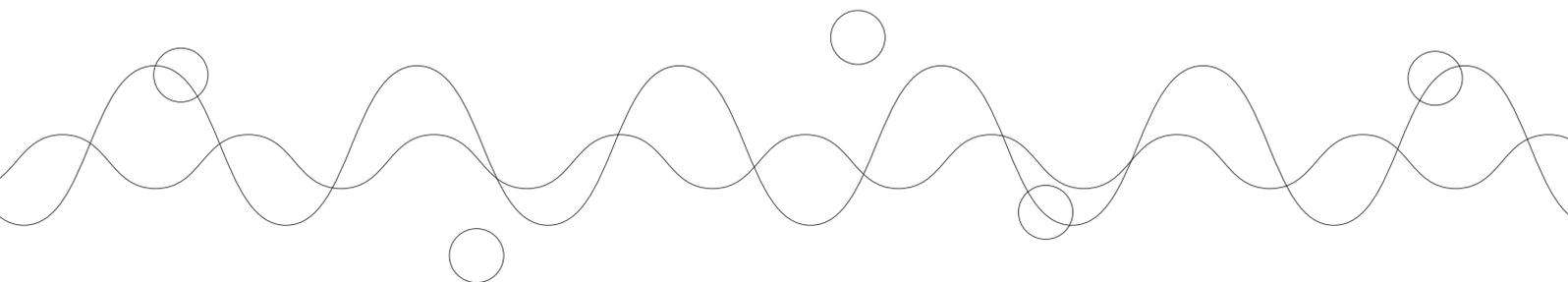


科学技術未来戦略ワークショップ
「空間空隙制御・利用技術」
報告書

平成21年10月26日(月)開催



エグゼクティブサマリー

近年、物質・材料の設計自由度ならびに制御性が格段に向上し、既存バルク材料では実現困難な新機能を発現する物質が多数創出されている。特に、持続可能社会の実現や生物多様性の確保に不可欠な、環境・資源、エネルギー等の諸分野における新材料開発においては、貯蔵、分離、触媒、光電/熱電変換、超伝導、構造材料等に関わる新機能の発現や、飛躍的な機能性の向上に世界的な期待が高まっている。それら新物質の研究開発を先導し、推進するための指導原理の一つとして、「微細な空間・空隙を設計・制御することにより、革新的物質機能を生み出す方法論」は、コアとなる重要な概念である。これら新物質開発の方法論と具体化するための諸技術は、地球規模の社会的課題解決や、我が国の産業競争力強化に大きく寄与することが期待される。

一方、現状では、“空間・空隙”をキー概念とする物質・材料に関連する多くの研究分野は縦割りの、または、分散して存在し、さらに、イノベーションを誘発するメカニズムとしての基礎・シーズ志向研究者と応用・ニーズ駆動型研究者との議論も、十分な広さと深さを持って継続的に行われているとはいえない実状がある。

そこで、「ナノスケールの微細な空間・空隙を有する物質の次元、形状、寸法、組成、規則性、結晶性が設計、制御され高度に組織化された材料の創出とその利用技術」を空間空隙制御・利用技術と定義し、当該研究開発に公的資金を投入する必要性・意義を判断するために、2009年10月26日に「空間空隙制御・利用技術」ワークショップを開催した。

本報告書は、開催前のアンケートや仮説検証も含めた、ワークショップでの議論の総括を記し、それに基づく重要課題をまとめたものである。

本ワークショップでの議論の対象となった「空間空隙」とは、構成元素とその結合によって構成される元素ネットワークの「すき間」を意味する概念であり、あらゆる寸法レベルで物質が発現する機能を理解し、機能物質設計において物質を制御する際の一つの鍵概念と位置づけられる。例えば、ミクロレベルの空間空隙は相互作用する物質の機能を規定し、また、マクロレベルの空間空隙は、格子歪の蓄積を緩衝し、マクロな全体構造を安定化する効果をもつ。

上述のように社会的にその開発に対して強い期待がある物質・材料の諸機能の中でも、光、電気、熱、化学、力学的エネルギーなど各種エネルギーの相互変換あるいは量子輸送等の機能は、構成元素の配置と結合、さらにそれによって定まる電子状態によって決定される。すなわち、これらの機能は、物質内の空間空隙構造でできる「場」における電子の相互作用の結果として発現する。こういった観点に立てば、広大かつ多様に見える個別研究課題の諸概念を、空間空隙の寸法、構成元素、及び構造

形成法などによって整理することができ、全体像を俯瞰的に理解することが可能となる（第5章参照）。さらには、新機能、新材料の開発につながる基盤分野の研究開発戦略の策定にも資することができ、基礎基盤的学術分野と課題解決応用技術開発分野の両方を踏まえた研究開発の推進も期待できる。

なお、本分野のように横断的な分野の研究開発の推進にあたっては、研究者のメンタリティや学術分野、学会、企業における業種、省庁間縦割りなどによって生じる分野間の壁を乗り越えるための産学連携システムや国家戦略的研究ファンディングシステム等の具体的な施策の必要性が強く指摘された。

これらを踏まえ、次のような基本認識に基づき、以下の重要課題を抽出した。

- 1) 機能物質の創出に関わる科学と技術は、わが国としても最先端研究分野として今後とも重視すべきであるが、同時に、個別知識を統合・融合して新たな考え方や方法論を生み出し、イノベーションを創出する活動が必要不可欠である。
- 2) 課題解決型科学技術へ向けた本文分野の重要課題の一つに、ナノからマクロへの機能規模拡大、および、高強度化が挙げられる。
- 3) ナノ物質科学技術の先鋭化を目指した深掘型基礎研究と、機能規模のスケールアップをはじめとする社会実装に不可欠な方向性の研究を組み合わせ実施する研究プロジェクト体制を構築すべきである。
- 4) 社会的意義のある大きな課題で分野横断的研究推進体制を構築すべきである。目標となる未来社会ビジョンとして、「持続可能社会」、「産業競争力・国際貢献力」、「安心安全社会」がある。また、具体的な国家施策にブレイクする際には、必要に応じて時間軸の概念を取り入れる。

重要課題

- 1) 研究開発課題：空隙設計材料
 - ・ ナノ空間空隙物質の機能発現規模拡大(スケールアップ) 技術
 - ・ 高速・大規模・任意空隙設計物質/材料の合成技術
 - ・ 空間空隙機能物質の高強度化技術
 - ・ 分子・クラスター・超微粒子等の階層的自己組織化による機能物質設計
 - ・ ナノ空間空隙中の物質輸送・貯蔵及び物質・エネルギー変換等諸現象の観測・解析
基盤技術
 - ・ 地球規模の課題（持続可能性・生物多様性・安心安全・産業競争力・国際貢献力）
の解決に応える革新的物質・エネルギー変換材料の設計・合成技術

2) 研究推進に関する課題 (ファンディング・拠点形成・人材育成システム)

- ・要素技術探索・開拓・先鋭化型研究(深堀型)と戦略的分野組み換え型研究(水平展開型)への重層的ファンディングシステム
- ・課題解決型異分野融合国際連携拠点形成
- ・産学連携研究教育人材育成システムの構築
- ・物質/材料/デバイス設計学に基づく教育カリキュラムの設計と実装



目 次

エグゼクティブサマリー

1. ワークショップの趣旨

1.1 はじめに	田中一宜 (JST CRDS) ……………	1
1.2 趣旨説明・事前アンケート集計結果	石原 聡・渡辺正裕 (JST CRDS) ……………	4
1.3 空間空隙のあるべき姿	黒田一幸 (早大) ……………	13

2. セッション1 どのような空間空隙が必要なのか 座長：本間 格 (産総研)

2.1 触媒ではどのような空間空隙を必要とするか：辰巳 敬 (東工大) ……………	18
2.2 膜分離ではどのような空間空隙を必要とするか：松方正彦 (早大) ……………	23
2.3 化学・バイオセンサーではどのような空間空隙を必要とするか：丹羽 修 (産総研) ……	29
2.4 ナノ構造磁性ではどのような空間空隙を必要とするか：野末泰夫 (阪大) ……………	35
2.5 熱電変換ではどのような空間空隙を必要とするか：高畠敏郎 (広大) ……………	40
2.6 計算化学は空間空隙の機能設計をどこまで先導できるか：宮本 明 (東北大) ……………	47
2.7 エレクトロニクスの空間空隙：河村誠一郎 (JST CRDS) ……………	53
2.8 近未来の建築技術開発から見た空間空隙材料への期待：細澤 治 (大成建設) ……………	59
2.9 コメント 曾根純一 (NEC)・宮田浩克 (キヤノン)・細澤 治 (大成建設)……………	65

3. セッション2 空間空隙で何ができるのか 座長：黒田一幸 (早大)

3.1 空間空隙で何ができるか：金子克美 (千葉大) ……………	68
3.2 分子設計・合成で何ができるか：藤田 誠 (東大) ……………	74
3.3 ポーラス金属で何ができるか：中嶋英雄 (阪大) ……………	81
3.4 統合細孔で何ができるか：北川 進 (京大) ……………	87
3.5 有機シリカハイブリッド材料で何ができるか：稲垣伸二 (豊田中研) ……………	95
3.6 コメント 曾根純一 (NEC)・宮田浩克 (キヤノン)・細澤 治 (大成建設)……………	102

4. セッション3 総合討論 座長：黒田一幸 (早大)・本間 格 (産総研)

4.1 インタロダクション：本間 格 (産総研) ……………	103
4.2 総合討論 ……………	107

5. まとめ (JST CRDS) ……………

112

付 録

1. 開催趣旨	122
2. 事前アンケート設問	123
3. プログラム	126
4. 参加者リスト	127

添付資料

技術俯瞰表

1. ワークショップの趣旨

1.1. はじめに：田中 一宜（JST CRDS）

研究開発戦略センター（CRDS）では、我が国として重点的に推進すべき研究開発戦略を立案し、提言するために戦略プロポーザルの作成をミッションの1つとして掲げており、科学技術未来戦略ワークショップを公的資金の必要性・意義を明確化する上で極めて重要と位置付けている。具体的には、ポテンシャル、人材育成を含めて我が国の現状を把握し、社会ビジョン、社会ニーズに照らして、何が必要とされるか、政策的に何が必要であるかについて、海外の状況も加味した上で、最適なプロポーザル、公的資金を投入すべき開発課題を選び出して行く最も重要な場である。

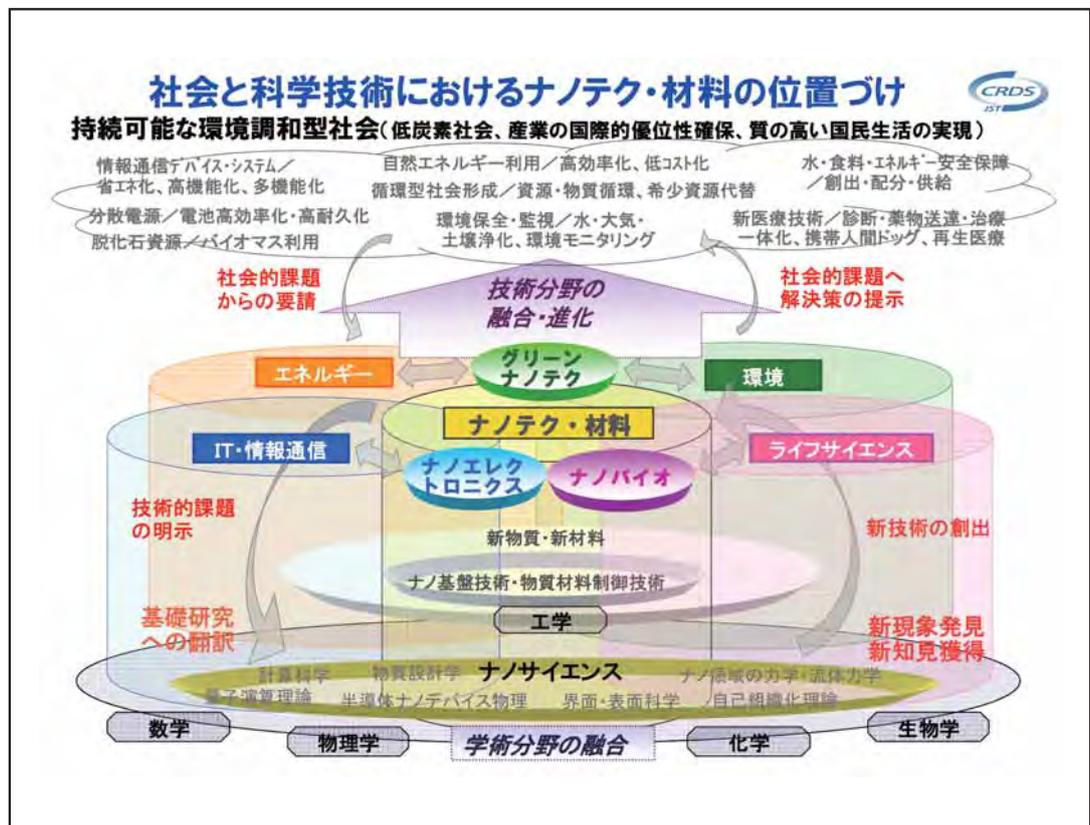


図1.1-1 社会と科学技術におけるナノテク・材料の位置づけ

近年、持続性社会を築くために低炭素社会の実現をはじめグローバルな待たなしの目標、課題が出てきている中で、どの様に対応していくかを考える大きな節目、議論をする時期に来ており、日本にとっても第4期科学技術基本計画を睨んだ2011年以降の大きな科学技術政策の端境期にあり、ナノテクノロジーが今まで果たしてきた役割、今後果たすべき役割について、議論が進行中である（図1.1-1）。

米国では、オバマ政権になってから、特にエネルギー・環境関連が矢継ぎ早に極めて戦略的かつ教育まで含んだ重層的な戦略的施策が発表されており、それに対して日本の立場を国際的にも明示する必要がある。変化の激しい時代に、定常的に専門的にウォッチしてプロポーザルを出す、あるいは参考になる資料を提供できる機能を持つことが必要であり、CRDSがその役割を担っていると言える。

持続可能な環境調和社会を実現するために、喫緊の課題に対して科学技術によって応えるという形はもはや避けられない。社会的要請に対して、何が必要で、基礎研究にどの様に翻訳するか、科学者、研究者社会の学術分野にどうやって繋ぐかが鍵である。その中から新現象発見、新知見獲得が新技術の創出に繋がり、社会的課題解決策の提示という形になって循環し、貢献して行く。公的資金投入の意義がここにある。

ナノテクノロジーはサイエンスの部分で学術分野の融合を促進するという役割を果たすと同時に、今後、低炭素社会に寄与するための技術分野の融合・進化に貢献し、期待に応えなければならない。学術分野の融合と、既存の環境、ライフサイエンス、情報通信、エネルギー分野を融合して、新たな課題に対してグリーンナノテクノロジー、ナノエレクトロニクス、ナノバイオという形で貢献していくことが必要である。特にグリーンナノテクノロジー、環境、エネルギーは、様々な分野の連携・融合が必要であり、学術分野の融合と技術分野の融合・進化、この両方をナノテクノロジーが担う。

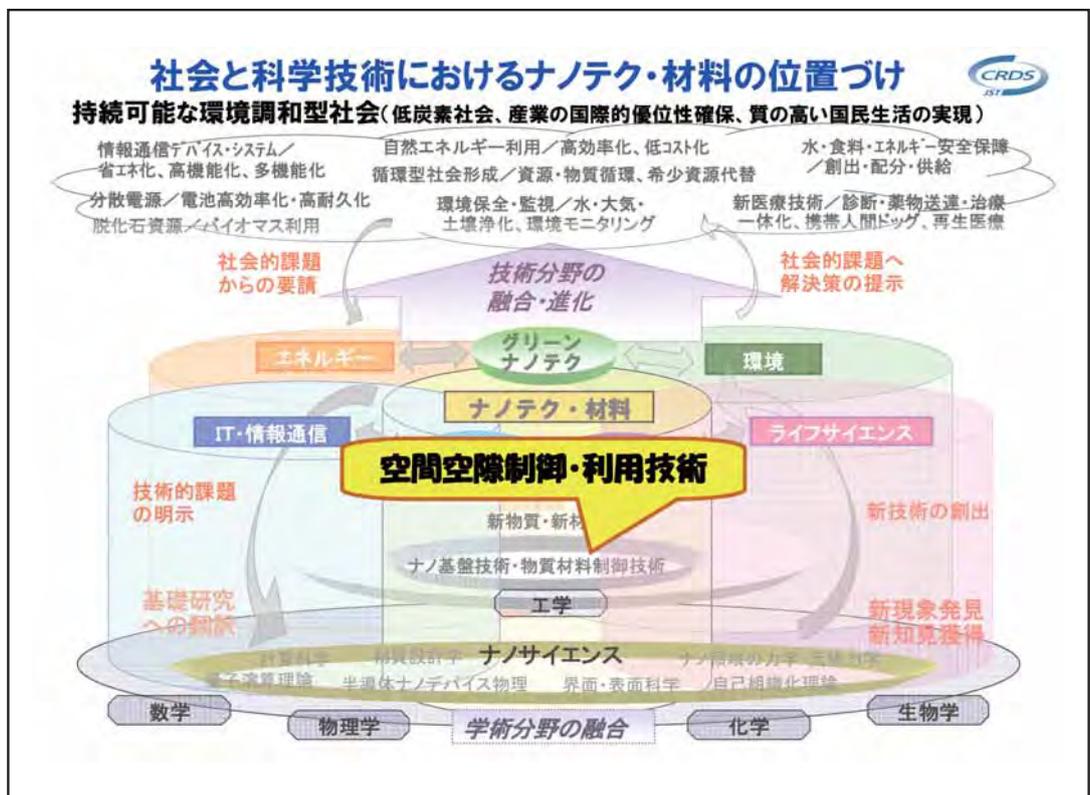


図1.1-2 空間空隙制御・利用技術

本ワークショップのテーマである「空間空隙制御・利用技術」、これがナノ基盤技術、物質・材料制御技術としてどの様に位置付けられ、どうあるべきかの議論を期待したい (図1.1-2)。

[1]
ワークショップの趣旨

[2]
セッション1

[3]
セッション2

[4]
セッション3

[5]
まとめ

付
録

1.2. 趣旨説明・事前アンケート集計結果： 石原 聡、渡辺 正裕 (JST CRDS)

(1) ワークショップの趣旨

本ワークショップの開催趣旨（本報告書付録p.122参照）にもあるように、我々研究開発戦略センター（CRDS）では、研究開発への公的投資の必要性・意義の明確化のために、まず各々の分野を俯瞰し、そこから新しい課題を抽出している。

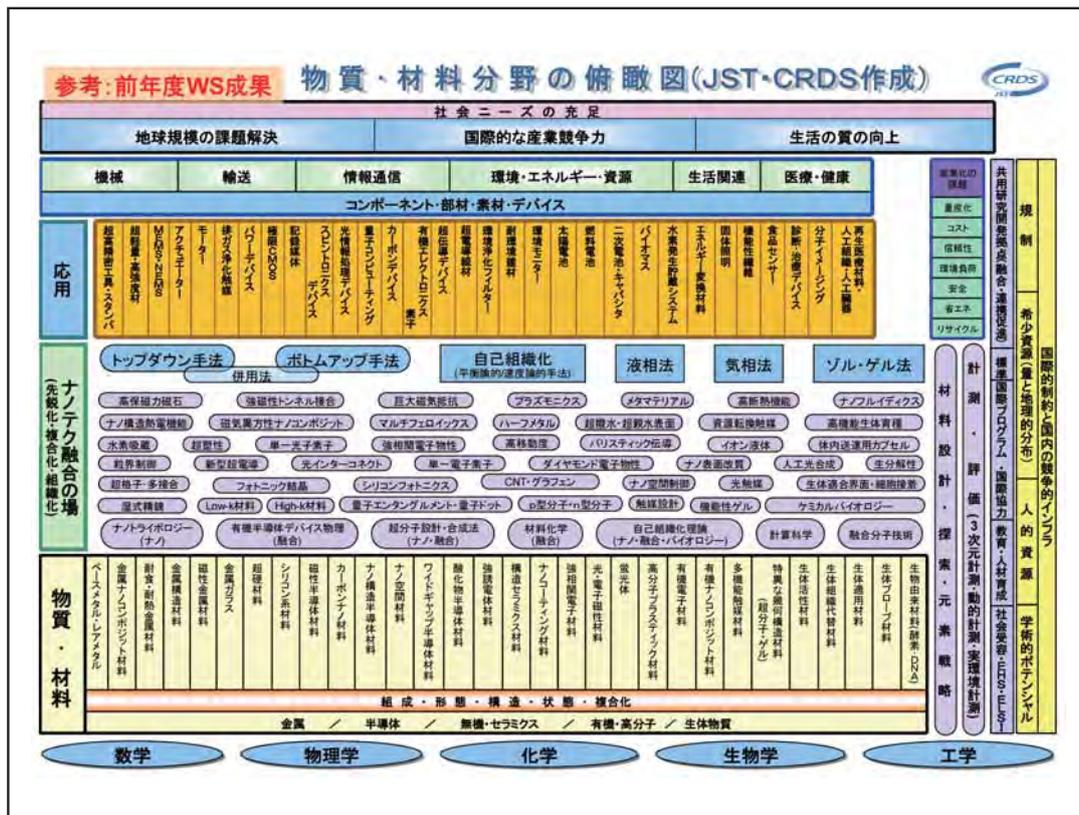


図1.2-1 「物質・材料」分野の俯瞰図

図1.2-1は、前年度（2008年度）に作成した「物質・材料」分野の俯瞰図である。



図1.2-2 物質・材料分野俯瞰図と「空間空隙制御・利用技術」

このワークショップの対象である『空間空隙制御・利用技術』は、上記の図1.2-1や、課題抽出を目的とした同様な俯瞰図(図1.2-2)の検討によって得た課題を中心に、文部科学省などからの提案も合わせてCRDS内で議論した結果、選定されたものである。今2009年度に入って、このテーマを検討し、提言としてまとめることを目的とする『空間空隙制御・利用技術チーム』が組織された。

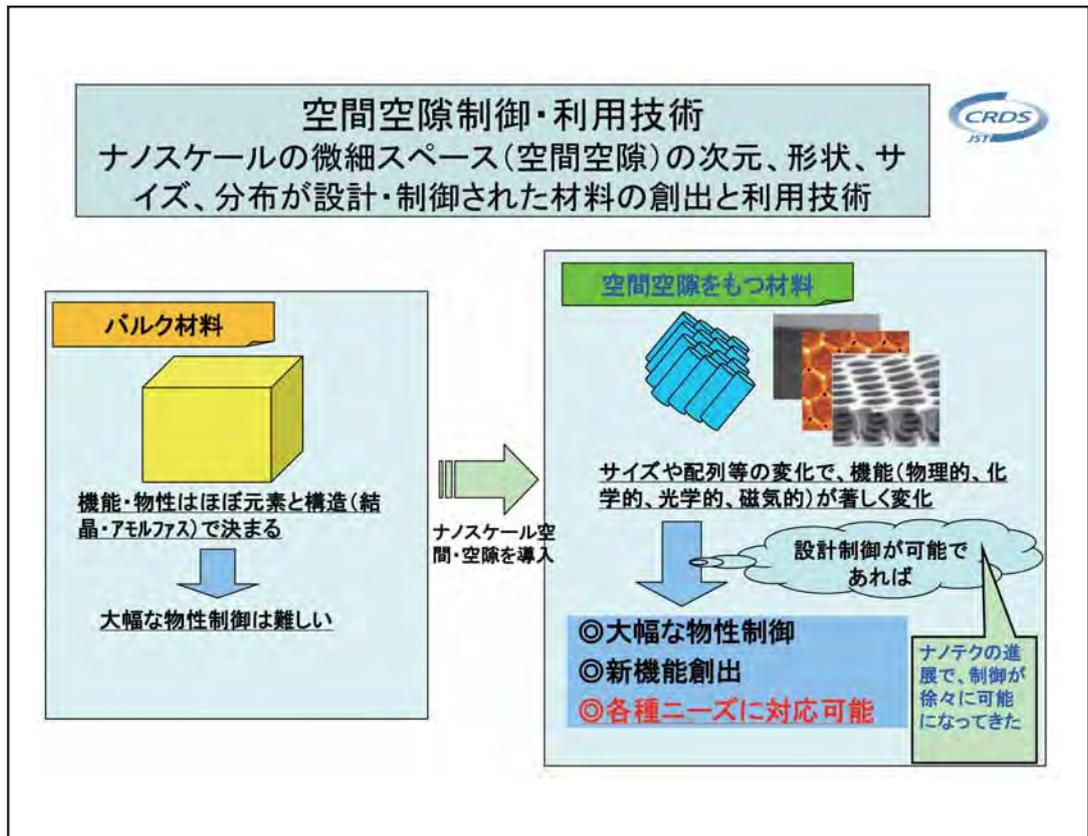


図1.2-3 空間空隙制御・利用技術

図1.2-3は、チームの発足時点における『空間空隙制御・利用技術』の考え方を整理したものである。内部に微細な空間空隙を持つ材料は、その空間空隙を設計制御することによってマクロレベルでの物性・機能の(従来のバルク材料に比べて)著しい変化や、さらには新機能創出が可能になるということが、最近の研究でわかってきた。これをただ学術的な進展という観点でとらえるだけではなく、多くの社会ニーズへの対応の可能性を追求したいという問題意識を持つことが重要と考えている。今年度一年間検討のうえ、最終的にはプロポーザルの形でまとめたい。

今年度、チームでは、この分野の内外の研究開発動向や公的ファンディングの状況、さらに応用状況・可能性などを調査してきた。これらの調査の結果、この『空間空隙制御・利用技術』の分野には、非常に多くのシーズ、広いニーズ、そしてさまざまなアプローチがあることが確認できた。

さらに、特に我が国には物理、化学、生物分野にわたって多くの優れた研究開発が存在するが、これらの成果が必ずしも社会ニーズに直結しておらず、またお互いに関連する可能性のある研究が独立に進められていること等、研究システム的な課題も存在することも見えてきた。



図1.2-4 空間空隙制御・利用技術 ミニ俯瞰マップ

図1.2-4は、今後どのような研究開発を進めるべきかを検討するために、上記の状況を、1枚の紙に展開したミニ俯瞰マップである。右側の技術シリーズと、左側の持続可能社会の実現などの社会ニーズとの間にどのような研究要素があるかを列挙している。

チームでは、今後公的資金を戦略的に投入すべき重要な領域の考え方として、まず、今後も新しい物質や新しい機能を引き出すような、「空間空隙構造の設計・制御による革新的物質機能」技術の開発が必要であるとの仮説を立てた。しかし、そこにとどまらずこれらの要素技術を社会のニーズに繋げて行くためには、複合化、階層組織化のアプローチによる「空間空隙制御による機能発現の規模の拡大」への注力が必要ではないか、といった仮説も立てた。そのほか、組織化・複合化の重要性や、多くの分野の横断的な協力関係も必要だろうと考え、これらについて事前にワークショップ参加者の意見をうかがった。そのアンケートと結果の概略については、以下の(2)で示す。

本日のプログラムは大変密になっていて、各スピーカーには10分ほどしか時間がないので、ご自分の研究成果のご紹介というよりは、WSの目的にあった問題提起や議論の種を頂戴したいとお願いしている。これらの問題提起やアンケート結果を踏まえた午後の総合討論で、何らかの方向性が見えてくることを期待している。

(2) 事前アンケート集計結果

今回のワークショップは、空間空隙制御・利用技術の全体像を俯瞰するため、化学、物理、材料、エレクトロニクス、建設等、広範囲にわたる関連分野からご講演者およびコメンテータの先生方にご参加をいただいている関係で、時間が極めて限られることはワークショップの設計段階から明らかであった。そのため、事前アンケートにより、研究に対するスタンスや、考え方、研究体制やファンディングシステムに対するご意見・ご提言をいただくこととさせていただいた。以下に、事前アンケートの設問と、その回答の集計結果について簡単にご報告する。本日の議論の補助資料としても存分にご活用いただくことを期待したい。

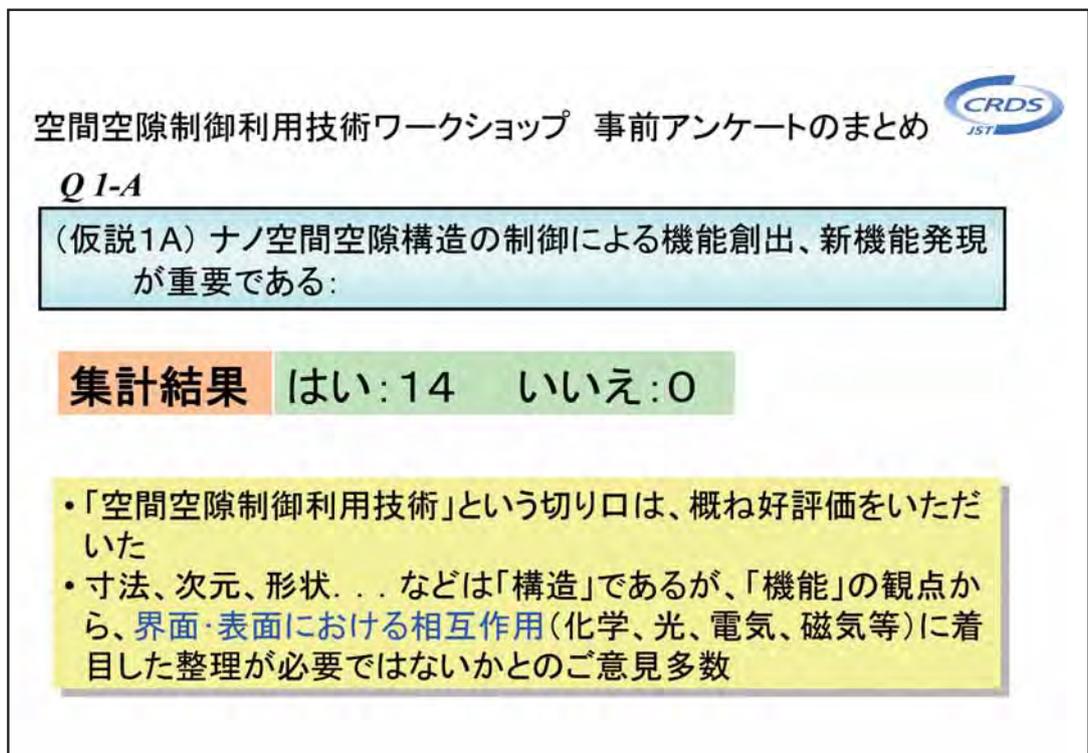


図1.2-5 事前アンケートQ1-A回答集計結果

図1.2-5には、1問目の設問（仮説1）は、ナノ空間空隙構造の制御による機能創出、新機能発現が重要であるか否かを問う設問である。総論として全員賛成という結果は、当該分野を研究テーマとしている研究者、コメンテータが主体であるから当然予想された結果であるが、その中でも、何に重点を置くべきか、という観点で重要なお意見をいくつかいただいた。たとえば、趣意書やアンケート設問の文章では、寸法、次元、形状、など「構造」パラメータが前面に出る書き方が目立つが、「機能」の観点からは、「界面・表面」や、「相互作用」に関する視点を強調すべきある、とのご指摘をいただいた。空間空隙制御利用技術のシーズとなる概念を整理して図示化する必要性が認識された。

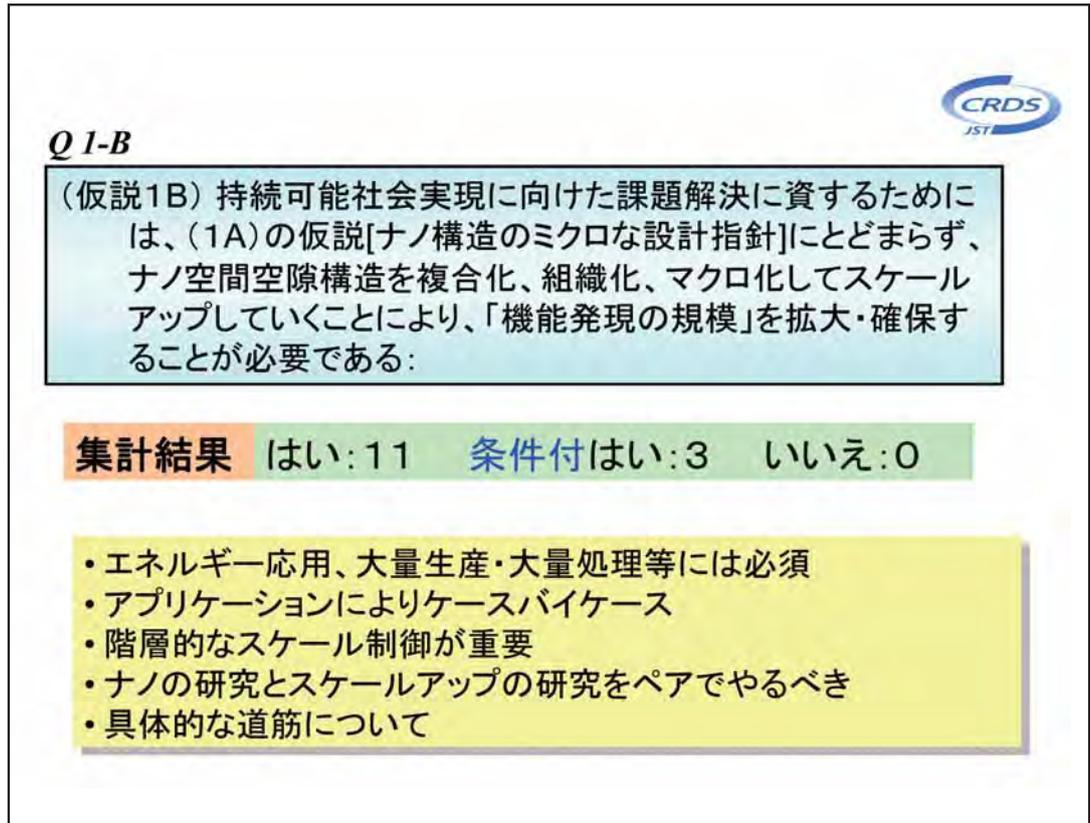


図1.2-6 事前アンケートQ1-B回答集計結果

図1.2-6は、仮説1-Bの設問、すなわち、「課題解決のためには、ナノ空間物質のスケールアップによるマクロ化が重要である」との問いである。アプリケーションによってはマクロ化が必須でないものもあるため、総論としての方向性では「はい」との回答であっても、ニュアンスには若干の温度差が見られた。単にスケールだけの問題ではなく、秩序構造の階層性に注意を払う必要があるとの指摘や、研究体制、またはファンディングシステムへの提言として、ナノの研究と、スケールアップの研究をペアで実施すべき、との意見もあった。いずれにせよ、ナノ空間物質の機械的強度の問題に加えて、規模（スケール）の問題は、応用対象により要求度に差はあるものの、基本的な重要ポイントであることが確認された。

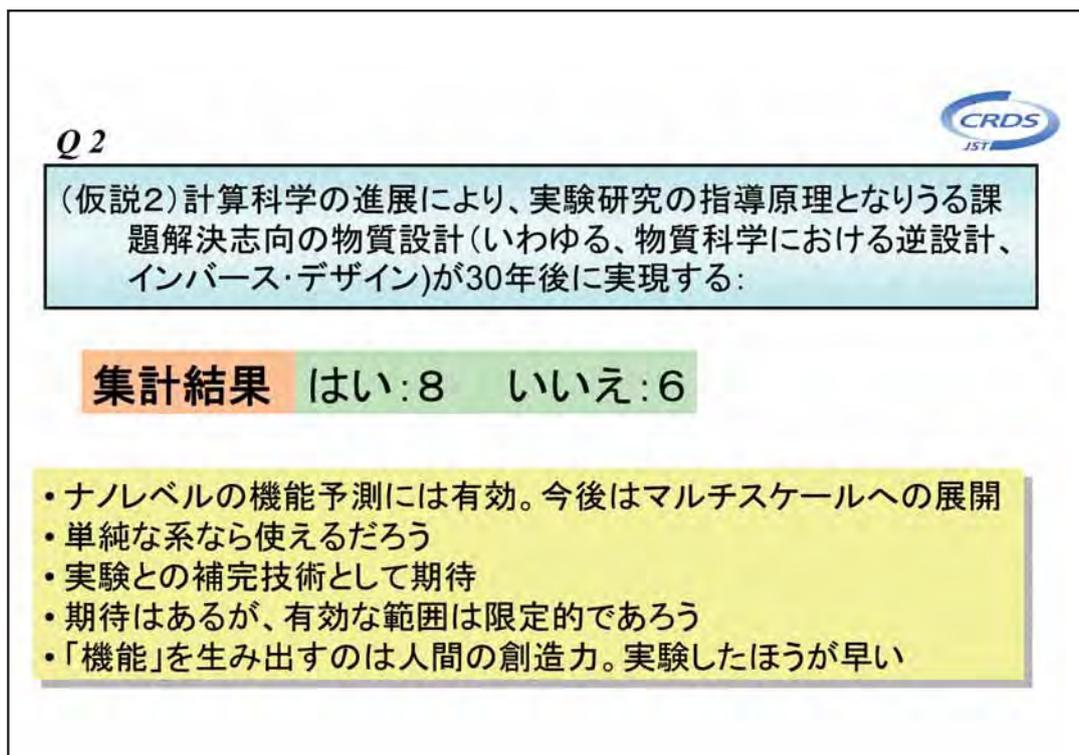


図1.2-7 事前アンケートQ2回答集計結果

図1.2-7で示す仮説2は、「計算科学の進展により、実験研究の指導原理となりうる課題解決志向の物質設計(いわゆる、物質科学における逆設計、インバース・デザイン)が30年後に実現する。」との問いである。興味深いことに、集計結果は「はい」8票、「いいえ」6票でほぼ2分された。議論のたたき台としてのアンケートの設問としては、ある意味、的を得た設問であったことが裏付けられた。総論としては、実験の指導原理を提供する計算化学への期待は大きいといえるが、期待が大きいだけに、要求は厳しくなる傾向にあるといえる。「正しい」、あるいは、「使える」計算結果を得るためには、計算の前提条件となる境界条件や初期条件がどれだけ正確に現実を反映できるか、また、それも含めて、妥当な計算モデルを構築できるかが一つのポイントであり、逆にいえば、その妥当性の及ぶ範囲で計算化学の結果は有用である、とのスタンスが浮かび上がってくる。近年、物質設計に対する計算科学の役割は着実に増してきており、限界を冷静に把握しつつ、如何に活用するかが問われる局面にあるといえる。

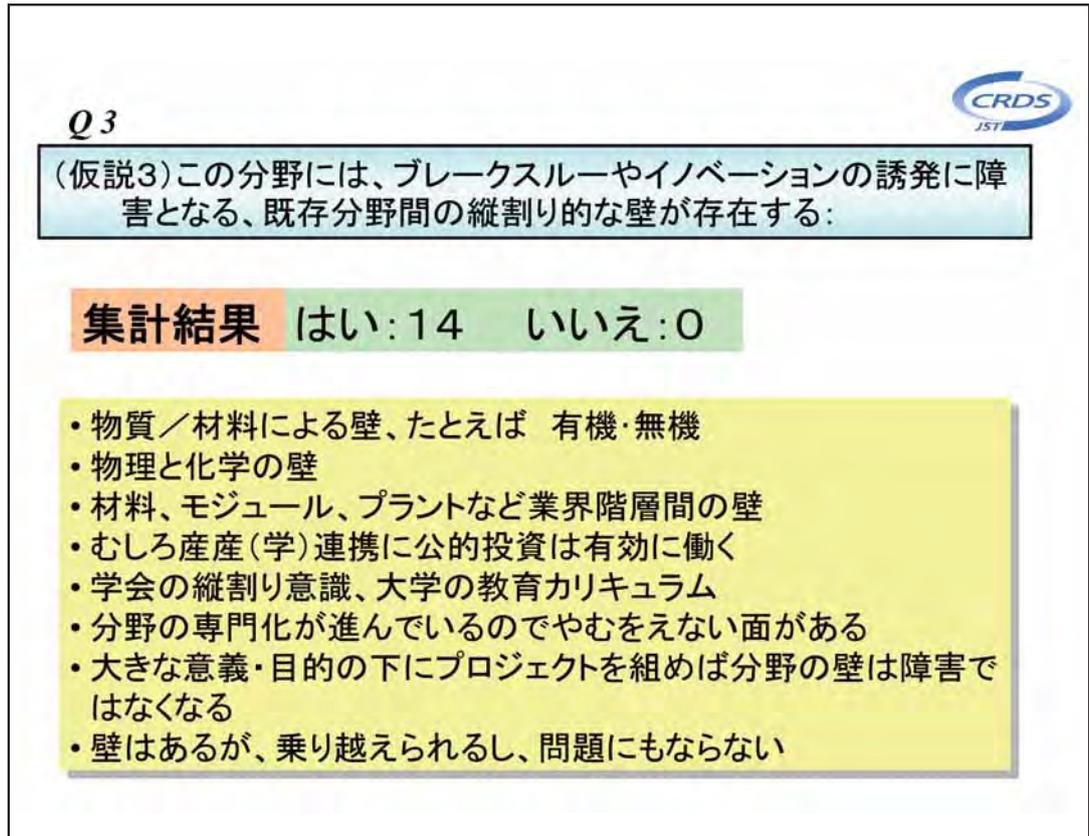


図1.2-8 事前アンケートQ3回答集計結果

仮説3を図1.2-8に示す。すなわち、「この分野には、ブレークスルーやイノベーションの誘発に障害となる、既存分野間の縦割りの壁が存在する」との設問である。回答は総論として「はい」であり、各種の「壁」の存在が挙げられた。扱う材料や基礎学問分野、学会間の縦割り等が指摘された。さらに、産業界にも、材料、モジュール、プラントなど業界間の壁が指摘された。ただし、研究分野における壁に関しては、基本的に乗り越えることが可能であり、適切なファンディングシステムが強力な後押しとなる、との意見が挙げられた。

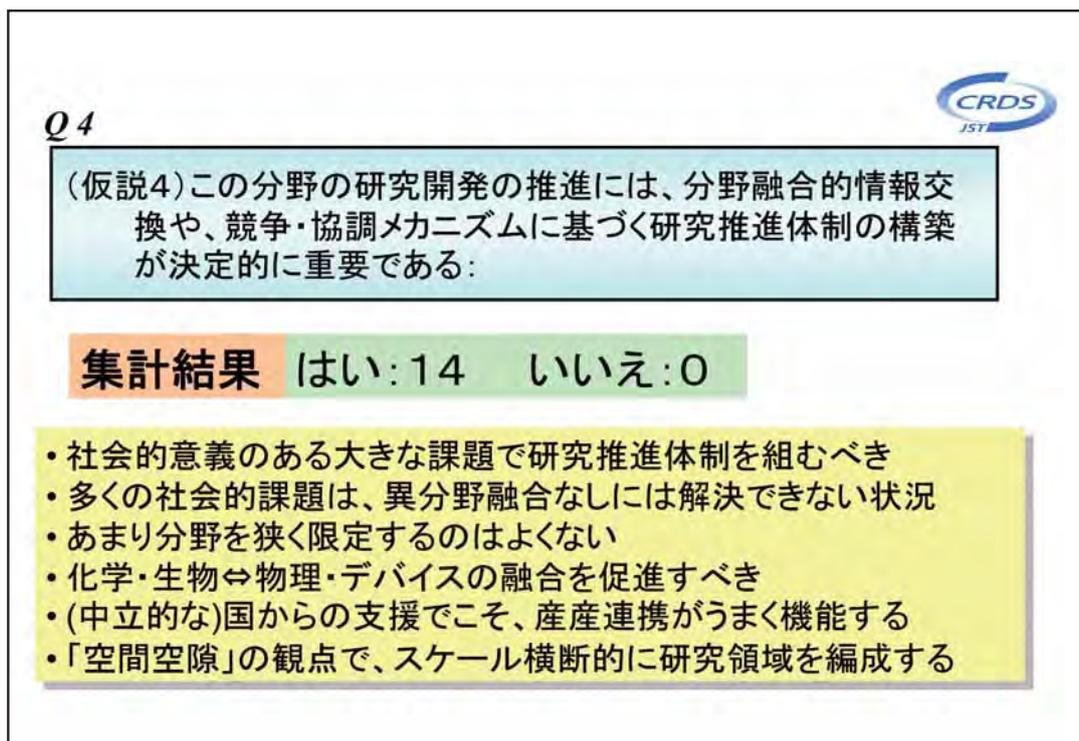


図1.2-9 事前アンケートQ4回答集計結果

仮説4を図1.2-9に示す。「この分野の研究開発の推進には、分野融合的情報交換や、競争・協調メカニズムに基づく研究推進体制の構築が決定的に重要である」との問いである。集計の結果、回答者全員が「はい」の回答であり、あわせて、ファンディングのあり方について複数の提言をいただいた。いわく、「社会的意義に基づいた大きな課題で研究推進体制を組むべき」「(中立的な)国からの支援でこそ産産連携が有効に機能する」「分野融合型の課題設定が有効」などである。また、多くの回答者が、研究分野をあまり狭い範囲に限定するのは効果的でない、と感じていることも明らかになった。ファンディングシステムの設計は国家戦略の要であり、当ワークショップを含め、当センターの活動の基本テーマの一つである。大いに議論を期待したい。

1.3. 空間空隙のあるべき姿：黒田 一幸（早大）

このワークショップでは、普通のシンポジウムと異なり、空間空隙のあるべき姿を明らかにすることを目的として議論していただきたい。そのためのポイントを提示する。

まず、空間空隙という概念に対応して、space、void、pore、opening、aperture、holeなど、イメージの異なるいろいろな言葉がある。アンケートで指摘のあったように、表面や界面というキーワードも重要であると言える。

趣旨説明で使われた図1.2-3の右下に示されているように、ナノテクの進展で設計制御や新機能創出も可能になりつつはあるが、それによってニーズ対応の観点からどれだけ実際に意味のある中身ができてきているのかが肝要なので、これを問題にしたい。

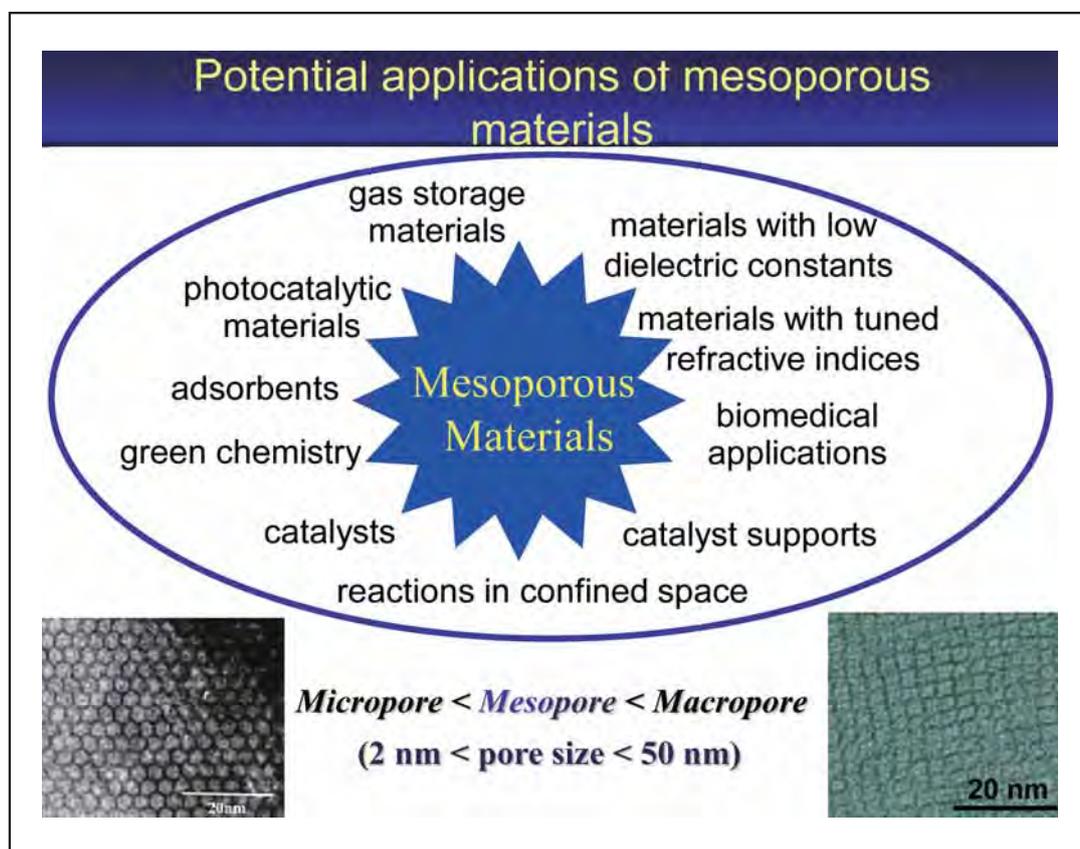


図1.3-1 Potential applications of Mesoporous materials

例えば、図1.3-1は、ミクロポアとマクロポアの間のメソポアの、幅広い応用（触媒担体や、制御された空間での反応、バイオメディカルな応用、あるいは屈折率材料、Low-k材料、吸蔵材料など）の可能性を示しているが、各々の具体的な応用へのシナリオが必ずしもきちんとしていない。

大きな目標である「持続可能な環境調和型社会」へ向けて、必要とされる空間空隙は一体何なのか？ この目標に向かってどうするのか？ 合成技術はかなり進展してきたので、今、重要なのは、自由自在な対応と設計（オーダーメイド、あるいはテーラーメイド）がどれだけ可能になるかということである。国のプロジェクトという観点にたっても、例えば、単にゼオライトあるいはメソ多孔体ということでは、これまで長く取り組んできたので、現時点で新たなファンディングは難しい。物質と機能の1：1の関係を越えた複合あるいは統合機能が重要である。ちなみに、北川先生の統合細孔ERATOは、まさに先駆的にそれをやっておられる。

また、実際の産業とのつながりの検討が必要で、今回特にセッション1の方々に期待したい。大事なのはニーズ側からの精密な提案である。単に、二次電池とか電極材料とか個別の課題を示すのではなくて、それをどうブレークダウンしていくかが大事である。ブレークダウンして精密な仕様が出たときに初めて我々の合成側あるいは制御側とつながるが、そこにまだ大きなギャップがある。

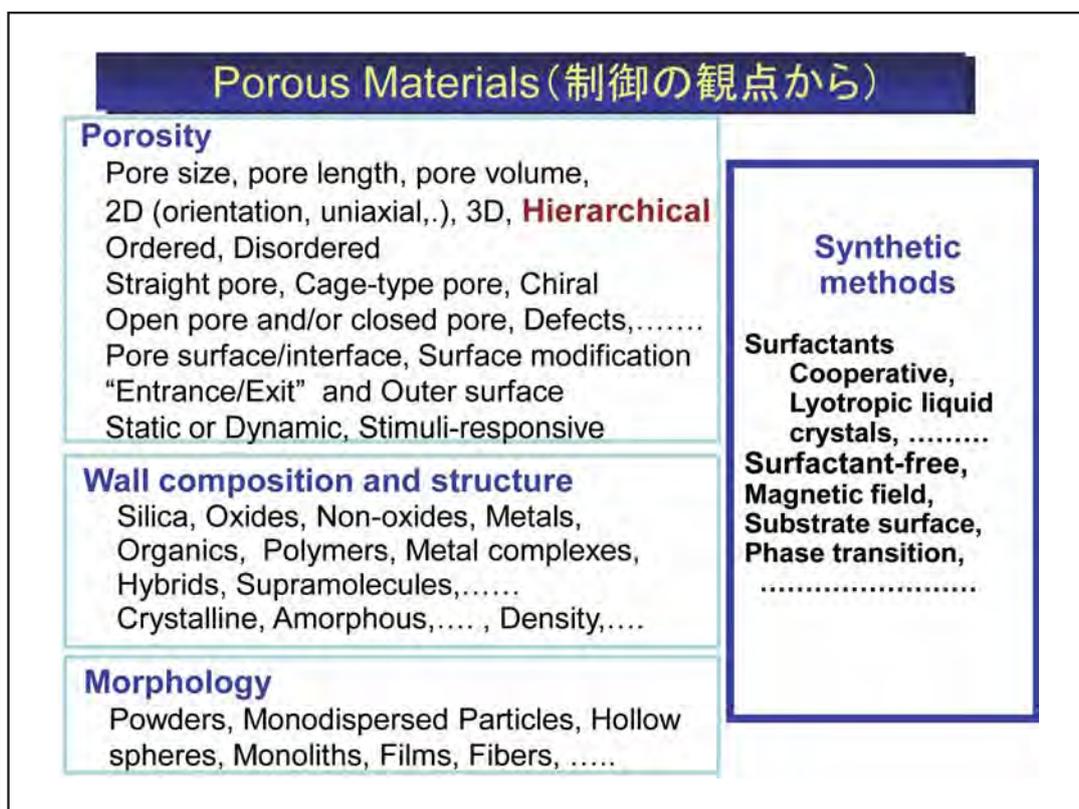


図1.3-2 Porous Materials (制御の観点から)

制御の観点からいうと、図1.3-2に示すような項目について、不満足とはいえ多くの学会報告・研究成果がある。

まず、「ポア」については、ポアサイズ、ポアの長さ、ポアの容積、あるいは二次元のポアなのか、階層構造を持っているポアなのか、あるいはストレートなポアなのか、ケージ状のポアなのか、キラリティの有無、オープンなポアなのか閉じたポアな

のか、ポアの表面あるいは入り口・出口の部分はどうコントロールするのか、動的、静的、あるいは刺激応答性のもの等々がある。

「壁」については、その組成も、ゼオライトなどでいうアルミノケイ酸塩のみならず、非酸化物、金属、有機、高分子、錯体、ハイブリッド等、何でもある。壁も、結晶性あり、不定形物質あり、何でもあるという状況である。

さらに、「形態」についても、単分散の粒子、あるいは中空、あるいはモノリス、薄膜、ファイバーなど多様である。

このように、制御に関しては、これまで相当研究が進んできたと言える。

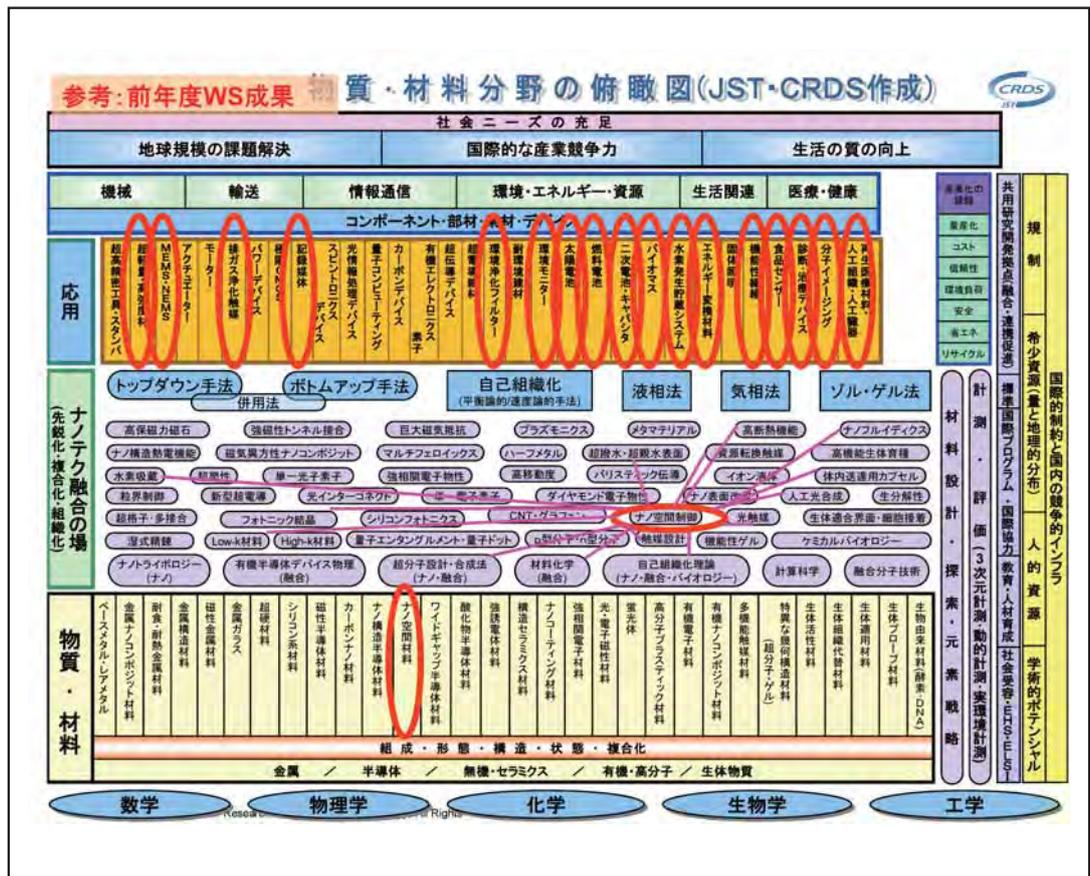


図1.3-3 物質・材料分野の俯瞰図 (JST・CRDS作成)

先ほどの田中オーガナイザの図1.1-2で、空間空隙制御・利用技術のフォーカス、位置づけが示された。私は、趣旨説明で使用された物質・材料俯瞰図1.2-1の下部に挙がっている「ナノ空間制御」が、図の上部の機械、輸送、情報通信、環境、エネルギー、全分野にかかわっていることを強調したい (図1.3-3)。私が赤丸を付けた、再生医療、人工臓器関係でも、分子イメージング、診断、センサー、機能性繊維、エネルギー変換、貯蔵、バイオマス、二次電池、燃料、といったすべての応用にポアが関わっている。すなわち、ナノバイオ、ナノエレ、グリーン全部に幅広く関わっていると。また、この図の『ナノテク融合の場』の欄では、中央にある「ナノ空

間制御」だけでなく、他の赤線を控え目につけた多数のキーワードが全部ナノ空間と連動している。従って、空間空隙制御・利用技術の研究開発の検討にあたっては、非常に幅広くものを見るべきであるし、その観点で枠組みを作るべきである。

現存の空間材料が示す性能と、あるべき性能・機能が求める空間空隙材料の姿にはまだ差があるが、そのギャップをどう埋めるのか。材料が実際に使われる際には、非常に多くの機能が集合している。個々の機能の発現主体として、空間空隙がどこにどのように働くのか、あるいは働くべきなのかということと、その空間空隙のどのようなパラメーターに本質的な意味があるのかということを確認したい。

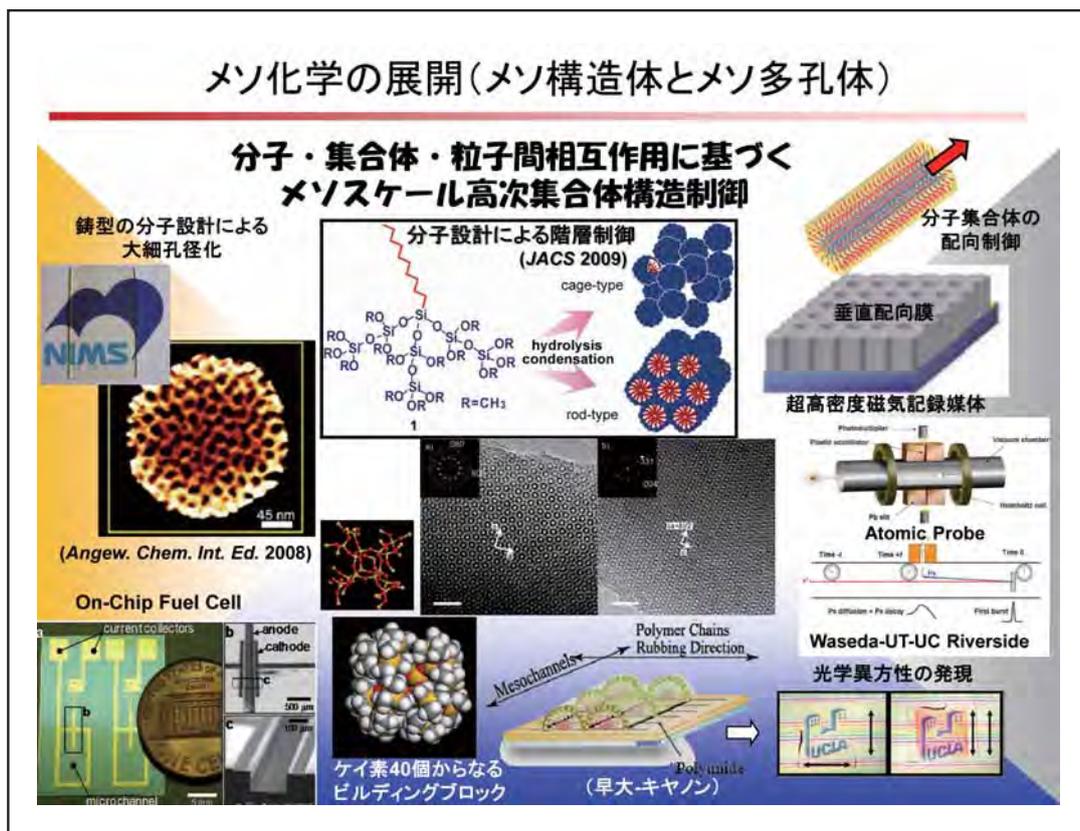


図1.3-4 メソ化学の展開 (メソ構造体とメソ多孔体)

図1.3-4の中央には、鋳型がなくても、分子を設計するだけで自己組織的に様々なメソ構造体・メソ多孔体ができることを示している。また精密な鋳型を活用することで例えばケージ状、あるいはロッド状のチャンネル、白金に15nmの大きな孔が開いたものもできるので、金属によるチップへの応用も考えられる。SiO₄四面体のケイ素原子40個からなるビルディングブロック、垂直配向の精密なアレイメント、など多数の例を示した。

自由自在な対応と設計、オーダーメイドの重要性を上述したが、「自由自在」に向けたアプローチはさまざまである。今日は、「空間でなければ機能しない」のは何なのか、ということも議論したい。なお、私は『空間』自体も、「材料-機能-キャラ

クタリゼーション」を考える時のハイブリッドの一つの成分だと思っている。Low-kなどは当然そういう感覚であろう。

このように、図1.2-4の右側の部分、シーズは既にある程度あるわけで、これをどうつなげていって左側のニーズまでどこまで明確につなげることができるかが今日の論点である。

最後に、ソフト・組織面にも触れる。今回の空間空隙の場合には、複数のチームジャパンでの対応が必要ではないか。個々のターゲットを選ぶのがとても大事で、それにフォーカスしたチームジャパンが要るだろう。それから、融合・連携は大事だが、特に水平融合と垂直融合の両方を考えねばならないことを指摘しておきたい。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

2. セッション1 どのような空間空隙が必要なのか

2.1. 触媒ではどのような空間空隙を必要とするか：

辰巳 敬（東京工業大学）

多孔性物質は、その空間空隙サイズの観点から、ミクロ孔、メソ孔、マクロ孔と分類されるが、ゼオライトの空間構造はミクロ孔に属する。ゼオライトで特徴的なのは、結晶内に細孔あるいは、ポケットのような空間空隙構造を持つという点だが、この細孔は、結晶構造で規定されているため、ゼオライト細孔はサイズが均一という特徴を有する。このミクロ細孔は反応物、遷移状態、あるいは生成物と同程度のサイズであり、この細孔が化学反応の場となることは反応の選択性を立体的に規制できることになり、応用上きわめて重要である。また、あまり注目されない点だが、ゼオライトの特異な結晶構造により発現する化学的な特徴として、Alを減らしてSiを増やしていくと、疎水性になるという点が挙げられる。ゼオライトはシリカ(SiO_2)骨格のSiをAlで同型置換した構造と見なされ、Alがある程度含まれるゼオライトは親水性を示すが、Alを減らして、純シリカに近づけると、疎水性を示す。これは大変特徴的なことで、例えば同じ組成を持つシリカゲルが脱水剤、すなわち水を吸着する親水性を示すのと全く対照的な性質を発現する。

ゼオライト／メソ構造体触媒の空間・空隙の制御

- ✓ 細孔構造の制御
 - 細孔径
 - 細孔形状(断面形状, 次元数も含む)
 - Hierarchical な構造の形成

- ✓ 結晶形状の制御
 - 結晶子径
 - モルフォロジー
 - 外表面の不活性化

- ✓ 細孔壁性状の制御
 - 結晶性欠陥濃度 (メソ構造との両立)
 - 疎水性
 - ヘテロ原子濃度の制御
 - ヘテロ原子位置の自在制御

図2.1-1 ゼオライト触媒の空間空隙制御

ゼオライトは細孔入り口の絞り径すなわち酸素環員数での分類が最も基本的である。モレキュラーシーブという名称で古くから知られているが、特にゼオライトの触媒反応にとっては、形状選択性が最も重要である。例えば形状選択性により、直鎖パラフィンだけ反応させて分解することができる。あるいは、生成物規制、例えばトルエン2分子からパラキシレンとベンゼンだけが選択的に作るということが、工業的にも重要となっている。これはキシレンの異性体の中でパラキシレンが分子径が最も小さいことに因っている。一方、形状選択性には大きなジレンマが存在する。すなわち、反応物規制や生成物規制によって形状選択性を高めようとする、反応物質が細孔を通過する時間が長くなり、反応速度が遅くなる。一方、遷移状態規制という選択性がゼオライトには存在する。反応の中間生成物や中間状態を、細孔で規制する、という考えである。これがゼオライトの形状選択性の本命だと考えており、高い形状選択性と高い反応速度の両立が可能である。このスキームによれば、結晶径が小さくても、拡散経路が短くても形状選択性が発現する。結晶を微細化すると、反応サイトの密度が高くなるため触媒有効係数が大きくなるが、一方ではデメリットもある。すなわち、外表面の寄与が大きくなるため、外表面で非選択的な反応が起こらないような対策をとる必要がある。

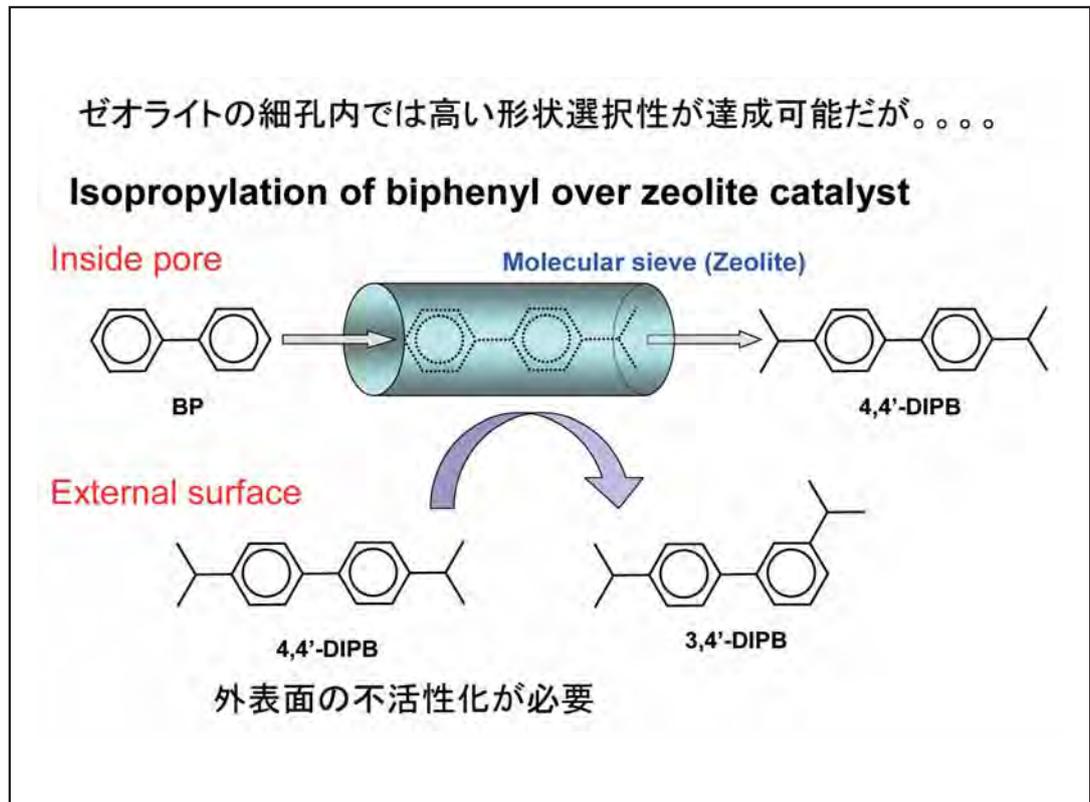


図2.1-2 外表面の不活性化がポイント

つまり、ゼオライト細孔の中では高い形状選択性が達成可能であるが、外表面で二次的な反応が起こって本来目的とする物質が分解されてしまったり、余計な生成物ができたりしてしまう。したがって、外表面の不活性化が必須であるということが出来る。

この問題に対する一つの考え方を次に紹介する。図2.1-3に示すのは、約10年前にスペインのコルマらが発表したITQ-2という単層シートのゼオライトである。これは例えていえば、両面たこ焼き器ともいふべき形状をしており、12員環の口径を持つコーヒークップ状の構造が上下両面にある。側面に描いてあるのは10員環チャンネルである。少し大きな分子の反応では、側面のチャンネルは小さくて使えないので、上下のチャンネルしか機能しない。しかし、これはある意味で理想的な反応場であって、非常に高いアクセシビリティを持っている。これをさらに階層構造にしていくということが実用的には重要と思われ、ゼオライト触媒の一つの理想形といえるのではないだろうか。

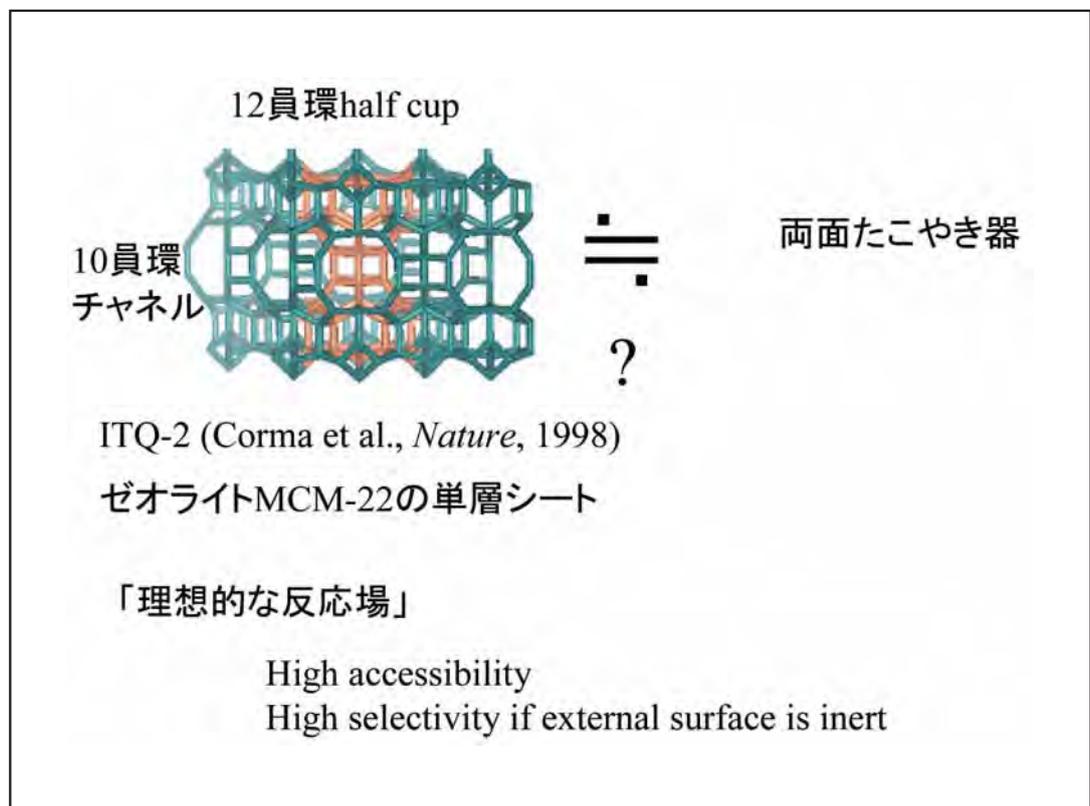


図2.1-3 理想的な反応場

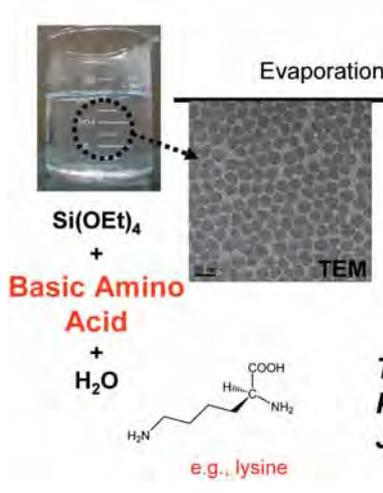
ゼオライトはこれまではどちらかというとな小さな分子を対象にしてきたが、大きな分子を使うために、大きな細孔をつくりたいという要求がある。しかし、広い空間があると余計な中間体が生成するリスクが高まるので、細孔の次元数を上げると同時に、細孔の交差点に広い空間を作らず、かつ、大きな分子に対応する反応サイトを実現する必要がある。

将来的には構造を精密にコントロールすることによって触媒機能を飛躍的に高める

技術として、骨格中にヘテロ原子を選択的に導入する技術が検討されている。たとえば、あるゼオライト骨格のトポロジーには8種類の異なるサイトがあるが、そのうちの特定のサイトに選択的にヘテロ原子を導入する技術が、ゼオライト合成の究極のテクニックといえる。ただし、現状では、これらの技術は試行錯誤の段階である。

最後に、シリカ球を整列させる技術について紹介する。このシリカ球自身はアモルファスだが、図2.1-4に示すように、シリカ球が高い周期性を持ちながら並ぶことによって、均一で周期的な細孔構造が生成することが実証されている。こういったものは従来の粒子の中の細孔ではなく、粒子間の細孔ということで、全く新しい体系の細孔構造が構築できているといえる。このシリカ球の粒子径は可変であり、種結晶を使って結晶核生成を全く起こさずに成長だけを起こすと、このように広い範囲での構造制御が可能となる。この構造の特徴は、細孔径が連続的に2けたの範囲で変化させることができることにある。触媒以外の機能材料への応用可能性にも期待が持てる。

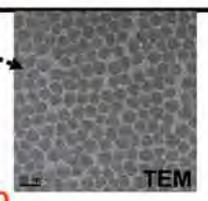
Synthesis of Mesoporous Well-Orderd Array of Silica Spheres



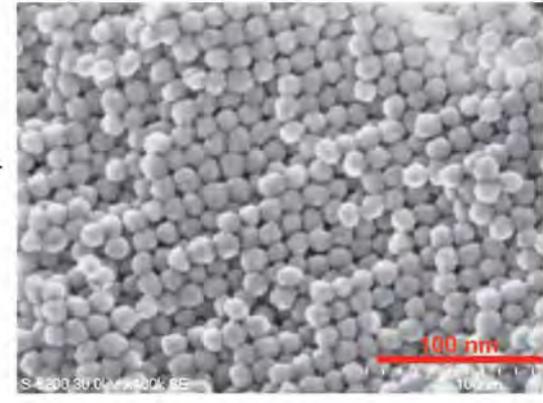
Si(OEt)₄
+
Basic Amino Acid
+
H₂O

e.g., lysine

Evaporation



TEM



100 nm

T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc., 2006, 128, 13664.

図2.1-4 メソポーラス形状制御：整列シリカ球

質疑・議論：

Q：ゼオライト合成の究極の姿という話があったが、これは何らかの具体的な化学反応を想定しているのか？それとも、反応によらず、ジェネラルに使える究極の姿なのか？

A：たとえば、ゼオライトの中にアルミやチタンを入れる技術があり、その導入量の制御がまず第一段階。チタンであれば、たくさん入れるということが一つの目標だが、その後、それをさらに「どこに」入れるかということが究極の制御といえる。現段階ではもちろん具体的な反応を想定して研究を進めているが、ヘテロ原子導入のコンセプト自体はかなりジェネラルな方法論になり得ると考えている。ただし、現状では、ある具体的な反応に対して、結果的にできている、という状況であり、8種類のサイトのどこに入れるかということを自由自在に制御できる段階にはない。

2.2. 膜分離ではどのような空間空隙を必要とするか：

松方 正彦（早稲田大学）

無機材料、特にゼオライトを使った分離膜材料について述べる。ゼオライトは、バイオマスエタノールの脱水プロセスにおいて、エタノールから水を抜く膜分離で実用化されている。具体的には、直径10 mm程度、長さ80cm~1mの多孔質の0.1~数μmの細孔の開いたアルミナ基材表面に0.5μ~数μmのゼオライトを成長させ、耐久性を持たせつつモジュール化し、プロセスに組み込まれている。化学プロセスでは、研究開発サイクルが長いことを始めに強調したい。例えばエレクトロニクスが3カ月~半年単位に対し、化学プロセスはベックマン転移（住友化学）が25年、非ホスゲン法のポリカーボネート（旭化成）は15年、早くて5~6年。材料が完成しても、材料をスケールアップし、工業化研究・実用化へと短期間に繋げるには、研究内容そのものの質・量はもちろんのこと、マネージメントまでを含めた研究開発手法の格段の進展が重要である。化学プロセスが持続可能社会の形成に貢献するためには、コンカレントにシーズをニーズに上手く結びつけて研究開発を行う仕組みが必要である。

膜によるエネルギー削減技術

- 期待できるエネルギー削減効果
 - 化学・石油精製分野(産業分野全体のおよそ25%のエネルギーを消費)を中心に幅広い分野で適用可能
 - 上記分野におけるエネルギー消費のうち40%が蒸留による分離
 - 膜の導入によってこのうち50%の削減が期待
 - 概算:
 - 既存の蒸留プロセスの改良 800万kl/年(原油換算)
 - このほか、膜反応器, 新プロセス開発への展開

膜部材産業の創出
国内における大規模なエネルギー削減
海外に展開可能な新産業創成

図2.2-1 膜によるエネルギー削減技術

さて、我が国では、産業部門全体で日本の約半分に相当するCO₂を出している。そのうち化学関連産業がおよそ30%、更にその4割が蒸留プロセスだけで日本の全エネルギーの6%近くを占めているのが現状である。これには、化学で対応しなければならない。蒸留プロセスは確立された技術分野であるが、膜分離とのハイブリッドに

よるエネルギー需要の大規模な削減が可能である。そもそも、石油精製・石油化学産業は炭化水素を分離し、水和させたり、酸化させたりする化学と言える。結局、水のハンドリングが極めて重要であり、プロセス出口ではほとんどすべての場合に水との分離、すなわち蒸留に一番エネルギーを必要とする。例えば、イソプロピルアルコールと水の分離には、製造プロセス全体の65%くらいのエネルギーを要する。膜分離やエクセルギー回収といった技術を組み合わせることにより、わずか10%以下のエネルギーでIPAを分離することができることが試算でき、インパクトは大きい（図2.2-1）。日本の全エネルギーの3%くらいは膜分離で削減の余地があるものの、まだ石油化学における実用化例はない。

ゼオライトは、シリカとアルミナとナトリウム、酸素から成る。したがって膜材料の候補としてゼオライトが筆頭であり、他の膜材料候補に先駆けて集中的に研究開発すべきである。使う機能は孔の大きさに基づく分子ふるい作用とナノ空間がつくり出す分子と壁との相互作用に基づく吸着特性（図2.2-2）である。これをいかにチューニングするかが勝負。ゼオライトの先にはアモルファスシリカや複合酸化物、カーボンの他、有機/無機ハイブリッド材料に展開して行くだろう。

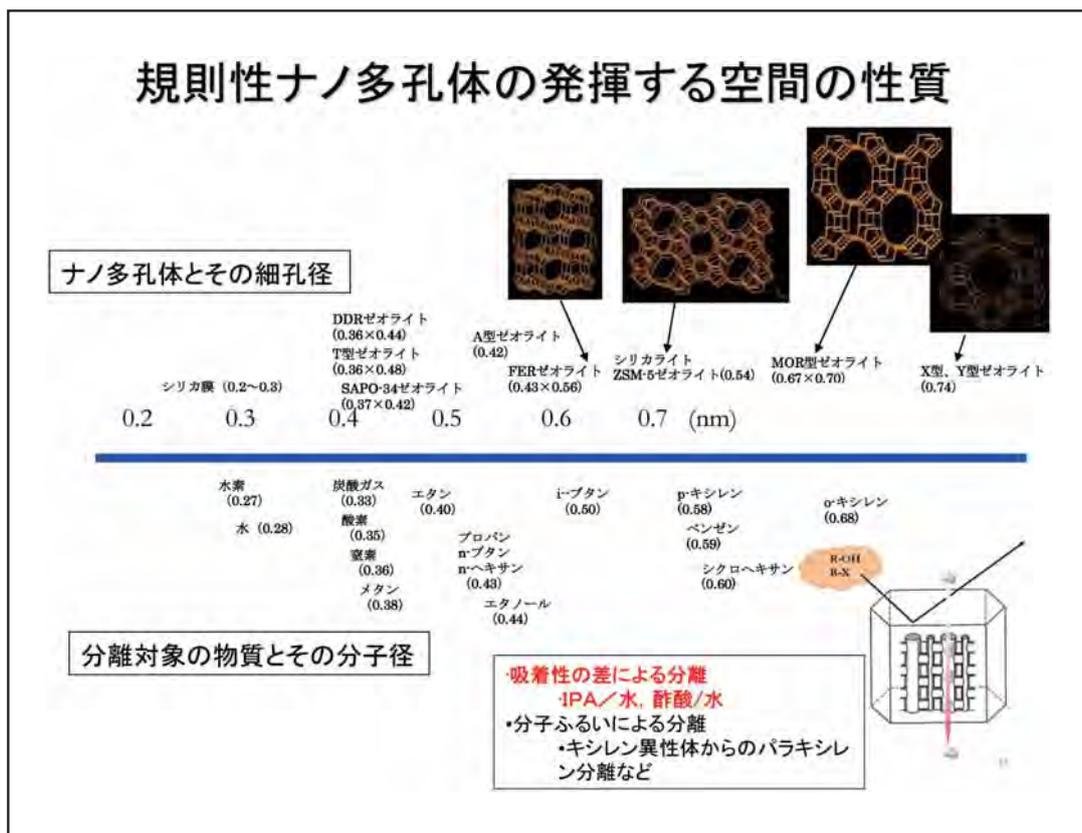


図2.2-2 分離膜に必要とされる規則性ナノ多孔体

ゼオライト合成の結晶サイズ、晶癖の制御と良く言われるが、本当に晶癖を制御した事例はほとんどないのではないかと。そもそもゼオライトの成長メカニズムは分かっ

ておらず、結晶同士が成長してどの様に膜を形成し、どの様に界面を形成するか全く不明であり、この解明はサイエンスとして必須（図2.2-3）。さらに、ゼオライトの支持体との相性、すなわち支持体表面の平滑性や支持体の反応性も、膜製造プロセスのスケールアップ問題に深く関わる。ゼオライトの製膜は、種結晶をつけて成長させるシンプルな方法と言えるが、たとえば結晶のアスペクト比が大きく、針状に成長してしまうと緻密な膜が得られず（結晶間空隙が埋まらず）分離膜として機能を発揮できない。結晶のアスペクト比を制御し、さらに結晶界面構造を制御しつつ成長させることが極めて重要である。そのためのケミストリーを作らなければならない。

次に、どの様に膜が合成されるかもおさえる必要がある。例えば実用化されているA型膜では結晶間にアモルファスの物質が生成する。いっぽう、ZSM-5型膜では、カラム状に成長した結晶間にアモルファスは生成せず、結晶間は非常に緻密な界面を形成する。Y型ゼオライトでは、二次核発生を極めて頻繁に繰り返しながら結晶が成長する。この様に、同じゼオライトでも結晶の成長モードが全く異なる。ゼオライトの種類が決まると成長のモードが決まるのではなく、合成条件に極めて強く依存する。これらが制御できなければ、粒子の制御はもとより、薄膜としての界面構造の制御もできない。ナノスペース内あるいは膜界面を物質が移動する以上、制御は必須である。

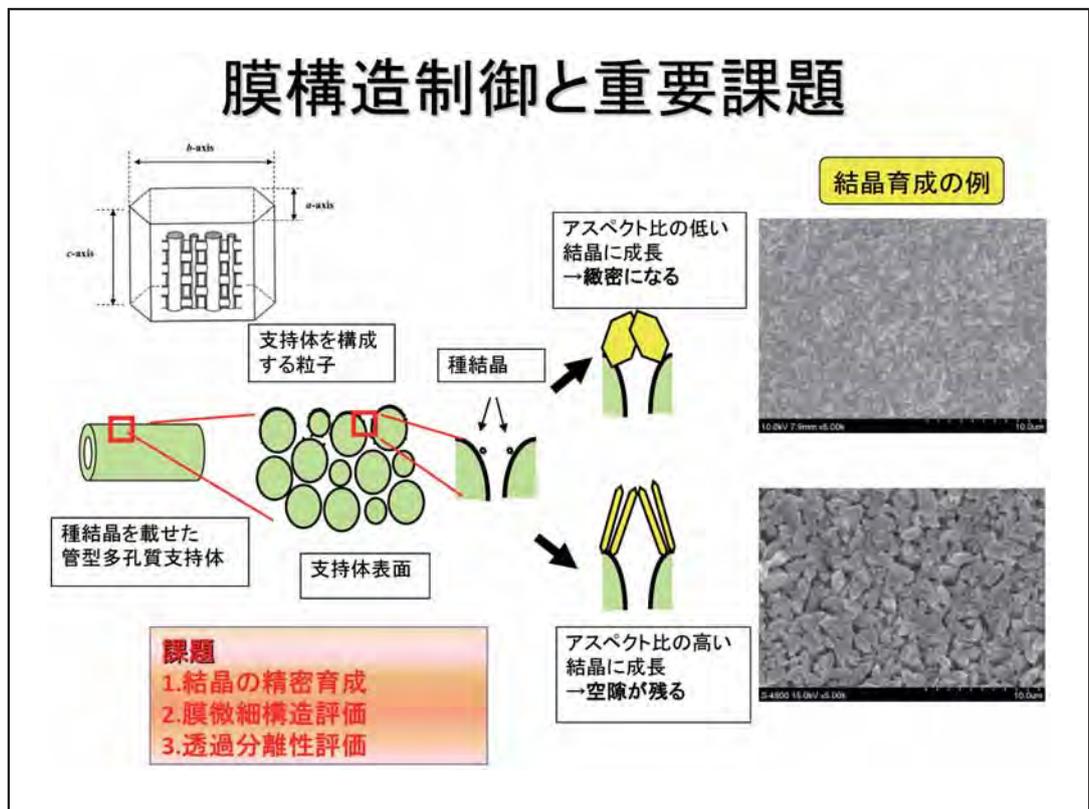


図2.2-3 分離膜（ゼオライト）の構造制御と重要課題

しばしばサイエンスの場では忘れ去られがちなのは体系化。モジュール設計とプロセス設計は企業の仕事と思われるかもしれないが、それは誤りである。体系化こそが肝要であり、膜と蒸留塔のようなハイブリダイゼーションのプロセス設計手法を、教科書としてまとめられる程度に一般化して体系化することは、学の大きな役割である(図2.2-4)。

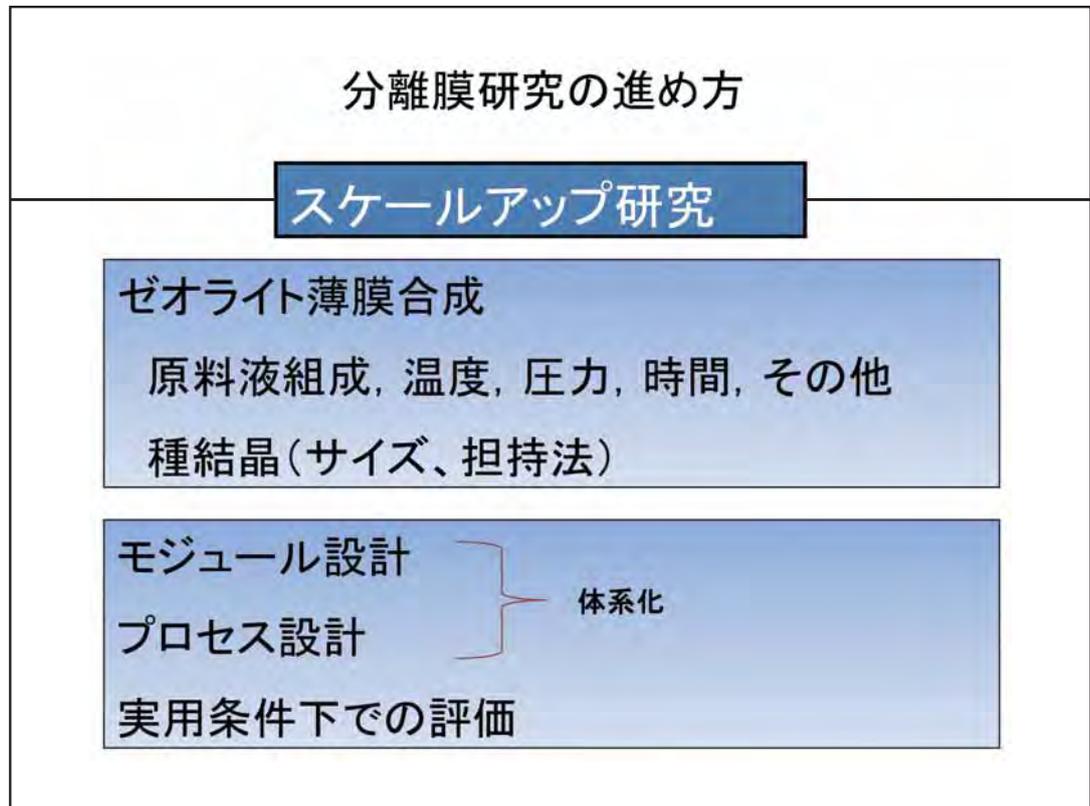


図2.2-4 プラント化に向けたスケールアップ研究

膜産業は新しい産業である。ユーザー企業とセラミックス企業、エンジニアリング企業、膜メーカーをはじめ、今まで交流のない企業とシーズを有する大学が共同で実施する必要がある。産業界のみの協力体制の構築には限界がある。膜メーカーは膜を作製し、ユーザー企業は評価を実施するもの、秘密情報であることを理由に情報交換やフィードバックが行われず、実用化の大きな妨げになっている。学が加わって、産・産・学連携を構築し、公平な立場で国家プロジェクトとして新しいサイエンスの育成と新しい産業の創成をコンカレントに進める包括的なプロジェクトが必ず必要である(図2.2-5)。No Space, No Separation、特にナノスペースがなければ分離も起きない。分離が起きないと新しいプロセスのイノベーションも起きない。

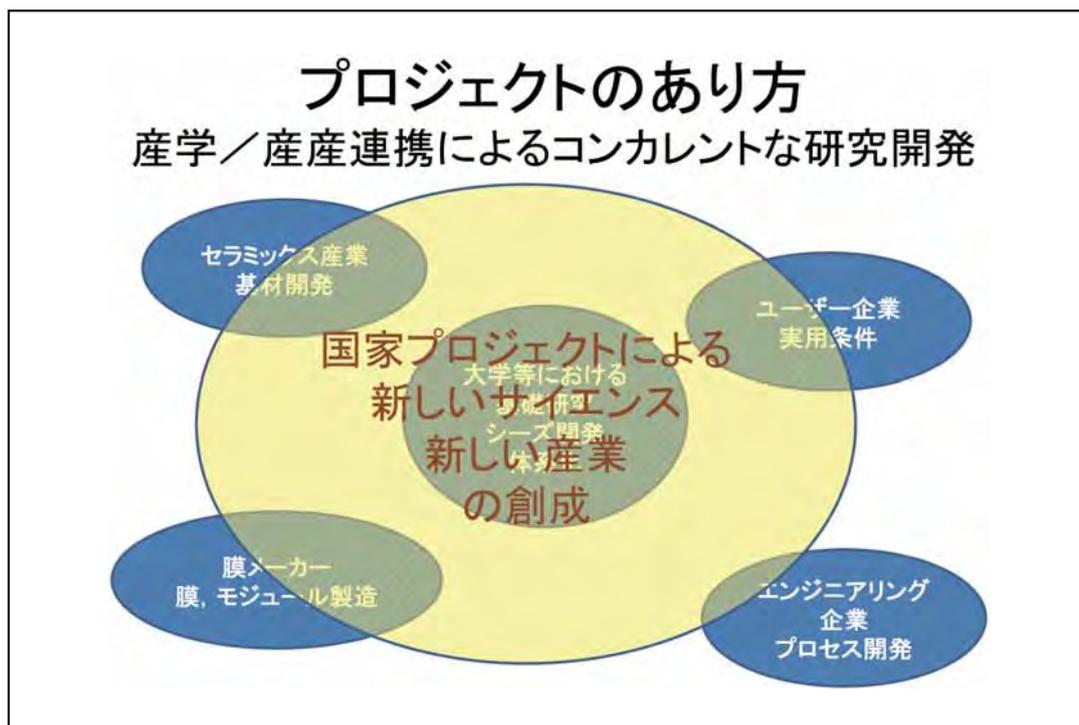


図2.2-5 分離膜研究プロジェクトのあり方

質疑：

Q： 分離対象に応じて、分離するサイエンス、多孔体の選択、ポアの表面、サイズを1：1で関係づけて最適なものを使う考え方が。

A： 同じことができるならゼオライトが一番良いと考える。一番安価となるため。現状でも蒸留による分離は行われているため、使える資金に制約があることに留意しなければならない。例えばIPAだと膜分離で90%以上削減できることは既に述べた通り。すなわち、90%のエネルギーコストを電気代に換算して、ペイバックタイムが3年と過程すると、電気代×3が使えるお金になる。その範囲で実現しないとイケない。材料に対する付加価値、分離プロセスに対して使えるコストは明確に決まるため、その中から材料と機能を選んで行くことになるが、今はまだ分離膜研究に携わる研究者が少ない。分離膜としてどのような機能を発現するかを明らかにして、まず市民権を得ることが重要と考える。

Q： 分離できるものは良いが、ブタンとブテンとか非常にサイズが似ていて、しかし化学的な生成は若干違うというようなものを分ける場合、少しはコストを無視してでも新しい多孔体をつくるべきか。

A： 分離が困難なターゲット（混合物）に関しては、まずは分離可能な膜材料を見出すことが先決であることは言うまでもない。例えば、プロピレンとプロパン分離は非常に大きなターゲットだが、ほとんど分子のサイズの差がないため、配位結合のような通常のゼオライトとは違うナノ細孔—分子間の相互作用を持ち込むのが自然な発想で、ゼオライトでやるか、他の材料で達成するかという議論になる。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

Q： 現状では価格競争力でゼオライトだろうが、問題は分離対象で変わってくる。今想定しているのは液体物質。ガスの場合には膜を別に使わなくても良い気がするが、なぜ膜か。

A： なぜ膜かは一番エネルギー消費量が小さいため。ガス-ガス分離なら混合エントロピーのロスだけで済む。実に多様なニーズがあるので、それらに合わせた材料開発を通じてニーズに合わせた分離膜が生まれてくる。これまでほとんど手つかずで、正にこれからというのが現状。ただし、ごく微量の（ごく低濃度の）物質を選択的に分離したいという場合などには、必ずしも膜分離ではなく、他の分離手法が適当な場合もあるだろう。膜分離だけでなく、分離技術全体を俯瞰して、適切な手法による分離技術の研究開発を行うことは非常に重要。

2.3. 化学・バイオセンサーではどのような空間空隙を必要とするか： 丹羽 修（産業技術総合研究所）

センサー研究の視点、完全なユーザーサイドから化学・バイオセンサーのどこにナノ空間、ナノ空隙が使えるか述べる。センサーには、多様な曖昧とも言える概念が存在するが、基本的には生体材料あるいは合成した材料で測定対象分子を識別する部位と信号を変換して最終的に信号を受け取る部分の2つからなる。図2.3-1のセンシング材料、分子識別応答部位の方は、特に化学・生物系の研究者が、信号変換部位、トランスデューサの方は、MEMSや半導体の研究者が主体的に進めている状況であり、融合が進んでいるとは言えない。今後、融合が進めば、確実に発展すると考える。空間空隙材料は、やはり分子認識の部分が一番使いやすいだろうが、信号変換の方への適用も十分考えられる。

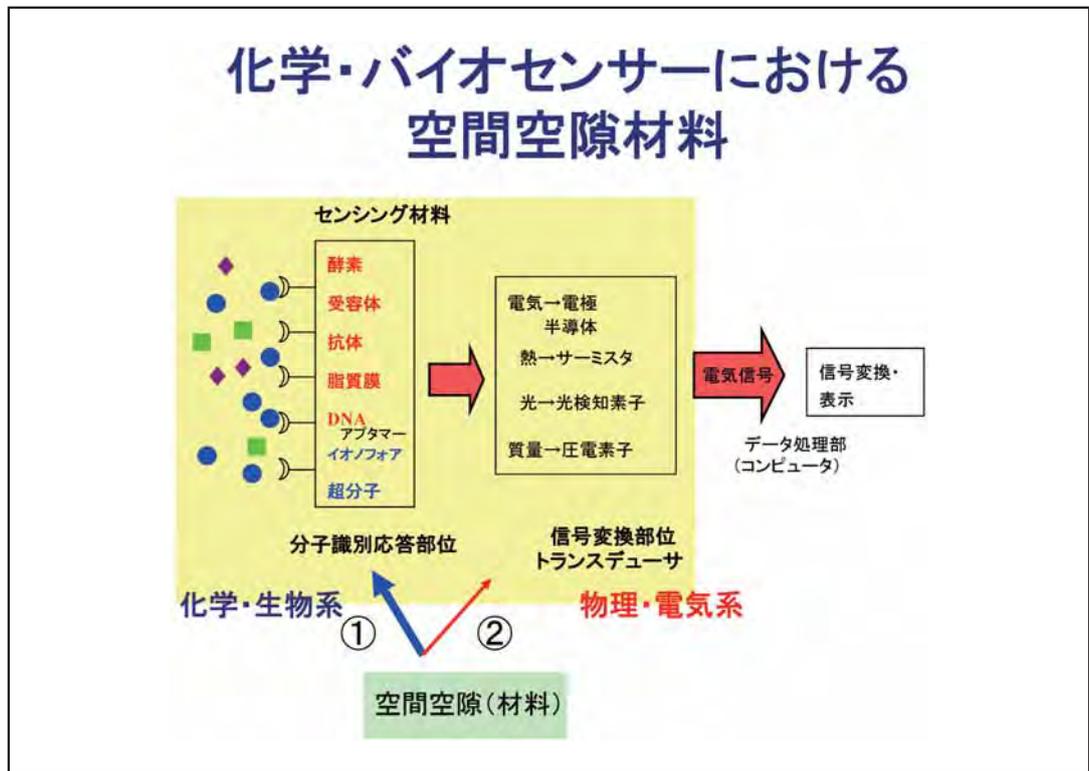


図2.3-1 化学・バイオセンサーにおける空間空隙材料

分子認識の側面から空間空隙の可能性を図2.3-2にまとめる。まず、表面積、空隙の内容積が非常に大きいため、感度が最も影響が大きいファクターであることが言える。この他、空間空隙サイズ、あるいは分子構造等が挙げられる。言うまでもなく、センシングに非常に時間が掛かってしまうと普通の分離分析器を使えば済むことになり、やはり小型でかつ分析時間が短くなければ全く使いものにならないことに注意しなければならない。

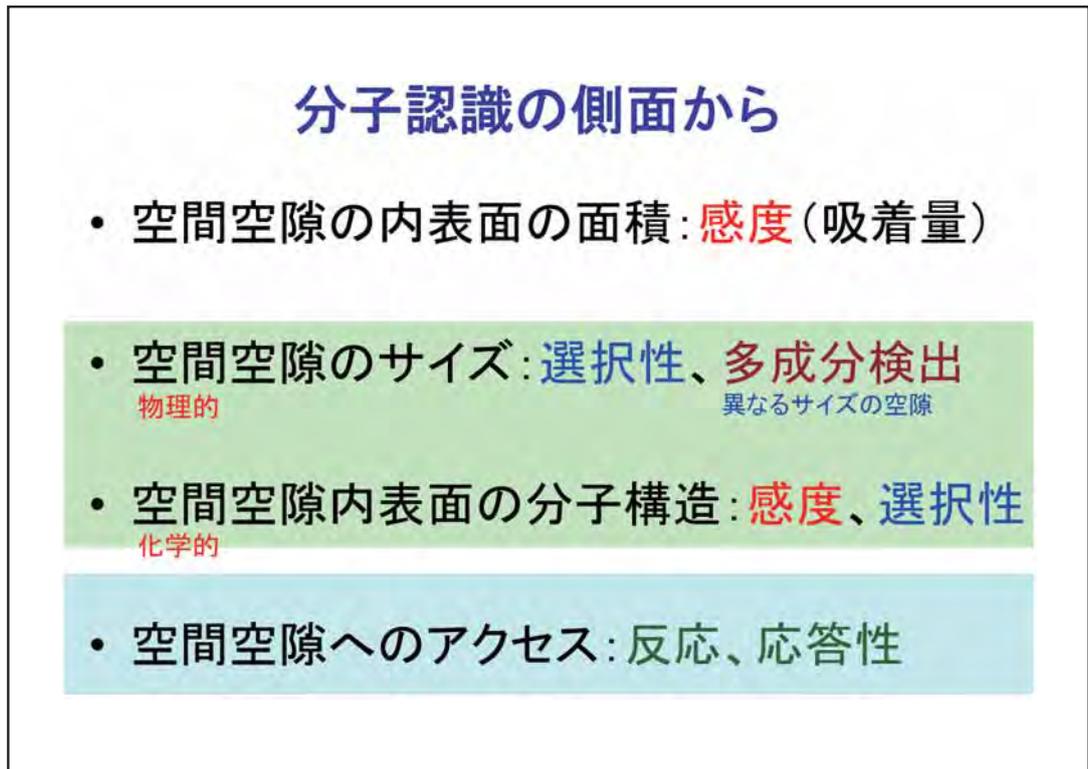


図2.3-2 分子認識の面から

センシング対象と空間サイズを整理する（図2.3-3）。大きいものは細胞から、最近問題のウイルス（100nm前後）、そしてDNA、タンパク質や酵素があり、小さいものではイオンや低分子、最も小さいものは水素イオンである。ホスト側では、イオンフォアや超分子に対して、空間空隙材料としてのゼオライト、メソポーラスは数nmから数100nmの領域に属し、サイズのには生体分子、ウイルスが中に入れるようなサイズを有している。より大きいマイクロオーダーになると、トップダウン的なプロセスを使うことになる。有機合成からボトムアップ的にアプローチする場合、大きくなればなるほど正確に分子認識できない課題が生じる。非常に軟らかい材料に対しては、認識に生体材料が主に使われている。生体材料は不安定であり、熱に弱く、酸・アルカリに弱い。これに対して安定な材料を適用できれば、将来的に展望が開ける期待がある。空間空隙に関しては、これらを全部受け入れるダイナミックレンジは既にある様に思うが、非常に細かい制御による識別、特に精密にターゲットを認識する、あるいは表面機能との複合によって例えば置換基の僅かな差などの精緻な分子認識を実現できるかが今後の課題となる。

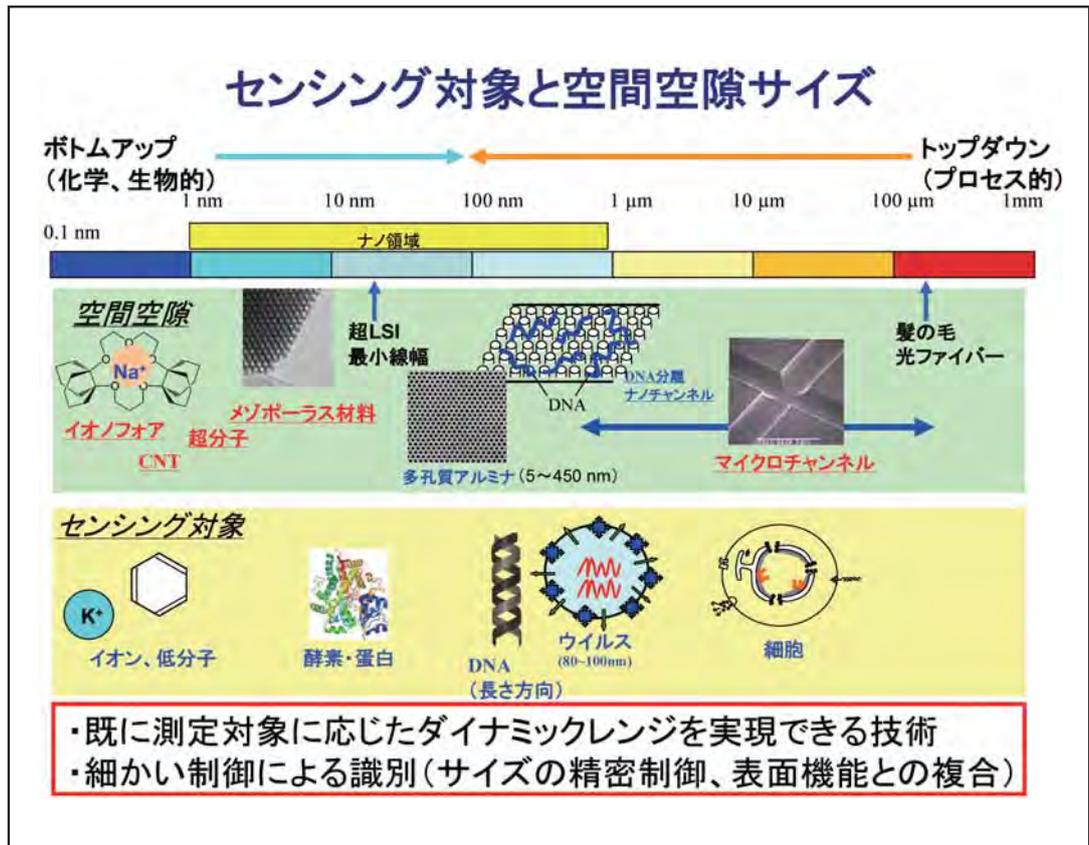


図2.3-3 センシング対象と空間空隙サイズ

メソポーラスシリカを用い、ベンゼン、トルエン、キシレンとメチル基が一つずつ増えて行く低分子を独立に検出可能なプロトタイプ装置の開発経験から、細孔径が非常に影響するという結論を持っている。普通の多孔質ガラスを適用した場合、非常に分離が悪く応答が鈍いが、メソポーラスシリカを使うことによってベンゼン、トルエン、キシレンの順番に沸点の順番に脱着が起こり、セパレーションがはじめて可能となる。メソポーラスのマイクロ孔がベンゼンの大きさと非常に近く、例えばSBA-15という材料では、トルエンは殆ど吸着しないが、ベンゼンが非常に大きく吸着する。酸処理を施してマイクロ孔を拡大すると、沸点の高いトルエンが大きくなり、ベンゼンが殆ど消えてしまうため、僅かなポアサイズの違いが急激な分子認識に効く。更に、空隙内の親和性を利用することで、より大きな分子を認識できる可能性がある。通常の表面では多点認識は難しいが、空間内でポア径だけではなく、リガンドも含めたサイズを設計すると、例えばDNAのアプタマー、糖の様な生体間相互作用が弱いものについて、ナノ空間に閉じ込めて多点での認識をすることで非常に強い相互作用が実現できる可能性がある。

センサーでは、いかにナノ空間へ簡単にアクセスできるかが鍵であり、空間の配向、あるいは試料側への分析対象の高い応答性が求められる。孔がルーズになると選択性が劣化するため、応答性と選択性の両立が課題になる。サイズ以外のパラメーターで制御することも検討の余地がある。

信号変換・検出の観点から空間空隙の可能性を図2.3-4にまとめる。電気的なセンサーでは高い電気的特性だけではなく界面の電子移動が非常に重要になる。この場合、信号機能と認識機能を両立させなければならない。電子移動は、バルクの導伝性という意味ではカーボン材料等で幅広い空間空隙材料が実現されているが、一方、生体触媒などの電子移動を考えると、生体触媒と同じくらいのサイズのナノ構造を作ると確率的に電子移動が起こりやすくなる。表面が応答性に関与してくることと合わせて、バルクの性質だけではなく、ナノ空間内の表面、特に界面のナノレベル、あるいは分子レベルの制御は極めて重要となる。単純な分子だけではなく、今後は多様な分子を修飾し、界面での電気特性を向上させる。最近カーボンアロイのような触媒機能を有するナノカーボンや金属系ナノ材料は非常に有望である。

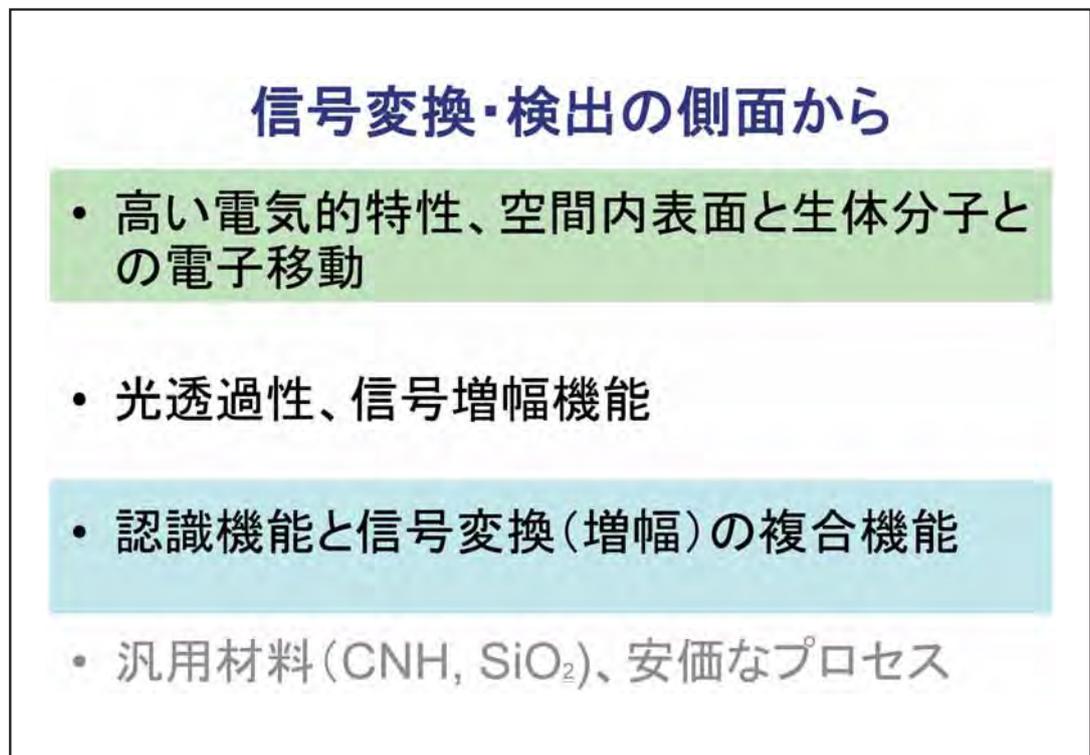


図2.3-4 信号変換・検出の側面から

複合機能を図2.3-5に示す。ナノ空間では、もともと表面積を有していることから当然リガンドも固定できるが、それと同時に信号変換を可能にする。半導体技術で簡単に出来るかも知れないが、分子サイズに比べれば大きなものしかできておらず、特にタンパクといった大きな分子になると再現性の優れた固定法が未確立である。センサー、特にバイオセンサーは、殆どが使い捨てのため、作製法やコスト、持続可能な材料を使うことも課題となる。

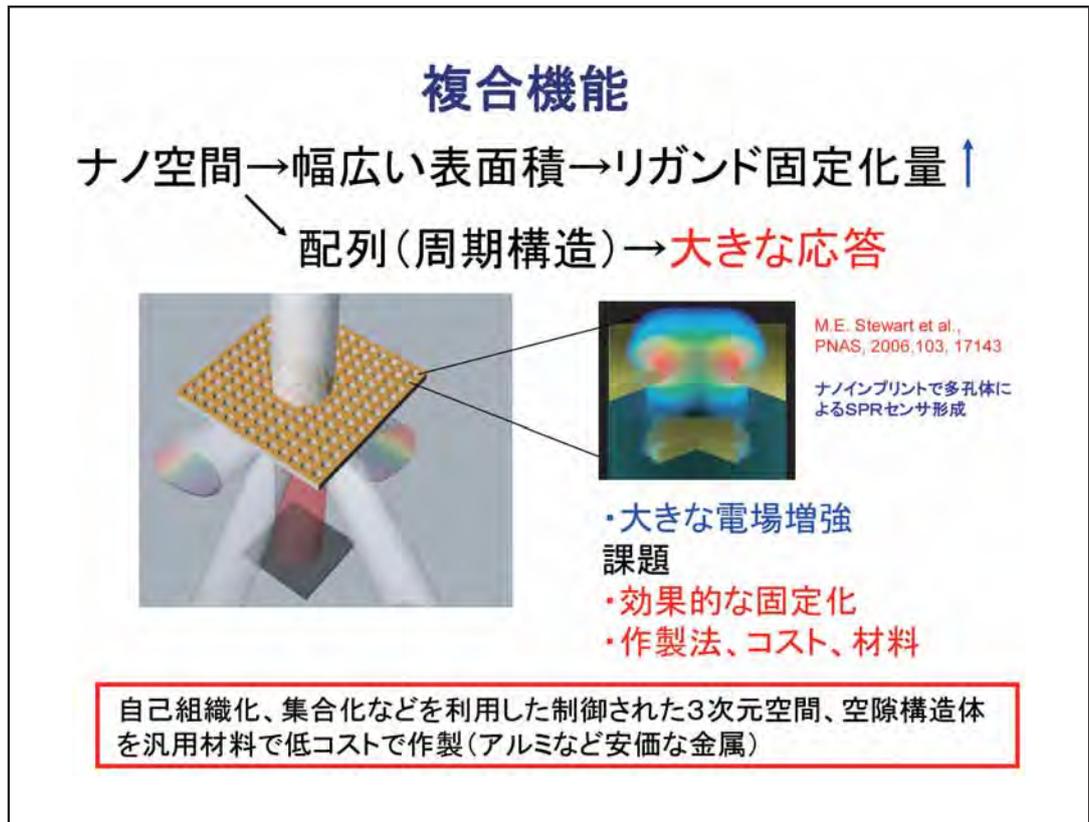


図2.3-5 複合機能

質 疑：

Q： 電気伝導性について、ナノ細孔体で電気伝導性はかなり限られていると思うが、実際にセンサー能を持たせるには電子的検出に必要なとされる電気伝導性にはどの程度のものが求められるか？

A： バッテリーに使われている電気化学的センサーを考えると、ナノ細孔は高感度、極微量なものを計測する目的に使われる。電流が小さくなるが、導伝性はカーボン程度のもので十分対応できる。逆に、バッテリー等では、ある程度大電流が流れるため、抵抗の影響を無視できない。センサーでの問題点はS/Nが非常に大事であり、電流が稼げても、しばしばそれを打ち消すようなノイズが発生する。最近カーボンナノチューブを使ったセンサーが数多く報告されているが、信号が大きくなる反面、表面が非常に広くなり、非常に大きなキャパシタンスが発生し、S/Nが低下する。バッテリーとは違った電極界面の電気的特性制御が必要である。

Q： 認識部位とトランスのナノ空間の利用について、バイオセンサーでは前もってある程度対象となる物質を絞り込むという前処理が必要と考えるが、そういう観点でのナノ空間は何かあるか？

A： 前処理にどれだけ時間を掛けられるかに依るが、例えばバイオセンサーの場合、生体の体液が多く、一番分離が難しいのは血液。フィルター機能を空間空隙

材料に期待するが、どうしても短時間で細孔が詰まることが予想される。むしろ表面を少しルーズにしておき、流しながら途中でトラップし、最終的に通過してきたものを測定するなど、ややサイズの大きい壁面の相互作用等を利用して分離・分析していくのが、現実的と考える。

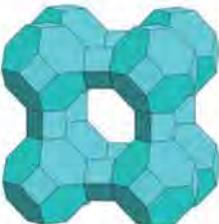
2.4. ナノ構造磁性ではどのような空間空隙を必要とするか：

野末 泰夫（大阪大学）

ゼオライト結晶内には配列したナノ空隙があり、それを利用して、外部から物質を出し入れすることができる（図2.4-1）。また、物質の出入りがあっても、結晶骨格自体は基本的に変化せず、その形状が保たれる。さらに、骨格は電荷を帯びていることが多く、例えば、アルミノシリケートゼオライト骨格は負に帯電しており、その電荷を中和させるために陽イオンが空隙に分布している。この空隙構造とイオン分布によって、吸着や触媒などいくつかの重要な機能が発現する。ゼオライトは、既に広く実用化されているナノテクノロジーの代表的なもののひとつである。近年のもうひとつの用途として、ゼオライトを鋳型に使うものがある。たとえば、東北大学のグループは、空隙中に導入した有機物を炭化した後にゼオライト骨格を取り除き、規則配列した多孔質カーボン（ZTC）を作成した。これを用いて高性能キャパシターの開発を目指しており、今後の発展が期待できる分野である。

**ナノ構造物性ではどのような空間空隙を必要とするか
(この空間に種々のゲスト物質を導入する)**

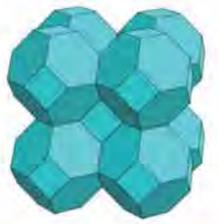
- 👉 多様な配列ナノ空間の 幾何学
配列形態, サイズ, 細孔間の結合形態(窓)
- 👉 安定な骨格材料
熱的, 化学的, 力学的安定性
- 👉 機能性骨格材料
伝導性骨格, 外場応答性骨格



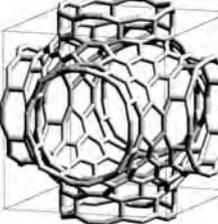
Zeolite A (LTA Structure)



Zeolite X (FAU Structure)



Sodalite (SOD Structure)



Mackay Crystal
(carbon network)

図2.4-1 ナノ構造中空間空隙に要求される特徴

ゼオライトは、配列ナノ空間を提供するホスト物質とみなすことができる。そこに非磁性元素であるアルカリ金属をゲスト物質として導入して配列したクラスターを作

成すると強磁性が発現する。アルカリ金属のs電子は、ゼオライト内の多数のアルカリイオンに共有されて非局在化する。空隙中の電子の量子準位はエネルギー順に1s状態、1p状態、1d状態が形成され、最初の2個は1s準位に入り、3個目以降の電子は1p準位に入る（図2.4-2）。

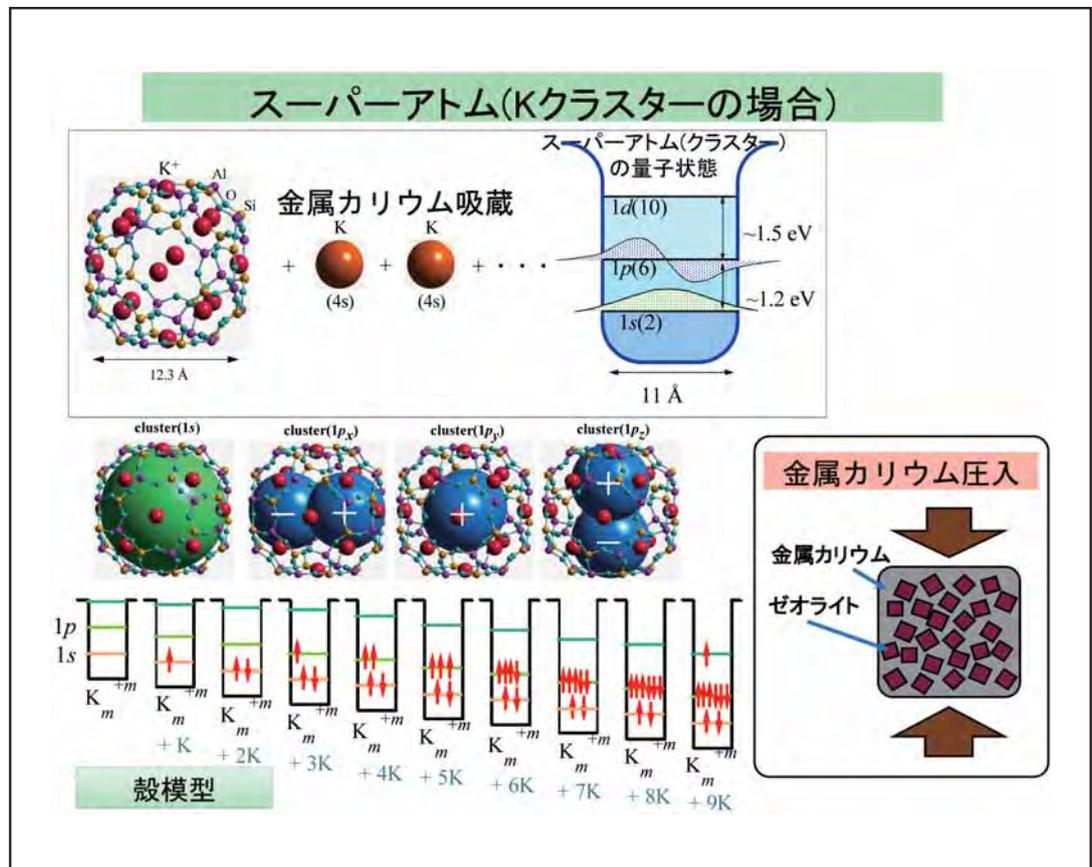


図2.4-2 ゼオライト細孔への金属カリウムの吸蔵と圧入、および細孔に組み込まれたクラスターのs電子の量子準位と殻模型

このとき1p状態は1s状態と異なり軌道角運動量を有している。そのため軌道縮退効果により大きなスピン軌道相互作用が発生する。ゼオライトA中の単純立方構造で配列したカリウムクラスターでは、1p状態の電子の磁気モーメントは反強磁性配列するが、その反平行状態は傾斜（キャント）し、自発磁化を呈する（図2.4-3）。これは、構成するs電子には全くない性質であり、想像を越えた性質である。この系の理論計算が、東大のグループで進められており、空間空隙中の電子系を考える新たな系となっている。一方、ダイヤモンド構造を持つゼオライトXでは磁性や電気的性質がゼオライトAとは大きく異なる。このように、ゼオライトの種類やアルカリ金属の種類とその吸蔵量に依存して、物性がいろいろと変化していく。

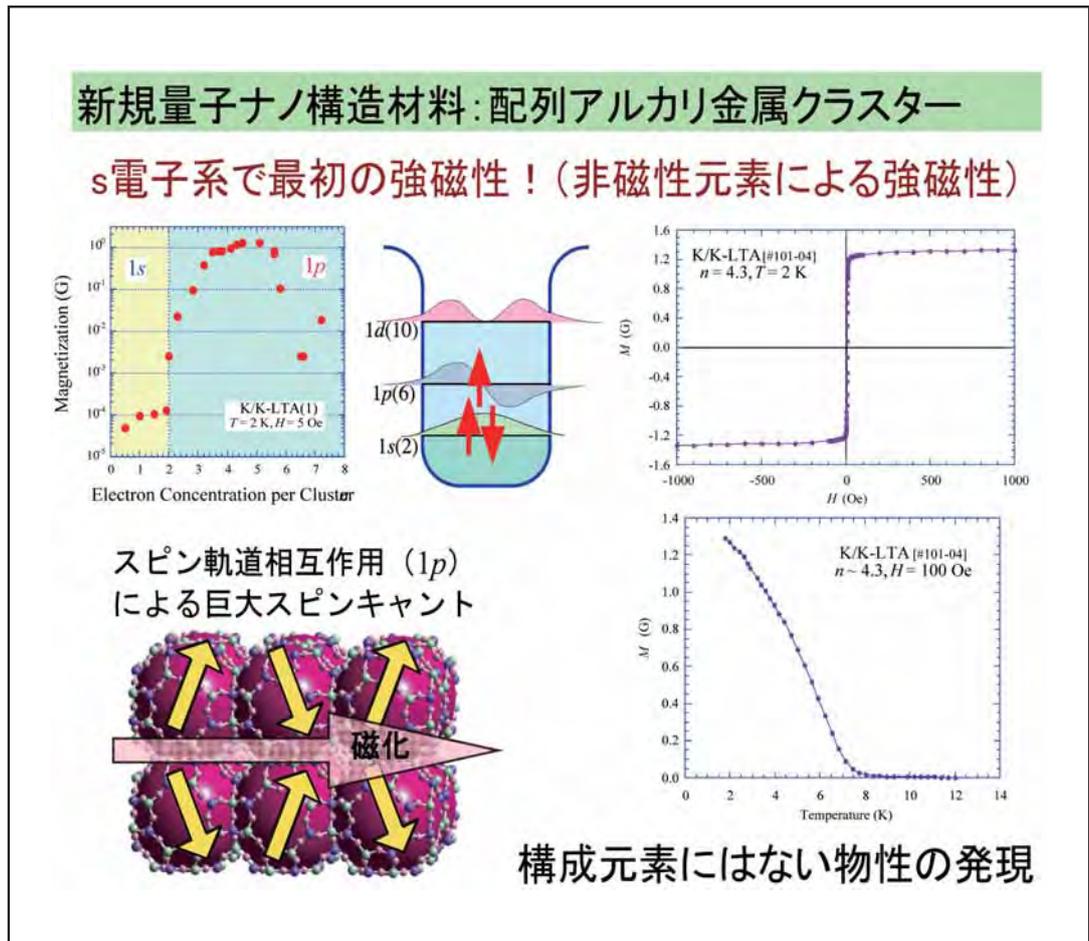


図2.4-3 ゼオライトA中の配列アルカリ金属クラスターの強磁性の性質と自発磁化の発生機構

こうした「安定な結晶骨格の隙間に電子・原子を入れて機能を出現させる研究」は、他にもいくつかの物質系で研究されている。たとえば、次に高畠先生がお話しになる「クラスレート」や、その他にも「パイロクロア」、「充填スクッテルライト」、東工大グループの「C12A7エレクトライド」などがある。これらの中には、超伝導を示すものもある。また、これらの分野の研究者が集まって科研費の特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学（代表：東北大学 谷垣勝巳教授）」が進行し、多くの成果が得られている。この分野は、化学と物理が融合した大変興味深い分野である。

最後に、ホスト物質に要求される特性を述べる。第一に、ホストには多様な配列ナノ空間の幾何学があり、機能の発現と関連して、配列形態およびサイズが重要である。第二に、ホストは、熱的、化学的、力学的に安定な骨格であることが必要である。第三に、ホストに電気伝導性を付与できれば、有効な機能が発現できるのではないか。マッカーイ等は、炭素を用いて三次元骨格ができると理論的に予測している。こうした導電性骨格にゲスト物質を組み合わせれば、新たな機能を生み出せるのではな

いか。さらに、外場に応答する骨格があれば、ゲスト物質と組み合わせていろいろと材料としての面白さが出せるのではと期待している。その発展のためには、異分野間の横系型の連携が必要である（図2.4-4）。

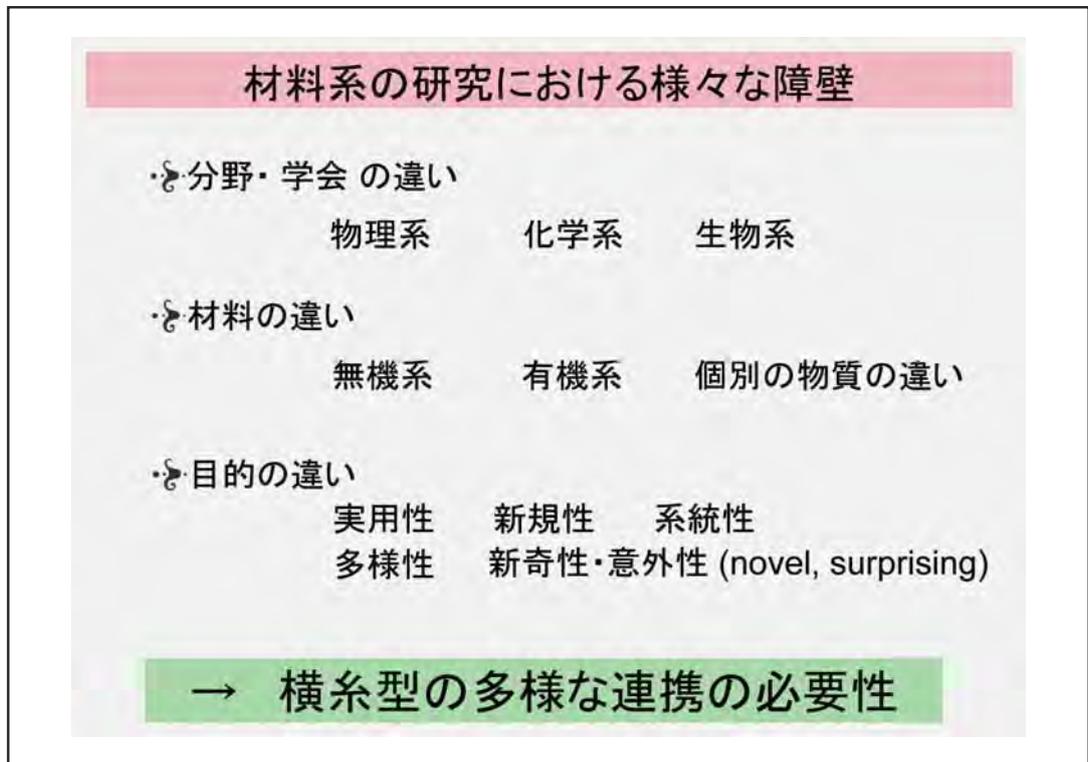


図2.4-4 空隙材料研究における違いと横系型連携の必要性

質疑・応答

- Q： カーボンナノチューブでバンドルをつくり、窓みたいなものを開けて、お互いつなげる形状が作られているが、炭素骨格ゼオライトは似たような構造を考えているのですか？
- A： それがひとつの大きな可能性だと思う。最近、広島大学のグループが、C₆₀を高圧力下で結晶ネットワークを作ること成功している。残念ながら、窓が小さいために、ゲストが入りにくいという問題点が残っている。炭素系のネットワークは、電気導伝性もあり、安定でもあるので、ナノチューブと同様に、もし実現できれば大いにその発展に期待できる。
- C： 電気伝導性骨格は、電気化学材料、電池材料などの世界では、現在、活発な研究が行われている。活性なフレームワーク（結晶骨格）を利用することによって、電池のパワーが向上するなどの高性能化が考えられる。具体的には、カーボン、チタニア、最近では、マルチコンポーネントリン酸化合物など、複雑な結晶構造を有する三次元フレームワークが作れるようになり、エネルギー技術として利用できるという成果も得られている。ゼオライト分野とこうしたエネルギー分野は非常に近いと思う。

- C : 金属元素から構成される電気伝導性骨格としては、金属ナノチューブ、最近では金属中空球が合成されている。ただ、金属分野での空隙は、分子レベルまでは小さくできてなくて、空隙の大きさは、数nm、10nmという程度だ。
- A : 電池材料は重要だ。先ほどのZTCを用いたキャパシターの性能は非常によく、あとはコストだと理解している。電池材料は、非常に有望な分野である。
- Q : 空間空隙が配列していることが、いろいろな物理的現象に本質的に関係していると考えられ、科研費特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学（東北大学 谷垣勝巳教授）」が進められているが、それと関連して、規則配列の重要性は何か？
- A : 孤立ナノ空間の電子は局在電子系となり、一つの分子（クラスター）と考えることができる。それ自体の興味もあるが、この状態が空隙の間をつなぐ窓を経由して相互作用して、巨視的な現象につながっていく。従来のゼオライトの利用においては、規則配列そのものは本質的ではなく、単に空隙の均質性を利用しているに過ぎなかった。規則配列によって、準局在状態が三次元的に配列することは、結晶において原子が規則的に並ぶのと同様な効果がある。その結果、様々な物理現象、特に超伝導や磁性などに大きな影響を及ぼす。
- C : この分野は、フォトニックバンドなど、オプティクス分野とも関連が強いと思う。

2.5. 熱電変換ではどのような空間空隙を必要とするか：

高畠 敏郎（広島大学）

一次エネルギー源としての化石燃料、太陽光、風力、原子力などが熱や電気に変換されて使われているが、熱力学の法則により、100%仕事には変換できず、多くのエネルギーが熱として捨てられている。例えばガソリン自動車だと、燃料エネルギーの60%は熱として捨てられているが、この排熱をもう一度電気に換えてリサイクルしようというのが熱電変換である。

熱電変換に使われる物質は、ある種の半導体であり、排熱をこれに加えると、高温部でキャリアの運動エネルギーが増加するため、高温部と低温部の間にキャリア濃度の差が発生する。これにより、電気的な不釣り合いから電位差が発生する。この電位差により外部に電気的な仕事を取り出すことができる。熱電変換の性能としては、電位差がなるべく大きなものが好ましい。この指標をゼーベック係数という。

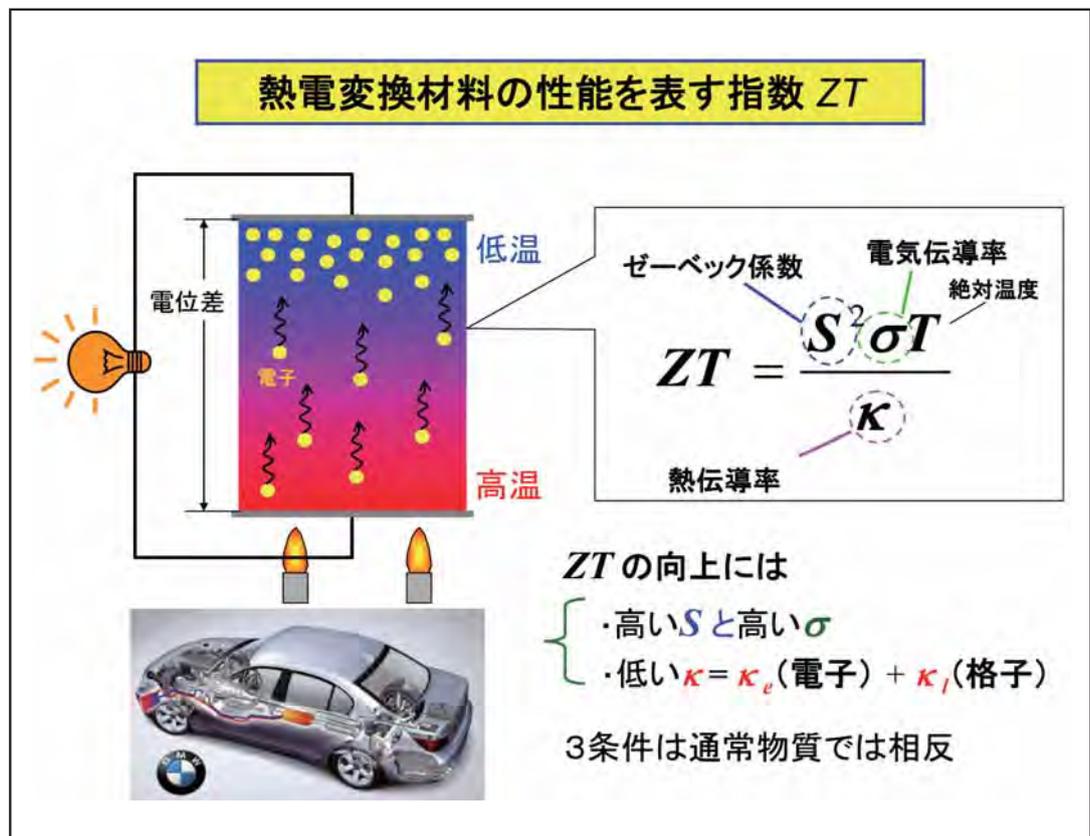


図2.5-1 熱電変換材料の性能指数

熱電変換の変換効率の目安となる性能指数ZTにおいて、ゼーベック係数は2乗で効いてくる。さらに、電力を外部に取り出すためには、電気の流れやすいものがないので、電気伝導率にも比例する。しかし、金属のように熱伝導の良好な物質だと、片方を温めてもすぐ反対側まで熱くなってしまい、温度差を維持できないので、熱が伝わ

らないものが熱電変換には適していることから、性能指数は熱伝導率に反比例する。したがって、優れた熱電変換材料を開発するためには、ゼーベック係数と電気伝導率をどちらも大きくして、熱伝導率だけを小さくすることが要求されるが、これは物理的にはトレードオフの関係にある場合が多く、熱電変換材料の開発が一筋縄ではいかない要因となっている。

先に述べた三つの条件をうまく成立させるために各種のアプローチが試みられている。1995年にスラックが提案した考え方は、電気伝導率を大きくして、かつ、熱伝導率が小さい物質というのは、電子に対しては結晶のように振る舞い（電子を良く通し）、熱の伝導にとっては非晶質のように振舞う（良く通さない）物質であるというものである。このような物質として、クラスレートという一種の空間空隙材料が検討されている。

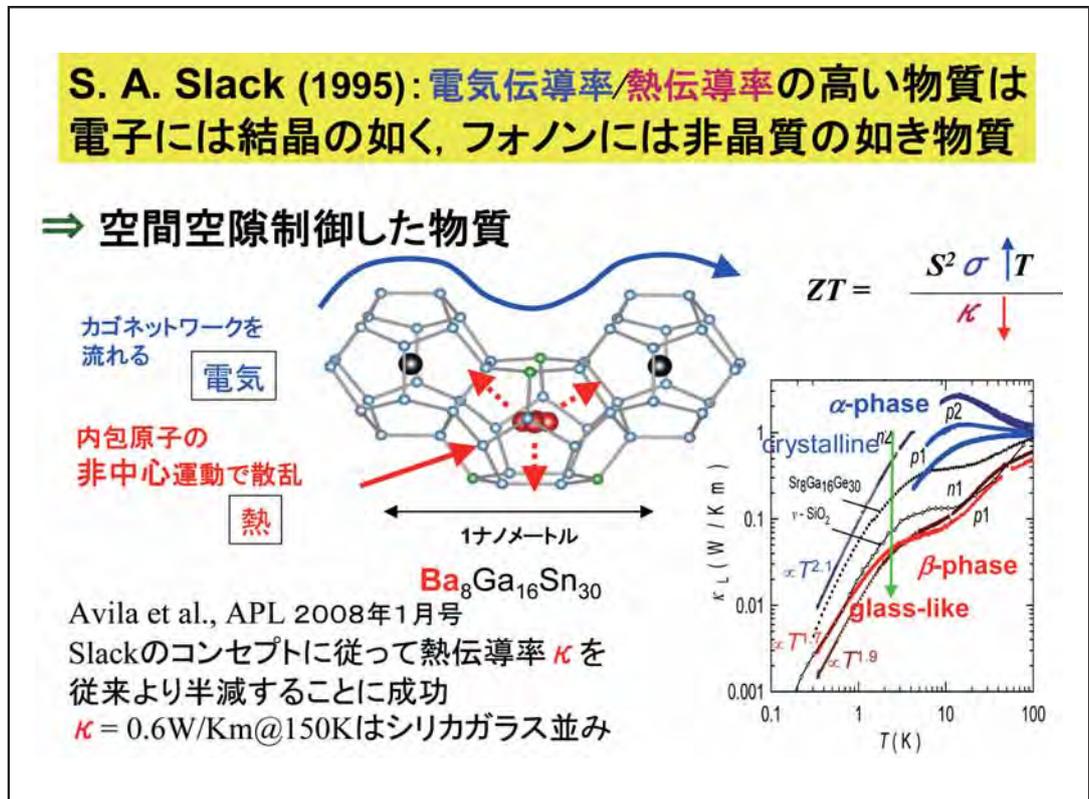


図2.5-2 高効率熱電変換材料の基本コンセプト

クラスレートの構造は複雑だが周期結晶なので、電子はほとんど邪魔されずにこの骨格にそって流ることができ、熱はこのカゴの中に入っている鈴の玉のようなゲスト原子の振動によって散乱されるので、熱伝導率が小さくなると考えられている。ただし、ゲストが普通に振動するだけでは特段熱伝導率が小さくなる理由はない。我々は、このホストのかご構造の中で非中心運動をしているゲストは熱の伝導をよく妨げるということを見出した。そのような物質の熱伝導率はシリカガラスよりも小さい。

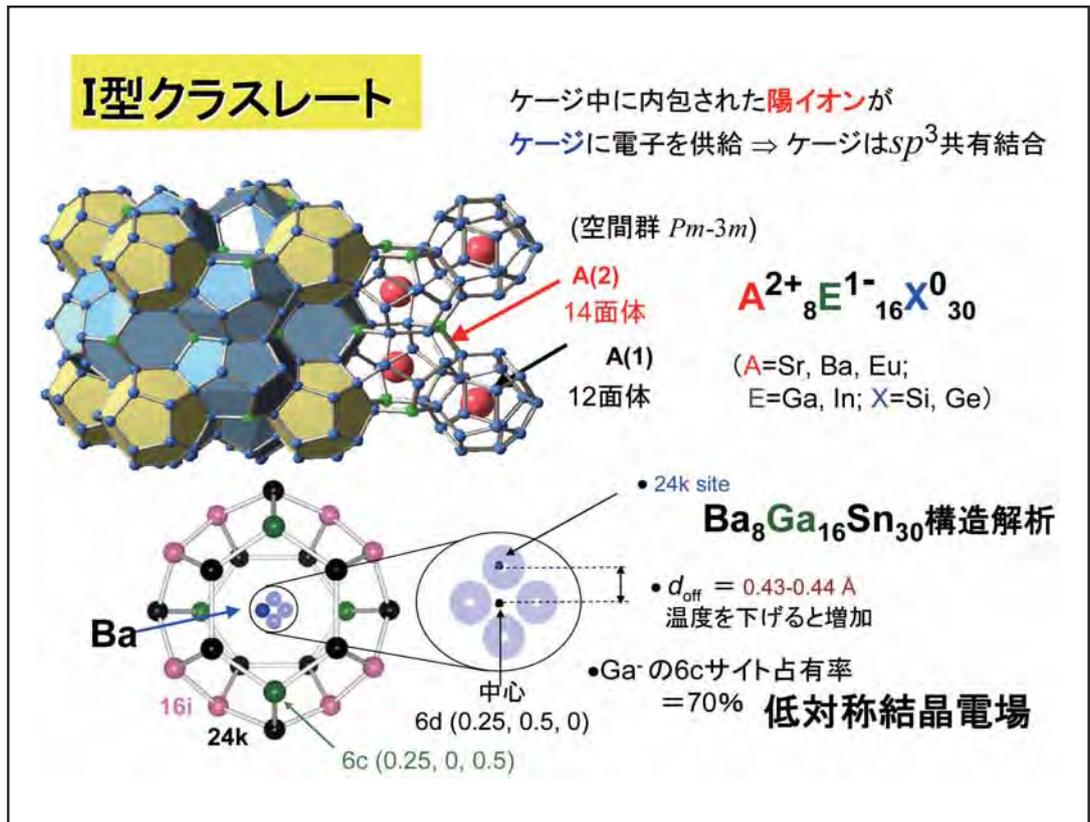


図2.5-3 クラスレートの構造

クラスレートの中のI型とよばれる構造の場合、12面体中よりも14面体中のゲストのほうがゆっくり動いている。結晶構造解析を行うと、かごの中心にゲストがいるのではなく、少しだけ離れた、絶対値で0.43 Åくらい離れたところに原子がいるということがわかった。バリウムは2価だが、どうして中心からずれた位置にいるのかということが非常に不思議であった。かごにはガリウムとスズが全くランダムに入っているわけではなく、例えば緑で書いたサイトではガリウムの占有率が高く、7割がガリウムで、残りの3割がスズになっている。結果的に、緑のサイトにはあたかもマイナス1価の電荷がいるように見え、低い対称性の結晶電場の中ではバリウムゲストが非中心を占める構造が安定化されることが明らかになった。

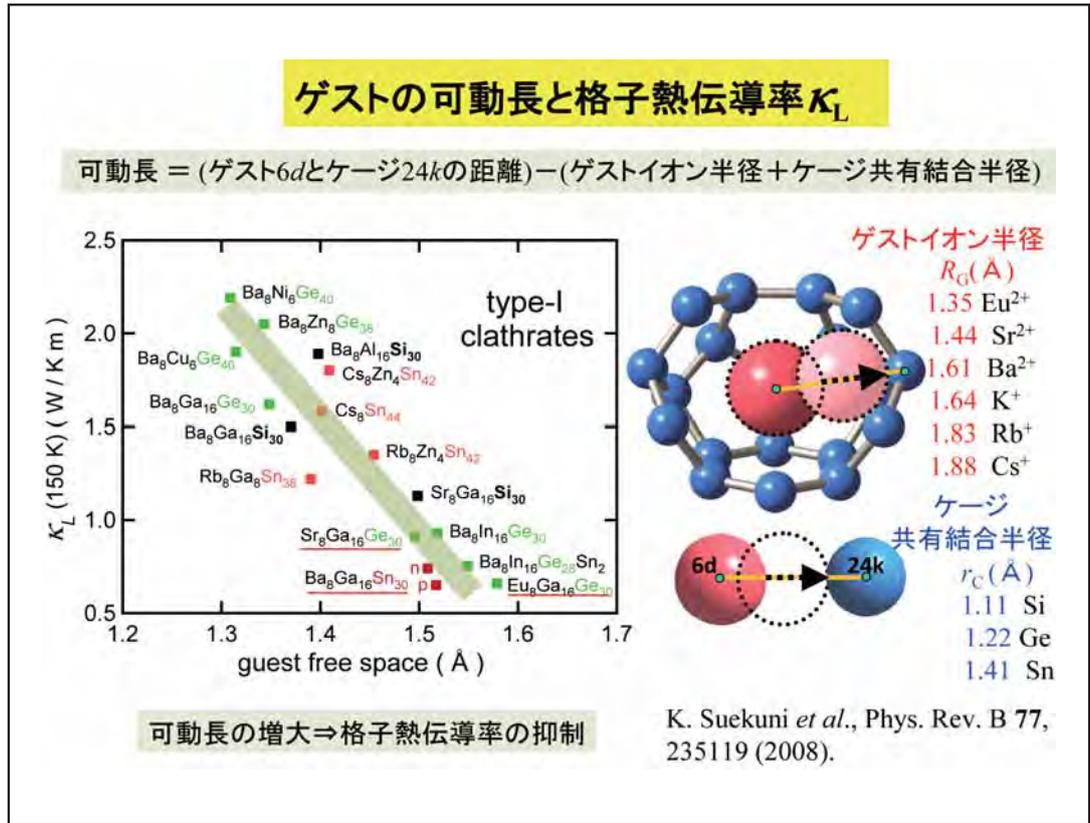


図2.5-4 ゲスト可動長と格子熱伝導率の相関

次の図は17種類のタイプIのクラスレートの、150Kという温度における格子熱伝導率をゲストフリースペースに対してプロットしたものである。この図を見ると、すべてのデータがある直線の上に乗っている。かごの大きさは、シリコンからゲルマ、スズとなるに従って大きくなるので、一概にかごが大きければいいかというのではなく、中に入るものとの組み合わせで格子熱伝導率が決まっているということがわかる。ゲストフリースペースとは、ゲストが実際にかごにぶつかるまでの距離、つまり、自分自身の半径とケージ原子の半径とをケージの半径から差し引いた、ゆとりの距離のことである。これをパラメーターにするとうまく整理できる。例えば、ガリウムとゲルマのかごの中にユーロピウムが入っているものでは、ユーロピウムは比較的小さいイオンであるので、フリースペースとしては大きい部類になる。バリウムはユーロピウムよりもイオン半径が大きい、ガリウムとスズからなるかごが十分大きいので、ゲストフリースペースは非常に大きくなり、それによって熱伝導率が小さくなっている。

熱電変換ではどのような空間空隙を必要とするか？

熱電変換性能の向上に有効な格子熱伝導率の低減には

1. ゲストにとって 1.5\AA くらいゆとりのあるカゴ構造がよい
2. カゴはやわらかい方がよい
3. カゴの電荷分布の対称性は低いほうがよい

ただし、これまでの我々の研究は室温以下に限られた。熱電発電の実用化を目指す温度領域の $300\sim 400^\circ\text{C}$ では、フォノンの主な散乱はウムクラップ過程となり、そちらも最適化する必要あり。

図2.5-5 高効率熱電変換材料はどのような空間空隙を必要とするか？

「熱電変換材料では、どのような空間空隙を必要とするか」という問題を、「格子熱伝導率を低減するにはどうしたらよいか」、という観点からまとめてみた。クラスレート I 型構造という限られた物質群についての我々の研究から抽出された結論としては、ゲストにとって 1.5\AA くらいゆとりのあるかご構造がよい。また、かごは軟らかく、電荷分布の対称性が低いほうがよい。これまでの我々の研究は、物理メカニズムの解明に焦点を合わせて室温以下の測定が多かったが、熱電発電の実用化が期待される温度は $200\sim 400^\circ\text{C}$ である。この温度領域では、フォノン散乱の要因としては、先に述べたゲスト原子のラトリング以外に、ウムクラップ過程が非常に重要になってくるので、そちらも含めて最適化する必要がある。

質疑・議論

Q： 世の中で使われている全エネルギーの6割くらいは熱で捨てている事情があるので、熱電変換は非常に重要な技術と考える。したがって、いい材料が出てくれば画期的な実用システムが実現する可能性があり、世界中がこれを探している。実用システムという観点からは、どのような状況にあるのか。

A： 基礎物性というレベルでは、実用的に意味のある性能指数は出ており、今後も飛躍的に伸びる可能性は十分ある。社会実装へ向けた今後の重点課題としては、モジュール化や、高温までの昇降テストなど信頼性のチェックが挙げられる。

C： 高温領域のトッピングで使うか、中低まで使うかという、二つの利用の仕方があるが、産業技術の観点から見ると、200~400℃くらいの、どちらかということも言われており、そのような材料設計の観点では、中低温で特性を発揮する、性能曲線のピークがくるような材料が求められているというような状況ではないか。

Q： 電気伝導度が高くなければならないということだが、どの程度か。

A： 電気抵抗率の絶対値だと室温で1ミリオームcmくらいの値がよい。

Q： 我々の感覚としては、(電気が)流れないほうがよいという風にも聞こえるが。

A： 金属と比較すると、あまり電気を流さないものがよい。それは先ほどの式であつたように、あまりキャリアがたくさんありすぎると、それ自身が熱を運ぶことになるからだ。ゼーベック係数はキャリア密度の逆数なので、どちらも両立させるという観点から、電気抵抗率でいうと大体1mΩ・cmあたりが適当ということになる。

Q： ゼーベック係数というのはなじみが薄くイメージがわきにくい、ゼーベック係数を決めている物理的要因はなにか、別の言葉で言えば、ゼーベック係数を上げるためにはどうすればよいか。

A： それは結晶構造の空間空隙の問題ではなく、電子構造の問題になる。200~400℃くらいでの応用を考えると、バンドギャップは0.5eV程度が適当と思う。ギャップの上下に、状態密度の鋭い増減があるというのがゼーベック係数を大きくするための電子構造上の必要条件だが、それは単純に合金化すれば実現できるわけではない。バンド計算の支援を得て理論面からある程度の指針を立てながら、物質探索を進めている状況である。

Q： 現在有力と考えられている熱電変換物質は、ゼーベック係数、熱伝導率、電気伝導率のバランスは、個々の材料ごとに随分違うものなのか？

A： 絶縁体から出発すると、ゼーベック係数はmVオーダーが期待できるが、電気伝導率がまったく低ければ熱電性能は出ない。単にゼーベック係数が大きいというだけではだめで、三種競技のような、全部を満たすことが要求されるので、材料ごとに各種のアプローチが試みられている。酸化物の研究者は酸化物のアプローチで、たとえば半導体超格子の概念を取り入れて多層膜にすると性能指数が

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

上がる、という話もある。しかし、実際への応用という観点では、バルク化に課題がある。学問的に素晴らしいだけではだめで、経済的な問題も同時に解決していかななくてはならない。

- C： 最近は熱電変換材料の世界でも、二次元電子系や、一次元系など低次元電子状態を人工的に作り出し、状態密度と熱伝導率を制御する、という研究が盛んになっている。本話題に上ったゼオライトなどの空間物質は構造的に非常に近いコンセプトを有する材料系であり、性能指数の向上という観点で、応用可能性に注目している。

2.6. 計算化学は空間空隙の機能設計をどこまで先導できるか： 宮本 明（東北大学）

「計算化学は空間空隙の機能設計をどこまで先導できるか」と言われると、できるはずだ、やってやろうというふうになるうかと思う。私は20年くらい固体触媒の実験研究をやってきた経験を持つ。その後、計算化学に移って20年になる。きっかけは、京大に在籍した際に、福井先生の研究室の隣にいたことが大きい。福井先生は単純な反応ではなく、複雑な有機反応の基本原則を非常にシンプルな形で表現された。計算機はまだ十分な性能を持たなかったころである。あと、もう一つ、我々、触媒学会の一つの伝統のようなもので、御園生先生と、その先生である米田先生が、世界で初めて固体触媒のような複雑な領域にコンピュータを導入しなければいけないということを始められ、私としてはそういう先人の気持ちみたいなものに感銘を受け、どんなに困難があろうともやらなきゃいけないという気持ちで22年間進めている。

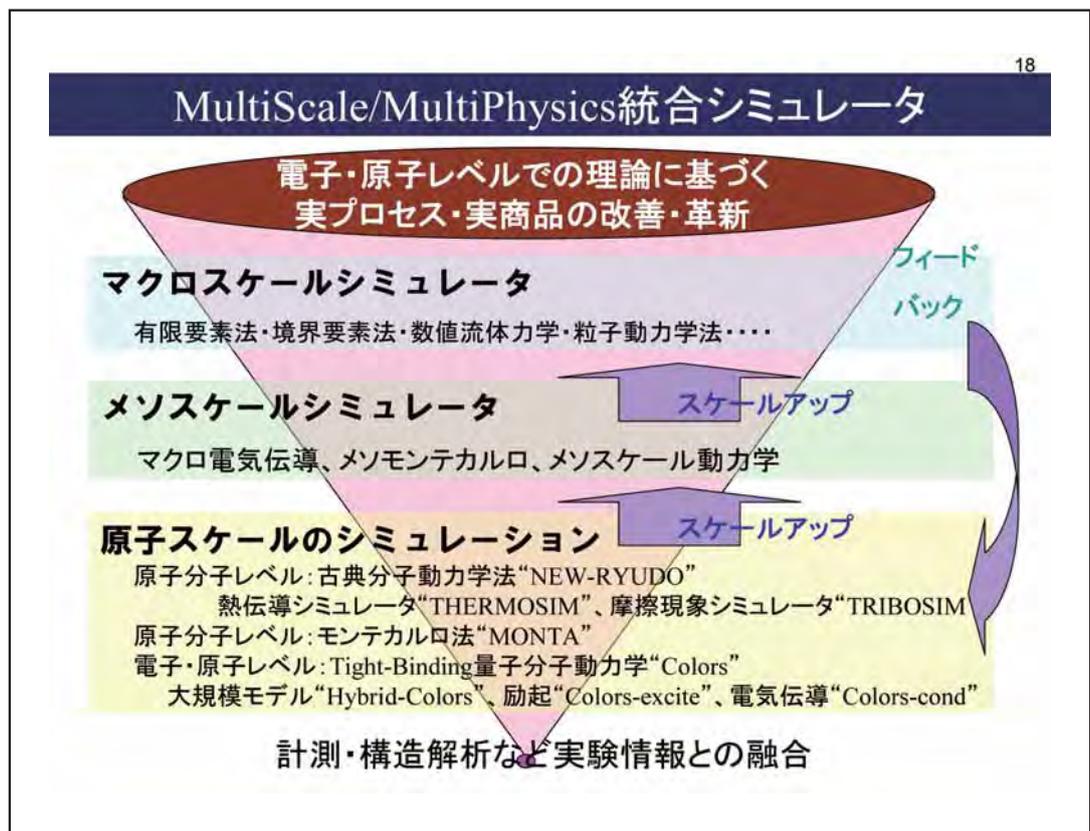


図2.6-1 シミュレータのスケールアップ～原子からマクロスケールまで～

マルチスケール、マルチフィジクスに対応する計算手法開発の方法論は非常に単純である。実際の材料について、産業界で求められているような材料系も含め、モデリングを愚直に積み重ねていく、ということではないかと考えている。計算理論の枠組みとしては、量子化学、原子論、分子動力学などがある。さらに、最近では、量子分子

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

動力学、あるいはメソ、マクロスケール、さらに有限要素法やCFD(計算流体力学)に展開している。さらに、インフォマティクス、可視化、実験との融合と、これら一つ一つが膨大な仕事量になるが、これらを愚直につないでいけば、最終的には必ずマルチスケールシミュレーションが完成すると考えている。

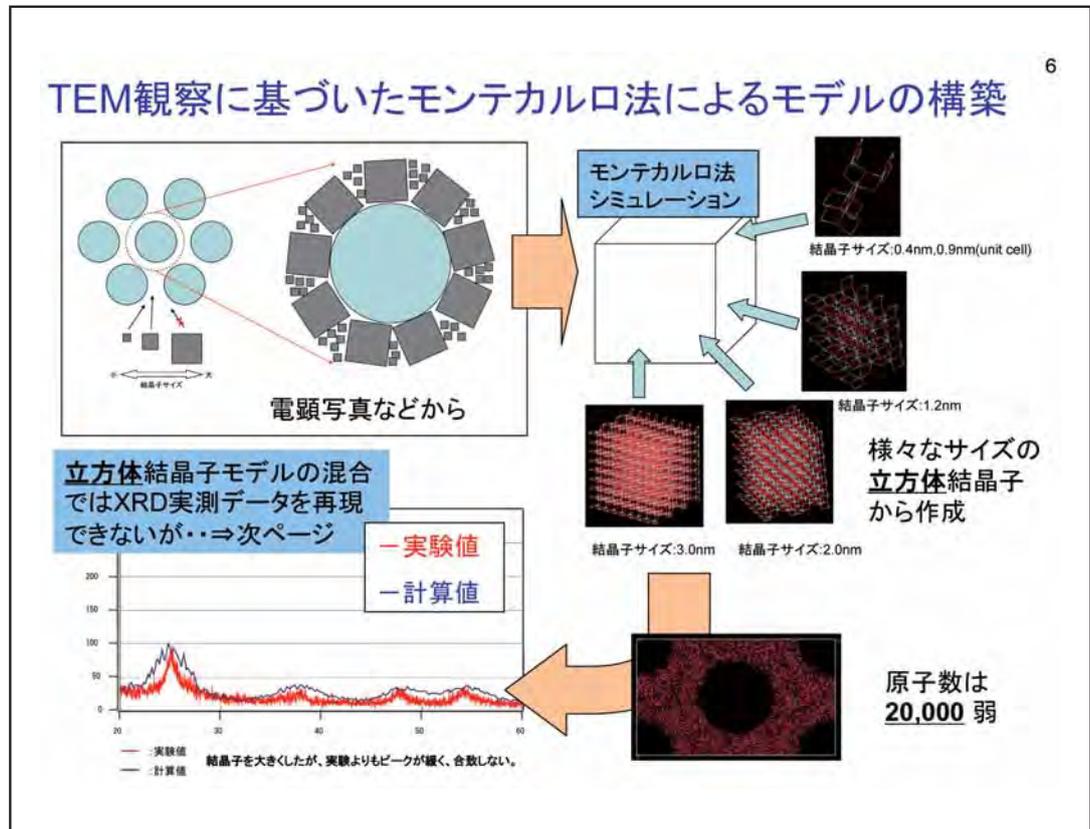


図2.6-2 実観察に基づく計算モデルの構築

メソポーラス物質の合成条件として、通常は重力で1G、温度で300K近辺の、非常に限られた合成条件におけるデータを集めているわけだが、微小重力下での合成シミュレータをマルチスケール・マルチフィジックス手法を用いて作成した。地上、並びに宇宙での合成に関する計測結果を丹念に解析して、地上と宇宙での違いを比較し、計算モデルにフィードバックをかける。TEM分析により原子配列がどうなっているのか、EXAFS、IRラマン等の分析結果も並列的に解析していく。

このように構造シミュレータをつくり上げてしまうと、計測との融合ができるので、電子顕微鏡で見える形だけではなく、一つ一つの原子の配置、あるいは欠陥構造までがモデル化できることになる。

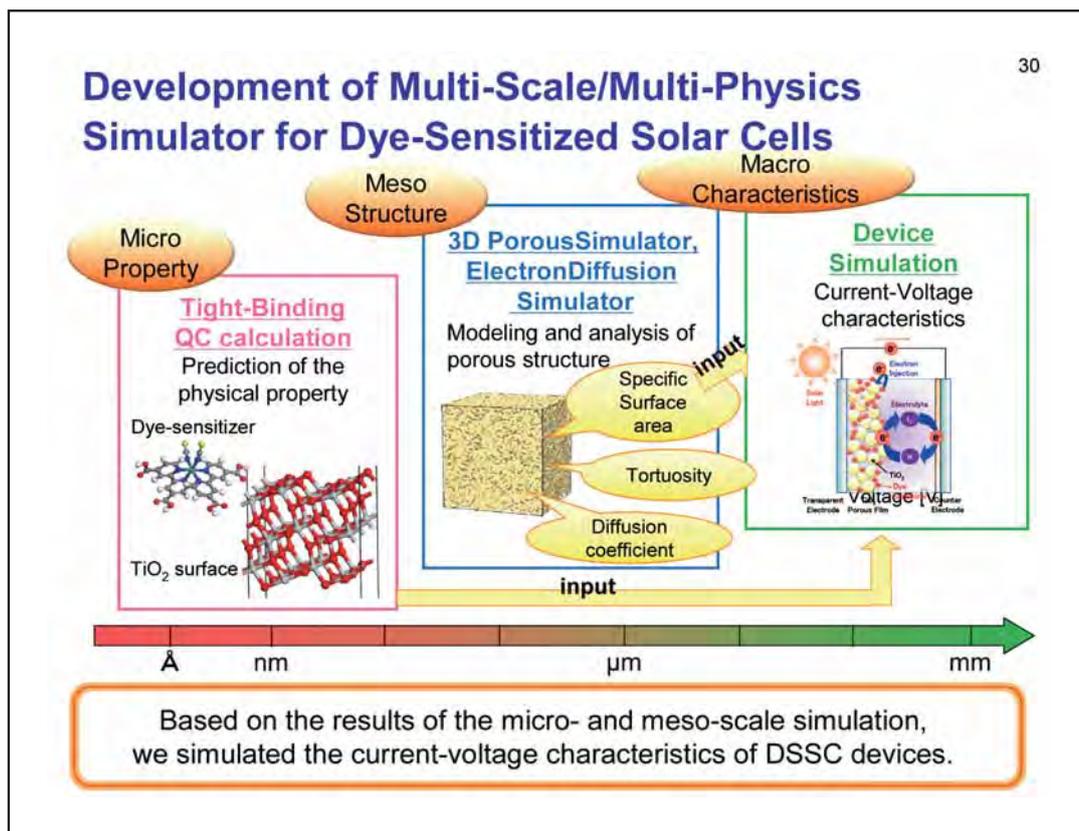


図2.6-3 色素増感太陽電池のマルチスケールシミュレーション

次は、材料レベルから機能デバイスレベルの解析の話に移る。たとえば、太陽電池シミュレータの場合、太陽光の分布を入力し、光の吸収スペクトルをシミュレートし、さらにそれが電気に変換され、イオン伝導などで電力が取り出される、というように、一貫して全てシミュレーションしていく。

色素増感太陽電池なら、まず、原子レベルで錯体を決め、次にそれをチタニアに固定化して、いろいろな集合体構造に展開する。こういう大規模な系でも光吸収を精密に予測できるようなシミュレータを実現できる。三次元構造を、実験を的確に再現するような構造にモデル化し、光が当たったときの電流電圧特性まで出てくる。従来の第一原理計算だと、周期境界の場合しか計算できないので、もっともっと大規模な要素手法の開発が必要となってくる。従来の第一原理計算よりも1000万倍の高速化が可能手法を用いると、欠陥のある構造も計算対象になり、実際に柱状の充填粒子モデルに比べて規則的なものにすると、細孔径によって異なるが、電流電圧特性が大きく改善されるという計算予測が出てきている。現在これを実験的に検証する作業を進めている。

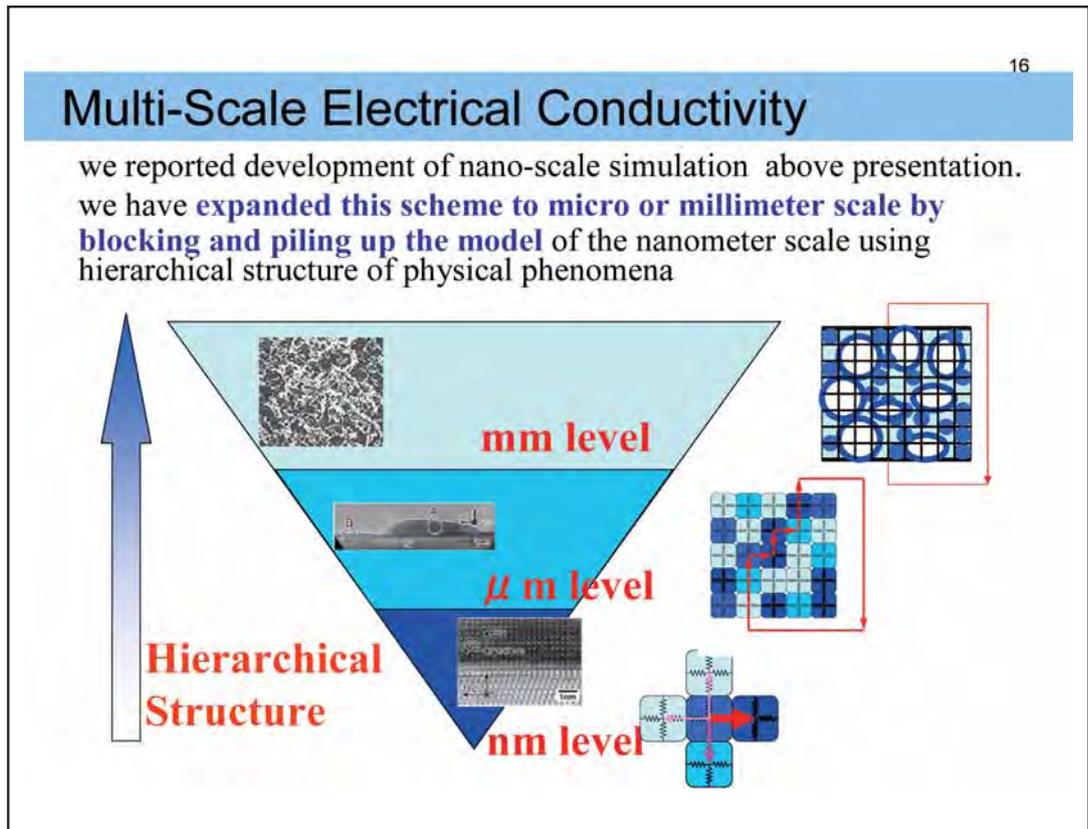


図2.6-4 電気伝導度のマルチスケールシミュレーション

次に、これも要素技術の開発だが、大規模な量子化学計算ができてくると、大規模な系での電気の流れを計算することも可能になってくる。周期境界だけだと欠陥のある構造は計算できないが、界面があるような大規模な系でも計算ができるようになる。平衡系の場合には、電子密度分布は、状態密度とフェルミ分布で決まり、波動関数の解析からモンテカルロ法によって散乱を考慮して電子および正孔のモビリティを計算する手法を確立した。

実験と計算の比較で電気伝導をよく再現できているのはシリコン、チタン、スズ、タングステンなどである。ダイヤモンドの計算結果が実験と大分違うとよくいわれるが、おそらく、ダイヤモンドの電気伝導は表面や界面の影響が大きいことが考えられる。チタニアなども、本当はもっと絶縁性が大きいはずだが、酸素欠陥があるので、その影響を考慮してやると計算と実験が合ってくる。それは亜鉛の場合も同様で、大規模計算をして欠陥構造を入れると再現されるケースは多い。

今はナノレベルのシミュレータだが、それをマイクロレベル、ミリメートルレベルに展開している。やり方は比較的簡単で、これまでのところかわかってくると、各メッシュごとに異方的なモビリティを入れて積み上げ、構造モデルをつくれればよい。さらに、実際に合成される材料は非常にきれいなメソポアだけではなく、例えばセラミックス、焼結体などでは大変複雑な界面を含むようになっているので、そのような系も丹念にモデル化して要素の電気伝導性を求めて積み上げる。

ここでは電気伝導の例を述べたが、熱電材料の場合はゼーベック係数と熱伝導率を、フォノンの伝導を考慮して計算する。光吸収や、摩擦なども扱える。ミクロ解析をメソに展開し、さらにマクロに、ここでもモデルが重要となる。マクロになると機械工学のプロセスシミュレータができていたので、ここをつないでいく、実践的なソフトをつくるということが具体的な開発ターゲットとして重要になる。

幸い多くの人の協力を得て、たくさんのソフトウェアをつくり上げていくことができた。特にキーとなるのは第一原理による分子動力学計算を高速に実行するというところで、これまでの1000万倍の高速化が可能となった。特に最近、強誘電体のMEMS技術にかかわるところでも、大規模な量子論的計算手法の開発が重要となっており、相転移や、ポーラリゼーションの変化等の物理量の超高速計算が可能となってきている。

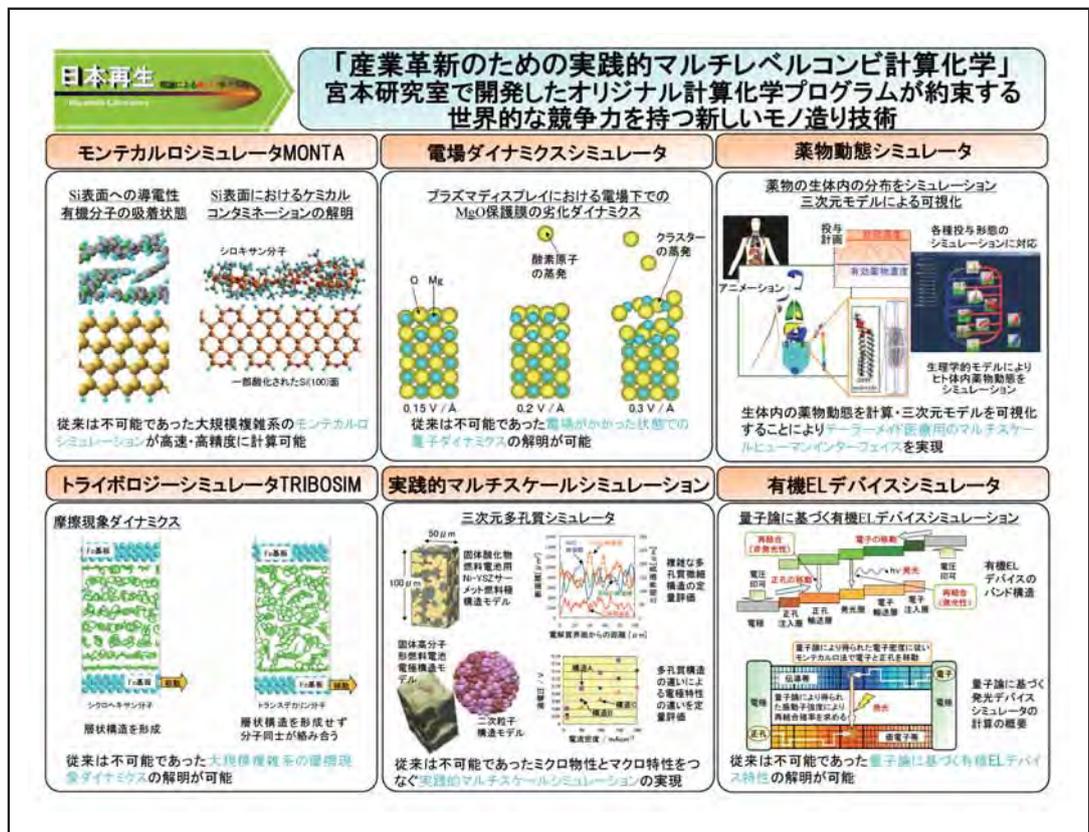


図2.6-5 開発した種々のマルチレベル計算化学シミュレータ

質疑・議論

- C： 現在エネルギー技術の分野で、リチウム電池や燃料電池の材料など、世界的にも新物質の開発競争が激化しているが、計算化学のサイドから、こういう方向で材料を設計すればもっと早く所望の新物質が見つかる、というような指針を出していただくと大変助かる。
- A： いろいろなセラミックスをモデル化していると、結晶粒界など、界面の構造がわかっていない場合が多い。不純物があるケースもあり、欠陥もある。したがって、もっときれいな構造、界面の規則性も含めたようなものができてくると大きなブレークスルーが期待できる。我々は、きれいではない構造でも計算できる手法を作ったので、今後はさらに定量的な議論ができるようになると思う。
- C： 事前アンケートの中に、インバースデザイン（物質の逆設計）が可能かどうかという質問を入れたが、票が8と6に割れていて、非常にいい質問だったということがわかった。これはきょうの議論の一つの中心になると思う。アメリカの Energy Frontier Research Centerの中の46の中に、Center of Inverse Designがあるが、ぜひそういうところに負けないように、今後、データベースその他全部含めて、最短距離でどうやって物質設計を実現していくか、シミュレーションの力が相当重要な役割を果たすと思われるので、ぜひご尽力いただきたい。
- A： シミュレーションといっても、最初のモデルが間違っているのではどうしようもないので、実験とどのように整合をとっていくか、という体制づくりが重要である。特に若い研究者を、新材料開発のプロジェクトの中に一つくらいは入れて、機会を与えていただきたい。
- Q： メソからマクロスケールにスケールアップしていくところで、具体的にはどのようなことをするのか。
- A： たとえば、チタニアの例で説明すると、小さいナノサイズの結晶粒子があって、それが異方性を持って構造をつくっている。欠陥があると、光吸収や赤外スペクトル、ラマン分光などに検出されてくるので、それに対応する構造モデルをつくって、さらにその下部構造、もっとミクロな構造をつくり上げ、それを全部つないでいく、という手法をとる。メソモデリングと呼んでいるが、単純な充填構造から、異方性を持った構造、さらにポーラス構造まで、一貫してモデル化していくことになる。
- Q： 周期条件ではなく、全体の物理量に合うように。
- A： そうだ。末端がきれいに切れる場合もあるが、アモルファスを形成する場合もある。どの面でどのように構造が乱れるかという情報を入れないと、電気伝導性も再現できない。ただし、一旦モデルができてしまうと、複数の物理量でチェックできるので強力なツールとなり得る。特に実用的なモデルデータベースを持つことは重要だと思うが、政策的にはまだまだ不十分と感じる。若い研究者がそのような分野に取り組めるような形ができるとよいと思っている。

2.7. エレクトロニクスの空間空隙：河村誠一郎（JST CRDS）

「ポーラスLow-kからAir Gap（空間配線）へ」という題目で半導体業界からのアカデミアへの要望を述べる。図2.7-1は最先端の45nmテクノロジーで作製したサーバー用中央処理装置（CPU）チップの断面図である。大規模集積回路（LSI）のほとんどは配線といって過言ではなく、Cu配線と層間絶縁膜Low-kの14層からなる。ここまで積み上げなければ、今やCPUチップはできない。今後どんなにトランジスタのスピードを早くして消費電力を下げても、配線層で律速されてしまう。やはりCu、Low-k、特にポーラスLow-kの開発が非常に重要となることを強調しておきたい。

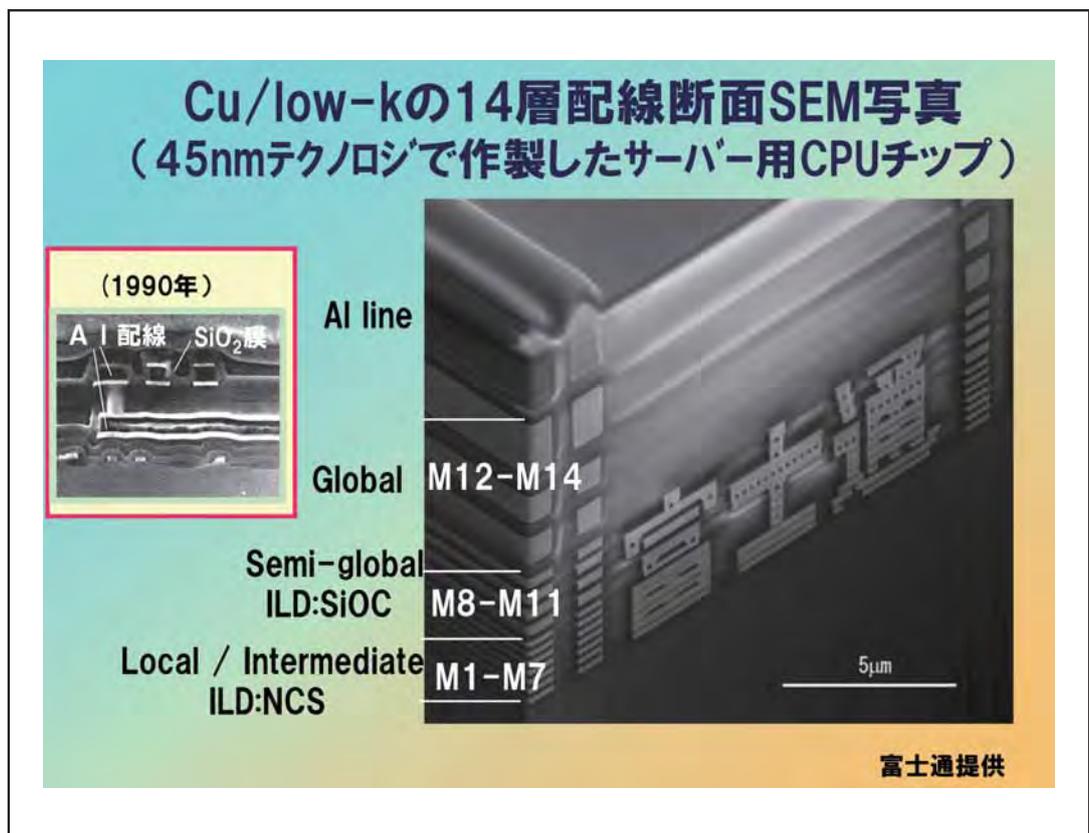


図2.7-1 Cu/low-kの14層配線断面電子顕微鏡写真

層間絶縁膜の誘電率をk、配線層間をSとすると容量はk/S。スケールリングによって配線間が小さくなると容量が増大してしまい、信号伝達速度が低下して消費電力も大きくなる。この解決策としてLow-kが注目される。配線寸法のスケールリングだけでは限界があり、材料物性のスケールリングが必須となり、周期構造、ポーラスシリカ膜への期待が大きい。現在、技術ノード65nmもしくは50nmでは、従来の酸化膜を使っていると実に20層くらいの配線が必要である。もしk=2のLow-kが開発できれば、12~13層、さらに空間配線、究極のk=1ができれば8層くらいで済む。これだけインパクトが大きい。配線層数は歩留まりに大きく効くため、高性能Low-k材料の

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

開発が望まれる所以である。シミュレーションでは、アルミニウムと酸化膜の配線遅延を100とするとLow-k材料の適用によって配線遅延が低減し、 $k=1.5$ のLow-kが開発できれば、Cuと組み合わせることでおよそ70%の配線遅延の低減が期待できる（図2.7-2）。消費電力についても現実的にはおよそ30数Wが上限と言われているが、図2.7-3に示されている様にLow-k材料適用効果は明らかである。

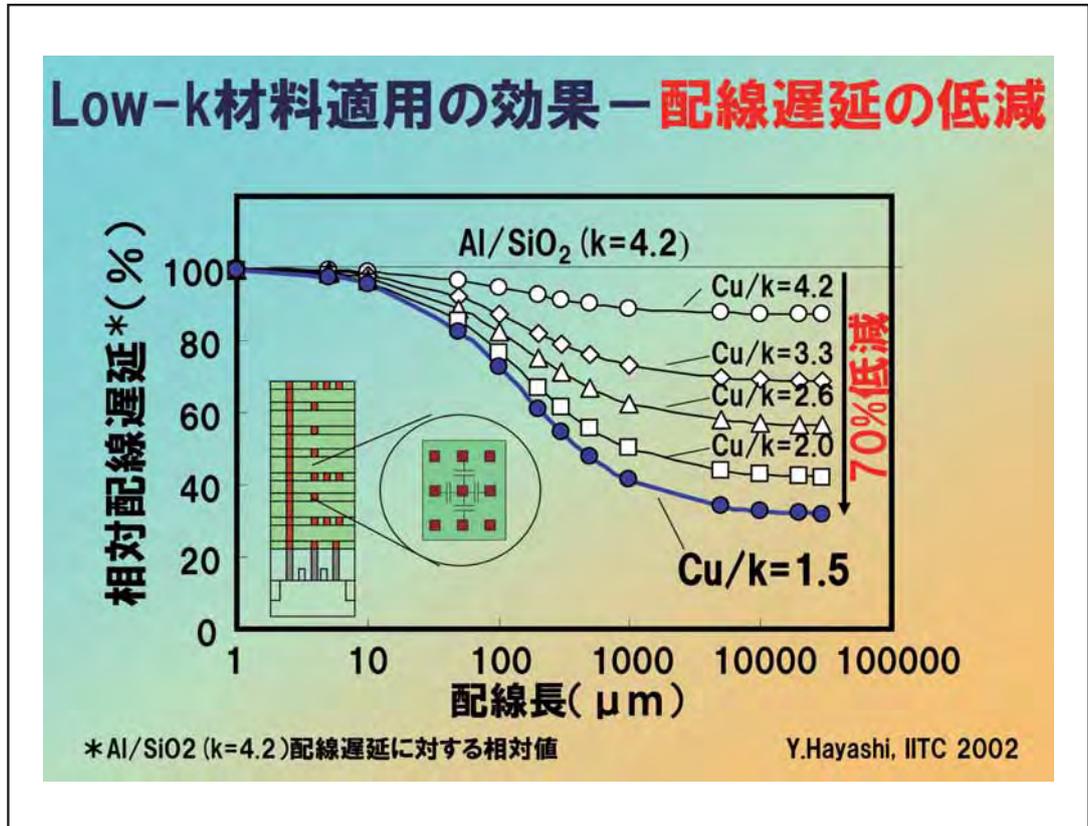


図2.7-2 Low-k材料の適用効果－配線遅延の低減

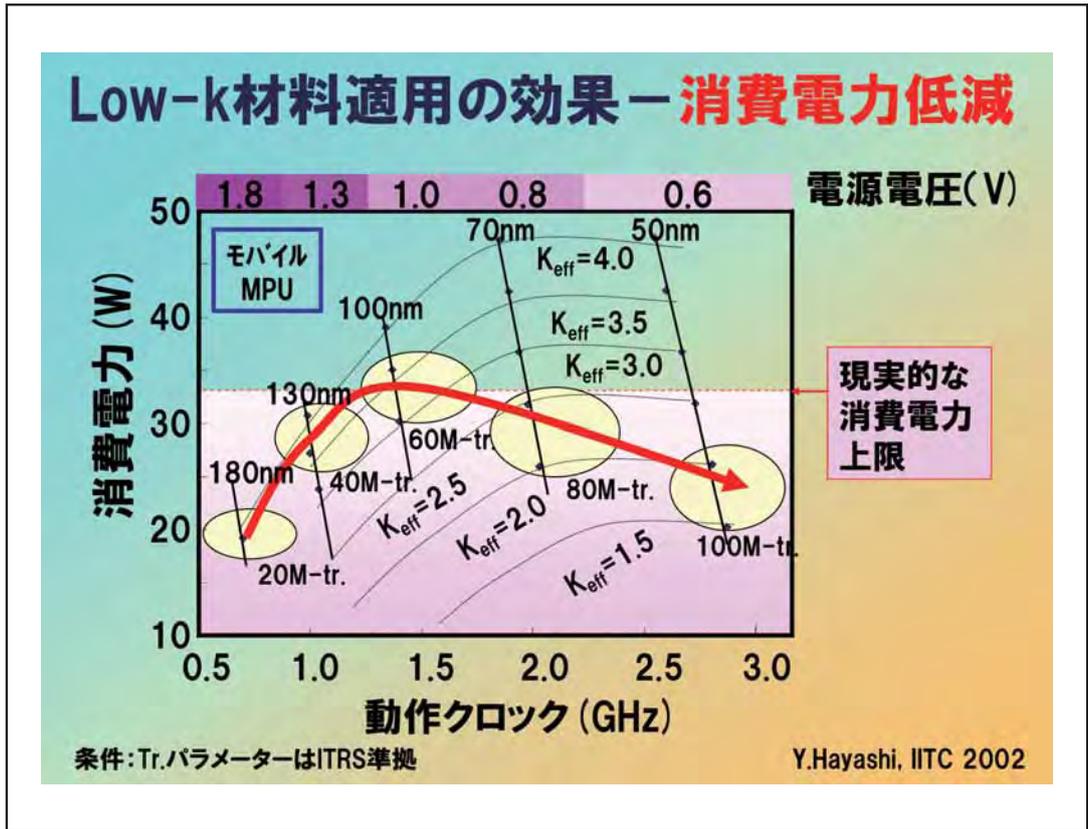


図2.7-3 Low-k材料の適用効果－消費電力の低減

国際半導体技術ロードマップ (ITRS) では、通常、前倒しにする指標を与えるが、Low-kについては、ITRS2000年、65nmで1.5以下ができると予想したが、2001年に修正された。2003年、2005年には後ろ倒しにされて、最新のITRS2008では32nmでようやく2.5、22nmで2に到達するかというのが現状で、1に近づくのはほとんど不可能であるという認識が広まっている。Low-kに関する指標のみ非常に後退していることはその難しさを物語っている。誘電率を下げるために、ポロシティを上げる。2.5以下のkを得るためには、ポーラス化が必須である。ところが誘電率を下げると弾性率 (Modulus; モデュラス)、機械強度が下がるのが問題となる。誘電率と機械強度はトレードオフの関係になっており、半導体に実際使われるには、Low-kのモデュラスは最低でも10GPaが必要となる。

半導体から見たポーラスシリカの利点は、界面活性剤の分子長を変えることによって空孔径が制御できること。例えば分子長の長いものを使うと高い空孔率が得られる。鋳型となる界面活性剤の分子長によって、サブnmのオーダーで空孔径を制御できる。また、界面活性剤の分子量によっても中央値で2~4nmくらい空孔径の制御が可能となっている。シリケートの縮合の速度を変えることによってシリカの壁の厚みも制御できる。さらに、空孔率をシリケートと界面活性剤の混合比を変えることによって精密に制御可能であることから、半導体に使われつつある。半導体MIRAIプロジェクトでは、テンプレート型周期構造ポーラスシリカLow-kを開発した。シリ

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

ケートと界面活性剤を一緒にすると静電力で、周りにシリケートが付く。これが縮合することで自己組織化し、ミセルロッドが集結する。最後にアニール化カルシネーションで界面活性剤を除去することによって空孔ができる仕組みである。最大の問題は機械強度である。MIRAIプロジェクトでは機械強度を強化するためにTMCTS処理を施した。

テンプレート型ポーラスLow-kの課題をまとめると、まず空孔の導入によって機械強度が低下すること。周期構造ポーラスシリカができて、残念ながら構造異方性があり、k値および機械強度が方向によって違う。これでは全く使いものにならない。次に、加熱プロセスによってトンネル状の巨大連結ポアとかオープンポアが形成されてしまうこと。これはケミカルとか金属が入って膜のダメージになる。図2.7-4は実際にCuが空孔に入ってしまったという分析の結果である。構造異方性を避けるために、ディスオーダーのポーラス膜を作成してみたところ、構造異方性は解消されるが、残念ながらヤング率が非常に低く、使い物にならない。

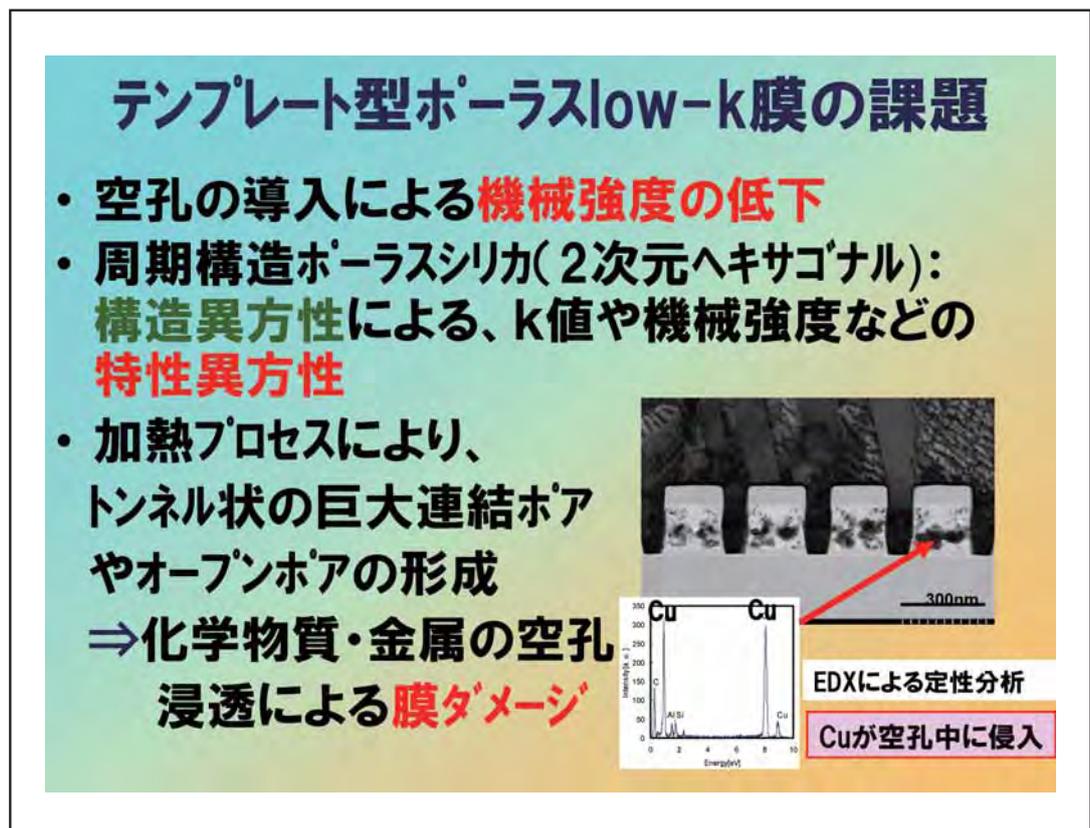


図2.7-4 テンプレート型ポーラスLow-k膜の課題

唯一実用化されているのは、富士通と触媒化成が作製したナノクラスタリングシリカというもので、巨大連結ポアとかオープンポアを形成しないようにあらかじめ空孔を形成したかご状分子構造のナノクラスタを溶媒に分散してスピコートリングでつけ、強力な化学反応触媒を共存させることによって壊れないようにした。その

結果、非誘電率で2.25、ポアサイズで2.8nm、機械強度で一応10GPaが得られている。これは図2.7-1の14層のサーバー用のチップに使われているが、まだkが高い。インテル、IBM、TSMC、ルネサス、富士通、東芝、ソニー、NECEL各社取り組んでいるものの2以下はまだ使われておらず、非常に難しい。

最近、産業界では $k=1.5$ 以下のLow-kの開発を諦める空気が漂っており、いわゆるAir Gapのほうに焦点が移っている。Air Gapは $k=1$ の値、つまり真空にする。作成方法は、CVDのギャップ方式、これはプラズマCVDのカバレッジの悪さを利用して積んでいくと勝手に空間ができるのを利用する。もう一つは、犠牲膜を後で除去してしまう方法。例えば、NXP、フィリップス、インフィニオン、IBM、パナソニック、日立がAir Gapに挑戦しているが、いずれも工程数や機械強度をすべて満たすようなものはまだできていない。図2.7-5は、2008年東芝が国際会議（IITC）で発表した一括後抜きAir Gap形成プロセス。ポリアリレンとSiOCのハイブリッドな構造をつくり、その横にスルーホールを開けて、ここからポリアリレンを気化して除去する。容量低減も達成した他、非常に低コスト指向。この研究はこれから多分進む印象。

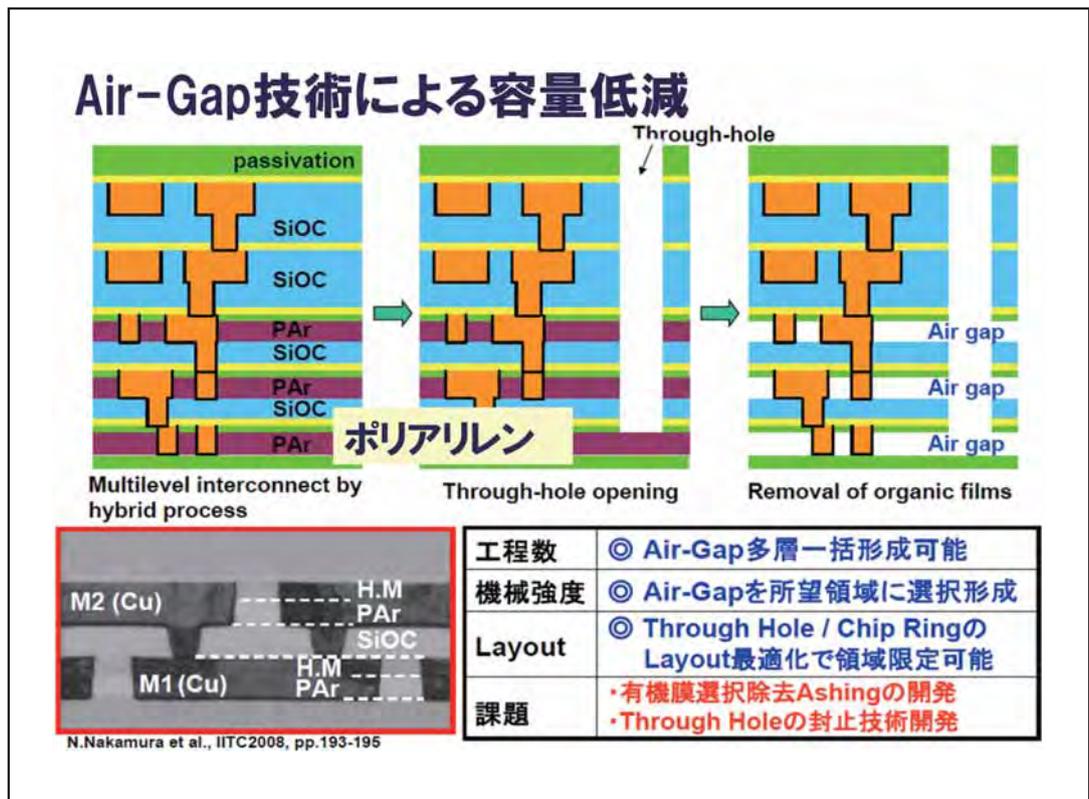


図2.7-5 Air-Gap技術による容量低減

まとめと産業界からの要望を図2.7-6に示す。まず、将来のLSIの配線遅延対策、消費電力低下のためにkが1.5以下のポーラスのLow-kが絶対に必要であること。ただし、ポーラス膜は異方性がなく、かつスケラブル、複数の世代で使えるものであること。一番難しいのは、製造プロセスに耐えられる高信頼性の膜をいかに形成する

か。残念ながら、ポーラスLow-kの開発が非常に難航しており、最近企業の研究者の関心はAir Gap、中空配線の研究開発にシフトしている。

まとめと産業界からの要望

- 将来のLSIの配線遅延対策、超低消費電力化のためには、
 $k < 1.5 \sim 2.0$ のポーラス超低誘電率膜の開発が期待される
- ポーラス膜は、
異方性がなく、スケラブルで、LSIの製造プロセスに耐えられる高信頼性の膜でなければならない
- しかし、ポーラス超低誘電率膜の開発が難航しているため、
Air-Gap (空間配線・中空配線)の研究開発にシフトしつつある

図2.7-6 産業界からの要望

質 疑：

Q MIRAIプロジェクトに化学系の研究者は入っているか。あるいは入る余地はあるか。

A MIRAIプロジェクトのLow-kは既に終了したが、化学系の先生方、化学メーカーが参画し、実用化に近いところは全て企業が実施した。

Q もしメソポーラスの専門家がいれば、異方性がない三次元やケージ状、2次元ヘキサゴナル以外のものをすぐ提案できた様に思う。信頼性の問題を解決する必要があるが、出発の段階で選択肢、バリエーションがあったと思うと残念。

A 異分野融合はまだまだ。特にMIRAIプロジェクトは少し閉鎖的だとの指摘があり、反省点である。

Q 正にその通りで、ゆえに半導体メーカーが苦しんで、化学メーカーだけが栄えていく日本の不均一な構造の一因となっている。Air Gapの現状について、IBMが発表した様に海外の方が随分進んでいる印象。日本の状況は。

A NXP、フィリップス、インフィニオン、IBM、インテルが取り組んでおり、進んでいる。日本は東芝が今一番頑張っている状況だが、遅れ気味。日本はまだまだLow-kでできるだろうと頑張っているが、米国はLow-kに見切りを付けて、Air Gapにフォーカスしている。

2. 8. 近未来の建築技術開発から見た空間空隙材料への期待：

細澤 治（大成建設）

建築分野においてリデュース・リユース・リサイクルが言われてから数年経つ。耐久性の無い建築物は、それ自体が廃棄物である。バブル絶頂期には新築後4、5年で解体、廃棄という建築物が東京には信じられないくらい多く存在した。日本人は我が家を建てるために働き、欧米人は人生を楽しむために働く。今、我が家は3世代間使用に耐え、廃棄物を減らす長寿命建築の必要性が声高に言われている。建築物を長寿命とするためには、周りの街並みから変える必要がある。建築におけるリデュースには解体を減らすだけでなく、仮設材の本設利用や型枠の転用ならびにプレキャスト部材使用による型枠の低減などがある。

これまでの建築を振り返ってみると、必ずしもリユースに適した設計とはなっていないのがわかる。柱・大梁といった主要構造部材は大地震を受けると塑性化（変形したら元に戻らない）を前提として設計されており、リユースを考慮していないのが建築基準法である。これに対して、建築の長寿命化への取り組みとして、地震エネルギー吸収装置を設置することにより、部材を弾性状態（変形しても元に戻る）とする設計が提案され、実現もし始めている。特に、免震構造のほとんどは主要構造部材は弾性状態としており、リユース可能となっている。今後、エネルギー吸収装置の更なる高度化により、リユースは進展すると思われる。その際、エネルギー吸収素材の高性能化や、部材間のジョイントをどのようにリユースに適したものとするかが、重要な課題となっている。

以下では、近未来の建築に必要とされる免震・制震構造や超高性能コンクリート等を実現するために期待される研究開発について、空間空隙制御物質／材料開発の観点から概観してみたい。

1. 免震技術

1) 摩擦係数が限りなく0の絶対免震を実現する潤滑素材

- ・2枚の物体（ガラスや鋼板など）の間に、オイルのような潤滑剤を一定の厚さで挟み込んで閉じ込め、摩擦係数 ≈ 0 とすることにより、地震時は地面だけが揺れて建物は静止している。復元力は例えば外周ピット壁からのばねなどで処理する。

[CRDS注] コメントータの細澤先生からは、事前アンケート（付録p.123参照）へのご回答にあたって、空間空隙制御・利用技術のご専門分野への応用についての詳細なご意見を頂戴しました。プログラム内でご講演をお願いすべきところ時間的な制約で不可能だったため、ここにその内容を編集して掲載させていただきます。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

- ・多数の小球からなる転がり支承のすべり面が特別な高分子材料できており、地震時に揺れると球との接触面の摩擦係数 ≈ 0 となる。このような潤滑物質が必要である。

2) アドバンス-セミアクティブ免震

免震では減衰 (C) を与えることで応答を低減しているが、剛性や質量を変化させることにより、応答を低減できる技術を開発する。

- ・地震の時々刻々の振動特性・建物の応答特性に応じて、剛性 (K) を変化させ応答を最小にすることのできるアイソレータ。例えば電流の強弱により剛性が変化する積層ゴムのような支持素材が必要。
- ・回転慣性機構をモーターで回転させ、地震の振動特性・建物の応答特性に応じて、質量 (M) を変化させて応答を最小化する技術。さらに、上記のK・Mの変化と従来のCを変化させる機構を組み合わせることで、M・C・Kを同時に変化させて地震時応答を最小にすることが可能となる。

3) その他

- ・現在免震装置に用いられている積層ゴムは引張りに対して大きな制約があり (引張り応力 $1\text{N}/\text{mm}^2$ 以下)、隅柱や塔状建物は柱では引き抜きが問題となり、建築計画に影響することもあり。引張りフリーの積層ゴム素材の開発が必要である。

2. 制振ダンパー

1) 理想的なダンパーとは

- ・小さい振幅領域でもエネルギー吸収が大きい (変形—抵抗力関係で囲む面積が大きい)
- ・変形と抵抗力の関係で、角が取れた復元力である (加速度応答が大きくなる)
- ・力が一定以上にならないように制御できる (周辺架構との関係)
- ・水平2方向と上下方向の、3方向に効果がある (立方体のような塊ダンパー)
- ・どこで止まっても原点に戻る性質がある (残留変形が残らない)
- ・疲労寿命がない
- ・温度変化による性能変化が少ない
- ・エネルギー吸収による熱エネルギーを、再利用可能。(電気を起こすなど)
- ・繋がっていなくても力を発揮できる (磁力、超伝導か?)

2) 現状のダンパーの特徴と限界

●鋼材ダンパー

- ・鋼材の塑性履歴によるエネルギー吸収
- ・残留変形が残る場合がある
- ・鋼材が降伏しない範囲では、ダンパーとしての効果はない

●オイルダンパー

- ・作動油の管路流れの絞り抵抗によるエネルギー吸収を制動原理とする。
- ・シリンダー、ロッド、ピストンで構成され筒型のものが多い。建築の分野では速度に比例する抵抗力のものがよく使われる
- ・ある力以上になるとリリーフ機構によって減衰力を制御している。
- ・機械なので、微小振幅領域では摩擦やガタにより性能が安定しない。
- ・エネルギー吸収により温度上昇（シール部分の耐熱温度は約80℃）

●粘弾性ダンパー

- ・高分子化合物の粘弾性材料の減衰抵抗力によりエネルギーを吸収
- ・鋼材の間に粘弾性ダンパーを挟みこんだせん断抵抗型で使われる
- ・鋼材と比較して優れた疲労損傷を有している
- ・微小振幅でも性能を発揮する
- ・振動数依存性や振幅依存性がある
- ・温度の変化による性能変化が大きい

●粘性ダンパー

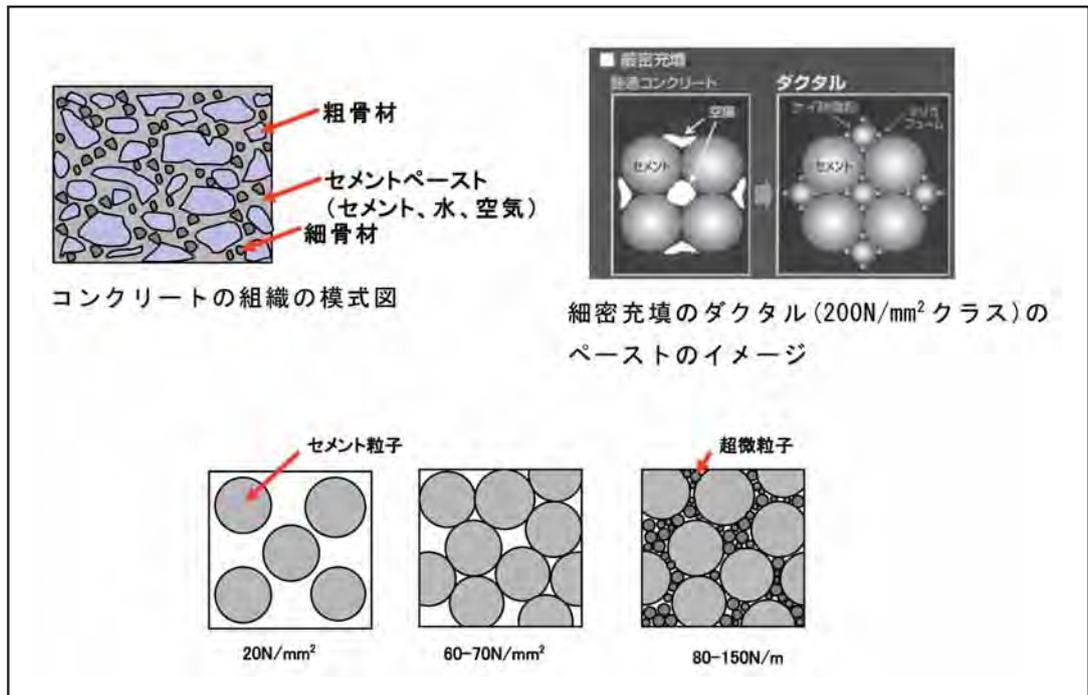
- ・高分子化合物を用いた粘性材料の減衰抵抗力によりエネルギーを吸収
- ・充填材の流動抵抗を利用したものと、粘性体のせん断抵抗力を利用したものがある
- ・粘性抵抗力が速度の指数乗に比例する非線形の数値依存挙動
- ・繰り返し応力を受けても特性が変化しない
- ・温度の変化による性能変化が大きい。
- ・微小振幅では性能が曖昧である

3. 鋼材を超える超高強度コンクリート・超高耐久コンクリート

1) 高強度化

コンクリート強度と骨材

- ・強度に対する、骨材の最適粒度分布がありえるのではないか。
- ・水セメント比ダウンと骨材強度をアップさせても限界がある。(現状の限界) セメントペーストの適正化（セメント粒子+シリカフューム）(次頁図参照) 代替ペースト、代替微粒子 特殊代替骨材による対比重強度増大（ ρ 3.0~4.0, F_c 400）



セメントペースト強度アップの現状のイメージ
(Fc150～200 クラス セメント粒子に対し、約10%程度の超微粒子シリカフェーム混入)

2) 耐火性能

・爆裂対策

Fc150クラスでは、有機繊維を混入する爆裂対策を行っている。1m³コンクリート当たり、2.0～3.0kgの有機繊維を混入。有機繊維は160℃から熔融し始め、小孔を形成し、水分や水蒸気を抜けやすくし、爆裂を防止する。Fc200クラスでは、爆裂対策に必要な量の有機繊維を入れると、強度低下の原因となる。強度低下、施工性低下にならない繊維（材料）が無い？ また、他の方法が無い？（既存の耐火被覆や耐火塗料以外）。

・高温時ヤング係数低減防止

コンクリートは、200℃以上の高温になるとヤング係数が低下するデータがある。高い軸力を負担する細長い高強度コンクリート柱の場合、火災時にヤング係数が低下し、座屈現象が生じる恐れがある。高温によるヤング係数低下対策が必要となる場合がある。

3) 靱性向上、引張強度向上

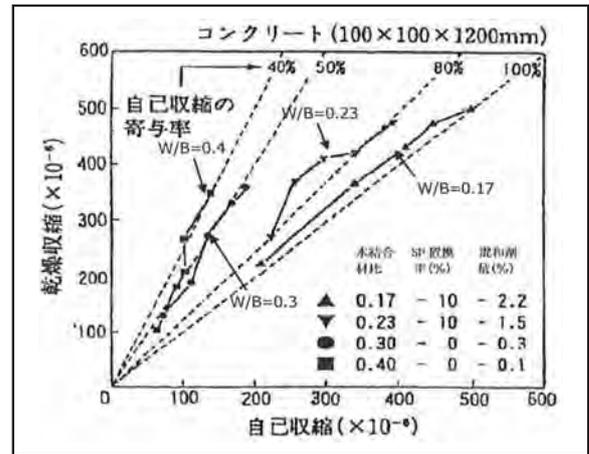
超高強度コンクリートは圧縮強度の割には、引張強度が低く、いったんひび割れが入ると骨材を貫通し、長くひび割れが伸びる性状を持っており、コンクリート単体としては靱性が無く、強度到達以降は一気に壊れる性質を持っている。引張強度を増強させる目的で、鋼繊維を混入する場合があるが、鋼繊維高強度コンクリートは、施工

性が悪く、施工時に打ち継ぎ部や鋼繊維の方向に十分に配慮する必要がある。また、鋼繊維によりコスト増にもなっている。鋼繊維以外の混入物等による方法やそのほかの方法により引張強度増強がありえないのか。



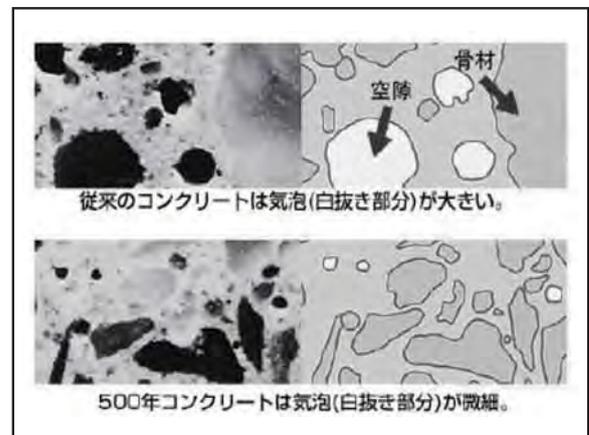
4) 自己収縮改善

超高強度コンクリートは、水和反応が早く、打設後2日くらいの間に体積収縮（自己収縮）する性質を有している。部材端部が拘束されていたり、内部に鉄筋が配置されていると、収縮を抑制する引張力がコンクリート内部に働き、ひび割れを起こす恐れがある。これに対して、膨張材や収縮低減剤を用いているが、添加の調整など問題を有している。自己収縮の少ないセメントがありえないのか？ もしくは、その他の方法で収縮抑制が出来ないか。

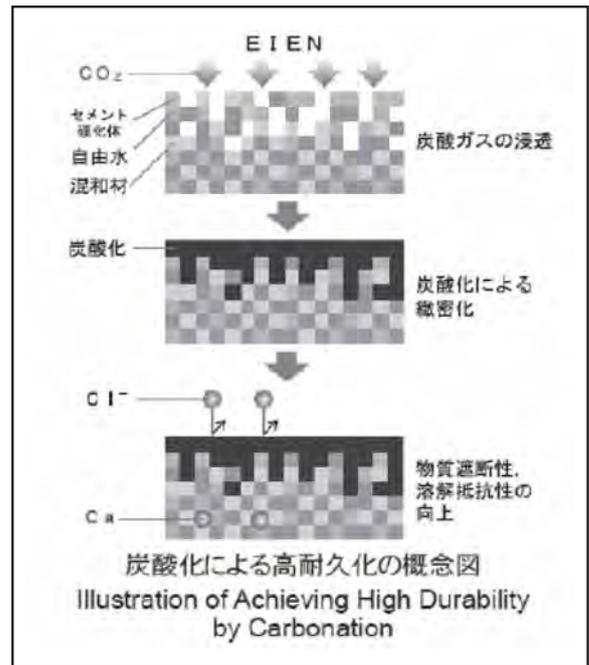


5) 超高耐久性

コンクリートの耐久性の要因となる中性化速度はコンクリート組織が緻密な程遅くなることが判明しコンクリート組織を緻密にして乾燥による収縮を低減させる混和剤が開発されている。同混和剤は、グリコールエーテル誘導体とアミノアルコール誘導体の2種類の化合物によって構成されており、これをコンクリートに添加することでコンクリート組織中の空隙を追い出して組織を緻密にするなどして高い耐久性を生み出している。



コンクリートの中性化のうち、炭酸化反応に注目し、ダイカルシウムシリケートγ相 ($\gamma-2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) とコンクリート表面に吹きつけた二酸化炭素 (炭酸イオン) が反応することでセメント硬化体を緻密化 (表面近傍を緻密化) させて物質の移動を抑制し耐久性を向上させる技術を開発している。(1万年コンクリート/EIEN)



2.9. コメント

曾根 純一 (NEC)

- 半導体メーカーやIT企業の立場から見て、空間空隙は、「半導体」「電池」「バイオセンサー」などの多様な用途への展開が可能な技術であると捉えている。
- 半導体を例に挙げれば、かつての技術開発は「材料」ではなく「微細化」が主導してきたが、現在は多様な材料を用いることが技術開発の促進につながっている。材料科学、表面や界面、空間空隙、これらに関する知見をどのように獲得し、どうやって制御していくのが非常に重要になっている。代表例がHigh-kやLow-kの誘電体材料。半導体の層間絶縁膜に有機物を適用するなどの動きも広がっており、材料がこの分野の技術開発に大きな影響を及ぼすようになってきている。
- 90年代以降、半導体メーカーの国際競争力が低下していく中で、化学産業は液晶向け機能材料などの新たな成果を生み出しながら、逆に、活力を高めている。この意味でも、化学との連携を深めることがブレークスルーをもたらす大きな要件になってきた。
- 具体的には、電池、燃料電池の場合は特にその傾向が強いが、複雑な界面制御、プロトンを移動させる、電流を流す、触媒で化学反応を起こす、こうしたことを限定された場所で局所的に制御しながら行わなければならない。非常に構造が複雑で、その複雑な構造を制することが用途開発の成功につながる。空間空隙の知見が非常に重要になっている。
- シミュレーションの研究についても、例えば、ドッキングシミュレーションでタンパク質と低分子化合物との反応を検討する場合、タンパク質のポケットと呼ばれる空間空隙が鍵を握る。つまりこのポケットにどのような低分子化合物を挿入するか、どうやってアクティブにするか、あるいはインアクティブにするか、つまり空間空隙をどうやって制御していくかが創薬設計では重要な問題になる。こうした問題の解決策を見つける上で、薬関係の人が実験を行う代わりに、シミュレーションを行うことが有効に働く。
- 実際にシミュレーションを行う場合は、候補となる化合物が膨大に存在するため、実験に比べ、百倍、千倍の速さで行うことが要求される。もちろん量子科学的なアプローチは必要になるが、量子科学とは無関係に、空間空隙の形状が及ぼす影響を

評価することも大きな課題となる。つまり、形状が合う物質を見つけるために、網羅的なシミュレーションを行う必要が生ずる。さらに、反応部位、他の物質との結合状態、水との結合は特に難しい問題だが、こうした分析へのニーズも高い。このように薬関係の人などがシミュレーションへの大きな期待を示しているにもかかわらず、現実にはシミュレーション技術が全く追いついていない。空間空隙のシミュレーション研究が進めば、こうした用途に展開できる。

- フォトニック結晶については、半導体技術が進み、シリコン結晶の上に導波路をシリコン細線で作れるようになった。今では、単純な導波路機能だけではフォトニック結晶の有用性を活かしかれておらず、コスト競争でシリコン細線導波路に勝てない。単純な導波ではなく、空間空隙を含め、新たな機能材料を用い、波長を大きく変化させることなどが期待されている。新材料を用いた導波路を低コストで作ることも含め、重要な課題となっている。

宮田 浩克 (キャノン)

- フォトニクスという視点でナノ材料を捉えると、「屈折率の極めて小さい材料」や「Low-k材料」をもたらす可能性を持つため、非常に魅力的である。
- 例えば、ナノ空間を設計・制御することで反射防止膜の性能を大きく向上させることなどが期待される。
- また、メタマテリアルなどとしてナノ空間材料を用いることで「光をさらに自在に活用できるようにする」という研究ニーズも存在する。
- ナノ空間材料を企業として用いる視点で捉えると、「性能」と合わせ、「作りやすさ（例えば、欠陥を生じずに形成できる）」を追求することが重要になる。
- 「既存材料」を「ナノ空間材料」で置き換えていく際の経済合理性も重要になる。設備投資を含め、製造コストなどの経済性を評価軸に加えた上で、研究ターゲットやアプローチを設定していく必要がある。

細澤 治 (大成建設)

- 建設業では、長寿命建築（例えば、200年建築）を目指した研究開発の動きが起こっている。昔の町並みが残っているヨーロッパに比べ、これまで日本では、10年や20年程度の寿命を前提に建物を作ってきたことが背景にある。

- 建物を長寿命化するには、「強度」と「耐久性」を高めることが求められる。
- この内、高強度化については、フランスで開発されたダクタルという材料（ナノテクで微細構造を制御し強度を高めたコンクリート材料）を導入している。日本でも技術開発が進んでおり、200ニュートンクラスの強度を持つコンクリートが提供できるようになっている。
- ところが、強度を高めるためにコンクリートを微細化すると、「耐火性の低下」という問題が起こってくる。火に触れて温度が上がった時に「空気が逃げにくくなる」ため、コンクリート成形物が爆裂しやすくなるからである。つまり、強度の向上が耐久性の低下を引き起こしてしまうのである。
- こうした問題を回避するために、「成形物の中に空間空隙を設ける技術」が使われている。具体的には、コンクリートの中にプロピレン系有機材料を混ぜ込んでおき、成形物が過熱された際にプロピレンが溶けることで空気の抜け道を作る方法などが採用されている。
- このように、建設業に使われるコンクリート材料だけを取っても、ナノテクや空間空隙が活かせる用途が多様に存在する。
- 現在の建物は、100年に一回起こるような中地震には耐えられる（地震後の建物は再使用可能）ように設計されている。ただし、500年に一回しか起こらないような超大地震には躯体は損傷を受けることとなる（地震後の建物は使えなくなるが、仮に地震が起こっても、中にいた人々が逃げ出すための十分な時間を確保できる強度を持つ）。さらに、関東大震災の再来のような極大地震には耐えられない。
- こうした超大地震でも壊れない究極の耐久性を実現するには、「完全な免震材料」が必要になる。その場合、「鉛直」「水平」両方向の材料構造を完全に制御するために、ナノテクや空間空隙を用いることが有効な方策となるのではないか。
- この他にも、高層ビルなどの空調効率を高める上で有効な「空気は透過するが、雨水は透過しない微細構造や特性を有する部材」などの開発用途が存在する。ナノテクを用いたバイオセンサーについても、「建物のパーソナル空調」などへの応用可能性を持つのではないか。

3. セッション2 空間空隙で何ができるのか

3.1. 空間空隙で何ができるか：金子 克美（千葉大学）

「空間空隙で何ができるか？」というタイトルだが、ここでは、「分子から見る空間空隙」という観点で話題を提供してみたい。

ナノ構造材料の壁の構造を考える場合、物理的側面と化学的側面の双方に注目する必要があるが、空隙の状態は、通常まずは真空状態から考える。そして、「壁」に対する「空隙」のあり方は、広い意味ではポテンシャル場で決まっていると考えればよい。分子と壁との相互作用によって反発される、その境界が「壁」と定義できる。そのときに、分子あるいはイオン間の相互作用が重要で、分子間の相互作用が得をするために自己構造化という現象が起る場合がある。また、一つの表面だけ、片側の表面だけでもポテンシャルがあり、表面近傍にはポテンシャルポケットが存在し、吸着などの現象に対して本質的な役割を果たす。また、実際に固体を使わなくても、なんらかの場を設定してやれば空隙は定義できる。また、固体の電磁的な特性をうまく利用すれば、外場によって空隙を制御することができる。

分子(イオン)からみる空隙空間

壁の構造
物理構造、化学構造

空隙の状態
真空
密度揺らぎの低密度空間
壁よりも低密度な媒体空間

ポテンシャル場
分子(イオン) - 壁間相互作用
分子(イオン) 間相互作用 (自己制御機能)
単一表面もポテンシャルポケットを持つ

(電磁波から見ると固体混合物でも空隙に見えることあり。)
空隙は物質の壁でなくポテンシャルのみでも作れる)

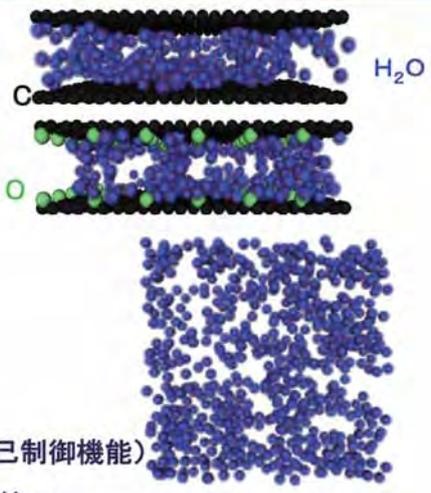




図3.1-1 空間空隙は分子（イオン）からどう見えるか？

我々が扱っている系は、分子と分子の求引的相互作用がお互いの分子間距離の6乗に反比例する系である。このような場で得られた知見は、より大きい系にスケール

アップできるかという点だが、大きい系になると、この粒子間の距離に対する依存性が非常に遠距離力になる。ただ、特徴的な特性は、ナノスケールで得られたものとある程度は似ているのではないかと推察される。

分子と固体を想定した場合には、固体を形成している原子との間の相互作用があり、それらはすべて対相互作用なので、分子と原子間の一对の相互作用自身は大変小さい。ところが、原子がたくさんあるから、それらを積算すると、それほどばかにならない力になって、それがもとで固体表面あるいは細孔ナノ空間へ分子が濃縮されるという現象が起こる。例えば、単層カーボンナノチューブの中に分子を導入すると、径が大きいときにはこの壁際のところにポテンシャルミニマムがあるが、次第にこの直径を小さくしていくと、ポテンシャルミニマムが融合して中心部で非常に深いポテンシャル井戸を与えるようになり、強い吸着力を与えるようになる。しかし、分子間力（分散力）に基づく引力は、自分の分子の大きさのせいぜい10倍くらいまでが有効であり、近い距離で働く力であり、ナノスケール空間で有効である。

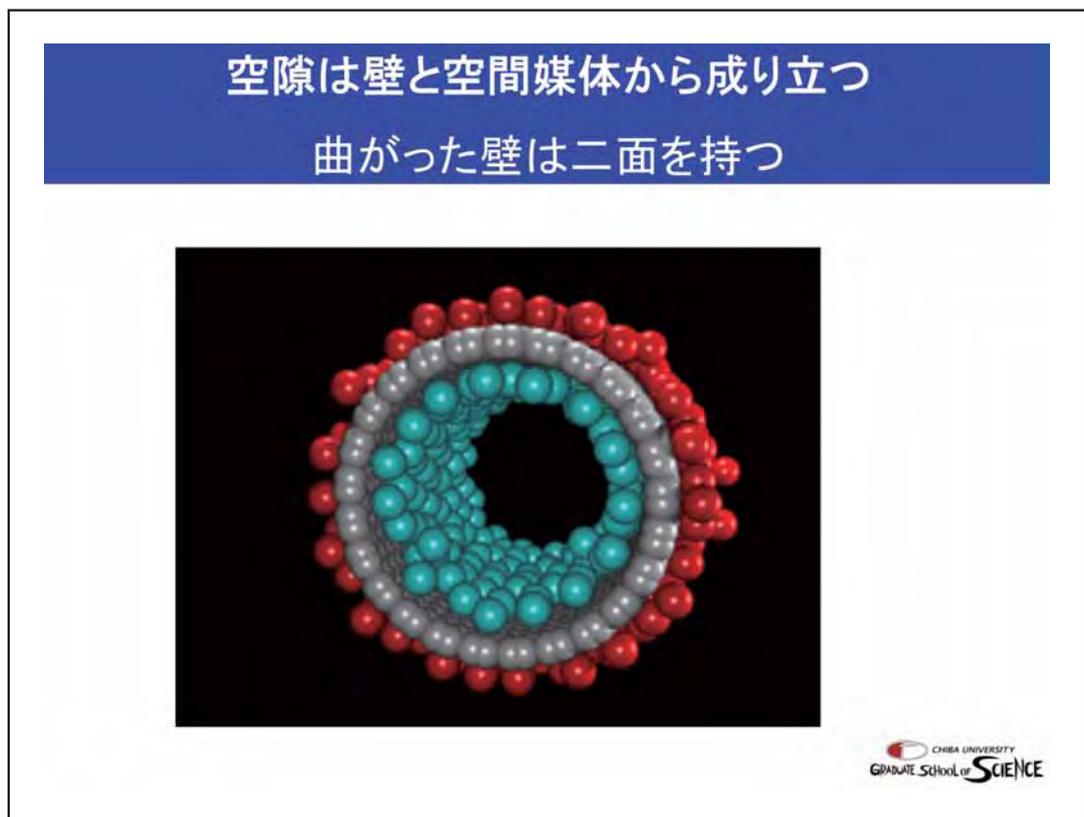


図3.1-2 壁と空隙の関係

単層の物質が曲がって曲面を作ると、外側と内側で二面性を持つことになる。これは見た目でも明らかに違うが、分子ポテンシャルという面でも違っている。内側はポテンシャル場として強いから、より遠くまで分子間力による規則構造形成が起こる。

また、一枚の原子層からなる壁だと超壁相互作用というのが見られる。それは、

ナノチューブの外側に分子が吸着していると、壁を越えて内側のポテンシャル場に影響を与える、ということである。

それともう一つ、比較的細孔が大きい場合には、壁に分子が吸着する際の相互作用は、あくまでも壁の表面近傍で起きている。ところが、細孔が小さくなり、ポテンシャルポケットが近接してくると、完全に表面場の効果ではなくなり、むしろ、空間の効果となってくる。分子を「吸着」する、というより、細い管の中心に捕捉する、貯蔵する、というようなイメージであろうか。このような現象を有効に活用する道も考えられるのではないか。

これらの効果は、例えば高圧効果としてある程度証拠がある。例えば200気圧の気相高圧反応が1気圧以下で起こるといったようなことが観察されている。また、低温効果などいくつかの効果がある。最近、擬高圧効果でかなり顕著なものが見られている。ここでは、超臨界のメタン貯蔵について述べる。例えば1nmくらいの細孔空間をうまく作ると、アメリカエネルギー省のDOEターゲットバリューの180V/Vを超えることができる。

ナノ空間の独特の機能	
擬高圧効果	貯蔵、反応
擬低温効果	低温相の安定化
安定化効果	不安定相の安定化
量子分子篩効果	アイソトープの高選択分離
脱溶媒和構造化	高密度イオン集合体 新錯体構造
他の効果	
分子・イオン移動度の制御	“超”移動性
ベンゼン分子	親水性AIOOHスリットナノ空間中 (NMR) (1994)
プロトン	SWCNH疎水性ナノ空間中の水素結合
非局在化プロトン	(中性子散乱) (未発表)

図3.1-3 ナノ空間の独特の機能

もう一つの例として、SWCNH (Single Wall Carbon Nanohorn) において、1.9GPaでないと固体相転移が起こらない物質が、固体相転移を起こすことが示されたという例を紹介する。SWCNH先端から2~3nmくらいにKIを入れ、このKIがどう

いう結晶形かを調べると、多くのものは基本的には常圧相の強いピークだが、弱いピークも見られ、これが1.9GPaでなければできない相である。つまり、非常に小さい空間の中に入ったものは極めて高圧の効果を受けているらしいということがわかる。

また、温度を下げた効果も認められる。例えばNOが室温でも小さい空間ではほとんど液体NOのようになっており、ダイマーになったりしている。その典型的なものが水であり、これも大変古いデータだが、水の143Kと303KにおけるX線回折から得られた動径分布関数が、ほぼ同じであると。つまり、室温の状態では0.7nmくらいの疎水性スペースでは水は固体のガラスのようになっていると考えられる。

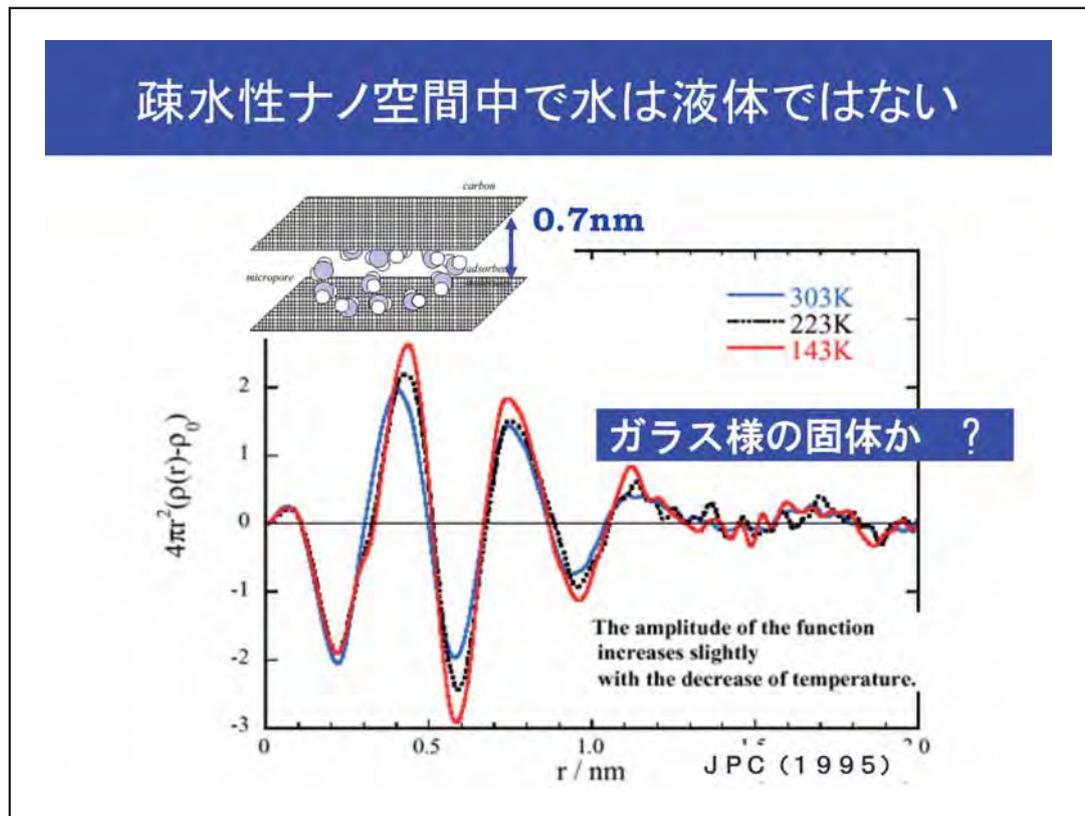


図3.1-4 ナノ空間中における物質の特異な性質

次に、量子分子篩（ふるい）効果について少し紹介したい。ここに量子水素と古典的な水素の $AlPO_4-5$ という空間空隙材料の中での状況を示したが、古典水素のほうは量子水素よりもサイズが小さいために、4つほど認められるが、量子水素は3つである。同じようなことが H_2 と D_2 で認められ、重い D_2 は揺らぎが少ないために小さい空間の中にたくさん詰まる、ということで吸着量が多く認められる。量子分子篩効果というものが小さい空間では顕著に現れる。77Kでもナノチューブ、ナノホーンで同様の効果が認められている。

質疑・議論

C & Q : ナノ空間の中のポテンシャルプロファイルを利用して新しい機能を出すというのは、おもしろいコンセプトと思う。電池の世界でも、例えばポアの中に電解液が入っている場合に、イオン伝導などを測ることにより、静電ポテンシャルのプロファイルを利用した新しい効果の研究が盛んになっている。野末先生から発表があったように、ゼオライトの中のポテンシャルプロファイルを利用して強磁性が出るという話もあり、そういう意味では物理と化学と両方に共通なコンセプトとして、空間のポテンシャルプロファイルを有効に利用しようという方向性があると感じる。

もう一つは、北川先生が最近Nature Materialで発表された、空間の中にイミダゾールを入れると固体電解質として振舞う、という現象は非常におもしろいと思っている。この場合も、空間空隙の中のポテンシャルを利用して、中に入っているイミダゾールのケミカルポテンシャルが変わり、融点、沸点が上がるような効果を利用したのかと察するが、空間の使い方、とらえ方としてコメント願いたい。

A : 今金子先生がおっしゃったのは、水のプロトンが解離しやすくなるというのは、化学の観点からはあまり受け入れたくない話だが、バルクではどのような条件にすれば今のようなことが起こるのか？

A : 結局、一次元の水のチャンネルができてるためだと思う。それで全体の系を安定化させるために、電子と同じようにプロトンがずっと非局在化している。

C : 配向がちょうど合っているということか。それなら理解できる。

Q : ヘリウムなどの量子流体を壁にくっつけて、第1層目は普通の吸着に近いが、その間に量子流体ができるという話がある。そのような現象が起きる材料はゼオライトだけではなく、メソ多孔体などでも、ナノチャンネルの中に水素を入れて、水素はヘリウムより軽いので量子流体性が出ないか、という研究があったが、そのような方向性の研究に関してコメントいただきたい。

A : 直接の例示にはならないが、ヘリウムが1.8Kより低温になると約1nmの窓を通らないという実験事実がある。まだ理由ははっきりしていないが、今考えているのは、超流動になるときにヘリウム同士がくっついて一定の大きさのかたまりになっている可能性があるのではないかと考えている。実験事実として、ナノホーンに1nmの窓を壁に開けると、ヘリウムが1.8K以下になると途端に入らなくなるということがわかっている。変わったことが確かに起こる。

Q : 水素の吸蔵・吸着は何度で起きるのか。

A : 水素の吸蔵は、実用レベルのものはなかなか困難だが、基本的な知見として、どういうナノ構造だと水素の吸着性が高くなるかということはある程度わかっている。物理吸着で考える範囲では、実用レベルのものは私の判断ではなかなか困難であると思う。化学吸着を入れれば多少可能性は出るかと思われる。77Kだと

大体10%くらいのもは確かにある。したがって、ある程度温度を下げているという条件であれば、相当多量に吸着・吸蔵できると思われる。

Q： 壁の構造あるいは組成の観点で、適切な材料は何か。

A： カーボンが一番いい。カーボンは軽さの割に単位面積当たりの原子密度が大きい。そのために電子数が多くて分子間引力（分散力）が強い。

3. 2. 分子設計・合成で何ができるか：藤田 誠（東京大学）

自己組織化を活用すると、分子設計に基づいて非常に効率よく空間を構築できる。この指導原理の元で、20年近く空間の化学を研究してきた。初期のころに、 M_6L_4 組成（Mは金属、Lは配位子）の簡単な中空化合物を、配位結合を使って自己組織化させた（図3.2-1）。この化合物は、ナノサイズの内部空間を分子骨格で精密に作りあげた最初の例であった。形成された空孔は非常に優れた性質を有しており、この空孔を利用して、新しい反応、新しい現象、新しい物性をいろいろと見いだすことができた。

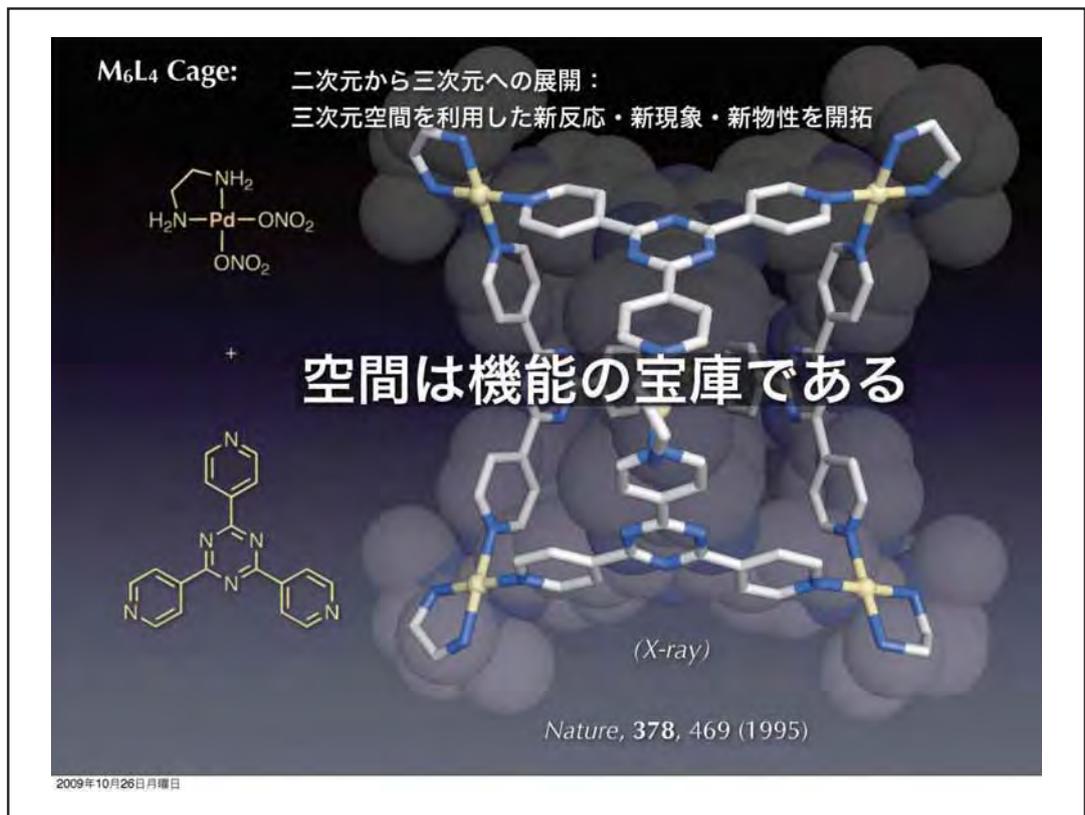


図3.2-1 M_6L_4 を配位子とした空間空隙の模式図

10年以上が経過し、我々の研究室だけでなく海外の研究グループもこの化合物の空孔を活用しはじめ、試薬として販売されるまでにいたった。我々の研究室でも、未だにこの化合物を用いた研究を進めており、これまでに、この化合物の空間の活用だけで30編以上の学術論文を発表した。化合物の構造、骨格だけにとどまっていたら、せいぜい1、2編の論文で終わっていたと思う。しかし、「空間をどういうふうにするか」という視点でこの化合物を眺めると、無尽蔵に新しいアイデアが生まれしてきた。見方を少し変えただけでも、あるいは、従事する研究者が変わっただけでも全然違う発想が生まれ、新しい成果が得られた。ある先生の表現を借りれば、「ドラ

えもんのポケット」のような空間である。この化合物の空間を、溶液中で反応場として利用したり、新しい物性発現の場として活用すると、数々の興味深い現象が観測され、基礎研究としては化学分野に大きな学術貢献を果たすことができた。

しかし、この化合物を、実用化を視野に入れ「空間材料」に結びつけようとする、そこには大きな隔たりが生じてくる。そもそも溶液化学は「材料」とは結びつきにくいのである。溶液化学でありながら、この研究をいかに空間材料につなげるか、我々の模索がはじまった。一つのアプローチは、空間をひたすら大きくし、分子でありながらナノ粒子としての性質を発揮させることである。このような指針に基づき、少しでも多くの成分からなる巨大な空間の構築を試みた。その結果、36成分あるいは72成分を一気に自己組織化させ、 $M_{12}L_{24}$ あるいは $M_{24}L_{48}$ 組成からなる、球状の巨大中空構造の構築に成功し、我々の化合物の材料としての活用が見えてきた。これらの中空錯体は、自己組織化プロセスで形成され、直径が5-10nmに到達する。この中空構造の中で、ゾルゲル反応を行うと、大きさや形状の整ったシリカ（アモルファス SiO_2 ）の完全単分散合成が可能となった。一例をとると、得られた微少球シリカの直径は4.0nm、平均分子量31,000で、分散度（ M_w/M_n で示される分子量分布）も1.004とほぼ完全単分散の値を示した。ナノメートル域で分子量と直径を厳密に制御させてシリカナノ粒子を製造する一番いい方法になると思う。この手法で、シリカ微粒子だけでなく、他の無機ナノ粒子も作ることができる。たとえば、中心組成がシリカで、表面周辺が TiO_2 といったコアシェル構造のナノ粒子も合成することができた。

このようなアプローチとは別に、溶液中で構築可能な有限の中空構造を、空間の性質や機能を維持しつつ無限構造にネットワーク化することで、溶液化学を固体化学に移し替える試みにより空間材料を設計した。具体的には、自己組織化で構築できる正方形分子の四隅で構造の発散をブロックしているキャップ基を取り除くことで、正方形構造を単位に二次元に無限の構造を持つSquare Grid構造を設計した（図3.2-2）。現在では、多くの研究グループがこの分野に参入し、爆発的に人口の増えた領域となったが、当時は研究人口は皆無に等しかった。ユニット構造を無限構造に変換することで、空間空隙の性質を保ちながら、溶液化学が固体化学に、分子化学が材料科学に生まれ変わる。この発想にもとづき、我々が構築した分子性の空間を次々と結晶性の空間材料へと変換させた。

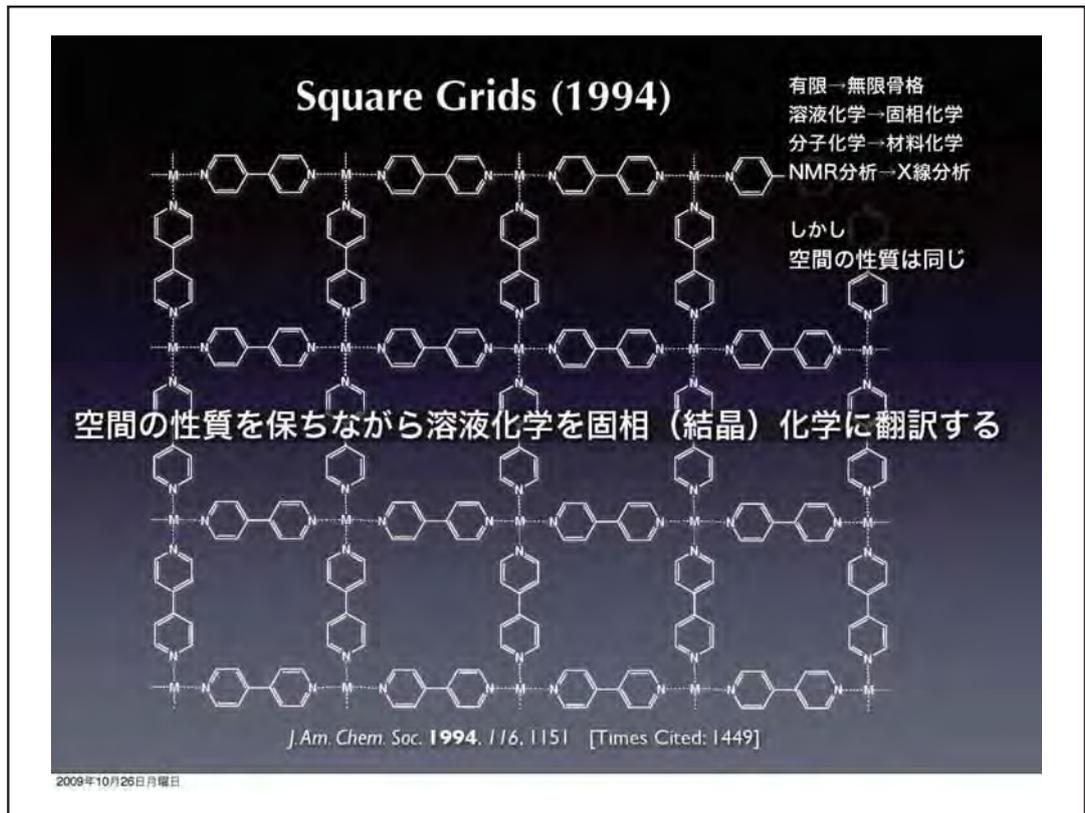


図3.2-2 M₆L₄を用いた2次元構造の空間空隙の模式図

トリアジンを核に持つ三座ピリジル配位子はM₆L₄型かご型錯体の「ドラえもんポケット」の壁となる配位子だが、本当は、M₆L₄ケージ構造を無限につなげた壁を造りたかった。残念ながら、その構造はつくれなかったが、この配位子のネットワークで形成される大きな細孔構造の錯体を2種類合成することができた。多くの研究グループが細孔性ネットワークを研究しているが、我々のグループの大きな強みは、配位子で囲まれた空間空隙の性質を、溶液系での研究を通じて、熟知していることである。どのようにして錯体の空間内で物質を認識するか、どのようにして、引き出すことができるか、あるいは、光照射により基質と壁の間にどのような相互作用が生まれるかなど、いろいろな性質を熟知しているので、この空間空隙を使いこなす自信がある。急がば回れのやり方ではあるが、溶液化学を材料科学に変換する我々のアプローチは独創的な成果につながると信じている。実際にこの空間内で化学反応を行ってみた。空孔内での分子認識現象を理解しているので、容易に触媒反応を達成することができた。

結晶的に配列した空間を、我々は「結晶フラスコ」と呼んでいる。この分子フラスコ内を基質の溶液に浸すと、結晶配列している空のフラスコに基質は自発的にしみ込んでいく。フラスコが満杯になったところで、熱や光、あるいは新たな反応試薬により化学反応が開始する(図3.2-3)。反応の最中、ネットワーク錯体の極直さ故に空間の結晶性は維持される。したがって、単結晶状態を保ちながら、すなわち単結晶の特徴を活かしながら終始反応を行うことができる。

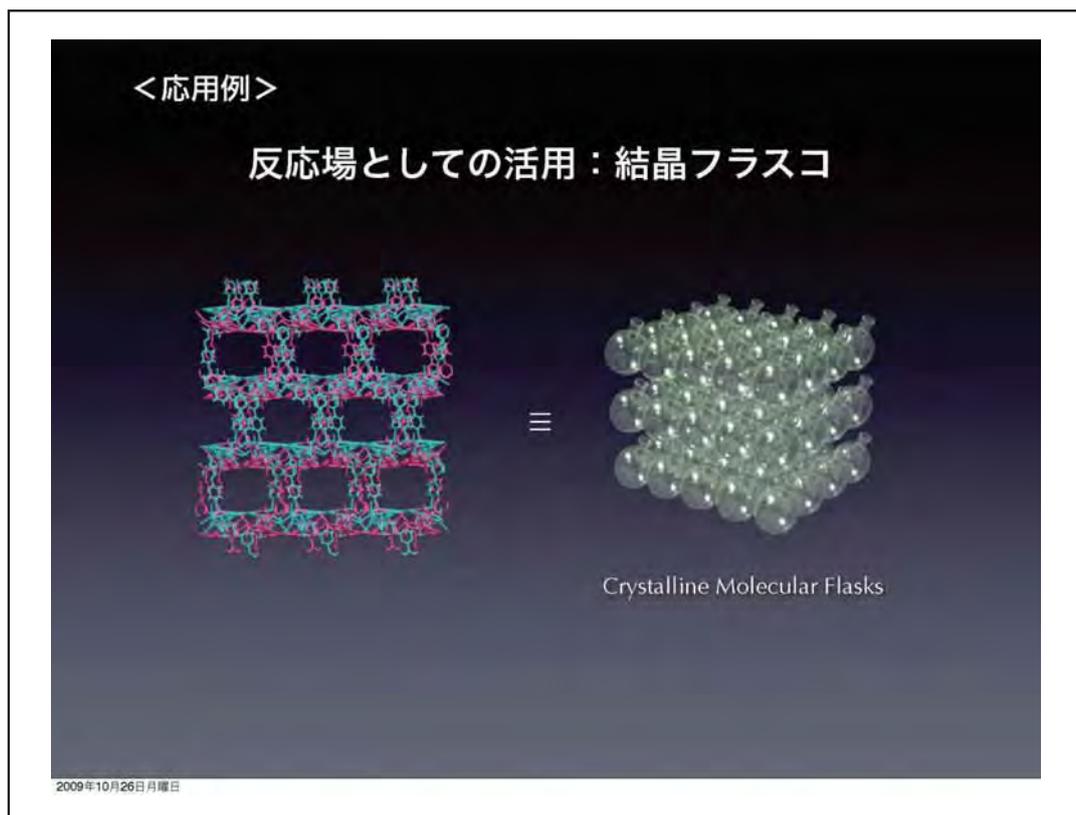


図3.2-3 反応場として活用される結晶フラスコ

反応がすべて単結晶状態で進行することを利用して、出発原料から反応中間体を経て最終生成物に至るまでの過程を、すべてX線回折で、解析することができる。反応途中で、液体窒素温度まで冷却し反応を一時的に止めることもできる。例えば、アルデヒドとアミンからシッフ塩基ができるプロセスの経時変化を追うことで、中間体の構造も全部同定できた。

最後に、今回頂いた「分子設計・合成で何ができるか」という命題につきて議論したい。分子設計にもとづく物質構築は、隅々まで化学構造式が書ける一義構造に分子に物質の機能を帰属できることを意味する。構造の分散は機能の分散である。逆に構造の一義性は機能の一義性、すなわち精密で高度な機能を意味する。今、空間空隙材料に求められているのは、まさにより精密で高度な機能であり、そのためには分子設計に基づく材料設計が必要不可欠と言って過言ではない。分子設計は、従来の無機材料では考えにくかった指針であるが、今後の空間材料設計において鍵を握る指針であり、空間材料に大きなブレイクスルーをもたらす可能性を秘めている。本日頂いた課題に対しては、むしろ、「分子設計・合成抜きで何ができるか？」と問いたい。

それでは、これまで、空間空隙材料が分子設計とは無縁の無機化合物を中心に開発されてきたのはなぜであろうか。有機合成研究者でも、空間を利用する試みはあったが、せいぜいシクロデキストリンと同レベルの化合物をつくるのが精一杯であった。しかし、今日では、かなり高度な空間空隙材料の分子設計が可能となってきた。何が

合成を可能にしたかということ、「自己組織化技術」だと思う。自己組織化により、空間の化学と合成の化学がつながった。自己組織化が分子設計に基づく空間構築を可能にした。分子設計に基づく空間の化学は自己組織化の化学と表裏一体にして考えていくことに十分な価値があると思う。

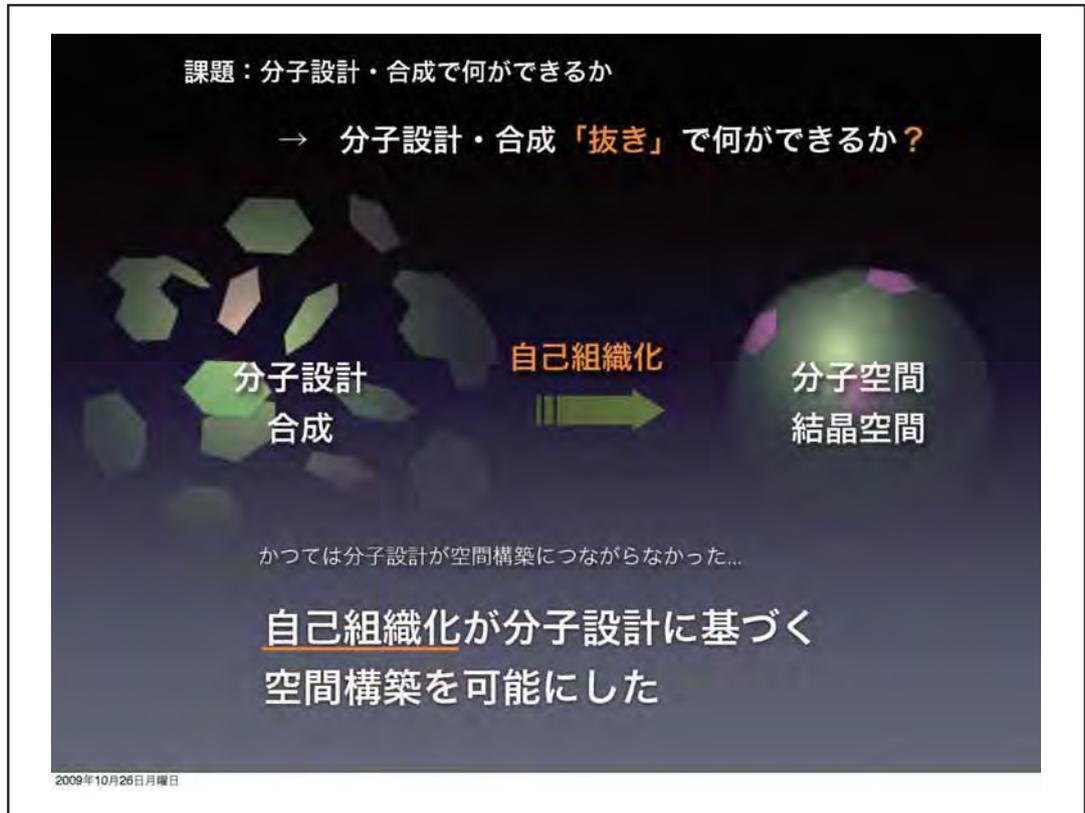


図3.2-4 自己組織化で構築した空間による分子設計の概念図

結論として、分子設計・合成によって空間の化学にブレークスルーが達成できたと思う。そこを可能にしたのは自己組織化技術に固有の考え方であった。残念なことに、有機合成に従事する多くの研究者は、空間空隙の分野をほとんど知らないと言っても過言でない。合成の専門家に空間空隙領域の重要性をきちんと伝えれば、多くの合成研究者のこの領域への参画が期待できる。研究テーマを模索中の若手研究者たちにも、大きなビジネスチャンスを提供できる。いろんな研究開発プログラムを作成する際に、そういう人たちが流れ込んでくれるような仕組みをビルトインしておくことが重要である。

質疑・議論

Q： M₆L₄を用いた空間空隙のフレームワークの中に、野末先生がお話しになった「アルカリ金属原子を包接させて磁性材料をつくる」とか、「リチウムイオンが可逆的に出入りできるような電極材料に使う」とか、「構造材料に使う」とか、全く異分野のコンセプトを入れて新材料をつくる見通しはどうか？

A： そのようなニーズを知り、それにあった分子設計を行うことで「全く異分野のコンセプトをとり入れた新材料」ができる可能性は十分にあると思う。今回の講演でも、従来異分野であったシリカ材料と分子設計に基づいた自己組織化を組み合わせ、既存の技術ではつくれなかったサブ10nmの完全単分散シリカを合成することで、ある程度の回答例を示せたと思う。いろいろな分野の方々との接点を見だし、勉強して、目標を達成したいと思う。残念ながら、今までにそのようなニーズを知る機会が少なかったことも事実である。我々もニーズを知る努力をしたい。一方で、異分野の材料研究者も、分子設計された自己組織化空間を活用と積極的に取り入れてほしい。我々の系はさらに、金属クラスター、金属酸化物などの材料分野とも融合できると思う。化学分野の中でも、合成研究者がこのような分野に加わって頂けたらと希望する。この講演では、そうしたメッセージを発したつもりだ。

Q： 例えばリガンドを切って、内包化合物を取り出して、リガンドを、再度、使うことはできるのか。

A： リガンドの再利用はもちろん可能である。ただし、シリカ合成の仕事に関しては、リガンドを焼いてシリカナノ粒子を取り出す試みを行っている。今のところ、非常に表面積の大きなシリカが得られる。理想的には、シリカ微粒子の表面に、粒子あたりパラジウム原子が12個ずつ担持されたナノ粒子を作りたいと思っている。今後、パラジウム担持シリカ微粒子の触媒活性を確かめてみようと思う。

C： お話しのプロセスは、インバースデザインとは逆プロセスだと思う。すなわち、材料を創って、その結果が、大きなブレークスルーにつながっていく。インバースデザインでは、あるべき物性を出現させるためには、こうした組成・構造が必要との考え方をする。こうしたインバースストーリーが、いろんな人を説得する上でも重要かと思ったが、今の話を聞いて、物をつくるということで発見が導かれる。いわば逆インバースデザインも重要で、是非、残しておく必要があると、非常に強く、感じた。

Q： アプリケーションとしては、どのような分野が考えられるのか。また、研究レベルのさらなる向上、実用化のためには、どんな分野の人が参加することが必要なのか。

A： 応用としては、まずは触媒分野を目標にしている。クラスターをさらに小さくしたらどうなるか、さらに精密に系を制御して、径の分布をなくしたらどうなるか、そのくらいまでが手が届く守備範囲である。その守備範囲を超えて、思いも

よらない新しい使い道、応用を実現するためには、こういう異分野交流の場を通して、いろんなセッションを頂ければありがたい。

- C: 1980年代の終わりに銅酸化物高温超伝導が見出され、その後、カーボンナノチューブ、メソ多孔体が見出されたが、空間空隙、広い意味では、ナノ構造が、合成に関与している。そういう事実で立脚して、無機及び有機合成専門家の力量を示していくことが大事だと思う。

3.3. ポーラス金属で何ができるか：中嶋 英雄（大阪大学）

まずマクロポーラス金属の製法、物性、応用および、ナノポーラス金属の製法を紹介し、ナノ空間・空隙利用の現状と展望について述べる。

自然界のほとんどのものはポーラス材料でできており、緻密材料は少ない。人骨もポーラス材料であるが、特に鳥の骨は軽量化されておりほとんどチューブ状になっている。したがって、空間空隙制御は生体材料に学ぶところが多いのではないか。

マクロポーラス金属の製法の代表例を紹介するが、小さな金網をよじったようなオープンセル型、あるいは発泡状にしたもの、我々のところで開発したレンコン状に一方方向にそろったような金属、あるいは、中空球を焼き固めたもの等があり、それぞれの材料は気孔形態に強く依存している（図3.3-1）。

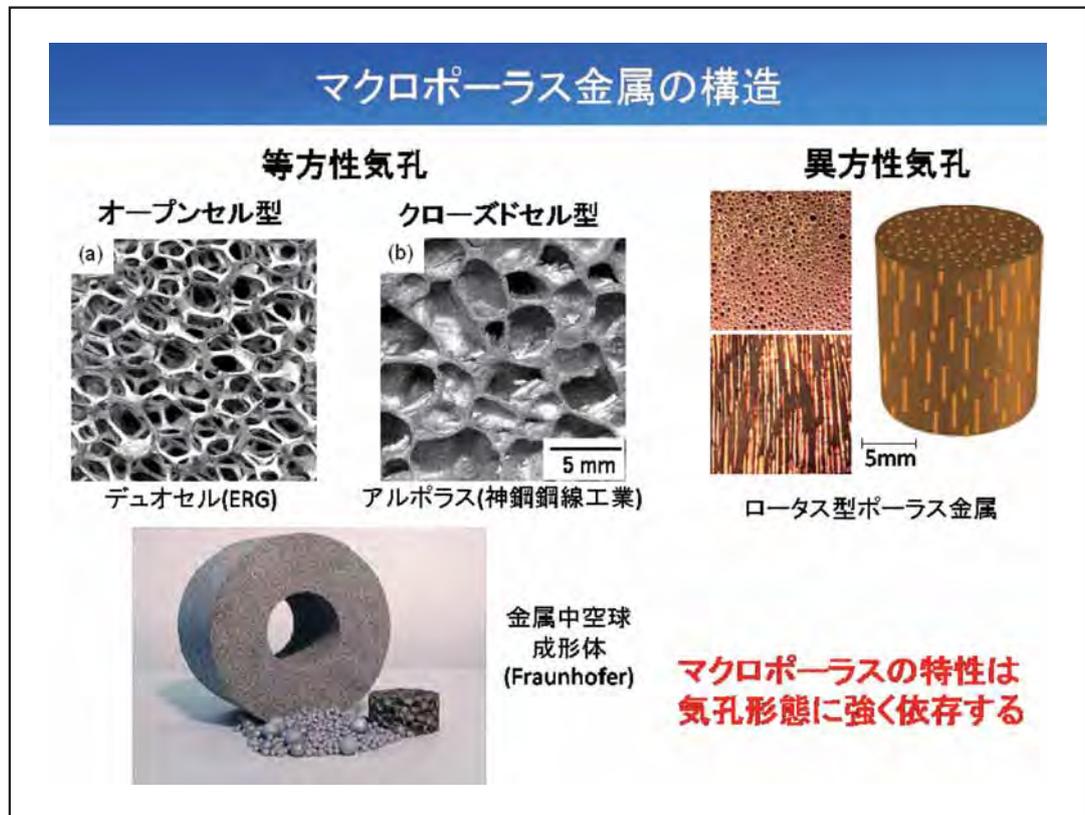


図3.3-1 マクロポーラス金属の構造

このようなポーラス材料には、吸音特性、振動特性・衝撃吸収特性のような優れた特性がある（図3.3-2）。また、気孔の向きに依存して異なる熱伝導性を示したり、強度の異方性も見いだされている。

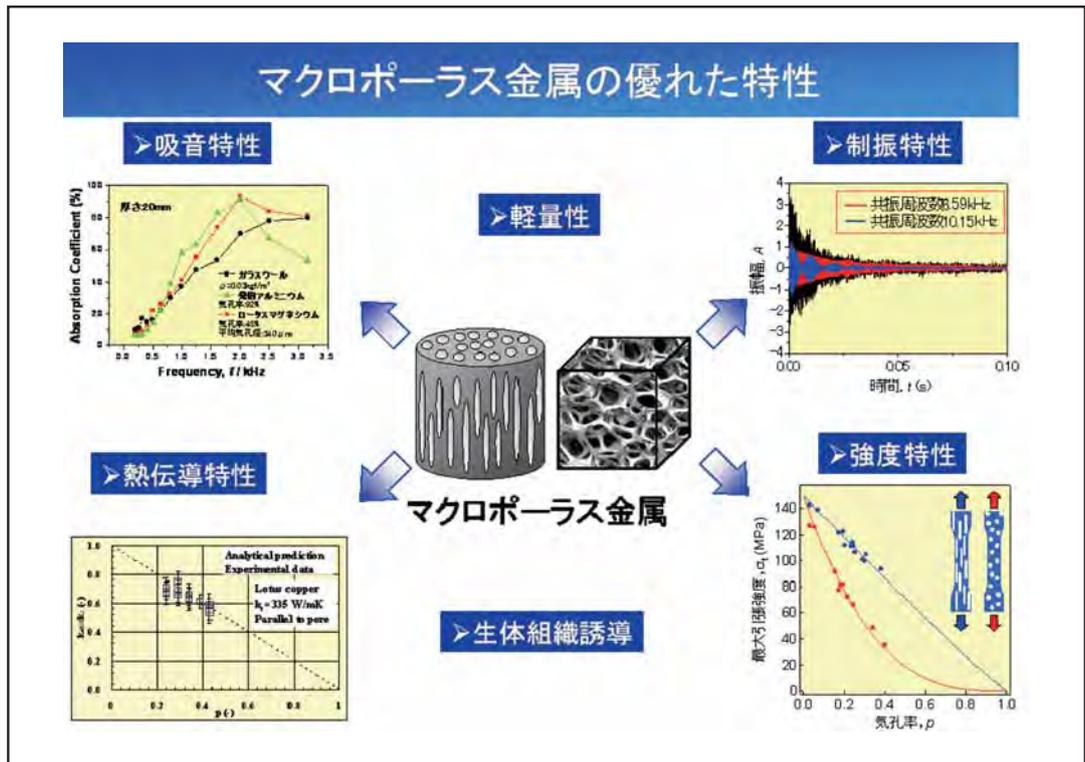


図3.3-2 マクロポーラス金属の優れた特性

応用例としては、人工歯根、人工骨、自動車部材の衝撃吸収材料や軽量化材料、貫通気孔に冷媒を流すことによる高性能のヒートシンク、あるいは制振性を利用したスポーツ製品などが開発され、一部製品化されている（図3.3-3）。



図3.3-3 マクロポーラス金属の応用

最近の研究動向としては、マクロなポーラス金属に関して有限要素法を用いた力学特性の研究、あるいは熱伝導率に関するシミュレーションが行われている。発泡材料では、無重力空間、微小重力下では地上よりも均一性の高い気孔率のものができるという研究がある。また、我々のグループでレンコン状の金属の製造にあたり従来の高圧水素を用いずに、ただ水素化物の粉をまぜるだけでできるという安価で、安全で簡単な製法の開発に成功した。特に医療材料では、人工歯根にオープンポアがあると、骨組織が入ったり、繊維芽細胞が入ることによって固着力がよくなったり、咬合の際の緩衝作用があるという効果があり、インプラントや人工骨にポーラス金属が非常に有用であると考えられる。

ナノ金属に関しては、貴金属の研究が盛んで、金ナノチューブ、あるいはナノボックスというようなものが作製されている。

一方、空孔が非常に多く含まれている構造体を高温から急冷し、多量の空孔を室温で凍結させる。そして少し温度を上げ、それらの空孔がクラスターをつくることによってポーラス化させるという研究もある。

また、例えば銅の金属球を加熱酸化させると、酸化物が形成される。酸素が外から中に拡散で入ってくるが、それ以上に金属元素の拡散が早いため、内側から外側に金属の拡散が起こると、その反対方向に原子空孔が動いてくる。その結果として、原子空孔が集合体を形成し、最終的には中が中空になってくるという原理で、中空球を簡単につくることができる。ナノチューブに関しても同様で、針金状のものをつくっておいて酸化、拡散させると中空のナノチューブを作ることができる。このような手法を用いると、金属の中にあるものを分散させておき、それをアニールしていく、拡散を利用してナノポーラス構造をつくるということができると思う。

ナノポーラス材料の物性について紹介する。気孔サイズをナノにし、表面積の占める割合が大きくなるため、力学特性は巨大表面積が支配的になってくる。それによって材料の機械的強度が決まる。

銀と金との合金を酸化溶液中でエッチングさせると、ナノポーラス金を作製することができ、ダイヤモンドの圧子をナノポーラスの金の表面に押し当てて、降伏強度を測定した。リガメントサイズ（金の支柱サイズ）が小さくなると降伏強度は上昇していく。これは、リガメント内に存在する転位の数が少なく理想強度に近い変形をするため、理論最大降伏強度に限りなく近づいていくと考えられる。

我々が開発したレンコン状の一方向に形態のそろったものをナノポーラス材料に応用すると、高強度の、高弾性のナノポーラス材料ができるのではないかと考えている。例えばそれをマイクロマシンや、次世代のナノマシンの材料に使えるようになる可能性もある。課題としては、気孔形態の制御法の確立、力学的特性の解明に第一原理計算、分子動力学、ナノメカニクス、あるいはキャラクタリゼーション、SEM・TEMの観察が必要である。

ところで、発泡金属は優れた衝撃吸収特性を示したが、緻密化する際に衝撃を吸収する。自動車の衝撃吸収材としてナノポーラスを使うと、理論的には1mmくらいの板でも運転者は衝撃に対して耐久性が出てくる。

また、こういった金属の中にナノポアを分散させておくと、転位のピンニングサイトになり、材料が強化される。ナノポーラスを用いると完全結晶の集合体ができるので、理論強度の実現が可能になると思われる。転位のピン止め効果があって材料が強化される。また、ナノポア自身を近づけて配置すると、電子やフォノンの平均自由行程以下になり、金属といえども絶縁体、あるいは熱伝導度の非常に乏しい材料ができる。さらに、磁性や超伝導への影響もあると思う。

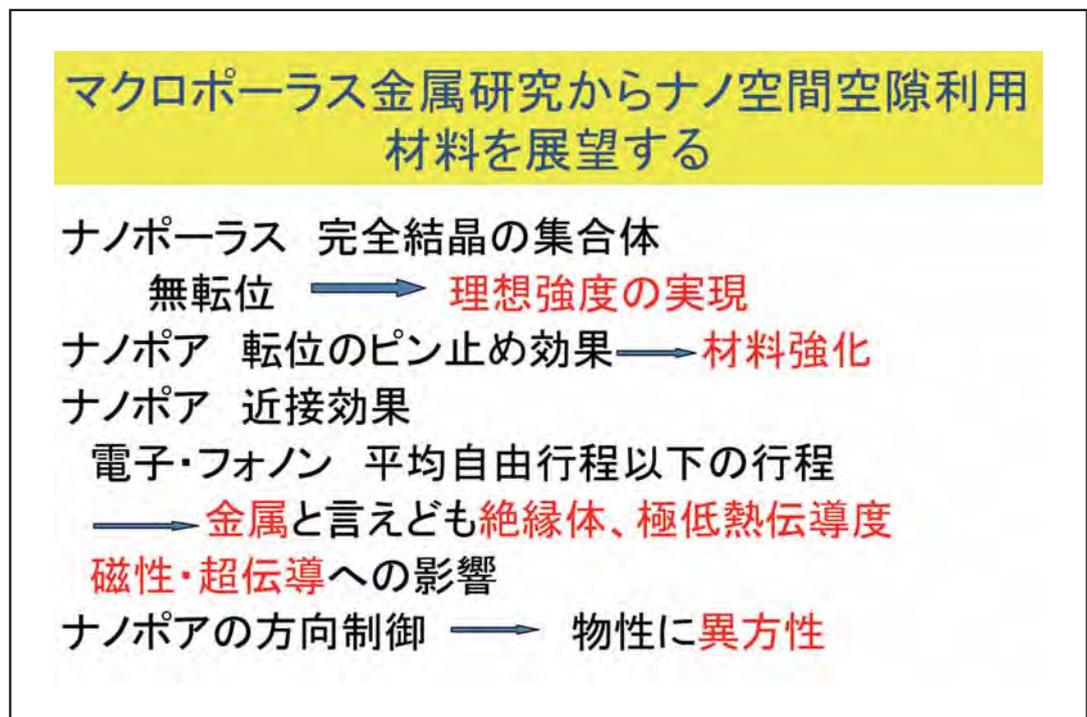


図3.3-4 マクロポーラス金属研究からナノ空間空隙利用材料を展望

医療では、今は低侵襲性治療といいながらパイプやワイヤーを血管や臓器に差し込んでいるが、将来はナノマシンを使った血管内の治療というのが必要ではないか。デバイスに関しては、ナノ空隙冷却デバイスというようなものをつくる必要がある。構造材料に関しても、強度、軽量化といった特性を利用した、さらなる発展が期待できる。

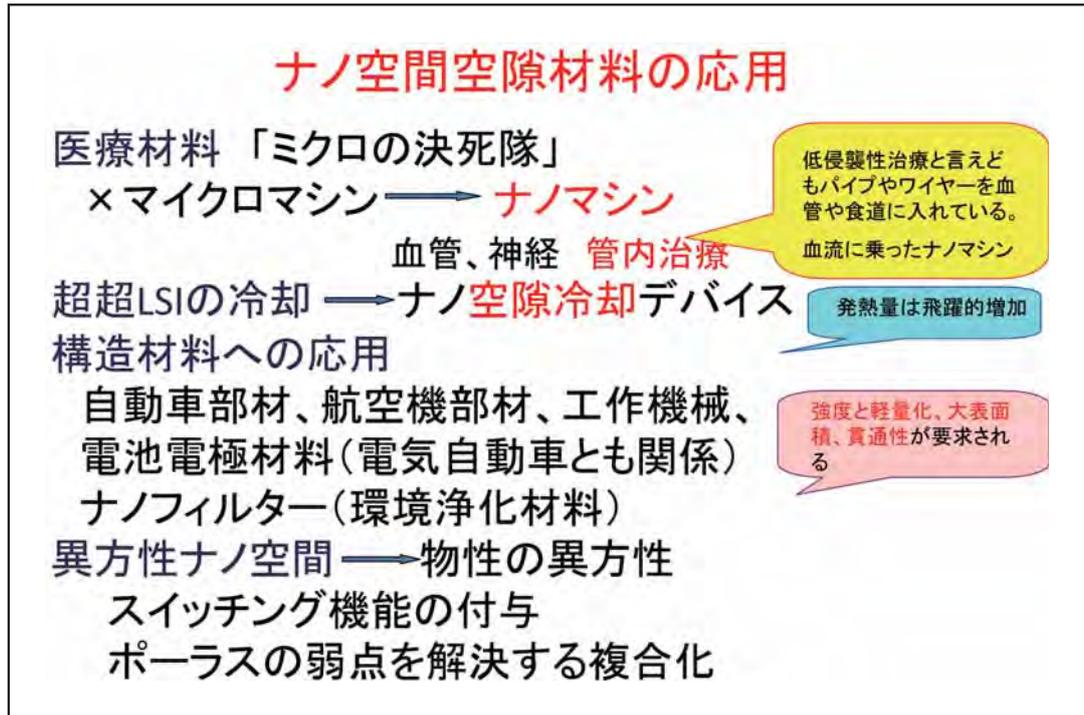


図3.3-5 ナノ空間空隙材料の応用

気孔形態の複合化について、今後は例えばポリマーと金属をそれぞれ複合化したり、含浸するというアプローチも、特性を生かした上で重要だと思われる。5年、10年、20年、製法から物性研究、応用開発というような経過をたどっていければよいと考えている。

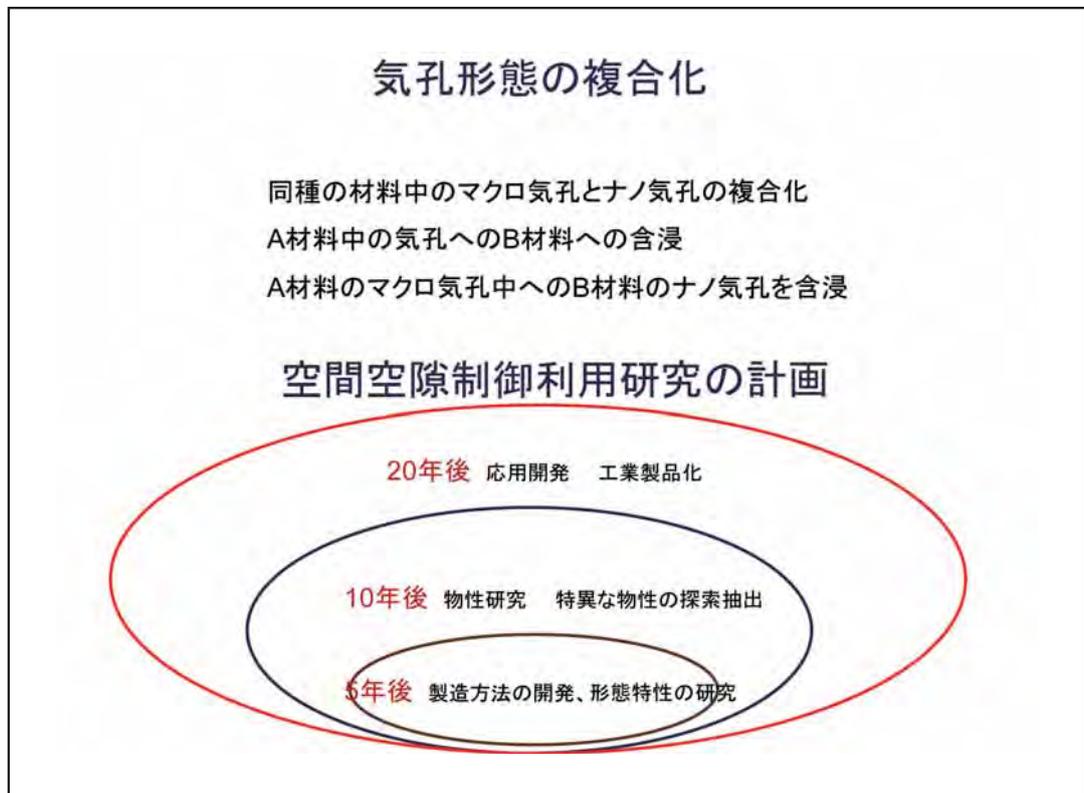


図3.3-6 空間空隙制御利用研究の計画

質疑応答

Q： 空孔の表面はどのようになっているのか。

A： 最初に話したポーラス金属は、主に水素で作製しているので金属の表面はミラー状になっていて、あまり酸化皮膜はない。酸でエッチングしたものは、金そのものの表面が露出していると思う。逆に、表面を何か修飾して材料全体を強化する、表面積が大きい特性を出していくというのは非常に有力な手法。

Q： リガメントはポアサイズと一緒なのか。

A： 金属部の径であり、細ければ細いほど機械的強度が強くなる。

Q： 一般的に、ナノ化すると表面の効果が大きくなって表面欠陥が増えるため、その表面欠陥が内部にまで熱拡散しそうであるが、ディスプレイの数少ないということなのか。

A： その通り。

Q： 生体応用の際、材料をそのまま使っているのか。

A： 生体材料でよく使われているチタンでは、ハイドロキシアパタイトの組成と非常に近いチタンオキไซด์が表面にできる。そのため、チタンに関しては生体適合性を付与するために皮膜をコーティングすることはない。ただ、ステンレス等では、ハイドロキシアパタイトコーティングをして生体適合性をちゃんと付与している。

3. 4. 統合細孔で何ができるか：北川 進（京都大学）

金属イオンと有機分子をうまく組み合わせると、非常に規則的なマイクロ孔（2nm以下のサイズ）をもつ骨格構造ができるという研究が十数年来進んできている。我々はこのような物質をPCP（Porous Coordination Polymer）と呼んでいるが、MOF（Metal-Organic Frameworks）とも呼ばれている。これまで、主として結晶のバルク形態（ミクロン以上のサイズ）における構造と機能開拓に注目されて研究が非常に進んできた。現在、年間2,000本くらい論文が出る時代になり、データベース化へかなり進んできている。しかしながら、材料としての斬新性と高機能化に向けてはナノからメソ領域（10~100nm程度の領域）のサイズと形態の制御（薄膜結晶、コアシェル、layer-by-layer層構造など）が重要でありこれが、今後の課題といえる。

まずバルク材料の機能の特徴を挙げると、1) 非常に比表面積が大きく、2) 細孔径も大きいものが、3) 合理的に合成できる。すなわち、設計性があり、望みの構造を一から作ることができる。4) 最も重要な点は、有機分子と金属イオンの結合を使うので、柔軟な骨格を持ち、結晶でありながら体積や形態をかえる応答性のあるものが合成できる。

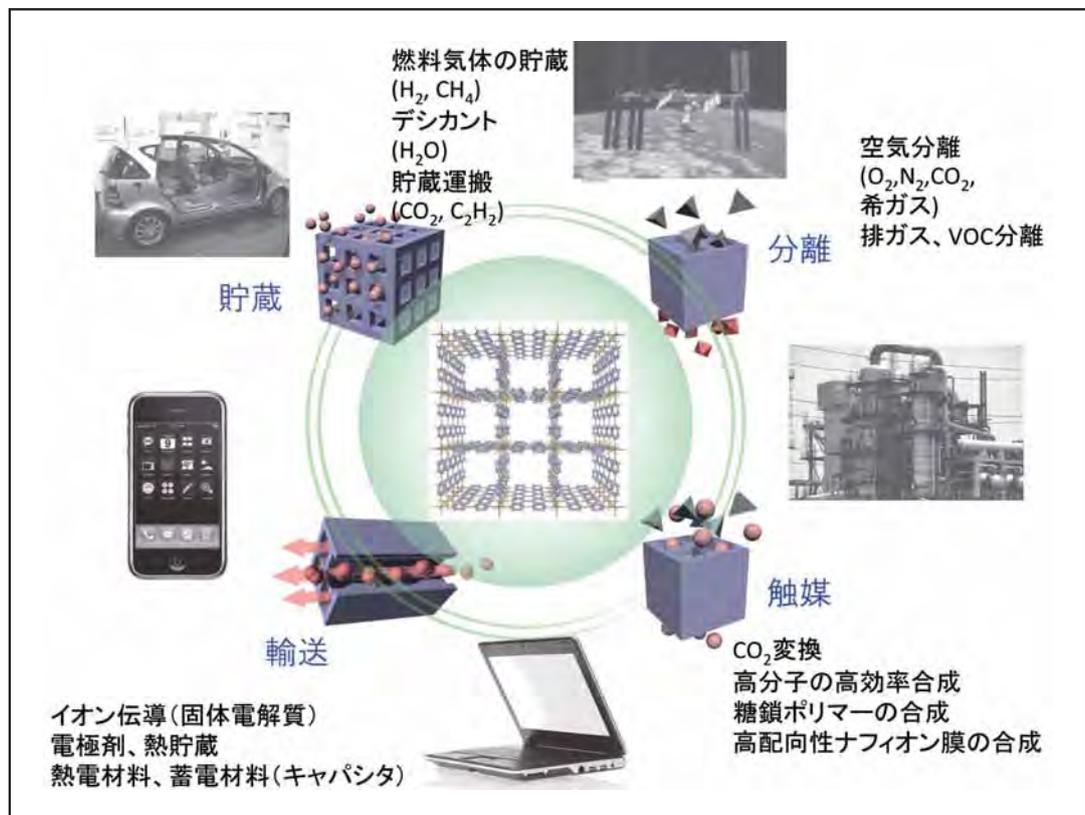


図3.4-1 統合細孔のアプリケーションイメージ

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

機能面での出口としては、貯蔵、分離、触媒、輸送などが考えられる。今後そういった方面への応用展開を考えている。例えば自動車用の天然ガス（メタン）貯蔵に関しては、我々は10年前に世界で初めて可能であることを示したが、日本の高圧ガス保安法は10気圧以上を対象として厳しく取り締まっている反面、欧米では高圧ガス関連の法令が30気圧以上となるため、20–30気圧での貯蔵が大変意味があるにもかかわらず規制が理由で、開発の意気がそがれてしまった経緯がある。しかしながら、BASFはベルリンからバンコクまで実際にMOF材料の貯蔵タンクを持つ自動車を走らせて、何遍メタンの出し入れをしても劣化しないことを実証し、この材料が天然ガス貯蔵に使えるということに確信を得ている。

次に我々はアセチレンの貯蔵および二酸化炭素との分離に挑戦した。アセチレンの形に合わせて、細孔表面と水素結合できるように分子設計すると、室温爆発限界の200倍の濃縮度でも安定に貯蔵できるということがわかった。それでは気体水素はどうかとやってみると、77Kでは結構入り貯蔵可能であるが、室温ではほとんど入らないということがわかった。吸着エネルギーとしては15–20kJ/mol必要である。そこで、理論化学の観点から、配位数をまだ残しておいたリチウムプラスイオンを膜の孔の中に入れておくと、例えば4.5wt%室温で貯蔵可能という結果が報告されている。言い変えると、水素貯蔵の実現には理論化学との緊密な連携による研究が今一番重要ではないかと思っている。

貯蔵材の場合、材料の重さを軽くする研究は重要である。構造をつないでいる金属元素の研究例としては、軽い金属、すなわち、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、などを使う例もあり、その材料の報告例はますます増加している。

この物質の細孔はサイズが非常に均一であることから、ナノサイズの反応容器として制御されたポリマー合成も可能である。モノマーを均一に入れておき、そこで反応を生じさせると、非常に立体規制されたポリマー構造ができ上がる。ポリアセチレン合成の例では、通常のバルクスケールの容器（フラスコや反応釜）シスアセチレンが一定量混入してきてコンダクティビティが悪くなるが、細孔物質で作ると立体配置の規制ができてトランスアセチレン体が選択的に生成する。

次に、燃料電池の電解質膜材料において新しいプロトン伝導膜としての可能性を持つPCPを合成できた例を紹介する。水を担体とするプロトン伝導は100℃までしか使えないが、イミダゾール担体としてナノチャンネルに導入すると、150℃に加熱しても安定に保持されること、さらに、細孔内で規則配列することにより、効率のよいプロトン伝導体ができることが明らかになった。これはPCPと担体の多様性を考えると今後、ますます研究が進められ多くのプロトン伝導体合成されるものと期待される。

最も重要なアプリケーションとして、希薄物質の分離が考えられる。化学産業は蒸留操作を利用して多様な物質の分離をしており、非常に分離にエネルギーを使っていることは言うまでもない。分離こそもっともエネルギーを必要とする操作である。ところで、空気中の成分をながめると、窒素、酸素が多量に存在し、アルゴンが比較的

多く存在する。一方、二酸化炭素は少ない部類に入る。例えば宇宙船の中で人間の呼吸により二酸化炭素が増えるが、それでも500ppmである。そのあたりになると生命に関わってくる。その希薄な二酸化炭素を、簡便に、低エネルギーで分離するという課題に答える材料は現在のところ存在しない。

さらに、六畳間が10個くらいの体積の空気には、キセノンの気体は3ml程度しかない。これを多孔性材料を用いて分離、取り出す技術は一切ないので、多孔性材料の研究開発には意義がある。ただし、形状選択性だけを利用する方法では難しい。我々が考えているのは、形状以外の認識の仕方があるのではないか、という点に着目し、ゲスト分子が吸着されると構造が変形する応答性を持つ結晶（ソフトポーラスクリスタルと呼んでいる）を用いる新しいコンセプトの研究である。最近、このコンセプト、新しい吸着現象をまとめた総説を発表したので参照していただきたい。

さらに高機能の多孔性材料を実現するやり方には二通りある。一つは、一つの孔に全部機能を入れる、これを多能性と呼ぶ。もう一つは、一つ一つ別の機能を持った物質を張り合わせていくというハイブリッドの考え方である。一つの孔に全部機能を入れるというのは、まさに孔自体が応答する、というイメージだが、張り合わせるやり方は機能と構造の設計をしやすいという点で優れている。

これを実現するために、ナノ～メソ形態、すなわち薄膜結晶、コアシェル、layer-by-layerでくみ上げた結晶を作っていくことが重要になる。我々のグループで成功したコアシェル型のPCPをここに示す。このような構造体の実現すると、たとえばコア結晶の中で貯蔵、外部結晶は分離機能を持たせた選択的貯蔵機能を持つ材料が生まれ出される。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

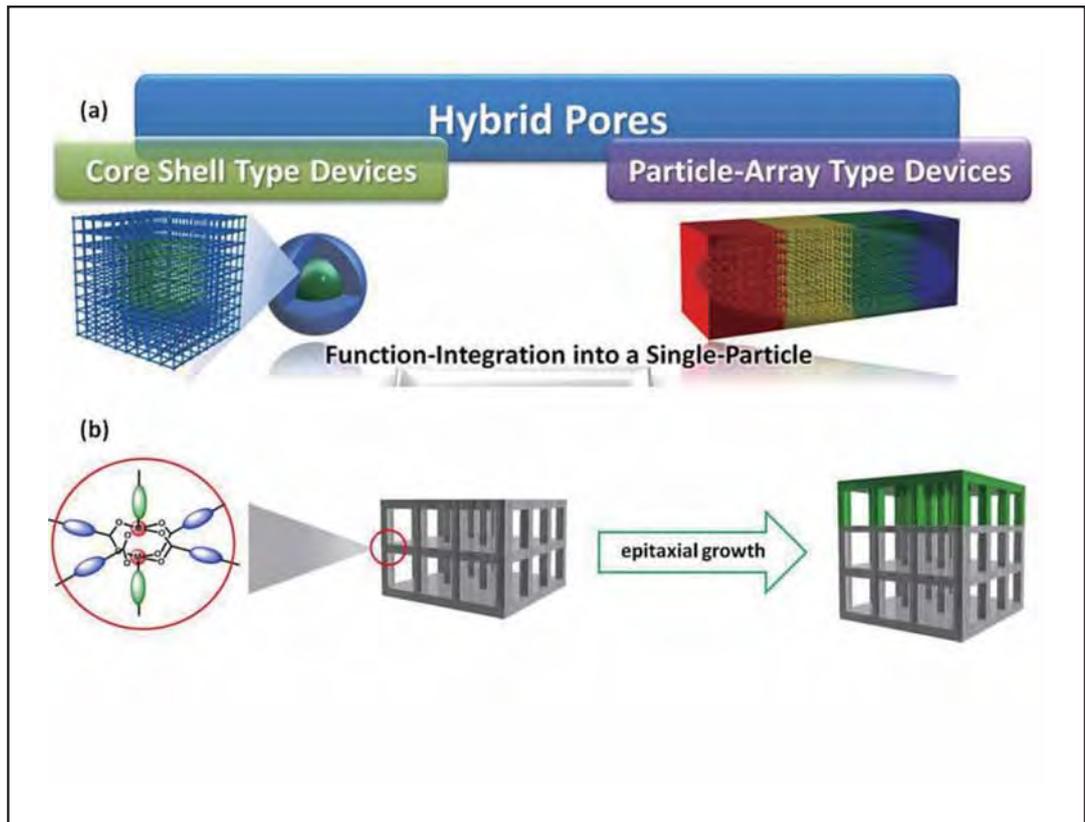


図3.4-2 ハイブリッド細孔：コアシェルタイプと配列タイプ

このPCP結晶は、有機分子と金属イオンでできている。その表面は非常に粗いだろうと予想していたが、意外ときれいであることがわかってきた。そこにこのような配位子を積み上げていけば、また違う性質を持つ結晶のコートを着せることができる。ということで、イメージはこのようなムービーになる。内部のコア結晶の外側に新たに結晶を組み上げていくことで、異なる機能を持った物質をどんどん合成できる。

実際に実験してみたのは、内部が亜鉛で外部が銅で組み上がった錯体だが、これは見事に、全部衣を着たものや、サンドイッチになったものなど、いろいろなものができている。原理的には多層にして貯蔵、反応、またはゲート効果を出せるという、まさに燃料電池の小型版のようなシステムもできるのではないかと考えている。

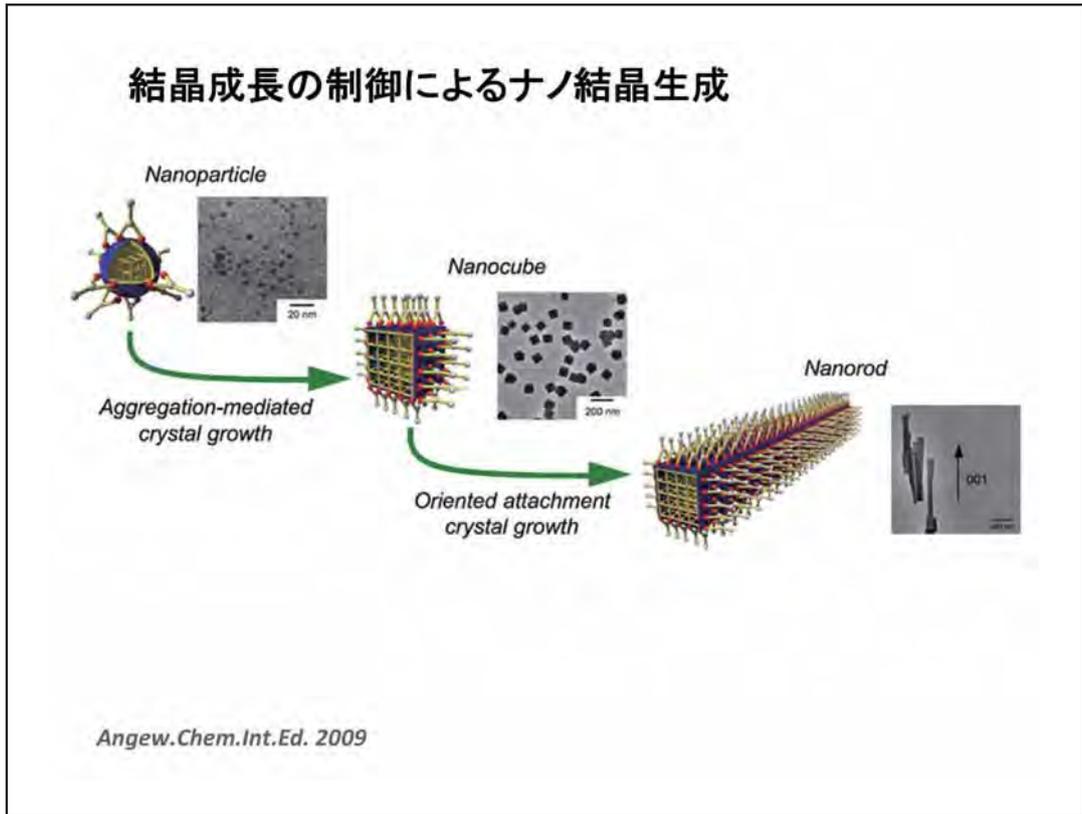


図3.4-3 結晶性長制御によるナノ結晶生成

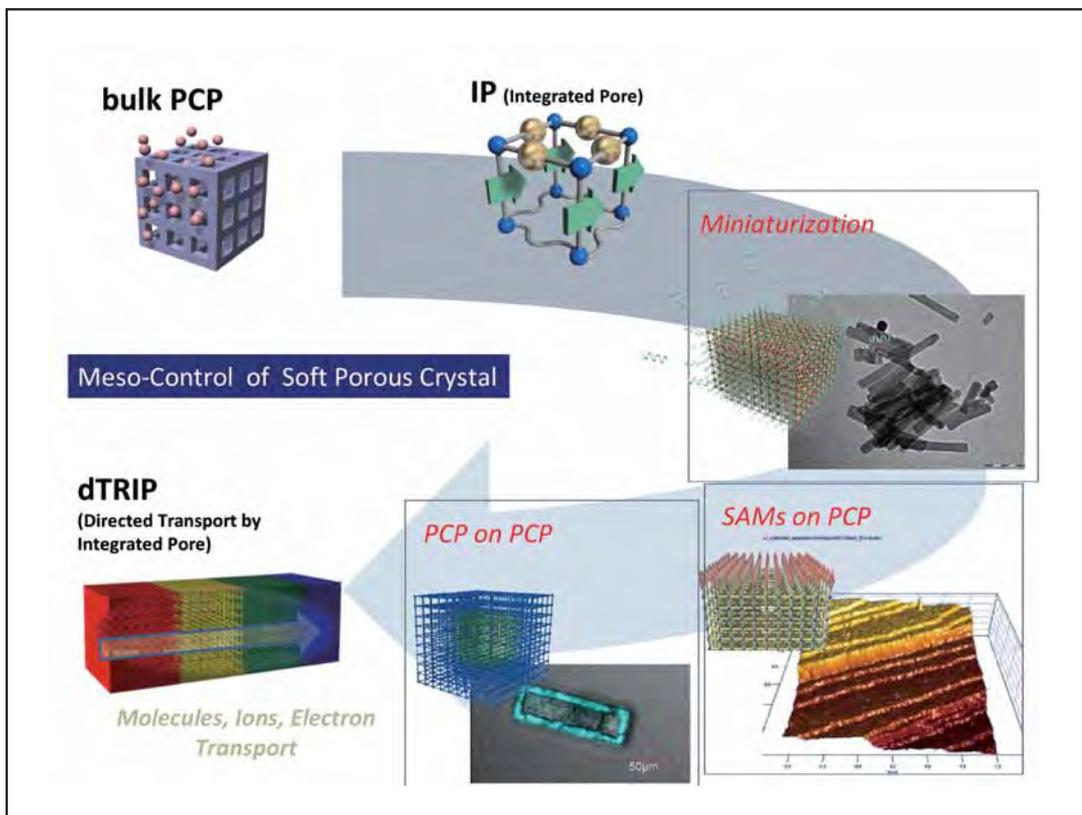


図3.4-4 ソフトポーラスクリスタルのメソ制御

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

もう一つは、サイズを小さくするために行っている研究がナノ結晶の成長である。我々がモジュレーターと呼んでいるナノサイズのビルディングブロック（金属イオンと有機分子）をうまく使うことで、このような数～数十ナノメートルサイズの立方体結晶をつくる。この物質の場合は、この前後2面がまだ反応できるため、アタッチメント機構で、この面同士を張り合わせてナノロッドを構築する、というようなことまでできるようになってきた。

実際に、バルク結晶の場合よりナノロッド結晶で物質の吸蔵を行う方が多量に吸蔵できる。たとえばこれは窒素吸蔵の例である。この理由は、ディフェクトが少ないためであり、それだけ構造の制御ができていているということを表している。

今後の研究の方向は、すでに述べた機能のインテグレーションがあるが、さらに発展させて、ナノ結晶をつくり、その表面を外部環境に順応するように修飾することによってさらに複雑な機能構造体、例えば、細胞、組織にまで適用可能な材料を生み出していくことが考えられる。構造の形態としてはナノ結晶、ナノロッドだけでなく、層状にlayer-by-layerでつくることによって、一種の膜状のイオン、分子のトランスポーターのような材料をつくり、このチャンネル空間を一方向性を持って運搬するものまで設計、実現するという方向に進みつつある。

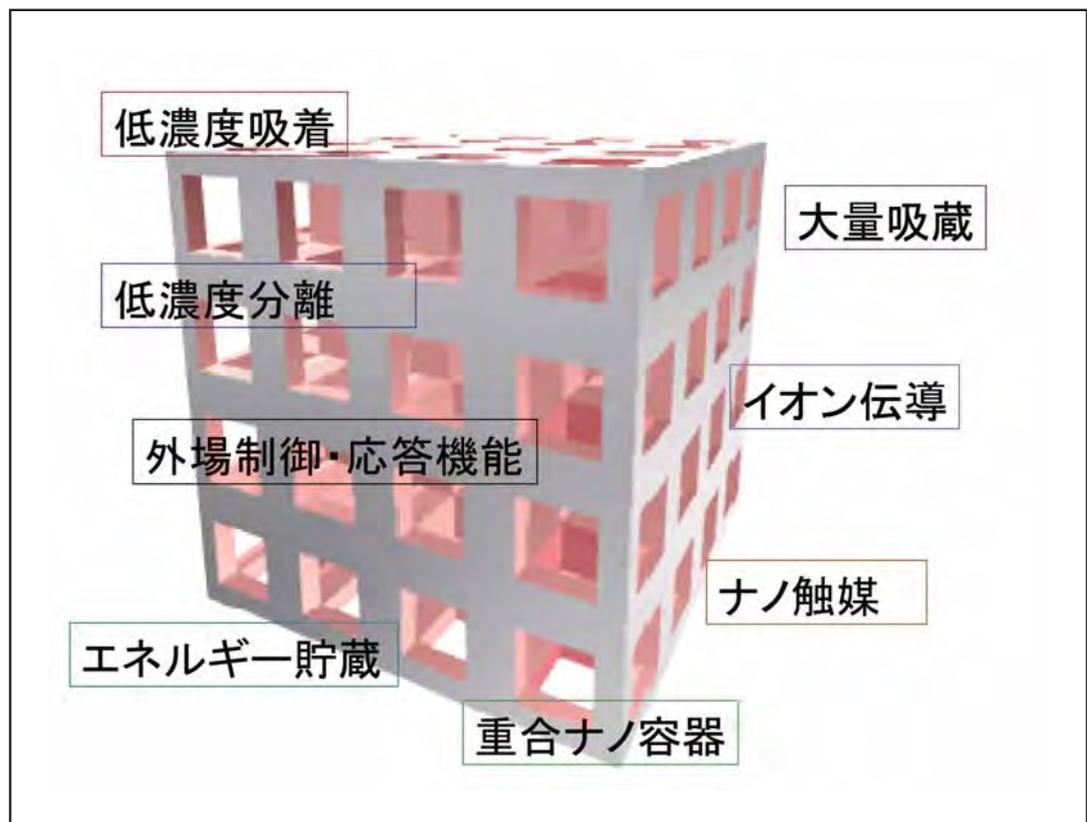


図3.4-5 統合細孔に期待される機能

BASFはいち早くPCP/MOFに注目しており、投資もしてきているが、彼らの材料に対する見解は概ね次のようである。すなわち、ゼオライトとPCPとを比べると、

酸触媒としてはゼオライトのほうがよいであろう。ただし、金属イオンが関わってくる触媒としては、PCPが非常に均一に方向まで制御可能なため優れたものができる可能性がある。また、ガス分離は今のところイーブンの見解である。水素に関しては、比較的強い相互作用の物質が見つければ、PCPで軽量のメリットが生かせるはずである。将来的な方向性としては、既存技術と競合するというよりは、補完するような技術になるのではないかと予測している。

私としては、まず低濃度吸着、低濃度分離が非常に重要ではないかと考えている。応答機能に関しては、今後様々な領域の研究者と討論、共同研究を進め詰めていきたい。構造がトランスフォーメーションするので、エネルギー貯蔵、イオン輸送、反応など広範囲の応用が考えられるはずである。

質疑・議論

Q： 今話題に出た物質は、何度くらいの温度まで安定か。

A： この材料は250~600℃くらいまで。私の材料は250℃くらいで、カルボキシレートが配位した亜鉛錯体では500℃くらいまで安定である。

Q： 統合細孔のサイズというのは寸法としてどの程度の範囲で変えられるか？

A： マイクロ孔といっているものは2nm以下である。

Q： 1nm以下も？

A： それはもう一番得意なところ。もっと大きなものも作れるが、統合していく際に、構造的、機械強度的が弱くなることは避けられない。孔サイズが2nm以下のマイクロ孔であれば、問題ないと思っている。

Q： CO₂や水素の選択的吸着を、物理吸着で実現するか、化学的吸着にするか、複数の考え方があるが、いずれにせよ、温暖化の問題も絡めて、今産業的には非常に重要な分野になっている。先生の材料を設計する際の、ガイディングプリンシプル（指導原理）のようなものはあるのか？

A： 十分ある。まず表面と相互作用する必要がある、そのエネルギーを設計する必要がある。

Q： 表面との相互作用は、共有結合と考えればよいのか？

A： いや、共有結合まではいかない。なぜなら、溜め込み式のように吸着した物質を放出・除去する必要がない場合はそれでもよいが、一度吸着・吸蔵した物質を放出して、再使用することを考える場合は、共有結合よりも弱い結合エネルギーの相互作用が必要になる。現状のCO₂吸蔵技術は、基本的に液相法であり、水の中に20%くらいアミンを溶かして、CO₂を吸わせ、放出・再生する際には減圧・加熱して無理やり放出させているので、莫大なエネルギーを消費している。適切なPCP物質を使うと、もっと弱い相互作用で、すなわち、低消費エネルギーでその出し入れができる可能性がある。ただし、吸着・吸蔵したい物質が非常に薄い

濃度の場合でも、トラップしたり、分離したりするためには、やはりもう少しエネルギーを上げるか、あるいは、分離という考え方であれば、どちらかが優先的に留まっていれば分離できるわけだから、弱い相互作用でも物質選択性を高くする構造体をつくれれば、低エネルギーで分離できる、という考え方もある。

Q： 多能性と融合という点が印象深かったが、一つのサイトでありながら多能だというのは細孔分子の特徴なのか？

A： はい。実際に多能な細孔をどのように構築しているかという、ABCDEFGというように複数の異なる種類のコンポーネントを最初から一つ一つ順番に組み立てていくような、マックスウェルの悪魔のようなことはできないので、一気にいろいろな組み合わせの細孔をものすごい速さでたくさん作ってしまう。そのときには現在は、ハイスループット合成を行うことが強力的に必要で、そのおかげでいい材料が見つかることが多い。

3.5. 有機シリカハイブリッド材料で何ができるか：

稲垣 伸二（豊田中央研究所）

有機シリカには細孔のないものもあるので、ここではあくまでも規則的な細孔、いわゆるメソポーラス構造を持った有機シリカハイブリッド材料で何ができるかについて述べる。その前に、メソポーラス物質の特長を活かした応用の可能性について述べる。まず、均一なナノ空間を反応場として利用する場合、制限された空間内での特異な反応挙動を利用した触媒応用、あるいは更に高度な反応場を設計した人工酵素への応用が期待される。ナノ空間を吸着場としてとらえた場合、ガス吸蔵、ドラッグデリバリー、あるいは吸着ヒートポンプへの応用が期待される。ナノ空間を、物質合成の鑄型として利用する場合は、物質のサイズと形状をナノサイズで制御できるため、特異な光・電子あるいは磁性機能の発現が期待できる。その他、メソポーラス物質は、非常に大きな表面積(1000m²/g)を有するため、種々の機能物質の固定担体としての応用が期待される。例えば蛍光分子を消光させることなく高分散に担持したり、数nmの大きさの酵素も担持できる。ナノ空間は、物質拡散においても大きなメリットがある。現在、喫緊の課題になっている高性能電池の実現において、イオンを高効率に拡散可能な材料の開発が求められている。固体電解質あるいは電極材料にナノチャネルを形成し、イオン拡散を促進する試みが既に始まっている。自動車産業においても非常に重要な課題である。最後に、ナノ空間を利用したナノ接合について述べる。異種物質の接合は、光電変換、半導体デバイス、ELなど幅広い技術に利用されているが、高性能化のためにより微細なスケールでの接合が求められている。ナノ空間に物質を充填するだけで、細孔壁との間に異種物質のナノ接合が容易に形成できる。

この様に、メソポーラス物質は、エネルギー・環境、エレクトロニクス、医療など幅広い技術に大きな可能性を持っていると考える。メソポーラス材料は非常に優れた構造設計性を持っており、応用に応じ空間の制御、サイズ、形状、骨格の組成制御、更には形態制御が可能である。特に、薄膜、配向膜、あるいは自立膜をはじめとする形態制御ができることは、実用上大きなメリットになる。また、骨格の組成は機能に直結するため機能発現において特に重要である。空間の機能に加え、骨格にいかほど高度な機能を付与するかが鍵である。歴史的に見てもメソポーラスの骨格組成は大幅に拡張されてきている。シリケートから始まり、遷移金属酸化物、金属、炭素、そして最近では有機/無機ハイブリッド、あるいは有機100%もできる様になり、組成の多様性という意味では非常に魅力的な材料と言える（図3.5-1）。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

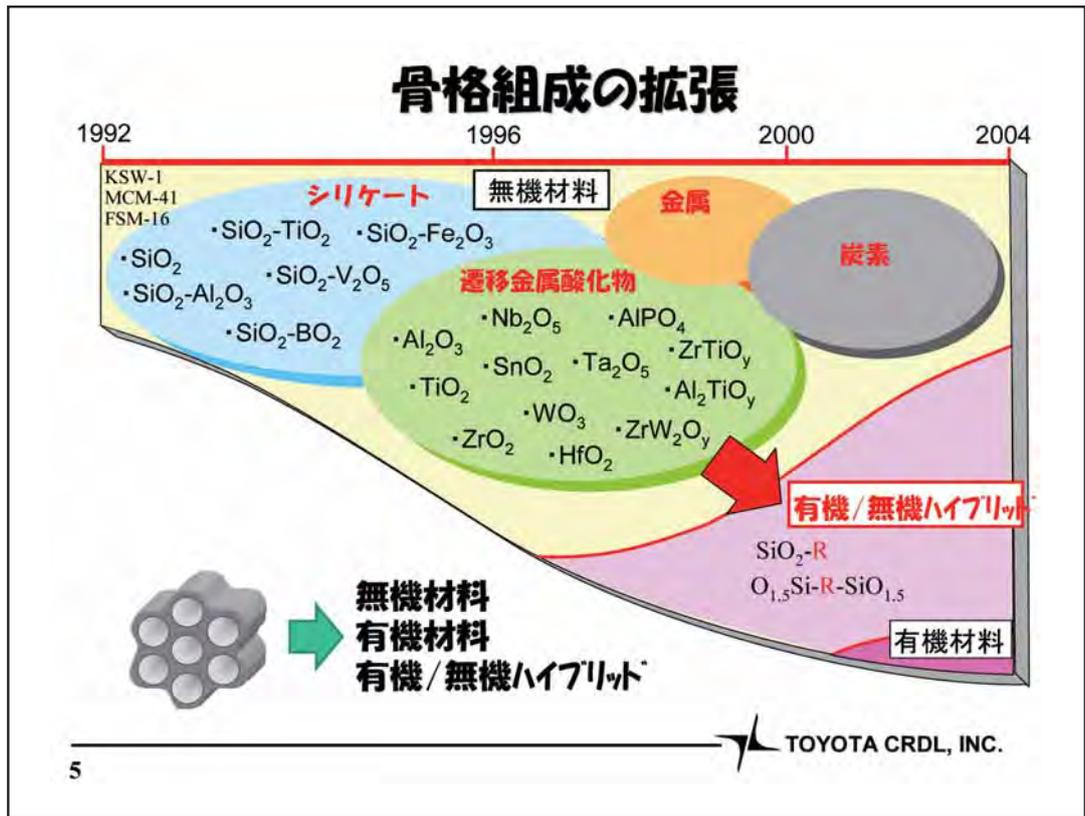


図3.5-1 骨格組成の拡張

有機/無機ハイブリッド構造のメソポーラス有機シリカは、有機基を組込んだ有機シラン原料から界面活性剤を鋳型に合成されるが、有機基が細孔表面ではなく、骨格中に組み込まれている点が特徴である（図3.5-2）。当初は、有機基が細孔壁中で不規則配列したものしか得られなかったが、条件を整えると有機基が規則配列することが分かった。メソポーラス有機シリカは、原料中にあらかじめ仕組んでおくことで、多様な有機物を骨格に付与できるという特徴がある。また、シリケートの縮合による共有結合の安定な骨格構造を持っており、高い耐熱性、化学的安定性を有している。更に、ゾルゲル反応の利用により、均一な透明膜を容易につくることができる。

メソポーラス有機シリカ(PMO)

架橋有機シラン



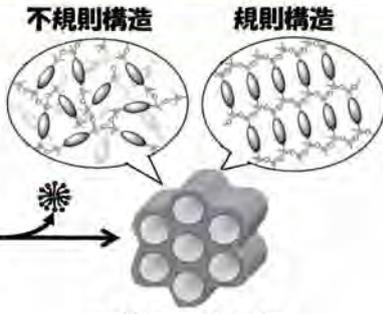
界面活性剤



(i) 自己組織化
(ii) 縮合



有機シリカ骨格



特徴

- ・骨格に多様な機能を付与可
- ・共有結合の安定な骨格構造
- ・膜化が容易 (Y 法)

J. Am. Chem. Soc. 1999, 121, 9611.
Nature 2002, 416, 304.



図3.5-2 メソポーラス有機シリカ

これまでに様々な有機基の導入が試みられ、メソポーラス骨格に多様な触媒、吸着、光機能、電気機能が付与されてきた。これら機能性メソポーラス物質の触媒や吸着剤への応用が多数報告されているが、それらでは比表面積が大きいというメソポーラス物質の特徴を利用した応用に留まっており、ナノ空間ならではの特徴を活かした応用例は少なかった。最近、我々は光吸収性の有機基を導入した光捕集アンテナ機能の構築と、電荷輸送性の有機基を導入した光電変換系の構築の提案を行っている(図3.5-3)。光捕集アンテナ機能は、もともとは光合成の非常に重要な機能であり、太陽の光エネルギーを吸収して反応中心に送り込む役割を担う。クロロフィル分子がリング状に配列したアンテナから中心の空隙に存在する反応中心に光エネルギーが集約される。ここでは、約200個のクロロフィル分子から1個の反応中心に、ほとんど100%の効率で励起エネルギーを集めている。既に、 dendrimer や環状ポルフィリンなど人工の光捕集アンテナは提案されているが、これらのほとんどは溶液系でしか使えないため、実際に光触媒系を構築できた例はまだ僅かしかない。

PMOの新しい機能の紹介

1. 光捕集アンテナ機能

- ・ 光触媒(人工光合成)
- ・ 蛍光膜
- ・ 蛍光センサー



2. 電荷輸送機能

- ・ 光電変換
- ・ 有機EL
- ・ センサー





8

図3.5-3 PMOの新しい機能

我々は、メソポーラス有機シリカが非常に優れた光捕集アンテナ機能を示すことを見出した。つまり、メソポーラス骨格に存在する有機基が吸収した光エネルギーが細孔内に集まるという現象を発見した。吸収する光の波長は、骨格内の有機基の種類で決まる。例えばビフェニル基であれば、紫外域の270nmの光を吸収して、そのエネルギーが細孔中にドーブした少量のクマリン色素にほとんどロスなく集まる。この時の量子効率ほぼ100%である。クマリン色素の濃度を変える実験により、約125個のビフェニル基から1個のクマリンにほぼ100%の効率でエネルギーが集まることが判明し、光合成に近い光捕集アンテナ機能が実現できていることが分かった。クマリン色素を直接励起しても発光は弱い、ビフェニル骨格を励起すると非常に強い発光が観察された。これが正にメソポーラス骨格によるアンテナ効果であり、壁と空間を使ったナノ空間の新しい利用法であると考えられる。この光捕集アンテナを利用して、実際に光合成を模倣した光触媒系の構築を行った。レニウム錯体は、溶液に溶けた状態で光を当てるとCO₂をCOに還元する光触媒機能があるが、これを光捕集機能を持ったメソポーラス有機シリカの細孔内に共有結合で固定した。この物質に光を照射したところ、細孔壁が光を効率的に吸収し、その励起エネルギーが細孔内のレニウム錯体に効率的に移動し、レニウム錯体のCO₂還元活性が増強されることが分かった。レニウム錯体を直接励起した場合に比べて、はるかに高い活性が発現した。これは正に光合成が行っている光反応の初期過程、光を集めて反応中心に集めることを実際に模倣

できたと言える。更に、エネルギー移動だけでなく、骨格有機基からの電子移動による光触媒系の構築にも成功した。電子受容体の高いピオロゲン分子を有機基の骨格に固定したところ、骨格からピオロゲンへの電子移動が起こり、更に細孔内に導入した白金上へ電子移動が起こり、水を還元し水素が発生することが確認された。

この光捕集機能をもったメソポーラス有機シリカは、光触媒だけではなく蛍光材料への応用も期待される。メソポーラス骨格に、400nmの波長の光で励起すると青色に発光する有機基を導入し、細孔内に黄色に発光する色素を導入した。骨格の有機基を励起すると、その励起エネルギーの一部が細孔内色素に移動し、骨格の青色と細孔内色素の黄色の両方の発光により、疑似白色ができた。この蛍光体は、紫外LEDと組み合わせた白色LEDとしての応用が期待される。従来、白色LEDには、粉末状の無機蛍光体を透明な樹脂に分散させて使用されていたが、蛍光粒子による散乱ロスが問題となっていた。メソポーラス有機シリカは、透明な薄膜として得ることができるため散乱ロスが小さいこと、そして有機色素の蛍光量子収率も70%以上と高いものが多いため、高い外部効率期待できる。骨格有機基、細孔内色素、そしてそれらの比率を調整することで、励起光と発光波長を幅広く調整することができる。

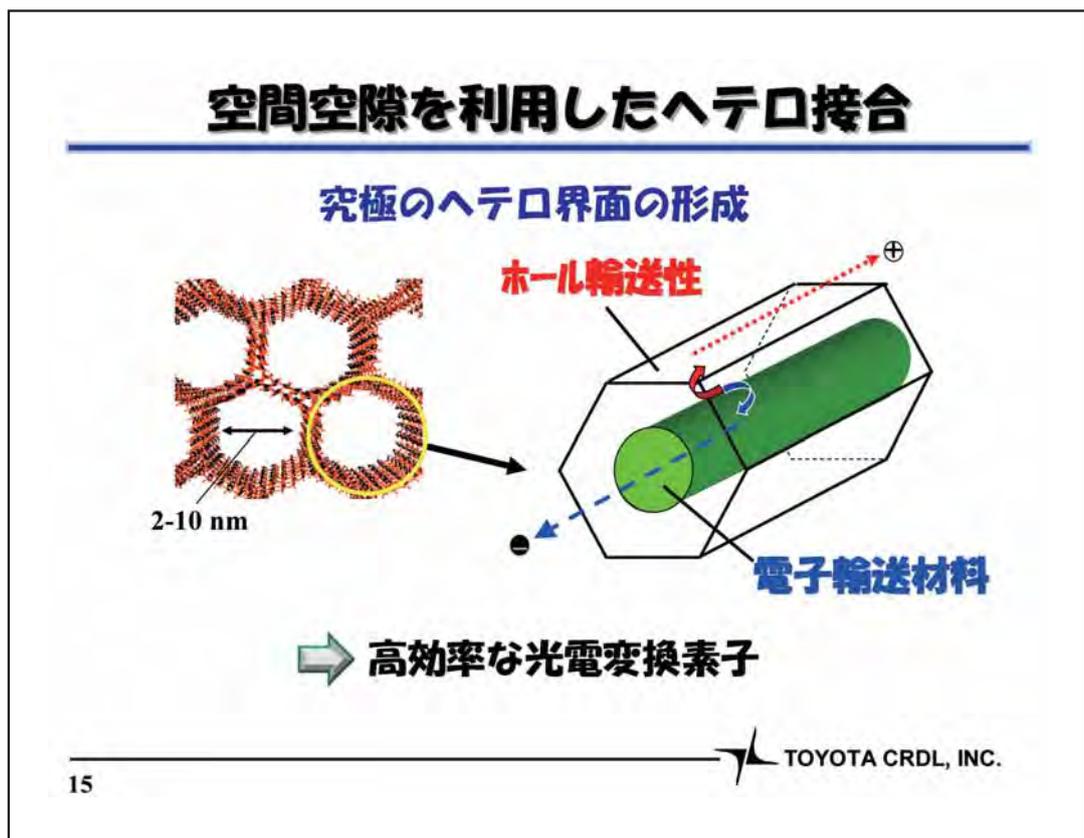


図3.5-4 空間空隙を利用したヘテロ接合

最後にホール輸送性PMOの合成について述べる (図3.5-4)。骨格に導入する有機

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

基をうまく選択すると電荷輸送性を持たせることができる。タイムオブフライト法で測定すると、 $3.2 \times 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ くらいの伝導性があることが判明している。現状では壁の中で有機基がランダムに並んでいるため値は低いが、規則的に並べることによって2桁、3桁上げることは十分可能と考えている。有機半導体では、高いものでは $10^0 \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ くらいの値が報告されているが、 $10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ まで向上できれば様々な応用が可能と考える。ホール輸送性のメソポーラス物質の細孔内に電子輸送性材料を充填できれば、界面に非常に大きな接合界面が形成でき、高効率な光電変換素子を構築できる可能性がある。メソ構造を使ったヘテロ接合界面の形成は容易に考えられ、実際、学会レベルでは欧米からもこの様な提案が出されているので、開発を急ぐ必要がある。図3.5-5に重要課題を挙げる。特に光・電子機能の空間空隙材料、あるいはヘテロ界面形成について、国を挙げてやる必要があると考える。

重要研究課題

- ・ 制御された細孔構造もつ高強度膜材料
- ・ ナノチャンネルを形成した電極・電解質材料
- ・ ナノ孔の特徴を活かした触媒材料
- ・ 光・電子機能を付与した空間空隙材料
- ・ 空間空隙を利用した生体材料
- ・ ナノ空間を利用したヘテロ界面形成

16


図3.5-5 重要研究課題

質疑：

Q： 光捕集アンテナについて、これほど集率が良ければ、光合成の様に2光子過程を使って直接可視光で水素を作るといった展開もあるのではないか。

A： それを目指している。現状は、あくまでも還元系。現在は犠牲試薬を使用し、電子を注入して励起させている。酸化系を作ることによって、水から電子を取り、供給できれば酸化還元系を構築でき、犠牲試薬なしで水素を出すことができる。

Q： 600nm内の可視光で実現を目指して欲しい。

A： 現在、骨格有機基をいろいろ拡張でき、紫外線、例えば最近はポルフィリンを入れることが可能であり、可視光の利用も十分対応できると考えている。

[1]
ワークショップの趣旨

[2]
セッション1

[3]
セッション2

[4]
セッション3

[5]
まとめ

付
録

3. 6. コメント

曾根 純一 (NEC)

- 二つのセッションでの議論を通じ、あらためて日本の化学の強さ、空間空隙技術の持つ潜在的可能性を実感した。
- ただし、日本の産業や喫緊の社会的課題（環境・エネルギー問題はその代表だが）に応用していく仕組みがないと、ポテンシャルのままでは止まってしまう。
- 本ワークショップを契機とし、応用する仕組みを真剣に考えていくことが求められているのではないか。
- 半導体メーカーやIT企業の立場から見て、空間空隙は、「半導体」「電池」「バイオセンサー」などの多様な用途への展開が可能な技術であると捉えている。

宮田 浩克 (キャノン)

- ナノ空間は、「吸蔵」「エネルギー移動」「高強度の構造材料」などとして多様な用途に展開できることが分かった。
- 今後の検討では、「ナノ空間でしか実現できないこと」「ナノ空間を使った方がうまく実現できること」「ナノ空間でも実現できること」を区分した上で、より有効な用途を選び出していくことが重要になるのではないか。
- 中でも、「エネルギーへの展開」、さらには「廃棄物、有害元素、大気汚染などの様々な環境問題をナノ空間で解決し、持続可能な社会を実現していく」ことなどが、有望な研究ターゲットになるのではないか。

細澤 治 (大成建設)

- 「ポーラス金属」は、孔の形態を調整する、孔に何かを含浸させ復元力を持たせることで、構造物のダンパーとして非常に面白い用途があるのではないか。
- 「捕集アンテナ」は、外壁サッシなどに組み込めば、外部のエネルギーを吸収し、吸収したエネルギーを建物として利用する仕組みにつながるのではないか。

4. セッション3 総合討論

4.1. イントロダクション：本間 格（産業技術総合研究所）

空間空隙制御・利用技術のシーズからニーズにかけてマッピングしてあるミニ俯瞰マップ（図1.2-4）において、重要なのは中央の戦略研究領域である。どのようなイノベーションがあるのか、すなわち、ナノ空間を使って得られる、あるいはナノ空間でしかできないような、革新的な性能などがあるのかについて議論したい。

今日はこれまで各先生方から、ナノ空間という共通キーワードを用いて、触媒、分離膜、熱電変換、エネルギーデバイス、バイオ、構造材料までどのようなフロント技術があるか、あるいは、それらを用いてどのような次の世代の技術が出てくるか、さまざまなご意見を頂戴してきた。この総合討論では、こういったさまざまな分野の先生方からのご意見をもとに、横断的な議論を進め、例えば、ある分野で用いられているコンセプトや材料が別の分野でも使えるのではないかと、それらを合わせればもっと素晴らしいものが出てくるのではないかと、応用分野を越えた共通重要技術があるのではないかと、というようなことも討議したい。

本日、LSIの世界で使われているメソポーラスシリカのLow-kの話があったが、ここでまず私から、あのようなメソポーラス材料を電極材料に利用する技術が、実は、電池の世界でも非常に重要だということを指摘する。

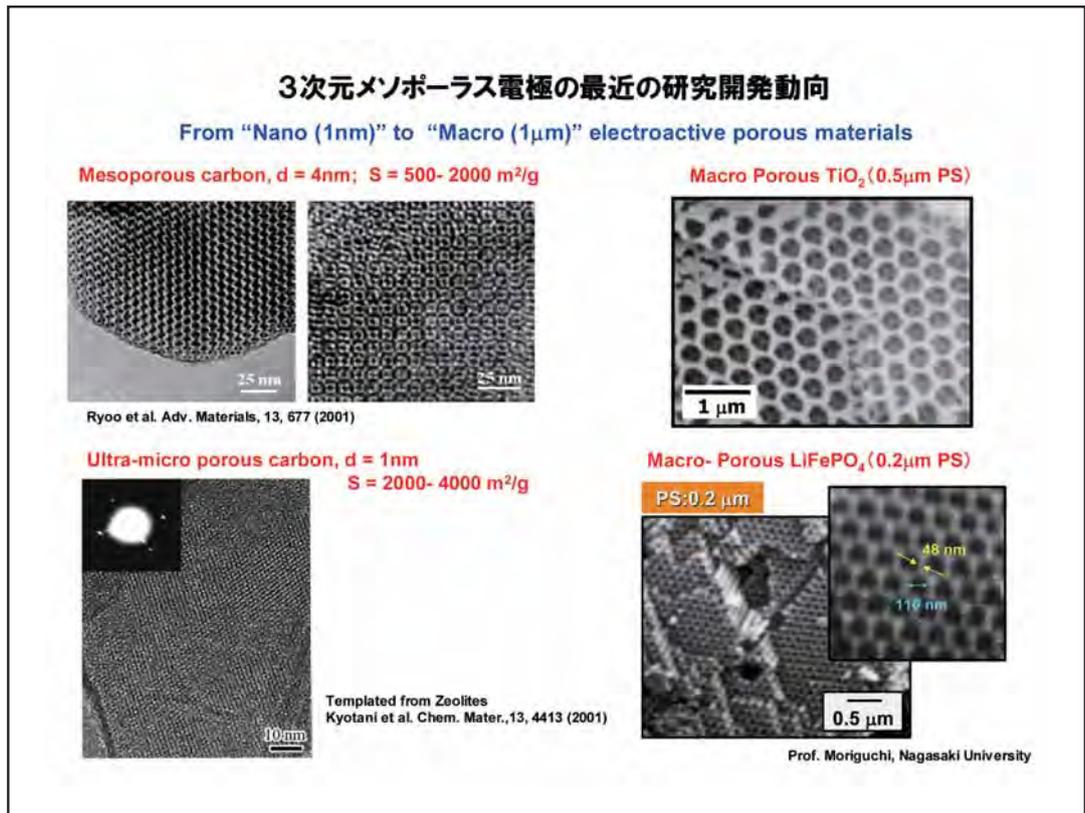


図4.1-1 3次元メソポーラス電極の最近の研究開発動向

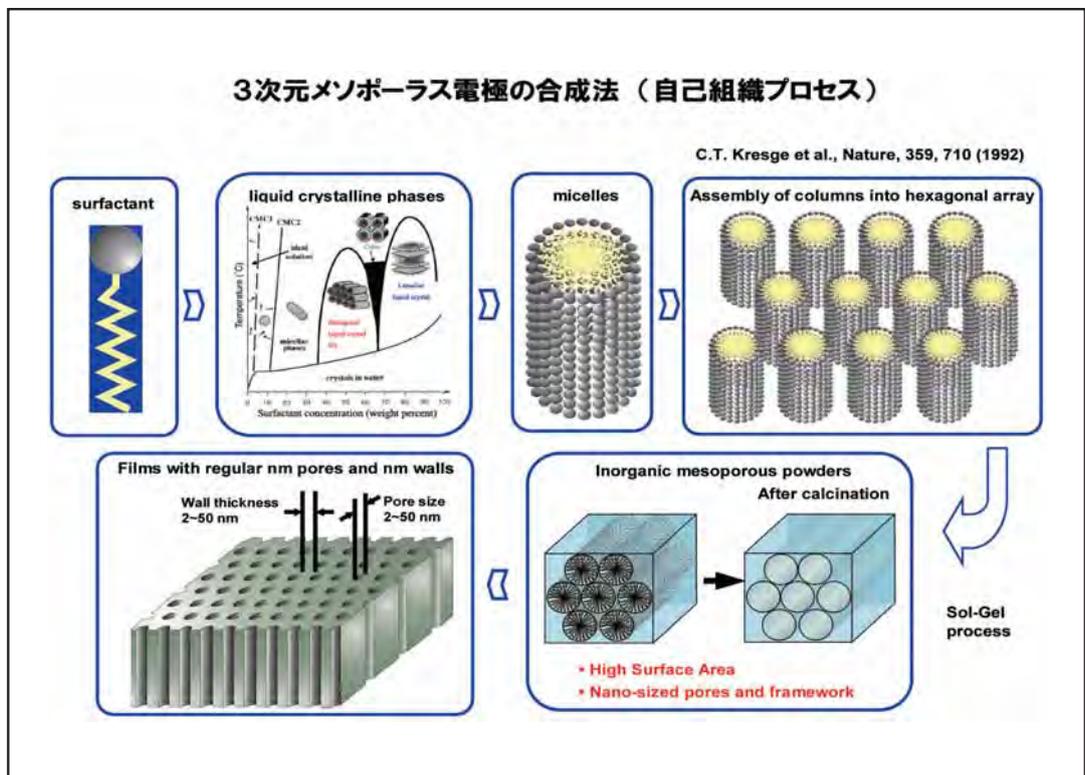


図4.1-2 3次元メソポーラス電極の合成法（自己組織プロセス）

図4.1-1は、メソポーラス電極の進展のレビュー図、図4.1-2は、自己組織プロセスを用いた代表的な3次元メソポーラス電極の合成法である。電極の場合は、フレームワークが電気化学的に活性を有する必要がある。電子やイオンが伝導し、それらのレドックス反応が起きるといことが要求される。図4.1-1では、カーボン系からやや複雑な結晶構造のメソポーラス、さらにマクロポーラスの電極までいくつかの研究を並べた。

まず、図4.1-1左下はゼオライトを鋳型として用いて作ったカーボンのゼオライトである。ゼオライトの孔の中にカーボンソースを入れ、それを焼成してカーボン化することによってできる。カーボンの場合は、ポアサイズ、あるいはフレームワークサイズが実に1nm、場合によってはサブnmの三次元的に連続なフレームワークができる。カーボンなので当然電子は通るし、ポアの中をガスやイオンが通れば三次元電極として使うことができる。

図4.1-1左上は、もう少し大きいフレームワークサイズを持っている、メソポーラスシリカをテンプレートして作ったメソポーラスカーボンである。4nmくらいのものできる。

図4.1-1左下の構造の場合、最大では4000m²/gの比表面積が得られる。キャパシターや電池への応用を考えると、もし4000m²/gの比表面積に完全に電気二重層が作ることができれば、そのエネルギー電子は鉛電池と同等になる。すなわち、ナノ空間を完全に利用して、電気二重層、ダブルレイヤーキャパシターとしてエネルギーを貯める形のフレームワークなり表面、ポアの使い方ができれば、カーボンだけで鉛蓄電池に匹敵するようなエネルギー密度を得るといった、エネルギー技術の世界で画期的なことが可能になる。現在はすべてのナノ空間を使うことができていないが、大いに議論すべきで、私は、例えば新しいイオン吸着メカニズムの開発とか、空間内のポテンシャルプロファイルのナノサイズ効果を使うといった新機軸のアプローチがあるのではないかと考えている。

次に図4.1-1右上は、同じく電気化学的に活性で、湿式太陽電池や触媒で重要な材料、メソポーラスチタニアで、これも界面活性剤を利用して4nmくらいからサブミクロンサイズのものまで作ることができる。従って、ミクロンオーダーで三次元のフレームワークのチタニアによって、光の波長あるいはその数分の1のオーダーの非常に規則正しい空間をコントロールして、フォトニックバンド的なものなどを作ることができれば、非常に効率の高い湿式太陽電池や、表面吸着色素の吸着係数の向上といった応用も考えられる。

さらに図4.1-1右下は、電気自動車用の二次電池の世界で活物質の電極材料として有望視されているリン酸鉄リチウム (LiFePO₄) を使っている。これは、ナチュラルアバンダンスの高い、リン酸と鉄とリチウムだけでできている絶縁体だが、絶縁体とはいえ、カーボンをうまく表面にコーティングすると電気化学的に活性になって電極として使える。リン酸鉄リチウムのフレームワークで、リチウムの組成が0の相と

1の相が2相共存反応を起こして蓄電することが出来るが、ここで重要なことは、リン酸系材料を用いても電気化学的にリチウムを可逆的に出し入れできることである。フレームワークの結晶構造が可逆的に相転移し、何回リチウムを出し入れして相が変わってもこの構造は壊れない。

上記のように、電源技術への応用においてメソポーラス電極は非常に有効であるが、これはLSIのLow-kの世界のプロセスと非常に似ていて、両者には非常に共通項があることを示した。共通的な開発要素があるのは、Low-kと二次電池との間だけでなく、例えばバイオや構造材料に関してもポーラス金属などのアプリケーションがある。この総合討論では、空間空隙というキーワードをベースに、どのような展開がありうるかを議論していきたい。

最後に、総合討論の対象として重要な共通検討項目を挙げる。アプリケーションを考えると、分離膜に代表されるように「スケールアップ」が非常に重要であり、そこではナノとマクロをつなげるようなシステムやプロセスが重要である。「利用技術」については、ここに書かれてない利用技術もあるかもしれないという観点で議論をしていただきたい。「自己組織化」あるいは「階層化」といったストラテジーで、空間、クラスター微粒子をどうやってアSEMBルしていくか、その辺も議論したい。さらに、「分離」や、「吸着」や、電池のような「物質輸送」に関しては、ナノ空間空隙がこれまでの性能をどれだけインプルーブするかが重要なポイントである。先ほど人工光合成についてのおもしろいコンセプトのプレゼンもあったが、「エネルギー変換」に関するデバイスに対してもナノ空間が有効であろう。こういった共通認識のもとで、これから議論していただきたい。

4. 2. 総合討論

Z1： 本日のセッションの議論を簡単にまとめる。

セッション1では「どのような空間空隙が必要なのか」というタイトルで御講演をいただいた。辰巳先生にはゼオライトを使った触媒における先端研究の内容の御紹介、松方先生には、スケールアップの問題等むしろ分離という非常に実用に近い技術のところでは産官学連携によるコンカレントな研究開発が必要であると御講演いただいた。15年・20年という長い時間スケールのものをどう短くしていくかという御指摘もあった。丹羽先生の、バイオセンサーとアプリケーションの御講演では、センサー技術に関しては分子認識の側面からインターフェースの構築、設計と、信号変換、検出の面からの電気や物理系の開発、両方を組み合わせなければならないという御指摘があり、特にこういう分子認識という分野のナノ空間空隙が有効に利用できるという話をいただいた。野末先生からは、ゼオライトの空間の中にカリウムのクラスター、メタルのクラスターを入れることによって強磁性が出てくるというお話があった。もともと磁性のない材料を組み合わせ、空間を利用することによって磁性材料をつくることができるという非常に興味深い内容であった。高島先生からは、空間的なフレームワークを有するような結晶構造の材料の熱電変換というお話があった。宮本先生からは、計算化学は空間空隙の機能をどこまで拡張できるかというテーマで、マルチスケールのシミュレーションを利用してその可能性に関してお話があった。企業参加者のコメントとして、曾根さんから半導体におけるポラス材料の有効性について。細澤さんから、構造材料に関して強度を持ちながら、あるいは生活空間においてポラス材料が利用できる可能性を御指摘いただいた。宮田さんからは、実用化する場合の重要な観点であるコストを御指摘いただいた。最後に、河村さんからは、Air Gap、空間そのものがLow-kに関しては一番よく、関連するフロントの技術を御紹介いただいた。むしろLSIの先端技術というのを化学系の材料にアプライして次のフェーズの材料の開発があるのではないかと感じた。

セッション2では、「空間空隙で何ができるか」というテーマで、シーズ側の立場で新しい空間の設計について御講演いただいた。金子先生からは、空間空隙の中のダイナミクス、イオンの拡散や吸着、あるいは物理化学的な状態に関して非常に特異的な現象が起きるという非常に興味深い話をいただいた。藤田先生からは、非常におもしろい新規な先端的な空間制御、ここまで空間が制御できるというお話をいただいた。中嶋先生からは、ポラス金属は構造材料のみならずバ

この4.2には、セッション3における総合討論の発言を記載し、その内容については次の5.まとめ (p.112以下) で総括します。また、発言者名については、座長をZ1, Z2、座長以外を発言順にA, B, Cと表記します。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

イオまで利用できるという話をいただいた。北川先生からは、統合細孔の観点から、希薄物質の分離からプロトン伝導、固体電解質、燃料電池に使えるような、エネルギーデバイスとして非常に興味深い、新規な特性を持った電解質材料が空間を利用して、そういうところに分子を並べることによって出てくるという、次の技術を開くような話をいただいた。稲垣先生からは、人工光合成や光触媒につながるような、光・電子機能を付与した多孔体に関する話をいただいた。

Z2: 触媒でどのような空間空隙を必要とするかといっても、あまりにも触媒反応のスペクトルが広いので、どのような空間空隙を設計すべきと一言では言えないということがわかった。膜分離も恐らく同じような側面があるだろう。一つ一つのデータをきっちり出していかないとそれどころではない、その前に、一つ一つの物質がどのような膜分離で、あるいは触媒でどうなるのかということを押さえていくことが必要である。したがって、インバースデザインというのはそう簡単ではなく、ここをこうすればこういうものができる、ここをこうすればこの性能のものができるはずだから合成化学者は頑張りなさいという段階ではないということ。一方、センサーはそれが非常に明確で、サイズ、表面構造、選択性あるいは感度その他に関して、ある種パラメーターはどういうところと相関するのかということを知りやすく御説明いただいた。ナノ構造、磁性は、伝導性骨格など、例えばアルミナシリケートでやっているところが伝導性骨格になれば、物理的にももしろいということをお話いただいた。熱電変換の場合は、高島先生のクラスレートの中でのお話であったので、熱電変換材料全体で空間というものがどう認識されていて、それはどの程度主要な役回りを果たすかということに関しては、また別の話だということになる。宮本先生からは、計算化学は任せなさいとポジティブな話だったが、限界を教えてください。計算速度は上がっていきうが、人間が置く前提条件によって恐らく結論が違ってくると思う。

A: 計算のシステム自体の問題ではなくて、境界条件。つまり、本当は表面がアモルファスなのに、理想的な結晶を描いてもいけない。豊富な実験データを全部コンピューターから写しとり、どこまで写しとれたかを丹念にチェックしていくプロセスというのが必要になってくる。

今はアジアでのものづくりの中で日本が先進的に役割を果たしているが、長い将来を考えると、ソフトウェアとその使い方、ソフトウェアというのをいかに精緻なものの中に組み込んで、いい商品に仕上げ、独自のものをつくり上げていくかということが産業全体としては必要になってくるのでは。今は実験というものがあり、それがどこまでできたかという観点。そうではなく、あまりものづくりの技術が次の世代に伝わっていないのではないかと思う。したがって、もう少しものづくりが歴史的な観点を持ってもいいのではないかという考えである。そういう観点からすると、かなりの部分がコンピューターに載ってきた。ただ、何

が載ってないかということ、コミュニケーション不足。境界条件とか、初期条件、どんな微分方程式を解いても、それが違っていたらだめ。あるいは、本当はオーダー・ディスオーダーの欠陥があるのに、それを無視した計算をするとバンド構造がめちゃくちゃになってしまう。そういう系も全部計算できるシステムをつくと、そんなに違わないのではないかと思う。

B: エネルギー関係で、空間空隙材料、あるいは材料化学に対する期待は高い。今まで我々のターゲットは経済性で決まっていたが、これからの環境・エネルギーは経済性だけではなく、温暖化という違った要素がある。材料でできる可能性は広がっており、その筆頭が環境・エネルギーの分野だと思う。

C: 社会の期待として挙げていた三項目の中の一つ、競争力の強化について、アンブレラ産業という軸と、エレメント産業という軸で分析を行った。発表にあったように、日本のエレメント産業の強さというのは世界一だが、特に機能性化学材料が強い。アンブレラ産業を日本でつくりたい。

D: アンブレラ産業を無視できないというのは間違いないが、実現は難しい。日本のインフラの問題、また、それを率いる俯瞰的視野を持っている人が圧倒的に少ないという大きな問題がある。しかしながら、今後どうやって戦っていくかといったときに、材料化学、物理学のような高い学術的なポテンシャルを武器としながらシステムのものを考えていく、あるいはそういうシステムの中で新しい技術の切り口を探していくというようなことをせざるを得ない。特に、エネルギー・環境関連は異業種が集まらないとうまくいかないし、学術的にも、技術的にも、工学としても多分野が集まらないとできないというような特徴がある。

E: 特化した研究課題は非常に重要であるが、せめて3分の2くらいの研究者を誘い込むような仕組みを最初につくった方がいい。

F: 多孔質のセラミックス材料をつくる技術を持っているのは日本とフランスだけであり、今は日本が先行しているので、日本から発信する産業にしたい。

メインの学会が違うメンバーが材料に関する最新の研究の意見交換をしながら自らの研究も考えていく、あるいは研究の枠組みを考えるコラボレーションの機会が非常に重要。

G: 日本の化学産業や関連産業の中で、低炭素、ゼロエミッションなプロセスを作り出すために、合成のイノベーションが必要。これからもバルクケミカルズ的合成を続けるのであれば、世界をリードする不均質系触媒プロセスを目指したい。

Z1: 白金を使う限り、燃料電池の世界規模での普及はあり得ない。白金を使わずに同様の活性を持つものをポーラス材料からつくる。または、空間を利用して物理化学的な状態を変えて中低温で通るような、革新的な固体電解質が出てくるという可能性に期待したい。

また、電気自動車で重要な観点は磁石。ありふれた材料を使って強力な磁石ができれば、元素戦略、資源制約の観点から、産業競争力のアップが期待できる。

- H: 理学系の研究者と応用の現場である企業とのフランクな関係があると、グローバルにいろいろな相談ができてよい。
- I: アンケート調査の結果は、時間軸で整理して、テーマをグルーピングして、それぞれの項目の具体的な目標値と、それが実現すると低炭素社会のどこに貢献するかを示すとよい。また、それぞれのテーマは難易度があるので、時間軸で整理した上で、さらに必要な基礎研究・応用研究を入れるとよい。
- Z2: 基礎研究として、もう一つ下の階層の技術名、概念も並ぶべき。
- B: ナノ材料、空間空隙材料に生体をうまく取り込む、あるいは組み合わせるというのも必要ではないか。
- J: 空間空隙材料をエネルギーに使うのは賛成。日本は遺伝子組み換えに規制があるが、エネルギーや廃棄物処理で遺伝子組み換えの技術を使い、このような材料を組み合わせるということも考えられる。
- K: 中国やアメリカでは、基礎領域でも実際の技術的な応用を目指した総合的な研究が行われているが、日本ではなかなかできていない。大学にも大型研究はあるが、必ずしも技術創成には向かっていない。ある程度ターゲットを決めて、世界的なレベルで日本独自の技術をつくるような緩い集合体を立ち上げてよいのでは。こういうものをモデルケースとして、サイエンスを実際的な研究で徐々に育てていってはどうか。
- Z2: アンケート調査の結果は、光触媒のような言葉を成り立たせている組成・構造、コンセプト・物理化学・評価等に分割し、その下支えとなっている学問・技術・評価等も分割して下に数段重ねてみると、多くの研究者が新規参入しやすくなりそうである。
- L: 化学的な視点で考えると、気体をコントロールすることが非常に大きなチャレンジ。また、細胞にはいろいろな空間があるので、空間空隙材料を使うことによって、ドラッグデリバリーだけではなく細胞の分化の制御等、時間はかかるが大きな分野になると思う。
- M: 光電変換、人工光合成等は幅広い技術を含んでいるので、デバイス化するためには分野融合が必要。最先端分野の人を集める分野融合と、エンジニアリングを活用して実用的な材料を作る融合が必要。
- I: アンケートの調査結果を空間空隙の役割・機能別に分類してはどうか。
- N: 産業界としては、もっと強度が高くてk値が2以下のものが本当にできるのか知りたい。いいものができれば使いたいが、業界ではあきらめつつある。
- Z1: 二次電池には燃料電池も含めて、空間材料が非常に重要。先端的な電源技術を開発するには電気化学だけではなく、物理、機械工学、システム工学等との異分野融合が望まれている。電源技術に関してはオールジャパンで異分野からの積極的な参加が必要である。

また、例えば空間空隙がこれまで歴史的にあまり使われてこなかった技術、

例えば熱電材料に積極的に連続的な空間を入れて熱伝導率を下げるといった試みによって、ブレイクスルーが起きるということもあるのではないか。

Z2： 光触媒でも太陽電池でも、他の材料と比較して性能を検討できるようなキャラクタリゼーションのセンターがあるとよい。

O： エネルギー問題は重要であるが、規模や目的によって解き方が違うので、一度整理したらよいのではないか。

5. まとめ (JST CRDS)

本ワークショップでは、空間空隙制御・利用技術の全体像を俯瞰するため、化学、物理、材料、エレクトロニクス、建設等、広範囲にわたる関連分野からご講演者およびコメントの先生方にご参加をいただき、研究分野のご紹介や将来展望、今後の重要研究課題、研究投資の意義等についてご講演をいただき、討論を行った。事前アンケートに寄せられた議論も含め、得られた結論を以下の観点でまとめる。

1) 物質設計における空間空隙概念の整理

空間空隙制御材料の関連する分野は化学、物理、材料科学、エレクトロニクス等多岐にわたり、分野ごとに個別の研究開発が進められてきた経緯がある。物質機能の設計という観点で、空間空隙材料の概念を統一的に理解し、課題解決へむけた戦略的研究開発に資する基礎概念を抽出・整理する。

2) 空間空隙制御材料の機能と、社会的課題（グローバル課題）との関係

持続可能社会実現などのグローバル課題解決を目指した研究開発における技術課題と、空間空隙制御材料の諸機能の関係について簡潔にまとめる。

3) 重要課題の整理

技術的課題に加え、異分野融合、拠点形成、人材育成、ファンディングシステム等の観点から、わが国の科学技術政策における制度設計上の課題も含めて整理する。

物質設計における空間空隙概念の整理

まず、議論の前提として、物質設計における空間空隙の本質を表す概念を整理しておく。いくぶん観念的な整理ではあるが、物質/材料技術に関連するこれまでに実施された各種施策やファンディング、研究プロジェクト等の位置づけや今後の重要課題を明らかにしようとする際に、物質科学的な側面からの俯瞰的整理は避けて通れない。

物質は総じて元素とそれらの結合によって形成され、必然的に空隙を有する。したがって、空隙の寸法は、原子間隔のオンGSTROOMオーダーから、メソ多孔体とよばれる物質で数ナノメートル、さらに、階層的、段階的にスケールアップした構造を経て、生物の骨や、鋼材、建設用コンクリートなどではマイクロ～ミリメートルオーダーの空孔が制御され、さらには、高層ビルディングなどの巨大建造物では、部屋空間がメートルオーダーの空隙構造を形成していると思なすこともできる。およそ空間空隙構造とは、構成元素とその結合によって構成される元素ネットワークの「すき間」を意味する概念である。ミクロレベルの空間空隙では相互作用する物質の性質を規定する側面を持ち、マクロレベルの空間空隙は、格子歪の蓄積を緩衝し、構造を安定化する。これは空間空隙が果たす役割の一例にすぎないが、あらゆる寸法レベル

で、物質が発現する性質を理解し、制御する上での一つの鍵概念と位置づけられる。

物質が発現する多様で豊かな諸機能の中でも、光、電気、熱、化学、力学的エネルギーなど、各種エネルギーの相互変換あるいは量子輸送等の機能の物理的起源は、構成元素の配置と、それによって決まる電子状態によって量子力学的に決定される。これらの現象は、原子寸法から、多くの場合、数ナノメートルより小さな寸法の空間で繰り広げられる相互作用過程によって決定されるが、たとえば、巨大建築物などで特に問題となる大地震のエネルギーを熱エネルギーに変換する免震、制震技術などで使われる材料においても、地震による巨大な力学的エネルギーをオイルやゴムなどのダンパーとなる素材を構成する元素の格子振動、すなわち熱に分散的に変換することにより構造物の力学的破壊（塑性変形）を防ぐ技術として応用されており、この場合にも、材料の性能を決めるのは、力学的エネルギーから熱エネルギーへ変換するミクロスコピックな物理過程が本質的な役割を果たしている。ましてや、創薬、人工分子合成の基礎となる触媒化学反応や分子認識などにおいては、原子・分子サイズのナノ構造制御が技術開発課題の核心といえる。それ以外の分野でも、近年世界的に大いに関心が高まっている持続可能社会実現へ向けた環境・エネルギー技術に革新をもたらす可能性が期待されている人工光合成などの光化学変換、太陽電池・光検出器などの光電変換、燃料電池・2次電池などの電気化学変換、熱電変換、超伝導、イオンおよび電子輸送の制御、物質の選択分離、吸着等の各種物質機能は、まさに、ナノメートル寸法の世界で誘起される物理過程によって発現し、制御される。空間空隙構造を相互作用の場として考え、相互作用の結果として各種の機能が発現する側面から、全体像を俯瞰的に理解することを目的として各概念をまとめたのが図5-1である。空間空隙物質とその機能の本質を理解するためにキーとなる概念を下記に整理する。

注目する対概念：「構造と機能」「場と相互作用」「規模と組織化」

それぞれについて具体的な視点を列挙すると、おおよそ下記のようなになる。

構造：次元、寸法、形状、配置、結合、電子状態、界面等

機能：変換（物質・エネルギー）、分離・吸着、輸送等

相互作用：化学、光、電気、磁気等

組織化：階層的自己組織化、複合クラスタ、異種材料接合（ハイブリッド、界面）、結晶成長、支持体担持、バルク埋入等

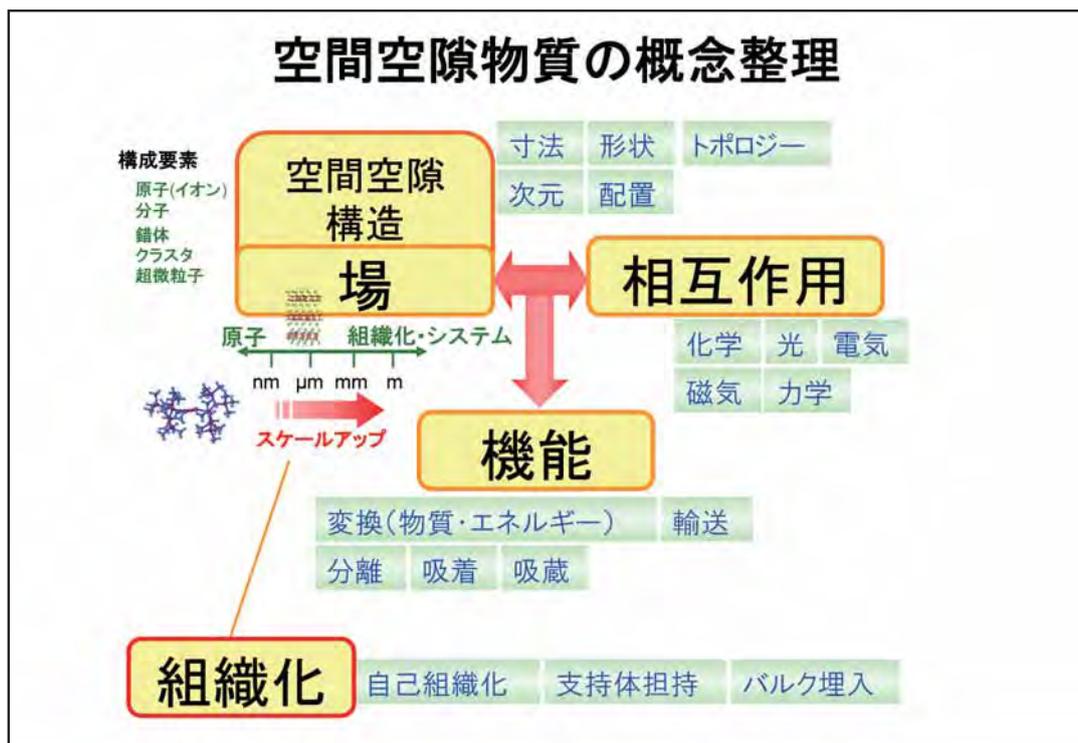


図5-1 空間空隙物質の概念整理

ナノ寸法制御により、原子・分子・イオン間相互作用の大きさの目安となる波動関数の重なりや、エネルギー準位、フェルミレベル、イオン極性などのパラメータを制御し、それらを元に、さらに大きな構造単位であるカゴ構造、ポケット構造、量子ドット、ワイヤ、カラム、網構造等の量子ナノ構造の電子状態で物質の性質が決まり、さらに、異種元素、異種構造結晶の界面・表面における分極や輸送、物質・エネルギー変換の諸機能が紡ぎ出される。この機能設計は、その構造体を構築する技術と原理的には独立のはずであるが、現状の技術水準では、構造の設計と、その構造を構築する方法の設計は密に結びついており、さらにそこに、機能の設計を重ねて織り込む必要がある。

「組織化」は、物質／材料を構築する原理と技術を象徴している。原子サイズからナノサイズレベルの構造体は、化学反応や結晶成長などを通して、多かれ少なかれ自己組織化の原理を介して構築される。出来上がった構造の機能を決定する重要なファクターとして、ナノサイズの空間空隙制御が重要であることは先に指摘したが、一方で、物質の構造が構築されていくその動的過程の中でも、空間空隙は本質的な役割を担っている。原子、分子やクラスター、かご構造等のナノ構造を、マイクロメートル～ミリメートルサイズの構造体にまでスケールアップしていく際には、個々の原子間の結合だけでなく、「粒」「相」「空孔」などが「界面」を介して接合する、より高次の組織構造を構成単位として、それらの間の距離間隔の制御、すなわち、空間空隙の適切な制御が必要不可欠となる。これは、単に構造全体のサイズのみならず、マクロサイズにおける構造的強度をも決定する。新機能材料開発の観点からは、ナノ構造物質

の先鋭的な諸機能を、社会実装に耐え得るマクロスケールでの応用につなげる観点から、機能と構造の両面を設計して実装する必要がある。この設計と実装の両立は困難な課題ではあるが、しかしその困難は解が存在しない困難ではなく、無限にある解の中から最も効率的に解を見つけ出す方法論に帰着されるべき課題であるといえる。近年、コンピュータの飛躍的な性能向上により、ミクロスコピックな物質設計には計算科学の支援が大いに期待できる状況となり、さらに、ここ10~20年来のナノ構造物質の合成・加工・観察・分析技術の進展と合わせて、ナノ構造物質のマクロ化へ向け21世紀のマルチスケール型物質材料開発への挑戦への準備が整いつつあるといえる。

空間空隙物質の整理

ナノ空間物質の一例として、本ワークショップでも扱ったゼオライト系触媒、C12A7化合物（超伝導、電子放出源）、また、熱電材料として研究され、特異なカゴ構造を有するクラスレートやスクッテルダイト結晶、多孔性規則ポリマー（ガス吸蔵、希薄気体濃縮）、等の空間空隙物質について整理した分類表を図5-2に示す。これらの材料では、空間空隙サイズと骨格構造のイオン性、ゲスト分子等により物質機能が制御されていることがわかる。

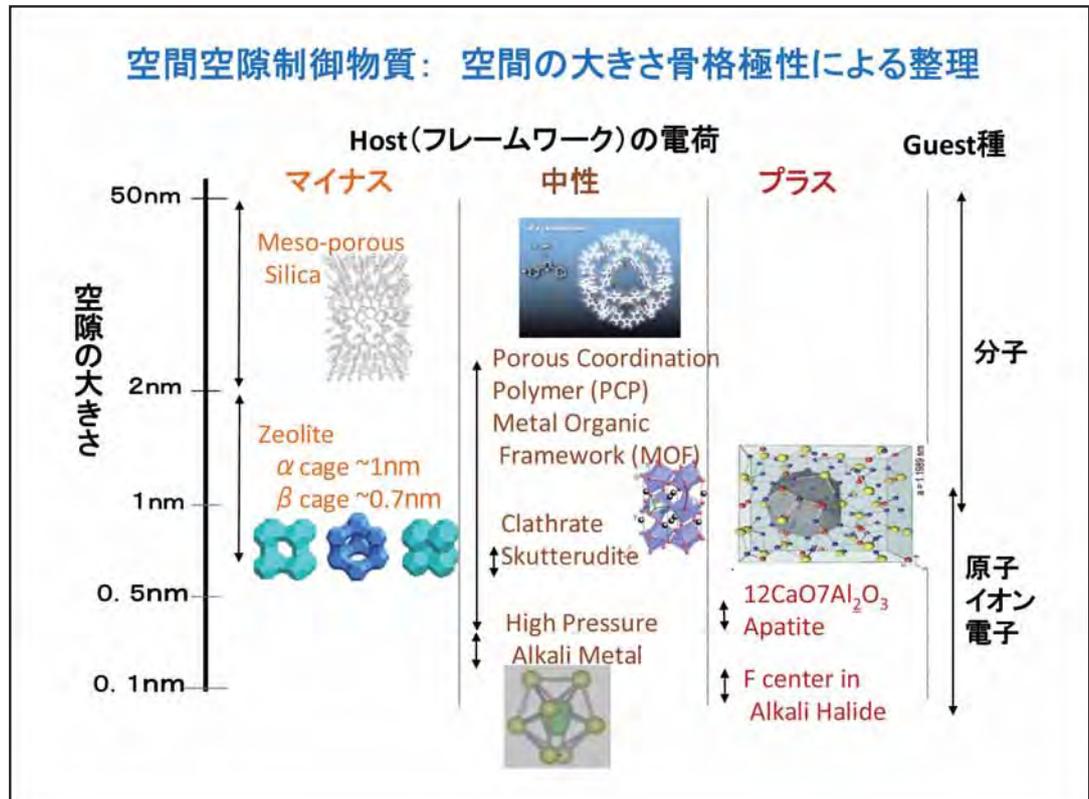


図5-2 空間サイズと骨格構造の極性による空間空隙物質の整理

構造形成法による整理

空間・空隙構造を形成する方法は、次のような考え方に整理される。

- 1) ビルドアップ法：結晶成長および化学合成法（固・液・気相成長、堆積・析出、縮合重合、分子等の自己組織化等）
- 2) テンプレート法（鑄型分子への凝集、選択成長等）
- 3) エッチング法（陽極酸化エッチング、発泡等）

原子・イオン・分子などを結合して組み立てるように空隙構造を創出するビルドアップ手法と、バルク材料の一部を削り取ることによって空隙構造を形成するエッチング法が考え方として対をなす。また、自己組織的にビルドアップされるナノ空間空隙構造は、テンプレートまたは分子サイズの鑄型を利用して形成される。近年、これらの手法がコンピュータの性能向上を背景とする計算化学の支援によって、解析性、予測性、設計性が格段に向上しており、材料設計技術として今後飛躍的な進展が期待される。さらに、DNAなど分子生物学的手法を導入して、非周期配列構造をシーケンス・プログラミングによって構築する手法が研究され、プログラミング可能なビルドアップ手法の模索が始まっている。これらをまとめて表5-1に示す。

手 法	原理・考え方		作製方法	機能物質／材料
ビルドアップ法	結晶成長	原子・イオンの組織化	気相・液相・固相成長、焼結、堆積、析出、縮合重合反応、有機化学合成、高分子合成	クラスレート、スクワテルダイト、ナノチューブ、規則化グラフェン、ゼオライト、有機／無機ハイブリッド、組織化超分子金属錯体、多孔性規則化ポリマー
	化学合成	結合と解離の制御 錯体、超分子等の組織化		
分子プログラミング	非周期配列設計	DNA等の分子選択的結合	分子生物学的方法 DNA増幅	DNAタイル、リボン、DNA配列金属
エッチング法	化学エッチング 物理エッチング	物質「除去」による空隙構造形成	陽極酸化、溶解、ガス・プラズマエッチング、選択エッチング、発泡（多孔性金属）	ポーラスシリコン、ポーラスアルミナ、ポーラス金属
テンプレート	ビルドアップまたはエッチングの位置制御	鑄型、マスクによる選択性	ミセル凝集、分子鑄型、メソポーラス鑄型、選択マスク	メソポーラスシリカ、メソポーラスカーボン、ゼオライト

表5-1 空間空隙材料の形成法

機能による整理

人類の直面する課題（グローバル課題）の解決には、科学技術の力が必要不可欠であり、なかでも、物質やエネルギーの変換や輸送、貯蔵等の諸機能を発現する機能物質／材料の研究開発は、人類の存亡と未来社会ビジョンの実現を賭けた地球戦略課題と位置づけられる。特に一次資源の乏しいわが国では、国際競争力、ないしは、その両輪としての国際貢献力を発揮し、国際社会に確固たる存在感を確立するためには、科学技術基本計画に基づいてこれまでに培ってきたわが国のナノテク・材料分野における研究開発の成果を存分に生かしつつ、継続的に革新的な機能物質を生み出し続けるための戦略的政策の立案がきわめて重要な時期を迎えている。本ワークショップでは、革新的物質機能を生み出す物理的・化学的相互作用の「場」を「空間空隙」ととらえ、その機能と構造の設計、合成にかかわる科学技術を総括し、重要課題を抽出した。

物質を材料として捉えることはすなわち「機能」に着目することに等しい。空間空隙の制御により発現可能な物質の「機能」は広大であり、本ワークショップにおける議論を元に、機能群を表5-2のように整理した。具体的な材料の提示はあくまで限定された一例であり、材料の設計と合成の方法次第で、実際には複合的な応用分野が広がっている。ここから確認されることは、近年世界的に大きな社会目標となりつつある持続可能社会の実現や生物多様性の確保などのグローバル課題解決に必要な物質／材料群は、まさにこのような科学技術領域から生み出される、ということである。グローバル課題解決への道筋を模式的に表現したのが図5-3のミニ俯瞰マップである。ここに示す図表は、本ワークショップ、ならびに既存研究の調査に基づいている。本報告書との対応も含めたより詳細な空間空隙物質の性質をまとめた技術俯瞰マップを付録に添付する。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

未来社会ビジョン	出口分野	機能	用途	空間空隙材料	
	環境・資源・健康	物質貯蔵、捕獲	物質変換	触媒	有機無機合成 酸化・還元
イオン交換			吸着・吸蔵	水素吸蔵 CO ₂ 吸蔵 除湿・乾燥剤 ドラッグ・デリバリーシステム (DDS)	規則性多孔ポリマー (PCP) 有機/無機フレームワーク (MOF)、 遷移金属錯体 dendリマー メソポーラス 層状粘土 規則化層状グラフェン ナノチューブ
			分子認識	創薬、センサー	メソポーラス
			物質輸送	選択分離	フィルタ 希薄ガス濃縮
エネルギー		エネルギー変換	光電変換	太陽電池	メソポーラス、 有機無機ハイブリッド
	光合成		人工光合成	メソポーラス	
	電気化学変換		二次電池、燃料電池、 固体電解質	メソポーラス	
	熱電変換		熱電変換素子	スクッテルダイト、 クラスレート、超格子、 LAST	
	摩擦熱変換		免震・制震ダンパーゴ ム、オイル	潤滑性分子	
国際競争力・貢献力	情報通信・メカ	電気・磁気的 材料機能	誘電体 導体、半導体 磁性体 超伝導	誘電体 (Low-k)、 光捕集アンテナ 電界電子放出 スピン素子	メソポーラス、 ポーラス、 有機無機ハイブリッド 磁性ゼオライト C12A7
	構造インフラ	構造材料 機能	低密度・ 高剛性 固体	軽量、高強度、高耐久 材料	発泡性ポーラス金属 コンポジット

表5-2 社会ニーズ・グローバル課題との関係



図5-3 社会ニーズ・グローバル課題との関連

分野融合によるイノベーション創出

分野間の壁は、研究者のメンタリティや学術分野、学会、企業における業種、省庁間縦割りなどによって生じ得る。課題解決型科学技術開発の推進の観点からは、分野の壁を乗り越える発想と実行によってイノベーションを誘発するマインドの啓発と、枠組み構築が必要不可欠である。創造的研究を戦略的に推進する上で乗り越えるべき対立軸として指摘された項目の例を下記に示す。

ニーズ⇔シーズ

化学・生物⇔物理・デバイス

無機⇔有機

素材⇔モジュール⇔プラント

探索的基礎研究⇔社会実装型研究開発

それぞれの対立軸は、個人レベルの心の持ち方の問題から、教育システム、学会、歴史、国民性、産業構造など、複合的な要因で生じる。これを乗り越えるための産学連携システムや国家戦略的研究ファンディングシステム等の具体的な施策が強く望まれる。

課題抽出へ向けた基本認識

1)

空間空隙材料の科学と技術は、この15年で大いに進展し、個別知識の探索と集積は、世界規模で今後も継続的に推進されることが予想され、わが国としても最先端科学技術研究分野として今後とも重視すべきである。物質における「空間空隙」を設計・制御し、有効活用する、という視点を物質設計の科学と技術における一つの指導原理に据えたのが今回のワークショップの仮説であった。ものづくりや科学技術立国を標榜する日本としては、国家戦略の一つとして、今後も継続的に推進する必要がある分野である。しかし、個別知識の集積という視点のみでは今後の国家戦略としては不十分であり、個別知識を統合・融合して新たな考え方や方法論を生み出し、イノベーションを創出する活動が必要不可欠である。ナノ構造物質設計の科学と技術は発展途上にあり、その発達のフェーズは、社会実装の歴史が深い成熟した分野と見なすことはまだ出来ない。社会的な重要課題解決に貢献し得る段階へのレベルアップの方法論として、例えば、戦略的ストーリーに基づいた異分野融合や戦略的ファンディングシステム、国際連携拠点形成の構築等の施策の実施が有効である。

2)

課題解決型科学技術へ向けた本文分野の重要課題の一つに、ナノからマクロへの機能規模拡大、および、高強度化が挙げられる。

3)

ナノ物質科学技術の先鋭化を目指した深掘型基礎研究と、機能規模のスケールアップをはじめとする社会実装に不可欠な方向性の研究を組み合わせる研究プロジェクト体制を構築すべきである。一例として、「空間空隙物質設計」の観点で、機能、材料やスケールを戦略的に横断する研究領域を編成することが有効である。

4)

社会的意義のある大きな課題で分野横断的研究推進体制を構築すべきである。

目標となる未来社会ビジョンは国民が共有できる必要があり、広く継続的な国民レベルの議論が必要であるが、本ワークショップにおける試案として次の3つを挙げた。

「持続可能社会」「産業競争力・国際貢献力」「安心安全社会」

具体的な国家施策にブレークする際には、必要に応じて時間軸の概念を取り入れる。

重要課題リスト

1) 空間空隙制御材料

- ・ ナノ空間空隙物質の機能発現規模拡大（スケールアップ）技術
- ・ 高速・大規模・任意空隙設計物質／材料の合成技術
- ・ 空間空隙機能物質の高強度化技術
- ・ 分子・クラスター・超微粒子等の階層自己組織化による機能物質設計
- ・ 計算化学による空間空隙設計支援技術
- ・ ナノ空間空隙中の物質輸送・貯蔵及び物質・エネルギー変換等諸現象の観測・解析基盤技術
- ・ 地球規模の課題（持続可能性・生物多様性・安心安全・競争力貢献力）解決に応える革新的物質・エネルギー変換材料の設計合成技術

2) ファンディング・拠点形成・人材育成システム

- ・ 要素技術探索・開拓・先鋭化型研究（深掘型）と戦略的分野組み換え型研究（水平展開型）への重層的ファンディングシステム
- ・ 課題解決型異分野融合国際連携拠点形成
- ・ 産学連携研究教育人材育成システムの構築
- ・ 物質／材料／デバイス設計学に基づく教育カリキュラムの設計と実装

空間空隙制御材料の分野は広大であるが、「空隙設計材料」というコンセプトを縦串として、現状では異分野と認識されている分野の研究者が研究上のアイデアや設備面での相互交流を進めることにより、革新的イノベーションを継続的に生み出す素地が形成されるものと期待されている。上記を踏まえた技術上の研究体制の制度設計と、教育やファンディングシステム上の制度設計を、中長期的なビジョンとともに、総括的かつ重層的に推進することが強く望まれる。

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

付 録

1. 開催趣旨

CRDSでは、我が国として重点的に推進すべき研究開発戦略を立案し、提言する活動を行っている。その一環として、ナノテクノロジー、物質・材料分野について、研究開発の現状を俯瞰した結果、近年の物質・材料設計自由度ならびに制御性の格段の進展により、既存バルク材料では実現困難な新機能を発現する物質が多数創出されていることが見出された。特に、持続可能社会の実現に不可欠な、環境・資源、エネルギー等の諸分野における新材料開発では、貯蔵、分離、触媒、光電/熱電変換、超伝導、構造材料等に関わる新機能の発現や、飛躍的な機能性の向上に世界的な注目が集まっている。それら新物質の研究開発を先導し、推進するための指導原理として、「微細な空間・空隙を設計・制御することにより、革新的物質機能を生み出す方法論」が、コアとなる重要な概念として抽出された。これら新物質開発の方法論と具体化するための諸技術は、地球規模の社会的課題解決や、我が国の産業競争力強化に大きく寄与することが期待される。

一方、現状では、“空間・空隙”をキー概念とする物質・材料に関連する多くの研究分野は縦割りの、または、分散して存在し、さらに、イノベーションを誘発するメカニズムとしての基礎・シーズ志向研究者と応用・ニーズ駆動型研究者との議論も、十分な広さと深さを持って継続的に行われているとはいえない実状があることも認識された。

そこで、「ナノスケールの微細な空間・空隙を有する物質の次元、形状、寸法、組成、規則性、結晶性が設計、制御され高度に組織化された材料の創出とその利用技術」を空間空隙制御・利用技術と定義し、当該研究開発に公的資金を投入する必要性・意義を判断するため標記ワークショップを開催する。本ワークショップには技術開発分野、応用分野双方の有識者を招き、研究開発動向および応用分野の現状や将来の見通し等を踏まえた上で、研究開発のあり方を集中的に議論し、公的投資の必要性・意義の明確化を企図するものである。

以上

2. 事前アンケート設問

「空間空隙制御・利用技術ワークショップ」プレリサーチご記入シート

独立行政法人科学技術振興機構 (JST)

研究開発戦略センター (CRDS)

本ワークショップにおける議論を効率的に行うため、皆様のご意見を事前に書面にてお伺いいたしたく存じます。ワークショップ当日は、ご回答いただいた内容（①を除く）を回答者名を伏せた形でCRDSにて取りまとめ、皆様に配布し、ご討論の参考に供します。また、皆様からのご回答シートはCRDSにて保管し、CRDSにおける「科学技術政策提言」に関する企画・立案・提言の参考として使わせていただくことがあります。この目的以外には使用しません。

なお、ご回答内容の中に、もしも学会発表、知的財産などに関して上記の扱いでは差し支える部分がありましたら、その旨ご指示下さい。

【ご氏名】

① 研究内容・分野、スタンス・アプローチ

今までのご自身の研究内容・分野をご説明下さい。また研究に対して、どのようなスタンスやアプローチで取り組まれてきたかについてご記述下さい。（この①の内容は、参加者に配布することがあります）

② 仮説への賛否とコメント

WS当日の議論を活発にするためにCRDSにて以下の仮説を立てました。各仮説について、「はい」 / 「いいえ」のいずれかに○を付け、さらに、→の右に示してありますコメント等のご記述をお願いします。

（仮説 1）本WSでは、持続可能社会実現に向けた課題解決型の技術として、「ナノスケールの微細空間・空隙を有する物質の次元、形状、寸法、組成、規則性、結晶性が設計、制御された 高度に組織化された材料の創出とその利用技術」を取りあげています。この分野において、

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

(仮説1A) この技術分野を確立するためには、ナノ空間空隙構造の制御による機能創出、新機能発現が重要である：

「はい」→付け加えるべきことがあればご指摘ください。

「いいえ」→賛成できない内容を明示の上、理由（や改訂案など）をお聞かせください。

(仮説1B) 持続可能社会実現に向けた課題解決に資するためには、(1A)の仮説[ナノ構造のミクロな設計指針]にとどまらず、物質設計の指導原理としての「空間空隙制御」の考え方で、ナノ空間空隙構造を複合化、組織化、マクロ化してスケールアップしていくことにより、「機能発現の規模」を拡大・確保することが必要である：

「はい」→付け加えるべきことがあればご指摘ください。

「いいえ」→賛成できない内容を明示の上、理由（や改訂案など）をお聞かせください。

(仮説2) 計算科学の進展により、実験研究の指導原理となりうる課題解決志向の物質設計（いわゆる、物質科学における逆設計、インバース・デザイン）が30年後に実現する：

「はい」→どのような道筋で実現できるか、ご指摘ください。

「いいえ」→賛成できない内容を明示の上、理由（や改訂案など）をお聞かせください。

(仮説3) この分野には、ブレークスルーやイノベーションの誘発に障害となる、既存分野間の縦割りの壁が存在する：

「はい」→具体的にどのような「障壁」が存在するとお感じになるか、ご指摘ください。たとえば、対象とする材料種（無機／有機／金属など）、あるいは、構造（ポーラス、層状、コンポジットなど）の観点があり得るかもしれません。

「いいえ」→賛成できない内容を明示の上、理由（や改訂案など）をお聞かせください。

(仮説 4) この分野の研究開発の推進には、分野融合的情報交換や、競争・協調メカニズムに基づく研究推進体制の構築が決定的に重要である：

「はい」→具体的な方策案を、ご指摘ください。

「いいえ」→賛成できない内容を明示の上、理由（や改訂案など）をお聞かせください。

③重要研究課題のご提案：

今後、日本においてこの分野で公的資金投入が必要になると思われる重要研究課題を、成果（開発段階への入り口）が期待される年代毎に挙げてください（複数可）。可能でしたら、各研究課題について、日本のポテンシャルや諸外国の取組みを簡単に述べてください。

5年先に成果（開発段階への入り口）を求める研究課題：

10年先に成果（開発段階への入り口）を求める研究課題：

20年先に成果（開発段階への入り口）を求める研究課題：

以上

3. プログラム

科学技術未来戦略ワークショップ「空間空隙制御・利用技術」

(敬称略)

日時:	平成21年10月26日(月) 10:00-17:20 (最長18:00)	
場所:	科学技術振興機構(JST) 研究開発戦略センター(CRDS) 大会議室 東京都千代田区二番町3番地 麹町スクエアビル 2F	
コーディネーター	黒田 一幸	早稲田大学・教授
副コーディネーター	本間 格	産業技術総合研究所・グループリーダー
オーガナイザー	田中 一宜	科学技術振興機構・上席フェロー

10:00-10:05	開会挨拶	田中 一宜 (JST CRDS)
10:05-10:30	趣旨説明	空間空隙制御・利用技術T (JST CRDS)
10:30-10:45	空間空隙のあるべき姿	黒田 一幸 (早大)
セッション1 どのような空間空隙が必要なのか 座長: 本間 格 (産総研)		
10:45-11:00	触媒ではどのような空間空隙を必要とするか	辰巳 敬 (東工大)
11:00-11:15	膜分離ではどのような空間空隙を必要とするか	松方 正彦 (早大)
11:15-11:30	化学・バイオセンサーではどのような空間空隙を必要とするか	丹羽 修 (産総研)
11:30-11:45	ナノ構造磁性ではどのような空間空隙を必要とするか	野末 泰夫 (阪大)
11:45-12:00	熱電変換ではどのような空間空隙を必要とするか	高島 敏郎 (広大)
12:00-12:15	計算化学は空間空隙の機能設計をどこまで先導できるか	宮本 明 (東北大)
12:15-12:45	コメント	曾根 純一 (NEC)、細澤 治 (大成建設)、宮田 浩克 (キヤノン)
	討 論	
12:45-13:30	昼食・自己紹介	
13:30-13:45	エレクトロニクスの空間空隙	河村誠一郎 (JST CRDS)
セッション2 空間空隙で何ができるのか 座長: 黒田 一幸 (早大)		
13:45-14:00	空間空隙で何ができるか	金子 克美 (千葉大)
14:00-14:15	分子設計・合成で何ができるか	藤田 誠 (東大)
14:15-14:30	ポラス金属で何ができるか	中嶋 英雄 (阪大)
14:30-14:45	統合細孔で何ができるか	北川 進 (京大)
14:45-15:00	有機シリカハイブリッド材料で何ができるか	稲垣 伸二 (豊田中研)
15:00-15:30	コメント	曾根純一 (NEC)、細澤 治 (大成建設)、宮田 浩克 (キヤノン)
	討 論	
15:30-15:45	休 憩	
セッション3 総合討論 座長: 黒田 一幸 (早大)、本間 格 (産総研)		
15:45-15:50	イントロダクション	本間 格 (産総研)
15:50-17:15	総合討論・まとめ	
17:15-17:20	閉会挨拶	田中 一宜 (JST CRDS)

4. 参加者リスト

2009年10月26日 空間空隙制御・利用技術ワークショップ
参加者リスト (敬称略)

コーディネーター

氏名	所属	役職
黒田 一幸	早稲田大学 理工学術院	教授

副コーディネーター

氏名	所属	役職
本間 格	産業技術総合研究所 エネルギー技術研究部門	グループリーダー

オーガナイザー

氏名	所属	役職
田中 一宜	科学技術振興機構 研究開発戦略センター	上席フェロー

スピーカー

氏名	所属	役職
稲垣 伸二	豊田中央研究所 先端研究センター	シニアフェロー
金子 克美	千葉大学 理学部	教授
河村誠一郎	科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
北川 進	京都大学 大学院工学研究科	教授
高畠 敏郎	広島大学 大学院先端物質科学研究科	教授
辰巳 敬	東京工業大学 大学院総合理工研究科	教授
中嶋 英雄	大阪大学 産業科学研究所	教授
丹羽 修	産業技術総合研究所 生物機能工学研究部門	副研究部門長
野末 泰夫	大阪大学 大学院理学研究科	教授
藤田 誠	東京大学 大学院工学系研究科	教授
松方 正彦	早稲田大学 理工学術院	教授
宮本 明	東北大学 大学院工学研究科	教授

コメンテーター

氏名	所属	役職
曽根 純一	日本電気 中央研究所	支配人
細澤 治	大成建設 設計本部	理事 副本部長
宮田 浩克	キャノン 技術フロンティア研究センター	部長

その他の参加者

氏名	所属	役職
馬場 寿夫	内閣府 総合科学技術会議 ナノテク・材料/ものづくり担当	政策企画調査官
猪熊 泰子	内閣府 総合科学技術会議 ナノテク・材料担当	参事官補佐
徳納 一成	文部科学省 研究振興局基礎基盤研究課 ナノテクノロジー・材料開発推進室	文部科学省調査員
家近 泰	文部科学省 科学技術政策研究所	特別研究員
依田 智	経済産業省 産業技術環境局研究開発課	研究開発専門職
平原奎治郎	(独)物質・材料研究機構 国際ナノテクノロジーネットワーク拠点運営室	室長
飯田 康夫	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 ナノテクノロジー材料技術開発部	プログラムマネジャー
伊藤 和志	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 ナノテクノロジー材料技術開発部	主査
川上 信之	(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構 ナノテクノロジー材料技術開発部	主査
石田 裕	日本化学連合 事務局	事務局長
記村 隆章	ナノテクノロジービジネス推進協議会	事務局長代理
松井 孝二	ナノテクノロジービジネス推進協議会	事務局次長
小間 篤	(独)科学技術振興機構 イノベーション推進本部	研究主監
御園生 誠	(独)科学技術振興機構 総務部 PO研修院	PO主監
上田 孝	(独)科学技術振興機構 研究領域総合運営部	主任調査員
工藤 研一	(独)科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部	主査
白石 淳子	(独)科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部	係員
小林 義和	(独)科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部	調査員
谷村 修也	(独)科学技術振興機構 産学連携展開部	技術移転プランナー
安藤 元英	(独)科学技術振興機構 先端計測技術推進部	主任調査員
安藤 健	(独)科学技術振興機構 産学官協同プラットフォーム推進タスクフォース	チーフ
嶋林ゆう子	(独)科学技術振興機構 産学官協同プラットフォーム推進タスクフォース	主査
篠原 譲司	(独)科学技術振興機構 基礎研究制度評価タスクフォース	メンバー

氏名	所属	役職
村井 眞二	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	特任フェロー
品田 賢宏	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	特任フェロー
石原 聡	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
中山 智弘	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
原田千夏子	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
渡辺 正裕	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
金子 直哉	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
石森 義雄	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
永野 智己	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
平野 正浩	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
丸山 浩平	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
佐藤みず穂	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	フェロー
庄司真理子	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	主査/フェロー
伊藤 晴美	(独) 科学技術振興機構 研究開発戦略センター	事務補助

[1] ワークショップの趣旨

[2] セッション1

[3] セッション2

[4] セッション3

[5] まとめ

付録

■ワークショップ企画メンバー■

田中 一宜	上席フェロー	(物質・材料ユニット)
石原 聡	フェロー	(物質・材料ユニット)
中山 智弘	フェロー	(物質・材料ユニット)
金子 直哉	フェロー	(G-TeCユニット)
品田 賢宏	特任フェロー	(物質・材料ユニット)
平野 正浩	フェロー	(ナノテクノロジーユニット)
原田千夏子	フェロー	(物質・材料ユニット)
渡辺 正裕	フェロー	(物質・材料ユニット)

※お問い合わせ等は下記ユニットまでお願いします。

科学技術未来戦略ワークショップ
「空間空隙制御・利用技術」
報告書

CRDS-FY2009-WR-05

独立行政法人科学技術振興機構

研究開発戦略センター

平成22年2月

物質・材料ユニット

〒102-0084 東京都千代田区二番町3番地

電話 03-5214-7483

ファックス 03-5214-7385

<http://crds.jst.go.jp/>

©2010 JST/CRDS

許可無く複写／複製することを禁じます。
引用を行う際は、必ず出典を記述願います。

空間空隙構造の技術俯瞰表

科学技術振興機構 研究開発戦略センター 作成



形態	周期性	製法	フレームワークの電荷	化合物群	化合物	機能	機能の担い手				用途	研究課題	WS報告書 章節 スピーカー	備考 (研究プロジェクトなど)							
							フレームワーク	空間空隙	ゲスト	相互作用											
結晶中にビルトイン	周期性あり	単結晶育成 エピタキシャル成長	マイナス	アルミナシリケート系	ゼオライト	反応	原子・イオン・分子の選択透過	鑄型形状選択性	シリカ		低分散シリカ微粒子	単層シートゼオライト 空間空隙サイズの大型化 異なる空隙に異なるゲストを 選択的に包接するプロセス ゼオライト結晶育成・薄膜 成長 機能・構造の体系化	2.1 辰巳 2.2 松方	科研費 特定領域研究「配列ナノ空間を利用した新物質科学」							
						吸収・透過・分離	空隙内面の活性点形成 親水・疎水性の制御	吸着・貯蔵場	水素分子 水分子	水素貯蔵 除湿/乾燥剤 モレキュラーシーブ											
						量子効果	吸蔵 スーパーアトム	電子のナノ空間への閉じ込め	強磁性(アルカリ金属)	磁性伝導	量子材料 スピン流デバイス				配列ナノ空間を利用した新物質科学	2.4 野末					
						中性	炭素	炭素鑄型ゼオライト	吸収・伝導	電子伝導	イオン伝導 吸着	Liイオン			キャパシター電極 水素貯蔵	Tcの高温化	2.5 高晶				
								フラーレン カーボンナノチューブ	吸収・透過・分離	原子・イオン・分子の選択吸収・透過・分離	貯蔵場	水素分子 メタン	水素貯蔵 メタン貯蔵								
							クラスレート	I型クラスレート ハイアクアロア スクッテルダイト	量子効果	電子伝導 同位体の分離	電子の供給	希土類金属	磁場コイル 電子デバイス								
						プラス	アルミナカルシア系	C12A7 ワダライト	イオン伝導	イオン移動	イオンの閉じ込め	酸素イオン OH-イオン	電子		電気伝導・ 超伝導	固体電解質 電池電極 酸化・還元剤/触媒	立体特異合成 イオン伝導の高速化	2.3 丹羽 2.7 河村			
									酸化・還元触媒	イオンの透過	イオンの閉じ込め	イオンの交換									
									量子効果 (低仕事関数・ 超伝導)	電子のポテンシャル障壁 電子のトンネル伝導	電子の存在空間 零点振動エネルギー	電子放出材料 超伝導材料							フレームワークの機能化 (機能基の導入 空隙窓の大口径化 仕事関数の低下 電子放出の超波長化 超伝導転移温度の高温化) ゲストイオンの多様化 (N ⁻ , Li ⁺ , Na ⁺ , C ²⁻) ゲストイオンの選択的包接 空間空隙サイズの大型化		
						カルシウムホスフェイト系	アパタイト アクアマリン	高速イオン伝導	イオンの透過		酸素イオン		固体電解質		イオン伝導の高速化						
						エレクトライド	クラウンエーテル	低仕事関数	電子の分離・閉じ込め	電子の存在空間	電子		電子放出材料		フレームワークの熱的・化学的安定化						
						テイルド化合物	周期性なし	自己整合プロセス テンプレート型 鑄型 (界面制御技術)	中性	無機系	メゾポーラスシリカ SBA-15 ポーラスシリカ (テンプレート型)	反応場 鑄型 真空 (低屈折率) 気体分離・貯蔵	シリカ (アモルファス)		水素 メタン	Low k材料 無反射コート剤	2.3 丹羽 2.7 河村				
量子効果 (超壁相互作用 高圧効果 低温効果 高温効果)	同位体分離	水素・重水素・トリチウム																			
準結晶 (5回回転対称性 正20面体クラスタ)	Al-Cu-Fe Zn-Mg-Sc Gd-Yb	低電気抵抗 擬ギャップ																準結晶研究会			
有機系	架橋ポリマー ポリアミド	分子選択透過	親水/疎水性 制御表面 高強度	分子選択性透過	水分子 酸素分子									RO膜 酸素富加膜				有機・無機ハイブリッド膜 (ゼオライト分散 カーボンナノチューブの配列)			
有機金属系	シクロデキストン MeL4 MeL4Square Grid膜	鑄型 反応場 (結晶フラスコ)																フレームワーク組成の多様化 シリケート → 遷移金属化 合物 → 金属・炭素 有機膜 → 有機金属 → 有 機/無機ハイブリッド 低濃度不純物吸着・分離 イオン輸送 エネルギー貯蔵 ナノ結晶成長 空間空隙表面修飾 ポーラス材料 (ゲストにより空隙形状が変 化する)	3.2 藤田 3.4 北川	科研費 特定領域研究「配位空間 の化学—分子凝縮、ストレス、変 換場の創成—」 JST-ERATO「北川統合細孔プ ロジェクト」 CREST「ナノ界面技術の基盤構築」	
ハイブリッド系	メゾポーラス有 機シリカ	反応場 吸着場 物質合成の鑄型 ナノ接合 固定担体 イオン伝導 エネルギー伝導												固体電解質 電池電極 白色LED蛍光体 色素太陽電池 人工光合成				フレームワークの機能化 触媒活性点・吸着点形成 光・電子機能 エネルギー捕集・伝送 機能性ゲストイオン・分子 光電変換 発光 ソフトポーラス材料 (ゲストにより空隙形状が変 化する) 分子識別 高速・高効率分離 応答性と選択性の両立 構造異方性の除去 屈折率の異方性の低下 機能インテグレーション	3.5 稲垣	BASPで系統的な研究が行われ ている	
バイオメタリックプロセス (DNAリボンなど)	超分子 分子クラスター	人工酵素 人工タンパク質	情報記録											分子メモリ DNAインキ					CREST「多相的分子インタラク ションに基づく大容量メモリの構築」		
トップダウンプロセス	周期性あり	発泡 陽極反応	中性	ポーラス金属	ポーラス金属 (オープンセル型 発泡状 レンコン状) アルマイト							軽量 吸着性 制動性 衝撃吸収性 異方性熱伝導 異方性電気伝導 異方性磁性 異方性強度 超強度材料 (無転移材料 転移のピーニング)							電池電極材料 衝撃吸収材料 軽量化材料 ヒートシンク 宇宙・航空機材料 人工歯根 人工骨 マイクロマシニング 機械部材 自動車部材	空間空隙形状制御法およ び製法の確立 強度の評価 各種特性の評価・高機能化 用途開拓の基礎研究	3.3 中嶋
		溶解凝縮法																			
	エッチング	シリコン	ポーラスシリコン																		
	凝集	無機化合物	超微粒子の凝縮 中空微粒子の凝縮 中空パイプの凝縮 ナノクリスタイン シリカ	ガス貯蔵 電解質材料														電池材料 水素貯蔵			
周期性なし	リソグラフィ	シリカ	空中配線 フォトニック結晶 フォトニックファイ バー	屈折率制御														超LSI 大容量光通信			

