

研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名： 錯体プロトニクス創成と集積機能ナノ界面システムの開発

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名：

研究代表者

北川 宏（京都大学大学院理学研究科 教授）

主たる共同研究者

大場 正昭（九州大学大学院理学研究院 教授）（平成 18 年 10 月～）

坂田 修身（(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 主幹研究員）

（平成 18 年 10 月～平成 23 年 3 月）

藤原 明比古（(財)高輝度光科学研究センター利用研究促進部門 主席研究員）

（平成 23 年 4 月～）

山室 修（東京大学物性研究所 準教授）（平成 18 年 10 月～）

牧浦 理恵（大阪府立大学21世紀科学研究機構ナノ科学・材料研究センター 特別講師）

（平成 22 年 4 月～）

3. 研究実施概要

本研究では、燃料電池やプロトン電池などのエネルギーデバイスへの応用を念頭に、金属錯体を2次元から3次元に組み上げた配位高分子(MOF)を基盤材料として、水素分離、水素吸着・解離、酸化(プロトン化)、プロトン伝導などが関わる新しい学術分野である「錯体プロトニクス」の創成を目指した。

金属錯体としては研究開始時に既に高い電子伝導性とプロトン伝導性を併せ持つことが知られていたルベアン酸銅系 MOF を設計指針として、酸塩基性を有する錯体を基に多様な MOF 群を合成した。また、機能発現とその制御には結晶性が重要であるため、高い結晶性が得られる合成法の開発も行った。例えば、2次元構造体を Langmuir-Blodgett(LB)法で合成し、layer-by-layer 法で積み上げる方法で、世界で初めて面外・面内共に結晶性の配向 MOF 薄膜の作製に成功した。また、四角形型の金属錯体をビルディングブロックとして用いたボトムアップ法により、細孔を有するチューブ型の MOF の合成にも成功した。一方、有機配位子を含む MOF の結晶構造を精密に解明するため、SPring-8 の高輝度放射光による X 線回折法の基盤構築を行った。

これらの多様な MOF に関し、プロトニクスに関わる物性を評価した。その結果、シュウ酸架橋亜鉛系 MOF の細孔に、アジピン酸と NH_4^+ を導入したものが、ルベアン酸銅系にまさるプロトン伝導性を示した (RH90%)。また、アンモニアの可逆吸着能を有する MOF で、アンモニアが金属原子当り1個吸着する付近から、プロトン伝導度が著しく増大すること、チューブ型の MOF では、水やアルコールの選択吸着性を示したが、水やアルコールは骨格の酸点、塩基点の両方と水素結合していることなどがわかった。さらに、電気化学測定により、細孔に吸着したエタノールが酸化されることから電極触媒としての可能性を示した。これら、プロトン伝導のメカニズム解明に向けて、中性子散乱を用いた解析を行い、ルベアン酸銅系 MOF 細孔中の水とプロトンの構造とダイナミクスを調べ、プロトン伝導が Grotthuss 機構によること、層間にアンモニアを導入した MOF のプロトン伝導にはアンモニアが大きく寄与していることなどを明らかにした。

さらに、骨格内にスピントロニクスオーバー部位を導入した MOF においては、様々なゲスト分子を用いて、室温で可逆的な磁性の化学的変換に成功し、ゲストと骨格の相互作用を基にその機構を検討するなど、磁気機能の付与についても試みた。また、イオン伝導の挙動の一つとして、新たな方法でヨウ化銀のナノ粒子を合成し、室温付近まで超イオン伝導相を安定化させ、2成分系化合物では世界最高値のイオン伝導度を達成した。

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)

ナノ細孔を有する結晶性の高い薄膜やチューブなど多彩なMOFの合成に成功し、層毎に機能を分担する積層構造体の開発への基盤が整った。また、その過程で、研究代表者のリーダーシップの下、得られた構造体をキャラクタライズすることに相当の努力が払われ、そのための世界トップレベルの測定技術の開発も行った点にも特徴がある。この点は材料研究者にとって極めて重要な点であるだけに高く評価できる。

一方、異種MOFの積層やその界面構造の制御については、まだ緒についたばかりであり、今後の研究が待たれる。次に、燃料電池などのエネルギーデバイスへの応用を念頭においた機能付与および物性評価では、結晶水や導入アンモニアによる高いプロトン伝導性やガスの選択吸着性、電極触媒としての可能性など要素技術につながる多様な展開が見られた。しかしながら、MOFである必然性や他の材料に対する優位性などについては、未だ定量的な評価がなされていない。また、ゲスト分子を用いた磁性の化学的変換やヨウ化銀のナノ粒子の研究は、それ自身は優れた研究成果であるが、現時点ではプロトニクス基盤技術確立という構想とは一義的には結びつき難く、今後の展開の中での位置付けが待たれる。

成果発表では、原著論文 87 報、招待講演 100 件、口頭発表 212 件と、極めて優れている。有力誌への発表も適切に行われた。また特許についても、国内出願で 20 件と極めて積極的になされた。

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

結晶性MOF薄膜の合成とプロトニクス特性の研究では最先端の地位を築きつつある。また、有機基を含有する金属錯体の結晶性の精密測定や、中性子散乱を利用したMOF中のプロトンの構造ダイナミクスの解明では新しい分析手法を切り開いてきた。一方、異種薄膜の積層やその界面の利用という当初の目標に対しては未だ未完成の部分が残っており、エネルギーデバイスへの応用では将来に向けて要素技術の開発が必要である。

4-3. 総合的評価

各論は非常に優れた先進的な成果が得られている。また Spring-8 や中性子散乱を用いる材料評価法でも最新かつ適切な方法論が採用されている。しかし、当初の研究計画から見ると、これらの各論が全体構想の中でどの位置を占め、他の系とどう関連しているのかはやや解りづらい。今後、「プロトニクス研究基盤の確立」という基軸テーマの中で、このことが明確に示されていくことを期待する。