

导电软孔薄膜的取向与导电新机理调控研究获进展

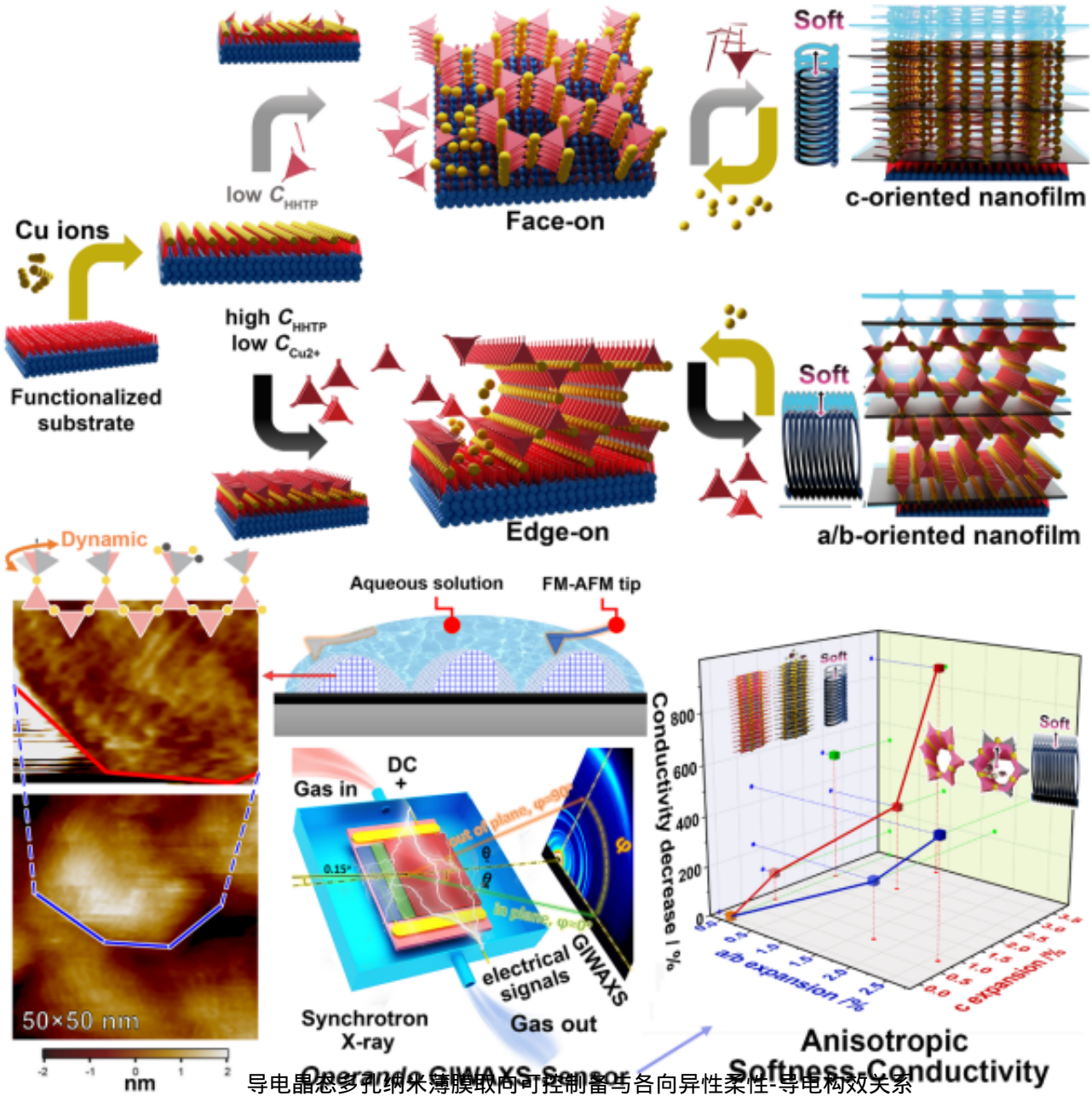
自从解锁了导电能力，具有良好导电性能的软孔晶体（Soft Porous Crystals, SPCs）在传感器和电催化等领域具有广阔的应用前景。近日，中国科学院过程工程研究所研究员姚明水与日本京都大学教授Susumu Kitagawa、助理教授Kenichi Otake合作，开发了能够可控制备导电SPCs薄膜晶畴与取向的方法，发现了非电荷转移型调控半导体导电率的新手段。该研究通过控制分子“站立”和“躺平”行为，并结合层层自组装喷雾法实现了导电SPCs薄膜相反取向的可控制备，利用同步辐射原位工况池（Operando）揭示了SPCs各向异性柔性-导电率之间的构效关系。相关研究成果发表在《美国国家科学院院刊》（PNAS）上。

基于六羟基三亚苯（HHTP）配体的软孔晶态Cu-HHTP薄膜以优越的电学性能与稳定性而备受关注，而在薄膜的可控制备、微纳尺度下的原位表征及其导电机理研究方面存在挑战。理论计算表明，薄膜生长过程中“站立”（edge-on）起来的边取向或“躺平”（face-on）状态的面取向模式均影响薄膜的性能，因而可通过调控SPCs晶体的取向来调控薄膜的性能。然而，由于制备与表征的技术局限，该工作始终无法实现。实验表明，Cu-HHTP薄膜合成过程中，HHTP配体在未完全配位时难以维持“站立”状态，导致难以制备出边取向的薄膜。此外，科研人员观察到薄膜的导电率虽发生变化却无电荷转移证据，对于这种反常现象无法探明机理。因此，研究推测SPCs在电荷转移型导电机理以外，还隐藏着新型导电调控机制未被发现和证实，这需要进一步探究。

受LB膜（Langmuir-Blodgett）制备技术启发，该团队采用超高浓度配体溶液和快速生长挥发结合的方式使配体“站立”起来，制备了边取向Cu-HHTP薄膜。同步辐射掠入角X射线散射（GIWAXS）和高分辨AFM均证实了薄膜的边取向，同时，AFM清晰地展示了纳米级别的晶畴。此外，该研究通过在同步辐射线站构建GIWAXS-导电原位工况池，监测了薄膜的各向异性柔性-导电构效关系，发现了特定晶向膨胀变化值导致薄膜导电率下降，得到了各向异性形变率与导电率下降的关系。该工作揭示了固有认为的刚性二维共轭有序框架实际是柔性的，且其导电率可通过非电荷转移型手段调控。该成果可为长久困扰科研人员观察到“导电率变化却无电荷转移证据”的反常现象提供合理解释。

近年来，围绕如何通过颗粒共生与复合界面的调控实现薄膜的可控生长和器件/设备性能提升等关键科学问题，过程工程所材料与环境工程研究部姚明水团队致力于多孔晶体与薄膜的制备与电学器件表征以及相关高精度原位工况池的搭建。

研究工作得到介科学与工程全国重点实验室、国家自然科学基金、日本学术振兴会科学研究费助成事业项目、日本科学技术振兴机构产学共同项目等的支持。



导电晶态多孔纳米薄膜取向可控制备与各向异性柔性-导电构效关系

原文地址：<http://www.china-nengyuan.com/tech/201629.html>