

## 6-4 物質分子科学研究領域

### 電子構造研究部門

西 信 之 (教授) (1998年4月1日着任)

A-1) 専門領域：クラスター化学，電子構造論，物理化学

A-2) 研究課題：

- a) 金属と炭素によるナノ構造体の創成とその機能発現 (金属アセチリド化合物を用いた機能性物質の創成)
- b) 炭素 - 金属結合を持つ有機エチニル金属クラスター巨大分子の結晶ナノワイヤー・ナノリボン・金属ドット列
- c) アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発
- d) 分子クラスターイオンにおける分子間相互作用と電荷移動・エネルギー移動

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 金属アセチリドを用いて，芳香族2次元縮合シートであるグラフェンで出来たナノセル積層体を1段階の反応で合成する事は，基礎科学的にも応用の面に於いても極めて重要な課題であった。電池の負極などに用いられる炭素電極は，電気的には連続的でない炭素粒子の圧着体として制作されるために大きな抵抗が問題となっていた。ところが，銀アセチリドはこの問題に革新的な解決法をもたらした。即ち，銀アセチリドを超音波を用いた合成法によって，サブミリの大きさのナノ樹状結晶として析出させ，急激な加熱刺激によってこの樹状形状を保ったまま内部の銀を突沸噴出させ，銀蒸気にふれた炭素は膨れ広がって化学的に安定な最薄のグラフェン壁となり，メソ多孔性炭素ナノ樹状体 (MCND) を生成させることに成功した。これは，BET 表面積が 1600 ~ 1760 m<sup>2</sup>/g，窒素ガスの分圧が 0.95 に於ける吸着量は 2,000 mL/g と極めて大きな値を示した。ラマンスペクトルはナノサイズの単層グラフェンと一致した。最も重要なことは，これが数百マイクロンの範囲で1体であり電導性が高く，大電流を流しても発熱が少なく電気容量が極めて少ないことである。これは，これまで例がなかった革新的新物質であり，無数のグラフェン壁を持った空孔中に様々な金属や合金のナノ結晶を成長させると大表面の金属反応サイトが反応や電子移動の場として出現する。スーパーキャパシタとしての性能は，これまでのものより各段に優れた性能を発揮している。現在，様々な機能を発現する金属内包 MCND の開発とその物性研究を展開している。一方，炭素被覆銅ナノケーブルから合成されるアモルファス炭素 / 銅ハイブリッドナノ構造体は，数重量%の水素吸蔵能力がある事が判って来た。現在，水素吸蔵機構の解明によって更にこの性能を向上させる研究が進行している。
- b) 銀 - フェニルエチニル超長クラスター分子のワイヤー結晶のサイズを，溶媒分子のサイズを変えることによって制御し，このワイヤーに光を照射すると銀原子が粒子状に析出して疑似1次元銀ドット列を簡便に作成することが出来るが，ラマン分光によって銀ナノ粒子の表面が電気二重層構造になっている事，マトリックスの脱水素化が進行し炭素物質に変化し，一層電気伝導度が高くなっている事が明らかになった。
- c) [Mn<sub>2</sub>(Saloph)<sub>2</sub>(<math>\langle m \rangle\text{-OH}</math>)] [Ni(bdt)<sub>2</sub>](CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub> という新規強磁性体を合成し，[Ni(bdt)<sub>2</sub>]- アニオン間の強磁性相互作用が平面上垂直的配置に起因していることを明らかにした。

- d) 金属陽イオンの水和錯体は生体内でも重要な機能を発現するが、その水和構造は中心となる金属イオンの電子構造によって大きな違いを見せる。Ag<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3–8) の分子線赤外光励起光解離スペクトルをクラスターサイズを選別して測定したところ、銀イオンは4個のアンモニア分子を第1配位圏に等価に配置した四面体構造を取り、これがより多くのアンモニア分子を第2配位圏以降に付加する骨格錯体として共通の構造となる事が明らかになった。a) の課題において銀アセチリドをアンモニア水溶液中の銀イオンから合成するが、この中に於いても銀イオンは同様の骨格錯体構造をとって安定となるが、アセチレン分子が陰イオ的な状態となってアセチリドが生成すると結論される。

#### B-1) 学術論文

**K. JUDAI, S. NUMAO, A. FURUYA, J. NISHIJO and N. NISHI**, “Increased Electric Conductance through Physisorbed Oxygen on Copper Nanocables Sheathed in Carbon,” *J. Am. Chem. Soc. (Communication)* **130**, 1142–1143 (2008).

**B. -H. BOO, S. -J. KIM, M. -H. LEE and N. NISHI**, “Molecular Structures and Energies of Low-Lying Li<sub>x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 1–4) Clusters: Comparison with Li<sub>x</sub>C<sub>x</sub> (x = 1, 2, 4) Clusters,” *Chem. Phys. Lett.* **453**, 150–154 (2008).

**K. YAMAMOTO, S. IWAI, S. BOYKO, A. KASHIWAZAKI, F. HIRAMATSU, C. OKABE, N. NISHI and K. YAKUSHI**, “Strong Optical Nonlinearity and its Ultrafast Response Associated with Electron Ferroelectricity in an Organic Conductor,” *J. Phys. Soc. Jpn.* **77**, 074709 (6 pages) (2008).

**K. HINO, R. SHINGAI, T. MORITA, K. TOKU, T. KITANO, H. YOSHIKAWA, H. NAKANO and N. NISHI**, “Size Distribution of Gold Nanoparticles Covered with Thiol-Terminated Cyanobiphenyltype Liquid Crystal Molecules Studied with Small-Angle X-Ray Scattering and TEM,” *Chem. Phys. Lett.* **460**, 173–177 (2008).

**K. INOUE, K. OHASHI, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA**, “Coordination Structures of the Silver Ion: Infrared Photodissociation Spectroscopy of Ag<sup>+</sup>(NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (n = 3–8),” *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 3052–3062 (2008).

#### B-4) 招待講演

西 信之, “Structure and Functions of Nanomaterials produced from Metal Acetylides: NanoCrystals, NanoWires, NanoSheets, NanoSponge, and Carbon NanoDendrites,” The 9th RIES-Hokudai International Symposium, Sapporo, 2008年1月.

西 信之, 「水溶液系に於ける会合性分子のマイクロな相分離について：混合と分離の原則」サントリー水科学研究所, 2008年2月.

西 信之, 「金属アセチリドを用いた機能性ナノ構造体の創成」新日鉄化学総合研究所, 2008年7月.

#### B-5) 特許出願

特願 2008-120233, 「炭素ナノ構造体を用いたキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 水内和彦, 2008年.

特願 2008-281741, 「水素吸蔵ナノワイヤ, 及び水素吸蔵ナノワイヤの製造方法」西 信之, 十代 健, 水内和彦, 2008年.

特願 PCT/JP2008/072330, 「金属内包樹状炭素ナノ構造物, 炭素ナノ構造体, 金属内包樹状炭素ナノ構造物の作製方法, 炭素ナノ構造体の作製方法, 及びキャパシタ」西 信之, 沼尾茂悟, 十代 健, 西條純一, 水内和彦, 2008年.

#### B-6) 受賞, 表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会学術賞 (1997).  
西條純一, 日本化学会優秀講演賞 (2007).  
十代 健, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).  
沼尾茂悟, ナノ学会第6回大会若手優秀発表賞 (2008).

#### B-7) 学会および社会的活動

文部科学省, 学術振興会, 大学共同利用機関等の委員等

九州大学理学部運営諮問委員 (2007.4–2009.3).

核融合科学研究所連携推進センター評価専門委員.

日本学術振興会特別研究員等審査会委員 (2008–2009).

日本学術振興会グローバルCOE プログラム委員会専門委員.

「元素戦略プロジェクト」における審査検討会委員 (2008–2009).

学会誌編集委員

*Chemical Physics Letters*, member of Advisory Board (2005–2009).

競争的資金等の領域長等

文部科学省 ナノテクノロジー支援プロジェクト「分子・物質総合設計支援・解析支援プロジェクト」総括責任者 (2002–2006).

その他

総合研究大学院大学物理科学研究科研究科長 (2004.4–2005.3).

#### B-10) 競争的資金

日本学術振興会未来開拓学術推進事業, 「光によるスーパークラスターの創成とその光計測: 単分子磁石の実現」西 信之 (1999年–2004年).

基盤研究(B), 「金属アセチリド化合物を用いたナノ複合金属炭素構造体の創成と構造科学」西 信之 (2005年–2007年).

若手研究(B), 「銅アセチリド分子の自己組織化を用いたナノワイヤー合成法の確立と応用展開」十代 健 (2005年–2007年).

基盤研究(B), 「新規な金属原子単層担持グラファイト性多孔質ナノカーボンの創成」西 信之 (2008年–2010年).

若手研究(B), 「アセチリド錯体を用いた分子性磁性体・ナノ磁性体の開発」西條純一 (2008年–2010年).

#### C) 研究活動の課題と展望

金属アセチリドの研究の中から, その大きな発熱性を利用して金属を突沸によって系外に排出し, グラフェン壁で出来た炭素ナノ樹状構造体(MCND)を作るという手法を開発した。これは, ガス吸着体としてばかりでなく, 全体が1体となっており, グラファイト構造に富むために, スーパーキャパシタや各種2次電池, 燃料電池の電極として活用されることが期待される全く新しい炭素構造体である。このグラフェン壁で出来たナノセルの中で, 金属ナノ粒子を小さな入り口からは脱出出来なくなるまで成長させると, 全てのナノ結晶表面を安定に露出させ, 気相ガス分子や溶媒中のイオン種や反応性分子と相互作用出来るようになる。即ち, MCNDの持つ膨大な表面積に近い表面が活性となり, 且つ, 樹状体の持つ気体や液体の高い透過性を最大限に活かした高効率の反応場, 電極電荷移動・蓄積場を構築出来る。これは, 水素や酸素吸蔵体ばかりでなく, イオン2次電池や金属空気電池等の高出力電極としても極めて有用であると期待される。更に, 膨大な表面で発現される金

属素子としての新しい物性機能を開拓して行きたい。

スーパークラスター研究の究極である、金属エチニル超超クラスター分子の研究も、芳香属分子の無限スタック構造が実現しているために様々なモディフィケーションによって電子構造的にも興味深い分子系が構築できそうである。特に、電導性や磁性に焦点を当てて、この分子から生成する金属ナノ粒子配列系の研究を進めて行きたい。