有、16、2017、324-348

DOI: 10.1038/nmat4815

[学会発表] (計 5 件)

- ④ 岡田健司、機金属水酸化物が導く金属有機構造体(MOF)のエピタキシャル成長、日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム、2017
- ⑤ Kenji Okada、Micropore aligned films based on Metal Organic Frameworks heteroepitaxially-grown on metal hydroxide scaffold、12th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology、2017
- ⑥ 岡田健司、シングルナノの細孔が一方を向いた金属有機構造体(MOF)薄膜 ~ 金属水酸化物薄膜上でのエピタキシャル成長~、日本セラミックス協会 2017 年年会、2017
- ⑦ Kenji Okada、1-Dimensional Metal Hydroxide Nanomaterials:Alignment and surface functionalization、The 2nd International Conference on NanoMaterials、2016
- ⑧ 岡田健司、金属水酸化物ナノ構造体の形成による機能性表面の創出、日本セラミックス協会関西支部、2016

[図書] (計 1 件)

- ① 岡田 健司、解説「ナノメートルの穴が揃った多孔質 MOF 薄膜~薄膜に新たな機能を付加できる MOF 配向制御~」、『月刊化学』、化学同人、2017、3月号、pp44-48

[その他]

ホームページ等

<http://mtr1.osakafu-u.ac.jp/lmnt/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

岡田 健司 (OKADA, Kenji)

大阪府立大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：30750301

(2)研究分担者

(3)連携研究者

高橋 雅英 (TAKAHASHI, Masahide)

大阪府立大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20288559

徳留 靖明 (TOKUDOME, Yasuaki)

大阪府立大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：50613296

(4)研究協力者

Falcaro Paolo (Falcaro, Paolo)

Graz University of Technology • Institute of
Physical and Theoretical Chemistry • 教授

Christian Doonan (Christian, Doonan)
The University of Adelaide • Centre for
Advanced Nanomaterials • 教授