

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 23 日現在

機関番号：17102

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600026

研究課題名(和文) 配位高分子の細孔を用いた相転移の制御

研究課題名(英文) Control of phase transition by micropore of metal-organic frameworks

研究代表者

山田 鉄兵 (Yamada, Teppei)

九州大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：10404071

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：有機強誘電体は反転電位が低く、安価なことから、メモリ材料やアクチュエーターへの応用が期待されているが、極低温でのみ強誘電性を示すものが多いため、実用化は困難であった。我々は配位高分子の細孔に強誘電性分子もしくはイオンを導入することで、相転移温度が変化すると考え、種々の配位高分子に、多様な強誘電性ゲスト化合物を導入し、強誘電性分子もしくはイオンの相転移挙動を調べた。この包摂体の相挙動を調べたところ、包摂体では相転移が起こらなくなっていることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Organic ferroelectric materials attract great interest for the application to ferroelectric memory and actuator, because they are low cost and have low coercive field compared to inorganic ferroelectric materials. However, most of these organic ferroelectric materials show low phase transition temperature and could not be applied for real devices. We introduced various ferroelectric ion pairs and molecules into various metal-organic frameworks, and found only several host-guest pair can be achieved. DSC measurement revealed that the phase transition of guest materials disappeared by the introduction into MOFs.

研究分野：配位高分子、イオン伝導、電気化学、固体化学

キーワード：配位高分子 イオン伝導 相転移 誘電体

## 1. 研究開始当初の背景

強誘電体はその分極反転を利用したメモリ (FeRAM) やひずみを利用したアクチュエータなどへの応用が可能であることから注目を集める。強誘電体にはチタン酸ストロンチウムやチタン酸バリウムのような無機強誘電体と、チオ尿素などの有機強誘電体がある。有機強誘電体は反転電位が低く、安価なことから、次世代の強誘電材料として期待されるが、極低温でのみ強誘電性を示すものが多いため、実用化は困難であった。

## 2. 研究の目的

我々は配位高分子の細孔に導入した水やイオン性物質の融点が定温まで下がることを見出してきた。強誘電体の相転移温度を上昇させることが出来れば、有機強誘電体の実用化に資すると考えた。本研究では強誘電性分子もしくはイオンを配位高分子の細孔に導入することで、どのように相挙動が変わるのかを調べるため、種々の配位高分子に、多様な強誘電性ゲスト化合物を導入し、強誘電性分子もしくはイオンの相転移挙動を調べた。

## 3. 研究の方法

配位高分子としては安定性が高いと言われる UiO-66, ZIF-8, MIL-100, MIL-101 および MIL-53 といった配位高分子を用いた。また強誘電性ゲストとしてはチオ尿素、亜硝酸ナトリウムなどを導入した。導入に対する安定性や導入されているかどうかの確認は、粉末 X 線回折測定により評価した。さらに SEM-EDX により、チオ尿素のイオン原子と MOF の金属原子とのマッピングを測定し、MOF 内部にゲスト分子が取り込まれているかの確認を行った。取り込まれたゲスト分子の性質は、IR、交流インピーダンス測定および DSC 測定により行った。

## 4. 研究成果

まず種々のゲスト分子をメタノールに溶解し、配位高分子に導入したところ、安定性が高いと言われている配位高分子のほとんどが、元の結晶構造を失うことがわかった。とくにリン酸二水素カリウムや亜硝酸ナトリウムを導入することで、全ての配位高分子が崩壊した。溶液による導入では、ゲスト分子が配位高分子骨格に強く相互作用をするため、短時間では安定と思われていた配位高分子にたいしても配位子交換反応を起こすため結晶構造を保つことが出来ないと考えられる。一方、UiO-66 および Labtb という配位高分子を用いた場合、チオ尿素に対しては安定であることがわかった。SEM-EDX 測定などにより、チオ尿素が細孔内に入っていることも明らかとなった。この包摂体の相挙動を調べたところ、チオ尿素の相転移に由来する熱ピークが消失し、包摂体では相転移が起らなくなっていることがわかった。このことは、分子性物質の相転移を評価する上で大きな示唆を与えるものであると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### 【雑誌論文】(計 20 件)

Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks  
Tepei Yamada, Masaaki Sadakiyo, Akihito Shigematsu, Hiroshi Kitagawa  
Bull. Chem. Soc. Jpn. 89 1 1-10(2016).  
2015/11/5 on web, DOI:10.1246/bcsj.20150308  
The Chemical Society of Japan Award for Young Chemists for 2012  
BCSJ Diamond Collection に選出  
  
A Significant Change in Selective Adsorption Behavior for Ethanol by Flexibility Control through the Type of Central Metals in a Metal-Organic Framework

M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Kato, M Takata, H. Kitagawa

Chem. Sci., 7, 1349-1356 (2016). 2015/11/5 on web, DOI:10.1039/C5SC03325J

配位高分子を用いたナノ細孔プロトン伝導体

山田 鉄兵

M&BE 26, 4, 19-24 (2015).

[7] An Electropolymerized Crystalline Film Incorporating Axially-Bound Metalloporhyccenes: Remarkable Reversibility, Reproducibility, and Coloration Efficiency of Ruthenium(II/III)-Based Electrochromism

Abe, Masaaki; Futagawa, Hiroki; Ono, Toshikazu; Yamada, Teppei; Kimizuka, Nobuo; Hisaeda, Yoshio

Inorg. Chem., 54, 11061-11063 (2015). 2015/11/16 on web, DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b02129

[6] Lithium Ion Diffusion in a Metal-Organic Framework Mediated by an Ionic Liquid

Kazuyuki Fujie, Ryuichi Ikeda, Kazuya Otsubo, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa

Chem. Mater., 27, 7355-7361 (2015). 2015/10/14 on web, DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02986

[5] Fast and long-range triplet exciton diffusion in metal-organic frameworks for photon upconversion at ultralow excitation power

Prasenjit Mahato, Angelo Monguzzi, Nobuhiro Yanai, Teppei Yamada, Nobuo Kimizuka

Nature Materials, 14, 924-930 (2015). 2015/8/3 on web, DOI:10.1038/nmat4366

[4] Proton Conduction Study on Water Confined in Channel or Layer Networks of LaHfMIII(ox)<sub>3</sub>·10H<sub>2</sub>O (M = Cr, Co, Ru, La)

Hisashi Okawa, Masaaki Sadakiyo, Kazuya Otsubo, Ko Yoneda, Teppei Yamada, Masaaki Ohba, Hiroshi Kitagawa

Inorg. Chem. 54, 8529-8535 (2015). 2015/8/17 on web, DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b01176

[3] Hybrid materials of Ni NP@MOF prepared by a simple synthetic method

Megumi Mukoyoshi, Hirokazu Kobayashi, Kohei Kusada, Mikihiro Hayashi, Teppei Yamada, Mitsuhiro Maesato, Jared M. Taylor, Yoshiki Kubota, Kenichi Kato, Masaki Takata, Tomokazu Yamamoto, Syo Matsumura, Hiroshi Kitagawa

Chem. Commun., 51, 12463-12466 (2015). 2015/7/6 on web, DOI:10.1039/C5CC04663G

[2] Low temperature ionic conductor: ionic liquid incorporated within a metal-organic framework

Kazuyuki Fujie, Kazuya Otsubo, Ryuichi Ikeda, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa

Chem. Sci., 6, 4306-4310 (2015). 2015/5/5 on web, DOI:10.1039/C5SC01398D

[1] Photoliquefiable Ionic Crystals: A Phase Crossover Approach for Photon Energy Storage Materials with Functional Multiplicity

Keita Ishiba, Masa-aki Morikawa, Chie Chikara, Teppei Yamada, Katsunori Iwase, Mika Kawakita, Nobuo Kimizuka

Angew. Chem., Int. Ed., 54, 1532-1536 (2015). 2014/12/5 on web, DOI:10.1002/ange.201410184

[10] Morphology-Controlled Synthesis of Cubic Cesium Hydrogen Silicododecatungstate Crystals Sayaka Uchida, Yoshiyuki Ogasawara, Toshiaki Maruichi, Akihito Kumamoto, Yuichi Ikuhara, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa, Noritaka Mizuno

Cryst. Growth Des., 2014, 14, 6620-6626(2014). 2014/10/27 on web, DOI:10.1021/cg501575x

[9] Proton Conductivity Control by Ion Substitution in a Highly Proton-Conductive Metal–Organic Framework

Masaaki Sadakiyo, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa

J. Am. Chem. Soc., 136, 13166-13169 (2014). 2014/9/8 on web, DOI:10.1021/ja507634v

[8] Introduction of an Ionic Liquid into the Micropores of a Metal–Organic Framework and Its Anomalous Phase Behavior

Kazuyuki Fujie, Teppei Yamada, Ryuichi Ikeda, Hiroshi Kitagawa

Angew. Chem., Int. Ed., 53, 11302-11305 (2014). 2014/8/28 on web, DOI:10.1002/anie.201406011

[7] A Systematic Study on the Stability of Porous Coordination Polymers against Ammonia

T. Kajiwara, M. Higuchi, D. Watanabe, H. Higashimura, T. Yamada, H. Kitagawa

Chem. Eur. J., 20, 15611-15617 (2014). 2014/10/14 on web, DOI:10.1002/chem.201403542

[6] Anomalous Enhancement of Proton Conductivity for Water Molecular Clusters Stabilized in Interstitial Spaces of Porous Molecular Crystals

M. Tadokoro, Y. Ohhata, Y. Shimazaki, S. Ishimaru, T. Yamada, Y. Nagao, T. Sugaya, K. Isoda, Y. Suzuki, H. Kitagawa, H. Matsui

Chem. Eur. J., 20, 13698-13709 (2014) 2014/9/3 on web, DOI:10.1002/chem.201402900

[5] Proton Dynamics of Two Dimensional Oxalate-Bridged Coordination Polymers

S. Miyatsu, M. Kofu, A. Nagoe, T. Yamada, M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, V. G. Sakai, O. Yamamuro

Phys. Chem. Chem. Phys., 16, 17295-17304 (2014) 2014/7/3 on web, DOI:10.1039/c4cp01432d.

[4] Control of Crystalline Proton-conducting Pathways by Water-induced Transformations of Hydrogen-bonding Networks in a Metal-Organic Framework

M. Sadakiyo, T. Yamada, K. Honda, H. Matsui, H. Kitagawa

J. Am. Chem. Soc., 136, 7701-7707 (2014). 2014/5/2 on web, DOI:10.1021/ja5022014

[3] Coordination Lamellar Nanofiber Consisting of N-(2-Hydroxy-n-dodecyl)-L-alanine and Divalent Copper

Teppei Yamada, Yusuke Minami, Nobuo Kimizuka

Chem. Lett. 43, 1031-1033 (2014). 2014/4/8 on web, DOI:10.1246/cl.140271

### 【学会発表】(計 17 件)

山田 鉄兵・脇山 太郎・君塚 信夫, La(btbb) のキラリティの制御とゲストイオンの伝導挙動, 日本化学会 第 96 春季年会, 2016.3.27, 同志社大学 京田辺キャンパス

Teppei Yamada, Redox activity of a nanoporous metal-organic framework MIL-100 for cathode of lithium ion battery, Pacifichem2015, 2015/12/20

Teppei Yamada, Creation of chiral ionic plastic crystals and its proton conductivity, Pacifichem2015, 2015/12/17

Teppei Yamada, CONTROL OF IONIC MOTION IN ASYMMETRIC NANOSPACE, 日中クラスター会議 10th CJSMCC, 42302, 福州

山田 鉄兵, キラリティを導入した イオン性柔粘性結晶化合物の マイクロ秒ス

ケールでの運動と カタチに由来するイオン伝導性の制御, SP-8 研究交流会,2015/9/13.九州大学 I2CNER

山田 鉄兵, Redox stability of MIL-100(Fe) toward cathode of lithium ion battery, 12th International Conference on Materials Chemistry (MC12), 2015/7/20 ~ 21, イギリス, ヨーク

山田 鉄兵, キラルな空間とイオン伝導, 第6回統合物質若手研究会, 別府ホテル清風, 2015/7/3, 別府, 大分

山田 鉄兵, Peculiar Ion Dynamics in a Confined Ionic Packings in a Plastic Crystal Phase, 2015 International Conference on Nanospace Materials, 2015/6/23, National Taiwan University

Teppey Yamada, Ion dynamics in chiral nanospace, Joint Inorganic Chemistry Symposium, 2015/6/7, 精華大学, 北京

山田 鉄兵, ナノ細孔を利用したイオン伝導の制御と応用, 日本膜学会 第37年会, 2015/5/15, 早稲田大学, 東京都新宿区

山田 鉄兵, ナノ空間内のイオンの運動とエネルギー材料への挑戦, 高分子学会・九州支部フォーラム, 2015/3/13, 崇城大学, 熊本市西区

Teppey Yamada, Proton conduction through disordered hydrogen bond network in ordered nanospace, MOF-2014, 2014.10.1, Kobe

山田 鉄兵, 規則的に並んだ乱雑さの構築と細孔内イオン伝導体の構築, 量子ビームによるナノバイオサイエンス技術調査委員会, 2014.8.23, 長崎県工業センター 大村市

Teppey Yamada, High Proton Conductivity of Zinc Oxalate Metal-Organic Frameworks, ACS fall meeting, 2014.8.10, San Francisco

山田 鉄兵, イオンチャンネル勉強会, 2014.7.16, 京都大学

Teppey Yamada, Masaya Matsuki, Nobuo Kimizuka, Synthesis and phase behavior of chiral ionic plastic crystal toward unconventional ionic transport material, 第63回高分子学会年次大会, 2014.5.29, 名古屋国際会議場

山田 鉄兵, 配位高分子の細孔に規則的に並んだ乱雑さとイオン伝導性, 2014.4.15, お茶の水女子大学

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 1件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計 0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

<https://sites.google.com/site/teppeiyamada0901/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究代表者

山田 鉄兵 (YAMADA, Teppei)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：10404071