

ゾル-ゲル法を用いた革新的有機-無機ハイブリッド材料の創出

(大阪府大院工) 高橋 雅英

Creation of Innovative Organic-Inorganic Hybrid Materials via Sol-Gel Methods (*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*) Masahide Takahashi

Organic-inorganic hybrid materials with a variety of chemical composition and nano/macro structures can be achieved via solution processing, ex. sol-gel methods, because we can control condensation/polymerization, hybridization, crystallization and growth, phase separation and others within the solution. We have been preparing the hybrid materials with unique microstructures and functionalities by introducing the molecular engineering concept in combination with a fundamental knowledge of the inorganic chemistry: “novel organic-inorganic hybrid materials via molecular approach”, “functional organic/inorganic interfaces”, and “new functionalities coupled with micro/macro structures”. Several of our latest achievements will be introduced at the lecture.

Keywords : *Organic-inorganic hybrid, sol-gel, responsive materials, nano materials*

ゾル-ゲル法に代表される溶液プロセッシングでは、反応溶液中で重縮合反応、分子間相互作用、複合化、結晶核生成・成長、相分離などの化学プロセスを制御して多様な化学組成、微細構造を有する無機物質を合成できる。我々は、無機化学的視点に分子化学的なアプローチを巧妙に融合したユニークな溶液プロセスにより、原子あるいは分子レベルで分子構造や形態を制御した機能性有機-無機ハイブリッド材料の創出を目指している。ゾル-ゲル法を基礎となる溶液プロセスとして利用し、重縮合反応を精密に制御することによる「分子化学的なアプローチによる新規ハイブリッド材料の創出」、無機/有機界面において原子分子レベルで構造を制御することによる「無機/有機界面制御による機能創出」、反応系の精密な設計により実現される「ナノからメソ・マクロ領域の形態制御による機能創出」を精力的に進めている。本講演では、最近の主な研究成果を紹介する。

1. 分子化学的なアプローチによる機能性有機-無機ハイブリッド材料の創出

オキソ架橋した酸化物ユニットを主鎖とし、副鎖として有機官能基を有する無機系高分子を「オキソ架橋無機高分子」とする。オキソ架橋無機高分子は、酸化物主鎖の機能性（耐候性に加えて、触媒活性、光・電子・磁気特性など）と有機分子の機能性を利用できるため、機能性と実用性を兼ね備えた材料として期待されている。しかしながら、多成分系のオキソ架橋無機高分子は、それぞれの酸化物ユニットの反応性が大きく異なるために、分子内構造の制御が困難とされており、機能化が進んでいない。我々は、出発分子間の酸塩基強度を巧妙に化学設計し、無溶媒系で反応させることで、酸化物主鎖からなり有機官能基修飾された酸化物交互共重合体を精密合成し、無機ベースの高分子性非晶材料の分子内構造制御を可能とした。例えば、リン酸塩基をシロ

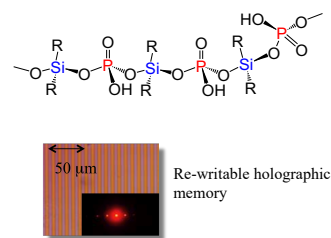


Fig. 1 Alternating oxo copolymer and re-writable holographic memory

キサン系高分子内で所望の部位に導入することで、イオン性物質の溶解度を大きく向上した。(Fig.1) これを固体良溶媒として用いることで、光-熱変換過程を利用したホログラフィックメモリー材料、低閾値 Whispering gallery mode レーザを実現している。

2. 有機/無機界面に生じる力学的不均一性を利用したソフトアクチュエーター

有機物と無機物質の特性を相関させる事による機能創出にも精力的に取り組んでいる。有機高分子を含む二酸化チタンや二酸化ケイ素薄膜において、表面処理や多層膜化により、膜厚方向に有機-無機組成を傾斜させることで、薄膜表面に μm スケールの褶曲構造を形成した。応答性高分子と複合化することで、外場に応答して形態が変化する応答性(形状記憶)微細構造を実現し、微小流路の動的バルブ、蠕動性リニアアクチュエータ(Fig. 2)としての利用を目指した応用研究を展開している。

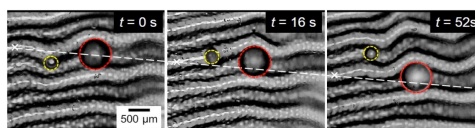


Fig. 2 Thermo-responsive soft linear actuator

3. 無機/有機エピタキシャル界面を利用した金属有機構造体(MOF)の配向制御

金属水酸化物ナノ結晶表面に規則正しく配列している水酸基を有機配位子の足場として利用することで、無機/有機エピタキシャル界面を実現している。金属水酸化物の表面水酸基の反応性および構造周期性を利用し、世界に先駆けて MOF のヘテロエピタキシャル成長に成功した。エピタキシャル MOF 薄膜は基板上での結晶方位が自在に設計できるために、MOF 骨格自体やマイクロ孔中のゲストの配向による電子あるいは光機能性の増幅へと展開している。(Fig.3) 本成果は MOF-on-MOF 薄膜(MOF 多層膜)へと展開し、MOF 層すべての結晶学的配置を制御した薄膜の作製や光機能性材料としての応用を実現している。

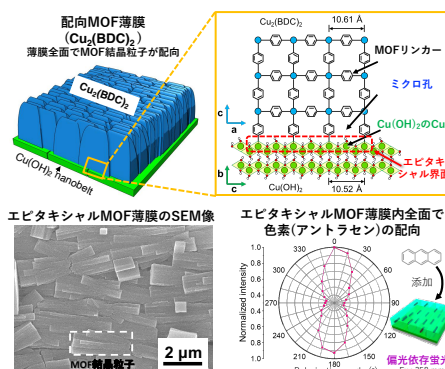


Fig.3 Epitaxial MOF thin films

Key publications: (1) *Chem. Sci.*, 11, 8005-8012 (2020). (2) *Angew. Chem. Int'l Ed.*, 58, 6886-6890 (2019). (3) *ACS Appl. Mater. & Interfaces*, 2018, 10 (47), 40938-40950. (4) *Nature Mater.*, 16, 342-348 (2017). (5) *ACS Nano*, 10, 5550-5559 (2016). (6) *Adv. Mater. Interfaces*, 3(12), 1500802. (2016) (7) *Chem. Mater.*, 27 (5), 1885-1891 (2015) (8) *Adv. Funct. Mater.*, 24(19), 2801-2809 (2014). (9) *Adv. Funct. Mater.*, 24(14), 1969-1977, (2014). (10) *J. Mater. Chem A*, 2, 58-61(2013). (11) *Adv. Mater.*, 22, 3303-3306 (2010). (12) *Adv. Func. Mater.*, 19(16), 2569-2576 (2009). (13) *Adv. Mater.*, 19(24), 4343-4346 (2007) . (14) *Chem. Mater.* 18 (8), 2075-2080 (2006).