

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2013

課題番号：23245012

研究課題名(和文) 固体プロトニクスに基づく新しい物性化学の展開

研究課題名(英文) Novel Physical Properties based on Solid-state Protonics

研究代表者

北川 宏 (Kitagawa, Hiroshi)

京都大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：90234244

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,300,000円、(間接経費) 11,490,000円

研究成果の概要(和文)：多彩な酸塩基性配位高分子群の設計・構築を行い、そのプロトン伝導メカニズムの詳細を明らかにした。配位水が固体中で1次元に連なった配位高分子 $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が超プロトン伝導性を示すことを見出した。また、シュウ酸架橋二次元配位高分子を用いて、酸性基および水分子が層間部分に集積された新規配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成に成功し、約 10^{-2} Scm^{-1} という金属錯体中で最高値のプロトン伝導体の開発に成功した。また、選択的なガス吸着能を示す金属錯体ナノチューブの合成に成功し、その構造と電子状態を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this work, we have successfully achieved a bottom-up fabrication of well-defined dimensional-crossover nano-architectures with high tunability using metal ions and organic molecules as building blocks. We succeeded in rationally constructing an assembly of square prism-shaped metal-organic nanotubes with a side of 2 nm. A uniform 1D channel is fabricated inside the tube, and H_2O and alcohol can be selectively adsorbed. Its optical gap is about 0.76 eV of semiconductive region, and X-ray and theoretical studies revealed its unique electronic structure of CDW quartets. In addition, its electronic states can be successively controlled by exchanges of structural components and guest molecules. The results presented here demonstrate a rational route to the creation of nanotubes with high tunabilities of structures and electronic states, and might also offer valuable insights into multifunctional nanomaterials.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学・無機化学

キーワード：プロトニクス プロトン伝導 多項性金属錯体 電極触媒

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、室温下で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。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「錯体プロトニクス」の創成を目指す。

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、電子と水素の融合科学「固体プロトニクス」の創成を目指す。「固体プロトニクス」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システムの開発を行う。

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、電子と水素による新しい融合科学「固体プロトニクス」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、

- 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) 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、各素過程の機能向上を目指す。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。

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、積層細工的な合成、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。

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る。

- 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) 固体プロトニクスの学理構築と水素プロセス機能の原理・機構の解明
- 3) 集積ナノ細孔錯体システムの開発

4. 研究成果

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

「プロトニクス」の創成を目指すものである。「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した。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(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)を行った。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とを目指した。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。その結果、次のような成果が得られた。

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

多彩な酸塩基性配位高分子群の設計・構築を行い、そのプロトン伝導メカニズムの詳細を明らかにした。配位水が固体中で1次元に連なった配位高分子 $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が超プロトン伝導性を示すことを見出した。また、シュウ酸架橋二次元配位高分子を用いて、酸性基および水分子が層間部分に集積された新規配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の合成に成功し、約 10^{-2} Scm^{-1} という金属錯体中で最高値のプロトン伝導体の開発に成功した。また、選択的なガス吸着能を示す金属錯体ナノチューブの合成に成功し、その構造と電子状態を明らかにした。また、世界で初めて面外・面内共に結晶性の配位高分子膜の作製に成功するとともに、LB 法と layer-by-layer 法を組み合わせた新規薄膜作製手法を開発し、成長方向および構造が完全に制御された結晶性ナノ薄層結晶に作製に成功しその構造の詳細を解明した。また、ヨウ化銀ナノ粒子の界面制御により、室温付近まで超イオン伝導相を安定化させ、2成分系化合物では世界最高値のイオン伝導度を達成した。

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

骨格内にスピンドルオーバー部位を導入した多孔性金属錯体において、様々なゲスト分子を用いて、室温で可逆的な磁性の化学的変換に成功し、ゲストと骨格の相互作用を基にその機構を検討した。また、ナフタレンジカルボン酸とトリエチレンジアミンを用いた多孔性配位高分子の結晶を用いて、回転エピタキシャル成長による異なる二種類の多孔性配位高分子結晶が複合化した複合薄層結晶の作成に成功し、その接合構造を明らかにした。この接合手法は、上記の研究の基盤技術となる成果である。

表面改質構造と多重薄層界面構造の解析

SPring-8 の高輝度な放射光 X 線回折法を用いることで、シュウ酸鉄配位高分子、ルベ

アン酸銅ポリマー、ホフマン型クラスレート化合物、ポルフィリン分子膜などの金属有機錯体のナノ薄膜の基板表面方向(面内)、深さ方向(面外)の原子配列を調べた。ルベアン酸銅ポリマー、ホフマン型クラスレート薄膜に関しては、面内面外ともに結晶性の構造ができていることを確認し、ポルフィリン金属錯体を用いた配位高分子薄膜に関しては、結晶性であることを確認したことに加え、その構造の詳細を X 線回折法とシミュレーションにより世界で初めて明らかにした。

中性子散乱法によるプロトンの動的構造の解析

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、様々な中性子散乱実験を駆使し、新しく開発した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した。相補的な実験手段として、エントロピーなどの熱力学量が得られる断熱法による熱測定を行った。その結果ルベアン酸銅水和物およびその誘導体における細孔中の水分子の凍結によるガラス転移や水分子の秩序化による相転移、水分子の拡散運動について明らかにした。また、シュウ酸架橋二次元配位高分子について、プロトン伝導層におけるアンモニウムイオンの運動が高いプロトン伝導性に寄与していることを明らかにした。

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 9 件)

G.Xu, K.Otsubo, T.Yamada, S.Sakaida, H.kitagawa " Superprotonic Conductivity in a Highly Oriented Crystalline Metal-organic Framework Nanofilm " J. Am. Chem. Soc. 査読有 135 巻 2013 年 7438-7441 10.1021/ja402727d

K. Kusada, H. Kobayashi, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, Y. Kubota, H.Kitagawa " Discovery of Face-centered Cubic Ruthenium Nanoparticles: Facile Size-controlled Synthesis using the Chemical Reduction Method " J. Am. Chem. Soc. 査読有 135 巻 2013 年 5493-5496 10.1021/ja311261s

H. Okawa, M. Sadakiyo, T. Yamada, M. Maesato, M.Ohba, H.Kitagawa " Proton-ConductiveMagneticMetal-OrganicFrameworks, {NR₃(CH₂COOH)}[M₁IM₂III(ox)₃]:Effect of Carboxyl Residue upon Proton Conduction " J. Am. Chem. Soc. 査読有 135 巻 2013 年 2256-2262 10.1021/ja309968u

M. Karim, K. Hatakeyama, T. Matsui, H. Takehira, T. Taniguchi, M. Koinuma, Y. Matsumoto, T. Akutagawa, T. Nakamura, S. Noro, T. Yamada, H. Kitagawa, S. Hayami " Graphene Oxide Nanosheet with High

Proton Conductivity” J. Am. Chem. Soc. 査読有 135 巻 2013 年 8097-8100 10.1021/ja401060q

M. Sadakiyo, H. Okawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa “ The Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal-Organic Frameworks ” J. Am. Chem. Soc. 査読有 134 巻 2012 年 5472-5475 10.1021/ja300122r

H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa “ Finding Hydrogen-Storage Capability in Iridium Induced by the Nanosize Effect ” J. Am. Chem. Soc. 査読有 134 巻 2012 年 6893-6895 10.1021/ja302021d

H. Kobayashi, H. Morita, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata “ Nanosize-Induced Hydrogen Storage and Capacity Control in a Non-Hydride Forming Element: Rhodium ” J. Am. Chem. Soc. 査読有 139 巻 2011 年 11050-11053 10.1021/ja203291n

M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa “ Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites Embedded in a Layered Metal-Organic Framework ” 査読有 133 巻 2011 年 11050-11053 10.1021/ja203291n

M. Sadakiyo, H. Okawa, A. Shigematsu, M. Ohba, T. Yamada, H. Kitagawa “ The Promotion of Low-Humidity Proton Conduction by Controlling Hydrophilicity in Layered Metal-Organic Frameworks ” J. Am. Chem. Soc. 査読有 134 巻 2012 年 5472-5475 10.1021/ja300122r

〔学会発表〕(計 9 件)

北川 宏、creation of Functional Materials on the Basis of Elemental Strategy、錯体化学会第 63 回討論会、琉球大学 千原キャンパス 2011 年 11 月 3 日

北川 宏、Conductive MOF Nanotube、ICSOM2013、Delta centre-ville, Quebec Canada、2013 年 7 月 15 日

北川 宏、Solid-State Protonics in Nano-Materials、ISCOM2013、Conference Center, Jiangsu University China、2013 年 5 月 17 日

北川 宏、次元交差領域における物質探索、日本化学会第 93 春季年会、立命館大学びわこ・くさつキャンパス 2013 年 3 月 25 日

北川 宏、Solid-state protonics for clean energy、錯体化学会 第 62 回討論会、富山大学 五福キャンパス、2012 年 9 月 21 日

北川 宏、Solid-state protonics in MOFs & SurMOFs、MOF2012、John McIntyre Conference Centre, Edinburgh, Scotland, UK、2012 年 9 月 18 日

北川 宏、テトラチアフルバレンを包接した MX-tube 錯体の電子物性、日本化学会第 92

春季年会、慶応義塾大学 日吉キャンパス 矢上キャンパス、2012 年 3 月 27 日

北川 宏、電子ドナー分子を取り込んだ MX-tube 型白金錯体の構造と物性、第 5 回分子科学討論会 2011、札幌コンベンションセンター、2011 年 9 月 21 日

北川 宏、電子ドナー性分子を取り込んだ MX-tube 型金属錯体の電子物性、第 61 回錯体化学討論会、岡山理科大学、2011 年 9 月 19 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://kuchem.kyoto-u.ac.jp/osscc/r.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

魚谷 信夫 (UOTANI, Nobuo)
京都大学・物質 細胞統合システム拠点
特任教授
研究者番号：90602417

山田 鉄兵 (YAMADA, Teppei)
九州大学・大学院工学研究院・准教授
研究者番号：10404071

