



TOHOKU
UNIVERSITY

平成 26 年 9 月 1 日

報 道 機 関 各 位

東北大学金属材料研究所

多孔性金属錯体におけるガス吸着挙動 の電氣的検出に成功

〈概要〉

国立大学法人東北大学【総長 里見進】金属材料研究所【所長 高梨弘毅】の高坂亘助教、宮坂等教授らは、金属錯体から構成される多孔性材料のガス吸着現象を、簡便に電氣的に測定する手法を発表しました。ペレット成形した材料に交流電場を印加し、測定雰囲気と温度を制御しながら誘電率の測定を行うことで、ガス吸着に伴う材料の構造変化が誘電率の変化として検出されます。構造の変化は小さなものですが、その変化を電気信号として取り出す事により、わずかな試料 (~5 mg) から材料のガス吸着挙動に関する情報が得られます。さらに本手法では交流電気伝導度の測定も行えるため、吸着される分子と材料表面との電子的な相互作用に関する情報も同時に得ることが可能です。本結果は、多孔性分子材料のガス吸着特性における、温度・圧力応答性に対する知見を簡便に与える電氣的な検出法であり、化学的な刺激により駆動する電子デバイスの創出に繋がるものと期待されます。

本研究成果は米国化学会誌「Journal of the American Chemical Society」に受理され、公開されました。

〈お問い合わせ先〉

高坂 亘 (コウサカ ワタル)
東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 助教
TEL: 022-215-2033
E-mail: w-kosaka@imr.tohoku.ac.jp

宮坂 等 (ミヤサカ ヒトシ)
東北大学金属材料研究所 錯体物性化学研究部門 教授
TEL: 022-215-2030
E-mail: miyasaka@imr.tohoku.ac.jp

〈研究の背景〉

活性炭やゼオライト等の多孔性材料は、ガス分子などの小さな物質を効率よく補足することができるため、脱臭剤や乾燥剤等の用途を始めとして、身の回りで数多く使われている材料です。また昨今では、二酸化炭素 (CO₂) や窒素酸化物 (NO_x)、硫黄酸化物 (SO_x) などの有害物質の選択的分離・除去技術発展のために、優れた多孔性材料の開発がますます重要な課題となっています。これらの課題に対して近年、金属イオンと有機配位子の複合化によって合成される多次元格子からなる「多孔性金属錯体」という分子性の化合物が開発され、盛んに研究が行われています。多孔性金属錯体では分子レベルで細孔の大きさや形状、さらには化学的性質の設計が可能であるため、より戦略的な多孔性材料の開発が可能となり、大きな注目を集めています。従来の多孔性材料と大きく異なる点として、多孔性金属錯体は有機物質を含んでいるため、骨格が柔軟である事が挙げられます。そのため、ガス吸着に伴ってその構造を変える物質も数多く報告されています。これはまるで吸着物質が細孔の入り口の扉（ゲート）を開けて孔の中へと入っていく様であり、“ゲート型吸着”と呼ばれています。このゲートの開閉と細孔の化学的性質を組み合わせる事が、特定の物質のみにゲートを開く、即ち望んだ物質のみを選択的に吸着する多孔性材料を開発する鍵となっています。

以上の様に、優れた機能を持つ多孔性材料を開発していくにあたってはガス吸着に伴う構造変化（ゲートの開閉）およびガス分子と材料の電子的な相互作用をモニタリングする手法が重要となります。これらに関する知見は、ガス吸着量の測定から得ることが出来ますが、比較的多量の試料（~100mg）が必要とされます。また、他の手法として X 線・中性子線回折を用いた結晶構造を測定する手法や、核磁気共鳴法（NMR）等の分光手法も用いられてきましたが、大がかりな測定系の構築が必要でした。

〈研究成果の内容〉

東北大学金属材料研究所の高坂助教、宮坂教授らは、水車型ルテニウム二核(II, II)金属錯体とフェナジンからなる鎖状化合物（図 1）をペレット成形し、誘電率の温度依存性測定を行いました。ガス圧力を 100 kPa (= 1 気圧) とし、ガスの種類を変えた結果を図 2a に示します。

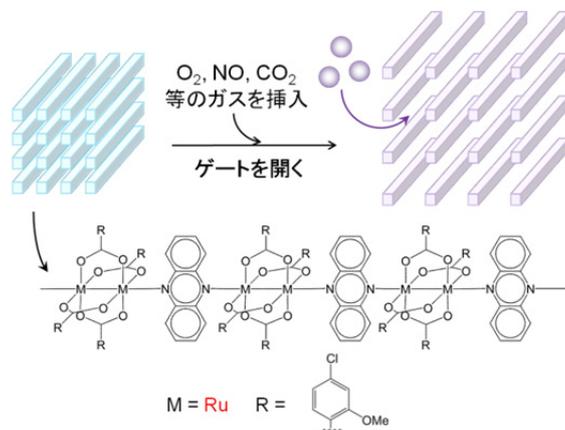


図 1 一次元鎖状化合物とゲート型吸着の模式図. 本化合物は酸素 (O₂)、一酸化窒素 (NO)、二酸化炭素 (CO₂) に対してゲート型吸着を示す

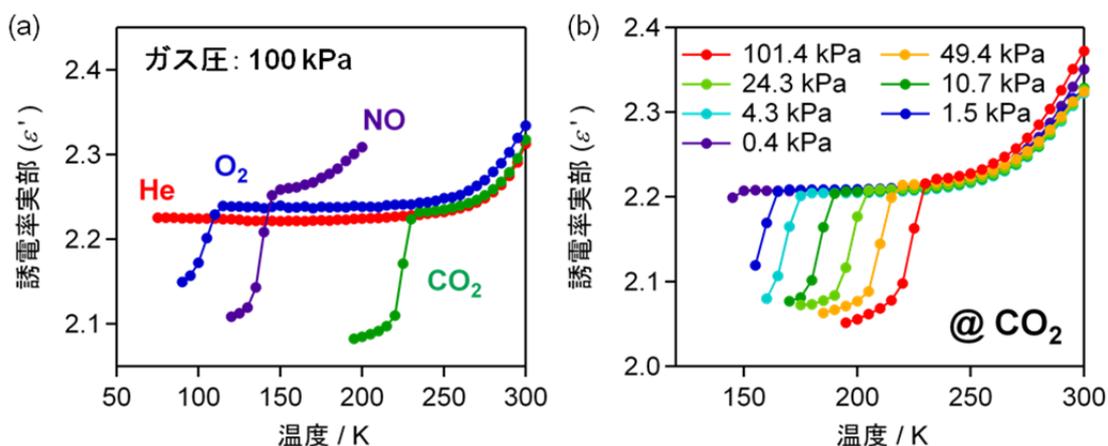


図2 誘電率実部 (ϵ') の温度依存性 (a) 圧力一定 (100 kPa) でガスの種類を変えた場合; (b) CO₂ 雰囲気下でガス圧を変化させた場合 (交流電場: 0.1 kHz)

それぞれのガス種に応じて異なる温度で誘電率の値が急激に減少していることが分かります。このような誘電率の変化は、他のゲート型吸着を示す物質でも観測されましたが、ガス吸着を示さない物質では観測されませんでした。つまり、誘電率の減少が起こる温度において、物質に構造変化が起こり、ガス吸着が始まっていることを示しています。次に、ガス雰囲気を CO₂ に固定して、圧力を変えた時の誘電率を図 2b に示します。CO₂ の圧力に応じてゲートが開く温度が変化していますが、この変化は熱力学の関係式から予測可能ですので、ガスの種類と圧力という二つの変化要因でゲートが開く温度を制御することが可能です。

さらに本手法では誘電率の虚数成分、あるいはインピーダンスという物理量を同時に得ることが可能であり、こちらからは交流電気伝導度 (σ_{ac}) が得られます (図 3)。

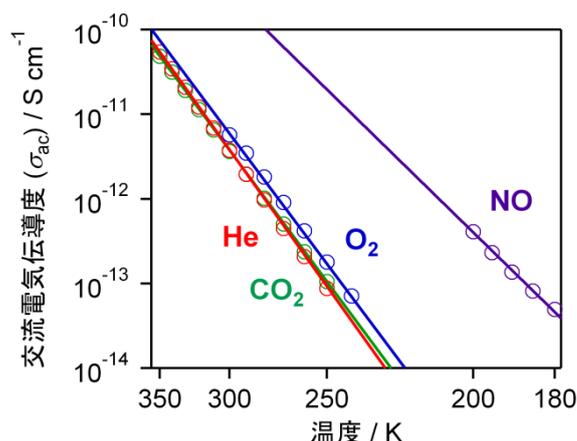


図3 交流電気伝導度 (σ_{ac}) の温度依存性 同じ温度における電気伝導度を比較すると、NO 雰囲気下の伝導度が約 1000 倍大きくなっている

解析の結果、今回用いた化合物では、NO 雰囲気下においてのみ、他のガス雰囲気下に比べておよそ 1000 倍電気が流れやすくなっていることが分かりました。この現象は、ルテニウムの金属錯体を用いた場合に特有の現象であり、電子的に安定なロジウムの金属錯体を用い

た化合物では見られない現象です。NOはO₂、CO₂に比べて電子を受け取りやすい性質を持っており、加えてルテニウムの金属錯体は、ロジウムのものに比べて電子を放出しやすい性質を持っています。そのために、ルテニウム化合物とNOの組合せでは両者の間に電子的な相互作用が働き、電気が流れやすくなったのだと考えられます。

〈研究の意義と今後の展開〉

より高機能な多孔性材料を開発していくためには、1) ガス吸着に伴う構造変化(ゲートの開閉)および2) ガス分子と材料の相互作用、に関する温度や圧力への応答性をモニタリングする事が重要です。本手法ではこれらの情報を、同時に、少量(~5 mg)の試料から、誘電率やインピーダンスという高精度かつ基本的な物理量の測定により、大がかりな装置を用いることなく得られる事を発見しました。さらに、上記1)の課題に関して言えば、この方法はサンプルを選ばず、ゲート型吸着を起こす物質の広範に適用可能です。ガスの種類とその圧力が既知であれば、どの温度で多孔性材料が活性になる(ゲートが開く)のか簡単に知ることができます。また、半導体の(もしくは、半導体に成り得る絶縁体の)多孔性高分子材料を用いれば、電子的なホスト-ゲスト相互作用を電氣的に捉えることが可能になります。今回測定に用いた多孔性金属錯体材料がNO雰囲気下にて電気を流しやすくなる現象を発見しましたが、発想を転換すれば、これはすなわち、多孔性金属錯体が化学的な刺激により駆動する電子デバイスとして有望であることを示唆しています。今後はこの点に着目し、金属錯体の性質を精査することで、活性分子との化学的相互作用により、より電気伝導する、あるいは物質吸着の前後で電氣的性質の変化が大きな材料の開発を進めていきます。

〈論文タイトルと著者〉

“Gate-Opening Gas Adsorption and Host-Guest Interacting Gas Trapping Behavior of Porous Coordination Polymers under Applied AC Electric Fields”

Wataru KOSAKA, Kayo YAMAGISHI, Jun ZHANG, Hitoshi MIYASAKA

本研究は、東北大学金属材料研究所・低炭素社会基板材料研究事業助成研究(LC-IMR)、ICC-IMR、旭硝子財団研究助成金、文部科学省新学術領域研究「配位プログラミング」(代表:宮坂等、No. 24108714)、科学研究費挑戦的萌芽研究(代表:宮坂等、No. 25620041)、基盤研究(A)(代表:宮坂等、No. 24245012)および若手研究(B)(代表:高坂亘、No. 26810029)の助成を受けました。