

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」
研究課題「錯体プロトニクスの創成と
集積機能ナノ界面システムの開発」

研究終了報告書

研究期間 平成18年10月～平成24年3月

研究代表者: 北川 宏
(京都大学 大学院理学研究科・教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

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、酸化(プロトン化)、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」の創成を目指すものである。「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。

①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 $\text{Fe(ox)} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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(**Nature Materials, 2011**)。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(**Nature Materials, 2010**)。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(**Nature Materials, 2009**)。

②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

骨格内にスピントス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。この接手法は、上記(1)の研究の基盤技術となる成果である。

③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(面内)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。

④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。

(2) 顕著な成果

1. Nature Materials, 10, 291-295 (2011)

概要: フラスコ内で容易に合成できる多孔性ナノチューブの合成に成功した。

2. Nature Materials, 9, 565-571 (2010)

概要: 多孔性結晶配向ナノ超薄膜の作製に成功した。

3. Nature Materials, 8, 476-480 (2009)

概要: ナノ界面制御により室温超イオン伝導体の開発に成功した。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

① 研究のねらい

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。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、酸化(プロトン化)、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「錯体プロトニクス」の確立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、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・物性の向上を目指した。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った。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 NMR 実験、中性子準弾性散乱実験(東大物性研中性子科学研究施設)などから、プロトンダイナミクスの解明を徹底的に行った。

第二の目的は、水素に関わるエネルギー操作を最適化するために、結晶性ナノ薄層集積機能界面システムを開発することであった。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、結晶性の薄層界面の構築を行った。配位結合を用いることによって、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)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。ナノ界面構造の解析は、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)。

この高機能ナノ界面システムは、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した。

② 研究の背景

水素を用いるエネルギーデバイスの開発研究は、1965 年に人工衛星ジェミニの電源として搭載された燃料電池に端を発し、石油危機以来、水素を電気エネルギーとして利用する場合の電源の位置づけとして精力的に行われてきた。1992 年以降、燃料電池はすでに商業化の段階に達している。次の研究課題は、電気自動車用二次電池や燃料電池用の電極や固体電解質の高性能化を図ることである。国内でも、燃料電池自動車の試作車が相次いで発表されているが、その普及の為には、安価(白金フリー)でかつ高性能な電極材料の開発が焦眉の課題となっている。そのための具体的な数値目標は、室温下で $10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$ を凌ぐ超プロトン伝導性と 100 S cm^{-1} を超える電子伝導性を併せ持つ混合伝導性である。しかしながら、この達成目標のための研究開発は、実用化を目指す自動車メーカーの企業が中心として行っており、大学などの研究機関が行っている例は極めて少ない。しかも、その研究対象は、電子伝導性を担う非晶性の多孔質炭素材料に水素乖離触媒能を担う白金ナノ粒子を担持させるという単純なものである。この材料系では、反応が起きる三層界面(電子輸送層、プロトン輸送層、触媒層)が0次元(点)もしくは2次元(線)であるために極めて非効率で、かつナノメートル・オーダーでの精密な設計・構築が困難であるという大きな問題が存在する。

我々は、各素機能に応じて最適化した多種ナノ薄層結晶を逐次ボトムアップ方式で構築することを、本公募課題に提案した。本研究では、逐次ボトムアップ法に優れる配位化合物ならではの特異なナノ界面構造の構築により、ナノ界面における新しい凝縮構造、状態を見出すだけでなく、機能界面の合目的接合によるナノ界面システムの創成を目指した。

③ 研究計画とその進め方

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. 錯体プロトニクス創成と水素プロセス機能の原理・機構の解明
3. 結晶性ナノ薄層集積機能界面システムの開発

研究の主眼1:「ナノチャンネル構造を有する多彩な多孔性配位高分子群の設計・構築」

(担当:京大北川グループ、九大大場グループ)

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を中心に据えた。ルベアン酸銅は、二次元の多孔性配位高分子であり、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 ($R_2\text{dtoa}$) の窒素部位の水素に様々な置換基 ($R = \text{H}, \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}, \text{C}_6\text{H}_5, \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$ 等)を導入した。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を用いて、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した。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、総合的に行った。

研究の主眼2:「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

(担当: 京大北川グループ、東大物性研山室グループ)

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した。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。

上記した「プロトン共役レドックス特性」に基づく、ナノチャンネルへの水素侵入による結晶構造や電子状態の変化(ナノプロセス機能)を固体 NMR 実験や中性子準弾性散乱実験などから徹底的に解明した。この解明は、ナノ細孔中でのプロトン・キャリアー濃度、金属イオンの酸化状態、ミクロスコピックな構造の制御につながる。

研究の主眼3:「混合伝導体の創出」

(担当: 京大北川グループ)

合成した各種の配位高分子のプロトン伝導性を調べるために、研究室所有のガス圧・温度可変クライオスタット及びインピーダンス測定装置を用いた。プロトン伝導率は、複素平面インピーダンス法(加圧成型ペレット、擬似四端子法、20Hz-4MHz、金ペースト、金線)により調べた。交流インピーダンス測定は、低周波領域の測定に威力を発揮し、界面抵抗や粒界抵抗の除去が可能になる。具体的には、複素平面インピーダンス・プロットを行い、円弧の半径から抵抗率を求めた。プロトン伝導度測定に先立って、各試料の電子伝導率を直流法で求め、湿度依存性が無く値が低いことを確認して、イオン輸率の評価の基礎データとした。

プロトン伝導性の相対湿度と水素圧依存性を調べた。これにより、伝導機構を解明しキャリアードーピングの是非の検討を行った。また、温度依存性の測定から、プロトン伝導度の活性化エネルギーを求める。これも伝導機構の解明の手掛かりの1つとなるが、仮に活性化エネルギーに変化が観測された場合は、固体 NMR 法により、水クラスターの分子運動(自由度)の凍結の有無を調べる。固体 NMR 法は分子の動力学について詳細に調べることが可能な手法であり、水素運動の観測から伝導機構の詳細な解明が可能なものである。

研究の主眼4: 結晶性ナノ薄層集積機能界面システムの開発

(担当: 京大北川グループ、九大大場グループ、SPRING-8 坂田グループ、東大物性研山室グループ)

エネルギー操作の効率を最適化した結晶性ナノ薄層集積機能界面システムの開発を目指した。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、結晶性の薄層界面の構築を行った。配位結合と自己組織化法を用いることによって、結晶性薄層界面のボトムアップ合成を行った。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った。ナノ界面構造の解析は、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)。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した。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した。基板のブラッグ点を正確に決定し、それを基準に逆格子空間のフレームを作った後、超格子の層内の結晶性、および、格子定数を精密に決定する。吸収端近傍で X 線の原子散乱因子の実数部と虚数部が大きく変化することを利用した。実数部の変化はあたかも元素を置換したことに相当し、虚数部の変化は、結晶構造因子の位相を変えることに対応する。

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した。室温程度のエネルギーをもつ中性子が 1 Å 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 Å 程度)が可能である。時間スケールに関しては、チョッパ型分光器とスピンエ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の中性子散乱分光器を用いた。特に山室グループが装置管理をしている高分解能パルス冷中性子分光器(AGNES)は、中性子準弾性散乱・非弾性散乱には最適の分光器である。結晶構造解析には HERMES(粉末用)や FONDER(単結晶用)などの回折装置が使用できる。干渉性非弾性散乱実験はシグナルが非常に弱いため、国外の装置(英国ラザフォード・アップルトン研究所の MARI 分光器)を使用した。

研究の主眼5:結晶性ナノ薄層集積機能界面システムによるエネルギーデバイスへの応用

(担当:京大北川グループ、九大大場グループ)

高機能薄層集積界面システムにより、新しい型の燃料電池やイオン(プロトン)電池デバイスの創製を目指した。多孔性配位高分子は、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た。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

ほぼ、計画通りに進めた。大きな追加・修正はなかったが、震災の影響は大きかった。東京大学の中性子施設と J-PARC が使用できなかったが、領域総括の旅費支援により、英国や米国において中性子実験が行えた。

§ 3 研究実施体制

(1) 北川グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
北川 宏	京都大学理学研究科	教授	H18.10～
山内 美穂	九州大学理学研究院	助教	H18.10～H20.6
山田 鉄兵	京都大学理学研究科	助教	H18.10～
小林 厚志	九州大学理学研究院	特任助手	H18.10～H19.4
池田 龍一	筑波大学	名誉教授	H18.12～
森井 克行	九州大学理学研究院	学術研究員	H19.10～H21.5
牧浦 理恵	九州大学理学研究院	特任助教	H19.6～H22.3
金井塚 勝彦	九州大学理学研究院	特任助教	H19.4～H19.9
黒田 憲子	九州大学理学研究院	テクニカルスタッフ	H18.10～H19.8
青柳 淳子	九州大学理学研究院	テクニカルスタッフ	H19.8～H22.3
小林 浩和	京都大学理学研究科	特定助教	H18.10～H20.3
大坪 主弥	京都大学理学研究科	特定研究員	H18.10～
伊藤 妙子	京都大学理学研究科	教務補佐員	H22.4～
前里 光彦	京都大学理学研究科	助教	H21.4～
重松 明仁	九州大学理学府	D3	H18.10～H23.3
木下 昌三	九州大学理学府	D3	H20.4～H23.3
貞清 正彰	京都大学理学研究科	D3	H19.4～
高橋 佑季	九州大学理学府	M2	H19.4～H21.3
小坪 正信	九州大学理学府	M2	H19.4～H21.3
副島 奈津実	九州大学理学府	M1	H19.4～H21.3
草田 康平	京都大学理学研究科	D2	H20.4～
森川 翔太	京都大学理学研究科	D2	H20.4～H23.10
鍋内 慎吾	九州大学理学府	M1	H20.4～H21.9
岩切 翔二	九州大学理学府	M2	H20.4～H22.3
原 岳史	九州大学理学府	M1	H21.4～H22.3
細井 浩平	九州大学理学府	M2	H21.4～H23.3
本山 宗一郎	京都大学理学研究科	D1	H21.4～
山崎 周平	九州大学理学府	M2	H21.4～H23.3
辺見 航次郎	京都大学理学研究科	M2	H22.4～
白井 佑季	京都大学理学研究科	M2	H22.4～
大川 尚士	九州大学	名誉教授	H19.8～
神田 精一	徳島大学	名誉教授	H18.10～

② 研究項目

- ・ 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

(2) 大場グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大場 正昭	九州大学理学院	教授	H18.10～
北川 進	京都大学物質・細胞統合システム拠点	教授	H18.10～
大谷 亮	京都大学工学研究科	D1	H21.5～
荒井 将司	京都大学工学研究科	M2	H22.4～
越山 友美	九州大学理学院	助教	H23.4～
梶谷 香月	九州大学工学研究科	M1	H23.4～
三島 章雄	九州大学工学研究科	M1	H23.4～
米田 宏	九州大学工学研究科	学術研究員	H22.5～H23.9
下村 悟	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H23.3
楊井 伸浩	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H23.3
米田 宏	京都大学工学研究科	産学官連携研究員	H21.4～H22.4
平井 健二	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H22.3
宮川 卓也	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H22.3
Sudarshana Mukherjee	京都大学工学研究科	技術員	H20.12～H21.5
Bureekaew Sareeya	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H21.3
平松 大輔	京都大学工学研究科	学生	H20.4～H20.8
古川 修平	京都大学工学研究科	産学官連携助手	H19.4～H19.11

② 研究項目

- ・ 外場応答型多孔性金属錯体の開発
- ・ 多孔性金属錯体の接合ナノ界面の構築

(3) 藤原グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
藤原 明比古	高輝度光科学研究センター	主席研究員	H23.4～
坂田 修身	同上	客員研究員	H18.10～
山中 宏晃	同上	嘱託	H21.4～
春木 理恵	同上	協力研究員	H19.4～H21.1

② 研究項目

- ・ 表面改質構造と多重薄層界面構造の解析

(4) 山室グループ

① 研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
山室 修	東京大学・物性研究所	准教授	H18.10～
古府 麻衣子	同上	助教	H21.4～
山田 武	同上	特任研究員	H20.4～H23.3
名越 篤史	同上	特任研究員	H23.4～H23.10

辰巳 創一	同上	特任研究員	H20.10～H22.7
菊地 龍弥	同上	D3	H20.4～H22.3

②研究項目

- ・ 中性子散乱法によるプロトンの動的構造の解析

(5) 牧浦グループ

①研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
牧浦 理恵	大阪府立大学 ナノ科学・材料研究センター	特別講師	H22.4～
臼井 亮	同上	M1	H23.4～
土山 幸平	同上	M1	H23.4～

②研究項目

- ・ 逐次積層法による金属錯体ナノ薄膜の構築

§ 5 研究実施内容及び成果

5.1 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

(京都大学 北川グループ)

(1) 研究実施内容及び成果

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、水素に関わるエネルギー操作を最適化するために、結晶性ナノ薄層集積機能界面システムを開発することを目指した。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った。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、NMR 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った。また、ナノチャンネルを有する金属錯体を用いて、結晶性の薄層界面の構築を行った。

(1-1) 多彩なプロトニクス錯体の合成・基礎物性評価とプロトン伝導機構の解明

規則配向した単分子水カラム構造を有するシュウ酸架橋配位高分子に着目した。これらの化合物では配位水が一次元に規則配列している (図 1-1(a))。そのため水分子の吸着により、配位水間のプロトン拡散が吸着水分子に媒介されることが予想されるため、加湿による段階的な伝導度の上昇が期待される。交流インピーダンス測定の結果、 $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ox = oxalate) のプロトン伝導度は湿度の上昇に伴い、5~6桁程度の伝導度の上昇を示した。伝導度上昇は RH 10%につき 10 倍程度の割合であり、中心金属を変えると、傾きが変わるものの同様にほぼ一定の割合で伝導度の上昇が見られた。RH 98%, 25°C においては、 1.3 mS cm^{-1} という非常に高い伝導度を示すことを明らかにした (図 1-1(b)) [JACS 2009]。

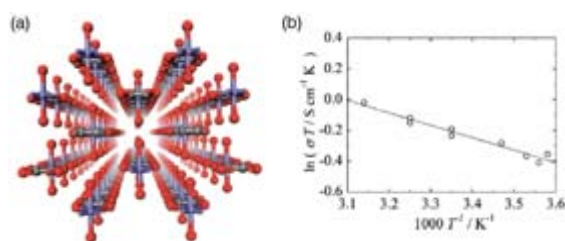


図 1-1 (a) $\text{Fe}(\text{ox}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の構造、(b) RH 98%におけるプロトン伝導度

また、酸性基の置換によるプロトン伝導性の向上を目指して、アジピン酸を細孔内に取り込んだ配位高分子を合成し、その構造およびプロトン伝導特性の評価を行った。 $\{(\text{H}_2\text{dab})[\text{M}_2(\text{ox})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}\}$ の酸性基 $\text{H}_2\text{dab}^{2+}$ を、アジピン酸(adp)および NH_4^+ に置換した $\{(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}$ の組成を持つ配位高分子を、酸化亜鉛、シュウ酸およびアジポアミドを原料に用いて、水熱合成により合成した。得られた試料を用いて単結晶 X 線構造解析および各種測定を行った。得られた結晶は室温・大気中において結晶水の脱離が見られたため、母液から取り出した後、113 K に急冷して単結晶 X 線回折測定を行った。構造解析により得られた $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造を図 1-2(a), (b)

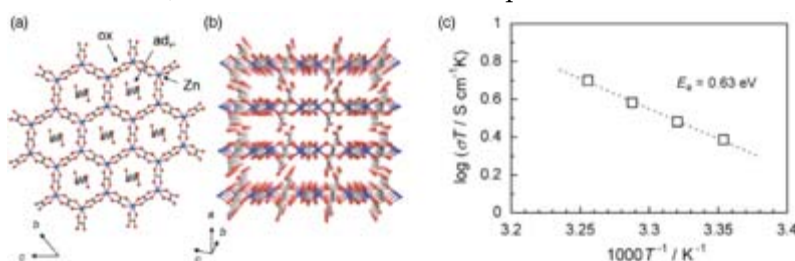


図 1-2 (a) (b) $(\text{H}_2\text{dab})[\text{M}_2(\text{ox})_3] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の構造、(c) RH 98% におけるプロトン伝導度

に示す。Zn は六配位八面体構造をとり、Zn と ox からなるハニカムシート状フレームワークを形成していた。酸性分子である adp はハニカム細孔の中心に位置し (図 1-2(a))、シート平面に対してほぼ垂直に配置していた。層間には adp のカルボン酸末端と NH_4^+ および水分子が配列しており、 NH_4^+ および水分子は *b* 軸方向に一次元に配列していた。プロトン伝導度の湿度依存性を

調べたところ、RH 98%で約 10^{-2} Scm^{-1} という (図1-2(c))錯体では世界最高値のプロトン伝導度を示すことを見出した[JACS 2009]。

(1-2) ボトムアップ手法による配位高分子薄膜の作製と結晶性評価

銅イオンと有機配位子であるルベアン酸の反応性を制御するため、基板界面における銅イオンとルベアン酸を1対1で積層させることを試みた。具体的には、図1-3(a)に示すように、原子レベルで超平坦なサファイア基板の上にルベアン酸と銅を積み木感覚で交互に積み上げる「ボトムアップ法」を用いて有機無機ナノハイブリッド膜を作製した。この方法では、前処理したサファイア基板を金属イオンの水溶液に浸漬させることと、有機配位子のエタノール溶液に浸漬させて、1サイクル層を作製する。このサイクルを繰り返すことで、ナノ膜の厚さを制御できる容易な作製法である。作製したナノ膜の透過電子スペクトル測定を行い、各サイクル層について、一定量ずつのルベアン酸銅が固定されていることを吸光度のピークが成長している様子から確認した。ただし、その各サイクル層の内部の原子の配列については知見を得ることができなかった。そこで今回、SPRING-8 において、高輝度放射光を用いたX線回折測定を行うことにより、ナノ薄膜からのX線回折を検出することに成功した。有機配位子を変えた3種類の試料、すなわち、対称性分子であるルベアン酸(1)、パイ拡張ルベアン酸(2)、および、非対称性分子であるエタノールルベアン酸(3)を調べた(図1-3(b))。ルベアン酸、パイ拡張ルベアン酸を含む試料からは、Out-of-plane 測定、in-plane 測定においてそれぞれ回折ピークが観察され、ルベアン酸銅ナノ膜は結晶構造を持っていることが明らかとなった(図1-3 (c)に化合物1の in-plane データを示す)。このようにバルクではアモルファス状態となる材料を出発物質としているにも関わらず、世界で初めて結晶性錯体膜を得ることに成功した[JACS 2008. Highlighted in Angew.Chem. 2009]。

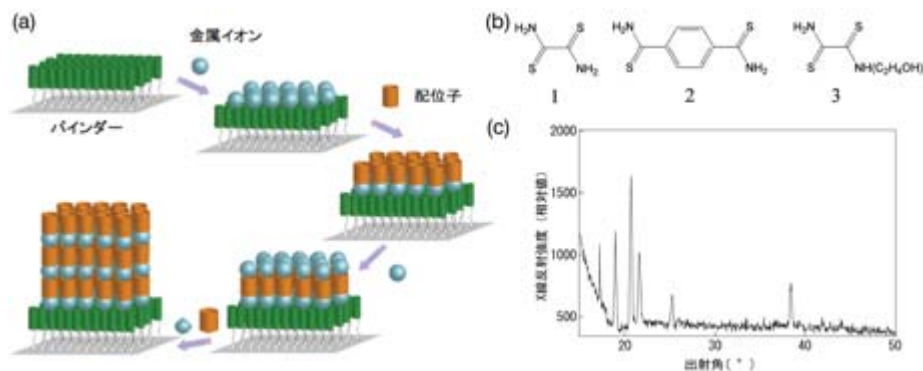


図1-3 (a) 交互浸漬ボトムアップ法による薄膜作製、(b) 有機配位子として用いたルベアン酸誘導体、(c) ルベアン酸 1 と銅イオンを用いて作製した薄膜の in-plane XRD パターン

(1-3) 相転移とイオン伝導性に対するサイズおよびナノ界面制御の効果解明

超イオン伝導体であるヨウ化銀(AgI)と有機ポリマーのナノ界面制御により、世界で初めて室温超イオン伝導を実現した[Nature Materials 2009]。硝酸銀(AgNO₃)水溶液、ヨウ化ナトリウム(NaI)水溶液及び銀イオン伝導性の有機ポリマーである PVP (poly-N-vinyl-2-pyrrolidone)の水溶液を、常温常圧下で混合し、ろ過、乾燥するといった非常に簡便な方法で、AgI ナノ粒子の合成を行った。溶液の濃度や混合手順を変えることで、約 10nm から 40nm の範囲で、異なるサイズのナノ粒子を作り分けることに成功した。AgI ナノ粒子に関して、DSC, XRD, 固体 NMR 測定により、超イオン伝導状態(α 相)とイオン伝導性の低い状態(β 相、 $\bar{\alpha}$ 相)との間の相転移挙動に関して詳細に調べたところ、 α 相から $\beta/\bar{\alpha}$ 相への相転移温度が、ナノ粒子のサイズに大きく依存し、ナノ粒子のサイズが小さくなるにつれ、転移がより低温で起こることを見出した(図1-4(a))。特に、10 nm 程度のナノ粒子においては、転移開始温度が 40℃と、従来の AgI よりも 100℃以上低く、超イオ

ン伝導状態が室温付近まで保たれることを発見した。この転移温度は、これまで報告されている AgI 関連物質では最も低い温度である。さらに、10 nm のナノ粒子に関して、冷却・加熱を行いながら、交流インピーダンス法によるイオン伝導度測定を行った。その結果、通常状態に変化した後の 4℃ という低い温度においても、従来の AgI よりも 10 万倍以上高いイオン伝導性を示すことを発見した(図1-4(b))。これは、AgI に限らず、2つの異なる元

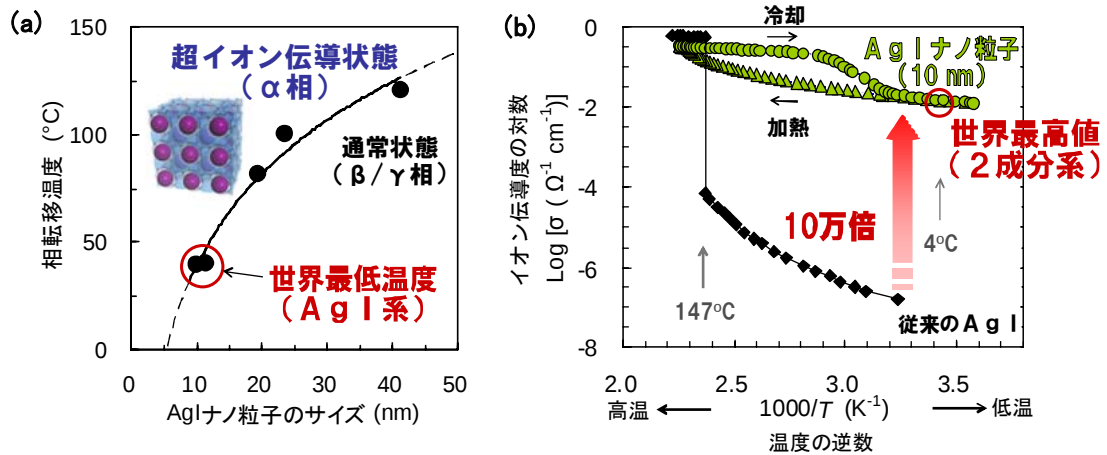


図1-4 (a) 相転移温度が AgI のサイズに大きく依存し 10 nm AgI ナノ粒子では超イオン伝導状態が室温まで保たれる (b) AgI ナノ粒子はバルクより 10 万倍以上高いイオン伝導性を有する。

素からなる物質群の中では最も高いイオン伝導度の値である。

(1-4) 結晶性配位高分子ナノ薄膜の構築

2次元ネットワーク(面内周期構造)を形成するのに優れた Langmuir-Blodgett (LB) 法と、分子の積層および逐次成長(面外周期構造)させるのに優れた layer-by-layer 法を巧みに組み合わせた新規手法の開発により、世界で初めて面内、面外ともに結晶性で且つナノスケールで膜厚と構造が制御された多孔性配位高分子薄膜の作製に成功した[Nature Materials 2010]。

構成要素として、安定性が高いポルフィリン分子を選択した。具体的には、図1-5に示すように、中心部分にコバルトイオンが配位し、周辺部にカルボキシル基を有する 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxyphenyl)porphyrinato-cobalt(II) (CoTCPP) およびピリジン (py) を塩化銅水溶液上に展開し、CoTCPP が銅イオンで架橋された2次元ネットワーク (CoTCPP-py-Cu)を作製した(Process 1)。塩化銅水溶液上に形成された CoTCPP-py-Cu 単分子膜を、水平浸漬法により石英もしくは単結晶シリコン基板に移しとった(Process 2)。その後、薄膜が形成された基板を溶媒中に浸漬させ乾燥を行った(Process 3)。Process 1〜3を1サイクルとし、このサイクルを繰り返すことにより薄膜の layer-by-layer 成長を行った。各サイクルにおける吸収スペクトルを図1-6に示す。ポルフィリン分子に特徴的な Soret 帯と呼ばれる吸収がサイクル数に応じて増加していることを確認した。サイクル数に対して吸光度が直線的に

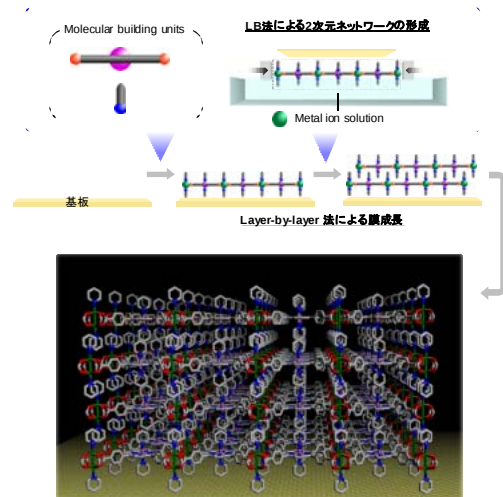


図1-5 ナノ薄膜の新規作製手法

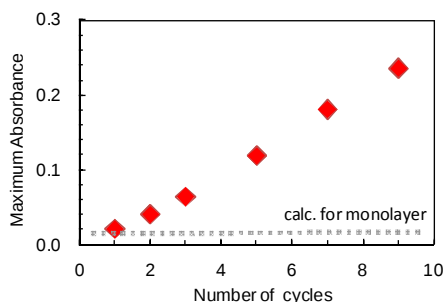


図1-6 吸収スペクトルによる薄膜成長過程の確認

る放射光 XRD 手法を用いてその構造の詳細を調べた。BL13XU の多軸回折計を用いることで、様々な角度から薄膜を調べることができ、out-of-plane 配置によって面外（結晶成長方向）、in-plane 配置によって面内の構造情報が得られる。NAFS-1 の XRD 回折パターンにおいて out-of-plane、in-plane 配置共にピークが観測されたことから、薄膜面内、面外共に結晶性であることがわかった（図 1-7 (a)）。また、out-of-plane と in-plane のピーク位置が完全に異なることから、結晶成長方向が完全に制御されていることが明らかとなった。さらに NAFS-1 の結晶構造を調べるために、バルクで報告されている類似結晶を基に構造モデルを構築し（図 1-7 (b)）、その in-plane XRD パターンのシミュレーションを行った。その結果、測定により得られたパターンを良く再現し、構造の詳細を解明することに成功した。またごく最近では、中心金属を含まないポルフィリン分子(H_2 TCPP)と銅イオンからなる二次元配位高分子の結晶性ナノ薄膜(NAFS-2)の作成にも成功しており、その構造を明らかにしている[JACS 2011]。

増加していることから、各サイクルでほぼ同じ量の薄膜が積層されていることがわかる。また、1 サイクルにおける吸光度（実測値）が CoTCPP の吸光係数と二次元ネットワークにおける CoTCPP 分子の配列を考慮して算出した1層分の値と良い一致を示すことから、基板上に理想的な単分子膜が形成されていることが考えられる。

20 サイクルの薄膜成長により単結晶シリコン基板上に作製した薄膜(NAFS-1)に関して、坂田グループと共同で SPring-8 にお

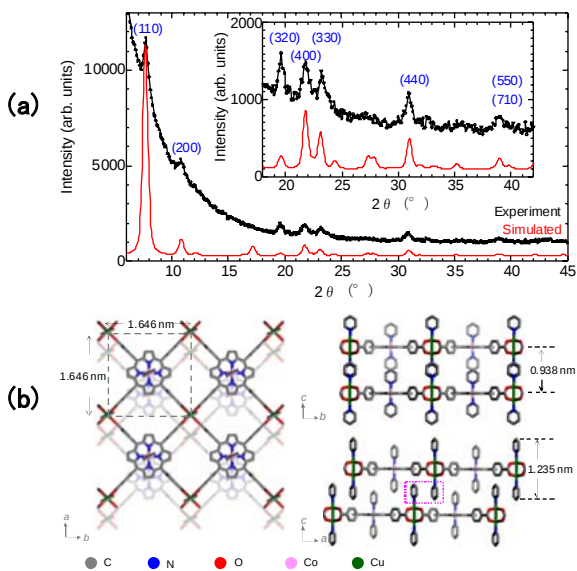


図1-7 (a) NAFS-1 の In-plane XRD パターン, (b) 構造モデル構築による薄膜結晶構造解析

(1-5) 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、図1-8に示すように銅ダイマーがルベアン酸系配位子により架橋された構造を有しており、電子伝導性及びプロトン伝導性を示すことが知られている。またこの化合物は銅イオンが配位不飽和であるため、この配位不飽和な銅イオンサイトを利用すること

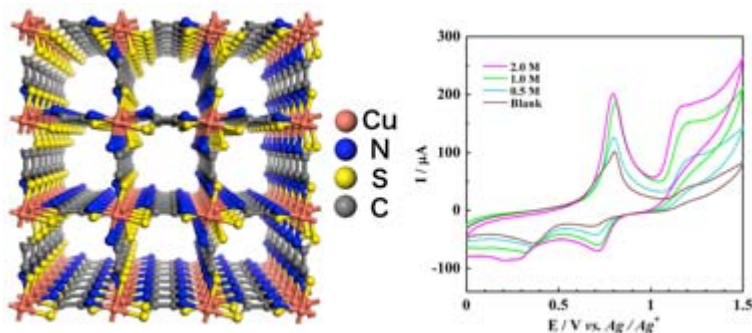


図1-8 ビス(ヒドロキシエチル)ルベアン酸銅の構造(左) 電極塗布後の CV(右)

により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(CV)を行った結果、エタノール濃度の増加に伴い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(図1-8)。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。これは配位高分子を用いた初の電極触媒の例である[Angew. Chem. 2010]。

(1-6) 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

$M(OH)(bdc)$ ($M = Al, Fe$ 、 $bdc = \text{terephthalate}$) (MIL-53) 配位高分子がアンモニアを可逆的に吸脱着することを見出した。置換基を置き換えることによりアンモニア吸着挙動は異なり、リートベルト解析の結果よ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。また、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 In-situ 測定用プローブを設計し、開発した。測定の結果、無置換の MIL-53 配位高分子において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プロトン伝導度が急激に上昇することが明らかとなり、アンモニア分子を介した初めてのプロトン伝導性を発現することを見出した(図1-9)。

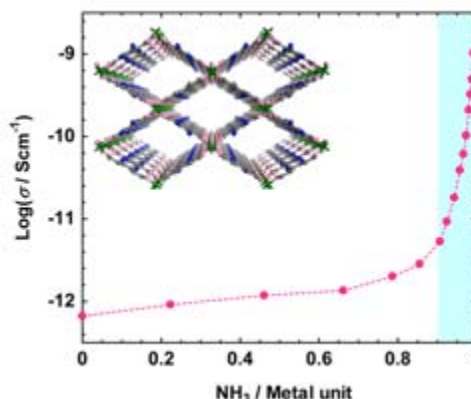


図1-9 アンモニア分子の吸着量に対するプロトン伝導度の変化

(1-7) 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の解明

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している。二次元シュウ酸配位高分子(H_2dab)[$Zn_2(ox)_3$] ($dab = \text{diaminobutane}$)において種々の溶媒分子に対する吸着挙動を調べたところ、溶媒分子のヒドロキシル基を認識し、かつサイズによる選択性を示すこと明らかとなった(図 1-10)。X 線構造解析から、取り込まれた溶媒分子は、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、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[JACS 2011]。

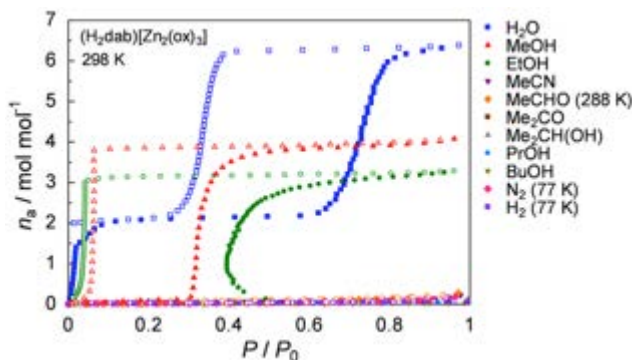


図1-10 (H_2dab)[$Zn_2(ox)_3$]のさまざまな溶媒分子に対する吸着等温線

(1-8) 選択的ガス吸着能を示す金属錯体ナノチューブの創成

一次元ハロゲン架橋金属錯体(MX-chain)を用いた次元性の制御の観点から、四角形型の金属錯体をビルディングブロックとして用いたボトムアップ法により 4 本の MX 鎖を有機分子で架橋した MX-tube 型錯体[Pt(en)(bpy)I]₄(NO₃)₈ (en : ethylenediamine, bpy : 4,4'-bipyridine)を新規に合成した。単結晶 X 線構造解析の結果、この錯体は図1-11(a)に示すように正四角柱型のナノチューブ構造を有していることが明らかとなった。

またこの錯体がナノ細孔を有していることから、ガス吸着能について検討を行ったところ、水、メタノール、エタノールなどの分子を吸着することができるが、窒素や二酸化炭素は吸着しないといった選択吸着性を示すことが明らかになった(図1-11(b))。放射光を用いた粉末 X 線回折測定から、この選択的吸着特性はゲスト分子とチューブ骨格間の水素結合生成に起因していることが示唆された。さらに、単結晶反射スペクトル測定、Raman スペクトル測定、放射光を用いた X 線散漫散乱解析及び理論計算から特徴的な混合原子価状態が発現していることも明らかにした[Nature Materials 2011]。

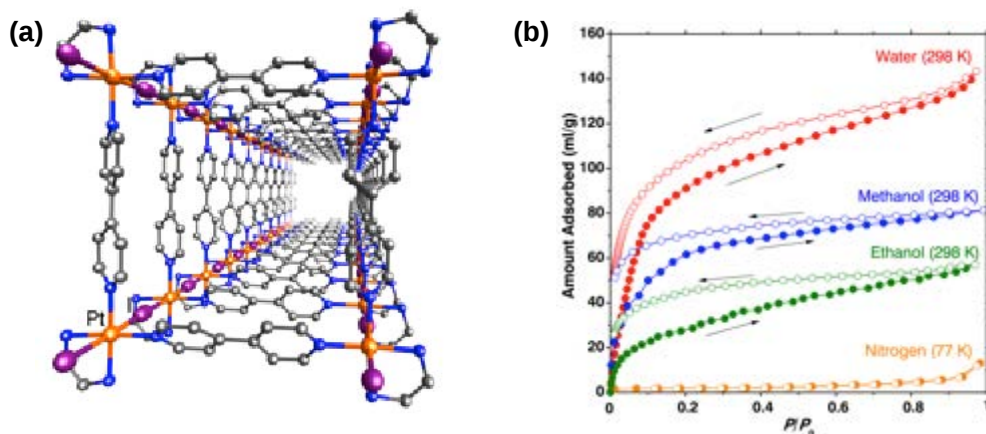


図1-11 (a) MX-tube 錯体の結晶構造、(b) 吸着等温線

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、多孔性配位高分子を基盤として、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に注目し、それらを担うプロトニクス素子の開発に向けた物質開発と物性評価を行った。その結果、種々の高プロトン伝導性配位高分子、配位高分子を用いた電極触媒、アンモニアを介したプロトン伝導性配位高分子や混合原子価金属錯体ナノチューブを見出してきた。また、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を作成することにも初めて成功した。これらの機能はガスに応答するセンサーデバイスの開発につながると考えている。しかし、結晶性ナノ薄膜のヘテロ接合等を中心とした機能の集積化に向けた研究は未達成の課題であり、これらが達成されればより多彩な応用が期待できると考えている。

5. 2 外場応答型多孔性配位高分子の合成と錯体結晶の表面改質手法の確立

(九州大学 大場グループ)

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、高機能薄層ナノ界面システムの要素機能を担う化合物として、ゲスト吸蔵や外場応答型の誘電性・磁性などの機能・物性を発現する多孔性金属錯体や、ゲスト分子により大きく構造を変化させる柔軟な多孔性金属錯体を合成した。外場応答性の評価のために、各種ガス雰囲気下における、磁気、誘電特性及び構造評価の測定系を開発した。また、ナノ界面接合技術の確立を目指して、多孔性配位高分子のナノ結晶化及び薄膜結晶の作成手法を確立させ、金属錯体結晶の表面改質手法の開発を進めた。以下に代表的な成果を挙げる。

(2-1)多孔性配位高分子の細孔表面の改質

多孔性配位高分子の架橋配位子に 2-sulfonylterephthalic acid (2-stpH₃) を用いて、多孔性骨格の細孔内壁界面を改質し、その効果を検討した。この配位子において、2つの弱塩基性のカルボキシル基は金属イオンに配位し、強塩基であるスルホン基

はゲスト分子との相互作用サイトに加えて、ナトリウムイオンなどのカチオントラッピングサイトとして機能することが期待される。2-stpH₃、Zn²⁺ イオンおよび 4,4'-bipyridine (bpy) の自己集積により、多孔性配位高分子 [Zn₃(μ₃-OH)₃(2-stp)(bpy)_{1.5}(H₂O)] を合成した。この化合物は *c* 軸方向にゲートサイズが 4.6×4.6 Å² のチャンネルを有する多孔構造を構築していた (図 2-1)。図 2-2 に示すように細孔内壁界面にはスルホン基が周期的に配置されていた。この界面改質の効果として、MeOH 吸着においてスルホン基と MeOH 間に相互作用が働くことで、遅い細孔内の拡散による緩やかな吸着過程と大きな吸脱着ヒステリシスが観測された。

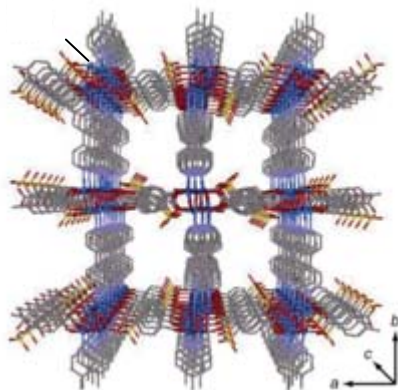


図 2-1
[Zn₃(μ₃-OH)₃(2-stp)(bpy)_{1.5}(H₂O)] の構造

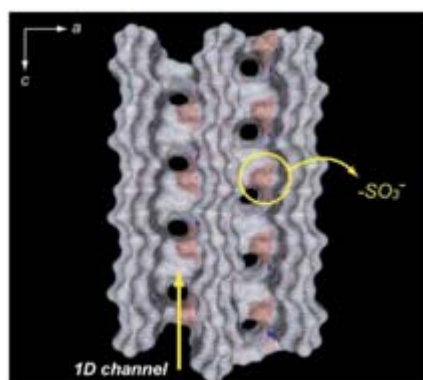


図 2-2
[Zn₃(μ₃-OH)₃(2-stp)(bpy)_{1.5}(H₂O)] の細孔構造

(2-2) 圧力に応答する多孔性配位高分子

構造的に柔軟でかつ強い磁氣的相互作用を媒介できるシアノ架橋を基に、圧力に可逆的応答して磁気特性を変換可能な多孔性磁性体 [Mn(en)]₃[Cr(CN)₆]₄·4H₂O (en = ethylenediamine) を合成した (図 2-3)。この化合物は、シアノ架橋で展開されて 3 次元ネットワーク構造を有しており、常圧では 35 K でフェリ磁性転移を示す。圧力への応答は、高圧下磁化率と粉末 X 線回折測定から確認した。このサンプルをクランプセルを用いて加圧すると、1.03 GPa までの加圧で磁気相転移温度 (*T_c*) は 89 K まで上昇した (図 2-4 (a))。さらにダイヤモンドアンビルセルを用いて加圧すると、4.7 GPa までで *T_c* は最高値 126 K に達するが、それ以上の圧力では低下し、20 GPa ではフェリ磁性が消失して常磁性体となった (図 2-4 (b))。加圧下での粉末 X 線回折測定から、4.7 GPa 以上でアモルファス化が進行することを確認した。4.7 GPa までの加圧では圧力解放後に元の構造と磁性が回復するが、それ以上では不可逆的にアモルファス化した。柔軟なシアノ架橋を利用して、外部圧力による構造変化、すなわち磁気軌道の重なり積分を変化による磁気挙動の変化として、圧力応答性の観測に成功した。

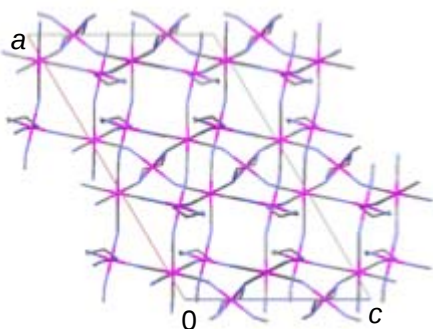


図 2-3 [Mn(en)]₃[Cr(CN)₆]₄·4H₂O の構造

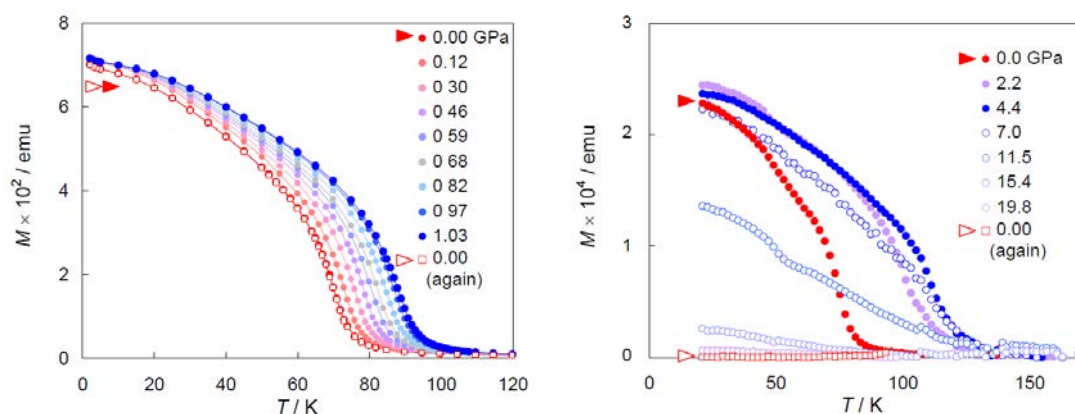


図 2-4 $[\text{Mn}(\text{en})]_3[\text{Cr}(\text{CN})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ の磁気挙動の圧力依存性：(a) 0 – 1.03 GPa, (b) 0 – 19.8 GPa

(2-3) 化学的刺激に応答する多孔性配位高分子

(2-2) の成果を更に発展させて、多孔性配位高分子にスピントロニクスオーバーによる磁気双安定性を付与し、その磁性のゲスト分子による可逆的な制御を目指した。多孔性配位高分子の構成分子にテトラシアノ白金酸を、スピントロニクスオーバー部位として鉄(II)を用いることで、3次元多孔性骨格を有する化合物 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**; pz = pyrazine (図 2-5)) の微細結晶を得た。この化合物は室温でスピントロニクス転移 ($T_{\text{c}\uparrow} = 304 \text{ K}$, $T_{\text{c}\downarrow} = 284 \text{ K}$) を示し、約 20 K のヒステリシスを持つ双安定化合物であることが分かった (図 2-6)。この磁気双安定領域において様々なゲストを導入すると、水、メタノール、ベンゼンなど、ほとんどのゲスト雰囲気下では低スピン状態から高スピン状態が誘起されたが、二硫化炭素のみ高スピン状態から低スピン状態を誘起した。また、この誘起されたスピン状態はゲストを抜いても保持され (メモリー効果)、ゲスト交換により可逆的に変換可能である。このゲスト分子への応答は、SQUID 中のサンプルに直接ゲストを導入する in situ 測定により観測した (図 2-7)。構造解析結果を基に、ゲスト分子と骨格の相互作用を計算し、二硫化炭素の硫黄と骨格のピラジンの π 平面および白金の軸位との相互作用が低スピン状態の安定化に寄与していることを明らかにした。

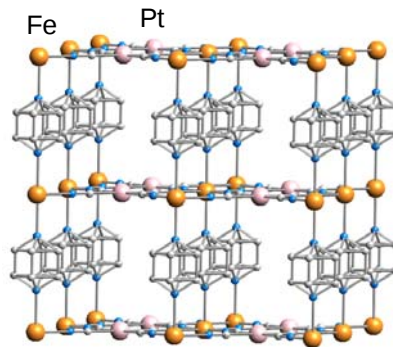


図 2-5 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**) の構造

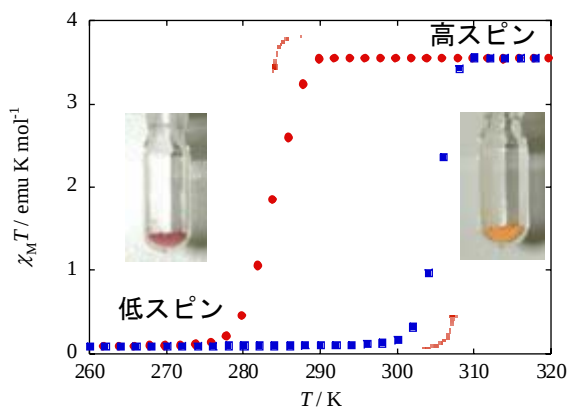


図 2-6 **1** の磁気挙動と色の変化

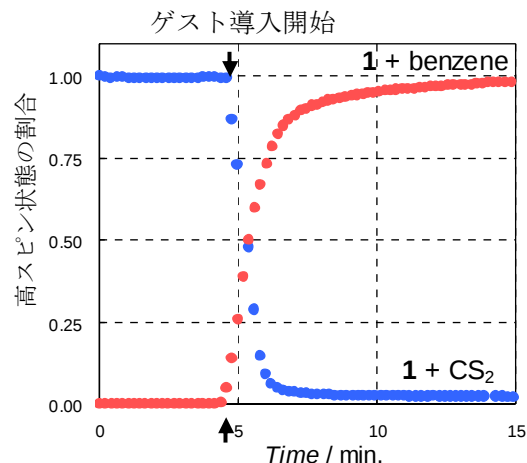


図 2-7 **1** のゲスト雰囲気下におけるスピン状態変化

(2-4) ゲスト分子によるスピン状態の変換

(2-3) の成果を基に、多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**) の骨格中に Open-metal-site として存在する Pt(II) を利用したスピン状態変換を検討した。**1** の単結晶を Cl_2 , Br_2 及び I_2 の気体に曝すと、結晶性を保持したままハロゲン (X) が Pt に結合した (図 2-8)。構造解析の結果より、元の 3 次元多孔性骨格構造を保持したまま、 X が Pt の軸位に 0.5 の占有率で存在することが分かった。XPS 測定からは、骨格中に Pt(II) と Pt(IV) が 1:1 で存在し、ハロゲン X は X^- であることが確認された。ラマンスペクトルでは、Pt-I 結合に由来するピークが 129 cm^{-1} に観測された。これらの結果より、このハロゲン付加体は $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{IIIV}}(\text{CN})_4(\text{X})]\}$ (**1**· X) であり、平面型の $\{\text{Pt}^{\text{II}}(\text{CN})_4\}$ と六配位八面体型の $\{\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_4(\text{X})\}$ が交互に配列した構造であると考えられる (図 2-8 右)。

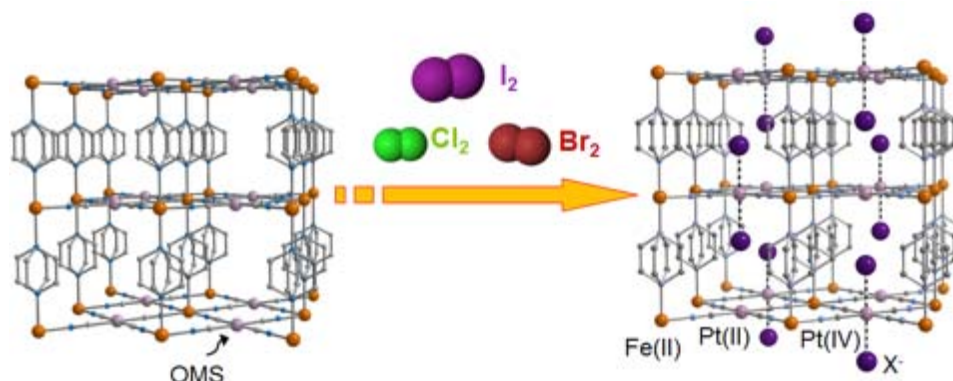


図 2-8 **1** へのハロゲンの酸化的付加

それぞれのハロゲン付加体のスピン転移温度 ($T_{\text{c}\uparrow}$, $T_{\text{c}\downarrow}$) は、**1**· Cl が 270, 258 K、**1**· Br が 324, 293 K、**1**· I 398, 383 K と、 X の電気陰性度が小さくなるほど $T_{1/2}$ が上昇し、塩素は室温で高スピン状態を、臭素とヨウ素で低スピン状態が安定化することが明らかにした。

(2-5) 粒子界面間のゲスト移動を利用した磁気特性の精密制御

(2-4) において、ゲスト分子としてヨウ素を導入した $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}^{\text{IIIV}}(\text{CN})_4(\text{I})]\}$ (**1**· I) では、スピン転移温度が 398 K まで上昇した。この結果をもとに、多孔性骨格中に Open-metal-site (OMS) として存在する Pt(II) に着目して、ホスト-ゲスト相互作用の制御とそれによる磁気特性の制御を検討した。ゲストフリーの $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ (**1**) とヨウ素付加体 **1**· I を固体で混合して加熱すると、**1**· I から **1** へのヨウ素の移動が **1**· I のスピン転移をトリガーとして起こることを、顕微ラマンスペクトルの温度依存と DSC から明らかにした。Fe(II) の高スピン状態への転移による 1) 内部空間の膨張、および 2) 隣接する Open-metal-site (Pt(II)) とヨウ素との相互作用の変化、を利用することで、粒子界面を介したヨウ素の移動制御に成功した。この反応を利用して、ヨウ素導入量が 0.1–0.9 までのヨウ素付加体を合成して磁気挙動を調べたところ、図 2-9 に示すように、スピン転移温度はヨウ素導入量の増加に伴い、ヒステリシス幅を保ったまま上昇した。スピン転移温度は、ヨウ素の導入量に応じて 300–400 K の間を連続的に変化して、ヨウ素導入量とスピン転移温度の間に 1 次の相関を見出した (図 2-10)。これらの結果より、骨格中に配置した Open-metal-site の反応性、隣接する Fe(II) のスピン状態への影響ならびに骨格全体の協同性の効果を評価することができた。スピン状態が可変で、かつ反応活性部位を有する多孔性構造を構築することで、ゲスト導入量、およびスピン転移温度の連続的変化と精密制御に成功した。

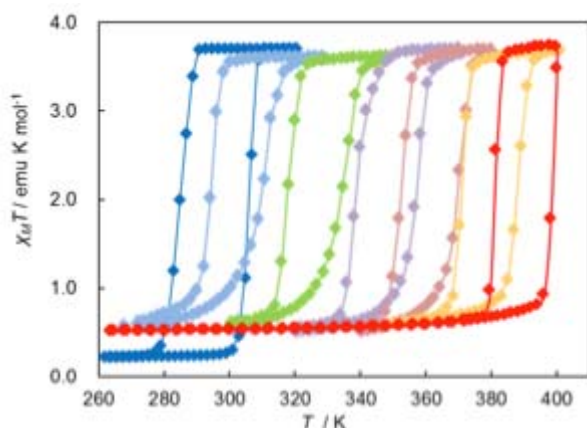


図 2-9 1-I の磁気挙動のヨウ素含有量依存

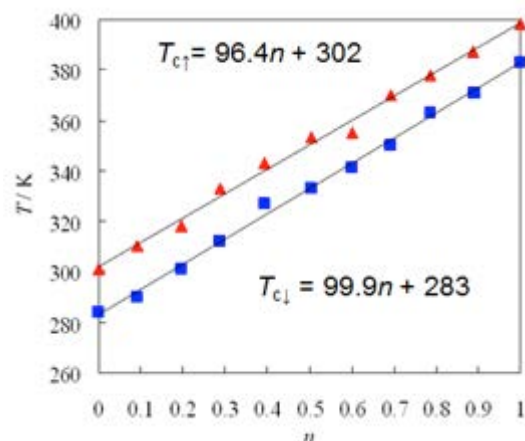


図 2-10 1-I のスピン転移温度 T_c とヨウ素含有量 n の相関

(2-6) 多孔性配位高分子結晶の複合化

様々な機能を一つの結晶に統合し多様な機能を有する多孔性配位高分子を創製することを目的に、異なる多孔性配位高分子の単結晶レベルでの複合化を展開した。本研究では、二種類の多孔性配位高分子結晶を複合化した複合結晶の合成を検討した。複合結晶は核結晶と膜結晶から構成されており、膜結晶と核結晶の部分に異なる機能を持たせることにより多孔性配位高分子の高機能化が期待できる。本研究で用いた多孔性配位高分子は、二核金属

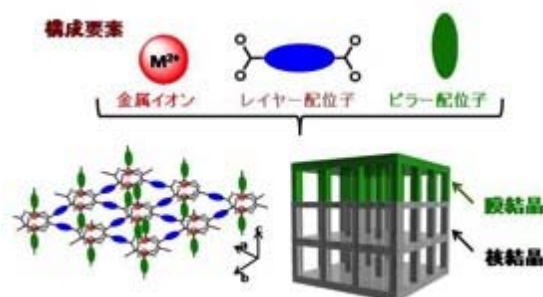


図 2-11 核結晶と膜結晶からなる多孔性配位高分子の複合結晶

コアと二種類の配位子（レイヤー配位子とピラー配位子）で構成されており、レイヤー配位子が二核金属コアを四方向に架橋することで二次元グリッド構造を構築し、ピラー配位子が金属中心を上下二方向に架橋することで、ジャングルジムのような三次元フレームワークが構築される（図 2-11）。本研究では、レイヤー配位子に telephthalic acid (H_2ta) および 1,4-naphthalenedicarboxylic acid (H_2ndc) を用いた多孔性配位高分子 $[Zn_2(L)_2(dabco)]$ ($dabco$ = triethylenediamine; $L^{2-} = ta$ (ZnJAST1), ndc (ZnJAST4)) を、それぞれ核結晶および膜結晶として用いた複合化を検討した。

複合結晶は湿式の連続合成により、核結晶に ZnJAST1 と膜結晶に ZnJAST4 を用いた ZnJAST(1/4)と、その逆の ZnJAST(4/1)を選択的に合成できた。得られた複合結晶を光学顕微鏡で偏光をかけて観察したところ、屈折率の異なる 2 種類の結晶が複合化した結晶として観測された。さらに粉末 X 線回折においては、複合結晶は骨格構造が ZnJAST1 と ZnJAST4 とほぼ同じ回折パターンを与えた。これらの複合結晶は核結晶と膜結晶成分以外のピークを示さないことから、結晶内に不純物は含まれておらず、ZnJAST 型の骨格構造を保持していることが確認された。

ZnJAST4 はレイヤー配位子にナフタレン環を有するため、紫外光 (351nm) のレーザーを照射すると蛍光を発するが、ナフタレン環を含まない ZnJAST1 は蛍光を発しない。この違いから、複合結晶中の ZnJAST1 と ZnJAST4 を共焦点レーザー顕微鏡を利用して区別し、複合結晶の三次元の構造情報を得た。図 2-12 のように、ZnJAST(1/4)では、ZnJAST1 の二面、四面を ZnJAST4 が覆っており、ZnJAST(4/1)では ZnJAST4 の二面、四面または六面を ZnJAST1 が覆った構造を形成していることが確認された。以上、異種配位子を有する多孔性配位高分子結晶の複合化に成功し、

その結晶成長に関する知見を得た。

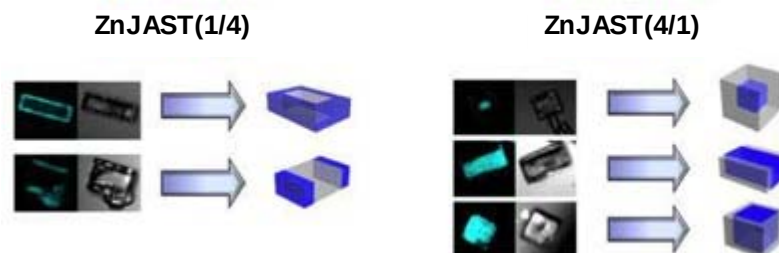


図 2-12 異なるレイヤー配位子を用いた ZnJAST1 と ZnJAST4 の複合化

(2-7) 回転エピタキシャル成長による多孔性配位高分子結晶の複合化

(2-6) の成果を更に発展させて、同様の合成手法を用いつつ、僅かに面内結晶格子長が異なる多孔性配位高分子結晶の複合化を検討した。本研究では、核結晶と膜結晶において金属イオンが異なる（核結晶：Zn、膜結晶：Cu）複合結晶を合成した。硝酸亜鉛、 H_2ndc 、 $dabco$ を DMF 中、 $120^\circ C$ で 2 日加熱することにより、 $[Zn_2(ndc)_2(dabco)]$ (ZnJAST4) の組成を有する核結晶を透明な結晶として得た。さらに、その核結晶を硝酸銅、 H_2ndc 、 $dabco$ のメタノールとトルエンの混合溶液中において $120^\circ C$ でさらに 2 日間加熱することにより、膜結晶を Zn 結晶の表面でのみ結晶化させた複合結晶の合成に成功した。切断した結晶を光学顕微鏡で観察すると、透明な核結晶の周りに緑色の膜結晶が成長していた(図 2-13)。SPRing-8、BL13XU の坂田グループとの共同研究により、その構造解析を行った結果、膜結晶は核結晶に対して、連続的にエピタキシャル成長するのではなく、 0.01 nm の格子長を緩和するために約 12° 回転して成長していた。これは、格子長が僅かに短い膜結晶が、核結晶との格子整合をとるためであり、実際に膜結晶の $\sqrt{26} \times \sqrt{26}$ の格子が、核結晶の 5×5 の格子に整合し、その時の角度が約 12° である。このような複合結晶の合成及び構造決定は、多孔性配位高分子結晶のみならず金属錯体結晶において初めての例である。



図 2-13 ZnJAST4 (核結晶) と CuJAST4 (膜結晶) からなる複合結晶

(2-8) 面選択的エピタキシャル成長による多孔性配位高分子結晶の複合化

(2-7) において、異種金属イオンを有する多孔性配位高分子のコアシェル型複合結晶を世界で初めて報告し、その構造相関を明らかにした。本研究では、結晶の対称性及び用いる配位子の反応性を考慮することで、結晶の異方性を利用した面選択的エピタキシャル成長を検討した。

核結晶と膜結晶において長さが異なるピラー配位子（核結晶：triethylenediamine ($dabco$)、膜結晶：diphenylnaphthaleneimide ($dpndi$)) を導入した。前述の ZnJAST4 を核結晶として、硝酸亜鉛、 H_2ndc 、 $dpndi$ の DMF 溶液中において $80^\circ C$ の温度で 2 日間加熱することにより、 $[Zn_2(ndc)_2(dpndi)]$ の組成を有する膜結晶を核結晶の $\{001\}$ 表面でのみ結晶化させたサンドイッチ型複合結晶の合成に成功した(図 2-14)。これは、核結晶の残り 4 面である $\{100\}$ 面においては $dabco$ が存在しており、配位子の長さが合わないため、エピタキシャル成長条件を満足できないためである。構成要素を適切に選択することで、結晶成長

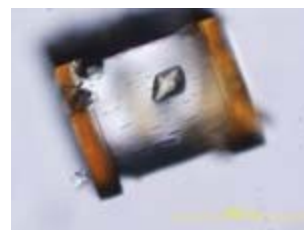


図 2-14 異なるピラー配位子を用いた ZnJAST4 類縁体の複合化

方向を制御することが可能であり、結晶の配列を 3 次元的に設計できることが明らかとなった。

また SPring-8、BL13XU の坂田グループとの共同研究により、その構造解析を行った結果、膜結晶は核結晶に対して、連続的にエピタキシャル成長し膜結晶及び核結晶の細孔配列が一致していることが明らかとなり、界面における完璧な細孔接合が示唆された。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究では、スピンドロスオーバーと細孔機能が連動する化合物の開発に成功した。更に、この化合物は光刺激により構造と電子状態と変換も可能である。無機物・有機物も含めた多孔性材料において、温度と圧力以外での分子放出の制御は未達成であり、本化合物を用いることで、光刺激による分子の吸着・放出制御、即ちゲート機能の制御が期待される。また、本研究で開発した複合結晶化の技術をこの化合物に応用することで、結晶界面間の物質移動の制御も期待される。これらの機能は、生体微量物質のセンサー、高機能なドラッグデリバリーシステムの開発につながると考えている。

5.3 高輝度放射光による金属錯体分子積層膜 及び多孔性配位高分子結晶の X 線構造解析

(高輝度光科学研究センター 藤原グループ)

(1)研究実施内容及び成果

錯体プロトニクス構築に向けた素機能開発、すなわち、多孔性配位高分子を用いたナノ薄層結晶の作製・機能創出において、その構造および機能の評価は極めて重要である。しかし、その厚さが nm オーダーである薄層結晶では、ガス吸着などの外場応答に関しても、質量変化、誘電率変化がわずかであるため、従来の評価方法ではその変化を検出できず、有効な評価手段が無かった。世界最大の放射光施設 SPring-8 では、放射光の高輝度、低エミッタンスといった光源性能に加えて、トップアップ運転により、入射 X 線ビームの強度と位置について極めて安定な放射光が供給される。この SPring-8 の放射光計測基盤を利用することで、ナノ領域の原子・分子レベルの構造を、非破壊でその場観察が可能となってきた。

本研究では、多孔性配位高分子ナノ薄層結晶新規材料の構造の精密評価のために SPring-8 の放射光 X 線光源を用い、最適な計測基盤の構築を行った。また、その計測基盤を本プロジェクトで作製された多孔性配位高分子ナノ薄層結晶に応用し、チーム内共同研究によりその機能創出に関わる構造を明らかにした。以下、(3-1) 計測基盤の構築と (3-2) それを用いた構造評価に大別して報告する。

(3-1) SPring-8 の放射光計測基盤の構築

計測基盤の構築では、

- 1) クイックな逆格子マッピング法の確立(図3-1)[文献 3-1,4,14]や薄層構造を精密に回折するための新たな X 線定在波法の提案[文献 3-11]
- 2) ピクセルアレイ型 2 次元検出器を用いた表面 X 線回折実験システムの構築等の検出系要素技術を確立したうえで、
- 3) 動的構造と物性をナノ秒の時分割で同時測定可能なシステム開発[文献

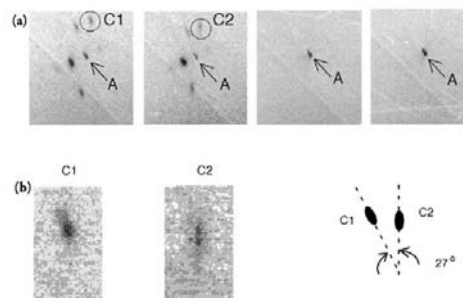


図3-1 Au(111)電極表面からの 0 1 6.3 点(矢印の A)付近の逆格子イメージ。(a) $23 \times \sqrt{3}$ から 1×1 に相転移に伴う逆格子イメージの変化。(b) C1、C2 の拡大図、および、回転角 27° を示す。

3-3,6,9,10,13]

- 4) 薄層カイネティックス決定のための反応エネルギー測定手法の開発[文献 3-7]
- 5) 薄層表面プロトン構造解析の基盤技術構築[文献 3-2,8,12]や実際に適用[文献 3-5]
- 6) 多孔性配位高分子ナノ薄層結晶の試料成長やゲートオープン・クローズのその場観察試料セルの開発

を行った。以下、代表的な成果として、上記3)、6)の詳細について報告する。

動的構造と物性をナノ秒の時分割で同時測定可能なシステムの具体化として、加速器リングの RF シグナルと同期させた外場を試料に印可する回路系およびナノ秒の分解能を持った検出器を含むデータ収集システムを構築した。テスト試料として強誘電体薄膜の有用性を評価できる圧電定数と電歪係数を同時に決定した(図3-2(a))。複合屈折レンズを用い数マイクロメートルに集光した放射光パルス単色X線をナノ秒オーダー幅のパルス電圧が印加されている薄膜試料に入射させた(図 3-2(b))。本システムでは、印加電圧は高さ100 Vまで、最小パルス幅30 ナノ秒まで印加できる。残留分極 P_r の状態に処理してから、ユニポーラの電場を印加し、その薄膜から生じる回折X線強度を所望の逆格子位置にお

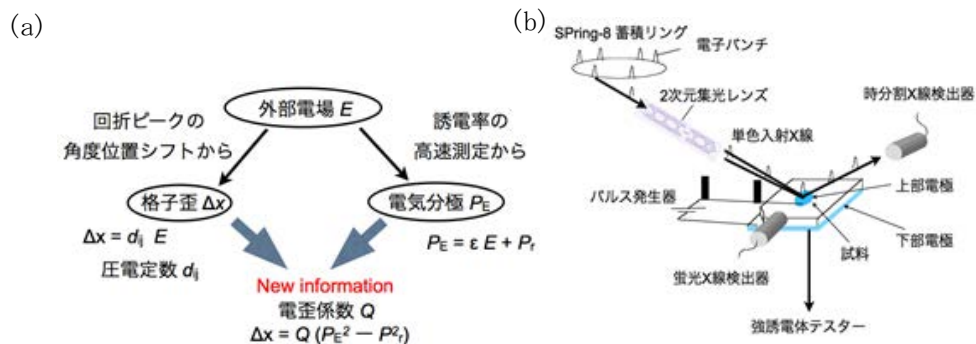


図3-2 (a)新しい物性測定法の提案: 格子歪と電気分極の同時測定から電歪係数を得る方法. (b)測定システムの模式図.

いてナノ秒時間の関数として記録した。このシステムをモデル系である強誘電体ビスマスフェライト(BiFeO_3)薄膜に適用し、電場による回折強度のピーク角度位置を解析することで電場により誘起された 10^{-4} の格子歪を検出することに成功した。同時測定法により、その場でユニポーラ分極 P_E も測定した。異なる印加電圧に対して測定をし、その勾配から圧電定数と電歪係数を決定した。知られている最大の値であるバルクのチタン酸鉛結晶の電歪係数値が $8.9 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ に対し、得られた膜の値はそれと比較できる $1.4 \times 10^{-2} \text{ m}^4/\text{C}^2$ であり、ビスマスフェライト薄膜が電気エネルギーを機械エネルギーに効率よく変換できる薄膜として有望であることを示すことができた[文献 3-9,13]。

その場観察試料セルは、溶液浸漬型 in-situ セル、drop 型 in-situ セル、温度・雰囲気制御セルの開発を行った。溶液浸漬型 in-situ セルは、薄膜作製をゴニオメータの試料ステージ上で行うことで、薄膜成長以外の要因で付着する物質、位置の変化、ピンセットによる物理的な変化等を排除した表面X線回折測定を実現可能にした。溶媒は、水、エタノールが使用可能で、ルベアン酸銅薄膜を実際に作製した。また、drop 型 in-situ セルは、クロロホルム、トルエンに強い材料である PEEK を使用しており、ポルフィリン系の薄膜を滴下して作製する場合の薄膜成長過程を表面X線回折測定用のセルである。本グループの最終目標は、多孔性配位高分子ナノ薄層結晶のガス吸着過程におけるゲートオープン・クローズ機能と構造の関係を調べることである。このため、温度(80 – 580 K)、雰囲気圧力($6 \times 10^{-3} - 1 \text{ atm}$)を制御可能なその場観察雰囲気制御試料チャンバーを構築した(図3-3)。

(3-2) SPring-8 の放射光計測基盤による多孔性配位高分子ナノ薄層結晶評価

構築した計測基盤の応用による構造評価は、チーム内共同研究により多孔性配位高分

子ナノ薄層結晶に対して行い、

- 1) 放射光照射による損傷が極めて激しい有機ナノ薄層結晶における回折ピークの観測と結晶系の決定
- 2) これまで結晶性が確認されていなかった Langmuir-Blodgett 法によって作製された多孔性配位高分子超薄膜の結晶性の確認[文献 1-34]
- 3) 数 $100 \mu\text{m}^2$ の微小結晶基板上に厚膜成長した多孔性配位高分子が単結晶性であることの実験的証明[文献 2-10]
- 4) 複合化した多孔性配位高分子結晶の膜結晶での、格子ミスマッチング緩和による回転成長機構の発見[文献 2-10]
- 5) 構造的変化による多孔性配位高分子ナノ薄層結晶のゲートオープンの実験的観測を達成した。

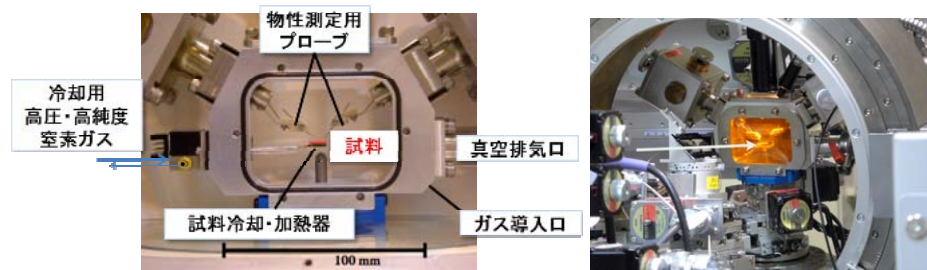


図3-3 (a) その場観察雰囲気制御試料チャンバー、(b) 回折計に設置した状態のチャンバー

水1分子分のナノチャンネルを有する配位高分子金属錯体のシュウ酸鉄配位子高分子(シュウ酸鉄)は、バルク状態では加湿により7桁もプロトン伝導度が大きくなる特徴を有する。また、鉄分子を含むことから磁気メモリ特性を有する可能性がある。このため、多機能性薄膜の開発を目指し、シュウ酸鉄を多結晶酸化インジウムスズ(ITO)基板上に成膜し、精密X線回折実験を行った。その結果、単斜晶系の200に相当する回折ピークが 12.2° に観察された。他方、バルクシュウ酸鉄の回折ピークから推測される斜方晶系成分の111、 -402 、 022 、 -602 、 023 、 -131 、 130 、 312 、 -424 、 -224 、 -515 回折に相当するピークを観察されなかった。以上のX線回折測定結果から、調べたシュウ酸鉄膜は、薄膜特有の構造の単斜晶系が主成分であり、そのa軸が試料面内にランダムに分布していることが分かった[文献 2-5]。

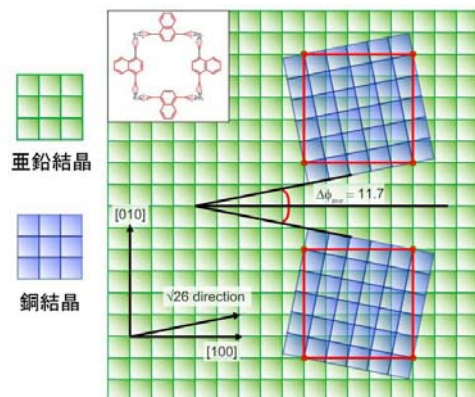


図3-4 亜鉛結晶 $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ と銅結晶 $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ の構造相関図。

薄膜層で特有の構造を有するシュウ酸鉄膜に加えルベアン酸銅膜を湿式法のLayer-by-Layer法により作製しX線回折法により調べた。約50 nm幅の原子レベルで平らな大きなテラスがステップを挟み繰り返す超平坦サファイア(0001)を基板として用い、湿式法で作製した膜厚が10 nm以下の超薄膜においても、膜結晶に由来する明瞭な回折プロファイルを得ることに成功した。湿式法を用いて新規ボトムアップ手法により作製した配位高分子金属錯体の超薄膜が結晶性を有することを初めて回折学的方法で実証した[文献 1-34]。

異なる配位子を有するハイブリッド型多孔性配位高分子結晶は、多機能薄層としてその機能と構造の相関を明らかにするのは重要である。特に接合界面における原子構造相関の理解は、連続的機能性の創出に必要不可欠である。大場グループは溶液中で合成した

数 $100 \mu\text{m}^2$ の大きさの $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ (ndc =ナフタレンジカルボン酸、 dabco =トリエチレンジアミン) を基板結晶とし、さらに その外側に溶液中で高压合成した $[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ の厚膜の作製に成功した。その構造を調べた結果、基板、膜ともに単結晶である構造の知見が得られた[文献 2-10]。このような微小な基板上の膜構造評価は実験的に難易度が高いが、SPRING-8 の高輝度放射光回折で初めて実現できた。

この手法を、c 軸方向の格子長の長さが大きく異なり格子が整合する ab 面のみに異方的な結晶成長が起こるハイブリッド型多孔性配位高分子へと応用することで、新規複合構造の観察に成功した。大場グループが作製した $[\text{Zn}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]/[\text{Cu}_2(\text{ndc})_2(\text{dabco})]$ 複合系の構造を詳細に調べた結果、サンドイッチ型のエピタキシャル複合結晶が成長したことを結晶学的に明らかにした。更に、複合化した多孔性配位高分子結晶の膜結晶は核結晶に対し、連続的にエピタキシャル成長するのではなく、 0.01nm の格子長を緩和するために約 12 度回転して成長していた。格子長が僅かに短い膜結晶が、核結晶との格子整合をとるためであり、実際に膜結晶の $\sqrt{26} \times \sqrt{26}$ の格子が、核結晶の 5×5 の格子に整合し、その時の角度が約 12 度であり、実験結果をよく説明できる構造モデルを構築した[文献 2-10]。

(2)研究成果の今後期待される効果

本プロジェクトでは、厚さが nm オーダーと薄いために、通常の X 線回折では検出できない多孔性配位高分子結晶薄層に対して、高輝度放射光 X 線回折実験により、その構造評価と機能との相関を明らかにする計測基盤を構築した。この際、一般的には放射光損傷が著しい有機系結晶においてもその損傷効果を最小限にする測定環境も確立した。これら基盤技術は、今後、有機・無機材料に関わらず、超薄膜デバイスの評価に必要なものとなる。エネルギー消費、希少資源の消費を減らしつつデバイスの著しい機能化が求められる現在、デバイスの微小化は必須の方向であり、本計測基盤はこれらのデバイス開発に大きく貢献することが期待される。

5. 4 中性子散乱法によるプロトンの動的構造の解析 (東京大学 山室グループ)

(1)研究実施内容及び成果

中性子散乱法は、水素原子の非干渉性散乱断面積が他の原子よりはるかに大きい (H: 81.7, C: 0, N: 0.49, O: 0, S: 0.01, Cu: 0.52)、プロトンや水分子の動きを選択的に見るのに非常に適している。様々な中性子散乱実験より、新しく開発され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する。

中性子散乱実験は、非常に貴重な中性子ビームを用いるので、まず全温度領域での相挙動や試料の安定性を調べるため、高精度断熱型熱量計を用いて、各試料の熱容量測定を行う。この実験により、熱容量以外にエントロピーなどの絶対値が得られる。これらの熱力学量は、微視的な情報を与える中性子散乱データとは正に相補的な関係にあり、議論を深めるために非常に有用である。

プロトンを含めた結晶構造解析には、日本原子力研究開発機構(JAEA)の研究用原子炉 JRR-3 に設置されている粉末中性子回折装置 HERMES を用いる。プロトンの運動を見るための準弾性散乱装置には、山室研が管理している高分解能パルス冷中性子分光器 AGNES(分解能 $120 \mu\text{eV}$ or $50 \mu\text{eV}$)、米国立標準技術研究所(NIST)の後方散乱分光器 HFBS(分解能 $1 \mu\text{eV}$) およびスピンエコー分光器 NSE(分解能 $0.1 \mu\text{eV}$)、英国ラザフォード・アップルトン研究所の逆転配置分光器 IRIS(分解能 $17 \mu\text{eV}$)を用いる。これらの 4 台の装置の組み合わせにより、1ps から 100ns の広い時間スケールのプロトン運動が観測できる。

以下にこれまでに得られた成果を項目別に示す。

(1) ルベアン酸銅水和物のプロトン伝導メカニズムの解明

本 CREST 研究で重要な役割を担う物質であるルベアン酸銅水和物 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) は、高いプロトン伝導性をもつ多孔性配位高分子 (Metal Organic Framework; MOF) である。この物質の特長は、相対湿度を変化させることで細孔中に水を可逆的に吸収・放出し、プロトン伝導度を 4 桁も変化させることである。最大水分量 ($n=3.6$) におけるプロトン伝導度は 0.01 S cm^{-1} と非常に大きく、実用されている代表的なプロトン伝導体であるナフィオンと同程度である。

図 4-1 に、ルベアン酸銅の乾燥試料および含水試料の熱容量の温度変化を示す。乾燥試料では熱異常は見られないが、含水試料では 150 K 付近に熱容量の段差を伴うガラス転移が、150-270 K の広い温度範囲に一次相転移によるブロードなピークが観測された。ガラス転移は、この温度以上では水分子が熱容量の観測時間スケール (100 s 程度) で動いていることを意味している。水分子が 150 K という低温まで動き続けていることは通常はあり得ないことで、非常に興味深い。150-270 K の熱異常によるエントロピー変化を計算したところ、バルク氷の融解エントロピー (22 JKmol^{-1}) と同程度の 19.4 JKmol^{-1} ($n=2.1$) および 20.8 JKmol^{-1} ($n=3.6$) であった。このことは、このルベアン酸銅水和物の熱異常が、固体状態 (秩序状態) の水分子が徐々に無秩序化していく過程であることを示している。

図 4-2 はルベアン酸銅水和物 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2 \cdot 3.6\text{H}_2\text{O}$) の粉末中性子回折パターンからルベアン酸銅無水物 ($\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{H}_2$) のパターンを引き去ったデータである。 $q=2.1\text{ \AA}^{-1}$ 付近に細孔内部の水の第一ピークが見られる。このピークをローレンツ関数でフィットして解析した結果、熱測定で見いだしたブロードな一次転移では、冷却とともに細孔内部の水の密度減少と相関長の増大が起こっていることが明らかになった。

中性子準弾性散乱測定には 3 台の時間スケールの異なる装置を用いたが、代表的なデータとして、図 4-3 に中性子スピネコーで得られた中間散乱関数を示す。このデータでは速い緩和成分、遅い緩和成分、この時間スケールでは全く緩和しない成分の 3 つが見えている。これらの成分を図 3 の図中に示した式でフィットした。その結果得られた緩和時間 τ と $D=\tau^{-1}q^2$ の関係から計算した拡散係数 D の温度変化を図 4-4 に示す。図中には NSE よりも短い時間スケールの装置である AGNES と HFBS のデータも示してある。また、AGNES で測定したバルク水のデータも示した。この図からも明らかのように、ルベアン酸銅水和物の細孔中には 2 種類の水分子が存在する。また、100 ns の時間スケールでは緩和しない成分が存在することも明らかになった。

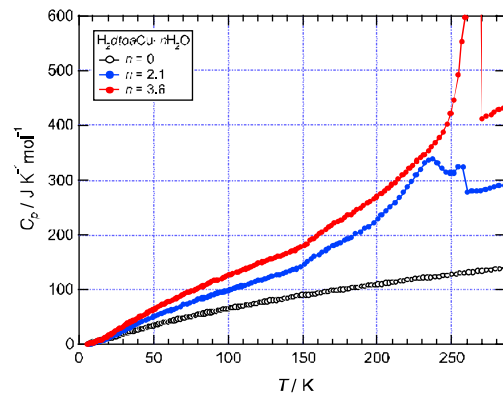


図4-1 ルベアン酸銅水和物の熱容量

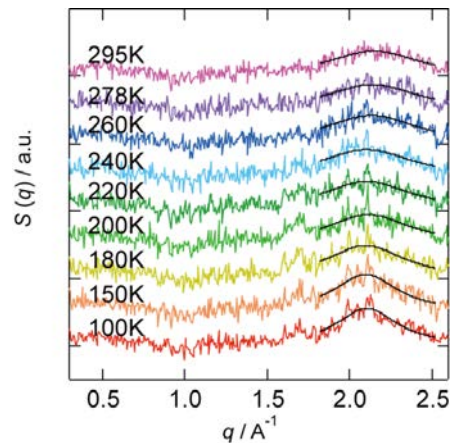


図4-2 ルベアン酸銅水和物の中性子回折

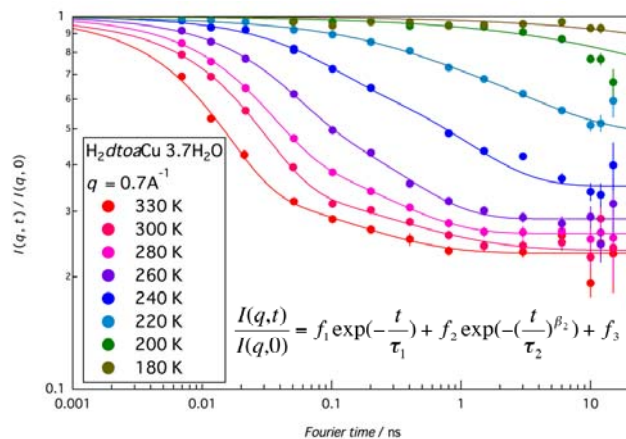


図4-3 ルベアン酸銅水和物の中間散乱関数

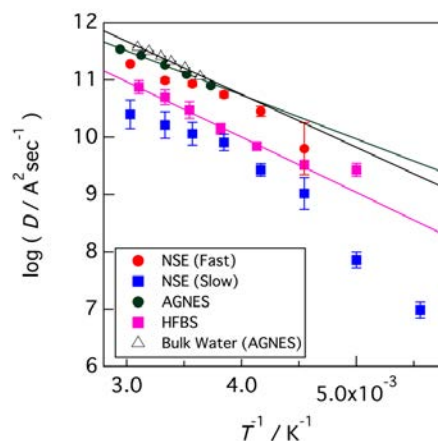


図4-4 拡散係数のアレニウスプロット

2種類の緩和成分の分率 f_1 と f_2 の温度変化を詳しく調べた結果、260 K 付近にピークをもつブロードな一次転移では、冷却とともに、速い成分 f_1 が減少し、遅い成分 f_2 が増加することが分かった。我々は、速い成分を細孔中で比較的自由にいる水、遅い成分を細孔の壁に吸着された水に対応すると考えている。つまり、ブロードな一次転移は、細孔の壁に対する吸着・脱着の転移と言える。吸着状態では水分子は局所的には氷に近い配向秩序化をしていると予想している。なお、緩和しない成分はもともと細孔の壁に存在するプロトンと推測される。以上の結果は熱測定の結果や中性子回折による密度や相関長の温度変化の結果とも矛盾しない。

室温ではほとんどが上記の自由な水として存在するわけだが、非常に興味深いのは、AGNES で得られた活性化エネルギーの値が 10 kJ mol^{-1} 程度とバルク水 (17 kJ mol^{-1}) と比べてかなり小さくなっていることである。また、跳躍距離について解析を行ったところ、バルク水の $0.8 \text{ \AA}$ と比べてはるかに長い $1.3 \text{ \AA}$ 程度であることが分かった。これらの結果は、細孔の壁の影響で水分子が隣の水分子と理想的な距離・角度の水素結合を形成できないことに起因すると考えられる。AGNES では水分量の異なる試料も測定したが、拡散係数が水分量の増加とともに大きくなることが分かった。これらの結果は、ルベアン酸銅水和物におけるプロトン伝導機構は、本質的には Grotthuss 機構であり、細孔内の水分子(あるいはオキソニウムイオン H_3O^+)の局所的拡散と水分子間のプロトン移動によることが明らかになった。非常に大きいプロトン伝導は自由な水の活性化エネルギーの低さに起因すると考えられる。

(2) ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物のプロトン伝導メカニズムの解明

上記のルベアン酸銅の水素をヒドロキシエチル基で置換した $\text{CuC}_2\text{N}_2\text{S}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$ は 290 K 付近にプロトン伝導率が大きく変化する相転移の可能性が示唆されている。我々はまず、X線および中性子線による粉末回折実験、熱容量測定、AGNES 分光器による中性子準弾性散乱を行ったが、その範囲では異常が見られなかった。図 4-5 は NIST の HFBS で測定した結果であり、弾性散乱スキャンと呼ばれる弾性散乱成分の温度変化をプロットしている。今回の実験では、通常試料の測定以外にヒドロキシエチル基と水のうちのどちらかを D 原子置換した試料

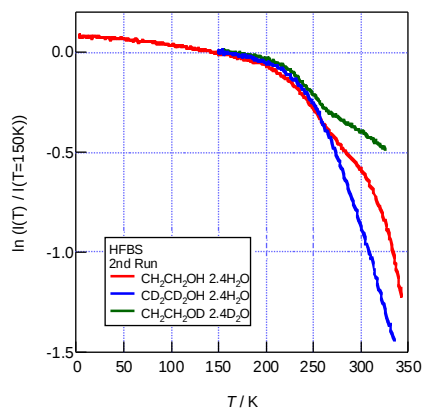


図4-5 中性子弾性散乱スキャン

を用い、それぞれの寄与を独立に見る試みを行った（散乱断面性が大きい H 原子の方が見える）。図 4-5 のプロットは、異常がなければ低温のデータのように直線的な温度変化を示す。全ての試料で 220K 付近から散乱強度の過剰な減少が見られるが、これはルベアン酸銅水和物と同様に 240K 付近に存在する相転移の効果である。D 置換の試料の結果より、この相転移で拡散係数が大きく変化するのは水分子であるが、ヒドロキシエチル基の運動もカップルしていることが明らかになった。注目すべきは、一度温度を 340K 付近まで昇温した後測定した赤線のデータでは

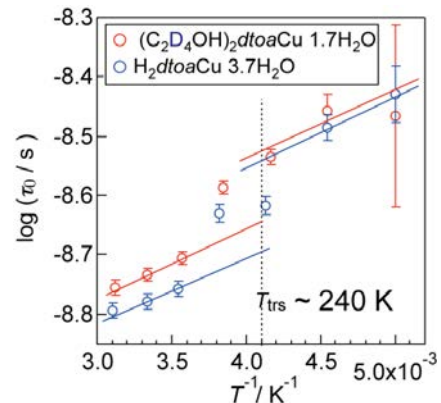


図4-6 水分子運動の緩和時間

290 K 付近に散乱強度の過剰な減少が見られることである。プロトン伝導度以外で相転移に関わる異常が観測されたのはこのデータが初めてである。ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物の相転移は、測定方法だけでなく試料の状態（粉末かペレットか、高温で熱処理しているかなど）にも関わるようである。今後、相転移の機構を詳しく調べるためには、プロトン伝導度と物性測定を同時に行う必要がある。このことを目指して作成した中性子散乱・プロトン伝導度同時測定装置による測定を予定していたが、東日本大震災により国内の中性子施設が停止しており、現時点では測定の目処は立っていない。

図 4-6 は NIST の高強度後方散乱装置（HFBS）で測定した水分子の緩和時間のアレニウスプロットである。熱容量のピーク温度である 240 K 付近で明らかとなびが見られる。無置換の試料と比べると、緩和時間が長くなっている。ガラス転移温度が 20 K 上昇したこととも考え合わせると、ヒドロキシエチル基は立体障害により水分子の運動を遅くする効果があると考えられる。

(3) シュウ酸架橋二次元配位高分子におけるプロトンダイナミクスの解明

ルベアン酸銅配位高分子は結晶性が低く、細孔中の水も液体のように乱れているが、水に加えてアジピン酸とアンモニウムイオンが層間に入ったシュウ酸架橋錯体 $(\text{NH}_4)_2[\text{HOOC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}][\text{Zn}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （以下 $\text{ZnADP} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ と略する）では、それぞれの分子・イオンは結晶のように決まったサイトに固定されている。相対湿度 95% 以上で存在する 3 水和物 $\text{ZnADP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ はプロトン伝導度も 0.01 Scm^{-1} と高く、理想的なプロトン伝導体として注目されている。

我々はこの物質の中性子準弾性散乱測定を、AGNES, IRIS, HFBS の 3 台の装置を用いて行った。図 4-7 に AGNES で測定した準弾性散乱スペクトルを示す。驚くべきことに、ルベアン酸銅水和物では全く固体的であった 100K においても、準弾性散乱成分（弾性散乱ピークのブロードニング）が見いだされた。3 台の分光器のデータを弾性散乱ピークと単一または複数のローレンツ関数でフィットした。ローレンツ関数の線幅が Q 変化しないことから、緩和成分は局所的な運動（例えばアンモニウムイオンの回転）であることが分かった。線幅の逆数に対応する緩和時間を、図 4-8 にアレニウスプロットの形式で示した。明らかに 3 種類の緩和が存在すること分かる。これらの緩和は、緩和時間の長い方から順にアジピン酸の COOH 、 H_2O 、 NH_3^+ の再配向運動によると考えている。いずれの緩和も、固体中とは思えないぐらい低い活性化エネルギー（ $< 3 \text{ kJ/mol}$ ）をもつことが分かった。図中の黒いマークはアンモニウムイオンをカリウムイオン K^+ に置き換えた物質 $\text{ZnKADP} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のデータである。緩和は高温でしか観測されておらず、このことは系全体の緩和を速くしているのはアンモニウムイオンであることを示している。アンモニウムイオンがプロトン伝導の主役である MOF 系プロトン伝導体はこれまでになく、今後新しい

系を探索する上で非常に有意義な結果であった。

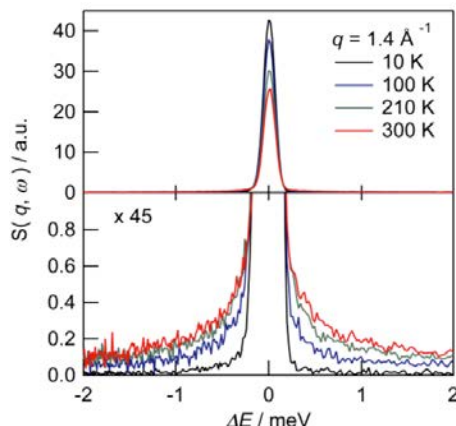


図4-7 中性子準弾性散乱スペクトルの温度変化

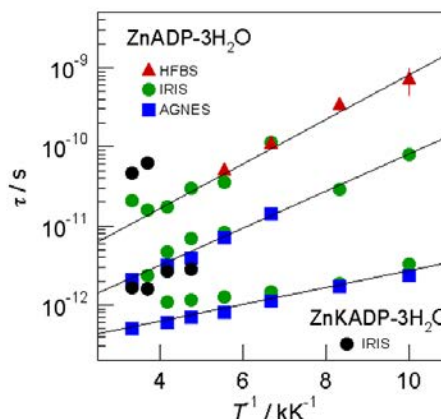


図4-8 緩和時間のアレニウスプロット

(2)研究成果の今後期待される効果

MOF 中の水やアンモニウムイオンの拡散運動がこれまでに中性子散乱で研究されたことはなく、今回得られた結果は全く新しい分野を切り開いたと言える。今後、MOF のプロトン伝導体の中性子散乱研究は続けられていくであろうが、今回の研究で用いられた手法はその標準になると考えられる。水だけでなく、アンモニウムイオンが重要な役割を果たしている系を見つけたという意味も大きい。プロトン伝導機構に関しては、いずれの系でもバルクの水よりも低い活性化エネルギーが観測された。これらの知見は今後新たなプロトン伝導体を開発する上で重要な指標になるであろう。

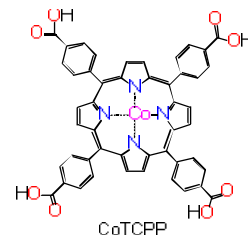
5.5 逐次積層法による金属錯体ナノ薄膜の構築 (大阪府立大学 牧浦グループ)

(1)研究実施内容及び成果

これまでに、Langmuir-Blodgett (LB) 法により液面に2次元分子ネットワークを形成し、Layer-by-Layer (LbL) 法によりこの2次元ネットワークを1層ずつ積層させることで、結晶性の MOF (metal-organic frameworks, 金属-有機構造体) ナノ薄膜 (NAFS-1) の作製に成功している。LbL 成長法は面外(膜の積層方向)の結晶子ドメインサイズ、すなわち膜厚の制御に優れた手法でありナノスケールで所望の厚さの薄膜を得ることができる。一方で、LB 法は高配向性単分子膜の作製に優れているが、MOF のように配位能を有する分子ユニットが金属イオンとの配位結合を介して配向する分子膜に関して、面内(基板に対して水平方向)の結晶ドメインサイズの制御法は確立していない。結晶ドメインサイズは分子吸蔵・輸送、イオン伝導などの薄膜特性に大きな影響を与えることが考えられるため、結晶性ナノ薄膜の応用利用へ発展させるためには膜厚のみならず、面内ドメインサイズの制御が必須である。そこで、面内ドメインサイズの自在制御を達成するために、液面における MOF アレイの形成過程に関して詳細に調べた。

MOF 2 次元アレイの作製には、NAFS-1 の構成要素と同様 5,10,15,20-tetrakis (4-carboxyphenyl)-porphyrinato cobalt(II) (CoTCPP) と

銅イオンを用いた。LB 法を用いた分子膜の作製において分子の配向に影響を与える因子として、展開液 (分子ユニットを含む) および下層液 (金属イオンを含む) の濃度、展開液を下層液上に散布後の反応時間 (WBG: wait before go, 表面圧縮前の待ち時間)、表面圧などが挙げられる。このうち、2つの異なる表面圧 (0.5 および 5 mNm⁻¹) において MOF アレイを液



面から固体基板に転写し、X 線回折 (XRD) 測定により面内結晶構造を調べた結果を図 5-1 に示す。 0.5 mNm^{-1} においては単に面積に存在する分子数が少ないことから散乱強度は弱い、 5 mNm^{-1} の場合と同じ位置に散乱ピークが観測された (図 5-1a)。また、最も反射強度の強い(110)反射ピークの半値幅 (FWHM) は膜転写時の表面圧に関わらず同じであることから、面内の結晶ドメインサイズに違いがないことがわかった (図 5-1b and 1c)。通常の LB 膜においては、表面を圧縮する過程で表面圧が急峻に立ち上がる前の状態では分子配列に秩序がない。一方で、NAFS-1 アレイにおいては表面圧が小さい状態でも結晶性由来の X 線反射ピークが見られることから、通常の LB 膜とは形成過程が異なることが示唆された。NAFS-1 アレイの形成プロセスモデルを図 5-2 に示す; CoTCPP が銅イオンを含む下層液状に展開されると(i)、即座に銅イオンと反応し結晶ドメインを形成する(ii)。その後、表面を圧縮することでドメインが寄せ集められ、表面被覆率の高いより密な分子膜が液面上にできる(iii)。

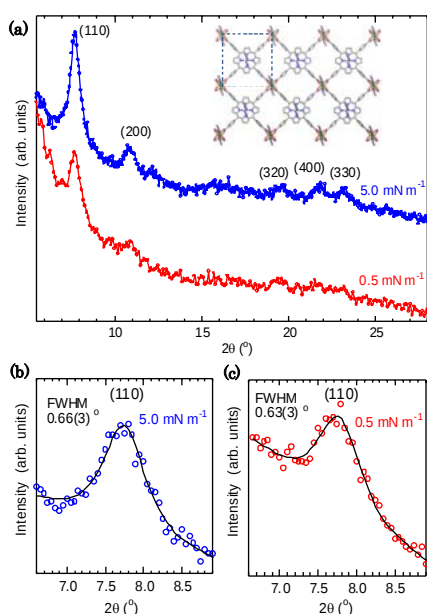


図 5-1 NAFS-1 ナノ薄膜の in-plane XRD パターン

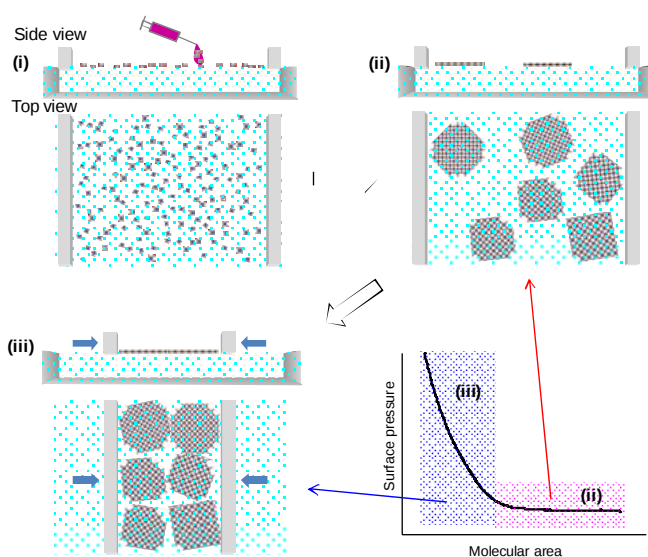


図5-2 気液界面における NAFS-12次元アレイの形成過程の模式図

MOFの薄膜化という観点では、これまでに原料母液に基板を浸漬させ結晶成長させる方法や、基板を金属イオンと有機配位子の溶液に交互に浸漬させる方法 (layer-by-layer) が報告されている。これら方法により、薄膜の配向選択性や部分的に結晶構造を有するという結果が得られているが、膜が微結晶の集積体から構成されていたり、結晶構造の詳細、特に面内における周期構造が不明であったりと、構造および成長方向が制御された連続膜の作製は達成されていなかった。配向が完全に制御された結晶性 MOF ナノ薄膜の構築は、新規液相ボトムアップ LB-LbL 手法により世界で初めて実現したが、面内ドメインサイズは小さくまたその形成過程に関しては未解明であった。本成果により、液面で結晶性 MOF ナノ薄膜がどのように形成するかに関する知見が得られたため、より大きなドメインを有するナノ薄膜の構築達成を加速することが期待される。

(2)研究成果の今後期待される効果

本研究により、液面上における MOF ナノ薄膜形成プロセスが明らかとなった。この知見を生かし、今後は面内結晶ドメインサイズの拡大さらには精密制御を行い、

ドメインサイズとガス吸着に対する構造変化、イオン伝導測定などの諸特性との関係を明らかにする。表面および界面に形成されたナノ構造体の骨格およびナノ細孔で起こる特異な化学／物理特性の開拓は学術的に高い意義を有するのみならず、センサ、触媒、電池の電極などのデバイスへの展開にも大きく貢献することが期待される。

§ 6 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 4 件、国際 (欧文) 誌 90 件)

(1-50) M. Sadakiyo, H. Ōkawa, 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., 134, 5472-5475 (2012)

(1-49) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa
“Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites Embedded in a Layered Metal–Organic Framework”
J. Am. Chem. Soc., 133, 11050-11053 (2011)

(1-48) 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., 133, 11034-11037 (2011)

(1-47) T. Kawamoto, T. Mori, K. Enomoto, T. Konoike, T. Terashima, S. Uji, H. Kitagawa, K. Takimiya, T. Otsubo
“Disordered Polyhalide Anion Effect on the Fermi Surface of the Incommensurate Organic Superconductor (MDT-TSF)I_{0.77}Br_{0.52}”
Phys. Rev. B., 84, 094518 (2011).

(1-46) M. Mitsumi, T. Yamashita, Y. Aiga, K. Toriumi, H. Kitagawa, T. Mitani, M. Kurmoo
“On the Nature of the Multiple Ground States of the MMX Mixed-Valence Chain Compound, [Pt^{II/III}₂(n-PenCS₂)₄]_∞”
Inorg. Chem., 50(10), 4368-4377 (2011)

(1-45) T. Suemoto, H. Nakao, M. Nakajima, H. Kitagawa
“Time-Resolved Luminescence Spectroscopy of Self-Trapped Excitons in Ladder Type Br-Bridged Pt Complexes”
J. Chem. Phys., 134, 224503 (2011)

(1-44) T. Yamada, H. Kitagawa
“Synthesis of A Novel Isorecticular Metal–Organic Framework by Protection and Complexation of 2,5-Dihydroxyterephthalic Acid”
Supramolecular Chemistry, 23, 315-318 (2011)

(1-43) T. Yamada, S. Iwakiri, T. Hara, K. Kanaizuka, M. Kurmoo, H. Kitagawa
“Porous Interpenetrating Metal–Organic Frameworks with Hierarchical Nodes”
Cryst. Growth Des., 11 (5), 1798-1806 (2011)

- (1-42) S. Motoyama, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa
 “Highly-crystalline Nanofilm by Layering Porphyrin MOF Sheets”
J. Am. Chem. Soc., 133, 5640-5643 (2011)
- (1-41) 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)
- (1-40) A. Shigematsu, T. Yamada, H. Kitagawa
 “Wide Control of Proton Conductivity in Porous Coordination Polymers”
J. Am. Chem. Soc., 133, 2034-2036 (2011)
- (1-39) T. Tokuda, S. Oku, T. Yamada, M. Takahashi, T. Yoko, H. Kitagawa, Y. Ueda
 “Structure Manufacturing of Proton-Conducting Organic-Inorganic Hybrid Silicophosphilite Membranes by Solventless Synthesis”
J. Mater. Res., 26, 796-803 (2011)
- (1-38) K. Kanaizuka, S. Iwakiri, T. Yamada, H. Kitagawa
 “Design and characterization of a polarized coordination polymer of a zinc(II) biphenyldicarboxylate bearing a sulfone group”
Chem. Lett., 39, 28 (2010)
- (1-37) R. Makiura and H. Kitagawa
 “Porous Porphyrin Nano-Architectures on Surfaces”
Eur. J. Inorg. Chem., 24, 3715-3724 (2010)
- (1-36) M. Kurmoo, K. Otsubo, H. Kitagawa, M. Henry, M. Ohba, S. Takagi
 “Magnetic Properties of Segregated Layers Containing $M^{II}_3(\beta\text{-OH})_2$ (M = Co or Ni) Diamond Chains Bridged by *cis,cis,cis*-1,2,4,5-Cyclohexanetetracarboxylate”
Inorg. Chem., 49, 9700-9708 (2010)
- (1-35) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
 “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”
J. Am. Chem. Soc., 132, 5576-5577 (2010)
- (1-34) L. Yang, S. Kinoshita, T. Yamada, S. Kanda, H. Kitagawa, M. Tokunaga, T. Ishimoto, T. Ogura, R. Nagumo, A. Miyamoto, M. Koyama
 “A Metal-Organic Framework as An Electrocatalyst for Ethanol Oxidation”
Angew. Chem. Int. Ed., 49, 5348-5351 (2010)
- (1-33) 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, 15896-15898 (2010)
- (1-32) 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)

- (1-31) T. Yamada, S. Morikawa, H. Kitagawa
 “Structures and Proton Conductivity of One-Dimensional MDHBQ·nH₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni, Zn, H₂DHBQ = 2,5-dihydroxybenzoquinone) Promoted by a Connected Hydrogen Bond Networks with Absorbed Water”
Bull. Chem. Soc. Jpn., 83, 42-48 (2010)
- (1-30) Y. Nakayama, K. Morii, Y. Suzuki, H. Machida, S. Kera, N. Ueno, H. Kitagawa, Y. Noguchi, H. Ishii
 “Origins of Improvement of Hole Injection by MoO₃ Layers on a Polymeric Semiconductor Poly(dioctylfluorene-alt-benzothiadiazole)”
Advanced Functional Materials, 19, 3746 (2009)
- (1-29) T. Takaishi, M. Hosoda, T. Kajiwarra, H. Miyasaka, M. Yamashita, Y. Nakanishi, Y. Kitagawa, K. Yamaguchi, A. Kobayashi, H. Kitagawa
 “Electroconductive Porous Coordination Polymer Cu[Cu(pdt)₂] Composed of Donor and Acceptor Building Units”
Inorg. Chem., 48, 9048-9050 (2009)
- (1-28) 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)
- (1-27) T. Yamada, H. Kitagawa
 “A Protection and Deprotection Approach for the Introduction of Functional Group to Metal-Organic Frameworks”
J. Am. Chem. Soc., 131, 6312-6313 (2009)
- (1-26) T. Yamada, M. Sadakiyo, H. Kitagawa
 “High Proton Conductivity of One-Dimensional Ferrous Oxalate Dihydrate”
J. Am. Chem. Soc., 131, 3144-3145 (2009)
- (1-25) M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa
 “Rational Designs for Highly Proton-Conductive Metal-Organic Frameworks”
J. Am. Chem. Soc., 131, 9906-9907 (2009)
- (1-24) H. Okawa, A. Shigematsu, M. Sadakiyo, T. Miyakawa, M. Ohba, H. Kitagawa
 “Oxalate-Bridged Bimetallic Complexes {NH(prol)₃}[MCr(ox)₃] (M = Mn^{II}, Fe^{II}, Co^{II}; NH(prol)₃⁺ = Tri(3-hydroxypropyl)ammonium) Exhibiting Coexistent Ferromagnetism and Proton Conduction”
J. Am. Chem. Soc., 131, 13516-13522 (2009)
- (1-23) H. Kobayashi, M. Yamauchi, R. Ikeda, H. Kitagawa
 “Atomic-Level Pd-Au Alloying and Controllable Hydrogen-Absorption Properties in Size-Controlled Nanoparticles Synthesized by Hydrogen Reduction Method”
Chem. Commun., 4806-4808 (2009)
- (1-22) I. Nagasawa, H. Amita, H. Kitagawa
 “A New Type of Iodosulfite Ion Formulated as I₂SO₂²⁻”
Chem. Commun., 204-205 (2009)

- (1-21) M. Yamauchi, H. Kobayashi, H. Kitagawa (Invited Review)
 “Hydrogen Storage Mediated by Pd and Pt Nanoparticles”
ChemPhysChem, 10, 2566-2576 (2009)
- (1-20) K. Otsubo, A. Kobayashi, M. Hedo, Y. Uwatoko, H. Kitagawa
 “Pressure-induced Consecutive Phase Transitions of a Metallic MMX-Chain Complex, $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}$ ($\text{dtp} : \text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2^-$)”
Chem. -Asian J., 4, 1673-1676 (2009)
- (1-19) S. Morikawa, T. Yamada, H. Kitagawa
 “Crystal Structure and Proton Conductivity of a One-dimensional Coordination Polymer, $\text{Mn}(\text{DHBQ}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ”
Chem. Lett., 38, 654-655 (2009)
- (1-18) A. Kobayashi, S. Kitao, M. Seto, R. Ikeda, H. Kitagawa
 “ ^{129}I Mössbauer Spectroscopic Study on a Metallic MMX Chain System”
Inorg. Chem., 48, 8044-8049 (2009)
- (1-17) Y. Takahashi, H. Kitagawa, T. Suemoto
 “Propagation of the Ballistic Nuclear Wavepacket on an Adiabatic Potential Surface of a One-Dimensional Br-Bridged Pd-Complex without a Self-Trapped Exciton State”
Phys. Rev. B, 79, 153103 (2009)
- (1-16) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, M. Takata
 Recent Findings on Metal Nanoparticles as New-Type Hydrogen-Storage Material
Spring-8 Research Frontiers 2008, 68-69 (2009)
- (1-15) 亀川厚則, 中東 潤, 山口 明, 藤田麻哉, 山内美穂, 北川 宏, 岡田益男
 “サブナノ格子物質中における水素が誘起する新機能”
 日本金属学会誌, 73, 141-150 (2009)
- (1-14) K. Kanaizuka, R. Haruki, O. Sakata, M. Yoshimoto, Y. Akita, H. Kitagawa
 “Construction of Highly-Oriented Crystalline Surface Coordination Polymers Composed of Copper Dithiooxamide Complex”
J. Am. Chem. Soc., 130, 15778-15779 (2008)
- (1-13) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
 “On the Nature of Strong Hydrogen Atom Trapping Inside Pd Nanoparticles”
J. Am. Chem. Soc., 130, 1828-1829 (2008)
- (1-12) H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa, Y. Kubota, K. Kato, M. Takata
 “Hydrogen Absorption in the Core/Shell Interface of Pd/Pt Nanoparticles”
J. Am. Chem. Soc., 130, 1818-1819 (2008)
- (1-11) M. Yamauchi and H. Kitagawa
 “Nano-Size Effects on Hydrogen Storage in Palladium”
J. Phys. Chem. C, 112, 3294-3296 (2008)
- (1-10) M. Fujishima, H. Takatori, K. Yamai, Y. Nagao, H. Kitagawa, K. Uchida
 “Proton conductivity of biopolymer-platinum nanoparticle composite under high humidity “

Journal of Materials Science, 43(9), 3130-3134, (2008)

(1-9) T. Suemoto, Y. Takahashi, K. Yasukawa, D. Kawakami, S. Takaishi, M. Yamashita, A. Kobayashi, H. Kitagawa
“Ultrafast dynamical study of self-trapped excitons in ladder type of halogen-bridged Pt complexes.”

Journal of Luminescence, 128(5-6), 1081-1083, (2008)

(1-8) K.Morii, T.Kawase, S.Inoue

“High efficiency and stability in air of the encapsulation-free hybrid organic-inorganic light-emitting diode”

Appl. Phys. Lett., 92(21), 213304 (2008)

(1-7) K.Morii, M.Omoto, M.Ishida, M.Graetzel

“Enhanced Hole Injection in a Hybrid Organic-Inorganic Light-Emitting Diode”

Jpn. J. Appl. Phys., 47(9), 7366 (2008).

(1-6) R. Haruki, O. Sakata, T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M. Yoshimoto, H. Kitagawa

“Structural Evaluation of an Ion Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-Smooth Sapphire (0001) Surface by a Wet Method”

Transactions of the Materials Research Society of Japan, 33, 629-631 (2008)

(1-5) M. Nakaya, M. Kanehara, M. Yamauchi, H. Kitagawa, T. Teranishi

“Hydrogen-Induced Crystal Structural Transformation of FePt Nanoparticles at Low Temperature”

J. Phys. Chem. C, 111, 7231-7234 (2007)

(1-4) S. Shibahara, H. Kitagawa, Y. Ozawa, K. Toriumi, T. Kubo, K. Nakasuji

“Syntheses and Unusual Segregated-Alternated Hybrid Stacking Structure of Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complexes Composed of Bis [2,3-pyridine dithiolate] Metal Complexes”

Inorg. Chem. 45, 1162-1170 (2007)

(1-3) S. Shibahara, H. Kitagawa, T. Kubo, K. Nakasuji

“New Hydrogen-Bonded Charge-Transfer Complex [Ni(Hpydt)₂]TNAP; Synthesis, Structure and Electrical Conductivity”

Inorg. Chem. Commun. 10, 860-862 (2007)

(1-2) A. Sugawara, K. Fukunaga, M. R. Scheinfein, H. Kobayashi, H. Kitagawa

“Electron Holography Study on Temperature Variation of Order Parameter within Circularly-Chained Nickel Nanoparticle Rings”

Appl. Phys. Lett. 91, 262513 (2007)

(1-1) C. Mathonière, H. Kobayashi, R. L. Bris, A. Kaïba, I. Bord

“Reversible Photomagnetic Properties of the Molecular Compound[{Cu^{II}(bipy)₂}₂{Mo^{IV}(CN)₈}]·9H₂O·CH₃OH”

les comptes rendus de l'academie des sciences, 11, 665 (2007)

(2-20) T. Shiga, H. Ōkawa, M. Ohba

“One-dimensional 3d-3d-4f Trimetallic Assemblies Consisting of Cu^{II}₂Ln^{III} Trinuclear Complexes and Hexacyanometallate”

Inorg. Chem., published on the web (DOI: 10.1002/ejic.201101060) (2012)

- (2-19) J. A. Rodríguez-Velamazán, M. A. González, J. A. Real, M. Castro, M. C. Muñoz, A. B. Gaspar, R. Ohtani, M. Ohba, K. Yoneda, Y. Hijikata, N. Yanai, M. Mizuno, H. Ando, S. Kitagawa
 “A Switchable Molecular Rotator: Neutron Spectroscopy Study on a Spin-Crossover Compound”
J. Am. Chem. Soc., 134, 5083-5089 (2012)
- (2-18) H. Ando, Y. Nakao, H. Sato, M. Ohba, S. Kitagawa, S. Sakaki
 “Theoretical Study on Guest-Induced High-Spin to Low-Spin Transition of {Fe(pyrazine)[Pt(CN)₄]}: Origin of Entropy Decrease”
Chem. Phys. Lett., 511, 399-404 (2011)
- (2-17) R. Ohtani, K. Yoneda, S. Furukawa, N. Horike, S. Kitagawa, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, M. Ohba
 “Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers”
J. Am. Chem. Soc., 133, 8600-8605 (2011)
- (2-16) M. Mito, T. Tatao, Y. Komorida, T. Tajiri, H. Deguchi, S. Takagi, S. Kohiki, M. Ohba, R. Matsuda, S. Kitagawa
 “Magnetic Properties of Nitric Oxide Molecules Physisorbed into Nano-sized Pores of MCM-41”
Microporous and Mesoporous Materials, 132, 464-469 (2010)
- (2-15) M. Ohba, K. Yoneda, S. Kitagawa
 “Guest-responsive Porous Magnetic Frameworks Using Polycyanometallates”
Cryst. Eng. Comm., 2, 159-165 (2009)
- (2-14) G. Agustí, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, M. Ohba, J. F. Sánchez-Royo, M. C. Muñoz, S. Kitagawa, J. A. Real
 “Oxidative Addition of Halogens on Open Metal Sites in a Microporous Spin-Crossover Coordination Polymer”
Angew. Chem. Int. Ed., 48, 9106-9109 (2009)
- (2-13) S. Furukawa, K. Hirai, Y. Takashima, K. Nakagawa, M. Kondo, T. Tsuruoka, O. Sakata, S. Kitagawa
 “A block PCP crystal: anisotropic hybridization of porous coordination polymers by face-selective epitaxial growth”
Chem. Commun., 5097-5099 (2009)
- (2-12) S. Yasuzuka, Y. Yamamura, W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa, K. Saito
 “Heat Capacity of a Layered Molecule-Based Ferrimagnet [Mn^{II}(S-pnH)(H₂O)][Mn^{III}(CN)₆].2H₂O”
J. Phys. Soc. Jpn., 78, 065001 (2009)
- (2-11) M. Ohba, K. Yoneda, G. Agusti, M. C. Munoz, A. B. Gaspar, J. A. Real, M. Yamasaki, H. Ando, Y. Nakao, S. Sakaki, S. Kitagawa
 “Bidirectional Chemo-switching of Spin State in a Microporous Framework”
Angew. Chem. Int. Ed., 48, 4767-4771 (2009)
- (2-10) S. Furukawa, K. Hirai, K. Nakagawa, Y. Takashima, R. Matsuda, T. Tsuruoka, M. Kondo, R. Haruki, D. Tanaka, H. Sakamoto, S. Shimomura, O. Sakata, S. Kitagawa

“Heterogeneously Hybridized Porous Coordination Polymer Crystals: Fabrication of Heterometallic Core–Shell Single Crystals with an In-Plane Rotational Epitaxial Relationship”

Angew. Chem. Int. Ed., 48, 1766-1770 (2009)

(2-9) S. K. Ghosh, W. Kaneko, D. Kiriya, M. Ohba, S. Kitagawa

“A Bistable Porous Coordination Polymer with a Bond-Switching Mechanism Showing Reversible Structural and Functional Transformations”

Angew. Chem. Int. Ed., 47, 8843-8847 (2008)

(2-8) M. Ohba, W. Kaneko, S. Kitagawa, T. Maeda, M. Mito

“Pressure Response of Three-dimensional Cyanide-bridged Bimetallic Magnets”

J. Am. Chem. Soc., 130, 4475-4484 (2008)

(2-7) W. Kaneko, M. Mito, S. Kitagawa, M. Ohba

“Interpenetrated Three-Dimensional $Mn^{II}M^{III}$ Ferrimagnets, $[Mn(4dmap)_4]_3[M(CN)_6]_2 \cdot 10H_2O$ (M = Cr, Mn): Structures, Magnetic Properties and Pressure-Responsive Magnetic Modulation”

Chem. -Eur. J., 14, 3481-3489 (2008)

(2-6) S. Horike, S. Bureekaew, S. Kitagawa

“Coordination Pillared-layer Type Compounds Having Pore Surface Functionalization by Anionic Sulfonate Groups”

Chem. Commun., 471-473 (2008)

(2-5) K. Yoneda, Y. Hori, M. Ohba, S. Kitagawa

“A Homometallic Ferrimagnet Based on Mixed Antiferromagnetic and Ferromagnetic Interactions through Oxamate and Carboxylato Bridges”

Chem. Lett., 37, 64-65 (2008)

(2-4) W. Kaneko, M. Ohba, S. Kitagawa

“A Flexible Coordination Polymer Crystal Providing Reversible Structural and Magnetic Conversions”

J. Am. Chem. Soc., 129, 13706-13712 (2007)

(2-3) K. Yoneda, M. Ohba, T. Shiga, H. Oshio, S. Kitagawa

“A Three-dimensional Ferromagnetic Frameworks of *syn-anti* Type Carboxylate-bridged Ni^{II} and Co^{II} Coordination Polymers”

Chem. Lett., 36, 184-1185 (2007)

(2-2) S. K. Ghosh, J. P. Zhang, S. Kitagawa

“Reversible Topochemical Transformation of Soft Crystal of a Coordination Polymer”

Angew. Chem. Int. Ed., 46, 7965-7968 (2007)

(2-1) S. Kitagawa, R. Matsuda

“Chemistry of coordination space of porous coordination polymers”

Coord. Chem. Rev., 251, 2490-2509 (2007)

(3-14) O. Sakata, T. Watanabe, H. Funakubo

“Application of Synchrotron-based Reciprocal-space Mapping at a Fixed Angular Position to Identification of Crystal Symmetry of $Bi_4Ti_3O_{12}$ epitaxial thin films”

J. Appl. Cryst., 44, 385-391 (2011)

- (3-13) O. Sakata, S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, H. Funakubo
 “In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field”
AIP Conf. Proc., 1234, 151-154 (2010)
- (3-12) M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, O. Sakata
 “Catalytically Active Structure of Bi Deposited on a Au(111) Electrode for the Hydrogen Peroxide Reduction Reaction”
Langmuir, 26, 4590 – 4593 (2010)
- (3-11) O. Sakata, T. Kudo, H. Yamanaka, Y. Imai
 “X-ray optics with small vertical divergence and horizontal focusing for an x-ray standing-wave measurement”
Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 34, 601-604 (2009)
- (3-10) O. Sakata, M. Nakamura
 “In-situ observation of a Au (1 1 1) electrode surface using the x-ray reciprocal-lattice space imaging method”
Appl. Surf. Sci., 256, 1144-1147 (2009)
- (3-9) S. Yasui, O. Sakata, M. Nakajima, S. Utsugi, K. Yazawa, T. Yamada, H. Funakubo
 “Piezoelectric properties of {100}-oriented epitaxial BiCoO₃–BiFeO₃ films”
Japn. J. Appl. Phys. 48, 09KD06 (2009)
- (3-8) M. Nakamura, N. Sato, N. Hoshi, J. M. Soon, O. Sakata
 “One-dimensional zigzag chain of water formed on a stepped surface”
J. Phys. Chem., 113, 4538 (2009)
- (3-7) 坂田修身
 “高輝度放射光X線回折法を用いたナノ構造解析の最近の話題”
ナノ学会会報, 7 巻、2 号、79-85 (2009)
- (3-6) S. Nakashima, O. Sakata, Y. Nakamura, T. Kanashima, H. Funakubo, M. Okuyama
 “X-ray diffraction study of polycrystalline BiFeO₃ thin film under electric field”
Appl. Phys. Lett. 93, 042907 (2008)
- (3-5) O. Sakata, J. M. Soon, A. Matsuda, Y. Akita, M. Yoshimoto
 “Transformation from an atomically stepped NiO thin film to a nanotape structure: A kinetic study using x-ray diffraction”
Appl. Phys. Lett., 93, 241904 (2008)
- (3-4) O. Sakata, W. Yashiro, K. Sakamoto, K. Miki
 “X-ray reciprocal-lattice space imaging method for quick analysis of buried crystalline nanostructure –a diffraction method fixed at an angular position”
Trans. MRS-J, 33, 625 (2008)
- (3-3) R. Haruki, O. Sakata, T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M. Yoshimoto, H. Kitagawa
 “Structural Evaluation of an Iron Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-smooth Sapphire (0001) Surface by a Wet Method”

Trans. MRS-J (Transactions of the Materials Research Society of Japan) 33, 629-631 (2008)

(3-2) 中村将志、星永宏、伊藤正時、坂田修身
“水および酸素が吸着した金属表面の X 線回折による構造解析”
放射光 21 巻、4 号 187-193 (2008)

(3-1) 坂田修身、吉本護、三木一司、中村将志、舟窪浩
“X 線逆格子イメージング法を用いた表界面ナノ構造評価”
日本結晶学会誌、49 巻、5 号、292-299 (2007)

(4-8) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, M. Nagao, O. Yamamuro
“Neutron Quasi-elastic Scattering Studies on Dynamics of Water Confined in Nano-porous Copper Rubeanate Hydrates”
J. Phys. Chem. B, 115, 13563-13569 (2011).

(4-7) M. Nakada, K. Maruyama, O. Yamamuro, T. Kikuchi, M. Misawa
“Unified Effect of Hydrophobic Hydration to the Dynamics and the Structure of Water Molecules in Lower Alcohol Aqueous Solutions”
J. Phys. Soc. Jpn., 80, 044604 (2011)

(4-6) H. Dan, S. Nishikiori, O. Yamamuro
“Tridymite-like host clathrate $[K(H_2O)_n][CuZn(CN)_4]$: crystal structure, guest molecular motion and properties”
J. Chem. Soc., Dalton Trans., 40, 1168-1174 (2011)

(4-5) T. Yamada, R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro
“Calorimetric and Neutron Diffraction Studies on Novel Transitions of Water Confined in Nano-porous Copper Rubeanate”
J. Phys. Chem. B, 114, 8405-8409 (2010)

(4-4) M. Tadokoro, T. Ohhara, T. Suda, Y. Miyazato, T. Yamada, T. Kikuchi, I. Tanaka, K. Kurihara, M. Oguni, K. Nakasuji, O. Yamamuro, R. Kuroki
“Anomalous Mobile Water Molecule and Mechanistic Effect of Water Nanotube Cluster Confined to Molecular Porous Crystals”
J. Phys. Chem. B, 114, 2091-2099 (2010)

(4-3) N. Osaka, M. Shibayama, T. Kikuchi, O. Yamamuro
“Quasi-Elastic Neutron Scattering Study on Water and Polymer Dynamics in Thermo/Pressure Sensitive Polymer Solutions”,
J. Phys. Chem. B, 113, 12870-12876 (2009)

(4-2) M. Nakada, K. Maruyama, O. Yamamuro, M. Misawa
“Quasielastic Neutron Scattering Investigation of Motion of Water Molecules in n-Propyl Alcohol-Water Mixture”
J. Chem. Phys. 130, 074503 (2009)

(4-1) M. Nakada, O. Yamamuro, K. Maruyama, M. Misawa
“Hydrophobic Hydration and Anomalous Excess Partial Molar Volume of tert-Butyl Alcohol-Water Mixture Studied by Quasielastic Neutron Scattering”
J. Phys. Soc. Jpn., 76, 054601 (2007)

(5-2) R. Makiura, K. Tsuchiyama, O. Sakata,
“Self-assembly of highly crystalline two-dimensional MOF sheets on liquid surfaces”

CrystEngComm, 13, 5538 – 5541 (2011)

(5-1) R. Makiura, H. Kitagawa

“Highly-ordered Porous Coordination Polymer Nanofilms Grown by Layer-by-layer Deposition Technique”

MRS Proceedings 2010 Fall meeting, 1312, mrsf10-1312-jj06-01 (2011)

(2) その他の著作物(総説、書籍など)

(1-18) 小林浩和、北川 宏

“水素吸蔵”

CSJ カレントレビュー 09 金属、半導体ナノ粒子、ナノクラスターの科学、印刷中 (2012)

(1-17) 大坪主弥、北川 宏

“金属錯体をパーツとして組みあがったナノチューブ”

未来材料、4月号、NTS、印刷中

(1-16) 山田鉄兵、北川 宏

“多孔性配位高分子と触媒特性”

触媒技術の動向と展望 2011, 81-89 (2011)

(1-15) 山田鉄兵、北川 宏

“燃料電池への元素戦略的アプローチ—配位高分子による非白金電極触媒”

月刊化学, 66, 36-41 (2011)

(1-14) 山田鉄兵、北川 宏

“PCP/MOF の物理機能”

CSJ カレントレビュー 03 革新的な多孔質材料—空間を持つ機能性物質の創成、59-62 (2011)

(1-13) 山田鉄兵、木下昌三、北川 宏

“触媒作用と伝導性を併せ持つ配位高分子の誕生”

現代化学、No.478、50-54 (2011)

(1-12) 山田鉄兵、木下昌三、北川 宏

“非白金電極触媒を配位高分子で実現”

セラミックス、vol.45、930 (2010)

(1-11) 山田鉄兵

“保護—脱保護法による配位高分子への官能基の導入”

京都大学低温物質科学研究センター誌、vol.17、pp3-9 (2010)

(1-10) H. Kitagawa

“Transported into Fuel Cells”

Nature Chemistry, 1, 689 (2009) (News and Views)

(1-9) 牧浦 理恵、北川 宏

“ナノテクによる安全で高性能な新しい電池の開発へ道”
OHM, 96, 2-3, 2009 年 12 月号 (HEADLINE REVIEW)

(1-8) 北川 宏
“無限錯体による電子・プロトン移動”
超分子金属錯体 三共出版, 265-279 (2009)

(1-7) 牧浦理恵、北川 宏
“ナノ粒子のサイズ制御で室温超イオン伝導を実現”
セラミック, 44, 2009 年 8 月号

(1-6) 小林浩和、山内美穂、北川 宏
“金属ナノ粒子の水素吸蔵”
ナノ空間材料の創製と応用展開、フロンティア出版、印刷中

(1-5) 山田鉄兵、北川 宏
“配位高分子におけるプロトン伝導性”
配位空間の化学－最新技術と応用－、シーエムシー出版、印刷中

(1-4) 山田鉄兵、北川 宏
“プロトン伝導性金属錯体”
金属錯体の現代物性化学、三共出版、362-375 (2008)

(1-3) 小林厚志、北川 宏
“白金混合原子価錯体の次元クロスオーバー領域に現れる特異な電荷整列”
金属錯体の現代物性化学、三共出版、356-362 (2008)

(1-2) 山内美穂、小林浩和、北川 宏
“金属吸蔵材料としての金属・合金ナノ粒子”
金属学会誌特集号 (2008)

(1-1) 小林 浩和、山内 美穂、北川 宏
“金属ナノ粒子の水素吸蔵”
有機貯蔵材料とナノ技術－水素社会に向けて－、シーエムシー出版, 42-59 (2007).

(2-4) 大場正昭
“磁気測定”
金属錯体の機器分析、三共出版 (2011)

(2-3) 大場正昭
“多孔性磁性体”
配位空間の化学－最新技術と応用－、シーエムシー出版 (2009)

(2-2) 大場正昭
“キラル磁性体”
金属錯体の現代物性化学、三共出版 (2008)

(2-1) S. Kitagawa, R. Matsuda
“Chemistry of coordination space of porous coordination polymers”

Coord. Chem. Rev., 251, 2490–2509 (2007)

(3-1) 坂田修身

“放射光でどこまで小さいものが見えるようになるのですか？”

“酸素と二酸化炭素をふるい分ける神業とは？”

ブルーボックス「放射光が解き明かす驚異のナノ世界」、日本放射光学会編、(2011)

(4-2) 山室 修、菊地 龍弥

“気体圧力下および真空中でのクラスレートハイドレート生成と分子ダイナミクス”

高圧力学会誌、19、201–209 (2009)

(4-1) 山室 修、菊地 龍弥

“クラスレートハイドレート生成に関わる水の局所構造とダイナミクス”

表面科学、30、168–173 (2009)

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 46 件、国際会議 51 件)

(1-50) H. Kitagawa

Solid-State & Surface Protonics in MOFs

3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年 10 月

(1-49) T. Yamada (京大院理)

Consecutive Control of Proton Conductivity by Embedded Functional Groups into Porous Coordination Polymers

BIT's 1st Annual World Congress of Nano S & T, China, 2011 年 10 月

(1-48) T. Yamada (京大院理), H. Kitagawa

Consecutive and Wide Control of Proton Conductivity by Embedded Functional Groups into Porous Coordination Polymers

3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年 10 月

(1-47) 北川 宏 (京大院理)

固体プロトニクス創成とナノ界面への展開

第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-46) 北川 宏 (京大院理)

超高压電子顕微鏡が拓く水素吸蔵ナノ材料開発

九州地区ナノテクノロジー拠点ネットワーク ナノテク産業化基盤技術の有効利用および高度化と融合を目指した研究会 2011、福岡、2011 年 3 月

(1-45) H. Kitagawa (京大院理)

Solid-state protonics for clean energy

The 1st International Symposium on Advanced Nanostructured Materials for Clean Energy (ANMCE 2011), Osaka, 2011 年 3 月

(1-44) 北川 宏 (京大院理)

固体プロトニクスの確立と次元クロスオーバー領域への展開

文科省 科研費 新学術領域研究「配位プログラミング」第2回公開シンポジウム、名古屋、2011 年 2 月

(1-43) 北川 宏 (京大院理)

固体プロトニクス

日本学術振興会 産学協力研究委員会(分子系の複合電子機能第 181 委員会)第 10 回研究会「ナノ・メゾ:吸着・分離・エネルギー関係」、東京、2011 年 2 月

(1-42) H. Kitagawa (京大院理)

Solid-state & surface protonics in metal-organic frameworks

The 3rd Japan-Korea Joint Symposium on Transition Metal Complexes, Okinawa, 2011 年 2 月

(1-41) 北川 宏 (京大院理)

ナノプロトニクスが拓くグリーン・イノベーション

第4回放射光連携研究ワークショップー SPring-8 の光が拓く電荷・スピン秩序物質科学とイノベーション ー、東京、2011 年 2 月

(1-40) 北川 宏 (京大院理)

多彩な電子・水素相の創出と固体プロトニクスへの展開

文科省 理数学生応援プロジェクト「主体性を伸ばす理数特別カリキュラムによる科学者養成プログラム」講演会、静岡、2011 年 1 月

(1-39) 北川 宏 (京大院理)

多彩な電子・水素相の創出と固体プロトニクスへの展開

京都大学グローバル COEー基幹研究所 合同シンポジウム「物質科学でつながる」、埼玉、2011 年 1 月

(1-38) H. Kitagawa (京大院理)

Nanoprotonics in Coordination Polymers

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-37) H. Kitagawa (京大院理)

Solid-State Nanoprotonics in Coordination Polymers

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-36) 北川 宏 (京大院理)

環境・エネルギー問題に資する固体プロトニクス

第 2 回 SPring-8 合同コンファレンス、東京、2010 年 11 月

(1-35) 北川 宏 (京大院理)

固体ナノプロトニクス

電気化学会 第 46 回学際領域セミナー、東京、2010 年 11 月

(1-34) H. Kitagawa (京大院理)

Solid-State & Surface Protonics in Metal-Organic Frameworks

The 9th Japan-France Workshop on Nanomaterials, Toulouse, France, 2010 年 11 月

(1-33) H. Kitagawa (京大院理)
Solid-State & Surface Protonics in Metal-Organic Frameworks
Eurasia Conference on Chemical Sciences-11, The Death Sea, Jordan, 2010 年 10 月

(1-32) H. Kitagawa (京大院理)
Solid-State & Surface Protonics in Metal-Organic Frameworks
8th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds, Xi'an, China, 2010 年 8 月

(1-31) H. Kitagawa (京大院理)
Functional & Surface Nano-Architectures Using Porous Coordination Polymer
60th Anniversary Conference on Coordination Chemistry, Osaka, 2010 年 9 月

(1-30) T. Yamada and H. Kitagawa (京大院理)
Synthesis of Metal-Organic Frameworks Having Phosphate Group and Their Proton Conductivity
60th anniversary conference on coordination chemistry (60CCCO), Osaka, 2010 年 9 月

(1-29) H. Kitagawa (京大院理)
Solid-State Nano-Protonics in Metal-Organic Systems
5th International Symposium on Macrocyclic & Supramolecular Chemistry, Nara, 2010 年 6 月

(1-28) H. Kitagawa (京大院理)
Solid-State Nano-Protonics in Metal-Organic Systems
CNRS-Universite de Rennes 1, Rennes, France, 2010 年 6 月

(1-27) H. Kitagawa (京大院理)
Solid-State and Surface Nano-Protonics in Metal-Organic Systems
Joint Symposium of Post-TOCAT6/APCAT5 & 25th CRC International Symposium, Lake Toya, 2010 年 7 月

(1-26) 北川 宏 (京大院理、九大院理)
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
第 27 回学術賞受賞記念講演、日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月

(1-25) 北川 宏 (京大院理、九大院理)
錯体プロトニクス
第 3 回東北大学グローバル COE 研究会、2009 年 12 月 (仙台)

(1-24) 北川 宏 (京大院理、九大院理)
Solid-State Protonics in Nano-Space
The 3rd International Conference on Physics of Solid State Ionics, October 28th, 2009, Kumamoto, Japan

(1-23) 北川 宏 (京大院理、九大院理)
Solid-State Protonics in Coordination Space
The 2nd Asian Conference on Coordination Chemistry, Nov. 3rd (2009), Nanjing,

China.

(1-22) 北川 宏(京大院理、九大院理)

Solid-State Protonics in Nano-Space

The 11th ISSP International Symposium on Hydrogen and Water in Condensed Matter Physics, October 14th, 2009, Chiba, Japan.

(1-21) 北川 宏(京大院理、九大院理)

多孔性高プロトン伝導高分子及び高プロトン伝導性結晶ナノ薄膜
科学技術振興機構 新技術説明会、2009 年 10 月 21 日(東京)

(1-20) 牧浦 理恵(九大院理)、米村 貴幸、池田 龍一、北川 宏

ヨウ化銀ナノ粒子における室温超イオン伝導

第 70 回応用物理学会学術講演会、2009 年 9 月(富山)

(1-19) 北川 宏(九大院理)

錯体プロトニクス第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-18) 北川 宏(京大院理、九大院理)

Solid-State Nano-Protonics

The 8th Japan-France Workshop on Nanomaterials, June 16th (2009), Tsukuba, Japan

(1-17) 北川 宏(京大院理、九大院理)

Nano Protonics in Coordination Space

Japan-Canada Coordination Space Symposium, July 9th (2009), Banff, Canada.

(1-16) 北川 宏(京大院理、九大院理)

固体プロトニクス

錯体化学若手の会 夏の学校、2009 年 8 月(広島)

(1-15) 北川 宏(京大院理、九大院理)

ナノ粒子の超イオン伝導性

材料における水素有効利用研究会、2009 年 8 月(北海道)

(1-14) 北川宏(九大院理)

ナノ空間における触媒設計-水素に対する機能性について-

日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月

(1-13) 山田鉄兵(九大院理)

配位高分子を使った燃料電池向け新奇材料の開発

先進融合研究若手講演会、仙台、2009 年 3 月

(1-12) 森井克行(九大院理)

Conjugated polymer/metal oxide interface in the hybrid organic-inorganic LED

IMR workshop on Organic Light Emitting Devices、仙台(日本)、2009 年 1 月 23 日

(1-11) 森井克行(九大院理)

有機無機ハイブリッド LED ---金属酸化物を用いた電荷注入---

日本学術振興会(142 委員会)、東京、2008 年 4 月 25 日

(1-10) 森井克行(九大院理)、ミカエル・グレッツェル
Air stable hybrid organic-inorganic light-emitting diode
ICSM2008, YTuA1、ブラジル、2008 年 7 月 8 日

(1-9) 森井克行(九大院理)
Air-stable hybrid organic-inorganic light-emitting diode
SPIE08, San Diego, 7051-15、サンディエゴ(米国)、2008 年 8 月 10 日

(1-8) H. Kitagawa (Kyushu University)
Solis-State Protonics in Nanomaterials
Malaysia-Japan International Symposium on Advanced Technology 2007, Kuala Lumpur, Malaysia, November 14, 2007

(1-7) H. Kitagawa (Kyushu University)
Solis-State Nano-Protonics
7th France-Japan Workshop on Nanosciences and Nanomaterials, Strasburg, France, October 24, 2007

(1-6) H. Kitagawa (Kyushu University)
Solis-State Nano-Protonics
1st Asian Conference on Coordination Chemistry (ACCC), Okazaki, Japan, August 1, 2007

(1-5) H. Kitagawa (Kyushu University)
Creation of Hydrogen-Energy Nanospaces
Joint Russian-Japanese Workshop on Chiral Porous Coordination Polymer for Separation and Catalysis, Novosibirsk, Russia, July 25, 2007

(1-4) H. Kitagawa (Kyushu University)
Solid-State Protonics in Coordination Space
Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination, Chicago, USA, June 26, 2007

(1-3) 山内 美穂(九大院理)
空間制御によるエネルギー変換デバイス
日本化学会春季年会 第二次先端ウォッチングイブニングセッション
「次世代型環境応答性金属錯体」、2007 年 3 月(大阪)

(1-2) 山内 美穂(九大院理)
二元系金属ナノ粒子の構造制御と水素吸蔵特性
日本物理学会春季年会、2007 年 3 月(鹿児島)

(1-1) H. Kitagawa (九大院理)
Solid-State Protonics in Coordination Materials
First International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination Chemistry (IWPNICC 2007), Kyoto, Japan, February 24, 2007

(2-27) Masaaki Ohba(九大院理)
Spin Crossover in Porous Coordination Polymers

iCeMS- ERATO Joint Symposium “Porous coordination polymers/Metal-organic frameworks toward controlling mesoscopic domains and functions”
Kyoto (Japan)、2012 年 3 月 23 日

(2-26) 大場正昭(九大院理)
金属錯体界面システムと放射光ナノアプリケーション
第5回放射光連携研究ワークショップ、東京、2012 年 2 月 23 日

(2-25) 大場正昭(九大院理)
金属錯体と脂質二重層膜の融合による金属錯体界面システムの構築
第5回東北大学 G-COE 研究会、東北大学、2012 年 1 月 20 日

(2-24) 大場正昭(九大院理)
多孔性金属錯体の空間機能
第11回化学・材料セミナー、九州大学、2012 年 1 月 7 日

(2-23) M. Ohba(九大院理)
Multi-functional Porous Materials Based on Metal Complexes
1st Congress on Natural Science (ICNS2011)、Pusan (Korea)、2011 年 8 月 26 日

(2-20) 大場正昭(九大院理)
磁気双安定な多孔性金属錯体の外場応答性
奈良女子大学物性セミナー、奈良、2011 年 7 月 6 日

(2-19) 大場正昭(九大院理)
金属錯体を基盤とする機能性空間の構築
青山学院大学物性化学セミナー、相模原、2011 年 6 月 4 日

(2-20) M. Ohba(九大院理)
Functionally-Structured Space Based on Metal Complexes
The 3rd Global COE Kyushu Univ.-Pusan National Univ. Joint Symposium、
Fukuoka (Japan)、2011 年 1 月 17 日

(2-18) M. Ohba(九大院理), K. Yoneda, R. Ohtani, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa
Guest-induced Magnetic Switching in Porous Spin-crossover Coordination Polymers
The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010)、
Honolulu (USA)、2010 年 12 月 17 日

(2-18) 大場正昭(九大院理)
磁気双安定な多孔性配位高分子のゲスト応答性と磁気特性制御
第4回東北大学 G-COE 研究会 「金属錯体の固体物性科学最前線－錯体化学と固体物性物理と生物物性の連携新領域創成をめざして－」、仙台、2010 年 12 月 4 日

(2-17) 大場正昭(九大院理)
多孔性構造とホスト-ゲスト相互作用を利用したスピン状態変換
シンポジウム「電子状態理論の新機軸」、岡崎、2010 年 8 月 10 日

(2-16) 大場正昭(九大院理)

磁気双安定性を組み込んだ多孔性配位高分子の化学的刺激への応答

北海道大学 G-COE シンポジウム 協同現象を誘発する錯体化学の新パラダイム、札幌、2010年5月28日

(2-15) 大場正昭(京大院工)

多孔性配位高分子の粒子界面におけるヨウ素の移動とスピン状態制御

第3回東北大学 G-COE 研究会、東北大学、平成21年12月18日

(2-14) 大場正昭(京大院工)、ソフトマターとしての錯体磁性体、第59回錯体化学討論会、長崎大学、平成21年9月25日

(2-13) 大場正昭(京大院工)

Magnetic Chemo-Switching in Porous Frameworks

G-COE International Conference on Perspectives in Organic-Inorganic Hybrid Conductors and Molecule-Based Magnets, Sendai (Japan)、平成21年9月11日

(2-12) 大場正昭(京大院工)

配位空間を利用した化学的刺激による磁性変換

特定領域「実在系の分子理論」研究会、金沢、平成21年9月4日

(2-11) 大場正昭(京大院工)

化学刺激による可逆的磁気変換

東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線—錯体化学と固体物性物理の新奇融合領域創成をめざして—」、仙台、平成20年12月19日

(2-10) 大場正昭(京大院工)

シアノ架橋多孔性磁性体のゲスト応答磁気変換

学際物質科学研究会「ナノ分子磁性体の化学・物理・応用」、筑波、平成20年11月29日

(2-9) 北川進(京大院工)

Chemistry and Application of Soft Porous Crystals

1st International Conference on Metal Organic Frameworks and Open Frameworks Compounds, Augsburg (Germany)、平成20年10月9日

(2-8) 北川進(京大院工)

Functional Porous Coordination Polymers

11th International Congress on Molecule-based Magnets, Florence (Italy)、平成20年9月23日

(2-7) 大場正昭(京大院工)

Guest-responsive Spin-state Switching in Porous Coordination Polymers

3rd International Minisymposium on Coordination Chemistry for Advanced Materials, Sagamihara (Japan)、平成20年9月18日

(2-6) 大場正昭(京大院工)

Chemoresponsive Magnetic Switching in Microporous Coordination Polymers

2nd Workshop on Current Trends in Nanoscopic and Mesoscopic Magnetism, Delphi (Greece)、平成20年9月2日

(2-5) 北川進(京大院工)
ソフトポラスクリスタルの化学
学術創成研究会、仙台、平成 20 年 3 月 15 日

(2-4) 大場正昭(京大院工)
多孔性配位高分子の室温ゲスト誘起スピン転移
学術創成研究会、仙台、平成 20 年 3 月 14 日

(2-3) 大場正昭(京大院工)
Multifunction based on Coordination Polymer Magnets
ICMOL Symposium、Valencia、平成 19 年 10 月 1 日

(2-2) 北川進(京大院工)
Chemistry of Coordination Space towards New Porous Materials
Asian Conference on Coordination Chemistry、岡崎、平成 19 年 8 月 1 日

(2-1) 北川進(京大院工)
Chemistry of Coordination Space towards New Porous Materials
Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space、Northwestern、
平成 19 年 7 月 25 日

(3-6) O. Sakata(高輝度研)
In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field
Monash University, Australia、平成 21 年 9 月 29 日

(3-5) Osami Sakata(高輝度研)
Recent structural studies of surfaces, interfaces, and thin films at BL13XU
Workshop on “The Application of x-ray scattering on epitaxial growth and nanostructures”, National Synchrotron Radiation Research Center, Hsinchu, Taiwan、平成 21 年 9 月 22 日

(3-4) 坂田 修身(高輝度研)
BL13XU の最近の現状
埋もれた界面のX線・中性子解析に関するワークショップ 2009、つくば大学東京キャンパス、
平成 21 年 7 月 14 日

(3-3) 坂田 修身(高輝度研)
高輝度放射光による埋もれた界面の研究の最前線
第 56 回応用物理学会関係連合講演会、つくば大学、平成 21 年 3 月 31 日

(3-2) 坂田 修身(高輝度研)、矢代航、D.R. Bowler、坂本邦博、三木一司
Si に埋め込まれた Bi 原子スケール細線の構造評価
第 20 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム、広島、平成 19 年 1 月 12 日

(3-1) 坂田修身(高輝度光科学研究センター(高輝度研))
迅速シンクロトロン XRD 新技術: ナノ構造評価のための X 線逆格子イメージング法
第 17 回日本 MRS 学術シンポジウム、東京、平成 18 年 12 月 9 日

(4-23) 山室修(東大, JST-CREST)

準弾性中性子散乱法によるプロトン伝導体のダイナミクス
第5回ソフトマター研究会「産業利用を目指した中性子が拓くダイナミクス研究」東京, 2012
年3月28日

(4-22) 山室修(東大, JST-CREST)
多孔性配位高分子内の水のダイナミクス
KENS 研究会「IN-ROSE を使ったサイエンス」, 東海 (茨城), 2012 年1月18日

(4-21) 山室修(東大, JST-CREST)
中性子で観た多孔性配位高分子におけるプロトンダイナミクス
東京大学物性研究所短期研究会「エネルギー変換の物性科学」, 柏 (千葉), 2011 年11月
14日-15日

(4-20) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)
Neutron Scattering Study on Dynamics of Water and Protons Confined in Porous
Coordination Polymers
錯体化学会第61回討論会、岡山、2011年9月17日

(4-19) 山室修(東大, JST-CREST)
中性子散乱で見た細孔中の水・水素のダイナミクス
物性研究所計算物質科学研究センター第一回シンポジウム〜『京』と大型実験施設の連携
に向けて〜、柏 (千葉)、2011 年9月12日

(4-18) 山田武(東大, JST-CREST)、山田鉄兵、北川宏、田所誠、山室修
多孔性高分子金属錯体中の水のダイナミクス”
第9回水素量子アトムクス研究会、仙台(宮城)、2011 年8月22日

(4-17) 山室憲子(東京電機大)、橋本晃秀、村勢則郎、菊地龍弥、古府麻衣子、山室修
中性子準弾性散乱による多糖類物理ゲルおよび両性イオン水溶液のマイクロダイナミクス
つくばソフトマター研究会 2011、柏(千葉)、2011 年3月7日

(4-16) 山田武(東大, JST-CREST)、山田鉄兵、北川宏、田所誠、山室修
中性子準弾性散乱による多孔性金属錯体中の水のダイナミクス
つくばソフトマター研究会 2011、柏(千葉)、2011 年3月7日

(4-15) 山室修(東大, JST-CREST)
中性子散乱で見た多孔性物質中の水分子のダイナミクス
東京理科大学界面科学研究センターシンポジウム「ナノ空間の水と界面科学」, 東京, 2010
年11月27日

(4-14) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST), T. Kikuchi, N. Onoda-Yamamuro,
M. Matsumoto
Neutron Diffraction and Inelastic Scattering Studies of Vapor-deposited
Amorphous Gas Hydrates
12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2010),
Sapporo, 2010 年9月7日

(4-13) T. Yamada (Univ. Tokyo, JST-CREST), R. Yonamine, T. Yamada, M. Nagao,
M. Tyagi, H. Kitagawa, O. Yamamuro
Phase Transitions and Dynamics of Water in Nano-Porous Copper Rubeanate

21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010),
Tsukuba, 2010 年 8 月 5 日

(4-12) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)
Structure and Dynamics of Water Confined in Porous Coordination Polymers
The fourth TAIWAN-JAPAN Workshop on Neutron & X-ray Scattering, Yilan, 台湾,
2010 年 3 月 10 日

(4-11) 山田武(東京大学, JST-CREST)、山室修
ルベアン酸銅水和物における水とプロトンのダイナミクス
MLF 懇談会／液体・非晶質材料分科会, 東海村(茨城), 2009 年 12 月 12 日

(4-10) O. Yamamuro
Dynamics of Water and Protons Confined in Nano-porous Materials
Horiba-ISSP International Symposium (ISSP11) "Hydrogen and water in
condensed matter physics", Chiba, 2009 年 10 月 16 日

(4-9) 山室修(東京大学, JST-CREST)
制約空間における水のダイナミクス
日本中性子科学会第 8 回年会, 名古屋大学, 2008 年 12 月 2 日

(4-8) O. Yamamuro
Dynamics of Water in Nano-porous Materials
JSPS Japan-France Bilateral Joint Seminar "Frontiers of Glassy Physics", Kyoto),
2008 年 11 月 22

(4-7) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)
Calorimetric Studies on Phase and Glass Transitions
Oxford University, Inorganic Chemistry Laboratory Seminar, Oxford, UK, 2008 年
10 月 13 日

(4-6) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)
Dynamics of Water in Various States and Surroundings
NIST Center for Neutron Research Seminar, Maryland, USA, 2008 年 8 月 6 日

(4-5) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)
Neutron Scattering and Thermal Studies on Proton and Water Dynamics of
Copper Rubinate Hydrates
2nd International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination
Chemistry (IWPNICC2), Kashiwa, 2008 年 3 月 10 日

(4-4) 山室修(東京大学, JST-CREST)
パルス冷中性子分光器 AGNES によるダイナミクス研究
中性子制御及び MIEZE/NRSE 合同研究会, 京都大学原子炉実験所, 熊取, 大阪, 2008
年 1 月 18 日

(4-3) 山室修(東京大学, JST-CREST)
中性子散乱で見る物質中の様々な水のダイナミクス
研究会「J-PRAC 冷中性子チョッパ型分光器アマテラスによるサイエンス」, 日本原子力研
究開発機構, 東海, 茨城, 2007 年 12 月 12 日

(4-2) 山室修(東京大学, JST-CREST)

中性子散乱で見る物質中の様々な水のダイナミクス

研究会「J-PRAC 冷中性子チョッパ型分光器アマテラスによるサイエンス」, 日本原子力研究開発機構, 東海, 茨城, 2007 年 12 月 12 日

(4-1) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)

Dynamic Aspects of Proton Conduction by Neutron Scattering Methods

1st International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination

Chemistry (IWPNICC1), Kyoto, 2007 年 2 月 24 日

(5-1) Rie Makiura (大阪府立大学)

Surface molecular architecture of coordination materials

The International School and Symposium on Multifunctional Molecule-based Materials, Argonne National Laboratory, USA, 14 March 2011

② 口頭発表

(国内会議 207 件、国際会議 27 件)

(1-156) 大川尚士(京大院理)、貞清正彰、山田鉄兵、大場正昭、北川 宏

新しい金属集積化合物 $M^{III}Cr^{III}(ox)_3 \cdot CH_3CN \cdot xNH_3 \cdot yH_2O$ ($M = Fe, Ru$) の合成と磁性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-155) 山田鉄兵(京大院理)、北川 宏

$MIL53(Al)PO_3H_2$ のプロトン伝導性とイオン交換特性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-154) 白井佑季(京大院理)、山田鉄兵、北川 宏

$Al(OH)(bdc)$ 型配位高分子 ($bdc = 1,4$ -benzenedicarboxylate) のプロトン伝導特性と酸点評価

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-153) 大竹研一(京大院理)、大坪主弥、北川 宏

嵩高いキレート配位子を有する 4 本鎖 MX-Tube 型白金錯体の構造と電子状態

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-152) 川口玄太(京大院理)、前里光彦、今久保達郎、北川 宏

擬一次元有機導体 $(DIETSe)_2FeBr_{4x}Cl_{4(1-x)}$ の構造と物性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-151) 大坪主弥(京大院理)、北川 宏

テトラシ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、横浜、2012 年 3 月

(1-150) 小林浩和(京大院理)、北川 宏

金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の合成とガス吸着特性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-149) 菅森岳弥(京大院理)、小林浩和、北川 宏

Pd_x-Ni_{1-x} 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-148) 保坂祥輝(京大院理)、小林浩和、前里光彦、山田鉄兵、北川 宏
Pd-Cu 合金ナノ粒子の合成と物性
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-147) 辺見航次郎(京大院理)、小林浩和、北川 宏
結晶面に依存した Pd ナノ粒子の特異な対水素反応性
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-146) 長澤五十六(福教大院理)、繁岡 愛、北川 宏
アルカリ土類金属クラウンエーテル錯体を陽イオンに有するハロサルファイトイオンの特徴
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-145) 草田康平(京大院理)、小林浩和、北川 宏
新規 PdRu 固溶体ナノ粒子の合成とその物性
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(1-144) 前里光彦、川口玄太、北川 宏、今久保達郎、齋藤軍治、A. Kiswandhi、D. Graf、J. S. Brooks
(DIETSe)₂MX₄ [M=Fe,Ga, X=Cl,Br]の強磁場物性
日本物理学会第 67 回年次大会、大阪、2012 年 3 月

(1-143) 川口玄太(京大院理)、前里光彦、北川 宏、今久保達郎
(DIETSe)₂FeCl_{4x}Br_{4(1-x)}の合成と物性
日本物理学会第 67 回年次大会、大阪、2012 年 3 月

(1-142) 草田康平、小林浩和、北川 宏
新規固溶体型合金ナノ粒子の合成と物性
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-141) 小林浩和、北川 宏
金属ナノ結晶/多孔性配位高分子コア・シェル型ナノ複合物質の作製と物性
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-140) 貞清正彰 (京大院理)、山田鉄兵、山田 武、名越篤史、山室 修、杉本邦久、藤原明比古、大川尚士、北川 宏
酸性基を導入したシュウ酸架橋配位高分子のプロトンダイナミクス
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-139) 山田鉄兵 (京大院理)、北川 宏
MIL-53(Al)PO₃H₂ の合成とプロトン伝導性
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-138) 森川翔太、池田龍一 (京大院理)、山田鉄兵、北川 宏、杉本邦久、藤原明比古
2-ピロリドンクロラニル酸錯体の構造と物性
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-137) 本山宗一郎 (京大院理)、大坪主弥、牧浦理恵、坂田修身、北川 宏
層状ポルフィリン配位高分子のナノ薄膜化とその熱安定性の評価
第 5 回分子科学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-136) 大坪主弥 (京大院理)、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、2011 年 9 月

(1-135) 本山宗一郎 (京大院理)、牧浦理恵、坂田修身、大坪主弥、北川 宏

結晶性ポルフィリン配位高分子ナノ薄膜の構築とその熱安定性の評価

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-134) 大坪主弥 (京大院理)、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、2011 年 9 月

(1-133) 大川尚士 (京大院理)、貞清正彰、米田 宏、山田鉄兵、大場正昭、北川 宏

シュウ酸橋架け錯体 $\text{La}[\text{M}(\text{ox})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ru}, \text{La}$) のネットワーク構造とプロトン伝導性

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-132) 貞清正彰 (京大院理)、山田鉄兵、山田 武、名越篤史、山室 修、杉本邦久、藤原明比古、大川尚士、北川 宏

酸性基を導入したシュウ酸架橋配位高分子 $(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ のプロトンダイナミクス

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-131) T. Yamada (京大院理)、H. Kitagawa

Synthesis and Proton Conductivity of $\text{MIL}53(\text{Al})\text{PO}_3\text{H}_2$

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-130) 高潮利実弥 (福教大)、長澤五十六、北川 宏

種々のカウンターアニオンを有する N-置換サイクロム白金(II)錯体の結晶構造

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-129) 山田鉄兵 (京大院理)、北川 宏

ホスホン酸基を有する配位高分子の合成とプロトン伝導性

日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月

(1-128) 山内美穂 (京大院理)、北川 宏、佃 達哉

合金ナノ粒子の水素吸蔵特性の解明と触媒材料への展開

日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月

(1-127) 小林浩和 (京大院理)、北川 宏

$\text{Pt}_x/\text{Pd}_{1-x}$ コア・シェルナノ粒子の合成と水素吸蔵特性

日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月

(1-126) 大川尚士 (京大院理)、重松明仁、貞清正彰、山田鉄兵、前里光彦、大場正昭、北川 宏

ルテニウム(III)とランタノイド(III)の集積化合物 $\text{Ln}[\text{Ru}(\text{ox})_3] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) のプロトン伝導と磁性

日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月

- (1-125) 大坪主弥(京大院理)、北川 宏
電子ドナー分子を包摂した MX-tube 型白金錯体の電子物性
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-124) 重松明仁(京大院理)、山田鉄兵、北川 宏
 $M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = 1,4\text{-benzenedicarboxylate})$ 系配位高分子のアンモニアを介したプロトン伝導性とそのガス圧力依存
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-123) 貞清正彰(京大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川 宏
水素結合部位を有するシュウ酸架橋配位高分子の選択的吸着特性
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-122) 草田康平(京大院理)、小林浩和、北川 宏
新規固溶体型合金ナノ粒子の合成とその水素吸蔵特性
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-121) 森川翔太(京大院理)、山田鉄兵、池田龍一、石田祐之、北川 宏
2-ピロリドンクロラニル酸錯体の構造相転移
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-120) 白井佑季(京大院理)、重松明仁、山田鉄兵、北川 宏
固溶体型配位高分子 $Al(OH)(bdc-NH_2)_x(bdc-OH)_{1-x}$ ($bdc = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) の配位子に依存したプロトン伝導特性
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-119) 辺見 航次郎(京大院理)、小林浩和、北川 宏
形状制御された Pd/Pt ナノ粒子の合成と物性
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月
- (1-118) 山田鉄兵(京大院理)
空孔内ナノ液体の開発と相挙動の解明
徳山科学技術振興財団 平成 21 年度成果報告会、茨城、2010 年 12 月
- (1-117) 山田鉄兵(京大院理)
配位高分子内部に取り込まれた水分子の水素結合ネットワークとプロトン伝導性
第 4 回東北大学 G-COE 研究会「金属錯体の固体物性科学最前線」錯体化学と固体物性物
理と生物物性の連携新領域創成をめざして一、仙台、2010 年 12 月
- (1-116) 貞清 正彰(京大院理)、山田 鉄兵、大川 尚士、北川 宏
水素結合部位を有するシュウ酸架橋配位高分子における選択的ガス吸蔵特性
第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月
- (1-115) 貞清 正彰(京大院理)、山田 鉄兵、大川 尚士、北川 宏
水素結合部位を有するシュウ酸架橋配位高分子における選択的ガス吸蔵特性
第 4 回分子科学討論会 2010、大阪、2010 年 9 月
- (1-114) 山田 鉄兵(京大院理)、北川 宏
ホスホン酸を有する配位高分子の合成とプロトン伝導性

第4回分子科学討論会 2010、大阪、2010年9月

(1-113) T. Yamada(京大院理), H. Kitagawa
Protection and Deprotection Approach for Introducing Functional Group for Metal-Organic Frameworks
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, 2010年7月

(1-112) K. Otsubo(京大院理), H. Kitagawa, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, and H. Okamoto
A Four-legged Covalent Mixed-Valence Nanotube
International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals (ICSM2010), Kyoto, 2010年7月

(1-111) 森川翔太(九大院理)、池田龍一、石田裕之、山田鉄兵、北川 宏
水素結合ネットワークを有する2-ピロリドン-クロラニル酸共結晶の構造相転移
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-110) 大坪主弥(九大院理)、北川 宏
MX-Triple-Strand 型白金錯体の合成と電子状態
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-109) 貞清正彰(京大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川 宏
シュウ酸架橋配位高分子におけるゲスト置換によるイオン伝導性への影響
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-108) 本山宗一郎(九大院理)、牧浦理恵、北川宏、坂田修身
ポルフィリン誘導体による固体表面での配位高分子ナノ薄膜の作製と評価
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-107) 草田康平(九大院理)、北川 宏、久保田佳基
固溶体型AgRh ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-106) 細井浩平(九大院理)、北川宏、稲垣祐次、久保田佳基、吉田誠、瀧川仁
hcp 構造を有するNi ナノ粒子の水素吸蔵による構造と磁気相転移
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-105) 大川尚士(九大院理)、貞清正彰、大場正昭、北川 宏
親水性陽イオンから導かれるシュウ酸イオン橋架けFe(II)Fe(III)混合原子価化合物
 $\{NR_3(CH_2COOH)\}[Fe^II Fe^III(ox)_3](R = Et, n-Bu)$ の物性
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-104) 重松明仁(九大院理)、山田鉄兵、北川 宏
 $M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate)$ 系配位高分子のアンモニア吸着状態における
プロトン伝導性
日本化学会第90春季年会、大阪、2010年3月(大阪)

(1-103) 牧浦理恵(九大院理)、梅村泰史、坂田修身、北川 宏

Layer-by-layer 法を用いた固体表面における配位高分子ナノ薄膜の作製と構造
日本化学会第 90 春季年会、大阪、2010 年 3 月(大阪)

(1-102) 牧浦理恵、米村貴幸、池田龍一、北川宏
ポリマーで保護されたヨウ化銀ナノ粒子の超イオン伝導相低温安定化とイオン伝導性
日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月(岡山)

(1-101) 細井浩平(九大院理)、北川宏、稲垣祐次、久保田佳基、吉田誠、瀧川仁
hcp 構造を有する Ni ナノ粒子の水素吸蔵による構造と磁気相転移
日本物理学会第 65 回年次大会、2010 年 3 月(岡山)

(1-100) 牧浦理恵(九大院理)、北川 宏
配位高分子ナノ薄膜の液相成長と配向制御
第 57 回応用物理学関係連合講演会、2010 年 3 月(湘南)

(1-99)牧浦 理恵(九大院理)、本山 宗一郎、梅村 泰史、山中 宏晃、坂田 修身、北川
宏
Layer-by-Layer 法を用いた固体表面における金属錯体ナノ薄膜の作製と構造
第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月(富山)

(1-98)牧浦 理恵(九大院理)、米村 貴幸、池田 龍一、北川 宏
ヨウ化銀ナノ粒子: サイズ制御により実現した室温超イオン伝導
第 70 回応用物理学学会学術講演会、2009 年 9 月(富山)

(1-97)大坪主弥(九大院理)・北川 宏
3 重らせん構造を有する MX-Triple-Strand 錯体の合成と物性
日本物理学会第 65 回秋季大会、2009 年 9 月(熊本)

(1-96)牧浦 理恵(九大院理)、本山 宗一郎、梅村 泰史、坂田 修身、北川 宏
Layer-by-Layer 法を用いた固体表面における金属錯体ナノ薄膜の作製と構造
日本物理学会第 65 回秋季大会、2009 年 9 月(熊本)

(1-95)草田康平(九大院理)・北川宏・久保田佳基
固溶体型 $\text{Ag}_x\text{-Rh}_{1-x}$ 合金ナノ粒子の合成と性質
日本物理学会第 65 回秋季大会、2009 年 9 月(熊本)

(1-94)細井浩平(九大院理)・稲垣祐次・久保田佳基・北川宏
hcp 構造を有する Ni ナノ粒子の水素吸蔵特性と構造変化
日本物理学会第 65 回秋季大会、2009 年 9 月(熊本)

(1-93)北川 宏(九大院理)
錯体プロトニクス (シンポジウム依頼講演)
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-92)大坪主弥(九大院理)・北川 宏
3 重らせん構造を有する MX-Triple-Strand 錯体の構造と電子状態
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-91)長澤五十六・森 啓介・北川 宏

アルカリ金属クラウンエーテル錯体結晶中における、ヨードサルファイトイオンの特性
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-90)貞清正彰(九大院理)・山田鉄兵・大川尚士・北川宏
シュウ酸架橋配位高分子(NH₄)₂(adp)[Zn₂(ox)₃] nH₂O を用いたゲスト置換によるイオン伝導性の制御
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-89)重松明仁(九大院理)・山田鉄兵・北川宏
M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc =terephthalate)系配位高分子の水、アンモニアの吸着挙動とプロトン伝導特性
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-88)大川尚士(九大院理)・重松明仁・貞清正彰・大場正昭・北川宏
シュウ酸イオン橋架け二元金属集積化合物 {NR₃(CH₂COOH)}[M^{II}Cr(ox)₃] (R = CH₃, C₂H₅, n-C₄H₉; M^{II} = Mn, Fe, Co) の合成と伝導特性
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-87)山田鉄兵(九大院理)・北川宏
保護された配位子を用いた MOF-5 型配位高分子の合成と構造
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-86)大坪主弥(九大院理)・北川 宏
MX-Triple-Strand 型白金錯体の構造と電子状態
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-85)細井浩平(九大院理)・稲垣祐次・久保田佳基・北川宏
hcp 構造を有する Ni ナノ粒子の水素吸蔵特性と構造変化
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-84)貞清正彰(九大院理)・山田鉄兵・大川尚士・北川宏
シュウ酸架橋配位高分子を用いたゲスト置換によるイオン伝導性の制御
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-83)重松明仁(九大院理)・山田鉄兵・北川宏
M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc =terephthalate)系配位高分子の水及びアンモニアの吸着挙動とプロトン伝導特性
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-82)牧浦理恵(九大院理)、米村貴幸、池田龍一、北川宏
ヨウ化銀ナノ粒子のイオン伝導性と相転移挙動
春季応用物理学会、筑波、2009 年 3 月 31 日

(1-81)森井克行(九大院理)、入江暢、安達千波矢、北川宏
有機半導体/酸化モリブテン界面における電子状態と伝導特性
春季応用物理学会、筑波、2009 年 3 月 30 日

(1-80)大坪主弥(九大院理)、北川 宏、若林裕助、大原 潤、山本昌司、松崎弘幸、岡本博

四角柱型 MX-Ladder 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の構造と物性
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 29 日

(1-79)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川宏
アジピン酸を細孔内に導入したシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 29 日

(1-78)本山 宗一郎(九大院理)、牧浦 理恵、北川 宏
ポルフィリン誘導体を用いた固体表面での配位高分子膜の作製と評価
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 29 日

(1-77)草田康平(九大院理)、山内美穂、小林浩和、北川宏
水素吸蔵/放出に伴う Ag-Rh 合金ナノ粒子の構造変化
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-76)小坪正信(九大院理)、山内美穂、小林浩和、北川宏
Pd-Ru ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-75)細井浩平(九大院理)、小林浩和、稲垣祐次、山内美穂、北川宏、綿貫竜二、鈴木和也
hcp 構造を有する Ni ナノファイバーの合成と性質
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-74)牧浦理恵(九大院理)、米村貴幸、池田龍一、北川宏
ヨウ化銀ナノ粒子のイオン伝導性と相転移挙動
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-73)山田鉄兵(九大院理)、北川宏
保護-脱保護法による配位高分子へのヒドロキシル基の導入
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-72)大川尚士(九大院理)、貞清正彰、重松明仁、大場正昭、北川 宏
ヘテロ金属二次元ネットワーク錯体 $[\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3][\text{M}(\text{ox})_3]$ ($\text{M} = \text{Mn}^{\text{II}}, \text{Fe}^{\text{II}}, \text{Co}^{\text{II}}$) の磁気および伝導特性
日本化学会第 89 春季年会、船橋、2009 年 3 月 27 日

(1-71)原岳史(九大院理)、金井塚勝彦、北川 宏
電極表面における金属錯体フレームワークの逐次合成
日本化学会第 89 春季年会、船橋、2009 年 3 月 27 日

(1-70)大坪主弥(九大院理)、北川 宏、若林裕助、大原 潤、山本昌司、松崎弘幸、岡本博
四角柱型 MX-Ladder 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の合成と物性
物理学会第 64 回春季大会、池袋、2009 年 3 月 27 日

(1-69)若林裕助、大坪主弥、北川 宏
四角柱型 MX 錯体 $[\text{Pt}(\text{en})(\text{bpy})\text{I}]_4(\text{NO}_3)_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ の白金価数配列日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 (東京)

(1-68)山本昌司、大原 潤、大坪主弥、北川 宏、岡本 博
沃素架橋白金錯体チューブの光吸収スペクトル解析日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 (東京)

(1-67)中尾広行、中嶋 誠、北川 宏、末元 徹
梯子型臭素架橋白金錯体における超高速時間分解発光分光日本物理学会第 64 回年次大会、2009 年 3 月 (東京)

(1-66)M. Sadakiyo (Kyushu University), T. Yamada, H. Okawa, H. Kitagawa
Structure and proton conductivity of the oxalate-bridged honeycomb shaped coordination polymer with hydrogen bond network
MOF08, Germany, October, 2008

(1-65)T. Yamada(Kyushu University), M. Sadakiyo, H. Kitagawa
Proton conductivity of one-dimensional metal oxalate dihydrate
SSPC14, Kyoto, September, 2008

(1-64)大坪主弥(九大院理)、北川宏、松崎弘幸、岡本博
4 本鎖を有する MX-Ladder 型金属錯体の構造と物性
第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 日

(1-63)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川宏
アジピン酸を細孔内に導入したシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性
第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 日

(1-62)草田康平(九大院理)、山内美穂、北川宏
Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性
日本物理学会秋季大会、岩手、2008 年 9 月 23 日

(1-61)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川宏
細孔内にアジピン酸を導入したシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性
第2回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月 27 日

(1-60)山田鉄兵(九大院理)、貞清正彰、北川宏
Proton conductivity of one-dimensional metal oxalate dihydrate
The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto,
2008 年 9 月 10 日

(1-59)森井克行(九大院理)、北川宏
F8BT/MoO₃ 界面を利用した有機無機ハイブリッド LED
秋季応用物理学会, 2aW5、愛知、2008 年 9 月 2 日

(1-58)中山泰生、森井克行、町田真一、細海俊介、鈴木雄一郎、解良聡、上野信雄、北川宏、野口裕、石井久夫
光電子分光および準安定励起原子電子分光による MoO₃/F8BT 界面電子状態評価
第28回表面科学学術講演会, 3A11、東京、2008 年 11 月 15 日

(1-57)中山泰生、森井克行、町田真一、細海俊介、解良聡、上野信雄、北川宏、野口裕、石井久夫
MoO₃ on F8BT 界面電子構造の光電子分光および準安定励起原子電子分光による研究

有機 EL 討論会第7回例会, S2-2、石川、2008 年 11 月 20 日

(1-56)草田康平(九大院理)、山内美穂、北川 宏

Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性

分子科学討論会、2008 年 9 月(福岡)

(1-55)重松明仁(九大院理)、山田鉄兵、北川 宏

ピリジン四面体型配位子を用いた配位高分子の合成とその電気化学的性質

分子科学討論会、2008 年 9 月(福岡)

(1-54)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川 宏

細孔内にアジピン酸を導入したシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性

分子科学討論会、2008 年 9 月(福岡)

(1-53)草田康平(九大院理)、山内美穂、北川 宏

Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性

日本物理学会秋季大会、2008 年 9 月(山形)

(1-52)重松明仁(九大院理)、山田鉄兵、北川 宏

四面体型テトラピリジン配位子を用いた配位高分子の合成とその電気化学的性質

錯体化学討論会、2008 年 9 月(石川)

(1-51)大坪主弥(九大院理)、北川 宏、松崎弘幸、岡本 博

4本鎖を有する MX-Ladder 型金属錯体の構造と物性

錯体化学討論会、2008 年 9 月(石川)

(1-50)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川 宏

アジピン酸を細孔内に導入したシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性

錯体化学討論会、2008 年 9 月(石川)

(1-49)森井克行(九大院理)、北川 宏

F8BT/MoO₃ 界面を利用した有機無機ハイブリッド LED

秋季応用物理学会、2008 年 9 月(愛知)

(1-48)中山泰生, 森井克行, 町田真一, 細海俊介, 解良聡, 上野信雄, 北川宏, 野口裕,
石井久夫

光電子分光による F8BT-MoO₃ 界面電子構造の観測

秋季応用物理学会、2008 年 9 月(愛知)

(1-47)H. Kitagawa(Kyushu University)

Solid-state protonics in metal-organic framework

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems, Reykjavik, Iceland, June
24-28, 2008

(1-46)森井克行(九大院理)

高効率有機無機ハイブリッドLEDの開発 (II) ---セシウム化合物層による高効率化

有機EL討論会第 6 回例会、2008 年 6 月、東京

(1-45)北川宏(九大院理)第2次先端ウォッチングイブニングセッション「ナノ粒子のサイエン

スとその将来」

日本化学会春季年会 2008 年 3 月(東京)

(1-44)北川宏(九大院理)

金属錯体によるイノベーション-配位空間から融合分野への新展開-

日本化学会春季年会 2008 年 3 月(東京)

(1-43)重松明仁(九大院理), 山田鉄兵, 北川宏

ピリジン四面体配位子を用いた新規配位高分子の合成とその物性

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-42)大坪主弥(九大院理), 北川宏

四角柱 Ladder 型 MX 錯体の構造と電子状態

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-41)副島奈津美(九大院理), 小林浩和, 山内美穂, 北川宏

Ni ナノ粒子の構造制御と水素吸蔵特性

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-40)小坪正信(九大院理), 山内美穂, 北川宏

ルテニウムの水素吸蔵におけるサイズ効果

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-39)草田康平(九大院理), 山内美穂, 北川宏

Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と性質

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-38)小林浩和(九大院理), 山内美穂, 池田龍一, 北川宏

特異な水素吸蔵特性を示す Pd_x/M_{1-x} 合金ナノ粒子(M = Ir, Pt, Au)の系統的研究

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-37)山内美穂(九大院理), 北川宏, 山室修

Pd ナノ粒子に吸蔵された水素の中性子散乱

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-36)森川翔太(九大院理), 山田鉄兵, 北川宏

DHBQ を用いた一次元配位高分子の合成とプロトン伝導性

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-35)貞清正彰(九大院理), 山田鉄兵, 大川尚士, 北川宏

水素結合ネットワーク構造を有するシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝道性

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-34)山田鉄兵(九大院理), 貞清正彰, 北川宏

1次元シュウ酸金属2水和物のプロトン伝導性と配位水の効果

日本化学会春季年会、2008 年 3 月(東京)

(1-33)高橋佑季(九大院理), 柴原壮太, 山田鉄兵, 北川宏, 小澤芳樹, 鳥海幸四郎

ビスピラジンジチオラート金属錯体(M = Ni, Pd, Pt)を用いたプロトン・電子連動システムの開

発

日本化学会春季年会、2008 年 3 月 (東京)

(1-32)小林浩和(九大院理)、山内美穂、池田龍一、北川宏、久保田佳基、加藤健一、高田昌樹

Pdx/M1-x 合金ナノ粒子(M = Ir, Pt, Au)の水素吸蔵特性についての系統的研究

日本金属学会、2008 年 3 月 (東京)

(1-31)H. Kitagawa(Kyushu University)

Solis-State Nano-Protonics

The 1st International Symposium for Future Molecular Systems, Fukuoka, Japan, October 8, 2007

(1-30)小林浩和(九大院理)、山内美穂、北川 宏

ポリマー保護 Pdx/M(1-x)合金ナノ粒子(M=Ir, Pt, Au)の水素吸蔵特性

日本物理学会、2007 年 9 月 (北海道)

(1-29)高橋佑季(九大院理)、柴原壮太、北川宏、小澤芳樹、鳥海幸四郎

ピラジン骨格を有するプロトン・電子共役ドナー分子の合成と物性

日本物理学会、2007 年 9 月 (北海道)

(1-28)小坪 正信(九大院理)、山内 美穂、北川 宏

Ru ナノ粒子の水素吸蔵特性におけるサイズ効果

日本物理学会、2007 年 9 月 (北海道)

(1-27)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、北川宏

二次元水素結合ネットワーク構造を有するシュウ酸架橋配位高分子のプロトン伝導性

日本物理学会、2007 年 9 月 (北海道)

(1-26)副島奈津美(九大院理)、小林浩和、山内美穂、北川宏

水素による Ni ナノ粒子の構造相転移

日本物理学会、2007 年 9 月 (北海道)

(1-25)貞清 正彰(九大院理)、山田 鉄兵、北川 宏

水素結合ネットワーク構造を有するシュウ酸架橋二次元配位高分子のプロトン伝導性

錯体討論会、2007 年 9 月 (名古屋)

(1-24)Yang Lifan(九大院理)、山田 鉄兵、北川宏、木下 昌三、小松 民邦

Non-precious coordination polymer catalysts for fuel cell

錯体討論会、2007 年 9 月 (名古屋)

(1-23)小林浩和(九大院理)、山内美穂、北川 宏

水素吸蔵能を有する Pdx/M(1-x)合金ナノ粒子(M=Ir, Pt, Au)の系統的研究

分子科学会、2007 年 9 月 (仙台)

(1-22)高橋佑季(九大院理)、柴原壮太、北川宏、小澤芳樹、鳥海幸四郎

ビスピラジンジチオラート金属錯体の合成とプロトン・電子連動性

分子科学会、2007 年 9 月 (仙台)

(1-21)小坪 正信(九大院理)、山内 美穂、北川 宏
PVP 保護 Ru ナノ粒子の水素吸蔵におけるサイズ依存性
分子科学会、2007 年 9 月(仙台)

(1-20)貞清 正彰(九大院理)、山田 鉄兵、北川 宏
水素結合ネットワーク構造を有するシュウ酸架橋配位高分子の構造とプロトン伝導性
分子科学会、2007 年 9 月(仙台)

(1-19)副島奈津美(九大院理)、小林浩和、山内美穂、北川宏
Ni ナノ粒子の水素による構造相転移とその物性変化
分子科学会、2007 年 9 月(仙台)

(1-18)Hirokazu Kobayashi, Miho Yamauchi, Kitagawa Hiroshi
Shell-metal dependence in hydrogen storage properties of bimetallic nanoparticles with core/shell type structure
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007), Singapore, July, 2007

(1-17)高橋 佑季(九大院理)、柴原 壮太、北川 宏、鳥海 幸四郎、小澤 芳樹
ピラジン骨格を有する新規プロトン・電子ドナ-錯体の合成と物性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-16)貞清 正彰(九大院理)、山田 鉄兵、北川 宏
M(ox)₂H₂O(M=Fe,Co,Ni)のプロトン伝導性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-15)副島 奈津美(九大院理)、山内 美穂、北川 宏
PVP 保護ニッケルナノ粒子の合成とその物性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-14)森田 均(九大院理)、山内 美穂、北川 宏
固溶体型 Pd-Rh ナノ粒子の水素吸蔵特性におけるサイズ依存性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-13)米村 貴幸(九大院理)、山田 鉄兵、山内 美穂、北川 宏
PVP 保護 AgI ナノ粒子の分光学的性質
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-12)小林 浩和(九大院理)、山内 美穂、北川 宏
PdAu ナノ粒子の水素吸蔵特性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-11)重松 明仁(九大院理)、山田 鉄兵、北川 宏
イミダゾールジカルボン酸カドミウム錯体の水分子吸着挙動とプロトン伝導
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-10)小林 厚志(九大院理)、北川 宏
2本鎖 MX-Ladder 系における rung 配位子置換効果
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-9)川村 尚(九大院理), 松田 亮太郎, 北川 進, 大坪 主弥, 山内 美穂, 北川 宏
ヨウ化物架橋混合酸化状態ロジウム複核錯体の電気伝導と吸着
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-8)中谷 昌史(九大院理), 金原 正幸, 山内 美穂, 北川 宏, 寺西 利治
水素吸蔵による FePt ナノ粒子の低温結晶構造変化と磁気特性
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-7)長澤 五十六(九大院理), 土井良 幸美, 正木 佑香, 北川 宏
環状窒素系配位子を有する白金(II)錯体の SO₂ ガスとの反応
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-6)美佐田 芳憲(九大院理), 藤島 武蔵, 坂田 尚英, 小林 浩和, 北川 宏, 内田 熊男
Au ナノシェル粒子の合成と性質
日本化学会春季年会、2007 年 3 月(大阪)

(1-5)高橋 陽太郎(九大院理), 小林 厚志, 北川 宏, 末元 徹
梯子型臭素架橋白金錯体における超高速時間分解発光分光
日本物理学会春季年会、2007 年 3 月(鹿児島)

(1-4)Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Yusuke Wakabayashi and Hiroshi Sawa
Systematical control of the electronic state of MX-Ladder complexes
Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space
(ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(1-3)米村貴幸(九大院理), 山田鉄兵, 山内美穂, 北川 宏
ヨウ化銀ナノ粒子の相挙動とそのサイズ効果
固体イオニクス討論会、2006 年 11 月(福岡)

(1-2)貞清 正彰(九大院理), 山田 鉄兵、北川 宏
配位高分子を用いたプロトン伝導体の構築と水分子吸着特性
固体イオニクス討論会、2006 年 11 月(福岡)

(1-1)大坪主弥(九大院理)・小林厚志・山内美穂・北川 宏・辺土正人・上床美也・佐賀山基・若林裕助・澤 博
高圧力下における一次元ハロゲン架橋複核金属錯体 Pt₂(dtp)₄I の物性
高圧討論会、2006 年 11 月(熊本)

(2-37) 大谷 亮(京大院工)、米田 宏、大場正昭、堀 彰宏、北尾真司、瀬戸 誠、北川 進
多孔性 Fe(II)Pd(II) 錯体のヨウ素包接による磁気双安定性の向上
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日

(2-36) 三島章雄(九大院理)、米田 宏、大谷 亮、北川 進、越山友美、大場正昭
多孔性金属錯体のゲスト応答性の粒子サイズ依存性
日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日

(2-35)安東秀峰(京大院工)、中尾嘉秀、佐藤啓文、大場正昭、北川 進、榊 茂好
多孔性 Fe(II)Pt(II)錯体のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究
第 5 回分子科学討論会、札幌、2011 年 9 月 23 日

(2-34)小曾根崇(理研)、堀 彰宏、加藤健一、高田昌樹、大場正昭、久保田佳基
細孔空間を有するホフマン型類似配位高分子の水素吸蔵特性及び細孔構造の検討
第 5 回分子科学討論会、札幌、2011 年 9 月 22 日

(2-33)大谷 亮(京大院工)、米田 宏、大場正昭、堀 彰宏、北尾真司、瀬戸 誠、北川 進
磁気双安定な多孔性金属錯体 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ のヨウ素吸着による大きなヒステリシスの
発現

第 5 回分子科学討論会、札幌、2011 年 9 月 22 日

(2-32)米田 宏(九大院理)、大谷 亮、Ana B. Gaspar、José A. Real、北川 進、大場正昭
Hofmann 型多孔性配位高分子におけるホスト-ゲスト相互作用とスピン状態の相関

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月 18 日

(2-31)安東秀峰(京大院工)、中尾嘉秀、佐藤啓文、大場正昭、北川 進、榊 茂好
多孔性 $\text{Fe}(\text{II})\text{Pt}(\text{II})$ 錯体のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究: エントロピーの観点か
ら

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月 18 日

(2-30)Masaaki Ohba (京大院工)

Precise Control and Consecutive Modulation of Spin Transition Temperature
Using Chemical Migration in Porous Coordination Polymers

International Symposium on Advanced Complex Inorganic Nanomaterials
(ACIN2011)、Namur (Belgium)、2011 年 9 月 13 日

(2-29)米田 宏(九大院理)、大谷 亮、Ana B. Gaspar、José A. Real、北川 進、大場正昭
Hofmann 型 $\text{Fe}(\text{II})\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) 多孔性配位高分子のスピン状態に対するゲスト及
び相互作用部位の効果

日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 28 日

(2-28)大谷 亮(京大院工)、米田 宏、大場正昭、Ana B. Gaspar、José A. Real、北川 進
多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pd}(\text{CN})_4]\}$ のヨウ素包接体におけるスピン状態とホスト-ゲスト
相互作用の相関

日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 28 日

(2-27)荒井将司(京大院工)、大谷 亮、大場正昭、米田 宏、北川 進
蛍光分子を導入した多孔性配位高分子の磁気および発光挙動

日本化学会第 91 春季年会、横浜、2011 年 3 月 28 日

(2-26)大谷 亮(京大院工)、米田 宏、大場正昭、Ana B. Gaspar、José A. Real、北川 進
多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{M}(\text{CN})_4]\}$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) のゲスト応答性への Open-metal-site
の効果

第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月 29 日

(2-25)米田 宏(九大院理)、大谷 亮、Ana B. Gaspar、José A. Real、北川 進、大場正昭
Hofmann 型 $\text{Fe}(\text{II})\text{M}(\text{II})$ ($\text{M} = \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ni}$) 多孔性配位高分子におけるホスト-ゲスト相互作用
とスピン状態の相関

第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月 29 日

(2-24)大谷 亮(京大院工)、米田 宏、大場正昭、古川修平、堀毛奈央、Ana B. Gaspar、
José A. Real、北川 進

多孔性配位高分子 $\{\text{Fe}(\text{pz})[\text{Pt}(\text{CN})_4]\}$ におけるヨウ素移動とスピン状態の自在制御

第 4 回分子化学討論会、大阪、2010 年 9 月 14 日

(2-23)Masaaki Ohba (九大院理), Ko Yoneda, Ryo Ohtani, Ana B. Gaspar, José A. Real, Susumu Kitagawa
Chemically-controlled Spin Transition Behavior in Porous Coordination Polymers
39th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC39)、Adelaide (Australia)、2010 年 7 月 28 日

(2-22)大場正昭(京大院工)、米田宏、大谷亮、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Chemo-switching of Spin State in a Porous Spin-crossover Framework
2nd Asian Conference on Coordination Chemistry、Nanjing、China、平成 21 年 11 月 2 日

(2-21)大谷亮(京大院工)、米田宏、大場正昭、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Effect of Iodine Sorption on a Spin-crossover Porous Coordination Polymer {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}
European Conference on Molecular-based Magnets 2009、Wroclaw、Poland、平成 21 年 10 月 6 日

(2-20)大谷亮(京大院工)、米田宏、大場正昭、古川修平、堀毛奈央、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
多孔性配位高分子 {Fe(pz)[Pt(CN)₄] } のヨウ素によるスピン転移温度の制御
第 59 回錯体化学討論会、長崎、平成 21 年 9 月 26 日

(2-19)平井健二(京大院工)、古川修平、高嶋洋平、北川進
ハイブリッド型多孔性錯体フレームワークにおける異方的結晶成長
第 89 日本化学会春季年会、西船橋、平成 21 年 3 月 28 日

(2-18)宮川卓也(京大院工)、大場正昭、志賀拓也、大塩寛紀、北川進
1 次元キラル骨格を有する Ni(II)M(III)配位高分子の磁気特性
第 89 日本化学会春季年会、西船橋、平成 21 年 3 月 28 日

(2-17)大谷亮(京大院工)、米田宏、大場正昭、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
多孔性配位高分子 [Fe(pz)Pt(CN)₄] のヨウ素付加体の構造及びスピン転移
第 89 日本化学会春季年会、西船橋、平成 21 年 3 月 28 日

(2-16)安東秀峰(京大院工)、中尾嘉秀、佐藤啓文、米田宏、大場正昭、北川進、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、榊茂好
多孔性 Fe(II)Pt(II)錯体のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究
第 2 回分子科学討論会、福岡、平成 20 年 9 月 27 日

(2-15)大場正昭(京大院工)
Reversible magnetic conversion in cyanide-bridged porous coordination polymer magnets
11th International Congress on Molecule-based Magnets、Florence、Italy、平成 20 年 9 月 22 日

(2-14)米田宏(京大院工)、大場正昭、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
多孔性 Fe(II)Pt(II) 配位高分子のゲスト誘起スピン転移
第 88 日本化学会春季年会、東京、平成 20 年 3 月 29 日

(2-13)坂本裕俊(京大院工)、北川進

細孔内に配位可能サイトを持つ多孔性配位高分子の吸着挙動
第88日本化学会春季年会、東京、平成20年3月30日

(2-12)宮川卓也(京大院工)、大場正昭、米田宏、兼子和佳子、北川進
1次元キラル骨格を有する新規 Ni(II)Fe(III)配位高分子の磁気特性
第88日本化学会春季年会、東京、平成20年3月29日

(2-11)兼子和佳子(京大院工)、大場正昭、北川進、美藤正樹
三次元シアノ架橋錯体磁性体の圧力応答性
第88日本化学会春季年会、東京、平成20年3月29日

(2-10)下村悟(京大院工)、北川進
金属錯体における特異な吸着現象とその構造的解明
第88日本化学会春季年会、東京、平成20年3月27日

(2-9)楊井伸浩(京大院工)、植村卓史、北川進
金属錯体ナノ細孔に拘束された高分子の特異な相転移挙動
第57回錯体化学討論会、名古屋、平成19年9月26日

(2-8)下村悟(京大院工)、堀毛悟史、北川進
活性な細孔表面を持つ多孔性金属錯体の選択的分子捕捉
第57回錯体化学討論会、名古屋、平成19年9月26日

(2-7)米田宏(京大院工)、大場正昭、Ana Gaspar、Jose A. Real、北川進
シアノ架橋多孔性 Fe(II)Pt(II) 配位高分子のゲスト誘起スピncrossオーバー
第57回錯体化学討論会、名古屋、平成19年9月25日

(2-6)兼子和佳子(京大院工)、大場正昭、北川進
シアノ架橋フェリ磁性体のゲスト誘起結晶-結晶構造転移による磁性及び磁気光学特性変換
第1回分子科学討論会、仙台、平成19年9月19日

(2-5)下村悟(京大院工)、堀毛悟史、松田亮太郎、北川進
TCNQを用いる多孔性錯体結晶の構造と機能
第1回分子科学討論会、仙台、平成19年9月18日

(2-4)大場正昭(京大院工)、兼子和佳子、美藤正樹、井上克也、岸根順一郎、北川進
Chirality in Molecule-based Magnets
International Symposium on Crystalline Organic Metals Superconductors and Ferromagnets 2007、Peniscola、Spain、平成19年9月29日

(2-3)大場正昭(京大院工)、楊井伸浩、兼子和佳子、北川進
Reversible Magnetic and Structural Conversion of a Cyanide-bridged Microporous Ni(II)Fe(III) Ferromagnet
Kuala Lumpur、平成19年8月25日

(2-2)大場正昭(京大院工)、兼子和佳子、美藤正樹、井上克也、岸根順一郎、北川進
Magnetic Anomaly of Cyanide-bridged Ferrimagnets Having Structural Chirality
Asian Conference on Coordination Chemistry、岡崎、平成19年7月30日

(2-1)大場正昭(京大院工)

Two-dimensional Chiral Cyanide-bridged Mn(II, III) Ferrimagnets

European Material Research Society Spring Meeting 2007、Strasbourg、平成 19 年 5 月 28 日

(3-8) 坂田修身(JASRI/SPring-8)、渡邊隆之、舟窪浩

Identification of crystal symmetry of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ epitaxial thin films by a modified synchrotron reciprocal-space mapping

日本結晶学会、大阪大学コンベンションセンター、2010 年 12 月 5 日

(3-7) O. Sakata (JASRI/SPring-8), T. Yamada, M. Nakamura, H. Funakubo

Current status of in-situ structural studies of thin films and electrode surfaces at BL13XU, SPring-8

The Eleventh International Conference on Surface X-ray and Neutron Scattering SXNS-11, Northwestern University Evanston, IL, USA, 2010 年 7 月 15 日

(3-6) O. Sakata (JASRI/SPring-8)

In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field

Monash University, Australia, 2009 年 9 月 29 日

(3-5) O. Sakata (高輝度研), S. Yasui, T. Yamada, M. Yabashi, S. Kimura, and H. Funakubo

In-situ lattice-strain analysis of a ferroelectric thin film under an applied pulse electric field

The 10th International Conference on Synchrotron Radiation Instrumentation SRI09, Melbourne, Australia, 平成 21 年 9 月 30 日

(3-4) R. Haruki, O. Sakata, (JASRI/SPring-8) T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M. Yoshimoto, and H. Kitagawa

X-ray Structural Study of an Ultra-Thin Metal Complex Layer Grown on a Substrate Surface

2nd International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination Chemistry, 2008

(3-3) 坂田修身(高輝度研)、平成、矢橋牧名、春木理恵、木村滋、安井伸太郎、舟窪浩

強誘電体薄膜の電歪決定のためのナノ秒時分割 X 線回折

第22回日本放射光学会年会、東京大学、平成 21 年 1 月 11 日

(3-2) 坂田修身(JASRI/SPring-8)、安井伸太郎、藤澤隆志、加茂嵩史、中嶋誠二、奥山雅則、舟窪浩

ナノ秒オーダーパルス電場下の強誘電体薄膜からの格子歪解析のためのシンクロトンX線回折法の開発

日本セラミックス協会 第21回秋期シンポジウム、北九州国際会議場、2008 年 9 月 17 日

(3-1) 坂田修身(高輝度研)、安井伸太郎、藤澤隆志、加茂嵩史、中嶋誠二、木村滋、奥山雅則、舟窪浩

ナノ秒オーダー時分割シンクロトンその場 X 線回折:強誘電体薄膜の電歪測定への適用

第 69 回応用物理学会学術講演会、中部大学、平成 20 年 9 月 1 日

(4-24) 山室修 (東大, JST-CREST)、古府麻衣子、与那嶺亮、山田武、名越篤史、貞清正彰、山田鉄兵、北川宏、M. Tyagi, V. Garcia-Sakai

中性子散乱法で観た二次元シュウ酸架橋配位高分子のプロトンダイナミクス

日本物理学会 2012 年第 67 回年次大会、大阪、2012 年 3 月 26 日

(4-23) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST), M. Kofu, T. Yamada, A. Nagoe, M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, V. Garcia-Sakai

Dynamics of a novel proton conductor ZnADP $\cdot$ 3H₂O

1st Asian-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, 2011 年 11 月 20 日-24 日

(4-22) 山室修(東大, JST-CREST)

中性子散乱で観た多孔性高分子錯体中の水のダイナミクス

北海道大学低温科学研究所研究会, 札幌, 2011 年 9 月 5 日

(4-21) 山田武 (東大, JST-CREST)、貞清正彰、山田鉄兵、北川宏、山室修

二次元シュウ酸亜鉛錯体水和物の中性子準弾性散乱

第 66 回物理学会年次大会, 新潟, 2011 年 3 月 25 日~28 日

(4-20) 山田武 (東大, JST-CREST)、山田鉄兵、北川宏、田所誠、山室修

中性子準弾性散乱による多孔性金属錯体中の水のダイナミクス

東京大学物性研究所短期研究会「小角・反射率・高分解能装置研究会」, 柏(千葉), 2011 年 2 月 7 日~8 日

(4-19) 山田武 (東大, JST-CREST)、山田鉄兵、北川宏、田所誠、山室修

中性子準弾性散乱による多孔性金属錯体中の水のダイナミクス

東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題ー実験と理論の接点ー」, 柏(千葉), 2010 年 12 月 1 日

(4-18) 山室憲子 (東京電機大)、橋本晃秀、菊地龍弥、山室修

中性子準弾性散乱によるアガロース水溶液の熱ゲル化のダイナミクス(II)

日本物理学会 2010 年秋期大会, 堺(大阪), 2010 年 9 月 24 日

(4-17) 菊地龍弥 (東大, JST-CREST)、松本正和、山室修

気体高圧下中性子散乱による水のダイナミクスとハイドレート生成機構 II

日本物理学会 2010 年秋期大会, 大阪, 2010 年 9 月 24 日

(4-16) 山田武 (東大, JST-CREST)、大畑雄希、堀井麻友美、飯田千尋、小林千穂、田所誠、山室修

ビミダゾール型金属錯体多孔質結晶内のウォーターナノチューブの中性子準弾性散乱 III

日本物理学会 2010 年秋期大会, 大阪, 2010 年 9 月 24 日

(4-15) T. Kikuchi (Univ. Tokyo, JST-CREST), M. Matsumoto, O. Yamamuro

Dynamics of Water and Formation Mechanism of Gas Hydrates Studied by Neutron Scattering under Gas High-pressure

12th International Conference on the Physics and Chemistry of Ice (PCI-2010), Sapporo, 2010 年 9 月 9 日

(4-14) 山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮、山田鉄兵、長尾道弘、Madhusudan Tyagi、北川宏、山室修

ルベアン酸銅水和物における相転移と水分子のダイナミクス

第 65 回物理学会年次大会, 岡山, 2010 年 3 月 20 日～23 日

(4-13) 菊地龍弥 (東大, JST-CREST), 山室憲子 (東電大), 松本正和 (名大), 山室修 (東大, JST-CREST), “粉末中性子回折法で見た蒸着アモルファスガスハイドレート of 結晶化”, 日本中性子科学会第 9 回年会, 東海村 (茨城), 2009 年 12 月 10 日

(4-12) 山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮、山田鉄兵、北川宏、山室修

ヒドロキシエチルルベアン酸銅水和物熱容量と相転移

第 45 回熱測定討論会, 東京, 2009 年 9 月 29 日

(4-11) 武田定 (北大), 柿崎圭紀、武内大隼、丸田吾朗、高見澤聡、山田武、山室修

金属錯体結晶に吸蔵された水素および重水素分子の束縛状態:NMR および中性子散乱による研究

日本物理学会 2009 年秋期大会, 熊本, 2009 年 9 月 25 日～28 日

(4-10) 武田定 (北大), 柿崎圭紀、武内大隼、丸田吾朗、高見澤聡、山田武、山室修

金属錯体結晶に吸蔵された水素および重水素分子の束縛状態:NMR および中性子散乱による研究”, 日本物理学会 2009 年秋期大会, 熊本, 2009 年 9 月 25 日～28 日

(4-9) 山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮、山田鉄兵、北川宏、山室修

高プロトン伝導体ルベアン酸銅水和物のダイナミクス

東京大学物性研究所中性子科学研究施設拡大 IRT 研究会高分解能分光器分科会, 東海, 茨城, 2009 年 8 月 5 日

(4-8) 武内大隼 (北大), 丸田悟朗、高見澤聡、武田定、山田武、山室修

一次元金属錯体結晶に吸蔵された H_2 、 D_2 分子の挙動: 固体 NMR および中性子非弾性散乱による研究

日本化学会第 89 回春季大会, 船橋, 2009 年 3 月 27 日

(4-7) 山室修

ガラス、液体、束縛空間のサイエンス

東京大学物性研究所短期研究会「東大・KEK パルスチョッパー分光器計画とそのサイエンス」, 柏, 2009 年 3 月 18 日

(4-6) 山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮、山田鉄兵、北川宏、山室修

プロトン伝導性を有するルベアン酸銅水和物の熱容量と相転移

第 44 回熱測定討論会, つくば, 2008 年 10 月 17 日

(4-5) 山室修 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮、山田武、山田鉄兵、長尾祐樹、長尾道弘、Madhusudan Tyagi、北川宏

ルベアン酸銅錯体における水分子運動とプロトン伝導機構 II

日本物理学会 2008 年秋期大会, 盛岡, 2008 年 9 月 21 日

(4-4) O. Yamamuro (Univ. Tokyo, JST-CREST)

Dynamics of water in nano-porous materials studied by neutron scattering and heat capacity experiments

北海道大学低温科学研究所研究会, 札幌, 2008 年 9 月 12

(4-3) 山室修(東大物性研, JST-CREST)

中性子散乱で見る多様な水のダイナミクス

東京工業大学応用セラミックス研究所講演会、横浜、2007 年 11 月 26 日

(4-2) 与那嶺亮 (東大)、守屋映祐、山室修、山田鉄兵、北川宏

ルベアン酸銅錯体における水分子運動とプロトン伝導機構

日本物理学会第 62 回年次大会, 北海道大学, 札幌, 2007 年 9 月 23 日

(4-1) 那嶺亮 (東大)、山室修、長尾祐樹、北川宏

中性子準弾性散乱で見たルベアン酸銅錯体のプロトン伝導ダイナミクス

日本物理学会秋季大会, 鹿児島大学, 2007 年 3 月 20 日

(5-9) 牧浦 理恵、土山幸平

気液界面を利用した配位高分子ナノシートの作製と結晶ドメインサイズの配位子依存性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(5-8) 土山幸平 (大阪府立大)、牧浦 理恵

三角形状有機分子を用いた 2 次元ポリマーナノシートの作製と気液界面における構造評価

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(5-7) 臼井亮 (大阪府立大)、井ノ上智史、野元昭宏、小川昭弥、牧浦理恵

配位高分子 2 次元ネットワークの構造制御: ポルフィリン誘導体の異種置換基導入による格子の拡大

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月

(5-6) 牧浦理恵 (大阪府立大)、土山幸平

配位高分子単層膜の液面上における形成メカニズムと 2 次元ネットワーク構造

日本物理学会第 67 回年次大会、大阪、2012 年 3 月

(5-5) 臼井亮 (大阪府立大学)、牧浦 理恵

MOF ナノ薄膜の面内構造制御: trans 配位型ポルフィリン誘導体の適用

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(5-4) 土山幸平 (大阪府立大学)、牧浦 理恵

三角形状分子を用いた有機-無機ナノ薄膜の作製とその構造評価

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(5-3) R. Makiura (大阪府立大学), O. Sakata, H. Kitagawa

Layer-by-Layer growth of highly-crystalline preferentially-oriented MOF nanofilms on solid surfaces

International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), 15 December 2010, Hawaii, USA

(5-2) R. Makiura (大阪府立大学), H. Kitagawa

Highly-ordered porous coordination polymer nanofilms grown by Layer-by-Layer deposition technique

Materials Research Society (MRS) 2010 fall meeting, 2 December 2010, Boston, USA.

(5-1) 牧浦 理恵 (大阪府立大学)、北川 宏
LB 法による高規則性ナノ薄膜の作製と構造制御”
日本物理学会 2010 年秋季大会、大阪、2010 年 9 月

③ ポスター発表 (国内会議 65 件、国際会議 67 件)

(1-76)M. Sadakiyo (京大院理), T. Yamada, H. Kitagawa
Hydroxyl Group Recognition by Hydrogen-Bonding Donor and Acceptor Sites
Embedded in a Layered Metal-Organic Framework
3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年
10 月

(1-75)K. Kusada (京大院理), H. Kobayashi, H. Kitagawa
Hydrogen-Storage Properties and Syntheses of Immiscible Neiboring Elements
with Pd
3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年
10 月

(1-74)K. Otsubo (京大院理), H. Kitagawa, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto,
H. Matsuzaki, H. Okamoto
Structural and Electronic Properties of a Metal-Organic Mixed-Valence Nanotube
3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年
10 月

(1-73) S. Motoyama (京大院理), K. Otsubo, R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa
Highly-Crystalline Coordination Polymer Nanofilms Comprised of Porphyrin
Molecular Units
3rd Assian Conference on Coordination Chemistry (ACCC3), Delhi (India), 2011 年
10 月

(1-72)原口知之 (京大院理)・大坪主弥、本山宗一郎、坂田修身、北川 宏
金基板上における多孔性配位高分子ナノ薄膜の逐次構築
第 5 回分子化学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-71)辺見航次郎 (京大院理)、小林浩和、北川 宏
形状制御された Pd 及び Pd/Pt ナノクリスタルの合成と水素吸蔵特性
第 5 回分子化学討論会 2011、札幌、2011 年 9 月

(1-70)白井佑季 (京大院理)、山田鉄兵、北川 宏
固溶体型配位高分子 $\text{Al}(\text{OH})(\text{bdc}-\text{NH}_2)_x(\text{bdc}-\text{OH})_{1-x}$ ($\text{bdc} = 1,4\text{-benzenedicarboxylate}$) の配
位子比に依存したプロトン伝導特性
第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-69)森川翔太、池田龍一 (京大院理)、山田鉄兵、北川 宏、杉本邦久、藤原 明比古
2-ピロリドン-クロラニル酸錯体の ^{35}Cl NQR による物性評価
第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-68)原口知之 (京大院理)・大坪主弥、本山宗一郎、坂田修身、北川 宏
金基板上における Hofmann 型多孔性配位高分子ナノ薄膜の逐次構築

第 61 回錯体化学討論会、岡山、2011 年 9 月

(1-67)長澤五十六 (福教大)、高潮 利実弥、北川 宏
N-置換サイクロムを有する白金(II)錯体の合成と構造
日本化学会第 91 春季年会、神奈川、2011 年 3 月

(1-66)T. Yamada (京大院理), H. Kitagawa
Protection and deprotection approach for constructing metal-organic frameworks having large pore aperture
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-65)K. Otsubo (京大院理), H. Kitagawa, Y. Wakabayashi, J. Ohara, S. Yamamoto, H. Matsuzaki, H. Okamoto
Four-legged mixed-valence metal-organic nanotube
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-64)M. Sadakiyo (京大院理), T. Yamada, H. Okawa, H. Kitagawa
Proton conductivity of an oxalate-bridged honeycomb shaped metal-organic framework
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-63)K. Kusada (京大院理), H. Kobayashi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota
Syntheses and hydrogen-storage properties of AgRh solid-solution alloy nanoparticles
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-62)S. Motoyama (京大院理), R. Makiura, O. Sakata, H. Kitagawa
Fabrication of a highly-crystalline metal-organic framework nanofilm with a porphyrin derivative on solid surface
International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu, USA, 2010 年 12 月

(1-61)K. Kusada (京大院理), H. Kobayashi, R. Ikeda, H. Kitagawa, Y. Kubota
Syntheses and Properties of AgRh Solid-solution Alloy Nanoparticles
International Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science (NCSS 2010), Tokyo, 2010 年 9 月

(1-60)S. Morikawa (京大院理), T. Yamada, R. Ikeda, H. Ishida, H. Kitagawa
Structural Phase Transitions in a [Chloranilic Acid]-[2-Pyrrolidone] (1:2) Molecular Complex with Hydrogen-Bond Networks
3rd Joint International Conference on Hyperfine Interactions and International Symposium on Nuclear Quadrupole Interactions (HFI/NQI2010), Switzerland, 2010 年 9 月

(1-59)重松 明仁 (京大院理)、山田 鉄兵、北川 宏
M(OH)(bdc)(M = Al, Fe、bdc = terephthalate)系配位高分子のアンモニアを介したプロトン伝導性とそのガス圧力依存

第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月

(1-58)重松 明仁 (京大院理)、山田 鉄兵、北川 宏

M(OH)(bdc)(M = Al, Fe, bdc = terephthalate)系配位高分子のアンモニアを介したプロトン伝導性

第 4 回分子科学討論会 2010、大阪、2010 年 9 月

(1-57)草田 康平 (京大院理)、小林 浩和、北川 宏

PdRu 合金ナノ粒子の合成と構造

第 4 回分子科学討論会 2010、大阪、2010 年 9 月

(1-56)H. Okawa (九大院理), A. Shigematsu, M. Sadakiyo, M. Ohba, H. Kitagawa
Proton Conduction of Oxalate-bridged MIIICrIII Layered Complexes with
Trialkyl(carboxymethyl)ammonium Ions

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-55)A. Shigematsu (九大院理), T. Yamada, H. Kitagawa

Water-Mediated Proton Conductivity of Coordination Polymer M(OH)(bdc) (M = Al, Fe, bdc = terephthalate)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-54)M. Sadakiyo (京大院理), T. Yamada, H. Okawa, H. Kitagawa

Proton Conduction in an Oxalate-Bridged Honeycomb Shaped Metal-Organic Framework

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-53)K. Kusada (京大院理), H. Kitagawa, Y. Kubota

Hydrogen-Storage Properties and Synthesis of Solid Solution Type AgRh Nanoparticles

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-52)S. Morikawa (京大院理), T. Yamada, H. Kitagawa

Proton conductivity of one-dimensional coordination polymer M(dhbq)·nH₂O (M = Mg, Mn, Co, Ni and Zn, H₂dhbq = 2,5-dihydroxy-1,4-benzoquinone)

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-51)K. Hosoi (九大院理), H. Kitagawa, Y. Inagaki, Y. Kubota, M. Yoshida, M. Takigawa

Hydrogen-Induced Restructuring and Magnetic Switching in Ni Nanoparticles

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals
(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-50)S. Yamasaki (九大院理), K. Morii, H. Kitagawa

Organic Electrophosphorescent Diode between Two Different Metal Oxide Injection Layers

International Conference on Science and Technology of Synthetic Metals

(ICSM2010), Kyoto, 2010 年 7 月

(1-49)K. Hosoi (九大院理), H. Kitagawa, Y. Inagaki, Y. Kubota, M. Yoshida, M. Takigawa
Hydrogen-Induced Restructuring and Magnetic Switching in Ni Nanoparticles
International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM-2010), Sweden,
2010 年 6 月

(1-48)T. Yamada (九大院理), H. Kitagawa
Protection, Complexation and Deprotection (PCD) Approach for Constructing A
Novel Metal-Organic Framework [Zn(dhbydc)bpy]
ZMPC2009, Tokyo, September, 2009

(1-47)牧浦 理恵(九大院理)、本山 宗一郎、梅村 泰史、山中 宏晃、坂田 修身、北川
宏
Layer-by-Layer 法を用いた固体表面における金属錯体ナノ薄膜の作製と構造
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-46)山崎周平(九大院理)、森井克行、北川宏
発光性金属錯体を含む発光層を金属酸化物で挟んだ三重項発光有機 EL 素子の特性評価
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-45)本山 宗一郎(九大院理)・牧浦 理恵・坂田 修身・山中 宏晃・北川 宏
ポルフィリン誘導体を用いた固体表面での配位高分子膜の構築
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-44)森川翔太(九大院理)・山田鉄兵・北川宏
2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ誘導体を用いた配位高分子のプロトン伝導性
第 59 回錯体化学討論会、2009 年 9 月(長崎)

(1-43)草田康平(九大院理)・北川宏・久保田佳基
固溶体型 $\text{Ag}_x\text{-Rh}_{1-x}$ 合金ナノ粒子の性質と合成
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-42)森川翔太(九大院理)・山田鉄兵・北川宏
2,5-ジヒドロキシ-1,4-ベンゾキノ誘導体を用いた配位高分子のプロトン伝導性
第 3 回分子科学討論会、2009 年 9 月(名古屋)

(1-41)重松明仁(九大院理)、大川尚士、貞清正彰、大場正昭、北川宏
シュウ酸イオン橋架け二次元ネットワーク化合物 $[\text{N}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3(\text{CH}_2\text{COOH})][\text{MCr}(\text{ox})_3]$ ($\text{M} = \text{MnII}, \text{FeII}$)の合成、構造および物性
日本化学会第89春季年会、船橋、2009 年 3 月 28 日

(1-40)R. Makiura (Kyushu University), T. Yonemura, R. Ikeda, H. Kitagawa
Phase-Transition behaviour of polymer-coated superionic AgI nanoparticles
2nd Japan-Russia Joint Symposium on Chiral porous coordination polymers for
separation and catalysis, Kyoto, 2009 年 2 月 14 日

(1-39)R. Makiura(Kyushu University), T. Yonemura, R. Ikeda, H. Kitagawa

Phase-transition behaviour of polymer-coated superionic AgI nanoparticles
Elecmod08, France, December, 2008

(1-38)K. Kusada (Kyushu University), H. Kobayashi, M. Yamauchi, H. Kitagawa
Synthesis and hydrogen storage property of Ag-Rh Alloy nanoparticles
Elecmod08, France, December, 2008

(1-37)A. Shigematsu (Kyushu University), T. Yamada, H. Kitagawa
Crystal Structure and Electrochemical Properties of Novel Coordination Polymers
with Tetrahedral Pyridyl Ligand
MOF08, Germany, October, 2008

(1-36)T. Yamada (Kyushu University), H. Kitagawa
Functionalization of framework in MOF-5 by a protection-and-deprotection
method
MOF08, Germany, October, 2008

(1-35)A. Shigematsu (Kyushu University), T. Yamada, H. Kitagawa
Proton conductivities of two cadmium complexes: $\text{Cd}(\text{Hidc})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ and
 $[\text{Cd}(\text{H}_2\text{idc})_2(\text{H}_2\text{O})_3](\text{H}_2\text{O})$ (idc = imidazole-4,5-dicarboxylate)
SSPC14, Kyoto, September, 2008

(1-34)S. Iwakiri (Kyushu University), T. Yamada, H. Kitagawa
Synthesis and AC conductivity of coordination polymer with sulfone group
SSPC14, Kyoto, September, 2008

(1-33)M. Sadakiyo (Kyushu University), T. Yamada, H. Okawa, H. Kitagawa
Structure and proton conductivity of the oxalate-bridged coordination polymer
with hydrogen bond network
SSPC14, Kyoto, September, 2008

(1-32)岩切翔二(九大院理)、山田鉄平、北川宏
スルホン化合物を用いた配位高分子の合成とプロトン伝導特性
第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 日

(1-31)重松明仁(九大院理)、山田鉄平、北川宏
四面体型テトラピリジン配位子を用いた配位高分子の合成とその電気化学的性質
第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 20 日

(1-30)貞清正彰(九大院理)、大川尚士、山田鉄兵、北川宏
トリ(3-プロパノール)アンモニウムを陽イオンとするシュウ酸橋架け $\text{M}(\text{II})\text{Cr}(\text{III})$ 二次元ネット
ワーク化合物の合成と物性
第 58 回錯体化学討論会、金沢、2008 年 9 月 21 日

(1-29)重松明仁(九大院理)、山田鉄平、北川宏
ピリジン四面体型配位子を用いた配位高分子の合成とその電気化学的性質
第2回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月 24 日

(1-28)草田康平(九大院理)、山内美穂、小林浩和、北川宏
Ag-Rh 合金ナノ粒子の合成と水素吸蔵特性
第2回分子科学討論会、福岡、2008 年 9 月 24 日

(1-27)重松明仁(九大院理)、山田鉄平、北川宏
Crystal Structures and Electrochemical Properties of Novel Coordination
Polymers with Tetrahedral Pyridyl Ligand
1st International Conference on Metal-Organic Frameworks and Open
Framework Compounds, Germany, 2008 年 10 月 8 日

(1-26)山田鉄兵(九大院理)、北川宏
Functionalization of framework in MOF-5 by a protection-and-deprotection
method
MOF08, Germany, October, 2008 年 10 月 8 日

(1-25)R. Makiura (Kyushu University), T. Yonemura, R. Ikeda, H. Kitagawa
Phase-Transition behaviour of polymer-coated superionic AgI nanoparticles
4th international meeting on molecular electronics, France, 2008 年 12 月 10 日

(1-24)Kohei Kusada (Kyushu University), Miho Yamauchi, Hirokazu Kobayashi,
Hiroshi Kitagawa
Synthesis and Hydrogen-Storage Property of Ag-Rh Alloy Nanoparticles
4th international meeting on molecular electronics, France, 2008 年 12 月 11 日

(1-23)中山泰生, 森井克行, 町田真一, 細海俊介, 解良聡, 上野信雄, 北川宏, 野口裕,
石井久夫
光電子分光による F8BT-MoO₃ 界面電子構造の観測
秋季応用物理学会, 3p-P10-8、愛知、2008 年 9 月 3 日

(1-22)重松明仁(九大院理)、山田鉄平、北川宏
Proton conductivities of two cadmium complexes: Cd(Hidc)₂(H₂O)₂ and
[Cd(H₂idc)₂(H₂O)₃](H₂O) (idc = imidazole-4,5-dicarboxylate)
The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto,
2008 年 9 月 8 日

(1-21)岩切翔二(九大院理)、山田鉄平、北川宏
Synthesis and AC conductivity of Coordination Polymer with sulfone group
The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto,
2008 年 9 月 8 日

(1-20)貞清正彰(九大院理)、山田鉄兵、大川尚士、北川宏
Structure and proton conductivity of the oxalate-bridged coordination polymer
with hydrogen bond network
The 14th International Conference on Solid State Protonic Conductors, Kyoto,
2008 年 9 月 8 日

(1-19)森井克行(九大院理)
高効率有機無機ハイブリッドLEDの開発 (II) ---セシウム化合物層による高効率化
有機EL討論会第6回例会, S5-3、東京、2008 年 6 月 13 日

(1-18)Lifen Yang(Kyushu University), Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa
Application of metal organic polymers as catalysts for fuel cells
1st Asian Coordination Chemistry Conference(ACCC), Okazaki, July, 2007
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007),

Singapore, July, 2007

(1-17)Kotsubo Masanobu(Kyushu University), Miho Yamauchi, Kitagawa Hiroshi
Hydrogen absorption of ruthenium nanoparticles
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007),
Singapore, July, 2007

(1-16)Natsumi Soejima(Kyushu University), Hirokazu Kobayashi, Miho Yamauchi,
Kitagawa Hiroshi
Synthesis and Physical Properties of PVP-protected Nickel Nanoparticles
International Conference on Materials for Advanced Technologies (ICMAT 2007),
Singapore, July, 2007

(1-15)Masa-aki Sadakiyo(Kyushu University), Teppei Yamada and Hiroshi
Kitagawa
Proton conductivity of the oxalate-bridged coordination polymer with 1D water
molecule chain
16th International Conference on Solid State Ionics (SSI-16), July, 2007
(Shanghai, China)

(1-14)Yuki Takahashi(Kyushu University), Sota Shibahara, Hiroshi Kitagawa,
Yoshiki Ozawa, Koshiro Toriumi
Syntheses and Properties of Bis (2,3-Pyrazinedithiolate) metal Complexes(M = Ni,
Pd, Pt) for Proton and Electron Transfer System
The 2007 International Symposium on Crystalline Organic Metals,
Superconductors and ferromagnets (ISCOM), September, 2007 (Peniscola, Spain)

(1-13) Kazuya Otsubo(Kyushu University), Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa,
Masato Hedo, Yoshiya Uwatoko, Yusuke Wakabayashi, and Hiroshi Sawa
Electrical Conducting Behavior and Electronic States of an MMX-Chain Complex,
Pt₂(dtp)₄I (dtp = C₂H₅CS₂) under High-Pressure
The 2007 International Symposium on Crystalline Organic Metals,
Superconductors and ferromagnets (ISCOM), September, 2007 (Peniscola, Spain)

(1-12)Katsuhiko Kanaizuka(Kyushu University), Yoshihiko Nishimori, Hiroshi
Nishihara
Construction of One-Dimensional Redox-Active Molecular Wires On Gold
Electrodes
12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12),
August 27, (Fukuoka Japan)

(1-11)Hirokazu Kobayashi(Kyushu University), Miho Yamauchi, Hiroshi
Kitagawa
Control of Hydrogen-storage capacity for Pd/M bimetallic nanoparticles with shell
metals (M=Ir, Pt, Au)
12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12),
August 27, (Fukuoka Japan)

(1-10)Yuki Takahashi(Kyushu University), Sota Shibahara, Hiroshi Kitagawa,
Yoshiki Ozawa, and Koshiro Toriumi
Syntheses and Properties of Bis(2,3-Pyrazinedithiolate)metal Complexes (M = Ni,
Pd, Pt) for Proton and Electron Transfer System
12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12),

August 27, (Fukuoka Japan)

(1-9) Masanobu Kotsubo (Kyushu University), Miho Yamauchi, and Hiroshi Kitagawa

Hydrogen absorption properties of polymer-coated Ruthenium nanoparticles

12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12), August 27, (Fukuoka Japan)

(1-8) Natsumi Soejima (Kyushu University), Hirokazu Kobayashi, Miho Yamauchi, and Hiroshi Kitagawa

Synthesis of PVP-Protected Nickel Nanoparticles and Their Structural Change with Hydrogen

12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12), August 27, (Fukuoka Japan)

(1-7) Kazuya Otsubo, Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Masato Hedo, Yoshiya Uwatoko, Yusuke Wakabayashi,³ and Hiroshi Sawa

High Pressure Properties of the Mixed-Valence MMX-Chain Complex, $\text{Pt}_2(\text{dtp})_4\text{I}$ ($\text{dtp} = \text{C}_2\text{H}_5\text{CS}_2$)

12th IUPAC International Symposium on Macro Molecular Complexes (MMC-12), August 27, (Fukuoka Japan)

(1-6) Hirokazu Kobayashi (Kyushu University), Miho Yamauchi, Hiroshi Kitagawa
Control of Hydrogen-storage capacity for $\text{Pd}_x\text{M}(1-x)$ core/shell type nanoparticles with shell metals ($\text{M} = \text{Ir}, \text{Pt}, \text{Au}$)

The 2nd International Conference on Joint Project of Chemical Synthesis Core Research Institutions, August 7, (Kyoto Japan)

(1-5) Kazuya Otsubo (Kyushu University), Atsushi Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, Yusuke Wakabayashi and Hiroshi Sawa

A Raman Spectroscopic Study on MMX-Chain Complexes under High Pressure

Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(1-4) Hitoshi Morita (Kyushu University), Miho Yamauchi and Hiroshi Kitagawa

Hydrogen-absorption Properties of Pd-Rh solid-solution nanoparticles

Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(1-3) Takayuki Yonemura (Kyushu University), Teppei Yamada, Miho Yamauchi, Hiroshi Kitagawa

Size Induced Large Hysteresis of Structural Phase Transition on AgI Nanoparticles

Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(1-2) Sota Shibahara (Kyushu University), Kazuya Otsubo, Yuji Inagaki, Teppei Yamada, Hiroshi Kitagawa, Yoshiki Ozawa, Koushiro Toriumi, Takashi Kubo, Kazuhiro Nakasuji

The anomalous semiconductor-semiconductor phase transition of a novel hydrogen-bonded charge-transfer complex

Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(1-1) Teppei YAMADA (Kyushu University), Masaaki SADAKEYO and Hiroshi KITAGAWA

PROTON CONDUCTIVE FERROUS OXALATE HYDRATE

Second International Symposium on Chemistry of Coordination Space (ISCCS2006), Fukuoka, Japan, Dec. 15-16, 2006

(2-32) 大庭久佳 (九大院理)、三島章雄、米田 宏、大谷 亮、北川 進、越山友美、大場正昭

Co(II)M(II) (M = Ni, Pd, Pt) 多孔性金属錯体のゲスト応答性

日本化学会第 92 春季年会、横浜、2012 年 3 月 25 日

(2-31) 三島章雄 (九大院理)、米田 宏、大谷 亮、北川 進、越山友美、大場正昭

多孔性金属錯体のメゾサイズ結晶の作製とゲスト応答性の評価

錯体化学会第 61 回討論会、岡山、2011 年 9 月 18 日

(2-30) 米田 宏 (九大院理)、大谷 亮、三島章雄、José A. Real、北川 進、大場正昭

双安定なスピン状態を有する多孔性配位高分子のゲスト応答性制御

第 48 回化学関連支部合同九州大会、北九州、2011 年 7 月 9 日

(2-29) M. Arai (京大院工)、M. Ohba, R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa

Guest Responsive Elongated Fe(II)Pt(II) Porous Coordination Polymers Providing Spin Transition

The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 2010), Honolulu (USA)、2010 年 12 月 19 日

(2-28) R. Ohtani (京大院工)、K. Yoneda, M. Ohba, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa

Correlation between The Spin Transition Temperature and Iodine Content in a Porous Coordination Polymer

12th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2010)、Beijing (China)、2010 年 10 月 10 日

(2-27) M. Ohba (九大院理)、R. Ohtani, K. Yoneda, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa

Chemo-Switching and Modulation of Spin State in Porous Coordination Polymers

12th International Conference on Molecule-Based Magnets (ICMM2010)、Beijing (China)、2010 年 10 月 10 日

(2-26) 荒井将司 (京大院工)、大谷 亮、米田 宏、Ana B. Gaspar、José A. Real、大場正昭、北川 進

Fe(II)Pt(II) 多孔性配位高分子のスピン転移挙動へのピラー配位子の影響

第 60 回錯体化学討論会、大阪、2010 年 9 月 28 日

(2-25) R. Ohtani (京大院工)、K. Yoneda, M. Ohba, A. B. Gaspar, J. A. Real, S. Kitagawa

Chemo-switching of the Spin State by Various Guest Molecules on a Spin Crossover Porous Coordination Polymer {Fe(pz)[Pt(CN)₄]}

The Sixth International Forum on Chemistry of Functional Organic Materials

(IFOC-6)、Tokyo (Japan)、2009 年 11 月 15 日

(2-24)大場正昭(京大院工)、米田宏、大谷亮、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Chemo-switching of the Spin State of a Porous Fe(II)Pt(II) Coordination Polymer
European Conference on Molecular-based Magnets 2009、Wroclaw、Poland、平成
21 年 10 月 6 日

(2-23)大谷亮(京大院工)、米田宏、大場正昭、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Effect of Iodine Sorption on a Spin-crossover Porous Coordination Polymer
{Fe(pz)[Pt(CN)₄]}
European Conference on Molecular-based Magnets 2009、Wroclaw、Poland、平成
21 年 10 月 6 日

(2-22)米田宏(京大院工)、大谷亮、大場正昭、杉本邦久、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北
川進
多孔性 Fe(II)Pt(II) 配位高分子のスピン転移挙動と構造のゲスト依存性
第 59 回錯体化学討論会、長崎、平成 21 年 9 月 26 日

(2-21)宮川卓也(京大院工)、大場正昭、兼子和佳子、美藤正樹、志賀拓也、大塩寛紀、北
川進
一次元キラル磁性体の磁気挙動における磁気異方性の効果、第 59 回錯体化学討論会、長
崎
平成 21 年 9 月 25 日

(2-20)平井健二(京大院工)、古川修平、坂田修身、北川進、多孔性錯体結晶のエピタキシ
ャル成長による複合化、第 3 回分子科学討論会、名古屋、平成 21 年 9 月 23 日

(2-19)坂本裕俊(京大院工)、松田亮太郎、北川進
錯体架橋配位子による多孔性配位高分子の合成と機能
第 59 回錯体化学討論会、長崎、平成 21 年 9 月 25 日

(2-18)宮川卓也(京大院工)、大場正昭、兼子和佳子、美藤正樹、志賀拓也、大塩寛紀、北
川進
低次元キラル磁性体における磁気異方性の影響
第 3 回分子科学討論会、名古屋、平成 21 年 9 月 21 日

(2-17)大谷亮(京大院工)、米田宏、大場正昭、古川修平、堀毛奈央、Ana B. Gaspar、Jose
A. Real、北川進
多孔性錯体 [Fe(pz)Pt(CN)₄] の粒子界面におけるヨウ素移動とスピン状態
第 62 回コロイドおよび界面化学討論会、岡山、平成 21 年 9 月 19 日

(2-16)下村悟(京大院工)、松田亮太郎、北川進
蛇腹型細孔構造を持つ多孔性金属錯体の柔軟性と吸着特性の違い
第 62 回コロイドおよび界面化学討論会、岡山、平成 21 年 9 月 19 日

(2-15)平井健二(京大院工)、古川修平、坂田修身、北川進
エピタキシャル成長による多孔性錯体フレームワーク結晶の複合化
第 62 回コロイドおよび界面化学討論会、岡山、平成 21 年 9 月 19 日

(2-14)大場正昭(京大院工)、米田宏、大谷亮、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Chemo-switching of Magnetism in Porous Coordination Polymers
International Conference on Magnetism 2009、Karlsruhe、Germany、平成 21 年 7 月 30 日

(2-13)下村悟(京大院工)、中川啓史、松田亮太郎、大場正昭、北川進
柔軟性細孔の表面修飾による選択的分子補足
第 2 回分子科学討論会、福岡、平成 20 年 9 月 27 日

(2-12)宮川卓也(京大院工)、大場正昭、志賀拓哉、大塩寛紀、北川進
One-dimensional Ni^{II}Fe^{III} Chiral Ferromagnets Bridged by Cyanide Groups
11th International Congress on Molecule-based Magnets、Florence、Italy、平成 20 年 9 月 23 日

(2-11)米田宏(京大院工)、大場正昭、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、北川進
Bidirectional Guest-induced Spin-state Switching in Porous Coordination Polymers
11th International Congress on Molecule-based Magnets、Florence、Italy、平成 20 年 9 月 21 日

(2-10)下村悟(京大院工)、中川啓史、松田亮太郎、大場正昭、北川進
TCNQ ダイマーを配位子とした金属錯体の特異的吸着現象
第 58 回錯体化学討論会、金沢、平成 20 年 9 月 20 日

(2-9)安東秀峰(京大院工)、中尾嘉秀、佐藤啓文、米田宏、大場正昭、北川進、Ana B. Gaspar、Jose A. Real、榊茂好
多孔性 Fe(II)Pt(II)配位高分子のゲスト誘起スピン転移に関する理論的研究
第 58 回錯体化学討論会、金沢、平成 20 年 9 月 20 日

(2-8)下村悟(京大院工)、中川啓史、松田亮太郎、大場正昭、北川進
TCNQ ダイマーを配位子とした金属錯体の特異的吸着特性
第 62 回コロイドおよび界面化学討論会、福岡、平成 20 年 9 月 8 日

(2-7)大場正昭(京大院工)、米田宏、兼子和佳子、楊井伸浩、北川進
Magnetic Conversion in Porous Coordination Polymer Magnetic System
3rd International Symposium on Molecular Materials、Toulouse (France)、平成 20 年 7 月 9 日

(2-6)Sareeya Bureekaew(京大院工)、北川進
Guest Induced Proton Conductivity of Porous Coordination Polymers
第88日本化学会春季年会、東京、平成 20 年 3 月 29 日

(2-5)坂本裕俊(京大院工)、松田亮太郎、北川進
多孔性金属錯体の細孔内の相互作用金属イオンサイトを介した選択的吸着挙動
第 57 回錯体化学討論会、名古屋、平成 19 年 9 月 25 日

(2-4)兼子和佳子(京大院工)、大場正昭、北川進
ゲスト吸脱着によるシアノ架橋磁性体の構造、磁気及び磁気光学特性変換
第 57 回錯体化学討論会、名古屋、平成 19 年 9 月 25 日

(2-3)Jie-Peng Zhang(京大院工)、北川進

Selective Adsorption and Framework Flexibility of a New Kind of Isomeric/Isostructural Microporous Coordination Polymers

Asian Conference on Coordination Chemistry、岡崎、平成 19 年 8 月 1 日

(2-2)下村悟(京大院工)、松田亮太郎、北川進

Charge-Transfer Type Guest Inclusion with TCNQ Dianion-based Coordination Polymer

Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space、Northwestern、平成 19 年 7 月 25 日

(2-1)楊井伸浩(京大院工)、兼子和佳子、米田宏、大場正昭、北川進

Reversible Water-induced Magnetic Conversion of a Microporous Ni(II)Fe(III) Ferromagnet

Japan-USA Joint Symposium on Chemistry of Coordination Space、Northwestern、平成 19 年 7 月 25 日

(3-7)坂田修身(高輝度研)、松田晃史、吉本 護

その場 X 線回折法による NiO 薄膜から壁状構造への変化過程の活性化エネルギーの評価
日本結晶学会年会、東京、平成 20 年 12 月 1 日

(3-6)坂田修身(高輝度研)

Observation of 1D and 2D nanostructures using the X-ray reciprocal-lattice space imaging method

IUCr(国際結晶学連合会議)2008、大阪、平成 20 年 8 月 26-27 日

(3-5)R. Haruki (高輝度研), O. Sakata, T. Yamada, K. Kanaizuka, R. Makiura, Y. Akita, M. Yoshimoto, and H. Kitagawa

Structural study of an iron oxalate and a copper rubeanate layer on an ultra-smooth sapphire c-face

IUCr(国際結晶学連合会議)2008、大阪、平成 20 年 8 月 24-25 日

(3-4)R. Haruki, O. Sakata (JASRI/SPRing-8), T. Yamada, K. Kanaizuka, Y. Akita, M. Yoshimoto, and H. Kitagawa

Structural Evaluation of an Iron Oxalate Complex Layer Grown on an Ultra-smooth Sapphire (0001) Surface by a Wet Method

日本 MRS シンポジウム、日本大学、2007 年 12 月 7 日-9 日

(3-3)春木理恵、坂田修身(JASRI/SPRing-8)、山田鉄兵、金井塚勝彦、北川宏、秋田泰志、吉本護

超平坦サファイア c 面上に湿式法で作成したシュウ酸鉄錯体膜の構造評価

日本結晶学会年会、東京工業大学、2007 年 12 月 1 日-2 日

(3-2)春木理恵、坂田修身(JASRI/SPRing-8)、山田鉄兵、金井塚勝彦、北川宏、秋田泰志、吉本護

単結晶サファイヤ c 面上の超薄膜シュウ酸鉄 2 水和物の積層構造

日本物理学会年次大会、北海道大学、2007 年 9 月 21 日-23 日

(3-1)R. Haruki, Y. Yoda (JASRI/SPRing-8), S. Kishimoto, S. Kitao, Y. Kobayashi, T.

Mitsui, and M. Seto

Dynamics of Ferrocene in an Ethanol Solution Observed by Nuclear Resonant Scattering

Inelastic X-ray Scattering 2007、(淡路夢舞台)2007 年 5 月 7 日-11 日

(4-17) T. Yamada (Univ. Tokyo, JST-CREST), T. Yamada, H. Kitagawa, M. Tyagi, M. Nagao, O. Yamamuro

Dynamics of water in nano-porous copper rubeanate hydrate

1st Asian-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, 2011 年 11 月 20 日-24 日

(4-16)M. Nakada (Univ. Tokyo, JST-CREST), K. Maruyama, S. Ohno, M. Kofu, T. Kikuchi, O. Yamamuro

Effect of hydrophobic hydration on diffusive motions of water molecules in lower alcohol aqueous solutions

1st Asian-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, 2011 年 11 月 20 日-24 日

(4-15)N. Yamamuro (Tokyo Denki Univ.), A. Hashimoto, N. Murase, T. Kikuchi, M. Kofu, and O. Yamamuro

Microscopic dynamics and bioprotective function in aqueous solutions of glycine betaine studied by quasielastic neutron scattering

1st Asian-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, 2011 年 11 月 20 日-24 日

(4-14)M. Aso, K. Ito, H. Sugino, K. Yoshida, T. Yamada, O. Yamamuro, and T. Yamaguchi

Structure and dynamics of water confined in periodic mesoporous organosilica by X-ray diffraction and quasi-elastic neutron scattering

1st Asian-Oceania Conference on Neutron Scattering (1st AOCNS), Tsukuba, 2011 年 11 月 20 日～24 日

(4-13)橋本晃秀 (東京電機大), 山室憲子, 村勢則郎, 菊地龍弥, 古府麻衣子, 山室修
グリシンベタイン水溶液中の水のダイナミクス”, 日本中性子科学会第 10 回年会, 仙台, 2010 年 12 月 10 日

(4-12)麻生真以 (福岡大理), 伊藤華苗, 杉野公昭, 吉田亨次, 山田武, 山室修, 山口敏男

有機—無機ハイブリッドメソ多孔性物質 Ph-PMO 細孔中に閉じ込められた水のダイナミクス”, 日本中性子科学会第 10 回年会, 仙台, 2010 年 12 月 10 日

(4-11)山室修 (東大, JST-CREST), 古府麻衣子, 奥地拓生

中性子準弾性散乱で見た水素ガスハイドレートの水素分子拡散

日本中性子科学会第 10 回年会, 仙台, 2010 年 12 月 10 日

(4-10)菊地龍弥 (原子力機構), 河村聖子, 山室修, 中島健次

準弾性散乱の新たな解析法の開発と水の拡散モデルの検討

日本中性子科学会第 10 回年会, 仙台, 2010 年 12 月 10 日

(4-9)山田武 (東大, JST-CREST), 大畑雄希, 堀井麻友美, 飯田千尋, 小林千穂, 田所誠, 山室修

ビミダゾール型金属錯体多孔質結晶内のウォーターナノチューブの準弾性散乱
日本中性子科学会第10回年会, 仙台, 2010年12月10日

(4-8)麻生真以 (福岡大理), 伊藤華苗, 杉野公昭, 吉田亨次, 山田武, 山室修, 山口敏男
中性子準弾性散乱による有機—無機ハイブリッドメソ多孔材料 Ph-PMO 中に閉じ込められた水のダイナミクス
第33回溶液科学シンポジウム, 京都, 2010年11月17日

(4-7)N. Yamamuro (Tokyo Denki Univ.), M. Hayashi, M. Naruse, T. Komatsu, T. Kikuchi, O. Yamamuro
Calorimetric and QENS studies on thermalgelation in aqueous solution of methylcellulos
21st IUPAC International Conference on Chemical Thermodynamics (ICCT-2010), Tsukuba, 2010年8月2日

(4-6)麻生真以 (福岡大理), 伊藤華苗, 杉野公昭, 吉田亨次, 山田武, 山室修, 山口敏男
有機無機ハイブリッドメソ多孔性物質 Ph-PMO 細孔中に閉じ込められた水のダイナミクス
第28回九州分析化学若手の会夏季セミナー, 長崎, 2010年7月30日

(4-5)T. Yamada (Univ. Tokyo, JST-CREST), R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro
Phase Behavior and Dynamics of Water Confined in Porous Copper Rubeanate
The fourth TAIWAN-JAPAN Workshop on Neutron & X-ray Scattering, Yilan, 台湾, 2010年3月10日

(4-4)山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮, 山田鉄兵, 北川宏, 長尾道弘, Madhusudan Tyagi, 山室修
ルベアン酸銅水和物の相転移とダイナミクス
日本中性子科学会第9回年会, 東海村(茨城), 2009年12月10日

(4-3) T. Yamada (東大, JST-CREST), R. Yonamine, T. Yamada, H. Kitagawa, O. Yamamuro
PHASE AND GLASS TRANSITIONS OF WATER IN POROUS COPPER RUBEANATES
6th International Discussion Meeting on Relaxations in Complex Systems (6IDMRCS), ローマ, 2009年8月31日~9月1日

(4-2) 山田武 (東大, JST-CREST), 与那嶺亮, 山田鉄兵, 北川宏, 長尾道弘, Madhusudan Tyagi, 山室修
ルベアン酸 銅水和物の水分子拡散と相転移
日本中性子科学会第8回年会, 名古屋, 2008年12月2日

(4-1) 与那嶺亮 (東大), 守屋映祐, 山室修, 山田鉄兵, 北川宏
ルベアン酸銅錯体の水分子拡散とプロトン伝導機構
日本中性子科学会第7回年会, 九州大学, 福岡, 2007年11月28日

(4)知財出願

①国内出願 (20 件)

(1-20) 特開 2008-224305・北川 宏、山田 鉄兵、貞清 正彰・電子デバイス・国立大学法人九州大学・出願日 2007 年 3 月 9 日

(1-19) 特開 2009-70773・木下昌三、小松民邦、Yang,Lifen、山田 鉄兵・ルベアン酸銅誘導体を用いた燃料電池向けアノード触媒及びそれを用いたアノードもしくは燃料電池・旭化成株式会社、国立大学法人九州大学・出願日 2007 年 9 月 18 日

(1-18) 特開 2010-059111・牧浦理恵、北川宏・有機金属錯体、3 次元構造体、およびそれらの製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2008 年 9 月 4 日

(1-17) 特開 2010-100899・北川宏、山内美穂、小林浩和、草田康平・銀－ロジウム合金微粒子およびその製造方法・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2008 年 10 月 23 日

(1-16) 特開 2010-126782・金井塚勝彦、小林浩和、北川宏・原子価が低いチタン原子を含む微粒子の製造方法・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2008 年 11 月 28 日

(1-15) 特開 2009-84700・北川宏、山内美穂、森田 均・水素吸蔵合金・国立大学法人九州大学・出願日 2008 年 12 月 9 日

(1-14) 特開 2010-150629・北川 宏、金井塚勝彦・金属錯体で修飾された金微粒子・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2008 年 12 月 26 日

(1-13) 特願 2009-000702・北川 宏、小林浩和、細井浩平・ファイバー状ニッケルおよびその製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2009 年 1 月 6 日

(1-12) 特開 2010-199028・北川 宏、金井塚勝彦、山田鉄兵・イオン伝導膜・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2009 年 2 月 27 日

(1-11) 特願 2009-106171・北川宏、草田康平、牧浦理恵・固溶体型銀－ロジウム合金微粒子およびその製造方法・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2009 年 4 月 24 日

(1-10) 特開 2010-260759・北川宏、牧浦理恵・ヨウ化銀微粒子およびその製造方法、ならびにそれを用いた電気化学デバイス・国立大学法人九州大学・出願日 2009 年 5 月 1 日

(1-9) 特開 2008-266690・北川 宏、山内 美穂、副島 奈津美・水素吸蔵体とそれを用いた水素吸蔵装置及び水素センサ、並びに、ニッケルナノ粒子及びその製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2007 年 04 月 17 日

(1-8) 特開 2009-028965・金井塚 勝彦、山田 鉄兵、北川 宏・金属錯体薄膜およびその製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2007 年 7 月 25 日

(1-7) 特開 2009-070773・木下昌三、小松民邦、北川宏、山田鉄兵、楊麗芬・燃料電池用触媒及びその製造方法・旭化成株式会社・国立大学法人九州大学・出願日 2007 年 09 月 18 日

(1-6) 特開 2009-242386・山田 鉄兵、北川 宏、重松 明仁・ペンタエリトール誘導体を用いた配位高分子およびその製造方法・科学技術振興機構・出願日平成 21 年 3 月 9 日

(1-5) 特開 2010-100899・北川 宏、小林 浩和、山内 美穂、草田 康平・銀-ロジウム合金微粒子およびその製造方法・科学技術振興機構・出願日 2008 年 10 月 23 日

(1-4) 特開 2010-126782・金井塚 勝彦、小林 浩和、北川 宏・原子価が低いチタン原子を含む微粒子の製造方法・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2008 年 11 月 28 日

(1-3) 特開 2010-260759・北川 宏、牧浦理恵・ヨウ化銀微粒子およびその製造方法、ならびにそれを用いた電気化学デバイス・国立大学法人九州大学・出願日 2009 年 05 月 01 日

(1-2) 特願 2009-000702・北川 宏、小林浩和、細井浩平・ファイバー状ニッケルおよびその製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2009 年 01 月 06 日

(1-1) 特願 2011-171542・北川 宏、小林浩和・金属ナノ結晶上の PCP ナノ膜とその作製方法・国立大学法人京都大学・出願日 2011 年 8 月 5 日

②海外出願 (3 件)

(1-3) PCT/JP2010/050030・北川 宏、小林浩和、細井浩平・ファイバー状ニッケルおよびその製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2010 年 01 月 05 日

(1-2) PCT/JP2011/000144・北川 宏、牧浦理恵・3 次元構造体およびそれらの製造方法・国立大学法人九州大学・出願日 2010 年 01 月 13 日

(1-1) PCT/JP2010/002962・北川 宏、草田康平、牧浦理恵・固溶体型合金微粒子およびその製造方法・独立行政法人科学技術振興機構・出願日 2010 年 4 月 23 日

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. T. Yamada, MOF08, Germany, Poster Award, 平成 20 年 10 月
2. 大谷 亮、第 62 回コロイドおよび界面化学討論会 ポスター賞、平成 20 年 9 月
3. 牧浦 理恵、日本化学会第 89 春期年会 優秀講演賞(産業)、平成 21 年 5 月
4. 大坪 主弥、日本化学会第 89 春期年会 学生講演賞、平成 21 年 5 月
5. 牧浦 理恵、第 26 回(2009 年春季)応用物理学会 講演奨励賞、平成 21 年 9 月
6. 大坪 主弥、第 59 回錯体化学討論会 学生講演賞、平成 21 年 11 月
7. 北川 宏、第 27 回日本化学会 学術賞、平成 21 年 12 月
8. 重松 明仁、日本化学会第 90 春期年会、学生講演賞、日本化学会 平成 22 年 5 月
9. 貞清 正彰、日本化学会第 90 春期年会、学生講演賞、日本化学会 平成 22 年 5 月
10. T. Yamada (Univ. Tokyo, JST-CREST), The International Association of Chemical Thermodynamics (IACT) Junior Award, 平成 22 年 8 月
11. 重松 明仁、第 4 回分子科学討論会優秀ポスター賞、分子科学会、平成 22 年 10 月
12. 大谷 亮、第 4 回分子科学討論会優秀講演賞、分子科学会、平成 22 年 10 月
13. 大谷 亮、第 60 回錯体化学討論会学生講演賞、錯体化学会、平成 22 年 10 月
14. 貞清 正彰、第 61 回錯体化学討論会 学生講演賞、平成 23 年 10 月

② マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 「J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 15778 に報告した内容について、世界で初めて結晶性の金属錯体フレームワークを基板上に作製したため、九州大学・東京工業大学・SPring-8および JST の成果としてプレス発表を行った。具体的な研究内容としては、ルベアン酸銅ポリマーを超平坦サファイア上にレイヤー・バイ・レイヤー法により積層させ、結晶性ポリマーが作製できたことをSPring-8で確認した。」

日刊工業新聞 平成20年11月27日 34面(科学技術・大学)

化学工業日報 平成20年11月27日 11面(総合)

日経産業新聞 平成20年12月3日 9面(先端技術)

科学新聞 平成20年12月5日 4面

2. 「ナノサイズ細孔を持つ多孔性金属錯体結晶の表面に別の多孔性金属錯体を着せて“ジャケット型ナノ孔結晶”の合成に成功し、その2種類の結晶が界面においてお互いに約12度の角度でずれていることを明らかにした。このずれで生じた小さな孔(あな)を利用すれば特定のガス分子だけを分離できる“分子ふるい”として利用することが期待できる。」

京都新聞記事 平成20年12月15日 3面

日経産業新聞記事 平成20年12月17日 4面(先端科学)

日経産業新聞記事 平成20年12月22日 23面(科学)

日刊工業新聞記事 平成20年12月23日 16面(科学技術)

3. 「将来の小型集積回路の配線材料としてデバイスへの応用が期待される、ナノテープを酸化ニッケル薄膜表面に大気中で容易に作製することに成功した。」

日刊工業新聞記事 平成20年12月16日 25面(科学技術)

化学工業日報記事 平成20年12月16日 11面(総合)

4. 「ヨウ化銀ナノ粒子と高分子ポリマーとナノ界面制御により、世界で初めて室温における超イオン伝導を達成した。この成果は **Nature Materials** 誌に掲載され、注目論文の解説記事である News&Views にも取り上げられた」

日刊工業新聞 平成21年5月22日 (24面)

科学新聞 平成21年5月22日 (1面)

日本経済新聞 平成21年5月18日 (34面)

西日本新聞 平成21年5月18日 (30面および1面目次欄)

化学工業日報 平成21年5月18日 (1面)

東京新聞、静岡新聞、信濃毎日新聞、山形新聞、愛媛新聞ほか

5. 「多孔性骨格に磁性を組み込んだ化合物系は、国内外で類似研究が増えてきている。初めての室温における磁性の化学的変換を報告した論文は、**Angewandte Chemie** 誌の Inside cover に採用された」

京都新聞 平成21年3月26日

科学新聞 平成21年4月10日

日刊工業新聞 平成21年6月29日

6. 「Langmuir-Blodgett (LB) 法と、layer-by-layer 法を巧みに組み合わせた新規手法により、世界で初めて面内、面外ともに結晶性で且つナノスケールで膜厚と構造が制御された多孔性配位高分子薄膜の作製に成功した。この結果は **Nature Materials** 誌に掲載され、注目論文の解説記事である News&Views にも取り上げられた。」

西日本新聞・朝刊 平成22年5月31日

化学工業 平成22年5月31日

日刊工業	平成 22 年 5 月 31 日
日本経済新聞	平成 22 年 5 月 31 日
科学新聞	平成 22 年 6 月 11 日

7. 「ルベアン酸銅配位高分子を電極に塗布することで、混合伝導性と電極触媒活性を併せ持つ材料を開発した。この成果は **Angewandte Chemie** 誌に掲載され、配位高分子を用いた世界初の電極触媒材料として注目を集めた。」

科学新聞	平成 22 年 6 月 14 日
日本経済新聞・地方経済	平成 22 年 6 月 15 日
日刊工業	平成 22 年 6 月 15 日
化学工業	平成 22 年 6 月 15 日
日経産業新聞	平成 22 年 6 月 18 日
日本経済新聞 電子版	平成 22 年 7 月 5 日

8. 「周期表において水素吸蔵材料として知られるパラジウムの両隣に位置するロジウムと銀が原子レベルで混ざり合ったナノメートルサイズの合金ナノ粒子を世界で初めて作成し、パラジウムのおよそ半分の量の水素を吸蔵することを発見した。この成果は **Journal of the American Chemical Society** 誌に掲載され、現在大きな注目を集めている。」

日刊工業	平成 22 年 11 月 24 日
読売新聞	平成 22 年 12 月 30 日
朝日新聞	平成 22 年 12 月 31 日

9. 「金属錯体を用いたボトムアップ法により選択的ガス吸着特性を示す半導体ナノチューブを開発することに成功した。この成果は **Nature Materials** 誌に掲載され、掲載号の Cover Picture にも採用され、現在大きな注目を集めている。」

日本経済新聞	平成 23 年 2 月 28 日
日経産業新聞	平成 23 年 2 月 28 日
日刊工業新聞	平成 23 年 2 月 28 日
化学工業新聞	平成 23 年 2 月 28 日
京都新聞	平成 23 年 2 月 28 日
読売新聞	平成 23 年 5 月 1 日

③その他
特になし

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

- 成果として出てきた特許について、数社の民間企業と共同研究実施中。
- NEDO の「グリーンサステナブルケミカルプロセス」事業に採択され、現在実施中。課題名「副生ガス高効率分離・精製プロセス基盤技術開発」(H21～25 年度)

② 社会還元的な展開活動

- 得られた成果「人工擬パラジウム」について、数多くの講演会に招待された。

§ 7 研究期間中の主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
2007 年 2 月 24 日	1 st International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination Chemistry, IWPNICC 2007	みやこメッセ、京都市左京区	約 60 人	イオン(プロトン)伝導体のバルクとナノ界面における物性、および新規物質の開発に関するワークショップ
2008 年 3 月 10-11 日	2 nd International Workshop on Protonics and Nano-Interface of Coordination Chemistry, IWPNICC 2008	東京大学物性研究所、千葉県柏市	約 60 人	中性子散乱を中心としたプロトン貯蔵体・伝導体のバルクと界面の物性、および新規プロトン伝導体とナノ界面の開発に関するワークショップ
2010 年 11 月 29 日-12 月 1 日	東京大学物性研究所短期研究会「ガラス物理の諸問題-実験と理論の接点-」	東京大学物性研究所本館 6 階大講義室	100 人	ガラスおよび水関係の研究者の研究交流のための研究会

§ 8 結び

研究総括、領域事務スタッフを始め、領域アドバイザーの指導助言、支援のお陰で、予想を上回る成果が得られたものと思う。素晴らしい研究仲間にも恵まれ、最後まで私の研究にお付き合い頂いた。プロジェクト成否の鍵は、研究課題テーマの設定が重要なことは言うまでもないが、研究情熱を共にする優秀な「シンパ」に尽きると言うことを痛感した。特に、本プロジェクトで初めて共同研究を行った、坂田氏、山室氏、藤原氏には特に感謝したい。何ものにも代え難い生涯の財産であり、さきがけ研究にはなく、また ERATO 研究にも無い、CREST 研究独自の要素であろう。

常日頃、目的(戦略的)基礎研究の重要性を認識しているつもりである。この意識のお陰で、多くの基礎研究の成果が得られたと共に、応用研究展開も図れたと思う。これら成果を少しでも多く、今後、社会に還元していきたいと考えている。