

北川 宏

京都大学大学院 理学研究科化学専攻・教授

錯体プロトニクス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機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。5年次である平成22年度は、以下の五つの研究を行った。

1. 配位高分子を用いた電極触媒活性の検討と MIL-53 型配位高分子のアンモニア吸着に伴うプロトン伝導性の探索、及び Honey-Comb 型シュウ酸金属配位高分子のゲスト吸着特性の解明
2. 多孔性配位高分子結晶への化学的刺激による磁性変換
3. ナノ秒間隔のパルス電場下の薄膜の格子歪と電気分極の In-situ 測定システムの開発
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
5. Langmuir-Blodgett (LB) 法及び Layer-by-Layer (LbL) 法を用いた結晶性配位高分子ナノ薄膜のドメインサイズ制御

§2. 研究実施体制

(1) 「北川」グループ

- ① 研究分担グループ長:北川 宏 (京都大学大学院理学研究科、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) 「大場」グループ

- ① 研究分担グループ長:大場正昭 (九州大学大学院理学研究院、教授)
- ② 研究項目:「外場応答型多孔性配位高分子の合成と錯体結晶の表面改質手法の確立」
 - ・固相反応を利用した物性制御の実験と反応機構の解明
 - ・骨格構造の修飾による相互作用と物性の制御の実験
 - ・新規多孔性配位高分子の合成

(3) 「坂田」グループ

- ① 研究分担グループ長:坂田修身 (財団法人 高輝度光科学研究センター、利用研究促進部門、主幹研究員 表面構造チームリーダー)
- ② 研究項目:「表面改質構造と多重薄層界面構造の解析」

(4) 「山室」グループ

- ① 研究分担グループ長:山室 修 (東京大学物性研究所、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」

(5) 「牧浦」グループ

- ① 研究分担グループ長:牧浦 理恵 (大阪府立大学 21世紀科学研究機構 ナノ科学・材料研究センター、特別講師)
- ② 研究項目:「逐次積層法による金属錯体ナノ薄膜の構築」
 - ・ナノ薄膜作製・評価環境の整備
 - ・Langmuir-Blodgett法及びLayer-by-Layer法を用いた結晶性配位高分子ナノ薄膜の作成
 - ・金属ポルフィリンを分子ユニットとした配位高分子結晶の合成と構造制御

§3. 研究実施内容

1. 配位高分子を用いた初めての電極触媒活性の発見と MIL-53 型配位高分子のアンモニア吸着特性と、アンモニアによって誘起されたプロトン伝導性の発見、及び Honey-Comb 型シュウ酸金属配位高分子の選択的ゲスト吸着特性の解明 (北川G)

① 配位高分子を用いた初めての電極触媒活性の発見

配位高分子の一種であるビス(ヒドロキシエチル)ルベアン酸銅は、電子伝導性及びプロトン伝導性を示す。またこの化合物は銅イオンが配位不飽和であるため、銅イオンサイトを利用して酸化還元触媒活性の発見が期待できる。エタノール吸着組成等温線測定及び分子軌道計算により、ビス(ヒドロキシエチル)ルベアン酸銅が細孔内にエタノールを特異的に取り込むことを見出した。

さらにこの配位高分子を電極に塗布し、サイクリックボルタンメトリー(CV)を行うと、エタノール濃度の増加に伴って銅の酸化電流が増大し、アセトアルデヒドの生成が確認された(図 1-1)。これらのことから、エタノール酸化が触媒的に起こっていることが明らかとなった。この結果は配位高分子を用いた初の電極触媒の例である(論文 1-3)。

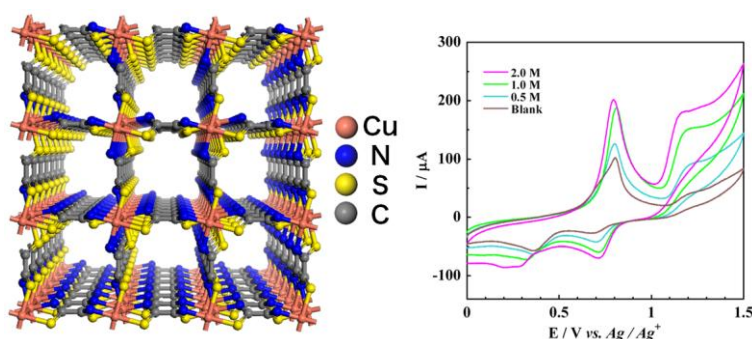


図 1-1 ビス(ヒドロキシエチル)ルベアン酸銅の構造(左) 電極塗布後の CV(右)

② MIL-53 型配位高分子のアンモニア吸着特性と、アンモニアによって誘起されたプロトン伝導性の発見

$M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = \text{terephthalate})$ (MIL-53) 配位高分子がアンモニアを可逆的に吸脱着することを見出した。置換基により吸着挙動が異なり、カルボキシ体には酸点にアンモニア分子が化学吸着することも明らかとなった。アンモニアガス圧を制御しながら交流インピーダンス測定が行える In-situ 測定用プローブを設計し、開発した。測定の結果、無置換の MIL-53 のプロトン伝導度は、アンモニア分子が金属原子あたり1分子取り込まれる付近から急激に上昇することが明らかとなり、アンモニア分子を介した初めてのプロトン伝導性が見出された(図 1-2)。

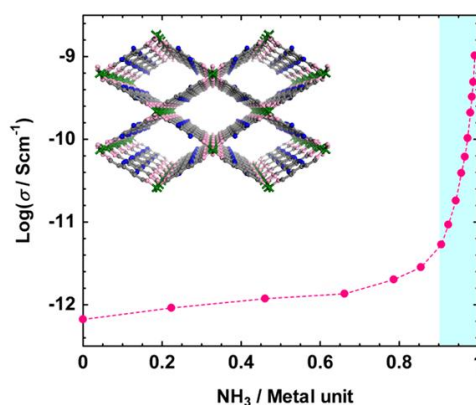


図 1-2 アンモニア分子の吸着量に対するプロトン伝導度の変化

③ Honey-Comb 型シュウ酸金属配位高分子の選択的ゲスト吸着特性の解明

これまで開発した、酸点を導入した Honey-Comb 型の二次元シュウ酸金属配位高分子は、酸点と塩基点を両方有する。種々の溶媒分子の吸着挙動を調べたところ、OH 基を認識し、かつサイズによる振り分けが可能であることが明らかとなった(図 1-3)。X 線構造解析から、取り込まれた溶媒分子は、配位高分子の酸点及び塩基点の両方と水素結合を形成しており、細孔のサイズ制御と、酸塩基点による分子認識の両方を用いた分子選択性が発現していることが明らかとなった。

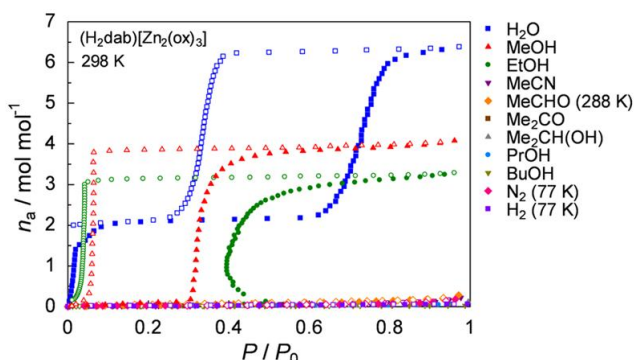


図 1-3 さまざまな溶媒分子に対する吸着等温線

2. 多孔性配位高分子結晶への化学的刺激による磁性変換 (大場 G)

本研究では、磁気双安定性を有する多孔性配位高分子において、ホスト-ゲスト相互作用を通してその機能と物性を可逆的に制御することを目的としている。昨年度までに多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**: pz = ピラジン) が室温でスピン転移 ($T_c^\uparrow = 304 \text{ K}$, $T_c^\downarrow = 284 \text{ K}$) を示し、ゲスト分子に応じてスピン状態が可逆的に変化すること、ならびにゲスト分子としてヨウ素を導入した $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{II/IV}}(\text{CN})_4(\text{I})]\}$ (**2**) では、ヨウ素導入量によりスピン転移温度を $300 - 400 \text{ K}$ の範囲で連続的に制御可能であることを報告した(論文 2-4)。

今年度は、この多孔性骨格中に Open-metal-site として存在する Pt(II) に注目して、ホスト-ゲスト相互作用の制御とそれによる磁気特性の制御を検討した(図 2-1)。1 とヨウ素付加体 **2** の固体で混合して加熱すると、**2** のスピン転移をトリガーとして **2** から **1** へヨウ素が移動して均一な化合物が得られることを、顕微ラマンスペクトルの温度依存性と DSC から明らかにした。Fe(II) の高スピン状態への転移による1)内部空間の膨張、

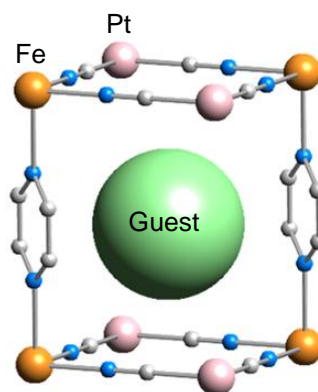


図 2-1 1 の形成する相互作用空間: Open-metal-site (ピンク) によりゲスト分子との相互作用を制御。

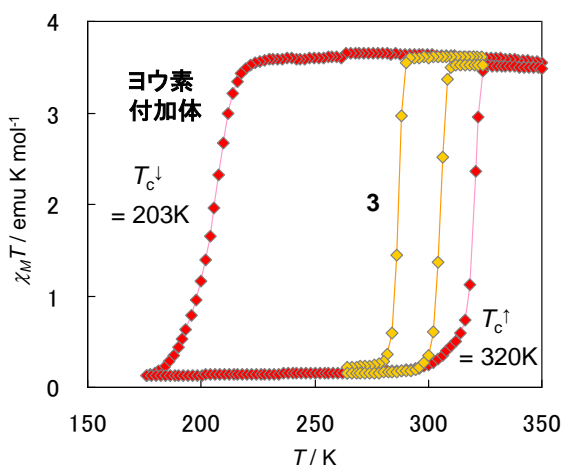


図 2-2 3 (黄色) とそのヨウ素付加体 (赤) の磁化率の温度依存性

および2)隣接する Open-metal-site (Pt(II)) とヨウ素との相互作用の変化、を利用することで、粒子界面を介したヨウ素の移動制御に成功した。Open-metal-site を変えた類縁体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Pd}$ (3), Ni (4)) では、1 とほぼ同じ磁気挙動とゲスト応答性を示すが、ニトロメタンに対してのみ逆の応答(低スピン状態の安定化)を示すことが分かった。また、3 と 4 にヨウ素を導入すると、4 ではスピン転移の協同性が消失するが、3 では T_{f} が若干上昇し(320 K)、さらにヒステリシス幅が約6倍の 117 K まで増大することを見出した(図 2-2)。3 のヨウ素付加体の XPS とラマンスペクトルの温度変化において、低スピンへの転移に伴って XPS ではヨウ素と炭素のピークが分裂し、ラマンスペクトルでは新たなピークが現れた。これは、ヨウ素と骨格間の相互作用の変化を示唆しており、骨格のスピン状態によりゲストの状態を制御できる可能性が示唆された。この変化に関して、放射光を用いた精密構造解析と ^{129}I メスバウアスペクトルによる検証を進めている。

3. ナノ秒間隔のパルス電場下の薄膜の格子歪と電気分極の In-situ 測定システムの開発(坂田 G)

本年度も高輝度 X 線回折法を駆使し、北川 G、牧浦 G の金基板表面上に作製された金属錯体分子積層(MOF)膜を X 線構造解析した。Langmuir-Blodgett 法を用いて作製された、ポルフィリン分子と銅イオンリンカーから成る薄膜(各 20, 30 原子層)の面内構造と面外構造を調べた。その結果、膜の層間距離や膜厚をナノメートルのオーダーで制御できる可能性を示せた(論文投稿中)。

このように錯体薄膜の基板としてよく用いられる金電極の表面構造をその場表面 X 線回折法を用いて解析した(論文 3-1)。さらに、錯体の多重薄層界面構造の動的構造をその場で調べるための基礎として、プローブであるパルスX線と非同期で外部電場を印加できるシステムを設計、構築した(論文 3-2)。このシステムにより電場で誘起される薄膜の格子歪と誘電率を同時に測定できる。その結果、薄膜の有用性を評価できる圧電定数と電歪係数を同時に決定できる。図 3-1 に本研究で提案した電歪係数を決定する新しい方法を示す。得られる電

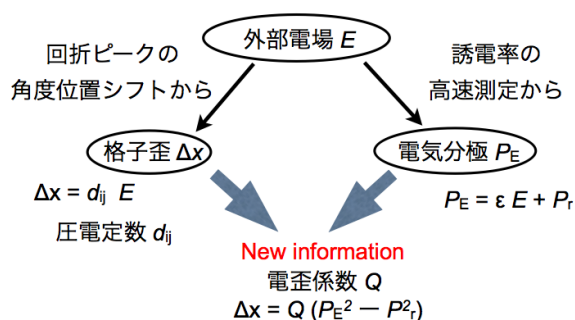


図 3-1 新しい物性測定法の提案：格子歪と電気分極の同時測定から電歪係数を得る方法

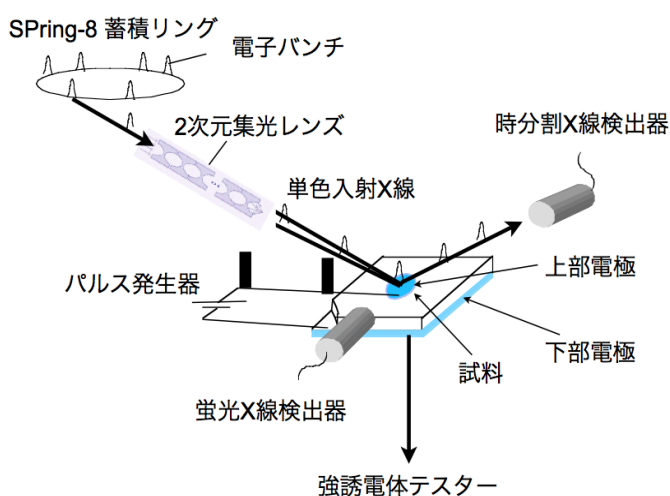


図 3-2 測定システムの模式図

歪係数は電気エネルギーと機械エネルギーの変換効率と直接関係するので、エネルギーを効率的に利用する観点から作製された薄膜の有用性を判断できる指標となる。

複合屈折レンズを用い数マイクロメートルに集光した放射光パルス単色X線をナノ秒オーダー幅のパルス電圧が印加されている薄膜試料に入射させた(図 3-2)。今回のシステムでは、印加電圧は高さ 100 V まで、最小パルス幅 30 ナノ秒まで印加できる。残留分極 P_r の状態に処理してから、ユニポーラの電場を印加した。その薄膜から生じる回折X線強度を所望の逆格子位置においてナノ秒時間の関数として記録した。このシステムをモデル系である強誘電体ビスマスフェライト(BiFeO_3)薄膜の構造解析に適用した。回折強度のピーク角度位置を解析し電場により誘起された 10^{-4} の格子歪を検出できた。その場でユニポーラ分極 P_E も測定した。異なる印加電圧に対して測定を行い、その勾配から圧電定数と電歪係数を決定した(図 3-3)。知られている最大の値であるバルクのチタン酸鉛結晶の電歪係数値が $8.9 \times 10^{-2} \text{ m}^4 / \text{C}^2$ に対し、得られた膜の値はそれと比較できる $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^4 / \text{C}^2$ であった。これは、ビスマスフェライト薄膜は電気エネルギーを機械エネルギーに効率よく変換できる薄膜として有望であることを示している。

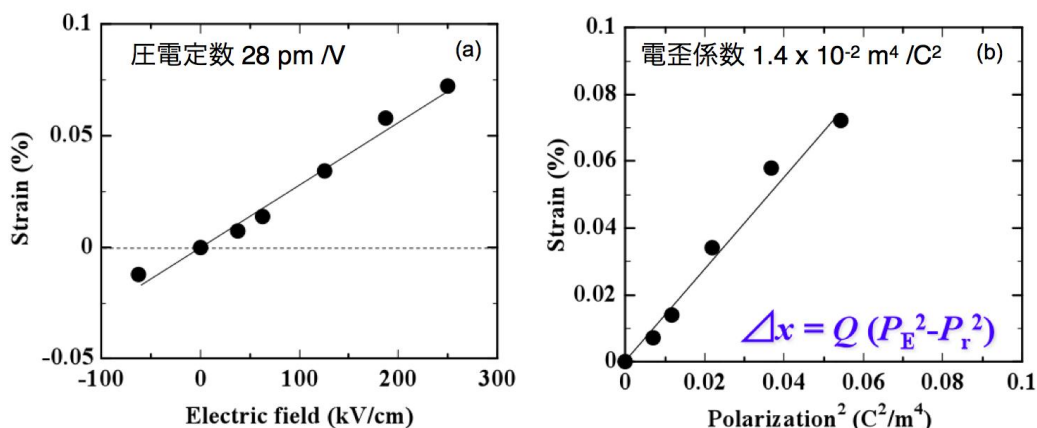


図 3-3 格子歪の電場と電気分極の関数 勾配から圧電定数(a)、電歪係数(b)を決定

加えて、錯体薄膜のガス吸着過程におけるゲートオープン・クローズ機能と構造の関係を調べるため、試料セルを設計、立ち上げた。試料の温度範囲は 80 から 580 K である。蒸気発生装置から供給される雰囲気ガス圧力を 0.006 から 1 気圧の範囲で制御できる。そのセルは X 線の入射、出射用の窓をもち、回折計に取り付けて用いる。

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。本年度に得られた最大の成果は、これまで行ってきたルベアン酸銅水和物より高いプロトン伝導性を示す二次元シュウ酸亜鉛錯体水和物($\text{ZnADP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (ADP=アジピン酸)の中性子準弾性散乱を行い、そのプロトンダイナミクスの概要を明らかにしたことである(論文 4-1)。

図 4-1 に AGNES 分光器で測定した $\text{ZnADP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の中性子散乱関数を示す。ルベアン酸銅

水和物よりもはるかに低温である 100K 付近から準弾性散乱が現れた。準弾性散乱スペクトルの解析から得られた緩和時間のアレニウスプロットを図 4-2 に示す。白丸と黒丸はエネルギー分解能が異なる 2 つのシリーズのデータである。通常はアレニウス則に従って右上がりの直性になるのだが、非常に興味深いことに、温度変化は全くそうになっていない。低温と高温で 2 種類の緩和現象が観測されているようにも見えるし、低温側(図の右側)にはほとんど温度変化しない緩和過程が存在するようにも見える。前者の場合は、ZnADP-3H₂O 中の水分子とアンモニウムイオンの運動が重なりあっていると考えられるし、後者の場合は、高温側の古典的な熱活性化過程から低温側の量子力学的なトンネリング過程へのクロスオーバーが観測されていると考えられる。エネルギー分解能によって緩和時間が若干異なるのは、緩和時間に分布があることを示している。アンモニウムイオンにせよ、トンネリングにせよ、ルベアン酸銅水和物にはない現象であり、これがプロトン伝導性を高めているとすれば、非常に面白い。2011 年 3 月に NIST(USA)において、AGNES より高分解能の HFBS の実験を行う予定であり、今年度中に新たな展開が期待できる。

2010 年度におけるもう一つの進展は懸案であった中性子散乱・プロトン伝導度同時測定装置が完成したことである。AGNES のトップローディング式クライオスタットに設置可能な新しいセンタースティックと試料セルを製作した。図 4-3 に試料セルの模式図を示す。試料をダイスにより中性子散乱に適した円筒状に成形し、その上部に電極となる金ペーストを塗布する。その電極にはハーメチックシールからのリード線を取り付け、インピーダンスブリッジにより伝導度を測定する。今年度の最後のマシンタイムに実験を行ったが、調整に時間を要し、データをとることは出来なかったが、装置として十分に機能することは確認できた。来年度の 7 月からのマシンタイムで有意義なデータが得られることが期待される。

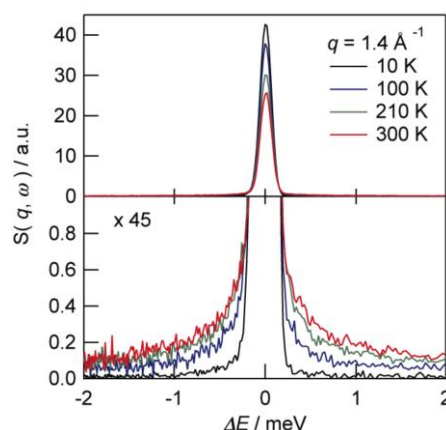


図 4-1 ZnADP-3H₂O の中性子散乱関数

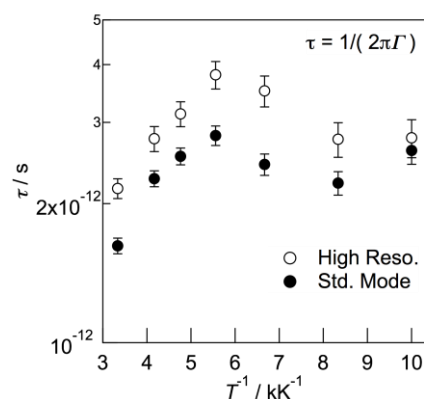


図 4-2 ZnADP-3H₂O のアレニウスプロット

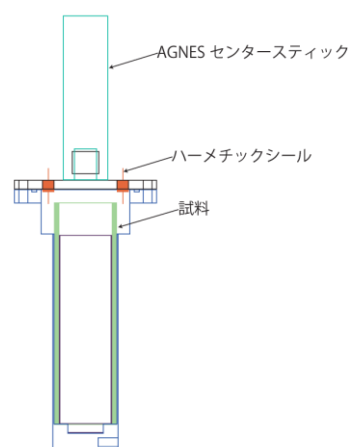


図 4-3 中性子散乱・プロトン伝導度同時測定用セル

5. Langmuir-Blodgett (LB) 法及び Layer-by-Layer (LbL) 法を用いた結晶性配位高分子ナノ薄膜のドメインサイズ制御 (牧浦 G)

Langmuir-Blodgett (LB) 法により液面に2次元分子ネットワークを形成し、Layer-by-Layer (LbL) 法によりこの2次元ネットワークを1層ずつ積層させることで配位高分子ナノ薄膜の作製を行った。

昨年度 LB-LbL を用い北川グループにおいて作成した CoTCPP-py-Cu (py = pyridine, TCPP = 5,10,15,20-tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrinato) 配位高分子ナノ薄膜 (NAFS-1) は、その結晶ドメインサイズが 20nm 程度であることが坂田グループと共同で行った XRD 測定により明らかになっている (論文 1-1)。結晶ドメインサイズは分子吸

蔵・輸送、イオン伝導などの薄膜特性に大きな影響を与えることが考えられるため、結晶性ナノ薄膜の応用利用へ発展させるためにはドメインサイズの制御が必須である。そこで、LB 膜作製において下層液に用いる金属塩溶液の種類、さらに分子ユニットを含む展開液を下層液上に散布後その反応時間 (WBG : wait before go, 表面圧縮前の待ち時間) を変化させ、薄膜形成状態に関して調べた。

図 5-1 に LB 膜の下層液に用いる金属イオン種を変化させた際の表面圧-分子占有面積曲線 (π -A isotherms) を示す。金属イオンリンカーとしてコバルトを用いた場合、同じ表面圧における分子占有面積は銅イオンに比べ小さく、水の場合に近い値であった。TCPP のカルボキシル基とコバルトイオンの反応性が銅イオンとの反応性に比べ低いため、配位結合を介した2次元ネットワークが十分に形成されていないことが考えられる。

次に、CoTCPP 溶液を展開液に用いた場合の、WBG 依存性を調べた。図 5-2 に示すように、WBG が 1 分と 60 分の場合では π -A isotherm に変化はみられなかった。今後はこの単層膜を積層することにより薄膜成長を行い、放射光を用いたX線回折測定により薄膜の結晶ドメインサイズに関して詳細に調べる予定である。

さらに、異なる分子ユニットを用い Lb-LbL により様々なナノ薄膜を作製中であり、1 月下旬に坂田グループと共同で結晶構造解析を行う予定である。また、NAFS-1 に関しては、これまでの結晶構造解析結果より隣接す

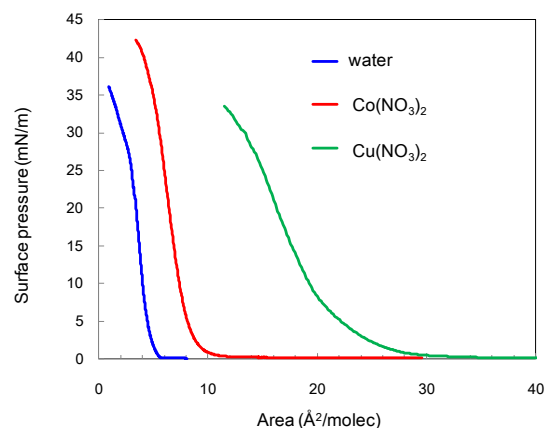


図 5-1 異なる金属塩溶液を用いた際の π -A isotherms

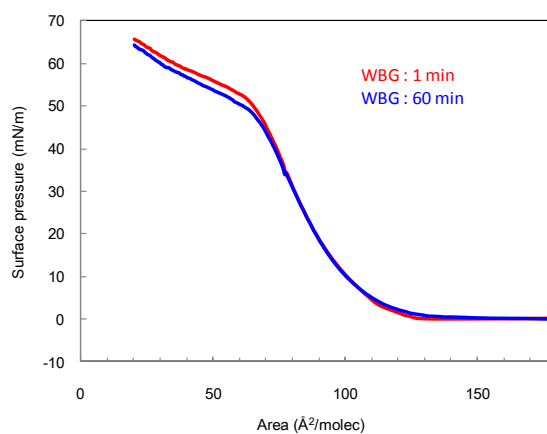


図 5-2 異なる WBG 時間における CoTCPP LB 膜の π -A isotherms

る層が π - π 相互作用有することが示唆され、ガス分子を取り込むことにより構造変化を生じる、いわゆるゲートオープニング機能を有することが期待される。このゲートオープニング現象はバルクの結晶では報告があり、低エネルギーで選択的に分子を取り込むことができるため注目を集めているが、ナノ薄膜でこのような現象が観測された例はない。坂田グループにおいて SPring-8 で蒸気発生装置が導入されており、試料ホルダの準備が進められている。ガス圧力制御下でのナノ薄膜の in-situ XRD 測定に関しても、1月下旬に実施予定である。

§4. 成果発表等

(4-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

(1-1)

R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, O. Sakata, H. Kitagawa

“Surface Nano-Architecture of A Metal-Organic Framework”

Nature Materials, 9, 565-571 (2010) (DOI: 10.1038/nmat2769)

(1-2)

K. Kusada, M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa, Y. Kubota

“Hydrogen-Storage Properties of Solid-Solution Alloys of Immiscible Neighboring Elements with Pd”

J. Am. Chem. Soc., 132, 15896-15898 (2010) (DOI: 10.1021/ja107362z)

(1-3)

L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, M. Koyama

“A Metal-Organic Framework as An Electrocatalyst for Ethanol Oxidation”

Angew. Chem. Int. Ed., 49, 5348-5351 (2010) (DOI: 10.1002/anie.201000863)

(1-4) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata

“Atomic-Level Pd-Pt Alloying and Largely Enhanced Hydrogen-Storage Capacity in Bimetallic Nanoparticles Reconstructed from Core/Shell Structure by a Process of Hydrogen Absorption/Desorption”

J. Am. Chem. Soc., 132, 5576-5577 (2010) (DOI: 10.1021/ja1013163)

(1-5)

M. Kurmoo, K. Otsubo, H. Kitagawa, M. Henry, M. Ohba, S. Takagi

“Magnetic Properties of Segregated Layers Containing $M^{II}_3(\mu_3\text{-OH})_2$ (M = Co or Ni) Diamond Chains Bridged by *cis,cis,cis*-1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylate”

Inorg. Chem., 49, 9700-9708 (2010) (DOI: 10.1021/ic101521k)

(1-6)

R. Makiura and H. Kitagawa

“Porous Porphyrin Nano-Architectures on Surfaces”

Eur. J. Inorg. Chem., 24, 3715-3724 (2010) (DOI: 10.1002/ejic.201000730)

(1-7)

K. Kanaizuka, S. Iwakiri, T. Yamada, H. Kitagawa

“Design and characterization of a polarized coordination polymer of a zinc(II) biphenyldicarboxylate bearing a sulfone group”

Chem. Lett., 39, 28 (2010) (DOI: 10.1246/cl.2010.28)

(1-8)

T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa

“Structures and Proton Conductivity of One-Dimensional MDHBQ·*n*H₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, H₂DHBQ = 2,5-dihydroxybenzoquinone) Promoted by a Connected Hydrogen Bond Networks with Absorbed Water”

Bull. Chem. Soc. Jpn., 83, 42-48 (2010) (DOI: 10.1246/bcsj.20090216)

(1-9)

T. Tokuda, S. Oku, T. Yamada, M. Takahashi, T. Yoko, H. Kitagawa, Y. Ueda

“Structure Manufacturing of Proton-Conducting Organic-Inorganic Hybrid Silicophosphilite Membranes by Solventless Synthesis”

J. Mater. Res., 26, 796-803 (2011) (DOI: 10.1557/jmr.2010.89)

(1-10)

A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa

“Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers”

J. Am. Chem. Soc., 133, 2034-2036 (2011) (DOI: 10.1021/ja109810w)

(1-11)

K. Otsubo, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, H. Okamoto, K. Nitta, T. Uruga, H. Kitagawa

“Bottom-up Realization of A Porous Metal-Organic Nanotubular Assembly”

Nature Materials, 10, 291-295 (2011) (DOI: 10.1038/nmat2963)

(1-12)

S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa

“Highly-crystalline Nanofilm by Layering Porphyrin MOF Sheets”

J. Am. Chem. Soc., in press (2011) (DOI: 10.1021/ja110720f)

(1-13)

T. Yamada, S. Iwakiri, T. Hara, K. Kanaizuka, M. Kurmoo, H. Kitagawa

“Porous Interpenetrating Metal-Organic Frameworks with Hierarchical Nodes”

- Cryst. Growth Des., in press (2011) (DOI: 10.1021/cg1017278)
(1-14)
T. Yamada and H. Kitagawa
“Synthesis of A Novel Isorecticular Metal-Organic Framework by Protection and Complexation of 2,5-Dihydroxyterephthalic Acid”
Supramolecular Chemistry, in press (2011)
(2-1)
M. Ohba, K. Yoneda, S. Kitagawa
“Guest-responsive Porous Magnetic Frameworks Using Polycyanometallates”
Cryst. Eng. Comm., 2, 159-165 (2010) (DOI: 10.1039/b906442g)
(2-2)
M. Mito, T. Tatao, Y. Komorida, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, S. Kohiki, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa
“Magnetic Properties of Nitric Oxide Molecules Physisorbed into Nano-sized Pores of MCM-41”
Microporous and Mesoporous Materials, 132, 464-469 (2010) (DOI: 10.1016/j.micromeso.2010.03.028)
(2-3)
S. Hayami, K. Kato, Y. Komatsu, A. Fuyuhiko, M. Ohba
“Unique Spin Transition and Wide Thermal Hysteresis Loop for A Cobalt(II) Compound with Long Alkyl Chain”
Dalton Trans., 40, 2167-2169 (2011) (DOI: 10.1039/C0DT01052A)
(2-4)
R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba
“Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers”
J. Am. Chem. Soc., 133, 8600-8605 (2011) (DOI: 10.1021/ja111674c)
(3-1)
O. Sakata, S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, H. Funakubo
“In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field”
American Institute of Physics Proceedings, vol. CP1234, 151-154 (2010)
(3-2)
M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata
“Catalytically Active Structure of Bi Deposited on a Au(111) Electrode for the

Hydrogen Peroxide Reduction Reaction”

Langmuir, 26, 4590-4593 (2010) (DOI: 10.1021/la100089y)

(4-1)

T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro

“Calorimetric and Neutron Diffraction Studies on Novel Transitions of Water Confined in Nano-porous Copper Rubeanate”

J. Phys. Chem. B, 114, 8405-8409 (2010) (DOI: 10.1021/jp912212m)

(4-2)

H. Dan, S. Nishikiori, O. Yamamuro, H. Kitagawa

“Tridymite-like host clathrate $[K(H_2O)_n][CuZn(CN)_4]$: crystal structure, guest molecular motion and properties”

J. Chem. Soc., Dalton Trans., 40, 1168-1174 (2011) (DOI: 10.1039/C0DT01201G)

(4-3)

M. Nakada, K. Maruyama, O. Yamamuro, T. Kikuchi, M. Misawa

“Unified Effect of Hydrophobic Hydration to the Dynamics and the Structure of Water Molecules in Lower Alcohol Aqueous Solutions”

J. Phys. Soc. Jpn., in press (2011)

(5-1)

R. Makiura and H. Kitagawa

“Highly-ordered Porous Coordination Polymer Nanofilms Grown by Layer-by-layer Deposition Technique”

MRS Proceedings 2010 Fall meeting, mrsf10-1312-jj06-01

(4-2) 知財出願

①平成22年度特許出願内訳(国内 0 件)

②CREST 研究期間累積件数(国内 14 件)