

令和 2 年 6 月 5 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05737

研究課題名(和文) ホスト格子の相転移を伴う気体吸蔵の動態解明と誘電物性スイッチング

研究課題名(英文) Gas adsorption occurred with structural change of host lattice and switching of dielectric property

研究代表者

武田 定 (Takeda, Sadamu)

北海道大学・理学研究院・特任教授

研究者番号：00155011

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：一連の配位高分子錯体への気体吸蔵は気体分子の個性により高分子錯体物質の性質をドラマティックに変化させ制御できるとともに、新たな物質変換法の開発につながる。一次元鎖から成る配位高分子結晶の構造相転移を伴うエチレンやエタンの吸蔵・放出の詳細な仕組みを熱エネルギーの出入りから明らかにし、固体NMR法により結晶格子に取り込まれた気体分子がどのような運動過程を経て結晶から放出されるかを明らかにした。また、一次元ナノチャンネルを持つ結晶に極性気体分子CH₂F₂、CH₃Clを吸蔵させると、吸蔵前にはみられない強誘電的な相転移を引き起こし新たな誘電物性を付加することに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

固体が気体を吸蔵する現象は、水素燃料の安全貯蔵や混合気体の分離・精製などの応用に直結し社会に貢献するが、その仕組みを分子レベルで明らかにすることが学術として重要である。我々は、温度変化により急激に気体を吸蔵・放出するスイッチングというべき現象を起こす新たな物質を見出し、気体分子が入るように穴を広げるために必要なエネルギーと、気体分子が穴に収まることにより安定化するエネルギーを分けて決定することに成功した。また、穴に収まった分子が運動性を高めた結果固体から放出される道筋も解明した。この成果は、気体分子により容易に固体物質の性質をスイッチングし、機能化を行う研究の礎となるという学術的意義を持つ。

研究成果の概要(英文)：Gas storage in a series of coordination polymer complexes can dramatically change and control the properties of the polymer complex material by the individuality of the gas molecules and lead to the development of a new material conversion method. The detailed mechanism of occlusion / desorption of ethylene and ethane with structural phase transition of coordination polymer crystallin lattice composed of one-dimensional chains was clarified from the input and output of thermal energy. It was clarified by the solid-state NMR method that the gas molecules taken into the crystal lattice were released from the crystal through multiply combined motional processes. In addition, when the polar gas molecules CH₂F₂ and CH₃Cl were occluded in a crystal with one-dimensional nanochannels, we succeeded in adding a new dielectric property by causing a ferroelectric-like phase transition not seen before the occlusion.

研究分野：物理化学

キーワード：気体吸蔵 相転移 誘電物性 分子運動 配位高分子錯体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトなどの空孔への気体分子の吸着現象はその空孔の大きさの変化を伴わない。一方、一次元、二次元、あるいは三次元に配位で架橋された金属錯体物質の中には、気体分子の吸蔵・放出に伴って、その骨格構造の大きな変化を伴う場合があることが知られている (Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6062-6096. など)。このような物質では、金属錯体の骨格構造や結晶構造が変化するとともに、気体分子の吸蔵量が大きく変化するため、興味深い現象である。金属錯体結晶から見れば物質の出入りがあるため狭い意味での構造相転移ではないが、気相の分子も含めた相転移現象と見なすことができると考えられる。しかし、このような観点からの研究例は少ない。

2. 研究の目的

気体吸蔵の研究において、水素貯蔵や混合気体の分離という応用に直結する機能を追求することも重要ではあるが、その仕組みを理解することが学術として重要と考える。

(1) 特にホスト格子の広い意味での構造相転移により、転移点で急激に気体を吸蔵・放出するスイッチングともいふべき現象に注目する。これらの物質は、気体分子に合わせて、格子の構造を変えるとんでも良い。本研究では、この気体吸蔵現象に伴う、ホスト格子の構造変化だけによるエンタルピー変化と、気体を吸蔵したホスト格子からの気体の蒸発エンタルピーを分けて観測することにより、気体分子とホスト格子の相互作用を明らかにし、またホスト格子内での気体分子の動的挙動も解明する。

(2) また、ナノチャンネルを持つ高分子錯体に極性を持つ気体分子を吸蔵させると、吸蔵前に比べて比誘電率が大きく変化すると期待され、気体吸蔵は気体分子の性質により高分子錯体全体の物性を大きく変化させ、また物性を制御する方法ととらえることができる。本研究ではいくつかの高分子錯体に極性分子や無極性分子を吸蔵あるいは脱離させることにより、それぞれの高分子錯体の誘電物性の変調を試みることも目的の一つにした。吸蔵された極性分子のオーダー・ディスオーダーによる誘電率の大きな変化を伴う強誘電的相転移現象の発現も目指す。

3. 研究の方法

(1) ホスト格子の構造変化だけのエンタルピー変化と気体を吸蔵したホスト格子からの気体の蒸発エンタルピーの決定と吸蔵された気体分子の運動状態

示差走査熱量測定 (DSC) による各種エンタルピー変化の決定

本測定に用いる錯体は組成式錯体 $[\text{Cu}_2(4\text{-X-bza})_4(\text{L})]$ であらわされる。4-X-bza=4-X-benzoate (X=H, CH₃, F, Cl, Br, I)、L=pyz (=pyrazine)、もしくは L=dabco (=diazabicyclooctane)。構造相転移を伴う気体吸蔵の脱離過程をエンタルピー変化としては以下の 2 つの過程に分けることができると仮定する。

(a) 気体分子が結晶格子から抜ける過程 (蒸発)

(b) 吸蔵時に歪んだ結晶格子が吸蔵前の元の構造に戻る過程

この (b) の過程に錯体 $[\text{Cu}_2(4\text{-X-bza})_4(\text{L})]$ 1 mol あたりの必要な熱量 (H_{Host}) を、比較することで格子の歪みの大きさを比較することができると考えている。以上をまとめた熱力学的ダイアグラムは以下の通りとなる (Figure 3.5.1)。

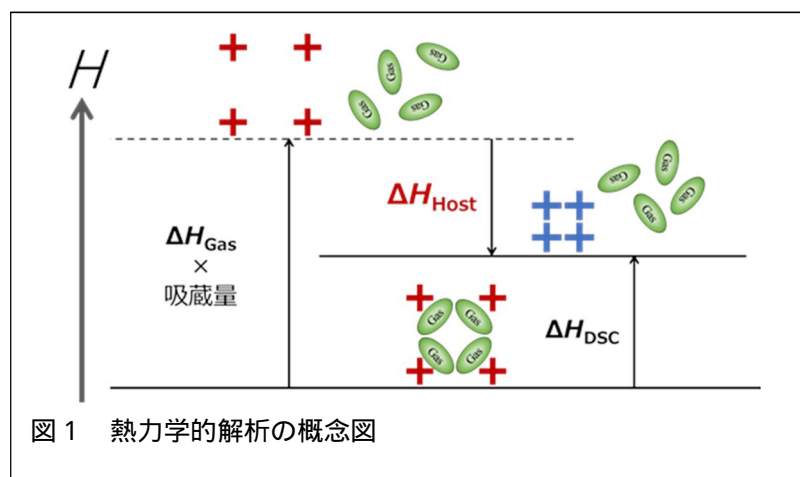


図1 熱力学的解析の概念図

気体 1 気圧下での DSC 測定の結果から、構造相転移を伴う気体脱離の全過程における熱量 (H_{DSC}) を求めることができる。また、相転移温度には、気体分圧依存性があることが分かったため、気体分圧を下げて、測定を行った。そうしたところ、分圧を変えるとともに相転移温度も低温側にシフトしていく。相転移温度の逆数を気体分圧の対数に対してプロットし、近似直線を得た。この近似直線の傾きをクラウジウス・クラペイロンの式に当てはめることで気体 1 mol あたりの気化熱 (H_{Gas}) を求めることができる。

吸着等温線の測定と熱重量測定(TG-DTA)を行うことで格子 1 mol あたりの吸蔵量 n を求めることができる。気体 1 mol あたりの気化熱(H_{Gas})と格子 1 mol あたりの吸蔵量を用いることで格子 1 mol あたり気化熱を求めることができる。これらの値と H_{DSC} の値を用いることで、以下の式より H_{Host} の値を求めることができる。

$$\Delta H_{Host} = \Delta H_{DSC} - n\Delta H_{Gas}$$

気体吸蔵における配位子の置換基効果を検討するための方法として、この H_{Host} の値を用いることとする。

吸蔵された重水素化エチレン分子 (C_2D_4) のホスト格子中での運動の熱励起過程と脱離

重水素化エチレンガス(1 気圧)を吸蔵した錯体 [$Cu_2(4-F-bza)_4(dabco)$] と [$Cu_2(4-H-bza)_4(dabco)$] について重水素核固体 NMR 測定を行いエチレン分子の運動の熱励起過程を調べた。この測定には、外部から気体分子を導入し in situ で温度可変 NMR 測定ができる自作の NMR プロブを用いた(図 2)。

(2) ナノチャンネルに有極性分子 CH_2F_2 、 CH_3Cl を吸蔵させた配位高分子錯体の温度可変誘電率測定

ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸イオン(BTC)を配位子とするイットリウム錯体 [$Y(BTC)$] とピフェニル-3,4',5-トリカルボン酸イオン(BPT)を配位子とするイッテルビウム(Yb)錯体 [$Yb(BPT)$] を合成し、粉末ペレットを作製後、これら錯体のキラルな一次元ナノチャンネルに含まれる溶媒分子を加熱により取りのぞいた直後に図 3 に示すように誘電率測定用の自作セルに有極性分子気体 (CH_2F_2 または CH_3Cl) とともに密閉し、複素誘電率の測定を行った。



図 2 自作のガス圧可変・温度可変 NMR プロブ

4. 研究成果

(1)

図 1 の概念図に基づく気体分子吸蔵・脱離の熱力学的研究成果

代表例として、ガス 1 気圧化で [$Cu_2(4-F-bza)_4(py_3z)$] (F_{py_3z} と省略) と [$Cu_2(4-F-bza)_4(dabco)$] (F_{dabco} と省略) に取り込まれたエチレン (C_2H_4) の脱離過程について説明する。様々なエチレンガス分圧 (0.086 atm ~ 1.0 atm) で示差走査熱量測定 (DSC 測定) を行った。ただし、ヘリウムガスとの混合気体の全圧は 1.0 atm としている。錯体の組成式 1 mol 当たりの結果を図 4 に示す。下向きに突なピークが温度上昇による気体の脱離を伴う錯体格子の構造相転移を示しており、エチレンの分圧が上昇するにつれて相転移温度も上昇する。子の分圧 P と相転移温度 T との間には、下のクラウジウス・クラペイロンの式でうまく説明できる関係があることを見出した。

$$(ln p) / (1/T) = -(\Delta H_{Gas}) / R$$

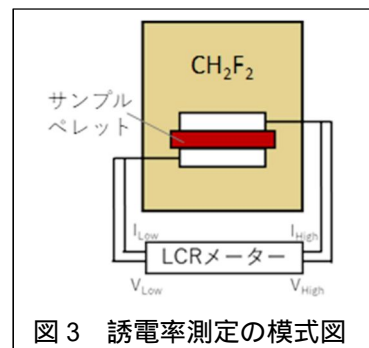


図 3 誘電率測定の様式図

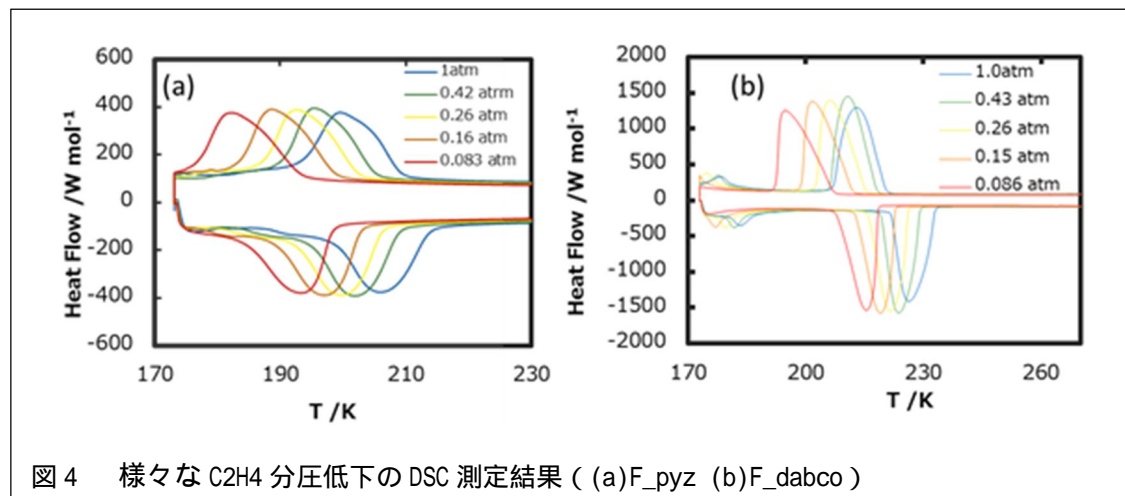


図 4 様々な C_2H_4 分圧低下の DSC 測定結果 ((a) F_{py_3z} (b) F_{dabco})

この関係から、図 1 に示した吸蔵されたエチレンの錯体格子からの気化熱(H_{Gas})を求めるこ

とができた。F_dabco 錯体について、図 1 中の錯体格子 1 mol あたりのエチレンの吸蔵量 n mol は 200K における吸着等温線の測定から 4.1 molGas/molHost と決定した。同様な測定結果を F_dabco 錯体と H_dabco 錯体について表 1 にまとめた。

表 1 各錯体の HHost の値の算出

Sample	Gas	ΔH_{DSC} / kJ mol _{Host} ⁻¹	ΔH_{Gas} / kJ mol _{Gas} ⁻¹	吸蔵量/ mol _{Gas} mol _{Host} ⁻¹	ΔH_{Host} / kJ mol _{Host} ⁻¹
F_dabco	C ₂ H ₄	116	67	4.1	-159
	C ₂ H ₆	112	68	4.1	-157
	CH ₂ F ₂	31	74	-	-
H_dabco	C ₂ H ₄ ^[6]	34	71	1.9	-101
	C ₂ H ₆ ^[6]	30	76	1.8	-107
	CH ₂ F ₂	51	96	1.3	-74

HHost の値に注目すると、F_dabco 錯体が H_dabco 錯体に比べて大きな値をとっていることがわかる。このことから錯体の安息香酸イオン配位子の p-位を F 置換することで、いろいろな気体分子を結晶格子中に取り込むとき、錯体格子自体は不安定な構造をとってでも、より多くの気体分子を格子内に取り込むことで安定化すると考えられる。

吸蔵された重水素化エチレン分子 (C2D4) のホスト格子中での運動の熱励起過程と脱離

重水素化エチレン 1 気圧化で H_dabco 結晶中に取り込まれた重水素化エチレン分子 (C2D4) の運動モードとその熱励起過程および錯体結晶格子からの脱離について、重水素核固体 NMR 測定により調べた結果を例として述べる。

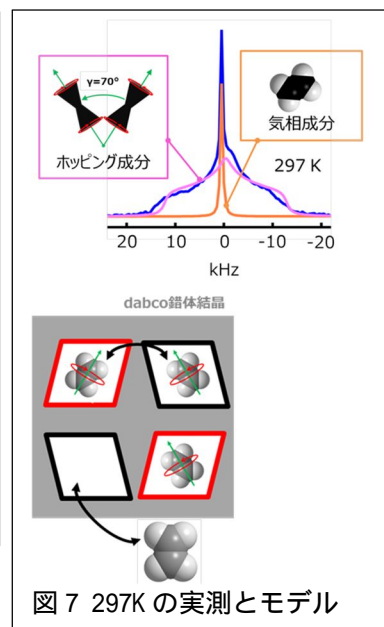
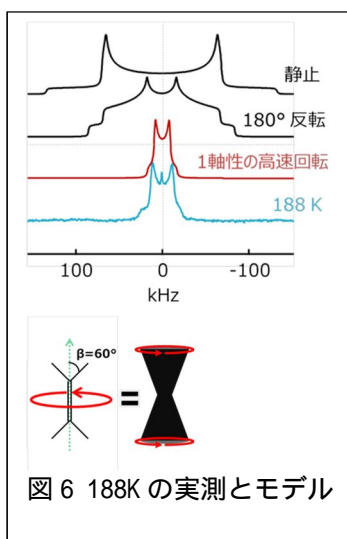
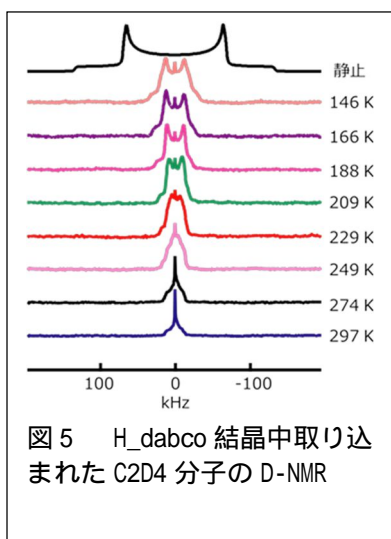


図 5 は実測された重水素核 NMR スペクトルの温度変化であり、エチレン分子が静止している場合に期待されるスペクトル幅よりもかなり狭く、この温度領域では分子の運動が熱励起されていく様子がとらえられている。例えば図 6 に示すように、188K では C2D4 が分子軸周りに速く回転している場合に期待されるスペクトルとほぼ一致する。さらに温度を上げると図 7 に示すようなホッピングモードが加わり、この運動モードにより、C2D4 分子は錯体結晶格子から脱離して相転移に至ると考えられる。F_dabco 錯体結晶について同様な運動モードが温度上昇に伴って励起されてゆき相転移に至ることを見出した。

(2) 配位高分子のナノチャンネルへの有極性分子の吸蔵と強誘電的相転移現象

合成時に内包された溶媒分子を加熱処理により取り除いたキラルな一次元ナノチャンネルの直径は、ベンゼン-1,3,5-トリカルボン酸イオン(BTC)を配位子とするイットリウム錯体[Y(BTC)]では約 6~7 であり、ピフェニル-3,4',5-トリカルボン酸イオン(BPT)を配位子とするイッテルビウム(Yb)錯体[Yb(BPT)]では約 8~9 である。本研究で取り上げた有極性気体分子 CH2F2、

CH₃Cl はその大きさから考えて、これらのナノチャンネルに十分取り込まれうると考えられる。実際 DSC 測定の結果、取り込まれることを見出した。図 8 に高分子錯体[Y(BTC)]と[Yb(BPT)]のナノチャンネルの模式図と気体分子の永久双極子モーメント (CH₂F₂: 1.97D、CH₃Cl: 1.87D) を矢印で示す。

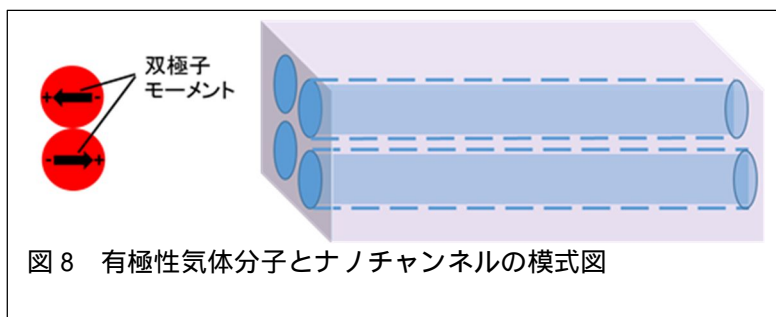


図 8 有極性気体分子とナノチャンネルの模式図

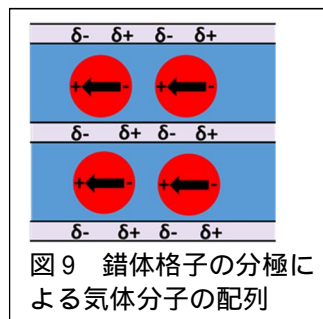


図 9 錯体格子の分極による気体分子の配列

CH₂F₂ 分子を吸蔵したイットリウム錯体(CH₂F₂)_x[Y(BTC)]を代表例として複素誘電率測定より求めた比誘電率の実部(′)と虚部(″)を図 10 に示す。

図 10 を見ると 50K~100K の間で実部 ′ 急激な立ち上がり観測され、同じ温度領域で虚部 ″ にはピークが観測され、しかもこのピークトップの温度は測定に用いた周波数には依存しない。この測定結果は、50K より低温側では図 9 に模式的に示したように高分子錯体のナノチャンネルに取り込まれた CH₂F₂ 分子の永久双極子モーメントの向きがそろって秩序化しており、75K 近傍で向きの無秩序化が起こる強誘電的相転移を発現したことを示唆する。この無秩序化は双極子モーメントのランダムな配向変化がゆっくり起こっていると考えられる。なぜなら、″ には高温領域で再び極大が現れるが、そのピークトップが現れる温度は測定周波数に依存し、周波数が高いほど高温側に現れる。これは CH₂F₂ 分子の回転運動(永久双極子モーメントの配向変化)がランダムな熱活性化過程により励起され高速化していることを意味する。アレニウスプロットから求めた活性化エネルギーは 53kJ/mol であった。以上述べた現象はナノチャンネルが空の状態(真空下での測定)では見られない。

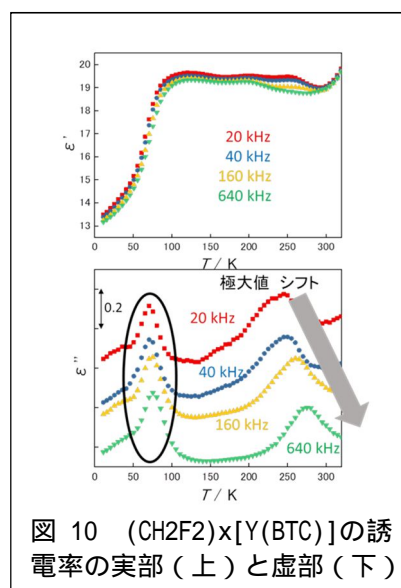


図 10 (CH₂F₂)_x[Y(BTC)]の誘電率の実部(上)と虚部(下)

また、気体と錯体の別の組み合わせ、(CH₃Cl)_x[Y(BTC)]、(CH₂F₂)_x[Yb(BPT)]、(CH₃Cl)_x[Yb(BPT)]についても、ナノチャンネルに取り込まれた有極性分子の集団の強誘電的転移現象を見出した、もちろん発現温度や誘電率の異常の大きさは異なる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計9件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 溝上諒平・景山 義之・丸田 悟朗・武田定
2. 発表標題 細孔を持つ極性高分子錯体の極性分子吸蔵による誘電応答
3. 学会等名 日本化学会北海道支部2019年夏季研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 溝上諒平, 丸田悟朗, 景山義之, 武田定
2. 発表標題 極性高分子錯体の極性分子吸脱着による誘電応答と熱物性
3. 学会等名 第13回分子科学討論会2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 荻啓太郎・景山義之・丸田悟朗・武田定
2. 発表標題 一次元チャンネルをもつ配位高分子錯体の極性分子吸蔵と誘電応答
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻田亮・丸田悟朗・景山義之・武田定
2. 発表標題 クロラニル酸イオンを配位子とする高分子錯体のプロトン伝導
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2020年冬季研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Sadamu Takeda
2. 発表標題 Molecular Adsorption into Flexible Crystalline Lattice and Quantum and Thermal Motions
3. 学会等名 The 15th Nanjing University- Hokkaido University - NIMS Joint Symposium (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 赤星周平, 丸田悟朗, 景山義之, 高橋幸裕, 野呂真一郎, 武田定
2. 発表標題 [Cu ₂ (4-X-Benzoate) ₄ (L)] _n (X=H, Me, F, Cl, Br, I L=Pyrazine, Diazabicyclooctane)の構造相転移を伴う気体分子吸蔵と分子の運動
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 荻啓太郎, 丸田悟朗, 景山義之, 武田定
2. 発表標題 一次元チャンネルを持つ配位高分子錯体の極性分子吸蔵と誘電応答
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 赤星周平・丸田悟朗・景山義之・高橋幸裕・野呂真一郎・武田 定
2. 発表標題 誘電性スイッチングを目指した[Cu ₂ (4-X-Benzoate) ₄ (L)] _n (X=H, Me, F, Cl, Br, I L=Pyrazine, Diazabicyclooctane)の構造相転移を伴う極性及び無極性気体分子吸蔵
3. 学会等名 第11回分子科学討論会2017
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Shuhei Akahoshi, Goro Maruta, Yoshiyuki Kageyama, Yukihiro Takahashi, Shinichiro Noro, Sadamu Takeda
2. 発表標題 Polar and nonpolar gas adsorption with structural change of $[Cu_2(4-X\text{-benzoate})_4(L)]_n$
3. 学会等名 The 13th Hokkaido University - Nanjing University - NIMS - Jiaying University Joint Symposium on Modern Chemistry toward the Application of Energy (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔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