

機関番号：14301
 研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20350030
 研究課題名（和文）表面集積ナノ細孔金属錯体の創製

研究課題名（英文）Creation of Surface MOF

研究代表者

北川 宏（KITAGAWA HIROSHI）

京都大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：90234244

研究成果の概要（和文）：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、バルク金属錯体の物性・機能を明らかにすると共に、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行った。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を行った。

研究成果の概要（英文）：Dynamics of molecules and ions in metal-organic hybrid nano-layer integrated system are acted by characteristic nano-fields such as intermolecular interaction, coulomb interaction, catalytic action, etc. This project is to construct the metal-organic nano-layer integrated system. In particular, we constructed functional nano-layer systems using metal-organic frameworks (MOFs) for energy conversions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	7,800,000	2,340,000	10,140,000
2009 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2010 年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
年度			
年度			
総計	15,000,000	4,500,000	19,500,000

研究分野：固体物性化学、錯体化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：無機固体化学、多孔性金属錯体、プロトン伝導性金属錯体

1. 研究開始当初の背景

化学は、情報、エネルギーと並び 21 世紀を創る材料科学の基礎として極めて重要である。資源の少ない我が国では、環境調和型の物質の創製と高機能性物質の開発が急務の課題となっている。なかでも、触媒機能や生体機能に代表される金属錯体に基盤をおいた研究開発は、現在直面しているエネルギー問題の解決の鍵を握るものである。金属錯

体は、多様な触媒機能を有し、活性化エネルギーを下げることによって、反応に必要なとするエネルギーを低減化している。また生体系では、多種の機能性錯体分子（イオン）により効率よくエネルギー代謝が行われている。

他方、水素は、クリーンなエネルギー源として「環境の 21 世紀」を担うものと期待されている。材料科学分野では、水素が固体中に侵入し、結晶構造や組織を変化させ、特性

を向上させるなど、水素が有能なプロセス機能を持つことが報告され、水素を積極的に利用しようとする科学技術が注目されている。特に安価でかつ高性能な固体高分子形燃料電池の開発は焦眉の課題である。しかしながら電極材料の開発の現状では、炭素材料と白金のコンポジットを中心として研究が行われており、対象物質として多孔性金属錯体などの有機-無機ハイブリッド系に着目した研究例は極めて少ない。

2. 研究の目的

本研究では、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）を利用して、水素分離、水素吸着・乖離、水素酸化、プロトン伝導などが関わる新しい学術分野「表面錯体プロトニクス」の創成を目指す。「表面錯体プロトニクス」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（水素解離）などの各素機能を集積化した表面集積ナノシステムの開発を行うことを目的とした。

本研究の第一の目的は、ガス輸送やイオン輸送に適するナノチャンネル構造を有する多孔性金属錯体を用いて、水素機能に基盤を置く次世代型科学技術「プロトニクス」の確立を目指すことである。具体的には、有機-無機ハイブリッド系である多孔性配位高分子において、水素ガス輸送機能、電子・プロトン混合伝導性、水素分子活性触媒機能を中心として、水素の果たす素機能・物性の創成を行い、その指導原理・機構を解明すると共に、各機能・物性の向上を目指す。そのために、各素機能を発現する多種多様な金属錯体の物質開発を行う。各バルク物質のプロトンの輸送特性に関しては、交流インピーダンス測定を初めとして、固体 NMR 実験、中性子準弾性散乱実験などから、プロトンダイナミクスの解明を徹底的に行うことである。

第二の目的は、水素に関わるエネルギー操作の最適なプラットフォームとなる、表面集積ナノ細孔金属錯体を開発することである。そのために、まず、ナノチャンネルを有する金属錯体を用いて、結晶性多孔性表面の構築を行う。配位結合を用いることによって、結晶性ナノ細孔表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）が可能である。そして、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表面錯体の成長を行わせ、異種機能チャンネルのナノ接合を行う。ナノ細孔表面構造の解析は、高輝度放射光を用いて、X線エネルギー選択性回折・散乱実験により、詳細に行う (SPring-8)。

この高機能表面集積錯体システムは、近未来技術として想定されている、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考えられる。電極、電極界面および固体電解質として、気体分子輸送を担う多孔性空間、エネルギー物質変換を担う錯体触媒場、電子移動を担う導電性高分子、高速イオン輸送を担うイオン交換高分子など、最適な舞台（異種ナノチャンネル界面接合）と役者（エネルギー分子、電子、イオン）を多孔性配位化合物で揃え強力に本研究を推進することを目的とした。

3. 研究の方法

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基礎から応用まで総合的に理解する共に、その特性を飛躍的に向上させることである。本研究では、以下の三つの達成目標を掲げた。

1. ナノチャンネル構造を有する多彩な配位高分子群の設計・構築
2. 表面錯体プロトニクスの創成と水素プロセス機能の原理・機構の解明
3. 表面集積ナノ細孔錯体システムの開発

本研究では、研究対象の配位高分子としてジチオオキサミド錯体、及びその誘導体を中心に据える。ルベアン酸銅は、二次元の多孔性配位高分子である。金属ダイマー骨格をルベアン酸やその誘導体配位子で架橋された構造を有する。ルベアン酸配位子 (R_2dtoa) の窒素部位の水素に様々な置換基 ($R = H, C_2H_5OH, C_6H_5, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_3H_5OH$ 等) を導入する。炭素鎖長により、二次元配位高分子の面間距離を制御できるだけでなく、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る。またルベアン酸誘導体配位子用いて、3d 遷移金属イオン (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) や 4d、5d 遷移金属イオン (特に Pd, Pt, Au などの二価イオン) と反応させて、配位高分子を各種合成する。得られた錯体のキャラクタリゼーションは、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、総合的に行う。

アミノ基を有するルベアン酸配位子は、二塩基酸性を示す。ルベアン酸配位子は、外的要因で容易に双方向の反応（プロトンの脱離・付加）が起こるという「双安定性」を有する。生体系で重要な役割を果たしている「プロトン共役レドックス性」を水素吸着/乖離を制御するための内部仕掛けとして用いることを検討する。プロトン共役酸化還元系では、中心金属が酸化されると酸解離定数は小さくなり（プロトンが脱離する）、逆に還元側では酸解離定数が大きくなる（プロトン

が付加する)。したがって、プロトン共役レドックス性によって、水素吸着/乖離することが期待される。配位高分子中に侵入した水素は、電子を Cu^{2+} に与えて Cu^+ へ還元し、プロトンは窒素位のローンペアに対して弱く水素結合することが期待される。

さらに、エネルギー操作の効率を最適化し表面集積ナノ細孔金属錯体システムを開発する。そのために、まず、ナノチャンネルを有する金属錯体を用いて、結晶性の薄層表面の構築を行う。配位結合と自己組織化法を用いることによって、表面集積ナノ細孔金属錯体のボトムアップ合成を行う。そして、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の成長を行わせ、異種機能チャンネルの界面接合を行う。

ナノ表面構造の解析は、高輝度放射光を用いて、X線エネルギー選択性回折・散乱実験により、詳細に行う (Spring-8)。具体的には、大型・高精度6軸回折計を用いて、薄膜回折法から、超格子の面内、深さ方向の格子定数を決定する。多層構造の試料については、金属元素の吸収端と一致する入射 X 線波長と別の波長を用いて、X線反射率曲線を測定し、超格子の多層構造を決定する。

また、中性子散乱法は水素原子が他の原子と比べて圧倒的に大きな散乱断面積を持つため、水素原子の運動を調べる最適の方法である。この性質を活かして、結晶性ナノ薄層集積機能界面の水素原子の拡散運動を準弾性散乱実験より明らかにする。室温程度のエネルギーをもつ中性子が 1\AA 程度のド・ブローイ波長をもつという特長から、中性子散乱からは単なる巨視的な拡散係数ではなくジャンプ運動距離などの詳細な解析 (分解能 0.1\AA 程度) が可能である。時間スケールに関しては、チョッパー型分光器とスピネコー分光器を併用することにより、 0.1ps から 100ns にわたる 6 桁の領域がカバーできる。準弾性散乱以外に、非弾性散乱実験からは水素原子の振動状態密度を決定することができる。これにより水素原子がどのようなポテンシャル (非調和項も含めて) にトラップされているかが明らかになる。さらに、水素原子を干渉性散乱断面積が大きい重水素原子に置換することにより、中性子回折から静的な結晶構造決定することや、干渉性非弾性散乱から重水素原子が周り原子と相関をもって動く運動を解析することも可能である。実際の実験には、日本原子力研究開発機構改造 3 号炉 (JRR-3) に設置された東大物性研の数台中性子散乱分光器を用いる。

高機能表面集積ナノ細孔金属錯体システムは、燃料ガスを透過させ、電子・プロトンを高速に移動させ、錯体ならではの触媒活性により物質を変換させることが出来る最適

の材料である。電極、電極界面および固体電解質として、気体分子輸送を担う多孔性空間、エネルギー物質変換を担う錯体触媒場、電子移動を担う電導性配位高分子、高速イオン輸送を担うイオン交換配位高分子など、最適な舞台 (配位空間) と役者 (エネルギー分子、電子、イオン) を揃え、本研究テーマの総力戦として位置づける。

4. 研究成果

(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現が期待できる。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メトリーを行うと、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。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。

(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現：MIL-53 型配位高分子がアンモニアを可逆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。In-situ で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った。これは、内部に取り込まれたアンモニア分子の水素結合による伝導パスが形成されたことで伝導性が出たことを示していると考えられ、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。

(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：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わかった。構造解析から、取り込まれた分子は、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いた。よって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。

(4) LB-LbL 法を用いた界面システムの構築：世界で初めて得られた結晶性 MOF ナノ薄膜 (NAFS-1) の作製手法 (Langmuir-Blodgett 法 & Layer-by-Layer 成長法の巧みな組み合わせ) をさらに発展させるため、構成要素 (molecular building unit) を変化させ薄膜の逐次成長を行った。NAFS-1 においては、CoTCPP + ピリジン + CuCl₂ の組み合わせであったが、PdTCPP + CuCl₂ の組み合わせを用いた。20 層積層させた薄膜の試料に関して、SPRING-8 で X 線回折測定を行った結果、面内配置 (in-plane) において結晶性に由来する明確なピークが得られた。このことより、構成要素を変化させた場合でも、結晶性の薄膜が得られることが明らかとなり、これは LB-LbL 法の広い適用性を示す結果といえる。また、NAFS-1 においては、層内における金属イオンの配列は -Co-Cu-Co-Cu- であるが、今回作製した薄膜では、-Pd-Cu-Pd-Cu- である。このように、LB 法を用いポルフィリン分子の中心金属イオン (M1) 及び分子間をつなぐリンカー金属イオン (M2) を変化させることで、-M1-M2-M1-M2- のようにシート内の金属の配列を制御することが可能であることを見出した。

(5) ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物の相転移とダイナミクス：ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物 ((C₂H₄OH)₂ dtoaCu·1.7 H₂O) について断熱型熱量計による精密熱容量測定と NIST (米) の中性子スピンエコー分光器 (NSE) による中性子散乱実験を行った。熱容量測定から、160 と 240 K 付近にそれぞれガラス転移と相転移を観測した。乾燥試料では熱異常が観察されなかったことから、これらの転移は吸着した水に由来するものである。NSE の結果より相転移温度以上では 2 種類の緩和成分が観察され、転移温度以下では緩和成分が 1 種類となったことから、(C₂H₄OH)₂ dtoaCu·1.7H₂O においても、ルベアン酸銅水和物と同様に細孔中の水が自由水から束縛水への凝縮が 240 K の相転移で起こっていることが明らかになった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕 (計 10 件)

- ① 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).
- ② Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers,

A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa,

J. Am. Chem. Soc., 133, 2034-2036 (2011).

- ③ Highly-Crystalline Nanofilm by Layering Porphyrin MOF Sheets, S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa, **J. Am. Chem. Soc.**, 133, 5640-5643 (2011).
- ④ 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 (2010).
- ⑤ 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).
- ⑥ A Metal-Organic Framework as An Electrocatalyst for Ethanol Oxidation, L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, A. Miyamoto, M. Koyama, **Angew. Chem. Int. Ed.**, 49, 5348 (2010).
- ⑦ 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, H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata **J. Am. Chem. Soc.**, 132, 5576-5577 (2010).
- ⑧ H. Kitagawa, Transported into Fuel Cells, **Nature Chemistry**, 1, 689 (2009).
- ⑨ 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**, 8, 476-480 (2009).
- ⑩ Y. Morita, S. Suzuki, K. Fukui, S. Nakazawa, H. Kitagawa, et al., Thermo-chromism in an Organic Crystal Based on the Co-Existence of σ - and π -Dimers, **Nature Materials**, 7, 41-51 (2008).

〔学会発表〕 (計 1 件)

- ① 北川 宏、多彩な電子・水素相の創出と固体プロトニクス材料への展開、日本化学会 第 90 春季年会 学術賞受賞講演、2010 年 3 月 27 日

〔その他〕

ホームページ等：

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

北川 宏 (KITAGAWA HIROSHI)
京都大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：90234244

(2) 研究分担者

山田 鉄兵 (YAMADA TEPPEI)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：10404071