

| | | | | | |
|--|---------|--|--------|---------|---------------|
| 研究テーマ (和文) AB | | 相転移特性を利用した省エネ型光応答材料の開発 | | | |
| 研究テーマ (欧文) AZ | | Development of energy-saving-type photo-responsive materials using phase transition properties | | | |
| 研究氏 代表名 者 | カナ CC | 姓) トコロ | 名) ヒロコ | 研究期間 B | 2013 ~ 2014 年 |
| | 漢字 CB | 所 | 裕子 | 報告年度 YR | 2014 年 |
| | ローマ字 CZ | Tokoro | Hiroko | 研究機関名 | 筑波大学 |
| 研究代表者 CD 所属機関・職名 | | 所裕子 筑波大学数理物質系・准教授 | | | |
| 概要 EA (600字~800字程度にまとめてください。) | | | | | |
| <p>光や圧力などの物理的的刺激や、湿度や蒸気などの化学的的刺激によって、磁気物性、電気物性、および光学物性が変化する外場応答型材料の開発は、情報媒体やセンサー材料という観点から極めて重要である。情報社会である現代においては、これら情報媒体やセンサー材料には、書き込み・受感時の消費電力の低エネルギー化や情報媒体の大容量化など、さらなる高機能・高性能化が求められている。本研究ではこの課題に対し、双安定性物質の相転移特性を利用した、高機能な外場応答型材料の開発および設計指針を得ることを目的とした。</p> <p>2種類の有機配位子(pyrimidine と 4-methylpyridine)を含み、Co と W がシアノ基(CN)で架橋した3次元構造体 $\text{Co}_3[\text{W}(\text{CN})_8]_2(\text{pyrimidine})_2(4\text{-methylpyridine})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$(以下、CoW オクタシアノ錯体と記す)において、湿度変化により相転移挙動を変化させることに成功した [New J. Chem., 38, 1950 (2014)]。CoW オクタシアノ錯体は、温度変化により電荷移動型スピン転移現象を示し、高温領域の電荷状態は $\text{Co}^{\text{II}}\text{-W}^{\text{V}}$(高温相)、低温領域の電荷状態は $\text{Co}^{\text{III}}\text{-W}^{\text{IV}}$(低温相)となる。このCoW オクタシアノ錯体の周囲の相対湿度を5%~100%まで変化させると、5%では高温相から低温相への相転移温度(T_{\downarrow})は191 K、低温相から高温相への相転移温度(T_{\uparrow})は245 K、温度ヒステリシス幅は54 Kであったものが、湿度を高くすると T_{\downarrow}および T_{\uparrow}は系統的に変化し、相対湿度100%では $T_{\downarrow}=147$ K、$T_{\uparrow}=242$ K、温度ヒステリシス幅95 Kとなり、非常に大きなヒステリシスを示した。これは、湿度によってCoW オクタシアノ錯体の結晶内の空壁に存在する水分子の数が増減し、物質の内部圧力が変化することで、発現した現象と考えられる。湿度が高いほど温度ヒステリシスの幅が大きくなる、すなわち系の協同効果が強くなるという、珍しい現象であった。</p> <p>また、オクタシアノ錯体を舞台に、湿度変化や蒸気圧変化等の化学的的刺激によって磁性が可逆的に変化するスイッチング現象について、これまでの研究結果をまとめ総説として公表した [Current Inorganic Chemistry, 4, 100 (2014): この成果は Editor's choice に選ばれ、ジャーナルの表紙を飾りました]。湿度変化や蒸気圧の変化が磁気特性に及ぼす効果を整理し、外場応答型材料としてのオクタシアノ錯体の優位性を示した。さらに、ヘキサシアノ錯体における光や熱による相転移挙動の制御法について、これまでの研究結果をまとめ総説として公表した [Bull. Chem. Soc. Jpn., in press: この成果はジャーナルの裏表紙を飾ることが決定しています]。相転移に及ぼす熱力学的パラメーターや光磁気スイッチングの詳細なメカニズムを整理し、ヘキサシアノ錯体を舞台に、外場応答型材料の設計指針を提供した。これらにより得られた有意義な知見をもとに、今後もさらに研究を進展させていく予定である。</p> | | | | | |
| キーワード FA | 外場応答型材料 | 相転移 | 磁性 | | |

(以下は記入しないでください。)

| | | | | | | | | | | | | | |
|------------|--|--|--|--|-----------|--|--|--|--|--|--|--|--|
| 助成財団コード TA | | | | | 研究課題番号 AA | | | | | | | | |
| 研究機関番号 AC | | | | | シート番号 | | | | | | | | |

| 発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。） | | | | | | | | | |
|-----------------------------------|--------------------|--|-------------------|-----------------------------|---|---|---|--------------------|----|
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | Humidity dependency of the thermal phase transition of a cyano-bridged Co-W bimetal assembly | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | N. Ozaki, H. Tokoro, Y. Miyamoto, S. Ohkoshi | 雑誌名 ^{GC} | New J. Chem. | | | | | |
| | ページ ^{GF} | 1950~1954 | 発行年 ^{GE} | 2 | 0 | 1 | 4 | 巻号 ^{GD} | 38 |
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | Water and alcohol vapor sensitivity and calorimetric study on magnetic octacyano-bridged bimetallic assemblies | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | H. Tokoro, S. Ohkoshi | 雑誌名 ^{GC} | Current Inorganic Chemistry | | | | | |
| | ページ ^{GF} | 100~109 | 発行年 ^{GE} | 2 | 0 | 1 | 4 | 巻号 ^{GD} | 4 |
| 雑誌 | 論文標題 ^{GB} | Multifunctional Material: Bistable Metal-Cyanide Polymer of Rubidium Manganese Hexacyanoferrate | | | | | | | |
| | 著者名 ^{GA} | H. Tokoro, S. Ohkoshi | 雑誌名 ^{GC} | Bull. Chem. Soc. Jpn. | | | | | |
| | ページ ^{GF} | in press | 発行年 ^{GE} | | | | | 巻号 ^{GD} | |
| 図書 | 著者名 ^{HA} | | | | | | | | |
| | 書名 ^{HC} | | | | | | | | |
| | 出版者 ^{HB} | | 発行年 ^{HD} | | | | | 総ページ ^{HE} | |
| 図書 | 著者名 ^{HA} | | | | | | | | |
| | 書名 ^{HC} | | | | | | | | |
| | 出版者 ^{HB} | | 発行年 ^{HD} | | | | | 総ページ ^{HE} | |

欧文概要 EZ

The external-stimulation-responsive materials, i.e., light-, pressure-, humidity-, or vapor-responsive materials, accompanying changes of magnetic, electric, and optical properties, play an important role in the field of information media and electronic materials in modern society. For future science technologies, it is important to not only to pursue high performance and high functionalized materials, but also to develop materials which can harmonize with the environment, such as energy-saving-type materials. The objectives of this research is to develop and design external-stimulation-responsive materials with high functionality by using the phase transition properties.

In this research, we have observed humidity dependency of the thermally-induced phase transition in a cyano bridged Co-W bimetal assembly. In this material, the phase transition temperature is changed depends on the humidity, i.e., the width of thermal hysteresis loop of 54 K was observed under 5% RH condition and the width of thermal hysteresis loop of 95 K was observed under 100% RH condition. The observed humidity responsivity is due to the changes in the internal pressure due to the number of absorption/desorption water molecules in the space of the cyano-bridged 3D crystal structure.

Furthermore, we have published review articles entitled “Water and alcohol vapor sensitivity and calorimetric study on magnetic octacyano-bridged bimetallic assemblies” and “Multifunctional Material: Bistable Metal-Cyanide Polymer of Rubidium Manganese Hexacyanoferrate”. The scientific knowledge in the articles is useful to develop new external stimulation-responsive materials.