

2.5.6 有機無機ハイブリッド材料

(1) 研究開発領域の定義

無機材料と有機材料を融合（ハイブリッド化）することで、無機材料の結晶性や頑健性と、有機材料の柔らかさ・分子選択性を両立させ、新たな機能性材料を創出する研究開発領域である。無機成分と有機成分が結晶構造を形成する材料として、有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料や金属-有機構造体（MOF）/多孔性配位高分子（PCP）が注目されている。また、無機成分を有機成分で表面修飾した材料も、触媒材料や生体適合材料として研究開発が進んでいる。

(2) キーワード

有機無機ハイブリッドペロブスカイト、金属-有機構造体（MOF）、超原子、LED、レーザー、自己組織化、量子効率、オプトエレクトロニクス、センサー

(3) 研究開発領域の概要

[本領域の意義]

有機無機ハイブリッドの考え方は長く存在し、その解釈は幅広い。過去10年間で合成技術は多様性を増し、その中には有機無機ハイブリッドペロブスカイトや金属-有機構造体（MOF）が含まれる。また、放射光や電子顕微鏡を用いた構造解析や動的特性の解析技術も進展したことで、厳密な結晶構造と特性の相関の理解が進められてきた。その結果、分子性材料やポリマーなどの有機物のみ、あるいはセラミックス等の無機物のみでは難しい特性や材料機能が見いだされた。バルク固体としての特性や機能だけではなく、結晶構造生成過程の易制御性や、塗りやすい・混ぜやすいといった成形加工性、さらには材料としての作動温度の広域化など、ハイブリッドならではの機能が得られる。それらは昨今の社会要請にマッチしており、一部は実用に達している。単相の物質としての解釈が発展したことで、従来の「有機物と無機物を混ぜ合わせたもの」という捉えられ方が変革されつつあり、さらなる新物質科学の開拓の機運が高まっている。

構造や設計の自由度の高さにより多様な材料機能が創出され得る。そして、透過・分離・吸着・変換・貯蔵材料、触媒・反応性制御、構造材料、電池材料、エネルギー変換材料、ドラッグデリバリーシステム、生体適合材料、分子認識材料、電子材料などの多様な応用分野への適応が期待される。

[研究開発の動向]

• 有機無機ハイブリッドペロブスカイト

有機無機ハイブリッドペロブスカイトは有機カチオンと金属ハライドからなる結晶性化合物である。基本構造ユニットとして金属ハライドが頂点共有した八面体があり、その空隙を有機カチオンが占めることでペロブスカイト構造をつくる。特に、金属ハライドからなる無機格子が三次元・二次元的に配列した物質が現在世界中で活発に研究されている。ハイブリッドペロブスカイトの構造自体は1960年代から報告されていたが、2009年に宮坂（桐蔭横浜大）らの報告した三次元ハイブリッドペロブスカイトを利用した太陽電池が脚光を浴びたことで、世界的に研究が一気に活性化した。以来、今日に至るまで太陽電池材料への応用は有機無機ハイブリッドペロブスカイト研究の中心的テーマである。材料としての安定性の向上や非鉛材料への代替など、学術的観点の研究も依然多い一方で、多くのスタートアップや大手企業が太陽電池デバイスの評価・量産に乗り出しており、社会実装への壁を越えられるかどうかという段階に来ている。

有機無機ハイブリッドペロブスカイト太陽電池が注目され、その研究分野に多くの化学系・物理系研究者が参入した。その結果、二次元ペロブスカイトを中心に新物質の探索が進み、発光特性や強誘電特性などで優れた性能を示す物質も報告されるようになった。二次元ハイブリッドペロブスカイトの包括的な構造化学的探索や光電的物性の追究は、有機無機ハイブリッドペロブスカイトが脚光を浴びる前の1990年頃から日本に

においても詳細に検討されてきた。これらの研究は、近年の爆発的な研究発展の重要な基礎となったと言える。近年では、有機無機ハイブリッドを利用したLED等の光学素子に関する研究開発も進展を見せつつある。多くは基礎研究段階にあるものの、学術的な理解の深化を進めることにより今後大きな発展が見込まれる分野である。

コロイド結晶化学やスコッチテープ化学の手法を用いて超格子的なヘテロ構造を創り、ペロブスカイト単独では得られない特性を開拓しようとする研究も活発化している。このような超構造の作製はボトムアップ及びトップダウンの両面から試みられており、超発光、スピントロニクス、電界効果トランジスタなどへ応用できる材料として検討が始まっている。二次元超格子に関する研究は、グラフェンや金属カルコゲナイドを用いた単層物質科学の発展によって可能になってきた側面があり、有機無機ハイブリッドペロブスカイトの中でも比較的新しい研究領域と言える。

• 金属-有機構造体 (MOF)

MOFまたはPCPは、金属イオンと架橋性配位子が配位結合により連結された結晶性の多孔性材料と認識されている。18世紀より知られるプルシアンブルーは、鉄イオンとシアノ基 ($-C \equiv N$) からなる多孔性三次元構造である。1990年代後半から2000年代初頭にかけてシアノ基のような無機配位子ではなく、有機配位子を利用した多孔性構造の合理的な設計指針が次々に提示され、今日では7万以上の結晶構造がデータベースに登録されている。当初は耐水性に代表される安定性や合成コストなどが材料展開において大きな課題とされてきたが、様々な改良や用途検討を経て、幅広い実用に至っている。特に注目すべき応用例としては、半導体製造用ガスの貯蔵・運搬や、海水からのリチウムイオンの回収が挙げられる。

MOFの発見以来、多孔性材料としての検討が長くなされてきたが、過去5年間で電子材料や生体適合材料への応用研究が急激に進んできた。多くのMOFは絶縁体であったが、2015年頃より高い電子伝導性を示すMOFの開発が進められてきた。当初はキャパシタや電気化学触媒などエネルギーデバイスへの展開が主であったが、均一な細孔構造と電気伝導性の両立により、現在はセンサー素子への応用可能性が大いに示されている。一方で、新規な多孔性MOF構造の報告数は近年大きく減少している。これは代表的かつ利用しやすい組成・構造が実質的に出揃いつつあることを示唆している。新規構造探索の面で成熟してきた中、材料応用として必要な基礎知見や技術は常に更新、蓄積されている。例えば、材料の力学特性やモルフォロジー (膜、ナノ粒子、複合化など) が精密に制御され、デバイスへの実装や生体適合性などに合わせた技術発展が進んでいる。また、MOFは長く粉末微結晶としての形状でしか得られないという制約があったが、2015年頃から液体相やガラス相を示すMOFの一群が発見され、非晶質MOFの流れが大きくなっている。結晶では難しいメゾ～マクロ構造の制御や他の材料との複合化はMOFの新たな可能性を引き出し出しており、全体の学術的動向としては、柔軟性や環境応答性を備えたソフトな系かつ多成分系の方向へ進んでいるといえる。

• 半金属あるいはカルコゲンからなる構造体、および超原子

ハイブリッドペロブスカイトやMOFの多くが遷移金属や典型金属から合成される一方、半金属あるいはカルコゲン金属と有機分子からなる有機無機ハイブリッド材料が知られる。有機ホスホン酸やメソポーラス有機シリカ、シルセスキオキサン由来の骨格などについて、古くから活発な研究がなされている。これらの材料の多くは長距離秩序を持たないアモルファスか、結晶性であっても構造が不明であることが多く、厳密な構造の理解や系統的な構造制御が長らく課題であった。その中、2017年に SiO_2 ユニットが芳香族有機分子で連結された二次元性の結晶構造が報告され、 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える細孔表面積を持つことが示された。合成ではシリカゲルをSi源として利用でき、また共有結合性の構造であることから軽量かつ安定である。その後、同Si含有組成における三次元結晶構造体、同じく14族のゲルマニウム (Ge) から成る構造体、さらにはジシラベンゼンをユニットに持つ構造体など、ケイ素やそれに派生する物質群からなる構造体は広がりを見せている。

クラスターは分子とバルク固体の中間に位置する原子の集合体であり、特にその集合体の一つの原子のよ

うに振る舞うものを超原子と呼ぶ。これらは独自の構造・組成に根ざした電子・磁気・光学的物性が注目されてきた。2004年にAlクラスターが気相合成され、近年では dendrimer を用いた液相でのクラスター精密合成などへ展開されている。またここ数年で、遷移金属とカルコゲン元素（特にSeやTe）からなる超原子が固体材料の構成要素として注目を集めている。さらに、金属クラスターとフラレンなどの有機分子が集積構造を形成することで優れた熱電特性を示す超原子固体材料の研究も進展している。

(4) 注目動向

[新展開・技術トピックス]

• 太陽光発電

現在のペロブスカイト太陽電池の最も重要な課題は、安定性・耐久性の向上、及び大面積モジュール製造技術の開拓である。実用化に向けては、20年の耐久性が目標として掲げられている。材料自体の安定性を合成化学的に改良する方法から、デバイス構造を改良する工学的方法まで様々な検討が進められている。

• 光学材料 (LED・レーザー)

有機無機ハイブリッドペロブスカイトを用いた光学材料に関しては、LEDやレーザー発振を用途とした検討が進んでいる。有機無機ハイブリッドペロブスカイトでは有機カチオンを設計することで様々な種類の量子井戸構造が得られ、紫外から赤外まで幅広い範囲の発光が得られる。

LED用途では、擬二次元型ペロブスカイトが注目を集めている。太陽電池用途として用いられる三次元型ペロブスカイトには、結晶格子中に導入できる小型の有機アミンがカチオンとして使用される。一方、擬二次元型ペロブスカイトでは、分子サイズの小さい有機アミンに加えて、分子サイズの大きい嵩高い有機アミンを用いる必要があり、大型有機アミン層が低次元構造を形成することとなる。低次元構造の形成による次元性及び結晶サイズの低下により、量子効果および誘電閉じ込め効果が強くなり、高効率発光が可能となる。擬二次元型ペロブスカイトLEDでは20%を超える高い外部量子効率が報告されている。

有機無機ペロブスカイトは、低閾値のレーザー発振を示すことが知られている。2014年の三次元ペロブスカイト膜からのレーザー発振の実現を皮切りに多くの研究事例が報告されている。近年では鉛系ペロブスカイトやスズ系ペロブスカイトからのレーザー発振が実現しており、比較的低閾値で1nm以下の半値幅を示している。また、室温・大気中でのレーザー発振や連続発振の安定性という課題も克服されつつあり、ペロブスカイトの低コスト性を利用して、低コストの分析ツールや医療ツールへの応用が期待される。一方で、LED応用の課題は、高効率の青色発光の実現と耐久性の向上である。

• 強誘電性

ハイブリッドペロブスカイトでは対称性の低い有機カチオンが分極を担うことができ、無機格子の組成を変更しても強誘電性を大きく損なわない。そのため、強誘電性を維持したまま、バンドギャップやキャリア移動度等を比較的自由に設計することができる。このような頑強な強誘電性は無機物質単独では得ることが難しいため、ハイブリッド材料ならではの特長として注目が集まっている。また強誘電性と高い発光特性を共存させることで、メモリーなどの情報デバイスへの応用を目指す研究も進展している。

• ヘテロ超格子

有機無機ハイブリッドペロブスカイトは比較的軟らかく動的な格子を持つ。このソフトな性質は、歪み、温度、圧力、電場といった外部刺激に敏感な特性を生み出す。そこで単層材料として利用することでその特性を先鋭化させた上、さらに異種物質と積層化させることで、次世代のデバイス技術を生み出そうとする研究が進んでいる。機械的剥離、化学蒸着、溶液中でのエピタキシャル成長等の手法で単層から数層のペロブスカイトが得られることが報告されている。単層ペロブスカイトは他の二次元材料とヘテロ構造を作ることで、種々

の物性が実現できると考えられている。例えば二次元ハイブリッドペロブスカイトの軟らかい格子は容易にポラリトンを形成するため、単層構造を微小共振器としたポラリトンレーザーが提案されている。

• 電子伝導性・センサー

高い電子伝導性を示すMOFの多くは、 π 共役が広がった有機配位子と酸化還元特性を示す遷移金属イオンからなる二次元シート構造を持つ。シート構造内の電子の非局在化を狙い、より共有結合的な配位結合を形成する硫黄系の配位子が良く用いられる。他方、このような直接的な結合を介さず、密に集積した π 系配位子の π - π 相互作用で伝導パスを確保する設計指針もある。後者の利点としては、金属イオンに制約がないため細孔サイズなどの構造設計の自由度が高いことが挙げられる。現在までに、金属伝導を示すものや、高い伝導性（数百 $S\text{ cm}^{-1}$ 以上）と多孔性を両立するものなどが報告されており、電子伝導性MOFの設計指針は確立されつつある。一方で高い電子伝導性を追及するだけでなく、液-液または気-液界面合成による薄膜化や、ナノ粒子化による懸濁液としての加工性の向上なども盛んに検討されている。構造ライブラリの拡充と材料としての成形技術の発展により、電界効果トランジスター（FET）、多孔性を活かしたケミレジスタ型ガスセンサーやスーパーキャパシターなどへの応用の幅を広げ始めている。

[注目すべき国内外のプロジェクト]

日本では、新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）のグリーンイノベーション基金事業において、ペロブスカイト太陽電池を含む次世代太陽電池を対象とした研究開発プロジェクトが進行している。また、基礎研究においては、学術変革領域研究「超セラミックス」（2022年～2026年）が開始され、無機材料と有機材料の垣根を越えた研究が推進されている。

米国では、エネルギー省（DOE）が2020～2021年にかけてペロブスカイト太陽電池に関する22件のプロジェクトを採択している（予算総額は4000万ドル程度）。他にもSunShot initiative等、太陽電池関係の研究プロジェクトが多数進行している。またMOFについては、NSFを中心として、ガスセンサーやエネルギー・環境材料への応用をめざしたプロジェクトが複数進行している。

欧州では、Horizon 2020や欧州研究評議会（ERC）のプロジェクトにて、ハイブリッドペロブスカイトを用いた次世代太陽電池、LED、MOFのセンサー応用や次世代デバイス技術の開発が進んでいる。特に、2019年から開始したHYPERION（HYbrid PERovskites for Next GeneratION Solar Cells and Lighting）プロジェクトでは、ペロブスカイトタンデムPVデバイスや白色LEDに関して、アカデミアと産業界をまたぐコンソーシアム型の研究開発が進展している。

中国では、カーボンニュートラルに向けた政府主導の取り組みによって太陽電池関連の研究開発が活発化しており、有機無機ハイブリッドペロブスカイトを利用した太陽電池や発光デバイスに関するプロジェクトが多数進行している。それにより、研究者数の増加や質の高い論文の発表が目立っている。

(5) 科学技術的課題

有機無機ハイブリッド材料の定義が広いこともあり、世界的にみると多岐にわたる分野で離散的に研究開発が行われている。一方、我が国の日本学術振興会（JSPS）のプロジェクトにおいては、過去10年で新学術研究領域「融合マテリアル」「元素ブロック」、そして現在進行している学術変革領域「超セラミックス」において、分子化学者と無機材料学者の連携が模索されてきた。これらはいずれも重要な成果を生み出す一方、プロジェクト終了後にまた細分化された学問に戻ってしまう問題もあった。

有機無機ハイブリッド材料分野における変革は、「有機と無機を（様々なスケールで）混ぜ合わせる」という捉え方から、本質的にこれらは単相の物質である、という材料観が進展したことであろう。ここに大きく貢献したのは、結晶構造の厳密な理解とその構造に伴う特性や機能の相関解明である。その点において構造解析技術の発展は極めて重要であり、放射光を始めとした我が国が有する先端解析技術をより広く普及させ、

特に金属と分子が内在したハイブリッド物質系に最適化していくことが求められる。

有機無機ハイブリッド材料の構造の特徴として階層性、異方性、揺動性などが挙げられる。これらの特徴を引き出し、実用的な材料へ展開していくには、大規模な単結晶成長技術など材料工学的な技術の深化が求められる。

今後めざすべき方向性の一つは、セラミックスに代表される無機構造の内部や表面に分子を導入、配列させ、結晶構造のバルク物性や界面物性を改変する技術の進化である。もう一つは材料としての力学特性の理解と制御の高度化である。例えば有機高分子や金属の利点の一つは成形加工性であるが、セラミックスは専ら脆性材料であるため、焼結などのエネルギー高負荷のプロセッシングが必要とされる。材料の弾性率や破壊靱性など、基礎力学特性を定量的に評価し、ミクロ構造や振動との相関を理解していくことは材料の実用化に向けて不可欠である。

有機無機ハイブリッドペロブスカイトやMOF、超原子に共通して言われてきた課題は耐水性を始めとした化学的安定性の欠如である。近年マクロスケールの複合化技術でも特性が改善されることが指摘されているが、さらなる安定性向上の設計指針の開拓が求められる。

今後の学術の流れとして、物質の形成過程の制御、並びに準安定な相の発見および材料への利用が、新しい視点や可能性を与えられと考えられる。前者に関連し、結晶成長プロセスや欠陥生成の制御、また多成分系(ハイエントロピー)の物質探索が金属やセラミックスでは大きな役割を担ってきた。これら豊富な知見や技術を有機無機ハイブリッド材料に適用していくことが求められる。また後者については、有機無機ハイブリッド構造の構築を駆動する熱力学的パラメータの理解にもとづき、相転移現象やガラスを含む準安定相・非晶質構造の制御と材料への利用が期待される。

(6) その他の課題

有機無機ハイブリッド材料の関わる学問は幅広く、例えば化学の分野だけでも高分子/錯体/超分子/固体化学などがあるものの、各々の分野で研究が行われている現状にある。即ち、ハイブリッドという言葉に象徴されるように、携わる多くの研究者は無機化学か有機化学(高分子を含む)のどちらかを軸にアプローチしてきた。今後さらに学会や研究プロジェクトを舞台とした交流が期待される。特に、それぞれの領域で発展している合成法や解析法についての技術交流が重要であろう。

当該領域では、材料の特性や性能の向上に目がいきがちだが、学問として強固な基盤を作っていくには、その構造と特性の相関についての学理を深く掘り下げる必要がある。そのためには、産業界から生まれる物質への本質的な問いや期待を抽出していくことが求められる。有機無機ハイブリッドペロブスカイトが太陽電池応用で脚光を浴びた後、光学物性や誘電性などへ幅広く発展しているのは、結晶構造や内部分子の挙動、電子構造を詳細に分析した成果の上に成り立っている。ケイ素に代表される半金属やカルコゲンからなる非晶質構造においても同様の解析の発展が期待される。

有機無機ハイブリッド材料の研究では、新物質を合成する学問としての化学に加え、実用化を推進するためには材料工学や冶金学などの知見や見識が求められる。ゆえに、当該分野の研究者には、キャリアの早い段階において、無機化学(固体化学、錯体化学)や分子化学などの幅広いスキルを有することが求められる。

材料の社会実装という観点では、ペロブスカイト太陽電池の鉛規制への対応を考慮する必要がある。特に、鉛廃棄物の発生を抑止するためのリサイクル技術や非鉛原料の探索を進めていく必要がある。

(7) 国際比較

国・地域	フェーズ	現状	トレンド	各国の状況、評価の際に参考にした根拠など
日本	基礎研究	○	↘	世界をリードする研究グループは存在するが、その数や広がり乏しい。
	応用研究・開発	○	↗	ペロブスカイト太陽電池を中心にNEDO等のファンディングが進行中。また、大学発のスタートアップが複数立ち上がり、また素材・鉄鋼など大手メーカーの興味も広がっている。
米国	基礎研究	◎	→	当該分野を開拓してきた研究者やその門下の若手研究者が継続して意欲的な研究を推進している。NSFやDOEにおいて、継続的な支援が進んでいる。例えば、2次元型ペロブスカイト材料による白色発光素子、伝導性MOFによるセンサー開発などがある。
	応用研究・開発	◎	→	大手メーカーやスタートアップが多く存在する。明確な出口を見つけ規模を拡大している事例や、応用実証の報告も多い。
欧州	基礎研究	◎	↗	米国と同様、若手の研究者の裾野が広い。EUのファンディングによる複数国にまたがる分野横断型のプロジェクトを推進している。ハイブリッドペロブスカイトによる次世代太陽電池とLEDの開発（HYPERION）、MOF材料によるフォトニックセンサーの開発（PROMOFS）などがある。
	応用研究・開発	○	→	環境・エネルギーへの興味は引き続き強く、CO ₂ やバイオテックへの投資や開発は堅調になされている。
中国	基礎研究	◎	↗	当該分野に関わる研究者人口が多く、論文の量・質ともに目を見張るものがある。ペロブスカイト材料に関するプロジェクトが多数進展している。電池や触媒などのエネルギー応用を志向した材料研究がさかん。
	応用研究・開発	○	↗	ペロブスカイト太陽電池に関して、スタートアップ企業の製品出荷報道など、実用化に向けた動きが活発化している。
韓国	基礎研究	○	→	新たな材料設計の提案は多くみられないが、ペロブスカイト太陽電池に関しては世界最高効率の報告を継続している。
	応用研究・開発	○	→	半導体分野において関連材料の開発、実証が進むなど、堅調な研究開発が進む。

(註1) フェーズ

基礎研究：大学・国研などでの基礎研究の範囲

応用研究・開発：技術開発（プロトタイプの開発含む）の範囲

(註2) 現状 ※日本の現状を基準にした評価ではなく、CRDSの調査・見解による評価

◎：特に顕著な活動・成果が見えている

○：顕著な活動・成果が見えている

△：顕著な活動・成果が見えていない

×：特筆すべき活動・成果が見えていない

(註3) トレンド ※ここ1～2年の研究開発水準の変化

↗：上昇傾向、→：現状維持、↘：下降傾向

関連する他の研究開発領域

- ・ 太陽光発電（環境・エネ分野 2.1.3）
- ・ 次世代太陽電池材料（ナノテク・材料分野 2.1.1）

参考・引用文献

- 1) Maria Inês Severino, et al., “MOFs industrialization: a complete assessment of production costs,” *Faraday Discussions* 231 (2021) : 326-341., <https://doi.org/10.1039/D1FD00018G>.
- 2) Zhijie Chen, et al., “The state of the field: from inception to commercialization of metal-organic frameworks,” *Faraday Discussions* 225 (2021) : 9-69., <https://doi.org/10.1039/>

D0FD00103A.

- 3) Mark Kalaj, et al., "MOF-Polymer Hybrid Materials: From Simple Composites to Tailored Architectures," *Chemical Reviews* 120, no. 16 (2020) : 8267-8302., <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00575>.
- 4) Jérôme Roeser, et al., "Anionic silicate organic frameworks constructed from hexacoordinate silicon centres," *Nature Chemistry* 9, no. 10 (2017) : 977-982., <https://doi.org/10.1038/nchem.2771>.
- 5) Kewei Sun, et al., "On-surface synthesis of disilabenzene-bridged covalent organic frameworks," *Nature Chemistry* 15, no. 1 (2023) : 136-142., <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01071-3>.
- 6) Tetsuya Kambe, et al., "Solution-phase synthesis of Al_{13}^- using a dendrimer template," *Nature Communications* 8 (2017) : 2046., <https://doi.org/10.1038/s41467-017-02250-4>.
- 7) Evan A. Doud, et al., "Superatoms in materials science," *Nature Reviews Materials* 5 (2020) : 371-387., <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0175-3>.
- 8) Natalia A. Gadjieva, et al., "Dimensional Control of Assembling Metal Chalcogenide Clusters," *European Journal of Inorganic Chemistry* 2020, no. 14 (2020) : 1245-1254., <https://doi.org/10.1002/ejic.202000039>.
- 9) Grigorii Skorupskii and Mircea Dinca, "Electrical Conductivity in a Porous, Cubic Rare-Earth Catecholate," *Journal of the American Chemical Society* 142, no. 15 (2020) : 6920-6924., <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01713>.
- 10) Zhi-Kuang Tan, et al., "Bright light-emitting diodes based on organometal halide perovskite," *Nature Nanotechnology* 9, no. 9 (2014) : 687-692., <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.149>.
- 11) Nana Wang, et al., "Perovskite light-emitting diodes based on solution-processed self-organized multiple quantum wells," *Nature Photonics* 10 (2016) : 699-704., <https://doi.org/10.1038/nphoton.2016.185>.
- 12) Chuanjiang Qin, et al., "Stable room-temperature continuous-wave lasing in quasi-2D perovskite films," *Nature* 585, no. 7823 (2020), 53-57., <https://doi.org/10.1038/s41586-020-2621-1>.