## 「超空間制御と革新的機能創成」研究領域 領域活動・評価報告書 ー平成28年度終了研究課題ー

研究総括 黒田 一幸

#### 1. 研究領域の概要

本研究領域では、環境・エネルギーや医療・健康をはじめとする社会的ニーズに応えるべく、「時代を創る」新物質・材料の創製に向けて、物質中の空間空隙を高度に設計・制御する「超空間制御技術」を確立し、従来の空間利用の常識を超える革新的機能の創出を目指します。

具体的には、エネルギー変換材料、化学物質の貯蔵・輸送・分離・変換を可能にする材料、分子認識材料、医用材料、構造材料、電子材料等への利用に向けて、高度に設計・制御した空間空隙を革新機能創成の場として 捉えた先駆的・独創的な研究を推進します。

加えて、将来的な素材化、プロセス化の技術の流れを意識し、空間空隙の合成化学の側面と、最先端計測および計算による機能解明等、広い観点を背景とした挑戦的なアプローチを有する研究を目指します。

世界を牽引し、物質・材料開発研究のフロンティア開拓を期待できる挑戦的・意欲的な研究に取り組みます。

#### 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O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、「超空間制御と革新的機能創成」領域に設けた選考委員12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<u>選考基準</u>(URL: http://www.jst.go.jp/pr/info/info986/sankou2.html)の他、以下の点を重視した。
  - 1. 提案者の問題意識(何を研究すべきか)
  - 2. 空間空隙が本質的役割を果たすと期待できる提案であるか
  - 3. 空間空隙の設計の意図が明確であるか
  - 4. 空間空隙から生まれる機能の本質がどこにあるのかを深く考え、独自の視点に立脚した創造的な提案であるか
  - 5. 「機能発現が見込まれる」のみならず既存物質・競合物質の機能に比して「どのような」そして「どの程度の」アドバンテージを見込むのかについて検討されているか
  - 6. 次の時代を切り拓き、世界を牽引する強い意志を感じさせる提案、大きなアウトカムが望める提案であるか
  - 7. 自分の頭で考え抜いた挑戦的提案であるか

## 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12名・外部評価者16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			
,						
				内	3年型	11件(0件)
対象数	182件	30件	11件	訳	5年型	0件(0件)

()内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型、大挑戦型を公募しなかった。



#### 5. 研究実施期間

平成 25 年 10 月~平成 29 年 3 月(3年型)

## 6. 領域の活動状況

1)領域会議:7回

第1回: 2013/12/14 JST 東京本部別館(東京) 26 名参加

第2回: 2014/5/9-10 コスモスクエア国際交流センター(大阪) 23 名参加

第3回: 2014/11/21-22 クロスウエーブ幕張(千葉) 37 名参加

第4回: 2015/4/19-20 クロスウエーブ梅田(大阪) 40 名参加

第5回: 2015/12/6-8 クロスウエーブ府中(東京) 54 名参加

第6回: 2016/5/15-17 長浜ロイヤルホテル(滋賀) 55 名参加

第7回: 2016/12/18-19 東京ガーデンパレス(東京) 55 名参加

## 2)さきがけ CREST 合同キックオフ会

2014/3/10 JST 東京本部別館(東京) 55 名参加

3)成果展開検討会 (研究者、メンターによる研究分科会)

第1回: 2016/7/8 東北大学東京分室(東京) 13名参加 第2回: 2017/3/4 JST東京本部別館(東京) 9名参加

## 4)課題事後評価会

2016/12/17 東京ガーデンパレス(東京)

5)サイトビジット(上長への協力依頼、研究方針議論、研究環境等の確認)

研究総括と技術参事、領域担当による研究実施場所訪問: 11 回(全研究者)

技術参事と領域担当による研究者訪問: 11 回(全研究者)

6) さきがけ・CREST 合同シンポジウム

第1回: 2015/3/26 日本大学・船橋キャンパス(千葉)

「超空間を舞台とする新しい化学」

第2回: 2016/3/25 同志社大学・京田辺キャンパス(京都)

「超空間を舞台とする新しい化学」

第3回: 2017/3/18 慶應義塾大学・日吉キャンパス(神奈川)

「超空間が拓く革新的機能と新素材」

## 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、下記のスケジュールで研究総括が評価を行った。

## (事後評価の流れ)

平成28年12月 評価会開催

平成29年1月 研究総括による事後評価 平成29年1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)

## 9. 評価結果

総論:平成 28 年度終了する一期採択研究者11名(うち女性2名)について、課題が扱う物質・材料は、ゼオライト、メソ多孔体、配位高分子、細孔性結晶、環状有機分子、グラフェン系多孔体、メソ結晶など広範にわたり、また、機能を示すキーワードとしては、吸着、吸蔵、輸送、触媒、イオン伝導、光電変換、キラリティ、プラ



ズモン結晶、メタマテリアル、動的な機能発現など、さらに、それらの原理・現象の解明を目的とした計算科学、超高分解能電子顕微鏡による解析技術など、多岐にわたる研究課題を様々な角度から取り組み、それぞれ新規、かつ独創的な研究成果をあげた。それらは後述する「参考」に示される数多くの外部発表件数や各賞の受賞により裏付けられている。また、一期採択研究者等はとりわけ結束力が強く、お互いの研究に対して切磋琢磨することのみならず、研究領域全体の活性化に大きく貢献した。

特に、生越研究者においては、研究者独自の物質群であるリング状有機空間物質「Pillar[n]arene」(ピラーアレーン)の機能創成・拡大を目指し、集積化、構造制御、新しい炭素材料へ展開など、当初の研究計画を大きく超えるオリジナリティの高い研究基盤を確立した。領域内の共同研究も自発的に活発化しており、高精度に制御された空間材料から生み出される革新的な機能創成への基盤を固めつつある。加えて、Chem.Rev.誌や専門書「Pillararenes」の編著など、この領域での研究者としてのイニシアティブを確立、ピラーアレーンを一つの大きな学術分野として高めることに成功し、その第一人者として大きく飛躍した。

1. 猪熊 泰英 研究者 「細孔性結晶を用いた微量薬物の分解・代謝過程の可視化」

評価結果: 新規結晶ホスト材料(シュガースポンジ)の創製、パン酵母代謝物の構造決定、さらにライブラリーを用いたホスト候補探索法の開発など、水溶性化合物の結晶構造解析を目指す当初の目標を達成した。

さきがけ研究期間内に方針の変更があったが、領域アドバイザー等との議論を通して、しっかりとした研究戦略を立て研究が展開できた。さらに、領域内を問わず国内外の研究者との議論を積極的に行い、研究の幅、研究者ネットワークの拡大に繋がった。

従来の結晶スポンジ法には様々な制約があったが、今回の研究によって、対象となる物質が大きく拡張された。結晶化が困難で、構造を決定しきれない有用な生体分子等の構造を決定し得る技術は産業界に大きな恩恵をもたらすと思われ、今後、良い共同研究先の選択により、さらに質の高い研究に展開することが期待される。

最後に、論文についても質は高く、さらに多くの表彰・受賞があり、研究者として大きな飛躍に繋がった。

2. 内田 さやか 研究者 「イオン結晶の階層的構築と吸着・輸送・変換場への応用」

評価結果: 多孔性イオン結晶の発現する機能を4つ立て、それぞれについて成果が得られた。特に選択的元素吸着という新しい機能開拓を行った点は評価できる。研究初期は目標と道筋が見えにくいこともあったが、中盤以降、特徴的な機能の発見やその兆しが見えてきた。イオン結晶ならではの突出した機能を明確にし、さらに体系化(総説などの出版)することを期待している。

国内外の共同研究を活発に行っており研究の発展が期待される。ただし、研究の幅、視点を広げるためには 異分野の研究者への情報発信や共同研究を積極的に行うことが必要である。また、選択吸着以外にも興味深 い成果が得られており、それらの本質を掴み、他材料との差別化を考え、ポイントを徹底的に掘り下げることに よって、革新的材料創製の王道を歩んでもらいたい。

イオンとナノ細孔の相互作用に関する研究は学術的、基礎的に重要である。多孔性イオン結晶の合成は着実に実現されており、それら相互作用を解明し、より優れた機能開発に繋げていくことが期待される。材料のポテンシャルは高いので、今後、研究の注目度がアップし、裾野が広がっていくものと思われる。ユニークな機能発現の芽は出ているので物性の更なる向上とコスト面での利点を示せれば、十分な社会への波及効果が示される。

さきがけ研究を通して独自の色彩を充分発揮しており、また、責任研究者としての環境整備、学生指導など、研究室の主宰者として大きく成長した。更なる飛躍のため、これまでの枠にとらわれず、長期的、かつ俯瞰的な視点をもって新たな展開にチャレンジすることを期待している。

3. 生越 友樹 研究者 「分子レベルで制御された次世代キラル超空間の創成と機能開拓」

評価結果: ピラーアレーンの集積化、構造制御、新しい炭素材料への展開など、当初の研究計画を超えてオリジナリティの高い研究基盤を確立したことは高く評価できる。加えて、論文の質と量、特許出願、海外学会等での研究発表、レビューの執筆などの成果は数多くの表彰・受賞からも裏付けられており、さきがけ研究の理想的な姿である。

領域内での議論、国内外の研究者との共同研究、学生の指導等を通して、研究を進めており、論文もさることながら、Chem.Rev.誌や専門書「Pillararenes」の編著など、この領域での研究者としてのイニシアティブを確立したことも高く評価できる。また、さきがけ研究資金を最大限活用し、購入機器を有効に活用した。現状に満足することなく、「高き」を求めて、優れた研究者と刺激し合いながら更に成長することを望んでいる。



ポーラスカーボン材料や精密な吸着・分離材料など産業的にも広範な分野で有用な基幹材料として応用が考えられるが、課題はコストと特異的機能の発現であり、この材料でなければ達成できない優れた機能を有する材料をリーズナブルなコストで提供できることが必要である。材料設計の自由度と拡張性が、魅力的な機能発現を生むものと期待している。ただし、急いで応用を考えるのではなく、この材料の科学を極め、材料科学におけるメジャーな材料に育ててほしいと思う。

多くのさきがけ研究者等との共同研究を進めることにより、ピラーアレーンを一つの大きな学術分野として高めることに成功し、その第一人者として大きく飛躍した。研究の新たな方向性は、大きな広がりを感じさせ、今後の更なる展開に期待している。

4. 金 賢得 研究者 「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科 学的デザイン」

評価結果: 提案時の理論研究テーマから大きく研究を発展させ、実験研究者との共同研究、実験家の先導へ繋げた点は評価できる。ナノ粒子複合体の機能が次元性や距離などのパラメータにより大きく異なることを計算で示したこと、孤立系にとどまっていたナノ粒子の研究を複合化まで広げ理論的に先導的に取組んだことは大きな成果である。本研究は大規模計算が急速に発展しているなかでの先駆的な研究となる可能性が高い。

理論家と実験家の連携について、十分理解した上で研究を進めている点は素晴らしいことであり、すなわち、 理論家が先導する興味深い理論予言が実験家を刺激し、実験家が生み出す実験事実に理論解釈を与え、さら に理論が先導して実験家を刺激することができるようになったのは多いに評価できる。多くのさきがけ研究者と 交流、共同研究を実施し、お互いに影響を及ぼし成果に繋げることができた。

さきがけ研究者との共同研究のスタートが実証するように、すでに研究成果は学術領域に波及し始めている。 成功例を次々に示し、この計算の有効性を世の中に知らしめることにより、材料科学全体に波及効果が表れる と期待している。基礎的な研究であるため早急な経済効果は見込めないかもしれないが、長期的に見ると大き な波及効果に繋がるものと考えられる。

実験研究者との共同研究を進める過程で、理論内に閉じることなく実験事実を理解し、それに基づいた科学計算を展開できる研究者として大いに飛躍成長したと思う。加えて、積極的な議論と連携は超空間領域全体の活性化に繋がった。研究補助者の指導にも優れ、さきがけ採択後の発表論文数の増加が研究者としての飛躍を物語っている。

5. 阪本 康弘 研究者 「ゼオライト骨格中へテロ原子の直接観察とサイト制御」

評価結果: ゼオライトにある不規則、かつ微量へテロ原子(Sn)の直接観察は特筆すべき成果である。方法論の確立が主要な研究テーマで、論文を量産できるタイプの研究には該当しないかもしれないが、一流のジャーナルへの投稿を進め、このユニークな研究成果を世界的に周知し優れた材料を呼び込むことを期待している。一方、本研究で得られたゼオライト構造と触媒能、またその他物性との相関も共同研究等を通して明らかにしていくことが望まれる。

独創的アイディアの提示や分かり易い研究成果報告など、プレゼンスキルの向上も重要である。国内外の有力な研究者との連携をさらに密にして、触媒反応場の設計、触媒活性と構造の関係性の明確化等につなげていくことを期待している。また、研究の性格上、装置と海外の専門研究者との連携に頼る部分もあるように思われたが、研究者本人の寄与が絶大となるような立場での連携、自分の創意工夫をもっと注入しながらの研究であることが分かるように研究を進めると更なる強みになると思う。

独自の顕微鏡観察技術をさらに確固たるものとして、実在材料への展開を進めることで、社会・産業界への波及効果も大きくなると期待される。本研究の知見を触媒設計に活かすことにより、触媒化学を通じて社会に波及するものと思われる。

困難な課題にチャレンジして成果を出したことは研究者の飛躍の証ではあるが、反面、成果の情報発信については物足りなさを感じ、勿体なく思う。何がオリジナルで何がオリジナルでないか、その価値は、などを充分考え抜くことによって、優れたプレゼン、優れた論文を可能とし、一流研究者としての更なる飛躍に繋がるものと期待している。

6. 立川 貴士 研究者 「ナノ粒子の高次空間制御による高効率光エネルギー変換系の創製」

評価結果: 反応空間のデザインという課題に対して、組成の拡張、機能と構造の対応、反応の追跡、さらに、他の材料との複合化に関する検討も進み、着実に成果を上げ研究の幅も広がったように思われる。「メソ結晶の空間」に由来した驚くべきサイエンスの構築に至れば大きな展開に繋がり、さらに、メソ結晶でなければなら



ない必然性、その原理・原則、考察をさらに深耕し、「研究者のメソ結晶の世界」を確立していくことを期待している。

神戸大での研究環境立上げのために時間と労力を費やすなどの難しい局面も乗り越え、物質の構造(結晶、局所)、組成などを精密に解析する上で、更なる共同研究推進を期待している。また、情報発信の場を積極的に作り出し、広く PR することも大切であり、メソ結晶の凄さを具体的にどのようにアピールしていくか、また、高度な解析技術を有しているので、反応場の設計に関する成果のアピールも十分考えて欲しい。

酸化チタンメソ結晶と金とのハイブリッドからなる高活性光触媒能の開発など、高性能な触媒材料を開発しており、産業上の応用に向けた展開、さらにメソ結晶の構造的な特徴と表面活性との関係が明瞭になると、新規触媒設計に役立つことが期待される。企業との連携、特許出願についても積極的に取り組むことが望まれる。

研究室を立上げ、成果を出す力が十分についてきたと感じられ、飛躍したという印象を持っているが、従来の研究のレールからはみ出して研究対象を見るなど、これからの自分の研究スタイルを確立してオリジナリティの高い研究を展開することを期待している。加えて、得られたデータを深く考察し、効果的な研究戦略を立て実行することにより更なる飛躍が望めると思われる。

7. 西原 洋知 研究者 「応力で自在に変形する超空間をもつグラフェン系柔軟多孔性材料の調製と機能開拓」 評価結果: 弾性変形する超空間にこだわり、各テーマにおける課題を一つ一つ自ら解決し、高いレベルで圧 倒的な成果が得られた。また、研究目標の達成のみならず、炭素材料において、新しい概念(例えば、冷凍機 など)の展開につながった。情報発信についても、国際学会での発表、国内外での招待講演、指導学生による 多数のポスター賞受賞、総説の出版、新聞記事取材など、積極的に行い注目を浴びる研究となっている。

目標の立て方、研究費の使い方、研究の質、研究の広がり、共同研究、何れも申し分なく進めている。特に 領域内外の研究者とのさまざまな共同研究、出口を絞った産業界との連携を上手に展開し、研究課題を進捗さ せた。引き続き、この進め方で更なる成果に繋がることを期待している。

学術的な波及効果のみならず、その応用展開について検討が始まっている。GMS は GMS にしかできない材料としてとてもユニークな機能を有しており、複数の企業との連携を通して今後の社会実装が大いに期待される。また社会実装に向けてはコストが大きな障壁になるが、それは企業とのコラボレーション、或いは企業で行うべきと思われる。また、基本特許出願、企業との戦略的特許出願についても検討が望まれる。

当初から目的意識と意欲が高い研究者であり、さきがけの仕組みを十分活用し、大きく幅を広げ、目指す目標が一層高くなり、「さきがけ」で大きく飛躍した若手研究者である。

8. 野村 淳子 研究者 「遷移金属酸化物薄膜で形成されたメソ空間での固体触媒機能の発現」

評価結果: メソポーラスシリカ細孔内にアモルファス遷移金属酸化物薄膜を形成し、分光測定に基づいた固体 触媒反応の試行錯誤を繰り返しつついくつかの興味ある現象を見出した。反面、特異な空間が発現させる機能、 曲率表面と触媒活性との相関、金属酸化物薄膜のキャラクタリゼーション等の成果は十分得られず、今後の検 討課題になったと思われる。界面を知ることの本質的な難しさはあるが、理論家との連携も含め、引き続きこの 特異な空間が作り出す革新的な機能発現の発見と積極的な対外発表を期待している。

極めて困難な課題に対して、従来の触媒化学研究の判断基準や常識で研究を進めているように感じられる。例えば、表面/界面の状態解析や原子レベルでの相互作用などは研究分野を超えた専門家との連携が重要であり、また、予想される作業仮説を立てつつ、その仮説に基づいた触媒デザイン、触媒活性を突き詰める手法もある。今回は担体として SBA-15 に絞ったが、もう少し色々な支持体、構造体上での金属酸化物薄膜との相互作用について、上位概念を考えることも必要であるように思う。

触媒反応についてはこれからという段階なので、今後得られた触媒を用いた実験により飛躍的な成果に繋がる可能性がある。特に、「曲率」との関連性に繋がると良いサイエンスになると期待される。研究のモチベーションにコスト的優位性が述べられているが、今回の製法では経済的意義を示すのは難しいように思え、社会・経済への波及を求めるには、この材料でなければ実現し得ない機能、あるいはこの材料が圧倒的に有利な機能、を提示することが重要である。

表面構造(曲率)と触媒活性の相関を定性的に議論し一定の進捗が得られたが、まだ大きな飛躍とは言い難いように感じる。この材料でしかできないこと、特徴となるべき反応を広い視点から考察・議論し、研究を推進することを期待している。

9. 樋口 雅一 研究者 「電荷分離空間の創製と革新的機能の展開」 評価結果:極めて挑戦的な課題を提示して開始した研究であり、当初は進捗があまり見られなかったが、複数



の系での電荷分離空間材料の合成、水素貯蔵評価装置の作り込みにより、興味深い物性が示され、当初の目標は達成された。また、理論とのコラボによる静電ポテンシャル解析の結果も評価できる。反面、細孔壁面上の電荷の実証・検証をより明確にし、電荷分離型構造の本質的な優位性を明らかにし、さらに電荷分離空間のコンセプトを確立する必要がある。その意味において、結果が出始めたばかりであり、現時点では世界 No1 を目指すにはやや物足りなさを感じる。空間電荷の視点は本課題にとどまらず、様々な機能創成に繋がる可能性があるため、水素貯蔵に拘らず広い視点でこの材料系を突き詰めて欲しい。

本課題においては合成化学に重点が置かれており、水素吸着・貯蔵に関する研究の重みが小さいように感じられた。材料の上位概念は大きいが、材料のどこに特徴を持たせ、どの機能を発現させるかをもう少し絞り込む必要がある。共同研究については、有機材料・合成研究者等との共同研究や議論、さらに、他の研究者と新しい分野、方向性を探る活動もできればなお良かったと思われる。

派生研究としての超撥水性材料はインパクトが大きく、また、高圧水素室温吸着評価システムの構築も応用材料を評価する上で波及効果がある。水素の室温貯蔵はアピール性の高い機能に該当するので、電離分離空間材料でしか達成し得ない機能が発現され、それが新たな社会的価値を有することを示せれば、波及効果はとても大きいと思われる。

非常にチャレンジングなテーマに挑んで成果を出した点で大きく成長したと思われるが、従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一歩の感がある。同じ、また異なる研究領域の研究者とのコラボレーションは視点を本質的に広げ大きな飛躍に繋がるので大いに期待している。

## 10. 藤森 利彦 研究者 「階層的ナノ空間内の擬高圧光反応による新規導電材料の創製」

評価結果: 光による構造転移と電気伝導性の相関が確認され、当初の目標は達成された。硫黄研究No1を目指し、多彩な課題に取り組み新しい知見の獲得を目指す姿勢も積極的で頼もしく思う。これらの課題が繋がり、硫黄研究領域を確立できることを期待している。 一方、光による硫黄の構造/状態/物性の変化については、ある程度の結果は得られているものの、コンセプトの実証に十分なレベルには届いていないように感じられる。フォトニック効果についても大変興味深いが、実験データが不十分でこれからに期待したい。

研究室の実験環境整備から研究実施まで研究補助者も置かずに進めた努力は素晴らしいが、視点を広げること、つまり、常に議論のできる環境も重要である。提案する研究について、材料面だけでなく光反応、フォトニック結晶、電気物性等に関して、ほかの研究者とのコラボレーションをもっと積極的に行うことが大切である。また、コンセプト実証に向けた実験は、もっとシンプルなデザインで行うことができればもう少し早い研究進捗があったかもしれない。

提案する材料だからこそ発揮される機能が見出せれば、社会・経済への波及効果が生まれることが期待される。共同研究によって小型リチウム硫黄電池の研究が進展している。もう一段、サイエンスとして深めることができれば基礎的な材料科学としての進展にもつながるものと思われる。現時点では必ずしも実用に向けた研究に特化して進める必要はないと考える。

自身の研究を色々な方向に展開し、アイディアを実証していく過程において、一回り大きな研究者になったと感じる。ただし、従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一歩の感がある。常に現象論からサイエンスへの落とし込みを大切にして、より広い視野を持った「硫黄世界No1」研究者を目指してほしい。

## 11. 村井 俊介 研究者 「メソポーラス材料を基盤とする新規フォトニクス材料の創製」

評価結果: 研究初期において研究者にとって新規な材料、新規なプロセスだったため相当な苦労があったが、最終的にコンセプトの実証に繋がるデータが得られ始めた。加えて、ナノ粒子アレイ構造による方向性を有する高効率光取り出し技術はインパクトの高い成果に繋がる可能性を秘めている。 一方、本課題の目的の一つであったトップダウンによるナノ周期構造材料を利用する光機能発現の可能性、メソスケールの局所加熱の成果については今一歩の感がある。少し回り道になったが今後の研究の出発点となる原石がいくつか見出せている

試料調製上の失敗を繰り返す期間が長く、研究計画に影響があったように感じる。早い段階で、コンセプトの 実証を行うのに最も近道の検討と並行して、よりインパクトの大きな自己組織化材料に関するモノ作りの研究を 進めることも必要だったと思う。研究段階での枠組みを超えた日常的な知見の交流やさきがけで構築したネット ワークを活用した積極的な共同研究等の推進、展開を期待している。

コンセプトが実証された後は、それを作りこむ技術さえ確立されれば社会に出ていく技術になる。方向性を有する高効率光取り出しは省エネ等につながる社会的インパクトの高いものであり、波及効果も大きい。実際の



社会実装では、低コスト、製品安定性を含め、競合技術に対する優位性が問われるが、現時点では実用化に向けた研究に特化せず、この材料の可能性を基礎的な視点で掘り下げることが必要であると思う。

困難な課題との戦いで突破する力を身に付け、一皮むけて大きく成長したが、メタマテリアル研究者の中で目立つ飛躍があったかというと、まだ十分ではなかったように思う。チャレンジ精神と突破力は十分なのでさきがけを出発点として更なる飛躍を期待している。

## 10. 評価者

研究総括 黒田 一幸 早稲田大学 理工学術院・教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 28 年 3 月末現在)

有馬 孝尚 東京大学 大学院新領域創成科学研究科・教授

※平成27年4月から参画

伊藤 耕三 東京大学 大学院新領域創成科学研究科・教授

※平成 26 年 9 月まで参画

陰山 洋 京都大学 大学院工学研究科・教授

金子 克美 信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所・特別特任教授

北川 進 京都大学 物質 - 細胞統合システム拠点・拠点長/教授

小谷 元子 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構・機構長/教授

瀬戸山 亨 三菱化学株式会社・執行役員/フェロー

株式会社三菱化学科学技術研究センター 瀬戸山研究室長

堂寺 知成 近畿大学 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

平野 愛弓 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構·主任研究者

東北大学 電気通信研究所・教授

福岡 淳 北海道大学 触媒科学研究所・教授

※平成24年4月から参画

藤田 誠 東京大学 大学院工学系研究科・教授

水野 哲孝 東京大学 大学院工学系研究科・教授

※平成26年3月まで参画

宮田 浩克 キヤノン(株) 総合 R&D 本部基盤技術統括部門 ナノ材料・分析技術開発センター

•主席研究員

八島 栄次 名古屋大学 大学院工学研究科・教授

※平成 27 年 4 月から参画

## (参考)

件数はいずれも、平成29年3月末現在。

## (1)外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	1	80	81
口頭	134	115	249
その他	21	19	40
合 計	156	214	370

## (2)特許出願件数

国 内	国 際	計	
10	1	11	



## (3)受賞等

## ・猪熊 泰英

錯体化学会 研究奨励賞(H25.11)

第 63 回日本化学会 進歩賞 (H26.3)

丸山記念研究奨励賞(H26.4)

科学技術・学術政策研究所 "ナイスステップな研究者 2014" (H26.12)

科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H27.4)

永瀬賞 特別賞(H27.9)

東京大学工学系研究科長表彰賞(H28.4)

## 内田 さやか

第2回日本化学会 女性化学者奨励賞(H26.3)

科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H26.4)

## •生越 友樹

科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(H26.4)

2014 Polymer Journal 論文賞-日本ゼオン賞(H27.5)

平成 28 年度(第12 回)野副記念奨励賞(H28.9)

MSD 生命科学財団 Chemist Award BCA 2016(H28.11)

## · 金 賢得

分子科学会 奨励賞(H27.9)

第 10 回日本物理学会 若手奨励賞(H28.3)

新化学技術推進協会 第 5 回新化学技術研究奨励賞(H28.4)

## •西原 洋知

2013 年度日本化学会 欧文誌論文賞(BCSJ 賞)(H25.12)

第29回日本吸着学会研究発表会 ポスター賞(H27.11)

第42回炭素材料学会年会 ポスター賞(H27.12)

2016 年度日本吸着学会 奨励賞(H28.11)

## •藤森 利彦

炭素材料学会 研究奨励賞(H27.12)

## •村井 俊介

第 68 回日本セラミックス協会 進歩賞(H25.11)

2013 年 JCerSJ 優秀論文賞(H26.6)

田中貴金属記念財団・貴金属に関わる研究助成・MMS賞(H28.3)

日本セラミックス協会 平成 28 年度倉田元治賞(H29.6)

## (4)招待講演

国際 74 件

国内 70件



## 別紙

## 「超空間制御と革新的機能創成」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

## (3年型)

(3年型)			
研究者氏名	研究課題名	現職(平成29年3月末現在)	研究費
(参加形態)	(研究実施場所)	(応募時所属)	(百万円)
猪熊泰英 (兼任)	細孔性結晶を用いた微量薬物の分解・ 代謝過程の可視化 (北海道大学 大学院工学研究院)	北海道大学 大学院工学研究院 准 教授 (東京大学 大学院工学系研究科 助教)	43
内田さやか(兼任)	イオン結晶の階層的構築と吸着・輸送・変換場への応用 (東京大学 大学院総合文化研究科)	東京大学 大学院総合文化研究科 准教授 (同上)	40
生越友樹 (兼任)	分子レベルで制御された次世代キラル 超空間の創製と機能開拓 (金沢大学 理工研究域)	金沢大学 理工研究域 教授 (同上 准教授)	45
金賢得(兼任)	高次ナノ超構造体の空間空隙を主導 パラメータ群とする高効率光電変換物 質の計算科学的デザイン (京都大学 大学院理学研究科	京都大学 大学院理学研究科 助教 (同上)	41
阪本康弘 (専任)	ゼオライト骨格中へテロ原子の直接観察とサイト制御 (大阪大学 大学院理学研究科)	科学技術振興機構 さきがけ研究 者 (大阪府立大学 21 世紀科学研究機 構 特別講師)	46
立川貴士(兼任)	ナノ粒子の高次空間制御による高効率光エネルギー変換系の創製 (神戸大学 大学院理学研究科)	神戸大学 大学院理学研究科 准教授 (大阪大学 産業科学研究所 助教)	40
西原洋知(兼任)	応力で自在に変形する超空間をもつグ ラフェン系柔軟多孔性材料の調製と機 能開拓 (東北大学 多元物質科学研究所)	東北大学 多元物質科学研究所 准教授 (同上)	31
野村淳子(兼任)	遷移金属酸化物薄膜で形成されたメソ 空間での固体触媒機能の発現 (東京工業大学 科学技術創成研究 院)	東京工業大学 科学技術創成研究院 准教授 (東京工業大学 資源化学研究所 准教授)	38
樋口雅一 (兼任)	電荷分離空間の創製と革新的機能の 展開 (京都大学 物質-細胞統合システム拠 点)	京都大学 物質-細胞統合システム 拠点 特定助教 (同上)	40
藤森利彦 (兼任)	階層的ナノ空間内の擬高圧光反応に よる新規導電材料の創製 (信州大学 環境・エネルギー材料科学 研究所)	信州大学 環境・エネルギー材料科学研究所 准教授 (信州大学エキゾチック・ナノカーボンの創成と応用プロジェクト拠点 准教授)	38
村井俊介 (兼任)	メソポーラス材料を基盤とする新規フォトニクス材料の創製 (京都大学 大学院工学研究科)	京都大学 大学院工学研究科 助教 (同上)	38



## 研究報告書

## 「細孔性結晶を用いた微量薬物の分解・代謝過程の可視化」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 猪熊 泰英

## 1. 研究のねらい

本研究では、細孔性結晶ホストに微量の化合物を包接させ単結晶X線構造解析を行う手法 を駆使し、代謝物や薬品の分解物、反応副生物などの構造を網羅的に解析する手段を構築 する。そして、代謝過程や未知の反応の素過程を出発物質の構造変化によって可視化するこ とで、複雑な反応系の理解や新規反応の開拓へと繋げる。本研究の基盤となる技術は、「結 晶スポンジ法」と呼ばれる細孔性錯体結晶にサンプルを浸み込ませて結晶構造解析する新手 法であるが、この手法では水溶性化合物や分子サイズの大きな化合物等を解析するための ホストが未開拓であり、夾雑物が含まれるサンプルからの解析が困難であるなど技術的な課 題も多くある。このような課題を克服し、より実用的で一般性のある解析を確立するために、結 晶構造ライブラリからの候補化合物の探索や有機合成によるテーラーメイド型細孔性ホストの 創出を鍵として細孔性結晶ホストの多様化を図る。また、微生物などから抽出される実際の代 謝物を構造解析することで、proof-of-concept から一歩踏み出した応用を実現する。代謝解 析の具体的な対象としては、薬理活性が高く立体化学の決定が重要となるステロイド化合物 を中心に、抽出、液体クロマトグラフィーによる分離・精製を経て、キラルな代謝物であっても その絶対構造解析までを可能にする代謝解析方法を目指す。また、分子量が 500 を越える巨 大な化合物の解析に向けては、巨大な細孔を持つホストの創出や細孔空間の構築と同時に 包接を行うなどの新たな手法に挑戦することで、現状では不可能と思われている高分子化合 物やタンパク質の構造解析にも繋がり得る構造解析手法へと進化させる。

この研究で開発する技術をもって微量の代謝物や分解物を構造解析し、その生成メカニズムを明らかにすることで、未知の反応や新奇構造体の発見にも繋がることが期待される。分子構造を扱う分野への技術提供にとどまること無く、微量化合物の構造解析が切り拓く新たな有機化学を学術的にも確立させることも重視する。

## 2. 研究成果

#### (1)概要

水溶性化合物や巨大化合物の構造解析に適した新規細孔性結晶ホストを創出し、パン酵母を用いた実践的な代謝物における絶対構造の解析に成功した。水溶性ゲストを細孔に包接し構造解析するための戦略として、糖を部分構造に組み込んだ新規有機配位子を設計し、アルカリ金属イオンとの錯形成により新たな1次元細孔を持つ細孔性結晶を合成した。(論文2)これにより、親水性の化合物を多点水素結合により分子認識し、強く取り込むことができるようになった。また、細孔性結晶を用いた結晶構造解析の適用範囲を大きく広げるべく、Cambridge Structural Database (CSD)を用いた半経験的な検索方法を確立し、数万個もの細

孔性結晶のライブラリから目的の大きさ、化学的環境をもったホスト化合物を選定することができるようになった。(論文4)その中で、これまでの結晶スポンジの限界を突破する直径 1 nm 以上の大きな細孔をもったホストを見つけ出し、実際に結晶スポンジ解析を行うことができた。

代謝・分解物の実用的な解析として、既存の結晶ホストを用いた爆発性オゾニドの構造解析 (論文3)やパン酵母によるカルボニル基を含むステロイド化合物や芳香族化合物の立体選択的還元反応を構造解析により追跡することを行った。(論文2) 特に、代謝物の解析では、結晶構造解析に適した数マイクログラム量の代謝物を調製するために高速液体クロマトグラフィー(HPLC)と結晶スポンジ解析用バイアルへの自動分取システムを組み合わせた装置構成を行った。そして、種々の条件検討を経て、夾雑物の多い代謝系から導入した親化合物に由来する代謝物を選択的に分離・精製し、構造解析することに成功した。また、単結晶構造から代謝物の絶対立体配置まで明らかにすることができた。このカルボニル基に関連した代謝物の解析に成功したことで、高度にカルボニル化された有機化合物の反応性やその反応が生み出す新規化合物に新たな学問の可能性を見出し、脂肪族ポリカルボニル化合物の構造有機化学という新展開に繋がっている。

## (2)詳細

## 研究テーマ A 「水溶性ゲスト包接のための新規結晶ホスト"シュガースポンジ"の開発」

2つの D-マンノースをフェニレン架橋したキラル糖配位子(1)を合成し、アルカリ金属との錯形成を行うことで、糖由来の水酸基が多数張り出した親水性1次元チャネル型細孔(シュガースポンジ)2を持つ新規細孔性結晶の合成に成功した。

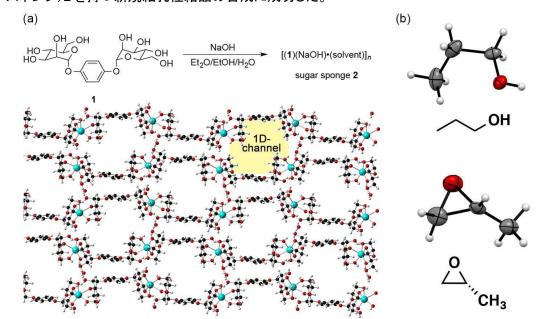


図 1.(a) シュガースポンジの合成と(b)結晶構造解析に成功した親水性ゲスト化合物

この錯体結晶を親水性である 1-プロパノールのジイソプロピルエーテル溶液に浸漬させた ところ、1-プロパノールのみが選択的に細孔内に取り込まれ、水素結合によりその立体配座



までが完全に固定化された状態で単結晶X線構造解析できた(**図1**)。多点水素結合によるゲスト化合物の固定化はX線回折データの向上をもたらし、これまでの結晶スポンジ法を越える精度での構造解析に繋がった。さらに、この性質を利用して、水溶性キラル化合物であるプロピレンオキシドの絶対立体配置の決定を行った。シュガースポンジには、絶対立体配置が既知の D-マンノースが組み込まれているため、キラルなゲスト化合物が持つ不斉要素の絶対立体配置を相対的に決定することができる。R および S 体のプロピレンオキシドをそれぞれシュガースポンジに包接し単結晶X線解析を行ったところ、炭素原子と酸素原子が識別可能な精度で良好なX線データが得られ、それぞれの絶対立体配置をX線データから完全に見分けることができた。(論文2)

## 研究テーマB「結晶学ライブラリを用いた新規結晶ホストの選定法」

結晶構造ライブラリCSDに登録されている5万を越える MOF の構造に比べると、結晶外部から導入したゲスト化合物の結晶構造解析に用いることができると報告されている結晶スポンジの数は非常に少なく、10 にも満たない。これは、新たな細孔性結晶ホストの設計指針や最適条件の検討方法が十分に確立されていないという要因が大きい。そこで、これまでの結晶スポンジ法解析により分かってきた結晶スポンジが持つべき半経験的な条件をライブラリ検索に適用することで、結晶スポンジの有力な候補化合物を効率的に見出し、溶媒やゲスト包接の条件を実験的に整えることで、迅速かつ目的志向型の新規結晶スポンジ創出を行った。

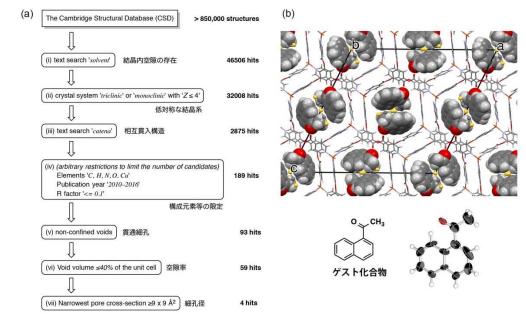


図2.(a) CSD を用いた結晶スポンジ候補化合物の検索手順と(b)最有力候補化合物を用いた 1-アセトナフトンの構造解析

このアイデアの実証にあたっては、ライブラリ検索の目標を、これまでの結晶スポンジ(8 × 5 Å<sup>2</sup>)よりも大きな細孔断面積を持った結晶スポンジに設定した。CSD のライブラリに対し、① 貫通形空隙の存在、②低対称性の構造、③相互貫入型ネットワーク構造、④細孔体積率4



0%以下等の半経験的条件を適用したところ、2800 以上の構造が候補として挙がることが分かった。さらに、目的とする細孔径やデータの信頼度を厳しく設定することで、最終的な候補を4つに絞り込んだ(図2(a))。実際にそのうちの1つを報告に従って合成し、溶媒条件を検討したところ、トルエン、二硫化炭素、クロロホルム、シクロヘキサン等がこの新規ホストの結晶性を劣化させることなく共存できることが分かった。さらにゲスト分子をこれまでに結晶構造の報告がなかった室温で液体の1-アセトナフトンに設定し、直接接触実験、溶液への浸漬実験から結晶スポンジ法を行う上での適切な条件を割り出した。(論文4)最終的に、二硫化炭素のゲスト溶液に3日間浸漬させることで、1-アセトナフトンが1次元細孔に2列に並んだ包接結晶の構造を決定することに成功した(図2(b))。

## 研究テーマC「パン酵母由来代謝物の結晶構造解析」

パン酵母が有機化合物を代謝することで生じる代謝物の構造を、細孔性結晶ホストを用いて決定することに成功した。この代謝物の構造解析では、夾雑物の多い代謝混合物の中からいかに目的とする代謝物を抽出・単離するかが重要となる。そこで、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による分取システムを最適化し、夾雑物の少ないフラクションのみを少量ずつ連続的に分取できるように改良した(図3)。すると、夾雑物の多い分取サンプルからでは十分な結晶学データが得られなかった 1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン(DDT)の脱塩素化代謝物の構造を明瞭に観測することができた。



図3. 代謝物を分析・単離し、結晶スポンジ法に繋げるための HPLC セッティング

次に、最適化された HPLC システムによるサンプル分取を用いてテトラロン誘導体の不斉還元代謝物を行った。この代謝物の絶対立体配置は、過去に類縁体化合物の還元代謝物を基に推定されるのみに留まっていたが、結晶スポンジ法による単結晶X線構造解析で初めて1R,2S体であることが確認された(**図4(a)**)。これにより、1,3-ジカルボニル基のケトーエノール互変異性を経由して溶液中で速い平衡にある1Rおよび1S体のうち1R体のみがパン酵母によって選択的に還元され、かつ、2位のプロキラルな炭素のRe面からヒドリド還元が起こっている



## という還元機構の推定にまで至ることができた。(論文1)

さらに、パン酵母により還元代謝を受けうるカルボニル基を分子内に3つ持つアドレノステロンというステロイド化合物の代謝解析に挑戦した。HPLC による分析では、パン酵母は1つの代謝物をほぼ排他的に生成していることが分かったが、アドレノステロンの化学的な還元では、少なくとも26種類の代謝物が想定される上、NMRや質量分析からは、その還元箇所を特定することが困難であった。そこで、この代謝物を結晶スポンジ法で解析したところ、ステロイドの17位のカルボニル基がS体のアルコールへと選択的に還元されていることが分かった(図4(b))。この結果から、本研究で開発した代謝物の解析法が、これまでの手法では構造決定が困難な化合物にも効果を発揮できることが示された。

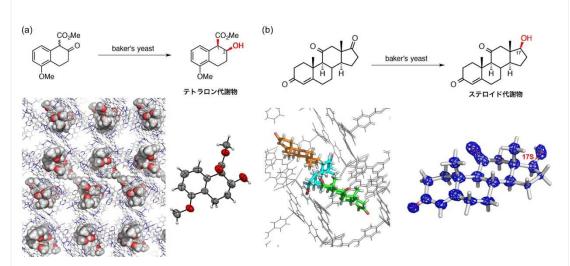


図4. (a)テトラロンおよび(b)ステロイド誘導体(アドレノステロン)のパン酵母代謝物の結晶構造解析

## 3. 今後の展開

微量の代謝物や分解物を標的とした構造解析の手法を開発、発表できたことで、普段はX線結晶構造解析をあまり用いていないような生化学、農学の分野にまで結晶スポンジ法ならびに単結晶X線構造解析が浸透してゆくことが期待される。本研究では、実用に近い条件下で構造解析を行い様々な改良をもたらすことができたが、それでもまだ技術的・解析的に改善を要する点は多くある。その中でも特に、解析する化合物に応じた新規結晶ホストの開発は必須であると言える。この新規ホストの創出には、本研究の成果が大いに役立つと考えている。Metal-organic framework (MOF)や porous coordination polymer (PCP)と呼ばれる細孔性錯体の結晶は合成が簡便で報告も多いため、本研究で確立されたライブラリ検索を使った迅速な候補化合物検索は、合理的に新規結晶ホストの幅を広げていくと考えている。さらに、疎水性の環境を持った細孔性結晶が多い中で、水溶性化合物の解析のための細孔設計指針を提唱できたことはタンパク質などの生体分子の構造解析にも繋がる結果である。より実用的には、夾雑物の影響評価など明らかにしたことで、さらなる応用利用が異分野にも広がってゆくと考えている。



## 4. 評価

#### (1)自己評価

本研究におけるメインテーマである新規結晶ホストの開発、代謝物の解析に関しては、当初の計画通りあるいはそれ以上の成果が得られたと考えている。水溶性化合物の結晶スポンジ解析を可能にしたシュガースポンジの開発においては、有機合成や超分子化学を駆使したデザインをホストの構造に組み込むことで、通常の細孔性錯体では達成できない高度な分子認識や絶対立体配置の解析を可能にした。結晶スポンジ法を世界的に広める上では、ライブラリ検索のアイデアが非常に重要な成果となったと考えている。代謝物の解析においても、1つのホストがあらゆる代謝物の構造解析に使えるということはなく、分子サイズや化学的性質に応じてホストを使い分けることが必要となってくる。その上では、結晶学ライブラリではなく、結晶スポンジライブラリの存在が不可欠である。現在そのライブラリには10種類程度しか結晶スポンジがないが、CSDを用いた結晶構造検索では、数千を超える候補化合物が見つかっている。世界中の研究者達がこの手法をもとに結晶スポンジ開発を行う事で、ホストの種類は桁違いに増加すると期待される。このアイデアを実証し、発表できたことは非常に大きいと考えている。

パン酵母を用いた代謝物解析では、結晶スポンジ法を実用の現場で用いる際の課題が明確に認識でき、それを装置開発も伴いながら克服することができた。特に、解析対象物の化学的な純度が構造解析の成功において鍵となることを化学の一流誌で発表できたことは、手法の正しい理解に繋がると考えている。目標に掲げていたステロイドなどキラルな化合物の構造解析においても、結晶学的に十分なデータ精度で解析に成功するとともに、その構造から反応機構の詳細な解析を行うこともできた。

本研究を通して、構造と反応の相関をより深化させたことで、学術研究における新たな分野の可能性も拓けてきた。一連の研究において、パン酵母の代謝物にみられたようなカルボニル化合物を複数配置した巨大化合物の結晶構造解析の可能性も見出せたことは、今後、研究者としてさらに大きな化学を展開する上で価値が高いと考えている。

(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)

新規結晶ホスト材料(シュガースポンジ)の創製、パン酵母代謝物の構造決定、さらにライブラリーを用いたホスト候補探索法の開発など、水溶性化合物の結晶構造解析を目指す当初の目標を充分達成しています。

さきがけ研究期間内に方針の変更がありましたが、領域アドバイザー等との議論を通して、 しっかりとした研究戦略を立て研究が展開できたと思います。 さらに、領域内を問わず国内 外の研究者との議論を積極的に行い、研究の幅、研究者ネットワークの拡大に繋がりました。

従来の結晶スポンジ法には様々な制約がありましたが、今回の研究によって、対象となる物質が大きく拡張されました。結晶化が困難で、構造を決定しきれない有用な生体分子等の構造を決定し得る技術は産業界に大きな恩恵をもたらすと思われます。 今後、良い共同研究先の選択により、さらに質の高い研究に展開できることが期待されます。



最後に、論文についても質は高く、さらに多くの表彰・受賞があり、大きな飛躍に繋がりました。

## 5. 主な研究成果リスト

## (1)論文(原著論文)発表

- 1. Yasuhide Inokuma, Tomoya Ukegawa, Manabu Hoshino, Makoto Fujita. "Structure determination of microbial metabolites by the crystalline sponge method". *Chemical Science*. **2016**, *7*, 3910–3913.
- Guo-Hong. Ning, Kazuki Matsumura, Yasuhide Inokuma, Makoto Fujita. "A saccharide-based crystalline sponge for hydrophilic guests". *Chemical Communications*. 2016, 52, 7013-7015.
- 3. Shota Yoshioka, Yasuhide Inokuma, Vincent Duplan, Ritesh Dubey, Makoto Fujita. "X-ray Structure Analysis of Ozonides by the Crystalline Sponge Method". *Journal of the American Chemical Society.* **2016**, *138*, 10140–10142.
- Yasuhide Inokuma, Kazuki Matsumura, Shota Yoshioka, Makoto Fujita. "Finding a New Member of Crystalline Sponge from a Crystallographic Database". *Chemistry Asian Journal* 2017, 12, 208–211.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:1件

1.

発 明 者: 藤田 誠、猪熊 泰英

発明の名称: 細孔性高分子化合物、分離対象化合物の分離方法、単結晶、結晶構造解析 用試料の作製方法、解析対象化合物の分子構造決定方法、及びキラル化合物の絶対配 置の決定方法

出 願 人: 国立大学法人 東京大学

出 願 日: 2015/3/4

出 願 番 号: 特願 2015-42308

(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

学会名: RSC Tokyo International Conference 2016

演題: "Crystalline sponge method for single crystal X-ray analysis of trace compounds"

開催地: Makuhari International Conference Hall, Chiba, Japan



発表日: 2016年9月9日

2.

学会名: The 70th Fujihara Seminar

演題: "The Crystalline Sponge Method for Structure Determination"

開催地: The Luigans Spa & Resort, Fukuoka, Japan

発表日: 2016年4月18日

## 受賞

2016年 4月 東京大学工学系研究科長表彰

2015年9月 永瀬賞 特別賞

2015年 4月 文部科学大臣表彰 若手科学者賞

2014年12月 ナイスステップな研究者2014

2014年 4月 丸山記念研究奨励賞

2014年3月 日本化学会 進歩賞



## 研究報告書

## 「イオン結晶の階層的構築と吸着・輸送・変換場への応用」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間:平成25年10月~平成29年3月

研究者:内田 さやか

## 1. 研究のねらい

ゼオライトや配位高分子錯体 (PCP/MOF) をはじめとした結晶性多孔体は、その細孔構造に基づき、ガス吸蔵、混合物の分離、イオン交換・伝導や触媒反応場として機能し、基礎から実用まで幅広く研究がなされている。一方、塩化ナトリウムを代表とするイオン結晶は、等方的かつ長距離まで働くクーロンカにより密で対称性の高い構造を有し、空隙や細孔の構築には適さないといえる。本研究では、アニオン性の無機酸化物クラスターであるポリオキソメタレート(POM)を中心とした種々の分子性イオンを構成ブロックとして、クーロン相互作用に加えて水素結合や $\pi$ - $\pi$ 相互作用などの方向性のある弱い相互作用も活用し、多孔性イオン結晶の合成を行っている。

既存の結晶性多孔体と比較した多孔性イオン結晶の特長として、以下の4つが期待される。 (1)イオン結晶の細孔内に働く電場が、極性分子の吸着・活性化に有利であること、(2)構成ブロック間に働くのは主にクーロンカであるため、予め構成ブロックに構築した分子の吸着・活性点が、複合・結晶化後も(つぶれずに)活用できること、(3)可逆的な多電子の授受が可能なPOM の特性を活かした酸化還元(レドックス)活性な多孔体が構築できること、(4)POM が電荷密度の低いアニオンであることを活用したイオン伝導性が発現できること。しかし、多孔性イオン結晶は、構造設計性の高い PCP/MOF とは異なり、分子性イオンの設計段階では、等方的かつ長距離まで働くクーロンカにより組み上がる構造を精密に予測することが困難、という欠点も併せ持つ。

本研究では、(1)から(4)の特長を活かした分子やイオンの吸着・輸送・変換場の構築を目的として、以下の3つのテーマに取り組んでいる。研究テーマA:レドックス型多孔性イオン結晶による高容量・高選択的イオン吸着、研究テーマB:メソポーラスイオン結晶の合成と機能、研究テーマC:無加湿プロトン伝導体となるポリオキソメタレート(POM)—ポリエチレングリコール(PEG)複合体の合成。さらに、上述の構造設計性の低さを克服する手段の一つとして、研究テーマD:無機イオン結晶の多形制御、にも取り組んでいる。

## 2. 研究成果

## (1)概要

多孔性イオン結晶に特有な機能が得られたテーマ A と B についてその概要を述べる。

共有結合や配位結合により組み上がるゼオライトや PCP/MOF は、レドックスにより金属イオンの酸化数が変化すると、金属イオンの結合状態(配位数・結合距離)も変化するため、結晶構造を維持したままレドックスが進行する多孔体の例は未だ少ないといえる。そこで、レドックス型多孔性イオン結晶の合成(研究テーマ A)に特に重点をおいて研究を行った。その結果、レドックス活性なポリオキソモリブデートアニオンとカチオン性金属錯体を用いて一次元ミ

クロ細孔を有する多孔性イオン結晶を合成し、アルカリ金属イオン(K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>)と電子が細孔内を協奏的に拡散することを、速度論に基づき明らかにした(論文発表2)。この結果を発展させ、試薬(アスコルビン酸)還元を駆動力として、水中のセシウムイオンを高選択的に吸着するイオン結晶の構築に成功した(論文発表1)。本成果は、海水中の放射性セシウムイオンの回収などにも応用可能であり、国内外の学会発表で高い評価を得ている。

ミクロ孔(IUPAC の定義〈2 nm)に比べてメソ孔(〉2 nm)を有する結晶性多孔体の例は少ないが、分子やイオンの拡散に有利であるため、研究が盛んである。イオン結晶は、クーロンカにより本質的に密な構造をとるため、安定なメソ孔を有するものはこれまで報告されていなかった。そこで、水クラスターをテンプレートとし、これを極性の高いシアノ基を有するカチオン性金属錯体と POM で安定化することにより、メソポーラスイオン結晶の構築に成功した(研究テーマ B、論文発表3)。本化合物は、明確な酸点を持たないにも関わらず、高い酸触媒活性・プロトン伝導性を有する(さきがけ内共同研究)。これは"イオン性の壁に囲まれた水のクラスター"に由来する機能と考えられ、国際共同研究を通じて水の状態を解析している。

## (2)詳細

## テーマ A:レドックス型多孔性イオン結晶による高容量・高選択的イオン吸着(論文発表1,2)

可逆的な酸化還元が容易におこるモリブデン系のPOM([PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup>)を導入した一次元ミクロ細孔(細孔径 0.32 nm)を有する多孔性イオン結晶を合成した。結晶に還元剤としてアスコルビン酸水溶液を加えると、構造を保持したまま K<sup>+</sup>が細孔に取り込まれ、続いて酸化剤として塩素水を加えると、K<sup>+</sup>が細孔から吐き出される(図1)。結晶の還元は還元剤を加えるだけでは進行せず、アルカリ金属イオンの共存により進行する。また、還元剤は結晶中に取り込

まれず、水溶液中にとどまる。以上の結果より、<u>イオンと電子は一次元細孔内を協奏的に拡散</u>すると考えられる。結晶中の POM 還元及びイオン吸着過程の速度論的検討を行ったところ、両者の速度定数は同程度であり、さらに、イオン

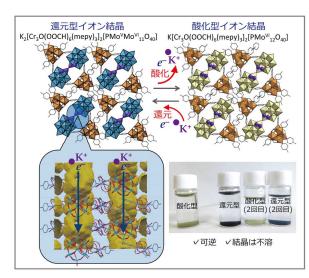


図 1. レドックス型多孔性イオン結晶.

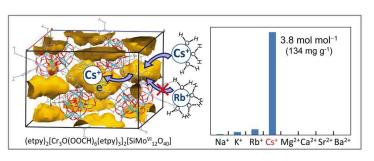


図2. セシウムイオンの高選択的吸着.

をK<sup>+</sup>からCs<sup>+</sup>に変えると速度定数は増加する。水和イオンが一次元ミクロ細孔内に取り込まれるには脱水和される必要があることから、速度定数の増加は、脱水和のギブスエネルギー

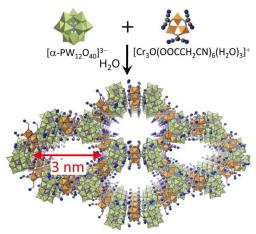


(あるいは水和半径)が Cs<sup>+</sup><K<sup>+</sup>であり Cs<sup>+</sup>の方が細孔内に取り込まれやすいため、と説明される。

この結果を活かし、多孔性イオン結晶による Cs<sup>+</sup>の選択的吸着を試みた。図2に示す孤立 細孔を有する多孔性イオン結晶を用いると、組成式あたり 3.8 個の Cs<sup>+</sup>を、イオン交換と還元 的吸着を介して選択的に取り込むことがわかった。Cs<sup>+</sup>の吸着量は134mg/gであり、一部の金属硫化物には満たないが、実用化されているプルシアンブルー(133mg/g)よりも大きい。高濃度の共存イオン下でも Cs<sup>+</sup>吸着選択性は低下しない。なお、上記の一次元細孔を有するイオン結晶とは異なり、酸化により Cs<sup>+</sup>を排出しないため、Cs<sup>+</sup>の分離・保管(海水中の放射性セシウム除去を念頭)に適している。

## テーマ B:メソポーラスイオン結晶の合成と 機能(論文発表3)

先述のように、イオン結晶は等方的かつ 長距離まで働くクーロンカにより構築され るため本質的に密な結晶構造をとり、分子 の拡散に有利なメソ孔を有するイオン結晶 の合成は報告されていなかった。そこで、 水クラスターをテンプレートとし、これを極 性の高いシアノ基を有するカチオン性金属 錯体と POM で安定化することにより、メソ ポーラスイオン結晶の合成にはじめて成 功した(図3)。メソ孔内では種々の酸反応



Cr [Cr<sub>3</sub>O(OOCCH<sub>2</sub>CN)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]<sub>3</sub>[PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sub>2</sub>・69H<sub>2</sub>O 図3. メソポーラスイオン結晶.

が進行し、水中で進行する代表的な C-C 結合反応であるバルビエ—グリニャール反応に対して高活性を示した(活性はスカンジウムトリフラート(ルイス酸) 担持メソポーラスシリカと同程度)。 さらに、高プロトン伝導性(室温で  $1\times 10^{-4}$  S cm<sup>-1</sup>)を示した。本化合物は、明確な酸点を持たないにも関わらず、高い酸触媒活性・プロトン伝導性を有し、これは "イオン性の壁に囲まれた水のクラスター"に由来する機能と考えられる。

## テーマ C:無加湿プロトン伝導体 となるポリオキソメタレート―ポリ エチレングリコール複合体の合成(論文発表4)

ポリエチレングリコール(PEG) は全固体 Li-ion 二次電池の電解質として研究がなされ、イオン伝導の媒体として適している。また、POM酸性塩のプロトン伝導度はナフィオンに匹敵するが、無加湿下における伝導度低下が問

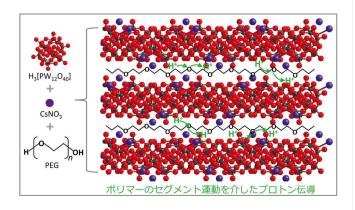


図4. 無加湿プロトン伝導を示す POM-PEG 複合体.

題である。さらに、中温域(100-200℃)におけるプロトン伝導体(電解質)としては、液体であるリン酸が用いられており、良い固体材料が見出されていない。そこで、新規な無加湿・中温作動プロトン伝導体の構築を目指し、POMと PEG を構成ブロックとした結晶性複合体を合成



した。その結果、プロトン伝導度は  $10^{-5}$  S cm<sup>-1</sup> とナフィオンやリン酸  $(10^{-3}$  から  $10^{-2}$  )とは比較にならないが、伝導度は加湿によらず、PEG のセグメント運動が高いほど増加することがわかった。

## テーマ D:無機イオン結晶の多形制御(論文発表5)

先述のように、イオン結晶は等方的かつ長距離まで働くクーロンカにより組み上がるため、分子性イオンの設計段階では、組み上がる構造を精密に予測することは困難である。一方、同一の組成式を持つが結晶構造が異なる結晶多形は、金属結晶・イオン結晶・有機結晶な形はないるは、酸化チタンには3つの結晶多形が存在し、そのなかでアナターゼ型が高い光触媒活でを示すことがよく知られている。そこ

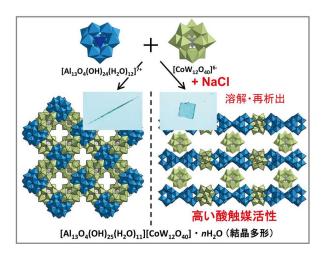
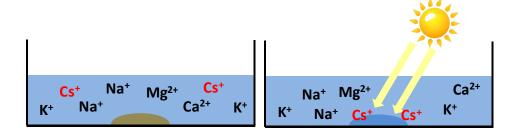


図5. 無機イオン結晶の多形制御と機能向上.

で、多核水酸化アルミニウム( $[\epsilon-Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ )と POM ( $[\alpha-CoW_{12}O_{40}]^{6-}$ )を構成ブロックとして、細孔を持たない針状の無機イオン結晶を合成した。この合成溶液に塩化ナトリウムを添加すると、溶解・再析出(塩溶・塩析)を経て、細孔構造を持つ板状の結晶多形が得られた。板状結晶は高表面積・高細孔容積を有することから、高い酸触媒活性を示した(酸点は多核水酸化アルミニウムの配位水に由来する)(図5)。このように、<u>構造予測が特に困難な"無機"イオン結晶において、塩添加により生成する結晶多形を活用することにより、新たな機能の創出が可能</u>である。

## 3. 今後の展開

テーマ A: 太陽光による還元を駆動力として、海水中のセシウムイオンを高選択的に吸着できるレドックス型多孔性イオン結晶の合成(目標:1~2年以内、下図)



テーマ C:加湿を必要としない中低温固体プロトン伝導体(燃料電池の固体電解質)の合成(目標:2年以内、ナフィオン(加湿が必要)and/orリン酸(液体)を置き換えうる固体材料を提案)



## 4. 評価

#### (1)自己評価

研究目的の達成状況に関し、テーマAで多孔性イオン結晶にレドックス機能を付与することにより、独自な選択的吸着機能が発現することを見つけ出したことは評価に値する。特に、セシウムイオンに対する選択吸着性は、高濃度の共存イオン下でも低下することがないため、海水中の放射性セシウム除去等への展開が期待される。しかし、社会実装に向けての課題は未だ残されており、今後は更なる性能向上を目指す(詳しくは3の今後の展開に記載)。

特許出願に関し、テーマBのメソポーラスイオン結晶について検討したが、産業上優位性の面でインパクトが足りず出願には至らなかった。しかし、視点を変えて本材料を検討し直したところ有用な触媒反応系が見出された。今回の経験を活かして、今後は論文だけではなく特許出願も視野に入れたい。

研究費に関し、研究室の立ち上げ時期と重なっていたため、機器や研究設備を揃えることなど、さきがけ研究予算を合理的かつ有効に使用することができ、加えて、これまで経験のなかった研究分野(電気化学や糖の反応)に踏み出すきっかけもできた。

また、JST 国際強化支援への参加をはじめ、第3年次以降は、海外出張(招待講演及び 国際共同研究の相談)にも積極的に行き、国際的な研究者ネットワークづくりを心掛けた。

個人的には、さきがけ研究に採択されたことを契機に、責任著者として論文を投稿する機会が増えたが、研究初期は論文がなかなかアクセプトされずに苦労した。論文執筆(特にイントロ)に関して、研究総括、領域アドバイザーの協力、議論を通して、研究者として成長することができたと思う。特に、論文1が国際的評価の高い Angew.Chem.Int.Ed にアクセプトされたことは評価に値すると自負している。

## (2)研究総括評価

## (研究総括)

多孔性イオン結晶の発現する機能を4つ立て、それぞれについて成果を得たと思います。 特に選択的元素吸着という新しい機能開拓を行った点は評価できます。研究初期は目標と 道筋が見えにくいこともありましたが、中盤以降、特徴的な機能の発見やその兆しが見えて きました。イオン結晶ならではの突出した機能を明確にして、さらに体系化(総説などの出 版)することを期待しています。

国内外の共同研究を活発に行っており研究の発展が期待されます。 ただし、研究の幅、 視点を広げるために異分野の研究者への情報発信や共同研究も積極的に行うことも必要 だと思います。また、選択吸着以外にも興味深い成果が得られていますので、それらの本 質を掴み、他材料との差別化を考え、ポイントを徹底的に掘り下げることによって、革新的 材料創製の王道を歩んでください。

イオンとナノ細孔の相互作用に関する研究は学術的、基礎的に重要です。多孔性イオン結晶の合成が着実に実現されているので、それら相互作用を解明し、より優れた機能開発に繋げていくことが重要です。 材料のポテンシャルは高いので、今後、研究の注目度がアップし、裾野が広がっていくことが期待されます。 ユニークな機能発現の芽は出ていますので物性の更なる向上とコスト面での利点を示せれば、社会への波及効果が十分に期待

できると思います。

さきがけ研究を通して独自の色彩を充分発揮しており、また、責任研究者としての環境整備、学生指導など、研究室の主宰者として大きく成長しましたが、更なる飛躍の余力はあると思います。これまでの枠にとらわれず、長期的、かつ俯瞰的な視点をもって新たな展開にもチャレンジされることを期待します。

## 5. 主な研究成果リスト

## (1)論文(原著論文)発表(5報を選定)

- 3. R. Kawahara, K. Niinomi, J. N. Kondo, M. Hibino, N. Mizuno, <u>S. Uchida</u>,\* "A Functional Mesoporous Ionic Crystal Based on Polyoxometalate", *Dalton Trans.*, **45**, 2805–2809 (2016)(テーマB)
- 4. M. Tsuboi, M. Hibino, N. Mizuno, <u>S. Uchida</u>,\* "Crystalline Polyoxometalate (POM)-Polyethylene Glycol (PEG) Composites Aimed as Non-Humidified Intermediate-Temperature Proton Conductors" *J. Solid State Chem.*, **234**, 9-14 (2016)(テーマ C)

## (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) 受賞等(研究室学生も含めて5件を選定)

2014/3/29 内田さやか 平成 25 年度日本化学会女性化学者奨励賞 2014/4/15 内田さやか 平成 26 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞 2015/11/12 川原良介(博士2年) CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞 2015/11/12 清野紗央里(修士2年) CSJ 化学フェスタ 2015 優秀ポスター発表賞 2016/8/9 川原良介(博士3年) 錯体化学若手の会夏の学校 2016 最優秀ポスター賞 招待講演(国際学会のみ、5 件を選定)

- (1) S. Uchida, "Redox-Induced Selective Uptake-Release of Cations in Porous Ionic Crystal Based on Polyoxomolybdates, PACIFICHEM 2015, Honolulu, USA, 2015/12/19.
- (2) S. Uchida, "Redox-Induced Highly Selective Uptake of Cs+ by an Ionic Crystal Based on



- Polyoxometalate", Topolgy/Geometry-driven Electron Systems toward New Horizon of Functional Materials, Nagoya, Japan 2015/12/12.
- (3) S. Uchida, "Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cesium Ion by Porous Ionic Crystals", EMN-MOF 2016, Qintao, China, 2016/6/12.
- (4) S. Uchida, "Reduction-Induced Uptake of Alkali Metal Cations by Porous Ionic Crystals based on Polyoxomolybdates, FMOCSIV@PoCheMoN2016, Newcastle, UK, 2016/7/9.
- (5) S. Uchida, "Redox-Active Porous Ionic Crystals based on Polyoxometalates", The 1st Japan-Australia Joint Symposium on Coordination Chemistry, Fukuoka, Japan, 2016/9/8.



## 研究報告書

## 「分子レベルで制御された次世代キラル超空間の創成と機能開拓」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成 25 年 10 月~平成 29 年 3 月

研究者: 生越 友樹

## 1. 研究のねらい

本研究で利用するビルディングブロックのピラー[n]アレーンは、研究代表者が独自に開発した柱型リング状分子である。1) 正 n 角柱の非常に優れた対称性を有している、2) ほとんどの有機化合物に適用可能な CH/ r相互作用(C-H 基と r電子との相互作用)によりサイズが適合したゲスト分子を取り込むことができる、3) 繰り返しユニット(n = 5~14)の違いにより、5~15 オングストロームで空間サイズがコントロールできる、といったメリットを有している。5 そこで本研究では、このような特徴を有するピラー[n]アレーンをビルディングブロックとし、有機ベースの超空間材料の創出を目指す。特に1) ピラー[n]アレーンが正 n 角柱構造であることに注目し、ピラー[n]アレーンを共有結合や分子間相互作用により、1, 2, 3 次元といった様々な次元で配列した超空間の創出を行う。得られた超空間を基に、分子サイズ・立体配置を認識し、超選択的かつ超高密度に分子を貯蔵・分離可能な有機ベースの空間空隙材料の創出を目指す。さらに、ピラーアレーンはカーボン材料を合成する際の原料となるフェノール骨格である。それより、ピラーアレーン配列化後に焼成(カーボン化)することで、これまでにはないオングストロームレベルで制御された空間を有するポーラスカーボン材料の創出を目指す。

## 2. 研究成果

#### (1)概要

分子サイズ・立体配置を認識し、超選択的かつ超高密度に分子を貯蔵・分離可能な空間空隙材料の創出を目的として、リング状柱型ホスト分子ピラー[n]アレーン <sup>5</sup>をビルディングブロックとしたオングストロームレベルで空間サイズをコントロール可能な有機ベースの超空間材料の創出について検討した結果、以下の成果が得られた。

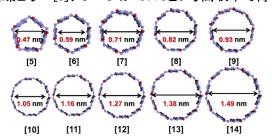
- ① 大環状ピラー[n]アレーン(n = 6-14)の合成に成功した。
- ② ピラー[n]アレーン 1 次元チャンネルをゲスト溶液に浸漬・ゲスト蒸気に暴露することで、炭化水素などの有機分子の形状選択的分離が可能となった。
- ③ ピラー[6]アレーンの 6 角形形状に基づく 2 次元シート配列化後に焼成を行うことで、 ピラー[6]アレーンの空間を保持したポーラスカーボンファイバーを得ることができ た。オングストロームレベルで空間が制御された新しいポーラスカーボンである。
- ④ 6 角柱分子ピラー[6]アレーンが形成するシート構造中に 5 角柱分子ピラー[5]アレーンを共集合させることで、3 次元ベシクル集合体の創製に成功した。

## (2)詳細

- ① 大環状ピラー[n]アレーン(n = 6-14)の合成
- 5 員環ピラー[5]アレーンは高収率で得られていたが、6 員環以上の大環状ピラー[n]アレーンの収率が低いという問題点があった。環形成メカニズムを検討したところ、溶媒に用いてい

る 1.2-ジクロロエタンが 5 員環ピラー[5]アレーンを形成する際のテンプレート溶媒になってい ることを見出した。そこで、6 員環ピラー[6]アレーンのゲストとなりうる溶媒について検討したと ころ、クロロシクロヘキサンを用いると 6 員環ピラー[6]アレーンが 87%という高収率で得られ

ることを見出した。17員環以上の大環状 ピラー[n]アレーンの場合は、速度論的に 環が形成される。そのため反応時間が環 化に大きく影響する。最適な条件を見出 すことで、大環状ピラー[n]アレーン(n = 7-14)を単離することができた。これによ り、空孔サイズが 0.47 nm から 1.49 nm ま で分子レベルで制御された空間を有する ピラー[n]アレーンを得ることができた(図 1)。溶液中において、ピラー[10]アレーン



**Controlled Pore Size** 

Org. Lett. 2014, 16, 2896; → Suitable for Porous Materials Chem. Commun. 2014, 50, 5774.

0.47 nm から 1.49 nm まで分子レベル で制御された空間を有する ピラー[n]アレーン(n = 5-14).

がフラーレン Cmを選択的に取り込むことが分かった。

## ② 結晶状態のピラー[5]アレーンを用いたアルカン分子の形状選択的分離

ピラー[5]アレーンは、結晶状態において溶媒分子を空孔 内部に取り込んでいる。加熱真空により空孔内部に有する 溶媒分子を取り除き活性化した。活性化したピラー[5]アレ 一ン結晶の蒸気・ガス吸着特性を調べたところ、直鎖の炭 化水素を用いた場合は、ペンタン(C5)以上から、ある一定 圧力から急激に吸着が生じた(図2)。これは、PCP/MOFに 見られるゲートオープン圧であり、直鎖状炭化水素を吸着さ せると、ゲートがオープンすることが分かった。一方で、シク ロヘキサン、2,3-ジメチルブタン、3,3-ジメチルブタンを吸着 質に用いた場合は、吸着しなかった(図 2)。炭化水素の形 状により、空孔のゲートオープンが起こる・起こらないという 選択性を有していることが明らかとなった。また脱着挙動を

1D Channel Chem. Commun. 2014, 50, 15209. Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4776.

図 2 活性化したピラー[5]ア レーン結晶の形状選択的ア ルカン吸着

調べると、取り込まれた直鎖アルカ ンは、室温減圧下においても全く放 出されなかった(図 2)。吸着された 後の直鎖アルカンの構造を解析す るためにヘキサン⊂ピラー[5]アレ 一ン錯体結晶を合成した。その結晶 構造は、ピラー[5]アレーンの空孔 内部にヘキサン(C6)が1分子包接 されていた(図 2)。また C6 の C-H

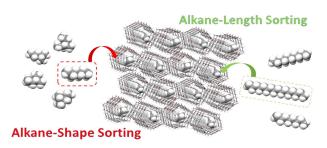


図 3 活性化したピラー[5]アレーン結晶の形状および 鎖長選択アルカン吸着

基のうち、8 つの C-H 基がピラー[5]アレーンのベンゼン環と CH/π相互作用していることが明 らかとなった。これが、炭化水素を安定に取り込んでいる要因であると考えられる。3

ピラー[5]アレーンは、直鎖アルカンを吸着することから、浸漬によるアルカンの形状・鎖長選



択性を調査した。 $C_6H_{14}$ のアルカン異性体は 5 種類存在するが、活性化したピラー[5]アレーン結晶を $C_6H_{14}$ のアルカン異性体混合溶液に漬け込むと、 $C_6H_{14}$ のアルカン異性体の中から直鎖状アルカンである  $C_6$  のみを選択的に取り込むということを見出した(図 3)。蒸気吸着と同様に空孔サイズに適合した直鎖アルカンのみを選択的に取り込むと考えられる。また活性化したピラー[5]アレーン結晶を、直鎖アルカン $C_6$ - $C_16$  の等モル混合溶媒に浸漬させたところ、 $C_16(39\%)$ 、 $C_15(20\%)$ 、 $C_14(10\%)$ 、 $C_13(5\%)$ 、それ以外  $(C_6$ - $C_12)$ 26%という、長い直鎖アルカンを選択的に取り込むという結果となった。この理由は、 $C_13$  以上の長い直鎖アルカンではピラー[5]アレーン 2 分子が共同的に炭化水素 1 分子を取り込むためである。このことはX線構造解析及び計算の結果から明らかとなった。

## ③ ヒドロキノンからなるピラー[6]アレーンの部分酸化による 2 次元シート状集合体及び焼成

<u>によるカーボンポーラスシートの</u> 合成

ピラー[6]アレーンは 6 角柱構造であるため、敷き詰めることができれば 2 次元ヘキサゴナルシート構造を得ることができる。ピラーアレーンは、ヒドロキノンから構成されているために、酸化すればヒドロキノンは



図 4 六角柱ピラー[6]アレーンの集積化による2次元シートと焼成によるポーラスカーボンの合成.

ベンゾキノンへと変換され、生じたベンゾキノンは残存するヒドロキノンと電荷移動錯体を形成する(図 4)。ピラー[6]アレーンは 6 角柱構造であるために、電荷移動錯体の形成は分子間で進行し、6 角柱構造が集積化した 2 次元へキサゴナルシート構造を得ることができた。モレキュラープローブ法から空孔サイズを算出した結果、出発物質のピラー[6]アレーンは 4.10 Å、12 次元シート構造は 4.04 Å の空孔サイズを有していた。出発物質のピラー[6]アレーンの空孔サイズを保ったまま 2 次元シート構造を形成していることが分かった。2 次元シート構造を焼成して、ポーラスカーボンシートの合成を行った。モレキュラープローブ法から焼成体の空孔サイズを算出した結果、4.09 Å の空孔サイズを有していることが分かった。焼成後も出発物質のピラー[6]アレーン、2 次元シートと同様の空孔サイズを保持していることが分かった。無機テンプレートを用いる通常の方法とは全く異なる方法論で新しいポーラスカーボンを作ることができた。2

④ 6角柱ピラー[6]アレーンと5 角柱ピラー[5]キノンの共集合によるベシクル集合体の創製

6 角柱構造のピラー[6]アレーンを集積化させることで2次元シート構造の形成に成功した(図 4)。より高次な集合体

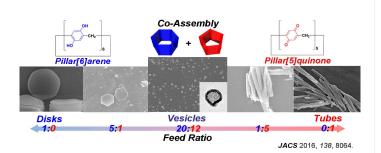


図 5 ヒドロキノンのピラー[6]アレーンとベンゾキノンのピラー [5]キノンの共集合によるベシクル状集合体の形成 形成を目指し、フラーレン C60を模倣した3次元ベシクル構造の形成を試みた。フラーレンは、6角形構造の中に5角形構造が存在することで曲面を与え球状の構造となる。このことから5角柱構造のピラー[5]アレーンが6角柱構造のピラー[6]アレーンが形成する2次元シートに組み込まれれば、フラーレン様の球状集合体が得られると予測した(図5)。対称性の低い5角柱ピラー[5]アレーンが6角柱ピラー[6]アレーンからなる2次元シートに組み込まれるように、5つのベンゾキノンからなるピラー[5]キノンを用いた。ピラー[6]アレーンが過剰もしくはピラー[6]アレーンが過剰もしくはピラー[6]アレーンが動き詰まることにより6角形の結晶が得られた。一方でピラー[5]キノンが過剰もしくはピラー[5]キノンのみの場合では、ファイバー構造を形成した。一方、組成をフラーレンの比(ピラー[6]アレーン:ピラー[5]キノン=20:12)で混合すると球状の集合体が得られた。TEM 観察からも中空の球状構造が確認され、ベシクル構造を形成していることが分かった。通常ベシクル状分子は両親媒性分子の集合によって形成される。一方で本研究では、5角形と6角形を混合して得られるベシクルであり、幾何学的デザインに基づく新しいベシクル形成法であるといえる。4

## 3. 今後の展開

①ピラー[n]アレーン1次元チャネルの炭化水素の選択的分離をカラム充填剤へと展開するためには、結晶状態のピラー[n]アレーンを用いるため、その耐溶剤性の向上が必要となる。また、シリカゲル表面にピラー[n]アレーンを担持させた方が、バルク体を用いるよりも、格段に使用量を減少させることができるため、実用化へは有効であるといえる。1研究室レベルの取り組みでは、迅速な研究の進展は難しいため、共同研究や企業との連携が必要な段階であると思われる。

## 4. 評価

## (1)自己評価

(研究者)

独自に開発した柱型リング状分子"ピラー[n]アレーン"の研究展開として、ピラー[n]アレーンを組み上げて新たな空間材料の創出を目指した本研究は、当初は、どのように研究目標を達成していけばいいか、非常に苦心した。しかし、さきがけ内での総括・アドバイザー・研究者とのディスカッションや共同研究から、ピラー[n]アレーンの形状に注目し、それを基に集積化させるという方向性を見出すことができた。黒田バーチャルラボを有効に活用できたといえる。国際強化支援も、世界トップレベルの一流研究者とのディスカッションという得難い経験であったとともに、研究者としての幅を大きく広げ、世界に打って出る良いきっかけになったと思う。また初年度に購入した高精度ガス/蒸気吸着量測定装置はピラー[n]アレーン独自の吸着特性を評価するために非常に役立ったため、研究を進めるための研究費も適切に執行できたと考える。これまでのホストーゲスト化学は溶液の化学であったが、固体バルク空間材料へと大きく研究を展開することができたため、当初予測したよりも、大きく研究を展開させることができたと評価する。さきがけ研究における異なるフィールドの研究者との交流が生み出した成果であるともいえる。しかし材料の実用化には、次のステージへの研究展開が必要な段階である。またピラー[n]アレーンは、中国をはじめとする多くの海外研究者に用いられるようになっている。その中で、著書(RSC)及び総説(Chemical Review, ACS)を執筆できたことは、研究代表者が

この分野の第一人者であることを示すことができたといえる。

(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)

ピラーアレーンの集積化、構造制御、新しい炭素材料への展開など、当初の研究計画を超えてオリジナリティの高い研究基盤を確立したことは大変高く評価できます。加えて、論文の質と量、特許出願、海外学会等での研究発表、レビューの執筆などの成果は数多くの表彰・受賞からも裏付けられており、さきがけ研究の理想的な姿であると思います。

領域内での議論、国内外の研究者との共同研究、学生の指導等を通して、研究を進めています。論文もさることながら、Chem.Rev.誌や専門書「Pillararenes」の編著など、この領域での研究者としてのイニシアティブを確立したことは高く評価します。さきがけ研究資金を最大限活用し、購入機器を有効に活用した点も評価されます。現状に満足することなく、「高き」を求めて、優れた研究者と刺激し合いながら更に成長することを望みます。

ポーラスカーボン材料や精密な吸着・分離材料など産業的にも広範な分野で有用な基幹材料として発展が大いに期待されます。 課題はコストと特異的機能の発現であり、この材料でなければ達成できない優れた機能を有する材料をリーズナブルなコストで提供できることが必要です。材料設計の自由度と拡張性が、魅力的な機能発現を生むものと期待しています。ただし、急いで応用を考えるのではなく、この材料の科学を極め、材料科学におけるメジャーな材料に育ててほしいと思います。

多くのさきがけ研究者等との共同研究を進めることにより、ピラーアレーンを一つの大きな 学術分野として高めることに成功し、その第一人者として大きく飛躍しました。研究の新たな方 向性は、大きな広がりを感じさせ、今後の更なる展開に期待します。

#### 5. 主な研究成果リスト

#### (1)論文(原著論文)発表

1. <u>Ogoshi, T.</u>; Ueshima, N.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Furuta, T.; Sakakibara, F.; Yamagishi, T. "The Template Effect of Solvents on High Yield Synthesis, co-Cyclization of Pillar[6]arenes and Interconversion between Pillar[5]- and Pillar[6]arenes",

Chem. Commun. 2014, 50, 5774-5777.

2. <u>Ogoshi, T.</u>; Yoshikoshi, K.; Sueto, R.; Nishihara, H.; Yamagishi, T. "Porous Carbon Fibers Containing Angstrom-Level Controlled Pores from Pillar[6]arene Cavity Size by Calcination of Two Dimensional Porous Sheets".

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6466-6469.

3. <u>Ogoshi, T.</u>; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Sakata, Y.; Akine, S.; Yamagishi, T. "Host-Guest Complexation of Perethylated Pillar[5] arene with Alkanes in the Crystal State",

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 9849-9852.



- 4. <u>Ogoshi, T.</u>; Sueto, R.; Yoshikoshi, K.; Yasuhara, K.; Yamagishi, T. "Spherical Vesicles Formed by Co-Assembly of Cyclic Pentagonal Pillar[5]quinone with Cyclic Hexagonal Pillar[6]arene", *J. Am. Chem. Soc.* 2016, **138**, 8064–8067.
- 5. <u>Ogoshi, T.</u>; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. "Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts Pillar[n]arenes: New Key Players for Supramolecular Chemistry", *Chem. Rev.* 2016, **116**, 7937-8002.

## (2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.

発明者: 生越友樹、山岸忠明、阿久津知宏

発明の名称:ポリマー 出 願 人:金沢大学

出 願 日: 2015年4月30日 出願番号: 特願2015-092765

2.

発明者: <u>生越友樹</u>、山岸忠明、吉越久美子、西原洋知

発明の名称:多孔質炭素材料およびその製造方法

出 願 人: 金沢大学、東北大学 出 願 日: 2015年3月6日 出 願 番号: 特願 2015-045093

(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)

## 学会発表(Invited Lectures)

(1) Ogoshi, T. "Pillar[n]arenes: Simple Molecular Receptors to Bulk-State Supramolecular Materials"

ICREA Conference on Functional Nanocontainers

2016年10月20日, CalixaForum Auditorium Tarragona, Spain (Invited Lecture)

(2) <u>Ogoshi, T.</u> "Pillar[n]arene-based Supramolecular Assemblies for Multi-layer Films and Carbon Fibers with Controlled Pores at Angstrom Level"

ACS 251st National Meeting

2016 年 3 月 16 日, San Diego Convention Center, San Diego, U. S. (Invited Lecture)

(3) <u>Ogoshi, T.</u> "Pillar[n]arenes: from Simple Molecular Receptors to Bulk Supramolecular Materials"

13th International Conference on Calixarenes (Calix 2015)

2015 年 7 月 8 日 Atahotel Naxos Beach, Giardini Naxos (Sicily), Italy (Invited Lecture)

(4) <u>Ogoshi, T.</u> "Pillararenes: Easy-to-Make and Versatile Receptors for Supramolecular Chemistry"

International Symposium on Frontiers of Molecular Recognition and Function, ICCAS-LMRF



- 2014年6月6日, Chinese Academy of Science, Beijing, China (Invited Lecture)
- (5) Ogoshi, T. "Pillararenes: Easy-to-Make and Versatile Receptors for Supramolecular Chemistry"

China-Japan Joint Symposium on Functional Supramolecular Architectures 2013 年 10 月 27 日, Soochow University, Suzhou, China (Invited Lecture)

## 受賞

- (1) 生越友樹, 2016 年度 Chemist Award BCA「超分子集合体を形成する柱型環状分子 Pillar[n]arene の合成」公益財団法人 MSD 生命科学財団 2016 年 11 月 19 日
- (2) 生越友樹, 平成 28 年度(第 12 回) 野副記念奨励賞 「柱型環状分子 Pillar[n]arene の創成と機能性空間材料への展開」基礎有機化学会 2016 年 9 月 2 日
- (3) Tomoki Ogoshi, 2014 Polymer Journal 論文賞一日本ゼオン賞 「Extension of Polyethylene Chains by Formation of Polypseudorotaxane Structures with Perpentylated Pillar[5] arenes」 高分子学会 2015 年 5 月 28 日
- (4) 生越友樹, 平成 26 年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞「柱状環状ホスト分子を用いた超分子化学に関する研究」文部科学省 2014年4月15日

## 著作物

- "Pillararenes" Ogoshi, T. Ed., The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2015.
- Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Versatile Macrocyclic Receptors for Supramolecular Chemistry" In "Comprehensive Supramolecular Chemistry II", Vol. 3, Ed. by Rissanen, K., Elsevier, 2016, in press.
- Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Bulk Supramolecular Assemblies Constructed from Macrocyclic Compounds" In "Conjugated Objects", Eds. by Nagai, A.; Takagi, K., Pan Stanford Publishing, 2016, in press.
- Ogoshi, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Easy-to-Make Pillar-Shaped Macrocyclic Hosts for Supramolecular Chemistry" In "Calixarenes and Beyond", Eds. by Neri, P.; Sessler, J. L.; Wang, M. X., Springer, 2016, 485-510.
- Ogoshi, T.; Kakuta, T.; Yamagishi, T. "Pillar[n]arenes: Synthesis, Structure, and Applications" In "Encyclopedia of Polymer Science and Technology, 4th Edition", 2016, in press.



## 研究報告書

「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計 算科学的デザイン」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 金賢得

## 1. 研究のねらい

本研究では、高次ナノ超構造体におけるナノ素子内・素子間の空間空隙を主導パラメータ群と捉え、そこに新たな操作性を見出すことで、バルク半導体や孤立系ナノ素子では達成できない革新的光機能を発現する空間空隙デザインを、独自開発してきた非断熱第一原理分子動力学法によって先導的に提案していく。具体的には、ナノ素子内・素子間の空間空隙を操作することで、励起特性やフォノンモードまでを変化させ、新しい光機能を引き出す。特に、高次ナノ超構造体における静的なバンド構造だけでなく、Multiple Exciton Generation / Recombination (MEG/MER)を含む高位光励起ダイナミクスそのものを制御し、超高効率光電変換を実現する物質デザインを計算科学的に提示する。本研究の最終段階では、期待する光電変換効率に見合った単位ナノ素子の種類・空間スケール・空間空隙のタイプを具体的な数値や物質で示し、空間空隙に関する操作情報を物質開発の本質的手がかりとして提案していく。本研究における先導的提案を trigger として、各種分光実験を遂行させ、MEG 効率上昇やMER 抑制、効率的電荷抽出、双極子 switching、効率的熱電変換など様々な機能を具現化していく。

また、本さきがけ受給期間中に生まれた共同研究として、新たに下記の研究目標を立ち上げた。

- ・次世代の量子計測・量子情報素子として期待される Nitrogen Vacancy(NV)-Diamond 内のナノ空隙にトラップされた単一電子の特異な光励起特性を明らかにし、その制御に向けた先導的デザインを提案する。
- ・金属量子ドット+有機分子からなる新規ナノ複合体の空間配置を操作することで、効率的 電荷分離・電子移動反応を達成し、その機能向上のための先導的デザインを与える。
- ・独自開発した素凝集系に適用可能な量子分子動力学法を用いて、多孔性構造内部への水素分子の浸透・拡散・吸着現象を解明し、室温での高効率水素輸送・貯蔵を実現する多孔性ナノ空間材料の先導的デザインを提示する。

## 2. 研究成果

## (1)概要

半導体量子ドットを単位素子として周期的に配列した高次ナノ構造体である量子ドット結晶において、量子ドット素子間のナノ空隙を操作することで各素子からの波動関数の浸み出しを変化させ、その量子共鳴によってバンドギャップを系統的に変化させられ、電子と正孔の独立な取り出しも可能になるという新原理を提案した。また、量子ドット結晶を300 K まで温度上昇さ

せ、その熱揺らぎが量子ドット結晶のバンド構造や電子ーフォノン相互作用に与える効果を解析し、ナノ素子内・ナノ素子間の様々な周波数のフォノン振動がナノ空隙のみによって独立に操作できることを見だした。さらに、独自の非断熱第一原理分子動力学法によって、孤立量子ドットやバルク半導体では達成できない高効率 MEG が量子ドット結晶内で発生し、「単位素子である量子ドットの組成・サイズ・形などを変えることなく、ナノ空隙のみで MEG を効率化できる」という高位光励起の新しい操作性を提起した。

NV-Diamond においては、電子スピン自由度込みの光励起ダイナミクスを追える非断熱第一原理分子動力学法を開発し、NV-Diamond の特殊なナノ空隙によって、異種電子軌道の局在化がエネルギー的に近接して発生し、励起された電子スピンの分極情報が超高速消失されるという基礎原理を発見した。一方で、長時間スケールの分極消失には、三重項励起状態間のdephasing が寄与していることを示唆し、二つの異なる原理が NV-Diamond 中の電子分極消失を支配していることを明らかにした。

孤立分子から固体に至るまで適用可能な量子分子動力学法を独自開発し、液体水素・固体水素・過冷却水素の構造・ダイナミクス・輸送係数の実験値を温度依存性まで含めて再現することに成功した。以上の知見は全て、多孔性構造への水素浸透・拡散・吸脱着に関する研究のベースになる。実際、多孔性構造内の吸着サイトについて、水素分子との物理吸着のための相互作用ポテンシャルを第一原理計算から同定し、それらを量子分子動力学のプログラム中に境界条件として埋め込む作業を開始した。

Au 量子ドットにポルフィリン分子が吸着したナノ複合体において、ポリフィリン分子の空間配向のみによる電荷分離状態の長寿命化の起源を、face-onとedge-onの空間配置の違いによる特徴的な電荷分離状態を特定することで明解に説明することに成功した。

## (2)詳細

研究テーマ A「高次ナノ超構造体の空間空隙を主導パラメータ群とする高効率光電変換物質の計算科学的デザイン」(主な研究成果リストの論文 1,3,4,5,6)

半導体量子ドットを単位素子として周期的に配列した高次ナノ構造体である半導体量子ドット結晶において、量子ドット素子間のナノ空隙を操作することで各素子からの波動関数の浸み出しを変化させ、その量子共鳴によってバンドギャップを系統的に変化させられるという新原理を提案した。[7] これは、ナノ素子や素子間の空間スケールが大きく、双極子―双極子相互作用しか引き出せなかった従来の"集合体"とは本質的に異なる新たな高次ナノ構造体の提起である。さらに、Hで表面 passivate した Si 量子ドット(Si-H)において量子ドット結晶を 300 K まで温度上昇させ、その熱揺らぎが量子ドット結晶のバンド構造や電子ーフォノン相互作用に与える効果を解析したところ、①量子ドット結晶が創り出す新たな結晶性によって、THz 領域の低周波数フォノン振動が出現する、②量子ドット内部の Si-Si 結晶性フォノン振動とSi-Hリガンド性フォノン振動が量子ドット結晶内のナノ空隙のみによって独立に操作できる、③ナノ空隙によって電子と正孔を選択的に取り出すことができる、ことを見だした。[5]これらの発見は、熱電変換効率増幅を目指すナノスケール熱制御について、ナノ空隙のみを主導パラメータとする新しい操作性の提案である。

300K で時間依存して揺らぐバンドエネルギーと電子—フォノン結合を計算し、量子ドット結晶

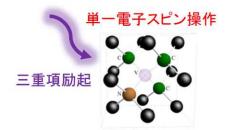


内のナノ空隙を主導パラメータとして MEG/MER の計算をすべて完了した。その結果、孤立量子ドットやバルク半導体では達成できない高効率 MEG が量子ドット結晶内で発生し、かつ MEG 生成率をナノ空隙のみで操作することが可能であると見だした。[1] すなわち、「単位素子である量子ドットの組成・サイズ・形などを変えることなく、ナノ空隙のみで MEG を効率化できる」というナノ空隙を主導パラメータとする新しい MEG 操作性を提起した。

他にも、Core/Shell 型量子ドット結晶において結晶全体の誘電率がナノ空隙操作のみによって switching することを見出している。

## 研究テーマ B「Nitrogen Vacancy(NV)-Diamond のナノ空隙にトラップされた単一電子の革新的 光励起特性と先導的デザイン」(主な研究成果リストの論文 2)

電子スピンを単サイト毎に高速・省電力で制御でき次世代の量子計測・量子情報素子として期待されるNV-Diamondにおいて、電子スピン自由度込みの光励起ダイナミクスを追える非断熱第一原理分子動力学法を新たに開発した。[3]計算の結果、NV-Diamondが内部に持つ特殊なナノ空隙(Vacancy)によって、柔らかなN-C結合周辺に異種電子軌道の局在化がエネルギー

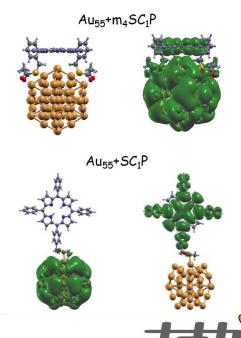


NV-Diamond

的に非常に近接して発生し、その結果、初期に励起された電子スピンの分極情報が超高速消失されるという基礎原理を発見した。本手法によって、実験で初観測された 10K~300K での fs オーダーの depolarization 時定数を温度依存性まで含めて再現することに成功している。また、同じ実験で観測された ps オーダーの長時間 depolarization 時定数についても、NV-Diamond の異なる三重項励起状態間の dephasing によって発生していることを示唆し、二つの異なる原理が NV-Diamond 中の電子分極消失を支配していることを明らかにした。

# 研究テーマ C「金属量子ドット+有機分子からなるナノ複合体の空間配置を利用した革新的光機能創成と先導的デザイン」

金属量子ドットに有機分子が結合した新規ナノ複合材料が示す効率的電荷分離・電子移動反応の基礎原理を独自開発した非断熱第一原理分子動力学法によって明らかにし、その創製指針までを先導する。具体的には、次ページ図のように Au 量子ドットに有機分子であるポルフィリンを face-on と edge-on の異なる空間配置で吸着させた系で、その配向操作による電子ー正孔電荷分離状態の長寿命化の起源を、計算科学的に追究している。これについて、Au 量子ドットにポルフィリン分子がそれぞれ face-on と edge-on の二種類の空間配置で結合したナノ複合体の構造を安定的にデザインすることに成功し、edge-on の吸着形態までを特定できた。さらに軌道計算を行うことで、face-on と



edge-on の空間配置の違いによる特徴的な電荷分離状態差を全て特定し、edge-on での効果的な電荷分離状態を説明することに成功している。

## 研究テーマD「効率的水素貯蔵・輸送を実現する多孔性構造の先導的デザイン」

孤立水素分子から固体水素に至るまで適用可能な量子分子動力学法を独自開発し、液体水素の動径分布関数・拡散係数・粘性率の実験値を異常な温度依存性まで含めてすべて再現することに成功した。[12] さらに、溶媒和構造・分子配向・libration・H-H 振動・cage 脱出などの分子内・分子間自由度の動的挙動や微視的分子構造の解析を行い、液体水素の新しい描像を報告した。[11] 凝固点温度以下では、安定的な六方最密構造を持つ固体水素を実現し、固体水素のフォノンモード振動数 40cm<sup>-1</sup> や固液相転移による HH 振動数の数 cm<sup>-1</sup> オーダーの微小飛びまでを再現することに成功している。[9] その後、冷却実験で未だに捉えられておらず未知の量子凝縮相とされる過冷却状態を computational に達成し、温度上昇と共に red シフトして消えていくボゾンピークや、拡散メカニズムの質的変化など、実験的モニタリングを先導する先駆的結果を得た。[6] 最近では、水素凝集系で熱伝導非平衡系を実現することに初めて成功し、熱流による水素分子内振動の動的秩序化が起こることを発見した。[2]

以上の結果や知見は全て、多孔性構造内部への水素分子の浸透・拡散・吸脱着に関する研究のベースになる。

## 3. 今後の展開

量子ドット結晶のMEG/MER計算について、10K・77K・100Kでの異なる温度でも同様の計算を実行中であり、温度効果までを見極めていく。同時に、高次ナノ超構造体の光機能材料としての可能性をさらに広げるため、下記の様々なタイプの高次ナノ超構造体の計算を行っている。

- ・単位ナノ素子が球形ではない量子 rod 結晶や量子 cubic 結晶:電荷分離や双極子 switching の強化を狙う。
- ・「非」単純立方格子からなる量子ドット結晶:単純立方格子より接面が増えることによる量子共鳴の増幅効果、またトポジカル効果の発現がないかを見極める。
- ・量子ドット素子が荷電 ligand を持つ量子ドット結晶:荷電ナノ空間による量子共鳴の増幅効果、より大きな空間スケールの導入による操作性の向上を試みる。
- ・Si 量子ドットに①安定な-CH<sub>3</sub> ligand を付けた量子ドット結晶、②電気陰性度の大きい-F ligand を付けた量子ドット結晶:Si-H 量子ドット結晶や荷電 ligand との差を量子共鳴の大小や共鳴長の変化に注目しつつ見極め、量子ドット結晶における ligand の役割に決着をつける。

研究代表者は今後も、実験家を様々な角度から計算科学的に先導することで、バルク半導体や単一孤立系のナノ素子では達成不可能な革新的高次ナノ超構造体を実現させ、超空間を主導パラメータとするナノ空間材料の創製に挑戦し続けていく。その過程では、さきがけで築いたネットワークや経験を十分に活用し、空間制御による物性の制御を機能発現に結びつけ、具体的な材料の創製・開発まで進めていく。特に、実験家が実験したくなるような新しい原理・理論的な可能性を提示し、実験家の予想・発想が追いつかない部分を補うことで、新材料の先導的提唱へ展開していく。



## 4. 評価

## (1)自己評価

(研究者)

研究目標の達成状況: 量子ドット結晶に関する論文を2報執筆した。本さきがけのメインテーマである光励起ダイナミクスについては、最終的に非常に興味深い結果を得て、現在論文投稿中である。また、さきがけ領域会議での議論や、さきがけ研究者との交流を通して、さきがけ領域内外の実験家との共同研究が4つ立ち上がり、現時点で関連論文が8報出版されるにいたった。これらの業績が評価されて、学会若手賞を3件受賞し、各種学会誌の解説記事や、海外招待講演も舞い込むようになった。(「5. 主な研究成果リスト」参照)

研究の進め方: 独自の理論を伸ばしながら、前向きな研究姿勢を堅持して、他の領域の研究を吸収しつつ、研究を行った。適任の研究補助者をスムーズに確保し、適切な研究実施体制が確立できた。研究費の執行対象も、本さきがけ研究の遂行に大きな助けとなったハイパフォーマンス・コンピュータ費や人件費であり、大いに有効活用された。

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): 本さきがけ研究が机上の空論ではないことは、本さきがけ研究をトリガーとして、実験家との多くの共同プロジェクトが開始されたことからも明らかである。特に、同世代の若手研究者たち(坂本雅典氏(京都大学)・遠藤政幸(京都大学)・立川貴士氏(神戸大学)・古部昭広(徳島大学))と定期的な国際シンポジウムを立ち上げ、その活動が評価されて京都大学より資金援助(学際・国際・人際融合事業「知の越境」融合チーム研究プログラムーSPIRITSー)も受けている。また、そこでのメンバーを中心に、多様な操作性を持つDNAを利用した超精密高次ナノ複合構造体の創製へ向けて、チームプロジェクトが始動し、予算獲得へ向けて具体的に動き始めた。SPIRITSの国際シンポジウムでは、Nicholas Kotov 教授(Michigan University)、Loh Zhi-Heng 教授(Nanyang Technological University)、Minhaeng Cho 教授(Korea University)など海外の有力教授を招いて、お互いの学術講演と議論を行い、上記チームプロジェクトの深化を目指している。

以上のように、本さきがけ研究によって提起された超空間を主導パラメータ群とする高次ナノ超構造体は、様々なタイプの合成や分光測定が実験家によって具体的に開始されており、近い将来、超空間を主役とした低コスト・省スペースの高効率光電変換・熱電変換材料が開発されてくるだろう。そこでの成功は、単に有用な材料の開発というだけでなく、超空間という全く新しい開発概念および指導原理の創出を印象づける非常にインパクトの高いものとなる。

(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)

提案時の理論研究テーマから大きく研究を発展させ、実験研究者との共同研究、実験家の 先導へ繋げた点は評価できます。 ナノ粒子複合体の機能が次元性や距離などのパラメータ により大きく異なることを計算で示したこと、孤立系にとどまっていたナノ粒子の研究を複合化 まで広げ理論的に先導的に取組んだことは大きな成果だと思います。本研究は大規模計算が 急速に発展しているなかでの先駆的な研究となる可能性が高いと思います。

理論家と実験家の連携について、十分理解した上で研究を進めている点は素晴らしいと思い



ます。すなわち、理論家が先導する興味深い理論予言が実験家を刺激し、実験家が生み出す 実験事実に理論解釈を与え、さらに理論が先導して実験家を刺激することができるようになっ たのは多いに評価できます。多くのさきがけ研究者と交流、共同研究を実施し、お互いに影響 を及ぼし成果に繋げました。

さきがけ研究者との共同研究のスタートが実証するように、すでに研究成果は学術領域に 波及し始めています。 成功例を次々に示し、この計算の有効性を世の中に知らしめることに より、材料科学全体に波及効果が表れると期待されます。基礎的な研究であるため早急な経 済効果は見込めないかもしれませんが、長期的に見ると大きな波及効果に繋がるものと思い ます。

実験研究者との共同研究を進める過程で、理論内に閉じることなく実験事実を理解し、それに基づいた科学計算を展開できる研究者として大いに飛躍成長したと思います。加えて、積極的な議論と連携は超空間領域全体の活性化に繋がりました。研究補助者の指導にも優れ、さきがけ採択後の発表論文数の増加が研究者としての飛躍を物語っています。

### 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

\*研究代表者がcorresponding authorである場合には名前に下線を引いた。

- 1. I-Ya Chang, DaeGwi Kim, and <u>Kim Hyeon-Deuk</u>, *Control of Multiple Exciton Generation and Electron-Phonon Coupling by Interior Nano Space Existing in Hyper-Structured Quantum Dot Superlattice*, submitted to Nano Letters.
- 2. Ronald Ulbricht, Shuo Dong, I-Ya Chang, Bala Murali Krishna Mariserla, Keshav M. Dani, <u>Kim Hyeon-Deuk</u>, and Zhi-Heng Loh, *Jahn-Teller-Induced Femtosecond Electronic Depolarization Dynamics of the Nitrogen-Vacancy Defect in Diamond*, Nature Communications (2016) DOI: 10.1038/ncomms13510.
- 3. I-Ya Chang, DaeGwi Kim, and <u>Kim Hyeon-Deuk</u>, *Controls of Electronic Structures and Phonon Dynamics in Quantum Dot Superlattice by Manipulating Interior Nano Space*, ACS Applied Materials and Interfaces (2016) **8**, 18321–18327.
- 4. DaeGwi Kim, Shougo Tomita, Kazuma Ohshiro, Taichi Watanabe, Takenobu Sakai, I-Ya Chang, and Kim Hyeon-Deuk, Evidence of quantum resonance in periodically-ordered three-dimensional superlattice of CdTe quantum dot, Nano Letters (2015) 15, 4343-4347.
- 5. <u>Kim Hyeon-Deuk</u>, Joonghan Kim and Oleg V. Prezhdo, *Ab Initio Analysis of Auger-Assisted Electron Transfer*, Journal of the Physical Chemistry Letters (2015) **6**, 244–249.
- Kim Hyeon-Deuk, Yoichi Kobayashi and Naoto Tamai, Evidence of Phonon-Assisted Auger Recombination and Multiple Exciton Generation in Semiconductor Quantum Dots Revealed by Temperature-Dependent Phonon Dynamics, Journal of Physical Chemistry Letters (2014) 5, 99-105.

### (2)特許出願

研究期間累積件数:O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)

## 主要な学会発表

- 1. Asian Photochemistry Conference (Nanyang Technological University, Singapore) <u>招待</u> <u>講演</u>, Controls of Electronic Structures and Photoexcited Dynamics in Quantum Dot Superlattice by Manipulating Interior Nano Space (2016)
- 2. 第 5 回 新化学技術研究奨励賞 <u>受賞講演(新化学技術推進協会)</u>, *革新的光機能を発現する高次ナノ構造体の計算科学的デザインと高次ナノ材料設計指針の先導的提案* (2016)
- 3. 第 8 回 分子科学会奨励賞 <u>受賞講演(神戸大学)</u>, 核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学的アプローチ(2016)
- 4. Chemistry and Physics at Low Temperatures 2016 (Biarritz, France), *Distinct Structural* and *Dynamical Difference between Supercooled and Normal Liquids of Hydrogen Molecules* (2016)
- 5. 第10回 日本物理学会 若手奨励賞 <u>受賞講演</u>(東北学院大学), 核量子性が凝縮系物性に与える影響の計算科学的実証と解明(2016)

### 著作物

- 1. 「日本物理学会誌」 最近の研究から (2017) [出版予定] 核量子性が顕在化する量子凝縮相の非経験的分子動力学法ー分子から固体までー金賢得,安藤耕司
- 2. 分子科学会会誌「Molecular Science」(2016) **10**, A0084 核量子性を取り入れた量子分子動力学法の構築と水素分子性量子凝縮体への分子科学 的アプローチ

### 金賢得

3. 日本コンピュータ化学会会誌「The Journal of Computer Chemistry, Japan」(2016) **15**, in press

Quantum Molecular Dynamics Simulation Method for Condensed Hydrogen Systems Kim Hyeon-Deuk

- 4. 分子シミュレーション研究会誌「アンサンブル」非断熱特集号 (2016) **18**, 224-227. ナノスケールマテリアルに発現する革新的光励起ダイナミクスの計算科学的探究金賢得
- 5. 光化学協会会誌「光化学」(2015) 46, 45-49.

光励起されたナノ素子に発現する革新的光化学現象の計算科学的探究:多励起子生成・ 消滅と高効率電荷移動

金賢得

### 受賞

新化学技術推進協会(JACI) 新化学技術研究奨励賞(2016年) 日本物理学会 若手奨励賞(2015年) 分子科学会 奨励賞(2015年)



# 研究報告書

## 「ゼオライト骨格中ヘテロ原子の直接観察とサイト制御」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 阪本 康弘

### 1. 研究のねらい

規則性ミクロ多孔質材料であるゼオライトの骨格中へテロ原子は、規則的に配列したもの以外その正確な位置は明らかにされておらず、ゼオライトの触媒利用など、活性サイトの精密制御が必要な系において大きな課題となっている。その原因のひとつとして原子分解能で局所構造の実像観察が可能な電子顕微鏡法が、ゼオライトの電子線照射によるダメージのため、十分機能を発揮していないことにある。

一方、最先端の収差補正走査透過電子顕微鏡(AC-STEM)法により sub-Å の超高分解能で材料のイメージングが近年可能となってきた。この方法は、通常の TEM 法と像形成の原理が異なるうえ、対物レンズの影響が無く試料厚さの影響を受けにくいため、得られる画像の解釈が直感的で容易である。また、さまざまな角度に散乱された電子を選択的に検出器で受けることにより、原子番号に依存したイメージングができるという利点もある(重元素を選択的にイメージングする高角度散乱暗視野 STEM(STEM-HAADF)法や軽元素のイメージングが可能な環状明視野 STEM(ABF-STEM)法がある)。

本研究課題では、sub-Aの超高分解能をもつAC-STEM法と申請者がこれまで培ってきた規則性多孔質材料の構造評価に関する経験と知識を用いゼオライト骨格を構成する T 原子 (Si 原子等)直接観察を試みるとともに、Si 原子以外のヘテロ原子(AI、Ti、Sn 原子等)を選択的に原子分解能イメージングし、その位置と分布を世界で初めて同定することを目的とする。また、ヘテロ原子位置と合成手法や条件との関係を明らかにしその制御方法を検討する。

本研究課題は、ゼオライト骨格を構成するヘテロ原子を"真に"原子レベルで選択的にイメージングしようという挑戦的な提案である。この試みが達成されることによって、高効率で高性能なゼオライト触媒の開発が可能になり、長年の課題であった骨格中の AI 原子の分布が解明されるだけでなく、新規ゼオライトの構造決定やゼオライト分離膜の配向性の評価など応用上重要な評価技術に革新をもたらすと考えられる。

## 2. 研究成果

#### (1)概要

本研究課題では、ゼオライト骨格中へテロ原子の選択的原子分解能イメージングとその分布の解明を目指し以下のテーマで進めた。研究テーマ A と B の結果を踏まえ、研究テーマ C 「不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング」を最終目的とした。

### (研究テーマ A) ゼオライト骨格中 T 原子の原子分解能イメージング

本研究テーマでは、CHA型ゼオライトのAC-STEM観察を行った。骨格を構成する8員環メインチャネルとともに、高分解能透過電子顕微鏡(HRTEM)観察では困難な4員環を構成

するT原子をイメージングすることができた。

### (研究テーマ B) 規則配列したヘテロ原子の選択的イメージング

本研究テーマでは、LTA 型ゼオライト骨格中に規則配列した Si 原子(原子番号 14)と AI 原子(原子番号 13)をイメージングすることを試みた。STEM-HAADF像のフーリエ回折図形に Si と AI 原子の違いを反映した 531 反射が観察されたことから、STEM-HAADF像に Si と AI 原子の違いが反映されていることが明らかになった。

### (研究テーマ C) 不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング

本研究テーマでは、\*BEA 型、MFI 型、CON 型ゼオライト骨格中の Sn 原子(\*BEA 型、MFI 型)や Zn 原子(CON 型)のイメージングを AC-STEM 法により行った。Sn 原子は比較的大きな原子番号(50)をもつためゼオライト骨格中に明るい輝点として観察された。また、Zn 原子(原子番号 30)は、一部の原子カラム(例えば T6 サイト)で他の等価な原子カラムよりもそのプロファイルが大きく、Zn 原子を含んだ原子カラムであることを示唆していることが明らかになった。(5. 主な研究成果リスト文献3)

### (2)詳細

## (研究テーマ A) ゼオライト骨格中 T 原子の原子分解能イメージング

### CHA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察

CHA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察および HRTEM 観察を行った。HRTEM 像(図 1b)ではメインチャネル(8 員環)のみ明るいコントラストとして観察されているが、 AC-STEM 像(図 1a)では 4 員環を構成する T 原子がイメージングできた。また、このゼオライトが積層欠陥をもちその ED 図形(図 1c)には対応するストリークが観察された。

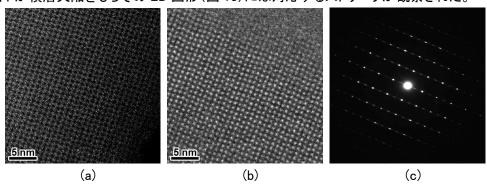


図 1. CHA 型ゼオライトの(a)AC-STEM 像, (b)HRTEM 像, (c)ED 図形.

### (研究テーマ B) 規則配列したヘテロ原子の選択的イメージング

### LTA 型ゼオライト骨格の AC-STEM 観察

LTA 型ゼオライトは Si と AI 原子が交互に配列した骨格構造をもち空間群は Fm-3c である。本課題では、STEM-HAADF 法により LTA 骨格中の Si と AI 原子をイメージングすることを試みた。図 2 に LTA 型ゼオライトの STEM-HAADF 像とそのフーリエ回折図形を示す。Si と AI 原子の違いを反映した 531 反射がフーリエ回折図形に観察され(図 2 右中の矢印の反射)、STEM-HAADF 像に Si と AI 原子が異なった原子としてイメージングされていることを示唆している。



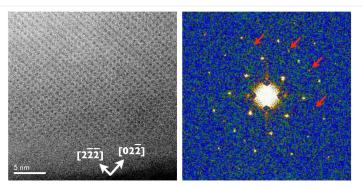


図 2 LTA 型ゼオライトの HAADF-STEM 像(左)とそのフーリエ回折図形(右).

## (研究テーマ C) 不規則分布したヘテロ原子の選択的イメージング

## \*BEA 型ゼオライト骨格中 Sn 原子の AC-STEM 観察

上記の条件で撮影した STEM-HAADF 像を図 3 に示す。\*BEA 型ゼオライトがもつ 12 員環メインチャネルが明瞭に観察され、各 T 原子が分解できていることがわかる。骨格中の一部は、その近傍の T 原子サイトより明るい輝点として観察され、その原子カラムに Sn 原子が存在していると考えられる。(5. 主な研究成果リスト文献3)

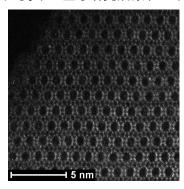


図 3 Sn 含有\*BEA 型ゼオライトの HAADF-STEM 像.

## MFI 型ゼオライト骨格中 Sn 原子の AC-STEM 観察

MFI 型ゼオライト骨格中 Sn 原子(原子番号 50)の直接観察を目的とし、数十  $\mu$ m サイズの試料(Si/Sn=50, 400, 東京工業大学科学技術創成研究院 横井博士より提供)の AC-STEM 観察を行った(図 4 左, [010]入射)。その結果、ジグザグチャネルのみに面した T6 サイト(図 4 右の緑のサイト)に Sn 原子による明るいコントラストが観察された。ただし他のサイト(残りの 11 個の T サイト)にもその近傍の原子カラムよりも明るいコントラストが観察されている部分があることから、今後、サイト依存性を定量的に評価する必要がある。また、[100]入射の AC-STEM 像を同様に評価することにより、電子線入射方向の複数サイトの重なりを考慮したヘテロ原子サイトの同定が可能となることがわかった。



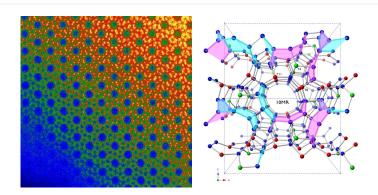


図 4. Sn-MFI の AC-STEM 像(左)および骨格構造モデル(右) ともに[010]入射

## CON 型ゼオライト骨格中 Zn 原子の AC-STEM 観察

CON 型ゼオライト骨格中 Zn 原子(原子番号 30)の直接観察を AC-STEM 法により試みた。CON 型骨格は 10 員環と 12 員環のストレートチャネルからなり 6 つの独立な T サイトをもつ。また、T6 サイトのみ 12 員環チャネルのみに面している(図 5 左)。

AC-STEM 観察の結果、Zn-CON ゼオライト(Si/Zn=200, Si/B=25)を原子分解能でイメージングすることができた(図5中,[001]入射)。T6 サイトを含む原子カラムを含んだラインプロファイルを図5右に示す。一部の原子カラムで他のカラムよりも明るいコントラストが観察され、この原子カラムに含まれるZn原子によるためと考えられる(図5右の左から4つ目)。また、CON型ゼオライトを[010]入射から観察することにより各原子カラムが単一サイトとして観察できることから、今後は[010]入射のAC-STEM 観察を試みる(これまでも試みたが原子分解能で観察することができなかった)。

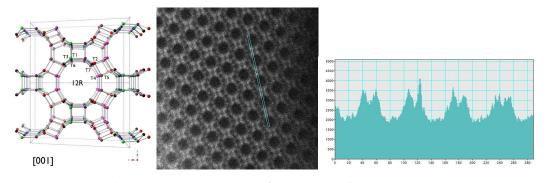


図 5. Zn-CON ゼオライオトの骨格構造モデル(左)および AC-STEM 像(中) [001]入射、4 員環上のラインプロファイル(右)

### 3. 今後の展開

現在のゼオライト触媒の開発は、合成と触媒性能評価の繰り返しによる経験則に頼っているため、ゼオライト骨格中のどのナノ空間で、どの活性サイトが、どのように触媒性能に関与しているのかあきらかになっていない。本研究課題によってゼオライト骨格中活性サイトの直接観察が可能になることによって、高効率で高性能なゼオライト触媒の開発が可能になる。特に



近年、ゼオライト骨格中活性サイトの制御と同定に関する報告が多数ありその重要性が指摘されているが、局所構造から中・長距離秩序をもつ構造までを実空間で評価した例はなく、本研究で用いる原子分解能イメージング(AC-STEM)法による活性サイトの直接観察によって、現在のゼオライト触媒の開発に直ちに大きな影響を与えると考える。また、STEM 像の定量的解析が可能なり一枚の高分解能像から活性サイトの三次元分布を明らかにすることができれば、ゼオライトを始め多くの電子線照射ダメージを受けやすい試料(多孔性配位高分子(PCP/MOF)や水酸基をもつ粘土鉱物)に関して同様の手法を適用できる可能性がある。

### 4. 評価

## (1)自己評価

(研究者)

sub-Åの空間分解能をもつ最先端のAC-STEM法を用い電子線照射ダメージの大きいゼオライト骨格中へテロ原子(Sn原子等)の直接観察を試み、同手法のゼオライトへの適用が可能であることを明らかにするとともに、骨格構造とヘテロ原子を原子分解能でイメージングできたことは評価に値する。ただし、観察は比較的原子番号の大きいヘテロ原子(Sn原子等)に限られ、AI や Ti などの Si 原子と原子番号の近いヘテロ原子サイトの同定には至らず今後の課題となった。

プロジェクトを進める上で観察に適した良質なゼオライト試料が必要であったこと、収差補正電子顕微鏡を用いた観察の難易度が高く、多くの手間と時間がかかり、all-or-nothing 的な点もあったため予定通りに進まなかったこともあるが、今後の展開への道筋を示すことはできたと考える。

今後、高角度散乱暗視野 STEM(STEM-HAADF)像からヘテロ原子の構造情報の定量解析 やエネルギ分散型 X 線元素分析(EDS)法との組み合わせによるヘテロ原子の同定を進めたい。また、負 Cs 高分解能 TEM(n-CsHRTEM)法を用いたヘテロ原子の直接観察と構造解析を Ernst Ruska-Center (Juelich, Germany)の Rafal Dunin-Borkowski 教授、Lothar Houben 博士との共同研究のもと進める予定である。

国際強化支援で訪問した3研究室のうち、Ernst Ruska-Center および Mainz 大とはその後共同研究をすすめた。特に、Mainz 大 Kolb 教授とは未知構造をもつミクロ多孔質材料の構造を明らかにすることができた。ここで用いた Automated electron diffraction tomography と呼ばれる手法はミクロ多孔質材料をはじめ単結晶 X 線解析ができないあらゆる極微小結晶への適用が可能であり、今回の結果は国内外に大きなインパクトを与え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)

ゼオライトにある不規則、かつ微量へテロ原子(Sn)の直接観察は特筆すべき成果です。 方法論の確立が主要な研究テーマで、論文を量産できるタイプの研究ではないと思います が、一流のジャーナルへの投稿を進め、このユニークな研究成果を世界的に周知し優れた 材料を呼び込むことを期待しています。 一方、本研究で得られたゼオライト構造と触媒能、 またその他物性との相関も共同研究等を通して明らかにしていくことが望まれます。



独創的アイディアの提示や分かり易い研究成果報告など、プレゼンスキルの向上も重要です。国内外の有力な研究者との連携をさらに密にして、触媒反応場の設計、触媒活性と構造の関係性の明確化等につなげていくことを期待しています。また、研究の性格上、装置と海外の専門研究者との連携に頼る部分もあるように見えました。研究者本人の寄与が絶大となるような立場での連携、自分の創意工夫をもっと注入しながらの研究であることが分かるように研究を進めると更なる強みになると思います。

独自の顕微鏡観察技術をさらに確固たるものとして、実在材料への展開を進めることで、 社会・産業界への波及効果も大きくなると期待されます。本研究の知見を触媒設計に活かす ことにより、触媒化学を通じて社会に波及するものと思います。

困難な課題にチャレンジして成果を出したことは研究者の飛躍の証だと思います。反面、成果の情報発信については物足りなさを感じ、とても勿体なく思います。何がオリジナルで何がオリジナルでないか、その価値は、などを充分考え抜くことによって、優れたプレゼン、優れた論文を可能とし、一流研究者としての更なる飛躍に繋がるものと思います。

### 5. 主な研究成果リスト

- (1)論文(原著論文)発表
  - Y. Sakamoto, Y. Kuroda, S. Toko, T. Ikeda, T. Matsui, K. Kuroda, "Electron Microscopy Study of Binary Nanocolloidal Crystals with ico-AB13 Structure Made of Monodisperse Silica Nanoparticles", Journal of Physical Chemistry C, 118 (2014) 15004-15010.
  - 2. Y. Sakamoto, "Defect structures in Frank-Kasper type square-triangle tiling of multimodal cage-type mesoporous silicas", Special issue "Soft quasicrystals" Journal of Physics: Condensed Matter, Submitted. (Invited paper)
  - 3. <u>Y. Sakamoto</u>, R. Otomo, A. Mayoral, T. Yokoi, "Direct observation of Sn atoms in zeolite beta framework", in preparation.

## (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)

### 国際会議(招待講演)

- 1. **阪本康弘**, 電子顕微鏡法による規則性多孔質材料の構造解析と今後の展開, 日本顕微鏡学会第 59 回シンポジウム「今こそ形態学一顕微鏡, その始まりから最先端へ一」, 帝京平成大学, 東京, 2016.
- 2. <u>阪本康弘</u>, ゼオライトの超高分解能 STEM 観察, 2015 年度ゼオライトフォーラム&第 18 回規則性多孔体セミナー「新規な多孔体物質と観測手法」, 東京工業大学, 東京, 2015.
- 3. <u>Y. Sakamoto</u>, Binary Nanocolloidal Crystals: Preparation, Characterization, and Applications, 2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei, Taiwan, 2015.
- Y. Sakamoto, Aperiodic Crystals at the Mesoscale, 23rd Congress and General Assembly of the IUCr (IUCr 2014), Montreal, Canada, 2014.



5. <u>Y. Sakamoto</u>, Electron Microscopy for Characterisation of Porous Materials, Asian International Symposium - Inorganic chemistry -, Nagoya University, 2014.

## <u>著作物</u>

- 1. **阪本康弘**, 透過電子顕微鏡法を用いたメソスケール構造解析, 「ナノ空間材料ハンドブック」, エヌ・ティー・エス (2016).
- 2. <u>阪本康弘</u>, 22 章「電子顕微鏡法による規則性多孔質材料の評価」, 粉粒体/多孔質材料の計測とデータの解釈/使い方,S&T 出版 (2015).
- 3. A. Mayoral, <u>Y. Sakamoto</u>, I. Diaz, Chapter 4: Zolites and mesoporous crystals under the electron microscope, Advanced transmission electron microscopy: Application to nanomaterials, Springer (2015).
- 4. **阪本康弘**, 電子顕微鏡法を用いたメソ構造物質の三次元構造解析, 顕微鏡, vol.49, No.1, 40 (2014).
- 5. <u>阪本康弘</u>, 電子顕微鏡法を用いた規則性多孔質材料の評価, 触媒, vol.56, No.2, 120 (2014).



# 研究報告書

## 「ナノ粒子の高次空間制御による高効率光エネルギー変換系の創製」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 立川貴士

### 1. 研究のねらい

太陽光エネルギー技術の多くは、実用化へ向け、より一層の高効率化が望まれている。そのような中、次世代エネルギーである水素の生成や環境汚染物質の除去を目的とした半導体光触媒の開発では、従来のナノ粒子分散系から、より機能的に集積化された系への展開が注目されている。一方、これらの構造体に本質的に存在する空間空隙は、半導体への光照射によって生じる電荷とバルク相から移動してくる分子やイオンが出会い、反応が起こる舞台であるが、高効率な光エネルギー変換につながる空間空隙の制御指針は未だ得られていない。

メソ結晶は、ナノメートルサイズの微粒子が三次元的に規則正しく配列した結晶性の超構造体であり、粒子間空隙に由来する細孔構造を有している。メソ結晶の優れた分子吸着能と電荷輸送能は、通常のナノ粒子凝集系でみられる界面の不整合や表面積の低下等の問題点を克服することができるため、光触媒や太陽電池などの光エネルギー変換系をはじめ、既存の触媒、センサー、電極等の性能を大きく向上できると期待される。さらに、メソ結晶の有する細孔空間を精密に構造制御することで新たな機能性や反応の選択性を付与することができれば、従来のメソ結晶の概念を超えた革新的材料の創製にも繋がる。

本研究では、金属酸化物メソ結晶を基盤材料とする高効率光エネルギー変換系を創製することを目標とする。まず、様々な組成や形状を有するメソ結晶を合成し、その結晶形成機構を実験的に明らかにする。特に、メソ結晶を構成するナノ結晶の構造が光生成電荷の電位と空間分布に影響することなどを利用して、酸化還元反応選択的なメソ結晶の開発を目指す。また、個々の結晶で起こる不均一界面反応過程を、時間分解分光法や最先端の顕微分光イメージング法によって直接観測することで、電荷キャリアや分子の拡散過程や反応ダイナミクスを明らかにする。実験から得られるメソ結晶の構造と機能の関連性は、本研究領域の戦略目標でもある革新的なエネルギー変換系の構築に向けて明確な設計指針を与えるものである。さらに、メソ結晶の構造的特徴を最大限に生かし、異種ナノ材料との複合化を行うことで、従来のナノ粒子系を凌駕する高効率光エネルギー変換系を構築する。以上のように、本研究では、メソ結晶の応用可能性を飛躍的に広げ、グリーンイノベーションにつながる新しい学術的・技術的基盤を世界にさきがけて確立する。

### 2. 研究成果

### (1)概要

本研究計画は、研究テーマA、B、Cから構成されている。研究テーマAでは、新規メソ結晶の開発を行い、研究テーマBでは、その機能性を分光学的手法によって明らかにする。得られた知見を元に、研究テーマCでは、メソ結晶と異種ナノ材料の複合化を行う。3つのテーマを有機的に結び付けることで、目標である高効率光エネルギー変換系の創製を達成する。以

### 下、各テーマの概要を説明する。

研究テーマA「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」として、世界初となる2成分金属酸化物メソ結晶など新規メソ結晶の開発と形成機構の解明を行った。TiO2メソ結晶のモルフォロジー制御や構成粒子のサイズ制御から、酸化還元の選択性を向上させることに成功した。

研究テーマ B「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」として、世界最高水準の性能を有する顕微分光イメージングシステムを構築し、光エネルギー変換反応の単一分子・単一粒子観測を行った。特に、世界で初めての例となる光触媒による水の酸化分解反応のその場観測や単一欠陥レベルでの発光観測を行った。

研究テーマC「金属酸化物メソ結晶と他の機能性材料との複合化」として、TiO<sub>2</sub> メソ結晶と酸化還元助触媒、プラズモニック金属ナノ粒子、二次元シート材料などとの複合化を図り、従来のナノ粒子系の性能を大きく超える光触媒材料を開発することに成功した。

### (2)詳細

## 研究テーマA「金属酸化物メソ結晶の新規合成と結晶成長機構の解明」

<u>A-1. 2成分金属酸化物メソ結晶の合成と電荷分離過程の観測</u>

2つの異なる金属酸化物からなる2成分メソ結晶を世界では じめて合成した(図1)。メソ結晶の形成過程を明らかにするた め、中間体の単離ならびに電子顕微鏡による構造解析を行っ た。また、ZnO-CuO2成分メソ結晶のフェムト秒時間分解拡散反 射測定や発光顕微観測により、異種粒子間の高効率な界面電 荷移動を実証することに成功した(研究成果(1)-1)。

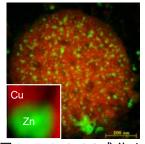


図1. ZnO-CuO2成分メソ 結晶の STEM-EDX 像.

### A-2. TiO₂メソ結晶のモルフォロジー制御と反応選択的光触媒反応への応用

反応溶液に添加するNH₄Fの量を変えることで、TiO₂メソ結晶のモルフォロジー、すなわちメソ孔を形成するナノ結晶の{101}面と{001}面の比率を制御できることを見出した。有機分子の酸化分解や光水素発生の実験からメソ結晶の光触媒活性を評価した結果、酸化反応では{001}面の比率が高いほど反応速度が大きく、還元反応では{001}面の比率が低いほど水素の生成速度が大きくなることがわかった(図2)。これは、メソ結晶を形成するナノ結晶の構造を制御することで、オンデマンドな反応空間を形成できることを示している。

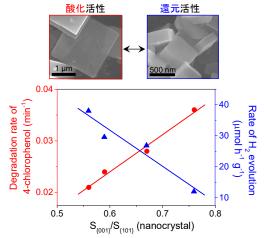


図2. TiO₂ メソ結晶空間制御による反応選択性の向上.

## A-3. TiO2メソ結晶の形成機構の観測

TiO2メソ結晶の形成機構、特に NH4TiOF3から TiO2へのトポタクティック転移過程を明らか



## A-4. エピタキシャル成長によるペロブスカイト酸化物メソ結晶の合成と光触媒への応用

メソ結晶細孔を反応場とし、ナノ結晶の配向を揃えたまま、結晶の組成と形状を変化させる 新規メソ結晶合成法であるトポタクティックエピタキシーを開発した。例として、TiO₂から SrTiO₃ へのトポタクティックエピタキシー合成に成功した。紫外光照射後の水素ガス生成量を定量化 することで光触媒活性を評価した結果、SrTiO₃メソ結晶の水素生成速度は、市販の SrTiO₃ナノ結晶と比べ、2倍以上大きいことがわかった。また、助触媒を担持することで、水の完全光 分解を達成した。

## 研究テーマB「界面反応の単一分子・単一粒子観測と反応機構の解明」

## B-1. 単一分子・単一粒子分光イメージングシステムの開発と応用

世界最高水準の時間および空間分解能を有する単一分子・単一粒子分光イメージングシステムを構築した。本システムを用い、次世代太陽電池として最も注目されている有機-無機ペロブスカイトナノ粒子の単一粒子発光観測を行い、電荷キャリアの表面捕捉ダイナミクスを明らかにした。また、SrTiO<sub>3</sub> メソ結晶の発光イメージング観測から、表面に存在するサイズの大きな結晶やクラックの部分など、構造にみだれがある場所で、メソ結晶内部を拡散する電荷が捕捉されやすいことを見出した。これは、電荷を高効率に輸送するメソ結晶内部と化学反応を引き起こす反応サイトを空間的に分離することの有用性を示している。さらに、個々の欠陥準位からの発光を単一欠陥レベルで分光観測することに成功した。

## B-2. 単一粒子電気化学分光イメージングシステムの開発と応用

高効率な酸素生成光触媒として注目されている BiVO<sub>4</sub> 結晶に着目し、電荷キャリアの捕捉 過程や光触媒反応ダイナミクスにおける結晶面依存性について研究を行った。発光強度に対するバイアス電圧依存性の実験から、電子は結晶全体にほぼ均一に分布するのに対し、正 孔は結晶側面の $\{110\}$ 面に優先的に捕捉されることがわかった。さらに、捕捉された正孔は約 0.6 秒の時定数で失活することがわかった。この時定数は BiVO<sub>4</sub> による水の酸化反応の時定数とほぼ一致することから、得られた知見は、今後、光水分解反応の機構を解明する手がかりになると期待される(研究成果(3) -2)。

## 研究テーマC「金属酸化物メソ結晶と他の機能性材料との複合化」

C-1. 貴金属ナノ粒子担持 TiO₂メソ結晶における可視光光触媒活性の評価



金ナノ粒子をTiO2メソ結晶上に修飾することで、可視光照射下で高活性なプラズモニック光触媒を開発した。特に有機物の光分解効率では、従来のナノ粒子光触媒と比べ、およそ20倍の活性向上がみられた(図3)。また、可視光光照射による水素ガス生成においても良好な性能を示した。時間分解拡散反射測定によって金ナノ粒子から注入されたTiO2電子を直接観測することで電荷分離寿命を決定し、光触媒反応との関連性を明らかにした(研究成果(1)-2、(3)-1、3、4、5)。

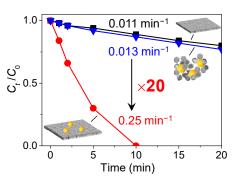


図3. 金ナノ粒子修飾 TiO2 メソ結晶による 有機色素の高効率光分解.

## C-2. コバルト酸化物を担持した酸化反応活性化 TiO₂メソ結晶の開発

TiO<sub>2</sub>メソ結晶に酸素生成触媒として知られるコバルト酸化物(CoPi)を光担持した。CoPiを担持した TiO<sub>2</sub>メソ結晶における光酸化反応過程を蛍光プローブによって単一結晶レベルで観測し、反応活性の空間分布や生成物の拡散過程に関する知見を得た(研究成果(1)-3)。本研究は研究テーマBとも関連する。

## C-3. TiO2メソ結晶-MoS2複合体の合成と光触媒活性の評価

 $MoS_2$  は水素生成のための助触媒として近年注目されているナノシート材料である。本研究では、 $TiO_2$  メソ結晶と  $MoS_2$  ナノシートを複合化させることで、光水素生成を目的とした新たな光エネルギー変換系の構築を行った。 $TiO_2$  メソ結晶と  $MoS_2$  ナノシートの比率、焼結温度、超音波処理の有無、犠牲剤の濃度など構造や反応条件の最適化を行った結果、 $TiO_2$  メソ結晶系は  $P25\ TiO_2$  ナノ粒子系と比べ、約4倍高い活性を示すことがわかった。また、破砕した  $TiO_2$  メソ結晶を用いて合成した複合体と比べた場合、6倍以上高い活性がみられた。これらの結果は、ナノ粒子を高次構造化することで酸化還元反応サイトが空間的に分離され、光触媒活性が大幅に向上したことを示している。時間分解拡散反射測定からも  $TiO_2$  から  $MoS_2$  ナノシートへの電子移動を世界で初めての観測し、ナノ粒子系と比べ長寿命の電荷分離状態が生成していることを実験的に証明した(研究成果(1) -4)。

### 3. 今後の展開

TiO<sub>2</sub> メソ結晶をはじめとする本研究で開発した金属酸化物メソ結晶は、光触媒や太陽電池などの光エネルギー関連分野や2次電池などへの応用が期待される。今後は、本研究で開発したメソ結晶の応用はもちろんのこと、最先端の研究で開発されている新規物質とメソ結晶構造との適合性を検討し、新たな材料開発を進める必要がある。基礎的には、界面と空間にまたがる反応場を統一的に理解するため、メソ結晶の有する空間空隙の構造と諸物性をサブナノメートルスケールで計測することに挑戦していきたい。



### 4. 評価

### (1)自己評価

(研究者)

本研究では、新規に合成したメソ結晶材料を応用することで、光触媒をはじめとする光エネルギー変換系の高効率化を行った。特に、従来のナノ粒子系と比べ、一桁以上高い光エネルギー変換効率を有するメソ結晶複合体の開発に成功するなど、当初想定した研究目標をほぼ達成した。また、ナノ結晶の形状をナノスケールで制御することで、メソ結晶空間に酸化還元反応の選択性を付与できることを実証し、領域目標である超空間制御につながる成果を得た。環境・エネルギー問題の解決に貢献しうる光エネルギー変換反応の高効率化において、空間・空隙の役割や応用可能性が明確になったため、今後は、これらを原子および分子スケールで理解し、制御するための発展的研究に挑戦していく。研究の進め方に関しては、新任地での研究室立ち上げのため、実験設備、特に顕微鏡のセットアップに時間と研究費を要したが、世界と競争できる研究環境も整い、光エネルギー変換反応の機構解明につながる有意義なデータを数多く得ることができた。研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果については、国際学術誌での論文発表や学会での講演によりアピールできた。今後、プレスリリースなどを積極的に活用することで波及効果を高めるとともに、関連企業との共同研究や共同開発をより一層推進していく。

(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)

反応空間のデザインという課題に対して、組成の拡張、機能と構造の対応、反応の追跡、さらに、他の材料との複合化に関する検討も進み、着実に成果を上げ研究の幅も広がったように思います。「メソ結晶の空間」に由来した驚くべきサイエンスの構築に至れば更に大きな展開が期待できます。メソ結晶でなければならない必然性、その原理・原則、考察をさらに深耕し、「研究者のメソ結晶の世界」を確立していくことを期待しています。

神戸大での研究環境立上げのために時間と労力を費やしたこともあり、難しい面もありましたが、物質の構造(結晶、局所)、組成などを精密に解析する上で、更なる共同研究推進を期待します。また、情報発信の場を積極的に作り出し、広く PR することも大切です。メソ結晶の凄さを具体的にどのようにアピールしていくか、プレゼンスキルも重要です。高度な解析技術を有しているので、反応場の設計に関する成果をアピールすることも良いと思います。

酸化チタンメソ結晶と金とのハイブリッドからなる高活性光触媒能の開発など、高性能な触媒材料を開発しており、産業上の応用に向けた展開が期待できます。さらにメソ結晶の構造的な特徴と表面活性との関係が明瞭になると、新規触媒設計に役立ってくることが期待できます。企業との連携、特許出願についても積極的に取り組むことが望まれます。

研究室を立上げ、成果を出す力が十分についてきたと感じられ、飛躍したという印象を持っていますが、従来の研究のレールからもっとはみ出して研究対象を見るなど、これからの自分の研究スタイルを確立してオリジナリティの高い研究を展開することを期待します。加えて、得られたデータを深く考察し、効果的な研究戦略を立て実行することにより更なる飛躍が望めると思います。



## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- Z. Bian, <u>T. Tachikawa</u>, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima. A Nanocomposite Superstructure of Metal Oxides with Effective Charge Transfer Interfaces. Nat. Commun., 2014, 5:3038, doi: 10.1038/ncomms4038.
- 2. Z. Bian, <u>T. Tachikawa</u>, P. Zhang, M. Fujitsuka, T. Majima. Au/TiO<sub>2</sub> Superstructure-Based Plasmonic Photocatalysts Exhibiting Efficient Charge Separation and Unprecedented Activity. J. Am. Chem. Soc., 2014, 136(1), 458-465.
- 3. <u>T. Tachikawa</u>, P. Zhang, Z. Bian, T. Majima. Efficient Charge Separation and Photooxidation on Cobalt Phosphate–Loaded TiO<sub>2</sub> Mesocrystal Superstructures. J. Mater. Chem. A, 2014, 2(10), 3381–3388.
- 4. P. Zhang, <u>T. Tachikawa</u>, M. Fujitsuka, T. Majima. Efficient Charge Separation on 3D Architectures of TiO₂ Mesocrystals Packed with a Chemically Exfoliated MoS₂ Shell in Synergetic Hydrogen Evolution. Chem. Commun., 2015, 51(33), 7187–7190.
- 5. P. Zhang, <u>T. Tachikawa</u>, M. Fujitsuka, T. Majima. In Situ Fluorine Doping of TiO<sub>2</sub> Superstructures for Efficient Visible–Light Driven Hydrogen Generation. ChemSusChem, 2016, 9(6), 617–623.

### (2)特許出願

研究期間累積件数:O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. <u>T. Tachikawa</u>, T. Majima, "Development of Solid Photocatalysts Based on Mesocrystal Superstructures", XXVIth IUPAC Symposium on Photochemistry (Oral, April 4, 2016, Osaka)
- 2. <u>T. Tachikawa</u>, "Single-Molecule, Single-Particle Fluorescence Spectroscopy as a Tool for Investigating Heterogeneous Photocatalytic Reactions", International Symposium on Nanostructured Photocatalysts and Catalysts (Invited lecture, April 9, 2016, Osaka)
- 3. <u>T. Tachikawa</u>, "Development of mesocrystal superstructures as a versatile photocatalyst platform", 5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials (Invited lecture, May 20, 2016, Tokyo)
- 4. <u>T. Tachikawa</u>, "Developments of titanium dioxide mesocrystals for heterogeneous photocatalysis", 2016 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (Invited lecture, December 24, 2016, Taipei, Taiwan)
- 5. Award for outstanding achievement and contribution to GREEN 2016 Invited Presentation (Asian Pacific Society for Materials Research) (December 24, 2016)



# 研究報告書

# 「応力で自在に変形する超空間をもつグラフェン系柔軟多孔性材料の調製と機能開 拓」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研 究 者: 西原 洋知

### 1. 研究のねらい

ゼオライトや活性炭など従来の多孔体は固い骨格をもち、その細孔構造を変化させることはほぼ不可能であった。また、ある種の多孔性配位高分子(PCP)や金属有機構造体(MOF)は外部刺激により構造が変化するため、「柔軟な多孔体」もしくは「ソフト多孔体」などと呼ばれ注目されているが、これらは機械的に柔軟なわけでは無く、応力を印加しても数%程度しか変形させることはできない。一方で本研究者らはこれまでに、連続構造をもつ単層グラフェンを骨格とした「ゼオライト鋳型炭素(ZTC)」が元の大きさの約30%弾性変形させることが可能なミクロ多孔体であることを見出しているすなわち、弾性変形によりその細孔も変形する。この原理を利用すれば、応力によって細孔径を連続的かつ可逆的に制御することができるため、吸着など細孔径に依存した物理化学的現象を応力で自在に操ることが可能になると期待できる。そこで本研究では、応力で可逆的に変形する細孔空間を「超空間」と捉え、この弾性変形する超空間に基づく新機能を創出すると共に、弾性多孔体'群'の拡充をねらう。

まず ZTC において、弾性変形による水の強制的な吸脱着制御を試みる。吸着水を応力で 絞り出すことができれば、水は気体となって放出される。すなわち、応力によって液体の水を 気体に変換することができる。この際同時に気化熱が発生するので、応力で熱を操ることにな る。これは物理化学的に新規の応力-熱転換の原理と言える。さらに、応力として加えるエネ ルギーに対して移動する熱量が十分大きければ、新型の熱交換器を構築できると期待される。 また、吸着のみならず細孔のもつ様々な機能を弾性変形と組み合わせれば、さらに多くの新 機能創出が期待できる。そこで本研究では、従来 ZTC に限定されていた弾性多孔体の拡充も 目的の1つとする。ZTC と同じく、柔軟かつ強靭なグラフェンを利用し、メソ多孔体およびマクロ 多孔体の調製を行う。さらに、PCP/MOF のように精密な分子設計に基づく機能化を目指し、 有機合成的手法による弾性多孔体の合成も検討する。

### 2. 研究成果

#### (1)概要

飽和蒸気圧以下の水蒸気と ZTC を接触させ水を吸着させた状態にした上で、ZTC に応力を印加して変形させることで、吸着水を水蒸気として脱着させることに成功した。また、応力を開放すると ZTC は復元し、再び水蒸気を吸着した。さらに、応力による水の強制脱着/再吸着の操作は繰り返し実施可能であった。水の脱着は吸熱過程、吸着は発熱過程であるため、圧縮すると冷却が生じ、膨張すると発熱が生じていることになる。ZTC の変形に必要なエネルギーに対し、発生する吸着/脱着熱は理論的には最大で約 50 倍であるため、この原理は新型の熱交換器構築に繋がると期待できる。

また、新規の弾性メソ多孔体として、単層グラフェンを細孔壁とする「グラフェンメソスポンジ (GMS)」を開発した。ZTC が元の大きさの約 30%の圧縮が可能であるのに対し、GMS は 88% の可逆的な圧縮が可能な超柔軟性多孔体であるため、応力により制御できる吸脱着量は ZTC を上回り、効率的な応力-熱変換が期待できる。さらに、単層グラフェンが細孔壁である GMS は高比表面積でありながら極めて耐食性が高く、電気二重層キャパシタの電極材料といった電極材料として極めて有望であることを見出した。

弾性変形するマクロ多孔体の調製も行った。TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(CNF) の水分散液を一方向凍結すると、針葉樹の木部組織に似た微小なハニカムモノリスが得られることを既に見出していたので、ここに弾性多孔体の概念を融合させ、CNF を還元酸化グラフェンと複合化することで、弾性変形可能なハニカムモノリスを調製した。得られた材料は自動車のマフラーのように貫通孔を持つため低圧力損失で気体や液体を流通させることができる。応力変形に応じて圧力損失が増加することを利用し、新型の歪みセンサーを提案した。

さらに、有機合成的手法を利用した弾性多孔体の調製を目指し検討を行った結果、当初予想もしなかった革新的な結果が得られた。まず、環状ポルフィリン2量体から成る分子結晶を炭素化すると、約 1.4 nm の長周期規則構造をもつ構造規則性カーボンアロイが得られることを見出した。有機系結晶の規則性構造を保った炭素化は世界的にも過去に例が無い。さらに、フラーレンを小分子で架橋することで、比表面積が  $500\sim700~\text{m}^2/\text{g}$  に達するミクロ多孔質のポリマーの合成にも成功した。フラーレンを 50%以上含み、このように高比表面積なポリマーの合成は世界初である。

### (2)詳細

### 研究テーマ A「弾性変形する超空間に基づく新機能の創出」

炭素ナノ空間(<2 nm)内部には、その強いポテンシャル場により水蒸気が吸着する。吸着水 の密度はほぼ液体の水と同じである。すなわち、吸着水は飽和蒸気圧以下の圧力の水蒸気 (気相)と平衡状態となる。従来、吸着水を脱着(すなわち気化)させるには、系の温度を上昇 させるか、気相の圧力を減少させ、平衡を移動させる必要があった。本研究では、水を吸着し 平衡状態にある ZTC(図 1a)に応力を印加して細孔を微小化することで、吸着水を強制的に ナノ細孔から絞り出せること、そしてさらに、絞り出された水は即座に気化することを見出した (図 1b,c)。また、ZTC に印加した応力を開放すると ZTC は元の大きさに復元し、再び気相の 水蒸気を吸着することもわかった(図 1b,d)。なお、水の強制的な絞り出しと再吸着は繰り返し 実施可能である。すなわち、応力によって水の気相/液相の相転移を自在に制御できる。相 転移には潜熱の出入りが伴う為、この原理は応力による熱の移動を可能にする。ZTC の変形 に必要なエネルギーに対し、発生する吸着/脱着熱は理論的には最大で約 50 倍であるた め、この原理は新型の熱交換器構築に繋がると期待できる。なお、水のみならず、アルコー ルや有機溶媒など多くの物質にこの気相/液相の応力変換の原理は適用可能である。本研 究に関連する成果は、成果リストの国際会議での招待講演 No. 5、国内での招待講演 No. 1, 3、受賞 No. 1、4、8 に繋がった。この現象をより正確に理解するため、計算科学的なアプロー チによる検証も試みている。



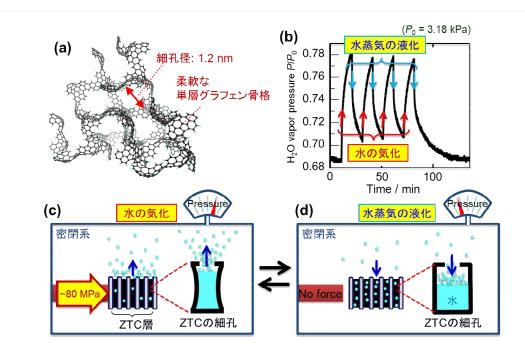


図1(a) ZTC の構造.(b) 密閉容器に封入した ZTC に P/Poが約0.69 の水蒸気を吸着させた状態で、ZTC に応力を印加/解放した時の気相の水蒸気圧力の変化の様子.(c) ZTC を封入した密閉容器の内部の模式図. ZTC は約5 wt%の PTFE と混ぜてシート状に成形して金属板で挟み数枚を積層し、ここに応力を印加した. 応力印加により、ZTC の細孔が縮小して内部の吸着水が細孔外部へ放出され、瞬時に気化するため、気相の圧力は上昇する(b). (d)は、(c)の状態から ZTC に印加した応力を解放した時の様子. ZTC の細孔が復元し、気相の水蒸気を吸着する(液体密度で取り込む)ため、この時気相の圧力は減少する(b).

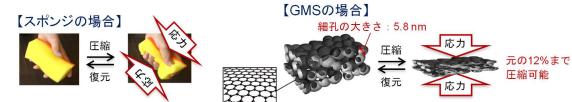
### 研究テーマ B「弾性変形するメソ多孔体の調製」

近年、「グラフェン多孔体」と呼ばれる材料が数多く提案されている。しかし、積層の無い単層グラフェンから成り、グラフェンの端であるエッジサイトが無く、なおかつ数 nm 以下の微小な細孔をもつ材料は誰も合成できていなかった。本研究では鋳型法を利用することで、世界で初めてこれを実現した。得られた材料は単層グラフェンを細孔壁の主成分とし、約 5.8 nm のメソ孔を有し、まるでスポンジのように弾性変形できるため、「グラフェンメソスポンジ(GMS)」と名付けた(図 2)。 GMS は応力印加に対し、元の 12%程度の大きさまで可逆的に弾性変形することができる超柔軟性メソ多孔体である(図 2)。 ZTC と同様に GMS においても液体/気体の応力による変換が可能であり、なおかつ ZTC より変換量が大きいため、GMS も応力-熱変換デバイスへの利用が期待できる。

GMS はまた、図 2(下段)に示すように、従来の炭素材料に対して多くの利点を持つ。単層グラフェンを主成分とするため活性炭と同等の高比表面積(1940 m²/g)を有し、なおかつグラフェンはエッジサイトを持たないため耐食性と導電性に優れる。こういった特徴は、耐食性の電極材料として極めて有望である。電気二重層キャパシタの電極として利用すれば、従来は 2.8 Vに制限されていた作動電圧を約 4 Vにまで拡張できるため、エネルギー密度を従来の 2 倍に引き上げることが可能となる。GMS はエッジサイトを持たないため、従来のエッジサイトを持つ活性炭の反応性を検討するにも都合が良く、エッジサイトの電気化学的反応性に関する知



見も多く得られた。本研究に関連した成果は、成果リストの論文 No. 2、特許 No. 3、国際会議での招待講演 No. 1~4、国内での招待講演 No. 1~5、受賞 No. 1, 7、プレスリリース No. 1, 2、新聞記事等 No. 1~6 に繋がった。



【従来の炭素材料との比較】

壁が**グラフェン**であるため、柔軟かつ強靭。

		100_	5 mm			
	黒鉛	カーボンブラック	活性炭	GMS		
強度	0	0	×	0		
柔軟性	×	×	×	0		
耐食性	©	Δ	×	0		
導電性	©	0	Δ	0		
比表面積	×	Δ	0	0		

図 2 スポンジと GMS に応力を加えたときの弾性変形の様子(上段)と、従来の炭素材料と GMS の比較(下段).

## 研究テーマ C「弾性変形する微小ハニカムモノリスの調製」

ハニカムモノリスは高強度であり、流体を低圧力損失で流通させることができるため、自動車のマフラー等に広く利用されている。ハニカムモノリスの製法には数種類存在するが、最もチャンネルサイズを小さくできる押出成形を用いても、およそ 200 μm 以下のチャンネルサイズは実現できない。一方、針葉樹の木部組織は直径が数十 μm の規則正しいハニカム構造をした天然のモノリス体であるが、チャンネルは閉塞しており流体を流通させることはできない。本研究者は、シリカのハイドロゾルもしくはハイドロゲルを一方向凍結すれば、木部組織に似たシリカのハニカムモノリスが得られ、なおかつチャンネルは貫通していることを過去の研究で見出してる(Chem. Commun. 2004, 874.)。さらに近年、TEMPO 酸化セルロースナノファイバー(CNF)分散液を一方向凍結しても、樹木の木部組織に似た貫通ハニカムモノリスが得られることを見出していた。ところが、こうして得られるハニカムモノリスには弾性が殆ど無く、応力によって塑性変形してしまう欠点があった。そこで ZTC や GMS での弾性多孔体としての成功を参考に、還元酸化グラフェンを CNF に複合化したところ、大きく弾性変形可能なハニカムモノリスの調製に成功した。ガスを流通させた状態で変形させると、変位に応じて圧力損失が変化するため、新しいタイプの歪みセンサーを構築可能であることを考案した。本研究に関連した成果は、成果リストの論文 No. 1 に繋がった。

## 研究テーマ D「有機化学的手法による新規弾性多孔体の調製」

細孔の機能は、細孔表面の化学的性質に大きく左右される。このため、MOF/PCP のように



精密な分子設計が可能な多孔体が近年目覚ましく発展している。そこで、応力変形と多様な細孔機能を組み合わせるため、有機化学的手法による新規弾性多孔体の調製にも挑戦した。

まず、Ni が配位した環状ポルフィリン二量体(Ni2-CPD)の作る約 1 nm の規則性ナノ空間を もつ分子結晶に着目した。当初は有機結晶の弾性変形を期待して実験を進めていたが、この 有機結晶を炭素化すると、規則的な骨格をもつカーボンアロイに転換できることを偶然にも見 出した(図 3)。近年、MOF/PCP を炭素化することで炭素多孔体を調製する研究が極めて活 発であるが、炭素化の過程で元の有機系結晶の構造は完全に失われ、非晶質かつ乱雑な骨 格の炭素化物しか得ることはできない。今回発見した系は、従来の常識を覆し、有機結晶の 構造を反映した炭素化物の合成を可能にするものである。本研究に関連した成果は、成果リ ストの受賞 No. 2, 5 に繋がった。有機系結晶であっても、前駆体の構造によっては元の構造が 分子レベルで維持された炭素化物が得られることがわかったので、同領域の生越教授と共同 で、ピラー[6]アーレーンの CT 錯体を炭素化したところ、元の分子のもつ細孔径を維持した炭 素化物が得られることを見出した。本研究に関連した成果は、成果リストの論文 No. 3、特許 No. 2 に繋がった。さらに、ナノカーボンから成る新規多孔体として、多孔性フラーレン架橋ポリ マーを着想した。水酸化フラーレンをテレフタル酸ジクロリドで架橋したところ、比表面積が 657 m²/g に達するミクロ多孔質ポリマーの合成に成功した。また、得られたポリマーは多孔質 炭素に比べて水素ラジカル吸着量に優れることがわかった。本研究に関連した成果は、成果 リストの特許 No. 1 に繋がった。

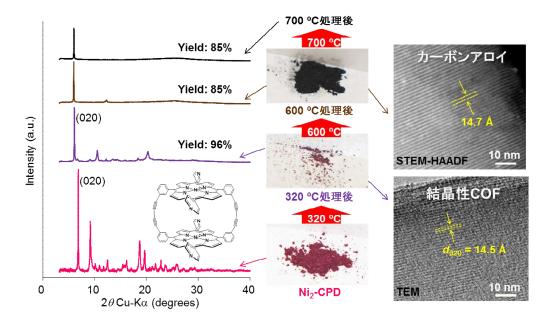


図3 Ni₂-CPD の熱処理に伴う構造変化. 左のグラフは X 線回折パターンの変化、中央は各段階での試料の写真、右上は600°C 処理後の STEM-HAADF像、右下は320°C 処理後の TEM像.



## 3. 今後の展開

本研究では弾性変形する超空間の新機能として、応力による液体/気体の高効率変換を発見し、これを利用した新しい熱交換の原理を提案したが、今後は熱交換に興味を示す企業と共同し、実際に応力/熱変換デバイスを試作する予定である。将来的には、フロン系の冷媒を用いない、水で駆動するエアコンの開発に繋げる。また、弾性変形する超空間の新機能開拓も引き続き行う予定である。特に、電気化学的性質や触媒特性の弾性変形に伴う変化について検討を行う。

本研究で開発した弾性メソ多孔体である GMS は、高耐久性の電極材料や耐熱性の線膨張緩和層として応用が期待されている。電気二重層キャパシタ、固体高分子形燃料電池の Pt 担体、二次電池の導電助剤等への応用に関し、既に複数の企業と連携を開始しており、今後実用化も含めた検討を進める。また、GMS は粉末状のみならず成型体としても調製可能であるため、弾性変形する超空間の新機能開拓にも極めて有用である。今後、成型体の調製およびこれを利用した新機能開拓を進める。

弾性変形する微小ハニカム体は、現在のところ耐水性と導電性の向上が課題である。今後、これらの問題解決を進め、フロー電池等への応用展開に繋げる予定である。また、弾性変形可能な導電性担体としての利用が期待できるため、これを利用した二次電池活物質の開発も行う。

有機化学的手法による新規弾性多孔体調製(テーマ D)の検討により派生した構造規則性カーボンアロイの調製は、従来は「材料」であった炭素多孔体を「化学」的手法で精密に構築する道を拓く契機となる重要な成果であった。今後は有機化学的にデザインされた炭素多孔体の調製を一つの新しい分野とすべく更なる検討を進める予定である。また、同じくテーマ D から派生したフラーレン多孔体も、高分子と炭素多孔体の中間的な材料であり興味深く、有機化学的に様々な材料デザインが可能であるため、今後は機能化も含め更なる検討を進める。

#### 4. 評価

### (1)自己評価

(研究者)

本研究では、(1)弾性変形する超空間の機能開拓、(2)弾性変形する多孔体群の拡充、の 2 点を主要な目標に掲げていた。(1)に関しては、液体/気体の応力による高効率変換という新しい物理化学的現象に基づく機能を見出し、学会等の発表で複数の受賞に繋がるなど学術的価値が高く評価された他、企業からも共同研究の提案を受けるなど大きな反響を得ている。(2)に関しては、新しく開発した GMS が学術的に高く評価されており多くの研究者から共同研究の申し込みを受けている他、プレスリリースおよび複数の新聞報道に繋がり、非常に多くの企業から引き合いを受け、実用化に向けた検討も開始している。また、弾性変形する微小ハニカム材料に関しても、複数の企業から注目され、大きな反響を得ている。以上のように、本研究の目標は当初の想定を超えて達成することができ、科学技術及び社会・経済への波及効果も極めて高いものとなった。さらに、当さきがけ領域において多くの先鋭の若手研究者と交流する中で、従来の方針である「炭素多孔体のグラフェン構造制御」をさらに一歩進め、「炭素多孔体の分子制御」の上位概念の着想に至り、これが規則性カーボンアロイの調製やフラーレン

多孔体の開発に繋がった。特に前者は、今まで構造が複雑であり「材料」としてしか理解されていなかった炭素多孔体の骨格を有機化学的にデザインする道を拓くものであり、学術的価値は極めて高い。このような合成ルートは今後の革新的な材料開発に繋がるものと期待している。

また本さきがけ期間中に、国際強化支援策としてスペインの Fernando Rey García 教授 (Instituto de Technología Química)、Diego Cazorla-Amoros 教授および Emilia Morallon 教授 (University of Alicante)、Juan M.D. Tascon 教授 (Instituto Nacional del Carbón, CSIC)の研究 室を訪問した。なお、さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」研究領域の阪本康弘さきがけ研究者(科学技術推進機構)、野村淳子准教授(東京工業大学)、藤森利彦准教授(信州大学)らと行程を一部共にした。いずれの訪問先においても大変手厚い歓迎を受けた。我々さきがけ研究者によるセミナーを開いて頂き、また先方からも最新の研究成果のプレゼンがあり、情報交換とディスカッションができ大変有意義であった。さらに、交流会では研究に関連した環境や国の制度からはじまり、お互いの文化に至るまで多くの会話ができ、大いに懇親を深めることができた。単に学会で会うよりも深くお互いを知ることができた点が、特に有意義であった。また、同行したさきがけ領域生同士の懇親も深まったことも大きな収穫であった。実際、訪問中の議論がきっかけで、共同研究に繋がった。

(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)

弾性変形する超空間にこだわり、各テーマにおける課題を一つ一つ自ら解決し、高いレベルで圧倒的な成果が得られました。また、研究目標の達成のみならず、炭素材料において、新しい概念(例えば、冷凍機など)の展開につながりました。情報発信についても、国際学会での発表、国内外での招待講演、指導学生による多数のポスター賞受賞、総説の出版、新聞記事取材など、積極的に行い注目を浴びる研究となっています。

目標の立て方、研究費の使い方、研究の質、研究の広がり、共同研究、何れも申し分なく 進めています。特に領域内外の研究者とのさまざまな共同研究、出口を絞った産業界との 連携を上手に展開し、研究課題を進捗させました。引き続き、この進め方で更なる成果に繋 がることを期待しています。

学術的な波及効果のみならず、その応用展開について検討が始まっています。GMSはGMSにしかできない材料としてとてもユニークな機能を有しており、複数の企業との連携を通して今後の社会実装が大いに期待されます。また社会実装に向けてはコストが大きな障壁になりますが、それは企業とのコラボレーション、或いは企業で行うべきと思います。また、基本特許出願、企業との戦略的特許出願についても検討が望まれます。

当初から目的意識と意欲が高い研究者でしたが、さきがけの仕組みを十分活用し、大きく幅を広げ、目指す目標が一層高くなりました。「さきがけ」で大きく飛躍した若手研究者だと思います。



## 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- Zheng-Ze Pan, Hirotomo Nishihara, Shinichiroh Iwamura, Takafumi Sekiguchi, Akihiro Sato, Akira Isogai, Feiyu Kang, Takashi Kyotani, Quan-Hong Yang, "Cellulose Nanofiber as a Distinct Structure-Directing Agent for Xylem-Like Microhoneycomb Monoliths by Unidirectional Freeze-Drying", ACS Nano, 2016, 10, 10689-10697.
- 2. Hirotomo Nishihara , Tomoya Simura, Shunsuke Kobayashi, Keita Nomura, Raúl Berenguer, Masashi Ito, Masanobu Uchimura, Hiroshi Iden, Kazuki Arihara, Atsushi Ohma, Yuichiro Hayasaka, Takashi Kyotani, "Oxidation-Resistant and Elastic Mesoporous Carbon with Single-Layer Graphene Walls", *Advanced Functional Materials*, 2016, **26**, 6418-6427. ※同誌の most accessed in 7/2016 に選ばれる
- 3. Tomoki Ogoshi, Kumiko Yoshikoshi, Ryuta Sueto, Hirotomo Nishihara, Tadaaki Yamagishi, "Porous Carbon Fibers Containing Pores with Sizes Controlled at the Ångstrom Level by the Cavity Size of Pillar[6]arene", Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54, 6466-6469.
  - ※同領域の生越教授との共同研究
  - XInside cover

### (2)特許出願

研究期間累積件数:3件

1.

発 明 者: 生越友樹、吉越久美子、山岸忠明、西原洋知

発明の名称:多孔質炭素材料およびその製造方法

出 願 人:金沢大学、東北大学

出 願 日: 2015/3/6

出 願 番号: 特願 2015-45093(公開 2016-164107)

2.

発 明 者: 伊藤仁、京谷隆、西原洋知、干川康人、小林俊介、野村啓太

発明の名称: 多孔質炭素材料およびその製造方法

出 願 人: 金沢大学、東北大学

出 願 日: 2014/9/12

出 願 番号: 特願 2014-186672(特開 2015-164889)

- (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)
- ・国際会議での招待講演
- 1. O<u>H. Nishihara</u>, T. Kyotani "Graphene-based porous frameworks for supercapacitors", *5th International Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems (IC4N2016)*, Porto Heli, Greece (2016/6/26-30) 発表日 6/29
- 2. O<u>H. Nishihara</u>, T. Kyotani "Graphene-based 3D frameworks for energy storage", *The International Conference on Small Science (ICSS 2016)*, Purague, Czech Republic



### (2016/6/25-29) 発表日 6/26

- 3. O <u>H. Nishihara</u> "Zeolite-templated carbons for supercapacitors", *GRAPHCHINA2015*, Qingdao, China (2015/10/28-30) 発表日 10/28
- 4. O<u>H. Nishihara</u>, T. Kyotani "Nanocarbons and composite materials for energy storage", *Pure and Applied Chemistry International Conference 2015 (PACCON2015)*, Bangkok, Thailand (2015/1/21-1/23) 発表日 1/21
- 5. O<u>H. Nishihara</u>, T. Kyotani "Nanocarbons and composite materials for energy applications", *XXIII International Materials Research Congress 2014*, Cancún, Mexico (2014/8/17-8/21) 発表日 8/19

### 国内での招待講演・依頼講演

- 1. 〇<u>西原洋知</u>, "新素材"グラフェンメソスポンジ"の開発とエネルギー変換デバイスへの展開", 新化学技術推進協会 エネルギー分科会講演会, 東京, 2016/11/2 発表日 11/2(招待講 演)
- 2. 〇<u>西原洋知</u>, "グラフェン系多孔体電極", 炭素材料学会 第 12 回スキルアップセミナー, 東京, 2016/9/2 発表日 9/2(招待講演)
- 3. 〇<u>西原洋知</u>, "応力で弾性変形する超柔軟性グラフェン系多孔体", 日本化学会第 96 春季 年会. 京都. 2016/3/24~3/27 発表日 3/25(依頼講演)
- 4. 〇<u>西原洋知</u>, "グラフェンから成る多孔体とその酸化特性", 第 4 回酸化グラフェン研究会, 熊本, 2015/6/26 発表日 6/26(招待講演)
- 5. O <u>Hirotomo Nishihara</u>, Takashi Kyotani, "Templated nanocarbons and carbon-coated materials for energy storage", 第 41 回炭素材料学会年会, 福岡, 2014/12/8~12/10 発表日 12/8(Keynote lecture)

### •受賞

- 1. 2016 年 11 月 10 日 日本吸着学会奨励賞、「カーボン系材料のナノ空間制御と応用に関する研究」
- 2. 2015 年 12 月 3 日 第 42 回炭素材料学会年会 ポスター賞、「ポルフィリン類の炭素化による新規カーボンアロイの調製」(指導する学生の受賞)
- 3. 2015 年 12 月 3 日 第 42 回炭素材料学会年会 ポスター賞、「炭素材料の電気化学的耐性 とエッジサイトの関係」(指導する学生の受賞)
- 4. 2015 年 11 月 19 日 第 29 回日本吸着学会研究発表会 ポスター賞、「多孔体の弾性変形を利用した水蒸気吸脱着挙動の可逆的制御」(指導する学生の受賞)
- 5. 2015 年 8 月 10 日 第 53 回炭素材料夏季セミナー ポスター賞、「1.5 nm の長周期規則構造を持つ新規カーボンアロイの調製」(指導する学生の受賞)
- 6. 2015 年 8 月 10 日 第 53 回炭素材料夏季セミナー ポスター賞、「高比表面積キャパシタ電極炭素のエッジ構造」(指導する学生の受賞)
- 7. 2014 年 12 月 18 日 第 3 回酸化グラフェンシンポジウム ポスター賞、「有機電解液におけるゼオライト鋳型炭素の疑似容量」
- 8. 2014年8月25日 第52回炭素材料夏季セミナー ポスター賞、「応力により弾性変形する



### 多孔性炭素の吸着挙動」

9. 2014 年 2 月 15 日 BCSJ 賞、「Large Pseudocapacitance in Quinone-Functionalized Zeolite-Templated Carbon」

### \*著作物

- 1. 西原洋知, "応力で変形する柔軟多孔性材料", Adsorption News, 2014, 28, 9-13.
- 2. 西原洋知, 京谷隆, "ゼオライト鋳型炭素の合成, 特長, 応用", ナノ空間材料ハンドブック, NTS 出版, 2016, pp. 296-310.

### ・プレスリリース

1. 2016 年 7 月 14 日, "導電性・耐食性に優れた大表面積スポンジ状グラフェンの開発に成功 ~ナノ細孔が柔軟に変形~", 東北大学/JST プレスリリース

### •新聞記事等

- 1. 2016 年 7 月 19 日, 日経テクノロジーonline, "スポンジ状グラフェン、電池材料などに応用可能"
- 2. 2016 年 7 月 20 日, EETimes, "まるでスポンジのよう、ナノ細孔が柔軟に変形: 新構造のグラフェン、優れた導電性・耐食性示す"
- 3. 2016 年 7 月 25 日, 日経産業新聞 第 8 面, "スポンジ状グラフェン —エネルギー密度 2 倍 —"
- 4. 2016年8月2日,日刊工業新聞 科学技術大学面,"スポンジ状グラフェン開発"
- 5. 2016 年 8 月 22 日, 新エネルギー新聞 第 10 面, "新たなグラフェン『GMS』開発"
- 6. 2016 年 8 月 25 日, 新エネルギー新聞電子版, "東北大らが次世代電極期待の新素材を開発"



# 研究報告書

## 「遷移金属酸化物薄膜で形成されたメソ空間での固体触媒機能の発現」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 野村 淳子

### 1. 研究のねらい

規則的なメソポーラス構造を有する遷移金属酸化物は、その金属元素によってそれぞれ特徴的な表面性質、すなわち触媒機能を有している。しかしそれらの原材料は高価で、調製は容易ではなく、さらに比較的低温での結晶化によって構造崩壊を免れることができない。そこで本研究では、化学的、熱的そして機械的に安定で安価に入手できるメソポーラスシリカ(SBA-15)を用い、細孔内外表面に金属酸化物・複合酸化物薄膜を形成することで、メソポーラス遷移金属酸化物と表面が類似した新規の材料を得ることを目的とした。

先ずメソポーラスシリカの表面水酸基密度を調節し、遷移金属源(アルコキシド)を表面水酸基との反応により固定化、加水分解を経て焼成することで遷移金属酸化物単層膜を得る。この単層膜はメソポーラスシリカ空間内に形成されている薄膜であり、その表面特性は、バルク体遷移金属酸化物の表面特性とは化学的に異なる。そこで、この化学的性質の違いが新たな触媒機能として出現することを期待した。メソポーラス構造の特徴としては「細孔空間」、「薄いバルク相」および「曲がった表面」が挙げられる。

まず、「細孔空間」については、メソポーラスシリカ空間内に形成する遷移金属酸化物薄膜の金属元素を選択することで、表面および空間の親水性・疎水性をコントロールすることができる。この現象を利用して「水溶液中から疎水空間への有機化合物の選択的吸着」を研究テーマとして取りあげた。

次に「薄いバルク相」については、単層膜を形成した表面上に存在する水酸基に対して、単層膜生成と同様の操作を繰り返すことで、Layer-by-layer で厚みが制御された、二次元的に広がった薄いバルク層を形成する。このように制御された「薄いバルク相」は「厚み方向が極端に制限された無機物質」という特徴を示すことが期待され、結晶構造転換特性や量子サイズ効果の現れる膜厚など、物理化学的な知見を得ることを目的とした。

最後に、「曲がった表面」に関する検討は、曲率を有する反応場が触媒反応などに顕著な効果を及ぼすことが明確に示される物質が合成できた際に取りあげることにした。

### 2. 研究成果

### (1)概要

メソポーラスシリカ(主に SBA-15)を基板とし、その表面に存在する一定密度の水酸基と金属アルコキシドを反応させることで、Si-O-M (Metal)を形成し、未反応アルコキシドを除去、加水分解、次いで焼成することで、金属酸化物単層膜を調製した。単層膜形成(第二層以上が存在しないこと)は、各種元素分析や構造分析、また分光学的な方法で確認した。メソポーラスシリカ表面に対する単層膜の被覆率は、同じ合成条件においても金属元素の種類で異なる。タンタル、ジルコニウム単層膜がほぼ全体を覆うような調製条件においても、ニオブ、チタ

ンでは約半分の被覆率となる。これは出発原料アルコキシドの反応性に起因していることが 確認できた。また、同処理を繰り返すことで、2層以上の多層膜を段階的に調製することがで きた。

得られたニオブ、ジルコニウム、チタンの酸化物は、バルク体では400°C付近でアモルファス体が結晶化するが、薄膜形態では700°Cで焼成しても結晶化が起きず、高温までアモルファス構造を保つことのできる物質であることがわかった。この特性を生かし、金や銀のナノ粒子触媒の新たな担体として用いることができた。

メソポーラスシリカの親水的な空間は、疎水的な酸化タンタル膜を表面に単層形成することで疎水性に調整することができる。さらに、空間の親水性・疎水性は酸化タンタル膜の密度によっても制御できることが判明した。

一方、疎水的でない酸化物薄膜を調製したメソポーラス物質においても、水溶液から有機分子(色素)を選択的取り込むことが観測された。この色素の吸着機構について検討したところ、窒素原子含有の色素分子は、窒素の孤立電子対が遷移金属酸化物表面に存在する酸点と相互作用することで吸着することがわかった。表面第一層に色素分子が吸着すれば、結果として細孔表面は疎水的になり、水溶液中の分子はその疏水細孔空間内に取り込まれる。すなわち、表面そのものの親水性・疎水性により与えられる空間雰囲気より、むしろ、表面のカチオンサイトや酸性水酸基の有無が、色素の取り込みに大きな関わりを持っていることも明らかとなった。

メソポーラス構造に由来する曲率表面の特性について、先ずメソポーラスシリカ基板では、 2.0 nm までは表面の曲率が大きく(細孔径が小さく)なるほど、表面シラノールの酸性質が強 くなり、触媒反応活性が向上することがわかった。遷移金属薄膜を形成した物質に関しては、 検討を進めている。

### (2)詳細

### 研究テーマ A「酸化タンタル単層膜の調製とその証明、Ta2O5」

遷移金属酸化物の前駆体がメソポーラスシリカ表面で反応するための活性点となる表面水酸(OH)基を、ピリジン吸着による IR 法で定量した結果、Si に対する OH 基の比率は

OH/Si=0.14(1.5 個/nm²)と見積もられた。次に、表面に反応させる遷移金属酸化物(以下酸化タンタル)の前駆体を Ta/Si=0.01-0.50の間で変化させ、生成物中の Ta/Si 比(ICP 法で測定)に上限値があることを確認し、ここを単層膜形成と定義した(図1)。このときの Ta/Si 比は 0.14 で表面水酸基とおよそ 1:1 で対応していることがわかった。Ta-O および Si-O の結合長比から見積もった面積比で換

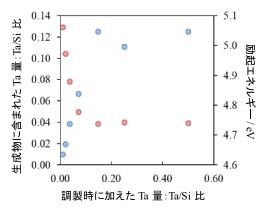


図1 調製時に加えた Ta 量に対して生成物に 含まれた Ta 量(左: Ta/Si 比で表記)、及び同 試料の励起エネルギー(右: UV-vis. 吸収から 推定)

算すると、SBA-15 表面の約 94 %が被覆されていることがわかった。この比は XPS や TEM



の EDS による元素分析値でも良い一致を示した。中心金属元素は EXAFS により歪んだ八 面体の中心にあり(6配位)、全体としてアモルファス状態で存在していることが確認された。

また、形成された単層膜はバンドギャップ約 4.74 eV で、バルクの値(4.0 eV)より遥かに大きい値となった(図1)。単層膜からさらに2層、3層と膜厚を増加すると、バンドギャップは約 0.15 eV づつ減少することが分かった。このことから、酸化タンタル膜の場合、約5層の厚みで形成されたときにバルクとしての物性と一致することが示唆された。また、半導体のバンドギャップは一番小さな広がりの軸長に支配されるということがわかった。さらに、UV-vis.スペクトルの吸収端がシャープに現れていることと、さらにそれが膜厚に対して段階的に変化することをもって、表面種が均一であると判断した。(論文1)

### 研究テーマB「酸化タンタル以外の遷移金属酸化物への展開、アモルファス相の安定化」

様々な遷移金属酸化物の膜形成を試みた結果、タンタル以外に、ニオブ、チタン、ジルコニウムの酸化物相形成ができることがわかった。しかし、「一回の処理でシリカ上に固定化できる最大量」という単層膜の定義で比較すると、ジルコニウムの場合、タンタルと等しく表面を覆う様な密な単層膜形成がなされた。一方、ニオブとチタンでは、モノ金属アルコキシドを出発原料とした場合、表面被覆率は約半分となった。これはモノ金属アルコキシドの反応性に起因すると考えられたため、モノレイヤー膜の調製条件を再検討した結果、チタン11核クラスターやニオブ8核クラスターを用いた場合は、一度の反応で被覆率の高い単層膜に加えて2層目が若干形成されている膜が得られた。

各遷移金属酸化物膜を形成する操作を1-3 回繰り返して生成した膜の結晶化挙動について 検討した。いずれの酸化物も最終的に 500°C 焼成を行って得られる。これはバルク体では結 晶化する温度であるが、薄層膜においてはアモ ルファス構造を維持していた。図2に酸化チタン の例を示す。バルク体では結晶化に由来するピ 一クが観測されているが、酸化チタン膜では3層 の膜厚にしても結晶化が起きていないことが明 らかである。さらに結晶化温度を上げることで、 膜厚が増加すると結晶化温度が降下し、900°C 焼成において3層膜では結晶化するが2層以下 ではアモルファス構造を保つことが分かった。し たがって、通常の固体触媒反応の温度では十 分に耐えうる「アモルファス遷移金属担体」として の利用が可能であることがわかった。(特許1)

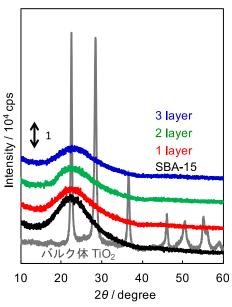


図2 500 ℃で焼成した酸化チタン膜の XRDパターン したからバルク体、SBA-15 基板、1層膜、2層膜、3層膜

### 研究テーマC「触媒担体の可能性評価」

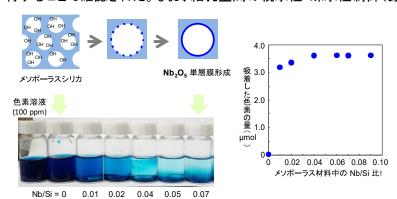
アモルファス遷移金属酸化物薄膜担体については、酸化ニオブに金 $(Au/Nb_2O_5)$ 、酸化ジルコニウムに銀 $(Ag/ZrO_2)$ をそれぞれナノ粒子として高分散化した触媒を調製し、 $Au/Nb_2O_5$ では CO 酸化反応、 $Ag/ZrO_2$ ではフェニルアセチレンのカルボニル化反応を試行した。同じ金

属の担持量では、活性の良い触媒と同程度のパフォーマンスを示した。低表面積の通常の担体では 1-5 wt%を越えて金や銀を微粒子として担持できない一方、高表面積のメソポーラス担体ではより多くの金属をナノ粒子として担持できる可能性がある。このため担持量を増加した銀微粒子触媒の調製を試みている。

次に、薄膜調製の展開として、複合酸化物膜調製とヘテロ元素のドーピングの検討を行った。価数の異なる金属酸化物を複合化することで酸性質が現れることを期待して、遷移金属 (Ta, Nb, Ti, Zr)間での複合化、さらに様々な元素(Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu)の 3 %ドーピングも行った。いずれの場合も目的とする物質は調製できたが、触媒反応において著しい活性は認められなかった。これは、シリカ基板(SBA-15)が中性で不活性である(遷移金属酸化物とハイブリッドできる d 軌道や電子を有さない)ためと結論付けた。今後、シリカ上に作成したタンタル、ニオブ、チタン、ジルコニウムの酸化物薄膜の上に、さらに異なる酸化物膜を形成する方向で研究を進める。

## 研究テーマ D「細孔空間への有機分子(色素)の取り込みの原理」

本研究を始めるにあたって、「メソポーラスシリカ細孔空間表面に形成した酸化タンタルの 疎水性表面が細孔空間を疎水的にし、色素分子の選択的吸着を促進させる」と考えていた が、親水的な酸化ニオブ膜に囲まれた空間にも色素が取り込まれることを見出した(図3)。こ の現象は、色素分子はほとんどの場合、窒素原子を有しているため、窒素の孤立電子対と固 体表面とが相互作用することで吸着が起こるものと推察された。表面第一層に色素分子が吸 着すると、細孔表面は疎水的になり、溶液中の分子は水和しているよりも細孔内に吸着した 色素上にさらに積み重なった方が安定化する。すなわち、表面の親水性・疎水性により与えら れる空間雰囲気よりむしろ、表面のカチオンサイトや酸性水酸基の有無が有機色素分子の取 り込みに大きな関わりを持っていることが明らかになった。この現象は、酸化チタンや酸化ジ ルコニウム薄膜においても観測され、メソポーラスシリカ担体と比較して色素吸着が著しく進 行することで確認された。なお、細孔空間の親水性・疎水性制御(あるいは有機分子の取り込



まれやすさ)は、単層以下の被覆率でシリカ表面に形成する膜の密度をコントロールすることで可能になることを、酸化ニオブ薄膜にて確認した。

### **研究テーマ E「曲率を**

図3 様々な Nb/Si 比で調製した酸化ニオブ膜へのメチレンブルーの吸着 **有する固体表面特性」** メソポーラスシリカの反応性に関する先行研究で、ある触媒反応が細孔径 2.0 nm のメソポーラスシリカを用いた際に最高活性を示し、それ以下あるいはそれ以上の大きさの細孔径 からなる物質では、著しく活性低下することがわかっている。類似のことが遷移金属酸化物薄膜を形成したメソポーラス物質でも観測されたので、「細孔径」(空間)ではなく「表面の曲率」 (構造特性)の観点から調べた。具体的には、様々な細孔径を有するメソポーラスシリカおよ

びそれらを基板とした遷移金属酸化物薄膜について、それぞれ、触媒反応と吸着分子プローブによる IR 法を用いて行った。表面曲率の変化は、メソポーラスシリカの細孔径を 1.6–10.7 nm で変化させることで図った。

先ずメソポーラスシリカに関してシクロヘキサノンのメタノールによるアセタール化反応を 行った結果(図4)、細孔径が小さくなるに従って 2.5 nm 付近から活性が向上し、1.8 nm の時

に最高活性を示した。さらに細孔径 1.6 nm のメソポラースシリカでは、活性は著しく低下した。また、細孔径 1.8 nm と 7.9 nm のメソポラースシリカに塩基性プローブであるピリジンを吸着(シラノールに水素結合)させ、真空排気下でIR スペクトルを観測した。7.9 nm の試料では125℃でほとんどの吸着ピリジンが脱離した一方で、1.8 nm の試料では約 15 %の吸着種が残った。したがって、細孔径の小さなメソポーラスシリカ表面の水酸基は若干の酸性質を帯びていて、このことが触媒活性に反映していると考察した。

また、図4にて反応活性の差が顕著である試料(細孔径 2.0 nm 及び 8.0 nm のメソポーラスシリカ)について、反応を直接

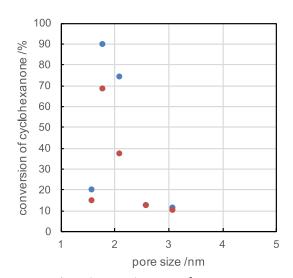


図4 細孔径の異なるメソポーラスシリカ上で のシクロヘキサノンのアセタール化反応 細孔径に対するシクロヘキサノンの転化率

IR 法で観測した。メタノールの吸着では違いは観測されなかったが、シクロヘキサノンは活性な(細孔径 2.0 nm)メソポーラスシリカ上では、カルボニル基が活性化された状態でシラノール基に吸着しており、そこへメタノールを導入すると、速やかなアセタール化の進行が観測された。ピリジン吸着の結果と合わせると、表面の曲率が大きくなることでシラノール基の酸性質が出現し、反応に活性を示すことが示唆された。今後さらに、遷移金属酸化物膜を形成した試料について検討を進める。

### 3. 今後の展開

メソポーラスシリカ上の遷移金属酸化物膜が熱的に安定な高表面積を有する金属ナノ粒子触媒担体として有効なことがわかったので、様々な固体触媒系へと展開する。当初は単層膜をメインにしていたが、今後は多層膜(最外表面にシリカの影響がない物質)を中心に、膜厚とバンドギャップおよび光触媒機能の関連などの物性をくわしく調べて行くことで、薄膜に関する物理化学的知見を得る。



### 4. 評価

### (1)自己評価

(研究者)

遷移金属酸化物薄膜で形成されたメソ空間を有するハイブリッド無機材料を調製するための手法や最適条件を系統的に調査することにより、実験の積み重ねの上にある多くのデータから、調製時の一つ一つの段階で何が起こっているのかを推測できるようになった。これは、さらに新しい無機材料を開発する際に貴重な知見として活きる。さらに、困難な「アモルファス上に形成したアモルファス物質」の解析手法を確立し、その構造を証明できた点は、大いに評価できると自負している。本研究で調製した「2、3層からなる遷移金属酸化物薄膜」は、これまでに無い新規物質で、アモルファス層がかなり高温まで安定化しているという特徴を持つ。遷移金属酸化物は比較的低い温度で結晶化が起こるため、固体触媒の担体として用いる際には結晶体として存在し、触媒反応活性はその結晶構造にも影響を受けることが知られている。本研究で見いだされた「高温でも安定なアモルファス遷移金属酸化物」は、これまでには存在しない物質であり、新たな固体触媒担体として広く応用が可能なため、その波及効果は大きい。

研究の発案段階では、単層膜が新たな触媒機能を発現することを狙いとしたものであったが、現時点では期待したほどの結果が得られていない。しかしながら、シリカ基板の複合化の検討を進めることにより、新たな機能発現を目指すことができると考えている。加えて、研究を進める過程で、メソポーラス構造に由来する「曲率を持った表面特性」を新たなテーマとして加えた。これは基礎研究として適応できる研究範囲が広いので、今後さらに深く調べていく必要があると認識している。

研究の進め方についての反省点は、研究開始初期に応用範囲を広げすぎて、的が搾り切れていなかったこと、また、最終的には達成することができたが、材料調製手法の詳細な検討をより初期段階に行っておくべきであったことであり、この反省は今後の研究活動に活かしていく。

さきがけ研究では、材料合成と物性調査および調製機構解明を一気に行うことができたため、類似研究の礎を築くことができ、今後の研究にとって大変有意義であることを確信している。これをもとに、さらに新しいメンポーラス材料の開発と応用を目指し研究を発展させていく。

(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)

メソポーラスシリカ細孔内にアモルファス遷移金属酸化物薄膜を形成し、分光測定に基づいた固体触媒反応の試行錯誤を繰り返しつついくつかの興味ある現象を見い出しました。特異な空間が発現させる機能、曲率表面と触媒活性との相関、金属酸化物薄膜のキャラクタリゼーション等の成果が十分得られず、今後の検討課題になったと思います。界面を知ることの本質的な難しさはあると思いますが、理論家との連携も含め、引き続きこの特異な空間が作り出す革新的な機能発現の発見と積極的な対外発表を期待しています。

極めて困難な課題に対して、従来の触媒化学研究の判断基準や常識で研究を進めているように感じられます。例えば、表面/界面の状態解析や原子レベルでの相互作用などは研究分



野を超えた専門家との連携が重要です。また、予想される作業仮説を立てつつ、その仮説に基づいた触媒デザイン、触媒活性を突き詰める手法もあります。今回は担体としてSBA-15に絞りましたが、もう少し色々な支持体、構造体上での金属酸化物薄膜との相互作用について、上位概念を考えることも必要であるように思います。

触媒反応についてはこれからという段階なので、今後得られた触媒を用いた実験により飛躍的な成果に繋がる可能性があると思います。特に、「曲率」との関連性に繋がると良いサイエンスになると期待されます。研究のモチベーションにコスト的優位性が述べられていましたが、今回の製法では経済的意義を示すのは難しいように思え、社会・経済への波及を求めるには、この材料でなければ実現し得ない機能、あるいはこの材料が圧倒的に有利な機能、を提示することが重要だと思います。

表面構造(曲率)と触媒活性の相関を定性的に議論し一定の進捗が得られましたが、まだ大きな飛躍とは言い難いように感じます。この材料でしかできないこと、特徴となるべき反応を広い視点から考察・議論し、研究を推進することを期待しています。

### 5. 主な研究成果リスト

- (1)論文(原著論文)発表
  - 1. <u>J. N. Kondo</u>, H. Yamazaki, A. Ishikawa, R. Osuga, S. Takao, T. Yokoi, S. Kikkawa, K. Teramura and T. Tanaka, "Monolayer tantalum oxide on mesoporous silica substrate", ChemstrySelect, 2016, 1, 3124–3131, DOI: 10.1002/slct.201600507.
- (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)

2014年6月24-27日 口頭発表

8<sup>th</sup> International Symposium on Group Five Elements, Malaga Emergence of Brönsted and Lewis Acid Sites on Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Layer on SBA-15 Junko N. Kondo\*, Shota Takao, Yu-Hsiang Wang and Toshiyuki Yokoi

2015年6月23-25日 招待講演

2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei Thin Film Formation of Transition Metal Oxides on SBA-15 <u>Junko N, Kondo</u>, Asako Ishikawa, and Hiroshi Yamazaki

2015 年 9 月 8 日 依頼講演

未踏科学技術協会第11回ナノ粒子・構造応用研究会(日本化学会・化学会館)「メソポーラス遷移金属酸化物の調製と触媒機能」



## 2015年11月27日 依頼講演

H27年度触媒学会西日本支部・ナノ構造触媒研究会合同講演会(大阪大学豊中キャンパス基礎エセミナー室)

「メソポーラスシリカ上に形成した遷移金属酸化物薄膜」

## 2015年12月15-20日 ポスター発表

Pacifichem2015 (The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies), Hawaii Thin Layer of Cerium Oxide Coated on SBA-15 Mesoporous Silica Asako Ishikawa, Toshiyuki Yokoi and Junko N. Kondo\*

## 2016年3月15日 依頼講演

東ソ一株式会社 東京研究センター

「表面修飾によるメソポーラス遷移金属酸化物薄膜の構築」



# 研究報告書

## 「電荷分離空間の創製と革新的機能の展開」

研究タイプ:通常型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 樋口雅一

## 1. 研究のねらい

電荷が分離した空間を創製し、そこから発現される新規・特異機能を見出すことにより、新たな物質科学研究を展開することで、世界 No.1 を目指す。

本研究の目的は、細孔内に電荷の偏りのある新規多孔性物質群(電荷分離空間材料)を 創製し、合成法を体系化し、機能発現を行うことである。機能としては、様々なものが考えられ、 創製された新規電荷分離空間材料の特性を明らかにし、機能発現を明らかにしていく。種々 の機能が考えられるが、社会のニーズおよび緊急度を考慮して、室温水素貯蔵研究に重きを 置いて研究を進めていく。得られた電荷分離空間材料の水素貯蔵能の評価は、水素吸着測 定と赤外拡散反射法を用いて行う。

時代を創る新規物質群として、電荷分離空間を提案した。既存の細孔を有する物質群は、特異な細孔表面修飾を施す前は、細孔内のゲストと細孔表面の特異な相互作用は限られている。なぜなら、ゲストに対して相互作用として働く部位を集積体形成のためエントロピー獲得にすでに活用しているからである。したがって、21世紀以降を創る機能材料の一つしての多孔性材料は、ゲストに対して特異な相互作用(多孔性材料とゲスト間の電子移動や反応を含む)を発現する材料群である。電荷分離空間材料の創製のためのプラットホームとして用いる多孔性配位高分子(Porous Coordination Polymers:PCPs, Metal-Organic Frameworks:MOFs)は、金属イオンと有機架橋配位子からなり、空間サイズ、空間次元、空間形状を制御でき、空間内に電荷を自在に配置するのに適した材料群である。

電荷分離空間材料の創製を達成する具体的な方法は、ルイス構造で正および負を示す有機物や金属イオンを空間内に自在に配置することである。具体的には有機物として、ピリジニウム、ビオロゲン、4級アンモニウムカチオン、ボラタベンゼンが挙げられる。金属イオンは、カルボン酸やスルホン酸と金属イオンからなる金属—カルコゲナイド原子からなる金属イオンクラスターを形成し、空間内に電荷を露出させ、電荷分離空間を創製する。これらの電荷を自在に空間に配置することで電荷分離空間材料として次のキーワード、1)電荷有機表面、2)配列制御電荷空間、3)触媒電荷点/面内包空間、4)触媒有効電荷制御、5)点/面電荷孤立空間などを創出する。

## 2. 研究成果

### (1)概要

電荷が分離した空間を創製し、そこから発現される新規・特異機能を見出すことにより、新たな物質科学研究を展開することで、世界 No.1 を目指した。電荷分離空間をいかに作るかは、

【アイデア1】 面電荷としてピリジニウムやビオロゲン、負面電荷としてボラベンゼンなどの 有機イオンを用いた、物質合成を行う、

【アイデア2】正点電荷として金属イオンが細孔表面に露出するような空間材料の設計指針に基づいて物質合成を行う、

である。(表1)

表1. 電荷分離空間材料の創製のためのアイデアと合成した材料

	電荷部位	合成した電荷分離空間材料	研究テーマ
アイデア1:電荷有機分子	ビオロゲン	金属イオン+ビオロゲン配位子 (詳細に記載)	В
	ピリジニウム、	金属イオン+ピリジニウム配位子	В
	ボラベンゼンピリジン	ボラベンゼンピリジン内包PCP/MOF	В
アイデア2:金属イオン	遷移金属	金属イオン+対称配位子 (詳細に記載)	С
	遷移金属	金属イオン+非対称配位子	С
	ランタノイド	ランタノイド+対称配位子	С

これらのアイデアをもとに、新規に電荷分離空間材料を合成した。【アイデア1】をもとにし て、(1)正の面電荷ビオロゲンカチオンが近接している特異な細孔を有する電荷分離空間材 料の合成と水・メタノール選択的吸着(研究テーマB)、(2)正の面電荷ピリジニウムイオンが積 層して構造形成している電荷分離空間材料(研究テーマB)、(3)正と負の面電荷のあるボラベ ンゼンピリジンを内包した電荷分離空間材料(研究テーマ B)、【アイデア2】をもとにして、(5) 正の点電荷 Cu(II)イオンが 3 次元メソ空間(直径 4nm)内に非対称に配列している電荷分離空間 材料によるC2ガスの特異気体分離(研究テーマC)、(6)正の点電荷 La(III)イオンが1次元メソ 空間(直径 4nm)内にジグザグに一次元配列している電荷分離空間材料による高効率シアノシ リル化触媒反応(研究テーマC)が達成されている。また、【アイデア2】をもとに新規物質合成し 構造報告も行った(論文3、4)。派生研究テーマとして、【アイデア2】をもとに合成した電荷分 離空間材料(研究テーマ J)が、超撥水性を示すことが偶然明らかになり(論文1)、企業の FS 研究や共同研究へと発展している。革新的機能として第一に挙げている室温水素貯蔵に関し ては、室温 70MPa 水素貯蔵材料の評価システムの立ち上げを行い、既知・新規材料を用いて 水素貯蔵能を評価することができた(研究テーマ A)。電荷分離空間材料の触媒としての機能 展開を図る上で重要なこととして、反応効率が粒子径によって制御できることを明らかにした (論文2)。

本研究テーマにおいて、電荷分離空間材料のコンセプトが確立され、今後さらなる電荷分離 空間材料の合成、さらに革新的機能への展開が期待できる状況となった(図1)。



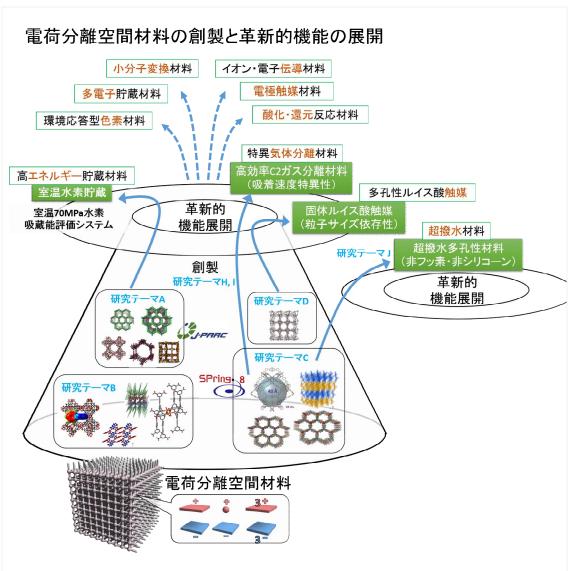


図1. 「電荷分離空間材料の創製と革新的機能の展開」の研究俯瞰図

### (2)詳細

# 研究テーマ A 『電荷分離空間材料と電荷分離を有さない多孔性配位高分子の水素貯蔵能』 <世界初の室温 70 MPa 高圧水素を用いた水素貯蔵材料評価システムの立ち上げ>

水素社会における大きな課題の一つとして、室温水素貯蔵が挙げられる。多孔性材料を用いた物理吸着による水素貯蔵は、放出時にエネルギー不要の利点があるために注目されているが、水素吸着量が著しく低いことが、材料開発の観点から問題であった。そこで、世界初の水素圧70MPa下での超高圧水素雰囲気下における赤外分光測定システムと水素吸着測定による組み合わせによって信頼性の高い室温水素貯蔵能評価システムを開発した(図2)。このシステムを用いることによって、70MPaでの多孔性材料の水素貯蔵量が簡便に評価できることが明らかとなった。電荷分離空間材料が水素貯蔵に対してどのような効果があるかを明らかにするために、種々の材料を用いて、水素吸蔵能を調べたところ、細孔表面に偏在する金属イオンが、室温高圧においても、水素親和性サイトとなることが分かった。





赤外分光装置

吸着装置

図2. 水素70MPa における室温水素貯蔵能を評価可能とする装置の組み合わせ

# 研究テーマB『電荷有機空間の創製と革新的機能の展開』

<正の面電荷ビオロゲンカチオンが近接している特異な細孔を有する電荷分離空間材料の合成と水・メタノール選択的吸着>

2価の正電荷であるビオロゲンを有する配位子と金属イオンから成る新たな電荷分離空間 材料を合成した(図3)。この新規材料は、結晶構造解析から明らかにされた細孔サイズが 種々の気体に十分なサイズにも関わらず、気体は吸着せず、水及びメタノールのみを吸着する ことがわかった。この結果は、ビオロゲンによって創製された正電荷と正電荷から構成されるナ ノ空間の効果と考えられる。通常、近接することが困難なビオロゲンによって特異形成されるナ ノ空間が、細孔サイズからは解釈できない吸着現象を示し、正電荷と正電荷で囲まれる電荷分 離空間の新たな機能物性を明らかにした。

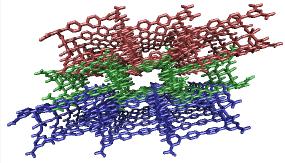


図3. ビオロゲンに囲まれた一次元ナノ空間(細孔サイズ 4Å x6Å)をもつ電荷分離空間材料

# 研究テーマC『配列制御された電荷空間の創製と革新的機能の展開』

# <超撥水性を示す電荷分離空間材料>

トリカルボン酸型配位子のカルボン酸の導入位置によって、超撥水性を有する新規電荷分離空間材料を創製できることを見出した(図4、論文1)。この材料の結晶構造解析の結果より、トリカルボン酸型配位子のベンゼン環部位のみから材料の粒子表面が形成され、撥水性を発現していることが示唆された。粒子表面はベンゼン環による撥水性を示す一方で、材料内部つまり細孔内部はカルボン酸と金属イオンから形成されるため親水性を示し、水の吸脱着ができることが吸着実験から確かめられた。粒子表面と粒子内部をそれぞれ撥水性・親水性の相反する両物性を合わせもつことが配位子設計によって可能となることが明らかとなった。



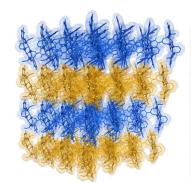




図4. 超撥水性をもつ新規多孔性材料の結晶構造解析(左)と撥水の様子(右)

# 3. 今後の展開

本研究成果として得られた電荷分離空間材料の基本設計を発展させ、ユニークに電荷が空間配列する材料を創製し、その配置に基づいた革新的な機能へさらに広く展開していく。

### 4. 評価

# (1)自己評価

### (研究者)

新たな空間材料の概念として電荷分離空間を提案し、物質群創製および革新的機能の展開を行ってきた。物質創製の観点からは、多くの新規材料合成を行い、革新的機能として主に室温高圧ガス評価システムの立ち上げを順当に行い、新規材料の評価を行うことに成功し、研究目的を達成した。研究の進め方に関しては、最終年度までは学生と共に材料合成・評価システムの立ち上げを行い、最終年度は領域内外の研究者との連携により、実験系、計算系両面から材料評価に重きを置いて順調に進めることができた。社会・経済への波及効果に関しては、室温水素貯蔵材料の開発の進捗によっては、日本が技術先導している水素社会の世界へのアピールなどへの貢献が期待される。

(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)

極めて挑戦的な課題を提示して開始した研究であり、当初は進捗があまり見られませんでしたが、複数の系での電荷分離空間材料の合成、水素貯蔵評価装置の作り込みにより、興味深い物性が示され、当初の目標は達成されました。また、理論とのコラボによる静電ポテンシャル解析の結果も評価できます。 反面、細孔壁面上の電荷の実証・検証をより明確にし、電荷分離型構造の本質的な優位性を明らかにし、さらに電荷分離空間のコンセプトを確立する必要があります。その意味において、結果が出始めたとこであり、現時点では世界No1を目指すにはやや物足りなさを感じます。 空間電荷の視点は本課題にとどまらず様々な機能創成に繋がる可能性があります。水素貯蔵に拘らず広い視点でこの材料系を突き詰めて下さい。

本課題においては合成化学に重点が置かれており、水素吸着・貯蔵に関する研究の重みが小さいように感じます。材料の上位概念は大きいのですが、材料のどこに特徴を持たせ、どの機能を発現させるかをもう少し絞り込む必要があるように思います。共同研究については、有機材料・合成研究者等との共同研究や議論、さらに、他の研究者と新しい分野、方向性を探る活動もできればなお良かったと思います。

派生研究としての超撥水性材料はインパクトが大きく、また、高圧水素室温吸着評価システムの構築も応用材料を評価する上で波及効果があるように思います。 水素の室温貯蔵はアピール性の高い機能に該当するので、電離分離空間材料でしか達成し得ない機能が発現され、それが新たな社会的価値を有することを示せれば、波及効果はとても大きいと思います。

非常にチャレンジングなテーマに挑んで成果を出した点で大きく成長されたと思いますが、 従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一歩の感があ ります。同じ、また異なる研究領域の研究者とのコラボレーションは視点を本質的に広げ大き な飛躍に繋がります。大いに期待しています。

# 5. 主な研究成果リスト

# (1)論文(原著論文)発表

- Koya Prabhakara Rao, Masakazu Higuchi, Kenji Sumida, Shuhei Furukawa, Jingui Duan, Susumu Kitagawa, Design of Superhydrophobic Porous Coordination Polymers through the Introduction of External Surface Corrugation by the Use of an Aromatic Hydrocarbon Building Unit, Angew. Chem. Int. Ed. 2014, 126, 8364–8369.
- 2. Tomokazu Kiyonaga, Masakazu Higuchi, Takashi Kajiwara, Yohei Takashima, Jingui Duan, Kazuro Nagashima, Susumu Kitagawa, Dependence of Crystal Size on the Catalytic Performance of a Porous Coordination Polymer, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 2728–2730.
- 3. Jingui Duan, Masakazu Higuchi, Changchang Zou, Wanqin Jin, Susumu Kitagawa, Two solvent-dependent porous coordination polymers with -OH decorated ligand: unusual non-crystallographic net and fsh topology, *CrystEngComm*, **2015**, 17, 5609-5613.
- 4. Jingui Duan, Masakazu Higuchi, Susumu Kitagawa, Predesign and Systematic Synthesis of 11 Highly Porous Coordination Polymers with Unprecedented Topology, *Inorg. Chem.* **2015**, 54, 1645–1649.
- 5. Takashi Kajiwara, Machiko Fujii, Masahiko Tsujimoto, Katsuaki Kobayashi, Masakazu Higuchi, Koji Tanaka, Susumu Kitagawa, Photochemical Reduction of Low Concentrations of CO2 in a Porous Coordination Polymer with a RuII-CO Complex, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55, 2697–2700.

#### (2)特許出願

研究期間累積件数:1件

1

発明者:北川進、樋口雅一、コヤプラハカララオ



発明の名称: 多孔性配位高分子、及びその用途

出 願 人:京都大学

出 願 日: 2015年(平成27年)2月24日 出 願 番 号: PCT/JP2015/055228

# (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.

発表日: 2014年3月27日 発表者: 樋口 雅一、北川 進

原表題: 多孔性配位高分子の水素吸蔵能と分光学的特性

発表先: 日本化学会、名古屋大学

2.

発表日: 2015年5月19日

発表者: 樋口 雅一·Prabhakara Rao·北川 進

原表題: 超撥水性を有する新規材料-多孔性配位高分子-

発表先: JST 技術説明会、JST 本部別館

3.

発表日: 2015年5月27日

発表者: 樋口 雅一

原表題:エネルギー貯蔵材料の開発~多孔性配位高分子を用いた超撥水材料~

発表先: 京都大学「次世代エネルギー技術の開発」に係わる説明会、ホテルグランヴ

ィア京都

4.

発表日: 2015 年 12 年 18 日 発表者: 樋口 雅一、北川 進

原表題: Design of hybrid material with water-repelling and adsorptive properties

発表先: PACIFICHEM 2015、ハワイ

5.

発表日: 2016 年 9 月 14 日 発表者: 樋口 雅一、北川 進

原表題: Superhydrophobic Porous Coordination Polymer

発表先: MOF2016

# ・プレスリリース

発表日: 2014年6年28日 発表者: 樋口 雅一、北川 進

原表題: 気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発:多孔質撥水材料の新しい

デザイン 記事・報道:



- ・読売新聞「京大教授ら、排ガス分離材、実用化に道」(2014年6月30日2面)
- ・日本経済新聞「ガス精製用に京大が新素材、CO<sub>2</sub>の回収にも。」(2014年7月1日 18面)
- ・京都新聞「水はじく機能性材料、京都大グループが開発、除去剤など活用」(2014 年 7 月 3 日 25 面)
- ・日経産業新聞「ガス精製の新素材、京大、メタンだけ簡単に。」(2014年7月1日 8面)
- ・半導体産業新聞「撥水と吸着性両立」(2014年8月13日7面)
- 環境エネルギー産業情報「京大、超撥水性と吸着性備えた新規材料開発」(2014年8月 5日 18面)
- ・科学新聞「京都大、気体や有機分子を取り込む超撥水性材料を開発、気体分離膜などに応用期待」(2014年7月18日4面)
- ・日刊工業新聞「京大、撥水性持つ多孔性構造体を開発ー汚染物質除去などに応用」 (2014年6月30日23面)



# 研究報告書

# 「階層的ナノ空間内の擬高圧光反応による新規導電材料の創製」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 藤森 利彦

# 1. 研究のねらい

本研究のねらいは、余剰資源である「硫黄」をサブナノスケールの空間・空隙材料に閉じ込めることで、新しい機能性材料として有効活用する道を開拓することである。硫黄は90万気圧を超える超高圧環境で金属化することがしられている。これまで本研究者は、カーボンナノチューブ(CNT)のもたらす極限的な「空間・空隙」作用を利用すると、硫黄原子が鎖状に連結して、一次元伝導体となることを見出してきた。このことは、CNTの極限空間が新たな「非金属―金属転移」の場であることをしめす("擬高圧反応")。一方で、CNTのサブナノ空間は鋳型としての用途に留まっていた。

この CNT のサブナノ空間が抱える"Just as is"の現状から抜け出し、特異な一次元原子鎖構造を保持したまま電子物性を金属から半導体に至るまで変換するには、高度に制御可能な「外部刺激」が必要である。この着想のもと、本研究では「外部刺激」として「光」に着目した。

空間には、①物質を閉じ込め、②光を閉じ込め、さらに③光を増幅する3つの作用がある。 具体的には、①サブ・ナノメートルの空間は、自由空間では実現できない、低次元物質の合成・機能化を可能とする。②サブミクロンの高度に発達した規則性空間は、光を自在に止めたり、貯めることができることから、高効率で光反応を起こす場となる。また、③光はナノメートルの空間と相互作用して増幅することもできる。これらスケールに依存して異なる作用をもつ空間をハイブリッドした「階層的ナノ空間」材料を創製するとともに、「階層的ナノ空間」に濃縮された光を「外部刺激」として用いることで("擬高圧光反応")、CNT のサブナノ空間に捉われた一次元硫黄の電子物性制御に挑戦した。

# 2. 研究成果

# (1)概要

CNT は、その幾何構造に依存して金属型あるいは半導体型に分類される。しかし、実際の CNT 試料のほとんどは金属型と半導体型の混合物であり、電子物性を調べる上で課題が多い。そこで本研究では、金属型/半導体型を分離した CNT を鋳型として用い、一次元硫黄を合成することから着手した。これにより、金属型/半導体型 CNT に捉われた一次元硫黄が、2つの特徴的なラマンバンドを示すことを明らかにした(文献 1)。また、CNT 内部空間は、その直径に依存して一次元硫黄の結合距離を狭める作用があることを突き止めた。

本研究で追及する"擬高圧光反応"を発現するためには、「外部刺激」である励起光が CNT 内部にまで透過できるかを確認する必要があった。そこで本研究では、発光性物質を内包した CNT を作製し、CNT 内部から CNT 壁を介した発光現象を明らかにすることで実証した(文献 2)。

二次元フォトニック結晶と CNT から構成される「階層的ナノ空間材料」に白色光を照射する



ことで、一次元硫黄の結合距離が約 1%伸長することを実験的に確認した。これにより、"擬高圧光反応"の端緒を見出した。さらに、"擬高圧光反応"による一次元硫黄の電気伝導変化を直接計測する分析システムを立ち上げ、一次元硫黄の"擬高圧光反応"を電気伝導特性の点においても実証することに成功した。

本研究では、上記の"擬高圧光反応"に関する基礎研究と並行して、一次元硫黄/CNT複合材料の応用探索を進めた。インクジェット・プリンティング法を利用することで、小型かつフレキシブルなリチウム硫黄電池を開発した(文献4)。

# (2)詳細

# ·研究テーマ A「階層的ナノ空間材料の創製」

本研究で追及する「擬高圧光反応」を実施するにあたり、CNT内部空間の「疑似的な」圧縮作用を明らかにする必要があった。研究開始の早い段階で、CNTの空間サイズ(直径)とその内部に捉われた一次元硫黄の結合距離との相関関係を明らかにすることができた。具体的には、CNTの直径が小さいほど、S-S原子間距離が狭まることを実験的に突き止めた(Fig. 1)。

"擬高圧光反応"の実証には、「均一な光物性・電子物性をもつ CNT」を鋳型として用いることが鍵となる。本研究では、金属型/半導体型分離 CNT (純度 99%)を鋳型として一次元硫黄を合成するこ

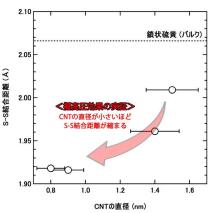


Fig. 1. CNT 内部空間における"擬高圧 反応".

とに成功した $(Fig.\ 2(a-d))$ 。また、分離 CNTを用いることで、一次元硫黄に帰属できる2つのラマンバンドが明らかとなった $(Fig.\ 2(e),\ 文献\ 1)$ 。

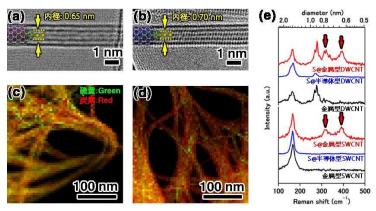


Fig. 2. (a) S@金属型 DWCNT, (b) S@半導体型 DWCNT の TEM 像と (c, d) それらの元素マッピング. (e) 一次元硫黄に特異なラマンバンド.

「階層的ナノ空間材料」のテーラーメード合成をめざし、PS-NPs を用いたフォトニック結晶を作製して(粒径 200-700 nm)、"閉じ込め光"波長を評価した。硫黄の光反応は、波長 2~500 nm 近傍で発現することが予想される。粒径や励起光の入射角を精密制御することで、本研究がめざす「硫黄の半導体化」が期待できる"閉じ込め光"波長の基板を作製した。



# ・研究テーマ B「階層的ナノ空間による光化学反応と電子物性計算」

「擬高圧光反応」は、CNT 内部空間に (a) おける光化学反応である。そのため、「外 部刺激」となる光が CNT 壁を介して CNT 内部に透過できるかを確認する必要があ った。本研究では、ピレン・オリゴマーを 内包した CNT 凝集体(シート状)を用いる ことで、CNT 内部からの発光が CNT 壁を 介して透過できることを明らかにした(Fig. 3, 文献 2)。CNT の凝集体が発光をしめ

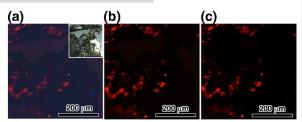


Fig. 3. CNT 内部に捉われたピレン・オリゴマー の発光. (a) 励起波長:360-370 nm, (b) 470-495 nm, (c) 530-550 nm.

すことを実証できた点は大きい。これまでの常識では、金属型 CNT が消光作用を示すため に、内包 CNT の発光現象は孤立分散系でのみ起こる現象と信じられてきた。本研究成果は、 半金混合した CNT 凝集体においても、CNT 内部に励起光が「照射」できることを示唆する結 果である。

二次元フォトニック結晶を用いることで、白色光によっ て誘起された"擬高圧光反応"により、一次元硫黄の結 合距離が 0.03 Å 伸長することを突き止めた(Fig. 4)。こ のことは、一次元硫黄の S-S 結合距離が"擬高圧光反 応"によって 1%伸長すること、また反応後も転移した構 造を維持し固定化できることをしめす。

"擬高圧光反応"による一次元硫黄の構造転移と電 気伝導特性の相関関係を明らかにするため、SEM プロ 一バと光照射システムを組み合わせた分析システムを 構築した。これにより、"擬高圧光反応"による電気伝導 の変化を、メゾスケールで直接計測することが可能とな

った。ここでは、シリカナノ粒子を用いた二次元フォトニ

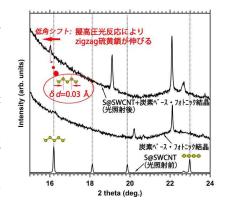


Fig. 4. 白色光照射前後における一 次元硫黄の XRD パターンの変化.

ック結晶を基板として用い、その表面 上に一次元硫黄を内包した金属型 CNT を密着させることで「階層的ナノ 空間」材料を作製した(Fig. 5(a))。光照 射直後(励起波長 500 nm)に、電気抵 抗が急激に増加する現象を見出した (Fig., 5(b))。これまでの研究から、一次 元硫黄(金属)を内包すると CNT の電 気抵抗は減少することがわかっている (文献 3)。今回観測に成功した"擬高

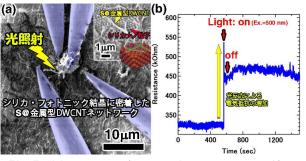


Fig. 5. (a) シリカナノ粒子の二次元フォトニック結晶 基板上に密着した一次元硫黄/CNTの SEM 像. (b) "擬高圧光反応"を直接計測例.

圧光反応"では、逆に電気抵抗が増加する。このことから、metallic な振る舞いを示す一次元 硫黄が、"擬高圧光反応"によってnon-metallicな一次元構造体に転移したといえる。また、光 照射後も電気抵抗値は初期値に戻らないため、不可逆な反応であることがわかった。以上、 一次元硫黄の"擬高圧光反応"が電気伝導特性においても実証することに成功した。

### ・研究テーマ C「デバイス化にむけた応用探索」

リチウム硫黄電池の理論容量は 1675 (mAh g-1) であり、従来のリチウムイオン電池よりも高いことがしられている。このことは、将来的な IoT デバイスへの実装を視野に入れる上で重要である。しかしながら、バルク硫黄(S<sub>8</sub>)は絶縁体であり、そのまま電極としては利用できない、また充放電過程で硫化リチウム(Li<sub>2</sub>S など)が生成し電極に堆積するためにサイクル特性が低いという課題があった。そこで本研究では、上記の課題を克服することをねらいとして、一次元硫黄を内包した金属型 CNT を用いたリチウム硫黄電池を開発した(文献 4)。

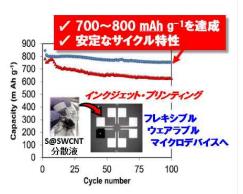


Fig. 6. 一次元硫黄/金属型 CNT を用いた小型リチウム硫黄電池の電池特性.

CNT は液中分散させることができる。そのため、デバイスの小型化/薄膜化が容易である。本研究では、インクジェット・プリンティング法を利用して、小型リチウム硫黄電池を作製することに成功した(Fig. 6)。充放電サイクルの改善、また良好な容量 700-800 (mAh g<sup>-1</sup>)をしめすことが明らかとなった。

# 3. 今後の展開

CNTのサブナノスケールに閉じ込められた一次元硫黄が、"擬高圧光反応"により構造転移し、また電気輸送特性の点で制御できることを突き止めた。このことは、本研究でチャレンジしてきた「空間機能」の統合により、一次元電子系における新しい「非金属-金属転移」の科学を拓くものと期待している。今後は、硫黄以外の元素を用いて、全く新しい一次元物質の創製にも挑戦したい。本研究者の究極のゴールは、「一次元電子系はサイエンスとして面白いが、役には立たない」という通説を覆すことにある。この点において、硫黄は好適な元素であった。リチウム硫黄電池への応用など、その端緒が掴めつつあると実感している。今後も継続して「硫黄」と「ナノ空間」のサイエンスを追求していき、余剰資源である硫黄を「機能性材料」へと昇華できる「超空間技術」の確立をめざす。

# 4. 評価

### (1)自己評価

### (研究者)

金属型/半導体型 CNT を鋳型した一次元物質の合成・評価について、大幅に研究が進展した。未分離 CNT では実証が困難であった一次元硫黄の光物性や電子物性、電気輸送特性を明らかにできたことは大きい。また、小型リチウム硫黄電池の開発など、応用展開の可能性を見出すこともできた。一方で「擬高圧光反応」の実証は、3年間の研究期間を通して漸く実験的な証拠がつかめてきた段階といえる。この点において、自己達成度は 50%としたい。これは、これまで研究の進め方が、やや独りよがりであったことに一因があり、この 3年間の反省点でもある。今後は、自分自身の視野を広げ、また光科学・物性科学の専門家と積極的なコラボレーションを進めていき、本研究課題を完成させたい。

また、「超空間」領域に在籍することで自身の「空間科学」に新規性・革新性はあるか、次の



「空間機能」は何かを自問自答し再考するきっかけにもなった。これにより、CNT 自身のもつ階層的空間機能を統合した「高温超伝導モデルの再現」という新しいコンセプト創出にもつながった。

(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)

光による構造転移と電気伝導性の相関が確認され、当初の目標は達成されたと思います。 硫黄研究No1を目指し、多彩な課題に取り組み新しい知見の獲得を目指す姿勢も積極的で頼 もしく思います。これらの課題が繋がり、硫黄研究領域を確立できることを期待しています。 一方、光による硫黄の構造/状態/物性の変化については、ある程度の結果は得られてい るものの、コンセプトの実証に十分なレベルには届いていないように思います。フォトニック効 果についても大変興味深いものですが、実験データが不十分でこれからに期待します。

研究室の実験環境整備から研究実施まで研究補助者も置かずに進めた努力は素晴らしいと思います。反面、視点を広げること、つまり、常に議論のできる環境も重要です。提案する研究について、材料面だけでなく光反応、フォトニック結晶、電気物性等に関して、ほかの研究者とのコラボレーションをもっと積極的に行うことも大切です。 また、コンセプト実証に向けた実験は、もっとシンプルなデザインで行うことができればもう少し早い研究進捗があったかもしれません。

提案する材料だからこそ発揮される機能が見出せれば、社会・経済への波及効果が生まれることが期待されます。共同研究によって小型リチウム硫黄電池の研究が進展しています。もう一段、サイエンスとして深めることができれば基礎的な材料科学としての進展にもつながるものと思います。現時点では必ずしも実用に向けた研究に特化して進める必要はないように思います。

自身の研究を色々な方向に展開し、アイデアを実証していく過程において、一回り大きな研究者になったと感じます。 ただし、従来の研究の枠を飛び越え、新しい分野に踏み出したというまでの飛躍には今一歩の感があります。 常に現象論からサイエンスへの落とし込みを大切にして、より広い視野を持った「硫黄世界No1」研究者を目指してください。

# 5. 主な研究成果リスト

# (1)論文(原著論文)発表

- 1. <u>T. Fujimori</u> and K. Urita, "Effect of selectively intercalated polyiodide on the electric transports of metallic- and semiconducting-enriched single-wall carbon nanotube networks" *Applied Physics Letters* (2016) 108, 263111.
- 2. <u>T. Fujimori</u> and K. Urita, "Red-emitting π-conjugated oligomers infused inside single-wall carbon nanotube sheets" *Chemical Physics Letters* (2016) 649, 53–59.
- 3. <u>藤森利彦</u>, "カーボンナノチューブを鋳型とした一次元カルコゲン伝導体の創製" *炭素* (2016) 273, 89-95.
- 4. C. A. Milroy, S. Jang, <u>T. Fujimori</u>, A. Dodabalapur, A. Manthiram, "Inkjet-printed lithium-sulfur microcathodes for all-printed, integrated nanomanufacturing", *Small.* (2017)



in Press. DOI: 10.1002/smll.201603786.

# (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)
- , 招待講演:8件
  - 1. **藤森利彦**, "ナノ空間内における一次元結晶の合成~擬高圧光反応による機能デザインをめざして~", 岡山大学第9回 Future Session (岡山, 2013年11月12日).
- 2. <u>T. Fujimori</u>, "Beyond conventional use of sulfur: A challenge toward metal-insulator transition in nanospaces", *Invited Talk at The Petroleum Institute* (Abu Dhabi, UAE, November 11, 2014).
- 3. <u>T. Fujimori</u>, "Artificial one-dimensional conductors inside carbon nanotubes", *International Conference on Small Science* (Phuket, Thailand, November 4, 2015).
- •受賞:1件
- 4. 藤森利彦, 炭素材料学会研究奨励賞(2015).
- ・著作物:3件
- 5. <u>T. Fujimori</u>, "A metallic phase of elemental chalcogens: One-dimensional crystals of sulfur inside carbon nanotubes", *SPring-8 Research Frontiers 2013* (2014) pp 72-73.



# 研究報告書

# 「メソポーラス材料を基盤とする新規フォトニクス材料の創製」

研究タイプ:通常(3年)型

研究期間: 平成25年10月~平成29年3月

研究者: 村井 俊介

### 1. 研究のねらい

本研究では、表面プラズモンポラリトン(Surface Plasmon Polariton, SPP)を高効率に励起する構造を設計・作製し、構造表面に高密度に発生する SPP を用いた省エネルギー・高効率な分光学・光化学を展開することをねらいとした。特に有望な構造として、①光の波長スケール(数百ナノメートル)および②メソスケール(数ナノ~数十ナノメートル)の周期を有する金属構造体をターゲットとし、光機能のデモンストレーションとして特異な発光の増強と表面増強 Raman 散乱の実現を目指す。

金属ナノ粒子は光を強く散乱・吸収する材料として古くから利用・研究されてきた。また、粒子の集合状態に応じて光学応答を変えることもコロイド科学の成果としてよく知られた事実である。特に近年、微細加工および計算技術の進歩によりナノ構造を設計・作製することができるようになり、金属ナノ構造の SPP 特性と光機能性の科学の研究が非常にアクティブである。

図 1 は半径 100 nm で無限の長さを持つ金ナノロッドを周期配列させたときのロッドー本あたりの SPP 強度のシミュレーション結果である。ロッド同士の距離に応じて SPP 強度が変化し、2つの領域で極大値を取ることがわかる。

<u>領域 I(光回折領域)</u>:光の波長ほどの周期で極大を示す。この周期は、ちょうど面内への光回折 (レイリーアノマリ)と SPP の波長がオーバーラップする領域であり、光回折が放射結合をアシストする。

<u>領域 Ⅱ(ナノギャップ領域)</u>:ロッド間距離が非常に近くなるにつれて、SPP 強度が増大する。これは、隣接するロッドに励起される SPP が照射光を介して結合するためであり、結合に伴いロッド間のギャップに電場が集中する。

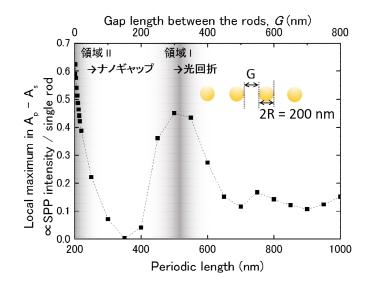


Fig. 1:半径 100 nm・長さ無限大の金ロッドを周期配列させた系の、ロッドあたりの SPP 吸収強度のシミュレーション結果。金ロッドがギャップ距離 G の間隔で周期的に並んだ 3 次元モデルを作製し、平面波が垂直入射した時の反射・透過・吸収を シミュレートした(COMSOL Multiphysics)。得られた光吸収スペクトルに対し、p偏光での吸収からs偏光での吸収を差し引くことで金の内部遷移の寄与を排除し、SPP 励起による吸収強度を見積り、極大値を周期の関数としてプロットした。

本研究では、光との相互作用が強いこの 2 つの領域の構造を設計・作製し、特異な光機能を引き出すことを試みた。

光の波長程度の周期で金属ナノ粒子を配列したアレイ構造では、アレイが回折格子として機能し、アレイ面内に光回折が起こる。回折光を介し個々の金属ナノ粒子上の SPP が共振し、個々の足し合わせを上回る強力な分極が励起される。本研究では電子線描画、ナノインプリントと反応性イオンエッチングを組み合わせた最先端のトップダウン技術で金属の光回折プラズモニックアレイを作製し、その SPP 特性を評価した。加えて、プラズモニクスに元素戦略の概念を持ち込み、従来の金や銀に替わる可視領域で動作するプラズモニック材料として窒化チタンに着目し、そのアレイ化技術を確立した。

これに対し、ナノ粒子が近接するまで周期を小さくすると、光回折を介さなくても隣接する SPP が結合する。特に粒子サイズが光の波長よりも十分小さい場合、隣接する粒子の SPP が入射光に共鳴し位相を揃えて共振することが期待される。本研究ではこの直感的な予測を計算にて裏付けるとともに、金属ナノ細線がメソスケールの周期で一軸に配向したメソグレーティング構造を設計・作製した。単一のナノ細線ではなく、複数の細線が密に一軸配向したこのような構造を光回折プラズモニックアレイ作製で使用したトップダウン手法で作製することは困難である。そこでメソグレーティング構造を大面積に作製するために高配向性メソポーラスシリカの特異なメソスケール構造に着目した。高配向性メソポーラスシリカは、直径 10 nm の細孔が一軸配向して自己組織化した特異な構造を有し、メソ周期を持つ金属構造を大面積で一括して作製する唯一の手法である。本研究ではメソポーラスシリカ表面の特異な周期凹凸構造を利用して金ナノロッドが周期配列したメソグレーティング構造を作製し、その SPP 特性を検証した。

発展的課題として、トップダウン手法で作製した光回折プラズモニックアレイとメソポーラスシリカを組み合わせることで、2 つのスケールで周期が混在する階層的プラズモニック構造を作製し、SPP 特性を評価した。

### 2. 研究成果

### (1) 概要

光の波長スケール(数百ナノメートル)およびメソスケール(数ナノ〜数十ナノメートル)の周期を有する金属構造体を新規に設計・作製した。光と強く相互材用する両領域に特徴的な現象をあぶりだすために特に次の3つのプラズモニック構造の作製・評価を行った。

A.光回折プラズモニックアレイ

- B プラズモニックメソグレーティング
- C.階層的プラズモニックアレイ

# A. 光回折プラズモニックアレイ

本サブテーマでは、金属ナノ粒子を光の波長周期で配列したプラズモニックアレイに着目した。この構造は、光回折を介して強い放射結合が誘起できる特異なナノ構造である。光回折が波長と入射角度(方向)に大きく依存するので、特定の波長・方向に対して特異的に相互作用が強くなる。アレイのこの性質を利用して蛍光体からの指向性ある発光増強を実現した。アレイを構成する金属AIナノピラーの形状を最適化することで蛍光の放出量・配光性を向上させるとともに、青色レーザー光と蛍光との混色を制御することで、白色光として取り出すことに成功した。この成果は、次世代の指向性白色光源の創成に向けて重要である[論文リスト 1, 2]。





Fig. 2: 光回折プラズモニックアレイによる発光増強。蛍光板からは青色励起光の透過が支配的であるのに対し(左)、プラズモニックアレイを表面につけることで蛍光が大幅に増強され、擬似白色光が生成する(右)。

# B. プラズモニックメソグレーティング

本サブテーマでは、無限の長さを持つ金ナノロッドが 1 次元周期配列したメソグレーティング構造に注目した。計算機シミュレーションにより当初の直感的な予測どおり、ロッド直径およびロッド間距離が波長に比べ十分小さいとき、個々のロッドに励起される SPP が共鳴し個々の足し合わせよりも大きな光学応答が生じることが分かった。

計算結果を実証するために、高配向メソポーラスシリカ薄膜表面への斜め蒸着により、金ナノロッドのメソグレーティング構造を作製した。基板冷却による金原子拡散の抑制、また蒸着角度と蒸着速度の二つのパラメタ制御による拡散の制御を通じ、設計に近い、10~20 nmの周期性を有する金ロッドメソグレーティング構造を得ることに成功した。このメソ周期プラズモニックアレイに密かつ均一にホットスポットが存在することを表面増強 Raman 測定にて実証した[6,8]。

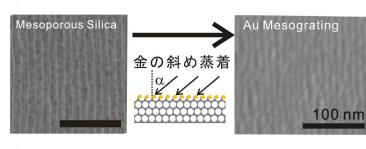


Fig. 3: 高配向性メソポーラスシリカを基板とした周期 10 nm のプラズモニックメソグレーティングの作製。電子線描画法では到達できない細かさの周期構造を、界面活性剤の自己集合構造により作製し、その上に金を斜めから堆積させることで目的構造を得た。

# C. 階層的プラズモニックアレイ

階層的構造作製の試みとして、アルミニウムナノ粒子を周期 400 nm で並べた光回折プラズモニックアレイ上にメソポーラスシリカ薄膜を積層させ、メソ孔内の界面活性剤を除去することで、アクセス可能なオープンポアを有する薄膜とした。界面活性剤除去前後での光透過率測定とシミュレーションから、アレイ上の薄膜の屈折率の変化で、薄膜内に閉じ込められる光の波長と膜中におけるエネルギー分布を制御できることが示された。今後メソポーラスシリカに分子選択的な取り込み能力を付与することで、高効率な分子センサー開発につながる結果である[5]。

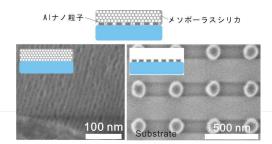


Fig. 4: (上)階層的プラズモニックアレイの断面 イラスト。外部からアクセス可能なメソポーラス シリカ膜をアレイ上に積層することで、メソ孔内 に取込む分子により共鳴波長(=色)が変わる。(左)高配向性メソポーラスシリカ(右)AI ナノ 粒子周期アレイ。



### (2)詳細

### A. 光回折プラズモニックアレイ

### A-1 発光制御

光回折プラズモニックアレイに光が照射されると、面内への光回折により隣接する粒子の SPP 同士が共鳴振動する現象が起こる。これを協同プラズモニックモードと呼び、個々の SPP の足し合わせに比べて大きな光学応答を示す。個々の SPP が粒子に局在するのに対し、協 同プラズモニックモードはその強い放射結合に起因して面内に拡がった特異な光エネルギー 分布を有する。他の金属ナノ構造には見られない、この際立った特徴を利用し、表面増強 Raman 散乱、発光の増強、太陽電池の高効率化、センシングの研究がなされている。

金属ナノ構造を利用した発光強度を上げる試みはこれまで数多くあるが、それらのほぼす べてが量子収率の低い、いわゆる光らない発光体に対するものであった。量子収率の高い、 光る発光体を金属ナノ構造と組み合わせると、逆に量子収率が下がり、発光強度が落ちてし まう。これは金属の導入により、励起された発光体から金属へのエネルギー散逸という失活 パスが生じるためである。

これに対して、協同プラズモニックモードは、図 5 で示した通り金属から空間的に離れた場 所にエネルギーが集中するため、金属へのエネルギー散逸を避けつつ発光強度を増すこと ができ、量子収率の高く実用的な発光体に対しても有効に働く点が他の金属構造との際立っ た違いである[2]。

薄特

誤異

内な

二光

拉工

ガネ

つルたギ

公

光

檨

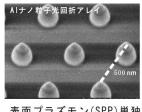
需

発

規

盐

挺



表面プラズモン(SPP)単独





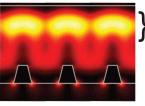


Fig. 5: 光回折アレイを用いた 研究の概念図。(左上)AI ナノ 粒子光回折アレイ。(右上)試 料の断面イラスト。(下)光エネ ルギー分布のシミュレーショ ン。(左下)SPP 単独(右下)協 同プラズモニックモード(=表 面プラズモンと光回折の同時 励起)

これまで光回折プラズモニックアレイを用いた発光増強の研究は、発光層が数百ナノメート ル程度と薄く照明などへの応用には絶対的な光量が不足していた。その意味で、ナノフォトニ クスの範疇での研究にとどまっていた。本サブテーマでは、照明応用が可能な厚さを持った蛍 光体に光回折アレイを取り付けることで、この範疇を飛び越え、十分な光量を得ることを目的 とした。

図 6(右)に AI ピラーからなる三角格子を作製した蛍光板(厚さ200 μm)からの蛍光スペクト ルを示す。リファレンスとした AI ピラーの無い蛍光板に比べ、はるかに強い蛍光強度を示すこ とが分かる。200 μm もの厚さをもつ蛍光板からの発光が、高さわずか数百ナノメートルの AI ピラーアレイにより増強されることはナノフォトニクスの常識を逸脱した驚くべき結果である。ま た発光は光回折の方向依存性を反映した指向性を示した。さらに励起に用いた青色レーザー と黄色蛍光との混色を制御し、白色光として取り出すことに成功した。本成果は、青色光の黄色 蛍光への高効率変換と、ミラーやレンズなどの光学系を用いなくても蛍光に指向性を付与し 指向性擬似白色光源を作製した最初の例である。現在は青色 LED と蛍光体の組み合わせに



よる白色 LED が普及しているが、青色レーザーダイオードを用いた高出力の次世代白色光源 開発に向けて重要な結果である。

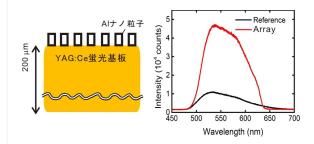


Fig. 6: (左)試料の断面イラスト。 (右)典型的な発光スペクトル。AI ナノ粒子周期アレイを表面につけることで発光強度が大幅に増加する。 640nm 付近のディップは光回折条件と一致する。

# A-2 導電性窒化物による光回折プラズモニックアレイ

可視領域では現状、金や銀などの貴金属がプラズモニック材料として主に利用されている。これらは良好なプラズモニック特性を示す一方、耐熱性・加工性が悪いため、Si や酸化物などのフォトニクス材料と組み合わせる際の柔軟性に欠ける。これがプラズモニクスの応用・実用化に対する大きな壁となっている。本サブテーマでは、上記の課題を解決するために導電性窒化物を用いる。導電性窒化物は貴金属に比べ安価かつ地表に豊富に存在する元素からなり、元素戦略の観点からも重要である。導電性窒化物の大きな特徴がその高い耐熱性および加工性にある。この特徴を活かし、導電性窒化物(窒化チタン)を半導体プロセスを用いたナノ加工により光回折プラズモニックアレイ化し、可視領域で SPP 共鳴を示すことを実証した。これは、窒化チタンが可視域で利用可能な、実用的なプラズモニック材料であることを示す重要な知見である[1]。

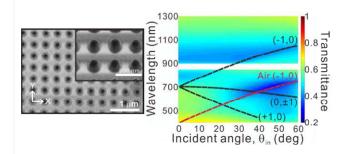


Fig. 7:(左)窒化チタンアレイの SEM 像(右)窒化チタンアレイの光透過率。青色部分が表面プラズモン共鳴により透過率が下がっている部分。可視領域に共鳴があることがわかる[1]。

# B. プラズモニックメソグレーティング

# B-1 計算機シミュレーション

モデルとして無限の長さを持つ金ナノロッドが 1 次元周期配列したメソグレーティング構造を作製した。ロッド直径およびロッド間距離が波長に比べ十分小さいとき、個々のロッドに励起される SPP が共鳴することで、個々の足し合わせよりも大きな光学応答が生じることが分かった(図 8)。また計算結果より、共鳴はロッド間距離が短いほど強いわけではなく、最適距離があることが予測された。これらの知見は、従来の有効媒質近似では予見できない、金属ナノロッドを光の波長より 1 桁小さい周期で並べたときに発現する光学特性である。

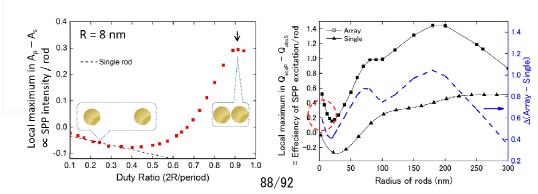




Fig. 8:(左)半径 R = 8 nm の金ロッドが並んだときのロッド当たりの SPP 強度を周期(=2R+ロッド間距離 G) に対する直径の比、デューティ比(=2R/(2R+G))でプロットした。点線は単ロッドの場合を表す。周期が小さくなることで Radiative coupling により単ロッドの場合よりも大きくなり、極値をとる。(右)それぞれの R における極値を SPP の励起効率に換算したプロット。右軸にアレイと単ロッドの励起効率の差を示す。予想したとおり、R が小さいときに励起効率の増大が現れる。

# B-2 高配向メソポーラスシリカ薄膜表面を用いた構造作製と光学特性

斜め蒸着の基板となる、高配向メソポーラスシリカ薄膜の作製および表面に凹凸が露出した、"メソグレーティング表面"を安定的に得る技術を習得した後、電子線ビーム蒸着により金を斜め蒸着し、金ナノロッドのメソグレーティング構造を作製した。基板冷却による金原子の表面拡散の抑制、また蒸着角度と蒸着速度の二つのパラメタ制御による拡散の制御を通じて、金を基板の凹凸に沿って成長させ、10~20 nm の周期性を有する金ロッドメソグレーティング構造を得ることに成功した[6,8]。

この構造の光機能性のデモンストレーションとして Raman 散乱測定を行い、励起の偏光方位に敏感に応答する表面増強 Raman 測定ができることを実証した(図 9)。メソポーラスシリカを基板としたプラズモニックメソグレーティングは、面内に一様に増強電場(=ホットスポット)が拡がっているのが特徴である。他方、SPP を利用した Raman 分光学などプラズモニック光学の分野は、ナノ粒子を基板上にランダムに分散させ、偶然生成したホットスポットにある分子からの信号をピックアップして解析する手法で進んできた。本サブテーマで開発した構造は、その一様なホットスポット特徴を活かして、Raman 散乱をはじめとする光学測定の高再現性を実現し、プラズモニック構造の関わる分光分野の発展に寄与できると考えられる。

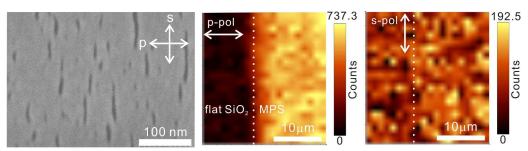


Fig. 9: プラズモニックメソグレーティングの表面増強 Raman シグナルの空間マッピング。(左) SEM 像(中央)p偏光(光電場振動がナノロッドに直交)(右)s 偏光。両者のカウントのスケールの違いに注意[6]。

# C. 階層的プラズモニック構造

# C-1 階層的プラズモニック構造作製と光学特性

AI ナノ粒子を周期 400 nm で並べた光回折プラズモニックアレイ上に高配向性メソポーラスシリカ薄膜を積層させた。作製時にテンプレートとして働く界面活性剤を孔内から除去することで、アクセス可能なオープンポアを有する薄膜とすることに成功した(図 10)。界面活性剤除去前後での光透過率測定とシミュレーションから、アレイ上の薄膜の屈折率の変化で、薄膜に閉じ込められる光の波長(=色)と膜中におけるエネルギー分布を制御できることを明らかにした。今後メソポーラスシリカに分子選択的な取り込み能力を付与することで、高効率な分子センサー開発につながる結果である[5]。



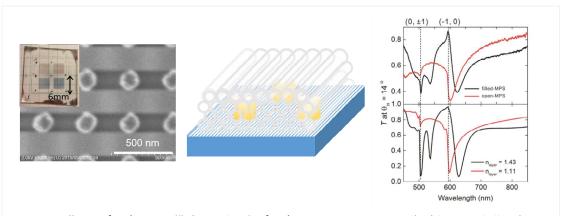


Fig. 10: 階層的プラズモニック構造(左)光回折プラズモニックアレイの SEM 像。挿入図は光学写真。 (中)階層的プラズモニック構造のイラスト。光回折プラズモニックアレイの上に配向したメソポーラスシリカが積層している。(右)階層的プラズモニック構造の光透過率。メソ孔が界面活性剤で埋まっている場合(黒線)と空気の場合(赤)で大きく透過率の違いがみられる。上が実験値、下がシミュレーション結果[5]。

### 3. 今後の展開

当初のシナリオで描かれた、桁違いの光機能の実証をさらに進める。光回折プラズモニックグレーティングにおいてはナノフォトニクスの常識を逸脱した厚さの蛍光体からの発光増強機構の解明を行う。プラズモニックメソグレーティングにおいては、その周期性が SPP 強度に与える本質的な影響を局所励起技法を駆使して調べる。これはメソポーラスシリカに代表される自己組織化構造のプラズモニック材料としてのポテンシャルを見極めるうえで極めて重要である。階層的プラズモニック構造では、メソポーラスシリカのオープンポアに選択的な分子取込み能を付与し、高性能なセンサーを実現することを目指す。

# 4. 評価

### (1)自己評価

### (研究者)

光回折プラズモニックアレイでは、短期間で電子線描画、反応性イオンエッチング、ナノインプリントなど最先端のトップダウンナノ加工技術を短期間で習得するとともに、ナノフォトニクスの範疇を超える発光増強という、当初の予想を上回る結果が得られた。研究費の使い方を含む研究マネジメントが適切であったと考えている。また、プラズモニックメソグレーティングでは、光の波長より小さな周期構造は効率よい SPP 励起を可能にし、高配向メソポーラスシリカ薄膜は実際に構造を大面積に作製する優れた基板となる、という採択当初の構想は正しく、それを裏付ける計算・実験結果が得られた。実験結果が周期の完全性にどれだけ影響されるかは本質的な問題であるが、そのための実証実験が現在進行中である。採択時点では有していなかった、本課題に適用できる高配向性メソポーラスシリカ作製技術を研究総括や領域 AD、さらにさきがけ研究者との議論を通して完成させ、短期間に複数の論文発表に繋げることができた。階層的プラズモニック構造では、メソスケールの構造体の作製段階において、研究期間の前半ではトライアンドエラーを繰り返し、苦戦を強いられていたが、最終的に作製手法を確立し、光機能発現の検証に繋げることができた。



(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)

研究初期において研究者にとって新規な材料、新規なプロセスだったため相当な苦労があったと思いますが、最終的にコンセプトの実証に繋がるデータが得られ始めています。 加えて、ナノ粒子アレイ構造による方向性を有する高効率光取り出し技術はインパクトの高い成果に繋がる可能性を秘めています。 一方、本課題の目的の一つであったトップダウンによるナノ周期構造材料を利用する光機能発現の可能性、メソスケールの局所加熱の成果については今一歩の感があります。少し回り道になりましたが今後の研究の出発点となる原石がいくつか見い出せています。

試料調製上の失敗を繰り返す期間が長く、研究計画に影響があったように感じます。早い 段階で、コンセプトの実証を行うのに最も近道の検討と並行して、よりインパクトの大きな自己 組織化材料に関するモノ作りの研究を進めることも必要だったように思います。研究段階での 枠組みを超えた日常的な知見の交流やさきがけで構築したネットワークを活用した積極的な 共同研究等の推進、展開を期待しています。

コンセプトが実証された後は、それを作りこむ技術さえ確立されれば社会に出ていく技術になると思います。 方向性を有する高効率光取り出しは省エネ等につながる社会的インパクトの高いものなので、波及効果も大きいことが期待されます。 実際の社会実装では、低コスト、製品安定性を含め、競合技術に対する優位性が問われます。 現時点では実用化に向けた研究に特化せず、この材料の可能性を基礎的な視点で掘り下げることが必要だと思います。

困難な課題との戦いで突破する力を身に付け、一皮むけて大きく成長されたと思います。しかしながら、メタマテリアル研究者の中で目立つ飛躍があったかというと、まだ十分ではなかったように思います。チャレンジ精神と突破力は十分なのでさきがけを出発点として更なる飛躍を期待しています。

# 5. 主な研究成果リスト

# (1)論文(原著論文)発表

- 1. R. Kamakura, <u>S.Murai</u>, S.Ishii, T.Nagao, K. Fujita, and K. Tanaka, "Plasmonic—photonic hybrid modes excited on titanium nitride nanoparticle array in the visible region" *ACS Photonics*, Article ASAP (2017).
- S. Murai, M. Saito, H. Sakamoto, M. Yamamoto, R. Kamakura, T. Nakanishi, K. Fujita, M. A. Verschuuren, Y. Hasegawa, and K. Tanaka, "Directional Outcoupling of Photoluminescence from Eu(III)-complex Thin Films by Plasmonic Array", APL Photonics, 2, 026104 (2017)
- 3. <u>S. Murai</u>, R. Kamakura, K. Fujita, Y. Daido and K. Tanaka, "Preparation of Nb-doped Anatase Type TiO<sub>2</sub> Epitaxial Thin Films and Excitation of Surface Plasmon Polaritons" *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy* **64**, (2017) 23–27



- M. Saito, <u>S. Murai</u>, H. Sakamoto, M. Yamamoto, R. Kamakura, T. Nakanishi, K. Fujita, Y. Hasegawa and K. Tanaka, "Effect of Cylinder Height on Directional Photoluminescence from Highly Luminous Thin Films on Periodic Plasmonic Arrays", MRS Advances, (2017) DOI: https://doi.org/10.1557/adv.2017.149
- 5. <u>S. Murai</u>, H. Sakamoto, K. Fujita, and K. Tanaka "Mesoporous silica layer on plasmonic array: light trapping in a layer with a variable index of refraction", *Optical Materials Express*, **6**, 2736–2744 (2016)
- 6. <u>S. Murai</u>, S. Uno, R. Kamakura, S. Ishii, T. Nagao, K. Fujita, and K. Tanaka "Plasmonic mesostructures with aligned hotspots on highly oriented mesoporous silica films", *Optical Materials Express*, **6**, 2824–2833 (2016)
- S. Murai, Y. Daido, Ryosuke Kamakura, Koji Fujita, and Katsuhisa Tanaka, "Excitation of Surface Plasmon Polaritons on Titanium Nitride Thin Films through Energy Transfer from Dye Molecules", Proceedings of the 16th International Conference on Nanotechnology, (2016) 59-62
- 8. <u>S. Murai</u>, S. Uno, R. Kamakura, K. Fujita, K. Tanaka "Plasmonic Mesostructures Prepared by Oriented Mesoporous Materials as a template", *ECS Transactions*, **69** (2015) 117–121

# (2)特許出願

研究期間累積件数:2件

1.

発 明 者: 村井 俊介

発明の名称:新規な回折格子基板及びナノギャップ基板

出 願 人: 京都大学 出 願 日: 2014/12/25 出 願 番 号:特願 2014-261739

- (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. 日本セラミックス協会 平成 28 年度倉田元治賞(2017 年 6 月 2 日)
  - 2. 月刊 OPTRONICS No.8, "プラズモニックメソグレーティングの作製~波長より 1 桁小 さなものづくり"(2016 年 8 月)
  - 3. 田中貴金属記念財団・貴金属に関わる研究助成・MMS賞"貴金属ナノ粒子アレイ構造に励起される協同プラズモニックモードによる発光制御"(2016年3月31日)
  - 4. 2013JCerSJ 優秀論文賞受賞論文: "Anisotropic growth of zinc oxide pillars on silv er nanoparticles by oblique angle deposition", S. Murai, T. Matoba, C. T. Nelson, T. Komine, K. Fujita, X. Pan, K. Tanaka, J. Ceram. Soc. Jpn, 121 (2013) p.710-7 13. (2014 年 6 月 6 日)
  - 5. 日本セラミックス協会 進歩賞ナノーマイクロ構造制御によるセラミックス材料への光 機能性付与(2013 年 11 月 28 日)

