

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 有機シリカハイブリッド材料のナノ構造制御と機能創出

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

稲垣 伸二 ((株)豊田中央研究所稲垣特別研究室 室長/シニアフェロー)

主たる共同研究者

嶋田 豊司 (奈良工業高等専門学校物質化学工学科 教授)(平成 18 年 10 月～)

宮坂 博 (大阪大学大学院基礎工学研究科 教授)(平成 18 年 10 月～)

石谷 治 (東京工業大学大学院理工学研究科 教授)(平成 18 年 10 月～)

3. 研究実施概要

本研究は、研究代表者が世界に先駆けて合成に成功した有機-無機ハイブリッド材料であるメソポーラス有機シリカ(PMO)を活用し、これまで均一溶液系を中心に発展してきた有機化学をより実用的な固体系に大きく発展させるために、固体ならではの有機化学の発現を狙ったチャレンジングな課題である。すなわち、PMO が有する極限に近い大きな表面積をもつナノ細孔構造とその骨格に組み込まれた有機基の多様な機能に着目し、PMO 材料の構造と機能の拡張、そして PMO の骨格と細孔の機能連動による新しい光エネルギー変換材料(光触媒、光電変換)を作製するための基盤技術の構築を主目的とした。

PMO 材料の拡張では、嵩高い有機基を導入するため、新たな原料 Si 化合物としてアリルシランを用いた合成法を新たに開発し、CREST 期間中に 14 種の新規 PMO を作製した。また、キレート配位子を導入した PMO を合成した後、金属塩と反応させて PMO 内に金属錯体を形成させる二段階法を見出し、従来困難であった嵩高い金属錯体の導入も可能になった。

この様な PMO の合成技術の進歩により、多様な機能を PMO 骨格に付与することができた。主要な結果としては、骨格中の 125 個のビフェニル基が捕集した光エネルギーが細孔内の 1 個のクマリン分子に集まる優れた光捕集アンテナ効果、捕集光の可視部への波長変換、ホール輸送性の付与(ホール移動度は $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$)、蛍光特性(量子収率 = 59-70%)の発現、光触媒機能などが挙げられる。

次に、これらの PMO の細孔空間に機能物質を導入し、骨格機能と連動させることによる新しい光エネルギー変換材料の構築を行った。CO₂還元光触媒機能を有するレニウム錯体(Re(bpy)(CO)₃PPh₃)を担持した反応系では、PMO 骨格のアンテナ機能による CO₂還元活性の増強が確認できた。この成果は、均一系の金属錯体を固体中で機能させただけでなく、骨格との機能連動により光合成に類似したアンテナ効果が発現できた点で特筆に値する。さらに還元反応系だけでなく、水からの O₂生成が可能な酸化反応系の構築にも成功し、還元と酸化を連動させた犠牲試薬フリーの光触媒系が構築できる目途が立ちつつある。また、球状細孔が垂直に連結したホール輸送性 PMO 薄膜を作製し、その細孔中に n 型材料(修飾フラーレンなど)を充填することで、光電変換素子となる起電力が確認できた。

一方、基礎的研究として、PMO の優れた光捕集性やエネルギー移動、電子移動のメカニズムの解明、光・電子物性に関する理論計算も実施し、一定の基礎的知見を蓄積した。

4. 事後評価結果

4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

PMO 骨格と細孔内の分子の相互作用を巧みに組み合わせて新規な機能を開発しようとした方向性のある研究で、初期の計画に沿って研究は系統的に進められ着実に成果を挙げることに成功した。具体的には、採択時に既に完成していた PMO の種類を大幅に拡げる新規 PMO を開発するとともに、細孔内に導入した種々の機能物質との効果的な連動により、光触媒や太陽電池としての機能発現を確認し、光エネルギー変換材料における新たな分野を切り開いた。金属錯体系、レドックス系、薄膜系などは、CREST 採択後に取り組み

たテーマであり、技術基盤を確実に広げる成果となった。一方、実用的材料の要求性能という観点からは、まだ効率が低い段階であり、PMO 系材料の優位性を主張するような段階には至っていない。

成果発表では、原著論文 79 報、口頭発表 128 報で、高いインパクトの Journal への発表が適切に行われ、質量共に十分なレベルである。特許は、PMO の製法に関するものを中心に 14 件の国内出願がなされており、そのうち、6 件が海外出願されており十分な成果があったと判断できる。

4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

有機多孔性材料の一つである PMO の特異な光捕集機能を見出し、これを活用した光エネルギー変換材料となり得る可能性を示すことで、新たな技術シーズを提供した。この間に、キレート配位子を導入した原料シラン化合物を用いることで細孔壁面に均一に金属錯体を導入する技術の開発は、精緻なナノ界面構造の創出として特筆される。

一方、実用性の観点では、未だ社会的なインパクトを与えるレベルに達していないが、有機基や細孔内導入化合物の組合せにより、多様な展開が可能なことは疑いのないところであり、今後の発展が期待される。とくに人工光合成の可能性が開ければその社会的インパクトは極めて大きい。光反応中心までのカスケード的な電子移動、逆電子移動の制御、電荷分離、酸化還元系の組織的配列など、さらに光合成系を意識した設計を進められたい。

4-3. 総合的評価

有機-無機ハイブリッド材料の基本的なアイデアを学術的な観点で確認し、多様な研究を展開した結果として、興味ある現象を種々見いだしかつ立証している点で、本研究開発の成果は高く評価できる。ただし、企業からの提案として当初期待された実用的な新規材料としての応用例を立証するまでには至っていない。基本的な研究方針として、「基礎的・メカニズム面」に重点を置くのか、企業研究らしく「応用面・実用面」に重点を置くのか、絞り切れなかった面がややあったように思われる。

共有結合で骨格が形成されたメソスコピック構造、特に連続細孔構造は今後エネルギー分野で非常に重要になることは明らかである。有機薄膜太陽電池であれ人工光合成であれ、光を効率よく吸収し物質(電荷、分子)を輸送するという二つの要求を満たすことが必須である。その点で、大きな表面積と適度な大きさの空間を有し、壁面の修飾が容易な上に、構造的に安定という特長を持つ本材料(PMO)の潜在的能力は極めて大きい。それは本 CREST において共同研究を拡げることさらに大きく開花したのではないかと考えられ、この点に留意して更なる展開と発展を目指し、今後、実用的な成果を積み重ねて行かれることを期待したい。