

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K22200

研究課題名(和文)高い耐衝撃性と半導体特性を併せ持つ金属-有機構造体ガラスの合成

研究課題名(英文) Synthesis of metal-organic framework glasses with high impact resistance and semiconducting properties

研究代表者

堀毛 悟史 (Horike, Satoshi)

京都大学・高等研究院・准教授

研究者番号：70552652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属と配位子から組み上がる金属-有機構造体(MOF)ガラスを用い、耐衝撃性と電気伝導性を併せ持つ物質を合成した。様々な電気伝導性MOF結晶についてメルトクエンチあるいはミリング法によりガラス化を試み、機械的特性試験および電気化学測定を併用し検討を行った。シアノ・ニトリル系配位子からなるMOFが良好なガラス化を示し、低いヤング率や硬度を示すことが明らかとなった。これら配位子の結合特性に自由度が高いためと示唆される。とくにプルシアンブルー誘導体から作るガラスでは、室温付近で10 S/cmを超える電気伝導度を持つガラスが得られ、柔らかさと半導体的特性が共存するガラスの作成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ガラス材料は身の回りの様々な場面で用いられている。一般的にガラスは脆弱であり割れやすい。また電気伝導性を示すことは限られることが知られている。本研究では、割れにくく、電気伝導性を示すガラスの創出を行った。金属と分子をつなげたMOFと呼ばれる構造を利用した。十分に高い電気伝導性を持つものが見つかったことから、ガラス固有の透明性や均質性を併用し、センサーや電気化学触媒などへの応用が期待される。柔らかい特徴を持つことから、他の物質とのハイブリッド化や、ウェアラブルデバイスへの搭載なども検討できる。

研究成果の概要(英文)：We have synthesized metal-organic framework (MOF) glasses composed of a metal and a ligand, which are both impact-resistant and electrically conductive. Various electrically conductive MOF crystals were attempted to be vitrified by melt-quenching or milling, and mechanical and electrochemical properties were investigated in combination. It was found that MOFs with cyano-nitrile ligands showed good vitrification, low Young's modulus and hardness. This is suggested to be due to the high degree of freedom in the bonding properties of these ligands. In particular, glasses made from Prussian blue derivatives exhibit electrical conductivities exceeding 10 S/cm at around room temperature, indicating that softness and semiconducting properties coexist in these glasses.

研究分野：錯体化学・固体化学

キーワード：ガラス 金属-有機構造体：MOF 半導体 機械的特性

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

2015年に配位高分子 (Coordination polymer, CP) および金属 - 有機構造体 (Metal-organic framework, MOF) 結晶が融解し、その冷却によってガラスを作成できることが示された。以来、様々な金属と配位子の組み合わせからなる MOF ガラスが報告されている¹。一般に MOF ガラスは配位結合によるネットワーク性を有しており、既存のガラスを構築するセラミックス、金属、有機高分子とは異なる構造や結合様式を有している。その結果、ガラスとして興味深い電子機能や機械的特性を持つことが期待されている。一般にガラスは脆性材料の典型とされ、もろく割れやすい。またイオン伝導性は示すものが知られる一方、電気伝導性を示す構造は非常に限られ、その電子構造の設計も長く課題であった。もしガラス材料として、展延性と電気伝導性 (半導体特性) を両立するものを作ることができれば、新たなガラスとして広がりを与える。

2. 研究の目的

本研究では、高い破壊エネルギーを持ち、曲げに強く、そして電子伝導性を有する MOF ガラスの合成と特性解明を目標とした。曲げを強くするには結合や有機配位子の制御が必須であり、また伝導性には配位環境の制御が必要である。様々な金属と配位子の組み合わせからなる MOF をガラス化し、その機械的特性と伝導性を評価することにより、MOF ガラスの持つ組成、構造と特性の相関を明らかにする。

3. 研究の方法

MOF ガラスの合成には、二種類の方法がある。(1) MOF 結晶を加熱により融解させ、冷却する (メルトクエンチ) (2) MOF 結晶を直接ボールミルや乳鉢ですりつぶし、非晶質化させる (ミリング法)。本研究を進めるに当たり、まず伝導性 MOF 結晶をいくつか選定し、上記二種類の手法によりガラス化を試みた。該当する構造では、チオール基 / 水酸基 / アミン基 / ニトリル基などを有する配位子が半導体 MOF 結晶を合成できることが知られている²。ガラス化後の伝導性評価は直流 / 交流電気化学評価 (LSV、インピーダンス) 測定や光吸収測定などを併用して行った。また MOF ガラスの機械的特性の評価については、インデンテーション測定、AFM などの実験を通して行い、同時に結晶構造をもとにした計算科学も併用することによって理解を深めた。なおガラスの構造解析には放射光 X 線、固体 NMR、リバースモンテカルロ (RMC) 法などを併用して行った。ガラスの熱的特性は TGA、DSC により実施し、ガラス転移点 (T_g) や結晶化点を確認した。機械的特性の評価の際に必要なセンチメートルサイズのガラス片の調整は、DSC から得られる T_g をもとに、ホットプレスなどの圧力印加装置を利用して行った。

4. 研究成果

二次元レイヤー状の MOF である $[\text{Ag}(\text{mL1})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (mL1 = 1,3,5-tris(3-cyanophenylethynyl)benzene, 図 1) および $[\text{Ag}(\text{pL1})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (pL1 = 1,3,5-tris(4-cyanophenylethynyl)benzene) の結晶を合成し³、ガラス化を検討した。DSC 測定から、それぞれの結晶は 169、271 で融解を示した。(1) メルトクエンチ法 (2) ミリング法、いずれ

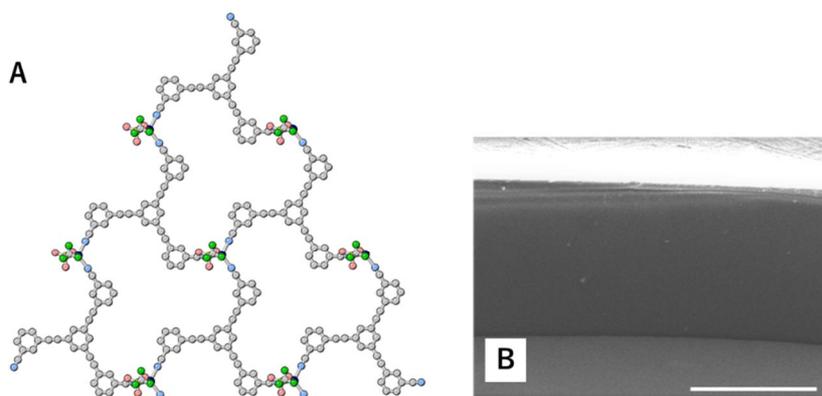


図 1 : (A) $[\text{Ag}(\text{mL1})(\text{CF}_3\text{SO}_3)]$ (mL1 = 1,3,5-tris(3-cyanophenylethynyl)benzene) の結晶構造 (B) ガラスモノリスの SEM 断面写真。スケールバー : 100 μm 。

の手法でも安定なガラス相を得られることを確認した。このモノリスを利用した伝導度測定および力学特性評価を実施したところ、イオン伝導 (Ag^+) は示したものの、電気伝導性は示さなかった。またインデンテーション測定によるヤング率測定を行ったところ、約 20 GPa の値を示し、一般的なセラミックスと比較して小さい値をしめした。このことから「柔らかい」ガラスの作成には成功したが、半導体特性を示さなかったため、シアノ/ニトリル系配位子からなる他の物質の検討を引き続き行った。

プルシアンブルー誘導体はシアノ基から組み上がる古典的な配位高分子であり、結晶において電気伝導性や多孔性を示す機能性材料である。図 2 に示すように、 Cu^{2+} および Fe^{2+} からなるプルシアンブルー誘導体を合成し、そのガラス化を試みた。融点は示さないため、ボールミル法によるガラス化を試みると、十分なミリング強度の処理によってアモルファスに変化することが確認された (図 2 A)。その DSC 測定 (図 2 B) を実施すると、ゲスト水の有無によってガラス転移点が 59~63 の範囲で観測された。さらに温度を上げると、155 にて元の結晶に戻る。さらに放射光 X 線全散乱測定による PDF 解析 (図 2 C) を実施すると、アモルファス相においても構造体のネットワークが残っていることが示された。以上の解析より、プルシアンブルー誘導体のガラスを作成できることが分かった。

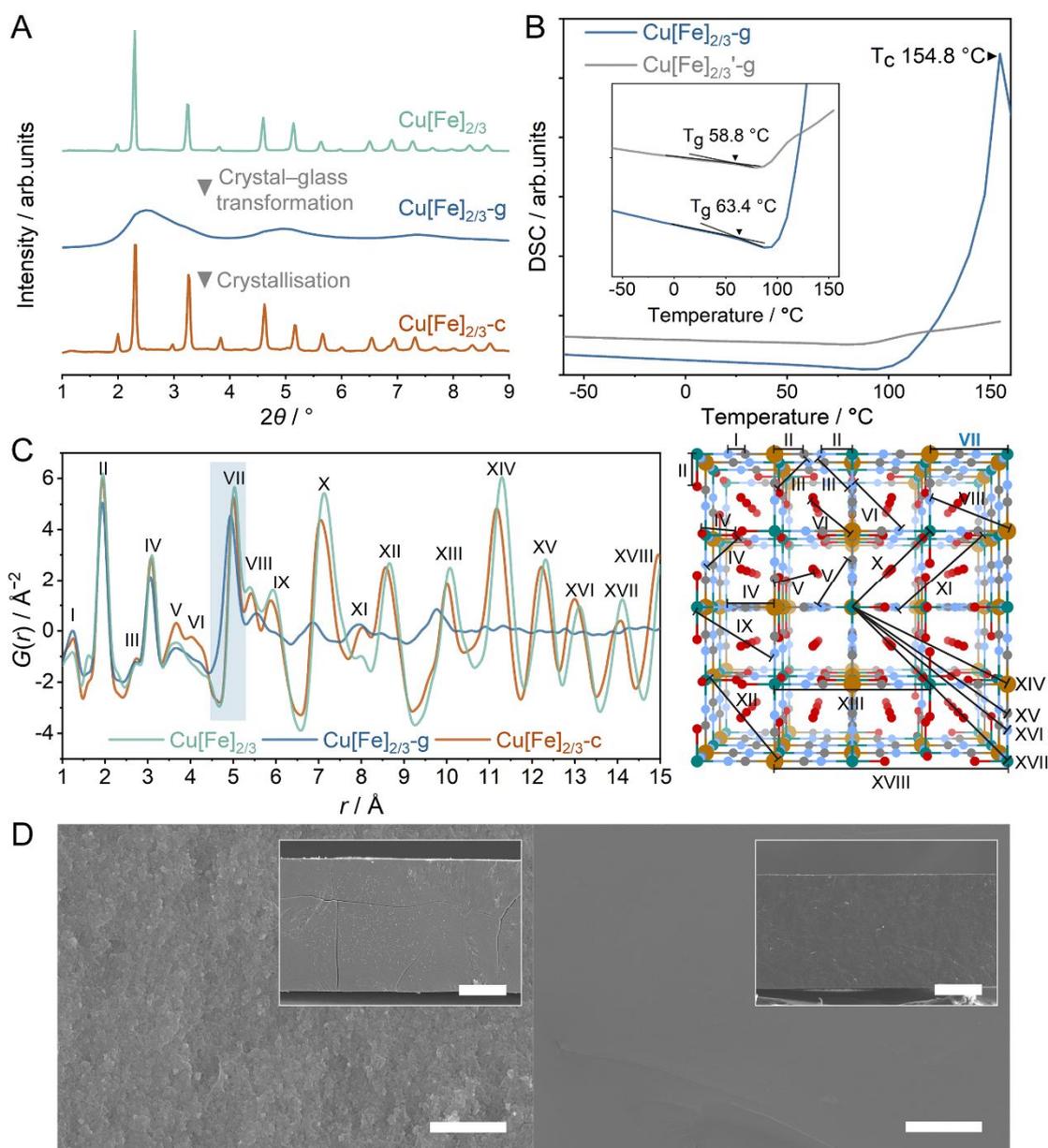


図 2 (A) Cu^{2+}/Fe^{2+} プルシアンブルー誘導体の結晶 - ガラス - 結晶の粉末 X 線回折。(B) ゲスト水が存在するときとしないときの相におけるガラスサンプルの DSC 測定結果。 T_g =ガラス転移点、 T_c =結晶化点。(C) 結晶、ガラス、再結晶それぞれのサンプルにおける PDF 解析結果。(D) 結晶 (左) およびガラス (右) の粉末に対し一軸プレスを用いたモノリスの断面 SEM 観察結果。

結晶およびガラスのモノリスをホットプレス法で作成したところ、図 2 D に示すように、結晶で

は粒界が多く観察される不均一なテクスチャー(左)であるのに対し、ガラスでは均一かつ密度の高い構造を形成できていることを確認した。このガラスモノリスに対し、伝導度測定を実施したところ、半導体特性的な温度依存性を示し、50 °Cにて 0.31 mS/cm の電子伝導度を持つことを確認した。この値は結晶とくらべても 1桁ほど低い値にとどまり、半導体的特性が維持されている。この理由はボールミル法によって生成された Fe²⁺ / Fe³⁺の混合原子価状態であること、またガラスにおいても配位ネットワーク構造が維持されていることなどが主な理由と考えられる。

<引用文献>

1. N. Ma and S. Horike, *Chem. Rev.*, 2022, **122**, 4163.
2. L. S. Xie, G. Skorupskii and M. Dinca, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 8536.
3. G. B. Gardner, D. Venkataraman, J. S. Moore and S. Lee, *Nature*, 1995, **374**, 792.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 10件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Ma Nattapol, Kosasang Soracha, Yoshida Atsushi, Horike Satoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Proton-conductive coordination polymer glass for solid-state anhydrous proton batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5818 ~ 5824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1SC00392E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Das Chinmoy, Horike Satoshi	4. 巻 225
2. 論文標題 Crystal melting and vitrification behaviors of a three-dimensional nitrile-based metal-organic framework	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Faraday Discussions	6. 最初と最後の頁 403 ~ 413
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0FD00003E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Das Chinmoy, Ogawa Tomohiro, Horike Satoshi	4. 巻 56
2. 論文標題 Stable melt formation of 2D nitrile-based coordination polymer and hierarchical crystal-glass structuring	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8980 ~ 8983
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03691A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ogawa Tomohiro, Takahashi Kazuki, Nagarkar Sanjog S., Ohara Koji, Hong You-lee, Nishiyama Yusuke, Horike Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Coordination polymer glass from a protic ionic liquid: proton conductivity and mechanical properties as an electrolyte	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 5175 ~ 5181
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0SC01737J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Kadota Kentaro, Duong Nghia Tuan, Nishiyama Yusuke, Sivaniah Easan, Horike Satoshi	4. 巻 55
2. 論文標題 Synthesis of porous coordination polymers using carbon dioxide as a direct source	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 9283 ~ 9286
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9cc04771a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Horike Satoshi, Nagarkar Sanjog S., Ogawa Tomohiro, Kitagawa Susumu	4. 巻 59
2. 論文標題 A New Dimension for Coordination Polymers and Metal-Organic Frameworks: Towards Functional Glasses and Liquids	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Angewandte Chemie International Edition	6. 最初と最後の頁 6652 ~ 6664
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/anie.201911384	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Itakura Tomoya, Matsui Hiroshi, Tada Tomofumi, Kitagawa Susumu, Demessence Aude, Horike Satoshi	4. 巻 11
2. 論文標題 The role of lattice vibration in the terahertz region for proton conduction in 2D metal-organic frameworks	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 1538 ~ 1541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9sc05757a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Fan Zeyu, Das Chinmoy, Demessence Aude, Zheng Ruilin, Tanabe Setsuhisa, Wei Yong-Sheng, Horike Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Photoluminescent coordination polymer bulk glasses and laser-induced crystallization	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 3281 ~ 3287
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d1sc06751f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Ma Nattapol, Horike Satoshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Metal-Organic Network-Forming Glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Reviews	6. 最初と最後の頁 4163 ~ 4203
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemrev.1c00826	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Thanaphatkosol Chonwarin, Ma Nattapol, Kageyama Kotoha, Watcharatpong Teerat, Tiyawaraku Thanakorn, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 58
2. 論文標題 Modulation of proton conductivity in coordination polymer mixed glasses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 6064 ~ 6067
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2cc01266a	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関		
フランス	IRCELYON		
タイ	VISTEC		