



国立大学法人 京都大学
公益財団法人 高輝度光科学研究センター
国立研究開発法人 物質・材料研究機構
国立研究開発法人 理化学研究所

「小さくなると、閉じたゲートが開閉する」多孔性材料： -薄膜化により多孔性金属錯体に隠されたゲート開閉機構を発見-

概要

国立大学法人京都大学（山極壽一総長）、公益財団法人高輝度光科学研究センター（以下「JASRI」、土肥義治理事長）、国立研究開発法人物質・材料研究機構（以下「NIMS」橋本和仁理事長）、国立研究開発法人理化学研究所（以下「RIKEN」松本紘理事長）の研究グループは、ナノメートルサイズの薄膜化により分子の吸着機能を発現する多孔性材料を発見しました。これは、京都大学の北川宏教授、大坪主弥助教、坂井田俊大学院生、NIMSの坂田修身高輝度放射光ステーション長、RIKENの高田昌樹グループディレクターらによる研究成果です。

活性炭やゼオライトに代表されるような吸着材は、分子を取り込み吸着する機能を持つ物質であり、物質内部に多数の小さな穴（細孔）を有することから「多孔性材料^{注1)}」と呼ばれています。最近では、活性炭やゼオライトに比べて高いガス選択吸着性を示す「多孔性金属錯体（MOF）^{注2)}」が高効率分離・濃縮機能を有する多孔性物質として注目され、活性炭やゼオライトに次ぐ新しい多孔性材料として世界中で積極的に研究開発が進められています。

今回、本研究グループは、バルク^{注3)}の結晶状態では分子を取り込む機能を全く示さないMOFが、ナノメートル^{注4)}サイズの結晶性薄膜になるとゲートが開くような構造変化を伴って分子を取り込むようになることを発見しました。ナノメートルサイズの薄膜の結晶成長や分子の取り込みに伴う構造変化は、大型放射光施設SPring-8^{注5)}の高輝度X線による精密なX線回折^{注6)}実験により初めて確認しました。以上の研究成果は、多孔性薄膜材料を用いた新しいガス分離膜、センサー材料や電子デバイスとしての応用に繋がることが期待されます。

なお、本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）の研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」における研究課題「錯体プロトニクスの創成と集積機能ナノ界面システムの開発」（研究代表者 京都大学 北川宏教授）、JSPS 科学研究費助成事業 若手研究(B)「階層制御された多孔性配位高分子ナノ薄膜の構築と物性探索」（研究代表者 京都大学 大坪主弥助教）の一環として、また大型放射光施設SPring-8の利用研究課題として行われたものです。

本研究成果に関する原著論文は、英国科学誌「Nature Chemistry」のオンライン版に平成28年3月7日16時（英国ロンドン時間）に掲載されました。

1. 背景

物質内部に無数の細孔を有する「多孔性材料」と呼ばれる物質は、その細孔内に分子を取り込んで吸着する性質を持つことで注目され、古くから盛んに研究が行われてきました。近年、新しい多孔性材料として金属イオンと有機分子の自己集合により生成する多孔性金属錯体 (MOF: Metal-Organic Framework) が注目を浴びています。これらは活性炭やゼオライトなどの従来の多孔性材料に比べて高い空隙率や結晶性を有していて、さらには設計性や物質群としての多様性にも優れており、細孔のサイズ、形状、性質だけでなく物質の安定性なども構成要素となる金属イオンや有機分子の組み合わせによってコントロールすることが出来るという大きな特徴を持っています。

2. 研究手法・成果

今回の研究では、二次元層状ホフマン型錯体と呼ばれる MOF が結晶のサイズが大きいバルク状態では分子を取り込む性質を全く示さないものの、結晶をナノメートルサイズに小型化（薄膜化）すると分子を吸着するようになるという現象を初めて発見しました（図 1）。この MOF は図 1 に示すような鉄イオンとテトラシアノ白金錯体からなる二次元の層同士が、ピリジンと呼ばれる有機分子によって相互に組み合わさった構造を持っています。この MOF は予備的な実験からバルク状態では分子を取り込む機能を示さないことが分かっています。

本研究グループは、Layer-by-Layer 法^{注7)}を用いることで配向成長した（成長する向きが揃った）ナノメートルサイズの MOF 薄膜を合成しました。まず、4-メルカプトピリジンのエタノール溶液に金基板を浸すことで、アンカーとなる自己組織化単分子膜を作製しました。その後、この基板を MOF の構成要素であるピリジンを含んだ鉄イオン、テトラシアノ白金錯体の二種類のエタノール溶液に次々に浸し、この手順を 30 サイクル繰り返すことにより、目的の MOF の薄膜を基板上に組み上げました（図 2）。

SPring-8 BL13XU ビームラインの放射光を用いた精密な X 線回折実験から基板面に平行方向の情報を含む面内配置、基板面に垂直方向の情報を含む面外配置共に明瞭なピークが観測され、得られた MOF 薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが実証できました（図 3）。X 線回折実験の結果から 30 サイクル繰り返して合成した薄膜は、平均的な膜の厚みが 16 ナノメートル (nm) 程であることが分かりました。次に、エタノール分子の蒸気はこの薄膜を晒して放射光 X 線回折実験を行ったところ、驚くべきことにエタノールの蒸気圧が上がるとあたかもゲートが開くように MOF の層間距離が広がることでエタノール分子を取り込み、蒸気圧が下がると取り込んだエタノール分子を放出しながらゲートを閉じるように層間距離が縮むことが明らかになりました。さらに、薄膜作製時の Layer-by-Layer 法のサイクル数を増やし、厚みを人工的に増やした薄膜では、エタノールの蒸気に晒しても層間距離は変化せず、分子が取り込まれないことが分かりました（図 4）。つまり、この結果は MOF の持つ隠れた分子吸着機能が、ナノメートルスケールで薄膜の厚みをコントロールすることで初めて機能することを実験的に実証できたと言えます。

3. 波及効果・今後の展望

本成果は、①基礎面、②応用面の両方において大きな波及効果が期待されます。

① 本研究で発見した現象は、サイズが変わると性質が真逆に変化する多孔性材料を初めて発見したということであり、これはこれまでに観測されたことの無い新しい現象です。つまり、結晶の「サイズ」という因子が MOF に劇的な物性の変化をもたらし得ることを示しており、多孔性材料の示すガス吸着を始

めとする基礎物性に結晶のサイズ次第で多くの多様性が生まれることが期待できます。

② これらの特徴に加えて、この MOF 薄膜は合成時のサイクル数を変えることにより薄膜の厚みを精密にコントロールすることが出来ます。この利点を生かすことで、ガス分子に対する応答性を精密に調節可能なセンサー材料や、ガス分離膜等への応用につながるものが期待されます。

<論文タイトルと著者>

題名: "Crystalline coordination framework endowed with dynamic gate-opening behaviour by being downsized to a thin film"

日本語訳: 「薄膜への小型化により動的なゲート開閉挙動を示す結晶性配位骨格」

Shun Sakaida, Kazuya Otsubo, Osami Sakata, Chulho Song, Akihiko Fujiwara, Masaki Takata and Hiroshi Kitagawa

Nature Chemistry, 2016, DOI:10.1038/nchem.2469

<用語解説>

注1) 多孔性材料

内部に多数の細孔を有する物質を指す。多孔性材料における細孔はそのサイズにより、マクロ孔 (> 50 nm)、メソ孔 (2 ~ 50 nm)、マイクロ孔 (< 2 nm) に分類される。特にマイクロ孔を持つ多孔性材料は、細孔のサイズが分子のサイズに近いと、様々な分子の吸着・分離 (分子ふるい) への応用面が注目され、古くから研究が行われている。

注2) 多孔性金属錯体 (MOF)

金属イオンと有機分子から構成され、規則的な細孔を有するネットワーク型の金属錯体のこと。MOF (Metal-Organic Framework) と呼ばれる。MOF は、既存の多孔性材料であるゼオライトや活性炭と比べて空隙率、規則性 (結晶性) が高いことが特長である。設計性や物質群としての多様性にも優れ、構成要素の置換による細孔のサイズや形状、細孔壁の親水性・疎水性など形状と物性の制御が可能のため、現在盛んに研究されている。

注3) バルク (Bulk)

大容量、大きいもの、大部分という意味。ここでは後述のナノメートルサイズと比較して非常に大きい (マイクロメートル、ミリメートルサイズの) 結晶という意味で使用している。

注4) ナノメートル

長さの単位で1ナノメートルは10億分の1メートル。

注5) 大型放射光施設 SPring-8

兵庫県の播磨科学公園都市にある世界最高の放射光を生み出す理化学研究所の施設で、その運転管理と利用促進は JASRI が行っている。SPring-8 の名前は、Super Photon ring-8GeV に由来する。ほぼ光速で進む電子が、その進行方向を磁石などによって変えられると接線方向に電磁波が発生する。これが「放射光 (シンクロトロン放射)」と呼ばれるものであり、電子のエネルギーが高く進む方向の変化が大きい

ほど、X線などの短い波長の光を含むようになる。特に第三世代の大型放射光施設と呼ばれるものには、世界に SPring-8、アメリカの APS、フランスの ESRF の 3 つがある。SPring-8 による電子の加速エネルギー（80 億電子ボルト）の場合、遠赤外から可視光線、真空紫外、軟X線を経て硬X線に至る幅広い波長域で放射光を得ることができ、国内外の研究者の共同利用施設として、物質科学・地球科学・生命科学・環境科学・産業利用などの幅広い分野で利用されている。

注 6) X 線回折

結晶に X 線を照射すると、結晶を構成する原子や分子の規則正しい配列に応じた回折現象（回折パターン）が観測される。この回折パターンを解析することで、結晶中で原子や分子がどのように配列しているのかを明らかにすることが出来る。

注 7) Layer-by-Layer 法

基板を構成要素（今回の研究例では金属イオンや有機分子のこと）の溶液に交互に浸して逐次的に一層ごと組み上げるような溶液プロセスでの薄膜構築手法のこと。

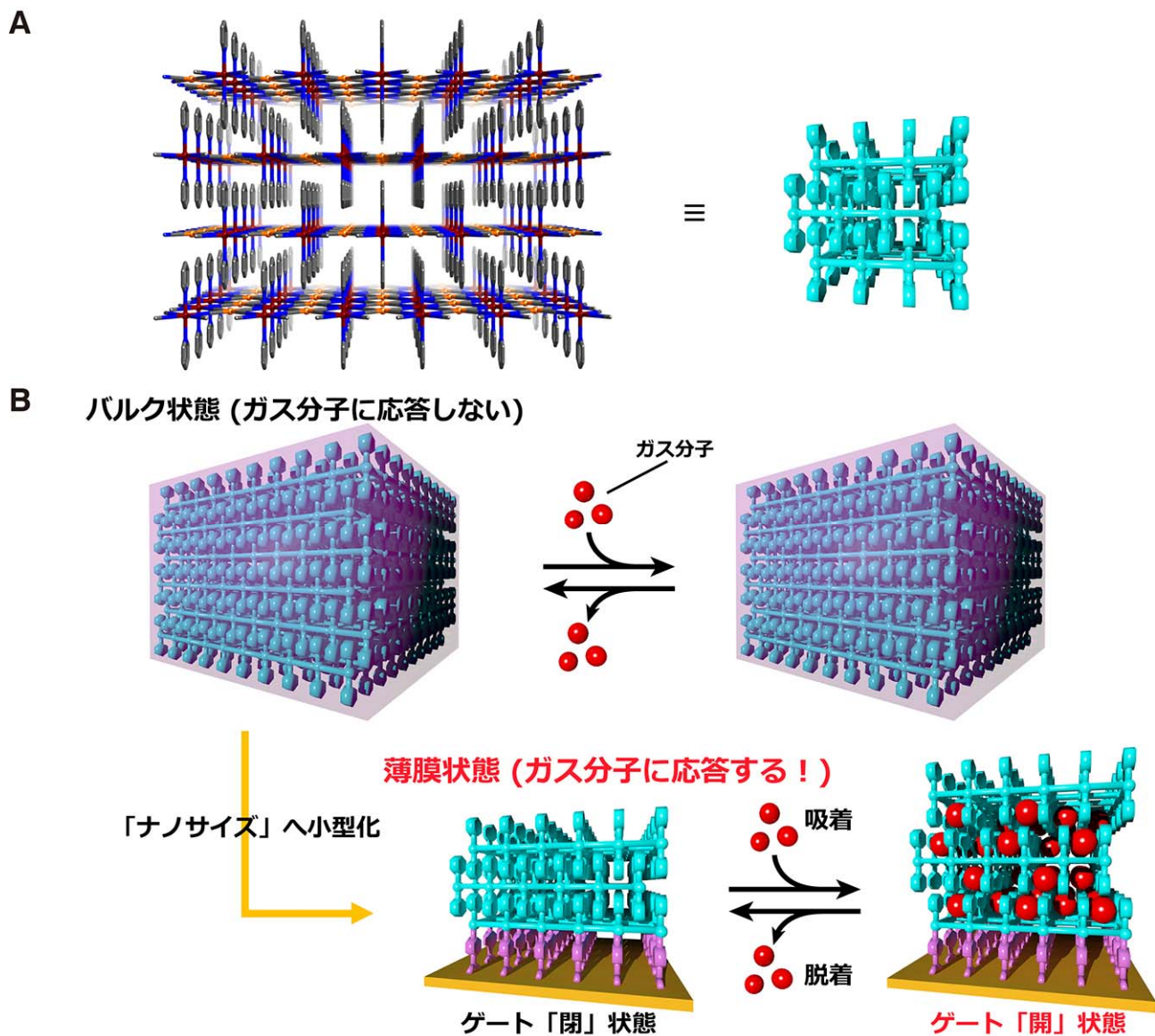


図1：本発見のまとめ

(A) 研究に使用した二次元層状ホフマン型 MOF の結晶構造 (左図、オレンジ色：白金、赤色：鉄、灰色：炭素、青色：窒素で表示) と簡略化した構造 (右図、水色で表示)。(B) 結晶のサイズの変化によるガス分子に対する応答性の変化。バルク状態 (上図) の MOF 結晶ではガス分子 (赤い球) が存在しても全く応答が見られませんが、この MOF をナノメートルサイズの薄膜へと小型化した場合 (下図)、ガス分子を取り込むように構造が変化する (動き出す) ことが分かりました。

ステップ1: 基板にアンカーを立てる

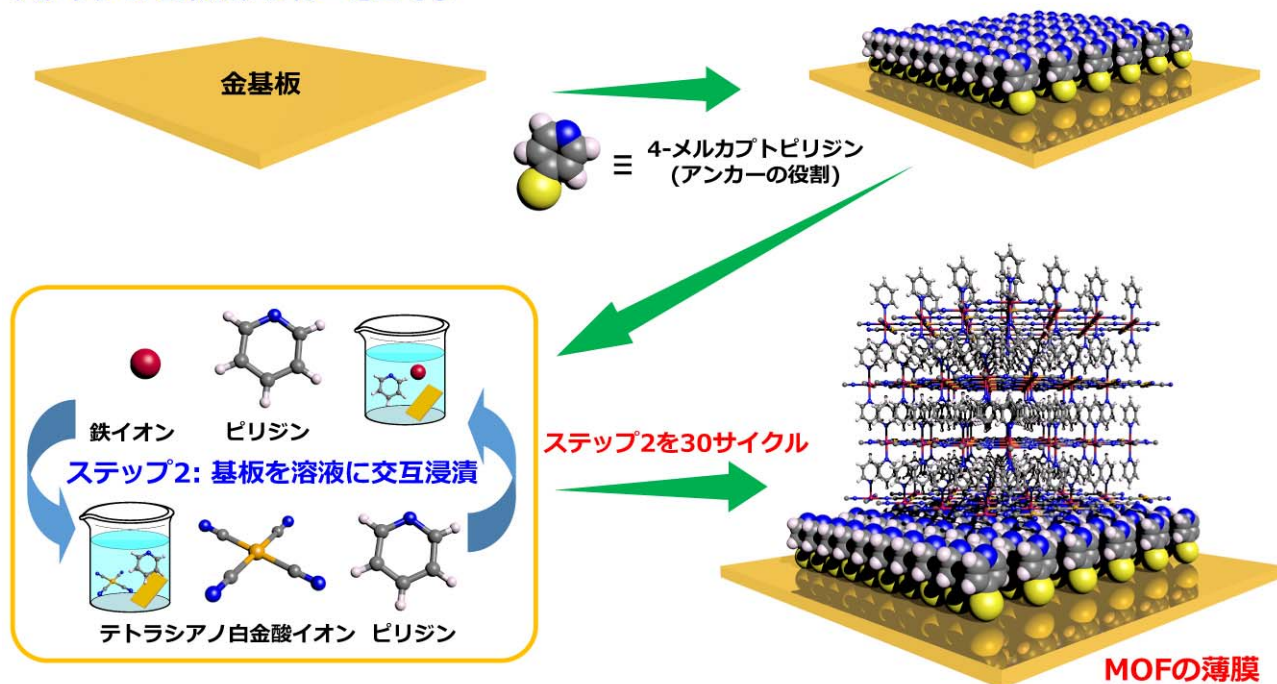


図2：二次元層状ホフマン型 MOF 薄膜の合成

金基板にアンカーをなす4-メルカプトピリジンを配列させて自己組織化単分子膜を作製します（ステップ1）。次にこの自己組織化単分子膜を被覆した基板に対しMOFの構成要素を交互に導入します（ステップ2）。このステップ2を繰り返し行う Layer-by-Layer 法により、鉄イオンとテトラシアノ白金錯体、及び有機分子のピリジンで形成された層状構造が逐次的に積み上げられ、MOFの薄膜が形成されます。得られたMOF薄膜が実際にこのように基板上に組み上がっていることは図3のX線回折実験の結果から確かめられました。

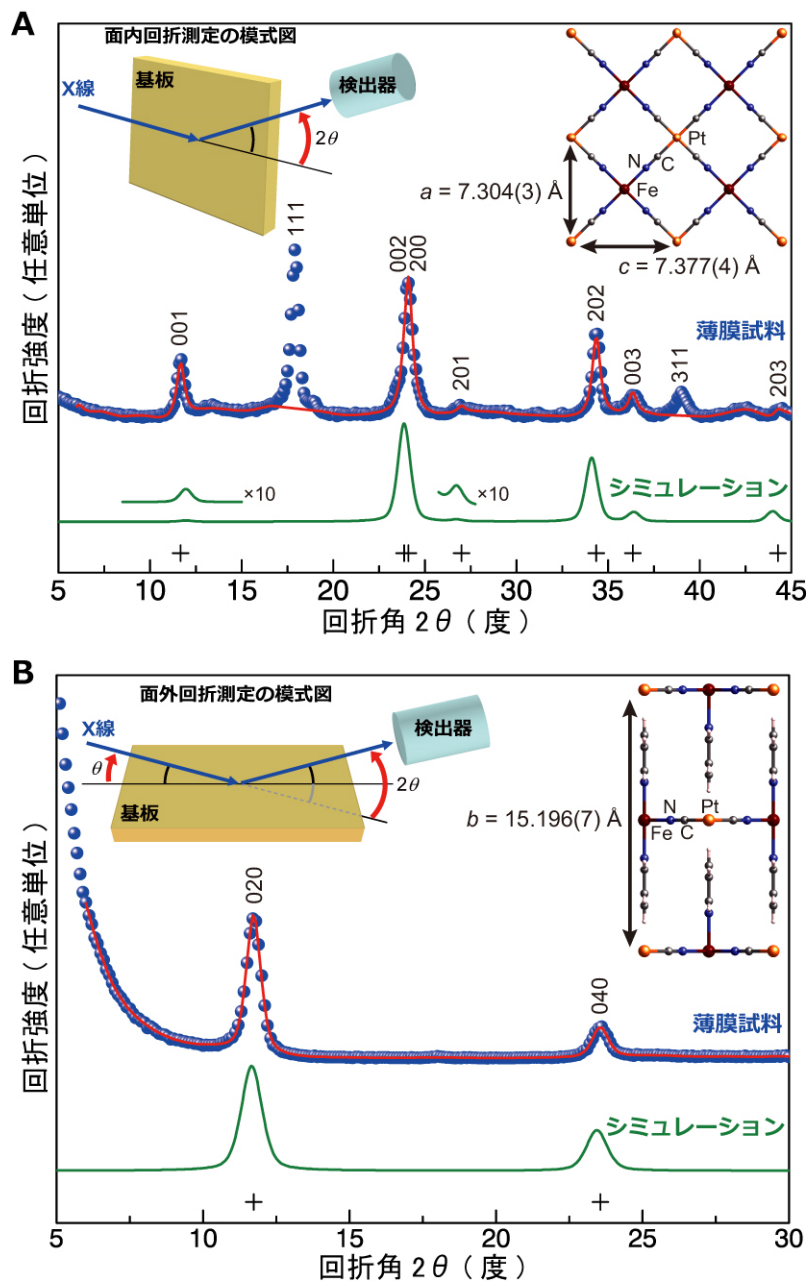


図 3：得られた MOF 薄膜の放射光 X 線回折パターン

(A) 基板面に平行方向の情報を含む面内配置、(B) 基板面に垂直方向の情報を含む面外配置における X 線回折パターン (青丸：実験結果、赤線：実験結果のフィッティング、緑線：シミュレーション結果、十字：実験結果における回折線のピーク位置、挿入図左：測定配置の模式図、挿入図右：実験結果から得られる MOF の周期構造)。各回折パターンにおいてそれぞれ独立な回折線が観測されており、得られた薄膜は面内方向、面外方向共に結晶性であることが分かりました。また、バルク構造から求められるシミュレーション(緑線)と本実験で観測されるプロファイル(青丸)は非常によく一致しています。つまり、面内方向で観測されるピークは 2 次元レイヤー内の周期性を反映し (A)、一方の面外方向で観測されるピークは 2 次元レイヤー間の周期性を反映しており (B)、図 2 のように MOF 薄膜が基板上に向きを揃えて組み上がっていることが分かります。

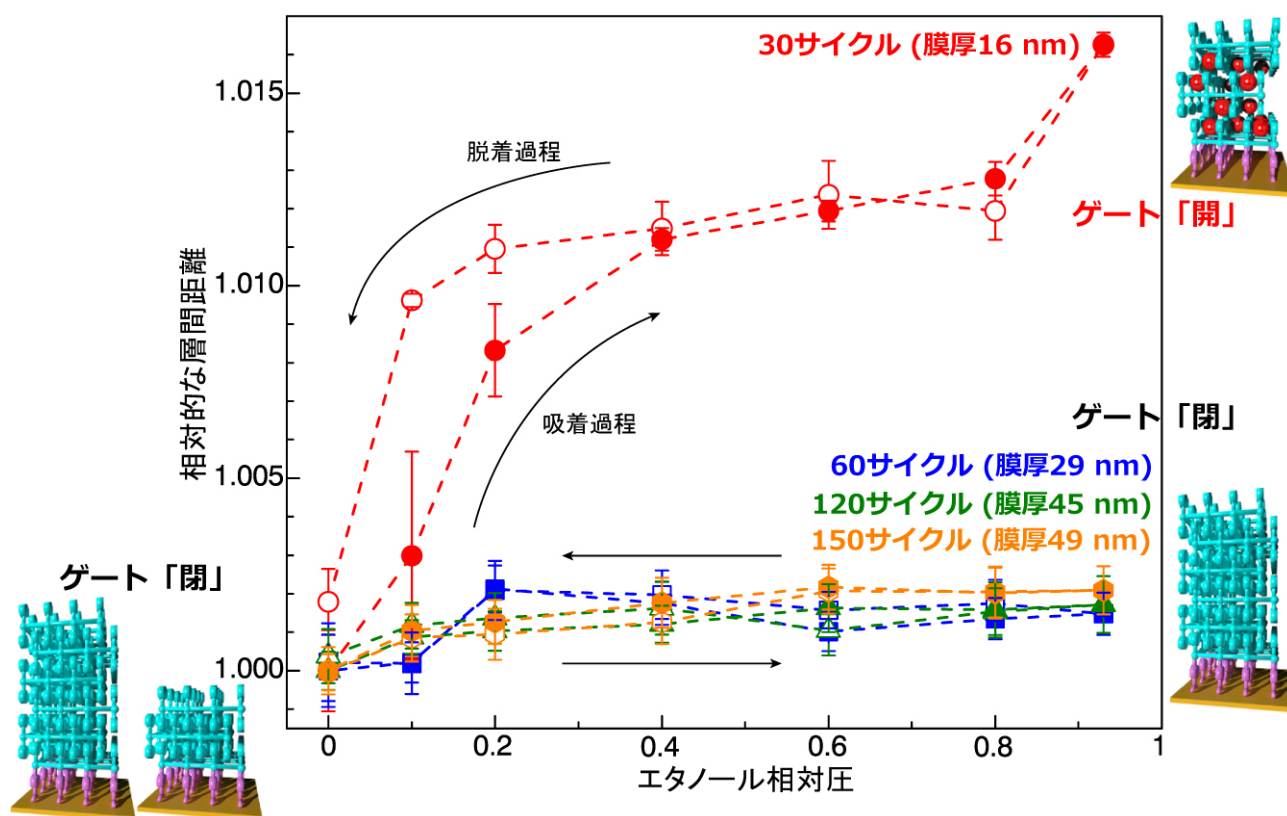


図4：エタノール雰囲気下でのMOF薄膜の層間距離の変化

今回合成したMOF薄膜に対してエタノール蒸気を導入した場合、薄い膜（厚み16ナノメートル、赤）ではエタノール蒸気の導入に伴い急激な層間距離の増加（ゲートが開く）を起こしエタノールが取り込まれますが、蒸気を取り去ると、エタノールを放出しながら層間距離が元に戻っています（ゲートが閉じる）。一方で、合成時のサイクル数を増やして作成した厚い膜（青、緑、オレンジ）ではエタノール蒸気を導入してもこのような急激な変化が観測されず、ゲートは閉じたままであることが分かります。つまり、この現象が非常に薄い膜でのみ起こっていることを示しています。