



大阪科学・大学記者クラブ 御中

(同時提供先：文部科学記者会、科学記者会)

2024年7月16日

大阪公立大学

結晶の形を自在にコントロール！ 結晶性多孔質材料を用いた高品質薄膜の作製に成功

<ポイント>

- ◇結晶の成長方向に着目し、特定の方向にのみ成長するようコントロール。
- ◇一つの大きな結晶のような、MOF結晶の配向による高品質な薄膜の作製に成功。
- ◇高い透明性を必要とする、センサーや光学素子、ガス吸着シートへの応用に期待。

<概要>

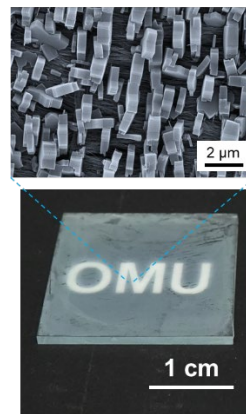
金属有機構造体（MOF）は、小さな穴がたくさん開いた結晶構造を持つ物質です。その穴には分子やナノ材料を収納することができ、水素の貯蔵や二酸化炭素の吸収など、環境問題への貢献が期待される次世代材料として注目されています。MOF材料の高性能化には、単一の大きな結晶（単結晶）が必要ですが、1つの結晶サイズそのものを大きくすることは難しいため、結晶の向きを揃えて規則正しく並べることで、透明で高品質の配向薄膜の形成技術が求められています。

大阪公立大学大学院工学研究科の小関 友香大学院生（博士前期課程2年）、岡田 健司准教授、深津 亜里紗助教、高橋 雅英教授らの研究グループは、これまでに開発したMOF結晶を規則正しく並べ、基板上に薄膜を形成する技術を応用し、MOF結晶の成長方向を制御しながら基板上に薄膜を形成。結晶を隙間なく綺麗に並べることで、これまでにない高品質な薄膜の作製に成功しました（図1）。また、本研究で作製した薄膜は無数の分子サイズの穴を持ち、光をよく通すため、分子吸着時の光学特性の変化を利用した光学センサーや光学素子、透明ガス吸着シートとしての活用も期待されます。

本研究成果は、2024年6月20日（木）に、英国の英国王立化学会が刊行する国際学術誌「Nanoscale」のオンライン速報版に掲載されました。

多岐にわたる分野で応用が期待されているMOFという材料を用いて、表面が均一で光学的透明性の高い配向薄膜を作製することができました。初の論文執筆ということもあり、実験計画の立て方や英語での文章構成に苦労しましたが、先生方の丁寧なご指導のおかげでなんとか論文として形にすることができました。

これまでの方法で
合成したMOF膜



今回開発した手法で
合成したMOF膜

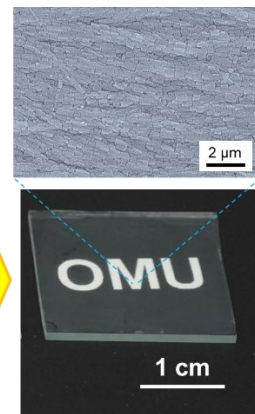


図1 これまでの手法で合成したMOF膜（左）と今回開発した手法で合成したMOF膜（右）の比較。本手法で合成したMOF膜においては、OMU（Osaka Metropolitan University）の文字が鮮明に見えるほど透明性が高い。



小関 友香大学院生

<研究の背景>

砂糖は何色ですか？と聞かれると白色と答える人も多いと思いますが、砂糖一粒を顕微鏡で観察すると実は無色透明です。白く見えるのは、雪が白く見えるのと同じように、結晶の表面で光が散乱しているためです。このように、顕微鏡で観察したときに一つ一つの結晶は透明でも、その結晶の形や大きさ、結晶の集まり方によって見た目の色は大きく異なります。そのため、これらを制御する技術を開発し、光の散乱や解説を制御することができれば、透明で高品質な「材料」を作ることができます。

近年、高機能性の結晶として金属有機構造体 (Metal organic frameworks, MOF あるいは Porous coordination polymer, PCP、以下 MOF) が、学术界だけでなく産業界においても注目を集めています。MOF は結晶性の多孔質材料で、金属イオンと有機配位子が規則的に結合することで、結晶内に分子を収納できる穴 (マイクロ

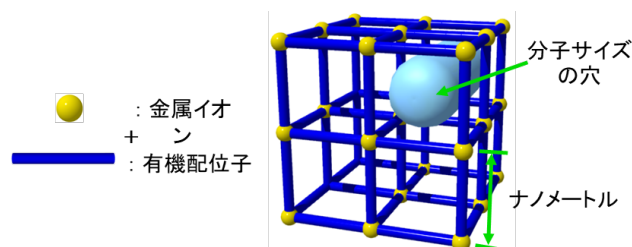


図2 MOFの模式図

細孔) を有します (図2)。1gのMOFの結晶は、サッカーグラウンドの面積に相当する表面積があり、水素の貯蔵や二酸化炭素の吸収する新しい材料として、環境・医療などさまざまな分野において産業利用が期待されています。一般的にMOFで大きな結晶を合成することは難しいため、結晶膜として利用するには、小さなMOF結晶を規則正しく並べることが重要です。透明かつ高品質な結晶膜を得るためには、結晶の向きを揃える (配向) だけでなく、結晶と結晶の間隙を無くし、膜表面での光の散乱を抑える必要があります。しかし、MOF結晶の配向を制御することは難しく、光学的に高品質なMOF膜は実現されていませんでした。

<研究の内容>

本研究グループは、金属水酸化物の表面水酸基の規則性に着目し、MOFをエピタキシャル成長*させることで、MOF結晶が大面積で配向した薄膜を世界に先駆けて実現しました。本成果により、結晶の配向に関する課題は解決できましたが、結晶同士が連結しておらず、結晶と結晶の間隙が生じているため、膜表面での光の散乱により半透明の膜しか得られませんでした (図1左)。本研究では、MOFのエピタキシャル成長技術をベースに、MOF結晶が形成・成長する過程において結晶の形状を制御することで、MOF結晶が配向しているだけでなく、透明性が高い高品質のMOF膜を作製する技術を初めて開発しました (図1右)。

まず、MOF結晶の形状制御の役割を果たす添加剤 (モジュレータ) を合成溶液に入れ、合成を行いました。MOF結晶の中では、金属イオンと有機配位子の結合部の向きが一様に決まっており、図1左の結晶の場合、銅イオンとカルボン酸が結合することで縦方向に結晶が優先的に成長しています。本研究では、モジュレータ (MOF結晶の構成成分にならないカルボン酸) を反応溶液に添加し、銅イオンとMOFを構成する有機配位子中のカルボン酸の結合形成速度を相対的に遅らせることで、特定方向の優先成長を抑制しました。その結果、MOFの結晶が均一に成長し、結晶と結晶の間隙が結晶成長とともに消失することで、膜表面での光の散乱を大幅に抑制した高品質MOF膜を実現に成功しました。

<期待される効果・今後の展開>

本成果により、透明かつ結晶が配向した MOF 膜の作製が可能となることから、MOF の結晶としての特徴（透明性やマイクロ細孔の向きが一樣など）を利用した、電子・光学・熱的応用などの高付加価値型デバイスでの利用が新しく開拓できると期待されます。特に、高品質の MOF 膜による高性能のガスセンサーへの利用が期待されます。

<資金情報>

本研究の一部は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業 個人型研究（さきがけ）（JPMJPR19I3）、科学研究費助成事業（科研費）基盤研究 A（20H00401）、学術変革領域研究（A）超セラミックス（JP22H05142、JP22H05144）からの支援を受けて行われました。

<用語解説>

※ エピタキシャル成長…薄膜結晶成長技術のひとつで、基板となる結晶の上に結晶成長を行い、下地の基板の結晶面にそろえて配列する成長の様式。

<参考情報>

ビーカーの中の錬金術!!!有機-無機ハイブリッド結晶が単結晶のような機能を発現! —太陽電池などへの応用も期待できる新技術— (2021年6月29日 プレスリリース)

<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20210629/>

<掲載誌情報>

【発表雑誌】 Nanoscale

【論文名】 Improved optical quality of heteroepitaxially grown metal-organic framework thin films by modulating the crystal growth

【著者】 Yuka Koseki, Kenji Okada*, Shotaro Hashimoto, Shun Hirouchi, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi*

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1039/D4NR01885K>

【研究内容に関する問い合わせ先】

大阪公立大学大学院工学研究科
准教授 岡田 健司（おかだ けんじ）

TEL : 072-254-9748

E-mail : k_okada@omu.ac.jp

教授 高橋 雅英（たかはし まさひで）

TEL : 072-254-9309

E-mail : masa@omu.ac.jp

【報道に関する問い合わせ先】

大阪公立大学 広報課

担当：竹内

TEL : 06-6605-3411

E-mail : koho-list@ml.omu.ac.jp