

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 10 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26248019

研究課題名(和文) 一方向プロトン輸送ナノ薄膜の創製

研究課題名(英文) Creation of one-direction proton-transport surface MOFs

研究代表者

北川 宏 (Kitagawa, Hiroshi)

京都大学・理学研究科・教授

研究者番号：90234244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 32,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究における様々な構造を有するMOFに対して液相中の逐次構築法(LbL)を適用することで、成長方向が制御された結晶配向性ナノ膜の構築が可能であることを実証し、表面および界面の効果に起因する新規な現象と物性の発現を見出すことに成功した。これらの知見や技術を用いて、一方向プロトン輸送を可能とするMOF薄膜の作製とインピーダンス測定が継続して進行中である。

研究成果の概要(英文)：We prepared a nanometer-sized two-dimensional layered-type MOF thin film using a step-by-step approach. Although as-synthesized film possessed poor crystallinity and determination of the structure was unsuccessful, the dehydrated form of the film showed highly oriented crystalline nature as confirmed by synchrotron X-ray diffraction.

研究分野：化学

キーワード：無機化学 金属錯体化学 無機固体化学 ナノ化学

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、高効率で指向性を有する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や革新的触媒や色素増感太陽電池の開発は焦眉の課題である。しかしながらエネルギー変換や物質変換に関わる材料の開発の現状では、炭素材料と白金、金属酸化物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少ない。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、指向性を有するプロトン伝導やイオン伝導が発現する「一方向プロトン輸送ナノ薄膜」の創製を目指した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、イオン輸送や物質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、指向性を有するイオン・物質輸送場の構築を目指すことであった。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、1)入出力過程(水素分子活性触媒機能、物質変換、分離機能)、2)一方向移動過程(水素ガス輸送機能、電子・プロトン混合伝導性)、3)滞留過程(水素貯蔵)を素過程として、水素の果たす素機能・物性の創成を行い、その指導原理・機構を徹底的に解明すると共に、一方向輸送の機能構築を目指した。

そのために、方向性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、磁場勾配法 NMR 実験、中性子準弾性散乱実験などから、プロトン・イオンダイナミクスを徹底的に行う事にした。

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金属錯体システムを開発することであった。その為に、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、傾斜機能チャンネルのナノ接合を行った。

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、詳細に行った。(SPring-8)。

この指向性を有する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。プロトンポンプを始めとして、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していった。

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とともに、その特性を飛躍的に向上させることである。本研究計画では、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) 一方向プロトン輸送を可能とするナノ薄膜の合理的な構築法の開発

(3) 指向性ポテンシャル場を利用した機能デバイスの構築

4. 研究成果

初年度は、細孔空間の制御を目的としてピラ-配位子をピラジンから 4,4'-ビピリジンに置換した系について結晶配向性ナノ薄膜を構築し構造について検討した。まず、金基板上に 4-メルカプトピリジンを用いた自己組織化単分子膜を形成させた。次に、 -60°C の条件下で layer-by-layer 法を用いて $\text{Fe}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $(\text{TBA})_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{TBA} = \text{tetra-n-butylammonium}$)、4,4'-ビピリジンのエタノール溶液に基板を順に浸漬する操作を繰り返すことにより、目的の $\text{Fe}(\text{bpy})[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ ($\text{bpy} = 4,4' - \text{bipyridine}$)

ナノ薄膜を作製した。ラマン分光測定から、pyridine 環由来、及び CN の伸縮振動に帰属されるモードがバルクと同様に観測され、目的の Fe(bpy)[Pt(CN)₄] ナノ薄膜が形成されていることが明らかとなった。さらに、放射光を用いて基板に垂直(面外)、平行(面内)方向の X 線回折測定を行ったところ、面外、面内方向でそれぞれ独立な回折パターンが観測されたことから、得られたナノ薄膜が結晶配向性を有していることがわかった。ゲスト分子の導入に伴ってナノ薄膜が示す構造変化について、X 線回折法によるその場観察を行い、その挙動を明らかにした。

翌年度は、主に Layer-by-Layer 法を用いることに重点をおき、配向成長したナノメートルサイズの MOF 薄膜を合成した。まず、4-メルカプトピリジンのエタノール溶液に金基板を浸すことで、アンカーとなる自己組織化単分子膜を作製した。その後、この基板を MOF の構成要素であるピリジンを含んだ鉄イオン、テトラシアノ白金錯体の二種類のエタノール溶液に順次浸し、この手順を 30 サイクル繰り返すことにより、目的の MOF の薄膜を基板上に組み上げた。Spring-8 BL13XU ビームラインの放射光を用いた精密な X 線回折実験から基板面に平行方向の情報を含む面内配置、基板面に垂直方向の情報を含む面外配置共に明瞭なピークが観測され、得られた MOF 薄膜が面内方向、面外方向共に結晶性であることが実証できた。次に、エタノール分子の蒸気にこの薄膜を晒して放射光 X 線回折実験を行ったところ、驚くべきことにエタノールの蒸気圧が上がるとあたかもゲートが開くように MOF の層間距離が広がることでエタノール分子を取り込み、蒸気圧が下がると取り込んだエタノール分子を放出しながらゲートを閉じるように層間距離が縮むことが明らかになった。さらに、薄膜作製時の Layer-by-Layer 法のサイクル数を増やし、厚みを人工的に増やした薄膜では、エタノールの蒸気に晒しても層間距離は変化せず、分子が取り込まれないことが分かった。この結果は MOF の持つ隠れた分子吸着機能が、ナノメートルスケールで薄膜の厚みをコントロールすることで初めて機能することを実験的に実証できたと言える。

最終年度には、本研究における様々な構造を有する MOF に対して液相中の逐次構築法 (LbL) を適用することで、成長方向が制御された結晶配向性ナノ膜の構築が可能であることを実証し、表面および界面の効果に起因する新規な現象と物性の発現を見出すことに成功した。

MOF の薄膜化による応用の際に、MOF の持つ素機能の集積という観点から、ヘテロ接合型の薄膜作製は重要な技術となるが、本研究では、三次元 Hofmann 型 MOF、Nipz、Ptpz を用いて Nipz 層を 5 層積層し、その上部に Ptpz

層を 30 層積層したヘテロ接合膜 (Nipz5L-Ptpz30L) の構築に成功した。放射光 X 線回折測定からは、下部に存在する格子定数の小さい Nipz の存在による歪みの導入により、上部の Ptpz 層が収縮していることが明らかとなり、Fe²⁺ 周りの配位子場の変化が示唆された。そこで、温度可変 X 線回折・ラマン分光測定を行い、スピン状態の温度依存性について検討したところ、Fe²⁺ イオンの高スピン/低スピン状態間のスピン転移温度がバルクや通常の Ptpz 薄膜と比較して 80 K 程度も高温側にシフトしていることが明らかとなった。これは、従来の構成要素の置換や外場の利用などとは全く異なる新規な物性制御の手法である。これらの知見や技術を用いて、一方向プロトン輸送を可能とする MOF 薄膜の作製とインピーダンス測定が継続して進行中である。

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)

- S.Sakaida, K.Otsubo, O.Sakata, C.Song, A.Fujiwara, M.Takata, H.Kitagawa
Crystalline coordination framework endowed with dynamic gate-opening behavior by being downsized to a thin film, *Nature Chemistry*, 査読有、8 巻、2016、377-383、DOI:10.1038/nchem2469
- T.Haraguchi, K.Otsubo, O.Sakata, A.Fujiwara, H.Kitagawa
Guest-Induced Two-Way Structural Transformation in a Layered Metal-Organic Framework Thin Film *J.Am.Chem.Soc.*, 査読有、138 巻、2016、16787-16793、DOI:10.1021/jacs.6b10913
- K.Otake, K.Otsubo, K.Sugimoto, A.Fujiwara, H.Kitagawa
Ultrafine Metal-Organic Right Square Prism-Shaped Nanowires *Angew.Chem.Int.Ed.*, 査読有、55 巻、2016、6448-6451、DOI:10.1002/ange.201601678
- M.Hayashi, K.Otsubo, M.Maesato, T.Komatsu, K.Sugimoto, A.Fujiwara, H.Kitagawa
An Electrically Conductive Single-Component Donor-Acceptor-Donor Aggregate with Hydrogen-Bonding Lattice *Inorganic Chemistry*, 査読有、55 巻、2016、13027-13034、DOI:10.1021/acs.inorgchem.6b02301
- K.Fujie, R.Ikeda, K.Otsubo, H.Kitagawa
Lithium Ion Diffusion in a Metal-Organic Framework Mediated by an Ionic Liquid

Chem.Mater., 査読有、27 巻、2015、
7355-7361、
DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02986
H.Okawa, M.Sadakiyo, K.Otsubo,
K.Yoneda, T.Yamada, M.Ohba, H.Kitagawa
Proton Conduction Study on Water
Confined in Channel or Layer Networks
of LaIIIMIII(ox)₃·
10H₂O(M=Cr,Co,Ru,La)
Inorganic Chemistry、査読有、54 巻、
2015、8529-8535、
DOI:10.1021/acs.inorgchem.5b01176
X.Liu, S.Bao, J.Huang, K.Otsubo,
J.Feng, M.Ren, F.Hu, Z.Sun, L.Zheng,
S.Wei, H.Kitagawa
Homochiral Metal Phosphonate Nanotubes
Chem.Commun., 査読有、51 巻、2015、
15141-15144、DOI:10.1039/C5CC05647K
Song-Song Bao, K.Otsubo, J.M.Taylor,
Z.Jiang, Li-Min, Zhang, H.Kitagawa
Enhancing Proton Conduction in 2D Co-La
Coordination Frameworks by Solid State
Phase Transition
J.Am.Chem.Soc., 査読有、136 巻、2014、
9292-9295、DOI:10.1021/ja505916c
K.Otsubo, H.Kitagawa
Structural Design and Electronic
Properties of Halogen-Bridged
Mixed-Valence Ladder Systems with Even
Numbers of Legs
CrystEngComm., 査読有、16 巻、2014、
6277-6286、DOI:10.1039/C4CE00634H
G.Li, H.Kobayashi, J.M.Taylor, R.Ikeda,
Y.Kubota, K.Kato, M.Takata, T.Yamamoto,
S.Toh, S.Matsumura, H.Kitagawa
Hydrogen storage in Pd nanocrystals
covered with a metal-organic framework
Nature Materials、査読有、13 巻、2014、
802-806、DOI:10.1038/nmat4030

[学会発表](計 9 件)

Hiroshi Kitagawa, Electrical
Conductive MOFs, 5th International
conference on Metal-Organic Frameworks
& Frameworks Compounds 2016, 2016 年 9
月 12 日, Long Beach (USA)
Hiroshi Kitagawa, Hydrogen Storage in
Nano-materials, 15th International
Symposium on Metal-Hydrogen Systems,
2016 年 8 月 9 日, Interlaken
(Switzerland)
Hiroshi Kitagawa, Solid-state
Protonics in Coordination Polymers,
42th International Conference on
Coordination Chemistry(ICCC)2016, 2016
年 7 月 8 日, Brest (France)
Hiroshi Kitagawa, Dimensional
crossover in coordination frameworks,
The International Chemical Congress Of
Pacific Basin Societies 2015, 2015 年

12 月 15 日, Hawaii(USA)
Hiroshi Kitagawa, Elements strategy
for new Nano-materials, Japan-Spain
Joint Symposium, 2015 年 6 月 22 日,
Tarragona (Spain)
Hiroshi Kitagawa, Hydrogen Storage in
Nano-materials, EMN meeting on
Droplets,
2015 年 5 月 8 日, Phuket(Thailand)
Hiroshi Kitagawa, Elements Strategy
for New Nano-Materials, EMN Fall
Meeting, 2014 年 11 月 22 日, Orland, (USA)
Hiroshi Kitagawa, Functional Materials
on the Basis of Elemental Strategy, 97th
Canadian Chemistry Conference &
Exhibition, 2014 年 6 月 5 日, Vancouver
(Canada)
Hiroshi Kitagawa, Creation of the
Functional Materials on the Basis of
the Inter-Element-Fusion Strategy, The
1st Japan-Italy joint Symposium on
Materials for Efficient Utilization of
Elements, Venice (Italy)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

[その他]
ホームページ等
http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/j_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: 9023244

(2)研究分担者

前里 光彦 (MAESATO, Mitsuhiro)
京都大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：60324604

(3)研究分担者

大坪 主弥 (Otsubo, Kazuya)
京都大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90601005