

ERATO「北川統合細孔」プロジェクト 追跡評価報告書

総合所見

ERATO「北川統合細孔」プロジェクトでは、多孔性配位高分子：Porous Coordination Polymers (PCP)あるいは有機-金属構造体：Metal-Organic Framework (MOF)と総称される新しいマテリアルの合成、構造、機能、さらにはその応用を研究し、極めて高い学術的成果を収めた。本プロジェクトに関わった研究者はプロジェクト終了後も、研究の深化はもちろん、その応用や実用化に注力し大きな展開を実現した。

本プロジェクト終了後の研究で新たな展開が図られた分野は、主に PCP の応用分野である。例えば、ガス分離・貯蔵における選択性向上、吸着量増大などの機能拡大が実現している。また、スイッチング機能を使った吸着・放出機能も新たに開発された。触媒、イオンチャンネル、イオン伝導体、重合等の反応場として PCP を利用する方法も開発され、新しいメソ多孔体化学を切り開いた。関連する特許の出願も活発に行われた。さらに、わが国のみならず、英国、スイス、ノルウェー、米国、カナダなどにおいてもこの物質に関連した大学発ベンチャーが生まれており、まだ小規模の材料提供にとどまっているものが多いが、一部では特定応用製品の上市が始まっている。本プロジェクトからは Atomis 社がスピンアウトし、社会実装に向けた検討が進められている。これらベンチャー企業の柔軟な発想と展開によって新しい学術研究の起点が提起されることを期待したい。

本プロジェクトおよびその後の研究の成果を俯瞰的にみると、「ナノの世界とミクロの世界を繋ぐメゾ科学の領域へのアプローチを創出した」と捉えることができる。すなわち、従来谷間で隔てられていたナノの世界とミクロの世界を細孔物質／細孔機能という新概念で結合し、新研究分野を開拓したことにこのプロジェクトの大きな意義がある。すなわち、本研究によってマテリアル科学は初めてオンゲストルームサイズからサブミクロンサイズまでシームレスに繋がることができたと言える。

以上から、学問的にはもちろん、社会・経済的な波及も明確であり、社会実装に向けた取り組みが着実に進められていると結論できる。また、多くの若手研究者が育ち、全国的・世界的な共同研究へと展開している点も特筆に値する。

1. 研究成果の発展状況や活用状況

本プロジェクト終了後、研究総括である北川は統合細孔研究をさらに発展させるため、科研費特別推進研究「階層的配位空間の化学」、ACT-C プログラム「多孔性配位高分子反応場に用いたメタノール合成の開発」、ACCEL プロジェクト「PCP ナノ空間による分子制御科学と応用展開」を推進した。これらの展開状況を、PCP によるガス分離の進展と新しい PCP 機能の開発、PCP を触媒・反応場とする反応、PCP の生体応用、イオン電導性配位高分子としての PCP、テーラーメイドナノ空間設計による高機能高分子材料の創製に分類し、その概要

を以下に記す。

(i) PCP によるガス分離の進展と新しい PCP 機能の開発

多孔体による特定ガスの選択的吸着や混合ガスからの特定成分の分離等はこれまでも多くの研究がある。これに対し、北川らは ERATO プロジェクト終了後、CO₂ 吸着量を光で制御する新材料の開発、ピラー回転凍結による内部空隙容量の制御、ガス吸蔵時の形状を記憶する多孔質結晶の創製、新しい多孔質撥水材料の開発等を達成し、吸着・分離の世界に新風を吹き込んだ。

(ii) PCP を触媒・反応場とする反応

Ru(II)-CO 錯体を PCP 細孔内に包含し、低濃度 CO₂ (C1 源) の光化学還元を実現し、環境エネルギーの観点から重要な示唆を与えた。また、PCP の触媒能と結晶サイズの関連を究明すると共に、柔軟性多孔質配位構造を用いて、一般的な溶媒には溶解難いことからその合成法が限定されているオリゴジアセチレン誘導体の合成にも成功した。

(iii) PCP の生体応用

CO 放出量を制御可能な細胞培養基質として光反応性 PCP を合成し、CO の光誘起放出に伴う細胞内 CO の摂取の可能性を明示した。さらに金属有機多面体 : Metal Organic Polyhedra (MOP) と呼ばれる内部に多面体空間を有する錯体分子に着目し、二つの電流値をもつ人工イオンチャネルを創出し、多面体分子のイオン伝導の詳細な機能評価に成功した。

(iv) イオン電導性配位高分子としての PCP

配位高分子結晶のネットワーク構造へあえて欠陥を導入し、プロトンホッピングを容易に起こさせることに成功した。本物質はポリマー系燃料電池展開のための新たな素材として有意義である。また、光刺激によってプロトンを放出・再結合するピラニン分子を周到な手法で配位高分子中に分散させた材料を用いて、イオンの流れを光によってスイッチングできることも実証した。

(v) テーラーメイドナノ空間設計による高機能高分子材料の創製

本来は混ざり合わないポリマーを PCP 中で個別に合成し、その後、PCP を取り除くことにより相分離していない完全混合ポリマーを合成した。これは分子レベルでの完全固溶体を創製したとも言えよう。この「PCP を鋳型としたポリマーブレンド法」の開発は、これまでにない新しい機能性材料を産み出す新技術として非常に期待される。また、これまでは電気絶縁体であった PCP に EDOT を重合させ、電気伝導性を付与することに成功した。本物質は良好な NO₂ 検出能を示している。このほか、一次元ナノチャンネルに沿ってモノマーが周期的に配列する共重合体の合成、光材料として多用されている酸化チタンのクラスターを包含する PCP の調製等にも成功した。

以上、五つの分野に大別して進展状況を概観した。これらの応用分野研究は産業界からの注目度が極めて高い。それぞれの研究成果は、大手市場会社を含む 10 社に迫る企業と共同で特許出願・公開されている。本プロジェクトは基礎研究の展開を狙ったものであったろうが、それが産業的な展開にまで大きく広がっていることの証左である。

2. 研究成果から生み出された科学技術や社会・経済への波及効果

(1) 研究成果の科学技術の進歩への貢献

1990年代に北川が東京都立大学在籍時に着手したPCPの研究は現在大きく開花し、世界中で注目され、既に4万をこえるPCPが見出され、その応用展開が図られている。PCPが「材料」として利用可能であることを示した北川の貢献は、今日の多孔体高分子材料技術発展の嚆矢と言えよう。ERATOおよびその後のプロジェクトでは以下の分野で新たな領域が開拓され、世界の同分野の研究の潮流がつくられたものとする。(i) メゾスコピック領域の構造と機能の発展、(ii) 目的気体分子の安定的選択的吸着、(iii) 動的性質を持つPCPの合成、(iv) 新しいプロトン伝導体の創出、(v) 連結分子制御高分子合成法、である。

ここで、科学技術の進歩への貢献を少し具体的に紹介する。多孔性細孔グループが検討していた「新しいPCPの発明やPCPの新しい機能の創造」は光照射応答型吸着体や一酸化炭素の選択的吸着体などの発明に繋がった。さらに、CO₂吸着量の光による制御、ピラー回転による内部空隙の制御技術などを生み出した。また、新たな形状記憶物質という性質も発見された。融合細孔グループが開発した「配位モジュレーション法や配位レプリケーション法」などの技術は生体化学やエレクトロニクスというナノ科学分野へのPCPの応用に繋がった。また、CO放出細胞培養の基質を持つPCPや人工イオンチャネル物質としてのPCPの発明をもたらした。さらに、イオンの流れのスイッチング技術などが開発され、ナノ・メゾ科学の応用分野が拡大した。応用細孔グループは、高い分離機能を持つPCPの開発に注力し、排ガス、天然ガス、CO₂、メタンの分離を達成した。この技術はPCPを用いたプロトン伝導体の創出につながり、燃料電池のキー材料として有望であることを見出した。

本プロジェクト終了後の研究の継続状況を定量的にみると、論文数はプロジェクト終了後の5年強の期間で136報（プロジェクト期間中の7年間は165報）、被引用数は1,517（プロジェクト期間中は2,233）であり、プロジェクト終了後も引き続き極めて高い研究成果を継続的に出し続けていることがわかる。

北川は原著論文ばかりでなく多くの総説、解説を発表し、多孔性高分子の概念を整理するとともに啓蒙にも努めている。北川はこれまでのPCPを三つの世代に分けている。第一世代は吸着ゲスト分子を取り除くと多孔物質が崩壊した。第二世代は安定で強固になり、ゼオライト同様、ゲスト分子がなくても多孔性を保てるようになった。第三世代は柔軟で動きのあるフレームワークを持ち、外部刺激に対して可逆的に応答するようになった。北川はこれからのPCPのあるべき姿について考察し、第四世代PCP/MOFが持つべき概念をHADの3文字でまとめている。最初の「H」はHierarchy & Hybridで、他の材料との組み合わせで異なる機能の開発を行うこと、次の「A」はAnisotropy & Asymmetryで、異方性・非対称性で生きた生命体に学ぶこと、そして最後の「D」はDisorder & Defectで欠陥や乱れで触媒反応や電子機能に優れた特長を導くこととした。世界のPCP/MOFの方向性を示す概念と言えよう。

(2) 研究成果の社会・経済への貢献

本項では北川グループの社会的貢献を各研究分野への貢献と新産業創出の可能性の二つに分けて評価することとする。

まず、各研究分野への貢献である。資源・エネルギー分野は、PCP の応用が最も期待される分野である。身の回りのガス、中でも増え続ける CO₂ や CO を分離、濃縮、還元する (CH₄、C₂H₆、C₂H₂ などへの変換) 技術に本プロジェクトは一石を投じている。例えば北川らは、異なる金属イオンや配位子を組み込んだ二つのナノ細孔空間を絡み合わせて (知恵の輪構造) 「柔らかい PCP」を合成した。この PCP は照射する光の波長によってナノ細孔空間体積が変化し、CO₂ の吸着量がその場で可逆的に変化する。この成果は光による吸着現象の可逆的制御の世界初の達成例であるだけでなく、温度や圧力などの外場の操作で材料特性を大きく変化させる方法論を明示したものでもあり、ナノ細孔空間の精密制御に新たな指針を提示したと言える。また、新しいイオン伝導材料の開発により燃料電池や太陽電池の技術革新の可能性を示している。後者の場合、ドナーアクセプターハイブリッド材料で高電荷寿命を達成できれば有機太陽電池の革新に繋がると期待される。化学合成分野では、PCP を化学反応場として用い、現状では統計的にしか制御できない反応を分子レベルで制御することを可能にしている。重合反応ではモノマーの並び方の制御に成功している。触媒能を細孔内に包含すること、人工酵素の合成、空隙内をゲスト分子が移動する際に連続的に反応を進めること等の全く新しい機能の創製が期待される。ライフサイエンス分野では、イオンチャネル機能を含む人工分子を合成し、各種疾患や感染症のメカニズムを解明できる可能性がある。エレクトロニクス分野では、分子レベルでのスイッチング、センサー機能、トランジスタ機能の実現が期待される。

次に、新産業創出の可能性を評価する。現在世界各地に PCP の応用を目指した 10 社を超える大学発ベンチャー企業が設立され、様々なビジネスモデルが提案され、製品の提供が始められている。本プロジェクトからも、北川がアドバイザーとして設立に関与したベンチャー企業の Atomis 社では 2018 年に次世代ガスボンベの試作機が作製され、2020 年に小規模実証試験が予定されている。PCP の更なる展開のためには、社会的経済的にインパクトのある応用展開が不可欠である。これまでの推移を見る限り、上記のようにいくつかのベンチャー企業が立ち上がってはいるが、従来の吸着剤や触媒を全面的に置き換えるようなレベルにはまだ至っていないようである。世界中に設立されたベンチャー企業が新概念の物質／産業の創出に成功し、新しい科学／産業が展開されることが期待される。

(3) その他の特記すべき波及効果

研究の推進主体は「人」である。この観点から、研究の持続的発展を実現するためにはその研究の裾野が広がり、広範囲に実施されることも重要である。この側面は一方ではその研究を通じてどれだけの人材を育て輩出したかが重要とみることもできる。北川進研究室からは、共同研究者も含めて、全国各地の 17 名の教授、准教授、助教、博士研究員を輩出し

ている。同一分野でこれだけの新進研究者が育ったことは、この研究分野の新規性、魅力を物語っている。

3. その他

PCP の研究が進化／深化するに従い、従来の吸着剤や触媒を全て PCP で置き換えることは容易ではないこともわかってきた。PCP という新材料の守備範囲が明らかになることは、PCP が材料科学で一つの大きな分野を占め、さらに他の分野と協調発展するために必須の事項である。わが国の材料・マテリアルのポテンシャルは世界的に見ても極めて高いので、多孔性高分子材料に関する学術研究がさらに進展すれば、産学官の協働作業により大きな展開が図れる可能性がある。

PCP の構造と機能創成は本研究の両輪であり、不可分の関係にある。北川のグループでは合成に注力することはもちろん、PCP がその特性を発現している過程で分子や原子レベルのわずかな構造変化を直接測定することに成功している。この解析手法は、北川のグループが自ら高輝度 X 線を用いる装置の設計、セットアップなどを手掛けたことにより実現したものである。PCP サイエンスの基本原理の解明、新概念の創出へ向けてあらゆる点を自身で解決するという北川のリーダーシップと共同研究への取り組み方は特筆に値する。