

「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。3年次である平成20年度は、以下の四つの研究を行った。

1. 層状シュウ酸配位高分子群の設計・構築及びナノ薄層界面基板の作製
2. 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
3. 高輝度放射光による錯体薄膜試料の作製過程その場観察評価装置の設計・構築及びX線構造解析
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。3年次である平成20年度は、以下の四つの研究を中心に行った。

1. 層状シュウ酸配位高分子群の設計・構築及びナノ薄層界面基板の作製(北川G)

層状シュウ酸配位高分子群の設計・構築に関しては、シュウ酸と亜鉛からなる、ハニカム型のアニオン性フレームワークを有する配位高分子 $A[Zn_2(ox)_3]B_x \cdot nH_2O$ (A = 貫入有機分子、 B = カウンターカチオン、 H_2Ox = シュウ酸) を構築した。カウンターカチオンとしてアンモニウムを有し、 A としてアジピン酸を用いた配位高分子の構築に成功し、PCT測定から3水和物、2水和物及び無水物の状態を可逆的にとることが分かった。またこれらの結晶構造を単結晶X線構造解析により明らかにした。

ナノ薄層界面基板の作製に関しては、世界で初めて結晶性の金属錯体フレームワークを基板上に作製した¹⁻⁷。銅イオンと有機配位子であるルベアン酸の反応性を制御するため、基板界面における銅イオンとルベアン酸を1対1で積層させることを試みた。具体的には、**図1-1**に示すように、原子レベルで超平坦なサファイア基板の上にルベアン酸と銅を積み木感覚で交互に積み上げる「ボトムアップ法」を用いて有機無機ナノハイブリッド膜を作製した。この方法では、前処理したサファイア基板を金属イオンの水溶液に浸漬させることと、有機配位子のエタノール溶液に浸漬させて、1サイクル層を作製する。このサイクルを繰り返すことで、ナノ膜の厚さを制御できる容易な作製法である。

作製したナノ膜の透過電子スペクトル測定を行い、各サイクル層について、一定量ずつのルベアン酸銅が固定されていることを吸光度のピークが成長している様子から確認した。ただし、その各サイクル層の内部の原子の配列については知見を得ることができなかった。そこで今回、SPring-8において、高輝度放射光を用いたX線回折測定を行うことにより、ナノ薄膜からのX線回折を検出することに成功した。

有機配位子を変えた3種類の試料、すなわち、対称性分子であるルベアン酸(1)、パイ拡張ルベアン酸(2)、および、非対称性分子であるエタノールルベアン酸(3)を調べた(**図1-2**)。ルベアン酸、パイ拡張ルベアン酸を含む試料からは、Out-of-plane 測定、in-plane 測定においてそれぞれ回折ピークが観察され、ルベアン酸銅ナノ膜は結晶構造を持っていることが明らかとなった(**図1-3**に化合物1のin-plane データを示す)。一方、エタノールルベアン酸を用いた場合、Out-of-plane 測定では回折ピークが観察され、サイクル数の増加につれてナノ膜が成長していることが裏付けられたが、in-plane 測定において回折ピークが

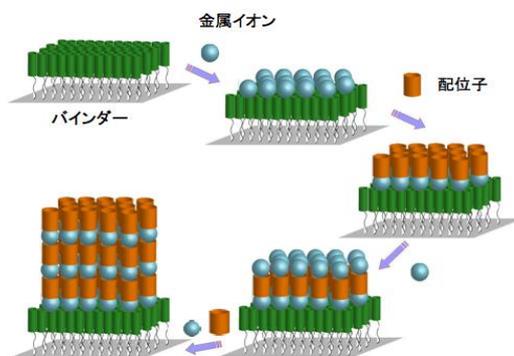


図1-1

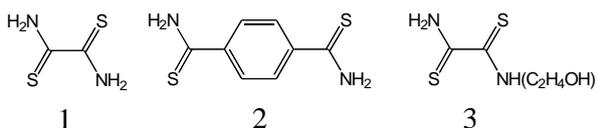


図1-2

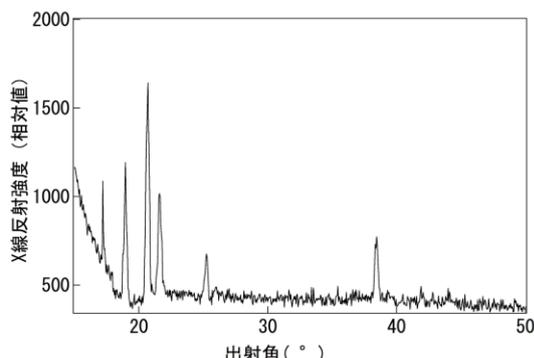


図1-3

観察されず、ナノ膜の面内においては、ルベアン酸銅が配列していないことがわかった。

次に、基板の平滑性が結晶性にどのように影響を与えるのかについての知見を得るために、超平坦サファイア基板からガラス基板に変えて、同様の実験を行った。ルベアン酸、パイ拡張ルベアン酸を含む試料について in-plane 測定を試みたが、サファイア基板の時のように鋭い回折ピークが観察されず、ルベアン酸銅が配列していないことがわかった。

今回の研究結果から、結晶性の配位高分子材料を基板上に作製するには、用いる配位子の対称性と基板の平滑性が重要な要素となっていることが明らかとなった。すなわち、結晶性の膜を得る少なくとも2つの条件が導き出された。1つ目は対称性の分子を用いることである。対称・非対称性を含む3種類の分子を用いて実験を行ない、対称性分子を用いた場合は面内に顕著に原子が配列したのに対し、非対称分子を用いた場合には配列しなかった。2つ目は、原子レベルでの平坦な基板を用いることである。超平坦サファイアを基板として用いた場合のみ、3次元的な原子配列構造の試料を得られた。このようにアモルファス材料を出発物質としているにも関わらず、世界で初めて結晶性錯体膜を得ることに成功した。

また、本研究の基本構想である水素そして電子の金属錯体で構成される界面を介した貯蔵・変換・輸送を、デバイスとして実現させるため、今年度は、金属錯体形成時の界面の電子状態、デバイス物性に関して詳細に検討した。有機半導体/酸化物半導体界面における錯形成において、光電子分光法から、電荷の授受によるバンドベンディングが観測された。そのみならず、新規な界面準位がバンドベンディングとは独立して形成されている事が確認された。厳密な測定から、この準位は、単一分子層レベルの錯形成により実現されている事が示唆された。また、この電子状態のわずかな変化が、デバイス物性に大きな影響をもたらしていることが、界面に垂直および平行方向の伝導特性評価によって明らかとなった。

このことは、様々な方法を用いて構築された金属錯体の構造体をデバイス化する際に、各界面での分子レベルでのもうひとつの錯形成が非常に重要であり、それを含めた界面設計も必要である事を示すものである。

2. 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(大場G)

化学的刺激による可逆的スピン状態変換

本研究では、多孔性配位高分子に磁気特性を付与し、その磁性をゲスト分子により可逆的に制御することを目的としている。多孔性配位高分子の構成分子にテトラシアノ白金酸を、スピントロスオーバー部位として鉄(II)を用いることで、3次元多孔性骨格を有する化合物 $[\text{Fe}(\text{pz})\text{Pt}(\text{CN})_4]$ (1: pz = ピラジン(図2-1)) の微細結晶を得た。この化合物は室温でスピン転移 ($T_{1/2\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{1/2\downarrow} = 284 \text{ K}$) を示し、約 20K のヒステリシスを持つ双安定化合物であることが分かった。(図2-2)この双安定領域において様々なゲストを導入すると、水、メタノール、ベンゼンなど、ほとんどのゲスト雰囲気下では低スピン状態から高スピン状態が誘起されたが、二硫化炭素のみ高スピン状態から低スピン状態を誘起した。また、この誘起されたスピン状態はゲストを抜いても保持され(メモリー効果)、ゲスト交換によ

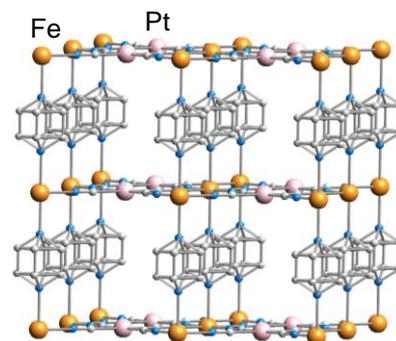


図2-1

り可逆的に変換可能である。このゲスト分子への応答は、SQUID 中のサンプルに直接ゲストを導入する in situ 測定により観測した(図2-3)。²⁻⁵⁾ 構造解析結果を基に、ゲスト分子と骨格の相互作用を計算し、二硫化炭素の硫黄と骨格のピラジンの π 平面および白金の軸位との相互作用が低スピン状態の安定化に寄与していることを明らかにした。

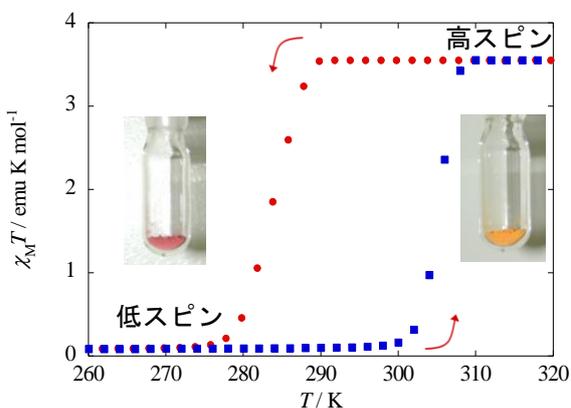


図 2-2

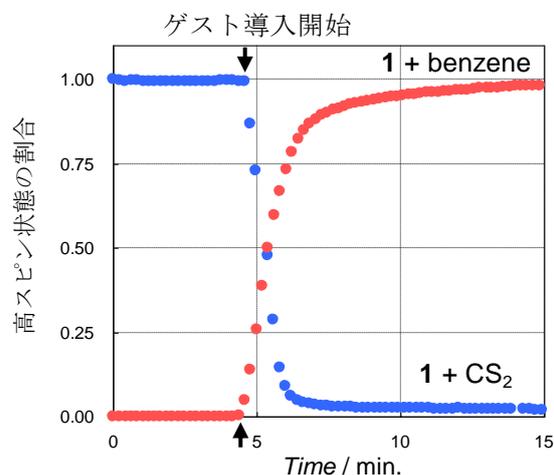


図 2-3

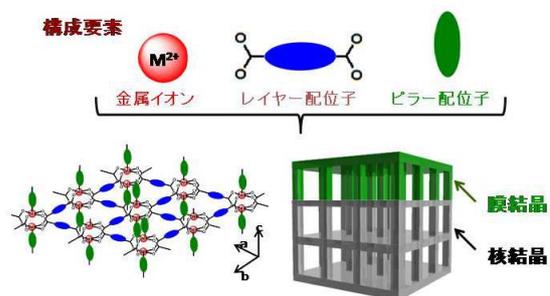


図 2-4

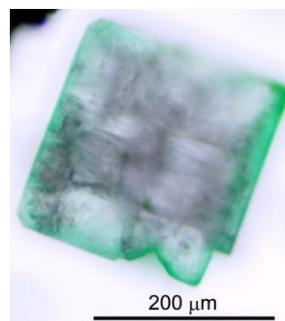


図 2-5

回転エピタキシャル成長による多孔性配位高分子結晶の複合化

本研究では多孔性配位高分子を単結晶レベルで複合化することによって、様々な機能を一つの結晶に統合した多孔性配位高分子結晶の創製を目的としている。その方法として今回は、二種類の多孔性配位高分子結晶が複合化した複合結晶の合成を試みた。複合結晶とは核結晶と膜結晶から構成されており、膜結晶と核結晶の部分に異なる機能を持たせることにより多孔性配位高分子の高機能化が期待でき、本研究では合成方法及びその構造決定を目指した。本研究で用いた多孔性配位高分子は金属イオンと二種類の配位子で構成されている。レイヤー配位子が二核金属イオンを四方向に架橋することで二次元グリッド構造を構築し、ピラー配位子が金属中心を上下二方向に架橋することで、ジャングルジムのような三次元フレームワークが構築される

(図2-4)。

具体的には、硝酸亜鉛、ナフタレンジカルボン酸、トリエチレンジアミンをジメチルホルムアミド (DMF) 中、120°Cで2日加熱することにより、 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ (Zn=亜鉛、ndc=ナフタレンジカルボン酸、dabco=トリエチレンジアミン) の組成を有する核結晶を透明な結晶として得た。さらに、その核結晶を、硝酸銅、ナフタレンジカルボン酸、トリエチレンジアミンのメタノールとトルエンの混合溶液中において120°Cの温度でさらに2日間加熱することにより、膜結晶を亜鉛結晶の表面でのみ結晶化させた複合結晶の合成に成功した。切断した結晶を光学顕微鏡で観察すると、透明な核結晶の周りに緑色の膜結晶が成長していた(図2-5)。SPring-8、BL13XU の坂田グループとの共同研究により、その構造解析に成功した(詳細は3に記載)^{2,3}。

3. 高輝度放射光による錯体薄膜試料の作製過程その場観察評価装置の設計・構築及びX線構造解析(坂田G)

本年度は、北川 G の配位高分子金属錯体薄膜の X 線構造解析、および、大場 G の複合化した多孔性配位高分子結晶の X 線構造解析を実施した。また、回折計のゴニオメータ上で試料作製可能な試料セルを設計した。また昨年度測定したルベアン酸、パイ拡張ルベアン酸を含む試料を解析するとともに1:1、シュウ酸鉄膜からのデータを解析した³⁻¹。金属錯体薄膜表面の反応中の結晶ドメインサイズのキネティクスを今後決定するための実験的な基礎を構築するため、X 線回折法を用いて反応エネルギーを求められるかどうかを調べた³⁻²。将来のプロトンの原子位置が表面X線回折のデータから調べられるかどうかを検討するため、その基礎的な手法を確立するため水素を含む水の表面吸着構造を解析した³⁻³。錯体表面ナノ構造を調べるために逆格子イメージング法を提案し、その基礎的な性質を調べた³⁻⁴。回折測定との同時物性測定システムを準備し³⁻⁵、まず分極—電場の電気測定に適用した。

複合化した多孔性配位高分子結晶の膜結晶は核結晶に対し、連続的にエピタキシャル成長するのではなく、0.01nmの格子長を緩和するために約12度回転して成長していた。格子長が僅かに短い膜結晶が、核結晶との格子整合をとるためであり、実際に膜結晶の $\sqrt{26} \times \sqrt{26}$ の格子が、核結晶の 5×5 の格子に整合し、その時の角度が約12度である(図3-1)。多孔性配位高分子結晶のみならず金属錯体結晶における複合結晶の構造を初めて報告した^{2,3}。

溶液浸漬型 in-situ セルを用いることで、薄膜作製をゴニオメータの試料ステージ上で行うことで、薄膜成長以外の要因で付着する物質、位置の変化、ピンセットによる物理的な変化等を排除した表面X線回折測定を実現可能にする。溶媒は、水、エタノールを想定し、ルベアン酸銅薄膜を実際に作製できる。酸にも強い Kel-F を使用しているため、洗浄して繰り返し使用可能である。

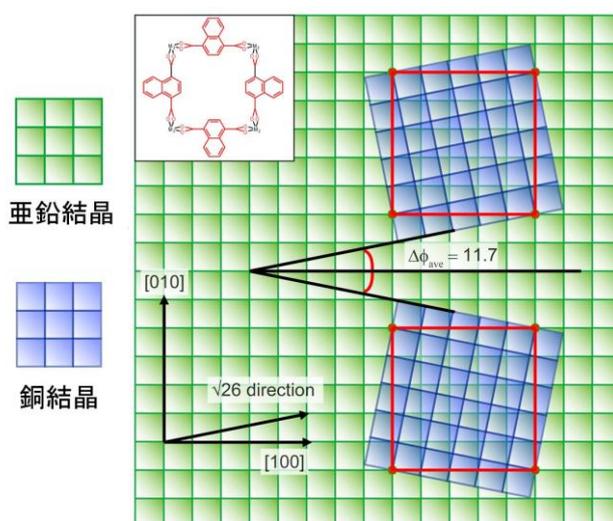


図3-1 亜鉛結晶と銅結晶の構造相関図

また、drop 型 in-situ セルは、クロロホルム、トルエンに強い材料である PEEK を使用しており、ポルフィリン系の薄膜を滴下で作製する場合の薄膜成長過程を表面X線回折測定する場合に用いるよう設計されている。これはその場観察用時分割回折実験に用いることも可能である。

4. 大強度中性子源による金属錯体の動的水素構造・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。昨年までの国内の中性子散乱装置の研究を発展させ、今年度は主に海外(主に米国 NIST)の高性能装置を用いた中性子散乱実験を行った。

図4-1の赤丸と緑四角のデータは NIST の高強度後方散乱装置(HFBS)で測定したルベアン酸銅水和物($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n = 1.3, 3.4$)の拡散係数のアレニウスプロットである。これまでに物性研の分光器 AGNES(分解能が 2 桁悪い)で測定したデータの延長線上ではなく、これまでよりも小さな値で、温度依存性も異なる拡散係数のデータが得られた。この拡散運動の機構については現在も解析中であるが、単なる水分子の拡散運動ではなく、プロトン伝導に直接関わるオキソニウムイオン(H_3O^+)の運動である可能性が高い。また、4.5 付近(220 K)でデータが上に折れ曲がる傾向が見られている。これはこれまでに測定した熱容量でピークが観測される温度(相転移温度)と一致している。今年度末に、NIST の中性子スピンエコー装置(NSE)を用いてより低温でより遅い時間スケールの測定を行う計画である。

図4-2は同じく HFBS で測定したルベアン酸銅の水素をヒドロキシエチル基で置換した $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ の弾性散乱スキャンの結果である。この物質では、290K 付近にプロトン伝導率が大きく変化する相転移の可能性が示唆されている。しかし、これまでに我々が行った AGNES 分光器による中性子散乱実験、粉末中性子回折実験などでは異常は見られておらず、相転移の機構解明が遅れていた。今回の実験では、通常試料の測定以外にヒドロキシエチル基と水のうちのどちらかを D 原子置換した試料を用い、それぞれの寄与を独立に見る試みを行った(散乱断面積が大きい H 原子の方が見える)。図 2 のプロットは、異常がなければ低温のデータのように直線的な温度変化を示すはずであるが、赤線のデータでは 280 K 付近で散乱強度の

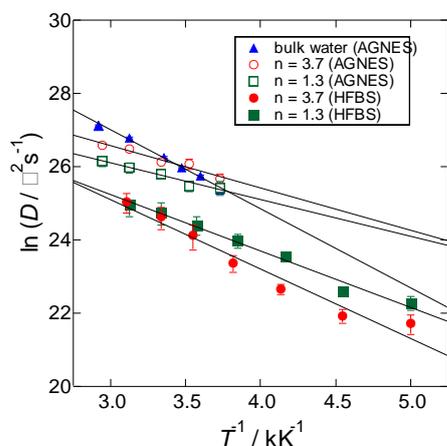


図4-1 ルベアン酸銅水和物 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)の拡散係数の温度変化

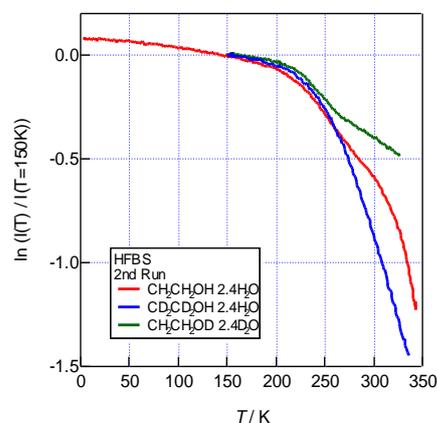


図4-2 ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物の弾性散乱スキャン

異常な挙動が見られた。中性子散乱で相転移に関わると考えられる異常が観測されたのは初めてである。また、D 置換の試料の結果より、この相転移で拡散係数が大きく変化するのは水分子であることが明らかになった。現在、相転移の機構を詳しく調べるため、準弾性散乱スペクトルの解析を続行中である。

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、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、部長)

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)

- (1-1) R. Makiura, T. Yonemura, T. Yamada, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, K. Kato, M. Takata “Size-Controlled Stabilisation of The Superionic Phase to Room Temperature in Polymer-Coated AgI Nanoparticles” *Nature Materials*, in press
- (1-2) T. Yamada and H. Kitagawa “A Protection and Deprotection Approach for the Introduction of Functional Group to Metal-Organic Frameworks” *J. Am. Chem. Soc.*, in press.
- (1-3) Y. Takahashi, H. Kitagawa, T. Suemoto “Propagation of The Ballistic

Nuclear Wavepacket on An Adiabatic Potential Surface of A One-Dimensional Br-Bridged Pd-Complex without A Self-Trapped Exciton State” *Phys. Rev. B*, in press.

4. (1-4) T. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwara, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa “Electroconductive Porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)₂] Composed of Donor and Acceptor Building Units” *Inorg. Chem.*, published online.
5. (1-5) T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa High Proton Conductivity of One-Dimensional Ferrous Oxalate Dihydrate *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 3144–3145 (2009).
6. (1-6) I. Nagasawa, H. Amita, H. Kitagawa “A New Type of Iodosulfite Ion Formulated as I₂SO₂²⁻” *Chem. Commun.*, **2009**, 204-205 (2009).
7. (1-7) K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, H. Kitagawa “Construction of Highly-Oriented Crystalline Surface Coordination Polymers Composed of Copper” Dithiooxamide Complex *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15778-15779 (2008).
8. (1-8) M. Fujishima, H. Takatori, K. Yamai, Y. Nagao, H. Kitagawa, K. Uchida “Proton conductivity of biopolymer-platinum nanoparticle composite under high humidity” *Journal of Materials Science*, **43**, 3130-3134, (2008).
9. (2-1) Masaaki Ohba, Wakako Kaneko, Susumu Kitagawa, Takuho Maeda, Masaki Mito “Pressure Response of Three-dimensional Cyanide-bridged Bimetallic Magnets” *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 4475-4484 (2008).
10. (2-2) Sujit K. Ghosh, Wakako Kaneko, Daisuke Kiriya, Masaaki Ohba, Susumu Kitagawa “A Bistable Porous Coordination Polymer with a Bond-Switching Mechanism Showing Reversible Structural and Functional Transformations” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 8843-8847 (2008).
11. (2-3) Shuhei Furukawa, Kenji Hirai, Keiji Nakagawa, Yohei Takashima, Ryotaro Matsuda, Takaaki Tsuruoka, Mio Kondo, Rie Haruki, Daisuke Tanaka, Hirotohi Sakamoto, Satoru Shimomura, Osami Sakata, Susumu Kitagawa “Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core–Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 1766-1770 (2009).
12. (2-4) Takatsugu Masuda, Satoshi Takamizawa, Kazuma Hirota, Masaaki Ohba, Susumu Kitagawa “Magnetic Excitation in Artificially Designed Oxygen Molecule Magnet” *J. Phys. Soc. Jpn.*, **77**, 083703-2509 (2008).
13. (2-5) Masaaki Ohba, Ko Yoneda, Gloria Agusti, M. Carmen Munoz, Ana B. Gaspar, Jose; A. Real, Mikio Yamasaki, Hideo Ando, Yoshihide Nakao,

- Shigeyoshi Sakaki, Susumu Kitagawa “Bidirectional Chemo-switching of Spin State in a Microporous Framework” *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, (2009). *Online published*
14. (3-1) R. Haruki, O. Sakata, T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M. Yoshimoto, and H. Kitagawa “Structural Evaluation of an Iron Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-smooth Sapphire (0001) Surface by a Wet Method” *Trans. MRS-J* (Transactions of the Materials Research Society of Japan) **33**, 629-631 (2008).
 15. (3-2) O. Sakata, J. M. Soon, A. Matsuda, Y. Akita, and M. Yoshimoto “Transformation from an atomically stepped NiO thin film to a nanotape structure: A kinetic study using x-ray diffraction” *Appl. Phys. Lett.*, **93**, 241904 (2008).
 16. (3-3) M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, J. M. Soon, and O. Sakata “One-dimensional zigzag chain of water formed on a stepped surface” *J. Phys. Chem.*, **113**, 4538 (2009).
 17. (3-4) O. Sakata, W. Yashiro, K. Sakamoto, and K. Miki “X-ray reciprocal-lattice space imaging method for quick analysis of buried crystalline nanostructure –a diffraction method fixed at an angular position” *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **33**, 625 (2008).
 18. (3-5) S. Nakashima, O. Sakata, Y. Nakamura, T. Kanashima, H. Funakubo, and M. Okuyama “X-ray diffraction study of polycrystalline BiFeO₃ thin film under electric field” *Appl. Phys. Lett.* **93**, 042907 (2008). *Riken Research*, **3**, 1-2 (2008)

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 6 件 (CREST 研究期間累積件数 : 10 件)