

## 高精度な細孔を有するナノシートに関する 総説論文を発表

～高純度ガス回収や有害ガス検知器に使用可能な分離膜や  
センシング材料の開発加速に期待～

### <概要>

大阪公立大学大学院 工学研究科 牧浦 理恵准教授は、高精度なナノスケール細孔を有するナノシート材料の簡易作製に関する総説論文を発表しました。

厚さがナノメートル(1000 万分の 1cm)スケールのシート状のナノ材料は“ナノシート”と呼ばれ、究極に薄い機能材料として、小型化、省資源性の観点から注目を集めています。

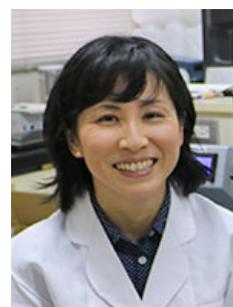
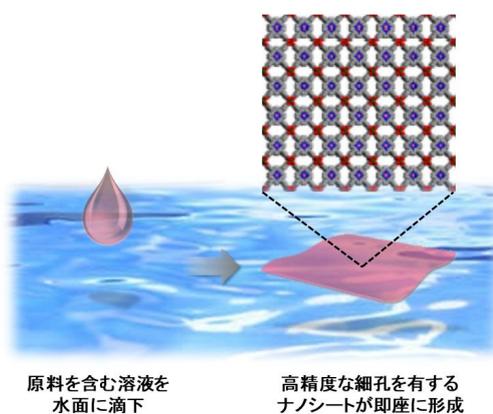
一方で、metal-organic framework (MOF) と呼ばれる多孔質物質は、ナノスケールで大きさと形状が高精度に定まった細孔を有し、多量の分子吸着・分離、選択的分子認識などを示すことから、従来の活性炭や

シリカゲルよりも高性能な吸着材となり得るほか、ドラッグデリバリー材料など、広い分野で盛んに研究が進められています。加えて、ガス分離膜やガスセンサへの応用利用が期待される中、ナノシート状の MOF の合成方法の開発が課題でした。

牧浦准教授らの研究グループは、2010年に水面に油膜ができる現象を利用し、原材料溶液を水面に滴下するだけという簡単かつ省エネプロセスで MOF ナノシートの作製に世界で初めて成功しました。2010年に発表した MOF ナノシート作製に関する論文の被引用件数は現在 600 件を超え、世界中で注目されています。2017年には hydrogen-bonded organic framework (HOF) と呼ばれる有機分子だけで構成されるナノシートの作製に成功、2021年に 多孔質で電気を流す MOF ナノシートの作製にも成功しています。今回発表の総説論文では、牧浦准教授が開発してきた MOF ナノシートに加え、これまでに世界中で報告されている MOF ナノシートの特徴・比較や、水面での MOF ナノシートの形成過程に関しても詳細に説明されています。これにより、MOF ナノシートの分離膜応用やセンサの高機能化、小型化を加速することが期待されます。

本研究成果は、日本時間 2022年6月22日(水)に国際学術誌『Coordination Chemistry Reviews』(IF=22.315)へ掲載されました。

2010年にはじめて水面での MOF ナノシート作製に関する論文を発表して以降、この論文の被引用件数は増え続け、国内外で関連の研究論文が多く発表されています。非常に簡便な方法であるが故、誰でもこの手法を使って MOF ナノシートを作製することができますが、形成メカニズムの詳細に触れている報告はほとんどなく、今回の総説論文で、そのようなメカニズムも含めて、MOF ナノシート研究を解説しました。論文の査読コメントの中には、「この分野の第一人者として適切な著者であり、読者に有益な総説である」という内容が含まれ、これまで続けてきた研究の重要性を再認識することができました。



工学研究科  
牧浦 理恵准教授

## <掲載誌情報>

【発表雑誌】 Coordination Chemistry Reviews (IF=22.315)

【論文名】 Creation of metal-organic framework nanosheets by the Langmuir-Blodgett

【著者】 Rie Makiura

【掲載 URL】 <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2022.214650>

## <研究の背景>

厚さがナノメートル(1000 万分の 1cm)スケールのシート状のナノ材料は“ナノシート”と呼ばれ、究極に薄い機能材料として、小型化、省資源性の観点から注目を集めています。一方で、金属錯体が無数に連結した化合物は金属-有機構造体 (Metal-Organic Framework; MOF) や多孔性配位高分子 (Porous Coordination Polymer; PCP) と呼ばれ、ナノスケールで大きさと形状が揃った細孔を有します。MOF は従来から知られている活性炭、シリカゲル、ゼオライトと比較して比表面積が大きく、構成要素である有機配位子と金属イオンの組み合わせを変えることで多種多様な物質設計や機能創出が可能であることから、吸着材のみならず、ドラッグデリバリー、触媒など、幅広い応用利用が検討されています。2000 年頃より MOF の研究報告数は急増し、現在までに 23,000 種以上の MOF が誕生しています。MOF をナノシートにすることで、高性能な分離膜やセンサ材料として利用できるほか、ナノシートという形状に由来した、マクロスケールの MOF とは異なる新たな機能発現も期待されます。

MOF は通常、水熱合成法と呼ばれる原料溶液の混合・加熱によって合成され、小さな結晶が集まった粉末状態で得られるため、ナノシートの作製方法の開拓が課題でした。

## <研究の内容>

牧浦准教授は、前所属にて 2007 年より MOF 薄膜に関する研究に着手し、2010 年に水面に油膜ができる現象を利用して、原材料溶液を水面に滴下するだけという簡単かつ省エネプロセスで MOF ナノシートの作製に世界で初めて成功しました。2010 年に発表したこの MOF ナノシート作製に関する論文<sup>\*1</sup>の被引用件数は現在 600 件を超え、世界中で注目されています。2017 年には同様の水面を利用した手法により hydrogen-bonded organic framework (HOF) と呼ばれる有機分子だけで構成される多孔性ナノシートの作製に成功<sup>\*2</sup>、2021 年には電気を流す MOF ナノシートを報告しました<sup>\*3</sup>。

水面に油膜ができる現象は古くから知られています。約 250 年前にアメリカの研究者が、池の水面にスプーン 1 杯の油を滴下したところ、水面のさざ波が静まり、約 2,000 m<sup>2</sup> (平方メートル) (テニスコート 10 面分) にわたり油膜が形成されていることを発見しました。後に、この油膜は分子が規則正しく並んで形成され、厚さは分子ひとつ分の単分子膜であることが明らかとなりました。水面で形成される単分子膜は、開発者の名前に由来し、Langmuir-Blodgett 膜と呼ばれます。油や石鹼の原料である界面活性剤からなる Langmuir-Blodgett 膜の形成過程に関しては詳細に調べられており、界面科学の教科書でも目にします。一方で、MOF ナノシートの形成メカニズムに関しては不明な点が多く、牧浦准教授は、新しい MOF ナノシート創製と機能開拓と同時に、形成メカニズムの解明にも注力してきました。

今回発表の総説論文においては、これまでに世界中で報告されている水面を用いた手法により得られる MOF ナノシートの特徴・比較に加え、従来の Langmuir-Blodgett 膜と MOF ナノシートの形成過程の相違点についても詳細に説明されています。

## <期待される効果・今後の展開>

グラフェンや金属酸化物など、多くのナノシートが報告される中、これらのほとんどは、マクロスケール物質を剥離することにより得られます。マクロ物質の合成には通常、高温・高圧というたくさんのエネルギーを必要とするプロセスが含まれます。また、マクロ物質の剥離、剥離体 (ナノシート) の分散液の調整、剥離体の製膜など、多くのプロセスを必要とします。さらに、超音波などの刺激を必要とする剥離のプロセスにおいてナノシートが破壊される、ナノシートの再凝集が起きるなどの課題がありました。牧浦准教授が水面を利用して

簡便且つ省エネプロセスで MOF ナノシートを作製する手法を発表して以降、この手法を用いて得られた MOF ナノシートが数多く報告されていますが、総説論文はありませんでした。専門外の研究者も閲覧する機会が多い総説論文において、形成メカニズムを含めた MOF ナノシート研究の詳細が解説されることにより、さらにこの分野が発展し、MOF ナノシートの応用例として挙げられている高機能分離膜やセンサへの実用化が加速されることが期待されます。

**【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：牧浦 理恵  
TEL：072-254-9851  
E-mail：rie.makiura@omu.ac.jp

**【報道に関する問い合わせ先】**

大阪公立大学 広報課 上野  
TEL：06-6605-3411  
E-mail：koho-list@ml.omu.ac.jp

※1 Rie Makiura\*, Soichiro Motoyama, Yasushi Umemura, Hiroaki Yamanaka, Osami Sakata, and Hiroshi Kitagawa\*, “Surface Nano-Architecture of a Metal-Organic Framework”  
*Nature Materials*, **9**, 565-571 (2010).

DOI:[10.1038/nmat2769](https://doi.org/10.1038/nmat2769)

※2 Rie Makiura\*, Kohei Tsuchiyama, Ehmke Pohl, Kosmas Prassides, Osami Sakata, HirooHiroo Tajiri, and Oleg Kononov, “Air/Liquid Interfacial Nanoassembly of Molecular Building Blocks into Preferentially-Oriented Porous Organic Nanosheet Crystals via Hydrogen Bonding”  
*ACS Nano*, **11**, 10875-10882 (2017).

DOI:[10.1021/acs.nano.7b04447](https://doi.org/10.1021/acs.nano.7b04447)

大阪府立大学プレスリリース

<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20171025/>

※3 Takashi Ohata, Akihiro Nomoto, Takeshi Watanabe, Ichiro Hirosawa, Tatsuyuki Makita, Jun Takeya, and Rie Makiura\*, “Uniaxially Oriented Electrically Conductive Metal-Organic Framework Nanosheets Assembled at Air/Liquid Interfaces”  
*ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 54570-54578 (2021).

DOI:[10.1021/acsami.1c16180](https://doi.org/10.1021/acsami.1c16180)

大阪府立大学プレスリリース

<https://www.osakafu-u.ac.jp/press-release/pr20211028/>