

「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。平成 18 年度は、以下の四つの研究を行った。

1. 酸塩基性配位高分子群の設計・構築及び固体 NMR 分光装置の整備
2. 多孔性配位高分子の合成と細孔内壁界面改質
3. 高輝度放射光回折による薄層ナノ界面構造の基礎評価
4. 中性子散乱による錯体の水素ダイナミクスの評価及び同時測定装置の予備設計

2. 研究実施内容

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。初年度（平成 18 年度）は、以下の四つの研究を中心に行った。

1. 酸塩基性配位高分子群の設計・構築及び固体 NMR 分光装置の整備

燃料電池電極では、水素分子・白金・プロトン伝導膜の三相界面でしか反応が起きないため反応効率が低く、改善が望まれる。その改善策の一つとして、プロトンと電子の両方が伝導する混合伝導体の開発が注目されている。そこで、電子の授受が可能なヒドロキノンを経ルベアン酸に導入したジチオテレフタル酸アミド誘導体配位子及び配位高分子を新規に合成し、その輸送物性を評価した。プロトン伝導性は、相対湿度上昇に伴い6桁程度上昇し、 $10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ の高い値を示した。また、XPS 及び ESR 測定から、銅イオンの価数は+II 価ではなく+I 価であることがわかり、配位子の S 原子から銅イオンへの電荷流入によるものと考えられる。また、ポリアントラニル酸銅の配位高分子の新規合成も行った。ポリアントラニル酸銅の交流伝導度は、加湿により、 $2 \times 10^{-11} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C 40%RH) から $6 \times 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (25°C 90%RH) まで上昇した。XPS の測定により、銅イオンの価数は+II 価であることがわかった。さらに、規則配向した単分子水カラム構造を有するシュウ酸架橋配位高分子に着目した。これらの化合物では配位水が一次元に規則配列している。そのため水分子の吸着により、配位水間のプロトン拡散が吸着水分子に媒介されることが予想されるため、加湿による段階的な伝導度の上昇が期待される。そこで、単分子水カラムを有するこれらの化合物を合成し、伝導特性を評価した。交流インピーダンス測定の結果、 $\text{Fe(ox)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalate) のプロトン伝導度は湿度の上昇に伴い、5〜6桁程度の伝導度の上昇を示した。伝導度上昇は RH 10%につき 10 倍程度の割合であり、中心金属を変えると、傾きが変わるものの同様にほぼ一定の割合で伝導度の上昇が見られた。また、 $\text{M(ox)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の水吸着等温測定より、加湿に伴って吸着する水分子の量は RH 100%において組成式あたり 0.1〜0.4 mol 程度であることがわかった。他方、ジチオオキサミド銅錯体（ルベアン酸銅）やビスピリジン（ピラジン）ジチオラート金属錯体の金属置換効果を調べた。Cu を Mn, Fe, Co, Ni などに置換した錯体の合成を行い、構造と物性を評価した。プロトン伝導性の大きな向上は見られなかったが、混合伝導性については金属イオン依存性が見られた。また、次年度以降の界面プロトニクス創成の要素技術となる水素活性な金属ナノ粒子（主に 9 族、10 族、11 族元素）及び超イオン伝導体 AgI ナノ粒子に関する研究も開始した。さらに、プロトンの動的挙動を調べるための固体 NMR 分光装置を整備した。

2. 多孔性配位高分子の合成と細孔内壁界面改質

外場に応答する斬新な多孔性材料の創成を目指して、細孔サイズや細孔内の性質を自在に制御できる多孔性金属錯体の優れた機能を維持し、この多孔性物質の単結晶表面の選択的機能修飾の手法を開発して、結晶—結晶接合により自在に組み合わせる複合化や多層化を実現することを目的とした。そこで柔軟な配位高分子を得るために、架橋配位子に 1,2-bis(4-pyridyl)ethane (bpe) と dicyanamide を用いた Ni (II) 配位高分子を合成した。この化合物は相互貫入した三次元多孔性構造を構築しており、対イオンのサイズと形状に応じて細孔構造が変化することを見出した。また、ガス吸着においては、内孔壁の bpe と

ゲストとの相互作用により、高い吸着選択性の発現に成功した。

3. 高輝度放射光回折による薄層ナノ界面構造の基礎評価

配位高分子金属錯体として、水1分子分のナノチャンネルを有するシュウ酸鉄配位子高分子（シュウ酸鉄）膜を選択して調べた。バルクのシュウ酸鉄は加湿により7桁もプロトン伝導度が大きくなる特徴を有する。バルクを薄膜化しこのような特徴を付与することを目指すだけでなく、さらに鉄分子を含むことから磁気メモリ特性を有する可能性がある多機能性薄膜の開発を目指し、シュウ酸鉄を多結晶酸化インジウムスズ（ITO）基板上に成膜したものを試料とした。高輝度放射光X線回折法を用いて、SPRING-8の表面界面構造解析ビームラインBL13XUでその膜構造を調べた。既設の多軸回折計を用い、X線の入射角と出射角を一定に保ちながら、その角度を変えて出射強度を測定した（鏡面反射強度曲線、あるいはout-of-planeモード測定）。また、入射角をITO基板の全反射臨界角（ 0.17° ）付近に固定し、X線検出器を表面平行方向にスキャンして回折強度を測定した（in-planeモード測定という）。強力なX線によって試料表面がオゾン酸化されることを防ぐため、試料をカプトン膜で覆い試料をヘリウム雰囲気にして測定した。このビームラインで利用できる最高輝度の一つである0.1 nmのX線波長を用いた。その結果、鏡面反射強度曲線には、ITO膜厚約200 nmに由来する強度振動周期が双方の試料から観察された。6処理試料からの曲線の最大振動振幅は、3処理試料からのものの約3倍であった。シュウ酸鉄膜の厚さを見積もるため、その曲線のシミュレーションが進行中である。試料表面に対する入射角を 0.01° 、 0.04° 、 0.05° 、 0.08° 、 0.12° 、 0.16° 、 0.2° にそれぞれ固定し、面内 2θ 角の $10\sim 40^\circ$ の角度範囲で回折強度記録した。単斜晶系の200に相当する回折ピークを 12.2° に観察できた。他方、バルクシュウ酸鉄の回折ピークから推測される111、 -402 、 022 、 -602 、 023 、 -131 、 130 、 312 、 -424 、 -224 、 -515 回折に相当するピークを観察できなかった。

以上のX線回折測定結果から、調べたシュウ酸鉄膜は、単斜晶系を含み、そのa軸が試料面内にランダムに分布していることが分かった。また、斜方晶系成分を観察できなかった。よりX線測定や結果の解釈を簡単にするため、超平坦サファイヤ単結晶基板などの上にシュウ酸鉄膜を育成したものを試料とする必要がある。

4. 中性子散乱による錯体の水素ダイナミクスの評価及び同時測定装置の予備設計

水素原子核の中性子散乱断面積が他の原子と比べて圧倒的に大きいことを利用して、中性子散乱実験よりプロトン伝導体中のプロトンのダイナミクスと構造を明らかにすることを目的とした。具体的には、室温で高いプロトン伝導性を示すルベアン酸銅錯体（ $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2$ ）を対象とした。この錯体は、骨格構造を保ったまま相対湿度（RH）に応じて可逆的に水分子を吸収し、プロトン伝導度が飛躍的に増大する（RH=100%で $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ）。このプロトン伝導機構を明らかにするため、無水試料および含水試料の中性子準弾性散乱を測定した。実験には東大物性研のAGNES分光器（原子力機構JRR-3に設置）を使用した。弾性散乱強

度の温度スキンの結果、含水試料では 200K 以上で水分子のピコ秒オーダーの運動が活性化していることが明らかになった。また、含水試料の 240K から 340K における準弾性散乱スペクトルを解析した結果、水分子は空孔内に局在しており、プロトン伝導機構は Grotthuss モデル(プロトンの移動が水分子の配向変化と隣の水分子へプロトンの受与により起こる)に近い機構であることがわかった。さらに、その際のプロトンの活性化エネルギー (約 6 kJ mol^{-1}) はバルク水の値の 3 分の 1 程度であり、プロトンのジャンプ距離 (約 $1.5 \text{ \AA}$) もバルク水の 2 倍程度に長くなっていることがわかった。また、上記の実験と並行して、交流電場を印加しながら中性子散乱・回折を測定することができる装置の予備設計および基礎データ収集を行った。

3. 研究実施体制

(1)「九州大学」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」グループ

①研究分担グループ長:北川 進 (京都大学大学院 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」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」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 助教授)

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)

- 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-pyridinedithiolate]Metal Complexes”
Inorg. Chem., **46**, 1162-1170 (2007).
- 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., in press.
- 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, in press.
- T. K. Maji, R. Matuda, S. Kitagawa,
“A Flexible Interpenetrating Coordination Framework with a Bimodal Porous Functionality”
Nature Mat., **6**, 142-148 (2007).

(2) 特許出願

平成18年度特許出願：1件 (CREST 研究期間累積件数：1件)