

研究終了報告書

「結晶性ナノ多孔質材料を用いた熱輸送の理解と能動的制御」

研究期間：2019年10月～2023年3月

研究者：岡田 健司

1. 研究のねらい

本研究では、金属有機構造体(Metal-organic framework: MOF)を用いることで、「分子・ナノレベルでの熱挙動の理解」並びに、MOFの構造を利用した有機系材料による異方性熱輸送などの自在な熱輸送(サーマルマネジメント)を目指した。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す。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)が存在します。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ります。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から、MOFは指向性の新規熱輸送媒体として大きな可能性を秘めています。また、MOFは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制御可能です。さらに、MOFのマイクロ細孔内で規則的に物質(低分子、高分子)を導入することが可能です。MOFの分子・格子構造や導入物質を最適化することで、熱輸送異方性の向上や周波数(波長)の異なる温度波の選択的な輸送など高度な熱輸送が期待できます。しかし、一般的にMOFは最大でも数 μm の結晶性粒子であり、指向性熱輸送距離も粒子内部に制約されるため、熱輸送材料としては注目されていませんでした。実際、実用スケールにおける結晶方位に依存した熱伝導率の測定は報告されていません。そこで、本研究では、熱物性の測定に十分なサイズ(小さくてもmmスケール)を有する配向MOF自立膜あるいは単結晶MOF粒子の合成に注力し、その後、MOFの分子・格子構造や導入物質が熱物性に与える影響を調査することで分子・ナノレベルでの熱挙動の理解を目指します。そして、MOFの微視的構造を積極的に利用することで自在な熱輸送を実現する有機系材料の開発を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、結晶性かつ多孔性の金属有機構造体(MOF)を新規熱輸送物質として用いることで「分子・ナノレベルでの熱挙動の理解」並びに、自在な熱輸送を目指して研究を行ってきた。本目的達成のために、熱拡散率の測定に十分な大きさの配向MOF自立膜およびmm以上のスケールの単結晶MOF粒子の合成に取り組み、MOFの構造と熱拡散率の関係の調査を行った。特定の溶媒に溶解する高分子を犠牲層として用いる手法により、熱拡散率の測定に十分なサイズの配向MOF自立膜の形成手法を開拓した。この手法を用いて1次元のナノ細孔を有するMOFと3次元方向に等方的なナノ細孔を有するMOFの配向自立膜を作製して面内方向の熱拡散率を測定した結果、1次元のナノ細孔を有するMOFにおいて細孔方向

と平行な方向に高い熱輸送を示すことを明らかにした。また、配向 MOF 自立膜においては、MOF の細孔構造だけでなく、マイクロスケールにおける MOF 結晶の連続性も熱輸送特性に影響することがわかった。MOF の合成時に特定の結晶方位に対する結晶成長速度を抑制する作用がある分子を用いて結晶連続性の異なる配向 MOF 自立膜を作製し、面内方向の熱拡散率を示した結果、結晶連続性の向上に伴い面内熱拡散率の異方性が向上することが明らかとなった。この成果は MOF 薄膜を熱輸送媒体として実用化して上で重要な知見となる。MOF を構成する有機配位子の大きさにより細孔サイズの制御が可能な 1 次元ナノチャンネルを有する MOF の配向薄膜の形成にも取り組んだ。MOF の合成プロセスにより、熱輸送方向である 1 次元ナノチャンネルの方向を面外あるいは面内方向に制御できることを見出した。この手法により、細孔サイズの制御が可能な 1 次元ナノチャンネルを有する MOF の配向自立膜の形成を行い、細孔サイズと熱拡散率の関係を調査した結果、細孔サイズの大きい MOF つまり細孔断面積の大きな MOF において熱拡散率異方性が高い傾向を示した。これらの成果は 1 次元ナノ細孔を有する MOF が細孔方向に高い熱輸送を示すこと、細孔構造と熱拡散率の関係を初めて実験的に示した結果であり、新規熱輸送物質として MOF を実用化するための重要な知見を与える。

(2) 詳細

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から、MOF は異方性の新規熱輸送媒体として大きな可能性を秘めている。分子動力学法によると MOF は熱輸送に異方性を有することが報告されるなど、欧米、中国を中心に MOF を新規熱輸送物質とした理論研究に関する報告が増えつつある。しかし、国内外を見渡しても、実際に MOF による指向性の熱輸送を実現した研究例はなく、現状では理論研究で止まっている。その最大の要因が実用スケールの配向性 MOF が実現されていなかったためである。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る。そこで本研究では、熱拡散率の測定に十分な大きさの配向 MOF 自立膜および mm 以上のスケールの単結晶 MOF 粒子の合成に取り組み、MOF の構造と熱拡散率の関係の調査を行った。

研究者はこれまで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の開拓を行ってきた。この手法ではシリコンやガラスなどの基板表面に金属水酸化物を配向成膜し、その配向成膜した金属水酸化物を足場かつ前駆体とすることで MOF の配向薄膜の合成を行ってきた。しかし、基板上に成膜した配向 MOF 薄膜においては、熱伝導率あるいは熱拡散率測定への基板の影響が大きく、MOF 薄膜の熱輸送特性の測定には利用できなかった。そこで、本研究を始めるにあたって配向 MOF 自立膜の合成に注力した。金属水酸化物の配向自立膜を、MOF を構成する有機配位子と反応させて MOF のエピタキシャル成長を行うことで、熱拡散率の測定に十分なサイズの配向 MOF 自立膜の形成を可能とした。配向 MOF 自立膜は、MOF の結晶が cm スケールにおいて配向しているため、マイクロ細孔、また、有機・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ます。また、自立膜であるため、熱拡散(熱伝導)測定において懸念される基板の影響を考慮する必要がない。この手法を用いて、格子構造の異なる配向 MOF 自立膜を合成し、MOF の異方性熱輸送の実証を試みた。2 種類の MOF の配向自立膜 $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ 及び $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ (BDC : 1,4-benzenedicarboxylate, 1,4-NDC : 1,4-naphthalenedi-carboxylate, DABCO : 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane) を作製した。図 1a,b に $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ と $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ の格子構造模式図および自立膜の写真を示す。両方の MOF 薄膜において、15 mm×15 mm 以上のサイズの自立膜を得た。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 1c,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を 0° と定義すると、 0° や 180° で熱拡散率は最大値となった。一方、 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ では熱拡散率異方性は $\text{Cu}_2(\text{BDC})_2$ よりも低い値を示した。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拡散が観測された。一方、 $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2(\text{DABCO})$ では a, b, c 軸と平行な 3 次元細孔構造をしている。 c 軸に垂直な細孔断面積は、 a 軸

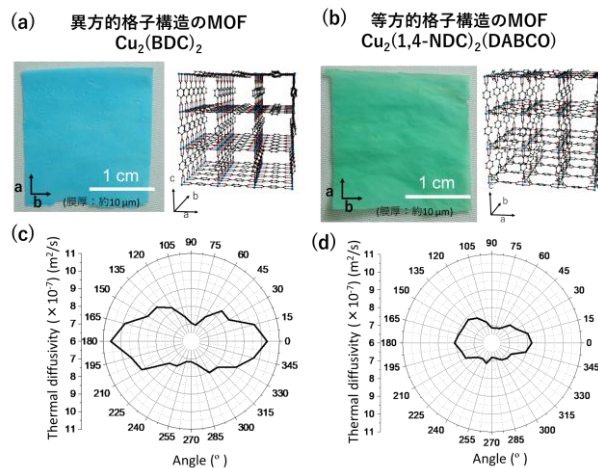


図 1 (a) Cu_2BDC_2 , (b) $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2\text{DABCO}$ 自立膜とその格子構造. 面内熱拡散率の角度依存性((c) Cu_2BDC_2 , (d) $\text{Cu}_2(1,4\text{-NDC})_2\text{DABCO}$)). $0, 180^\circ$ で細孔方向と熱拡散率測定方向が平行.

あるいは b 軸に垂直な細孔の断面積と比べて大きいため、 c 軸方向にわずかに高い熱拡散率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といえる。

MOF の格子構造と熱拡散率異方性の関係を明らかにするために、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し、有機配位子の長さにより c 軸方向の細孔サイズの調整が可能な $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$ (Linker: 1,4-benzenedicarboxylate (BDC), 2,6-naphthalenedicarboxylate (2,6-NDC), and 4,4'-biphenyldicarboxylate (BPDC),

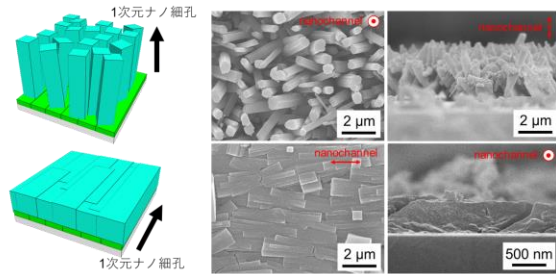


図 3. 配向の異なる MOF 薄膜。

DABCO: 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane)系 MOF(図 2)の配向薄膜形成を行った。こちらの MOF の配向薄膜形成は達成されておらず、海外の MOF の研究者との共同研究にて、初めてこの MOF の配向薄膜形成を試みた。配向水酸化銅薄膜を足場かつ前駆体として MOF の合成を行った。その際に、溶液の pH を調整して水酸化銅の溶解の速度を制御することで、MOF の結晶成長プロセスの制御が可能となり、配向の異なる MOF 薄膜が得られることを見出した(図 3)り。酸性の合成溶液を用いた場合、溶解-析出プロセスで MOF の形成が起こり、この MOF の 1 次元ナノチャンネルが基板に垂直に配向した配向薄膜が得られた。一方、塩基性の条件では、有機配位子が水酸化銅と直接反応するエピタキシャル成長により、1 次元ナノチャンネルが基板に平行に方位を揃えて配向した薄膜を得ることに成功した。この分子サイズの 1 次元ナノチャンネルは分子を配列する鋳型として利用することができる。そこで、分子(アゾベンゼン)をエピタキシャル成長条件で合成した MOF の配向薄膜に導入した結果、センチメートルスケールの大面積でアゾベンゼンが配向した薄膜の合成が可能となった。細孔への分子吸着過程での分子配向に関する基礎研究も進め、吸着量の増大により分子が細孔内で配向する様子を明らかにしてきた³⁾。1 次元ナノチャンネル方向に高い熱輸送および細孔への分子導入により熱輸送特性の向上が期待できるこの MOF において、優先熱輸送の方向を制御できるこの薄膜は、特定方向への排熱を可能とする有機系薄膜として期待できる。実際にこれらの MOF の配向自立膜を作製することで、面内熱拡散率を測定した結果、1 次元ナノチャンネル方向に高い熱拡散率が確認されただけでなく、細孔サイズと熱拡散率の関係を調査した結果、細孔サイズの大きい MOF つまり細孔断面積の大きな MOF において熱拡散率異方性が高い傾向を示した。また、配向 MOF 自立膜においては、MOF の細孔構造だけでなく、マイクロスケールにおける MOF 結晶の連続性も熱輸送特性に影響することがわかった。MOF の合成時に特定の結晶方位に対する結晶成長速度を抑制する作用がある分子を用いて結晶連続性の異なる配向

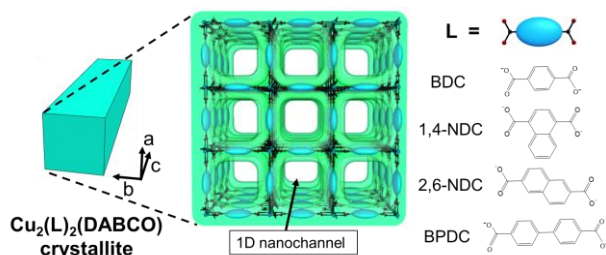


図 2. $\text{Cu}_2(\text{Linker})_2\text{DABCO}$ MOF の模式図。

MOF 自立膜を作製し、面内方向の熱拡散率を示した結果、結晶連続性の向上に伴い面内熱拡散率の異方性が向上することが明らかとなった。これらの成果は 1 次元ナノ細孔を有する MOF が細孔方向に高い熱輸送を示すこと、細孔構造と熱拡散率の関係を初めて実験的に示した結果であり、新規熱輸送物質として MOF を実用化するための重要な知見を与える。

3. 今後の展開

MOF は結晶性の有機無機ハイブリッド材料であり、分子・格子構造の設計性が高いことから、熱輸送特性をその分子・格子構造で制御できる可能性秘めている非常に魅力的な材料であると考えられる。実際に欧米、中国を中心に MOF を新規熱輸送物質とした理論研究に関する報告が増えているなど材料としても魅力は高まっている。理論計算が進んでいた研究分野において、実験的に MOF 材料による異方的熱輸送および、細孔構造と熱輸送特性の関係を初めて明らかにした本研究成果は、MOF を新規熱輸送媒体とする実用に向けたさきがけとなる。ほとんどの MOF は絶縁体であり、有機系結晶のため柔軟性も有することから、特に電子デバイス(フレキシブルデバイスも含む)における熱輸送媒体としての利用などに期待できる。実際に 2021 年には MOF と同様の構造を有する結晶性マイクロ多孔体の共有結合性有機構造体(Covalent organic framework, COF)において、高い熱伝導を示す Low-k 膜として有望であるとの報告があるなど、新規熱輸送媒体として結晶性マイクロ多孔体は期待されている。本研究により達成した MOF 配向薄膜においては面外方向だけでなく面内方向の任意の方向に MOF 結晶の方位、つまり、熱輸送方向を制御可能であることから、熱輸送(放熱・除熱など)のさらなる高効率化が可能な薄膜の創製が期待できる。本研究において、MOF 材料における熱輸送特性の制御・向上には、MOF の細孔構造だけでなくマイクロスケールにおける配向および結晶連続性を明らかにしてきたが、熱伝導率、またその異方性も実用化のためには向上の余地がある。本研究で得られた知見を基盤として、今後、計算分野の研究者と協力することで、異方的熱輸送媒体として最適な分子・格子構造の MOF 材料の開発を進めていく。

4. 自己評価

新規熱輸送材料として魅力的な材料であるが、理論研究がほとんどであった MOF に対して、実験的な研究を行うための最も困難であった熱輸送特性(熱伝導率、熱拡散率)測定に十分な大きさの試料の合成に取り組み、MOF 配向自立膜の作製手法を見出したことで、初めて MOF 材料による異方的熱輸送を達成できたことは大きな進歩であった。さらに、細孔構造や結晶連続性の異なる多岐にわたる MOF の配向自立膜の合成を行い、それぞれの熱拡散率を調べることで、MOF の分子・格子構造と熱輸送特性の関係の一端や熱輸送におけるマイクロスケールでの MOF の結晶連続性の重要性を明らかにすることができた成果は基礎科学的にも今後の実用化を見据えても重要な知見であった。また、これらの研究を行う過程で、材料科学的にも興味深い発見に気づき、多数の論文発表につなげることができたことは、総括・領域アドバイザーの先生方、領域メンバーから様々なアドバイスを頂き、多角的な視点で研究を遂行する力を身につけることができたことに由来すると考えている。基礎研究だけでなくその先の応用まで考えていたが、MOF 単体においては熱伝導率、またその異方性が十分高いとは言えないことが研究を進めていく中でわかってきた。そのため、研究過程で

MOF 細孔内への熱輸送材料の導入などにも挑戦しており、その可能性を見出してきた。これからも本研究で得られた成果を基盤として優れた熱輸送特性を示す材料の開発を進めていきたいと考えている。

また、領域内の他の研究者との共同研究も積極的に展開してきた。これにより、本研究で得られた知見や熱伝導率、熱拡散率測定の手法の幅をさらに広げて進化させることができた。また、本研究成果を多数の招待講演を含む多くの学会で発表することで、今までの研究分野とは異なる研究者との交流や、国際共同研究に発展するなど、今後の研究の発展に重要となる新しい分野での国際的なネットワーク作りもできた。

研究期間がコロナ禍と被っており、海外の研究者との交流や国際学会で発表の機会に遅れが生じたため、当初予定していた研究費の一部を機器購入に変更するなど、研究費を有意義に活用しながら、本研究の目的の根幹となる部分を達成することができたと考えている。領域会議、定例報告会では、総括、また領域アドバイザーの先生方、また領域メンバーから、様々な助言を頂き、また交流を通じて研究者としての視野を広げることができた。本研究で得られた成果のいくつかは論文執筆中であり、速やかに発表できるように取り組むとともに、萌芽的な成果をさらに発展させた挑戦的な研究を続けていきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 16件

1. Kenji Okada, Miharuru Nakanishi, Ken Ikigaki, Yasuaki Tokudome, Paolo Falcaro, Christian J. Doonan, Masahide Takahashi, "Controlling the alignment of 1D nanochannel arrays in oriented metal-organic framework films for host-guest materials design", *Chemical Science*, 2020, 11, 8005-8012

本論文では分子を配向するための鋳型としての利用が期待される 1 次元ナノ細孔を有する銅系 Metal Organic Frameworks (MOF) の配向薄膜の形成を報告している。前駆体薄膜として水酸化銅ナノベルトの配向薄膜を用いた MOF 薄膜の合成法において、溶液中の pH を調整することで MOF の結晶成長プロセスの制御が可能となった。酸性条件では MOF の 1 次元細孔が基板に垂直に配向した薄膜が、塩基性条件では 1 次元細孔が面内方向に配向した薄膜を得られることが可能となった。

2. Kenji Okada, Keyaki Mori, Arisa Fukatsu, Masahide 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*, 2021, 9, 19613-19618

本論文では有機半導体分子であるテトラシアノキノジメタン (TCNQ) を細孔内に導入することで導電性が発現し、有機系熱電材料として期待されている Cu₃(BTC)₂ MOF (BTC=1,3,5-benzenetricarboxylate) の配向薄膜の形成およびパターンニング手法を報告している。一般的な UV リソグラフィ手法を利用することで基板上的の特定箇所にて μm の任意の形状で配向した Cu₃(BTC)₂ MOF のパターンを形成できる手法を

確立した。この手法により、MOFの結晶方位と形成箇所・形状を規定したMOF膜の形成が可能となる。

3. Bettina Baumgartner, Risa Mashita, Arisa Fukatsu, Kenji Okada, Masahide Takahashi, “Guest Alignment and Defect Formation during Pore Filling in Metal–Organic Framework Films”, *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61, e202201725

本論文では偏光を用いたFT-IR手法を用いることで配向MOF薄膜内へのゲスト分子の吸着過程を明らかにしている。MOFはゲスト分子を配向するための鋳型として期待されており、高機能材料の創製には分子吸着過程での分子配向挙動を明らかにする必要がある。配向MOF薄膜へのゲスト分子の吸着過程におけるゲスト分子の配向を、偏光を用いたFT-IRを用いて調査した結果、吸着量の増加に伴い、特定のゲスト分子が配向する様子が確認された。MOF配向薄膜内での分子（低分子・高分子）配向の解析手法として利用が期待できる。

(2)特許出願

研究期間全出願件数:0件(特許公開前のものも含む)

(3)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)

- ・ 招待講演, Kenji Okada, Takahashi Masahide, “Oriented assemblies of 1D metal hydroxide nanomaterials toward functional coating”, 14th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, Online, 2021年12月
- ・ 招待講演, Kenji Okada, Takahashi Masahide, “Organic-inorganic epitaxial interface on metal hydroxides as scaffold for oriented framework compound films with unique properties”, XXI International Sol-Gel Conference, France, 2022年7月
- ・ 学会発表: Kenji Okada, Shun Hirouchi, Saki Kawahara, Arisa Fukatsu, Masahide Takahashi, “Anisotropic in-plane thermal conductivity of free-standing metal organic framework oriented film”, 8th International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open Framework Compounds, Germany, 2022年9月
- ・ 受賞: 日本セラミックス協会 進歩賞, 2019年
- ・ 受賞: Journal of Materials Chemistry A “2021 Emerging Investigator”, 2021年