

「ナノ界面技術の基盤構築」
平成 18 年度採択研究代表者

北川 宏

九州大学 大学院理学研究院・教授

錯体プロトニクスの創成と集積機能ナノ界面システムの開発

1. 研究実施の概要

本研究は、金属イオンを有機配位子で架橋した金属錯体（配位高分子）を基盤材料として、水素分離、水素吸着・解離、水素酸化、プロトン伝導などが関わる新しい学術分野「錯体プロトニクス」の創成を目指すものである。「錯体プロトニクス」から得られる指導致原理・理論を下に、水素ガス輸送、超高速電子・プロトン輸送、超効率物質変換などの各素能を薄層集積化した界面システムの開発を推進する。具体的には、ナノチャンネルを有する金属錯体を用いて、配位結合により、結晶性薄層界面のボトムアップ合成（この場合、積木細工的な合成、或いはレゴブロックゲーム的な合成を指す）を行う。すなわち、Layer-by-Layer 法によって、ナノチャンネルに垂直な面に多種の多孔性配位高分子のナノ薄層結晶を成長させ、異種機能チャンネルのナノ界面接合を行う。この高機能ナノ界面システムは、近未来技術として想定される、全錯体型燃料電池や白金フリーな電極触媒、プロトン電池デバイスなどに発展するものと期待される。2 年次である平成 19 年度は、以下の四つの研究を行った。

1. 多彩な酸塩基性配位高分子群の設計・構築及び錯体プロトニクス装置の充実
2. イオンチャンネル機能を持つ多孔性配位高分子の設計と合成
3. 高輝度 X 線回折・散乱による構造評価
4. 大強度中性子源による金属錯体の動的な水素構造・物性同時評価装置の考案

2. 研究実施内容

（文中にある参照番号は 4. (1) に対応する）

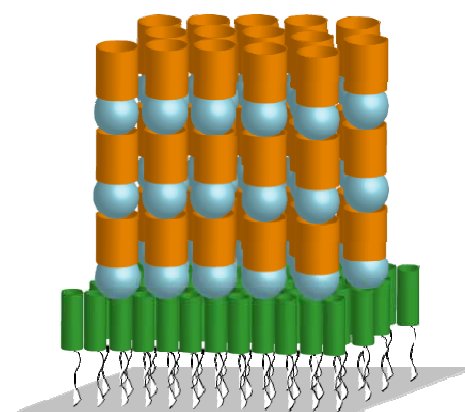
本研究の基本的な構想は、21 世紀の環境重視という強い社会的背景の中で、水素が持つナノプロセス機能やエネルギー貯蔵・変換、電子・イオン輸送としてのポジティブな機

能をナノチャンネルを有する金属錯体を舞台として基礎から応用まで総合的に展開するとともに、錯体界面接合技術を新たに開発することにより、その特性を飛躍的に向上させることである。2年次である平成19年度は、以下の四つの研究を中心に行った。

1. 多彩な酸塩基性配位高分子群の設計・構築及び錯体プロトニクス装置の充実（北川G）

本年度は、シュウ酸及びシュウ酸誘導体配位子高分子を中心に開発を行った。また、プロトン伝導経路の水クラスターを安定化させる親水基やプロトンキャリア発生源となる酸発生基など、プロトン伝導性の向上を図り、超プロトン伝導錯体の開発に着手した。その結果、様々な3d遷移金属配位高分子の合成に成功した（論文2, 3）。得られた錯体のキャラクターゼーションは、元素分析、放射光を用いたX線粉末回折、EXAFSによる局所構造解析、赤外・ラマン分光、熱重量分析（TGA）により、総合的に行った。中でも、シュウ酸亜鉛錯体において、水蒸気によるゲート・オープン現象を見出し、それに対応したプロトン伝導挙動も観測された。湿度が高い領域では極めて高いプロトン伝導性（超プロトン伝導性）を見出した。また、プロトンの動的挙動を調べるための固体NMR装置の極低温検出器ユニットや¹H核ワイドラインプローブを導入し、固体中のプロトンダイナミクス解明に向けての予備的実験を行った。

初年次（平成18年度下半期）に研究対象としたジチオオキサミド誘導体を基板（特にサファイア、石英、ガラス）上に固定することを試みた（右図参照）。ジチオオキサミド分子が基板に固定される速度は水晶振動子を用いて行い、XPS測定から分子が基板に固定化されたことを確認した。さらに、基板と主直方向にジチオオキサミド錯体誘導体を積層するために、Layer-by-Layer法を用いてジチオオキサミド誘導体と銅(II)イオンの溶液に交互に基板を浸漬させた。一回の操作で一層分の錯体を積み上げることができ、繰り返しの操作回数により任意の厚みをもつ錯体薄膜ができることがわかった。これらの逐次積層挙動はUV、AFM、XRD測定により評価した。AFMは本年度導入された走査型プローブ顕微鏡を用いた。さらに超平坦サファイア上に11層積み上げたジチオオキサミド錯体誘導体のout-of-planeおよびin-plane測定をSPring-8（坂田G）で行った結果、どちらの測定結果においても鋭い複数のピークが確認できたことから、面内・面外の双方に分子が秩序配列した構造と取っていることが示された。現時点で完全な構造解析までには至っていないが、ジチオオキサミド錯体誘導体はバルク状態で結晶化しにくいことが知られており、今回Layer-by-Layer法を用いることで初めて基板上で結晶化させることに成功した（論文13）。



マイクロ液体プロセス法によるナノ薄膜作製のためにインクジェット式超微量スポット

一を導入・設置、立ち上げ、そして予備実験を行った。幅広い溶液が使用できるように、水から芳香系有機溶剤まで種類を選ばず吐出できるよう波形設計を製造メーカーと共同で行った。この波形により、 $100\ \mu\text{m}$ オーダーのパターニングが可能になった。また、ダブルヘッドを導入することで、液滴の雰囲気場の制御が可能になり、様々な製膜過程に対応できるようになった。予備実験として行った、有機材料の製膜において、配向制御（結晶化）という形ですでに具現化できている。また、誘電性ナノ基板評価の一つとして、水晶振動子センサーと半導体デバイス・アナライザシステムからなる、準静的誘電率評価システムを導入し、ナノ誘電膜厚測定と準静的誘電率評価を開始した。ナノレベルの膜厚評価は水晶振動子センサー（QCM）により行った。冷却・加熱機構組込マイクロプローバー&チャンバーと併せた予備実験において、数原子層のナノ薄膜が持つ界面誘電物性をデバイス物性として観測できる事を確認した。

さらに、金属ナノ粒子のコア・シェル構造など、ナノ界面におけるプロトニクス機能の創成と水素吸着挙動を解明した（論文 1, 4, 7, 8, 9）。平成 20 年度以降、表面 MOF とのハイブリッド体への適用を進める予定である。

2. イオンチャンネル機能を持つ多孔性配位高分子の設計と合成（大場 G）

多孔性骨格にイオンチャンネル機能を持たせるために、細孔内壁界面の改質を検討した（論文 5, 6, 10）。多孔性配位高分子の架橋配位子に、2-スルホニルテレフタル酸（2-stpH₃）を用いた。この配位子において、2つの弱塩基性のカルボキシル基は金属イオンに配位し、強塩基であるスルホニル基はナトリウムイオンなどのカチオントラッピングサイトとして機能することが期待される。2-stpH₃ と Zn イオン、4,4'-ビピリジン (bpy) の自己集積により、多孔性配位高分子 Zn(2-stp)(bpy) を合成した。この化合物は *c* 軸方向にゲートサイズが $4.6 \times 4.6\ \text{\AA}^2$ のチャンネルを有する多孔構造を構築していた（図 1）。図 2 に示すように細孔内壁界面にはスルホニル基が周期的に配置されており、設計通りの改質に成功した。また、この細孔の MeOH 吸着において、スルホニル基と MeOH 間に相互作用が働くことで、遅い細孔内の拡散による緩やかな吸着過程と大きな吸脱着ヒステリシスとして界面改質の効果が観測された。今後はこの機能化した細孔におけるイオン伝導性、誘電性などの測定を進める。

また、外場応答型の多孔性配位高分子の合成も進めた（論文 11, 12）。構造的に柔軟でかつ強い磁氣的相互作用を媒介できるシアノ架橋を基に、圧力に可逆的に応答する多孔性磁性体を開発した。圧力による可逆的結晶-アモルファス転移、及びそれに伴う強磁性-常磁性の変換に成功した。

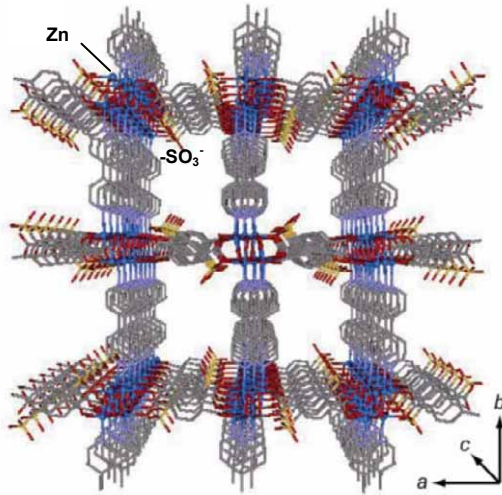


図1

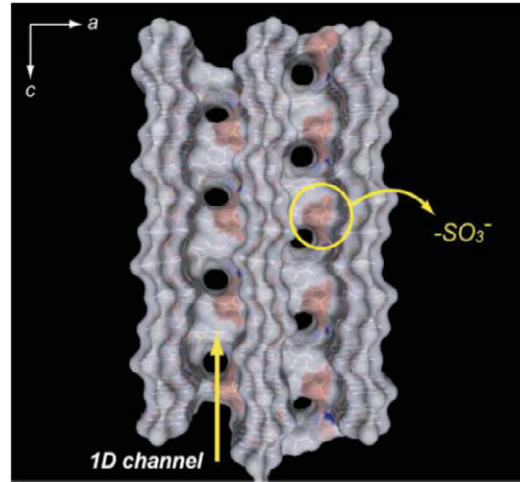


図2

3. 高輝度X線回折・散乱による構造評価(坂田G)

試料が原子オーダーで秩序配列する作製条件を見つけるため、湿式法の Layer-by-Layer 法により数種類の異なる条件で作製した2種類の配位高分子金属錯体(シュウ酸鉄膜とルベアン酸銅膜)を高輝度 X 線回折法により調べた(論文 13)。超平坦サファイア(0001)は、原子間力顕微鏡観察から、約 50 nm 幅の原子レベルで平らな大きなテラスがステップを挟み繰り返す表面を有していることがわかっている。これらの配位高分子金属錯体膜を秩序よく表面に配列させるため、超平坦サファイア(0001)を基板として用いた。どちらの試料も膜厚が 10 nm 以下の超薄膜であるが、膜結晶に由来する明瞭な回折プロファイルを両試料から得ることに成功した。我々の知る限り、は湿式法を用いて作製した配位高分子金属錯体の超薄膜が結晶性を有することを初めて観測した例である。以下に受理された論文で記述したシュウ酸鉄膜に関して要約する。

超平坦サファイア単結晶基板を洗浄後、シュウ酸の希薄水溶液(0.1 mmol/L)と硫酸鉄の希薄水溶液(0.1 mmol/L)とを室温で12時間ずつ交互に浸漬することを1処理と数え、4処理して試料を作製した。鏡面反射強度曲線から膜厚を 0.41 nm と見積もった。膜密度は、バルクのシュウ酸鉄よりも 20%程度大きい結果が得られた。入射角度を基板の全反射臨界角付近に固定して、X線回折・散乱強度を出射角の関数として記録した場合、サファイアのステップエッジに沿った方向のみピーク(16.9° , 41.1°、入射X線波長 0.1 nm)が観察された。また入射角度を固定した面内回折のプロファイルには、ピークは観察されなかった。調べたシュウ酸鉄膜厚は、シュウ酸鉄分子鎖が1処理により1分子、基板表面に対して垂直に成長すると考えた場合の値に比べて、5分の1の結果となっており、密度もバルクのシュウ酸鉄よりも高いことから、シュウ酸の分子鎖が基板表面に対して、寝た形で密に成長している可能性がある。また、基板表面の形状に関係した X 線回折測定結果から、サファイアのステップエッジに沿った方向のみ、シュウ酸鉄が規則的に並んで何らかの結晶性を持ち、基板の表面の面内方向にはランダムな配置をとっていると推測した。

京大の大場グループは溶液中で高圧合成した数 $100 \mu\text{m}^2$ の大きさの $\text{Zn-C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}_4$ を基板結晶とし、さらに その外側に溶液中で高圧合成した $\text{Cu-C}_{15}\text{H}_{12}\text{NO}_4$ の厚膜の作製に成功した。その構造を調べた結果、基板、膜ともに単結晶である構造の知見が得られた。このような微小な基板上の膜構造評価は実験的に難易度が高いが、SPring-8 の高輝度放射光回折で初めて実現できた。さらに基板と膜のエピタキシャル構造の関係を調べることを目指している。

外場印加型動的ナノ界面構造解析システムの具体化として、加速器リングの RF シグナルと同期させた外場を試料に印可する回路系およびナノ秒の分解能を持った検出器を含むデータ収集システムを構築し、試験的測定を実施し、成功した。

4. 大強度中性子源による金属錯体の動的酸素構造・物性同時評価装置の考案(山室G)

中性子散乱法は、水素原子の非干渉性散乱断面積が他の原子よりはるかに大きいこと(H: 81.7, C: 0, N: 0.49, O: 0, S: 0.01, Cu: 0.52)、プロトンや水分子の動きを選択的に見るのに非常に適している。水分量を変化させた3種類のルベアン酸銅水和物 ($n = 2.3, 2.1, 3.4$)、水素をヒドロキシエチル基で置換した $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2n\text{H}_2\text{O}$ について、東京大学物性研究所の AGNES 分光器(日本原子力研究開発機構の実験用原子炉 JRR-3 に設置)により、中性子準弾性散乱実験および中性子非弾性散乱実験を行った。

得られた準弾性散乱スペクトルはデルタ関数とローレンツ関数の組み合わせで良くフィットできた。弾性非干渉性構造因子(EISF)の解析から、水分子は結晶の中を動き回るのはなく、ps オーダーの時間スケールでは細孔内の空間にトラップされていることがわかった。ローレンツ関数の半値半幅を跳躍拡散モデルで解析することにより、水分子の自己拡散係数を得た。図3はルベアン酸銅の細孔内に存在する水分子の自己拡散係数の温度変化である。水分量が増加するほど自己拡散

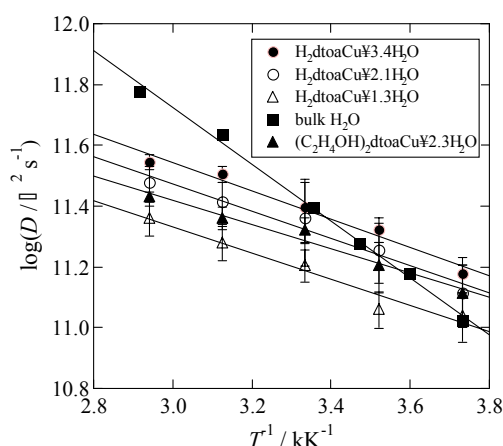


図3 水分子の拡散係数のアレニウスプロット

係数が増加し、水分子がプロトンのキャリアーであることが明確になった。プロットの傾きから得られる活性化エネルギーは水分量あるいは置換基にほとんど影響されないことが明らかになった。非常に興味深いのは、活性化エネルギーの値が 8 kJ mol^{-1} 程度とバルク水と比べてかなり小さくなっていることである。また、跳躍距離について解析を行ったところ、バルク水の 0.8 \AA と比べてはるかに長い 1.3 \AA 程度であることが分かった。これらの結果は、細孔の壁の影響で水分子が隣の水分子と理想的な距離・角度の水素結合を形成できないことに起因すると考えられる。

水分子の状態を構造の観点から調べるため、ルベアン酸銅水和物の粉末中性子回折実験を東北大金研の HERMES 分光器を用いて行った。試料が水分子を吸収する過程を詳しく調べるため、水分子を吸収した試料を in situ で測定できる中性子散乱用クライオスタットを用いた。ルベアン酸

銅の構造はほとんどアモルファス状態であるが、水分子の吸収とともに増大するピークを 2.0 \AA^{-1} に見つけた。このピークはバルク水の第一回折ピークの位置 (1.9 \AA^{-1}) とほぼ同じである。水を十分吸った試料に対して、 2.0 \AA^{-1} のピークの温度変化を詳しく調べた結果、水分子の相関長が 150 K 付近から昇温とともに徐々に小さくなっていくことがわかった。

次に、ルベアン酸銅の乾燥試料および中間の水分子量の含水試料 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot 2.1\text{H}_2\text{O}$) の熱容量を断熱型熱量計により測定した。図4に

両試料の熱容量の温度変化を示す。乾燥試料では熱異常は見られないが、含水試料では 150 K 付近に熱容量の段差を伴うガラス転移が、 $150\text{--}260 \text{ K}$ の広い温度範囲にブロードでかつ2つに割れたピークが観測された。ガラス転移は、この温度以上では水分子が熱容量の観測時間スケール (100 s 程度) で動いていることを意味している。水分子が 150 K という低温まで動き続けていることは通常はあり得

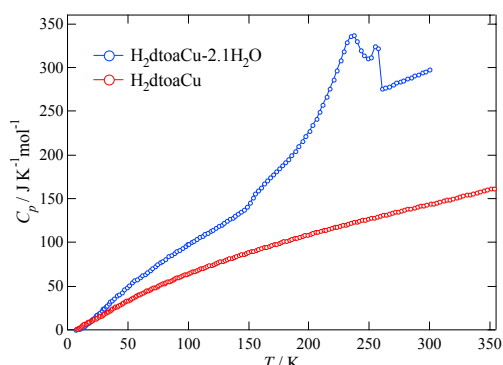


図4 ルベアン酸銅(乾燥・含水試料)の熱容量

ないことで、非常に興味深い。 $150\text{--}260 \text{ K}$ の熱異常によるエントロピー変化を計算したところ、バルク氷の融解エントロピー (22 J K mol^{-1}) と同程度の $19.4 \text{ J K mol}^{-1}$ であった。このことは、このルベアン酸銅水和物の熱異常が、固体状態になった水分子が徐々に融解していく過程であることを示している。この結果は、先に示した中性子回折や中性子散乱の結果と良く対応している。

以上の結果から、ルベアン酸銅水和物におけるプロトン伝導機構は、本質的には Grotthuss 機構であり、低温まで凍らない細孔内水分子(あるいはオキソニウムイオン H_3O^+) の局所的拡散と水分子間のプロトン移動によることが明らかになった。

3. 研究実施体制

(1) 九州大学(北川)グループ

①研究分担グループ長: 北川 宏(九州大学大学院、教授)

②研究項目

- ・水素機能性配位高分子の作製と集積機能ナノ界面システムの構築

(2) 京都大学(大場)グループ

①研究分担グループ長: 大場 正昭(京都大学、准教授)

②研究項目

- ・多孔性金属錯体の作製とその表面改質法及びナノ界面接合法の開発

(3) 高輝度光科学研究センター(坂田)グループ

①研究分担グループ長:坂田 修身(高輝度光科学研究センター、主幹研究員)

②研究項目

・表面改質構造と多重薄層界面構造の解析

(4) 東京大学(山室)グループ

①研究分担グループ長:山室 修(東京大学、准教授)

②研究項目

・中性子散乱法によるプロトンの動的構造の解析

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1) M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi

Hydrogen-Induced Crystal Structural Transformation of FePt Nanoparticles at Low Temperature

J. Phys. Chem. C, **111**, 7231-7234 (2007).

2) S. Shibahara, H. Kitagawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Kubo, K. Nakasuji

Syntheses and Unusual Segregated-Alternated Hybrid Stacking Structure of Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complexes Composed of Bis [2,3-pyridine dithiolate] Metal Complexes

Inorg. Chem. **45**, 1162-1170 (2007).

3) S. Shibahara, H. Kitagawa, T. Kubo, K. Nakasuji

New Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex [Ni (Hpydt)₂] TNAP; Synthesis, Structure and Electrical Conductivity

Inorg. Chem. Commun. **10**, 860-862 (2007).

4) A. Sugawara, K. Fukunaga, M. R. Scheinfein, H. Kobayashi, H. Kitagawa

Electron Holography Study on Temperature Variation of Order Parameter within Circularly-Chained Nickel Nanoparticle Rings

Appl. Phys. Lett. **91**, 262513 (2007).

5) S. K. Ghosh, J-P. Zhang, S. Kitagawa

Reversible Topochemical Transformation of Soft Crystal of a Coordination Polymer

Angew. Chem. Int. Ed., **46**, 7965-7968 (2007).

6) S. Kitagawa, R. Matsuda

Chemistry of Coordination Space of Porous Coordination Polymers

- Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2490-2509 (2007).
- 7) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
On the Nature of Strong Hydrogen Atom Trapping Inside Pd Nanoparticles
J. Am. Chem. Soc., **130**, 1828-1829 (2008).
- 8) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles
J. Am. Chem. Soc., **130**, 1818-1819 (2008).
- 9) M. Yamauchi, H. Kitagawa
Nano-Size Effects on Hydrogen Storage in Palladium
J. Phys. Chem. C, **112**, 3294-3296 (2008).
- 10) S. Horike, S. Bureekaew, S. Kitagawa
Coordination Pillared-layer Type Compounds Having Pore Surface Functionalization
by Anionic Sulfonate Groups
Chem. Commun., 471-473 (2008).
- 11) W. Kaneko, M. Mito, S. Kitagawa, M. Ohba
Interpenetrated Three-Dimensional Mn^{II}M^{III} Ferrimagnets,
[Mn(4dmap)₄]₃[M(CN)₆]₂·10H₂O (M = Cr, Mn): Structures, Magnetic Properties and
Pressure-Responsive Magnetic Modulation
Chem. -Eur. J., **14**, 3481-3489 (2008).
- 12) K. Yoneda, Y. Hori, M. Ohba, S. Kitagawa
A Homometallic Ferrimagnet Based on Mixed Antiferromagnetic and Ferromagnetic
Interactions through Oxamate and Carboxylato Bridges
Chem. Lett., **37**, 64-65 (2008).
- 13) R. Haruki, O. Sakata, T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M.
Yoshimoto, H. Kitagawa
Structural Evaluation of an Iron Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-smooth
Sapphire (0001) Surface by a Wet Method
Transactions of the Materials Research Society of Japan, accepted.

(2) 特許出願

平成 19 年度 国内特許出願件数: 2 件 (CREST 研究期間累積件数: 3 件)