

# 原口 知之 研究室

理学部第二部 化学科 講師

はらぐち ともゆき  
原口 知之 先生



原口先生（中央）と研究室の学生たち

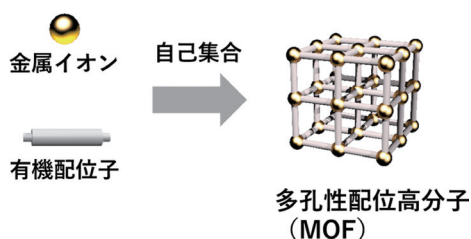
## 新しい配向膜を創造することで、 MOF（多孔性配位高分子）の可能性を広げたい

原子の結合は一般的には、原子同士の間で電子が「共有電子対」となってつながりあう「手」の役割を果たし、強い結合を作るとされている。しかし、配位結合というつながり方では、この電子対が片方の原子からだけ提供される「非共有電子対」で形成されるため、一般的な結合より緩い状態となり、柔軟な構造体が自己集散的に形成される。

### 様々な機能を示す多孔性配位高分子（MOF）

「私たちが今研究している多孔性配位高分子は、一般的にはMOF（モフ）と呼ばれ、英語ではMetal-Organic Framework となります。これはナノメートル単位の小さな細孔を有する化合物で、金属イオンと有機配位子が配位結合という通常とは少し異なった結合の仕方です」【図1】と原口知之先生は話す。

MOFの形態は一般的に「ジャングルジム」のような構造と言われるが、その格子状の隙間（細孔）の中に特定のガスなどを吸着させたり、取り込んで濃縮したりすることができる。また、この中で触媒作用を引き起こし、別のものに変換することなども可能で、種類やサイズ、その特性も



【図1】MOFの構造

様々にある。取り込むガスのサイズ、親水性か疎水性か、また極性を持つかなどでも吸着の仕方に違いが出てくる。それらの違いをコントロールすることで狙ったガスだけを取り込み、濃縮したり貯蔵することもできる。

### 簡単にMOF配向膜を作り、活用の道を拓く

「MOFはジャングルジムのような立体構造ですが、高効率なガスの分離膜やセンサー、電極触媒などの開発のため、MOFを薄膜化する技術が注目されています。デバイス応用に向けてMOFを薄膜化するには、素機能の集積化や細孔を効率的に利用する観点から、一層ごとに精密に膜厚、結晶成長方向を制御し積層することでMOF配向膜とすることが求められています。我々はMOFナノシートのコロイド溶液を基板上に塗布・乾燥させるだけのキャスト法で簡単にMOF配向膜を構築できることを明らかにしました。異なるMOFを積層させることで、さらに特異な機能を発揮するものが作れると考えています」とも話す。

従来用いられてきた有力な膜の作製法は、逐次構築法のような、非常に手間のかかるものだった。それは、まずMOFのアンカーとして機能する有機分子を基板に吸着させることで自己組織化単分子膜（Self-Assembled Monolayer, SAM）を形成し、次に、構成要素となる金属イオン、有機配位子の各溶液に順番に浸漬していくことでSAM上にMOFを構築する、とても煩雑な作業だった。

「これで MOF 配向膜を作ることはできたのですが、約 2 cm 四方の基板に膜を形成するのに 6 時間から 1 日以上もかかる単純作業で、あまりにも非効率でした。この膜を使って研究を進めながらも、もっと効率よく配向膜を作る方法を考えていました。最近、MOF のナノシートを合成しておき、これを溶媒中に分散させてコロイド溶液とし、基板上に塗布・乾燥させるだけのキャスト法で簡単に MOF 配向膜を構築することができました。これにより基板上に“印刷”で膜の形を自在にデザインできるようになりました。

**【図 2】**では東京理科大学の頭文字「TUS」をプリントしていますが、この基板は 10 cm×15 cm 程度の大きさがあり、このような大きな基板上に様々な形状で印刷できるようになったのです。」

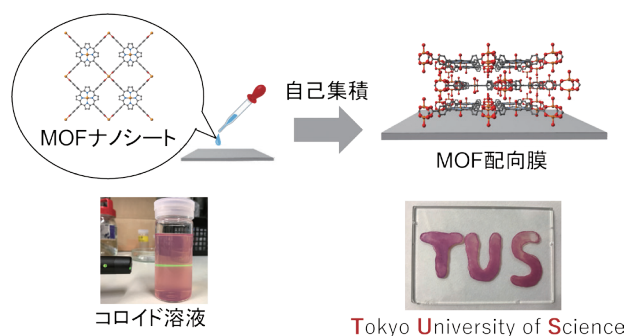
また MOF の界面を利用した機能制御にも着目している。ある MOF は低温時には反磁性（磁石でない状態）だが、300 ケルビン（摂氏 27℃ 弱）以上の温度で常磁性（磁石の状態）に変化するスイッチング機能を持っている。この特性を利用して、例えば、金属種がニッケルの MOF の上に白金の MOF を積層させることでヘテロ接合膜を構築すると、構造体の大きさの違いに由来して白金層が下のニッケル層に引っ張られ、圧縮歪みが生じて配位子場が変化する。この現象を利用するとスイッチングするタイミングが 80℃ 程度高温側にシフトすることがわかった。このような界面歪みを活用すれば、吸着機能の制御にも利用できるようになるのではないかと考えている。

## MOF の未来形「MOF 人工超格子」の創作を目指す

「MOF には様々な可能性があります。例えば電子の軌道をエネルギーの高いものから低いものへと順番に並べたり、MOF についている官能基をアルカリ性から酸性に階層的に並べるなどして、電子やプロトン（水素イオン）の伝導性の制御なども期待できます。

MOF ナノシートについても、シート A、シート B など異なるシートを ABAB や AABB などと積層の順番を変え「人工超格子」と呼ばれる特異な周期構造にすることで通常の MOF では見られない性質を実現することが期待できます。

これからは、異なる MOF が接合した『ヘテロ接合』による構造や物性の制御、MOF 人工超格子の創生など、まったく新しい次元の研究が進んでいくと期待しています」とも話してくれた。



**【図 2】** MOF 配向膜を“印刷”して構築

将来的には、目的のガスに合わせて様々な MOF を組み合わせることで、ガスの分離膜としての応用が進むのではないかと考えている。MOF 配向膜が簡単にできるようになれば、ガスの分離などが簡単に行えるようになっていたり、ガスセンサーなどへの利用も広がると思われる。また、超高効率な触媒作用が期待できるため、汚れた高分子ガスから特定のガスだけを取り込んで濃縮させ、別の物質へと変換させるような触媒応用への展開も進むのではないかと考えている。

## 手を動かす実験を中心に

原口先生が所属する学部での講義は 15 時からだが、原口研究室のコアタイムは 10 時から 18 時に設定されている。先生が学生だった時代に比べれば機械が扱う仕事は増えているが、学生が自身で手作業を行う実験はたくさんある。実験以外の学習・研究活動の中心は週 1 回の研究相談と論文紹介で、研究室の学生たちは平日は毎日研究室に来て研究活動をしている。

博士課程 1 年に在籍する張啓原さんは、「私の研究対象は、MOF の結晶が規則正しく配列された配向膜をどうやって作り上げるかというもので、現在は、三次元ピラード・レイヤー型 MOF 配向膜を構築する研究を行っています。この研究は私の先輩の時代から 6 年以上かけて行ってきたもので、ようやく一つの結果が出せるところまでできました。この研究はキャスト法によって MOF の配向膜を得ようとするものですが、ここに来るまでには、MOF ナノシートがなかなか作れなかったり、2D 配向膜はできても 3D 構造にいたらなかったりといくつもの失敗を経験し、その度に別のやり方を模索しながら続けてきたものです。私の時に論文発表ができるまでに至ったことはとても嬉しいです。現在、論文発表に向けてその成果のまとめを作成しているところです」と話してくれた。

太田 正人（ジェイクリエイト）