

称号及び氏名	博士（工学） 生垣 賢
学位授与の日付	2021年3月31日
論文名	「Framework Compounds grown on Copper Hydroxides Nano-assemblies: Controlled Orientation and Multi-layered Structure toward Enhanced functionality」 (水酸化銅ナノ構造体上で成長した骨格構造化合物薄膜：結晶配向性の制御と多層化による機能開拓)
論文審査委員	主査 高橋 雅英 副査 中平 敦 副査 金野 泰幸

論文要旨

ナノ-メソ多孔性材料は、nmスケールの細孔を有しており、無機分野ではZeoliteやMesoporous Silica、有機分野ではPolymers of Intrinsic Micro-porosity (PIMs)等が知られている。一般にはその高い比表面積 (数百 m^2/g) を利用した分子吸着材料として利用されており、環境・エネルギー分野や工業分野で我々の生活を支えている。結晶学的視点や機能設計の観点からZeoliteやPIMs等と一線を画す材料として、Metal-organic framework (MOF) やCovalent organic framework (COF) に代表される骨格構造化合物が挙げられる。MOF/COFは、多官能性有機分子を含む構造で形成される結晶性ナノ多孔質材料であり、結晶性に由来した均一な細孔形状に加え、有機物特有の高い化学的設計性を有している。発見以来、その柔軟な骨格構造や高い比表面積 (数百-数千 m^2/g) を利用した選択的ガス吸着・分離担体への応用が期待されてきたが、近年では、骨格部や細孔内部の性質を分子化学的視点で設計する事による機能開拓が注目されている。更に、異種MOF結晶間でエピタキシャル成長を誘起する事で、2種類以上のMOFから成るMOF-on-MOF材料も数多く報告されており、異なる性質の細孔材料を組み合わせた多重機能性材料が可能となる。これによりMOF/COF材料は多孔質材料の枠組みを越えた選択的触媒特性、高効率な電子伝導・発光特性を発現する。

MOF/COF結晶やMOF-on-MOF結晶の機能性を支配する励起子拡散やキャリア移動の「向き」は、結晶構造や細孔方位により決定される。そのため実用的なデバイスに求められる機能を実現するには、大面積基板上 (cm scale)で結晶方位が揃ったMOF/COF薄膜 (配向性MOF/COF薄膜) が不可

欠とされてきた。しかし、MOF/COF骨格を構成する多官能性有機分子の高い反応性により、単結晶として得られるMOF/COF結晶はせいぜい数 μm –mm程度である。これにより多重機能化に向けたMOF-on-MOF結晶もデバイス利用できず、配向性MOF/COF薄膜実現に向けた方位規定材料（または足場材料）の開拓が求められてきた。なかでも、配向性MOF/COF薄膜の足場材料として、Self-assembled monolayerやGraphene nanosheetが知られている[*Chem. Eur. J.*, **17**, 1448–1455 (2011) and *Science*, **332**, 228–231 (2011).]. 足場材料の表面官能基とMOF/COF構成分子との親和性を利用するこれらの手法では、基板に対して垂直（面外）方向へのみ配向した配向性MOF/COF薄膜が得られ、配向性MOF薄膜を更なる足場とした配向性MOF-on-MOF薄膜も実現する。しかし、基板に対して平行（面内）方向への配向制御はこれまで達成されておらず、MOF/COF材料が発現する機能を基板上で最大限に利用する障壁となっていた。

本論文の基礎となる成果として、2017年に異方性ナノ材料である $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobeltsを基板上へ配向製膜する技術開発に取り組み、得られた薄膜上でMOFをエピタキシャル成長する事で、面外・面内共に配向したMOF薄膜を世界に先駆けて報告した[*Nat. Mater.*, **16**, 342–348 (2017).]. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobelt表面には水酸基が規則的に配列しており、水酸基の二次元配列と結晶構造が整合するMOF結晶を選択する事で配向性MOF薄膜を実現している。MOF/COFをベースとした機能性材料の実現には、エピタキシャルMOF/COF薄膜の基礎科学を確立するとともに、化学的多様性やゲスト物質添加による高機能化が求められる。また、エピタキシャルMOF薄膜を利用して様々な配向性MOF-on-MOF薄膜を実現することで、高機能かつ多機能性を有する新しい概念による材料設計も可能となる。あるいは、COF薄膜系へ拡張する事で、電子デバイス向け材料の実現も期待できる。そこで本研究では、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobelts薄膜における配向性MOF薄膜のエピタキシャル成長機構を詳細に解明することで、エピタキシャル界面の制御や配向に基づいた機能性を開拓する。更に、配向性MOF-on-MOF薄膜や配向性COF薄膜の実現する事で配向性骨格構造化合物による新規機能性材料開拓を目指した。得られた配向性骨格構造化合物薄膜の成長メカニズムや物性を詳細に評価する事で、将来のデバイス材料を精密に設計するための網羅的且つ発展的な基礎科学の確立を目指す。

第1章では、配向性骨格構造化合物のこれまでの研究を概観し、本研究の背景を詳細に解説する。本研究の着想となる $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobelts薄膜上で成長した配向性MOF薄膜の科学的な優位性を示した。具体的な実験結果に基づき、配向性MOF薄膜達成へ至った経緯や、従来のMOF薄膜材料との差異を議論した。

第2章では、配向性MOF薄膜の多層化（MOF-on-MOF）による機能開拓に取り組んだ。上下層のMOF結晶の格子定数から計算される格子ミスマッチを考慮する事で、3層以上の多層の配向性MOF-on-MOF薄膜が得られる事を明らかにした。MOF-on-MOFシステムの最大の優位性は、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ nanobelts薄膜上へ直接合成できない機能性MOFを配向制御できる点にある。MOF-on-MOFシステムでは、配向MOF膜を基板として利用する事で、Bipyridine系配向性MOF薄膜の合成を実現するに至った。得られた薄膜のBipyridine層に Ag^+ イオンを吸着させ、還元する事で薄膜内部へ Ag ナノ粒子を空間選択的に導入した。 Ag ナノ粒子は配向MOF結晶の異方的な構造を反映して、特異なプラズモンダンピングがマクロスケールで観測できる事を実証した。

第3章では、配向性MOF-on-MOF薄膜中のMOF界面のエピタキシャル成長機構を格子整合性の観点から精密に解明することで、優れたMOF-on-MOF薄膜の実現に向けた材料設計指針を示した。第2章で報告した配向性MOF-on-MOF薄膜の高い機能性は、上層へ形成したMOF結晶が下層MOF薄膜の結晶性や配向性を高いレベルで保持する事で実現する。そこで、3種類のCu-paddle-wheel系のMOFを用いて計6種類の配向性MOF-on-MOF薄膜を作製し、XRD測定によってそれぞれの結

晶子サイズ・面内配向度の変化を比較した。結果、上層のMOF結晶の配向度は、相対的な上下MOF結晶間の格子定数の大小関係に影響されることを見いだした。これらの知見が多層系でも有用である事を、3層のMOF-on-MOF薄膜を比較する事で実証した。

第4章では、pillar-layered構造をとる配向MOF薄膜の1次元細孔構造 (1D nanochannel) に着目し、合成条件によって細孔の配列方向を基板上全面で制御できることを見出した。方位規定材料であるCu(OH)₂ nanobeltsの溶出速度を液性によって制御する事で、配向MOF薄膜の配向方位の制御を実現した。酸性条件下では配向MOF薄膜の1D nanochannelが基板に対して垂直な方向へ、対して塩基性条件下では基板に対して平行な方向へ配列する事を突き止め、約0.6–1.1 nmの細孔径を示す他のMOF系でも同様の制御が可能であることを実証した。配向MOF薄膜内へ光応答性分子を導入する事で、1D nanochannel内部を利用して分子が配列する事や、その光機能性が細孔内でも損なわれない事を確認した。

第5章では、1-4章で報告した配向MOF薄膜・配向MOF-on-MOF薄膜を実現してきた配向Cu(OH)₂ nanobelts薄膜基板を利用し、配向COF薄膜へ合成系を拡張した。基板全面で配向したCu(OH)₂ nanobeltsの表面水酸基は、COFの原料であるボロン酸と水素結合する異方的な足場とみなす事ができ、基板に対して垂直にCOFシートが立ち、かつ平行な方向 (in-plane) へCOFシート間の π - π stackingが広がる配向COF薄膜の形成が期待される。実験の結果、COF-1 ((C₃H₂BO)₆·(C₉H₁₂))の配向薄膜の作製し、その界面の結合様式を解明する事で水素結合を介した新しい配向メカニズムを発見するに至った。

本論文では、基板上全面で配向したCu(OH)₂ nanobelts上で成長した骨格構造化合物に関して、MOF-on-MOF系や3D-MOF系、COF系へと合成系を拡張し、その反応条件や合成プロセスを詳細に検討する事で配向方向に依存した新規機能性の創出や次世代MOF/COF薄膜材料の設計指針を示した。これらは、単なる多孔質材料の枠組みを超越したMOF/COF結晶の利用を実現する成果であり、有機光学・電子デバイスの機能が分子レベルで増幅される可能性を示している。更に、近年単分子のみで機能発現する「単分子デバイス」が多く報告されている。そのような中で、本研究の成果を生かした配向性MOF/COF薄膜材料はあらゆる単分子デバイスを包摂し、鑄型として方位規定するプラットフォームとして利用でき、基板上で極限にまで集積化・多機能化されたデバイスの実現が予想される。次世代集積回路に代表される半導体チップ、高性能光学センサーまで広く活用できる可能性があり、今後の研究発展により期待される成果は社会に大きな利益をもたらす社会的・工業的に重要な基幹材料となると期待している。

審査結果の要旨

骨格構造化合物(Metal-organic frameworks: MOF や Covalent organic frameworks: COF)は結晶方位に依存した異方的な化学・物理的物性を示すことが知られている。そのため、基板上で配向性を制御した MOF/COF 薄膜材料は、電子・光学など様々な分野での応用が期待されており、今後様々な分野で実現が期待されている。本論文は、水酸化銅ナノ構造体を方位規定材料として用いて、網羅的に MOF/COF 材料の配向制御、新規機能性創出を行ったものであり、以下の成果を得ている。

- (1) 水酸化銅ナノ構造体上で成長した配向性 MOF 薄膜の科学的な優位性を示し、具体的な実験結果に基づいて配向による機能の発現や増幅を明らかにした。
- (2) 配向性 MOF 薄膜の多層化 (MOF-on-MOF) による機能開拓に取り組み、3 層以上の多層の配向性 MOF-on-MOF 薄膜が得られる事を明らかにした。配向多層膜の合成手法を開拓し、Bipyridine 系配向性 MOF 薄膜の合成を MOF-on-MOF システムで実現した。Bipyridine 層に Ag^+ イオンを吸着・還元する事で導入した Ag ナノ粒子は、配向 MOF 結晶の異方的な構造を反映して、特異なプラズモンダンピングがマクロスケールで観測できる事を実証した。
- (3) 配向性 MOF-on-MOF 薄膜中の MOF/MOF 界面のエピタキシャル成長機構を格子整合性の観点から精密に解明し、高い面内配向度を有する MOF-on-MOF 薄膜の実現に向けた材料設計指針を示した。
- (4) pillar-layered 構造をとる配向 MOF 薄膜の 1 次元細孔構造 (1D nanochannel) に着目し、水酸化銅ナノ構造体を前駆体とした合成条件を最適化する事で細孔方位を基板全面で制御できることを見出した。得られた配向 MOF 薄膜内へ光応答性分子を導入する事で、1D nanochannel 内で分子が配列する事や、その光異性化が細孔内でも損なわれない事を実証した。
- (5) 配向した水酸化銅ナノ構造体を利用し、配向 COF 薄膜へ合成系を拡張した。水酸化銅表面の水酸基と COF を構成するホウ酸分子間の界面の結合様式を解明する事で水素結合を介した配向メカニズムを発見するに至った。

以上の諸成果は、ナノ多孔性材料による配向薄膜の合成や機能化に大きく貢献しており、当該領域における光・電子機能性デバイスへの応用を拓くことが期待される。今後は骨格構造化合物の学術的かつ産業的な発展に大きく貢献するところである。

また、申請者が自立して研究活動を行うのに必要な能力と学識を有することを証したものである。学位論文審査委員会は、本論文の審査ならびに最終試験の結果から、博士(工学)の学位を授与することを適当と認める。