

「新物質科学と元素戦略」研究領域 領域活動・評価報告書
－平成26年度終了研究課題－

研究総括 細野 秀雄

1. 研究領域の概要

物質の機能は、それを構成する元素と不可分な関係にあることが知られています。しかし、元素の数は100あまりに過ぎず、そのうち実際に材料に使えるものは、資源や毒性などの制約のために、数が限定されてきています。よって、社会を支え要求に応える材料を産み出すためには、これまでの各元素に対するイメージを刷新し、新しい可能性を切り開く成果が研究者に求められています。物質・材料分野の飛躍的進展には、ナノ領域の科学と技術の開拓が不可欠であるとの共通の認識から、世界各国でその研究が重点的に行われてきています。これからは、その基盤の上に各国の特質を反映した施策が実行される時期です。「元素戦略」は、天然資源に乏しい我が国が世界に先駆けて開始した研究施策のひとつで、これまで希少な元素を駆使して実現してきた有用な機能を、できるだけありふれた元素群から知恵を絞って実現しようというものです。これは学術的には、持続可能な社会のための新しい物質科学を確立することを意味します。

本研究領域は、資源、環境、エネルギー問題などを解決するグリーン・イノベーションに資するべく、クラーク数上位の元素を駆使して、ナノ構造や界面・表面、欠陥などの制御と活用による革新的な機能物質や材料の創成と計算科学や先端計測に立脚した新しい物質・材料科学の確立を目指します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 11件(内、大挑戦型0件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「新物質科学と元素戦略」領域に設けた選考委員17名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>)の他、以下の点を重視した。

- ・物質科学にジャンプをもたらす
- ・何故元素戦略か明確に説明できる
- ・テーマ自体のオリジナリティー
- ・裏打ちする研究業績とベースデータがある

・ジャンプが期待される人材(先の長い人)

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー・外部評価者(該当ない場合は削除)14名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			12 件	内 訳	3年型	11 件(0 件)
対象数	176 件	27 件			5年型	1 件(0 件)

()内は大挑戦型としての採択数。

備考:

1)平成23年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・竹内研究者

研究期間が 5 年で、今年度終了しないため。今年度は中間評価を実施する(中間評価結果:



5. 研究実施期間

平成 23 年 10 月～平成 26 年 3 月(3 年型)

6. 領域の活動状況

領域会議: 7 回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問: 10...

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成 27 年 2 月 評価会開催

平成 27 年 2 月 研究総括による事後評価

平成 27 年 3 月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1) 研究課題等の研究目的の達成状況

(2) 研究実施体制及び研究費執行状況

(3) 研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4) 所属する分野を超えて研究やコラボの展望を拓いたか

※該当する成果がある場合には「世界レベルの若手研究リーダーの輩出の観点から、本さがけ研究が、研究者としての飛躍につながったか(今後の期待を含む)」を加味して評価を行った。

9. 評価結果

総論; 2 期生の終了報告とそれまで 3.5 年間の経緯を振り返ると以下のことが明らかである。

1. メンバー個人の構想やアプローチが、かなり明確になった。年齢的にも研究者としてのアイデンティティを確立しないといけない時期だが、採択時に比べるとこの点が際立っている。出身研究室や所属学会の枠を超えて、新しい視点や手法を開拓しようと

意欲に溢れていた。

2. 本領域は、狭い意味での希少元素の代替を目指すものではなく、革新的成果を挙げることで、結果として元素戦略に資することを標榜している。この観点からみると、物質科学としてレベルの高い研究成果がかなり得られたと判断している。

3. 分かりやすい元素戦略の成果としては、以下のテーマが挙げられる。

中野研究者: コバルトなどの遷移金属を使わず、シリコンとグラファイトを電極とし、Li イオンではなく BF_4^- を電荷キャリアとする 2 次電池の実現。

西山研究者: 二酸化ケイ素の高圧相であるスティショバイトの緻密なナノ多結晶体での高強度・強靱性の発現とその発現機構の解明。超硬材料 WC の代替として現在のところ最も有力視される。

山本研究者: 希少金属を使わない世界最強のバルク超電導永久磁石を実現。ヘリウム供給不安が続く中で、コンパクトな NMR 装置などへの応用が期待できる。

4. 領域内の共同研究の成果がかなり得られるようになった。領域発足時からメンバーに強く求めていたが、ここでようやく成果として実り始めたようだ。特に藤田研究者は、自分のポーラス金属の触媒への展開で大きな成果を挙げただけでなく、透過電子顕微鏡のエキスパートとしてコラボのハブとしての役割を果たした。

さがけの研究期間はこれで終了であるが、ここで試みてきた発想、アプローチやコラボの結果が本当に収穫できるのは、むしろこれから数年先であろう。「勝負はこれから」と考えて、引き続き精進して世界が認めるオリジナルな成果を挙げて頂きたい。

1. 石坂 香子 研究者「酸化物半導体表面における新機能の探索」

角度分解光電子分光 (ARPES) を駆使して極性をもつ層状構造を有する機能性結晶の電子構造を明らかにした。具体的には、極性半導体 BiTeX を対象に、バルクと表面での大きなスピン分裂を観測。また、新しく構築したレーザーARPESによって、表面で自発的な電子蓄積層の形成による2次元に量子化されたサブバンドに起因することを見出した。この実験とシミュレーションにより、表面からバルクヘナノメートルオーダーで接続する電子状態を定量的に解明した。また、面内3回対称性を有する層状結晶 MoO_2 での特異的なスピン分極の直接観察や極性をもつワイドギャップ半導体 ZnO の表面伝導層の電子状態の解明を行った。

これらの成果は、いずれもレベルの高いジャーナルに掲載され、国際会議での招待講演や文部科学大臣表彰若手科学者賞の受賞に繋がっている。提案書に記載の新機能の探索には踏み込むことができなかったのは残念だが、新物質科学の開拓という面では十分に成果を挙げたといえる。このさきがけ期間内で研究が力強くなっていく様子がよく見て取れたように今が伸び盛りといえよう。これから数年間でどこまでジャンプできるかに注目したい。

2. 辻 勇人 研究者「有機エレクトロニクス革新に資するユビキタス有機材料の開発」

有機合成化学から新しい炭素骨格を合成し、有機エレクトロニクスの展開に寄与する材料を実現しようというのが狙い。具体的には酸素を含む π 系共役有機分子である縮合フランを骨格し、塗布法で作製した結晶薄膜で $3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ というアモルファスシリコンを凌ぐ正孔移動度を実現した。また、共役系の効果を最大化するために剛直な平面性を実現が必要と判断し、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体 (COPV) を合成し、大きな吸収係数や高い発光効率と安定性を実現した。それを色素増感太陽電池に応用し、従来型よりも1.4倍の効率(7.5%)を得ている。

以上のように、有機合成化学ならではの機能を見据えた分子設計を行った結果、上記のようなレベルの高い内容を定評のある論文誌に掲載するなど十分な成果を挙げたと評価できる。本研究者の力量を考慮すると、有機半導体ならではのターゲットを明確し切り込んだら、さらに面白い展開になった可能性も考えられる。このさきがけ期間内で他の領域の研究者とのコラボを積極的に進めたので、数年のうちにもう一段のジャンプが期待できる。

3. 中野 秀之 研究者「遷移金属フリーのアニオン二次電池の開発」

遷移金属を使わずに、クラーク数2位のシリコンと炭素を基本構成元素とする車載可能な2次電池の構築を目的とした、元素戦略の趣旨が明確な研究の1つ。特に既存のLi電池とは逆の発想で、 BF_4^- というアニオンを電荷担体、炭素とシリコンを電極として用いた2次電池の構成に研究をフォーカスした。その結果、層状ポリシランのSi-H結合を起点にしたいろいろな表面修飾法を開発し、 BF_4^- を電荷担体とした2次電池を開発した。室温でのエネルギー密度はリチウム電池の1/10程度だが、 -30°C という低温でも動作し、且つ熱的安定性に優れていることから安全な電池系であることを見出した。また、層状シリコンと CaF_2 層が入れ子になった新奇な導電性物質を見出し、その界面の存在するシリコンのダングリングボンドが電気化学的な BF_4^- の出入りによりイオン化して2次電池特性を生じることを明らかにした。また、基礎的成果として CaSi_2 の多層シリセンにデイルラックコーンが存在することを角度分解光電子分光での直接観測に成功している。

これらの成果はユニークであり、リチウム電池と組み合わせると実用的な2次電池となりうる。学術的にも興味深い発見も多く、適切に論文化と特許出願がおこなわれている。応用的にはこれからが最も重要な時期に差し掛かると思われるので、今後も確りと研究を推進して頂きたい。

4. 西山 宣正 研究者「 SiO_2 ナノ多結晶体: 超高靱性高硬度を有する新材料の開発」

二酸化ケイ素の高圧相であるスティショバイトの単結晶は高強度だが割れやすい。しかし、同研究者は、バルクのガラスの高圧処理で生成した200nm程度のナノ結晶の高密度な多結晶体が、高強度でかつ割れにくい(高靱性)という機械的性質を併せ持つことを見出し、その機構の解明を中心に研究を遂行した。まず、破断面の放射光X線を用いたXANESスペクトルから、表面から数十nmの領域のみでシリコンの配位数が6から4に変化していることを見出した。また、透過電子顕微鏡観察により、破面に生成する虫状の組織がアモルファスであることであったことを突き止めた。これらの知見から、応力により、およそ100%という大きな体積膨張を

伴うスティショバイトからアモルファスシリカへの相転移(発熱)が生じ、これによって破壊のエネルギーを吸収するというモデルを提唱している。ジルコニアの正方晶から単斜晶への4%の体積膨張を利用した類似の相転移機構がよく知られているが、中心金属の酸素配位数の大きな変化が本物質系での強靱性化を特徴づけている。

ナノ多結晶スティショバイトは、希少金属であるタングステンの化合物に頼っている、切削工具材料への展開が可能な数少ない候補物質である。地球科学の領域の当該研究者であったからこそ見出したオリジナルな材料であり、いわゆる元素戦略に正にフィットする成果といえる。産業界に期待も大きいので、今後の展開に注目したい。

5. 野呂 真一郎 研究者「「フェイク分子」法による多孔性金属錯体空間の超精密ポテンシャル制御とオンデマンド二酸化炭素分離機能発現」

Metal Open Framework を利用して、様々な条件下で既存吸着分離材料であるゼオライトと比較して、低エネルギーコスト・高選択的かつ大量に CO₂ を分離することができる“オンデマンドな完全 CO₂ 吸着分離の実現を目指した研究。そのために、高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料の創製を行った。本研究では、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、CO₂ 吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、排ガス中からの CO₂ 分離・バイオガス精製・水蒸気改質由来水素の精製などオンデマンド CO₂ 分離機能発現を目指し、ほぼその目的を達成したと評価される。今後、研究者の方針である、現在の非省エネ型分離プロセス、蒸留に代わる省エネ型分離プロセスへの適用を目指して、思い切った挑戦に期待したい。

6. 畠山 琢次 研究者「次世代半導体材料を目指した螺旋π共役分子の創製」

本研究は、高効率な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発することで、任意の炭素をヘテロ元素で置換した新たな多環芳香族化合物の合成を行い、有機薄膜太陽電池、有機 EL、有機電界効果トランジスタの高効率化を可能とする次世代半導体材料の創出を目指すものである。効果的な分子間相互作用と分子骨格の柔軟性が期待できる螺旋π共役化合物を研究の中心に据えているのが特徴である。

その結果として、タンデムボラ Friedel-Crafts 反応、タンデムホスファ Friedel-Crafts 反応、鉄触媒による芳香族アミノ化反応等の反応開発に成功し、ホウ素、リン、窒素といった様々なヘテロ元素を有するπ共役骨格を簡便に構築することが可能とした。また、これらの手法を用いる事で種々の含ヘテロ螺旋π共役分子を合成した結果、従来のπ共役分子にはない物性や機能を有していることが明らかとなった。例えば、螺旋π共役分子の光学純度により主たる電荷キャリアが反転することや、縮環部の炭素-炭素結合をホウ素-窒素に置換することで、電荷輸送特性や三重項励起エネルギーが著しく向上することなどを見出している。さらに、これらの知見を基に、有機 EL 素子の新規ホスト材料の開発に成功した。従来のホスト材料を用いた素子と比べ、発光効率と素子寿命が共に大きく向上することから、近い将来の実用化が期待できる。これらの成果はいずれもレベルの高い学会誌に掲載され、知財も確り申請されており、順調に研究が進展したと評価される。

本研究者はさがけ期間中に機関を移動し、独立研究室を立ち上げたことで、研究の独自性の明確になった。また、ディスプレイ分野への応用を想定し、IDWやSIDで論文を発表するなど、これまでの枠を超えた展開を積極的に行っているのは秀免である。

7. 藤田 武志 研究者「ユビキタス元素を用いた革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」

貴な金属と卑な金属を混ぜた固溶体合金を作った後、酸中で腐食すると卑な金属が優先的に溶出し、貴な金属が残る際にナノポーラス構造ができる。本研究は、代替元素として、導電性の高い銅、ニッケルなどの遷移金属をベースにナノポーラス金属を作製し、将来の産業化に適しかつ革新的な性能を資する排ガス触媒や蓄電デバイス用電極を創製することを目指したものである。その結果、以下の4つの成果を挙げている。A. ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化原因の原子レベル解析。B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立。C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発。D. ナノポーラス金属ペーパーの開発。何れも非球面収差補正機能をもつ最新鋭透過顕微鏡と適切な材料系の選択によって得られたもので、レベルの高い論文や知財に繋がり、幾つかの国際会議での招待講演も行っている。その中でも、ろ紙の組織を活用した高次構造の制御は、秀免なアイデアといえる。民間との共同研究や本領域内でも共同研究も積極的に推進し、

多くの成果が得られつつあることも高く評価できる。基礎と応用の両面で新しい展開が期待できる課題がいくつも得られているので、優先順位を考えて大きな成果につなげて欲しい。

8. 堀毛 悟史 研究者「固体イオニクス未開領域を拓く錯体集積体の創出」

本研究は有機・無機の構造特性を併せ持つ「錯体集積体」を用いて、未踏のイオン伝導挙動領域の実現を行うことを目的とし、具体的な目標として(1)100~300℃、無加湿下における 10^{-1} S/cm 以上の安定なプロトン伝導体、(2)無加湿下において 10^{-2} S/cm 以上の水酸化物(OH⁻)アニオン伝導体の合成を設定している。アプローチとして、100~300℃の温度領域で母構造が安定で、しかも内部でプロトンや他のイオンの高伝導特性を得るため、無機(あるいは錯体)骨格の内部にイオンキャリアとなる有機分子を規則的に導入した結晶を設計し、特に Zn²⁺イオンや Cu²⁺イオンからなるリン酸塩骨格内部にイミダゾールなどの小さなプロトンキャリアを導入することにより、無加湿、100~200℃で 10^{-2} S/cm 以上のプロトン伝導度を有する結晶材料の合成に成功した。またこれらを用い燃料電池を無加湿 100℃以上の環境において組み、良好な電圧—電流特性も得ている。これらの成果はレベルの高い学会誌への論文掲載と知財申請に繋がっており、順調に研究が進行したと評価される。本研究者は、さきがけ期間中にこれまでの領域を超えた試みに挑戦を試みている。具体的な成果として結集するまでにはもう少し時間を要すると思われるが、ここが頑張りどころなので引き続き精進してジャンプに繋げて頂きたい。

9. 松尾 司 研究者「低配位汎用元素を鍵とする機能性物質科学の開拓」

本研究は、ケイ素や鉄などの「多存元素」を活用し、それらの配位数の少ない「低配位」構造を安定に創り出して、新しいパイ共役電子系や磁性物質を設計・開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす「機能性物質科学」を開拓することである。具体的には、特異な「低配位汎用元素」を構成単位とする従来にない物性や機能を発揮する新規物質の開発を目指している。その結果として、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)」の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素(sp² ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。「低配位ケイ素(sp² ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的知見を得ている。また、「ジプロモジシレン」や「ジシレニルリチウム」などの sp² ケイ素構築試剤を開発した。sp² ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し、東京化成工業(株)より試薬製品化された。また、Rind 基と鉄が直接結合した「直線型二配位構造の鉄二価錯体」の研究で、軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能を明らかにしている。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、Rind 基と鉄が交互に配列した二核錯体の合成にも成功し、ベンゼン環を通した鉄原子間の磁氣的相互作用を解明した。さらにケトンの sp² 炭素原子を sp² ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の初合成に成功した。

さきがけ期間中に新しい職場に移動し、研究室を立ち上げたので、研究の進展が途中で滞った感があったが、最後に頑張っって成果を挙げることができた。ここで気を抜くことなく、さらに精進して、研究を進展させ、当初の大きな目標である「元素戦略の観点から機能性物質科学の新領域の開拓」に邁進して頂きたい。

10. 葉師寺 啓 研究者「単原子層デザインによる希少金属フリー超高磁気異方性薄膜の開発」

本研究は、コンピュータのゼロ待機電力化による劇的な消費電力削減を可能とする、磁性体エレクトロニクス(スピントロニクス)デバイスの超高性能化を目指したものである。これまでは、白金やパラジウム等の貴金属や、ネオジウムやテルビウムといったレアアースに頼った高性能化開発がほとんどであり、これら希少金属に頼らずに高性能化を果たすことは、物理的にも材料学的にも容易ではなかった。そこで、ブレークスルーの切り口として、規則的な原子配列デザインに着目し、自身で培ってきた高い薄膜形成技術にてそのデザインを目の前に実現することにより、貴金属やレアアースへ頼らずに高性能化を果たすことを目指した。具体的には、希少金属フリーにて垂直磁化薄膜の実現にフォーカスし(1)原子層レベル交互積層デザインによる垂直磁化薄膜開発、(2)界面状態と歪みを利用した垂直磁化薄膜開発の、以上の2つの課題を柱として行った。

結果として、Mn-Al 等の希少金属フリー垂直磁化薄膜の形成に成功するとともに、下地層開発における試行錯誤が、MRAM 技術開発へ重要な知見を得ている。後者の課題では Co に注目し、Co 薄膜と垂直磁気異方性との関係を明らかにするとともに、最終的には MRAM 素子として作製に成功し、その性能は既存の MRAM

素子を凌駕している。

以上のように狭義の元素戦略という視点からは、未だ道半ばというところであるが、Coの超薄膜で優れた垂直磁化特性を見出すなど、今後の発展が期待できる成果を挙げることができたことは大いに評価したい。本研究者はさがけ期間中に試行錯誤をしながらも、後半に至り独自の構想を力強く推進したことは多くの関係者の認めるところである。この研究が大きく発展するかどうかは正にこれからであり、自信を持って邁進して頂きたい。

11. 山本 明保 研究者「粒界エンジニアリングで創る超高保磁力ユビキタス磁石」

本研究は、新しいタイプの強力永久磁石候補として、ナノ多結晶高温超伝導体を用いるコンセプトを提案し、結晶粒界の構造・電磁的制御を通じて、磁石性能と磁束密度 5 テスラの実証を目指したものである。具体的には、金属系高温超伝導体、鉄系とニホウ化マグネシウム(MgB₂)を選択した。T_cの高い銅酸化物高温超伝導体では、磁力の源となる弱結合問題を克服するため、単結晶化プロセスを基本としているため、多結晶材料と比べるとつくりにくく、計測機器等に要求される高い磁場均一性を実現するのが難しい。

結果として、直径数センチメートルの円盤形状バルクヘスケールアップを行い、小型 GM 冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。MgB₂を用いたバルク磁石ではネオジム磁石を上回る 5.03 テスラの磁束密度が得られた。また、温度 20 ケルビンにおいて一週間にわたる実用レベルの磁場の安定保持に世界で初めて成功した。さらに、磁束密度分布は従来の単結晶バルクと比較して極めて均一性が高く、無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石が強力、安定、均一な磁力を持つことを実証した。この成果は、現時点で世界最高のデータとなっている。この成果は超伝導ナノ多結晶の粒界特性の理解と制御、特に難焼結性とされていた高融点 MgB₂多結晶について、界面と金属蒸気圧の精密制御を通じて融点の 50%以下での低温・常圧下での自己焼結に初めて成功したことが重要な基礎となっている。

液体ヘリウムの価格の高騰は、今や大きな元素リスクとなっており、液体ヘリウムを使わない強力な永久磁石の実現は、NMR装置のコンパクト化と初期投資額の低減など産業的に大きな恩恵に繋がる。実用的に汎用性の高い200MHzの装置には5テスラの磁場が必要であるが、300MHzへの対応や余裕を考慮すると10テスラの磁場を実現する磁石が望まれる。今後、異方性が小さく、粒界特性に優れた鉄系122物質を使うことでこのレベルを達成して頂きたい。

10. 評価者

研究総括 細野 秀雄 東京工業大学 応用セラミックス研究所／フロンティア研究機構 教授
元素戦略研究センター センター長

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 26 年 3 月末現在)

相田 卓三	東京大学 大学院工学系研究科・教授
掛下 知行	大阪大学 大学院工学研究科・教授
北川 宏 *1	京都大学 大学院理学研究科・教授
佐々木 高義	物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・フェロー
瀬戸山 亨	三菱化学(株)／(株)三菱化学科学技術研究センター フェロー・執行役員／瀬戸山研究室室長
田中 勝久 *2	京都大学 大学院 工学研究科・教授
田中 健 *3	東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
谷垣 勝己	東北大学 大学院理学研究科・教授
玉尾 皓平	理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスタ長
常行 真司	東京大学 大学院理学系研究科・教授
中嶋 敦	慶應義塾大学 理工学部・教授
中山 智弘	科学技術振興機構 研究開発戦略センター・エキスパート
野崎 京子	東京大学 大学院工学系研究科・教授
真島 豊	東京工業大学 応用セラミックス研究所・教授
村井 眞二	奈良先端科学技術大学院大学・特任教授

山口 周 東京大学 大学院工学系研究科・教授
山根 久典 東北大学 多元物質科学研究所・教授

- *1 平成 22 年 10 月～平成 23 年 11 月まで参画
- *2 平成 24 年 1 月より参画
- *3 平成 24 年 12 月より参画

(参考)

件数はいずれも、平成27年3月末現在。

(1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	4	164	168
口 頭	241	142	383
その他	14	1	15
合 計	260	307	567

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
9	3	12

(3)受賞等

- ・石坂 香子
文部科学大臣表彰若手科学者賞(H26. 4)
- ・中野 秀之
日本セラミックス協会 学術賞 (H25. 11)
- ・畠山 琢次
第1回新化学技術研究奨励賞受賞(H24.5)
日本化学会第 62 回進歩賞受賞(H25.3)
IDW'14 Best Paper Award (H26.12)
- ・堀毛 悟史
平成 25 年度 日本化学会 進歩賞 (H26. 3)
平成 25 年度 錯体化学会 研究奨励賞 (H25. 11)
日本化学会年会第 92 回春季年会 第 26 回 若い世代の特別講演会 講演証 (H24. 3)
- ・松尾 司
日本化学会 BCSJ 賞(H23. 11)
理化学研究所理事長感謝状(H24. 3)
- ・薬師寺 啓
The INC8 Japan Nano Day Best Poster Award, The INC8 Conference, (H24. 9)
- ・山本 明保
低温工学・超電導学会 奨励賞 (H26. 5)
低温工学・超電導学会 2014 年度優良発表賞 (H26. 5)
24th International Cryogenic Engineering Conference-International Cryogenic Materials Conference
CSSJ Best Poster Presentation Award, ICEC-ICMC Outstanding Poster Presentation Award (H24. 5)

(4)招待講演

国際 37件
国内 53件

別紙

「新物質科学と元素戦略」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成27年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
石坂 香子 (兼任)	酸化物半導体表面における新機能の探索 (東京大学 大学院工学系研究科)	東京大学 大学院工学系研究科 (同上)	40
辻 勇人 (兼任)	有機エレクトロニクスの革新に資するユビキタス有機材料の開発 (東京大学大学院理学系研究科)	東京大学 大学院理学系研究科 (同上)	39
中野 秀之 (出向)	遷移金属フリーのアニオン二次電池の開発 (株)豊田中央研究所無機材料研究部	(株)豊田中央研究所 無機材料研究部 (同上)	38
西山 宣正 (兼任)	SiO ₂ ナノ多結晶体: 超高靱性高硬度を有する新材料の開発 (ドイツ電子シンクロトロン研究所放射光施設)	ドイツ電子シンクロトロン研究所放射光施設 (愛媛大学 地球深部ダイナミクス研究センター)	40
野呂 真一郎 (兼任)	「フェイク分子」法による多孔性金属錯体空間の超精密ポテンシャル制御とオンデマンド二酸化炭素分離機能発現 (北海道大学 電子科学研究所)	北海道大学 電子科学研究所 (同上)	38
畠山 琢次 (兼任)	次世代半導体材料を目指した螺旋 π 共役分子の創製 (関西学院大学理工学部化学科)	関西学院大学 理工学部化学科 (京都大学化学研究所)	39
藤田 武志 (兼任)	ユビキタス元素を用いた革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成 (東北大学 原子分子材料科学 高等研究機構)	東北大学 原子分子材料科学 高等研究機構 (同上)	40
堀毛 悟史 (兼任)	固体イオニクス未開領域を拓く錯体集積体の創出 (京都大学 工学研究科)	京都大学 工学研究科 (同上)	40
松尾 司 (兼任)	低配位汎用元素を鍵とする機能性物質科学の開拓 (近畿大学理工学部)	近畿大学 理工学部 (理化学研究所基幹研究所)	40
薬師寺 啓 (兼任)	単原子層デザインによる希少金属フリー超高磁気異方性薄膜の開発 (産業技術総合研究所 ナノスピントロニクス研究センター)	産業技術総合研究所 ナノスピントロニクス研究センター (同上)	39
山本 明保 (兼任)	粒界エンジニアリングで創る超高保磁力ユビキタス磁石 (東京大学 大学院工学系研究科)	東京大学 大学院工学系研究科 (同上)	40

研究報告書

「酸化物半導体表面における新機能の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 石坂 香子

1. 研究のねらい

半導体表面や界面においては、その不連続性に伴いバンドベンディングによる電荷空乏層や電荷蓄積層がナノスケールで形成されている。これは面直方向への電界が局所的に印加されている状態とみなすことができ、電界効果型トランジスタとも共通した電子構造である。本研究のねらいは、これらの低次元ナノ電子構造を対象とし、スピン・角度分解光電子分光によりエネルギー・運動量・スピンを分解した電子の直接観測を行い、バルクから表面へと接続する電子状態を分光学的に解明することである。その際レーザーや放射光を含む最先端の光源を駆使した高精度かつ網羅的な測定を行うことにより、多様な物質合成や進歩の目覚ましい計算手法との緊密な連携を目指した。本研究では特に、極性構造や三回対称性に代表される「空間反転対称性の破れ」や大きな「スピン軌道相互作用」などの要素を内包する様々なバルク物質を対象とし、その表面近傍に生じる電子構造に着目して研究を進めた。これは、表面における非対称性・不連続性という空間的特徴にこれらのバルク物質自体の持つ個性(物性)が加わることで創られる新しい物性や機能の解明を目指すものである。

2. 研究成果

(1) 概要

角度分解光電子分光は、物質中の電子構造をエネルギー・運動量で分解して測定できるほぼ唯一の手法である。本研究では、レーザーの高次高調波を用いた紫外光源を立ち上げることにより、実験室において定常的な高精度測定を行うことを可能とした。また、表面・バルクの分離やスピン成分の分析が必要な際には共用の放射光光源やスピン分解装置を駆使し、速やかに網羅的な実験を行った。これにより、極性層状半導体のバルクと表面におけるラシュバ型のスピン分裂と電子構造を明らかにし、巨大なスピン分裂を作る条件および表面電子蓄積層がバルクの閉じ込めにより形成されるプロセスを明らかにした。また、三回対称性を持つ半導体表面におけるゼーマン型のスピン分裂と電子構造を明らかにし、価電子帯のバレー自由度とスピン自由度が結合し分極した状態を明らかにした。さらに、極性を持つ半導体酸化亜鉛における表面伝導層の電子構造を高精度で観測し、フォノンとの強い相互作用に起因する微細構造を明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマA「極性半導体のバルクと表面における巨大スピン分裂と電子構造の解明」

固体中の電子に働く相対論効果であるスピン軌道相互作用は、トポロジカル絶縁体やマルチフェロイクスを創る鍵となっており、新規電気磁気効果の創出の見地から注目されている。そのひとつに、空間反転対称性の破れにともない自発的にスピン縮退が解ける現象が挙げられる。特に非対称な一様電場や極性分極によって生じるものはラシュバ型スピン分裂と呼ばれ、

これまでに界面や表面における空間非対称な電子系で主に研究がなされてきた。

ここでは、原子配列による極性分極を持つ半導体 BiTeX ($X=\text{I, Br, Cl}$) を対象とし、角度分解光電子分光 (ARPES) および第一原理計算を用いることにより、巨大なラシュバ型スピン分裂とそれともなうフェルミ面の特徴的な分裂を明らかにした[原著論文5]。 BiTeI のラシュバ効果 ($\alpha_R = 3.8$) は、これまでの接合界面や表面での空間非対称性のみに基づく研究例と比較しても最大級に大きく(図 1)、その後実際に巨大磁気光学応答や室温磁気光電流生成、ペリー位相による角度磁気抵抗、巨大スピントルクの理論的提案などが続々と報告されている。また、バンド構造のハロゲン (I, Br, Cl) 依存性を精査し第一原理計算と定量的に比較することにより、極性の結晶構造に加え、狭いバンドギャップや電子軌道対称性など、巨大なスピン分裂を誘発するうえで必要な微視的条件を明らかにした[原著論文4]。一方伝導帯の電子構造をレーザー ARPES により精査すると、ラシュバ分裂に加え、多数の微細構造が観測された(図2)。これは、表面において自発的な電子蓄積層が形成されることにより2次元量子化されたサブバンド構造である。これらはポアソン-シュレディンガー方程式を用いたシミュレーションにより良く再現される。これら実験と計算との比較をもとに、表面からバルクへとナノメートルオーダーで接続する電子状態を定量的に理解することができた[原著論文4]。さらに、極性の向きが異なる Te 終端面と X 終端面において、それぞれ電子蓄積と電子空乏が生じることを内殻準位測定から確認し、バルク分極モデルによる表面電子蓄積・空乏層形成のメカニズムを明らかにした。

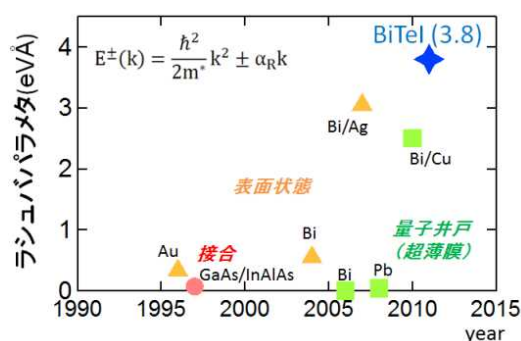


図1: 様々な物質のラシュバ効果の大きさ

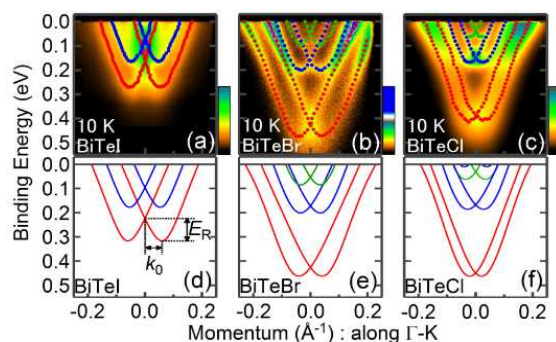


図2: BiTeX ($X=\text{I, Br, Cl}$) におけるレーザー ARPES の結果[上段]とシミュレーション結果[下段]

研究テーマB「面内三回対称性を持つ半導体におけるスピン・バレー分極の解明」

面内三回対称構造を持つ層状ハニカム半導体 3R-MoS_2 を対象とし、スピン・電子構造の調査を行った。極性構造により生じる上述のラシュバ型スピン分裂に対して、3回対称性により誘起される MoS_2 のスピン分裂はその配向から「ゼーマン型」とも呼ばれ、面直スピン分極が運動量空間の K, K' 点 (価電子帯のバレー) にロックされ、スピン・バレー分極状態を形成するのが特徴である。このような“三角形”の空間反転対称性の破れを内包する 3R-MoS_2 の表面において、スピン・角度分解光電子分光を用いることにより、世界で初めて「ゼーマン型」スピン分極の直接観測に成功した[原著論文2]。

MoS_2 の価電子帯のバレーは、グラフェンと同様に、 K, K' 点に観測される(図3a)。この価電子帯の頂点付近のバンドはスピン軌道相互作用により 0.14 eV 程度分裂し、それぞれが逆向き

の面直スピン分極を持つことが明瞭に確認された(図3b,c)。さらに、K、K'点におけるスピン分

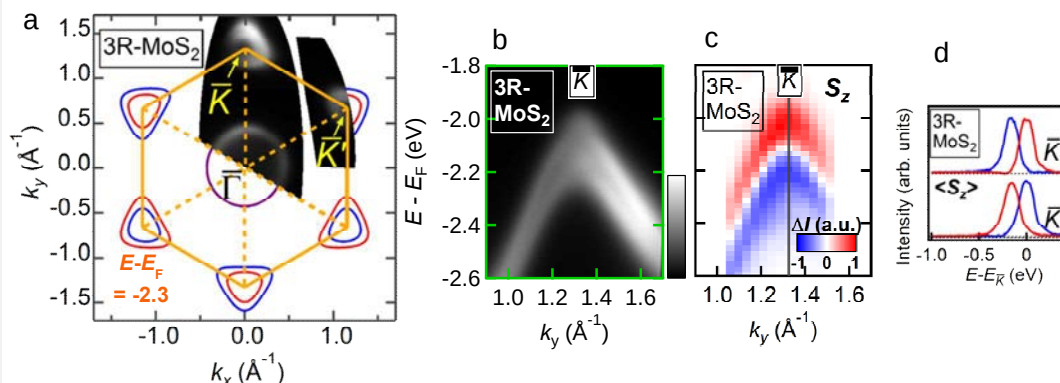


図3: 3R-MoS₂ のスピン・角度分解光電子分光の結果。(a) 価電子帯の等エネルギー切断図、(b,c) K 点でのバンド構造とそのスピン成分(赤:up、青:down)、(d) K、K' 点でのスピン分解スペクトル

極は互いに逆向きとなっており(図3d)、時間反転対称性と鏡映対称性を満たす。このように、K 点 K' 点にある価電子帯のバレーが、3 回対称なスピン軌道相互作用を介し互いに逆向きのスピン分極を持つことにより、スピン・バレー分極状態を形成する様子を初めて明らかにした。バレー分極は円偏光と結合することが知られており、実際に 3R-MoS₂ においても層数に依らない励起子発光円二色性が検出された。このような新材料をもとに、スピン・バレー自由度に起因した光・電子物性や機能の開発がますます活気づくことが期待される。

研究テーマC「極性半導体酸化亜鉛の表面伝導層における電子構造の解明」

酸化亜鉛 ZnO は極性を持つウルツ鉱型構造を有するワイドギャップ半導体である。可視光領域で透明であり伝導性を持つことから透明電極などへの応用が期待されるとともに、(Mg,Zn)O/ZnO 界面では酸化物唯一の分数量子ホール効果が観測されるなど、高移動度電子系の実現が報告されている。これらの表面や界面の伝導層における電子構造を分光学的に調べることを目的とし、角度分解光電子分光を行った。まず、ZnO の各極性面(Zn 終端面、O 終端面)について、高真空アニール処理した表面において、表面バンドベンディングによって現れる伝導帯の観測に成功した。観測された伝導帯の形状は Zn 面と O 面で類似しているが、Zn

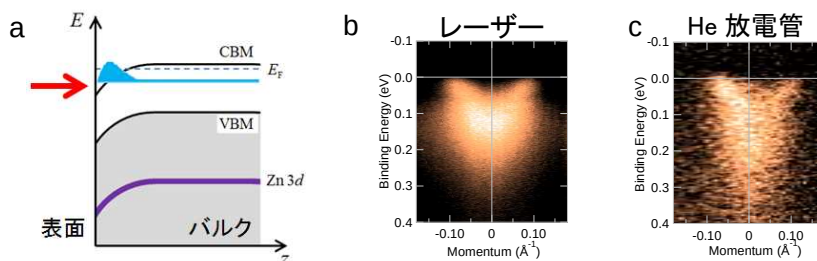


図4:(a) ZnO 表面における伝導層形成、(b)レーザーARPES($h\nu = 5.9$ eV)による Zn 終端面の伝導帯、(c) He 放電管($h\nu = 21.2$ eV)による Zn 終端面の伝導帯

面においては伝導層形成の際に表面再構成が観測され、両極性表面での電子蓄積プロセス

が異なる可能性を示唆している。さらに、レーザーARPESによる高精度・高分解能測定により、表面伝導帯におけるバンドの微細な折れ曲がり構造を初めて観測した。これは、縦光学フォノンとの強い相互作用を示唆しており、表面伝導層の電子の振舞を分光学的に明らかにすることに成功したと言える。

3. 今後の展開

上述のとおり、本研究では極性や三回対称性といった空間反転対称性の破れを内包する半導体群を対象とし、そのバルクと表面近傍の電子構造を明らかにした。今後は本研究で得られた知見をもとに、さらに多様な物質群における表面構造の研究を展開する。特に空間反転対称性の破れた結晶構造と表面・界面構造の相乗効果による ON-OFF スピン制御の可能な新材料探索を視野に入れている。また、本研究で対象とした材料群のうち幾つかはすでに新規な光・電気・磁気機能が確認されるとともにデバイスへと作りこむ研究も進められつつあり、今後新しい原理で動作するデバイスへと繋がることが期待される。なお、本研究を進めるなかで領域内の他研究者とのコラボレーションを何件か開始しており、バラエティに富んだ新しい物質開発に向けて、長期的にさらなる共同研究を進めてゆきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の重要な成果のひとつであるスピン軌道相互作用による自発スピン分極は、近年スピndevice作製や非従来型(トポロジカルに非自明なものを含む)電気磁気効果を実現するうえで有望視されている物性機能である。しかし、実際に電気制御に適した半導体材料において、室温で動作可能なレベルのエネルギースケールを持つスピン分極やそれにもなう電子構造を明瞭に観測した例はこれまでなかった。本研究では、物質開発者と理論家との密な連携のもと、多様な光源を駆使した ARPES(当研究室のレーザー光源および物性研、KEK-PF、SPring-8 との共同研究)とスピン分解 ARPES(広大との共同研究)を利用して3年半で集中的にこれらの課題に取り組んだ。この結果、上述の半導体材料について世界を牽引することができた点においては当初のねらいを越えた成果が得られたと考えている。また、本研究で開発したレーザー光源を用いることにより、表面電子系における量子化サブバンドやフォノンとの相互作用といった微細構造の観測に成功したことは、当初のねらい通りの成果が得られたと考えている。これらの結果をシミュレーション計算と比較することにより表面特有の電子構造やその形成プロセスについての定量的な議論が可能となり、今後の物質開発への更なるフィードバックができると期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

角度分解光電子分光(ARPES)を駆使して極性をもつ層状構造を有する機能性結晶の電子構造を明らかにした。具体的には、極性半導体 BiTeX を対象に、バルクと表面での大きなスピ

ン分裂を観測。また、新しく構築したレーザーARPES によって、表面で自発的な電子蓄積層の形成による 2 次元に量子化されたサブバンドに起因することを見出した。この実験とシミュレーションにより、表面からバルクヘナノメートルオーダーで接続する電子状態を定量的に解明した。また、面内 3 回対称性を有する層状結晶 MoO_2 での特異的なスピン分極の直接観察や極性をもつワイドギャップ半導体 ZnO の表面伝導層の電子状態の解明を行った。

これらの成果は、いずれもレベルの高いジャーナルに掲載され、国際会議での招待講演や文部科学大臣表彰若手科学者賞の受賞に繋がっている。提案書に記載の新機能の探索には踏み込むことができなかったのは残念だが、新物質科学の開拓という面では十分に成果を挙げたといえる。このさきがけ期間内で研究が力強くなっていく様子がよく見て取れたように今が伸び盛りといえよう。これから数年間でどこまでジャンプできるかに注目したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Shimojima, Y. Suzuki, T. Sonobe, A. Nakamura, M. Sakano, J. Omachi, K. Yoshioka, M. Kuwata-Gonokami, K. Ono, H. Kumigashira, A. E. Bohmer, F. Hardy, T. Wolf, C. Meingast, H. v. Lohneysen, H. Ikeda, and K. Ishizaka, “Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe ”, *Phys. Rev. B* 90, 121111(R)-1-5 (2014).
2. R. Suzuki, M. Sakano, Y. J. Zhang, R. Akashi, D. Morikawa, A. Harasawa, K. Yaji, K. Kuroda, K. Miyamoto, T. Okuda, K. Ishizaka, R. Arita, and Y. Iwasa, “Valley-dependent spin polarization in bulk MoS_2 with broken inversion symmetry”, *Nature Nanotechnology* 9, 611-617 (2014).
3. T. Shimojima, T. Sonobe, W. Malaeb, K. Shinada, A. Chainani, S. Shin, T. Yoshida, S. Ideta, A. Fujimori, H. Kumigashira, K. Ono, Y. Nakashima, H. Anzai, M. Arita, A. Ino, H. Namatame, M. Taniguchi, M. Nakajima, S. Uchida, Y. Tomioka, T. Ito, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, K. Ohgushi, S. Kasahara, T. Terashima, H. Ikeda, T. Shibauchi, Y. Matsuda, and K. Ishizaka, “Pseudogap formation above the superconducting dome in iron pnictides”, *Phys. Rev. B* 89, 045101-1-10 (2014).
4. M. Sakano, M. S. Bahramy, A. Katayama, T. Shimojima, H. Murakawa, Y. Kaneko, W. Malaeb, S. Shin, K. Ono, H. Kumigashira, R. Arita, N. Nagaosa, H. Y. Hwang, Y. Tokura, and K. Ishizaka, “Strongly Spin-Orbit Coupled Two-Dimensional Electron Gas Emerging near the Surface of Polar Semiconductors”, *Phys. Rev. Lett.* 110, 10, 107204-1-5 (2013).
5. M. Sakano, J. Miyawaki, A. Chainani, Y. Takata, T. Sonobe, T. Shimojima, M. Oura, S. Shin, M. S. Bahramy, R. Arita, N. Nagaosa, H. Murakawa, Y. Kaneko, Y. Tokura, and K. Ishizaka, “Three-dimensional bulk band dispersion in polar BiTeI with giant Rashba-type spin splitting”, *Phys. Rev. B* 86, 085204-1-5 (2012).

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. “Giant spin splitting in inversion- symmetry broken semiconductors” The Low Energy

Electrodynamics in Solids 2014 (LEES14) 2014.6.29-7.4 (招待講演 2014.7.3 Loire Valley, France)

2. “極性半導体におけるスピン軌道相互作用” 応用物理学会シンポジウム「スピントロニクス材料の新展開」(2012.3.15) 早稲田大学 (シンポジウム講演)
3. H26年4月 文部科学大臣表彰若手科学者賞「レーザー光電子分光を用いた新規物質の電子状態の研究」
4. 石坂香子、M. S. Bahramy、村川寛、有田亮太郎、永長直人、十倉好紀「極性半導体における巨大ラシュバ型スピン分裂」固体物理 3 月号 トピックス Vol. 47, 129-136 (2012)
5. プレスリリース、H26 年 8 月 5 日(東京大学)「バレートロン結晶中の電子スピンの直接観測・制御に成功 ―新たな原理に基づく電子デバイスの実現に道―」

研 究 報 告 書

「有機エレクトロニクスの革新に資するユビキタス有機材料の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 辻 勇人

1. 研究のねらい

有機材料は、軽量性・柔軟性などの機械的な特性や、溶液プロセスが可能など加工性に優れるという利点を有しており、半導体特性を有するものはプリンタブルエレクトロニクスへの応用に興味を持たれている。そのような有機エレクトロニクス材料として、芳香族アミンやチオフェンに代表される様々な π 電子共役系有機分子がこれまでに開発されており、最近では高い電荷キャリア移動度を持つ材料も出現している。既知の骨格や置換基の組み合わせに留まらず、新しい骨格の形成にも興味を持たれているが、これにはしばしば新しい有機反応の開発が必要である。そこで本研究では、新しい有機合成反応の開発に立脚して、新たな構造を有する π 電子共役系有機分子の合成と評価を行い、革新的な材料開発に必要な分子構造設計の指針を目的とする。特に、炭素、酸素、窒素といった、どこにでもある(ユビキタスな)元素に焦点を絞り、置換基や立体配座といった分子構造をうまく制御することで、元素が本来持つ力を発揮させるという発想に基づいた物質創製を行う。既存材料を凌ぐ効率や新しい原理の発現を追求し、基礎・応用の両方の観点からの革新を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

酸素を含む π 電子共役系有機分子である縮環フランがその分子構造の特性から本質的に高いキャリア移動度を与える有機半導体材料として機能することを実験的・理論的に実証した。特に、独自開発の反応を用いて合成したナフトジフラン化合物は、結晶状態で正孔移動度 $3.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ を示し、アモルファスシリコンを凌ぐ程度の性能を示すことを見いだした。また、新反応によって様々なベンゾトリフラン誘導体を合成し、キャリア輸送に有利と期待される結晶状態をとることも見いだした。

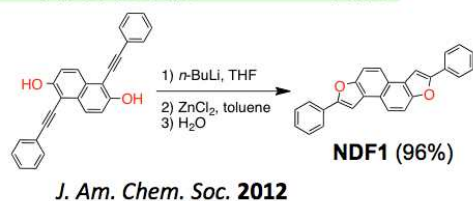
炭素のみからなる「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)」と名付けた、平面構造を有する π 電子共役系の拡張に理想的な化合物を新反応によって合成した。COPV は、剛直な骨格と効果的な共役効果によって、強い光吸収や高い発光効率といった優れた物性を示し、高い光・酸化還元・熱的に高い安定性を持つことがわかった。安定な開殻分子も得られ、電子の非局在化効果等の様々な基礎科学的知見が得られた。色素増感太陽電池の高効率化に寄与する誘導体など、応用的見地からも有用な物質が得られた。さらに、COPV が優れた分子ワイヤとして機能することも見いだした。その機構として、電子-振動カップリングという非線形効果の寄与が示唆されており、新しい動作原理に基づく様々な用途への応用も期待される。

(2)詳細

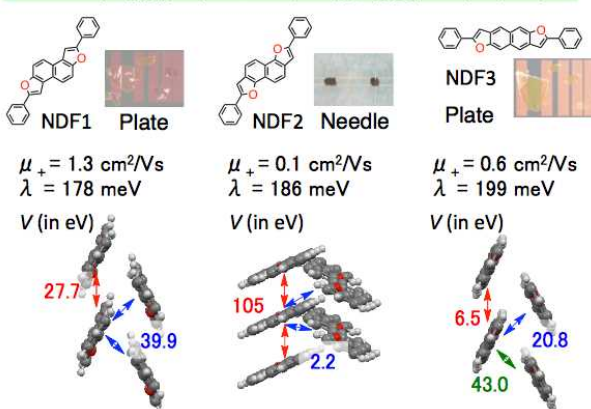
研究テーマ A「縮環フラン化合物の開発」

我々はこれまでに、様々な置換基を有する縮環フランの合成法を確立し、ベンゾジフラン (BDF) 誘導体が非晶質状態で高い電荷キャリア移動度を示すことを見出してきた。それまでフランは不安定で使い物にならないと考えられていたが、縮環構造と置換基導入によって安定性の劇的な向上と物性のチューニングが可能となり、新たな高効率有機半導体材料として注目が集まっている。本研究では、結晶状態における分子間のキャリア移動パスの詳細な研究を行うことを目的として、 π 共役が拡張した構造を有するナフトジフラン (NDF) およびベンゾトリフラン (BTF) を新たに合成した。

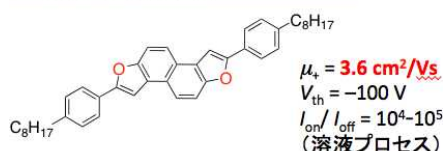
a. 独自反応を用いたNDFの合成



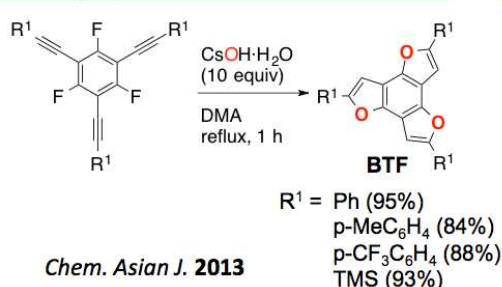
b. NDF単結晶トランジスタと移動度、パッキング



c. 高移動度材料C8-DPNDF1



d. 新規環化反応を用いたBTFの合成



e. BTF(R¹ = Ph)の結晶中でのパッキング

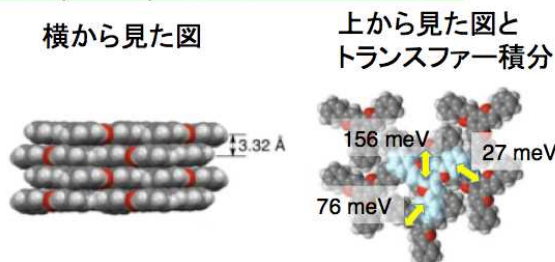


図 1 新規縮環フラン化合物の合成と物性

フラン部位の α 位にフェニル基を有するナフト[2,1-b:6,5-b']ジフラン (NDF1), その異性体であるナフト[1,2-b:5,6-b']ジフラン (NDF2) およびテトラセンと等電子構造のナフト[2,3-b:6,7-b']ジフラン (NDF3) を, BDF 合成と同様の塩化亜鉛を用いた分子内二重環化反応を用いて合成した (図 1a). これらの単結晶を用いた電界効果移動度を測定したところ, それぞれ正孔移動度 1.3, 0.1, 0.6 cm²/Vs であった. 単結晶 X 線構造解析によって得られた構造をもとに, 計算を用いて再配列エネルギー (λ) とトランスファー積分 (V) を見積もり, 移動度と結晶構造との相関についての知見も得た (図 1b). 特に, 最も高い移動度を示した NDF1 が分子間相互作用の大きいパッキングをとることが明らかとなった. さらに移動度とプロセス性の向上を目指して, アルキル基を導入した C8-DPNDF1 を別途合成し, 塗布法で作製した薄膜の電界効果移動度を測定したところ, 3.6 cm²/Vs (正孔) と, 非晶質シリコンを凌ぐ高い移動度を達成した (図 1c).

平面的に分子構造が拡張したスターバースト型を有する BTF 誘導体も合成した (図 1d). トリ

アルキニルトリフルオロベンゼンに水酸化セシウムを作用させることで、置換反応と分子内環化反応が連続的に進行し、BTF 誘導体が収率良く得られた。BTF は置換基(R^1)の種類により結晶中で様々なパッキング構造をとることが明らかとなった。特に $R^1 = \text{Ph}$ 等の場合(図1e)、ブリックワーク型とよばれる煉瓦を積層したようなパッキング構造をとり、隣接する複数分子との相互作用を有する。軌道間相互作用は最高 150 meV にも及び、高次元キャリア輸送パスを有することが期待される。

研究テーマ B「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体の開発と応用」

「電子共役」という概念は化学における基本的な事項であるが、共役効果が最大となる理想的な系が示す物性の解明は、科学における基礎的かつ重要な課題として残されている。これは、一般に、理想的な分子構造は熱力学的に不安定(ポテンシャル曲面の極大に位置する)であり、能動的な構造制御によってのみそのような構築が可能であるという理由による(図 2a)。そこで我々は、共役効果が最大となる「理想的な共役系」を実現するための分子構造制御に最も注力してきた。その方法として、架橋による分子構造制御という独自の工夫(図 2b)に基づき、 π 電子共役系の代表例であるオリゴフェニレンビニレン(OPV)を完全共平面構造に制御した「炭素架橋オリゴフェニレンビニレン(COPV)」と名付けた新物質を開発した。COPV は π 共役骨格の構成元素と同じ「炭素」で架橋されているため、ヘテロ元素による電子的摂動がなく、炭素 π 電子共役系本来の性質を理解するために適したモデル化合物である。本研究では、このような化合物を用いて、「炭素 π 共役系が本来持つ力」の研究を行った(図 2c)。COPV は、2009 年に発表した独自の還元的環化反応に基づいて合成し、母体化合物の基礎物性と誘導体を用いた応用を検討した。

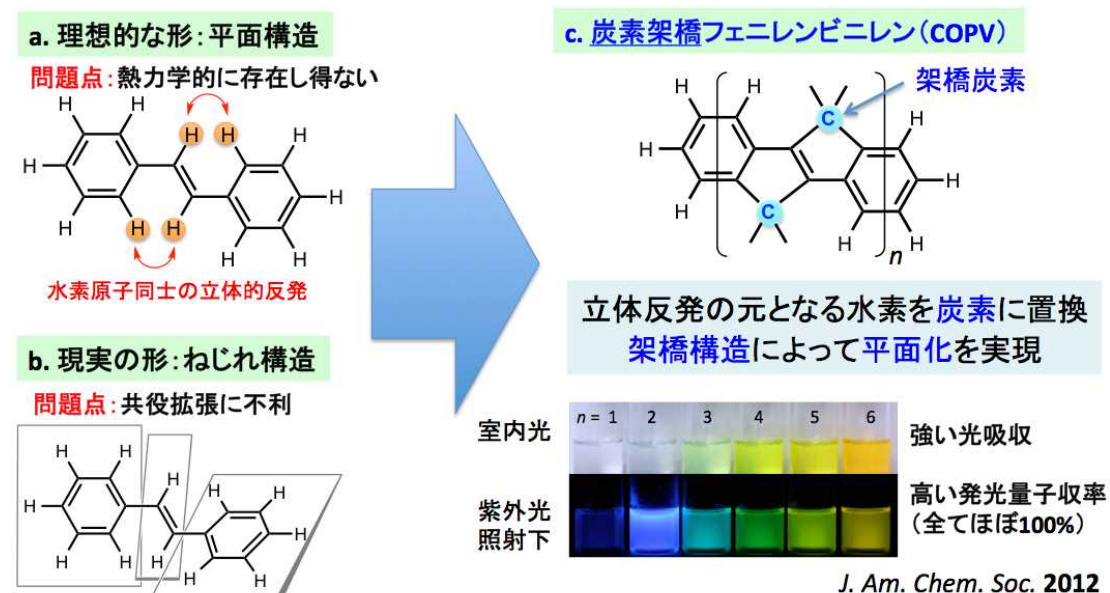


図2 炭素架橋による立体構造制御のコンセプト

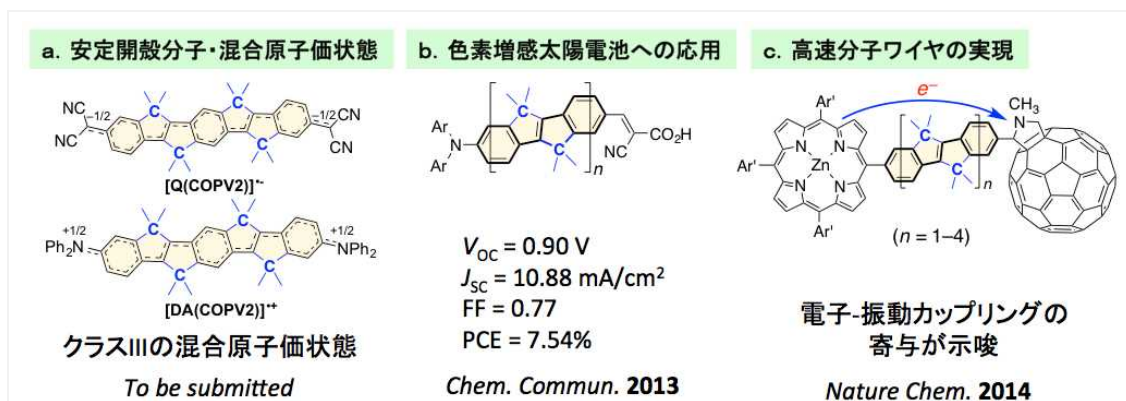


図3 様々な COPV 誘導体とその特長

【B-1. 基礎物性:ユニークな電子状態や興味深い物性の発現(図2c)】

COPV は剛直な構造に由来して、光照射・酸化還元条件下でも高い安定性を示すことを見出した。また、共役の拡張に理想的な平面構造に由来して、可視領域の広い範囲に吸収を有し、分子長によらず蛍光量子収率が 100%である等の光学的特徴も有する。一般に、非架橋 OPV が光照射・酸化還元条件下で速やかに分解・劣化し、蛍光量子収率も低いという点とは対照的である。

【B-2. 安定な開殻系分子(図 3a)】

安定な荷電状態が発生可能という COPV の特徴を活かして、荷電状態での電子の振る舞いについて研究を行った。COPV2の末端に電子求引性置換基を有する Q(COPV)と、電子供与性置換基を有する DA(COPV2)を合成し、化学的に発生させたそれぞれのラジカルアニオン・ラジカルカチオン状態を、各種分光法を用いて観察した。これらの化学種は、近赤外領域に吸収を示し、様々な測定に耐えうる十分な安定性を有した。ラマン分光から、これらの化学種は電荷が π 骨格全体に非局在化したクラス III の混合原子価状態であることが示唆されている。剛直平面型という分子の構造的特徴に由来する共役拡張効果が顕著に現れた例であるといえる。

【B-3. 色素増感太陽電池への応用(図 3b)】

COPV の末端に電子供与性・電子求引性置換基を有する、ドナー・アクセプター連結型分子を合成し、色素増感太陽電池の増感剤としての応用を試みた。 Γ/I_3^- 、Co(II)/Co(III)のレドックス系を電解液に用いた素子で、それぞれ光電変換効率(PCE)7.12%, 7.54%を達成した。対応する通常の OPV 由来の色素を用いた場合の PCE が 4.98%(Γ/I_3^-)であることから、炭素架橋を有する COPV を用いることで効率が 1.4 倍にも向上したことになる。COPV 誘導体の特徴は、高い開放電圧とフィルファクターを与える点であり、これらは剛直な分子構造や架橋炭素上の置換基の立体保護効果等に由来するものと考えられている。なお、その後の分子構造の検討により、PCE は 8%程度まで向上している。

【B-4. 分子ワイヤへの応用(図 3c)】

COPV の分子ワイヤとしての電子伝達能を評価するため、COPV の末端に亜鉛ポルフィリン(ドナー)とフラーレン C_{60} (アクセプタ)を結合した分子を合成し、溶液中での光誘起電子移動速度の評価を行った。その結果、Marcus の逆転領域において、逆電子移動速度が OPV ワイヤを

用いた系に比べて 840 倍も高速化することを見出した。高速化の要因として、COPV の共役拡張効果に由来する電子的カップリング項の増加に加えて、電子-振動カップリング(e-v カップリングまたは振電相互作用)という非線形効果の寄与が示唆された。本成果は Nature Chemistry に受理され、ピアレビューでは“This manuscript provides an excellent example of the importance of vibrational modes in the rates of charge recombination in the Marcus inverted region. This effect has been predicted theoretically for over 30 years, but it is nice to see such a clear example.”と高く評価された。

3. 今後の展開

本研究では、炭素と酸素を含む π 電子共役系有機材料の開発を行い、縮環フランという新しい骨格の有用性や、炭素架橋を用いた分子構造制御により理想的 π 電子共役系を実現し、様々な基礎的な知見や優れた機能の発現を見いだしてきた。中でも特に、COPV の系で示唆された振電相互作用を基盤とする非線形効果については今後詳細に検討する必要がある。このような現象は一般に低温では観測されやすく、室温で観測された有機材料の例はカーボンナノチューブ等の炭素クラスタ等に留まっている。分子設計が可能な低分子で効率良く発現させることができれば、基礎科学のおよび応用的観点から斬新な展開が期待され、有機エレクトロニクスの飛躍的な発展につながる可能性がある。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

普遍的に存在する、炭素・酸素などの元素が本来持つ力を発揮させるための有機分子の構造の追求という研究目的を達成し、元素戦略研究らしい新物質科学が展開できたと考えている。研究費で有機化合物の構造決定や薄膜作製に必要な機器を導入することができ、研究をうまく進捗させることができた。

具体的な項目を振り返ると、フランの系は、従来、不安定で使い物にならないと考えられていたフランを適切な分子構造の構築によって安定化し、優れた機能を発揮させることに成功したものと位置づけられる。この一連の研究の成果が注目され、我々が開発した材料 CZBDF が 2014 年から市販が開始されている。これらが活用されることで、科学技術のみならず社会・経済への波及効果が生じるものと期待される。また、COPV の研究では、立体構造を制御することで炭素だけでここまでできる！ということを示すことができたと考えている。当初予想していなかった振電相互作用などの新しい現象にもたどり着くことができ、シーズを起点とした基礎研究として自由な展開を行えたことが大変よかった。このような構造制御のコンセプトをさらに拡張することで、当該分野の今後のさらなる発展が期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

有機合成化学から新しい炭素骨格を合成し、有機エレクトロニクスの展開に寄与する材料を実現しようというのが狙い。具体的には酸素を含む π 系共役有機分子である縮合フランを構

築し、塗布法で作製した結晶薄膜で $3.6\text{cm}^2/\text{Vs}$ というアモルファスシリコンを凌ぐ正孔移動度を実現した。また、共役系の効果を最大化するために剛直な平面性を実現が必要と判断し、炭素架橋オリゴフェニレンビニレン誘導体(COPV)を合成し、大きな吸収係数や高い発光効率と安定性を実現した。それを色素増感太陽電池に応用し、従来型よりも 1.4 倍の効率(7.5%)を得ている。

以上のように、有機合成化学ならではの機能を見据えた分子設計を行った結果、上記のようなレベルの高い内容を定評のある論文誌に掲載するなど十分な成果を挙げたと評価できる。本研究者の力量を考慮すると、有機半導体ならではのターゲットを明確化し切り込んだら、さらに面白い展開になった可能性も考えられる。このさきがけ期間内で他の領域の研究者とのコラボを積極的に進めたので、数年のうちにもう一段のジャンプが期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Sukegawa, J.; Schubert, C.; Zhu, X.; Tsuji, H.; Guldi, D. M.; Nakamura, E. "Electron transfer through rigid organic molecular wires enhanced by electronic and electron-vibration coupling" *Nature Chemistry* **2014**, 6 (10), 899-905.
2. Tsuji, H.; Mitsui, C.; Nakamura, E. "The Hydrogen/deuterium Isotope Effect of the Host Material on the Lifetime of Organic Light-emitting Diodes" *Chemical Communications* **2014**, 50 (94), 14870-14872.
3. Zhu, X.; Tsuji, H.; Yella, A.; Chauvin, A.-S.; Grätzel, M.; Nakamura, E. "New sensitizers for dye-sensitized solar cells featuring a carbon-bridged phenylenevinylene" *Chemical Communications* **2013**, 49 (6), 582-584.
4. Zhu, X.; Tsuji, H.; López-Navarrete, J. T.; Casado, J.; Nakamura, E. "Carbon-Bridged Oligo(phenylenevinylene)s: Stable π -Systems with High Responsiveness to Doping and Excitation" *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (46), 19254-19259.
5. Mitsui, C.; Soeda, J.; Miwa, K.; Tsuji, H.; Takeya, J.; Nakamura, E. "Naphtho[2,1-*b*:6,5-*b'*]difuran: a Versatile Motif Available for Solution-processed Single-crystal Organic Field-effect Transistors with High Hole Mobility" *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134 (12), 5448-5451.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 4 件

1.

発明者: 中村栄一, 辻 勇人, 朱 曉張

発明の名称: 炭素架橋フェニレンビニレン誘導体、及びこれを用いた色素増感太陽電池

出願人: 東京大学

出願日: 2012/9/18

出願番号: 特願 2012-204334

2.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 田中秀幸, 古川俊輔, 佐藤佳晴
発明の名称: 光電変換素子, 及び太陽電池モジュール
出 願 人: 東京大学, 三菱化学
出 願 日: 2012/3/8
出 願 番 号: 特願 2012-052198

3.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 小島達央, 古川俊輔, 佐藤佳晴, 大坪才華
発明の名称: 光電変換素子, 太陽電池, 及び太陽電池モジュール
出 願 人: 東京大学, 三菱化学
出 願 日: 2012/3/7
出 願 番 号: 特願 2012-050904

4.

発 明 者: 中村栄一, 辻 勇人, 三津井親彦, 竹谷純一
発明の名称: 縮環フラン化合物を用いた電界効果トランジスタ
出 願 人: 東京大学
出 願 日: 2012/2/7
出 願 番 号: 特願 2012-023946

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

・主要な学会発表(国際学会の招待講演 2 件)

1. Tsuji, H.; Sukegawa, J.; Zhu, X.; Nakamura, E. "Electron Transfer Properties Carbon-Bridged Oligo(Phenylenevinylene)-Based Systems" 8th Singapore International Chemistry Conference (SICC-8), 2014/12/15-17, Singapore

2. Tsuji, H. "Novel Rigid pi-Conjugated Framework based on New Intramolecular Cyclization Reaction" 11th International Symposium on Organic Reactions (ISOR-11), 2013/11/20-22, Taipei, Taiwan.

・著作物(3件)

1. 坂本健吉, 辻 勇人, 三治敬信「オリゴシランとポリシラン」, 現代ケイ素化学 体系的な基礎概念と応用に向けて(DOJIN ACADEMIC SERIES 3), 第13章, 吉良満夫, 玉尾皓平 編, 化学同人, pp 203-220 (2013).

2. 辻 勇人「縮環フラン化合物の集積化に基づく光・電子機能発現」, 高次 π 空間の創発と機能開発, 第 8 章, 赤坂 健・大須賀篤弘・福住俊一・神取秀樹 監修, シーエムシー出版, pp 113-117 (2013).

3. 辻 勇人「機能性有機材料」, CSJ カレントレビュー11 未来を拓く元素戦略, 第 17 章, 日本化学会編(編集委員:岩澤伸治, 辻 勇人, 西原 寛, 林 克郎), 化学同人, pp 131-138 (2013).

・プレスリリース(1件)

中村栄一, 辻 勇人「有機分子ワイヤを通る電子移動速度の高速化を実現～ 電子移動研究、分子デバイスの新たなマイルストーン ～」, 2014 年 8 月 22 日, 東京大学, JST.

研究報告書

「遷移金属フリーのアニオン二次電池の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 中野 秀之

1. 研究のねらい

多様なエネルギーでかつ低環境で走行することができる燃料電池自動車、ハイブリッド自動車、プラグインハイブリッド自動車などの次世代クリーンエネルギー自動車の開発が精力的に行われている。現状のハイブリッド自動車では、Ni-MH が二次電池として広くに普及しているが、更なる高エネルギー密度が得られるリチウムイオン二次電池が次期プラグインハイブリッド自動車用の電源として候補に挙がっている。しかし、これらの電池は、前者では、正極、負極ともにニッケルが主成分であり、後者では、正極活物質がリチウムとコバルト、ニッケル、マンガンなどの遷移金属の複合酸化物である。いずれも希小元素であり、これらの材料の埋蔵量が少ない日本では、将来的に車載用電池として用いた場合、資源的な問題が生じるのは明らかである。

本研究では、上記の遷移金属を用いることなく、クラーク数2位のシリコンと炭素を基本構成元素とする車載可能な二次電池の構築が狙いである。リチウムイオン電池は、正極活物質に用いられるリチウム遷移複合酸化物を電気化学的な酸化・還元に伴う価数変化（例えば $\text{LiCo(III)O}_2 \rightleftharpoons \text{Co(IV)O}_2$ ）を利用してエネルギーを貯蔵している。しかし、黒鉛の層間に LiCoO_2 に匹敵する電位(4.5V vs. Li/Li^+)で BF_4 などのイオンが電気化学的に挿入・脱離可能なことが報告され、正極活物質への応用研究が行われ始めた。そこで、アニオンを卑な電位で可逆的に脱離・挿入可能な物質を合成すれば、アニオンを電荷担体とする二次電池が提供できると考えた。更に、アニオンが電荷担体であれば、電極間のショートが本質的に発生することがない、極めて安全な電池系と成りえるはずである。

そこで、電気化学的に大容量のアニオンを貯蔵できる電極材料を創製し、アニオン二次電池システムの基盤技術の確立を目的とした。具体的には、シリコンをリチウムイオン電池用負極へ応用する研究が、アニオン担持材料創製の足掛かりになると考え、層状シリコン化合物の表面修飾、およびシリコン層の物性評価を第一の目標とした。次いで、アニオン担持シリコン化合物を負極活物質とした電池システムの構築を目指し、更に出力向上のためにシリコン化合物への導電性発現に取り組んだ。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、層状シリコン化合物を基軸とした材料創製を精力的に行い、アニオン二次電池の基盤技術の確立をめざした。その結果、主に以下に示す3つの研究成果を得た。

研究A「層状シリコン化合物単結晶の育成とシリコン層の物性解明」

研究B「アニオン二次電池システムの創製」

研究C「高出力化を目指した導電性二次元シリコン材料の探索」

以下に各研究成果について具体的に説明する。

(2) 詳細

研究テーマA「二次元シリコン化合物単結晶の育成と物性解明」(論文発表1、2)

本研究において負極活物質創製は、層状ポリシラン(Si_6H_6)を単層剥離することで得られる有機化シリコンナノシートをベース材料として展開した。 Si_6H_6 はZintl相 CaSi_2 を -30°C の塩酸水溶液中で酸化し、脱カルシウム反応を行うことで得られる。そこで高品位の負極活物質を得るために、 CaSi_2 単結晶の育成に取り組んだ。 Ca-Si の相図を再考した結果、包晶とされていた CaSi_2 は、一致熔融反応であることが明らかになり相図の修正を行った。更に、ミリサイズの単結晶育成に成功し(図1b-e)、以降はこの結晶を用いた負極活物質合成を行った。

また、 CaSi_2 はシリセンの層間にカルシウムが挿入した化合物を見て取れる(図1a)。そこで、劈開面の角度分解光電子分光測定により、カルシウム上に成長しているシリコン層からディラックコーンの直接観察に成功した(図1f)。この知見は、マイクロメートルサイズのシリセン合成手法として注目される。

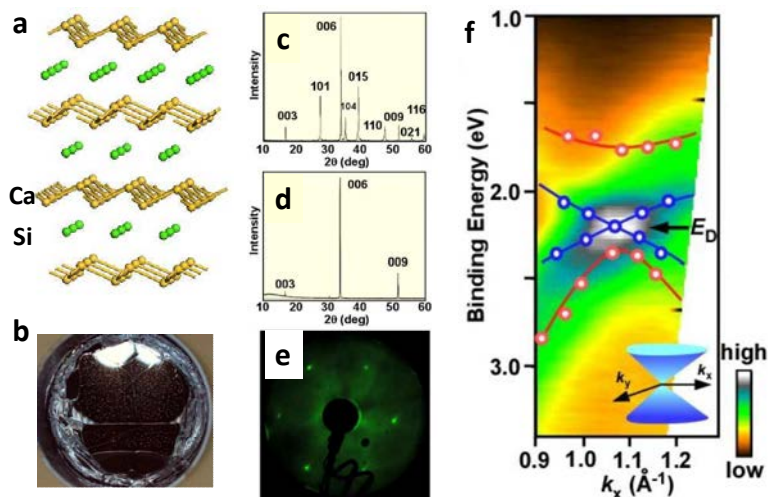


図1 CaSi_2 の物性 a)結晶構造, b)単結晶外観, c)多結晶のXRDパターン, d)育成した単結晶のXRDパターン, e)(111)面からのLEEDパターン, f)ARPESスペクトル

研究テーマB「アニオン二次電池システムの創製」(論文発表4、5)

層状ポリシラン Si_6H_6 の Si-H 結合を反応の起点として種々の表面修飾法を開発した。負極活物質に適応する場合には BF_4^- をカウンターアニオンとするイオン液体と層状ポリシランの脱水反応により試料を合成した。正極活物質に黒鉛を用いた電池系を構成した結果、一電子反応が進行し、充電時には負極活物質上の BF_4^- が正極の黒鉛層間に挿入し、放電時には再び BF_4^- が負極に戻る可逆性を確認した(図2a, b)。この際には負極活物質当たり 80mAh/g の容量が得られ、この値はリチウムイオン電池とキャパシタの間である事を実験的に明らかにした。その際の電荷補償はシリコン骨格のみではなく、シリコン表面に修飾されている有機基も関与している事も明らかにした。室温でのエネルギー密度はリチウムイオン二次電池の $1/10$ 程度

に留まるが、 -30°C の極低温でも動作することはアニオン電池の特徴である(図 2c)。更に、この電池に用いている電極は、熱安定性に優れており、一般的なリチウムイオン電池に対する発熱量は 1/5 以下であることを確認し、超安全な電池系である提案を実証した(図 2d)。

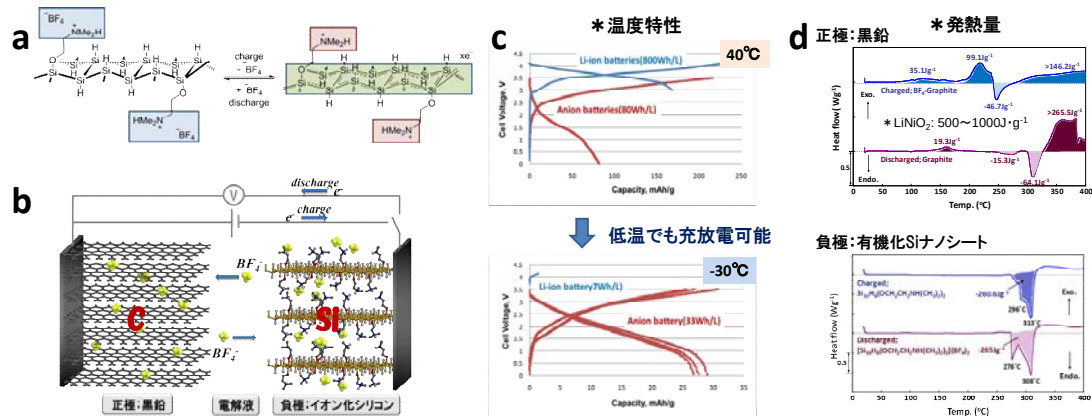


図2 アニオン二次電池の構成と特性。a) 負極活物質の反応機構, b) アニオン二次電池の構成, c) 温度特性。アニオン二次電池は -30°C でも動作可能, d) 発熱特性。黒鉛正極は酸化物系の 1/5 以下、負極活物質は発熱しない。

研究テーマC「新規な導電性二次元シリコン材料の発見」(論文発表3)

電池の出力は電極の導電性に影響を受ける。アニオン電池では負極にシリコン化合物を用いるため導電性が低い。そこで、出力向上を目指して導電性シリコン材料の開発を実施した。まず、シリコン骨格への不純物ドーピングを試みたが、シリコン層が二次元であることに起因して欠陥導入には成功しなかった。そこで、 Si-H の水素をより電子供与性の強いリチウムに変更する試みを行った。リチウムは融点が低く、濡れ性が悪いため加熱溶融反応は進行しなかったが、アルゴン雰囲気下で Si_6H_6 とリチウムを乳鉢内で擦り合わせるだけでリチウム化できることを見出した(図 3)。得られた試料は電子伝導性の発現を確認でき、新しい負極材料として展開している。

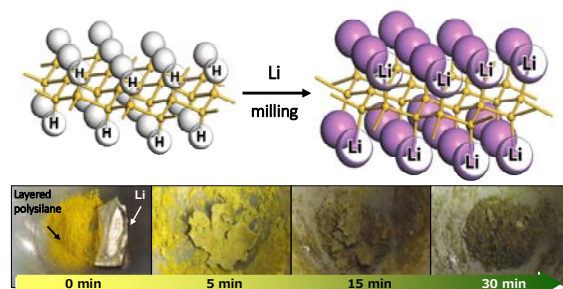


図3 Si_6H_6 とリチウム金属の反応の様子

一方、シリコン二次元層の表面にダングリングボンドを保持できれば、導電性が発現する事が理論的に予測されている。そこで、 CaSi_2 に含まれるカルシウム層の化学的にフッ素化を試み、シリコン層と CaF_2 層が入れ子になった構造の合成に成功した。シリコンと CaF_2 の格子定数のミスマッチは 0.5%であり、格子整合性は良好である。この方法で合成した構造では、シリコン

とフッ素が対峙しており、シリコン層はダングリングボンドを保持していることが示唆された。このダングリングボンドを反応起点として電気化学的な手法で BF_4^- を可逆的に吸蔵・脱離することを確認した。

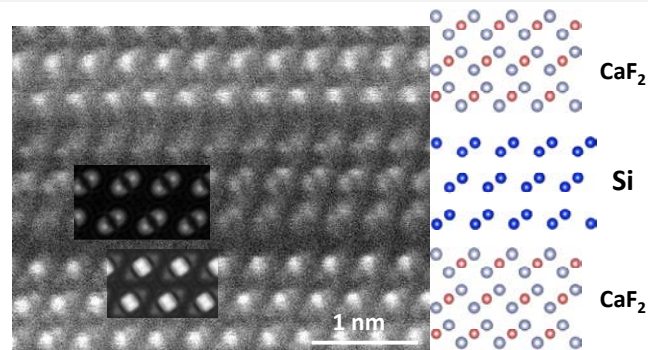


図4 CaF_2 に挟まれて成長した3原子層 Si の STEM 像
(図中はシミュレーション像)

3. 今後の展開

本研究では遷移金属を用いない炭素とケイ素から構成される「アニオン二次電池」の提案を行い、上記の研究成果を得る事ができた。特に、本系では酸化物活物質を用いないため、電極の発熱量が従来のリチウムイオン電池と比較して極めて低く安全な電池系である事を確認した。また、エネルギー密度こそリチウムイオン電池に劣るが、この安全性は大型電池化にとって最重要課題であるため、実用的な電池系として今後、提案していく。

一方、更なる高出力化を目指した負極材料創製を実施し、新しいシリコン構造を発見するに至った。この材料はシリコン単独組成で金属電導を示す事が期待できるため、負極活物質としてのみではなく、薄膜化による半導体への展開を次のステップとして展開する。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では、既存のリチウムイオン電池とは全く逆の発想で、アニオンを電荷担体とする二次電池を、炭素とシリコンを構成成分として構築する事を目標に掲げた。その結果、シリコン二次元骨格を基本とした負極活物質の創製に成功し、黒鉛正極と組み合わせる事で、アニオン二次電池の動作を始めて実証した。更には、得られた系が安全、かつ低温特性に優れた特徴を併せ持つ事も明らかにした。

デバイス作製にだけに留まらず、単結晶を育成し二次元シリコンの基礎的な物性評価を確実に実施し、 CaSi_2 に含まれる Si 副格子(シリセン)の電子物性評価にも成功した。この結果は、シリセンの合成方法に広がりを与え、今後の物性研究にインパクトを与えていると考えている。

更なる出力向上を目的とした、バンド伝導を有する新しいシリコン材料の創製に取り組み、新しいシリコン構造の発見に至った。この結果は、電池材料に留まることなく、半導体材料への展開も視野に入れた成果を得る事ができた。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

遷移金属を使わずに、クラーク数2位のシリコンと炭素を基本構成元素とする車載可能な2次電池の構築を目的とした、元素戦略の趣旨が明確な研究の1つ。特に既存のLi電池とは逆の発想で、 BF_4^- というアニオンを電荷担体、炭素とシリコンを電極として用いた2次電池の構成に研究をフォーカスした。その結果、層状ポリシランのSi-H結合を起点にしたいろいろな表面修飾法を開発し、 BF_4^- を電荷担体とした2次電池を開発した。室温でのエネルギー密度はリチウム電池の1/10程度だが、 -30°C という低温でも動作し、且つ熱的安定性に優れていることから安全な電池系であることを見出した。また、層状シリコンと CaF_2 層が入れ子になった新奇な導電性物質を見出し、その界面の存在するシリコンのダングリングボンドが電気化学的な BF_4^- の出入りによりイオン化して2次電池特性を生じることを明らかにした。また、基礎的成果として CaSi_2 の多層シリセンにディラックコーンが存在することを角度分解光電子分光での直接観測に成功している。

これらの成果はユニークであり、リチウム電池と組み合わせると実用的な2次電池となりうる。学術的にも興味深い発見も多く、適切に論文化と特許出願がおこなわれている。応用的にはこれからが最も重要な時期に差し掛かると思われるので、今後も確りと研究を推進して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. E. Noguchi, K. Sugawara, R. Yaokawa, T. Hitosugi, <u>H. Nakano</u> , T. Takahashi
Direct observation of Dirac cone in multilayer silicene intercalation compound CaSi_2
Adv. Mater., 2014, in press. |
| 2. R. Yaokawa, <u>H. Nakano</u> , M. Ohashi
Growth of CaSi_2 single-phase polycrystalline ingots using the phase relationship between CaSi_2 and associated phases
Acta Materialia, 2014, 81, 41–49. |
| 3. M. Ohashi, T. Morishita, Michelle J. S. Spencer, T. Yogi, T. Ohta, Y. Ikemoto, <u>H. Nakano</u>
“Mechanochemical lithiation of layered polysilane”
Chem. Commun., 2014, 50(68), 9761–9764. |
| 4. <u>H. Nakano</u> , Y. Sugiyama, T. Morishita, M. J. S. Spencer, I. K. Snook, Y. Kumai, H. Okamoto
“Anion secondary batteries utilizing reversible BF_4^- insertion/extraction two-dimensional Si material”
J. Mater. Chem. A, 2014, 2(20), 7588–7592. |
| 5. <u>H. Nakano</u> , M. Nakano, K. Nakanishi, D. Tanaka, Y. Sugiyama, T. Ikuno, H. Okamoto, T. Ohta
“Preparation of alkyl-modified silicon nanosheets by hydrosilylation of layered polysilane (Si_6H_6)” |

J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 5452–5455.

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発 明 者: 中野 秀之、大橋 雅卓

発明の名称: リチウム内包層状シリコン化合物、および炭素化合物、およびその製造方法

出 願 人: 豊田中央研究所

出 願 日: 2012/8/31

出 願 番 号: 特願 2012-192120

2.

発 明 者: 八百川 律子、中野 秀之、大橋 雅卓

発明の名称: CaSi_2 結晶粒の製造方法

出 願 人: 豊田中央研究所

出 願 日: 2013/3/8

出 願 番 号: 特願 2013-46872

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【招待講演】

- ・中野秀之、シリコンナノシートの創製と機能賦与に関する研究、日本セラミックス協会 2014 年度学術賞受賞講演、2014 年 3 月
- ・中野秀之、シリコン単原子膜の合成と機能、日本物理学会、2012 年 9 月
- ・Hideyuki Nakano, Silicon Nanosheets Derived from Layered Silicon Compounds and their Properties, Keynote Speaker, 45th Silicon Symposium, 2013 年 5 月.
- ・Hideyuki Nakano, Synthesis of Functional Silicon Nanosheets and Their Properties, International Symposium on Functional Materials Based on Silicon-Oxygen Systems, 2012 年 9 月.

【受賞】

- ・日本セラミックス協会 学術賞 平成 25 年 11 月

研 究 報 告 書

「(研究課題名)」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成26年3月

研 究 者: 西山 宣正

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、私たちが合成に成功した常温常圧下で使用する事ができる最も硬く、そして最も割れにくいセラミックスのひとつであるナノ多結晶スティショバイトを、切削工具として将来使用するための基礎研究を行うことである。

スティショバイトの化学組成は二酸化珪素(SiO_2 、シリカ)である。シリカは地球の表面に最も多量に存在する成分で、地球表面の温度圧力条件では石英(クォーツ)という鉱物名で知られる結晶として存在する。石英が、地球の内部、地表から深さ300キロメートルより深いところに持ち込まれると、それはスティショバイトと呼ばれる鉱物に相転移する。このスティショバイトは、常温常圧下で使用する事ができる最も硬い酸化物であることが知られていた。その硬さはサファイヤを大きくしのぐ。私たちは、結晶一粒の大きさが200ナノメートル程度からなるスティショバイトのナノ多結晶体を合成することに成功した。そして、このナノ多結晶スティショバイトがセラミックスとして最も割れにくい物質であることを見出した。

硬く、かつ割れにくいセラミックスとしてのナノ多結晶スティショバイトは、金属などを削る切削工具の刃先部分に使用できると考えられる。現在、産業上、最も広く使用されている切削工具材料は炭化タングステン(WC)である。この物質は、希少金属であるタングステンを多量に含む。一方、私たちが合成に成功したナノ多結晶スティショバイトはありふれた酸化物であるシリカのみを原料にしている、かつ、その硬さ・割れにくさは、炭化タングステンのそれをしのぐ。よって、ナノ多結晶スティショバイトを切削工具として使用できれば、省タングステンに貢献できると考えている。

具体的には、以下の2つに課題に取り組んだ。1) ナノ多結晶スティショバイトを割れにくくしているメカニズムの解明; 2) ありふれた酸化物を用いた他の割れにくい酸化物材料の合成への取り組み。

2. 研究成果

(1) 概要

ナノ多結晶スティショバイトは、酸化物として最も硬い物質であると同時に、もっとも割れにくいセラミックスの一つである(図1)(成果論文3)。スティショバイトの単結晶は硬いが、とても割れやすいことが過去の研究から知られていた。このことは、スティショバイトがナノ多結晶化することにより割れにくくなる、つまり、ナノ多結晶スティショバイトでは高靱性化(割れにくくなること)メカニズムが働いていることになる。本研究の最大の成果は、このメカニズムを明らかにしたことである。ナノ多結晶スティショバイトでは、ナノスケールの変態強化(トランスフォーメーションタフニング)が起こっているということを、シンクロトン放射光を用いたナノスケール分析、および電子顕微鏡を用いた局所分析から明らかにしたことである(成果論文1)。変態

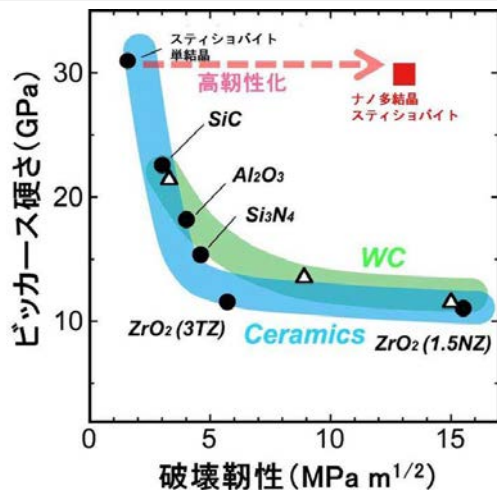


図1 ナノ多結晶スティショバイトの硬さと破壊靱性

ナノ多結晶スティショバイトにおける変態強化は、数十ナノメートルのきわめてわずかな領域で起こる。この僅かな変態してできた物質を、シンクロトロン放射光や高分解能の電子顕微鏡を用いて検出した。

さらに、ナノ多結晶スティショバイトの合成成功した高温高压下で結晶粒径を制御しながら良質な酸化物多結晶体を作り出す実験手法を用いて、これまでで最も透光性の高いアルミナ（酸化アルミニウム、 Al_2O_3 ）のナノ多結晶体の合成に成功した（図2）（成果論文2）。このナノ多結晶アルミナは、結晶粒径が約150ナノメートルと小さいため、アルミナとしては高い硬度（25GPa）を持つ。ナノ多結晶スティショバイトを作り出した実験手法を応用して、硬くて透明なアルミナ多結晶体を作り出した。

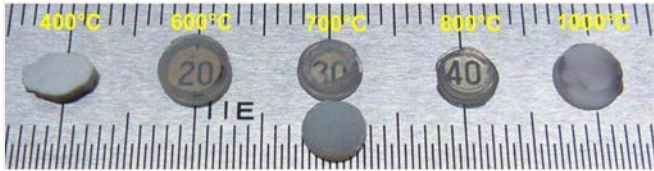


図2 透明ナノ多結晶アルミナ

(2) 詳細

「ナノ多結晶スティショバイトの高靱性化メカニズム」

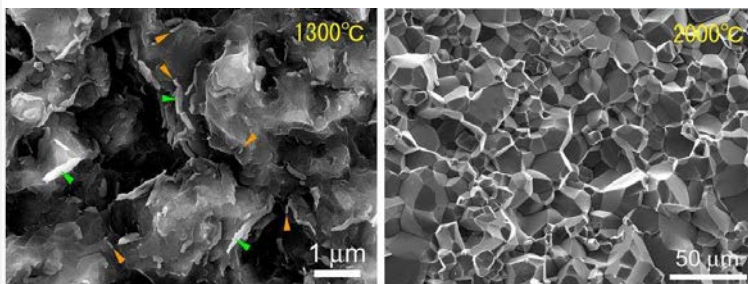


図3 スティショバイト多結晶体の破断面。左、15.6万気圧、1300°Cで合成したナノ多結晶スティショバイト；右、15.6万気圧、2000°Cで合成した多結晶体（結晶粒径：～30マイクロメートル）。

で合成したスティショバイト多結晶体の破断面は結晶粒界で割れた通常のセラミックスでよく見られるものとなっていた（図3）。前者のナノ多結晶スティショバイトは高靱性化しているのに対し、後者のスティショバイト多結晶体では高靱性化は、単結晶スティショバイトと同様にきわめて割れやすかった。

圧力 15.6 万気圧、温度 1300°Cおよび 2000°Cで合成した多結晶スティショバイトの破断面を電界放出型走査型電子顕微鏡で観察し比較すると、1300°Cで合成したナノ多結晶スティショバイトでは虫状の組織が観察されるのに対して、2000°C

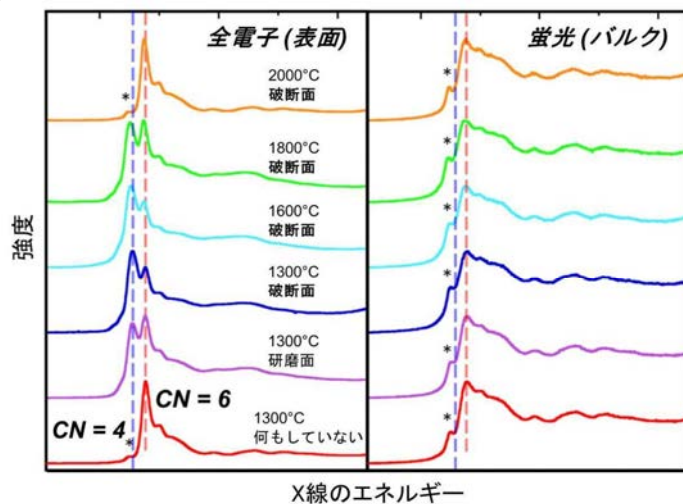


図4 スティショバイト多結晶体の破断面のXANESスペクトル

することがわかった。スティショバイトは6配位なので、スティショバイトからこの4配位のシリカ物質への変態が破壊時に起こっていることがわかった。一方で、単結晶と同様に割れやすい2000°Cで合成したスティショバイト多結晶体においては、このような破壊時の4配位シリカ物質の生成は観察されなかった。このことは、4配位シリカの生成がナノ多結晶スティショバイトの高靱性化に寄与していることを示している。

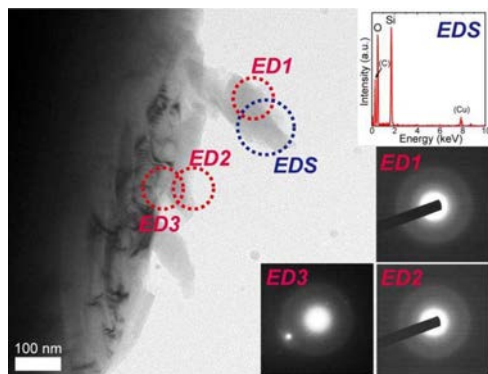


図5 破壊時に起こるスティショバイトからアモルファスシリカへの“変態”を示す透過電子顕微鏡観察結果

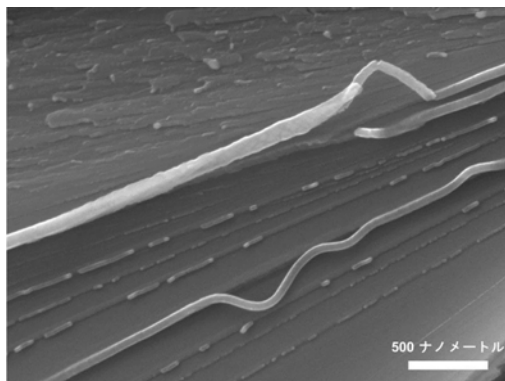


図6 破壊時の相変態によって生じたアモルファスシリカ。相変態時の発熱と100%の体積膨張により、虫状組織が作られる。

ナノ多結晶スティショバイトを割れにくくしている原因がこの特徴的な破断面にあると考え、スティショバイト多結晶体の破断面に対して、シンクロトロン放射光を使った X 線吸収分光測定を行った(図4)。その結果、高靱性を示すナノ多結晶スティショバイトの破断面では、その表面から、数十ナノメートルの領域のみに、4配位(シリコン原子の周りに4つの酸素原子が存在する)のシリカ物質が存在する

つぎに、この4配位シリカ物質を特定するために、透過型電子顕微鏡による観察を行った(図5)。その結果、走査型電子顕微鏡による観察で観察された虫状の組織の電子線回折パターンは、非晶質に特徴的なハローを示した。蛍光X線を使った化学組成分析結果も、この虫状組織はシリカのみからできていることを示していた。以上の結果から、この虫状組織はアモルファス(非晶質)シリカであることがわかった。つまり、破壊時にスティショバイトがアモルファスシリカへ相変態することが明らかになった。

スティショバイトからアモルファスシリカへの相変態は発熱反応であり、かつ100%の体積膨張(変態により体積が2倍になる)を伴うことが知られている。電界放出型走査型電子顕微鏡による観察から変態によって生じたアモルファスシリカをとらえた(図6)。この100%の体積膨張は、ジルコニアにおける正方晶から単斜晶への相転移時の4%の体積膨張に比べて、圧倒的に大きい。この大きな体積膨

張の結果、スティショバイトからアモルファスシリカへの破壊時の変態領域の厚さは数十ナノメートルと薄いにもかかわらず(図4)、大きな高靱性化が可能となっている(図1)。

「透明ナノ多結晶アルミナの合成」

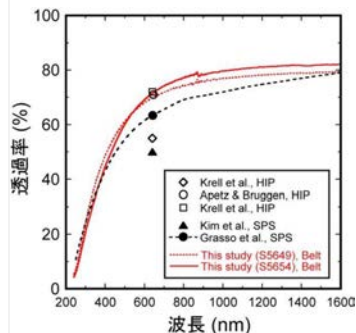


図7 ナノ多結晶アルミナの透光性

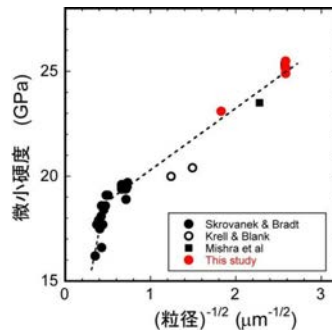


図8 ナノ多結晶アルミナの硬度

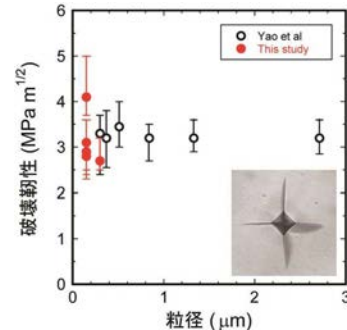


図9 ナノ多結晶アルミナの破壊靱性

ナノ多結晶スティショバイトを合成した実験手法を用いて、透明ナノ多結晶アルミナを合成した。その光の透過率は、これまでに合成された多結晶アルミナの中でもっとも高い値をしめす(図7)。このことは、この物質が透明な多結晶体であることを示す。また、結晶粒径が150ナノメートルと小さいため、アルミナとしては最も高い硬度を示す(図8)。しかしながら、アルミナはナノ多結晶化することによって、靱性は向上しない。これはアルミナが熱力学的安定相であり、ナノ多結晶スティショバイトを高靱性化させた“変態強化”が原理的に働かないことと整合である。

3. 今後の展開

今後の展開としては、以下の2つの方向性に取り組んでいる。1)ナノ多結晶スティショバイトを切削工具として使用するための実証的研究； 2)ナノ多結晶スティショバイトと同じ高靱性化機構をもつ他の酸化物ナノ多結晶体の合成。1)に関しては、切削工具を制作し、それを使って切削性能を評価することができる研究者と共同研究を開始している。今のところ、合成できるナノ多結晶スティショバイトの大きさは直径2ミリメートル、高さ1.2ミリメートル程度だが、これを少しでも大きくして切削工具の刃先部分として活用できるよう、可能な限りの大型化にも努めていく。2)に関しては、ナノ多結晶スティショバイトと同じ高靱性化機構を発現させるポイントは、熱力学的準安定相である高圧相をナノ多結晶化させ、緻密で良質な多結晶体を作ることである。また出発物質も、高圧相のナノ多結晶体を得るためにはとても重要である。さまざまな出発物質を得るために、複数の共同研究プロジェクトを開始している。さまざまな化学組成を持った高靱性酸化物を作り出し、多方面でのセラミック利用を可能にすることに貢献したい。

4. 評価

(1)自己評価

(研究者)

研究目的として掲げたナノ多結晶スティショバイトの高靱性化メカニズムの解明に関しては、破壊時のアモルファス化にともなうナノスケール変態強化という新しいセラミックスの高靱性化機構を提案することができたので、ある一定の達成を得ることができたと考えている。さきがけ

制度のおかげでドイツ電子シンクトロtronに異動後も、研究実施体制を維持しスムーズに研究を継続、発展させることができた。研究期間内におけるナノ多結晶スティショバイトを切削工具として実用化させる研究は、当初の研究計画から遅れていることが反省点である。しかし、このさきがけ期間内に複数の大学、研究機関の研究者の方々との共同研究を通じて、実用化研究へ踏み出すことができています。今後は、この新しい物質であるナノ多結晶スティショバイトで、省タングステンに少しでも貢献すべく切削工具としての実用化研究を推進していきたい。この物質はアルミナをはるかに凌ぐ硬さ、ジルコニア並みの割れにくさを有するので、難切削性の金属材料の精密切削には、きわめてユニークな、他の材料では追随することができない切削性能を示す可能性を持っている。その可能性をさきがけ期間終了後も追求して、産業へ貢献したいと考えています。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

二酸化ケイ素の高圧相であるスティショバイトの単結晶は高強度だが割れやすい。しかし、同研究者は、バルクのガラスの高圧処理で生成した200nm程度のナノ結晶の高密度な多結晶体が、高強度でかつ割れにくい(高靱性)という機械的性質を併せ持つことを見出し、その機構の解明を中心に研究を遂行した。まず、破断面の放射光X線を用いたXANESスペクトルから、表面から数十nmの領域のみでシリコンの配位数が6から4に変化していることを見出した。また、透過電子顕微鏡観察により、破面に生成する虫状の組織がアモルファスであることであったことを突き止めた。これらの知見から、応力により、およそ100%という大きな体積膨張を伴うスティショバイトからアモルファスシリカへの相転移(発熱)が生じ、これによって破壊のエネルギーを吸収するというモデルを提唱している。ジルコニアの正方晶から単斜晶への4%の体積膨張を利用した類似の相転移機構がよく知られているが、中心金属の酸素配位数の大きな変化が本物質系での強靱性化を特徴づけている。

ナノ多結晶スティショバイトは、希少金属であるタングステンの化合物に頼っている、切削工具材料への展開が可能な数少ない候補物質である。地球科学の領域の当該研究者であったからこそ見出したオリジナルな材料であり、いわゆる元素戦略に正にフィットする成果といえる。産業界に期待も大きいので、今後の展開に注目したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Nishiyama N, Wakai F, Ohfuji H, Tamenori Y, Murata H, Taniguchi T, Matsushita M, Takahashi M, Kulik E, Yoshita K, Wada K, Bednarcik J, Irifune T. Fracture-induced amorphization of polycrystalline SiO₂ stishovite: a potential platform for toughening in ceramics. *Scientific Reports*, 2014, 4, 6558.
2. Nishiyama N, Taniguchi T, Ohfuji H, Yoshida K, Wakai F, Kim B N, Yoshida H, Higo Y, Holzheid A, Beermann O, Irifune T, Sakka Y, Funakoshi K. Transparent nanocrystalline bulk alumina obtained at 7.7 GPa and 800° C. *Scripta Materialia*, 2013, 69, 362-365.

3. Nishiyama N, Seike S, Hamaguchi T, Irifune T, Matsushita M, Takahashi M, Ohfuji H, Kono Y. Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high fracture toughness. *Scripta Materialia*, 2012, 67, 955–958.

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1.

学会発表

13th conference of the European ceramic society, “Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite with very high toughness” Nishiyama et al. 2013 年 6 月 25 日、フランス・リモージュ

2.

学会発表

8th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8), “Synthesis of nanocrystalline bulk SiO₂ stishovite and study on its toughening mechanism” Nishiyama et al. (招待講演) 2014 年 6 月 25 日、日本・横浜

3.

ホームページでの紹介

“How ceramics get super-tough –Scientists find new toughening mechanism–”

ドイツ電子シンクロトロン(DESY)ホームページ 2014 年 10 月 9 日

<http://www.desy.de/news/@@news-view?id=9201>

4.

ホームページでの紹介

“Hanging tough: Rare ceramic goes amorphous for strength”

アメリカセラミックス協会(The American Ceramic Society)ホームページ 2014 年 11 月 5 日

<http://ceramics.org/ceramic-tech-today/hanging-tough-rare-ceramic-goes-amorphous-for-strength>

研 究 報 告 書

「フェイク分子」法による多孔性金属錯体空間の超精密ポテンシャル制御とオンデマンド二酸化炭素分離機能発現」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研 究 者: 野呂 真一郎

1. 研究のねらい

二酸化炭素(CO₂)は最も影響度が大きな地球温暖化ガスであり、また骨格中に未利用炭素を含んでいるため、高効率 CO₂ 分離回収技術の開発は環境・資源問題の観点から早急に取り組むべき課題である。我々は、様々な条件下において既存吸着分離材料であるゼオライトと比較して低エネルギーコスト・高選択的かつ大量に CO₂ を分離することができる“オンデマンドな完全 CO₂ 吸着分離”を実現するため、極めて高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料の創製を行った。先行研究では、分極・柔軟性構造をもつ多孔性金属錯体の作成と CO₂ 吸着特性制御に成功している。本研究では、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、CO₂ 吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、排ガス中からの CO₂ 分離・バイオガス精製・水蒸気改質由来水素の精製などオンデマンド CO₂ 分離機能発現を目指した。

2. 研究成果

(1)概要

高速 CO₂/CH₄ 分離を目指したアニオン表面固溶型多孔性金属錯体 [Cu(CH₃SO₃)_x(CF₃SO₃)_{2-x}(4,4'-bpy)₂]_n (Cu-x (x = 2, 1.5, 1, 0.5, 0), 4,4'-bpy = 4,4'-bipyridine) の合成を行った。二種類のアニオンを含む Cu-x はアニオンが表面固溶した二次元構造を形成した。吸着時間 1 分における CO₂/CH₄ 分離特性を評価したところ、すべての Cu-x の中で Cu-1.5 が最も高い CO₂/CH₄ 選択率 120 を示し、「フェイク分子」法による CO₂/CH₄ 混合ガス的高速分離が可能な多孔性金属錯体の創製に成功した。

また、表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成にとりくんだ。ユビキタス・低毒性金属である軽金属(マグネシウム、カルシウム)を含む多孔性軽金属錯体の新規合成法として電荷分離構造を有する中性配位子 4,4'-bipyridine-*N,N'*-dioxide (bpdo) の利用を提案し、これまでほとんど例のない中性配位子で架橋された多孔性軽金属錯体 [Mg₂(1,4-bdc)₂(bpdo)]_n および [Ca(1,4-bdc)(bpdo)]_n (1,4-bdc = 1,4-benzenedicarboxylate) を合理的に合成することに成功するとともに、実用的な CO₂/CH₄ 分離特性を示すことを実証した。本手法を用いることにより、表面固溶可能な多孔性軽金属錯体の開発研究が加速されることが予想される。別の物質系として、中性分子のピリジンおよびその誘導体が表面固溶可能な二次元多孔性亜鉛錯体 [Zn₃(dicarboxylate)₃(pyridine derivative)₂]_n を合成し、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られた六種類の多孔性亜鉛錯体はすべて同型のピリジン誘導体配位子が単座配位した二次元構造を形成していた。中性分子表面固溶は中性分子の混合に加えて中性分子の部分的脱離も

可能となることから、アニオン分子表面固溶よりもさらに多様なフェイク分子の創製が期待できる。

(2) 詳細

研究テーマ A「アニオン表面固溶型多孔性金属錯体の合成と高速 CO₂/CH₄ 分離」

アニオン分子が表面固溶状態をとる新規二次元多孔性銅錯体 [Cu(CH₃SO₃)_x(CF₃SO₃)_{2-x}(4,4'-bpy)₂]_n (Cu-x (x = 2, 1.5, 1, 0.5, 0)) を合成した。単結晶構造解析から、Cu-2 は銅イオンが 4,4'-bpy 配位子によって連結された二次元シート構造をとり、CH₃SO₃ アニオンは銅のアキシャル位に単座配位していることが分かった(図1)。二種類のアニオンを含む Cu-0.5, Cu-1, Cu-1.5 についても、各種測定からアニオンが表面固溶した同様の二次元構造をとっていることを確認した。低温における N₂ および CO₂ 吸着測定を行ったところ、CF₃SO₃ アニオン量の増加に伴い細孔サイズの拡張および構造柔軟性の増加が見られ、二次元骨格表面に形成されたフェイクアニオン分子による細孔特性の制御に成功した。次に、室温における CO₂/CH₄ 分離特性を調べ、CO₂/CH₄=40:60 混合ガスの吸着平衡状態においてすべての銅錯体が高い CO₂ 選択性を示すことを確認した。さらに、吸着時間 1 分における CO₂/CH₄ 分離特性を評価したところ、Cu-1.5 が最も高い CO₂/CH₄ 選択率 120 を示した(図2)。この値は吸着平衡状態において高い CO₂/CH₄ 選択率を示すゼオライト NaY の値 1 を大幅に上回り、「フェイク分子」法による CO₂/CH₄ 混合ガスの高速分離が可能な多孔性金属錯体の創製に成功した(研究成果リスト(3)-2 参照)。

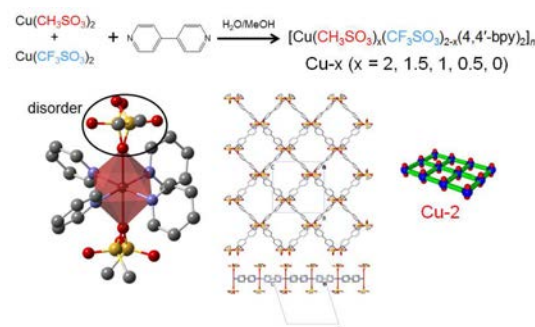


図 1. アニオン表面固溶型多孔性銅錯体の合成と Cu-2 の結晶構造。

	Cu-2	Cu-1.5	Cu-1	Cu-0.5	Cu-0	活性炭	NaY
CO ₂ 吸着量 (平衡状態) (cm ³ (STP) g ⁻¹)	32	30	43	53	54	110	157
CH ₄ 吸着量 (平衡状態) (cm ³ (STP) g ⁻¹)	0.90	1.8	3.0	0.81	3.3	45	~0
CO ₂ /CH ₄ 選択率 (平衡状態)	55	26	23	105	26	4	∞
CO ₂ /CH ₄ 選択率 (ガス導入後1分)	27	120	8	17	9		1 ^a
CO ₂ /CH ₄ 選択率 (ガス導入後10分)	12	14	17	21	19		
CO ₂ 充填率 (ガス導入後1分)	70	93	75	76	80		23 ^a
CO ₂ 充填率 (ガス導入後10分)	76	96	94	90	98		

図 2. アニオン表面固溶型多孔性銅錯体の 283K、CO₂:CH₄=40:60、導入圧力 1,000kPa における分離特性。

研究テーマ B「表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成」

上記の銅錯体は、世界で 3 番目に多く消費される金属である銅を、また腐食性の強いフッ化水素が発生する可能性のある含フッ素アニオンを含んでいる。そこで表面固溶による実用的な分離材料創製へ向けた新規多孔性金属錯体の開発を行った。

銅に代わってユビキタス・低毒性金属である軽金属(マグネシウム、カルシウム)を含む多孔性軽金属錯体の新規合成法を開発した(研究成果リスト(1)-1, (3)-1 参照)。電荷分離構造を有する中性配位子 bpdo を用いることにより、これまでほとんど例のない中性配位子で架橋された多孔性軽金属錯体 [Mg₂(1,4-bdc)₂(bpdo)]_n および [Ca(1,4-bdc)(bpdo)]_n を合理的に合成することに成功した(図3)。得られた多孔性軽金属錯体の一次元細孔はゲスト分子を完

全に取り除いた後も安定に維持され、実用的な CO_2/CH_4 分離特性を示すことが明らかとなった。本手法を用いることにより、表面固溶可能な多孔性軽金属錯体の開発研究が加速されることが予想される。

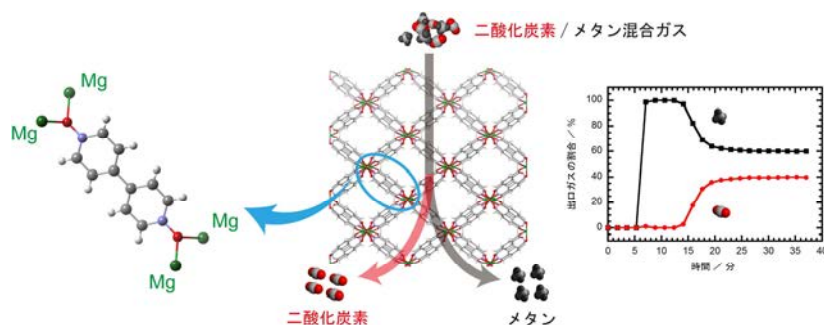


図3. 多孔性軽金属錯体 $[\text{Mg}_2(1,4\text{-bdc})_2(\text{bpdo})]_n$ の細孔構造とガス分離特性。

中性分子のピリジンおよびその誘導体が表面固溶可能な二次元多孔性亜鉛錯体 $[\text{Zn}_3(\text{dicarboxylate})_3(\text{pyridine derivative})_2]_n$ (dicarboxylate = 1,4-bdc or 1,4-cyclohexanedicarboxylate; pyridine derivative = pyridine, 4-methylpyridine, 4-phenylpyridine, or 3-phenylpyridine) を合成し、その結晶構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。得られた六種類の多孔性亜鉛錯体はすべて同型構造をとり、亜鉛三核クラスター間が dicarboxylate 配位子により架橋された二次元シートの間からピリジン誘導体配位子が単座配位していた。上記のアニオン分子表面固溶と比べて、中性分子表面固溶は中性分子の混合に加えて中性分子の部分的脱離も可能となることから、アニオン分子表面固溶よりもさらに多様なフェイク分子の創製が期待できる。

3. 今後の展開

分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を簡便に作り出すことによって、高性能二酸化炭素分離材料を創成することができた。今後はより多様な分子表面固溶による分離性能の改良を行うとともに、「フェイク分子」法の他の材料系やガス分離への適用を試み、5 年後をめどに現在の分離プロセスに代わる省エネ型ガス精製プロセスの実現を目指したい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の目的は、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により多孔性金属錯体の吸着ポテンシャルを超高精度に制御しオンデマンド二酸化炭素分離機能を発現させることであった。3 年半の研究期間内に、(1) 分子表面固溶による超高速二酸化炭素分離材料の創成、(2) 表面固溶による実用的な分離材料開発へ向けた新規多孔性金属錯体の合成、(3) 高選択的アルカン吸着材料の開発、に成功した。(1)により当初の目的をおおよそ達成でき、(2)(3)により他の材料・混合ガス系への展開も進めることができた。吸着分離メカニズムについてもう少し詳細な検討が必要であったが、それは今後の課題とする。残りの期間で、得られた成果の

アウトプットをできるだけ早急に行いたい。研究実施体制及び研究費執行状況についても特に問題はなかったと思われる。本研究で提案した分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、簡便に吸着特性を自在制御できることから、今後現在の非省エネ型分離プロセス、蒸留に代わる省エネ型分離プロセスへの適用を目指したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

Metal Open Framework を利用して、様々な条件下で既存吸着分離材料であるゼオライトと比較して、低エネルギーコスト・高選択的かつ大量に CO_2 を分離することができる“オンデマンドな完全 CO_2 吸着分離の実現を目指した研究。そのために、高い構造設計性・柔軟性を有する多孔性金属錯体による吸着分離材料の創製を行った。本研究では、分子表面固溶に基づく「フェイク分子」法により、従来の分子合成技術では構築不可能な“仮想分子”を構築し、 CO_2 吸着ポテンシャル場を“超精密”に創出することで、排ガス中からの CO_2 分離・バイオガス精製・水蒸気改質由来水素の精製などオンデマンド CO_2 分離機能発現を目指し、ほぼその目的を達成したと評価される。今後、研究者の方針である、現在の非省エネ型分離プロセス、蒸留に代わる省エネ型分離プロセスへの適用を目指して、思い切った挑戦に期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Shin-ichiro Noro, Junya Mizutani, Yuh Hijikata, Ryotaro Matsuda, Hiroshi Sato, Susumu Kitagawa, Kuniyoshi Sugimoto, Yasutaka Inubushi, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Porous coordination polymers with ubiquitous and biocompatible metals and a neutral bridging ligand” *Nature Commun.* 2015, 6, 5851.
2. Shin-ichiro Noro, Katsuo Fukuhara, Kuniyoshi Sugimoto, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Anion-dependent host-guest properties of porous assemblies of co-ordination complexes (PACs), $[\text{Cu}(\text{A})_2(\text{py})_4]$ ($\text{A} = \text{PF}_6, \text{BF}_4, \text{CF}_3\text{SO}_3, \text{and } \text{CH}_3\text{SO}_3$; $\text{py} = \text{pyridine}$), based on Werner-type copper(II) compound in the solid state” *Dalton Trans.* 2013, 42, 11100–11110.
3. Shin-ichiro Noro, “Host Materials Based on Metal Complexes with New Combination of Building Blocks” *Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2013, 61, 38–45.
4. Shin-ichiro Noro, Katsuo Fukuhara, Yuh Hijikata, Kazuya Kubo, and Takayoshi Nakamura, “Rational Synthesis of a Porous Cu(II) Coordination Polymer Bridged by Weak Lewis-base Inorganic Monoanions Using an Anion-mixing Method” *Inorg. Chem.* 2013, 52, 5630–5632.
5. Shin-ichiro Noro, Yuh Hijikata, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Satoshi Horike, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Tomoyuki Akutagawa, and Takayoshi Nakamura, “Highly Selective CO_2 Adsorption Accompanied with Low-Energy Regeneration in a Two-Dimensional Cu(II) Porous Coordination Polymer with Inorganic Fluorinated PF_6^- ”

Anions”, Inorg. Chem. 2013, 52, 280–295.

(2)特許出願

研究期間累積件数:0件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 2015 年 1 月、JST 及び北海道大学からプレスリリース「安価で生物に優しい軽金属イオンと新しい“相棒”を組み合わせる多孔性軽金属錯体合成法を発見」
2. 2012 年 9 月、錯体化学会 平成 24 年度錯体化学研究奨励賞、“構築部品の新たな組合せから生まれた金属錯体ホスト材料の開発”
3. 2012 年 7 月、iCeMS-ERATO Symposium: New Dimensions of Functional Coordination Frameworks、“Synthesis and characterization of porous copper(II) coordination compounds with inorganic fluorinated anions”

研 究 報 告 書

「次世代半導体材料を目指した螺旋 π 共役分子の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研 究 者: 畠山 琢次

1. 研究のねらい

高純度シリコンは、ヘテロ元素をドーピングしてキャリアを発生させることで、p型／n型半導体としての性質を示す。一方、炭素を基盤とした機能性材料である多環芳香族化合物は、有機半導体材料として注目され応用研究が行われているが、炭素骨格内部の炭素をヘテロ元素に置き換えること(元素ドーピング)は容易ではない。そこで本研究では、高効率な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発することで、任意の炭素をヘテロ元素で置換した新たな多環芳香族化合物の合成を行う。特に、効果的な分子間相互作用と分子骨格の柔軟性が期待できる螺旋 π 共役化合物を研究の中心に据え、有機薄膜太陽電池、有機EL、有機電界効果トランジスタの高効率化を可能とする次世代半導体材料の創出を目指す。

2. 研究成果

(1)概要

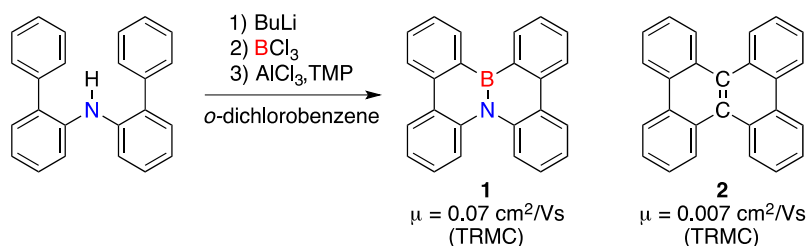
π 共役骨格への効率的な元素ドーピングを実現するために、新たな炭素-ヘテロ元素結合形成反応の開発を行った。具体的には、タンデムボラFriedel-Crafts反応、タンデムホスファFriedel-Crafts反応、鉄触媒による芳香族アミノ化反応等の反応開発に成功し、ホウ素、リン、窒素といった様々なヘテロ元素を有する π 共役骨格を簡便に構築することが可能となった。また、これらの手法を用いる事で種々の含ヘテロ螺旋 π 共役分子を合成した結果、従来の π 共役分子にはない物性や機能を有していることが明らかとなった。例えば、螺旋 π 共役分子の光学純度により主たる電荷キャリアが反転することや、縮環部の炭素-炭素結合をホウ素-窒素に置換することで、電荷輸送特性や三重項励起エネルギーが著しく向上することなどを見出した。更に、これらの知見の下、有機EL素子の新規ホスト材料の開発に成功した。従来のホスト材料を用いた素子と比べ、発光効率と素子寿命が共に大きく向上することから、近い将来の実用化が期待できる。

(2)詳細

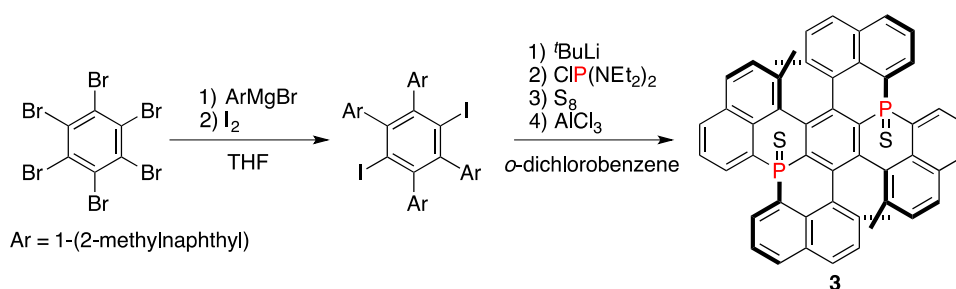
研究テーマ A「炭素-ヘテロ元素結合形成反応の開発」

まず、 π 共役骨格へのホウ素原子の効率的な導入を目的として、タンデムボラFriedel-Crafts反応の開発を行った。種々の反応条件を検討した結果、ルイス酸として塩化アルミニウム、ブレンステッド塩基としてジイソプロピルエチルアミンを用いることで、高効率なホウ素原子の導入が可能となった。これにより得られるホウ素-窒素を縮環部に有するジベンゾクリセン1(アザボラジベンゾクリセン)は、炭素類縁体であるジベンゾクリセン2と比べて、電荷輸送特性が大きく向上することが明らかとなった(論文1)。また、本手法の原料である芳香族アミン類の合成効率向上を目指して、芳香族ハロゲン化物と芳香族アミン類とのクロスカップリング反応(Buckwald-Hartwig反応)の開発を行った。その結果、従来用いられているパラ

ジウム触媒の代替触媒として、安価で環境調和性に優れた鉄触媒を用いる手法の開発に成功した(論文3)。本反応は、ホスフィン配位子の添加の必要もないため、経済性に優れた芳香族アミン類の合成法として期待できる。

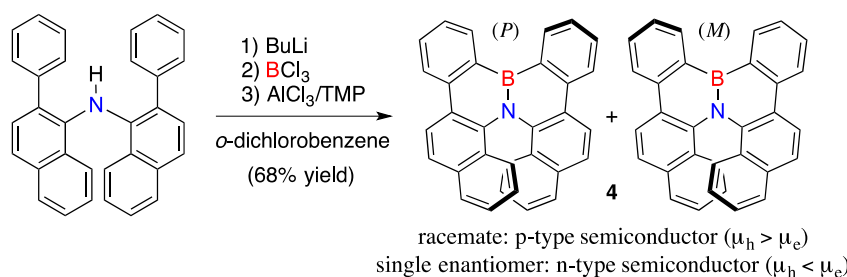


次に、リン原子の効率的な導入を目的として、タンデムホスファFriedel-Crafts 反応の開発を行った。リン上の脱離基をジエチルアミノ基とし、ルイス酸として塩化アルミニウムを用いることで高効率なリン原子の導入が可能となった。本手法を利用して、2つのリン原子有するダブルヘリセンの短段階合成に成功した。本化合物は螺旋不斉に由来する C₂対称性を有しており、2つの遷移金属の支持配位子となることから、新たな不斉触媒への応用が期待される(論文5)。



研究テーマ B「含ヘテロ多環芳香族化合物の合成と有機エレクトロニクスへの応用」

ヘリセンは螺旋不斉を有している π 共役分子であり、円二色性や円偏光発光などの物性が注目されているが、半導体分子としての研究は遅れている。そこで、上述の研究で開発したタンデムボラFriedel-Crafts 反応を用いて、ホウ素-窒素を縮環部に有する[6]ヘリセン**4**の合成を行った。得られた[6]ヘリセンのキラル HPLC による光学分割を行い、各々の光学異性体の単離と構造決定に成功した。X 線結晶構造解析により、ラセミ混合物と単一の光学異性体は全く異なるパッキング構造を有していることが明らかとなったため、電荷カップリング計算により、それぞれの電荷輸送特性を見積もったところ、前者は正孔輸送特性に優れ、後者は電子輸送特性に優れることが示唆された。そこで、それぞれの蒸着膜を用いて TOF 法による電荷移動度測定を行ったところ、実際に、主たるキャリアが反転することを見出した(論文2)。今後、このような特性を利用して新たな駆動原理のトランジスタやキラルセンサーの開発が期待できる。



タンデムボラFriedel-Crafts 反応を用いて合成したアザボラジベンゾクリセン1の蛍光および燐光測定を行った結果、炭素類縁体であるジベンゾクリセンと比べて、蛍光はほぼ同じ発光極大波長を示すのに対し、燐光は大きく長波長シフトしていることが明らかとなった。即ち、炭素-炭素結合ホウ素-窒素結合で置換することで、3重項励起エネルギー(E_T)のみを向上させることが可能となる。そこで、アザボラジベンゾクリセン誘導体 1-Ph、1-Ph₂ を合成し、燐光有機 EL 素子のホスト材料として用いたところ、一般的に用いられるホスト材料である CBP と比べて、その発光効率と素子寿命が大きく向上することが明らかとなった(論文4)。その外部量子効率(理論上の限界値近く(20%))を示していることから実用レベルの材料といえる。この知見の下、現在、実用化に向けたパイロットプラントでの生産を検討している。

Host	V_{1000}^a	$\eta_{c, 1000}^a$	EQE_{1000}^a	LT80 ^b
CBP	5.8	63.4	17.6	85
1	5.6	68.3	19.1	71
1-Ph	5.3	73.8	20.5	356
1-Ph ₂	5.6	68.7	19.0	321

^a Driving voltage (V), current efficiency (cd A⁻¹), and external quantum efficiency (%) at 1000 cd m⁻². ^b Time (h) when brightness (L0 = 2000 cd m⁻²) decreases to 80% (1600 cd m⁻²).

1
1-Ph (R = H)
1-Ph₂ (R = Ph)

3. 今後の展開

アザボラジベンゾクリセンの誘導体を種々合成し、有機ELのホスト材料としての実用化を目指す。これまでに開発したホスト材料は緑色有機ELに適した E_T を有していたが、元素ドーピングによる3重項励起エネルギー(E_T)制御により、青色および赤色有機ELに適した E_T を持たせることも可能である。これにより、有機ELディスプレイにおける全ての発光色における効率化と長寿命化を実現し、社会実装を目指す。また、元素ドーピングにより、1重項励起状態(S1)と3重項励起状態(T1)のエネルギー差を縮小することで、熱活性化遅延蛍光材料の開発も進める予定である。将来的には、燐光発光材料として用いられているイリジウム錯体を、第2周期元素のみからなる発光材料で代替することも可能になると考えている。

4. 評価

- (1) 自己評価
(研究者)

独自の合成戦略に基づき、既存材料とは分子骨格が異なる新たな半導体材料を開発するという第一の研究目的は達成できた。また、得られた半導体材料の中で、実用レベルの有機 EL 素子のホスト材料を見出したこと、その際に発光材料として用いられているイリジウム錯体の使用量の低減も可能となっていることなど、応用研究も進展した。現在、これらの成果を下に、共同研究企業において実用化研究が進んでおり、数年の内には社会実装が期待される。一方で、有機薄膜太陽電池や有機電界効果トランジスタへの応用は、共同研究体制の構築や人員確保が遅れたこともあり、当初予定していたほど研究が進展したとはいえない。しかしながら、本研究を通じてシーズとなる成果は得られており、今後の研究により実用レベルの材料開発に繋がると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、高効率な炭素-ヘテロ元素結合形成反応を開発することで、任意の炭素をヘテロ元素で置換した新たな多環芳香族化合物の合成を行い、有機薄膜太陽電池、有機 EL、有機電界効果トランジスタの高効率化を可能とする次世代半導体材料の創出を目指すものである。効果的な分子間相互作用と分子骨格の柔軟性が期待できる螺旋 π 共役化合物を研究の中心に据えているのが特徴である。

その結果として、タンデムボラ Friedel-Crafts 反応、タンデムホスファ Friedel-Crafts 反応、鉄触媒による芳香族アミノ化反応等の反応開発に成功し、ホウ素、リン、窒素といった様々なヘテロ元素を有する π 共役骨格を簡便に構築することが可能とした。また、これらの手法を用いる事で種々の含ヘテロ螺旋 π 共役分子を合成した結果、従来の π 共役分子にはない物性や機能を有していることが明らかとなった。例えば、螺旋 π 共役分子の光学純度により主たる電荷キャリアが反転することや、縮環部の炭素-炭素結合をホウ素-窒素に置換することで、電荷輸送特性や三重項励起エネルギーが著しく向上することなどを見出している。さらに、これらの知見を基に、有機 EL 素子の新規ホスト材料の開発に成功した。従来のホスト材料を用いた素子と比べ、発光効率と素子寿命が共に大きく向上することから、近い将来の実用化が期待できる。これらの成果はいずれもレベルの高い学会誌に掲載され、知財も確り申請されており、順調に研究が進展したと評価される。

本研究者はさがけ期間中に機関を移動し、独立研究室を立ち上げたことで、研究の独自性の明確になった。また、ディスプレイ分野への応用を想定し、IDWやSIDで論文を発表するなど、これまでの枠を超えた展開を積極的に行っているのは秀逸である。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Seki, S.; Nakamura, M., Synthesis of BN-fused Polycyclic Aromatics via Tandem Intramolecular Electrophilic Arene Borylation, J. Am. Chem. Soc., 2011, 133, 18614-18617.
2. Hatakeyama, T.; Hashimoto, S.; Oba, T.; Nakamura, M., Azaboradibenzo[6]helicene: Carrier

Inversion Induced by Helical Homochirality, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 19600–19603.
3. Hatakeyama, T.; Imayoshi, R.; Yoshimoto, Y.; Ghorai, S. K.; Jin, M.; Takaya, H.; Norisue, K.; Sohrin, Y.; Nakamura, M., Iron-Catalyzed Aromatic Amination for Nonsymmetrical Triarylamine Synthesis, J. Am. Chem. Soc., 2012, 134, 20262–20265.
4. Hashimoto, S.; Ikuta, T.; Shiren, K.; Nakatsuka, S.; Ni, J.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T., Triplet-Energy Control of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by BN Replacement: Development of Ambipolar Host Materials for Organic Light-Emitting Diodes, Chem. Mater., 2014, 26, 6265–6271.
5. Hashimoto, S.; Nakatsuka, S.; Nakamura, M.; Hatakeyama, T., Construction of a Highly Distorted Benzene Ring in a Double Helicene, Angew. Chem. Int. Ed., 2014, DOI: 10.1002/anie.201408390

(2)特許出願

研究期間累積件数:5 件

1.

発 明 者：小野洋平・枝連一志・生田利昭・倪静萍・松下武司・畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：多環芳香族化合物

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2012/9/11

出 願 番 号：2012-199232

2.

発 明 者：畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：Preparation of polycyclic aromatic heterocyclic compounds for electrochemical devices

出 願 人：京都大学

出 願 日：2012/3/9

出 願 番 号：W02012-JP56206

3.

発 明 者：小野洋平・枝連一志・生田利昭・倪静萍・松下武司・畠山琢次・中村正治・橋本土雄磨

発明の名称：Material for organic electroluminescent element, organic electroluminescent element, display device, and lighting device

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2012/9/11

出 願 番 号：W02013-JP74561

3.

発 明 者：畠山琢次・中塚宗一郎・中嶋貴一・平井大貴・小野洋平・枝連一志・倪静萍・松下武司・生田利昭

発明の名称：Material for organic electroluminescent element, organic electroluminescent element, display device, and lighting device

出 願 人：京都大学、JNC 石油化学株式会社

出 願 日：2014/9/11

出 願 番 号：US14/508554

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 第1回新化学技術研究奨励賞受賞 (H24. 5)
2. 日本化学会第62回進歩賞受賞 (H25. 3)
3. IDW' 14 Best Paper Award (H26. 12)

研 究 報 告 書

「ユビキタス元素を用いた革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 藤田 武志

1. 研究のねらい

貴な金属と卑な金属を混ぜた固溶体合金を作った後、酸中で腐食すると卑な金属が優先的に溶出し、貴な金属が残る際にナノポーラス構造ができる。この現象は一般に「脱成分腐食」もしくは「脱合金化」と呼ばれ、古くから知られている現象である。脱合金化で作製した材料として最も有名なのはラネーニッケルであり、ニッケルとアルミニウムから成るラネー合金から水酸化ナトリウム水溶液でアルミニウムのみを溶解除去することで得られ、水素化反応用触媒として広く用いられている。このような成功例にも関わらず、脱合金化による他のナノポーラス金属への取り組みはあまりされてこなかった。近年、この腐食現象を利用することで、広範囲な目的に資するナノポーラス金属ができることがわかり、注目を浴びている。

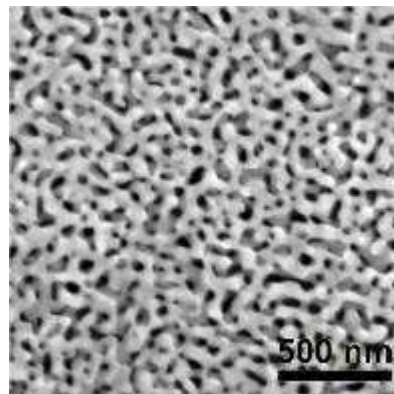


図 1 ナノポーラス Au の SEM 像

ナノポーラス材料としては、これまでゼオライトやシリカゲルをはじめとする微細空孔を持つ有機系材料が、吸着材、イオン交換材、触媒等として広く利用されてきたが、細孔のサイズを自在に制御することは困難である。細孔が小さく表面積が大きければ必ずしもいいわけではなく、伝導性の善し悪しも重要な因子である。これに対し、ナノスケールの細孔を有するナノポーラス金属は、脱合金化過程において合金薄膜に対する脱成分腐食条件を調節したり、合金の金属の存在比率を変化させることにより、細孔サイズの制御が可能であり、5nm から 100nm のナノ細孔を任意に作製できる。例えば、Au-Ag 固溶体合金を濃硝酸液中に入れるだけで、Ag 原子が選択的に溶出し、残った金(Au)原子がサブミクロン以下のスポンジ形状となり、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 以上の表面積を有する多孔質構造体となる(図1)。

ナノポーラス金属は、高い比表面積、電気伝導性、触媒特性を兼ね備えており、エネルギー関連分野での基盤材料として有望である。これまで、我々の最近の研究において、ナノポーラス Au にマンガン酸化物(MnO_2)のナノ粒子を分散させた複合材料は、世界最高性能を誇るスーパーキャパシタ用電極触媒になることがわかった(*Nature Nanotechnology* 6 (2011) 232)。また、室温で活性なCO酸化触媒としてナノポーラスAuが注目されていた。しかし、貴金属(Au)を使用しているため、将来の産業化を考慮すると最善の材料ではなかった。

本研究のねらいは、代替元素として、導電性のよい銅、ニッケルなどの遷移金属をベースにナノポーラス金属を作製し、将来の産業化に適しかつ革新的な性能を資する排ガス触媒や蓄電デバイス用電極を創製することである。

2. 研究成果

(1) 概要

A. ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化原因の原子レベル解析

球面収差補正装置を搭載した透過電子顕微鏡やガス環境セルを備えた超高圧電子顕微鏡注を駆使し、ナノポーラス触媒の原子が反応時に動く様子をリアルタイムで観察した。その結果、触媒活性は触媒表面の「原子ステップ」と呼ばれる原子レベルの段差と、それと同じ位置に生じるひずみによって起こること、そして触媒表面がファセット化すると活性が落ちることが分かり、触媒活性反応の一連のメカニズムを解明した。さらに、ファセット化しない合金設計を行い、実際に触媒活性の低下を押さえたナノポーラス金属の作製にも成功した。また、原子レベルで劣化過程をさらに詳細に観察し、表面拡散によってナノ構造が粗大化していくこと、面欠陥（双晶）がその粗大化過程を有効に阻害してくれることを原子レベルで初めて示した。

B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立

企業と共同で圧延による加工法の最適化に取り組み、均一な厚みで大面積の前駆体合金を作製することに成功した。次に、それら圧延材を腐食することで、均一にナノポーラス化することを確認した。このように、企業と加工ルーチンを確立したことで大量生産への道が開けるとともに、高品質なナノポーラス金属シートが作られるようになった。

C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発

ナノポーラス銅はCO酸化反応にはCuOへ変化して活性であったが、NO還元反応では反応熱による組織粗大化を原因とする劣化が問題であった。ナノポーラスニッケルはCO酸化反応には全く活性ではなく、NO還元反応はN₂への選択率が低く、活性も低かった。ただ表面が酸化しており、これによって高温でもナノポーラス組織を維持していた。これらの検討により、前駆合金 NiCuMn を出発材料としたナノポーラス CuNiMnO 金属複合酸化物が、CO酸化、NO還元反応の両方で活性であり、高温度域においても優れた組織安定性を有していることを見出した。次に、ガスアトマイズ法により前駆合金のマイクロ粒子を大量に作ることに成功し、大量に触媒を作製するプロセスを確立した。

D. ナノポーラス金属ペーパーの開発

企業と共同で粉末冶金を応用することで紙繊維状に金属粉末を成形し、それを腐食することで、ナノポーラス金属ペーパーを開発した。これによって、1回の腐食で階層構造ができ、実用化を視野に入れた大量生産への道が拓けた。開発した合金系は、AuAg 系、NiMn 系であり、特に NiMn 系から作製したナノポーラス金属ペーパーは、スーパーキャパシタ用電極として優れていることがわかった。

(2) 詳細

研究テーマ A「ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化の原子レベル解析」

ナノ粒子触媒の活性は、サイズ効果が知られており、5nm 以上に粗大化したものはほとんど活性を示さない。したがって、使用中の凝縮・粗大化が問題である。しかし、ナノポーラス金属は孔サイズが30nm程度であっても活性を維持するという特長があり、その原子的なメカニズムについては不明であった。そこで、孔サイズが30nm以上でも触媒活性を持つナノポーラス Auの触媒に着目し、高性能な電子顕微鏡2台を使用して観察を行った。

まず、球面収差補正装置を2つ搭載した透過電子顕微鏡を用いて、高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)で約1 Åまで電子線を細くしぼり、原子構造を詳細に観察したところ、ナノポーラス金属の高密度な原子レベルの段差(原子ステップ)の正確な可視化に成功し、孔のまわりに数多くのステップが存在していることが分かった(図2)。このような場所は、触媒の活性点であることが知られており、重要な因子は「ステップの数密度」であることを明らかにするとともに、孔サイズが30nm以上でも原子ステップの数密度が極めて高く、ナノ粒子のもつ数密度と同等であることがわかった。

また、球面収差補正装置によって、ナノポーラス金属表面近くの表面歪みを正確に評価した(図3)。そして、この表面歪みは、原子ステップによって引き起こされることが第一原理計算によって明らかになり、ナノポーラス金属の全ての表面において、「原子ステップ」と「表面歪み」によって触媒活性が起こることが分かった。

本研究では、ガス環境セルを備えている超高压電子顕微鏡を用いて、前述の表面が確かに活性であることの直接証明を試みた。室温で起こる一酸化

炭素の酸化反応($\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$)を利用して、原子レベルで直接観察することに成功した。反応前は、原子ステップが多数あるため、表面はなだらかな曲線になっていたが、触媒反応が始まると、全ての表面で特定の結晶面のみが現れるようになり、平坦な部分がより強調された表面構造になった(図4)。

そこで、今度は触媒特性がさらに優れた銀を多く含むように合金設計を行ったナノポーラス金属で同様の観察を行った。すると、銀を少なく含んでいた場合では触媒反応中、不安定だった面((110)面)が安定になっている様子を電子顕微鏡像が示され、銀を多く含むように設計することで、触媒反応に由来する表面原子の再配列は少し見られるものの、ファセット化は全く観察されず、原子ステップの数は反応前に比べてほとんど変わらないことが分かった。すなわち、触媒反応に特有の現象であるファセット化が、触媒活性の失われる原因になっており、それを防ぐような合金設計を行うことでファセット化が押さえられ、触媒特性が向上することが明らかになった。

この触媒は、反応時間にともなう、組織が粗大化して劣化していくが、実際どのような過程で粗大化していくのかは明らかではなかった、ガス環境セルを備えた独自の超高压電子顕微鏡を用いて、CO酸化反応が起こっている孔の粗大化過程をその場を原子レベルで観察した

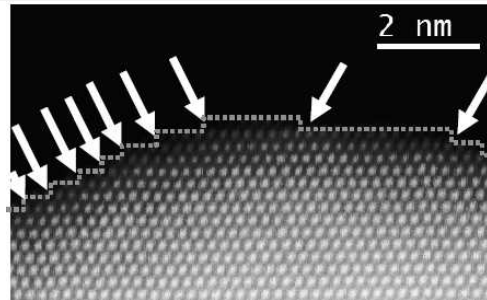


図2 ナノポーラス金属の表面の走査電子顕微鏡像

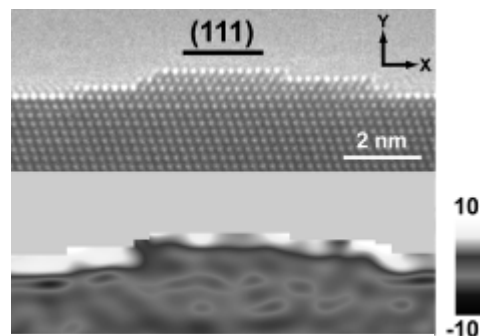


図3 ナノポーラス金属の表面の透過電子顕微鏡像(上)とひずみ像(下)数値は%

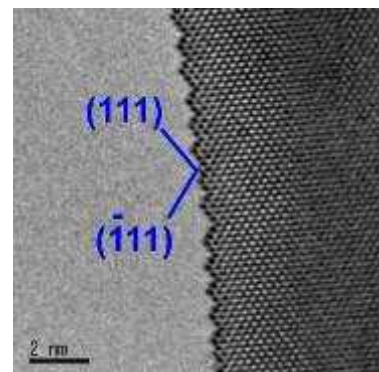


図4 ナノポーラス金属表面の(111)面ファセット化

(図5)。

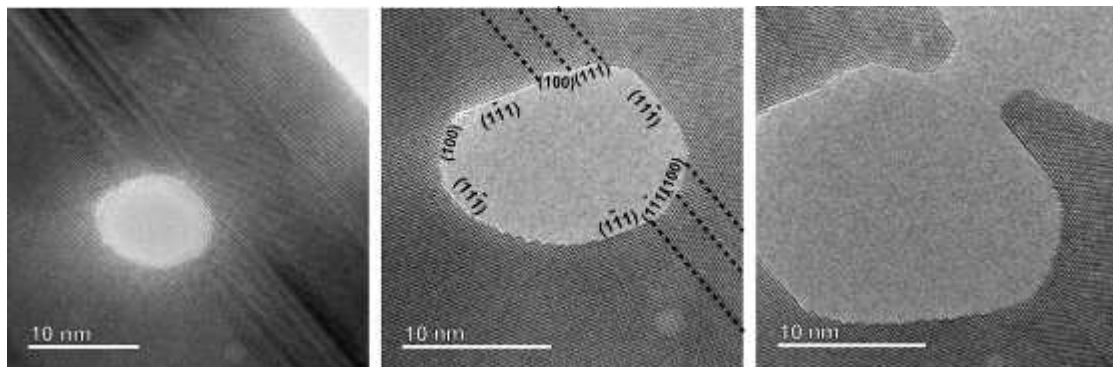


図5 ナノ孔の反応時間経過を観察したもの。①反応前 ②反応中盤(表面の結晶方位と双晶(点線)を示している) ③反応終盤(最後に孔が繋がる)

この詳細な観察のなかで、1、表面拡散をとまって粗大化が起こっていること、2、面欠陥として知られる双晶がそのピン留めに有効に作用することが分かった。図6はその様子を撮ったものである。双晶の3重点(赤丸)でピン留めされ、これがなくなると表面拡散がすばやく引き起こされる。この双晶のピン留めのために、孔が均一に拡大せずにくし横長になっている(図6②)。双晶がない所はこのようなピンニング効果は観察されなかった。

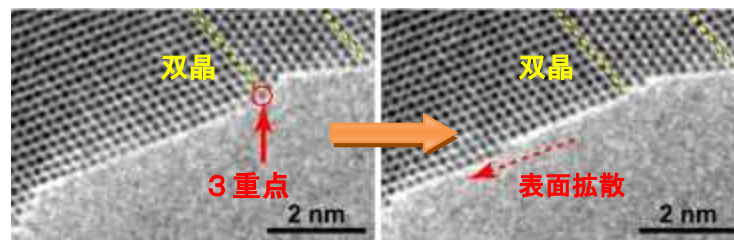


図6 双晶の3重点によるピンニング過程の観察 3重点がなくなると表面拡散が素早く起こり、孔が少しずつ拡大していく。

本成果は、ナノポーラス触媒の劣化過程を原子レベルで初めて明らかにした結果であり、また、結晶欠陥によるピン留め効果は、ナノポーラス触媒だけでなく不均一系触媒全般に適用できる重要な材料設計指針となった。また、ナノポーラス金属触媒は、合金の腐食のみで作製でき、面欠陥の恣意的な導入も可能である。また、量産に適しており、助触媒を必要としないため材料の組み合わせを選ばず、合金設計が容易で、既存のナノ粒子触媒の抱える多くの課題を一挙に克服できる可能性がある。

B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立

ナノポーラス銅・ニッケルの前駆合金は Cu-Mn, Ni-Mn 系の固溶体合金から作られる。これまで Mn リッチの組成のため、液体急冷法でリボン帯を作製し、それを腐食することで作製されてきた。しかし、リボン材はサイズが限られており、厚みも均一ではなく、大量生産に適していなかった。そこで、前駆合金 $\text{Mn}_{70}\text{Cu}_{30}$ (at.%) から、冷間圧延によって箔化できるプロセスを確立し、ナノポーラス銅を大量生産できる見通しを立てることを試みた。

圧延業者と協力し、合金の溶体化処理後、冷間圧延のみかつ中間焼鈍なしで 10mm 厚さの板材から 50 μm までの圧延を達成することができた。図7に外観をしめす。この箔に塩酸(HCl 0.025M)に漬けるだけで、Mn が溶出し、ナノポーラス銅が得られることを走査電顕より確認した(図8)。すなわち、ナノポーラス銅の大量生産のめどを立てることができた。なお、箔の厚さを 10 μm から 100 μm に変えて、同様の腐食実験を行い、どれもナノポーラス化していることを確認した。ただ、薄すぎると腐食後に割れる傾向があり、厚いと割れはないが、腐食に時間がかかったため、50 μm が最適な厚みだと考えられた。



図7 Mn₇₀Cu₃₀ (at.%)圧延箔の外観

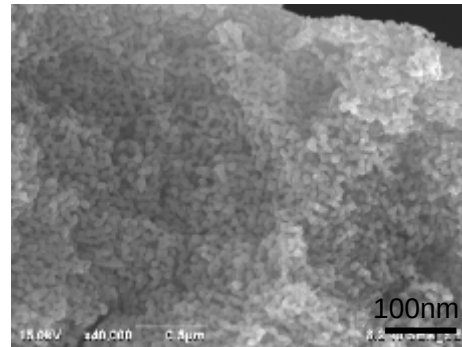


図8 ナノポーラス銅の SEM 像

次に、ナノポーラスニッケルの前駆合金である Ni₃₀Mn₇₀ 合金の圧延箔の作製に取り組んだ。結果的には、10 μm からの圧延箔の作製を行うことができた(図9)。次に、最適な腐食条件で脱合金化することで均一厚さのナノポーラスニッケル箔の作製を試みた。(NH₄)₂SO₄ 電解液を用い、種々の電解液濃度、腐食時間、腐食温度を系統的に変えることで、ナノポーラスニッケルの微細構造を最適化した(図10)。その結果、クラックなどのない広面積のナノポーラスニッケルの作製できる条件を見出し、ピンセットなどで容易にハンドリングができるようになった。このことは、ナノポーラスニッケルを応用する上で非常なステップである。



図9 Ni₃₀Mn₇₀ 圧延箔の外観

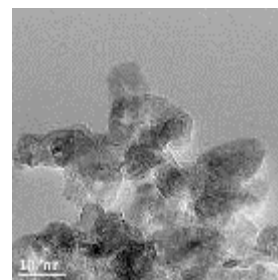


図10 ナノポーラスニッケルの TEM 像

1 M KOH 溶液でキャパシタンス特性を評価した結果、面積あたりの比容量を計算すると 1.5 ~ 1.7 F/cm² で他の報告値より高く、高いサイクル安定性を有していることが分かった。電子顕微鏡観察から微細組織は表面が NiO や MnO₂ に酸化しており、これが活性物質として寄与できることが示唆された(図11)。

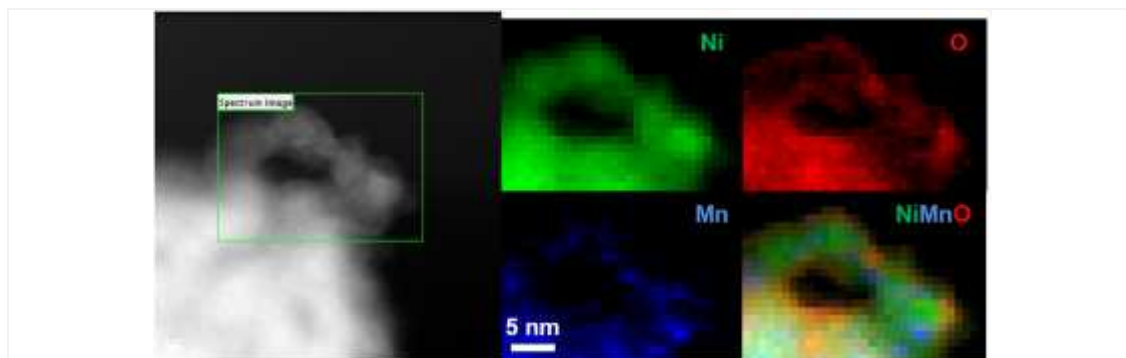


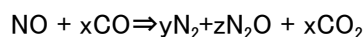
図11 STEM-EELS 元素マッピングの結果

ニッケル像、酸素像、マンガン像、カラーミックス像

C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発

プラチナ(Pt)、ロジウム(Rh)、セリア(Ce)といった元素は、排ガス触媒の活性金属もしくは担持体として用いられている。しかし、これらの原子は、資源採掘場所が偏在して国際問題になり得ること、燃料電池車の実用化などで貴金属(特にPt)の需要がひっ迫する恐れがあること、が指摘されている。これまで貴金属使用の最小化を目指した研究は多数行われているが(貴金属”レス”)、貴金属を全く使わない触媒(貴金属”フリー”)は非常に重要であるが、有望なものは見つかっていない。本研究では、ナノポーラス金属を基軸とした貴金属・レアメタル完全フリーの排ガス触媒に取り組んだ。

前述のナノポーラス銅、ニッケル、銅ニッケル触媒をガス循環装置によってNO還元反応に注目してスクリーニングをおこなった。NOガスのCOガスによる還元反応は以下のようにかける。



混合ガス CO:NO=1:1 を循環させて、触媒(約 50mg)を混合ガス雰囲気下で加熱し、N₂ 変換率をガスクロマトグラフィによって定量した。各温度においてまとめたものを図12に示す。ナノポーラス銅は 200℃ で活性を生じ始めるが、250℃ では活性が大きく下がっている。この原因は、図13に示すような熱による組織の粗大化が原因であった。ナノポーラスニッケルは、275℃ より活性を示すが、繰り返しの使用によって同温度(300℃)で大きく劣化していた。TEM 観察によれば、ナノ構造自体は保たれていたが、還元された一部のNiやMnが粗大化し、それが活性ではないからだと考えられた(図14)。しかしながら、前駆合金 Ni₁₅Cu₁₅Mn₇₀ 合金を出発したナノポーラス銅ニッケル触媒では、225℃以上で活性を示し、しかも繰り返し使用による劣化は確認できなかった。

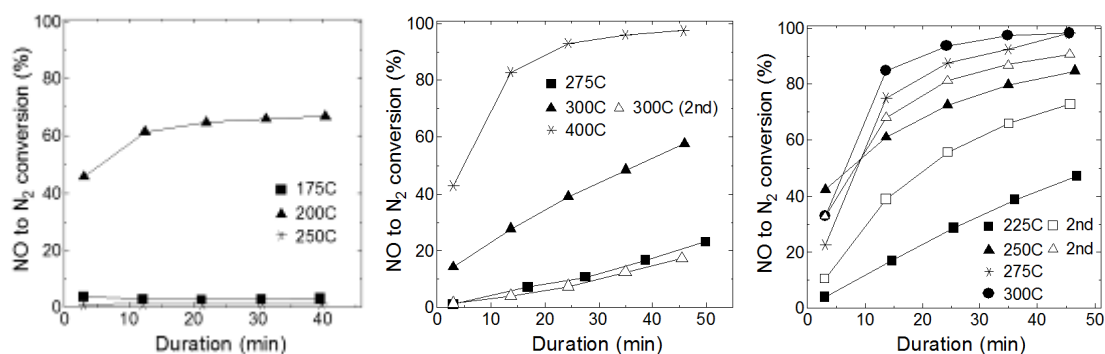


図12 NOからN₂への変換率を反応時間でプロットしたもの

(a)ナノポーラス銅 (b)ナノポーラスニッケル (c)ナノポーラス銅ニッケル

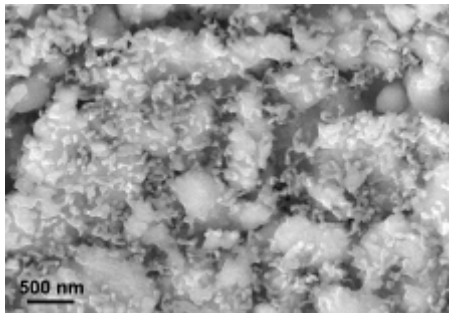


図13 触媒反応後のナノポーラス銅の SEM 像

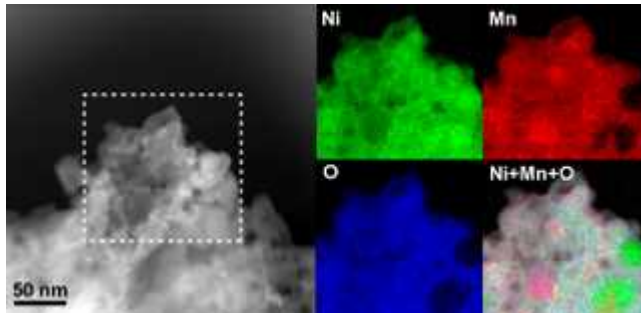


図14 触媒反応後のナノポーラスニッケルの STEM 像と EELS 元素マッピング像

そこで、ナノポーラス銅ニッケル触媒の反応前・後の組織変化と構成元素(Cu, Ni, Mn, O)についての分布について調査した。反応前は、孔サイズが約 10nm であり、構成元素は均一に分散していた(図15)。400℃で試験後の組織を観察したところ、ナノ微細構造は保持されていたが、Cu の分布がやや偏っていることが観察された。この結果は、反応中に Cu が活性金属種として作用して動き、ポーラス構造として熱的安定な NiMnO がその粗大化・凝縮を抑制していることが示唆された。つまり、この特長はナノポーラス銅とナノポーラスニッケルのお互いの長所を合わせた構造になっている。

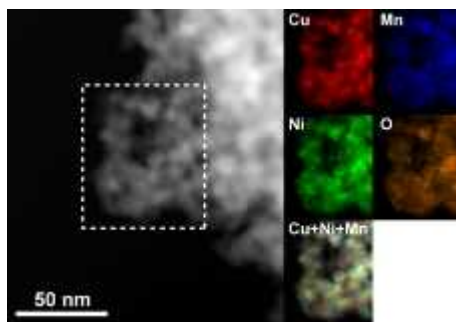


図15 ナノポーラス銅ニッケル触媒の反応前の STEM 像と EELS 元素マッピング像

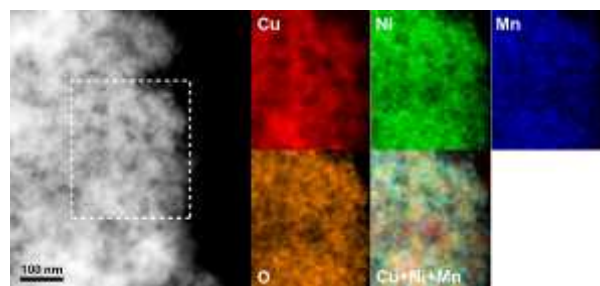


図16 触媒反応後のナノポーラス銅ニッケル触媒の STEM 像と EDS 元素マッピング像

触媒の耐熱・耐久性を調査するために、400℃において長時間の触媒試験を行った。図17に結果をしめす。250 時間にわたり劣化は見られず、NO においてはまったく検出されず、高い耐久生を持っていることが明らかとなった。また再度、試験後の TEM 観察を行ったところ、微細な組織は保たれたままであり、Cu の偏析分布がより顕著であった(図18)。このことは、Cu が偏析・粗大化しても活性を維持するための新しい耐熱触媒の重要な指針を与えている。つまり「熱的安定なナノポーラス酸化物」と「活性金属種」を組み合わせることで耐熱性と高活性を両立したモデル材料といえる。

次に、各温度において TOF(Turnover Frequency)を評価した。TEM 像の結果に習い、Cu を活性金属とみなし、N₂O ガスの吸着によって、活性サイトの定量評価を行った。TOF の算出は、その場 FT-IR によって、CO と NO に由来するピーク高さを濃度に変換し、1 活性点あたりのモル数を評価した。図19は、20℃～400℃における FT-IR をまとめたものであり、図20に TOF を 125～225℃間のアレニウスプロットでの直線部において活性化エネルギーを求めた。白金などの他のものに比べて、活性化エネルギーが1/10倍程度と低かった。

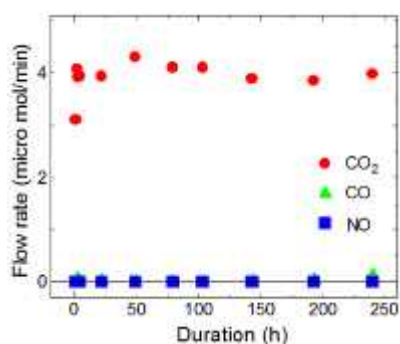


図17 400°Cでの触媒耐久試験

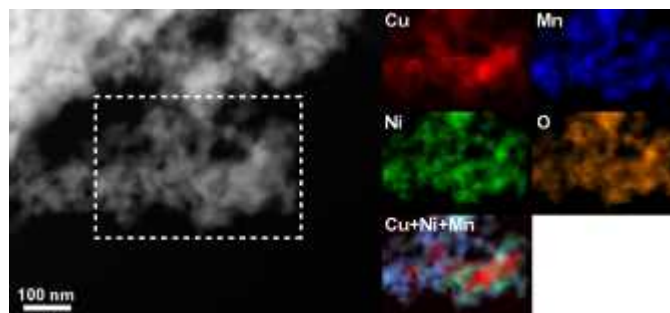


図18 耐久試験後のTEM観察 Cuの偏析分布がより顕著になっている

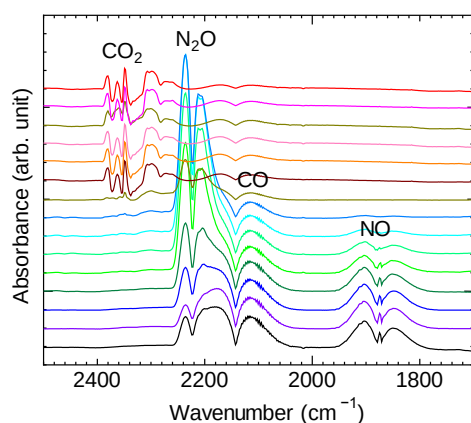


図19 20~400°CまでのFT-IRスペクトル

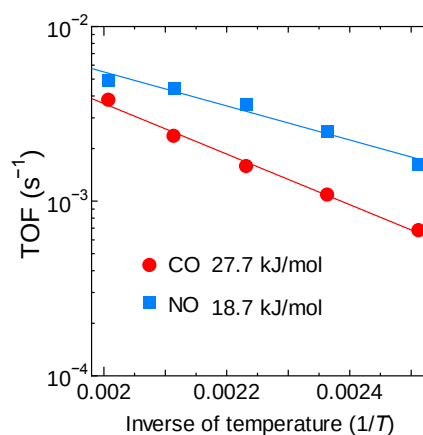


図20 NO還元反応のTOFのアレニウスプロット

触媒機構、とくに律速過程を調査するために、触媒をプローブとしたその場FT-IR分析を行った。ガスには触媒実験と同様のガス(1%CO,1%NO,98%He)を使い、温度を上昇させて反射型のFT-IRスペクトルを取得した。CO近傍では、Cu 0価(金属)にCOが着いたことに由来するピークが観察されて、温度が上昇するにしたがい顕著であった(図21(左))。一方、NO近傍では特に変化は見られなかった(図21(右))。すなわち、NOの脱着反応は早く、CuとCOガス分子の脱着が律速段階である。このことは、TOFのCOの活性化エネルギーがNOよりも高いことと一致している。

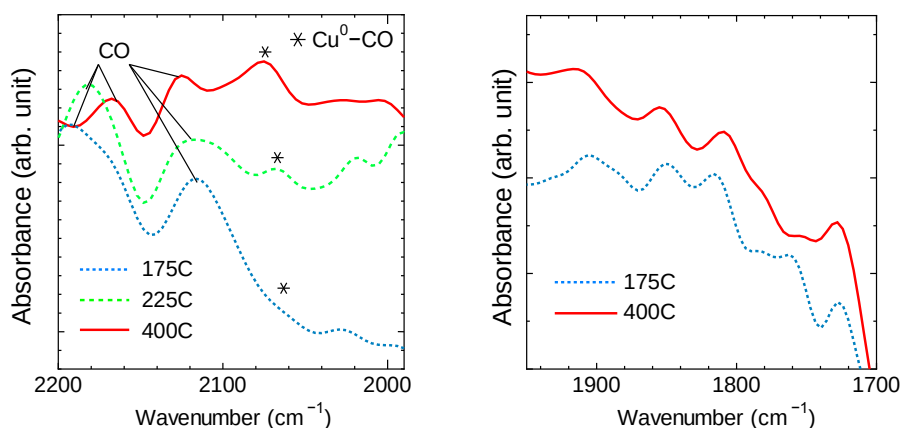


図21 その場反射型FT-IRスペクトル (左)COガス近傍 (右)NOガス近傍

ナノポーラス銅ニッケル触媒は、NO還元だけでなくCO酸化にも活性であった。NO還元と同様にCuを活性サイトと仮定して(ナノポーラスニッケルのCO酸化反応は活性がほとんどなかった)、TOFの算出を行った(図22)。直線性のある低温部より活性化エネルギー算出したところ 60 kJ/mol であることがわかった。NO還元やCO酸化反応の活性エネルギーの考察を今後進める予定である。

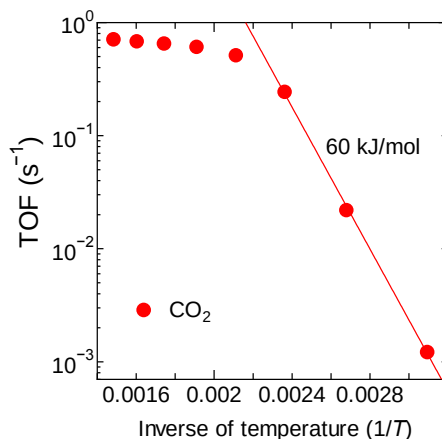


図22 CO酸化反応の TOF のアレニウスプロット

大量生産も触媒の実用化の観点から重要である。そこで、ガスアトマイズ法により前駆合金 $\text{Ni}_{15}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_{70}$ の直径 10~50 μm のマイクロ粒子を大量に作ることに成功し、大量に腐食することで触媒を作製するプロセスを確立した。TEM によっても表面積測定によっても、同様のナノポーラス構造を確認した。腐食方法は、50°Cの $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電解液に入れて3時間放置するだけでよく、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 電解液は弱酸性(pH 5)であることから扱いやすい。図23に腐食後のマイクロ粒子の SEM 像を示す。また、図24に大量作製した触媒の写真を示す。

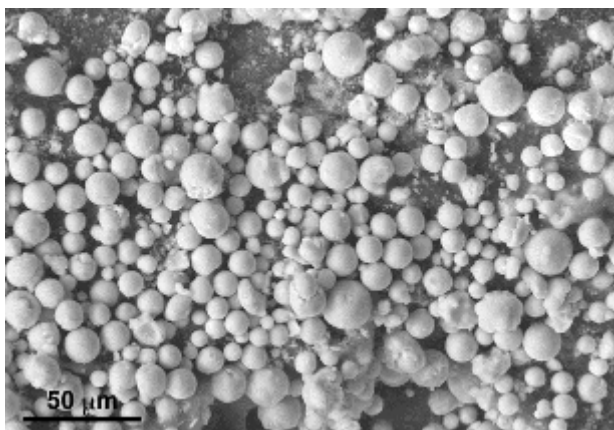


図23 腐食したマイクロ粒子の SEM 像



図24 大量に作製した触媒の外観

D. ナノポーラス金属ペーパーの開発

ナノ孔だけの組織では流体に対して高い圧力損失が生じるので、マクロ孔の構造も担保する必要がある。これまで、マクロとナノ構造を両立した階層構造には複数の手順が必要であった。しかし、実用的な観点から1回の腐食で階層構造を作ることは生産コストを下げるので、基盤材料になるために重要である。そこで、「粉末冶金法によってマクロ径のポーラス構造を前駆体の合金粉末で作製し、それを一回の腐食によって、マクロとナノ構造を両立する階層ポーラス構造を構築する」という着想を得た。まず、粉末冶金法の1つとして知られているファイバースペースホルダー法を企業と共同で応用することを試みた。図25に作製の概要図をしめす。手順は、①ガスアトマイズ法によってマイクロ粒子を作製し、分粒によって 5 μm 以下のものを採取する。②有機バインダーと金属もしくは合金のマイクロ粒子粉末を混ぜたものを繊維状の紙に担持する。異なる金属種を混ぜれば、焼結する際に合金になる。③焼結の際に金属のマイクロ粒子は合体して、繊維状の紙はなくなり、繊維状の金属ペーパーができる。④酸で腐食することで

合金部がナノポーラス化する。

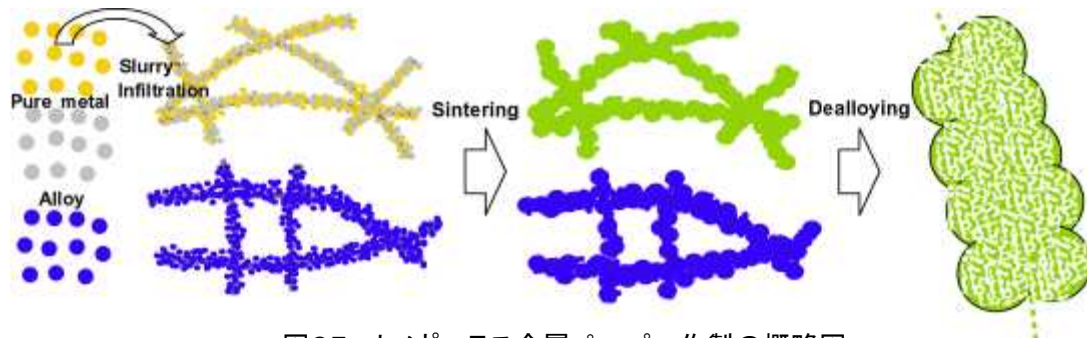


図25 ナノポーラス金属ペーパー作製の概略図

この作製概念が実行可能か示すために、ナノポーラス金属の基本系であるAu-Ag系を用いた。Au と Ag の金属粒子を焼結後に $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}(\text{at.}\%)$ と $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}(\text{at.}\%)$ になるように調整した。図26に $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}(\text{at.}\%)$ の焼結後の外観写真を示す。SEM像によると約100 μm のマクロ孔がランダムに空いていた(図27)。また、 $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}(\text{at.}\%)$ についても同等の組織であった。

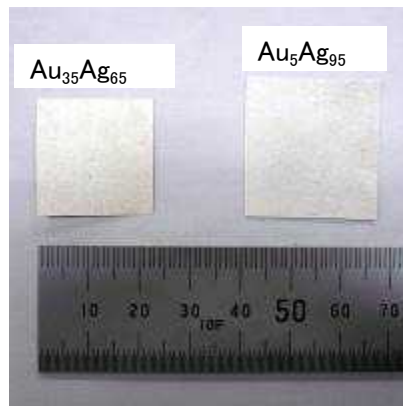


図26 AuAg前駆合金ペーパー

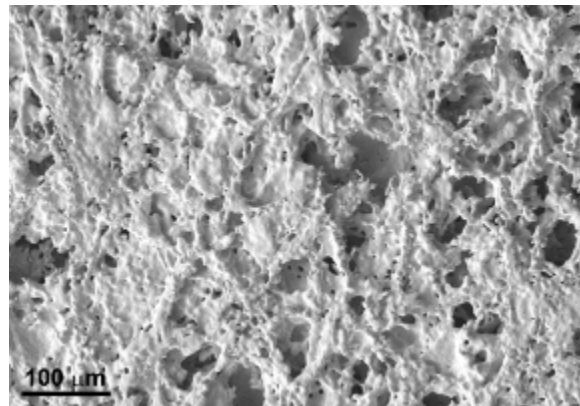


図27 AuAg前駆合金ペーパーのSEM像

この $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ ペーパーを濃硝酸(70vol.%)で腐食すると、金属の繊維状の部分がポーラス化する。室温で12h腐食した際のSEM像を図28に示す。これによってナノ孔約25nmとマクロ孔100 μm が両立している2階層構造(bimodal structure)が一回の腐食で実現できた。次に、3階層構造(trimodal structure)の作製を $\text{Au}_5\text{Ag}_{95}$ ペーパーを用いて行った。まず室温1hの腐食をおこない、ナノポーラス構造を形成する。つぎに500 $^{\circ}\text{C}$ 1時間の焼鈍により粗大化させて、500nm程度の孔径にまで成長させる。このとき、1時間の腐食しか行っていないために、Agの組成は87at.%であるため、さらに腐食できる余地を残しておく。つぎに室温で2時間腐食すると、残留Agが溶出するため、熱処理で粗大化した孔の部分にさらにナノポーラス構造が形成される。すなわち、初期に形成されていた数10 μm と500nmと20nmの3段階の孔構造が両立したものになっている(図29)。このような3段階の階層構造を恣意的に作製したのは今回が初めてである。

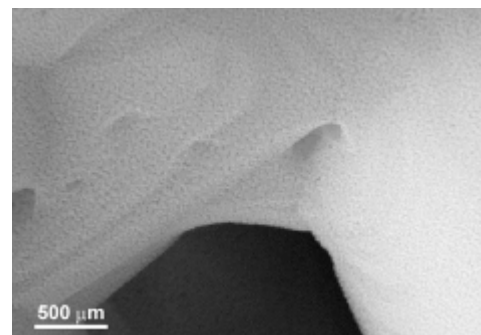


図28 腐食後の $\text{Au}_{35}\text{Ag}_{65}$ ペーパーのSEM像

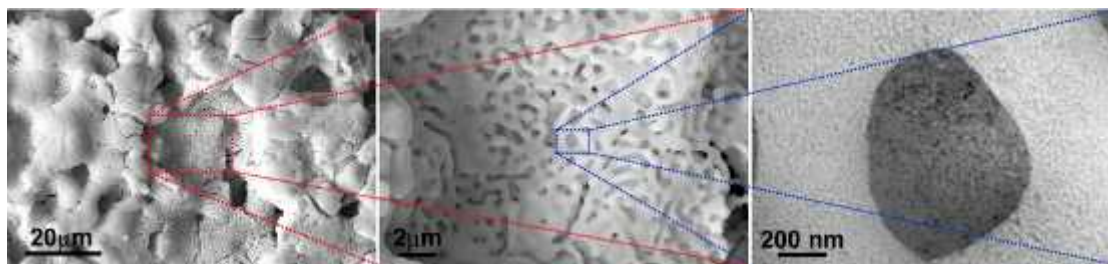


図29 Au₅Ag₉₅ ペーパーを腐食と熱処理で作製した3段階性ポラス構造のSEM像

次に、より実用的な観点から前述の成果(B)を参考にして Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーを作製した。ガスアトマイズ法で作製した Ni₃₀Mn₇₀(at.%)のマイクロ金属粒子を用いた。薄いもの(10μm)から厚めのもの(～100μm)まで作製でき、薄いものは柔軟性があった(図30)。ここでは、腐食後の機械的堅固性を維持するために、厚いもの(～100μm)を中心にその組織と特性を評価した。金属ペーパーを、前述のナノポラスニッケルで行った同様の腐食処理((NH₄)₂SO₄ 1M, 50℃ 13h)を行うことで、ナノポラス化した。図31に腐食後のSEM像を示す。ナノポラスAuのような明瞭なナノ孔はSEMの分解能では明瞭に観察できず、腐食後の表面積を測定したところ 101m²/g と非常に大きかったため、より微細な構造が予想された。そこで、TEM によってさらに微細構造を観察した(図32)。その結果、走査電子顕微鏡による元素マッピングによって、原子レベルまで薄い層状の NiO と MnO₂ の複雑なナノ複合組織が表面を覆っていることがわかり、高い表面積値を裏付けた(図33)。このような表面に張り出したナノ組織は、圧延材を出発材としたナノポラスニッケルでは確認できなかったので(図11)、腐食前にすでにマクロポラス構造であったために容易に拡張されたナノ組織であり、Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーの長所であるといえる。

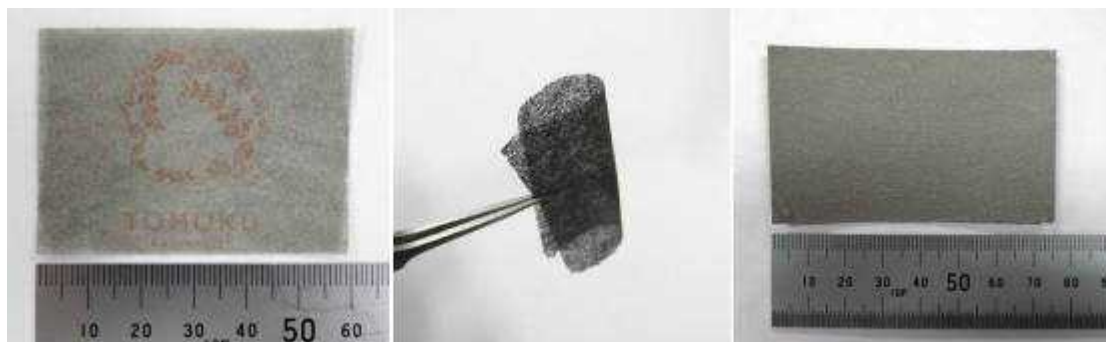


図30 Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーの外観 (左)薄いペーパー 印字(TOHOKU)が透けているために見える (中)薄い柔軟性がある。(右)厚いペーパー

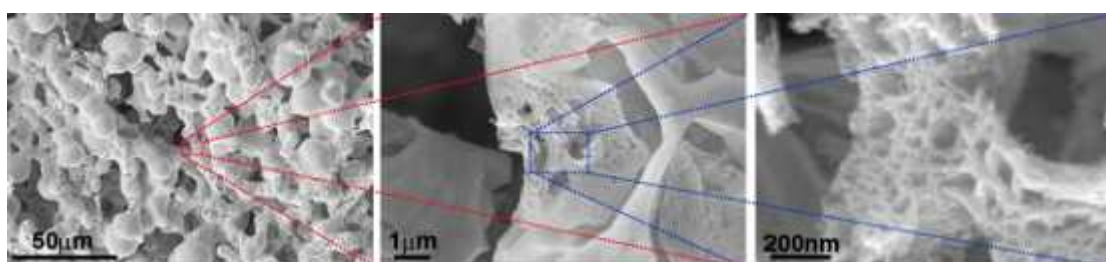


図31 Ni₃₀Mn₇₀ ペーパーを腐食した後のSEM像

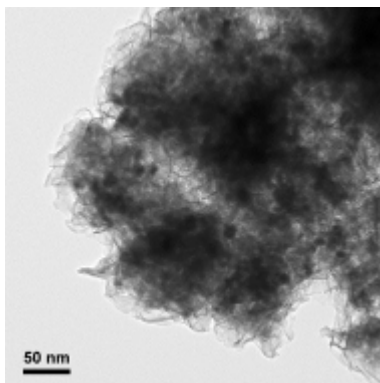


図32 $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーの腐食後の TEM 写真

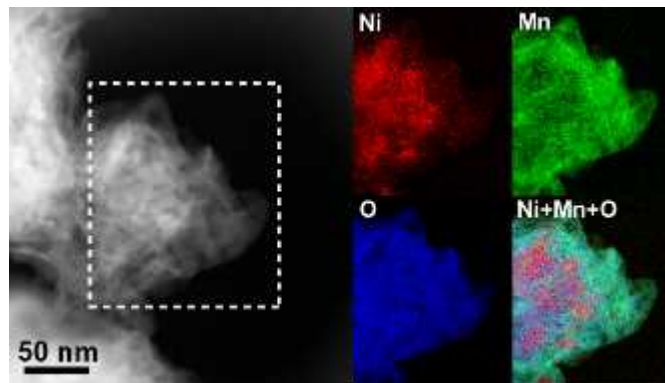


図33 腐食後の $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーの STEM 像と EELS による元素マッピング

次に、 NiO や MnO_2 はスーパーキャパシタ用の活性材として有望であるため、1M KOH 溶液中のキャパシタンス特性を評価した。各スキャン速度におけるCV曲線、充放電曲線、電流密度と比容量(F/g)—面積あたりの容量(F/cm^2)の関係、サイクル試験による耐久評価を行った(図34)。特筆すべきは、面積あたりの比容量であり、 0.04A/g の電流密度で 4.8F/cm^2 であった。この値は圧延材を出発材料としたナノポーラスニッケルの値よりも約4倍高く、これまで報告されてきた他の活性材よりも高い。これは NiO だけでなく、表面を覆っている層状の MnO_2 にも依るところが大きいと思われる(図33)。また、3000サイクルでも91%の維持率をもっており、充放電に対して高い構造安定性を有していた。したがって、スーパーキャパシタ用電極として優れていることがわかった。

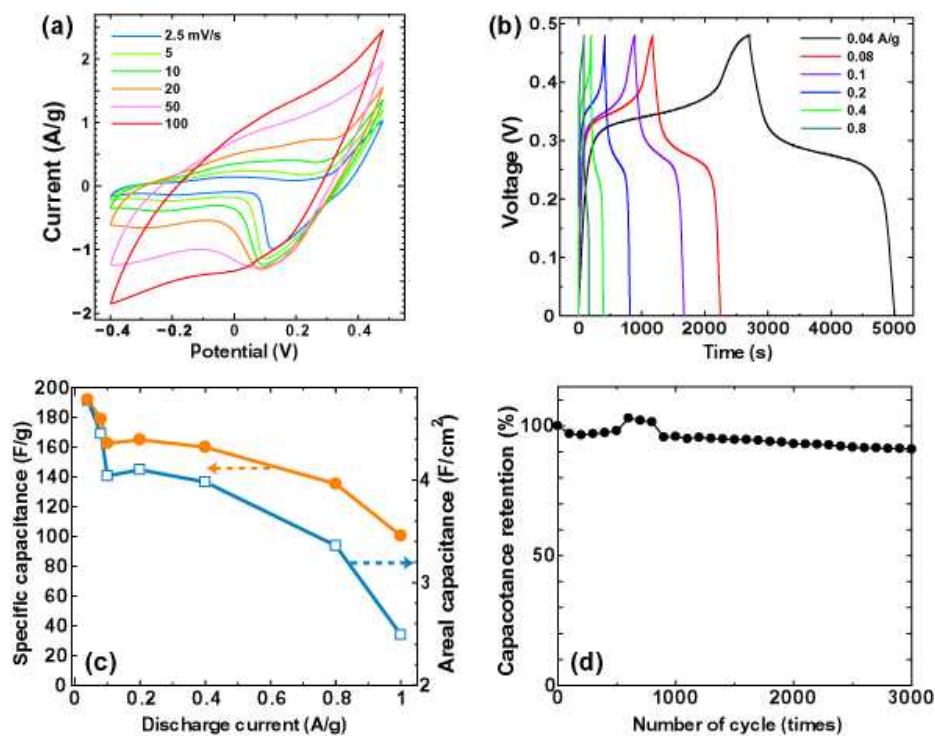


図34 腐食後の $\text{Ni}_{30}\text{Mn}_{70}$ ペーパーのキャパシタンス特性評価

(a) CV曲線 (b) 充放電曲線 (c) 重量と面積あたりの比容量 (d) サイクル特性

3. 今後の展開

ナノポーラス銅ニッケル触媒は耐熱性があり、優れた触媒特性と有していることがわかったが、貴金属の触媒に比べて低温活性に劣っており、実用上の問題である。排ガス排出基準が厳しくなっており、企業が要求している触媒の性能は極めて高いことが認識させられた。産業へのマッチングをさせるためには、電気化学による手法で銅の一部をPtなどの貴金属に置換して、貴金属を最小化して活性を向上させるやり方が現実的だと思われる。

CO酸化、NO還元だけがナノポーラス金属触媒に有望な反応ではなく、エネルギーキャリアガスのアンモニア合成反応やアルコールを生成するCO₂還元反応も期待できる。ナノポーラスRuはアンモニア合成に有効である可能性があり、ナノポーラス銅はCO₂還元電極としても使える可能性がある。また、あまり取り組めなかったがダイカルコゲナイトで代表される半導体原子層材料との複合材なども触媒や電極用として取り組むべき課題だと思われる。

ナノポーラス金属の実用化は、前駆合金を腐食できる企業があれば難しくない。本プロジェクトで、前駆合金の圧延試料と繊維状ペーパーの大量生産をルーチン化した。あとは、これを腐食させて製品化することを企業側が確立することが必要である。ナノポーラス金属の用途は多岐に渡るので、本プロジェクトの成果によってナノポーラス金属が早期に実用化され、社会基盤材料として重要な役割を担うことが期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

ナノポーラス金属の排ガス触媒への応用展開をさががけで始めることができた。具体的には、その場環境電子顕微鏡の結果から貴金属フリーの高耐久触媒の開発へシームレスに繋げることができた。また、階層性ポーラス電極の作製に取り組んだ結果、ナノポーラスニッケルペーパーが、面積あたりの電気容量がこれまで報告されてきた電極よりも高く、キャパシタ用電極として優れていた。したがって、当初目標としていた「革新的ナノポーラス複合材料とデバイスの創成」の一端は目標に達したと考えている。足りなかった部分は、領域の「新物質科学」を示すような新しい物質観の創出にはあまり結びつかなかったということが挙げられる。

さががけ研究者間の共同研究は非常に面白く、良い結果が導かれたと思う。レスポンスが早いので、スムーズに成果が出た。共同研究は、さががけが終わった後も続けていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

貴な金属と卑な金属を混ぜた固溶体合金を作った後、酸中で腐食すると卑な金属が優先的に溶出し、貴な金属が残る際にナノポーラス構造ができる。本研究は、代替元素として、導電性の高い銅、ニッケルなどの遷移金属をベースにナノポーラス金属を作製し、将来の産業化に適しかつ革新的な性能を資する排ガス触媒や蓄電デバイス用電極を創製することを目指したものである。その結果、以下の4つの成果を挙げている。A. ナノポーラス Au 触媒の活性点と劣化原因の原子レベル解析。B. 経済的なナノポーラス金属の大量生産基盤の確立、C. 貴金属フリーの高耐久ナノポーラス触媒の開発。D. ナノポーラス金属ペーパーの開発。何れも非球面

収差補正機能をもつ最新鋭透過顕微鏡と適切な材料系の選択によって得られたもので、レベルの高い論文や知財に繋がり、幾つかの国際会議での招待講演も行っている。その中でも、ろ紙の組織を活用した高次構造の制御は、秀逸なアイデアといえる。民間との共同研究や本領域内でも共同研究も積極的に推進し、多くの成果が得られつつあることも高く評価できる。基礎と応用の両面で新しい展開が期待できる課題がいくつも得られているので、優先順位を考えて大きな成果につなげて欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Fujita, P. F. Guan, K. McKenna, X. Y. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, and M. W. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold, *Nature Materials*, **11** (2012) 775–780.
2. T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. W. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. W. Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, *Nano Letters* **14** (2014) 1172–1177.
3. H. J. Qiu, J. L. Kang, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita, and M. W. Chen, Fabrication of large-scale nanoporous nickel with a tunable pore size for energy storage, *Journal of Power Sources* **247** (2013) 896–905.
4. L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata, T. Fujita, and M. W. Chen, Toward the Theoretical Capacitance of RuO₂ Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold, *Advanced Energy Materials* **3** (2013) 851–856.
5. J. L. Kang, L. Y. Chen, Y. Hou, C. Li, T. Fujita, X. Y. Lang, A. Hirata, and M. W. Chen, Electroplated Thick Manganese Oxide Films with Ultrahigh Capacitance, *Advanced Energy Materials* **3** (2013) 857–863.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

国際招待講演

1. T. Fujita, In-situ TEM observation of catalytic nanoporous gold, First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion, Lake Bostal, Germany, 9/28–10/2 (Oral presentation Oct. 1) **Invited talk.**
2. T. Fujita, Nanoporous metal catalysts for exhaust-gas transformation, RIMS International Conference: “Mathematical Challenge to a New Phase of Materials Science”, Kyoto, Kyoto Univ. August 4–8 2015 (Oral presentation Aug. 8) **Invited talk.**
3. T. Fujita, In-situ observation of catalytic nanoporous gold, TMU International Kick Off Workshop for the Research Center for Gold Chemistry, Tokyo Metropolitan University, May 14–15 2015 (Oral presentation May14) **Invited talk.**

4. **T. Fujita**, Catalytic origins of nanoporous gold, International Symposium on EcoTopia Science 2013 (ISETS '13), Nagoya University, Nagoya, Aichi, Japan Dec. 12-15, 2013 (Oral presentation December 14th) **Invited talk**.
5. **T. Fujita**, Nanoporous metals and composites for energy storage device and catalyst, 2013 MRS Spring Meeting, San Francisco, USA, April 1-5, 2013 (Oral presentation April 4th) **Invited talk**.
6. **T. Fujita**, Nanoporous metals and composites: Application for catalyst and energy storage device, ICEAN-2012: International Conference on Emerging Advanced Nanomaterials, Brisbane, Australia, October 22-25, 2012 (Oral presentation October 25th) **Invited talk**

国内招待講演

1. 電子顕微鏡法によるナノポーラス金属表面触媒反応機構の解明, 藤田武志, 2013 年真空・表面科学合同講演会 11/26-11/28(2013) 発表 11/26 つくば国際会議場 **招待講演**
2. In-situ observation of nanoporous gold catalyst, 藤田 武志 日本顕微鏡学会第 69 回学術講演会, 大阪府吹田市ホテル阪急エキスポパーク, 5/20-5/22(2013) 発表 5/20 **招待講演**
3. ナノポーラス金属の触媒起源 藤田武志 第 3 回日中若手化学者フォーラム(第 93 回日本化学会)発表 3/24(2013) **招待講演**
4. ナノポーラス金結晶の触媒発現機構の解明 藤田武志 東京大学 日本顕微鏡学会第 37 回関東支部講演会 3/6(2013) 発表 3/6. **招待講演**

書籍

1. 書籍「次世代蓄電池の【最新】材料技術と性能評価(技術情報協会刊)」藤田武志、陳 明偉「ナノポーラス金属ハイブリッド電極を用いた高性能電気化学キャパシタの開発」pp.428-432 (2013).
2. 書籍「触媒の設計・反応制御事例集(技術情報協会刊)」藤田武志「ナノポーラス金属触媒の設計と応用展開」pp. 162-166 (2013).

研究報告書

「固体イオニクス未開領域を拓く錯体集積体の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研究者: 堀毛 悟史

1. 研究のねらい

イオンを高速で輸送する固体イオン伝導体は、電池の電解質や電気化学ガスセンサーとしてエネルギーや環境に深く関わる材料であり、新／高機能・高安定・高汎用性の新材料の創出は化学者の喫緊の課題である。これまでのイオン伝導体のほとんどは有機物や無機物の分類で分けることができ、それぞれが示すイオン伝導機構も有機または無機物の構造特性によって独自に発現する。このような既存のイオニクス材料では実現が困難であった新たなイオン伝導領域(作動温度や伝導イオン種)を開拓するには、新たな伝導体プラットフォームの創出が必要である。本申請では有機・無機の構造特性を併せ持つ「錯体集積体」を用いて、未踏のイオン伝導挙動領域の実現を行うことを目的とする。具体的な目標として(1)100～300℃、無加湿下における 10^{-1} S/cm 以上の安定なプロトン伝導体、(2)無加湿下において 10^{-2} S/cm 以上の水酸化物(OH⁻)アニオン伝導体、の合成を行う。これらイオン伝導体は、中温領域における燃料電池の高効率化や貴金属触媒フリー化を実現でき、新たなエネルギーデバイスの実現に大きく貢献できる。錯体集積体はイオン伝導に必要な構造特性を有機・無機複合的に有するため、これらを最先端の構造制御技術によって駆使することで応用に直結するイオニクスの新領域創出に挑戦する。

2. 研究成果

(1)概要

100～300℃の温度領域で構造自体は安定、かつ内部でプロトンや他のイオンの高伝導特性を得るため、無機(あるいは錯体)骨格の内部にイオンキャリアとなる有機分子を規則的に導入した結晶を設計した。特に Zn^{2+} イオンや Cu^{2+} イオンからなるリン酸塩骨格内部にイミダゾールなどの小さなプロトンキャリアを導入することにより、無加湿、100～200℃で 10^{-2} S/cm 以上のプロトン伝導度を有する結晶材料の合成に成功した。またこれらを用い燃料電池を無加湿 100℃以上の環境において組み、良好な電圧—電流特性も得ている。現在これら粉末結晶を軸に薄膜化や電極との三相界面の改良を実施し、既存材料では難しい無加湿、150℃付近での燃料電池の応用を推進している。これにより貴金属触媒の被毒の大幅な低減が期待でき、さらに他の金属触媒の利用を可能とする期待がある。

また他のイオン伝導体の設計としてイオン液体に代表される含有機低融点塩を用いた無機—有機ハイブリッド結晶を合成し、より大きなカチオンを輸送できる伝導体の合成を行った。例えばイミダゾリウムカチオンを高密度に内包する硫酸亜鉛骨格を合成し、200～300℃の温度領域で 10^{-3} S/cm 以上の有機カチオンを伝導する結晶場を系統的に合成した。これらイオン伝導機能は有機物のみでも無機物のみでも困難であり、この伝導は欠陥を介して起こること

が分かっている。ドーピング手法などを利用した有機／無機物の中間の温度領域のイオン伝導体の合成指針に大きな知見を与えるものである。

(2) 詳細

研究テーマ A 「無加湿プロトン伝導体の開発と燃料電池への応用」

研究開始当初はよく知られている多孔性の錯体集積体を用い、内部にプロトンキャリアを導入する手法を狙ったが、それでは固体中のプロトン伝導の解析、構造設計に限界があると考え、高密度錯体結晶内部にプロトンキャリア分子を配列させる戦略を取った。いくつかの金属イオンとプロトンキャリア分子の組み合わせを試した後、 Zn^{2+} 、イミダゾール、リン酸というシンプルなお組み合わせによって無加湿で 10^{-4} S/cm 以上のプロトン伝導性錯体集積体を合成した(論文1)。結晶内部で配列したイミダゾールが高速回転し、プロトンを長距離輸送するものである(図1)。

この基本設計戦略を基軸とし、より高いプロトン伝導性構造、および熱・化学的安定性の付与を検討した。その中で Zn^{2+} 、リン酸の組み合わせに対し、1,2,4-トリアゾール(論文2)、ベンズイミダゾール(論文4)から得られる錯

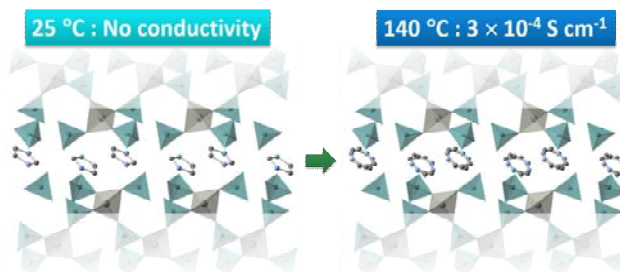


図1. Zn^{2+} とリン酸からなる骨格中におけるイミダゾールの H^+ 伝導

体集積体を合成し、より高い伝導度と安定性を得ている。これらは粉末結晶として得られるが、この粉末をペレットに成形し、燃料電池の電解質として水素／酸素を燃料としたセルに組み立て評価を行ったところ、数日に渡る安定かつ理論値に近い開回路電圧を得ることができ、これら材料が固体電解質に必要なガスバリア性、電極との反応を含む安定性に長けていることを確認した。 Cu^{2+} 、イミダゾール、リン酸の組み合わせにおいては 10^{-2} S/cm (130°C) を超える無加湿プロトン伝導度を実現し、目標の 10^{-1} S/cm までもう少しの、実用レベルの伝導度を持つ構造体の設計に成功した(論文5)。またこの成果を通し、錯体集積体の結晶構造設計の重要性に加え、構造の長距離秩序をあえて崩した錯体集積体が高いイオン伝導度を有する可能性を強く認識するに至っている。

これらイオン伝導性錯体を基とし、企業との共同研究を加速している。現在これら錯体集積体結晶の薄膜化、有機ポリマー等との複合化を進めており、また一方でペレット状のサンプルを利用しこれまでに無加湿、 120°C において約 15 mA/cm^2 の燃料電池の出力特性を得ている。低加湿下(40%以下)の環境で室温以下においても 10^{-3} S/cm を超えるプロトン伝導度を有する Ca^{2+} 錯体集積体の合成にも成功しており(論文3)、低温環境においても作動する新たな固体電解質の設計指針を得ている。

まとめると、錯体集積体からより材料設計を拡張し、無機—有機ハイブリッド結晶を系統的に合成することにより、これまでの材料群では困難な無加湿、 100°C 以上の領域における 10^{-2} S/cm 以上というプロトン伝導特性を実現した。熱安定性や電極との接着も良好な特性を示しており、結晶構造の最適化をより推し進めてゆくことにより、真に実用レベルの結晶あるいは

アモルファス材料を合成できると考えている。

研究テーマB「水酸化物イオンおよび他のイオン伝導体の基盤材料開発」

本プロジェクト後半ではプロトンより他のイオン（水酸化物イオンやアンモニウムカチオン（ NH_4^+ ）を含むより嵩高い有機カチオン）に注力すべきではと総括、領域 AD より提案いただいた。水素化物イオン伝導においては幅広い物質群を見渡してもプロトン伝導体と比べ非常に限られており、一部のアミン修飾有機ポリマーが加湿下で高い伝導特性を示す。

結論からいうと、水酸化物イオン伝導体においては現在まで明確な設計戦略を立てられていない。強塩基イオンにおいても安定な錯体集積体のいくつか（例： Zn^{2+} と2-メチルイミダゾール）を合成し、水酸化物イオン導入をイオン交換法などで検討したが、いずれも水酸化物イオンは内部に入るものの、低い伝導度にとどまり、また容易にイオンが系外へ溶出するため、安定に伝導挙動を示すものは見つかっていない。

一方で、アンモニウムカチオンおよび嵩高い有機カチオンを伝導する結晶設計は得られてきている。 NH_4^+ イオンを内包する無機骨格はインドのグループとの共同研究で得られており（RSC Adv., 2014, 4, 50435–50442.）、 Mg^{2+} および Mn^{2+} と硫酸アニオン（ SO_4^{2-} ）からなる骨格内で伝導度は高くないながらも NH_4^+ イオンの輸送を確認している。この知見はアンモニアを燃料とする電気デバイスの電解質としても興味深い。またこのような有機カチオンを伝導する結晶構造としてイオン液体に代表される低融点有機塩を用いた加熱合成を行い、様々な伝導体合成を実現した。例えば Zn^{2+} イオンと1-エチル-3-メチルイミダゾリウム硫酸水素塩をDMF中で反応させると一次元の硫酸亜鉛骨格が組みあがり、その内部に高密度にイミダゾリウムカチオンが貫入する（図2）。この無機—有機複合結晶は300°C近くまで安定であり、240°Cにて 10^{-3} S/cm以上のカチオン伝導を示す。このような嵩高い有機カチオンが200°C以上で高速にかつ安定に流れる物質はほとんど知られていない。有機カチオン（あるいはアニオン）を内包する無機骨格の持つポテンシャルをより非局在化させることにより、安定な構造を保ちつつ内部で高速にイオン伝導を実現する系が期待される。

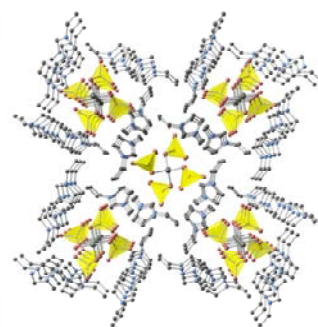


図2. 一次元硫酸亜鉛骨格におけるイミダゾリウムカチオンの集積構造

3. 今後の展開

これまでの研究成果により、無機骨格中にうまく有機物を並べることによって、様々なイオンの伝導挙動を得られることが分かってきた。これら無機—有機ハイブリッド結晶はこれまで多彩な構造が報告されているが、イオン伝導挙動については報告がほとんどない。すなわち過去に発表された結晶についても徹底的に精査し伝導特性を確認する材料スクリーニングの化学が必要である。イオン伝導体の研究はその伝導メカニズムの解明に多くの労力が費やされるため新たな物質系の探索スピードが遅い。本研究成果をきっかけに金属種と有機イオン種の組み合わせを加速し、伝導特性評価も自動化を行えば新しい伝導体の創出が強く期待できる。

本研究の今後は結晶材料としての耐久性の向上を進めながら、他材料との複合化や結晶モルフォロジー制御を行い、デバイス化において特に既存の無機材料では難しいデバイス成形に展開できれば有機由来のメカニカルな特性を活用できる。またプロトン以外の伝導において、アニオン種や多価カチオンを安定に流す構造をより追跡することにより、新たな電池システムが提案できると考えられる。さらに有機イオン部位で伝導を担い、無機骨格側で電子伝導や磁性、光物性を発現する構造に展開することによってイオニクス+ α の複合機能を与える場を提案することができる。イオニクスをキーワードとし、錯体やセラミックスの分野を跨ぐ基礎学問を提案できれば素晴らしいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

【研究目的の達成状況】

プロトン伝導体の合成については、伝導度および伝導温度領域の両方において目標値に肉薄する数値を得ている。伝導度があと0.5桁上がれば 10^{-1} S/cmとなり目標を完全に達成でき、応用に十分な性能となる。また他のイオン伝導体については水酸化物イオンの伝導体合成においては安定な物質を作成することは成功に至っていないが、研究途中で提案に盛り込んだアンモニウムイオン伝導など今までの有機材料や無機材料では設計困難なカチオン種の高い伝導を確認し、本研究で錯体および無機—有機ハイブリッド結晶によるイオン伝導体合成の大きな可能性を示せた。

【研究成果の波及効果】

本研究から見出されたいくつかのイオン伝導体をもとに企業との共同研究を開始し、大学と企業の共同研究資金の獲得にもつながった。このことはさきがけ研究の基盤技術に応用につなげるというモデルとして評価できる。また固体イオン伝導体の研究領域は主に酸化物、有機ポリマー、およびガラスといった領域に細分化されている中で、錯体集積体あるいは無機—有機ハイブリッド結晶という新たな物質群を提示できたことは意義がある。

【本研究成果を通して元素戦略にどのように貢献できるか(できたか)】

無加湿プロトン伝導体は現在話題である燃料電池車で利用される貴金属触媒の被毒を大幅に低減できるためこの点を主目標として実施してきた。無加湿で電流を取り出すところまでは持ってゆけたが、実際触媒量の低減や電池寿命を測るところまでは進めていない。今後は引き続き本成果で得られているプロトン伝導体による上記触媒に関わる負荷の低減、そして他のイオン伝導体の合成による貴金属触媒からの脱却が目標であり、これまでの研究成果によって電解質によるこれら解決のアプローチの新たな案は示せたと考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は有機・無機の構造特性を併せ持つ「錯体集積体」を用いて、未踏のイオン伝導挙動領域の実現を行うことを目的とし、具体的な目標として(1)100~300°C、無加湿下における 10^{-1}

S/cm 以上の安定なプロトン伝導体、(2)無加湿下において 10^{-2} S/cm 以上の水酸化物(OH⁻)アニオン伝導体の合成を設定している。

アプローチとして、100～300℃の温度領域で母構造が安定で、しかも内部でプロトンや他のイオンの高伝導特性を得るため、無機(あるいは錯体)骨格の内部にイオンキャリアとなる有機分子を規則的に導入した結晶を設計し、特に Zn²⁺イオンや Cu²⁺イオンからなるリン酸塩骨格内部にイミダゾールなどの小さなプロトンキャリアを導入することにより、無加湿、100～200℃で 10^{-2} S/cm 以上のプロトン伝導度を有する結晶材料の合成に成功した。またこれらを用い燃料電池を無加湿 100℃以上の環境において組み、良好な電圧—電流特性も得ている。これらの成果はレベルの高い学会誌への論文掲載と知財申請に繋がっており、順調に研究が進行したと評価される。本研究者は、さきがけ期間中にこれまでの領域を超えた試みに挑戦を試みている。具体的な成果として結集するまでにはもう少し時間を要すると思われるが、ここが頑張りどころなので引き続き精進してジャンプに繋げて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Satoshi Horike,* Daiki Umeyama, Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*
“Coordination–Network–Based Ionic Plastic Crystal for Anhydrous Proton Conductivity”
J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 7612–7615. |
| 2. Daiki Umeyama, Satoshi Horike,* Munehiro Inukai, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*
“Inherent Proton Conduction in 2-D Coordination Framework”
J. Am. Chem. Soc. 2012, 134, 12780–12785. |
| 3. Satoshi Horike,* Yusuke Kamitsubo, Munehiro Inukai, Tomohiro Fukushima, Daiki Umeyama, Tomoya Itakura, Susumu Kitagawa*
“Postsynthesis Modification of a Porous Coordination Polymer by LiCl To Enhance H ⁺ Transport”
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 4612–4615. |
| 4. Daiki Umeyama, Satoshi Horike,* Munehiro Inukai, Susumu Kitagawa*
“Integration of Intrinsic Proton Conduction and Guest–Accessible Nanospace into a Coordination Polymer”
J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, 11345–11350. |
| 5. Satoshi Horike,* Wenqian Chen, Tomoya Itakura, Munehiro Inukai, Hiroyuki Asakura, Susumu Kitagawa*
“Order–To–Disorder Structural Transformation of A Coordination Polymer and Its Influence on Proton Conduction”
Chem. Commun. 2014, 50, 10241–10243. |

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

1.

発 明 者: 板倉智也、伊藤みほ、北川進、堀毛悟史、梅山大樹、犬飼宗弘

発明の名称: プロトン伝導体、プロトン伝導体の製造方法、及び燃料電池

出 願 人: 株式会社デンソー、京都大学

出 願 日: 2013/2/28

出 願 番 号: 2013-39574

公開番号: 2014-116276

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】(招待講演)

1. IIT Bombay (Dept. of Chemistry, 2014/11/12)
“Crystal and amorphous coordination frameworks for high proton conducting materials”
2. MOF2014 (Kobe, Japan, 2014/9/30) “Melting MOFs: Their Dynamics and Ionic Transport”
3. Solid State Protonic Conductors – 17 (Seoul, Korea, 2014/9/15)
“Protonic Molecular Motions in Coordination Frameworks”
4. International Union of Materials Research Societies– The IUMRS International Conference in Asia 2014 Fukuoka, 2014/8/27 “Design of Soft Coordination Frameworks for Ion Conducting Material”
5. 分子研 所長招聘セミナー 2013/7/11
「イオン伝導機能を埋め込んだ錯体フレームワークの合成とその多様性」

【受賞】

1. 平成 25 年度 日本化学会 進歩賞 (H26 年 3 月)
「動的な錯体フレームワークの合成法の開拓と材料展開」
2. 平成 25 年度 錯体化学会 研究奨励賞 (H25 年 11 月)
「配位高分子のダイナミクスの理解と制御による機能創製」
3. 日本化学会年会第 92 回春季年会 第 26 回 若い世代の特別講演会 講演証 (H24 年 3 月)
「多孔性錯体の動的結晶化学を用いた環境・エネルギー固体材料の開発」

【著作物】

1. 多孔性金属錯体が生み出す研究開発テーマとその可能性
堀毛悟史、北川進
研究開発リーダー 10(9), 36-41, 2013-12 技術情報協会
2. 錯体結晶を用いた燃料電池電解質

堀毛悟史、北川進

次世代燃料電池開発の最前線 2013 年 シーエムシー出版

3. 多孔性配位高分子(PCP)/金属有機構造体(MOF)の基礎

堀毛悟史、坂本裕俊、杉本雅行、福島知宏、岸田圭輔、梅山大樹、北川進

材料科学の基礎 第 7 号 2012 刊行 シグマ アルドリッチ ジャパン株式会社

4. 配位高分子を用いたリチウム二次電池 ―無機・有機に続く第三の材料となるか―

堀毛悟史

化学 2012 年 11 月号 「注目の論文」欄 (株)化学同人

5. A New Coordination Chemistry Material for the Electrolytes of Fuel Cell Batteries

Satoshi Horike

Kyoto University Research Activities, 2012, Vol.2, No.2

【プレスリリース等】

1. 結晶性錯体ポリマーで「やわらかい」燃料電池材料を開発

セラミックス 2012 年 9 月号 「トピックス」欄 日本セラミックス協会

2. 金属と有機物の錯体結晶で“やわらかい”ポリマー材料を作成: 安価・高効率な燃料電池材料の開発へ

平成24年4月27日

国立大学法人 京都大学、独立行政法人 科学技術振興機構

日刊工業新聞(2012 年 5 月 4 日 11 面)、日本経済新聞(2012 年 4 月 30 日 11 面)、

京都新聞(2012 年 4 月 28 日 25 面)、マイナビニュース(2012 年 4 月 27 日 web)

研 究 報 告 書

「低配位汎用元素を鍵とする機能性物質科学の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研 究 者: 松尾 司

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、ケイ素や鉄などの「汎用元素」を活用し、それらの配位数の少ない「低配位」構造を安定に創り出して、新しいパイ共役電子系や磁性物質を設計・開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす「機能性物質科学」を開拓することである。自然界に豊富に存在する「ケイ素(クラーク数 26%、第2位)」と「鉄(クラーク数 4.7%、第4位)」に着目し、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)」を導入することで、特異な「低配位汎用元素」を構成単位とする従来にない物性や機能を発揮するクリーンで安全性の高い新規物質の開発を目指す。これまでに見いだした有機元素化合物に関する先駆的知見をプラットフォームとし、従来の化学結合論や磁性研究の常識の枠を超える革新的な物質研究の開拓を目的とする。未だ知られていない「低配位汎用元素」の持つ特性を巧みに引き出して、元素戦略の観点から機能性物質科学の新領域を開拓し、新しい機能性材料の創成に貢献する。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)(BCSJ 2011)」の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素(sp^2 ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。「低配位ケイ素(sp^2 ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的知見を得た。「ジブロモジシレン(JACS 2011)」や「ジシレニルリチウム」などの sp^2 ケイ素構築試剤を開発し、未踏の「ヘキサシラベンゼン」や「オリゴジシレン」の合成研究を行った。 sp^2 ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し(*Chem. Commun.* 2012、*Chem. Lett.* 2014)、東京化成工業(株)より試薬製品化された(2014 年)。

また、Rind 基と鉄が直接結合した「直線型二配位構造の鉄二価錯体」に関する先駆的な研究成果を得た。軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能について共同研究により明らかにした。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、Rind 基と鉄が交互に配列した二核錯体の合成に成功した。これはベンゼン環に鉄が2つ結合した初めての化合物であり、ベンゼン環を通した鉄原子間の磁氣的相互作用について明らかにした。

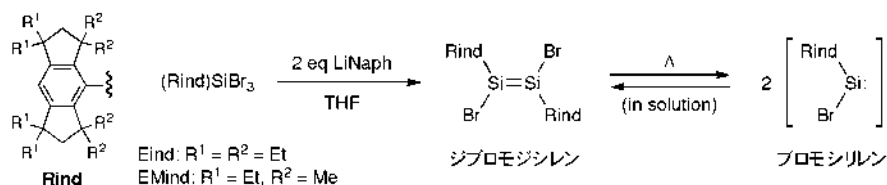
さらに、 sp^2 ケイ素化学との関連から、ケトンの sp^2 炭素原子を sp^2 ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の初合成に成功した(*Nature Chem.* 2012、プレスリリース)。末端酸素原子を有する初めての高周期 14 族元素のケトン類縁体であり、電荷分離したゲルマニウム-酸素結合について理論計算と反応化学により明らかにした。

(2) 詳細

研究テーマ1 「低配位ケイ素を鍵とするケイ素パイ共役電子系の開発」

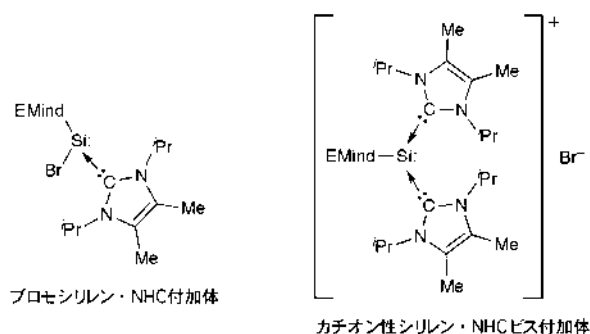
1. ジブロモジシレンの合成とブロモシリレンへの熱解離 (JACS 2011)

ケイ素上に官能基変換可能なハロゲンを有する「ジハロジシレン」や「ハロシリレン」は、低配位ケイ素 (sp^2 ケイ素) のビルドアップ技術において鍵となる反応活性種である。本研究では、かさ高い「縮環型立体保護基 (Rind 基) (BCSJ 2011)」を導入することで、「ジブロモジシレン」を安定に合成し、溶液中において「ブロモシリレン」に熱解離することを明らかにした。



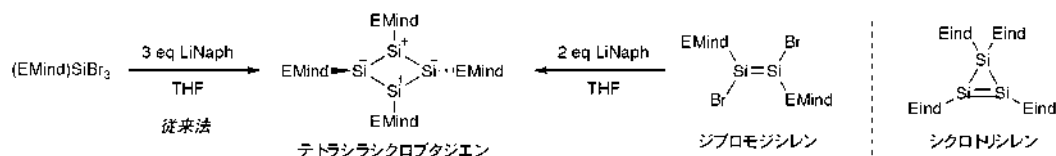
2. ブロモシリレン・ルイス塩基付加体の合成 (Chem. Eur. J. 2014)

ジブロモジシレンと強いルイス塩基である *N*-ヘテロ環状カルベン (NHC) との反応により、ブロモシリレン・NHC 付加体を合成した (京都大学時任教授、笹森准教授、吾郷助教との共同研究成果)。かさ高い立体保護基による「速度論的安定化」とルイス塩基の配位による「熱力学的安定化」を組み合わせることで、反応活性な sp^2 ケイ素を安定に創り出した。さらに NHC が配位することで、カチオン性シリレン・NHC ビス付加体を合成した。



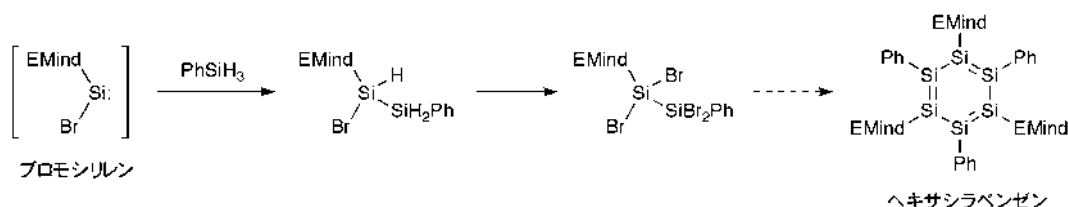
3. ジブロモジシレンの還元による sp^2 ケイ素の連結技術の開発

かさ高い EMind 基を有するジブロモジシレンの還元反応により、 sp^2 ケイ素が4つ環状に連結した「テトラシラシクロブタジエン (Science 2011)」を従来法よりも高収率で合成した。ジハロジシレンの「 sp^2 ケイ素構築試剤」としての有用性を実証した。関連化合物として、よりかさ高い EInd 基を有する三員環不飽和化合物「シクロトリシレン」を単離した。



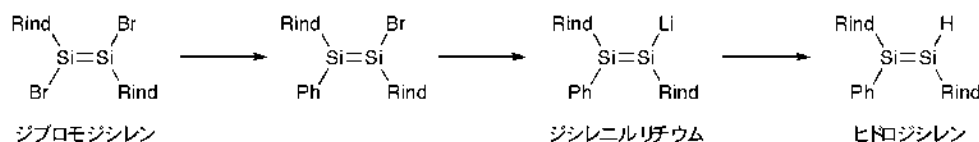
4. ヘキサシラベンゼンの合成研究

sp² ケイ素が6つ環状に連結した「ヘキサシラベンゼン」は、グラフェンのケイ素類縁体である「シリセン」の最小単位である。しかし、多くのケイ素化学者の長年の研究にもかかわらず、ヘキサシラベンゼンを安定に合成・単離した例はない。本研究では、かさ高い Rind 基の導入によりヘキサシラベンゼンの合成研究を行った。ブロモシリレンのヒドロシランの Si-H 結合への挿入反応に基づき、ヘキサシラベンゼンの構築試剤を開発した。



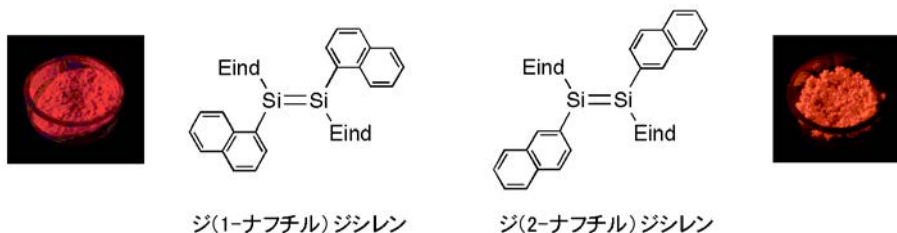
5. ジシレニルリチウムの活用によるオリゴジシレンの合成研究

ジブロモジシレンから誘導される「ジシレニルリチウム」を開発し、 sp^2 ケイ素を鎖状に連結した「オリゴジシレン」の合成研究を行った。ジシレニルリチウムとブロモジシレンやジブロモジシレンとの反応を検討した。ジシレニルリチウムの捕捉反応によりヒドロジシレンを合成した。



6. sp^2 ケイ素の機能性物質科学への展開 (*Chem. Commun.* 2012, *Chem. Lett.* 2014)

sp² ケイ素を含むパイ共役電子系として、種々のアリール基を有する「発光性ジシレン化合物」を開発した。空気中で長期間安定であり、有機EL素子の発光層として機能することを明らかにした(東京大学辻准教授、古川博士との共同研究成果)。ジシレンの有機電子デバイスへの初めての応用である。発光性ジシレン化合物は、東京化成工業(株)より試薬製品化された(2014 年、製品コード B4421、B4422)。

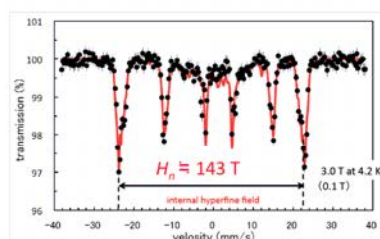


【まとめ】 以上のように、「低配位ケイ素(sp² ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的な研究成果を得た。「ジブロモジシレン」や「ジシレニルリチウム」などの sp² ケイ素構築試剤を開発し、未踏の「ヘキサシラベンゼン」や「オリゴジシレン」の合成研究を行った。これらの sp² ケイ素化合物は、多方面からの合成アプローチにより達成間近であると考えられる。また、sp² ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し、試薬製品化した。

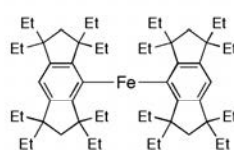
研究テーマ2 「直線型二配位構造の鉄二価錯体を鍵とする鉄磁性物質の開発」

1. 有機鉄二価錯体の合成と磁性研究

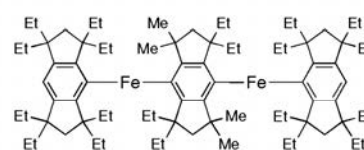
汎用金属である鉄とベンゼンからなる新物質の創製に向けて、かさ高い Rind 基と鉄が直接結合した「有機鉄二価錯体」を合成した。鉄中心が直線性に優れた二配位構造であることを X 線結晶構造解析により決定した(理化学研究所橋爪博士との共同研究成果)。特異な磁気物性について SQUID とメスバウアー分光法により評価した(東京大学小島教授、岡澤助教、電気通信大学小林教授との共同研究成果)。配位数が少なく異方性の大きな「直線型二配位構造」に基づき、結晶場の影響が弱まり、スピン角運動量に加えて軌道角運動量が発現することで、大きな有効磁気モーメント($6.34 \mu_B$)と異常な巨大内部磁場(143 T)を観測した。交流磁化率の測定から、単イオン磁石としての機能を明らかにした。



メスバウアースペクトル



有機鉄二価錯体



有機鉄二価二核錯体

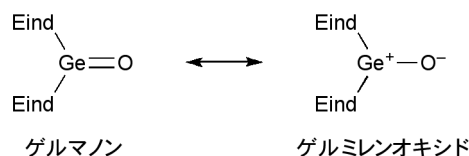
2. 有機鉄二価二核錯体の合成と磁性研究

鉄-炭素結合の段階的な構築により、Rind 基と鉄が交互に配列した「有機鉄二価二核錯体(ダイマー)」を合成した。ベンゼン環に鉄が2つシグマ結合した初めての化合物である。ベンゼン環を通した2つの鉄原子間の反強磁性相互作用について実験化学的に解明した。

【まとめ】 以上のように、直線型二配位構造を有する鉄二価錯体に関する先駆的な研究成果を得た。軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能について共同研究により明らかにした。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、ダイマーの合成を達成した。

研究テーマ3 「高周期14族元素を含むケトン類縁体の開発」(*Nature Chem.* 2012)

sp^2 ケイ素化学との関連から、同族元素であるゲルマニウムの二価化学種「ゲルミレン」について研究したところ、ケトンの sp^2 炭素原子を sp^2 ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の合成に成功した(プレスリリース 2012)。末端酸素原子を有する初めての高周期 14 族元素のケトン類縁体であり、電荷分離したゲルマニウム-酸素結合(ゲルミレンオキシド)について理論計算と反応化学により明らかにした(京都大学田中一義教授、笛野助教との共同研究成果)。この研究成果は、分子の結合論や反応論など基礎科学への貢献の観点から評価を頂いた。



3. 今後の展開

配位数の少ない低配位構造を有する典型元素化合物や遷移金属錯体は化学的に不安定であるため、物性や機能に興味を持たれるものの、合成化学的には極めてチャレンジングな研究対象である。汎用元素の低配位構造を安定に創り出し、機能性物質の構成単位として活用するためには、従来型の分子設計では不十分であり、汎用性の高い独創的な立体保護基が不可欠である。

本研究では、独自に開発した縮環型立体保護基(Rind 基)の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素(sp^2 ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。今後は、本研究で得られた先駆的な研究成果に基づき、さらに精密な配位子設計を施すことで「低配位汎用元素」のビルドアップ技術が大幅に向上し、革新的な機能性物質の創製につながる事が期待できる。特に、最近研究が活発化しているグラフェンのケイ素類縁体「シリセン」の最小単位である「ヘキサシラベンゼン」は、多方面からの合成アプローチにより達成間近である。本研究で得た先駆的知見の活用により、 sp^2 ケイ素の基礎化学から機能性物質科学への飛躍的な発展が期待できる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

・ 研究目的の達成状況:

本研究では、配位数の少ない「低配位汎用元素」を安定に創り出すことに成功し、研究の初期目標は概ね達成したと言える。研究テーマ1では、 sp^2 ケイ素の構築試剤であるジプロモジシレンやジシレニルリチウムの開発に成功した。しかし、 sp^2 ケイ素が高度に連結したヘキサシラベンゼン合成の確固たる証拠を得るには至っておらず、 sp^2 ケイ素のビルドアップ技術は道半ばである。研究テーマ2では、鉄とベンゼン環が交互に配列したダイマーの合成に成功した。その詳細な磁気物性は調査中であり、軌道角運動量を磁性物質の開発とどのようにつなげていくか、物質科学研究は緒に就いたばかりである。また、 sp^2 ケイ素化学との関連から、 sp^2 ゲルマニウムを有するゲルマノンの初合成を達成した。これは当初の研究計画にはない望外の化合物であり、世界的な研究成果として評価を頂いたことから、3番目の研究テーマとして研究展開することにした。以上のように、計画通りに達成したところ、なかなか進展しなかったところ、予想外に発展したところ、いろいろな達成状況である。

・ 研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況):

研究期間の途中で所属機関を異動し、環境の違いに戸惑うところもあったが、JST・さがけのご支援を頂き、新しい研究室を学生たちと一緒に立ち上げることができた。研究初期に望外のゲルマノンに関する世界的な成果を発信したことで、研究対象とする化合物群が大きく広がり、研究が発散しそうになった。研究総括と領域アドバイザーから「分子科学から物質科学へ」という目標をあらためて鼓舞して頂き、研究期間の最後まで粘り強くチャレンジすることができた。研究実施体制としては、第3年次からは大学院生3名を研究補助者として研究を展開した。研究費執行状況では、第2年次に研究室の整備と大型装置の移設に経費を執行した。

- ・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

本研究により得られた成果は、汎用元素を用いた機能性物質開発の新しい設計指針や合成戦略など知的資産を形成するものであり、機能性物質科学における新技術の創製と新しい指導原理を与えるものと期待される。合成した共役電子系物質群は、汎用元素の特異なパイ電子に由来する優れた電荷移動能が予想されることから、有機電子デバイスをはじめとする有機エレクトロニクス分野への応用など、今後の社会経済の活性化への貢献が十分に期待できる。そのさきがけとして、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」が製品化に至ったことは特筆すべきである。また、本研究により合成した鉄二価錯体群は、二配位構造の鉄錯体の異常な巨大内部磁場に由来する特異な磁気物性が予想されることから、革新的な磁性物質の開発など、将来の社会経済への貢献が十分に期待できる。未だ知られていない「低配位汎用元素」の持つ物性や機能を深く理解して利用することで、機能性物質科学の新しいサイエンスに立脚した革新的な機能性物質の創成に貢献するものと考えられる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、ケイ素や鉄などの「多存元素」を活用し、それらの配位数の少ない「低配位」構造を安定に創り出して、新しいパイ共役電子系や磁性物質を設計・開発し、それらの物性・機能評価を通して、将来のグリーン・イノベーション分野で重要な役割を果たす「機能性物質科学」を開拓することである。具体的には、特異な「低配位汎用元素」を構成単位とする従来にない物性や機能を発揮する新規物質の開発を目指している。

その結果として、独自に開発した「縮環型立体保護基(Rind 基)」の導入により、「低配位汎用元素」である「低配位ケイ素(sp^2 ケイ素)」および「低配位鉄(二配位鉄)」を安定に創り出すことに成功した。「低配位ケイ素(sp^2 ケイ素)」のビルドアップ技術として、ケイ素の二重結合「ジシレン」と二価化学種「シリレン」に関する先駆的知見を得ている。また、「ジブロモジシレン」や「ジシレニルリチウム」などの sp^2 ケイ素構築試剤を開発した。 sp^2 ケイ素の機能性物質科学への展開として、空気中で長期間安定な「発光性ジシレン化合物」を開発し、東京化成工業(株)より試薬製品化された。また、Rind 基と鉄が直接結合した「直線型二配位構造の鉄二価錯体」の研究で、軌道角運動量の発現と単イオン磁石としての機能を明らかにしている。鉄とベンゼンからなる新磁性物質の創製に向けて、Rind 基と鉄が交互に配列した二核錯体の合成にも成功し、ベンゼン環を通した鉄原子間の磁氣的相互作用を解明した。さらにケトンの sp^2 炭素原子を sp^2 ゲルマニウム原子に置き換えた「ゲルマノン」の初合成に成功した。

さきがけ期間中に新しい職場に移動し、研究室を立ち上げたので、研究の進展が途中で滞った感があったが、最後に頑張って成果を挙げることができた。ここで気を抜くことなく、さらに精進して、研究を進展させ、当初の大きな目標である「元素戦略の観点から機能性物質科学の新領域の開拓」に邁進して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Katsunori Suzuki, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, and Kohei Tamao, "Room-Temperature Dissociation of 1,2-Dibromodisilenes to Bromosilylenes", *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*(49), 19710–19713.
2. Kohei Tamao, Megumi Kobayashi, Tsukasa Matsuo, Shunsuke Furukawa, and Hayato Tsuji, "The First observation of electroluminescence from di(2-naphthyl)disilene, an Si=Si double bond-containing π -conjugated compound", *Chem. Commun.*, **2012**, *48*(7), 1030–1032.
3. Liangchun Li, Tomohide Fukawa, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Fueno, Kazuyoshi Tanaka, and Kohei Tamao, "Germanone as the First Isolated Heavy Ketone with a Terminal Oxygen Atom", *Nature Chem.*, **2012**, *4*(5), 361–365.
4. Megumi Kobayashi, Naoki Hayakawa, Koichi Nakabayashi, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, Hiroyuki Fueno, Kazuyoshi Tanaka, and Kohei Tamao, "Highly Coplanar (*E*)-1,2-Di(1-naphthyl)disilene Involving a Distinct CH- π Interaction with the Perpendicularly Oriented Protecting Eind Group", *Chem. Lett.*, **2014**, *43*(4), 432–434.
5. Tomohiro Agou, Naoki Hayakawa, Takahiro Sasamori, Tsukasa Matsuo, Daisuke Hashizume, and Norihiro Tokitoh, "Reactions of Diaryldibromodisilenes with N-Heterocyclic Carbenes: Formation of Formal Bis-NHC Adducts of Silyliumylidene Cations", *Chem.-Eur. J.*, **2014**, *20*(30), 9246–9249.

(2)特許出願

研究期間累積件数:なし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

①主要な学会発表(招待講演・依頼講演)

- 1.「典型元素不飽和結合の π 電子化学 —14族元素不飽和化合物の最新化学を中心に—」、松尾 司、第46回有機金属若手の会 夏の学校、蔵王ロイヤルホテル、2013年7月8日 (依頼講演)
- 2.「かさ高いRind基を用いたヘテロ原子化学」、松尾 司、近畿化学協会ヘテロ原子部会 平成24年度第3回懇話会、大阪科学技術センター、2013年2月28日 (依頼講演)
- 3.「典型元素不飽和結合の化学2012」、松尾 司、近畿化学協会有機金属部会 平成24年度第4回例会、大阪科学技術センター、2013年1月30日 (依頼講演)
- 4.「典型元素不飽和結合の π 電子科学」、松尾 司、錯体化学若手の会 中部東海地区勉強会、名古屋大学、2012年12月1日 (依頼講演)
- 5.「A New Family of π -Conjugated Silicon Compounds Incorporating the Bulky Rind Groups」、T. Matsuo、2nd International Symposium on Element Innovation Pre ASiS-IV Symposium、群馬大学、2012年10月20日 (招待講演)
- 6.「典型元素不飽和結合の π 電子科学」、松尾 司、有機金属若手研究者の会、大阪大学、2012年9月12日 (依頼講演)
- 7.「 π -Conjugated Silicon Compounds Stabilized by Bulky Fused-Ring Groups」、T. Matsuo、ACS 243rd National Meeting、San Diego、2012年3月27日 (招待講演)

②受賞

2011 年 11 月 日本化学会 BCSJ 賞

2012 年 3 月 理化学研究所理事長感謝状

③著作物

1. DOJIN ACADEMIC シリーズ 3 有機ケイ素化学」、2013 年発行。執筆担当：第3章 多彩な有機ケイ素化合物、第5節 ジシレンとジシリル、p 135-150、松尾 司、関口 章
2. 「高次 π 空間の創発と機能開発」、2013 年発行。執筆担当：第1章 新しい π 電子系化合物の創製、第10 節 π 共役系ジシレン化合物の構築と機能開発、p 55-59、松尾 司
3. 「CSJ Review 12 未来材料を創出する π 電子系の科学」、2013 年発行。執筆担当：Part II 研究最前線、第8節 典型元素不飽和結合の π 電子化学、p 98-104、松尾 司、関口 章

④プレスリリース

2012 年 3 月 26 日 ヘビー級ケトン「ゲルマノン」の合成・単離に初めて成功

⑤新聞記事

2012 年 3 月 26 日 日刊工業新聞 「ゲルマノン」を合成 ケトンの炭素を置き換え

2012 年 3 月 26 日 化学工業日報 「ヘビー級ケトン」 新規化学反応に有望

⑥研究紹介

1. “A STABLE GERMANONE AT LAST”, アメリカ化学会、Chemical & Engineering News 2012.
2. “Germanium-oxygen double bond takes centre stage“, イギリス王立化学会、Chemistry World 2012.
3. “ヘビー級ケトン「ゲルマノン」誕生！！ —ケトンにはない反応性が拓く化学反応の新世界“、松尾 司、月刊化学、67, 45-50 (2012)(解説記事).

⑦試薬製品化

1. 4-Bromo-1,1,7,7-tetraethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-3,3,5,5-tetramethyl-*s*-indacene (EMind-Br) 製品コード(B4379)
2. 4-Bromo-1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-*s*-indacene (Eind-Br) 製品コード(B4380)
3. (*E*)-1,2-Bis(1-naphthyl)-1,2-bis(1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-*s*-indacen-4-yl)disilene 製品コード(B4421)
4. (*E*)-1,2-Bis(2-naphthyl)-1,2-bis(1,1,3,3,5,5,7,7-octaethyl-1,2,3,5,6,7-hexahydro-*s*-indacen-4-yl)disilene 製品コード(B4422)

⑧近畿大学トピックス(ホームページ掲載)

2014 年 8 月 28 日 総合理工学研究科物質系工学専攻博士前期課程2年生早川直輝さんが



ケイ素化学国際会議においてベストポスター賞を受賞

研 究 報 告 書

「単原子層デザインによる希少金属フリー超高磁気異方性薄膜の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成23年10月～平成27年3月

研 究 者: 薬師寺 啓

1. 研究のねらい

本研究では、コンピュータのゼロ待機電力化による劇的な消費電力削減を可能とする、磁性体エレクトロニクス(スピントロニクス)デバイスの超高性能化を目指した。これまでは、白金やパラジウム等の貴金属や、ネオジウムやテルビウムといったレアアースに頼った高性能化開発がほとんどであり、これら希少金属に頼らずに高性能化を果たすことは、物理的にも材料学的にも容易ではなかった。そこで、ブレークスルーの切り口として、規則的な原子配列デザインに着目し、自身で培ってきた高い薄膜形成技術にてそのデザインを目の前に実現することにより、貴金属やレアアースへ頼らずに高性能化を果たすことを目指した。これが第一の本研究の狙いである。このような新しい切り口によって、実際に貴金属やレアアースを用いずに高性能化を果たすことが出来れば、冒頭の消費電力削減などの既存デバイスの性能向上をもたらすことはもちろんのこと、全く新しいデバイスを産み出す可能性、環境負荷の低減など、多岐にわたり大きなインパクトをもたらすことが期待される。

スピントロニクスデバイス性能の詳細に目を向けると、デバイス構成材料の一つである「垂直磁化薄膜」の特性が、デバイス全体としての性能を左右する。垂直磁化薄膜は、磁化方向を1軸に規定するための高いエネルギーを有し、そのエネルギーが高いほど、磁化方向(つまり記録情報)を安定して保持することが出来る。1軸磁化方向規定のエネルギー密度は「垂直磁気異方性(K_u)」と呼ばれ、垂直磁化薄膜の重要な性能指数であり、スピントロニクスデバイス性能を左右する。本研究では、新しいスピントロニクスデバイスである、磁気ランダムアクセスメモリ(MRAM)を現実的な応用ターゲットとして据え、MRAM 高性能化に向けた垂直磁気異方性の大幅な向上を第二の狙いとした。このとき注意すべきは、垂直磁気異方性以外の諸特性も同時に満たさなければならず、開発は一本槍では為し得ないということである。第二の狙いの観点からは、幅広い視点・経験に基づいたアプローチが求められる。

以上の2つの大きな狙いに沿って本研究を実施した。他には見られない本研究の特徴は、特に後者のMRAM 応用直結を前提とした垂直磁化薄膜の開発であり、これを同時に、第一の狙いである希少金属フリーとともに目指すことにある。これらのためには、基礎・応用両面の広い知見に加えて、高い実験技術が求められる。

2. 研究成果

(1)概要

希少金属フリーにて垂直磁化薄膜を得ようとする場合、膨大な材料をむやみに組み合わせるのではなく、過去の研究や理論提唱を参照しながら材料探索の方針を立てる必要がある。

これらを振り返ってみると、各事例に共通するのは、1 原子層レベルで異種材料を交互に積層させた場合や特徴的な界面が形成された場合に、希少金属フリーであっても垂直磁化薄膜に結びつく可能性を示唆している。それを原点として本研究は、(1)原子層レベル交互積層デザインによる垂直磁化薄膜開発、(2)界面状態と歪みを利用した垂直磁化薄膜開発の、以上の 2 つの課題を柱として行った。

前者課題では Mn 系と Cr 系に着目した。Mn や Cr は組み合わせる材料の選択によって様々な磁気的狀態を取りうる興味深い元素である。特にテトラゴナルと呼ばれる結晶構造となるような材料選択をした場合、数百℃の熱によって自己組織化により原子層の交互積層形態がもたらされる。このことを背景として、テトラゴナルな Mn 系 Cr 系材料の探索と成膜技術開発を行った。同時に下地層の開発にも注力した。下地層は、垂直磁化薄膜の結晶配向を決定づけるテンプレートであり、如何に高配向かつ平坦なテンプレートとするかが、その上に形成する垂直磁化薄膜のクオリティを左右する。この課題では、Mn-Al 等の希少金属フリー垂直磁化薄膜の形成に成功するとともに、下地層開発における試行錯誤が、MRAM 技術開発へ重要な知見を与えた。

後者課題では Co に注目した。Co は様々な材料と界面を形成する際に、界面において垂直磁気異方性が誘起される例が知られている。しかしながら、界面を形成しづらい組合せでは、異方性のポテンシャルが計られないことが多かった。そこでこの課題では、成膜技術によってこれをクリアした場合にどのような異方性が得られるかについて調べた。またこの課題の一環において偶然に、Co の歪みによる垂直磁気異方性への影響を見出した。これらにより Co 薄膜と垂直磁気異方性との関係を明らかにするとともに、最終的には MRAM 素子として作製することに成功した。

以上より結果として、既存の MRAM 素子を凌駕する高性能化を果たすことが出来た。しかし、これは単に希少金属フリーという目的に沿った故では無く、その研究過程において明らかとした、材料と物理的因子の関係についての多くの知見が活かされたためである。

(2) 詳細

研究テーマ A 「MgAlO テンプレートの開発と Mn 系垂直磁化薄膜の材料探索」

Mn あるいは Cr をいくつかの元素と組み合わせ、Cr(001)配向下地層上に Mn 合金、Cr 合金薄膜の成膜を行った。多くの材料組合せでは、テトラゴナル構造が得られずに他の構造が形成されたことにより、垂直磁化薄膜が形成されなかったと考えられる。その中で、Mn-Al 合金については垂直磁化薄膜を得ることに成功した。その原子層配列は、Mn 原子層と Al 原子層が交互に積層したテトラゴナル構造であると推察される。

ついで、MgAlO テンプレートの開発を行った。MgAlO は上述の Cr(001)テンプレートの代替となり得るだけでなく、Mg と Al の組成割合を変化させることにより、テンプレート結晶格子を広げたり狭めたりすることが可能であり、幅広い材料系への対応が可能になると見込まれる。これについては装置開発から行った。MgAlO は母材である Mg-Al 合金薄膜を酸化することによって得られる。そのために酸化プロセスが重要であると考え、熱乖離した高活性な酸素原子を作り出すクラッカーセルを、量産向けスパッタ成膜装置に初めて採用した。結果として Mg-Al

合金薄膜のクラッキング酸化により、(001)高配向・高平坦な MgAlO テンプレートを形成することに成功した。これは、Mg あるいは Mg-Al のクラッキング酸化をスピントロニクス分野で実用的に成功させた世界初の例である。この MgAlO テンプレート上に Mn 系・Cr 系薄膜を成膜した際には、垂直磁化薄膜は得られなかったものの、クラッカーセルによる酸化膜の形成手法は、MRAM プロセスへの適用可能性を示した。

研究テーマ B 「Co 薄膜の垂直磁気異方性の研究と MRAM への応用」

通常の Co 薄膜は垂直磁化とは逆性能の面内磁化をもつ。このテーマで発見した積層構造は、Co 薄膜を垂直磁化にするだけでなく、垂直磁気異方性が 15M erg/cc 超という希少金属を用いた場合と同等の値に増大させた。この Co 薄膜の垂直磁化は、高配向 Ir 下地層上にわずか 1 nm の Co 層を、Ir と Co が混じり合わないよう成膜することで得られた。さらに Co 層上に、成膜が容易でない(111)配向の MgO 層を積層するという、特徴的な積層構造を作り込むことによって、垂直磁気異方性を著しく高めることに成功した。垂直磁気異方性の起源は完全には明らかではないものの、現在までに(i)Co 歪みの効果、(ii)Ir と Co 間の界面効果、の重畳が考えられる。ここで開発した成膜技術は簡便・汎用的でありながら、課題として掲げた、希少金属フリー、大きな垂直磁気異方性、さらには MRAM 応用に必要な膜厚 2 nm 以下、高平坦を全て同時に満たした。

次に、実際に垂直磁化 Co 薄膜の MRAM 素子への展開を試みた。MRAM 素子化にあたっては、他の構成薄膜の形成を阻害せず、磁気抵抗効果や低抵抗といった基本特性に優れていなければならない。その点で今回の垂直磁化 Co 薄膜はほぼ問題無く、ほとんどの基本特性が既存システムと同等値を示しているながら、MRAM 素子としての垂直磁気異方性が従来の 3 倍に達するという極めて優れた性能であることがわかった。一部の特性は、従来 MRAM 素子に追いついていない部分があるものの、一連の研究に於いて得られている多くの知見に基づけば、いずれそれらも解決しうると考えられる。

3. 今後の展開

今回は Co 薄膜における垂直磁化とその MRAM 応用までが得られたが、未だに垂直磁気異方性の発現とその値の大小については、どのような要素がどのような影響で係わっているか明確では無い。それを明らかにすることは、単に基礎物理的な探求に終わるのでは無く、今後の垂直磁化薄膜の開発に際してのバックグラウンド知見として重要になると考えられる。特に、垂直磁化 Co 薄膜において、一つの起源として考えられる歪みの効果については、是非とも明らかにしたいと考えている。今回は MgO(111)キャップ層を用いたことで、初めて明らかになった歪みの影響もあり、まだ調べられてないことも多い。今後は、成膜技術の進展による歪みの系統的变化と垂直磁気異方性の関係について、探求していきたい。

また Ir/Co にて高い垂直磁気異方性が得られたのは、固溶しやすい材料同士の組合せにて、相互拡散を最小限に抑制しながら界面を形成したことが大きな鍵となった。このように、固溶しやすく界面が形成されないために、機能発現が確認されていない材料組合せはまだ多いと見込まれる。垂直磁気異方性以外の界面起因の機能を含めて、新しい異種金属界面の物性を探

求する観点においても、研究を進めていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究は、磁性薄膜の垂直磁気異方性という、磁性材料学のもっとも基礎的な現象を扱っているながら、自身の立脚点は MRAM 応用という最先端デバイスにあった。このような真に役立つ応用を見据えた研究の進め方は、元素戦略の主旨に沿ったものであると評価出来る。特に、Co 薄膜における垂直磁気異方性の研究テーマについてはチャレンジングな課題であったものの、高性能な MRAM 素子化にまで至ることができた。開発内容は応用に即時転用可能であるため、経済への波及効果は大きいと考えられる。

さがけ研究として、元素戦略としての MRAM 開発を開始したことで、スピントロニクス分野における自身の独自性が際立つようになった。本研究のような材料開発は重要視されていないながら、ほとんど実施出来る人材がいなかったからである。以降、私が行う材料開発は世界中から注目されるようになった。今後はこのような材料開発の重要性はさらに増すと考えられ、MRAM 開発では世界をリードする研究を継続していきたい。

研究実施体制としては、ほぼ一人で立案から研究実施までを行った。研究予算の執行は適切かつ速やかに行った。領域内での総括・アドバイザー・他研究者との議論は非常に刺激的であり、それらを自分の研究遂行に役立てることができた。そこで得られた人との繋がりは、大きな財産となった。今後は、さがけ研究を行うことで得た成長を、後進の育成にも活かしていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、コンピュータのゼロ待機電力化による劇的な消費電力削減を可能とする、磁性体エレクトロニクス(スピントロニクス)デバイスの超高性能化を目指したものである。これまでは、白金やパラジウム等の貴金属や、ネオジウムやテルビウムといったレアアースに頼った高性能化開発がほとんどであり、これら希少金属に頼らずに高性能化を果たすことは、物理的にも材料学的にも容易ではなかった。そこで、ブレークスルーの切り口として、規則的な原子配列デザインに着目し、自身で培ってきた高い薄膜形成技術にてそのデザインを目の前に実現することにより、貴金属やレアアースへ頼らずに高性能化を果たすことを目指した。具体的には、希少金属フリーにて垂直磁化薄膜の実現にフォーカスし(1)原子層レベル交互積層デザインによる垂直磁化薄膜開発、(2)界面状態と歪みを利用した垂直磁化薄膜開発の、以上の2つの課題を柱として行った。

結果として、Mn-Al 等の希少金属フリー垂直磁化薄膜の形成に成功するとともに、下地層開発における試行錯誤が、MRAM 技術開発へ重要な知見を得ている。後者の課題では Co に注目し、Co 薄膜と垂直磁気異方性との関係を明らかにするとともに、最終的には MRAM 素子として作製に成功し、その性能は既存の MRAM 素子を凌駕している。

以上のように狭義の元素戦略という視点からは、未だ道半ばというところであるが、Co の超

薄膜で優れた垂直磁化特性を見出すなど、今後の発展が期待できる成果を挙げることができたことは大いに評価したい。本研究者はさがけ期間中に試行錯誤をしながらも、後半に至り独自の構想を力強く推進したことは多くの関係者の認めるところである。この研究が大きく発展するかどうかは正にこれからであり、自信を持って邁進して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. 薬師寺啓ら、「大容量スピン RAM の実現に向けた垂直磁化 MTJ の開発」、まぐね、2012 年, 7 巻 1 号, 20-25 頁
2. Do Bang et al., “Spin-torque diode spectrum of ferromagnetically coupled (FeB/CoFe)/Ru/(CoFe/FeB) synthetic free layer” Journal of Applied Physics, 2012 年, 111 巻, 07C917 頁.
3. M. Konoto et al., “Effect of MgO cap layer on Gilbert damping of FeB electrode layer in MgO-based magnetic tunnel junctions”, Applied Physics Express, 2013 年, 6 巻, 073002 頁.
4. K. Yakushiji et al., “Ultralow-Voltage Spin-Transfer Switching in Perpendicularly Magnetized Magnetic Tunnel Junctions with Synthetic Antiferromagnetic Reference Layer”, Applied Physics Express, 2013 年, 6 巻, 113006 頁.
5. S. Tsunegi et al., “Discontinuous frequency drop in spin torque oscillator with a perpendicularly magnetized FeB free layer” Japanese Journal of Applied Physics, 2014 年, 53 巻, 060307 頁.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 著作物: 工業材料 2013 年 7 月号、「STT-MRAM 向け人工格子薄膜の開発」薬師寺啓ら
2. 受賞: The INC8 Japan Nano Day Best Poster Award, The INC8 Conference, 2012 年 9 月
3. 国際会議招待講演: Semicon Korea 2012, “Development of Perpendicular-MTJs for Gigabit Scale STT-MRAM Application”, K. Yakushiji et al., 2012 年 2 月 9 日
4. 国際会議招待講演: ICAUMS2012, “Development of Perpendicular-MTJs for Gigabit Scale Spin-RAM Application”, K. Yakushiji et al., 2012 年 10 月 3 日
5. 国際会議招待講演: Korean Conference on Semiconductor 2013, “Development of Novel Materials For Ultrahigh-Density STT-MRAM”, K. Yakushiji et al., 2014 年 2 月 26 日
6. 国内学会招待講演: 応用物理学会, “高集積 STT-MRAM 実現に向けた垂直磁化トンネル接合の材料開発”, 薬師寺啓ら, 2014 年 9 月 18 日

研究報告書

「粒界エンジニアリングで創る超高保磁カユビキタス磁石」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 10 月～平成 27 年 3 月

研究者: 山本 明保

1. 研究のねらい

輸送(モーター、磁気浮上列車)、医療(磁気共鳴画像診断: MRI、粒子線治療)、計測(核磁気共鳴: NMR)、加速器などの先端分野で用いられる強力磁石には、使用温度・磁場下での高い磁束密度(保磁力)と磁場均一性、長期にわたる安定性が求められる。本研究では、新しいタイプの強力永久磁石候補として、ナノ多結晶高温超伝導体を用いるコンセプトを提案し、結晶粒界の構造・電磁的制御を通じて、磁石性能と磁束密度 5 テスラの実証を目指した。

スピンベースの強磁性永久磁石は鉄、レアアース等の磁性元素と不可分であるのに対し、巨視的量子効果を磁力の起源とする超伝導永久磁石は元素選択、材料設計の幅が広がるが、従来材料では冷却に希少な液体ヘリウムが必要であった。現在研究開発が進んでいる高温超伝導体では、磁力の源となる超伝導電流が粒界で数%以下に減衰する弱結合問題を克服するため、結晶配向による単結晶化プロセスを基軸としている。一方、これは高度な結晶成長制御を要し、多結晶材料と比べるとつくりにくく、電磁的異方性に由来して計測機器等に要求される高い磁場均一性を実現するのが難しいという課題があった。そこで、発想を転換し、単結晶を用いずに無配向ナノ多結晶に着目し、超伝導フラクチュエーションの核を材料サイズからみて極小化(ナノ化)、完全にランダム化することで平均化し、マクロな電磁特性の均一化を実現することを主眼においた。材料として金属系高温超伝導体、鉄系とニホウ化マグネシウム(MgB_2)を選択し、液体ヘリウムを冷却に要さず、かつレアアースを含まない、これら日本発の新世代材料の強力磁石としてのポテンシャルを、世界に先駆けて実証することも意図した。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の成果は、超伝導ナノ多結晶の粒界特性の理解(研究テーマ A)と制御(研究テーマ B)、バルク永久磁石の試作と磁石性能の評価(研究テーマ C)の 3 つに分けられる。

研究テーマ A「理解」では、人工的に結晶方位を制御したエピタキシャル薄膜を用いた結晶粒界基礎特性の評価、そして多結晶体中における自然粒界の生成機構とパーコレーション伝導に与える影響を評価した。まず、 MgB_2 ab 面が基板に対して傾斜して堆積した瓦状のチルト薄膜において、傾斜方向に対して平行・垂直方向の臨界電流が磁場に対して異なる挙動を示すことを見だし、 σ , π マルチバンド伝導が粒界輸送機構に及ぼす影響を明らかにした[主要論文 2]。次に、鉄系超伝導体、とくに 122 系多結晶体の自然粒界を対象とした。モデル材料として Co ドープ系について、生成温度、プロセス、ドーピングを系統的に変化させて試料を合成し、粒界構造やキャリア濃度が粒界輸送電流に及ぼす影響を明らかにした[論文 3,4]。

研究テーマ B「制御」では、 MgB_2 多結晶体の自然粒界を検討対象とした。難焼結性とされていた高融点 MgB_2 多結晶体について、界面と金属蒸気圧の精密制御を通じて熱力学的融点

の 50%以下での低温・常圧下での自己焼結に初めて成功した[主要論文 5]。また、焼結条件を系統的に変化させた一連の試料の解析を通じて、物質移動機構を定性的に把握し、これにより多結晶中の自然粒界形成を質的・量的にマクロに制御することが可能になった。

研究テーマ C「実証」では、A,B で得た知見を元に直径数センチメートルの円盤形状バルクへスケールアップを行い、小型 GM 冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。MgB₂を用いたバルク磁石ではネオジム磁石を上回る 5.03 テスラの磁束密度が得られた。また、温度 20 ケルビンにおいて一週間にわたる実用レベルの磁場の安定保持に世界で初めて成功した[主要論文 1]。さらに、磁束密度分布は従来の単結晶バルクと比較して極めて均一性が高く、無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石が強力、安定、均一な磁力を持つことを実証した。

(2) 詳細

研究テーマ A「理解」

2008 年に発見された鉄系超伝導体は、高い転移温度と臨界磁場を持つが、銅酸化物系と似た粒界弱結合によって粒界を流れる臨界電流が強く抑制されることが知られる。一方で、活性の高い元素、複数のアニオンを含む鉄系単相試料の合成は容易ではなく、粒界に存在する外因性の構造欠陥によっても輸送電流が抑制される。そこで、本テーマでは、高純度鉄系多結晶試料の合成プロセスと自然粒界の臨界電流特性制御指針の確立を目的とした。

まず原料の調整、成型、熱処理の一連の合成プロセスを不活性雰囲気下で行えるように装置を立ち上げ、高エネルギー混合を施した単体金属微細粉末を用いることで、粒界をコヒーレンス長オーダーで濡らしていた異相の無い高純度 122 多結晶を得た。次に Co ドープ 122 系(Ba(Fe,Co)₂As₂)をモデル材料として、相・組織形成と粒界電流の関係を評価した。122 系の微細組織は生成温度に鋭敏であり、例えば結晶粒径は 500℃から 1000℃に変わることによって約 1000 倍変化することがわかった。また、ある温度(600–700℃)を境に粒界電流が消失し、局所循環電流が増大するクロスオーバーがみられた(図 1)。さらに、ドープ量を系統的に変えた試料において、転移温度が極大をとるオプティマルドープよりもオーバードープ側で粒界電流が 2~3 倍に向上した(図 1)。以上から、ほぼ単相で、1 万 A/cm²を上回る高い粒界電流と転移温度を持つ鉄系無配向多結晶の再現性良い合成指針を得た。

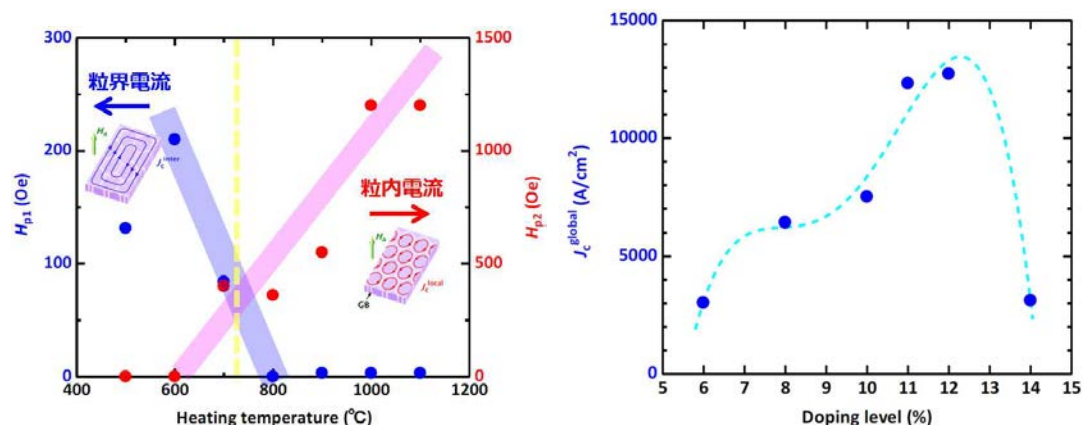


図1. (左) 鉄系超伝導多結晶の残留磁化ピークの合成温度依存性。粒界を流れる臨界電流に由来するピーク磁場は低温でより大きくなる一方、粒内電流に由来するピーク磁場は温度とともに上昇しクロスオーバーを示した。(右) 粒界臨界電流密度のキャリアドープ量依存性。オプティマル(~8%)よりもオーバードープ側で粒界を流れる臨界電流が増大した。

研究テーマ B「制御」

本テーマでは *ex-situ* 法 MgB_2 を対象に、粒界形成機構の理解と制御を通じて、磁力の起源となる高輸送臨界電流を得ることを目指した。 MgB_2 多結晶体の製法は、 Mg と B の混合原料から熱処理・その場反応を行う *in-situ* 法と、既製の MgB_2 を用いる *ex-situ* 法の二種類がある。*in-situ* 法では粒界の結合が強いが、原理的に低い充填率がコネクティビティ(電気的結合度)を抑制し、輸送臨界電流を抑制する。一方、*ex-situ* 法は高密度の長所を持つが、結晶粒間の構造・電気的結合が極めて弱いことが問題であった。

粒界制御の手法として、古典的な焼結反応に着目した。 MgB_2 焼結については、英 Oxford 大等で詳細な検討が行われたが、スパークプラズマ焼結等の高圧下以外では生じないとされてきた。これは、共有結合性の強い定比金属間化合物である MgB_2 の融点が 2000°C 以上と高い一方、焼結に適する高温で Mg 蒸気圧が高く、分解することに由来すると考えた。大型化をとまなうバルク磁石への適用を前提に、常圧下での焼結を実現するため、密閉環境を活用した Mg 蒸気圧制御を行った。予察的検討において開発した PICT(Powder-in-Closed-Tube)法によって、比較的高温 $\sim 900^\circ\text{C}$ でも MgB_2 分解を抑制し、数日以上の長時間の熱処理を行うことで MgB_2 の常圧下焼結に初めて成功した(図 2)。さらに、系統的研究から以下の知見を得た。

まず、 MgB_2 焼結には金属 Mg 蒸気圧の制御が致命的に重要である。次に、長時間熱処理しても異常粒成長が生じないケースが存在する。従来、 MgB_2 の長時間熱処理は粒成長を促し、磁束ピンニングセンターとなる粒界密度を減少させ好ましくないとされていたが、本実験では 10 日間以上の焼結処理後も粒径変化は 10%以下であり、*in-situ* 法とは明らかに異なる。そして、初期粒径の微細化により焼結が促進され、焼結時間を 2-3 桁制御できるが、巨視的収縮には至っておらず、粒界形成のみに寄与した。粒界形成により電気抵抗率は約 2 桁低下し、多結晶体の電機伝導度の指標となるコネクティビティは *in-situ* 法の 3 倍以上に達した。

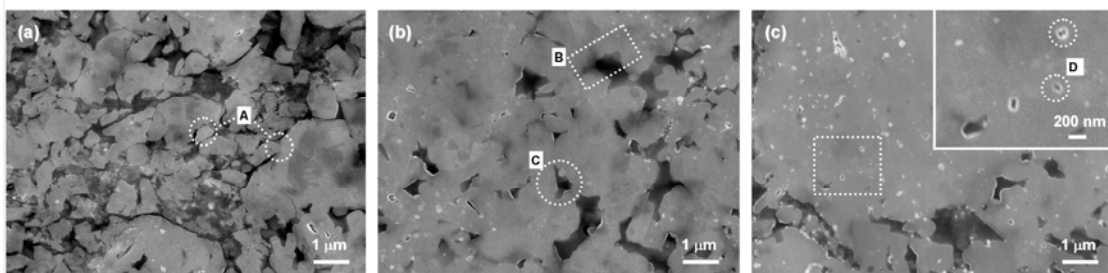


図2. MgB_2 バルク体断面研磨面の二次電子像。(a)焼結前、(b) 900°C , 24 h 焼結後、(c) 900°C , 240 h 焼結後。(c)の内挿図は白点線領域の拡大像。熱処理により焼結が進行し、結晶粒界の生成、成長、緻密化領域の形成がみられる。図中の A, B, C, D は焼結の特徴的領域。A はネック・粒界形成の核となる粒子間接触。B と C はそれぞれネックと開気孔。D は閉気孔。

研究テーマ C「実証」

本テーマでは、A,B で得た知見を元にバルク磁石へスケールアップを行い、小型 GM 冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。材料として MgB_2 を用いた。

MgB_2 バルク体は原料粉末を直径 10-40 mm、厚さ 10 mm の円盤状に加圧成型後、アルゴン雰囲気下で熱処理を行うことで作製した。熱処理後の試料表面にクラックやドメイン構造は観察されず、粉末 X 線回折からほぼ単相の MgB_2 が得られたことを確認した。また、バルク体

から切り出した試料片に対して磁化、輸送測定を行ったところ、転移温度などの超伝導特性はバルク体内の位置、バルク体の大きさに依存せず、均一な特性を維持したままスケールアップが行えたことを確認した。

次に円盤状バルク体を小型 GM 冷凍機内に配置し、6 テスラ程度の外部磁場下で転移温度以下の温度に冷却後、外部磁場を取り除くことでバルクを磁化(着磁)できることを確認した。着磁後のバルクに対して、バルク表面中心に配置したホール素子を用いて捕捉磁束密度の温度、外部磁場、時間依存性の測定を行った。バルクの捕捉磁場は温度 10, 20, 30 ケルビンにおいてそれぞれ 4.0, 2.9, 1.3 テスラに達した。これは MgB_2 を用いたバルク、コイル等の磁石として同温度で最高値であり、ネオジム磁石の残留磁化の約 3 倍であった。次に外部磁場(H) < 8 テスラをサイクリックに印加し B-H ヒステリシス曲線を得た。超伝導バルクの磁場発生の原理はスピンをベースとした永久磁石とは異なるが、強磁性体と同様に残留磁束密度 B_r 、保磁力 H_c 、最大エネルギー積 $(BH)_{\max}$ 等の巨視的パラメータを明確に定義することができた[図 3a]。また、超伝導体の特性から残留磁束密度と保磁力はほぼ等しく、いずれも約 4.0 テスラであった。次に磁力の安定性を評価するため、着磁後のバルクの捕捉磁場の時間依存性を評価した。温度 20 ケルビンにおける 24 時間後の磁束密度の減衰は 2% 以内であり、超伝導体として極めて小さいことを見いだした。さらに、量子化磁束バンドルの熱擾乱に由来する巨視的磁力減衰を抑制するため、磁束フリージング法により 1 週間にわたって実用レベルの約 3 テスラを減衰無く安定的に保持することに成功した[図 3b]。医療用 MRI の仕様値に相当する 0.1 ppm/h オーダーの減衰率を達成した。さらに、協力研究機関において走査型ホール顕微鏡観察から磁束密度分布は従来の単結晶バルクと比較して均一性が極めて高く、周方向でネオジム磁石と同等であることが確認された。以上より、ナノ多結晶高温超伝導体を用いたバルクが永久磁石としての性能を有し、強力が強力、安定、かつ均一であることを実証した。

また、大型化、粒界制御により磁石性能の向上が可能であり、無配向ナノ多結晶バルク特有の磁力向上指針を示した。とくに粒径・粒界制御により世界最高の 5.03 テスラを達成した。

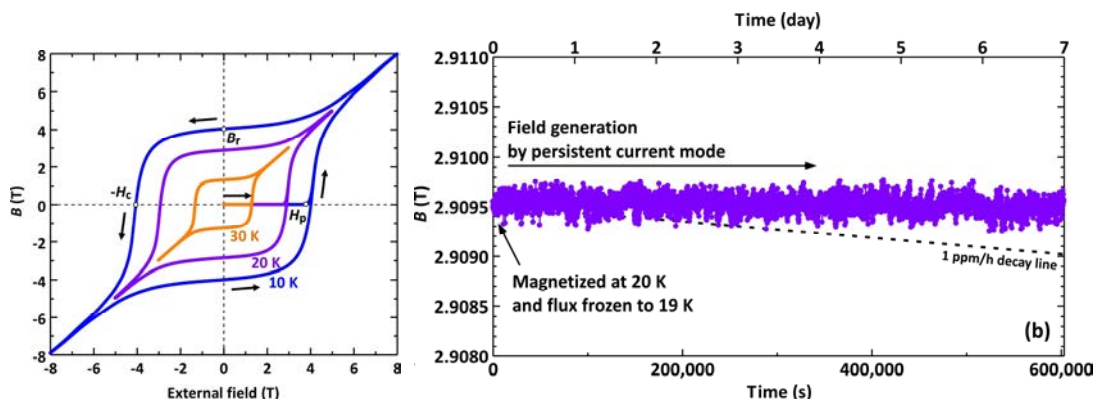


図3. (左)無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石の B-H ヒステリシス。残留磁化、保磁力 4.02 テスラが得られた。(右)磁束フリージング処理後の磁束密度の経過時間依存性。一週間にわたり実用レベルの高い磁場の安定保持に成功した。

3. 今後の展開

結晶粒界特性制御による無配向ナノ多結晶超伝導体のバルク永久磁石化という世界で初め

での試みにおいて、数テスラに及ぶ磁場強度とともにネオジム磁石と同等の空間的、時間的均一性が得られることを明らかにした。構成元素にレアアースが必要でないほか、高圧合成等の特殊なプロセスを用いることなく、製造が容易な無配向多結晶バルク体で実現した。また、従来の超伝導磁石の課題であった冷却について、液体ヘリウムを必要としない小型冷凍機冷却で容易に到達可能で、液体水素の沸点にもあたる 20 ケルビン程度の温度域で強力磁石として動作することを明らかにした。

多結晶ナノ超伝導バルク磁石は運転に冷凍機のみが必要、デスクトップサイズのコンパクト、ポータブルな特長があるため、永久磁石と同様のパルス着磁による *in-situ* 磁化技術の進展とともに、上述の医療、輸送、計測等への応用が期待できる。とくに、従来の電磁石、永久磁石が比肩し得ない高い磁気エネルギー密度、磁場の空間的・時間的均一性を生かし、小型 NMR 分析器、粒子加速器等への展開が視野に入ってくる。また、より超伝導転移温度の高い新材料の開発、液体水素環境や磁場精密制御手法の整備がなされれば、より汎用利用できる領域での強力磁石応用への展開が期待できる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究では高温超伝導材料として、従来の単結晶形態ではなく、無配向のナノ多結晶形態を用いるコンセプトを提案し、超伝導バルクとして永久磁石の設計と開発を行った。とくに、応用の上で重要でありながらこれまでフォーカスがなされていなかった多結晶体におけるバルク物性とマクロ電磁特性とその乖離に着目して、複雑系のパーコレーション伝導の定量的理解と地道なプロセス検討による結晶粒界制御によってネオジム磁石の 3 倍の磁力を持つ永久磁石として結実できた。この結果は Applied Physics Letters 誌に掲載されるとともに、報道機関でも取り上げられた。また、英ケンブリッジ大、独 IFW など、10 以上の機関で追試、検討が始まっており、従来の単結晶化の材料開発とは一線を画す、新しい超伝導磁石の展開をもたらすことが期待できる。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、新しいタイプの強力永久磁石候補として、ナノ多結晶高温超伝導体を用いるコンセプトを提案し、結晶粒界の構造・電磁的制御を通じて、磁石性能と磁束密度5テスラの実証を目指したものである。具体的には、金属系高温超伝導体、鉄系とニホウ化マグネシウム (MgB_2) を選択した。Tcの高い銅酸化物高温超伝導体では、磁力の源となる弱結合問題を克服するため、単結晶化プロセスを基本としているため、多結晶材料と比べるとつくりにくく、計測機器等に要求される高い磁場均一性を実現するのが難しい。

結果として、直径数センチメートルの円盤形状バルクヘスケールアップを行い、小型GM冷凍機冷却下での磁場捕捉性能を評価した。 MgB_2 を用いたバルク磁石ではネオジム磁石を上回る5.03テスラの磁束密度が得られた。また、温度20ケルビンにおいて一週間にわたる実用レベルの磁場の安定保持に世界で初めて成功した。さらに、磁束密度分布は従来の単結晶バ

バルクと比較して極めて均一性が高く、無配向ナノ多結晶超伝導バルク磁石が強力、安定、均一な磁力を持つことを実証した。この成果は、現時点で世界最高のデータとなっている。この成果は超伝導ナノ多結晶の粒界特性の理解と制御、特に難焼結性とされていた高融点 MgB_2 多結晶について、界面と金属蒸気圧の精密制御を通じて融点の50%以下での低温・常圧下での自己焼結に初めて成功したことが重要な基礎となっている。

液体ヘリウムの価格の高騰は、今や大きな元素リスクとなっており、液体ヘリウムを使わない強力な永久磁石の実現は、NMR装置のコンパクト化と初期投資額の低減など産業的に大きな恩恵に繋がる。実用的に汎用性の高い200MHzの装置には5テスラの磁場が必要であるが、300MHzへの対応や余裕を考慮すると10テスラの磁場を実現する磁石が望まれる。今後、異方性が小さく、粒界特性に優れた鉄系122物質を使うことでこのレベルを達成して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Yamamoto, A. Ishihara, M. Tomita, and K. Kishio. "Permanent magnet with MgB_2 bulk superconductor". Applied Physics Letters. 2014, vol. 105, no. 032601 1-4.
2. A. A. Polyanskii, F. Kametani, D. Abaimov, A. Gurevich, A. Yamamoto, I. Pallegchi, M. Putti, C. Zhuang, T. Tan, and X. X. Xi. "Roles of intrinsic anisotropy and band pairbreaking effects on critical currents in tilted- c -axis MgB_2 films probed by magneto-optical and transport measurements". Physical Review B. 2014, vol. 90, no. 214509 1-12.
3. Y. Hayashi, A. Yamamoto, H. Ogino, J. Shimoyama, and K. Kishio. "Influences of material processing on the microstructure and inter-granular current properties of polycrystalline bulk $\text{Ba}(\text{Fe},\text{Co})_2\text{As}_2$ ". Physica C. 2014, vol. 504, 28-32.
4. J. H. Durrell, C.B Eom, A. Gurevich, E. E. Hellstrom, C. Tarantini, A. Yamamoto, and D. C. Larbalestier. "The behavior of grain boundaries in the Fe-based superconductors". Reports on Progress in Physics. 2012, vol. 74, no. 124511 1-23.
5. A. Yamamoto, H. Tanaka, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio, and T. Matsushita. "Towards the realization of higher connectivity in MgB_2 conductors". Japanese Journal of Applied Physics. 2012, vol. 51, no. 010105 1-6.

ほか関連原著論文 計 22 報。

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

1. A. Yamamoto. "Can we realize self-assembled, strongly connected grain-boundaries in high performance MgB_2 bulks and wires?". International Conference "Superconductivity for Energy 2014", Savoy Beach Hotel, Paestum (Italy), 2014.5.

2. A. Yamamoto. “Development of MgB_2 superconducting bulk permanent magnet”. International Conference on Superconductivity and Magnetism 2014, Kervansaray Lara-Convention Center&SPA, Antalya (Turkey), 2014.4.
3. A. Yamamoto. “Synthesis of MgB_2 bulks and their field trapping properties”. 25th International Symposium on Superconductivity, Funabori Tower Hall, Tokyo (Japan), 2012.12.
4. A. Yamamoto. “Understanding the routes to superior intergrain connectivity and critical current density in MgB_2 superconductor”. International Union of Materials Societies Int'l Conf. on Electronic Materials, PACIFICO Yokohama, Yokohama (Japan), 2012.9.
5. A. Yamamoto, Y. Hayashi, H. Ogino, J. Shimoyama, K. Kishio. “Intergranular current transport property of polycrystalline Co doped Ba122 bulks with improved phase purity”. 2013 MRS Spring Meeting & Exhibit, Moscone West and San Francisco Marriott, San Francisco (USA), 2013.4.

ほか関連口頭発表 計 105 件(国内 53 件、国際 52 件)。

受賞

1. 山本明保.低温工学・超電導学会 奨励賞 (2014 年 5 月).
2. 林雄二郎、山本明保、荻野拓、下山淳一、岸尾光二. “ Ba122 多結晶体における相・組織形成と粒界臨界電流特性の評価”. 低温工学・超電導学会 2014 年度優良発表賞 (2014 年 5 月).
3. A. Ito, A. Yamamoto, H. Tanaka, J. Shimoyama, H. Ogino, K. Kishio. “Synthesis of dense MgB_2 bulks using MgB_4 precursor”. 24th International Cryogenic Engineering Conference-International Cryogenic Materials Conference CSSJ Best Poster Presentation Award, IOEC-ICMC Outstanding Poster Presentation Award (2012 年 5 月).

紹介記事

1. 日経産業新聞 2012 年 12 月 19 日(マグネシウム化合物の超電導磁石 東大など開発).