

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，ナノ構造体

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) 銅アセチリド系化合物を前駆体とした金属ナノ触媒の創成
- 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

A-3) 研究活動の概略と主な成果

- a) 高機能の炭素材料は，表面積が大きく，化学的に安定なグラファイト構造に富んだ多孔性のナノ構造体としての性質を有するが，これは高分子の焼結によって作られることが多い。しかしながら，この方法では不安定な結合を多く含み，単体のサイズも小さいことから，化学的に安定で電気伝導性に優れ，さらに究極的な広い表面積を有するメソ多孔体の創成が求められてきた。これは，最近の高性能な2次電池・空気電池・そして燃料電池にとって不可欠の要素であるが，同時に高いコストパフォーマンスも要求される。我々は，平均径 2 nm の細孔を持ち，壁が主としてグラフェン単層で出来ているため BET 比表面積が 2000 m²/g に及ぶ Mesoporous Carbon Nano-Dendrite (MCND) を発表したが，更に大きなメソ細孔を有する炭素の開発を行った。銅アルキルアセチリド分子は $(R-C\equiv C-Cu)_{4n}$ で示されるように，4個の分子がユニットとなってアルキル基を外に向け4個の銅原子が1サイクルらせんとなってクラスターユニットからなるらせんワイヤー超分子を形成する。このワイヤー分子が疎水性相互作用によって束状となりワイヤー結晶を生成する。このワイヤー結晶をランダムに集積させ，200 °C 以上の温度に加熱すると炭素と銅ナノ粒子の混合物への偏析反応が起き，ワイヤー同士が接触していた部位は炭素の化学結合で繋がり，アルキル基はガスとなって飛んで行く。これは空隙を発生するが，さらに，真空加熱によって銅を昇華させると銅部分が空孔となり，銅の逃げ道が外部へ通じる開口部となる。この脱銅反応を 1400 °C 以上の加熱，或いはマイクロ波加熱すると銅との相互作用が手伝って炭素は3層程度のグラフェン壁に変換される。このようにして得られた「多層グラフェン壁を持つ炭素ナノ構造体」の大きさは厚さ数ミクロンで幅がほぼ数百ミクロンの大きさになる。平均細孔径は 6 nm 程度であり，この中にシリコンを担持するが，樹間空間にほぼ 10 nm 厚のシリコンナノテープ，ナノシート，ナノワイヤーも生成する。シリコン中には大量のリチウムを吸蔵させることが可能であり，これがナノシリコンであるため，短時間に大量のイオンを吸収・放出させることが可能である。我々は，このシリコン担持を高密度に行う，ライデンフロスト現象を応用した単純な方法によりシリコンナノ構造体のメソ空孔への担持と薄い銅薄膜表面を持つ様々なシリコンナノ構造体の作成に成功し，大量で極めて安価に大容量リチウムイオン2次電池負極を製造する道を開いた。
- b) 金属ナノ粒子は構成原子のうち表面および表面近傍に占める割合が非常に高いため，高活性な表面触媒になると期待されている。しかしながら 活性な表面は非常に酸化されやすく触媒への応用は金や白金といった安定な金属元素に限られている。本研究では，銅アセチリド系化合物を前駆体とすることで，触媒へと応用可能な銅ナノ粒子を得ることを試みた。アセチリド化合物を真空中で 100~200 °C 程度に加熱を行うと，銅元素と炭素への偏析反応が進行し直径 4~10 nm の銅ナノ粒子を得ることができた。さらに，解離反応で生成した有機分子は銅ナノ粒子表面を覆い，酸化に対する保護膜も同時に作成できる

特徴がある。1～2時間程度の空気への暴露では銅ナノ粒子は金属表面を維持している一方、保護膜は程よく柔軟であり触媒反応における反応分子や生成分子を通過させることもできる。実際に、水素吸蔵反応や水性ガスシフト反応における触媒として利用できることを確認した。銅アセチリド化合物を前駆体として理想的な金属ナノ触媒を作成することに成功したといえる。

- c) 代表的な導電性分子である tetrathiafulvalene (TTF) がエチニル基により磁性遷移金属イオンへと直接配位した新規錯体 $[\text{CrCyclam}(\text{C}\equiv\text{C}-5\text{-methyl-4'5'-ethylene-dithio-TTF})_2]^+ (1^+)$ を合成するとともに、溶液中で電解酸化を行うことで磁性結晶 $(1)[\text{X}]_2(\text{MeCN})(\text{PhCl})_2$ ($\text{X} = \text{ClO}_4^-, \text{BF}_4^-$) を得ることに成功した。本結晶中では隣接する錯体間で配位子を重ねるような構造をとっており、TTF 骨格は二量体を構築している。また電解により生じた二量体1つあたり +1 の電荷はこの二量体内で非局在化しており、部分酸化状態が実現している。磁気構造的には $S = 3/2$ の CrCyclam ユニットと $S = 1/2$ の二量体が交互に並び、その間がエチニル基で接続されたフェリ鎖が基本となっており、磁化率の測定結果から鎖内には $2J = -30$ K と非常に大きな交換相互作用が働いていることが明らかとなった。この強い相互作用は Cr^{3+} と TTF 二量体という二つのスピン源の間がエチニル基で直接結合していることに由来している。鎖間にも二量体同士が接することにより弱い相互作用が働いており、本物質は 23 K という高い転移温度を持つ弱強磁性体であった。

B-1) 学術論文

K. OHASHI, K. INOUE, T. IINO, J. SASAKI, K. JUDAI, N. NISHI and H. SEKIYA, "A Molecular Picture of Metal Ion Solvation: Infrared Spectroscopy of $\text{Cu}^+(\text{NH}_3)_n$ and $\text{Ag}^+(\text{NH}_3)_n$ in the Gas Phase," *J. Mol. Liq.* **147**, 71–76 (2009).

Y. HARADA, C. OKABE, T. KOBAYASHI, T. SUZUKI, T. ICHIMURA, N. NISHI and Y.-Z. XU, "Ultrafast Intersystem Crossing of 4-Thiothymidine in Aqueous Solution," *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 480–484 (2010).

B-4) 招待講演

西 信之, 「グラフェン壁を持つメソ多孔性炭素ナノ構造体の創成とその応用」 社団法人新化学発展協会高選択性反応分子会講演会, 新化学発展協会, 2010年10月.

西 信之, 「クラスター科学とコロイドおよび界面化学との接点: Part 1: 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—: Part 2: グラフェン壁を持つ肺胞状炭素の創成とその蓄電池への応用」 日本化学会コロイド化学部会, 日本化学会館, 東京, 2010年11月.

B-5) 特許出願

特願 2010-179686, 「炭素ナノ構造体, 金属担持炭素ナノ構造体, リチウムイオン2次電池, 炭素ナノ構造体の製造方法, 及び金属担持炭素ナノ構造体の製造方法」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010年.

特願 2010-207936, 「炭素ナノ構造体」 西 信之, 安達紀和, 大場保幸, 山田 学, 加美謙一郎, 水内和彦, 2010年.

B-6) 受賞, 表彰

西 信之, 井上學術賞 (1991).

西 信之, 日本化学会學術賞 (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).
西條純一, 分子科学会平成21年優秀講演賞 (2009).

B-7) 学会および社会的活動

学会の組織委員等

ナノ学会第8回大会主催 (2010年5月13日-15日, 岡崎コンファレンスセンター)

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 (2007.4-2010.3).

日本学術振興会特別研究員等審査会委員 (2008-2009, 2010-).

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

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(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).

科研費基盤研究(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).

科研費若手研究(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).

B-11) 産学連携

共同研究(株)デンソー) 西 信之 (2010年).

共同研究(日産自動車(株)) 西 信之 (2010年).

共同研究(新日鐵化学(株)) 西 信之 (2010年).

C) 研究活動の課題と展望

研究室は2011年3月までで解散となり, それぞれのメンバーが新しい環境で新たな活動を展開する予定である。