

博士論文

固体材料界面での多孔性金属錯体作製技術の開発
ならびに機能性物質の創製

平成 31 年 2 月

甲南大学大学院
フロンティアサイエンス研究科 生命化学専攻

大 橋 卓 史

目次

第 1 章 序論

1.1	研究の背景	1
1.1.1	Metal-Organic Framework (MOF)	1
1.1.2	MOF の化学的機能	2
1.1.3	MOF の合成	5
1.1.4	固体材料表面上での MOF 合成	7
1.2	本論文の目的と構成	10
1.3	参考文献	13

第 2 章 金属ナノ粒子表面上での MOF 合成

2.1	はじめに	16
2.2	実験方法	17
2.2.1	PVP 修飾 Ag ナノ粒子の合成	17
2.2.2	Ag ナノ粒子@MOF コア・シェル構造体の作製	18
2.2.3	Ag ナノ粒子@MOF 複合体の触媒能評価	18
2.3	実験結果および考察	18
2.3.1	PVP 修飾 Ag ナノ粒子の構造および物性評価	18
2.3.2	Ag ナノ粒子@MOF 複合体の構造および物性評価	20
2.3.3	Ag ナノ粒子表面上での MOF 形成メカニズム	21
2.3.4	Ag ナノ粒子@MOF 複合体の触媒特性	23
2.4	まとめ	26
2.5	参考文献	27

第 3 章 金属ナノ粒子@mSiO₂ ナノ構造体表面上での MOF 合成

3.1	はじめに	29
3.2	実験方法	30
3.2.1	mSiO ₂ 機能化 Au ナノ粒子の合成	30
3.2.2	Au ナノ粒子@mSiO ₂ @MOF 3 層構造体の作製	31

3.2.3	色素内包 Au ナノ粒子@mSiO ₂ @MOF 3 層構造体の作製	31
3.3	実験結果および考察	31
3.3.1	mSiO ₂ 機能化 Au ナノ粒子の構造および物性評価	31
3.3.2	Au ナノ粒子@mSiO ₂ @MOF 3 層構造体の構造および物性評価	32
3.3.3	Au ナノ粒子@mSiO ₂ 表面上での MOF 形成メカニズム	35
3.3.4	色素内包 Au ナノ粒子@mSiO ₂ @MOF 3 層構造体の物性評価	37
3.4	まとめ	40
3.5	参考文献	41

第 4 章 高分子フィルム上での MOF 合成

4.1	はじめに	43
4.2	実験方法	44
4.2.1	金属イオンドーピングポリイミドフィルムの調製	44
4.2.2	ポリイミドフィルム表面上での MOF 合成	45
4.2.3	ポリイミドフィルム表面上での異種 MOF 合成	45
4.3	実験結果および考察	46
4.3.1	ポリイミドフィルムの表面改質と金属イオンの吸着	46
4.3.2	ポリイミドフィルム表面上での MOF 合成	47
4.3.3	MOF の膜厚・成長速度に及ぼす吸着金属イオン量の影響	47
4.3.4	MOF の膜厚・成長速度に及ぼす有機配位子濃度の影響	50
4.3.5	本手法の汎用性評価	51
4.4	まとめ	52
4.5	参考文献	53

第 5 章 高分子フィルム上での MOF の配向制御

5.1	はじめに	55
5.2	実験方法	55
5.2.1	銅イオンドーピングポリイミドフィルムの調製	57
5.2.2	ポリイミドフィルム表面上でのピラードレイヤー型 MOF の配向 制御	57

5.3	実験結果および考察	57
5.3.1	メタノール溶液中で合成した $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向	57
5.3.2	ブタノール溶液中で合成した $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向	59
5.3.3	溶媒の極性が $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向に及ぼす影響	61
5.3.4	$[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の反応経時変化の観察	63
5.3.5	$[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向制御のメカニズム	65
5.4	まとめ	67
5.5	参考文献	67
第6章 高分子フィルム上での MOF の結晶成長プロセスの制御		
6.1	はじめに	69
6.2	実験方法	70
6.2.1	亜鉛イオンドーピングポリイミドフィルムの調製	70
6.2.2	ポリイミドフィルム表面上での ZIF-8 合成	70
6.3	実験結果および考察	71
6.3.1	ポリイミドフィルム表面上での ZIF-8 合成	71
6.3.2	NaNO_3 濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響	72
6.3.3	リガンド濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響	74
6.3.4	金属イオンの溶出速度と ZIF-8 の結晶成長速度の系統的制御	76
6.3.5	ZIF-8 の結晶成長メカニズム	79
6.4	まとめ	80
第7章 本研究のまとめ		81
謝辞		84
論文リスト		
公表論文（副論文）リスト		85
総説リスト		87
学会発表リスト		88

付録

公表論文（副論文）別刷り

9 編

総説別刷り

1 編

第 1 章 序論

1.1 研究の背景

1.1.1 Metal-Organic Framework (MOF)

多孔性物質とは固体の構造内部に多数の微細な孔を有する材料群であり、単位重量あたり膨大な表面積と孔容積をもつことから触媒の担体や汚染物質の除去剤として、あるいは近年では、光学・医療用材料として応用されるなど多岐に亘る分野で注目を集めている^[1-4]。この多孔性材料の代表的な物質として、ゼオライトや活性炭、シリカゲルが挙げられる。活性炭・シリカゲルは主に吸着材として産業において大きな地位を占めており^[5,6]、ゼオライトは吸着材としてのみならず、触媒として多数の工業的プロセスに用いられており、最も重要な多孔体のひとつである^[7,8]。他にも、モンモリロナイトやハイドロタルサイトなどの層状化合物やメソポーラスシリカなど、様々な多孔体が報告されているが、この分野において、1990 年代後半に新たに見出された材料として多孔性金属有機構造体 (Metal-Organic Framework: MOF) がある^[9-11]。MOF は金属イオンと有機配位子の自己集合により得られる多孔性物質であり、結節点となる金属イオンを有機配位子が架橋することによりフレームワーク構造が構築され、フレームワーク内の空隙が分子を取り込む空間として働く。MOF は通常、溶液中の反応によって合成されるため、合成直後は細孔内部に溶媒分子を包接した状態であるが、このゲスト分子を除去することにより多孔性材料としての利用が可能となる。1997 年に北川進らによって、ゲスト分子を除いても安定に構造を維持し、さらにガス分子の吸着が可能であることが報告され^[12]、以降、新たな多孔性材料として MOF の研究が盛んに行われている。

MOF が他の多孔性物質とは大きく異なる点として、「フレームワークの設計性」、「大きな比表面積」、「柔軟性」が挙げられる (図 1.1)。多様な配位数・配位構造を有する金属イオンと構造設計可能な有機配位子とを合理的に組みわせることにより、ゼオライトや活性炭など従来の多孔体では困難であった多様かつ均一な細孔構造の構築を容易に実現することが可能である。また、フレームワーク内に含まれる原子の大半が細孔界面に露出しているため、比表面積が非常に高いといった特徴を有している。さらに、フレームワークが配位結合や水素結合、分子間力といった共有結合よりも弱い結合を利用して組み上がっているため、温度やガスの圧力に応じて立体構造が変化

Metal-Organic Framework (MOF)

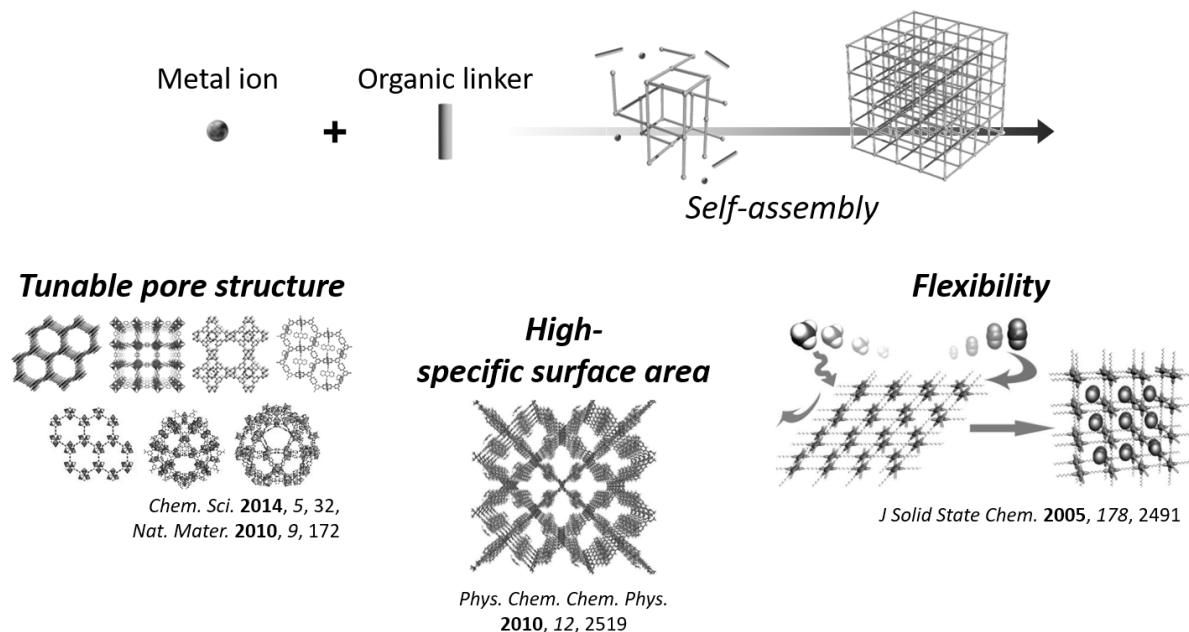


Figure 1.1. Various unique functions of MOF crystals.

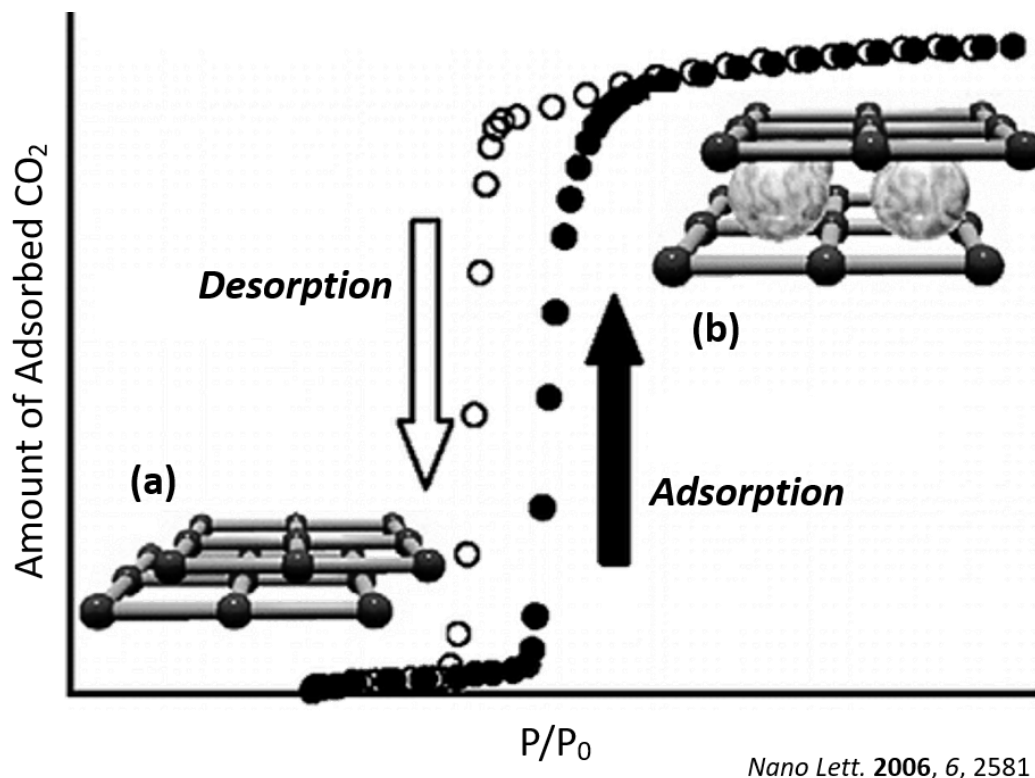
するなど、結晶性物質でありながら柔軟性を示すというユニークな特徴も有している。このように、MOFは構造均一性・多様性・高比表面積・柔軟性といった特徴を兼ね備えた新奇な多孔性材料であり、現在幅広い分野での用途展開が期待されている。本節では、上記のようなユニークな特徴を有しているMOFの機能について言及した後、研究の発展と共に多様化してきたMOFの合成法について紹介する。

1.1.2 MOFの化学的機能

MOFの細孔サイズは数Å~数十Å程度であり、分子レベルの世界である。このような分子レベルの細孔に取り込まれたゲスト分子は、独特の振舞いをする事が知られている。例えば、細孔壁からの相互作用を受けて多孔体内にゲストが安定に存在する場合、その多孔体は貯蔵材料として利用できる。また、ゲストの取り込みや放出に選択性がある場合は分離材料となり、ゲストを化学的に変化させうる場合には触媒となる。これらの機能をもつ多孔性材料として、ゼオライトや活性炭は既に石油化学やガス分離などの分野で広く実用化されている。一方、MOFは開発の歴史が浅く工業規模での実用例はまだないが、MOFならではの特色ある機能の報告が相次いでいる。そこで本項では、MOFの「貯蔵」、「分離」、「触媒」機能を概観する。

MOF を利用した物質貯蔵では、ガスの貯蔵が最も盛んに検討されている。低分子の有機分子からなる細孔壁で構成されている MOF は、空隙率が極めて高いという特徴を有しているため多量のガスを低圧で貯蔵することが可能となる。そのため、近年では多くの自動車メーカーにて、MOF をメタンガス貯蔵材として積載した自動車や水素貯蔵材として利用した燃料電池自動車の開発が盛んに行われている^[13]。他にも、MOF のユニークなガス貯蔵例として、アセチレンの分子整列貯蔵が挙げられる^[14]。 $[\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})]_n$ (pzdc = ピラジン-2,3-ジカルボン酸、pyz = ピラジン) と呼ばれる MOF の細孔内にはカルボキシ基が整然と配列しており、そのサイトとアセチレンが相互作用することによりアセチレンが細孔内で一列に整列する。アセチレン分子は反応性が高く圧縮により爆発する恐れがあるが、MOF を利用して整列貯蔵すれば分子同士の衝突を抑制でき、単純なボンベでの圧縮充填よりも 200 倍もの高密度でアセチレンを貯蔵することができる。また、同様の原理にて MOF 細孔内に酸素分子を整列貯蔵させた場合には、酸素はバルクとは異なった磁氣的・光学的性質を示すため^[15]、従来の固体材料とは異なる新たなナノ材料の創出が期待できる。これらは、細孔壁の機能化が可能で規則性の高い細孔を結晶内部に有している MOF ならではの貯蔵であり、高性能な貯蔵材料としての期待が高まっている。

さらに MOF は、大きさや拡散速度の異なる分子を分離する効果(分子ふるい効果)をもつ。このふるい効果そのものは、ゼオライトや活性炭などの多孔体にも共通する機能であるが、MOF の構造柔軟性は分子ふるい効果に特殊な機能を付与することが可能である。一般的にゼオライトや活性炭では、ガス圧力の上昇に伴い吸着量が単調に増加する I 型 (IUPAC 分類) の吸着等温線を示すことが知られている。多くの MOF も I 型の吸着プロファイルを示すが、柔軟な骨格を有した MOF では図 1.2 で表されるような特徴的な吸着プロファイルを示すことがある。このユニークな吸着等温線は、MOF が一定圧を超えた時点から急激にガスを吸着し始める性質を有していることを表している。このような吸着現象は、ON/OFF 的なガス吸着挙動からゲート吸着と呼ばれ、X 線構造解析より図 1.2 に示すような構造変化に基づいて生じていることが明らかとされている。ガスの圧力が低いときには、(a) のような格子状の基本骨格が緻密に積層しているためガスを吸着しないが、圧力が一定圧を超えると、格子同士が層間相互作用で緻密に積層しているよりも、ガス分子を層間に取り込んだ方が安定化するため (b) の状態へと構造が変化する。そのため、ガスの急激な吸着が生じる^[16]。



Nano Lett. 2006, 6, 2581

Figure 1.2. Adsorption characteristic and structural change of flexibility MOF.

これは、結晶性物質でありながら構造柔軟性を示すという MOF のユニークな性質に基づいたものであり、従来の「硬い」多孔体では発現することのない興味深い機能である。

MOF の大きな表面積の活用として、その表面における触媒反応も志向されている。MOF の触媒作用は配位子または配位不飽和な金属サイトが活性点となるが、それらの要素を自由に組み込むことが可能であるため、これまでに Knoevenagel 縮合、Heck 反応、酸化反応など多彩な反応を触媒する MOF が報告されている^[17-19]。構造設計性の高い MOF は、有効な反応空間を残したまま配位子の官能基を系統的に変更したり、不斉部位を高度に配列させたりすることが可能であることに加え、ヘテロポリ酸、低分子錯体、金属クラスター・ナノ粒子などの触媒能をもつ機能性物質を細孔内に導入することもできることから^[20-24]、オーダーメイド可能な付加価値の高い触媒として位置づけられている。金属-有機物の複合体である MOF は、無機物であるゼオライトと比較して安定性の面で劣りはするものの、設計の自由度の高さから触媒としても限らない可能性を秘めている。

1.1.3 MOF の合成

MOF は金属イオンと有機配位子の自己集合過程を経て結晶固体として得られる。分子性結晶とは異なり、MOF は結晶化の際に配位結合形成という化学反応を伴うため、用いる金属イオンと有機配位子の結合性の違いにより様々な合成方法が用いられている。これまで、望みの構造を作り上げるため、そして目的の物性を発現させるため、様々な工夫を凝らした合成法が開発されてきた。なかでも、主に用いられているアプローチは、液層拡散法、ソルボサーマル法、マイクロ波照射法、固相合成法である。以下、簡単に各手法について概説する。

MOF の合成で最もシンプルなものは、常温・常圧で金属イオンと有機配位子の溶液を混合する方法である。ただし、金属イオンと有機配位子の反応性が非常に高い場合、それぞれの溶液を混合すると直ちに沈殿が生じ、多くの場合はアモルファスが生成される。結晶性の高いフレームワークを構築させるためには、配位結合の可逆性により熱力学的に安定な構造にする必要があるが、高い反応性のため配位様式が一様でなく結晶化しない。その際に用いられるのが、液層拡散法である。液層拡散法は、ガラスの直管に金属イオンと有機配位子の 2 つの溶液を層をなすように順番に注入することで、液-液界面でゆっくりと溶質を拡散・混合させる手法である。置換活性な金属イオンを用いる系では、この液-液界面で金属イオンと有機配位子とが連結して結晶核が生成される。さらに、上下の溶液からの拡散による物質供給速度が適切であれば、生成された結晶核の表面に金属イオンと有機配位子が交互に配位し続けるという結晶成長プロセスを経て、結晶性の高い単結晶が得られる。この手法により、MOF にガス吸着能があることが初めて報告された $[\text{Co}_2(\text{bpy})_3(\text{NO}_3)_4]$ (bpy = 4,4'-bipyridyl) を始め、ピラードレイヤー型 MOF や相互嵌合構造をもつ CID シリーズなど、多くの単結晶が合成されている^[25-27]。また拡散法において、液-液界面に固体が生じているが、十分な大きさの単結晶にまで成長しない場合がある。これは、混合速度が速すぎて二溶液接触の初期段階での核生成量が多くなり、ひとつひとつの結晶に前駆体が十分に供給されていないことが原因である。この際には溶質の濃度を下げるか、または二溶液間に溶媒中間層を挟んで過剰な核生成を抑制し、結晶成長に適した混合速度に調整することにより十分な大きさの単結晶を得ることが可能となる。

置換不活性な金属イオンまたは常温・常圧ではどの溶媒に対しても溶解性が低い有機配位子を用いる場合や、室温下では十分な反応の活性化エネルギーが得られない場

合にソルボサーマル法がよく用いられる。ソルボサーマル法は、耐圧式の密封容器内に **MOF** 前駆体と溶媒を入れ、溶媒の沸点以上に加熱することで高温・高圧下で合成を行う手法である。ソルボサーマル法のうち、溶媒に水を用いる系は水熱合成法として知られている。この手法は、(1) 高温・高圧下では反応物の溶解性や反応性が向上する、(2) 濃度・pH・加熱温度・反応時間などの合成条件をプログラム可能、(3) 急激な加熱と穏やかな冷却という非平衡な結晶化過程を経る、といった特徴を有する。そのため、ソルボサーマル法では熱力学的に最安定な構造だけでなく、速度論的に安定な準安定構造を得ることもできることから、新規 **MOF** 構造体合成の強力な手法として幅広く用いられている。

マイクロ波照射法では反応容器に **MOF** 前駆体と溶媒を入れ、マイクロ波を照射することで **MOF** 合成を行う。マイクロ波の照射環境下では、分子はマイクロ波による電場の変化に伴い回転する。このとき、電場の変化に対し分子回転に遅れが生じてエネルギーの散逸が起これ、その散逸したエネルギーが熱に変わることにより反応系内が加熱される。そのため熱伝導や対流などの影響を受けず、従来の熱伝導式加熱法と比べて系全体を均一かつ短時間で加熱できることが最大の特徴である。これにより、反応速度を大幅に加速させることができ、短時間での **MOF** 合成が可能となる^[28]。また、温度調整により結晶成長速度の制御が容易に行えるため、マイクロ波照射法は結晶サイズの制御やナノ粒子の合成に対して非常に有用な手法である。

固相合成法は、**MOF** 前駆体を溶媒を用いずに機械的に混合することで合成する手法である。この手法の利点は、溶媒を使用しないため溶解性の低い金属塩や有機配位子を用いることができる点である。例えば、酸化亜鉛などの酸化物は一般的に溶媒に溶けにくいいため **MOF** 合成には不向きであるが、固相合成法を用いることにより金属酸化物を金属塩として用いることが可能となる^[29]。またこの手法は、直接試薬を混ぜるため短時間での合成が可能であり、かつ溶媒を使用しない分だけコストを抑えることもでき、コストパフォーマンスが良いことも特徴である。

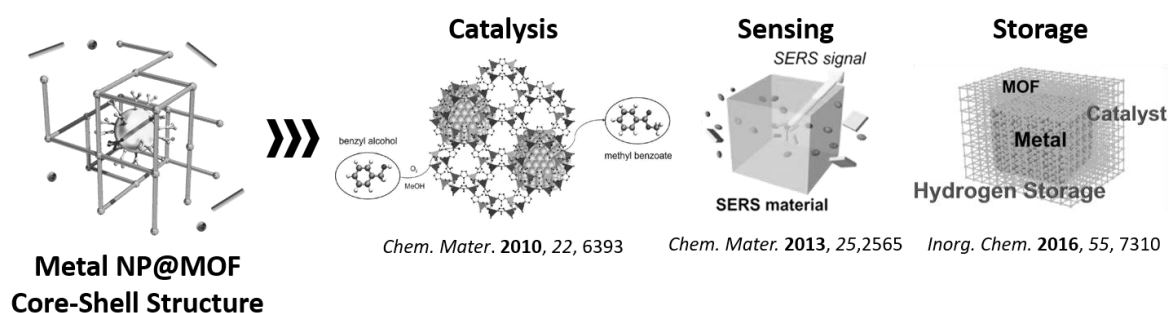
以上、代表的な **MOF** 合成手法を紹介した。また上記の手法以外にも、**MOF** 合成には金属錯体合成に馴染みの薄かった他分野の手法が積極的に取り込まれており、優れた成果が数多く挙げられている。それら多種多様な合成法を使いこなすことにより、これまでに数百種類以上もの **MOF** が合成されてきた。また、近年では単一化合物の合成だけでなく、合成後修飾法と呼ばれる手法を活用することによりオンデマンドで

MOF 結晶の表面や内部に異なる分子を集積させることが可能となっている^[30-32]。この合成後修飾法は、一旦合成した MOF の骨格構造を固体のまま化学的に修飾する手法であり、これにより MOF は複数の機能・物性が連動する新しいシステムへと発展していくことが期待できる。

1.1.4 固体材料表面上での MOF 合成

多くのユニークな特徴をもつ MOF は、貯蔵材・分離材・触媒材料として優れた機能を示すことが明らかとされている。また MOF は、金属イオンと有機配位子の組み合わせならびに合成手法を適切に選択することで様々な細孔構造を構築することが可能であるため、吸着・分離・触媒活性という機能を合理的に設計することができる。従来は、有機配位子に置換基を導入することで細孔表面を機能化した MOF マイクロ結晶を貯蔵材・分離材・触媒材料として応用する研究が主流であった。しかし近年では、他種材料、特に金属ナノ粒子ならびに二次元基板の表面上に MOF を固定化することで、MOF の細孔内機能を変化させることなく多機能性複合材料を構築する研究が展開されてきている。例えば、金属ナノ粒子表面上で MOF の結晶成長制御を行う

(a) Preparation of MOF Crystals on Metal NPs



(b) Preparation of MOF Crystals on 2-D Substrates

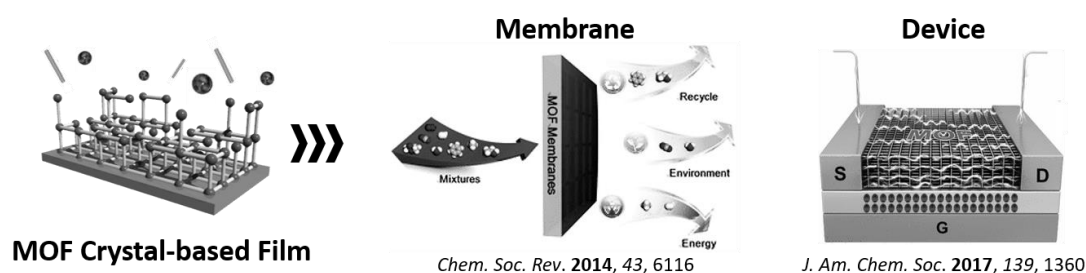


Figure 1.3. Construction of MOF-based functional nanomaterials by formation of MOF crystals on the (a) metal NPs and (b) 2-dimensional substrate.

ことにより、コア・シェル型の金属ナノ粒子@MOF 複合体が構築される。この複合体では、金属ナノ粒子特有の物理化学的機能に MOF の多孔性機能が兼備されており、分子選択性を有した触媒・センシングシステムの開発や高性能水素吸蔵材料としての応用展開が活発に行われている^[33-35] (図 1.3a)。また、二次元基板に MOF を固定化することにより MOF を薄膜化することができ、高機能分離膜やセンサーデバイスとしての応用が期待できる (図 1.3b)^[36-38]。このように、固体材料表面上での MOF 合成は、高性能かつ利便性の高い新たな機能性材料の創製を可能とすることから、10 年ほど前から活発に研究が行われている。こういった複合体を作製する際、溶液からの結晶化による合成法を上手く利用することにより局所的に核形成を起こし、位置選択的に合成するという視点が非常に重要であり、これまでに様々な手法にて固体材料界面での MOF 合成が試みられている。ここで、現在盛んに用いられている金属ナノ粒子@MOF 複合体ならびに MOF 膜作製手法について簡単に概説する (表 1.1, 1.2)。

金属ナノ粒子@MOF 複合体を合成する際によく用いられている手法は、Layer-by-Layer (LbL) 成長法である。LbL 成長法は、あらかじめ合成した金属ナノ粒子を MOF 前駆体溶液 (金属イオン溶液と有機配位子溶液) に交互に分散させることで、ナノ粒

Table 1.1. Typical Approaches for Fabrication of Metal NP@MOF Composites.

Method	Layer-by-Layer Assembly	Coordination Replication Method
Reaction	Step-by-step	One-pot
Process	Complex	Simple
Controllability	High	Low
Versatility	High	Low

Table 1.2. Typical Approaches for Fabrication of MOF Crystal-based Films.

Method	Layer-by-Layer Assembly	Counter Diffusion-based <i>in situ</i> Method
Reaction	Step-by-step	One-pot
Process	Complex	Simple
Controllability	High	Low
Versatility	High	High

子表面上で選択的に MOF を成長させるアプローチであり、反応回数によって容易に MOF の厚みを制御することが可能である^[39,40]。

薄膜作製技術には、材料を溶かした溶液を用いる湿式法としてキャスト法やスピコート法、乾式法として真空蒸着法が一般的によく知られているが、難溶性材料である MOF にはこれらの手法を適用することは難しい。そこで、二次元基板への MOF の固定化は、基板表面上で直接核形成・結晶成長を促すことにより薄膜化する試みが検討されている。基板上に直接 MOF を集積させる手法としては、自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayer: SAM) で修飾した基板表面上での LbL 成長法が最もよく用いられている (図 1.4)。LbL 成長法では、反応回数を調整することにより膜厚を精密に制御することができるだけでなく^[41]、MOF 膜の上に異なるフレームワークを積層させることも可能であり、多重機能を持ったハイブリッド MOF 膜を構築することができる^[42]。また、SAM によって導入された配位サイトの効果により結晶成長の方向を制御することも可能となる^[43]。結晶の配向が揃うことで細孔方向を揃えることが可能となるため、より効率的な吸着・分離機能が期待できる。

以上、主に LbL 成長法により、系統的に制御された金属ナノ粒子@MOF コア・シェル構造体や膜厚・配向等を制御した MOF 膜を作製することが可能となっている。しかしながら、LbL 成長法ではそれぞれ金属ナノ粒子および基板表面上で MOF を作製するために、「金属イオン溶液に浸漬」→「洗浄」→「有機配位子溶液に浸漬」→「洗浄」という操作を数 10 回繰り返す必要があり、合成プロセスが煩雑で短時間での合成ができないといった大きな問題点を抱えている。

LbL 成長法以外にも、金属ナノ粒子表面上を金属酸化物で被覆し、この金属酸化物

➤ **Layer-by-Layer (LbL) Assembly Approach with SAM-Modified Substrate**

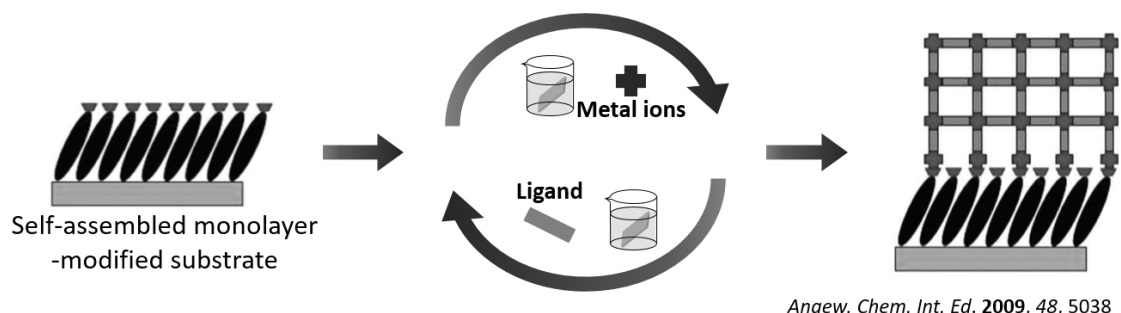


Figure 1.4. LbL approach with SAM-modified substrate for fabrication of MOF films.

を金属イオン源として利用することによりナノ粒子表面上で MOF を構築する手法が報告されている^[44]。また、ポーラスアルミナや多孔性セラミックのような多孔性基板内に金属イオンを吸着させ、その後反応を行うことにより MOF 膜を作製するという方法も報告されている^[45]。これらの手法では one-pot 合成で MOF を構築することが可能であるが、金属イオンの溶出（金属酸化物からの溶出および多孔性基板内にドープした金属イオンの溶出）速度を制御することができないため、MOF の核形成・結晶成長は固体表面上で不均一に生じてしまい、均一性の高い MOF 結晶膜を得ることが困難である。このような観点から、固体材料表面上で均一性・連続性に優れた MOF 結晶膜を簡便なプロセスで作製することのできる新たな手法の開発が望まれている。

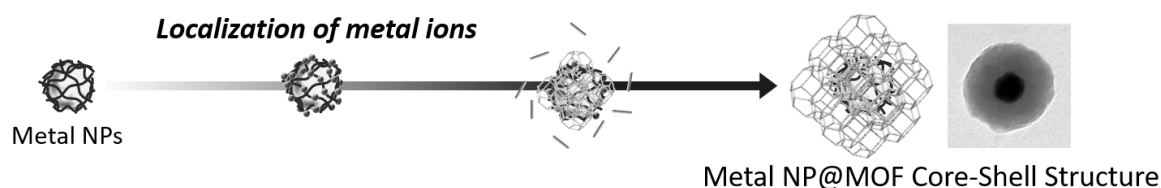
1.2 本論文の目的と構成

MOF が新たな多孔性材料として注目されて 20 年が経ち、多彩なバックグラウンドをもつ研究者の参入と最先端の技術を駆使することにより、短期間で大きな発展を遂げてきた。現在、90 年代から盛んに行われてきた新規構造の MOF 探索は下火になりつつあり、新たな合成技術の開発ならびに機能のオンデマンド設計へと移行しつつある。それに伴い、国内外の多くの企業も MOF の研究に着手しており、実用化に向けた研究が活発に行われている。なかでも、金属ナノ粒子や二次元基板などの固体材料界面での MOF 合成は、高性能・多機能性ナノ構造体の創製に繋がり、各種材料の利点を活かすことで環境・エネルギー・医療といった今日的な課題に対して大きく貢献できる可能性を秘めているため盛んに研究が行われている。しかしながら、固体材料界面での MOF 合成に関する研究はまだ歴史が浅く、課題が数多く残っている。その克服しなければならない点は以下のように要約される。

- (1) 多段階反応を必要としない、簡便な MOF 結晶膜合成プロセスの開発
- (2) 固体界面での MOF の結晶成長メカニズムの解明と自己組織化プロセスの制御
- (3) MOF 結晶膜の構造パラメーター（連続性・膜厚・サイズ・配向）の精密制御

これらの課題は一見独立しているように思えるが、それぞれの項目は密接に関連しており、MOF をベースとした機能性ナノ構造体を合目的に作製するためには一連の流れで取り組む必要があると考えられる。また、金属ナノ粒子@MOF 複合体と MOF 膜の合成はともに LbL 成長法に基づいたものが主流であるものの、これらの国内外

(i) Control of Growth Process of MOF Crystals on Metal NPs



(ii) Control of Growth Process of MOF Crystals on Polymer Substrate

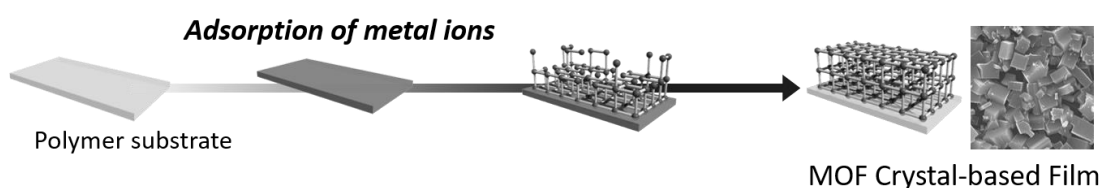


Figure 1.5. Schematic illustrations of this study

の研究は独立に行われており、固体材料表面での MOF 形成に対する一般的な合成指針は提唱されていない。そこで本研究では、コロイド微粒子ならびに二次元基板といった異なる固体材料表面上での自己組織化制御可能な MOF 作製技術の開発を目的とした。各材料表面上で MOF の結晶成長の制御ならびにその成長メカニズムの解析を行い、得られたデータを発展的に結合し合うことで固体界面での MOF の自己組織化プロセスに関する知見を得ることができ、MOF をユニットとした機能性ナノ構造体を作製する際の設計指針を提案することが可能になるとの着想に至った。したがって本論文では、上記 3 つの課題を克服するための手法を提案し、それを実践した結果について述べる。本論文は、機能性物質の創製を志向した固体材料表面上での新規 MOF 作製技術の開発を目的とし、(i) 金属ナノ粒子表面上での MOF の自己組織化制御ならびに合成試料の機能評価、(ii) 高分子フィルム表面上での MOF の自己組織化制御の 2 点を指向した研究から構成されている (図 1.5)。

第 2 章では、金属ナノ粒子表面上で選択的に MOF を成長させることのできる手法について述べる。金属ナノ粒子表面を高分子で修飾することで、あらかじめ MOF 前駆体である金属イオンを大量かつ化学的にトラップすることが可能となり、続いて有機配位子と反応させることにより MOF の核形成および結晶成長が粒子表面上に限定され、金属ナノ粒子@MOF コア・シェル構造体を作製することに成功した。一方、金属イオンの局在化処理を行わずに合成を行った際は、コア・シェル構造体ではなくナ

ノ粒子と MOF が凝集した複合体が得られることを確認した。第 2 章に示した研究成果から、MOF の自己組織化サイトを特定位置に限定するためには、あらかじめその位置に金属イオンを局在化させておくことが重要な鍵であることが明らかとなった。

第 3 章では、コロイド粒子として金属ナノ粒子@メソポーラスシリカ ($m\text{SiO}_2$) ナノ構造体界面での MOF 合成について述べる。 $m\text{SiO}_2$ 表面のシラノール基と金属イオン間の高い親和性を利用することにより、 $m\text{SiO}_2$ 表面上でも MOF を作製することが可能であることを確認した。さらに MOF の詳細な成長メカニズムの解明にも成功し、MOF を機能性ユニットとした材料を設計する際の重要な知見を得ることができた。また合成した複合体には、金属ナノ粒子・ $m\text{SiO}_2$ ・MOF の 3 種類の材料の機能が統合されていることも確認しており、多方面への応用可能性が示された。

第 4 章では、高分子フィルム表面上での MOF 形成プロセスについて述べる。第 2 章で得た知見をもとに、金属イオンをドーブした高分子フィルムを調製し、それを MOF 膜形成の支持基板ならびに金属イオン供給源として利用することで、基板表面上で選択的に MOF を成長させることに成功した。また、ドーブする金属イオン量を調整することで、MOF 膜の厚みを合目的に制御することが可能であることを確認している。さらに本手法は、ドーブする金属イオン種ならびに有機配位子の種類を変えることで、様々なフレームワークにも適用可能であることから汎用性の高い手法であるといえる。第 2 章に加えて第 4 章にて得られた研究成果から、金属イオンをドーブした支持材料を用いることで、one-pot 合成でも固体材料表面上で選択的に MOF を成長させることが可能であることが明らかとなった。

第 5 章では、MOF 膜の結晶配向制御可能な合成プロセスについて述べる。金属イオンをドーブした高分子フィルム表面上でピラードレイヤー型 MOF の結晶配向制御を試みたところ、高分子フィルムと MOF 構成要素である二次元レイヤー間の化学的相互作用を制御することにより、得られる MOF 結晶膜の配向を揃えることに成功した。本手法では、one-pot 反応でも二次元レイヤーの形成とピラー配位子の架橋を 2 段階に分けて制御することが可能であり、実験条件を最適化することで MOF 膜の結晶配向が揃うことを確認した。

第 6 章では、金属イオンをドーブした高分子フィルム表面上での MOF の結晶成長の合目的制御可能な合成プロセスについて述べる。本手法では、高分子フィルム内にドーブした金属イオンの溶出速度と MOF の結晶成長速度を独立して制御することの

できるプロセスを確立することにより、サイズの均一性が高くかつ系統的に制御した MOF 連続膜を作製することに成功した。第 4, 5 章ならびに第 6 章にて得られた成果から、金属イオンドープ高分子フィルムを用いることで、one-pot 反応で膜厚・結晶配向・サイズを合目的に制御した MOF 膜を作製することが可能であることが明らかとなり、上述した課題をクリアした新規 MOF 膜作製技術としての応用可能性が示された。

最後に、第 7 章で本研究を総括する。

1.3 参考文献

1. J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.* **2010**, 269, 219
2. S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, T. Mori, *Adsorption* **1999**, 5, 57
3. S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, 48, 4042
4. J. Lu, M. Liong, J. I. Zink, F. Tamanoi, *Small* **2007**, 3, 1341
5. A. C. Dillon, K. M. Jones, T. A. Bekkedahl, C. H. Kiang, D. S. Bethune, M. J Heben, *Nature* **1997**, 386, 377
6. T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin, *Nature* **1999**, 402, 867
7. E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat, *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 280, 309
8. C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1997**, 47, 249
9. S. Kitagawa, R. Kitamura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 2334
10. O. M. Yaghi, M. O’Keeffe, N. W. Ockwing, H. K. Chae, M. Eddaoudi, J. Kim, *Nature* **2003**, 423, 705
11. G. Férey, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 191
12. M. kondo, T. Yoshitomi, K. Seki, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1725
13. M. Jacoby, *Chem. Eng. News* **2008**, 86, 13
14. R. Matsuda, R. Kitamura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosudov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita, *Nature* **2005**, 436, 238

15. R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, T. C. Kobayashi, K. Kindo, Y. Mita, A. Matsuo, M. Kobayashi, H.-C. Chang, T. C. Ozawa, M. Suzuki, M. Sakata, M. Takata, *Science* **2002**, 298, 2358
16. A. Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W.-C. Xu. H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano Lett.* **2006**, 6, 2581
17. V. N. Panchenko, M. M. Matrosova, J. Jeon, J. W. Jun, M. N. Timofeeva, S. H. Jhung, *J. Catal.* **2014**, 316, 251
18. M. A. Gotthardt, A Beilmann, R. Schoch, J. Engelke, W. Kleist, *RSC Adv.* **2013**, 3, 10676
19. A. Dhakshinamoorthy, M. Alvaro, H. Garcia, *ACS. Catal.* **2011**, 1, 836
20. Y. C. Sun, X. S. Liu, D. D. Liang, Z. K. Shao, H. Y. Ren, M. Z. Su, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1883
21. L. Chen, S. Rangan, J. Li, H. Jiang, Y. Li, *Green Chem.* **2014**, 16, 3978
22. K. M. Choi, K. Na, G. A. Somorjai, O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 7810
23. W. Zhang, G. Lu, C. Cui, Y. Liu, S. Li, W. Yan, C. Xing, Y. R. Chi, Y. Yang, F. Huo, *Adv. Matter.* **2014**, 26, 4056
24. L. Chen, Y. Peng, H. Wang, Z.i Gu, C. Duan, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 8651
25. M. kondo, T. Yoshitomi, H. Matsuzaka, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 357
26. M. kondo, T. Okubo, A. Asami, S. Noro, T. Yoshitomi, S. Kitagawa, T. Ishii, H. Matsuzaka, K. Seki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 140
27. S. Horike, D. Tanaka, K. Nakagawa, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2007**, 3395
28. J. Klinowski, F. A. A. Paz, P. Silva, J. Rocha, *Dalton Trans.* **2011**, 40, 321
29. J. P. Beldon, L. Fabian, S. R. Stein, A. Thirumurugan, K. A. Cheetham, T. Frišćić, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9640
30. C. Volkringer, S. M. Cohen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4644
31. T. Gadzikwa, O. K. Farha, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, J. T. Hupp, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 13613
32. L. Ma, C. D. Wu, M. M. Wanderley, W. Lin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8244
33. D. Esken, S. Turner, O. I. Lebedev, G. V. Tendeloo, R. A. Fischer, *Chem. Mater.* **2010**, 22, 6393
34. K. Sugikawa, S. Nagata, Y. Furukawa, K. Kokado, K. Sada, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2565

35. G. Li, H. Kobayashi, J. M. Taylor, R. Ikeda, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata, T. Yamamoto, S. Toh, S. Matsumura, H. Kitagawa, *Nature Materials* **2014**, 13, 802
36. Z. Kang, M. Xue, L. Fan, J. Ding, L. Guo, L. Gao, S. Qiu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10569
37. L. Ye, J. Liu, Y. Gao, C. Gong, M. Addicoat, T. Heine, C. Wöll, L. Sun, *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 15326
38. S.-M. Chen, M. Liu, Z.-G. Gu, W.-Q. Fu, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 27332
39. F. Ke, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, X. Jiang, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9497
40. A.-L. Li, F. Ke, L.-G. Qiu, X. Jiang, Y.-M. Wang, X.-Y. Tian, *CrystEngComm* **2013**, 15, 3554
41. J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jin, N. Xu, *Langmuir* **2011**, 27, 4309
42. M. Meilikhov, S. Furukawa, K. Hirai, R. A. Fischer, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 341
43. B. Liu, M. Tu, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3402
44. K. Khaletskaia, J. Reboul, M. Meilikhov, M. Nakahama, S. Diring, M. Tsujimoto, S. Isoda, F. Kim, K. Kamei, R. A. Fischer, S. Kitagawa, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10998
45. H. T. Kwon, H.-K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10763

第 2 章 金属ナノ粒子表面上での MOF 合成

2.1 はじめに

MOF はこれまでに多様な機能を示すことが報告されており、現在、その基本的な科学（合成、構造、性質）から応用への展開が精力的に行われている^[1,2]。従来は様々な応用に対して、有機配位子に置換基を導入することで細孔表面を機能化した MOF 結晶がよく用いられてきたが^[3-5]、近年では他種材料と複合化することにより多機能を有した材料を合成する試みが盛んに行われている^[6-8]。そのなかでも、特に活発に行われている研究のひとつに「金属ナノ粒子表面上での MOF 合成」が挙げられる。金属ナノ粒子は、量子サイズ効果によりバルクとは異なる特異な物理的・化学的性質を示すことが知られており、触媒科学、エネルギー・環境技術、医療等のナノテクノロジーに関わる分野で幅広く研究・実用化がなされている^[9-12]。この金属ナノ粒子と MOF から構築された複合体は、ナノ粒子の性質と MOF の多孔性機能を兼備した材料であり、分子選択性を有した新たな触媒、センシング、貯蔵システム等を展開することが可能であることから多岐に亘る分野で注目を集めている^[13-16]。この金属ナノ粒子@MOF 複合体を合成する際、如何に効果的に MOF の核生成および結晶成長を粒子表面上で誘発させるかが非常に重要であり、この課題に対して Layer-by-Layer (LbL) 成長法による複合体合成を中心に盛んに研究が行われている。LbL 成長法は、金属ナノ粒子を MOF 前駆体溶液（金属イオン溶液および有機配位子溶液）に交互に分散させて、ナノ粒子表面上で一層ずつ MOF を積層させるというシンプルなアプローチであり、反応回数によって容易に MOF の厚みを制御することができるという特徴をもつ^[17,18]。しかしながら、十分な厚みをもつ MOF の合成に多くの反応回数および時間を要するといった問題点がある。LbL 成長法以外にも、金属ナノ粒子表面上を金属酸化物で被覆し、その金属酸化物を金属イオン源として利用することによりナノ粒子表面上で MOF を合成する手法が報告されている^[19]。この手法では短時間での MOF 合成が可能であるが、金属酸化物からの金属イオンの溶出速度を制御することができず、ナノ粒子表面上で選択的に MOF を成長させることが困難である。

これらの課題に対して本研究では、金属ナノ粒子と反応溶液の固液界面に着目し、2つの異なる相から MOF 前駆体を供給することにより、反応成長サイトをナノ粒子/反応溶液の固液界面に限定した新規合成手法を提案する。本章では、高分子修飾 Ag

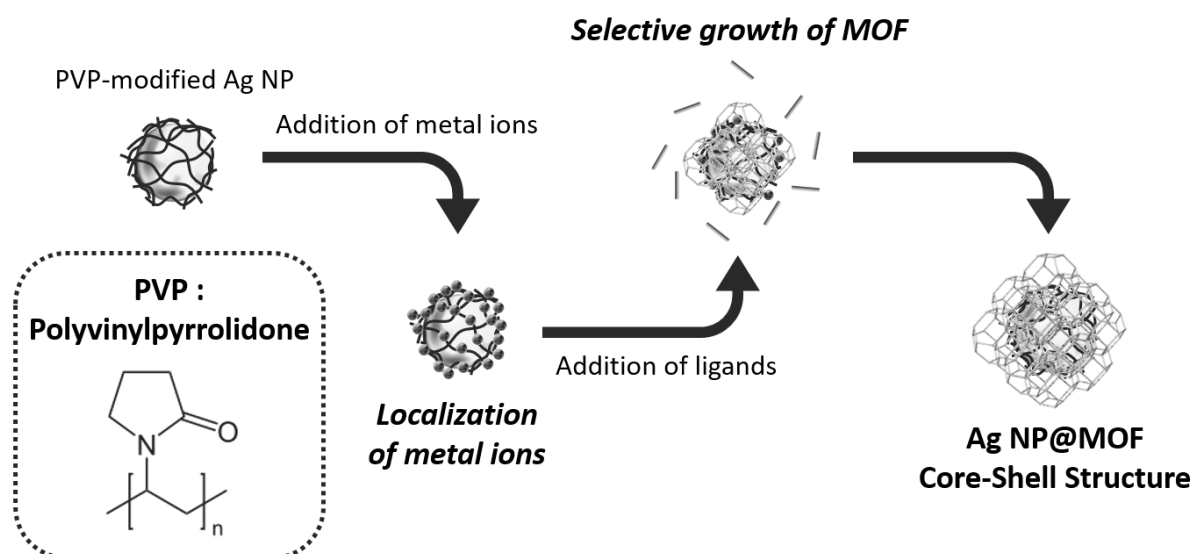


Figure 2.1. Schematic illustration of the proposed approach for the construction of Ag NP@MOF core-shell structures using metal ions-localized NPs.

ナノ粒子表面上での選択的 MOF 形成を試み（図 2.1）、さらにその反応経時変化を観察することにより、ナノ粒子表面上での MOF の形成メカニズムについて評価した。また、作製した複合体が実際に金属ナノ粒子と MOF の性質を兼備した材料であることを確認するため、本複合体の触媒能を評価することで機能性複合材料としての有用性について検討した。

2.2 実験方法

2.2.1 PVP 修飾 Ag ナノ粒子の合成

ポリビニルピロリドン（PVP）修飾 Ag ナノ粒子は既報の手法を利用して合成した^[20]。DMF 溶液 40 mL に 10 wt% PVP（分子量 40000）水溶液（5.0 mL）を加え、次いで 80 °C で加熱しながら 0.125 M 硝酸銀水溶液（5.0 mL）をゆっくり滴下し、3 時間加熱することにより PVP 修飾 Ag ナノ粒子を合成した。合成後は、遠心分離（15000 rpm, 1 時間）および DMF 洗浄を 3 回行うことにより試料の精製を行った。得られた PVP 修飾 Ag ナノ粒子は、フーリエ変換赤外分光スペクトル測定装置（日本分光製 FT-IR670、以下 FT-IR）、透過型電子顕微鏡（日本電子製 JEM1400、以下 TEM）、X 線

回折装置（リガク社製 UltimaIV、以下 XRD）、ならびに紫外・可視分光光度計（日本分光製 V-550、以下 UV-vis）により評価した。

2.2.2 Ag ナノ粒子@MOF コア・シェル構造体の作製

MOF には亜鉛イオンと 2-メチルイミダゾール（MeIM）から構築される ZIF-8 ($[\text{Zn}(\text{MeIM})_2]_n$) をターゲットとした。まず、190 μM Ag ナノ粒子分散 DMF 溶液 1.0 mL に 3.6 mM 硝酸亜鉛 DMF 溶液（2.0 mL）を加え、室温下で 30 分間攪拌することにより、Ag ナノ粒子表面を修飾している PVP 分子に MOF 前駆体となる亜鉛イオンを捕捉させた。この亜鉛イオン局在化処理の後、17 mM MeIM DMF 溶液（2.0 mL）を加え、マイクロウェーブ照射により 200 °C で 1.5 時間加熱することにより ZIF-8 の合成を行った。得られた試料は、TEM, XRD, UV-vis, ならびに窒素吸着測定（スペクトリス株式会社製 NOVA4200e）により評価した。

2.2.3 Ag ナノ粒子@MOF 複合体の触媒能評価

上記プロセスにて作製した Ag ナノ粒子@ZIF-8 複合体を触媒として用いて、4-ニトロフェノールの還元反応を行った。まず、窒素雰囲気下で 0.1 M 水素化ホウ素ナトリウム/0.1 mM 4-ニトロフェノール混合水溶液（30 mL）を調製した。次いで、この反応溶液に Ag ナノ粒子@ZIF-8 複合体分散水溶液 150 μL （Ag 含有量 1.8×10^{-12} mol）を攪拌しながら加えた。反応基質（4-ニトロフェノール）および生成物（4-ニトロナフトール）ともに可視紫外領域に吸収ピークを示すことから、UV-vis 測定にて反応溶液を 2 分毎にモニタリングすることにより反応の進行具合を評価した。また、作製した Ag ナノ粒子@ZIF-8 複合体の分子ふるい効果の評価するため、同様のプロセスにて 4-ニトロ-1-ナフトールの還元反応も行った。さらに対照実験として、MOF で被覆していない PVP 修飾 Ag ナノ粒子単体（Ag 含有量 1.8×10^{-12} mol）を触媒として用いて、4-ニトロフェノールならびに 4-ニトロ-1-ナフトールの還元反応を行い、UV-vis 測定によりその触媒活性を評価した。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 PVP 修飾 Ag ナノ粒子の構造および物性評価

TEM 観察結果より、得られたナノ粒子は均一に分散しており、その平均粒子径は 23.7 ± 3.3 nm であることが明らかとなった (図 2.2a)。また XRD 測定より、 $2\theta = 38^\circ$ に Ag ナノ粒子の(111)面に由来するピークが観測されたことから、結晶性の Ag ナノ粒子が形成されていることが確認できた (図 2.2b)。さらに、FT-IR 分析結果を図 2.3a に示す。合成試料のスペクトルにて、 2900 cm^{-1} 付近に C-H の伸縮振動と 1660 cm^{-1} 付近に環状アミドの C=O 伸縮振動に由来するピークが確認でき、加えて 1400 cm^{-1} 付近にピロリジニル基の吸収ピークも観測されたことから、Ag ナノ粒子表面は PVP 分子にて修飾されていると考えられる。最後に、PVP 修飾 Ag ナノ粒子の光学特性を UV-vis 測定にて評価したところ、 420 nm 付近の波長領域にて Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴に由来する吸収ピークが確認できた (図 2.3b)。

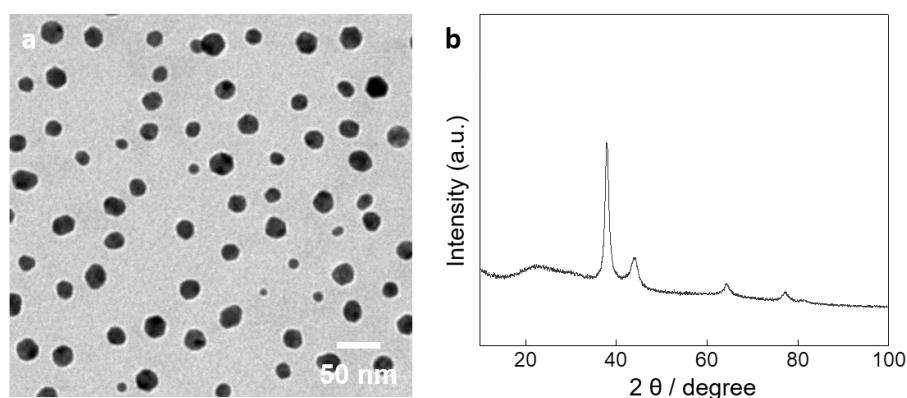


Figure 2.2. (a) TEM image and (b) XRD pattern of PVP-modified Ag NPs

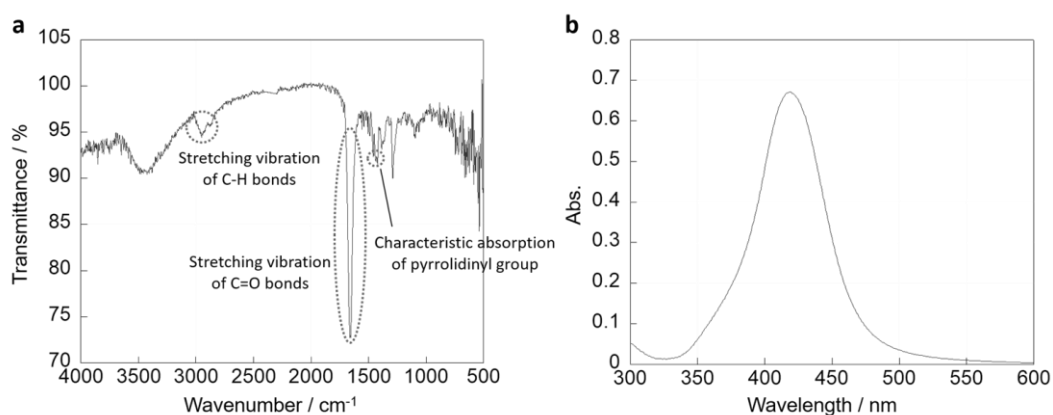


Figure 2.3. (a) FT-IR spectrum and (b) UV-vis spectrum of PVP-modified Ag NPs

2.3.2 Ag ナノ粒子@MOF 複合体の構造および物性評価

合成試料の TEM 観察結果を図 2.4a に示す。Ag ナノ粒子表面上に厚み約 6.3 nm のシェルが被覆されていることが分かり、コア・シェル構造体の形成が確認できた。また XRD 測定より、得られた試料は Ag ナノ粒子由来のピークに加え、ZIF-8 に相当する回折ピークを示したことから、形成されたコア・シェル構造体は Ag ナノ粒子ならびに ZIF-8 から構築されていることが明らかとなった (図 2.4b)。

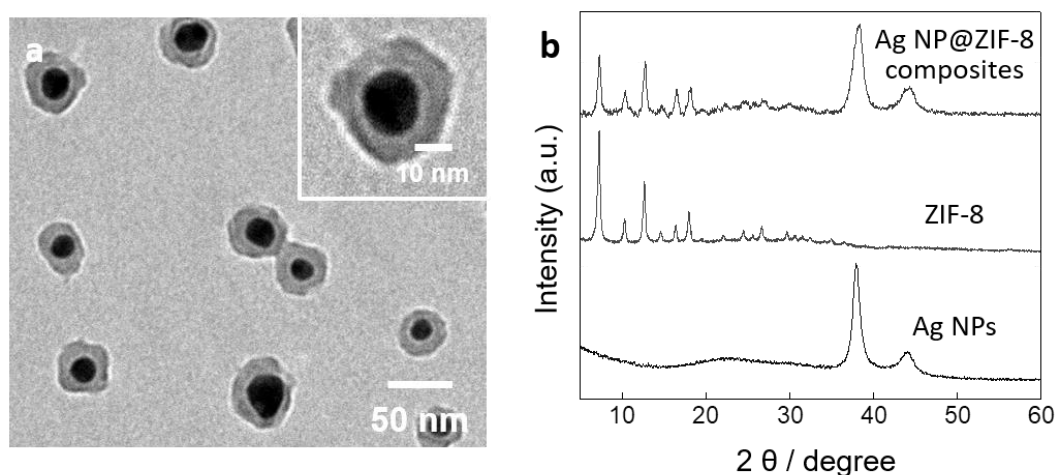


Figure 2.4. (a) TEM image of the obtained Ag NP@ZIF-8 composites and (b) XRD patterns of resulting PVP-modified Ag NPs, ZIF-8, and Ag NP@ZIF-8 composites.

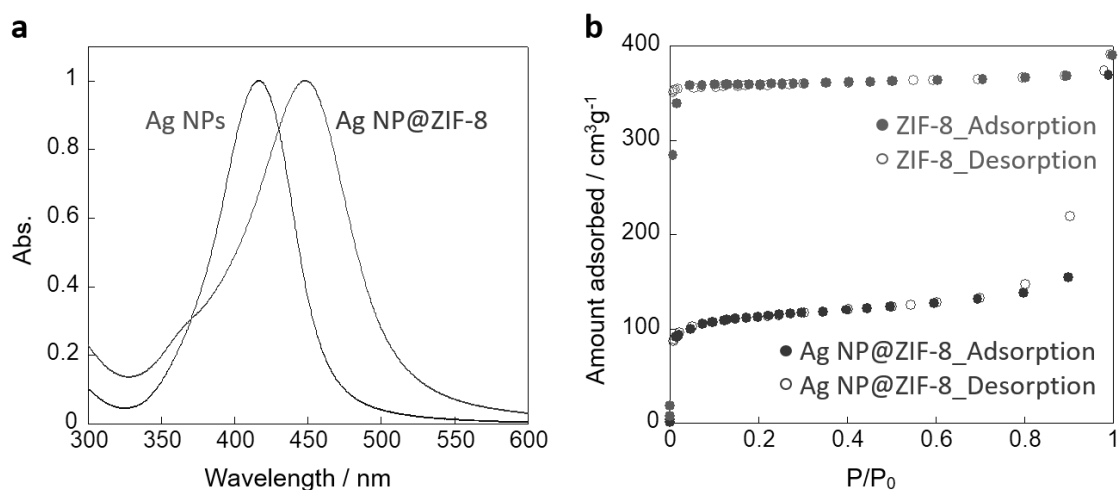


Figure 2.5. (a) UV-vis spectrum of resulting PVP-modified Ag NPs and Ag NP@ZIF-8 composites and (b) N₂ adsorption/desorption isotherm at 77 K of resulting ZIF-8 and Ag NP@ZIF-8 composites.

続いて、得られた複合体が Ag ナノ粒子および ZIF-8 の両性質を兼備した材料であるかどうかを明らかにするため、UV-vis 測定にて Ag ナノ粒子の光学特性ならびに窒素吸着測定にて ZIF-8 のガス吸着特性を評価した。まず UV-vis 測定結果を図 2.5a に示す。得られた複合体は 450 nm 付近の波長領域に Ag ナノ粒子の表面プラズモン共鳴由来の吸収ピークを示すことが確認でき、Ag ナノ粒子の光学特性は ZIF-8 形成後も維持されていることが明らかとなった。この観測された吸収波長は、ZIF-8 被覆前の Ag ナノ粒子が示すプラズモン共鳴吸収波長 (420 nm) と比較してレッドシフトしているが、これは Ag ナノ粒子表面を ZIF-8 で被覆することにより粒子表面の誘電率が大きく変化したことに起因していると考えられる。続いて、窒素吸着測定にて本複合体のガス吸着特性を評価したところ、ZIF-8 単体と同じガス吸着挙動を示すことが確認でき (図 2.5b)、金属ナノ粒子の光学特性に加えて MOF の細孔特性を兼ね備えていることが明らかとなった。

2.3.3 Ag ナノ粒子表面上での MOF 形成メカニズム

Ag ナノ粒子表面上での選択的 MOF 形成を志向した本アプローチの特徴は、ナノ粒子表面を高分子で修飾することにより、MOF 前駆体である金属イオンを化学的に粒子表面上にトラップすることのできるシステムを設計した点である。それにより、金

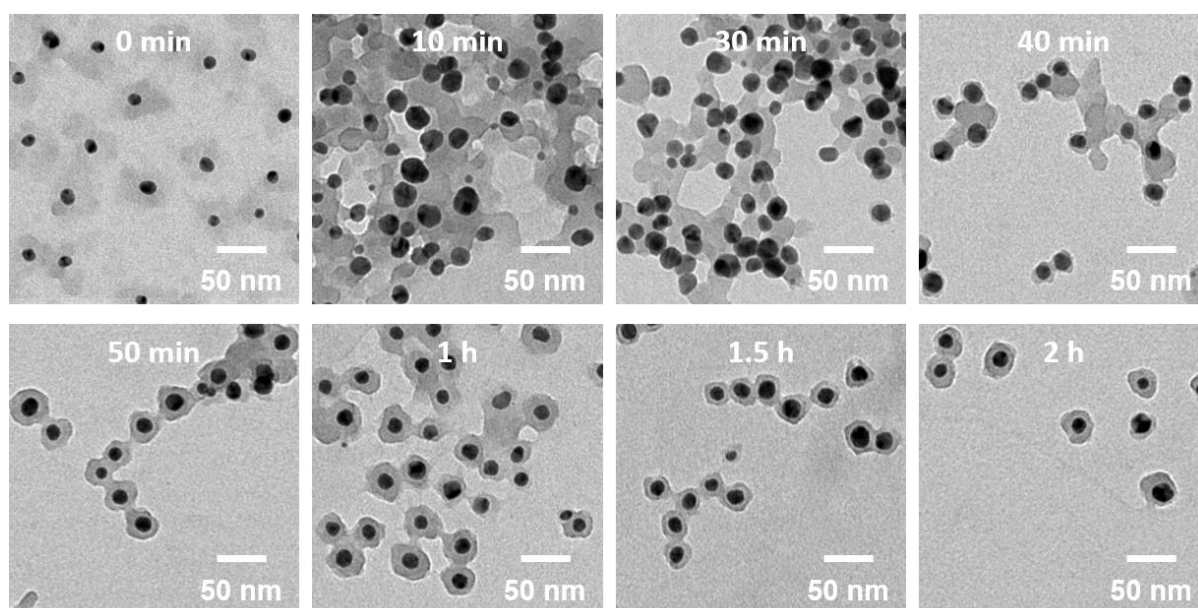


Figure 2.6. Time course analysis of the reaction for the formation of Ag NP@ZIF-8 composites; TEM images of the samples obtained after different reaction time.

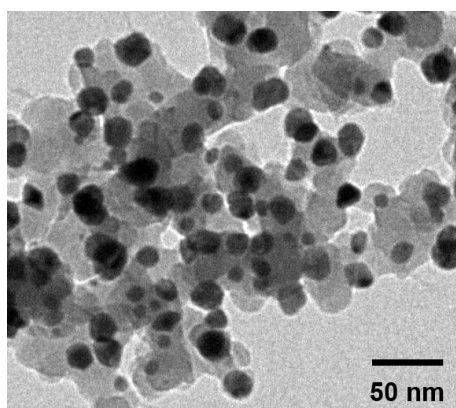


Figure 2.7. TEM image of the Ag NP@ZIF-8 aggregations prepared by one-pot process.

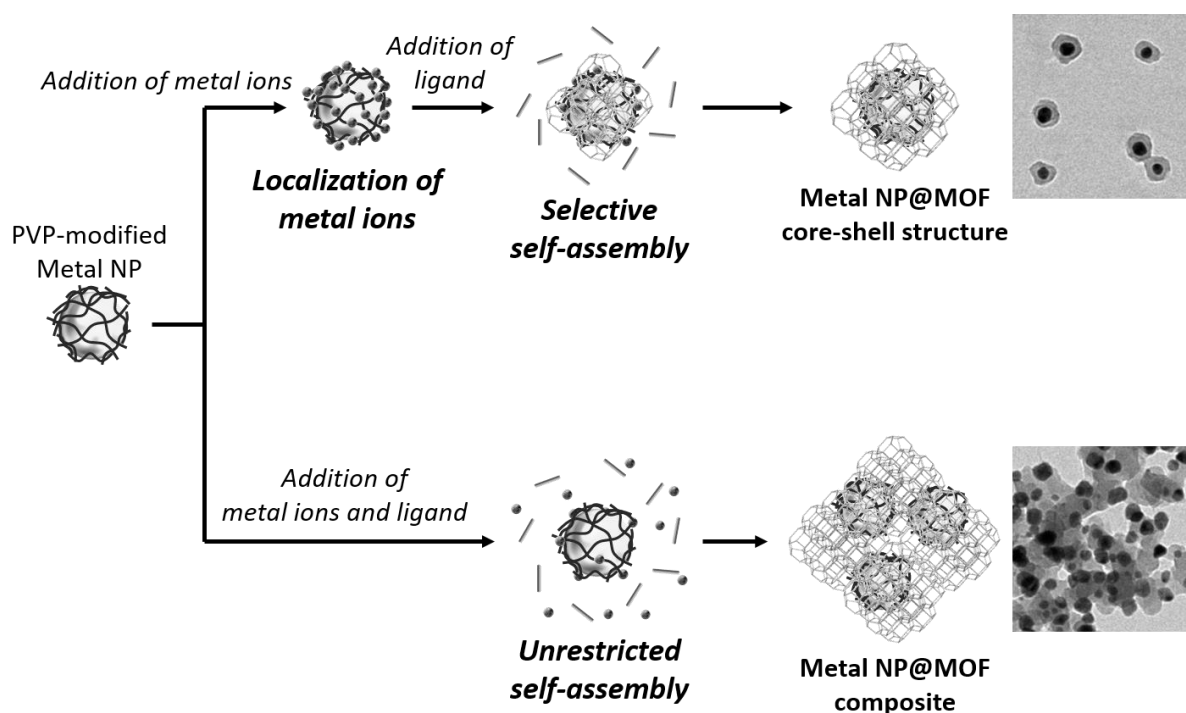


Figure 2.8. Schematic illustration of the proposed approach (upper mechanism) for the construction of Ag NP@MOF core-shell structures. Selective self-assembly is induced by the localization of metal ions on the metal NP surfaces.

属イオンをあらかじめナノ粒子表面上に局在化させることが可能となり、続いて有機配位子と反応させることで MOF の核形成ならびに結晶成長が粒子表面上に限定され、結果、均一性の高い金属ナノ粒子@MOF コア・シェル構造体が形成されることが考えられる。そのため、本合成プロセスではまず始めに PVP 修飾 Ag ナノ粒子/硝酸亜鉛混合溶液を調製し、30 分間攪拌することにより PVP 分子への亜鉛イオンの局在化を図った。その混合溶液を遠心分離することにより Ag ナノ粒子を採取して、ICP 測定にて

ナノ粒子表面に吸着した亜鉛イオンを定量したところ、仕込み量の約 90 %の亜鉛イオンが PVP 分子に捕捉されていることが明らかとなった。続いて、有機配位子を加えることにより粒子表面上での ZIF-8 形成を行い、その反応の経時変化を TEM 観察にて評価した (図 2.6)。反応の初期段階 (10-30 分) では、Ag ナノ粒子と ZIF-8 からなる凝集体が観察された。これは系内に未反応の MeIM が大量に残っており、その未反応物が反応溶液の冷却時に無秩序な凝集体形成をもたらしたと考えられる。反応時間が 40 分のときは、ナノ粒子表面上にて ZIF-8 が形成されつつあるが、まだ多くの凝集体が観察された。一方、50 分反応させた際にはコア・シェル構造体の形成が確認され、以降、反応時間の増大に伴い ZIF-8 のシェル厚が徐々に増大していることが明らかとなった。加えて、ZIF-8 単体での結晶形成は全く生じていないことから、ZIF-8 前駆体は Ag ナノ粒子表面上で選択的に消費されていると考えられる。一方、亜鉛イオンの局在化処理を施さず、Ag ナノ粒子分散溶液に ZIF-8 前駆体 (硝酸亜鉛および MeIM) を同時に加えて複合体合成を行ったところ、コア・シェル構造体の形成は観察されなかった (図 2.7)。これは、ZIF-8 がナノ粒子表面上だけでなく、溶液中で無秩序に形成していることを示唆する結果である。以上の結果より、本手法では金属イオンをトラップした金属ナノ粒子を MOF 成長の足場として用いることで、選択的な MOF 成長の実現を可能とした (図 2.8)。

2.3.4 Ag ナノ粒子@MOF 複合体の触媒特性

本項では、作製した複合体を触媒として用いてニトロフェノール類縁体の還元反応を行うことにより、本複合体の触媒能を評価した結果について述べる。Ag ナノ粒子はニトロ基の還元反応に対して触媒活性を示すことが知られており^[21]、今回は 4-ニトロフェノールならびに 4-ニトロ-1-ナフトールを反応基質として用いることにより、Ag ナノ粒子@ZIF-8 コア・シェル構造体の触媒活性ならびに分子ふるい効果について評価した。まず、PVP 修飾 Ag ナノ粒子単体を触媒として用いて各基質の還元反応を行ったところ、時間の経過に伴い 4-ニトロフェノール (400nm) および 4-ニトロ-1-ナフトール (450 nm) に相当する吸収ピークは共に減少し、それに伴い 4-アミノフェノール (300 nm) と 4-アミノ-1-ナフトール (340 nm) 由来の吸収ピークの増大が観測されたことから、Ag ナノ粒子は両基質に対して触媒活性を示すことが確認できた (図 2.9)。また、反応効率を比較すると、4-ニトロ-1-ナフトールの方が速く還元されてい

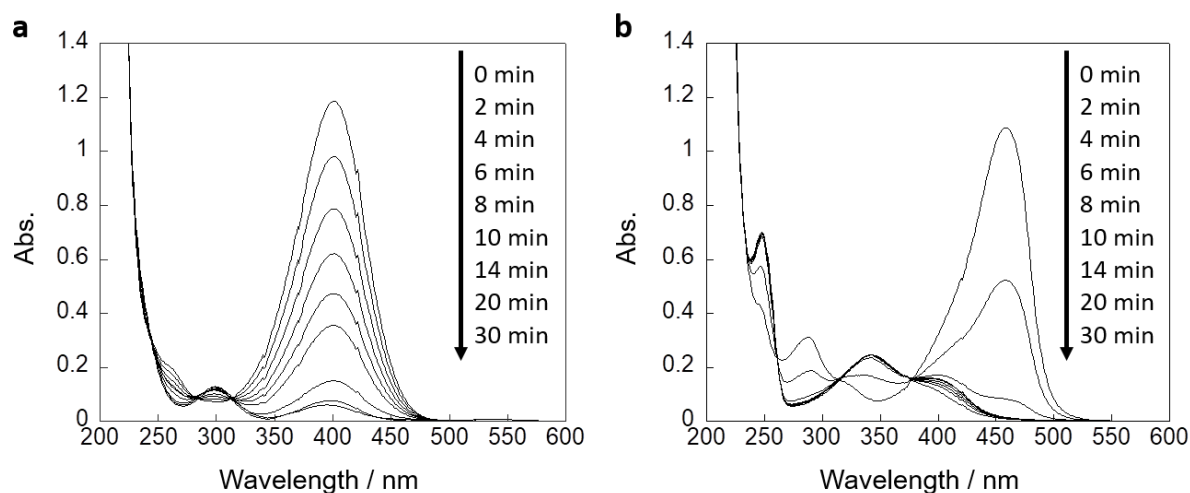


Figure 2.9. Changes in UV-vis absorption spectra during the reduction reaction of (a) 4-nitrophenol and (b) 4-nitro-1-naphthol over PVP-Ag NPs as catalyst.

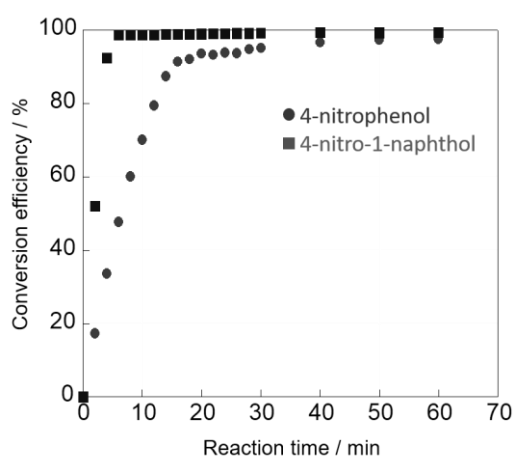


Figure 2.10. Conversion efficiency for the reduction reaction of 4-nitrophenol and 4-nitro-1-naphthol using PVP-Ag NPs as catalysts.

ることが明らかとなった (図 2.10)。これは、反応中間体であるラジカルアニオンの安定性を考慮すると、より共役系の長い 4-ニトロ-1-ナフトールの方が電子の非局在化が生じラジカルアニオンが形成されやすいため、4-ニトロフェノールよりも反応性が高いと考えられる。続いて、Ag ナノ粒子@ZIF-8 複合体を触媒として用い還元反応を行ったところ、本系も両基質に対して触媒活性を示すことが確認できた (図 2.11)。特に、4-ニトロフェノールの還元反応に対して、複合体は Ag ナノ粒子単体を用いた系とほぼ同等の反応速度を示したことから (図 2.12a)、Ag ナノ粒子の触媒活性は ZIF-8 被覆後も失活することなく維持されており、そして 4-ニトロフェノールは ZIF-8 細孔内へのアクセスが可能であることが明らかとなった。一方、4-ニトロ-1-ナフトール

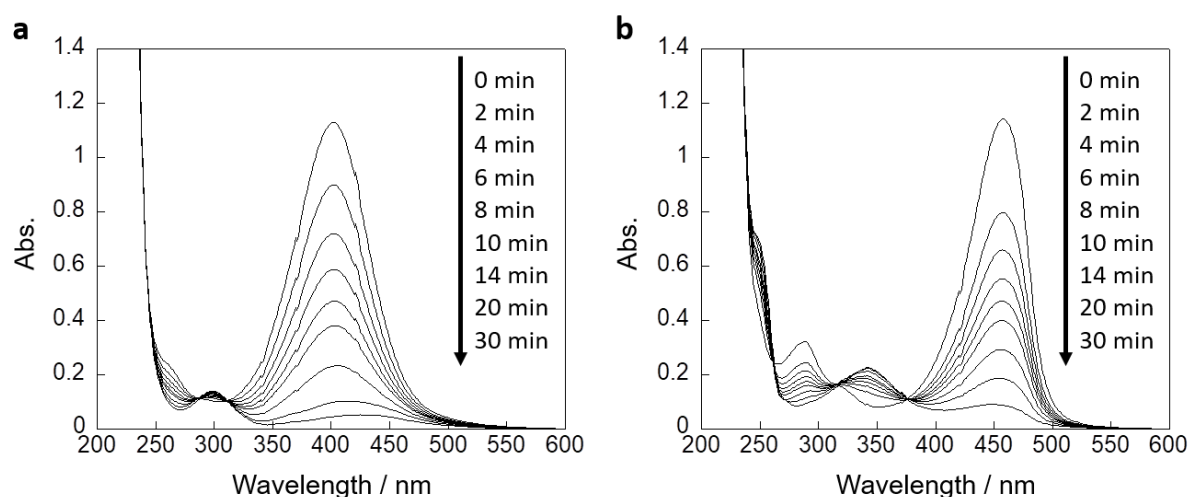


Figure 2.11. Changes in UV-vis absorption spectra during the reduction reaction of (a) 4-nitrophenol and (b) 4-nitro-1-naphthol over Ag NP@ZIF-8 composites as catalyst.

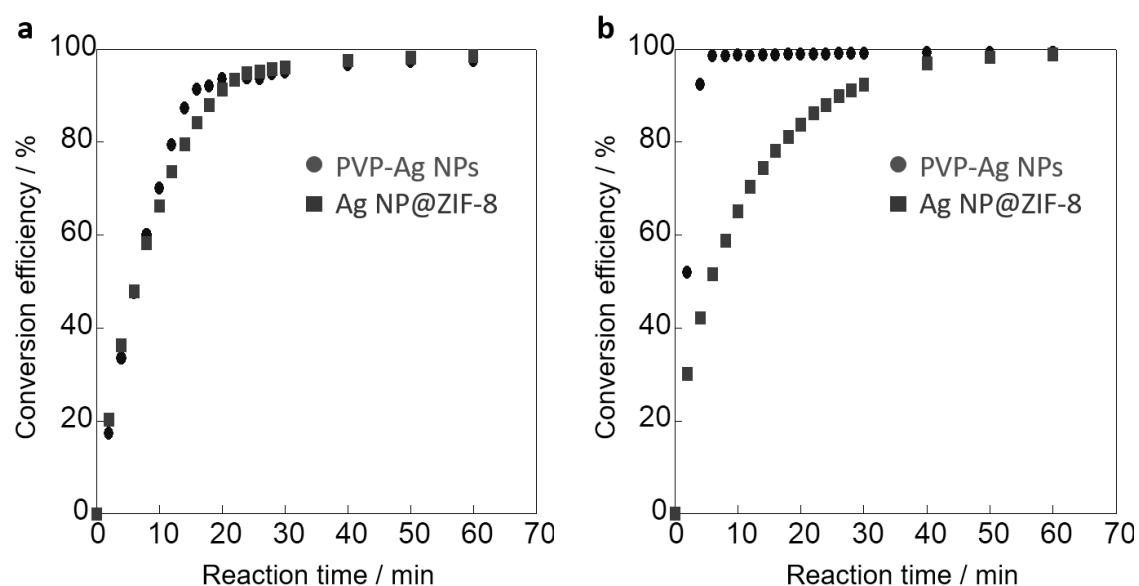


Figure 2.12. Conversion efficiency for the reduction reaction of (a) 4-nitrophenol and (b) 4-nitro-1-naphthol using PVP-Ag NPs and Ag NP@ZIF-8 composites as catalysts.

の還元反応に関して、その反応速度は Ag ナノ粒子単体を用いたときよりも大幅に低下していることが分かる (図 2.12b)。これは、分子サイズの大きい 4-ニトロ-1-ナフトールは ZIF-8 細孔内を拡散しにくく、Ag ナノ粒子表面にアクセスする速度が遅くなっていることが原因であると考えられる。以上の結果より、作製した Ag ナノ粒子 @ZIF-8 コア・シェル構造体は、Ag ナノ粒子の触媒活性ならびに MOF の分子ふるい

効果を兼ね備えていることが明らかとなった。しかしながら、4-ニトロ-1-ナフトールの分子サイズは ZIF-8 の細孔径よりも大きいため、本来なら 4-ニトロ-1-ナフトールの還元反応は起こらないはずである。これは、曲率の大きなナノ粒子表面上でフレームワークが形成していることに加え、得られた MOF のシェル厚が薄いことから、MOF 膜には欠陥が生じていることが懸念され、MOF の分子ふるい効果を最大限に発揮するには至っていないと考えられる。今後、金属ナノ粒子表面に効率的にアクセスでき、かつ高い分子選択性を示すシェル厚の最適化を行い、これらの問題点をクリアすることで有機反応の新規触媒材料として有用になると考えられる。

2.4 まとめ

高分子修飾金属ナノ粒子表面上での選択的 MOF 形成、ならびに得られた金属ナノ粒子@MOF 複合体の物性について評価し、以下の結論を得た。

- 1) 金属ナノ粒子表面を高分子である PVP 分子にて修飾することにより、MOF 前駆体である金属イオンをあらかじめナノ粒子表面上に局在化させることが可能となり、続いて有機配位子と反応させることで MOF の核形成・結晶成長がナノ粒子表面上に限定されることが明らかとなった。
- 2) PVP 修飾 Ag ナノ粒子を用いても、金属イオンの局在化処理を施さずに複合体合成を行うと凝集体が形成されたことから、MOF の自己組織化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であることが明らかとなった。
- 3) 作製した Ag ナノ粒子@ZIF-8 コア・シェル構造体は、Ag ナノ粒子の触媒特性および MOF の分子ふるい効果を兼ね備えており、分子サイズ選択性を有した触媒システムを提供することが可能である。

本研究では、あらかじめ金属イオンを局在化しておくことで MOF の反応サイトを特定位置に限定させるという極めてシンプルなアプローチにより、金属ナノ粒子表面上での選択的 MOF 形成が可能であることを明らかにした。この本提案手法は、Ag ナノ粒子のみならず他の金属・半導体・磁性ナノ粒子、ならびに様々な MOF にも適用可能であると期待でき、用途に合わせてナノ粒子@MOF 複合体の構造設計が可能であることから高機能ナノ構造体合成のためのアプローチとして非常に有用である

と考えられる。

2.5 参考文献

1. K. Liang, R. Ricco, C. M. Doherty, M. J. Styles, S. Bell, N. Kirby, S. Mudie, D. Haylock, A. J. Hill, C. J. Doonan, P. Falcaro, *Nature Communications* **2015**, 6, no.7240
2. Y. Mao, J. Li, W. Cao, Y. Ying, L. Sun, X. Peng, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 4473
3. K. K. Tanabe, Z. Wang, S. M. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 8508
4. L. Ma, J. M. Falkowski, C. Abney, W. Lin, *Nature Chemistry* **2010**, 2, 838
5. H. Sato, R. Matsuda, K. Sugimoto, M. Takata, S. Kitagawa, *Nature Materials* **2010**, 9, 661
6. T. V. Vu, H. Kosslick, A. Schulz, J. Harloff, E. Paetzold, H. Lund, U. Kragl, M. Schneider, G. Fulda, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2012**, 154, 100
7. W.-W. Zhan, Q. Kuang, J.-Z. Zhou, X.-J. Kong, Z.-X. Xie, L.-S. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 1926
8. F. Ke, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, X. Jiang, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9497
9. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 668
10. S. Saha, A. Pal, S. Kundu, S. Basu, T. Pal, *Langmuir* **2010**, 26, 2885
11. S. Wang, R. Gao, F. Zhou, M. Selke, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 487
12. K. Saha, S. S. Agasti, C. Kim, X. Li, V. M. Rotello, *Chem. Rev.* **2012**, 112, 2739
13. S. Hermes, M. K. Schröter, R. Schmid, L. Khodeir, M. Muhler, A. Tissler, R. W. Fischer, R. A Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 6237
14. H. L. Jiang, B. Liu, T. Akita, M. Haruta, H. Sakurai, Q. Xu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 11302
15. W. Zhang, G. Lu, C. Cui, Y. Liu, S. Li, W. Yan, C. Xing, Y. R. Chi, Y. Yang, F. Huo, *Adv. Mater.* **2014**, 26, 4056
16. A. Dhakshinamoorthy, H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 5262
17. F. Ke, L.-G. Qiu, Y.-P. Yuan, X. Jiang, J.-F. Zhu, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 9497
18. A.-L. Li, F. Ke, L.-G. Qiu, X. Jiang, Y.-M. Wang, X.-Y. Tian, *CrystEngComm* **2013**, 15, 3554
19. K. Khaletskaya, J. Reboul, M. Meilikhov, M. Nakahama, S. Diring, M. Tsujimoto, S. Isoda,

- F. Kim, K. Kamei, R. A. Fischer, S. Kitagawa, S. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10998
20. I. P. Santos, L. M. Liz-Marzan, *Langmuir* **1999**, 15, 948
21. A. Gangula, R. Podila, R. M, L. Karanam, C. Janardhana, A. M. Rao, *Langmuir* **2011**, 27, 15268

第3章 金属ナノ粒子@mSiO₂ナノ構造体表面上でのMOF合成

3.1 はじめに

メソポーラスシリカ (*mSiO₂*) は、メソ孔 (孔径 2 - 50 nm) をもつナノ空間物質群の代表であり、MOF のようなマイクロポーラス材料では対応できないサイズの分子を包接することができる宿主材料として注目を集めている。特に盛んに研究されている応用として、触媒担体・徐放材料・薬物輸送担体としての利用が挙げられる^[1-6]。しかしながら、*mSiO₂* は細孔径が比較的大きく物質の拡散性が高いため、担体として利用する際には分子の流出・流入を抑制し、「閉じたナノ空間」を合目的に設計することが重要となる。この課題に対して最も盛んに研究が行われているのは、有機分子やポリマー修飾による細孔入口の制御である。これは、刺激応答性のある有機材料を利用することにより、内包した機能性分子を特定条件下で放出させることが可能となるため、薬物輸送担体として利用する際には極めて有用な手法である^[7-9]。このように、分子の流出に関しては既に制御可能なシステムが確立されつつある。一方、*mSiO₂* を触媒やセンサーの担体として利用する際には、色々なアウトプットを考慮してゲスト分子に対する選択性、すなわち外部からの分子の流入を制御することが重要な課題となる。*mSiO₂* 細孔内へのゲスト分子のアクセス制御可能なシステムを確立することで、触媒・センシング等の応用が飛躍的に展開することが期待できるが、現状、外部から

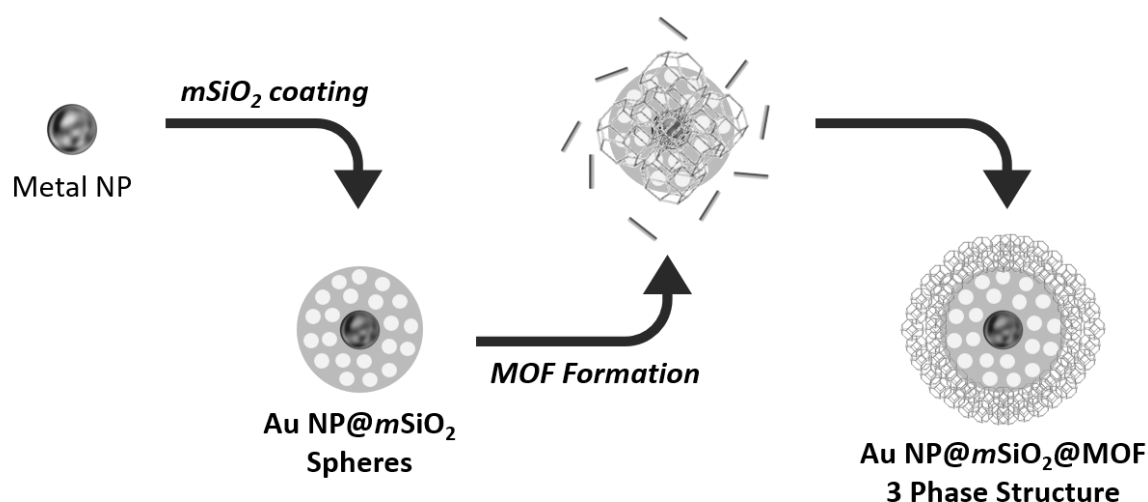


Figure 3.1. Schematic illustration of the proposed approach for the construction of Au NP@mSiO₂@MOF three-phase structure.

の分子のアクセスを制御することのできるシステムはほとんど開発されていない。

そこで本研究では、MOF 形成の支持材料として $m\text{SiO}_2$ に着目した。MOF は細孔サイズを分子レベルで制御することが可能であるため、 $m\text{SiO}_2$ 表面を MOF で被覆することにより $m\text{SiO}_2$ 細孔内へのゲスト分子のアクセスを高いレベルで制御することができると考えられる。本章では、第 2 章にて行った高分子修飾金属ナノ粒子表面上での選択的 MOF 成長プロセスを $m\text{SiO}_2$ 機能化金属ナノ粒子表面上での MOF 形成に展開することで、金属ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ @MOF 3 層構造体の作製を試みた (図 3.1)。さらに、金属ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ 構造体表面上での MOF 成長の経時変化を観察することにより、コロイド界面での 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した。また、作製した 3 層構造体を構成している各材料の機能を評価することにより、本複合体の応用性について検討した。

3.2 実験方法

3.2.1 $m\text{SiO}_2$ 機能化 Au ナノ粒子の合成

$m\text{SiO}_2$ 機能化 Au ナノ粒子は既報の手法を利用して合成した^[10,11]。まず、12.5 mM 臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (Cetyltrimethyl ammonium bromide: CTAB) 混合溶液 (水 : エタノール = 5 : 2) 70 mL を調製した。このミセル溶液を 70 °C で加熱しながら 13.4 mM 塩化金酸水溶液 (2.5 mL) を添加し、5 分後に 2.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 (100 μL) を加えて 30 分間加熱することにより CTAB 修飾 Au ナノ粒子を合成した。次いで、70 °C で加熱したまま 50 mL の蒸留水を加えて希釈した後、500 μL のオルトケイ酸テトラエチル (Tetraethyl orthosilicate: TEOS) を 5 分間隔で 50 μL ずつ添加した。添加終了後、2.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 (400 μL) を加え、70 °C で 2 時間加熱することにより Au ナノ粒子表面上での SiO_2 形成を行った。反応終了後、過剰に存在している CTAB を除去するため、遠心分離 (8000 rpm, 10 分) およびエタノール洗浄を 3 回行った。精製後、エタノール (120 mL) に再分散させ、1.0 mmol 硝酸アンモニウムを加えて 60 °C で 20 分間加熱することにより CTAB の抽出を行った。抽出後、遠心分離 (8000 rpm, 10 分) およびメタノール洗浄を 3 回行うことで $m\text{SiO}_2$ 機能化 Au ナノ粒子を精製した。得られた Au ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ は、TEM, XRD, および窒素吸着測定にて評価した。

3.2.2 Au ナノ粒子@mSiO₂@MOF 3 層構造体の作製

MOF には亜鉛イオンと MeIM から形成される ZIF-8 をターゲットとした。上記のプロセスにて合成した Au ナノ粒子@mSiO₂ メタノール溶液 (Au 含有量 6.4×10^{-13} mol, 1.25 mL) に、12.5 mM 硝酸亜鉛/25.0 mM MeIM 混合メタノール溶液 (50 mL) を加えて 10 秒間攪拌した後、室温下で 12 時間静置させることにより ZIF-8 の合成を行った。合成した試料は、遠心分離 (4000 rpm, 5 分) およびメタノール洗浄を 3 回繰り返すことで精製した。得られた Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 複合体は、TEM, SEM, XRD, および窒素吸着測定により評価した。

3.2.3 色素内包 Au ナノ粒子@mSiO₂@MOF 3 層構造体の作製

10 mM ローダミン B (RB) /Au ナノ粒子@mSiO₂ 混合メタノール溶液 (1.25 mL) を調製し、室温下で 1 時間静置させた。次いで、その混合溶液に 12.5 mM 硝酸亜鉛/25.0 mM MeIM 混合メタノール溶液 (50 mL) を加えて 10 秒間攪拌した後、室温下で 12 時間静置させることで ZIF-8 の合成を行った。反応終了後、過剰に存在している RB を除去するため、遠心分離 (8000 rpm, 10 分) およびエタノール洗浄を数回行った。また、同様のプロセスにてフルオレセイン内包 Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 複合体の作製も行った。それぞれ作製した色素内包 Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 複合体は、TEM および分光蛍光光度計 (日本分光製 FP-6500 型) により評価した。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 mSiO₂ 機能化 Au ナノ粒子の構造および物性評価

合成試料の TEM 観察結果を図 3.2a に示す。直径 19.2 nm の Au ナノ粒子表面上に厚み約 43.6 nm の mSiO₂ が被覆されていることが分かり、分散性・均一性に優れた Au ナノ粒子@mSiO₂ コア・シェル構造体の形成が確認できた。また XRD 測定より、Au ナノ粒子の(111) 面に由来するピークに加えて、 $2\theta=23^\circ$ 付近に mSiO₂ のアモルファス骨格に由来するピークが観測された (図 3.2b)。さらに IR 測定を行ったところ、1100 cm⁻¹ 付近に Si-O の伸縮振動由来のピークが確認でき、一方で CTAB に相当する吸収ピークは観測されなかった (図 3.3a)。すなわち、得られた SiO₂ 構造体から有機鋳型 (CTAB) は除去されており、メソポーラス構造体が形成されていることが示された。

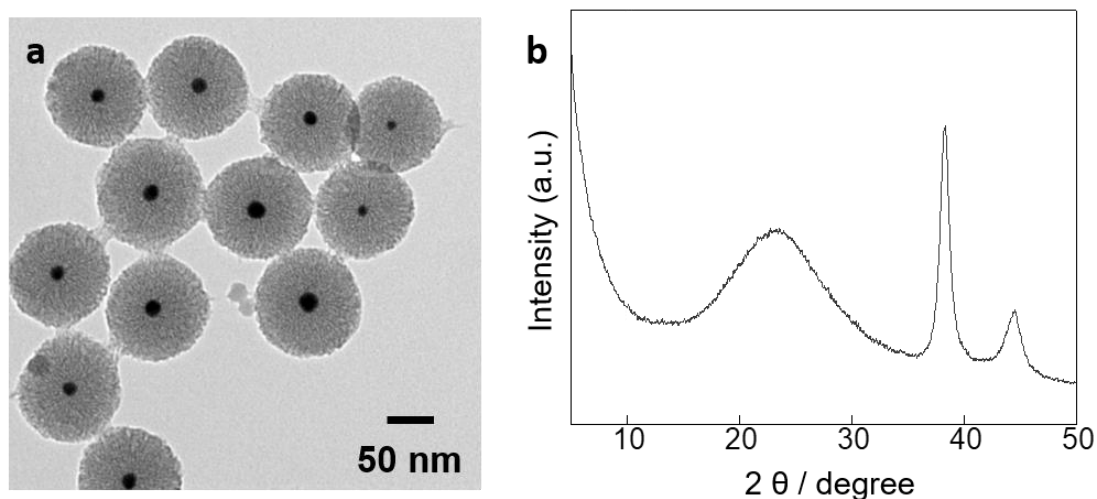


Figure 3.2. (a) TEM image and (b) XRD pattern of Au NP@mSiO₂ sphere.

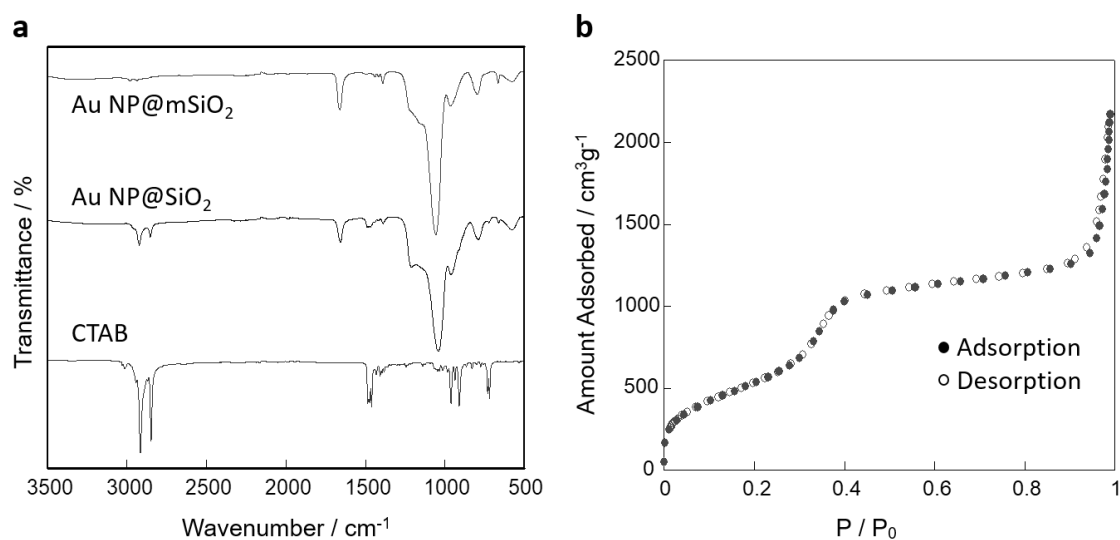


Figure 3.3. (a) FT-IR spectra and (b) N₂ adsorption/desorption isotherm at 77 K of resulting Au NP@mSiO₂ sphere.

実際、窒素吸着測定にて Au ナノ粒子@mSiO₂ 構造体のガス吸着特性を評価したところ、メソ孔特有の IV 型吸着等温線を示すことが確認できた (図 3.3b)。

3.3.2 Au ナノ粒子@mSiO₂@MOF 3 層構造体の構造および物性評価

TEM および SEM 観察結果より、Au ナノ粒子@mSiO₂ 構造体は多結晶性 MOF によって均一に被覆されており、系統的に制御された 3 層構造体が構築されていることが

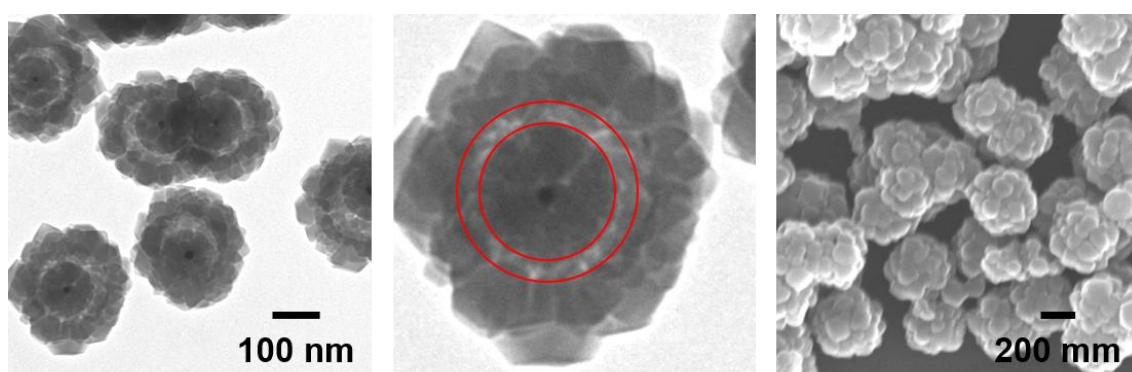


Figure 3.4. TEM and SEM images of obtained Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures. Red circle shows cavity generated between *m*SiO₂ and ZIF-8 phase.

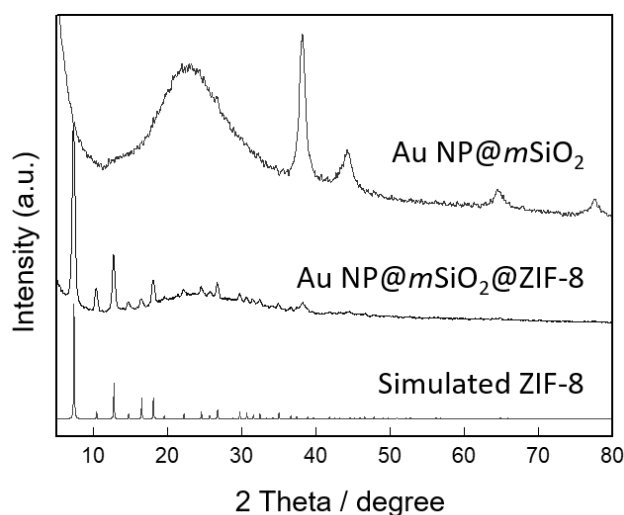


Figure 3.5. XRD patterns of obtained Au NP@mSiO₂, Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures, and simulated ZIF-8.

確認できた (図 3.4)。さらに、XRD 測定より ZIF-8 由来の回折パターンが確認でき、形成された 3 層構造体は Au ナノ粒子・*m*SiO₂ 構造体・ZIF-8 から構築されていることが明らかとなった (図 3.5)。その合成試料の XRD パターンにおいて、Au ナノ粒子に相当するピーク強度は著しく弱いことが確認された。これは、複合体内における Au ナノ粒子の含有量が小さいことが原因であると考えられる。実際、ICP 測定にて複合体内を占める Au ナノ粒子の割合を算出したところ、その重量比はわずか 1.2 wt% と非常に小さいことが明らかとなった。また本実験系では、*m*SiO₂ 細孔内で MOF の錯形成が起こることを懸念したため、第 2 章にて紹介した PVP 修飾 Ag ナノ粒子@ZIF-8 コア・シェル構造体の合成プロセスとは異なり、金属イオンの局在化処理を施さなかった。すなわち、one-pot 合成にて複合体の作製を行ったが、系内に存在する Au ナ

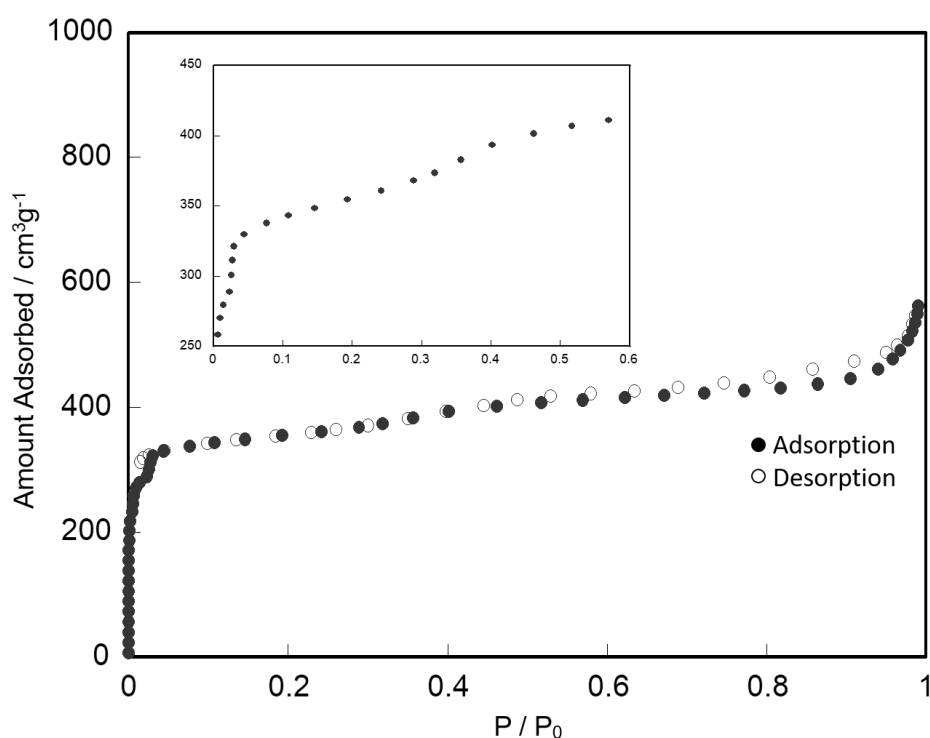


Figure 3.6. N₂ adsorption/desorption isotherm for Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures at 77 K. Inset shows hysteresis loop generated from the mesopores.

ノ粒子@mSiO₂ 構造体は全て ZIF-8 にて被覆されていることが確認できた。これは、mSiO₂ 表面のシラノール基と金属イオン間の高い親和性が、mSiO₂ 表面上での ZIF-8 の核形成および結晶成長を誘発したと考えられる。一方、金属イオンの局在化処理を行っていないため、溶液中での ZIF-8 単体の結晶形成も確認されたが、3 層構造体と ZIF-8 単体では重量が大きく異なるため、得られた試料を遠心分離にて精製することにより容易に 3 層構造体のみを単離することが可能であった。

最後に、試料の細孔特性を評価するために窒素吸着測定を行った。得られた吸着/脱着等温線は主にタイプ I 型の挙動、すなわち ZIF-8 由来の吸着/脱着挙動を示したが、相対圧が 0.2-0.6 の範囲でわずかに mSiO₂ 由来の吸着/脱着プロファイル (IV 型) を示していることが確認できた (図 3.6)。ICP 測定、TEM 観察、ならびに ZIF-8 と mSiO₂ の密度より、得られた 3 層構造体の各構成材料の重量分率を算出したところ、ZIF-8 が約 97 wt% を占め、mSiO₂ はわずか 2 wt% であることが明らかとなった。窒素吸着測定は単位重量当たりの吸着量を評価しているため、得られた吸着/脱着プロファイルは複合体内での含有率が高い ZIF-8 由来の吸着挙動を主に示し、含有率の小さい

$m\text{SiO}_2$ にもとづいた吸着挙動の変化は非常に小さいものになったと考えられる。また、 $m\text{SiO}_2$ 由来の吸着挙動の変化が小さい原因として、複合体の合成過程で $m\text{SiO}_2$ 細孔内に ZIF-8 前駆体が充填されていることも考えられる。そのため、細孔分布測定を行うことにより、作製した複合体が MOF 由来のミクロ孔と $m\text{SiO}_2$ 由来のメソ孔を兼ね備えた材料であることを正確に評価する必要がある。

3.3.3 Au ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ 表面上での MOF 形成メカニズム

上記結果より、目的とした Au ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ @ZIF-8 3 層構造体が形成していることが確認できたが、TEM 像 (図 3.4) にて $m\text{SiO}_2$ と ZIF-8 の間に明らかにコントラストの薄い部分 (赤線で囲ってる部分) があり、空隙が生じていることが明らかとなった。そこで本項では、ZIF-8 形成の経時変化を観察することにより、 $m\text{SiO}_2$ 表面上における ZIF-8 の結晶化プロセスについて評価した。その TEM 観察結果を図 3.7 に示す。反応初期の 10 分の段階で AuNP@ $m\text{SiO}_2$ 構造体表面に丸みを帯びた結晶性の低いフレームワークが析出し、その結晶性の低い層は時間の経過と共に増大していることが明らかとなった。一方、反応 1 時間後では複合体の最外層に角張ったフレームワークが観察され、結晶性の高い ZIF-8 が形成し始めていることが分かる。そして、24 時間後には結晶性の高い ZIF-8 によって Au ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ が完全に被覆されていることが確認できた。 $m\text{SiO}_2$ と ZIF-8 間の空隙に関しては 3 時間後に形成されていることが観察でき、その空隙は結晶化プロセスの進行に伴い除去に大きくなっていることが分かった。また、時間経過に伴う結晶化の進行に関しては XRD 測定からも支持されており (図 3.8)、これらの結果は結晶性の低いフレームワークから結晶性の高いフレームワークへと相変化している過程で $m\text{SiO}_2$ と ZIF-8 の間に空隙が生じていることを示唆している。以上の結果をもとに、 $m\text{SiO}_2$ 表面上における ZIF-8 の成長メカニズムについて考察する。まず、反応初期に速度論的支配のもと結晶性の低いフレームワークが迅速に形成され、続いて反応の進行に伴い、熱力学的支配に基づいた結晶化プロセスが進行することにより結晶性の高いフレームワークが構築される。その過程で、 $m\text{SiO}_2$ 表面に析出したフレームワークの歪み、ならびにアモルファス相と結晶相の密度の違い等が起因して準安定な結晶相は一度溶解し、そして再配置することにより $m\text{SiO}_2$ と ZIF-8 の間に空隙が形成されたと考えられる (図 3.9)。

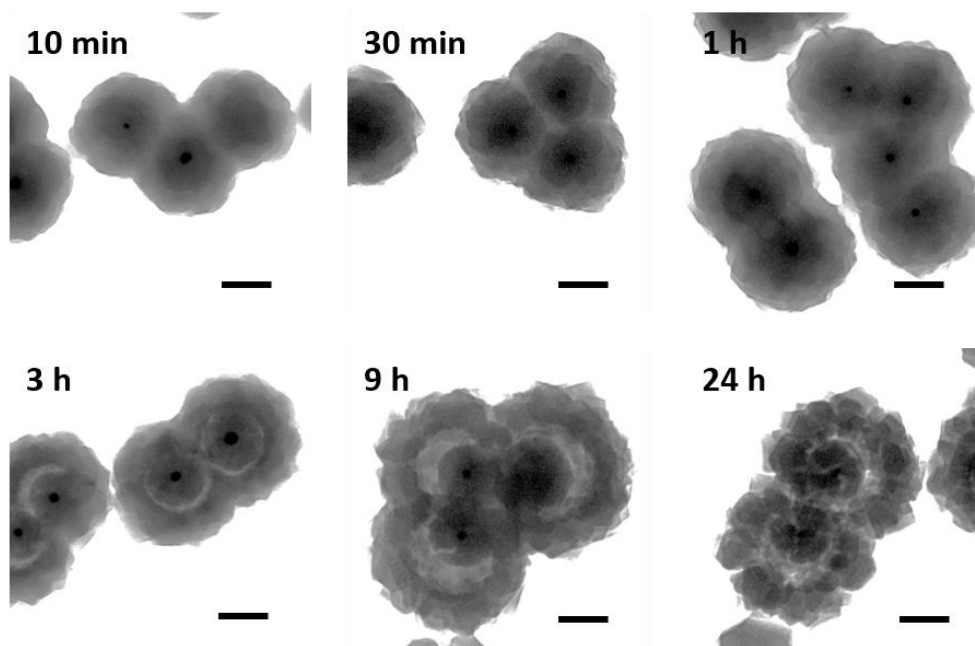


Figure 3.7. Time course analysis of the reaction for the formation of Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures. Scale bars are 100 nm.

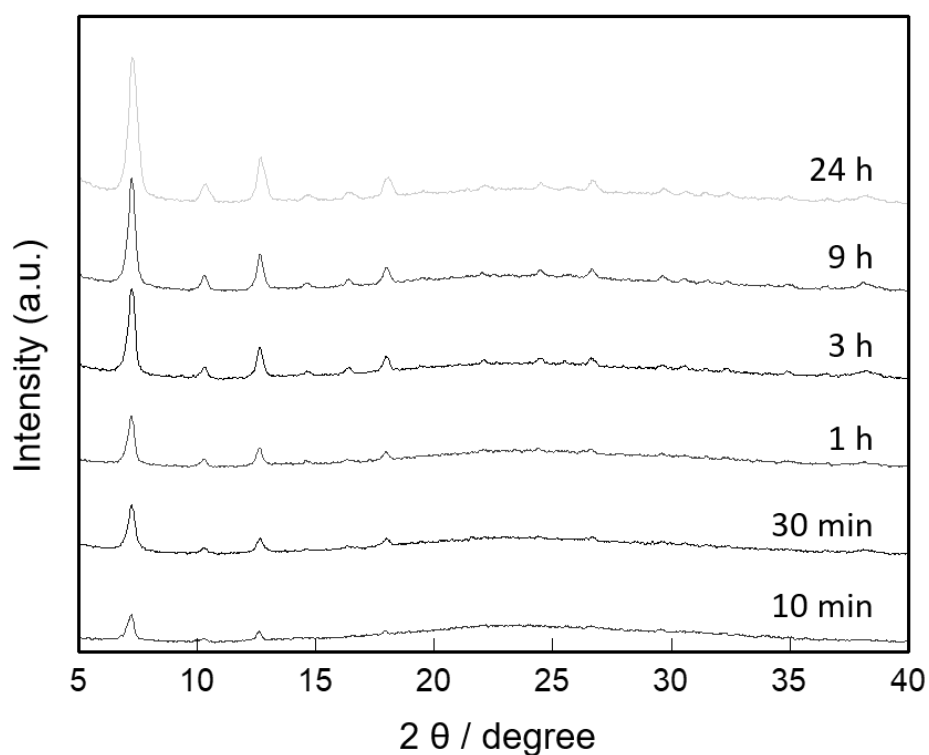


Figure 3.8. XRD patterns of Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures obtained after different reaction time.

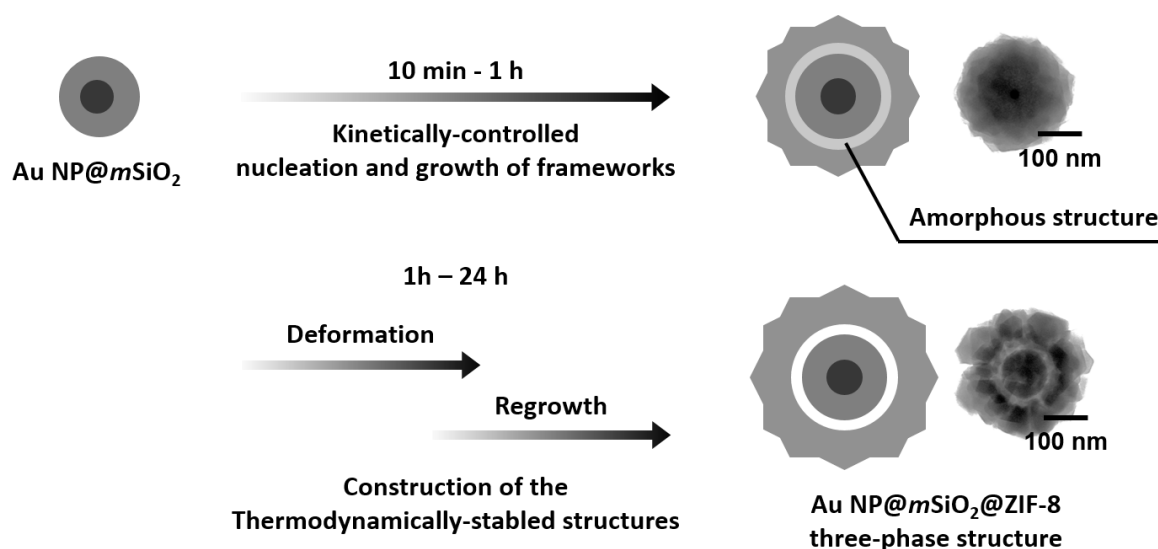


Figure 3.9. Schematic illustration of the formation process of Au NP@mSiO₂@MOF three-phase structure.

3.3.4 色素内包 Au ナノ粒子@mSiO₂@MOF 3 層構造体の物性評価

最後に、作製した 3 層構造体の中間層である *m*SiO₂ と最外層である ZIF-8 の各材料がもつ機能を明らかにすることにより、本複合体における細孔システムの有用性について評価した。本実験にて各ポーラス材料に期待した機能は、*m*SiO₂ のメソ孔を利用した機能性分子の導入と MOF のマイクロ孔を利用した分子ふるい効果である。まず、機能性分子の導入に関しては蛍光色素である RB を用いて、RB 内包複合体の合成を行った。得られた試料の TEM 観察結果より、RB を内包した Au ナノ粒子@mSiO₂ 構造体表面上でも ZIF-8 の形成が確認できた (図 3.10)。その色素内包複合体の蛍光特性を評価した結果を図 3.11 に示す。RB を内包していない複合体に関しては、可視紫外光を照射しても発光しなかったのに対して、RB 内包複合体は黄色発光を示すこと

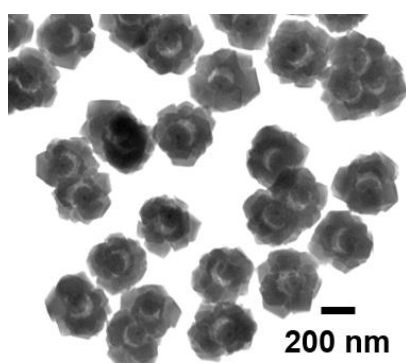


Figure 3.10. TEM image of RB-encapsulated Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures.

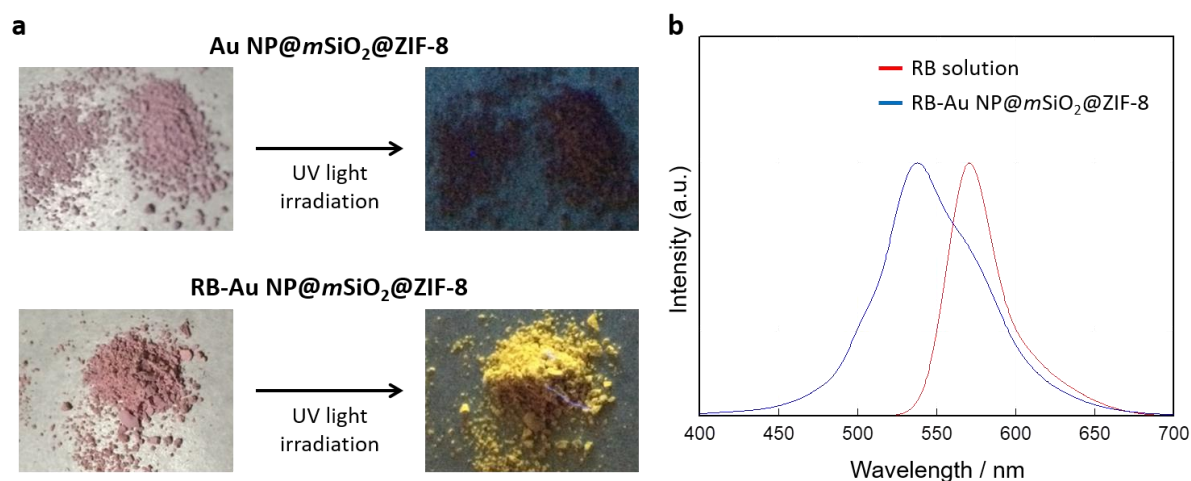


Figure 3.11. (a) Color change of the Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures with and without incorporation of RB under UV light irradiation. (b) Fluorescence spectra of RB solution and RB-encapsulated Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures.

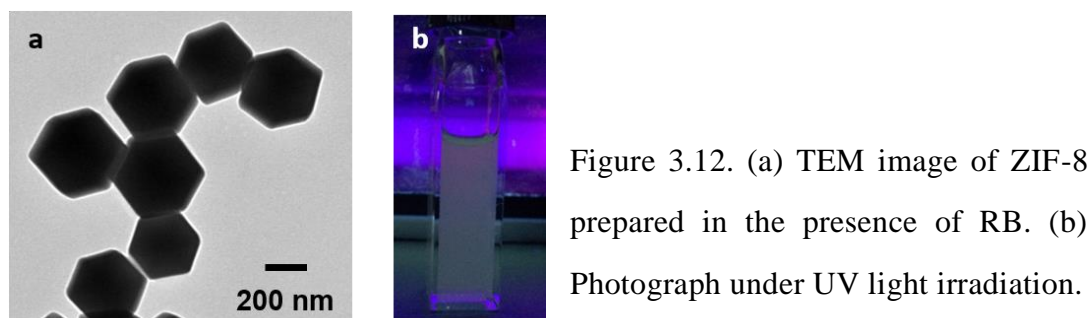


Figure 3.12. (a) TEM image of ZIF-8 prepared in the presence of RB. (b) Photograph under UV light irradiation.

が確認できた。蛍光測定からも、RB 内包複合体は RB 由来の蛍光スペクトルを示すことが観測された。一方、RB 存在下で合成した ZIF-8 単体は黄色発光を示さなかった (図 3.12)。これは、ZIF-8 が自身の細孔サイズよりも大きな RB を内包することができないことを示しており、RB は 3 層構造体の中間層である mSiO₂ の細孔内に内包されていると考えられる。また、RB 内包複合体が示す発光波長は RB 本来の発光波長よりもブルーシフトしているが、これは RB が mSiO₂ 細孔内に閉じ込められていることにより分子振動が抑制されていることが原因であると考えられる^[12]。

続いて、Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 3 層構造体内に内包された RB の消光実験を行うことにより、最外層である ZIF-8 の分子ふるい効果について評価した。今回、RB の消光を誘起する分子にはニトロメタンと 4-ニトロフェノールを利用した。まず、純粋

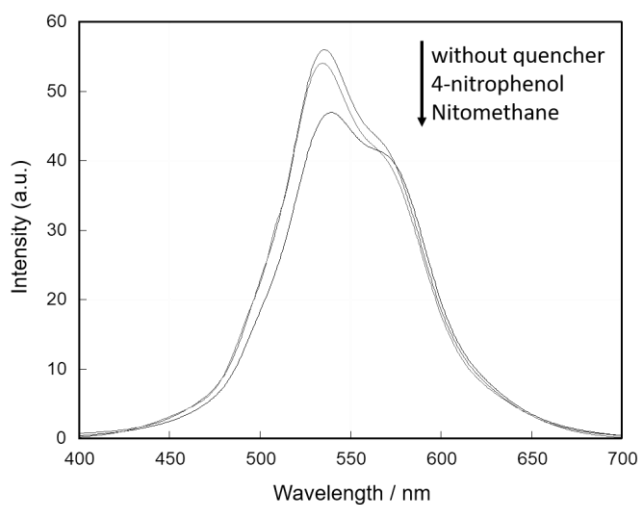


Figure 3.13. Fluorescence spectra of RB-encapsulated Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures in the presence of nitromethane and 4-nitrophenol.

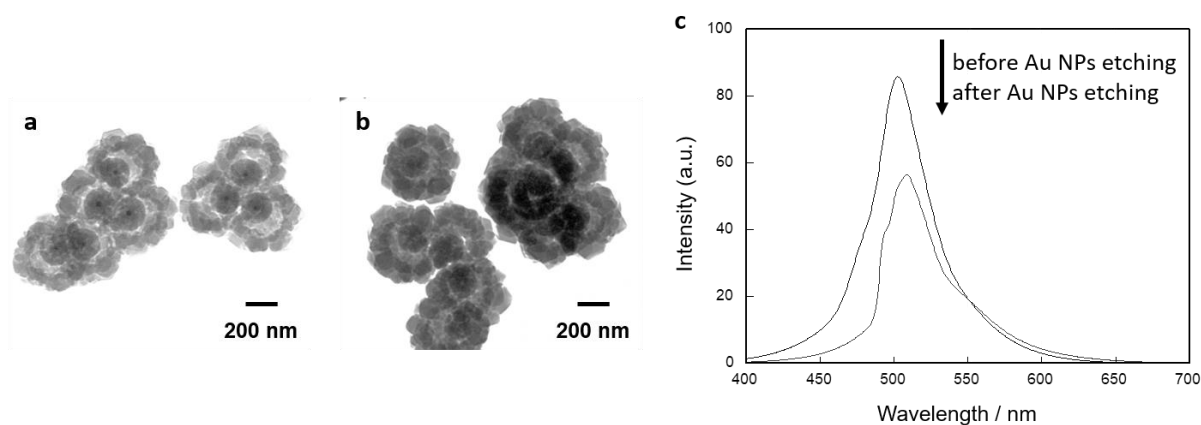


Figure 3.14. TEM images of fluorescein-encapsulated Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures (a) before and (b) after the etching process of Au NPs. (c) Fluorescence spectra of fluorescein-encapsulated Au NP@mSiO₂@ZIF-8 structures before and after the etching process of Au NPs.

なメタノール溶液中において、RB はニトロメタンおよび 4-ニトロフェノールに対して同様の消光挙動を示すことを確認した。一方、複合体内に内包された RB は、ニトロメタン存在下では消光したが、4-ニトロフェノール存在下ではほとんど消光しなかった図 3.13。これは、最外層である ZIF-8 の分子ふるい効果によって、細孔径より分子サイズの小さいニトロメタンは ZIF-8 細孔内を拡散することができたが、細孔径とほぼ同等のサイズである 4-ニトロフェノールは細孔内にほとんどアクセスできなかったことを意味している。以上の結果から、作製した 3 層構造体は中間層である *m*SiO₂ の細孔を利用することにより機能性物質の導入が可能であり、加えて最外層の MOF

は内包した物質の自発的な溶出を抑制するとともに、ゲスト分子のアクセスを制御する「ゲート」として機能することが明らかとなった。

また、TEM 観察ならびに蛍光測定結果より、本複合体はフルオレセインの内包も可能であることが確認できた (図 3.14)。フルオレセイン内包 Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 3 層構造体は、517nm にフルオレセイン由来の発光ピークを示したが、その発光強度は Au ナノ粒子をエッチングすることにより大幅に増大することが観測された (図 3.14c)。これは、Au ナノ粒子の表面プラズモン吸収バンドとフルオレセインの蛍光スペクトルがよく一致することに起因しており、複合体内に内包されていたフルオレセインは Au ナノ粒子によって消光していたことを示す。すなわち、コア材料として利用した Au ナノ粒子は複合体内に内包した色素の発光強度に影響を及ぼすことが明らかとなった。

これら RB とフルオレセインの導入に基づいた一連の結果は、上項で言及した mSiO₂ と ZIF-8 間に存在する空隙に色素が取り込まれても同様のことが生じると考えられる。フルオレセインの発光が Au ナノ粒子によって消光されていることを考慮すると、Au ナノ粒子近傍に色素が存在するため mSiO₂ 細孔内に取り込まれていると考えられるが、mSiO₂ と ZIF-8 間の空隙に色素が全く存在しないとは言い切れない。この空隙は ZIF-8 の成長初期段階に生じるアモルファス層が原因であるため、ZIF-8 の合成を加熱しながら行うことによりアモルファス層の形成を抑制でき、空隙のない Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 3 層構造体を作製することが可能になると考えられる。そのため今後、合成条件を最適化することにより空隙が存在しない 3 層構造体で同様の応用を行い、空隙が 3 層構造体の物性に及ぼす影響について検討する必要がある。

3.4 まとめ

mSiO₂ 機能化 Au ナノ粒子表面上での MOF 形成、ならびに得られた Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 3 層構造体の物性について評価し、以下の結論を得た。

- 1) mSiO₂ 表面のシラノール基と金属イオン間の高い親和性を利用することにより、mSiO₂ 機能化 Au ナノ粒子表面上で優先的に MOF を成長させることが可能であった。
- 2) コロイド界面での結晶成長において、MOF はまず反応初期に速度論的支配のもと結晶性の低いフレームワークが形成される。反応の進行に伴いその不安定な結晶相は

一度溶解し、熱力学的支配に基づいて再結晶化することにより結晶性の高いフレームワークが形成されることが明らかとなった。

3) Au ナノ粒子@mSiO₂@ZIF-8 3 層構造体において、Au ナノ粒子は 2 種類のポーラス材料で被覆されても本来のプラズモン特性を示すことが明らかとなった。さらに、中間層である mSiO₂ のメソ孔を利用することで機能性分子の導入が可能であり、最外層である MOF のミクロ孔は包接分子の溶出を防ぐとともに、ゲスト分子のアクセスを制御する「ゲート」として機能することを明らかとした。

本研究では、Au ナノ粒子@mSiO₂ ナノ構造体表面上での優先的 MOF 形成により、系統的に制御された Au ナノ粒子@mSiO₂@MOF 3 層構造体を作製することに成功した。この得られた複合体は各材料の機能が統合されており、センシングや触媒、医療分野での応用において興味深い性能を示すことが期待できる。また本実験では、コロイド界面での MOF の自己組織化プロセスに関する知見を得ることにも成功した。これらの成果は、MOF を機能性ユニットとしたナノ複合体材料の構造を設計する際の重要な指針になると考えられる。

3.4 参考文献

1. K. Feng, R. Y. Zhang, L. Z. Wu, B. Tu, M. L. Peng, L. P. Zhang, D. Zhao, C. H. Tung, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 14685
2. F. Tang, L. Li, D. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1504
3. Z. Zhang, L. Wang, J. Wang, X. Jiang, X. Li, Z. Hu, Y. Ji, X. Wu, C. Chen, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 1418
4. J. Zhao, F. Gao, Y. Fu, W. Jin, P. Yang, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2002**, 752
5. Y. D. Chiang, H. Y. Lian, S. Y. Leo, S. G. Wang, Y. Yamauchi, K. C. W. Wu, *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115, 13158
6. K. C. W. Wu, Y. Yamauchi, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 1251
7. C. Wu, C. Chen, J. Lai, J. Chen, X. Mu, J. Zheng, Y. Zhao, *Chem. Commun.* **2008**, 2662
8. L. Xing, H. Zheng, Y. Cao, S. Che, *Adv. Mater.* **2012**, 24, 6433
9. X. Wu, Z. Wang, D. Zhu, S. Zong, L. Yang, Y. Zhong, Y. Cui, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, 5, 10895

10. J. Croissant, J. I. Zink, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7628
11. G. Xu, S. Liu, J. Peng, W. Lv, R. Wu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 2032
12. J. Tu, N. Li, Y. Chi, S. Qu, C. Wang, Q. Yuan, X. Li, S. Qiu, *Mater. Chem. Phys.* 2009, 118, 273

第 4 章 高分子フィルム上での MOF 合成

4.1 はじめに

MOF は均一な細孔を有するという構造上の特徴より高いゲスト分子選択性を有するため、薄膜化技術を確立することで工業的応用の幅が大きく広がると考えられる。そのため、MOF の膜化（二次元基板表面上への MOF の固定化）に関する研究は、2005 年に Hermes らによって初めて報告されて以降、現在に至るまで増加し続けている^[1-6]。MOF の膜化のための最も一般的な手法は、SAM で機能化した基板表面上での LbL 成長法である^[7-10]。第 1 章でも述べたが、この手法は基板を反応溶液（金属イオン溶液および有機配位子溶液）に交互に浸漬させるというシンプルなプロセスであり、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を持つ。他にも、有機溶媒に溶解させた構成物質を水面上に展開し、圧力をかけて圧縮することにより形成される結晶膜を一層ずつ基板に転写することで薄膜を得る Langmuir-Blodgett (LB) 法が報告されている^[11,12]。しかし、これらの手法は MOF 膜を一層ずつ析出させるため、薄膜を得るためにかなりのプロセスおよび時間を要するという課題がある。この課題に対して近年では、ポーラスアルミナや多孔性セラミックのような多孔性基板内に金属イオンを吸着させ、その後反応を行うことにより MOF 膜を作製するという方法も報告されている^[13-15]。この手法は短時間での合成が可能であるが、金属イオンが孔内に物理的に吸着しており、吸着金属イオンの溶出速度を制御することができないため、MOF の核形成・結晶成長は基板表面上で不均一に生じ、欠陥フリーな連続膜を形成することが困難となる。したがって、以上の課題を解決する新たな手法の開発が待望されている。

本研究では、MOF の成長サイトを高分子基板/反応溶液の界面に限定した新たな MOF 膜創製技術の開発に取り組んだ。第 2 章の研究成果より、MOF の自己組織化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であることを明らかとしている。本章では、この知見をもとに金属イオンを化学的にドーピングした高分子フィルムを作製し、そのフィルム表面上での選択的 MOF 形成を試みた（図 4.1）。本提案手法において、高分子フィルム内にドーピングさせた金属イオンの溶出は有機配位子のプロトンとのイオン交換反応に基づいている。すなわち、ドーピングする金属イオン量ならびに有機配位子濃度を調整することにより、形成される

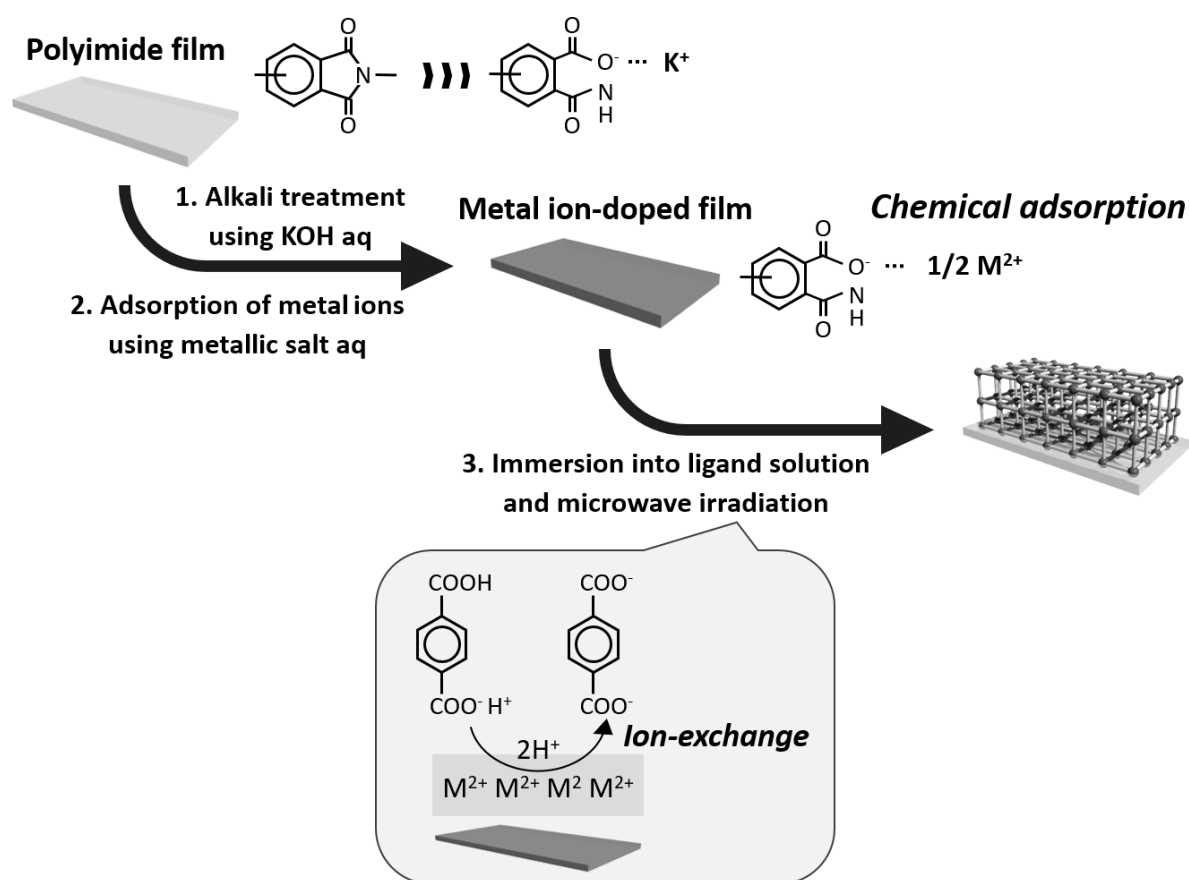


Figure 4.1. Schematic illustration of the proposed approach for the formation of MOF crystals on the polymer substrate.

MOF の膜厚および結晶成長速度を制御することが可能であると考えられる。そこで本実験では、ドーピングする金属イオン量ならびに有機配位子濃度が MOF の膜厚および成長速度に及ぼす影響について評価し、さらに有機配位子とドーピングする金属イオン種を変えることにより異なる MOF 膜の形成についても検討を行った。

4.2 実験方法

4.2.1 金属イオンドーピングポリイミドフィルムの調製

ポリイミドフィルムは、東レ・デュポン社製カプトン 200-H（厚み 50 μm ）を使用した。まず、ポリイミドフィルムを 50 $^{\circ}\text{C}$ の 5 M 水酸化カリウム水溶液に所定時間浸漬させることによりフィルムの表面改質を行った。続いて、表面改質処理後のポリイミドフィルムを 100 mM 塩化アルミニウム水溶液に浸漬させ、イオン交換反応により

アルミニウム (III) イオンを吸着させた。この Al^{3+} 吸着ポリイミドフィルムを 10 vol% 硝酸水溶液に浸漬させることによりアルミニウムイオンを溶出させ、その溶出量を ICP にて定量することで吸着アルミニウムイオン量を算出した。

4.2.2 ポリイミドフィルム表面上での MOF 合成

MOF には、アルミニウムイオンとテレフタル酸 (H_2bdc) から構築される MIL-53(Al) ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc})]_n$) をターゲットとした。 Al^{3+} 吸着ポリイミドフィルムを 6 mM H_2bdc 水溶液 (5 mL) に浸漬させ、マイクロウェーブ照射により 200 °C で 1 時間加熱することにより MIL-53(Al) の合成を行った。合成試料は SEM および XRD により評価した。

4.2.3 ポリイミドフィルム表面上での異種 MOF 合成

MIL-53(Al) とは異なる種類の MOF として、アルミニウムイオンと 1, 4-ナフタレンジカルボン酸 (H_2ndc) から構築される $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})]_n$ 、銅イオンとトリメシン酸 (H_3btc) から構築される HKUST-1 ($[\text{Cu}_3\text{btc}_2]_n$)、そして銅イオンと 2 成分の有機配位子 (H_2ndc と 1,4-ジアザビシクロ[2,2,2]オクタン (dabco)) から構築され、ピラードレイヤー構造を有する $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の合成を行った。各系ともに、ポリイミドフィルムの表面改質は 50 °C の 5 M 水酸化カリウム水溶液で 5 分間行った。続いて、表面改質処理後のポリイミドフィルムを 100 mM 塩化アルミニウム水溶液に浸漬させることにより Al^{3+} を吸着させ、100 mM 酢酸銅水溶液に浸漬させることにより Cu^{2+} を吸着させた。 $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})]_n$ は、 Al^{3+} 吸着ポリイミドフィルムを 6 mM H_2ndc 水溶液 (5 mL) に浸漬させ、マイクロウェーブ照射により 150 °C で 2 時間加熱することにより合成した。HKUST-1 は、 Cu^{2+} 吸着ポリイミドフィルムを 10 mM H_3btc ブタノール溶液 (5 mL) に浸漬させ、マイクロウェーブ照射により 150 °C で 30 分間加熱することにより合成した。最後に $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ は、 Cu^{2+} 吸着ポリイミドフィルムを 10 mM H_2ndc /5 mM dabco 混合メタノール溶液 (5 mL) に浸漬させ、マイクロウェーブ照射により 150 °C で 30 分間加熱することにより合成した。それぞれ作製した試料は、SEM および XRD により評価した。

4.3 実験結果および考察

4.3.1 ポリイミドフィルムの表面改質と金属イオンの吸着

ポリイミドフィルムは水酸化カリウム水溶液で処理することによりイミド環が開裂し、アミド結合とカルボキシ基が形成される。すなわち、反応後はポリアミック酸のカリウム塩の状態である。この表面改質後のポリイミドフィルムは、金属イオン溶液に浸漬させることで、イオン交換反応により金属イオンを吸着させることが可能となる。図 4.2 に水酸化カリウム処理時間に対する K^+ の吸着量ならびにイオン交換後の Al^{3+} の吸着量の変化を示す。 K^+ および Al^{3+} の吸着量はともに改質時間に比例して増大することが確認できた。これは、改質時間に比例して表面改質層の厚さが樹脂の深さ方向に増大すること起因した結果である^[16]。また、各改質時間における Al^{3+} の吸着量は、 K^+ の吸着量の約 3 分の 1 であることが明らかとなった（表 4.1）。これは、3 価のアルミニウムイオンは 1 価カリウムイオンと化学両論的にイオン交換することに

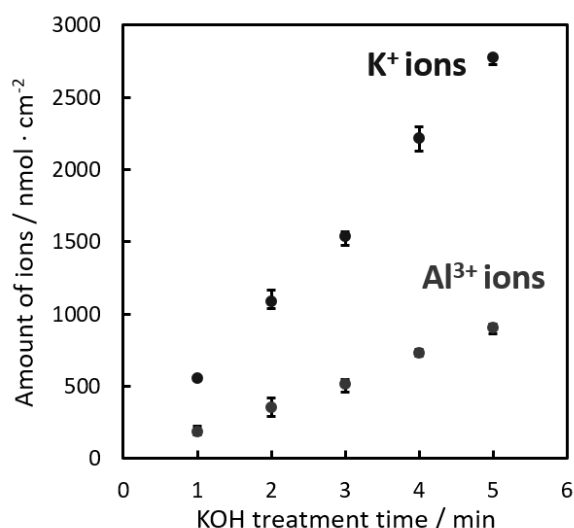


Figure 4.2. Effect of KOH treatment time of polyimide film on the number of adsorbed metal ions. The error bars are based on the results of three times.

Table 4.1. Amount of K^+ and Al^{3+} Ions Adsorbed by Different KOH Treatment Time.

Reaction time	1 min	2 min	3 min	4 min	5 min
Doped-ions					
K^+ ions / nmol cm^{-2}	565	1163	1573	2296	2795
Al^{3+} ions / nmol cm^{-2}	185	354	513	726	906

よりポリイミドフィルム内に吸着していることを示している。したがって、ポリイミドフィルムの表面改質時間を調整することにより、金属イオンの吸着量を合目的に制御することが可能である。

4.3.2 ポリイミドフィルム表面上での MOF 形成

改質時間 5 分の Al^{3+} 吸着ポリイミドフィルムを用いて合成を行った試料の SEM 観察および XRD 測定結果を図 4.3 に示す。ポリイミドフィルム表面上に針状の結晶物が析出していることが確認でき、さらに XRD 測定より、MIL-53(Al)に相当する回折ピークならびにポリイミドフィルム由来のハローパターンが観測されたことから、ポリイミドフィルム表面上に MIL-53(Al)が形成していることが明らかとなった。また、SEM 写真では針状結晶が点在しているようにみられるが、断面写真よりポリイミドフィルム表面上に結晶が密に析出しており、連続的な結晶膜が形成していることが確認できた。すなわち、大きな結晶の下に小さい結晶が密に詰まっていることが分かる。これは、本プロセスでは MOF の核形成と結晶成長を独立して制御することができないことに起因した結果であると考えられる。

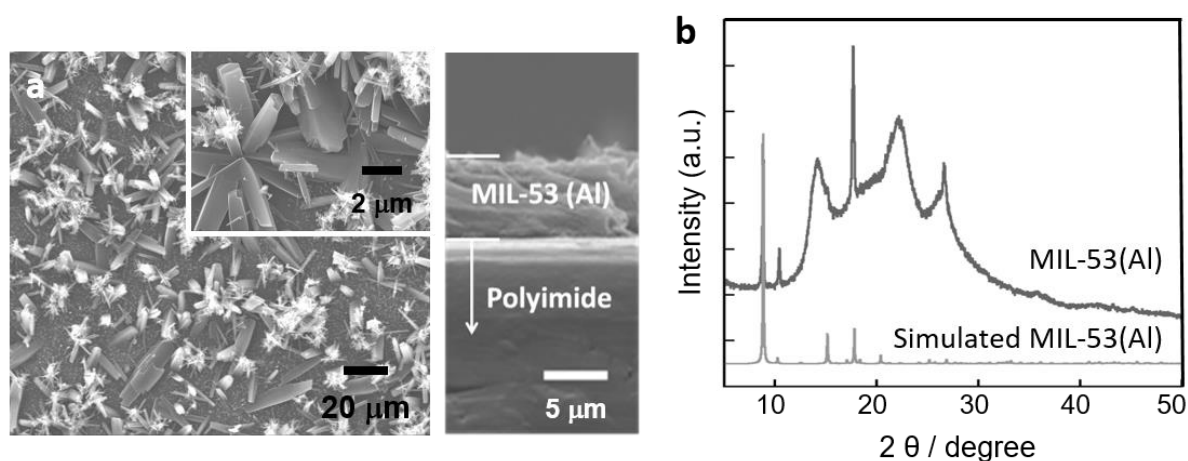


Figure 4.3. (a) SEM images and (b) XRD pattern of obtained MIL-53(Al) films.

4.3.3 MOF の膜厚・成長速度に及ぼす吸着金属イオン量の影響

本手法では、金属イオン吸着ポリイミドフィルムを MOF の金属イオン源として利用しているため、MOF の膜厚は吸着金属イオン量に依存すると考えられる。そこで本項では、ポリイミドフィルムの表面改質時間を変化させて Al^{3+} の吸着量を調整する

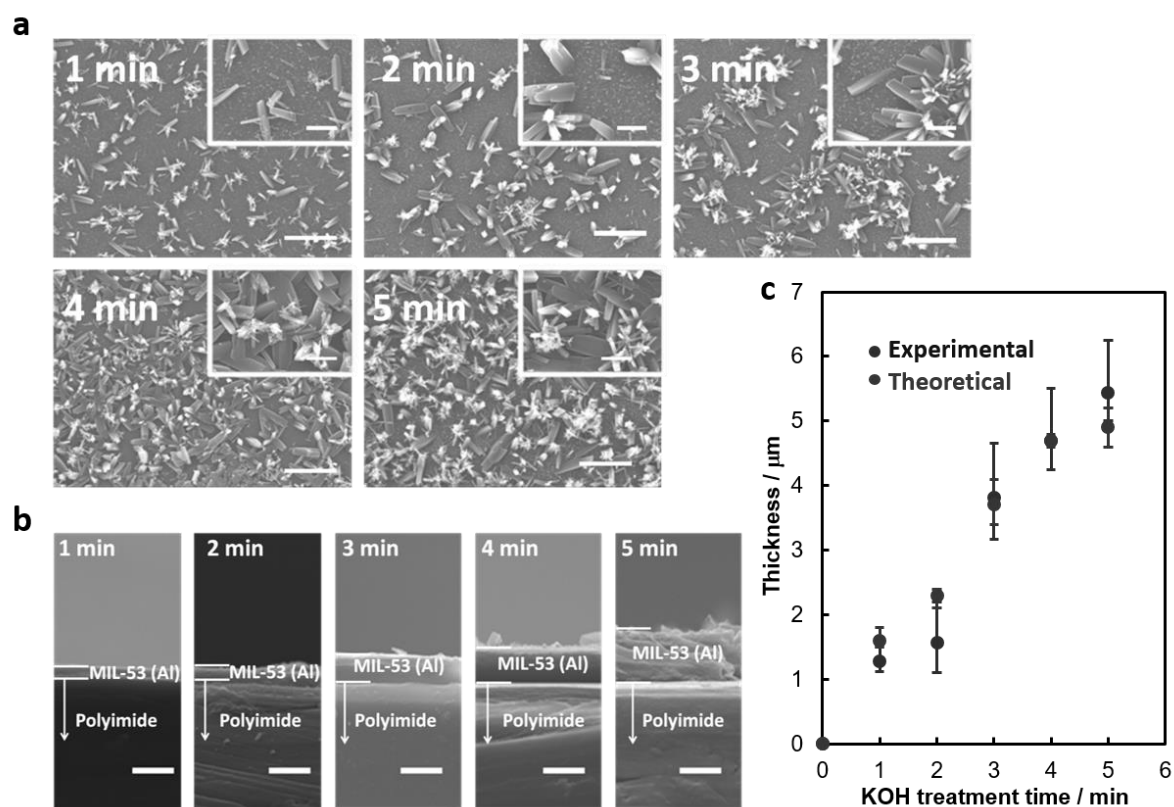


Figure 4.4. (a) Top view and (b) cross-sectional SEM images of MIL-53(Al) crystals prepared by using polyimide films over different hydrolysis time. Scale bars are 20 and 5 μm (inset and cross-sectional images, respectively). (c) Thickness of the resulting MIL-53(Al) crystals as a function of the number of adsorbed Al^{3+} ions. The error bars are based on the results of three times.

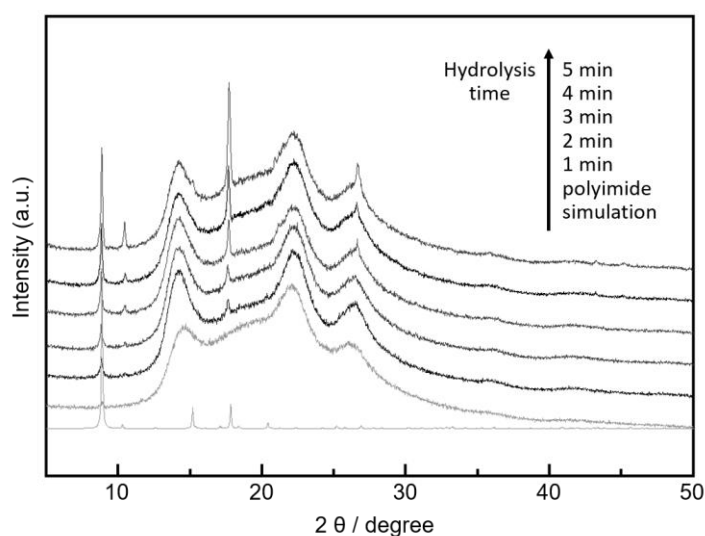


Figure 4.5. Simulated and observed XRD patterns of MIL-53(Al) crystals prepared by using polyimide film over different hydrolysis times.

ことにより、吸着金属イオン量が MOF の膜厚に及ぼす影響について検討した。まず、各改質時間にて得られた試料の SEM 観察結果を図 4.4a,b に示す。いずれの条件においてもロッド状の MIL-53(Al)の析出が観察され、その析出量は改質時間の増大に伴い明らかに増えていることが確認できた。さらに断面図より、その膜厚は改質時間が 1, 2, 3, 4, 5 分と増えるにつれて、1.3, 1.6, 3.8, 4.7, 5.4 μm と増大し、これらの膜厚はポリイミドフィルム内に吸着した Al^{3+} が全て MIL-53(Al)形成に消費されたと仮定した際の計算値とほぼ一致することが分かった (図 4.4c)。すなわち、吸着 Al^{3+} は MIL-53(Al) 形成に消費され、かつその MOF 形成はポリイミドフィルム表面上で選択的に起きていることが明らかとなった。また、改質時間を変化させた試料を XRD にて評価したところ、各改質時間にて得られた試料は全て MIL-53(Al)由来の回折ピークを示し、そのピーク強度は改質時間の増大に伴い大きくなっていることから、MOF の析出量が増えていることが分かる (図 4.5)。

さらに、各改質時間の異なるポリイミドフィルムを用いて、反応時間の増大に伴う膜厚の変化を観察することにより MIL-53(Al)の成長速度を評価したところ、 Al^{3+} の吸

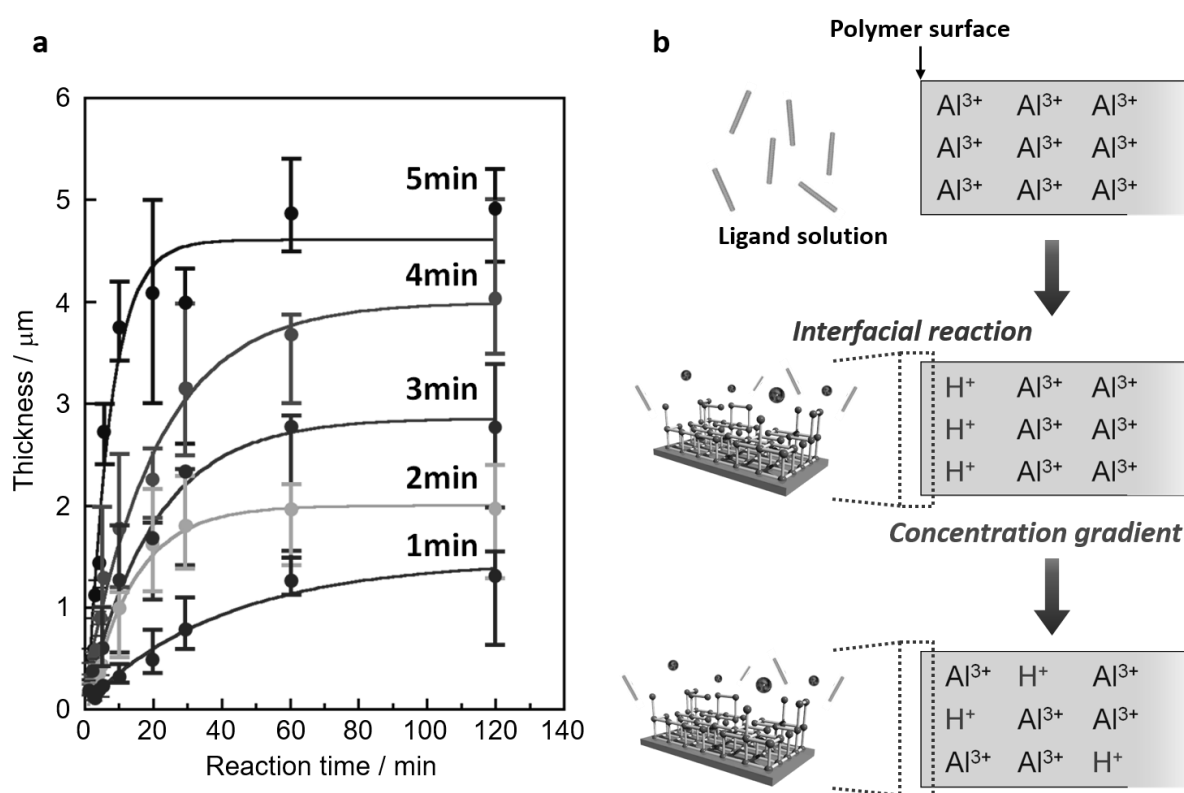


Figure 4.6. (a) Variation in crystal thickness as a function of reaction time. (b) Crystal growth mechanism on the polymer substrate by proposed interfacial approach.

着量が多い系ほど成長速度は速いことが確認できた（図 4.6a）。これらの結果をもとに、本手法におけるポリイミドフィルム/反応溶液界面での MOF の成長プロセスを図 4.6b に示す。まず、有機配位子のプロトンとのイオン交換反応によりポリイミドフィルム表面近傍にドーブされている金属イオンが溶出し、有機配位子と反応することによりフィルム/反応溶液の界面にて均一に MOF の結晶核が生成される。それに伴いポリイミドフィルム内で金属イオンの濃度勾配が生じ、それが駆動力となり吸着金属イオンがフィルム表面近傍へと拡散移動することで MOF が連続的に成長するといったプロセスを経て均一な膜が形成される。すなわち、反応開始後は Al^{3+} の吸着量が多い系ほどポリイミドフィルム内に生じるイオンの濃度勾配が大きくなるため金属イオンの拡散速度は大きくなり、その結果、MOF の成長速度は速くなる。

4.3.4 MOF の膜厚・成長速度に及ぼす有機配位子濃度の影響

次いで、有機配位子濃度が MOF の膜厚および結晶成長速度に及ぼす影響について検討した。ポリイミドフィルムの表面改質時間は 5 分で固定し、テレフタル酸濃度を 3.6, 4.8, 6.0 mM と変化させて合成を行った試料の SEM 観察結果を図 4.7 に示す。各

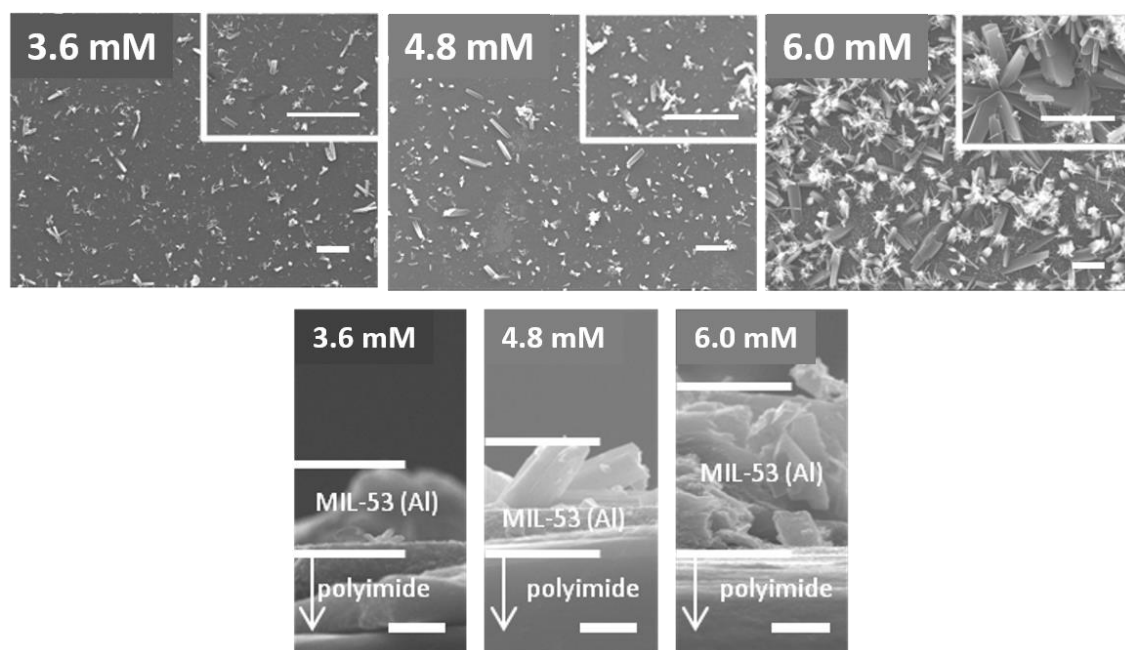


Figure 4.7. Top view and cross-sectional SEM images of MIL-53(Al) crystals prepared by using reaction solution containing different concentration of H_2bdc . Scale bars are 20 and 5 μm (inset and cross-sectional images, respectively).

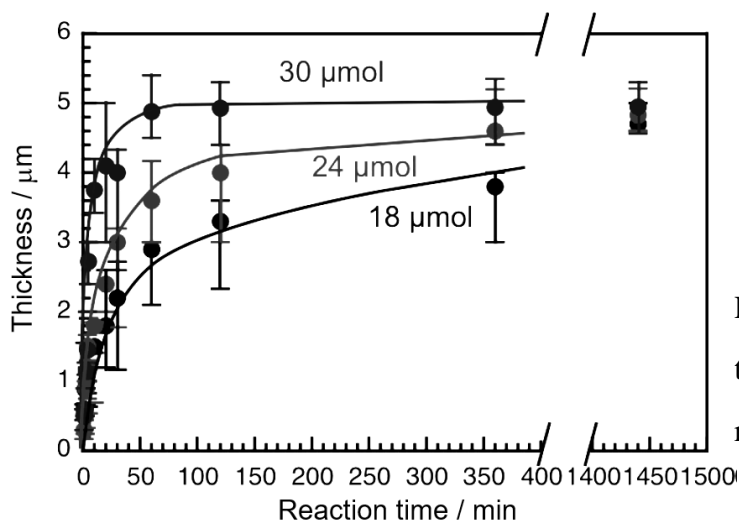


Figure 4.8. Variation in crystal thickness as a function of reaction time.

濃度条件下でロッド状の MIL-53(Al)の析出が観察され、その結晶サイズおよび膜厚は濃度の増大に伴い明らかに大きくなっていることが確認できた。続いて、各濃度条件下での反応時間の増大に伴う膜厚の変化を観察することにより MIL-53(Al)の成長速度を評価した。その反応時間に対する膜厚の変化をプロットした結果を図 4.8 に示す。低濃度（3.6 mM および 4.8 mM）条件下では、反応 1 時間後も徐々に膜厚が大きくなっており、12 時間後によりやう膜厚が 5 μm（吸着 Al^{3+} が全て消費された際の膜厚）に達することが明らかとなった。一方、高濃度（6.0 mM）条件下では、1 時間以内に劇的に膜厚が大きくなり、1 時間の段階でほぼ膜厚が 5 μm に達していることが分かった。ポリイミドフィルム内にドーブされた金属イオンの溶出は有機配位子のプロトンとのイオン交換反応にもとづいているため、その溶出速度は有機配位子濃度にも大きく依存する。したがって、有機配位子濃度が大きい系では金属イオンの溶出速度が速くなり、それに伴い MOF の成長速度も速くなったと考えられる。

以上、前項ならびに本項の結果より、ポリイミドフィルム表面上での MOF の結晶成長速度はドーブした金属イオンの溶出速度に依存していることが明らかとなった。すなわち、本合成プロセスでは金属イオンの溶出速度が反応の律速段階であり、それはドーブする金属イオン量ならびに有機配位子濃度を調整することにより制御可能である。

4.3.5 本手法の汎用性評価

それぞれポリイミドフィルム表面上で合成した $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})]_n$ 、HKUST-1、 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の SEM 観察ならびに XRD 測定結果を図 4.9 に示す。MIL-53(Al)と

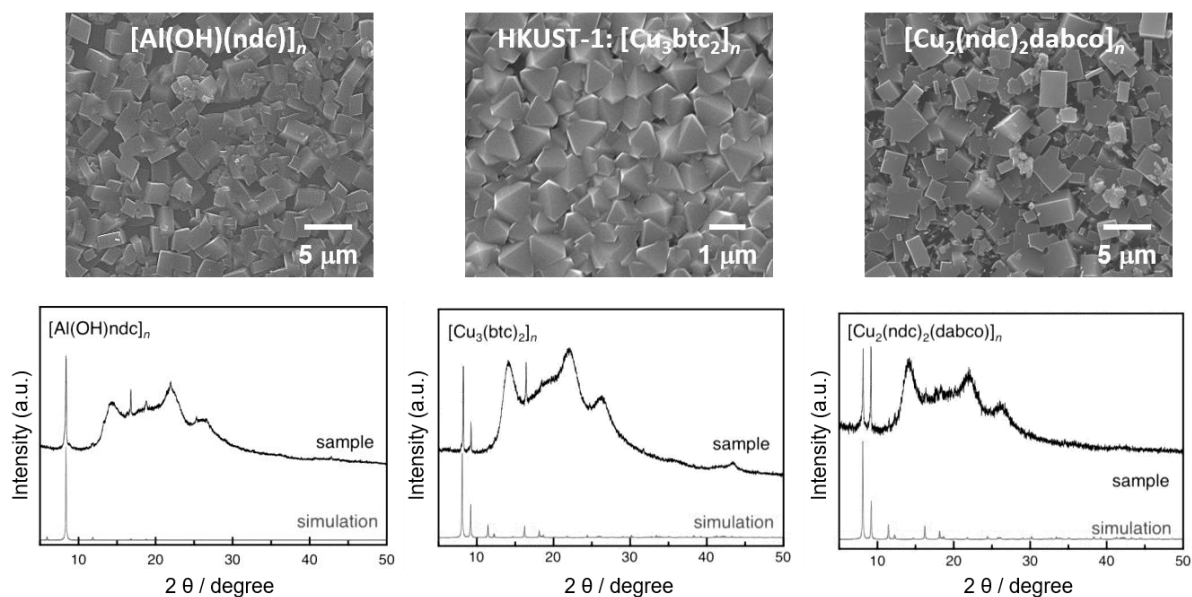


Figure 4.9. SEM images and XRD patterns of the resulting $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})]_n$, HKUST-1, $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals.

は有機配位子のみが異なる $[\text{Al}(\text{OH})(\text{ndc})]_n$ 、金属イオン種と有機配位子がともに異なる HKUST-1 および $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 、全てのフレームワークがポリイミドフィルム表面上で密に形成され、さらに高い結晶性を示すことが確認できた。すなわち本提案手法は、有機配位子の種類ならびにドーピングする金属イオン種を変えることにより、様々な MOF の膜化にも適用可能であることが明らかとなった。

4.4 まとめ

金属イオンドーピング高分子フィルムの調製ならびにその表面上での選択的 MOF 形成について検討し、以下の結論を得た。

- 1) 有機配位子のプロトンとのイオン交換反応によりポリイミドフィルム表面近傍にドーピングされている金属イオンが始めに溶出し、有機配位子と反応することによりフィルム/反応溶液の界面にて均一に MOF の結晶核が生成される。続いて、ポリイミドフィルム内に存在するイオンの濃度勾配を駆動力として金属イオンがフィルム表面近傍へと拡散移動することにより MOF の結晶成長が進行し、連続膜が形成される。
- 2) ポリイミドフィルム内にドーピングした金属イオンの溶出速度が反応の律速段階であるため、ドーピングする金属イオン量ならびにリガンド濃度を調整することにより MOF

の結晶成長速度を容易に制御することが可能である。

3) 金属イオンドープポリイミドフィルムは MOF 形成の支持基板としてだけでなく、金属イオン源としての役割も担っているため、金属イオンの吸着量を調整することにより MOF の膜厚を容易に制御することが可能である。

本研究では、金属イオンドープポリイミドフィルムを用いることにより MOF の成長サイトを基板表面に限定させることを可能とし、連続性に優れた MOF 膜を得ることに成功した。さらに、その MOF 形成プロセスは吸着金属イオンと有機配位子のプロトンとのイオン交換反応に基づいており、その反応速度は容易に制御することが可能である。すなわち、本提案手法は MOF 結晶成長の「速度論的制御」といった MOF 膜作製のための新しい方法論を創出するものである。加えて、本手法は様々なフレームワークにも適用可能であることから、本研究成果は未だ多くの問題を抱えている MOF 膜形成研究に一石を投じる革新的結果であるといえる。

4.5 参考文献

1. S. Hermes, F. Schröder, R. Chelmowski, C. Wöll, R. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13744
2. S. Aguado, C.-H. Nicolas, V. M.-Baslé, C. Nieto, H. Amrouche, N. Bats, N. Audebrand, D. Farrusseng, *New J. Chem.* **2011**, 35, 41
3. Y. Pan, Z. Lai, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10275
4. M. N. Shah, M. A. Gonzalez, M. C. McCarthy, H.-K. Jeong, *Langmuir* **2013**, 29, 7896
5. Z. Kang, M. Xue, L. Fan, J. Ding, L. Guo, L. Gao, S. Qiu, *Chem. Commun.* **2013**, 49, 10569
6. L. Heinke, M. Cakici, M. Dommaschk, S. Grosjean, R. Herges, S. Bräse, C. Wöll, *ACS Nano* **2014**, 8, 1463
7. S. Sakaida, K. Otsubo, O. Sakata, C. Song, A. Fujiwara, M. Takata, H. Kitagawa, *Nature Chemistry* **2016**, 8, 377
8. O. Shekhah, H. Wang, S. Kowarik, F. Schreiber, M. Paulus, M. Tolan, C. Sternemann, F. Evers, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 15118
9. K. Kida, K. Fujita, T. Shimada, S. Tanaka, Y. Miyake, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 11128

10. J. Nan, X. Dong, W. Wang, W. Jin, N. Xu, *Langmuir* **2011**, 27, 4309
11. M. Tsotsalas, A. Umemura, F. Kim, Y. Sakata, J. Reboul, S. Kitagawa, S. Furukawa, *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 10159
12. J. Benito, S. Sorribas, I. Lucas, J. Coronas, I. Gascon, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 25
13. J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2559
14. H. T. Kwon, H.-K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10763
15. X. Wang, M. Sun, B. Meng, X. Tan, J. Liu, S. Wang, S. Liu, *Chem. Commun.* **2016**, 52, 13448
16. K. Akamatsu, S. Ikeda, H. Nawafune, *Langmuir* **2003**, 19, 10366

第 5 章 高分子フィルム上での MOF の配向制御

5.1 はじめに

MOF は様々な分子を選択的に細孔内に吸着させることが可能であるため、新奇的な吸着材・分離材としての応用が特に期待されているが、このような応用展開を目指すためには MOF の薄膜化技術の開発が必須となる。また、MOF 膜の応用を考えた際、その物性を左右する構造パラメーターとして、連続性・膜厚・結晶サイズ・配向が主に挙げられる^[1-5]。なかでも、「結晶配向」は孔の向きを決定付け、ゲスト分子の拡散速度や分離能に大きな影響を与えるため、MOF の結晶配向に関する情報は分離膜を作製するうえで極めて重要である^[6-8]。しかしながら、MOF 膜は基板上で多数の結晶が連続的に析出することで構築され、かつその MOF の自己組織化は基板に対する成長指向性がないため、基本的にはランダムな配向の MOF 膜が形成される^[9-12]。そのため、MOF の結晶配向を制御するためには、その基板表面での MOF の自己組織化を合目的に制御する必要がある。これに対して、現在、基板表面上での MOF 膜の結晶配向制御に用いられている最も一般的な手法は、SAM で機能化した基板表面上での LbL 成長法に基づいたものである。この手法では、SAM を用いることにより金属イオンが配位する向きを初めに固定することができ、その後に MOF を多段階的に成長させることで配向の揃った MOF 膜を得ることが可能となる^[13-15]。この手法は汎用性が高く、加えて配向の揃った異種 MOF 膜を作製することもできるため^[16]、画期的なアプローチであると言えるが、合成プロセスが煩雑であり多くの時間を要するといった問題点を抱えている。一方、MOF 膜の簡便な合成として、金属イオンをあらかじめ多孔性基板にドーピングする手法が報告されているが^[17,18]、物理吸着によるイオンドーピングであるためその溶出を制御することはできず、MOF の自己組織化プロセスを制御することは困難である。したがって、MOF の自己組織化プロセスを精密に制御し、one-pot 合成にて結晶配向を制御することは学術的に非常に興味深いことであるが、未だ十分な成果は得られていない。

本研究の目的は、one-pot 系での結晶配向制御可能な新規 MOF 膜作製技術の提案である。本章ではその実証実験として、ピラードレイヤー構造をもつ $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ (ndc : 1,4-naphthalenedicarboxylate, dabco : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) をターゲットとし、ポリイミドフィルム表面上での結晶配向制御を試みた。 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ は、

Cu^{2+} と ndc が形成する *paddle wheel* 型二核クラスターからなる二次元レイヤーを、 dabco が架橋することで組み上がる異方性骨格をもつ MOF であるため、結晶の配向性を評価するのに適した化合物である^[19]。第 4 章の研究成果より、金属イオンをドーピングしたポリイミドフィルムを支持基板として用いることで、*one-pot* 合成で $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の膜化が可能であることを明らかとしている。その成長プロセスは、ポリイミドフィルム内にドーピングした銅イオンと H_2ndc リガンドのプロトンとのイオン交換反応に基づいてまず二次元レイヤーが形成され、その後にピラー配位子である dabco が架橋することで三次元フレームワークが形成される。すなわち、*one-pot* 合成でもレイヤー形成とピラー配位子の架橋を二段階に分けて制御することが可能であり、反応初期に形成される二次元レイヤーの向きを制御することができれば、形成される $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶膜の配向を揃えることができると考えられる (図 5.1)。そこで本実験では、二次元レイヤーの向きを制御するためのファクターとしてポリイミドフィルムとレイヤー間の化学的相互作用に着目した。その化学的相互作用は、媒体環境と二次元レイヤーの大きさ (ポリイミドフィルムとの接触面積) に依存すると考えられるため、レイヤーリガンド (H_2ndc) 濃度を調整することでレイヤーサイズを制御するとともに、極性の異なるアルコール溶媒中で合成を行うことにより結晶配向を制御するためのパラメーターを明確化し、結晶配向制御可能なシステムの確立に取り組んだ。

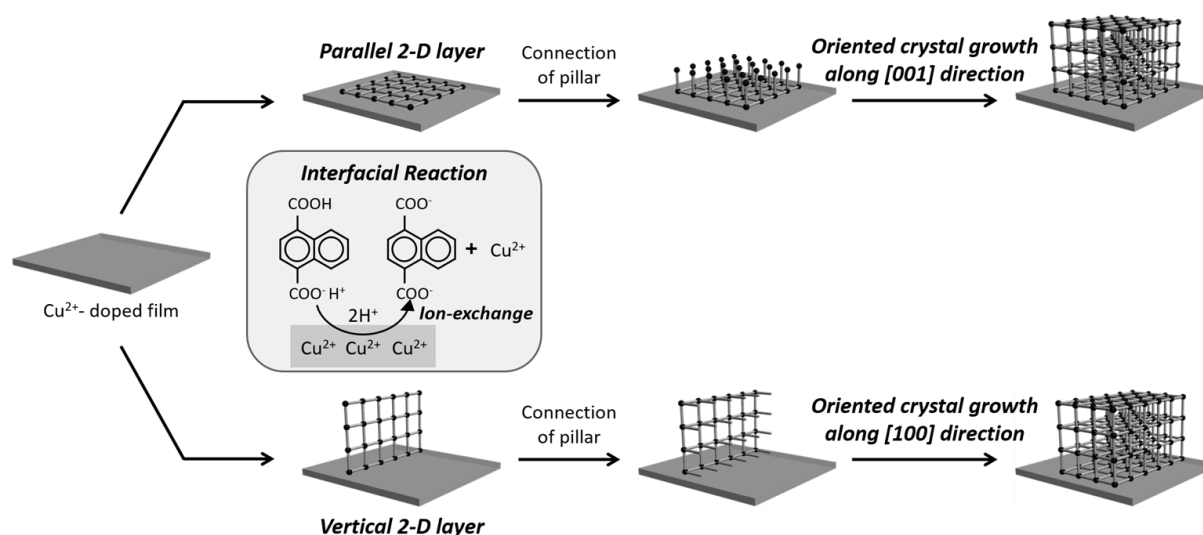


Figure 5.1. Schematic illustration of the strategy used for controlling the orientation of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals on a polymer substrate.

5.2 実験方法

5.2.1 銅イオンドープポリイミドフィルムの調製

ポリイミドフィルムは、東レ・デュポン社製カプトン 200-H（厚み 50 μm ）を使用した。まず、ポリイミドフィルムを 50 $^{\circ}\text{C}$ の 5 M 水酸化カリウム水溶液に 5 分間浸漬させることによりフィルムの表面改質を行った。続いて、表面改質処理後のポリイミドフィルムを 100 mM 水酸化銅水溶液に浸漬させ、イオン交換反応により銅（II）イオンを吸着させた。

5.2.2 ポリイミドフィルム表面上でのピラードレイヤー型 MOF の配向制御

MOF には銅イオンならびにレイヤーリガンドである H_2ndc とピラーリガンドである dabco から構築される $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ をターゲットとした。 Cu^{2+} 吸着ポリイミドフィルムを所定濃度の H_2ndc および dabco 混合メタノール溶液（5 mL）に浸漬させ、マイクロウェーブ照射により 150 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間加熱することにより $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の合成を行った。また、極性の異なるアルコール溶媒として、エタノール、プロパノール、およびブタノールを用い、それぞれの溶媒中にて同様の条件下で $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の合成を行った。合成試料は SEM および XRD により評価した。また、結晶配向は XRD パターンにて、 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ のメインピークであるピラー面由来の(100)面とレイヤー面由来の(001)面のピーク強度比から評価した。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 メタノール溶液中で合成した $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向

10 mM H_2ndc , 5 mM dabco の条件下で合成した試料の SEM 観察結果を図 5.2a に示す。ポリイミドフィルム表面上に $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の特徴的な正方結晶が密に析出していることが確認できた。また XRD 測定より、 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ に相当する回折ピークならびにポリイミドフィルム由来のハローパターンが観測され、ポリイミドフィルム表面上で $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ が形成されていることが明らかとなった（図 5.2b）。しかし、その得られた試料の回折パターンは、シミュレーションパターンと比較して(100)面に対する(001)面のピーク強度比 ($I_{(001)}/I_{(100)}$) が明らかに大きいことが分かる。得られた結晶の形態が正方結晶であることを考慮すると、これは[001]面配向の MOF

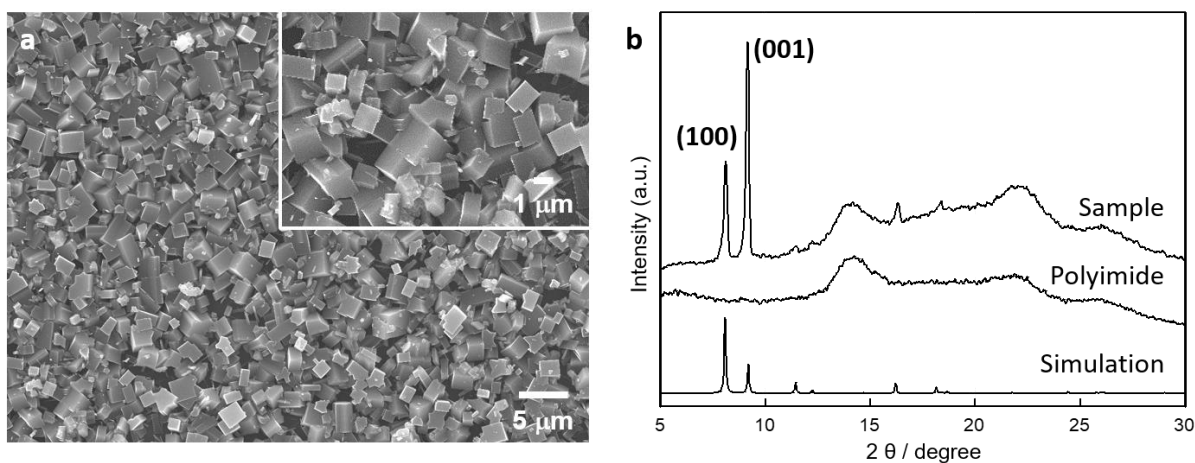


Figure 5.2. (a) SEM image and (b) experimental and simulated XRD patterns of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals and polyimide film.

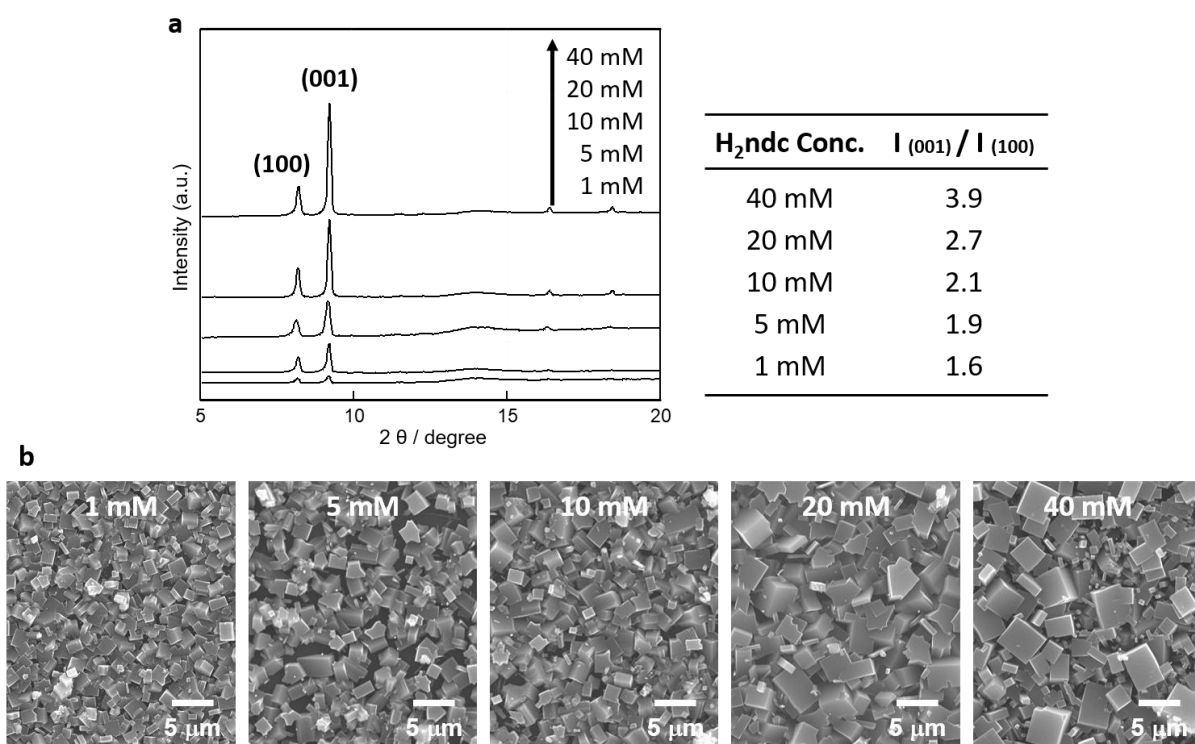


Figure 5.3. (a) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(001)}/I_{(100)}$, with respect to the H_2ndc concentration, and (b) SEM images of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals obtained at H_2ndc concentration of 1-40 mM. The concentration of dabco ligand was fixed at 5 mM.

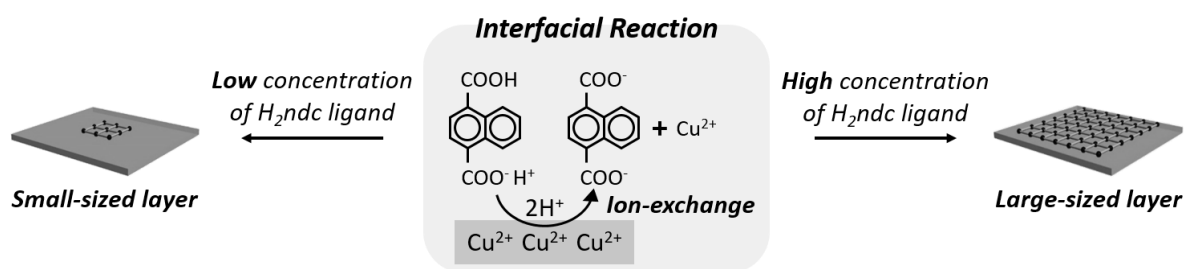


Figure 5.4. Schematic illustration of the mechanism for formation of 2-D layers with different size by changing the H₂ndc concentration.

膜が形成されたと考えられ、反応初期段階にレイヤーは基板に対して平行状態で形成したことを示唆する。

続いて、この [001]面配向を誘発する合成パラメーターとして、レイヤーリガンドである H₂ndc の濃度に着目した。ピラーリガンドである dabco の濃度は 5 mM で固定し、H₂ndc 濃度を 1-40 mM の範囲で調整して合成を行った結果を図 5.3 に示す。図 5.3a より、H₂ndc 濃度の増大に伴い $I_{(001)} / I_{(100)}$ は徐々に大きくなっていることが分かる。また、H₂ndc 濃度の増大に伴い $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶サイズは大きくなっているが、結晶形態は全て立方体で維持されていることが確認できた (図 5.3b)。すなわち、この $I_{(001)} / I_{(100)}$ の増大は、H₂ndc 濃度が高くなるにつれ [001]面配向の MOF 結晶がより多く形成されていることを示唆する。また本プロセスでは、ポリイミドフィルム内にドーブした銅イオンと H₂ndc リガンドのプロトンとのイオン交換反応にもとづいて二次元レイヤーが形成されるため、H₂ndc 濃度の増大は金属イオンの溶出速度を速くし、よりサイズの大きいレイヤー形成を誘発することを明らかとしている (図 5.4) [20]。したがって、H₂ndc 濃度が高くサイズの大きい二次元レイヤーが形成される条件下で、[001]面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶がより優先的に形成されることが明らかとなった。

5.3.2 ブタノール溶液中で合成した $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向

溶媒の極性はポリイミドフィルムと二次元レイヤー間の化学的相互作用に影響を及ぼすため、溶媒を変えることにより反応初期に形成される二次元レイヤーの向きも変化することが考えられる。そこで本項では、メタノールと同じアルコール溶媒であるが、極性の低いブタノールを用いて $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の合成を行った結果について

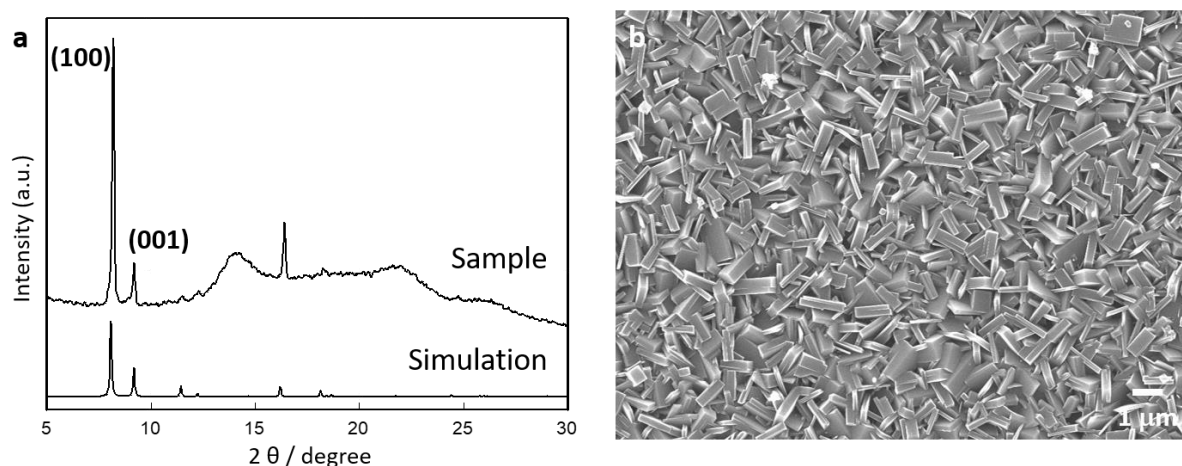


Figure 5.5. (a) SEM image and (b) experimental and simulated XRD patterns of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals and polyimide film.

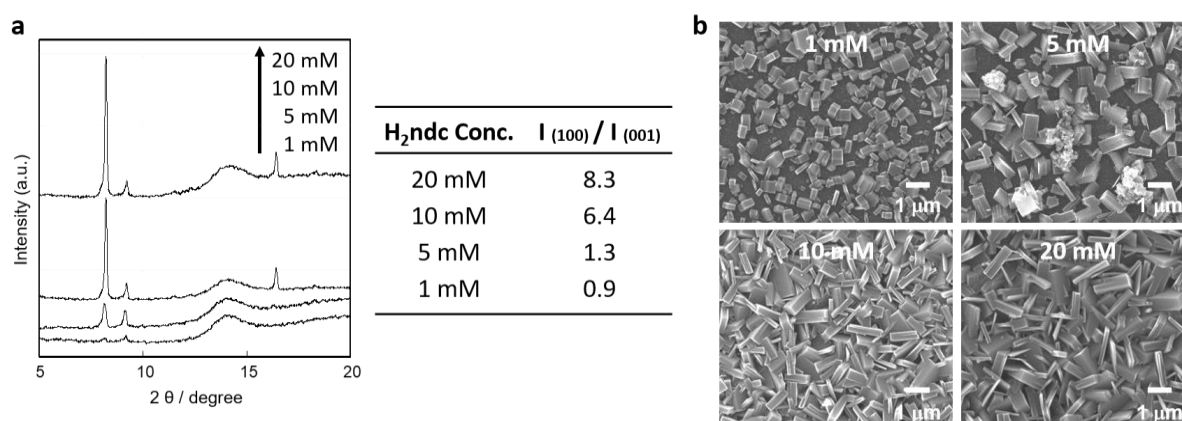


Figure 5.6. (a) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(100)}/I_{(001)}$, with respect to the H_2ndc concentration, and (b) SEM images of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals obtained at H_2ndc concentration of 1-20 mM. The concentration of dabco ligand was fixed at 5 mM.

述べる。まず、10 mM H_2ndc , 5 mM dabco の条件下で合成した試料の XRD 測定結果を図 5.5a に示す。メタノール溶液中で合成した試料とは対照的に、シミュレーションパターンと比較して(001)面に対する(100)面のピーク強度比 ($I_{(100)} / I_{(001)}$) が大きくなっていることが分かる。また SEM 観察結果より、得られた $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶形態はプレート状であることが明らかとなった (図 5.5b)。これは、結晶が[100]面方向に優先的に成長したことを意味する。すなわち、シミュレーションパターンと比較して $I_{(100)} / I_{(001)}$ が大きいのは、[100]面配向の MOF 膜が形成されたこととプレート状の

結晶が形成されたことの2つの要因が考えられる。

続いて、ブタノール溶液中でレイヤーリガンド (H_2ndc) 濃度が結晶配向に及ぼす影響について評価した。 dabco の濃度は 5 mM で固定し、 H_2ndc 濃度を 1-20 mM のレンジで調整して合成を行った結果を図 5.6 に示す。図 5.6a より、 H_2ndc 濃度の増大に伴い $I_{(100)}/I_{(001)}$ が大きくなっていることが分かる。さらに図 5.6b より、結晶形態は全てプレート状であり、 H_2ndc 濃度の増大に伴い $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶サイズが等方的に大きくなっていることが確認できた。本来、この結晶サイズの等方的な増大は、強度比は一定のままピーク強度のみ増大させるはずである。したがって、 H_2ndc 濃度の増大に伴う $I_{(100)}/I_{(001)}$ の増大は、 H_2ndc 濃度が高くなるにつれ $[100]$ 面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が多く形成されていることを示唆する。また SEM 観察結果より、 H_2ndc 濃度の低い (1, 5 mM) 条件下で合成した試料は、析出した結晶数が少なく疎な状態であることが確認された。これは、 H_2ndc 濃度が低いことに加え、ブタノール溶液中での金属イオンの溶解度が低いため、ドーブした金属イオンの溶出速度が遅いことが原因であると考えられる。したがって、ブタノール溶液中では、 H_2ndc 濃度が高く初期に結晶核が多く形成される条件下で、 $[100]$ 面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が優先的に形成されることが明らかとなった。

5.3.3 溶媒の極性が $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向に及ぼす影響

上記結果より、メタノール溶液中で合成を行うと $[001]$ 面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が優先的に形成され、ブタノール溶液中では $[100]$ 面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が優先的に形成されることが明らかとなった。そこで、溶媒の極性が結晶配向に及ぼす影響をより詳細に評価するため、メタノールとブタノールの混合溶媒、ならびにエタノールおよびプロパノール溶液中での $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の合成を行った。

まず、メタノールとブタノールの混合溶媒中で合成した試料の XRD 測定結果を図 5.7a に示す。ピーク強度比 ($I_{(001)}/I_{(100)}$) は、メタノール含有量の減少に伴い徐々に低下していることが確認できた。また、メタノール:ブタノールが 2:3 および 1:4 のときは、シミュレーションパターンのピーク強度比と同程度であることからランダムな配向を示しており、そしてブタノールのみの条件下で $[100]$ 面配向を示すことが分かった。すなわち、より極性の高い条件下では $[001]$ 面配向の結晶が優先的に形成され、極性の低い条件下でのみ $[100]$ 面配向の結晶が形成されることが明らかとなった。また

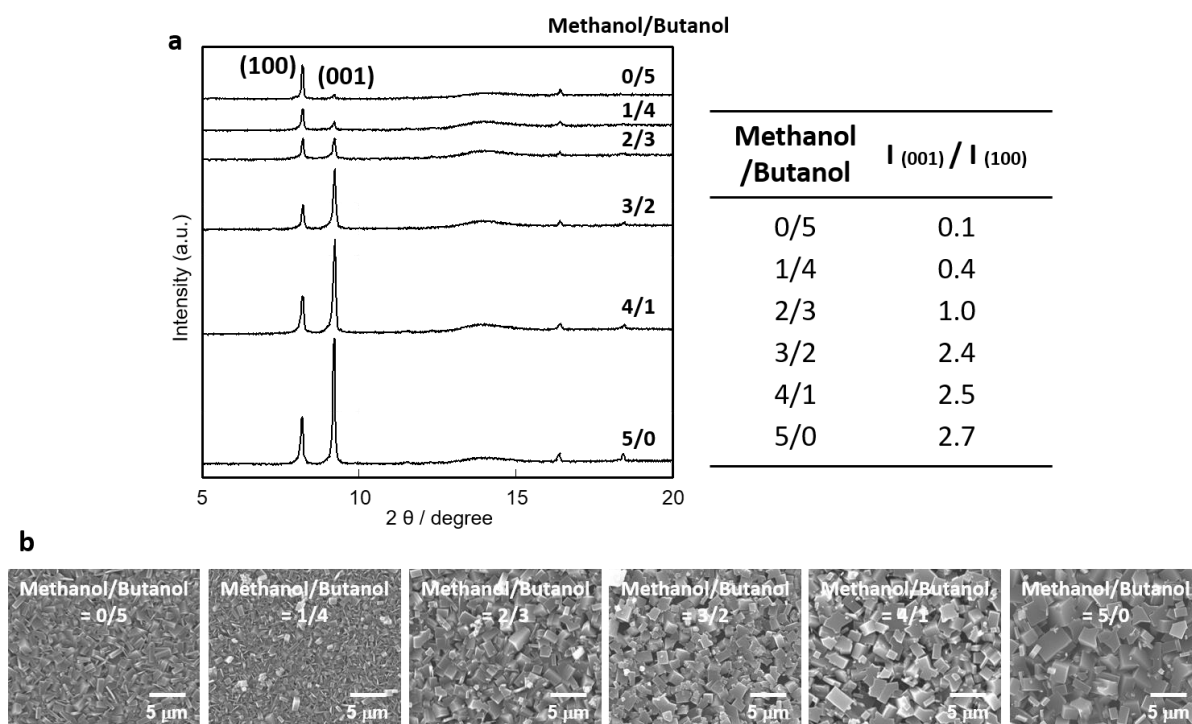


Figure 5.7. (a) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(001)}/I_{(100)}$, with respect to the mixed solvent, and (b) SEM images of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ crystals obtained in different solvent compositional ration. The concentration of H_2ndc and dabco ligands is 20 and 5 mM, respectively.

SEM 観察結果より、得られた $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶サイズはメタノール含有量の減少に伴い小さくなっていることが分かる (図 5.7b)。これは、ブタノール含有量が増えるにつれ、ポリイミドフィルム内にドーブした金属イオンの溶出速度が遅くなることが原因であると考えられる。

続いて、エタノールおよびプロパノール溶液中で合成した試料の XRD 測定結果を図 5.8a に示す。メタノールからエタノールに溶媒を変えることによりピーク強度比 ($I_{(001)}/I_{(100)}$) は劇的に低下し、次いでプロパノール、ブタノールとアルキル鎖が長くなるにつれ徐々に小さくなることが分かった。また、エタノールおよびプロパノール溶液中で合成した試料のピーク強度比は、シミュレーションパターンのピーク強度比と同程度であることからランダムな配向を示していることが分かる。これらの結果は、メタノールとブタノールの混合溶媒を用いた際に得られた結果とよく一致しており、より極性の高いメタノール溶液中でのみ[001]面配向の結晶が優先的に形成され、より極性の低いブタノール溶液中でのみ[100]面配向の結晶が優先的に形成されることが

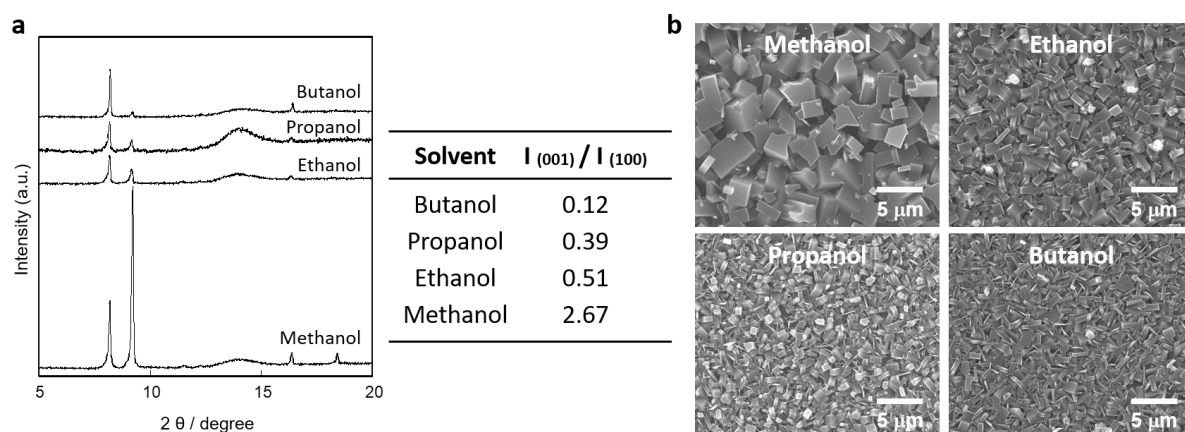


Figure 5.8. (a) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(001)}/I_{(100)}$, with respect to the polarity of alcohol solvent, and (b) SEM images of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ crystals obtained in different s alcohol solvent. The concentration of H_2ndc and dabco ligands is 20 and 5 mM, respectively.

明らかとなった。また、SEM 観察結果もメタノールとブタノールの混合溶媒を用いた系と同様、極性が低くなるにつれ $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶サイズは小さくなることが確認できた (図 5.8b)。

以上、メタノールとブタノールの混合溶媒、ならびにエタノールおよびプロパノールを用いた実験結果から、アルコール溶媒の極性を調整することにより $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向制御が可能であることが明らかとなった。

5.3.4 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の反応経時変化の観察

本項では、SEM 観察ならびに XRD 測定により $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の成長プロセスを評価した。まず、メタノール溶液中での反応経時変化の観察結果を図 5.9 に示す。SEM 観察結果より、反応初期の 5 分の段階で既に結晶が密に析出し、その後は反応の経過に伴い結晶サイズのみが等方的に大きくなっていることが確認できた (図 5.9a)。そのため、各反応時間にて得られた試料のピーク強度比 ($I_{(001)} / I_{(100)}$) に変化はなかった (図 5.9b)。一方、ブタノール溶液中ではポリイミドフィルム内にドープした金属イオンの溶出速度が遅いため、反応 5 分の初期段階に形成された結晶数は少なく、反応 10 分後も結晶数は増えていることが明らかとなった。10 分以降は、結晶サイズのみが等方的に大きくなっていることが確認できた (図 5.10a)。したがって、

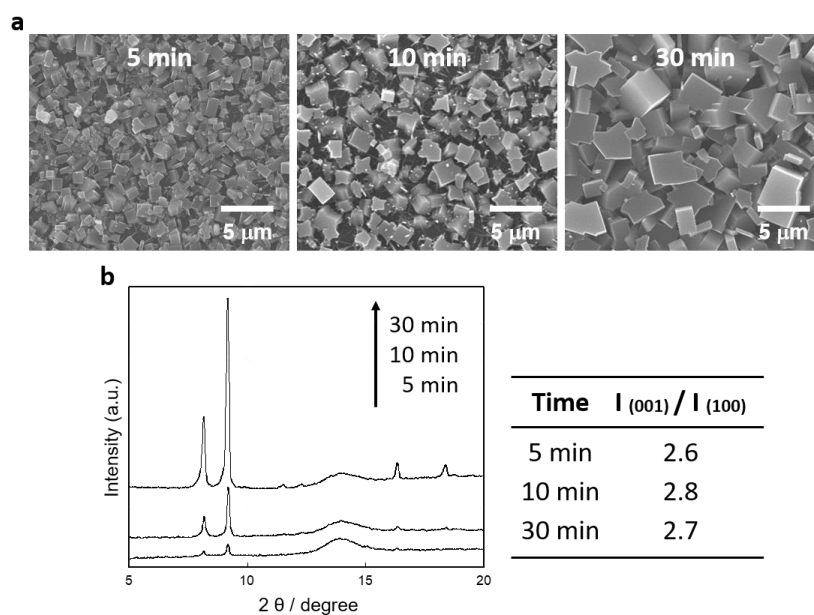


Figure 5.9. (a) SEM images and (b) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(001)}/I_{(100)}$, of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ crystals obtained at different reaction times of 5-30 min. The concentration of H_2ndc and dabco ligands is 20 and 5 mM, respectively.

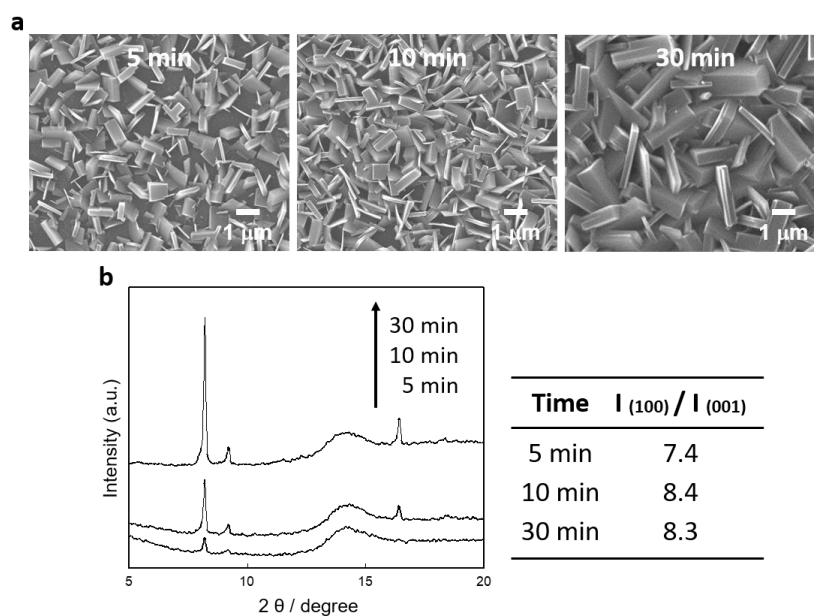


Figure 5.10. (a) SEM images and (b) XRD patterns and relative peak intensities, $I_{(100)}/I_{(001)}$, of $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ crystals obtained at different reaction times of 5-30 min. The concentration of H_2ndc and dabco ligands is 20 and 5 mM, respectively.

10 分後に得られた試料のピーク強度比 ($I_{(100)}/I_{(001)}$) は、5 分後に得られた試料よりもわずかに大きくなっており、そして 30 分後の試料とは同程度であることが確認できた (図 5.10b)。また、メタノールおよびブタノール溶液中で合成した試料はともに反応初期の 5 分の段階で、それぞれ[001]面配向ならびに[100]面配向を示すことが明らかとなった。すなわち、メタノール溶液中では反応初期に基板に対して平行状態の二次元レイヤーが形成し、一方、ブタノール溶液中では基板に対して垂直状態の二次元レイヤーが形成された後、ピラー配位子が架橋することで結晶成長することにより[001]面配向ならびに[100]面配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が生成されたと考えられる。

5.3.5 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向制御のメカニズム

第 1-4 項の実験結果をもとに、本手法における結晶配向制御のメカニズムについて考察する。まず、溶媒の極性が結晶配向に及ぼす影響であるが、これはポリイミドフィルムと二次元レイヤー間の化学的相互作用に起因したものであると推測している。ポリイミドフィルムは多数の芳香環を有しており、二次元レイヤーは H_2ndc リガンドのナフタレン骨格から形成されていることから、ポリイミドフィルムと二次元レイヤー間には π - π 相互作用が主に作用していると予想される。このスタッキング相互作用は極性の高い条件下でより強く作用するため、溶媒にメタノールを用いた際はポリイミドフィルムとレイヤー間の相互作用が強くなる。その結果、レイヤーは基板に対して平行状態で形成されやすくなり、[001]配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が優先的に得られたと考えられる。一方、極性の低いブタノール溶液中では、スタッキング相互作用は強く作用しない。そのため、レイヤーは基板上でランダムまたは垂直状態で形成されやすくなり、[001]配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が優先的に得られたと考えられる (図 5.11a)。この溶媒の効果に加えて、レイヤーリガンド (H_2ndc) の濃度も結晶配向に影響を与えることが上記結果より明らかとなっている。本合成プロセスでは、 H_2ndc 濃度の増大に伴いポリイミドフィルム内にドーブした金属イオンの溶出速度は速くなり、サイズの大きい二次元レイヤーが密に形成される。メタノール溶液中では、サイズの大きいレイヤーが形成されることによりポリイミドフィルムとの接触面積が増えるため、レイヤーは平行状態で形成されやすくなり、 H_2ndc 濃度の高い条件下でより優先的に[001]配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が得られたと考えられる。一方、ブタノール溶液中では、レイヤーが密に形成されることによりレイヤー間の相互作用が

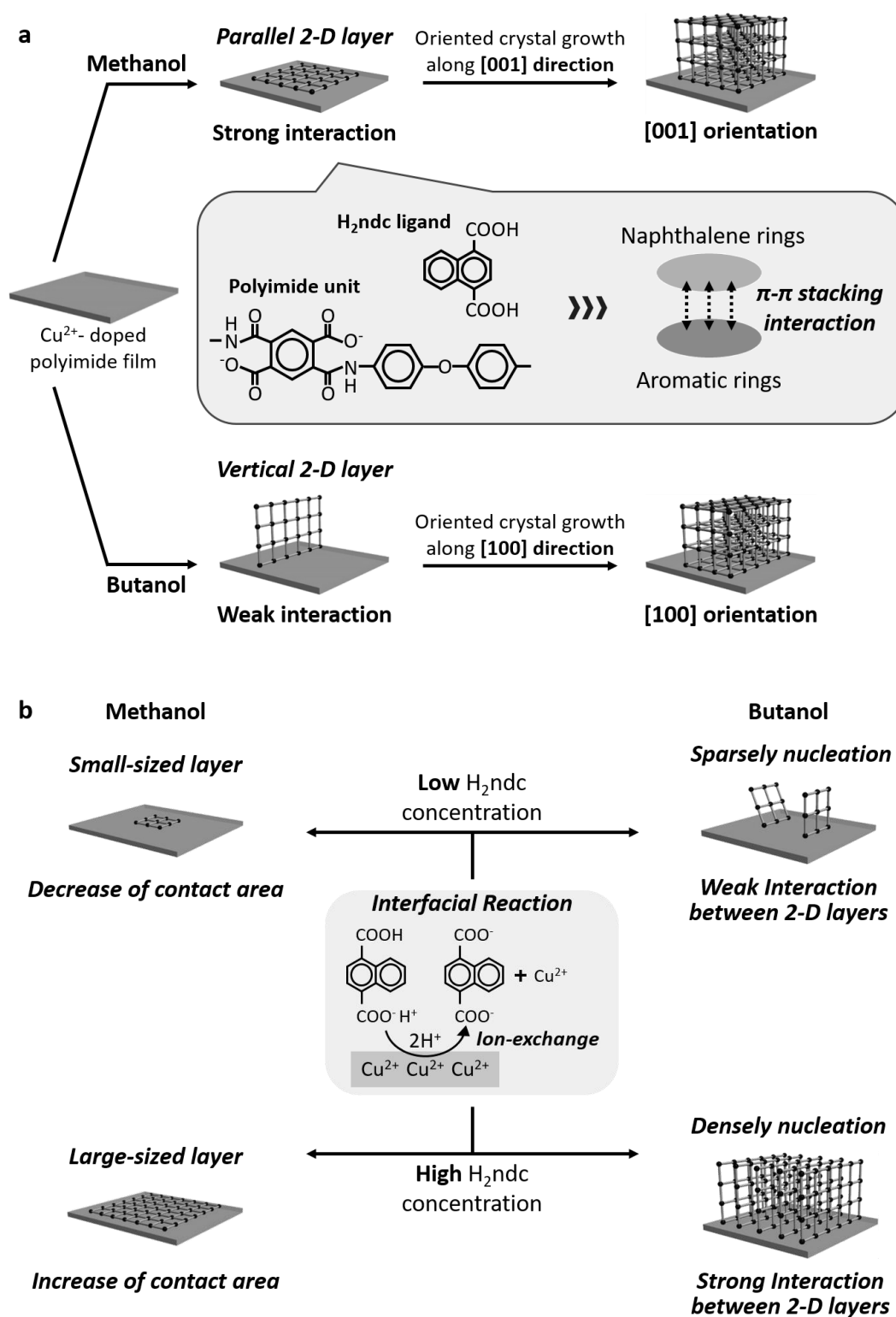


Figure 5.11. Schematic representations of the mechanism for the growth of highly oriented $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2\text{dabco}]_n$ crystals in a one-pot reaction by controlling of (a) chemical interactions between the framework components and polyimide film and (b) H_2ndc concentration.

強く働き、レイヤーは基板上にて垂直状態で形成されやすくなるため、 H_2ndc 濃度の高い条件下でより優先的に[100]配向の $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ 結晶が得られたと推測される (図 5.11b)。

5.4 まとめ

金属イオンドープ高分子フィルム上での MOF の結晶配向制御について検討し、以下の結論を得た。

- 1) ポリイミドフィルム内にドープした金属イオンと有機リガンドとのイオン交換反応が結晶成長のトリガーである本手法を用いることにより、one-pot 合成で $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]_n$ の結晶配向を制御することに成功した。
- 2) 溶媒の極性を調整することによりフィルム/レイヤー間の相互作用の強さを調整することができ、反応初期に形成されるレイヤーの向きを制御することが可能であった。
- 3) レイヤーリガンド (H_2ndc) 濃度を調整することにより、より優先的に[001]ならびに[100]配向の MOF 膜を作製することが可能であった。

本研究では、金属イオンドープポリイミドフィルムを用いることにより MOF 膜の結晶配向制御に成功した。本手法は、基板と MOF 構成要素間の化学的相互作用およびドープした金属イオンの溶出速度という極めてシンプルな合成パラメーターに基づいたものであり、従来は困難であった one-pot 合成での結晶配向制御を可能とした。この本成果は、結晶配向の揃った MOF 膜を作製する際の新たな設計指針となりえ、学術的に非常に意義深いものである。

5.5 参考文献

1. Y.-S. Li, H. Bux, A. Feldhoff, G.-L. Li, W.-S. Yang, J. Caro, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 3322
2. S. Hurtle, S. Friebe, J. Wohlgemuth, C. Wöll, J. Caro, L. Heinke, *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 2294
3. M.C. So, S. Jin, H.-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 15698
4. N. Campagnol, T. V. Assche, T. Boudewijns, J. Denayer, K. Binnemans, D. D. Vos, J.

- Fransaer, *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 5827
5. P. Falcaro, K. Okada, T. Hara, K. Ikigaki, Y. Tokudome, A. W. Thornton, A. J. Hill, T. Williams, C. Doonan, M. Takahashi, *Nature Materials* **2017**, 16, 342
 6. Y. Liu, G. Zeng, Y. Pan, Z. Lai, *J. Membrane Sci.* **2011**, 379, 46
 7. B. Liu, M. Tu, R. A. Fischer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3402
 8. S.-M. Chen, M. Liu, Z.-G. Gu, W.-Q. Fu, J. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, 8, 27332
 9. A. A. Talin, A. Centrone, A. C. Ford, M. E. Foster, V. Stavila, P. Haney, R. A. Kinney, V. Szalai, F. ElGabaly, H. P. Yoon, F. Léonard, M. D. Allendorf, *Science*. **2014**, 343, 66
 10. J. Cravillon, S. Münzer, S.-J. Lohmeier, A. Feldhoff, K. Huber, M. Wiebcke, *Chem. Mater.* **2009**, 21, 1410
 11. A. J. Brown, N. A. Brunelli, K. Eum, F. Rashidi, J. R. Johnson, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair *Science*. **2014**, 345, 72
 12. Y. Yoo, Z. Lai, H. K. Jeong, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2009**, 123, 100
 13. O. Shekhah, H. Wang, D. Zacher, R. A. Fischer, C. Wöll, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 5038
 14. B. Liu, O. Shekhah, H. K. Arslan, J. Liu, C. Wöll, R. A. Fischer *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 807
 15. K. Otsubo, T. Haraguchi, O. Sakata, A. fujiwara, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 9605
 16. M. Meilikhov. S. furukawa, K. Hirai, R. A. Fischer, S. Kitagawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 341
 17. J. Yao, D. Dong, D. Li, L. He, G. Xu, H. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 2559
 18. H. T. Kwon, H.-K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 10763
 19. R. Kitamura, F. Iwahori, R. Matsuda, S. Kitagawa, Y. Kubota, M. Takata, T. C. Kobayashi
 20. T. Tsuruoka, K. Mantani, A. Miyanaga, T. Matsuyama, T. Ohhashi, Y. Takashima, K. Akamatsu, *Langmuir* **2016**, 32, 6068

第 6 章 高分子フィルム上での MOF の結晶成長プロセスの制御

6.1 はじめに

第 4 章ならびに 5 章にて得られた成果から、金属イオンドープ高分子フィルムを用いた本手法は、one-pot 合成で均一性の高い MOF 連続膜を作製することが可能であり、加えて合成条件を最適化することで膜厚ならびに結晶配向の制御も可能であることから、非常に有用な MOF 膜作製手法であるといえる。しかしながら、高分子フィルム内にドープした金属イオンの溶出は有機配位子のプロトンとのイオン交換反応に基づいているため、カルボキシ基のようなイオン交換基をもつリガンドから構築されるフレームワークに対しては高い汎用性を示すが、イオン交換基をもたない有機配位子から構築される MOF には適用できないといった課題を抱えている。

そこで本研究では、本提案手法が窒素ドナー性配位子のようなイオン交換基をもたないリガンドから構築されるフレームワークにも適用できるように、金属イオンドープポリイミドフィルム表面上で MOF の結晶成長を合目的に制御することのできるプロセスを確立することを目的とした。具体的には、モジュレーターを用いることにより

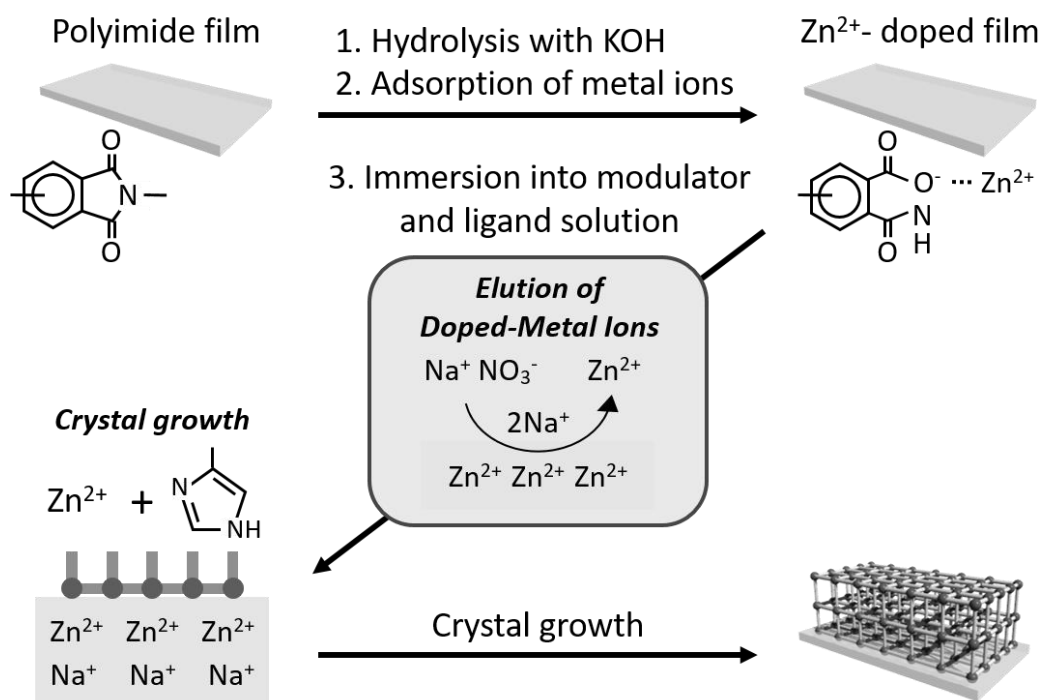


Figure 6.1. Schematic illustration of the strategy used for the formation of ZIF-8 crystals on a metal ion-doped polymer substrate.

ドーピングした金属イオンの溶出速度と MOF の成長速度を独立して制御することのできるシステムの確立を目指した。その実証実験として、ドーピングした金属イオンの溶出を促すモジュレーターには硝酸ナトリウムを利用し、そして MOF にはイオン交換基をもたない有機配位子である MeIM と亜鉛イオンから構築される ZIF-8 をターゲットとし、ポリイミドフィルム上での合成を試みた。MeIM はイオン交換基をもたないためドーピングした金属イオンの溶出を誘発することはできず、一方、硝酸ナトリウムは ZIF-8 の結晶形成には影響を及ぼさないことが分かっている。すなわち本合成プロセスでは、硝酸ナトリウム濃度は金属イオンの溶出速度のみに関与し、有機配位子の濃度は溶出してきた金属イオンとの反応速度のみに関与するシステムとなっており、それぞれを独立して制御することが可能である（図 6.1）。そのため、MOF の核形成速度ならびに結晶成長速度を合目的に制御することが可能になると考えられ、本章では、硝酸ナトリウムおよび MeIM の濃度が ZIF-8 の結晶形成速度に及ぼす影響について系統的に評価した。

6.2 実験方法

6.2.1 亜鉛イオンドーピングポリイミドフィルムの調製

ポリイミドフィルムは、東レ・デュポン社製カプトン 200-H（厚み 50 μm ）を使用した。まず、ポリイミドフィルムを 50 $^{\circ}\text{C}$ の 5 M 水酸化カリウム水溶液に 5 分間漬させることによりフィルムの表面改質を行った。続いて、表面改質処理後のポリイミドフィルムを 100 mM 硝酸亜鉛水溶液に浸漬させ、イオン交換反応により亜鉛（II）イオンを吸着させた。

6.2.2 ポリイミドフィルム表面上での ZIF-8 合成

MOF には、亜鉛イオンと MeIM から構築される ZIF-8 をターゲットとした。 Zn^{2+} 吸着ポリイミドフィルムを所定濃度の NaNO_3 および MeIM を含んだメタノール/ H_2O 混合溶媒 1 L（混合比 1:1）に浸漬させ、室温下で 72 時間攪拌することにより ZIF-8 の合成を行った。合成試料は SEM および XRD により評価した。

6.3 実験結果および考察

6.3.1 ポリイミドフィルム表面上での ZIF-8 合成

100 mM NaNO₃ および 500 mM MeIM の条件下で合成した試料の SEM 観察結果を図 6.2a に示す。ポリイミドフィルム表面上に ZIF-8 の特徴的な菱形 12 面体構造の結晶が密に析出していることが確認できた。また XRD 測定より、ZIF-8 に相当する回折ピークならびにポリイミドフィルム由来のハローパターンが観測されたことから、ポリイミドフィルム表面上で ZIF-8 が形成されていることが明らかとなった (図 6.2b)。さらに、その反応経時変化を SEM にて観察した結果を図 6.3 に示す。反応時間が 1 時間までは結晶の析出数が増大していることが分かり、1 時間以降は時間の経過に伴い結晶サイズが大きくなっていることが観察された。実際、1 mm² 当たり析出した結晶数ならびに結晶サイズを算出したところ、結晶数は 1 時間後まで増大し続けていることが確認できた (図 6.4a)。しかし、その後反応時間が 1 時間から 2 時間の間で結晶数は大幅に減少していることが明らかとなった。また、その減少に伴い結晶サイズは大幅に大きくなり、その後は徐々に増大し続けていることが示された (図 6.4b,c)。これらの結果から、まず 1 時間以内の反応過程では結晶核の生成が優先的に起こっていることが明らかとなった。その後に結晶成長が起こるが、その際、サイズの小さい結晶は比表面積が大きく不安定な状態であり、隣接している結晶同士が融合しやすいため、初期段階に結晶サイズが大幅に大きくなったと考えられる。

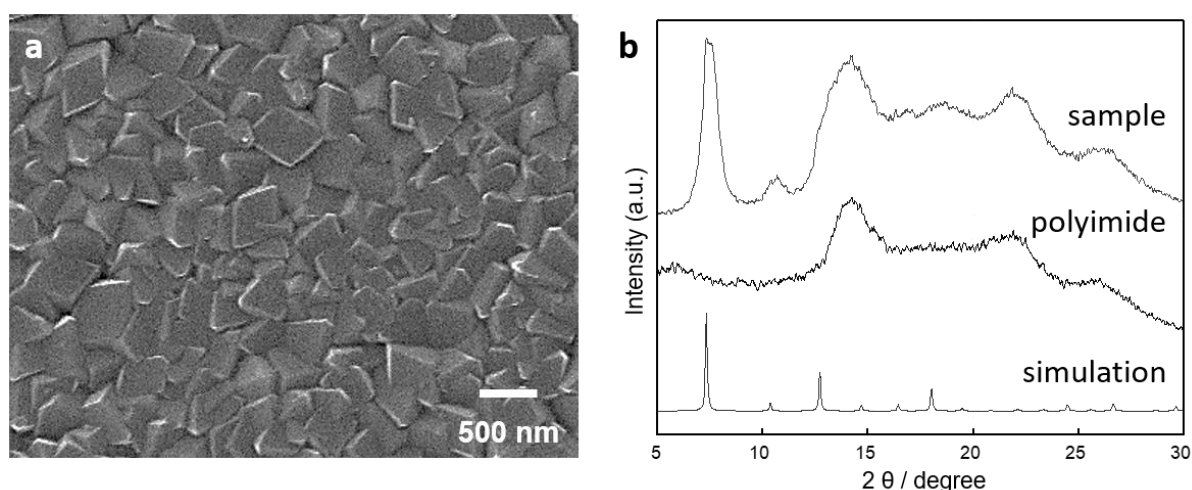


Figure 6.2. (a) SEM image and (b) experimental and simulated XRD patterns of ZIF-8 crystals and polyimide film.

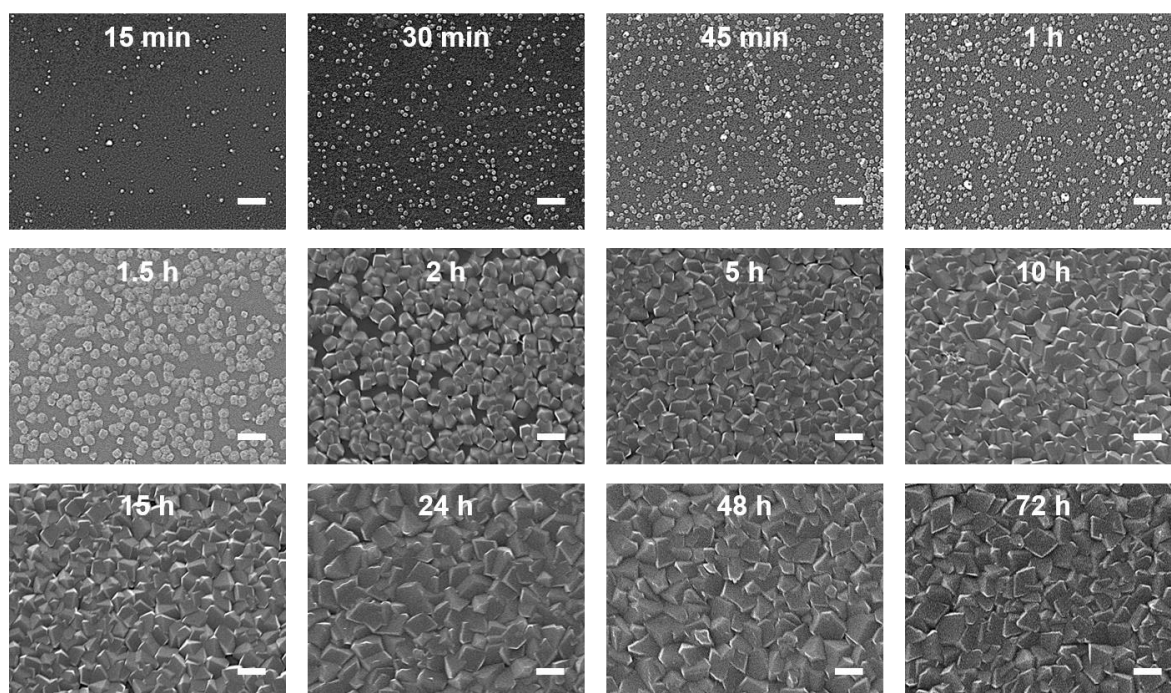


Figure 6.3. SEM images of the crystals prepared at different reaction time. Scale bars are 500 nm.

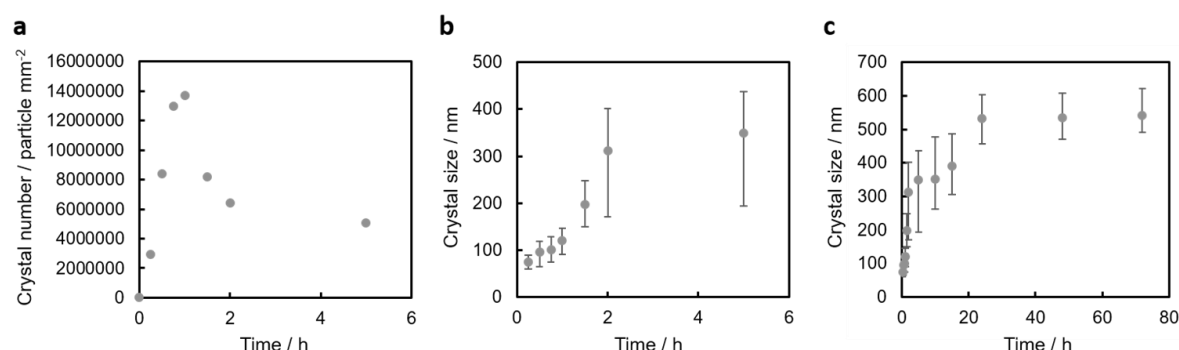


Figure 6.4. Variation in (a) crystal number, (b) crystal size obtained at initial reaction stage, and (c) crystal size as a function of reaction time.

6.3.2 NaNO₃ 濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響

NaNO₃ 濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響について評価するため、MeIM 濃度は 500 mM で固定し、NaNO₃ 濃度を 50, 100, 200 mM と変化させて ZIF-8 の反応経時変化を SEM にて観察した (図 6.5)。各 NaNO₃ 濃度条件下で 1 時間後に得られた試料を比較すると、結晶サイズに大きな差はみられなかったが、フィルム上に析出した

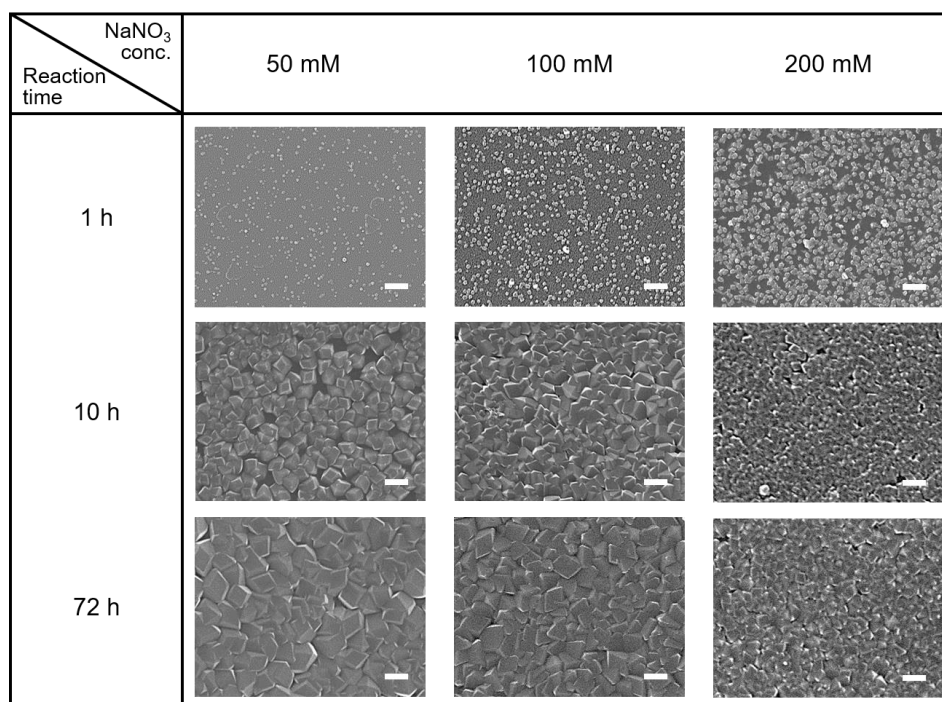


Figure 6.5. SEM images of the crystals prepared at different reaction time for NaNO₃ concentration of 50-200 mM. The MeIM ligand concentration was fixed at 500 mM. Scale bars are 500 nm.

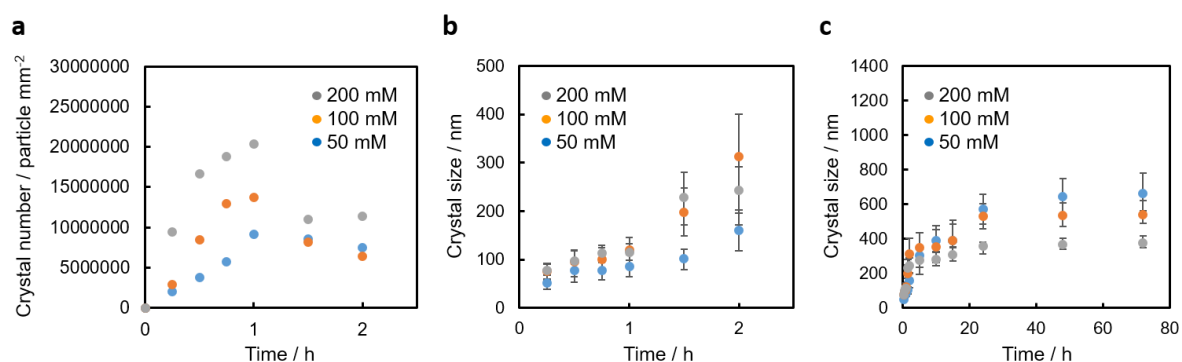


Figure 6.6. Variation in (a) crystal number, (b) crystal size obtained at initial reaction stage, and (c) crystal size as a function of reaction time.

結晶数は NaNO₃ 濃度の増大に伴い増えていることが分かる。実際、反応初期段階に析出した結晶数ならびに結晶サイズを算出したところ、反応時間が 1 時間までは、結晶の析出数は NaNO₃ 濃度の増大に伴い多くなっていることが確認できた (図 6.6a,b)。これは、ポリイミドフィルム内にドーブした亜鉛イオンの溶出は NaNO₃ の Na⁺ とのイオン交換反応に基づいているため、NaNO₃ 濃度が高い条件下ではドーブした金属イオ

ンの溶出速度が速くなる。そのような条件では核形成がより優先的に起こるため、結晶が多く析出したと考えられる。また、上項の結果同様、1 時間後までは各濃度条件下で結晶の析出数は増大し続けているが、その後反応時間が 1 時間から 2 時間の間で結晶数は減少していることが確認できた。さらに、その減少に伴い結晶サイズは大幅に大きくなり、その後は徐々に増大し続けていることも明らかとなった (図 6.6b,c)。すなわち、 NaNO_3 濃度を変化させても 1 時間以内の反応過程では結晶核の生成が優先的に起こっており、その後、結晶同士の融合を介しながら成長していると考えられる。また、反応時間が 1 時間から 1 時間半の間での結晶数の減少度合いは、 NaNO_3 濃度が高い条件下でより大きくなっているが、これは結晶の析出数が多いため隣接している結晶が多く、結晶同士の融合が起こりやすくなっているためであると考えられる。そのため、成長初期段階における結晶サイズは、 NaNO_3 濃度が高い条件下でより顕著に大きくなっていることが分かる。200 mM NaNO_3 条件下では 1 時間半以降に結晶数の減少が確認されなかったことから、この段階で十分に安定性の高い結晶が得られ、結晶同士が融合することなく前駆体の供給のみに基づいて成長していると考えられる。一方、100 mM NaNO_3 条件下では 1 時間半以降も結晶数が減少しているため、結晶同士の融合を介しながら成長していることが分かる。そのため、2 時間後の段階では、100 mM NaNO_3 条件下でサイズの大きい ZIF-8 結晶が形成されたと考えられる。

また、10 時間後ならびに 72 時間後に得られた試料の SEM 観察結果 (図 6.5) を比較すると、 NaNO_3 濃度の増大に伴い ZIF-8 膜の結晶サイズは小さくなっていることが分かる。すなわち、核形成段階に析出した結晶数が多い条件ほど、最終的に得られる ZIF-8 膜の結晶サイズは小さくなることが確認できた。以上の結果より、 NaNO_3 濃度が高い条件下では、ドーブした金属イオンの溶出速度が大きくなるため核形成が優先的に起こり、結晶サイズの小さい ZIF-8 膜が形成される。一方、 NaNO_3 濃度が低い条件下では、ドーブした金属イオンの溶出速度は小さくなるため核形成が抑制され、結晶成長が優先的に起こるため結晶サイズの大きい ZIF-8 膜が形成されることが明らかとなった。

6.3.3 リガンド濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響

次いで、MeIM 濃度が ZIF-8 の結晶成長速度に及ぼす影響について評価するため、 NaNO_3 濃度は 100 mM で固定し、MeIM 濃度を 250, 500 mM, 1 M と変化させて ZIF-8

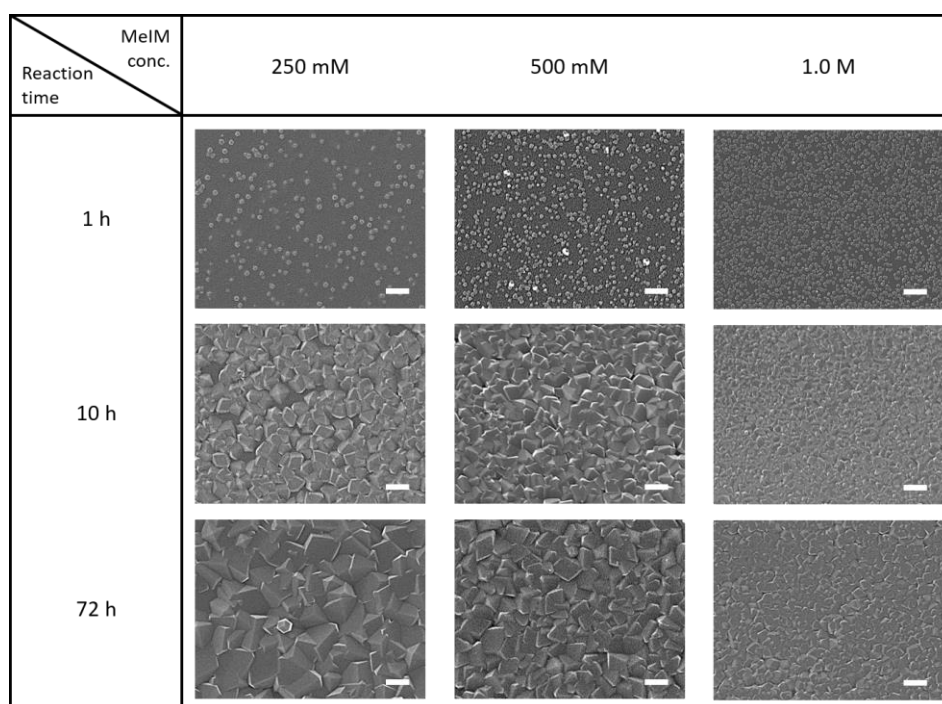


Figure 6.7. SEM images of the crystals prepared at different reaction time for MeIM ligand concentration of 250 mM-1.0 M. The NaNO_3 concentration was fixed at 100 mM. Scale bars are 500 nm.

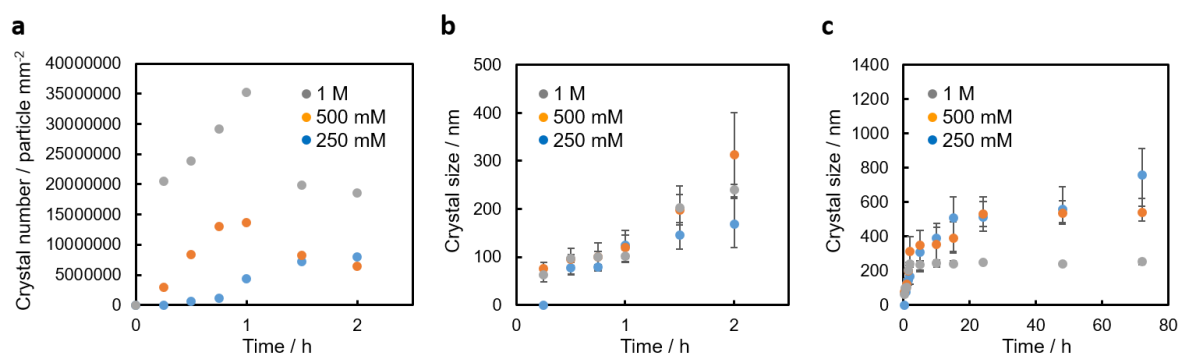


Figure 6.8. Variation in (a) crystal number, (b) crystal size obtained at initial reaction stage, and (c) crystal size as a function of reaction time.

の反応経時変化を SEM にて観察した (図 6.7)。各 MeIM 濃度条件下で 1 時間後に得られた試料を比較すると、結晶サイズに大きな差はみられなかったが、結晶の析出量は MeIM 濃度の増大に伴い増えていることが分かる。実際、反応初期段階に析出した結晶数ならびに結晶サイズを算出したところ、反応時間が 1 時間までは、結晶の析出数は MeIM 濃度の増大に伴い多くなっていることが確認できた (図 6.8a,b)。本系で

は、 NaNO_3 濃度を固定しているためドーブした金属イオンの溶出速度は一定であるが、**MeIM** 濃度に依存して結晶数に違いが出たのは、**MeIM** 濃度が高い条件ではポリイミドフィルム界面に溶出してきた金属イオンが直ぐに **MeIM** と反応するため、核形成がより優先的に起こり結晶が多く析出したと考えられる。すなわち、**MeIM** 濃度が低い条件下では溶出してきた亜鉛イオンとの衝突頻度が低くなるため、溶液中にロスされた亜鉛イオン量が増えていると考えられる。また本系においても、1 時間後までは 250 mM **MeIM** 条件を除く各濃度条件下で結晶の析出数は増大し続けているが、その後反応時間が 1 時間から 2 時間の間で結晶数は減少していることが確認できた。そして、その減少に伴い結晶サイズは大幅に大きくなり、その後は徐々に増大し続けていることが示された (図 6.8b,c)。したがって、**MeIM** 濃度を変化させても 1 時間以内の反応過程では結晶核の生成が優先的に起こっており、その後、結晶同士の融合を介しながら成長していることが明らかとなった。また NaNO_3 濃度を変化させた系と同様、反応時間が 1 時間から 1 時間半の間での結晶数の減少度合いは、核形成段階における結晶の析出数が多い条件下でより大きくなっており、それに応じて結晶サイズは大幅に大きくなっていることが確認できた。一方、250 mM **MeIM** 条件下では 1 時間以降も結晶数の減少がみられなかった。これは、核形成段階における結晶の析出量が少なく隣接している結晶が存在しないため、結晶同士が融合することなく MOF 前駆体の供給のみに基づいて成長しているためであると考えられる。

また、10 時間後ならびに 72 時間後に得られた試料の SEM 観察結果 (図 6.7) を比較すると、**MeIM** 濃度の増大に伴い ZIF-8 膜の結晶サイズは小さくなっていることが分かる。すなわち、核形成段階に析出した結晶数が多い条件ほど、最終的に得られる ZIF-8 膜の結晶サイズは小さくなることが確認できた。本系は、 NaNO_3 濃度を固定しているためドーブした金属イオンの溶出速度は一定であるが、**MeIM** 濃度の高い条件下では溶出した亜鉛イオンが **MeIM** と直ぐに反応するため、核形成が優先的に起こり結晶サイズの小さい ZIF-8 膜が形成される。一方、**MeIM** 濃度が低い条件下では溶出した亜鉛イオンとの衝突頻度が低くなるため核形成が抑制され、結晶成長が優先的に起こることにより結晶サイズの大きい ZIF-8 膜が形成されることが明らかとなった。

6.3.4 金属イオンの溶出速度と ZIF-8 の結晶成長速度の系統的制御

上記結果より、 NaNO_3 ならびに **MeIM** 濃度を調整することにより、ZIF-8 の核形成

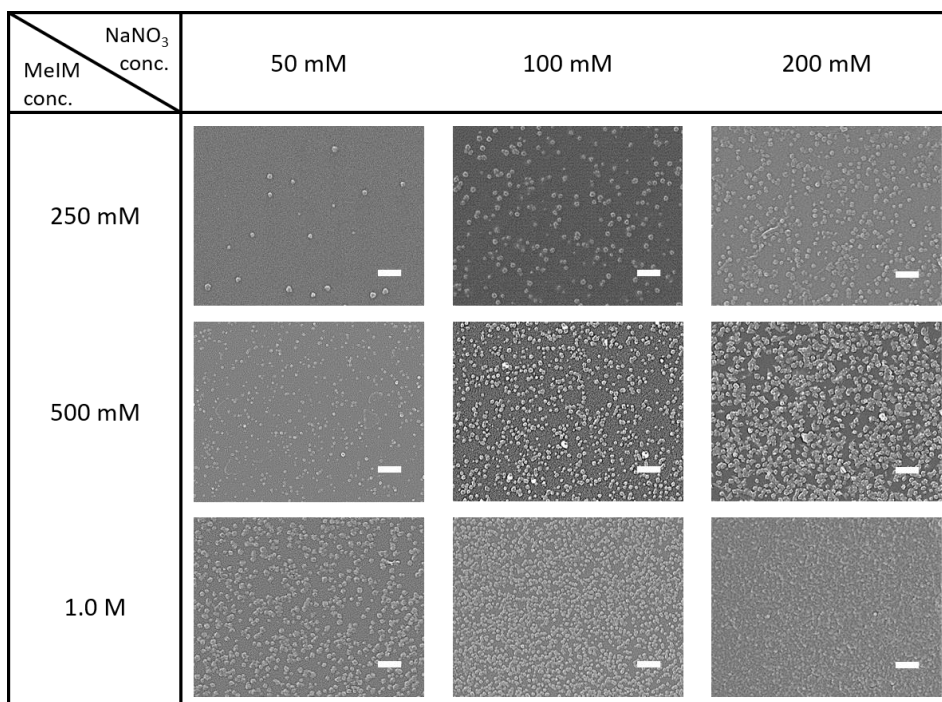


Figure 6.9. SEM images of the crystals prepared by changing both concentration of NaNO₃ and MeIM ligands. The reaction time is 1 h. The scale bars are 500 nm.

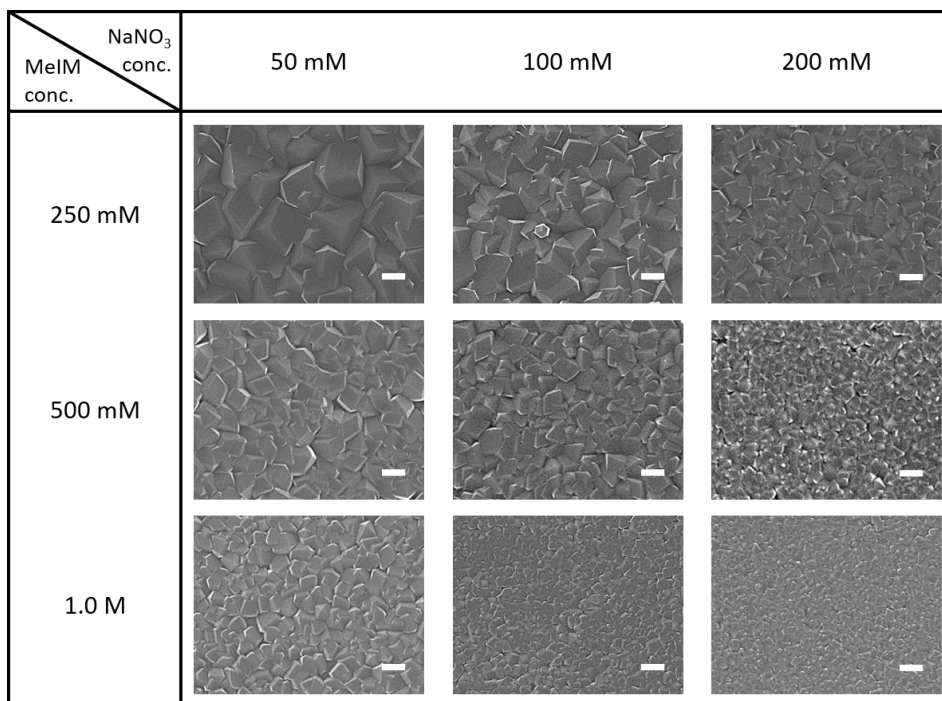


Figure 6.10. SEM images of the crystals prepared by changing both concentration of NaNO₃ and MeIM ligands. The reaction time is 72 h. The scale bars are 500 nm.

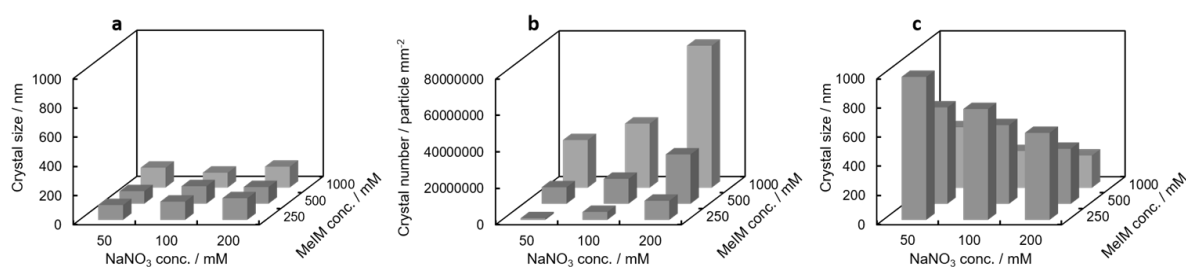


Figure 6.11. Variation in (a) crystal size of samples prepared after 1 h, and (b) crystal number and (c) crystal size of samples prepared after 72 h at different concentration of NaNO_3 and MeIM.

および結晶成長速度を制御することが可能であり、結晶サイズの異なる ZIF-8 膜が形成されることが明らかとなった。さらに本項では、 NaNO_3 および MeIM 濃度を系統的に調整することで、それぞれの濃度が ZIF-8 の結晶形成速度に及ぼす影響について詳細に評価した。 NaNO_3 濃度および MeIM 濃度をともに変化させ、1 時間ならびに 72 時間後に得られた試料の SEM 観察結果を図 6.9 および 6.10 に示す。まず図 6.9 より、各濃度条件下で 1 時間後に得られた ZIF-8 膜の結晶サイズに大きな差はみられなかったが、結晶の析出量は NaNO_3 および MeIM 濃度がともに高い条件下でより多くなっていることが明らかとなった。特に、200 mM NaNO_3 , 1.0 M MeIM 条件下では、1 時間後の段階で既に結晶が密に析出しており、連続膜が形成されていることが分かる。一方、72 時間後に得られた試料の SEM 観察結果（図 6.10）を比較すると、ZIF-8 膜の結晶サイズは 1 時間後に析出している結晶数が少ない条件下でより大きくなっていることが確認できた。実際、それぞれの濃度条件下で 1 時間後に析出した結晶数ならびに結晶サイズを算出したところ、結晶サイズに大きな違いはみられなかったが、結晶の析出数は NaNO_3 ならびに MeIM 濃度の増大に伴い多くなっていることが確認できた（図 6.11a,b）。また、 NaNO_3 濃度を変化させたときより、MeIM 濃度を変化させたときの方が結晶数はより顕著に変化していることが明らかとなった。これは、本合成プロセスではドーブした金属イオンの溶出速度だけでなく、亜鉛イオンと MeIM の反応速度も ZIF-8 の核形成段階に大きな影響を及ぼしていることを意味する。また図 6.11c より、72 時間後に得られた ZIF-8 膜の結晶サイズは、1 時間後に析出している結晶数が多い順に小さくなっていることが確認できた。

6.3.5 ZIF-8 の結晶成長メカニズム

上記の結果をもとに、ZIF-8 の結晶成長メカニズムを図 6.12 に示す。NaNO₃ および MeIM 濃度がともに低い条件下では、ドーピングした金属イオンの溶出速度は遅くかつリガンドとの衝突頻度も低いため、反応初期の核形成段階が抑制される。その結果、前駆体は結晶成長に優先的に消費され、結晶サイズの大きい ZIF-8 膜が形成される。一方、NaNO₃ と MeIM 濃度がともに高い条件下では、ドーピングした金属イオンの溶出速度およびリガンドとの反応速度がともに速くなるため、核形成が優先的に起こり結晶サイズの小さい ZIF-8 膜が生成される。また本合成系では、亜鉛イオンと MeIM との反応が ZIF-8 形成の律速段階であるため、MeIM 濃度が高い条件下では NaNO₃ 濃度が低くても核生成が優先的に起こり、比較的サイズの小さい ZIF-8 が形成される。一方、MeIM 濃度が低い条件下では NaNO₃ 濃度が高くても結晶成長が優先的に起こり、比較的サイズの大きい ZIF-8 が形成されることが明らかとなった。このように、本合成プロセスでは NaNO₃ とリガンド濃度を調整することで、MOF の核形成および結晶成長速度を合理的に制御することが可能である。その結果、サイズ均一性が高く、加えて

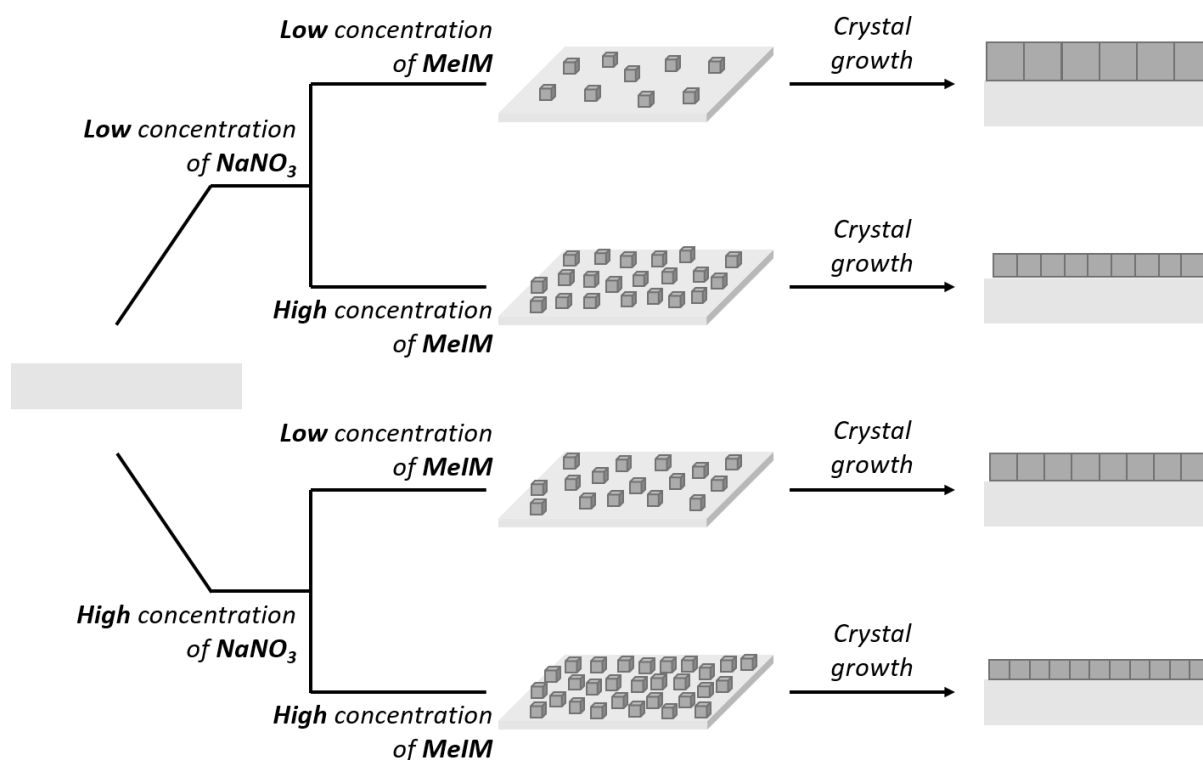


Figure 6.12. Schematic representation of proposed approach for formation of ZIF-8 crystals based on the independent control of elution rate and growth rate.

幅広いレンジで結晶サイズを系統的に制御した MOF 連続膜を作製することが可能であることを示した。

6.4 まとめ

金属イオンドーブ高分子フィルム上での MOF の結晶成長プロセスの合目的制御について検討し、以下の結論を得た。

- 1) ポリイミドフィルム内にドーブした金属イオンを溶出させるためのモジュレーターとして硝酸ナトリウムを利用することで、イオン交換基をもたない有機配位子から構築される MOF 膜の作製に成功した。
- 2) 硝酸ナトリウム濃度とリガンド濃度を調整することで MOF の核形成および結晶成長速度を合理的に制御することができ、サイズ均一性が高くかつ制御可能な MOF 連続膜作製することが可能である。

本研究では、金属イオンの溶出と MOF の結晶成長を独立して制御することのできるシステムを確立することで、イオン交換基をもたない有機配位子から構築される MOF には適用できないといった本手法の課題を克服することに成功した。第 4 章からの研究成果も踏まえ、本提案手法は汎用性が高いことに加え、one-pot 反応で MOF 膜形成において重要な構造パラメーターである膜厚・結晶配向・連続性・均一性・サイズを合目的に制御することが可能であることが明らかとなり、現行の MOF 膜作製手法が抱える問題点をクリアした新たな MOF 膜作製技術として今後の展開が期待される。

第 7 章 本研究のまとめ

本研究では第 1 章で述べたように、MOF を機能性ユニットとした高機能ナノ構造体作製のために重要な「固体材料界面での MOF の自己組織化プロセスの制御」を取り上げ、現行法の問題点をまとめ、それらを克服するための新規技術の創製に取り組んだ。MOF の機能のオンデマンド設計が要望される中で、無機微粒子や二次元基板などの材料表面上で MOF の結晶成長を制御することのできる合成手法は、MOF の利点を飛躍的に高めた機能性材料の創製を可能にすることから、現在、ナノ材料科学の分野に携わる研究者の関心を集めている。本研究においても、MOF の高機能化を目的とした固体材料/反応溶液での固液界面反応を基調とする簡便かつ制御性に優れた MOF 作製技術の開発を通じて様々な興味深い知見が得られた。以下に、それらをまとめる。

1) 金属イオンドープ固体材料表面上での選択的 MOF 形成プロセス

金属ナノ粒子表面を高分子である PVP 分子にて修飾することにより、MOF 前駆体である金属イオンをあらかじめナノ粒子表面上に大量かつ化学的に局在化させることが可能であり、続いて有機配位子と反応させることで MOF の核形成・結晶成長がナノ粒子表面上に限定されることが明らかとなった。一方、PVP 修飾金属ナノ粒子を用いても、金属イオンの局在化処理を施さずに複合体合成を行うと凝集体が形成されたことから、MOF の自己組織化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鍵である」という重要な知見を得ることができた。

上記の知見は、二次元基板界面での MOF 合成にも適用可能であることを明らかにした。金属イオンをドープしたポリイミドフィルムを MOF 形成の支持基板ならびに金属イオン源として利用することで MOF 膜の作製に成功した。本手法において、ドープした金属イオンの溶出は有機配位子のプロトンとのイオン交換反応に基づいているため、金属イオンはポリイミドフィルムから一様に溶出され、直ぐに溶液中の有機配位子と反応することでフィルム界面にて均一に MOF の結晶核が生成される。したがって本手法では、one-pot 反応でも均一性の優れた MOF 連続膜を作製することが可能である。また、ポリイミドフィルムは表面改質時間を調整することにより金属イオンの吸着量を合理的に制御することができ、その吸着金属イオン量を調整したポリ

イミドフィルムを用いることで MOF 膜の厚みを制御することも可能である。加えて、ポリイミドフィルム内にドーブする金属イオン種および有機配位子の種類を変えることで、様々なフレームワークに適用可能であることが明らかとなった。

これらの成果は、未だ多くの問題点を抱えている固体材料界面での MOF 合成研究に一石を投じる革新的結果であり、触媒、センシング、分離、吸着などを必要とする様々な分野において有用な材料を提供することが可能になると予想される。

2) MOF 膜の配向制御可能な新たな概念の実証

金属イオンドーブポリイミドフィルムを用いることによりピラードレイヤー型 MOF の結晶配向を制御することが可能であった。イオン交換反応に基づいた本手法では、one-pot 反応でも二次元レイヤーの形成とピラー配位子の架橋を 2 段階に分けて制御することが可能であり、反応初期に形成される二次元レイヤーの向きが得られる MOF 膜の結晶配向を決定付けると考えられる。本実験では、溶媒の極性ならびにレイヤーリガンドの濃度を調整することで MOF 膜の配向を制御することができたことから、二次元レイヤーとポリイミドフィルム間の化学的相互作用の強さと、二次元レイヤーのサイズおよび析出量がフィルム上でレイヤーの向きを制御するための重要なパラメーターであることが明らかとなった。すなわち、基板と MOF 構成要素間の化学的相互作用およびドーブした金属イオンの溶出速度という極めてシンプルな合成パラメーターを制御するだけで、従来は困難であった one-pot 合成での結晶配向制御を可能とした。この成果は、結晶配向の揃った MOF 膜を作製する際の新たな設計指針となりえ、学術的に非常に意義深いものである。

3) 高分子フィルム上での MOF 結晶形成プロセスの合目的制御

ポリイミドフィルム内にドーブした金属イオンを溶出させるためのモジュレーターとして硝酸ナトリウムを利用することで、イオン交換基をもたない有機配位子から構築される MOF 膜の作製にも成功した。本合成プロセスでは、硝酸ナトリウムは金属イオンの溶出のみに関与し、有機配位子は MOF の結晶成長のみに関与するシステムとなっており、それぞれを独立して制御することが可能である。したがって、硝酸ナトリウム濃度とリガンド濃度を調整することで MOF の核形成および結晶成長速度を合理的に制御することができ、サイズ均一性が高くかつ制御可能な MOF 連続膜を

作製することが可能であることが明らかとなった。上記の研究成果も踏まえ、本手法は汎用性が高いことに加え、one-pot 反応で MOF 膜形成において重要な構造パラメーターである膜厚・配向・連続性・均一性・サイズを合目的に制御することも可能であることから、新たな MOF 膜作製技術として非常に有用であると考えられる。

本研究では、MOF の合成プロセスを物理化学的視点からアプローチすることにより、固液界面における MOF 形成に対して速度論的支配による自己組織化プロセスの制御という新しいコンセプトを提案するだけでなく、MOF をベースとした機能性ナノ構造体合成の設計指針となりえる「固体材料界面での自己組織化プロセスのデータベース化」を目指す試みとして、学術的に非常に重要な基礎研究である。本研究にて得られた成果は、物資の分離や吸着、センシング、触媒反応などを必要とする様々な分野において有用な材料を提供することが可能になると予想され、本研究の推進は意義深いものであると考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたり、終始熱心なご指導、ご鞭撻をいただきました甲南大学 フロンティアサイエンス学部 准教授 鶴岡孝章 先生に厚くお礼申し上げます。

本論文を御校閲いただき、ご指導、ご助言を賜りました甲南大学フロンティアサイエンス学部 教授 村嶋貴之 先生、教授 赤松謙祐 先生に深く感謝致します。

本論文を御校閲いただき、多くのご意見を下さいました大阪府立大学 大学院工学研究科 教授 高橋雅英 先生に深く感謝致します。

本研究の遂行にあたり、終始親身にご指導およびご助言をいただきました甲南大学フロンティアサイエンス学部 講師 高嶋洋平 先生にお礼申し上げます。

金属ナノ粒子@ $m\text{SiO}_2$ @MOF 3 層構造体の物性評価ならびに高分子フィルム表面上での MOF の結晶配向制御に関する研究を遂行するに当たり、貴重なご助言をいただきました京都大学 高等研究院 准教授 堀毛悟史 先生、関西学院大学 理工学部 准教授 田中大輔 先生にお礼申し上げます。

また、日々の研究生活を共に送ったフロンティアサイエンス学部 生命化学科 ナノ材料科学研究室の諸先輩方、大学院生ならびに 4 回生の皆様方に感謝致します。なかでも、MOF 合成に関する研究を共に行ってくれた藤本聖也 氏、井上康平 氏に深く感謝致します。

大学および大学院における 9 年間、苦楽を共にした良き友人たちならびにお世話になった皆様方に感謝します。

最後に、長い間学生として勉強する機会を与えていただき、協力して下さった両親と家族に感謝します。

平成 31 年 2 月

大橋 卓史

論文リスト

公表論文（副論文）リスト

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, H. Nawafune, and K. Akamatsu

“Controlled Synthesis of Metal-Organic Framework Films on Metal Nanoparticles by the Versatile Layer-by-Layer Assembly Approach”

Trans. Mater. Res. Soc. Japan 39,153-156 (2014)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, T. Matsuyama, Y. Takashima, H. Nawafune, H. Minami, and K. Akamatsu

“Metal nanocrystal/metal-organic framework core/shell nanostructure from selective self-assembly induced by localization of metal ion precursors on nanocrystal surface”

J. Colloid Interface Sci. 451, 212-215 (2015)

T. Tsuruoka, M. Kumano, K. Mantani, T. Matsuyama, A. Miyanaga, T. Ohhashi, Y. Takashima, and K. Akamatsu

“Interfacial Synthetic Approach for Constructing Metal-Organic Framework Crystals Using Metal Ion-Doped Polymer Substrate”

Cryst. Growth Des. 16, 2472-2476 (2016)

T. Tsuruoka, K. Mantani, A. Miyanaga, T. Matsuyama, T. Ohhashi, Y. Takashima, and K. 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)

T. Tsuruoka, T. Matsuyama, A. Miyanaga, T. Ohhashi, Y. Takashima, and K. Akamatsu

“Site-selective growth of metal-organic frameworks using an interfacial growth approach combined with VUV photolithography”

RSC Adv. 6, 77297-77300 (2016)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, K. Inoue, Y. Takashima, S. Horike, and K. Akamatsu

“An integrated function system using metal nanoparticle@mesoporous silica@metal-organic framework hybrids”

Microporous and Mesoporous Materials 245, 104-108 (2017)

T. Tsuruoka, A. Miyanaga, T. Ohhashi, M. Hata, Y. Takashima, and K. 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)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, S. Fujimoto, Y. Takashima, S. Horike, and K. 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)

T. Tsuruoka, K. Inoue, A. Miyanaga, K. Tobiishi, T. Ohhashi, M. Hata, Y. Takashima, and K. 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)

総説リスト

鶴岡孝章, 大橋卓史, 高嶋洋平, 赤松謙祐

「金属ナノ粒子/多孔性有機金属錯体コアシェルナノ構造体の作製」

化学工業誌, 66, 41-45 (2015)

学会発表リスト

大橋卓史、長内良憲、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐

「無機ナノ粒子/多孔性有機金属錯体複合ナノ結晶の作製」

第 64 回コロイドおよび界面化学討論会、名古屋大学（2013 年）

大橋卓史、長内良憲、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐

「無機ナノ粒子/多孔性有機金属錯体複合化による新規ハイブリッド材料の作製及び構造制御」

錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学（2013 年）

大橋卓史、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐

「無機ナノ粒子表面上での多孔性有機金属錯体の自己集合化による複合ナノ結晶の作製および構造制御」

第 15 回関西表面技術フォーラム、岡山大学（2013 年）

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, H. Nawafune, K. Akamatsu

“Controlled Synthesis of Metal-Organic Framework films on Metal Nanoparticles by a Versatile Layer-by-Layer Assembly Approach”

23rd Annual Meeting of MRS-Japan 2013, Yokohama, Japan (2013)

大橋卓史、鶴岡孝章、縄舟秀美、赤松謙祐

「マイクロウェーブ照射法による金属ナノ粒子/多孔性有機金属錯体コア-シェルナノ構造体の作製」

日本化学会 第 94 春季年会、名古屋大学（2014 年）

大橋卓史、鶴岡孝章、赤松謙祐

「金属ナノ粒子/多孔性有機金属錯体コア-シェルナノ構造体の作製」

ナノ学会第 12 回大会、京都大学（2014 年）

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, and K. Akamatsu

“Controlled Synthesis of Ag Nanoparticle/Metal-Organic Framework Core-Shell Nanostructures”

4th International Conference on Metal-Organic Frameworks & Open Framework Compounds (mof 2014), Kobe, Japan (2014)

大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「ナノ粒子表面上での選択的 MOF 成長による金属ナノ粒子/MOF コア-シェル構造体の作製」

錯体化学第 64 回討論会、中央大学（2014 年）

大橋卓史、鶴岡孝章、高嶋洋平、赤松謙祐

「コア/シェル構造体の作製を目的とした金属ナノ結晶表面上での金属有機構造体の選択的成長」

日本化学会 第 95 春季年会、日本大学（2015 年）

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」

錯体化学第 65 回討論会、奈良女子大学（2015 年）

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（2015 年）

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、同志社大学 (2016 年)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, T. Takashima, and K. Akamatsu

“Synthesis of Hierarchically Metal Nanoparticle/Mesoporous Silica/Metal-Organic Frameworks Nanostructures”

EMN Meeting on Nanoparticles, Singapore (2016)

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、慶応義塾大学 (2017 年)

大橋卓史

「2 次元フレームワークユニットと高分子基板間の化学的相互作用を利用した多孔性金属錯体の結晶配向制御」

錯体化学若手の会夏の学校 2017、愛知 (2017 年)

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 (2017 年)

大橋卓史、鶴岡孝章、藤本聖也、高嶋洋平、赤松謙祐

「金属イオンドーパ高分子基板上での多孔性金属錯体の結晶配向制御」

錯体化学第 67 回討論会、北海道大学 (2017 年)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, T. Takashima, and K. 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 (2017)

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, S. Fujimoto, Y. Takashima, and K. 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（2018 年）

T. Ohhashi, T. Tsuruoka, S. Fujimoto, Y. Takashima, and K. Akamatsu

“Controlling the Orientation of Metal-Organic Framework Crystals by an Interfacial Growth Approach Using a Metal Ion-Doped Polymer Substrate”

43rd International Conference on Coordination Chemistry, ICCC 2018, Sendai, Japan (2018)

T. Ohhashi, S. Fujimoto, Y. Takashima, K. Akamatsu, and T. Tsuruoka,

“Controlling the Orientation of Metal-Organic Framework Crystals by an Interfacial Growth Approach Using a Metal Ion-Doped Polymer Substrate”

EMN Barcelona Meeting 2018, Barcelona, Spain (2018)

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 20 回関西表面技術フォーラム、甲南大学（2018 年）