

整理番号	2019-J-093	報告者氏名	岡田 健司
------	------------	-------	-------

研究課題名

指向性の熱輸送に向けた金属有機構造体(MOF)配向薄膜の開発

<代表研究者> 機関名：大阪府立大学 職名：准教授 氏名：岡田健司

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、新規熱制御材料として結晶性かつ多孔性の金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)を用いることで異方性の熱輸送を可能とする薄膜の作製を行った。MOFは金属イオン(無機部位)と有機配位子(有機部位)の自己組織化により得られ、規則的なマイクロ細孔を有する多孔質材料である。MOFは結晶性材料であることから、有機部位、無機部位が規則的に配列した骨格を持ち、均一で方位の揃ったマイクロ細孔(Sub nm～数 nm)が存在する。MOFの構造を熱輸送の観点で考えると、マイクロ細孔は断熱的な役割を果たし、周期的な有機部位、無機部位で構成される骨格が熱輸送のパスとなる。細孔の向き、有機部位、無機部位の配列の向きに方向性があること、構成する金属イオンや有機配位子の組み合わせにより、骨格構造や機能が容易に設計可能なことからMOFは異方性の熱輸送を示す新規材料として大きな可能性を秘めている。しかし、一般的にMOFは最大でも数 μm の結晶性粒子でしか得られないため、MOFの特徴であるマイクロ細孔の方向性、有機部位と無機部位の規則的な配列は一つの粒子内(数 μm)で制限される。このような微小試料においては熱輸送距離が数 μm 程度となるため、実質的な異方性熱輸送の実現は困難であった。

本研究では、研究者らが近年報告してきた金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法を基盤技術として、「多様なMOFの配向薄膜の作製」および「熱拡散率測定に十分なサイズの配向自立膜の作製」を行った。研究者らは本研究開始前までは基板上で配向した5種類のCu系MOF薄膜を達成していた。今回、異なる有機配位子やピラー分子を用いることで更に5種類のCu系MOFの配向薄膜を達成した。さらに、合成プロセスを検討することで、熱拡散率の測定に十分なサイズの配向MOF自立膜の形成を達成した。配向MOF自立膜は、MOFの結晶が実用スケール(cmスケール)において配向しているため、マイクロ細孔、あるいは、有機部位、無機部位が規則的に配列した骨格も周期性を保ち、方位を揃えたまま実用レベルで連結している。また、自立膜であるため、熱拡散率の測定において懸念される基板の影響も排除できる。MOFの配向自立膜の面内方向の熱拡散率を測定した結果、優勢熱輸送方向に約1.46倍高い熱拡散率を示すことがわかった。本研究により初めて面内方向に熱拡散率異方性を示すMOF薄膜を作製することが可能となった。今後、MOFの格子構造を変えることで更に高い熱拡散率異方性を示す薄膜を作製できると期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

- [1] 岡田健司, 配向・凝集構造制御による金属水酸化物ナノ材料の機能創出, 日本セラミックス協会 2021 年年会, 2021 年 3 月, (招待講演)
- [2] Kenji Okada, Crystal growth of inorganic-organic hybrid materials on metal hydroxide: epitaxial growth of porous coordination polymer, 日本化学会 第 101 春季年会, 2021 年 3 月, (特別講演)
- [3] 岡田健司, 1 次元金属水酸化物ナノ材料の配向・凝集構造制御による機能創出, 日本セラミックス協会関西支部 2020 年度関西支部新年特別講演会, 2021 年 1 月, (依頼講演)
- [4] K. Okada, M. Nakanishi, K. Ikigaki, M. Takahashi, Orientation-controlled Metal Organic Framework Film from Metal Hydroxide Nano-assemblies, 日本セラミックス協会 第 59 回セラミックス基礎科学討論会, 2021 年 1 月
- [5] 岡田健司, 無機化合物表面における金属有機構造体の配向制御と機能創出, 触媒学会 規則性多孔体研究会, 2021 年 1 月, (依頼講演)

その他学生による発表 : 5 件

ポスター発表

学生による発表 : 3 件

論文発表

- [1] K. Okada*, K. Mori, A. Fukatsu, M. Takahashi*
“Oriented growth of semiconducting TCNQ@Cu₃(BTC)₂ MOF on Cu(OH)₂: crystallographic orientation and pattern formation toward semiconducting thin-film devices”
Journal of Materials Chemistry A, 9, 19613–19618 (2021).
- [2] B. Baumgartner, K. Ikigaki, K. Okada*, M. Takahashi*
“Infrared crystallography for framework and linker orientation in metal–organic framework films”
Chemical Science, 12, 9298–9308 (2021).
- [3] K. Ikigaki, K. Okada*, M. Takahashi*
“Epitaxial Growth of Multilayered Metal–Organic Framework Thin Films for Electronic and Photonic Applications”
ACS Applied Nano Materials, 4, 3467–3475 (2021).
- [4] K. Okada*, M. Nakanishi, K. Ikigaki, Y. Tokudome, P. Falcaro, C. J. Doonan, M. Takahashi*
“Controlling the alignment of 1D nanochannel arrays in oriented metal–organic framework films for host–guest materials design”
Chemical Science, 11, 8005–8012 (2020).

<研究の目的、経過、結果、考察>

<研究の目的>

本研究では、新規熱制御材料として結晶性かつ多孔性の金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)を用いることで異方性の熱輸送を可能とする薄膜の作製手法の確立を目指す。MOFは金属イオン(無機部位)と有機配位子(有機部位)の自己組織化により得られ、規則的なマイクロ細孔を有する多孔質材料である。MOFは結晶性材料であることから、有機部位、無機部位が規則的に配列した骨格を持ち、均一で方位の揃ったマイクロ細孔(Sub nm~数 nm)が存在する。MOFの構造を熱輸送の観点で考えると、マイクロ細孔は断熱的な役割を果たし、周期的な有機部位、無機部位で構成される骨格が熱輸送のパスとなる。細孔の向き、有機部位、無機部位の配列の向きに方向性があること、構成する金属イオンや有機配位子の組み合わせにより、骨格構造や機能が容易に設計可能なことからMOFは異方性の熱輸送を示す新規材料として大きな可能性を秘めている。しかし、一般的にMOFは最大でも数 μm の結晶性粒子でしか得られないため、MOFの特徴であるマイクロ細孔の方向性、有機部位と無機部位の規則的な配列は一つの粒子内(数 μm)で制限される。このような微小試料においては熱輸送距離が数 μm 程度となるため、実質的な異方性熱輸送の実現は困難であった。本研究では、研究者らが近年報告してきた金属水酸化物を足場としたMOFのエピタキシャル成長手法を基盤技術として、「多様なMOFの配向薄膜の作製」および「熱拡散率測定に十分なサイズの配向自立膜の作製」を目的とする(図1)。

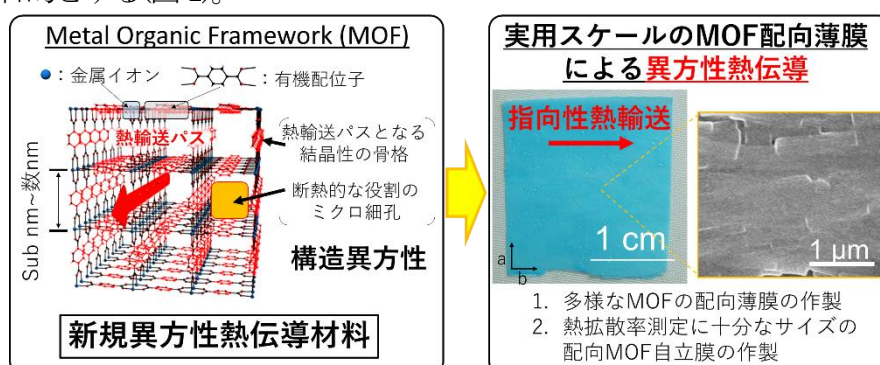


図1. MOFの構造模式図と本研究の目的

<研究の経過・結果・考察>

1. 多様なMOFの配向薄膜の作製

研究者らはこれまで水酸化銅ナノベルトが配向した膜を基板上に形成し、水酸化銅ナノベルトをMOFを構成する有機配位子と反応させることで、基板上で配向した5種類のCu系MOF薄膜を達成していた[*Nature Mater.*, 16, 342 (2017)., *Angew. Chem. Inter. Ed.*, 58, 6886 (2019)]. 今回、異なる有機配位子やピラー分子を用いることで更に4種類のCu系MOFの配向薄膜を達成した。例えば、分子サイズの細孔が1次元に連なった1次元ナノチャンネルを有する $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$ (Linker: 1,4-benzenedicarboxylate (BDC), 1,4-naphthalenedicarboxylate (1,4-NDC), 2,6-naphthalenedicarboxylate (2,6-NDC), and 4,4'-biphenyldicarboxylate (BPDC), DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)系MOF(図2)の配向薄膜形成を行った。水酸化銅からMOFの配向薄膜を形成する本手法では、有機配位子との反応による水酸化銅の溶解と、水酸化銅上でのMOFのエピタキシャル成長が同時に起こる。そのため、水酸化銅の溶解速度を制御することで、MOFの結晶成長プロセスが制御し、配向の異なるMOF薄膜の形成を目指した。合成溶液の液性を制御し、より酸性の合成溶液を用いた場合、水酸化銅の溶解が優先的に起こり、溶解した銅イオンと有機配位子が基板表面で反応することで、MOFが溶解-析出プロセスで形成した。塩基性の条件では、

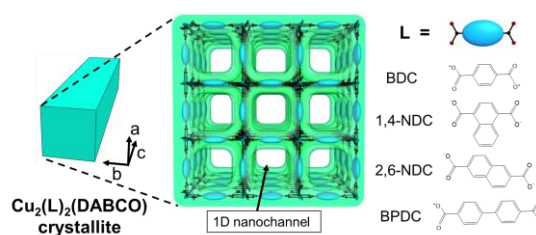


図2. $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$ MOFの模式図。

塩基性の条件では、

水酸化銅の溶解が抑制され、有機配位子が水酸化銅と直接反応して MOF がエピタキシャル成長する。その結果、溶解析出プロセス条件で合成した MOF 薄膜においてはブロック状の結晶の長軸が基板に垂直方向に配向した薄膜が得られた(図 3)。一方、エピタキシャル成長条件で合成した MOF 薄膜においてはブロック状結晶の長軸が基板の面内方向で方向を揃えて配向することがわかった。XRD による解析の結果、このブロック状結晶の長軸が図 2 に示す MOF 結晶の c 軸、つまり 1 次元ナノチャンネルの方向と対応していることがわかった。そのため、溶液の液性により配向(1 次元ナノチャンネルの方向)を制御して配向薄膜を得ることに成功した。この $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO MOF}$ は構造・細孔異方性が大きく、また、細孔内で分子を配向することができる。そのため、この MOF を用いて、骨格自体の分子や細孔内に導入する分子に熱伝導率の大きな分子や光構造変化を示す分子を利用することで、MOF による様々なサーマルマネージメントの達成が期待できる。

ホスト-ゲストアプローチにより半導体分子テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を導入することで導電性を示す $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) の配向薄膜の形成も試みた。TCNQ 導入 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{TCNQ}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2)$ は p 型半導体性を示し、優れた熱電特性を示すことが知られている。そのため、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の配向薄膜を形成することで、熱伝導性と電気伝導性の方向を材料全体で制御できる可能性がある。しかし、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ は対称性の高い結晶構造を有することから等方的な結晶として得られることで、基板上で $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の配向制御は困難であった。本研究では、上述の水酸化銅を足場として MOF をエピタキシャル成長するアプローチを用い、合成条件を検討することで $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の配向薄膜を達成した(図 4)。XRD による詳細な解析の結果、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ は水酸化銅上でエピタキシャル成長しており、格子整合性だけでなく、整合界面での Cu-carboxylate 結合の位置関係が配向方向を決定することが明らかとなった。また、 $\text{TCNQ}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ において導電パスとなる $\{111\}$ 格子面が面内方向で強く配向していることがわかった。 $\text{TCNQ}@ \text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ の $\{111\}$ 格子面の平行方向と垂直方向に対して面内方向の導電性を測定した結果、垂直方向に対して平行方向は約 10 倍高い導電性を示すことが明らかとなった(図 5)。本成果は、面内方向に

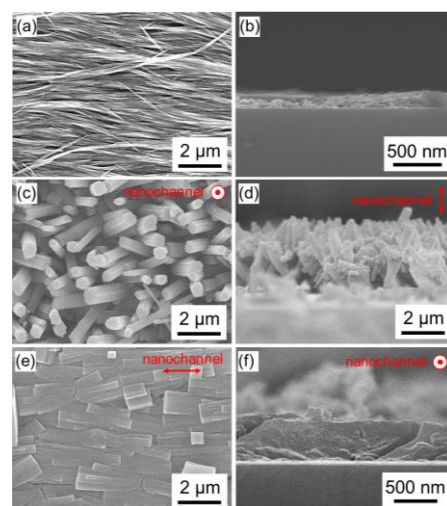


図 3. 水酸化銅薄膜(a,b)と、溶解析出プロセス(c,d)あるいはエピタキシャル成長プロセス(e,f)で合成した MOF 薄膜の SEM 画像。

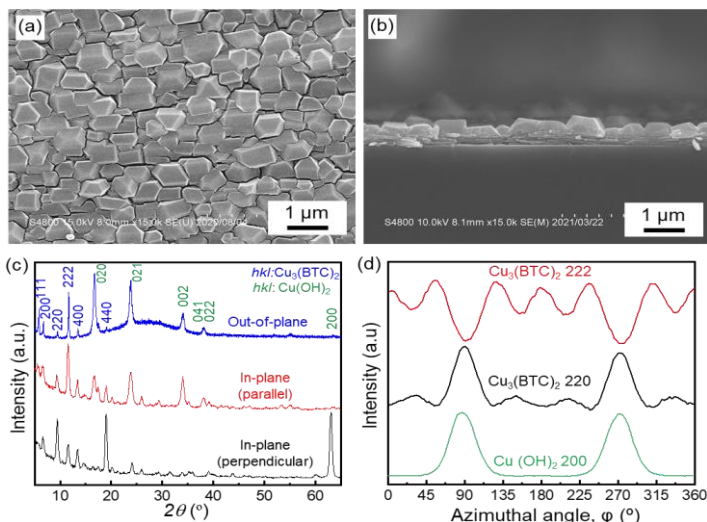


図 4. 配向 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ 薄膜の SEM 画像(a,b)と XRD 測定結果

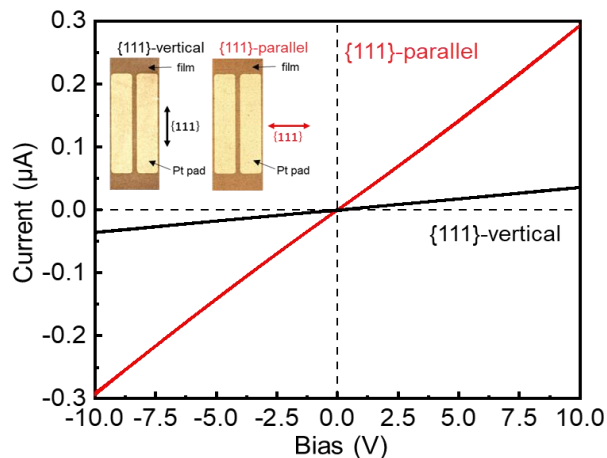


図 5. $\{111\}$ 格子面に平行な方向($\{111\}$ -parallel)と垂直な方向($\{111\}$ -vertical)に対する I - V 曲線。

異方的な導電性を示す初めての MOF 薄膜であり、熱電材料だけでなく有機トランジスターなど半導体薄膜デバイスへの利用が期待される。

2. 熱拡散率測定に十分なサイズの配向自立膜の作製

「多様な MOF の配向薄膜の作製」の研究で得られた知見を基に合成プロセスを検討することで、熱拡散率の測定に十分なサイズの配向 MOF 自立膜の形成を達成した。これまで基板上での合成に実績のある $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 、 $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2$ 、 $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2$ 、また、上記研究で合成に成功した $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2\text{DABCO}$ の計 4 種類の MOF に対して、配向独立膜の合成を行った(図 6)。配向 MOF 自立膜は、MOF の結晶が実用スケール(cm スケール)において配向しているため、マイクロ細孔、あるいは、有機部位、無機部位が規則的に配列した骨格も周期性を保ち、方位を揃えたまま実用レベルで連結している。また、自立膜であるため、熱拡散率の測定において懸念される基板の影響も排除できる。2 種類の MOF の配向独立膜 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 及び $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ に対して面内方向の熱拡散率を測定した。図 7a,b に $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ と $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ の構造模式図および独立膜の写真を示す。両方の MOF 薄膜において、15 mm×15 mm 以上のサイズの独立膜を得た。それぞれの配向自立膜の面内方向の熱拡散率異方性を測定した結果を図 7c,d に示す。 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 、 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ において b 軸方向である MOF のシートの積層方向(MOF の細孔方向)を 0° と定義すると、 0° や 180° で熱拡散率は最大値となった。 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 独立膜ではポリイミド膜($5.29 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)と比べて約 2 倍大きな $10.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ の熱拡散率を示した。また、 90° および 270° で最も低い値を示した ($\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ では $7.10 \times 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$)。この結果より、MOF 配向独立膜が異方的な熱伝導を示すことが実証された。 0° と 90° との熱拡散率の比は、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 独立膜では優勢熱輸送方向に約 1.46 倍高い熱拡散率を示し、 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ では約 1.19 倍でした。熱伝導に関する理論計算によると、異方的な骨格構造を有する MOF においては細孔に平行な方向に熱伝導率が高いことが報告されている。 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ は異方的な骨格構造であり、b 軸方向の 1 次元細孔に平行な方位に優先的な熱伝導が観測された。一方、 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ では a、b、c 軸に平行な 3 次元細孔構造をしている。これらのうち、c 軸に平行な細孔断面積は、a 軸あるいは b 軸に平行な細孔の断面積と比べて大きく、c 軸方向に異方性が確認できたと考察できる。これらの結果により、MOF の骨格構造と熱輸送に相関があることを実験的に示すことができた。すなわち、熱輸送を阻害したい方位の細孔断面積を大きくすることで、熱伝導率のより大きな異方性を実現できると考えられる。

$\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ 独立膜に対しては合成過程で選択的結晶成長抑制剤(モジュレータ)を用いることで、結晶連続性の異なる独立膜を作製し、結晶連続性と熱拡散率への影響を調査した。MOF 結晶の 1 次元細孔方向の c 軸方向である 0° とその垂直方向である 90° の熱拡散率の比を熱拡散率異方性と定義して調べた。モジュレータの

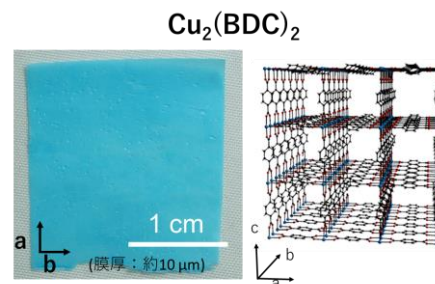


図 6. $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ MOF の配向独立膜の外観と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ の構造。

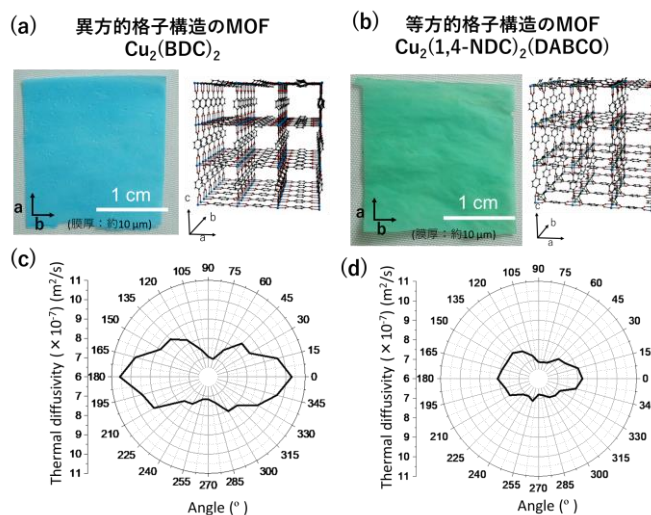


図 7. 本研究で作製した二種類の配向 MOF ((a) Cu_2BDC_2 , (b) $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2\text{DABCO}$) 自立膜とその構造. 面内熱拡散率の角度依存性((c) Cu_2BDC_2 , (d) $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2\text{DABCO}$). $0, 180^\circ$ で結晶 b 軸と熱拡散率測定方向が平行。

増大に伴い、足場となる水酸化銅表面における MOF 結晶の面積占有率が約 70%から 96%に向上した。MOF 結晶の占有率が低い試料においては MOF 結晶が連続しておらず離散的であることから、低い熱拡散率異方性を示した(約 1.1 倍)。一方、モジュレータ濃度を増やして合成した試料においては、特定の結晶方位に対する結晶成長を抑制することで、均一に MOF 結晶を成長させ、独立膜における MOF 結晶の連続性向上に至った。その結果、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ においても熱拡散率異方性が約 1.25 倍を示す独立膜を形成できることがわかった。MOF 独立膜においては、MOF 独立膜の結晶の連続性が熱輸送特性に大きく影響することがわかった。MOF の分子・格子構造を反映した熱輸送特性の創出には、結晶連続性および配向度の高い配向独立膜の合成プロセスの開拓が必要である。

MOF の骨格構造と熱輸送特性の関係の調査も行った。 $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2(\text{DABCO})$ (Linker = 1,4-NDC, BDC, 2,6-NDC and BPDC)においては、1,4-NDC、BDC、2,6-NDC、BPDC の順で結晶の配向方向である c 軸の細孔断面のサイズが $0.55 \times 0.55 \text{ nm}^2$ 、 $0.75 \times 0.75 \text{ nm}^2$ 、 $0.96 \times 0.96 \text{ nm}^2$ 、 $1.08 \times 1.08 \text{ nm}^2$ と大きくなっており、構造異方性も大きくなっている。各 MOF において、モジュレータの濃度や反応温度、時間など合成条件を最適化し、結晶連続性の高い配向独立膜の合成を行った。SEM 画像から解析した結果、面積占有率が 1,4-NDC、BDC、2,6-NDC、BPDC の順でそれぞれ、95.6%、98.3%、97.5%、85.8%であった。 $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{DABCO})$ において合成後の溶媒の乾燥過程で膜に亀裂が生じたことで結晶連続性が低下した。フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) に偏光を用いることで、薄膜の面内方向及び面外方向に対する化学結合の振動の方向を調査することで MOF の骨格の向きを 3 次元的に調査することが可能となる偏光 IR より導出した配向度はそれぞれ 63.5%、72.4%、72.2%、63.5%であった。これら 4 種の配向 MOF 独立膜の熱拡散率異方性は、それぞれ 1.18、1.24、1.26、1.20 であった。 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ と $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2(\text{DABCO})$ 、 $\text{Cu}_2(2,6\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ の 3 種の MOF では、細孔断面積が大きい順で熱拡散率異方性が高いことがわかった。 $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{DABCO})$ 独立膜の熱拡散率異方性が低い要因としては、上述したように亀裂による結晶連続性の低下であると考えられる。今後、独立膜の作製プロセスの検討を行い、結晶連続性の高い独立膜の形成プロセスを最適化することで $\text{Cu}_2(\text{BPDC})_2(\text{DABCO})$ においても高い熱拡散率異方性を示す薄膜が得られると考えられる。今回用いた独立膜は、前駆体として用いている $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が残存していることから、 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ への変換率を上げることで熱輸送異方性の一層の向上が期待できる。また、MOF の格子/骨格構造や導入物質を変化させ、異方性熱輸送特性の向上が期待できる。