

# 研究報告書

## 「液相界面を利用した高配向性機能分子膜の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年8月

研究者: 牧浦 理恵

### 1. 研究のねらい

クリーンで再生可能なエネルギー源として太陽光を利用した発電の普及拡大が強く望まれている中、ありふれた元素からなる材料を用いて簡便且つ低エネルギープロセスにより高性能なエネルギーデバイスを創出することは持続社会を支えるものである。このような背景のもと、有機物から構成される太陽電池は、簡便に作製できる上、軽量、フレキシブルといった特徴から注目されているが、変換効率の向上が実用化への課題のひとつである。

本研究においては、有機物を用いた太陽電池において理想的とされる構造、すなわち電子供与性(D: Donor)分子のカラムと電子受容性(A: Acceptor)分子のカラムがナノレベルで相互介入した“分子ナノヘテロジャンクション”を有する分子膜を創製する技術の確立を目的とする。細孔とD分子カラムを有する薄膜を形成し基板に転写後、細孔中にA分子を導入するという段階的な形成アプローチにより固体基板上に高配向ナノヘテロジャンクションを構築する。安定な分子カラムネットワークを構築するために、分子が自発的に集合する性質(Van der Waals 力)及び種々の化学結合(共有結合、配位結合、水素結合)を駆使すると共に、穏やかな条件下で効果的に自己集合を生じさせる溶液プロセスを適用する。特に、気液界面を利用した分子膜作製手法に着目し、その基礎原理を確立し、目的の構造を有する分子膜を創製する。

光電変換素子として利用可能なナノヘテロジャンクションを合理的に構築することにより、社会の重要課題であるエネルギー問題の解決に貢献するのみならず、液相界面を利用した分子集合体形成技術の確立により、電子デバイス、分離膜、生体膜材料など、分子膜関連分野の発展にも寄与する。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

分子を構成要素として得られる分子膜は設計の多様性に富み、分子の大きさや形状により骨格構造を変化させることができる。狙いとする機能に応じた分子膜の創製に向け、分子間の連結には共有結合や水素結合、金属イオンとの配位結合を利用することも可能である(配位高分子膜)。本研究においては、図1に示す分子を用いて、気液界面の利用により多種多様な分子膜を作製し、その形成過程や機能を明らかにした。3つの代表的な成果に関して概要を記す。

#### 【A. 気液界面における分子膜形成過程の解明】

有機分子と金属イオンが配位結合により連結して形成される配位高分子膜に関して、その場測定手法を駆使し、気液界面における膜形成の過程を明らかにした。気液界面における分子膜の作製においては、分子溶液の下層液上への展開、表面圧縮が重要なステップである。配位高分子膜の形成においては、分子溶液の展開と同時に下層液に含まれる金属イオ

ンと分子が気液界面で反応し、規則配列を有する分子膜が形成されることを明らかにした。

#### 【B. 気液界面での反応制御による分子膜の大面积化】

分子膜を応用利用する上で、大面积化が課題である。気液界面における反応制御が分子膜の大きさを決める重要な鍵であることに着目した。界面における錯形成反応を穏やかに進行させるよう手法を工夫することで、分子膜サイズの拡大に成功した。また、有機分子の置換基の種類を変更し、金属との錯形成反応を変化させることで、サブミクロンサイズにわたって均一な分子膜を得ることに成功した。

#### 【C. 分子カラムネットワークを有する多孔性分子膜の創製とその光機能】

本研究で狙いとする“分子ナノヘテロジャンクション”構築に向け必須である分子カラムネットワーク構造を有する分子膜の作製に成功した。これは、水素結合により形成される完全配向かつ高結晶性の多孔性分子膜の初めての例でもある。得られた分子膜を適用した光電変換素子は、同じ分子からなる蒸着膜よりも高い分光感度を示すことが明らかとなった。

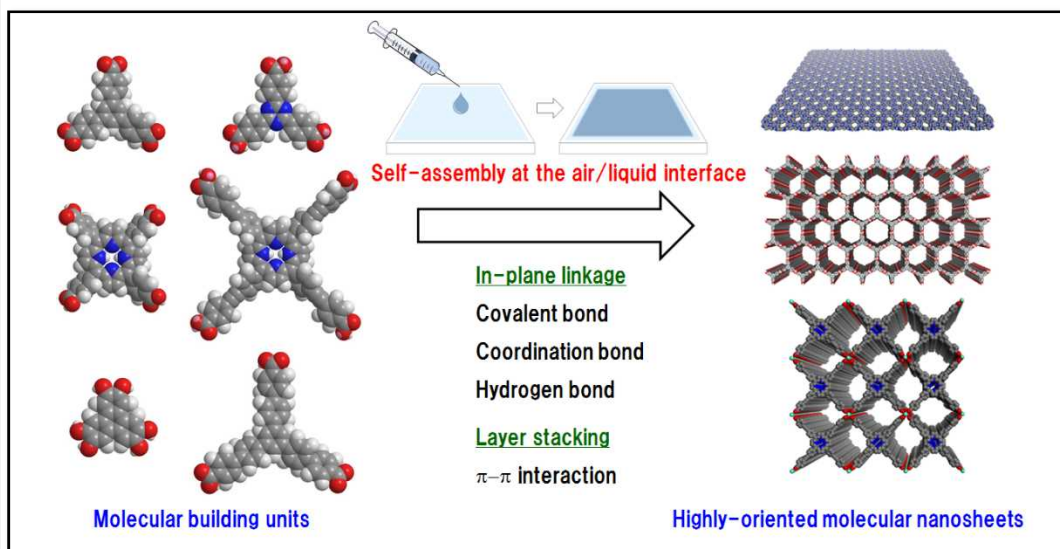


図1 本研究の概要を示す図。有機分子を構成要素とし、気液界面を利用して高配向性の分子膜を創製する。

#### (2) 詳細

##### 【A. 気液界面における分子膜形成過程の解明】(論文発表1)

配位高分子は様々な金属イオンと有機配位子の組み合わせが可能であり、設計性に優れ多様な物性を示すため、機能性材料として魅力的な物質群である。これまでに、気液界面を利用して二次元状の配位高分子膜を形成しそれを積層することで高配向性の配位高分子薄膜が得られている。一方で、気液界面における分子膜の形成過程に関して不明な点が多く、分子膜の形状や大きさの制御が困難であった。本研究において、X線回折法や液面顕微鏡により気液界面における分子膜の形成過程を明らかにした。

構成する分子として、カルボキシル基を有する金属ポルフィリン(PdTCPP)を選択し、PdTCPP 溶液を硝酸銅水溶液上に散布した。表面圧を測定しながら液表面をバリアで圧縮

することにより配位高分子分子膜 (PdTCPP-Cu) を作製した (図 2)。また、放射光 X 線を用いた気液界面その場 X 線回折 (XRD) 測定により、気液界面に形成した分子膜の面内 (in-plane) XRD 測定を行った。その結果、表面圧上昇前の 0 mN/m の状態においても結晶性に由来する反射ピークが観測された (図 3a)。このことは、液面上で PdTCPP と金属イオンとの間に配位結合が生

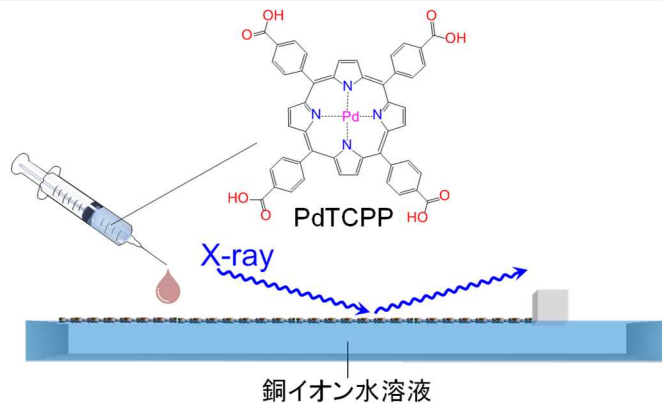


図 2 気液界面における配位高分子膜の作製とその場 X 線回折 (XRD) 測定の概要図

じ、表面の圧縮なしに自発的に結晶性の分子膜が形成されていることを示唆している。ピークの位置により分子膜においては図 3b に示すように PdTCPP のカルボン酸が Cu イオンと反応することで連結し、正方格子状の規則構造を有する分子膜形成していることが明らかとなった<sup>3</sup>。一方で、表面圧縮は分子膜の形成には寄与せず、過度な圧縮は分子膜の崩壊につながるということがわかった。

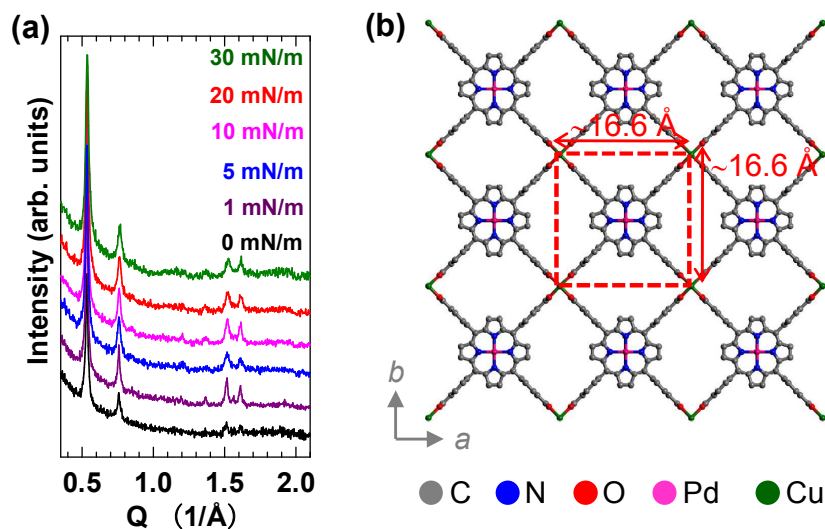


図 2 (a) 各表面圧におけるその場 XRD 測定にて得られた PdTCPP-Cu 分子膜の XRD パターンと (b) 面内分子配列

#### 【B. 気液界面での反応制御による分子膜の大面积化】(論文発表 1, 2)

分子膜を応用利用する上では、均一化及び大面积化が課題である。テーマ A では、気液界面における反応制御が分子膜の均一性や大きさを決める重要な鍵であることがわかった。この知見をもとに、新しい分子膜作製手法を開発した。界面における錯形成反応を穏やかに進行させることで分子膜の大面积化が期待されるが、気液界面に分子を含む溶液を滴下する際に界面が乱されることが想定される。そこで、まず純水の上に構成分子である PdTCPP を散布し、静置した。その後純水中にゆっくりと銅イオンを

注入する手法を開発した (post-injection 法, 図 4 a)。この手法においては、銅イオンが純水中を拡散しながら反応相手となる PdTCPP に到達していくため、界面の乱れが起きない。反応の進行を確認するために、銅イオンの注入前後において気液界面におけるその場 X 線回折測定を行ったところ、注入前は XRD プロファイルにおいてピークが観測されなかったが、注入後には高い結晶性に由来するピークが複数観測された。また、従来の方法で作製した膜よりもピークの線幅が狭くなっていることから、より膜サイズの大きな分子膜の形成が示唆された。さらに、液面上の膜状態を液面顕微鏡により観察したところ、従来法で作製した分子膜においては凝集を示す白い斑点が見られたが、post-injection 法で得られた分子膜においては斑点が見られず均一な状態が確認された (図 3 b)。銅イオンが徐々に拡散し気液界面に静置された PdTCPP とゆっくり反応していくため、分子膜が成長しサイズが拡大したのみならず、凝集部分のない均一な分子膜を得ることができた<sup>3</sup>。

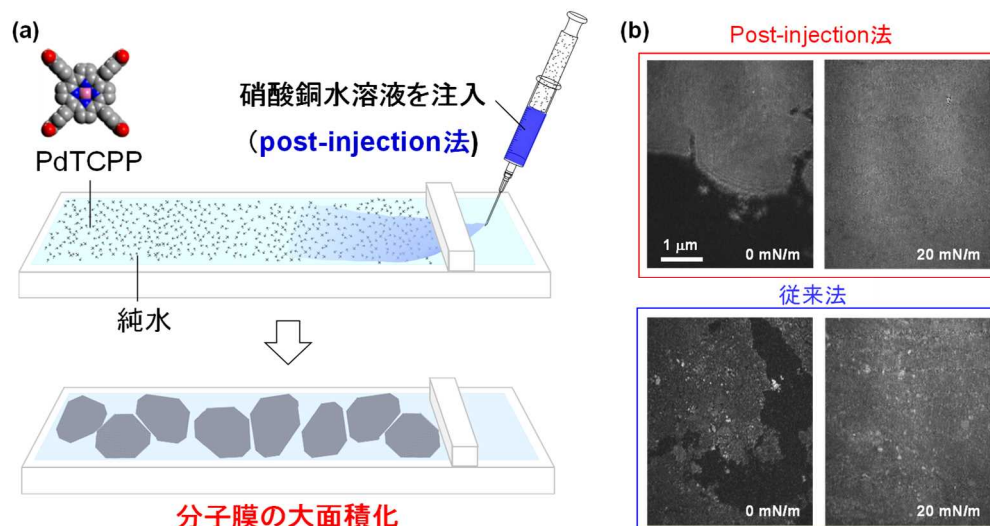


図3 (a) Post-injection 法の模式図. (b)従来法と Post-injection 法により作製した分子膜の表面モルフォロジの比較

### 3. 今後の展開

気液界面を用いて分子膜を作製する手法は古くから知られているが、長鎖アルキルを含有した分子に適用される場合がほとんどであった。本研究において、長鎖アルキルを含まない分子にも適用可能であり、単分子膜や多層膜、多孔質膜など様々な分子膜が作製できることを示すことができた。今後はさらにライブラリを充実させ、本手法の優位性と制限を明確に示し、基盤技術として確立させたい。機能面に関しては、光電変換能に関して、分子膜の構造と特性の相関をより詳細に調べ、素子構成の最適化を進めることで、応用の可能性を明確に示していく。また、本研究を進める中で得られた分子膜は、分離膜として理想的な構造を有することも明らかになったため、特性評価を進める。



#### 4. 評価

##### (1) 自己評価

(研究者)

本研究のポイントである気液界面を用いた分子膜作製手法に関して、この手法のポテンシャルを感じていながらも、さきがけ研究応募時にはまだ偶然うまくいったという要素が強かった。さきがけ研究を進めていく中で、光電変換機能の創出に向け狙いの構造を有する分子膜の構築を進めるとともに、気液界面で起こっている現象、分子膜の形成過程の理解といった基礎的な面にも重点を置いた結果、分子膜の構造や形状の制御ができるようになり、着目した手法を「偶然」から「戦略的・合理的手法」に変え、自分の強みとしてより自信が持てるようになった。また、気液界面を利用して得られた分子膜が、他の手法では得られない特異な構造を有することを明らかにしたのみならず、構造に由来する機能性も示すことができた。本研究で得られた成果は、太陽電池をはじめとする薄膜電子デバイスのみならず、センサ、生体膜材料など、分子膜関連分野の発展にも波及効果を与えることが期待される。今後は、光電変換機能に加え、分離膜として機能に関して、分子膜の構造と特性の相関を詳細に調べ、応用への可能性をより明確に示していきたい。最後に、このような成果が得られたのは、領域総括やアドバイザーの先生方、同じさきがけ研究者のご助言があったからこそであり、深く感謝している。特に加藤領域総括には、論文執筆や研究室運営に関しても多くのサポートをいただき、この場を借りてお礼を申し上げたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

牧浦研究者らにより、2010年にはじめて高配向性錯体超薄膜を得ることに成功し、気液界面を用いる点が鍵となった。この成果を発展させ、さきがけ研究では、錯体薄膜の構造および形状の制御を達成し、さらには、錯体のみならず、水素結合により連結した結晶性分子膜の作製に成功した。研究期間の後半においては、分子膜の機能化に関しても重点を置いて研究を進め、気液界面で合成した分子膜を用いたサンドイッチデバイスが、蒸着膜よりも高い光電変換能を有することを見出した。これらの成果が認められ、日本化学会より女性化学者奨励賞(2014/3/28)、文部科学省より文部科学大臣表彰若手科学賞(2014/4/15)を受賞した。また、牧浦研究者が主著者として執筆した機能分子膜に関する論文(*ChemPlusChem*. 2014, 79, 1352–1360)は、注目論文として略歴も紹介されると共に、同誌の2015年および2016年度のmost cited articleに選出された。さらに、牧浦研究者が本分野の世界レベルでのトップランナーの一人として知られるようになったことは、国際学会からの招待講演が増えたことから伺い知ることができる。

気液界面を用いて薄膜作製に関する研究は十数年前により減少傾向にあったが、最近では、金属錯体、有機分子、酸化物など多くの種類の物質に関して、気液界面を用いた薄膜形成が著名な論文に報告されており、牧浦研究者もこの分野の盛り上げ役として一役かっていると考えられる。今後は、本さきがけ研究で培った技術を革新的分離膜創製の研究へとつなげ(科研費若手A採択)、学术界のみならず産業界にも貢献していくことが期待され、若手リーダーとして飛躍を続けていくことを確信している。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. Rie Makiura, Oleg Konovalov. Interfacial growth of large-area single-layer metal-organic framework nanosheets. *Sci. Rep.* 2013, 3, 2506.
2. Rie Makiura, Oleg Konovalov. Bottom-up assembly of ultrathin sub-micron size metal-organic framework sheets. *Dalton Trans.* 2013, 42, 15931-15936
3. Teppei Yamada, Kazuya Otsubo, Rie Makiura, Hiroshi Kitagawa. Designer Coordination Polymers: Dimensional Crossover Architectures and Proton Conduction. *Chem. Soc. Rev.* 2013, 42, 6655-6669.
4. Rie Makiura, Ryo Usui, Ehmke Pohl, Kosmas Prassides. Porphyrin-based Coordination Polymer Composed of Layered Pillarless Two-dimensional Networks. *Chem. Lett.* 2014, 43, 1161-1163.
5. Rie Makiura, Ryo Usui, Yuta Sakai, Akihiro Nomoto, Akiya Ogawa, Osami Sakata, Akihiko Fujiwara. Towards rational modulation of in-plane molecular arrangements in metal-organic framework nanosheets. *ChemPlusChem.* 2014, 79, 1352-1360.
6. Rie Makiura, Shingo Teragawa, Kohei Tsuchiyama, Akitoshi Hayashi, Kiyoharu Tadanaga, Masahiro Tatsumisago. Liquid-phase step-by-step growth of an iron cyanide coordination framework on LiCoO<sub>2</sub> particle surfaces. *Dalton Trans.*, 2015, 44, 15279-15287.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

### (2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

#### 【主要な学会発表】

1. “Molecular nanotectonics at air/liquid Interfaces”(招待講演)  
The 17th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC17) (2013/5/14)
2. “Interfacial growth of large-area single-layer metal-organic framework nanosheets”  
MOF2014 (2014/9/30)
3. “Surface nanotectonics of metal-organic frameworks at air/liquid Interfaces”  
5th Joint CSJ RSC Symposium on Supramolecular Chemistry (2014/7/1)(依頼講演)
4. Enlarged crystalline domain size of highly-oriented molecular nanosheets assembled at air/liquid interfaces”  
日本化学会第 95 春季年会 (2015/3/26)
5. “Bottom-up growth of highly-oriented molecular nanosheets by employing liquid-phase interfaces”(招待講演)  
第 65 回錯体化学討論会 (2015/9/21)
6. “Bottom-up assemblies of highly-oriented molecular nanosheets with regulated nanopores specifically formed at air/liquid interfaces”

第 25 回日本 MRS 年次大会(2015/12/9)

7. “Interfacial Nanoassembly of Molecular Building Units into Crystalline Porous Nanosheets”

The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers (2016/6/2)

(招待講演)

【受賞】

1. 公益社団法人日本化学会 第 2 回女性化学者奨励賞(2014/3/28)

受賞対象テーマ:有機-無機複合ナノ構造体の構築と機能創出

2. 文部科学省 平成 26 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学賞

(2014/4/15)

受賞対象テーマ:有機-無機複合ナノ構造体の構築と機能創出に関する研究

3. 資生堂サイエンスグラント(2015/6/12)

受賞対象テーマ:気液界面における高配向性機能分子膜の形成過程の解明(液体と気体の接する境目に分子を積み重ねる新材料開発)

4. 第 25 回日本 MRS 年次大会 奨励賞(2015/12/8)

受賞講演名: Bottom Up Assemblies of Highly-oriented Molecular Nanosheets with Regulated Nanopores Specifically Formed at Air/Liquid Interfaces

5. 第 62 回高分子研究発表会 ヤングサイエンティスト講演賞(2016/7/15)

受賞講演名: 液相界面を利用した結晶性分子ナノシートのボトムアップ創製