

日本化学会第100春季年会(2020)コラボレーション企画
CREST「超空間制御」成果報告会

超空間が拓く 革新的機能と新素材

新型コロナウイルス感染症対応のため講演会は中止になりました。

日時

2020年3月23日(月)
13時30分～15時45分

会場

東京理科大学 野田キャンパス
S6会場(講義棟7階 K703)

参加費

無料(定員160名) 事前登録不要

同時開催

日本化学会第100回 春季年会

◆開催趣旨◆

過去5回のシンポジウムでは「超空間」を主役とした化学への展開、その可能性について色々な角度から、またホットな話題を中心に講演を行ってきました。今回は、最終年度を迎えた「2014年度採択4課題」の5年半にわたるCREST研究で生まれた研究成果を分かり易く説明いたします。いずれも挑戦的でキラリと光る独創的な課題であり、多くの重要な成果が生まれました。

主催：



国立研究開発法人

科学技術振興機構

CREST

超空間が拓く革新的機能と新素材



CREST「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」研究領域

研究総括
瀬戸山 亨

三菱ケミカル(株) エグゼクティブフェロー
サイエンス&イノベーションセンター
瀬戸山研究所 所長

13:30 - 13:45 CREST趣旨説明

CREST研究成果報告



13:45 - 14:15

アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓

陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科 教授)



14:15 - 14:45

ソフトナノ空間を形成する自己組織化液晶高分子を基盤とする革新的輸送材料の創製

加藤 隆史 (東京大学大学院工学系研究科 教授)



14:45 - 15:15

超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換

関根 泰 (早稲田大学先進理工学部 教授)



15:15 - 15:45

空間局在・分子超潤滑に基づく時空間空隙設計と高機能表示材料創生

山本 潤 (京都大学大学院理学研究科 教授)



日本化学会第 100 春季年会(2020)コラボレーション企画
CREST 「超空間制御」領域 研究成果報告会

超空間が拓く 革新的機能と新素材

講演要旨集

新型コロナウイルス感染症対応のため
講演会は中止になりました。

2020 年 3 月 23 日(月) 13 時 30 分 ~ 15 時 45 分

東京理科大学 野田キャンパス

S6 会場 (講義棟 7 階 K703 室)

プログラム

13:30- CREST 趣旨説明

瀬戸山 亨 (三菱ケミカル (株) エグゼクティブフェロー
サイエンス&イノベーションセンター 瀬戸山研究所 所長)

13:45- C1 アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓

陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科 教授)

14:15- C2 ソフトナノ空間を形成する自己組織化液晶高分子を基盤とする革新的輸送材料の創製

加藤 隆史 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

14:45- C3 超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換

関根 泰 (早稲田大学先進理工学部 教授)

15:15- C4 空間局在・分子超潤滑に基づく時空間空隙設計と高機能表示材料創生

山本 潤 (京都大学大学院理学研究科 教授)

研究領域紹介

文部科学省の選定した平成 25 年度の戦略目標「選択的物質貯蔵・輸送・分離・変換等を実現する物質中の微細な空間空隙構造制御技術による新機能材料の創製」のもとに、CREST、さきがけ 2 領域が発足いたしました。現在 CREST では 12 課題中 8 課題が進行しています。

CREST

「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」

研究総括



瀬戸山 亨

三菱ケミカル株式会社 エグゼクティブフェロー
サイエンス&イノベーションセンター瀬戸山研究所 所長)

領域概要

本研究領域は、21 世紀の人類社会が直面する環境・資源・エネルギー・医療・健康等の諸課題を解決するために、空間空隙を有する物質の次元、形状、大きさ、組成、規則性、結晶性、および界面を高度設計する超空間制御技術を構築し、既存材料・技術では到達困難な革新的機能素材等の創製を目的とします。

具体的には、エネルギー(原料)や化学資源の貯蔵、輸送、分離、(触媒的)物質変換、エネルギーの高効率利用、環境汚染物質の低減・除去、生活水の獲得、さらに医療・健康に関わる素材において、実現されていない“あらまほしき高度の機能・物性”の発現を目的として、物質を構成する原子・分子の配置と結合によって生じる空間空隙構造を高度設計・制御すること、すなわち、超空間制御により、十分に差異化された革新的機能素材等の創製を目指した研究開発を推進します。

ポーラス材料、メソポーラス材料、層状構造物質、かご状構造物質、ナノチューブ、高分子、超分子、生体分子、構造材料などの一般的な空間空隙材料に限らず、空間空隙が機能発現の場となりうる物質・材料を研究対象とします。化学、物理、生物学、工学、計算科学、計測技術等の異分野間の知見を融合したチーム体制のもと、単なる基礎研究ではなく、世界でダントツの素材・製品につながる機能・物性が発現し産業化の端緒となる研究課題を推奨します。

領域アドバイザー

猪俣 誠	日揮触媒化成(株) アドバイザ
上田 涉	神奈川大学工学部 教授
北川 宏	京都大学大学院理学研究科 教授／理事補(研究担当)
黒田 一幸	早稲田大学理工学術院 教授
佐々木 高義	物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 フェロー
多辺 由佳	早稲田大学理工学術院 教授
土井 正男	北京航空航天大学 ディレクター／教授
堂免 一成	信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 特別特任教授 ／東京大学大学院工学系研究科 教授
駒谷 隆志	三菱エンジニアリングプラスチックス(株) 常務執行役員
中山 智弘	科学技術振興機構研究開発戦略センター企画運営室 室長
原田 宏昭	(公財)日産財団 常務理事／事務局長
平野 愛弓	東北大学材料科学高等研究所 主任研究者／電気通信研究所 教授

領域運営アドバイザー

浅見 正弘	元富士フイルム 参与
軽部 大	一橋大学イノベーション研究センター 教授

採択課題

平成 25 年度採択分

植村 卓史 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 教授)

「テラーメイドナノ空間設計による高機能高分子材料の創製」

手嶋 勝弥 (信州大学環境・エネルギー材料科学研究所 所長／教授)

「超イオン伝導パスを拓く階層構造による結晶相界面デザイン」

野崎 京子 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

「極性基含有ポリプロピレン：触媒開発と樹脂設計」

松方正彦 (早稲田大学理工学術院 教授)

「精密分子ふるい機能の高度設計に基づく無機系高機能分離材料の創製」

平成 26 年度採択分

陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科 教授)

「アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓」

加藤 隆史 (東京大学大学院工学系研究科 教授)

「ソフトナノ空間を形成する自己組織化液晶高分子を基盤とする革新的輸送材料の創製」

関根 泰 (早稲田大学先進理工学部 教授)

「超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換」

山本 潤 (京都大学大学院理学研究科 教授)

「空間局在・分子超潤滑に基づく時空間空隙設計と高機能表示材料創生」

平成 27 年度採択分

櫻井 和朗 (北九州市立大学環境技術研究所 教授)

「単分散プラトニックミセルを利用した細胞標的型DDSの基盤構築」

高田 十志和 (東京工業大学物質理工学院 教授)

「緩やかな束縛反応場を活用する高分子の連続改変系の構築と革新的機能化」

一杉 太郎 (東京工業大学物質理工学院 教授)

「界面超空間制御による超高効率電子デバイスの創製」

水口 将輝 (東北大学金属材料研究所 准教授)

「ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製」

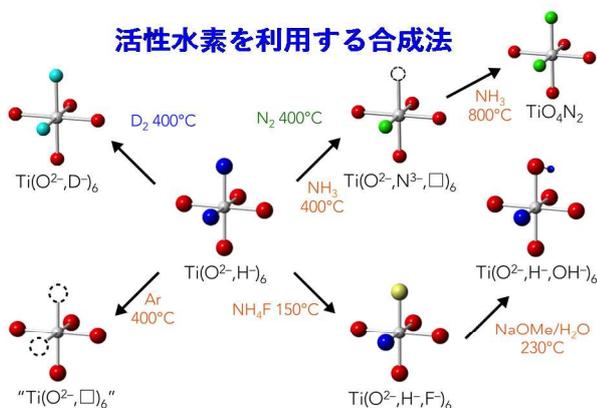
C1 アニオン超空間を活かした無機化合物の創製と機能開拓

陰山 洋 (京都大学大学院工学研究科 教授)

本 CREST 課題では、アニオンが占めうる空間を「アニオン超空間」と定義し、これを主役として新物質開発、新反応開発、新機能性の開発に取り組んだ。その結果、従来型の「カチオン化学」からは決して現れない新たな潮流を生み出す研究ができたと考えている。以下に代表的な成果のいくつかを列挙する。複合アニオン化合物で世界初のレビュー論文も参考にされた¹。

酸水素化物を用いた低温反応の開発

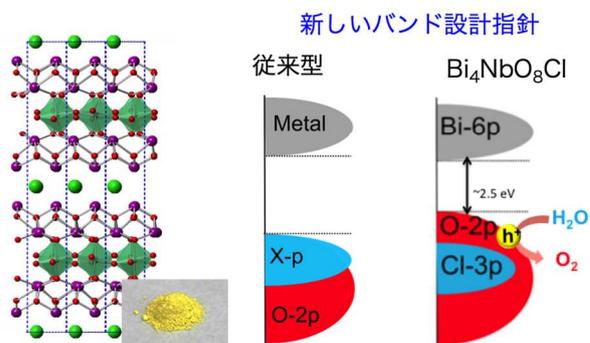
酸水素化物におけるヒドリド (H⁻) の活性を活かし、これを出発物質とするアニオン交換反応を提唱し、酸窒化物など様々な複合アニオンの創製に成功した²。また、固体イオニクス概念を適用し、アニオン欠損を意図的に導入することにより、アニオン交換が劇的に改善されることを明らかにした³。



安定な可視光応答水分解触媒の開発

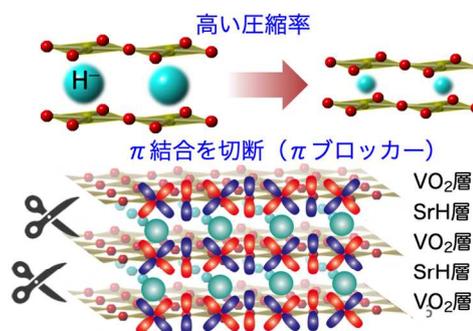
複合アニオン化合物は、価電子帯を制御できることから、水分解の可視光応答光触媒として有望視されてはいたが、光励起したホールが触媒そのものを壊してしまうという問題点があった。これに対し、我々は安定で高活性な層状酸はライド化合物 Bi₄NbO₈Cl を発見した⁴。

また、この安定性の起源が特異なバンド構造にあることを見出し、一般的なバンド制御指針を提唱した⁵。



ヒドリドの新たな性質の発見

ヒドリドイオンが大きな圧縮率をもつことを発見した⁶。これを利用してアニオン秩序無秩序転移や、配位逆転現象などの新しい現象を見出した。また、ヒドリドがπ対称性をもたない性質を利用して、新規な金属絶縁体転移を発見した⁶。



参考文献

1. H. Kageyama *et al.*, *Nat. Commun.* 9, 772 (2018)
2. T. Yajima *et al.*, *Nat. Chem.* 7, 1017 (2015).
3. R. Mikita *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3211 (2016)
4. H. Fujito *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 2082 (2016).
5. D. Kato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* 138, 3211 (2016).
6. T. Yamamoto *et al.*, *Nat. Commun.* 8, 1217 (2017)

C2 ソフトナノ空間を形成する自己組織化液晶高分子を基盤とする革新的輸送材料の創製

加藤 隆史（東京大学大学院工学系研究科 教授）

資源やエネルギーを有効に活用するためには、物質を高選択的かつ効率的に輸送・分離する材料は極めて重要である。本プロジェクトにおいては、このような機能を発揮する革新的素材を開発することを目的とした。液晶の自己組織化を活用することにより、ソフトナノ空間を自発的に形成する「自己組織化ナノ液晶高分子膜」を開発した^{1, 2}。この材料では、サイズがそろい秩序をもって配列したナノ空間の形成や、空間内の官能基制御を実現することができた。また、液晶の特徴により欠陥（隙間）の無い高効率分離膜を作ることに成功した。これにより様々な高機能を発現させた。

液晶高分子の規則的なナノチャンネルによって水から有害なウイルスや塩を除去するチャンネルとして利用する新たな水処理膜を開発した(図1)。得られた膜は、高いウイルス除去率³⁻⁵やチャンネルと溶質との相互作用によるイオン選択性²を示した。さらにチャンネル径の制御^{4, 5}手法も開発した。

またリチウムイオンなどのエネルギー関連イオンを高効率かつ安定に輸送する液晶電解質を開発した(図2)^{1, 6-8}。さらに開発した液晶電解質を活用してリチウムイオン二次電池⁷や色素増感太陽電池⁸などのデバイスを実際に作製し、安定な充放電や高温条件における安定な発電などを達成した。またリチウムイオンを選択的に認識して集合構造を変化する液晶材料も開発した⁹。

さらに、ナノメートルレベルの空間を規則的に示す膜の構築や¹⁰、分子膜における光刺激による分子の共同効果¹¹の発現も行った。

自己組織化を活用することにより、輸送・分離機能を中心として発現する秩序ナノ空間を有する新しい高分子薄膜を構築することに成功した。

【参考文献】

1. T. Kato, M. Yoshio, T. Ichikawa, B. Soberats, H. Ohno, M. Funahashi, *Nat. Rev. Mater.* **2017**, 2, 17001.
2. T. Sakamoto, H. Nada, M. Henmi, T. Kato *et al.*, *Adv. Sci.* **2018**, 5, 1700405.
3. N. Marets, H. Katayama, T. Kato *et al.*, *Adv. Healthcare Mater.* **2017**, 6, 1700252.
4. K. Hamaguchi, H. Katayama, T. Kato *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2019**, 8, 24.
5. M. Gupta, H. Katayama, T. Kato *et al.*, *ACS Macro Lett.* **2019**, 8, 1303.
6. B. Soberats, M. Yoshio, G. Ungar, T. Kato *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 13212.
7. T. Onuma, E. Hosono, T. Kato, *ACS Omega* **2018**, 3, 159.
8. D. Högberg, L. Kloo, H. Segawa, T. Kato, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 6493.
9. Y. Luo, N. Marets, T. Kato, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 608.
10. J. Uchida, M. Fujita, T. Kato *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 14085
11. M. Hada, D. Yamaguchi, T. Kato, *et al. Nature Commun.*, **2019**, 10, 4159.

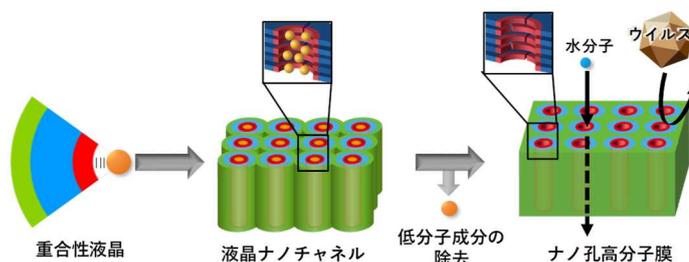


図1. 自己組織化ナノ液晶高分子を利用した水処理膜.

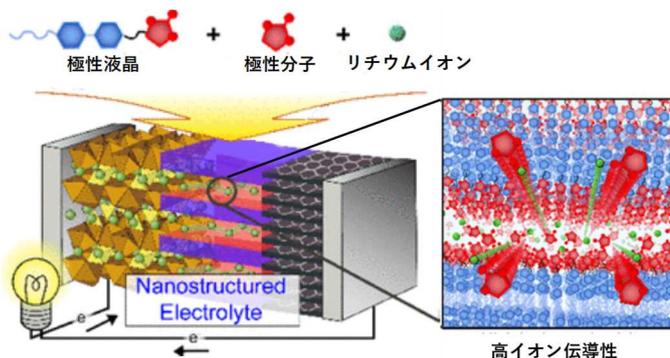


図2. リチウムイオン輸送液晶を電解質に用いた二次電池.

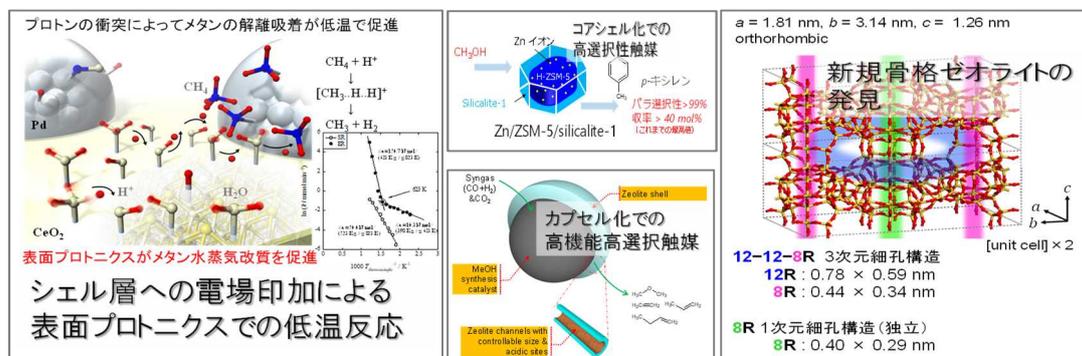
C3 超空間制御触媒による不活性低級アルカンの自在転換

関根 泰 (早稲田大学先進理工学部 教授)

本グループでは、コアシェル型の触媒の創製と高度化を狙い、シェルでの低温触媒反応と、コアでの選択的触媒反応にフォーカスして研究を進めた。この中で、シェル層での表面プロトニクスによる低温触媒作用の発見、新規表面イオン伝導測定的确立、カプセル型新規 FT 触媒の発見、コア材料としての新規フレームワークを有するゼオライト YFI の発見、といった大きな発見をすることができた。

シェル層の外表面での低温メタン活性化においては、直流電場中で半導体担体触媒が低温でも高効率に反応を進めうることを見出し、表面プロトニクスが重要なことを明らかにした。各種分光測定によって、 CeO_2 表面における吸着水由来のプロトニクスが担持金属に吸着した分子を活性化し、低温での反応を促進していることを見出した。メタンや二酸化炭素、窒素、メチルシクロヘキサンなど多様な原料から、常温あるいは 200 度以下の低温域で各種化学反応を効率良く進めることができるようになった。さらに、電気化学測定手法である交流インピーダンス測定によって、表面イオン伝導を抽出・評価し、350 度より低温側で表面プロトニクスが促進されることを明らかにした。

シェルとコアの融合においては、メタノール合成触媒と新型カプセル触媒からなる複合触媒を開発し、合成ガスからのオレフィン合成の発展版として、二酸化炭素を含む合成ガスから一段で *p*-キシレン(PX)を世界初で合成できた。また、一世紀近くの歴史を有する FT 合成において、大きな触媒金属粒子径では長い炭化水素連鎖が成長するのが定説であったが、粒子径を揃えた Co ナノ粒子がメソ体シリカに埋められたスイカ型 Co@meso-SiO_2 触媒では、Co 粒子径が大きい触媒は短鎖ガソリン選択率 62.4%を示し、粒子径の小さい触媒は 66.2%の長鎖軽油選択率を実現した。これは従来の FT 定説および ASF 則を覆すものである。さらにゼオライト結晶内活性点位置制御を進め、ゼオライトの結晶内を多層化し、それぞれの層が異なる活性点を有することで活性点の位置選択的機能を発現させ、逐次反応において、不可逆性を有するこれまでにない高選択的反応を実現させた。Pt ナノ粒子が内包された silicalite-1 ゼオライトでは、ゼオライトの分子ふるい能を生かした形状選択的水素化が進むことを見出した。コアの材料としては、新規フレームワーク構造を有する YFI ゼオライトを発見し、IZA に承認された。デュアルファンクション空間を有するゼオライト骨格 YFI は、触媒反応においても優れた性質を示すことを見出した。



【参考文献】

1. Nature Catalysis, 1, 787-793, 2018.
2. J. Am. Chem. Soc., 139 (23), 7989-7997, 2017.
3. ACS Catalysis, 8, 11470-11477, 2018.

C4 空間局在・分子超潤滑に基づく時空間空隙設計と高機能表示材料創生

山本 潤 (京都大学大学院理学研究科 教授)

本グループでは、液晶表示材料においてナノスケールの空間に物質を分割することで高速応答性を、また、その界面を分子超潤滑 (Slippery 界面) とすることで超低電圧駆動を目指した。これらの成果により、既存の液晶設計原理では到達できなかった物性の設計、近未来の情報表示材料への可能性を示した。

Slippery 界面の原理と設計

既存の液晶ディスプレイは、電場により液晶分子の配向を変化させて透過光を制御し、電場遮断時に配向状態を初期状態に戻すため、液晶分子をアンカリング力と呼ばれる力でガラス界面に固定している。つまり、電場によってねじられた液晶配向が、自らのばねで初期状態に復帰する。しかし、液晶分子の界面上での運動を抑制する方法は、駆動電圧の上昇や透過光輝度の低下などの、短所の原因となっている。さらに、分子のカイラリティに起因したらせん構造を持つ、強誘電性液晶やブルー相では、このねじり力がバルクに常に存在するため、界面アンカリングは不要である。そこで我々は、界面のアンカリング力を 0 にする Slippery 界面を生成する原理を提案し、この界面を使った新しい液晶表示モードの優れた長所を実証し、新しいタイプの液晶表示モードによる液晶ディスプレイの実現を目指してきた。

Slippery 界面の評価と改良

Slippery 界面は、Disorder 効果と名付けた、界面-液晶の相互作用の設計で実現する。様々な Slippery 配向膜を試作し、特に PEG ゲル膜においては、界面上で液晶分子がほぼ電場方向に回転可能ながら、電場 Off 時に完全に初期配向に戻る“Weak”状態を発見した。一方 PMMA 膜を用い、液晶に不純物を混合することで安定な“Slide”状態を実現し、アンカリング状態には 4 つの独立な状態があることを証明した。さらに磁場 On/Off の応答測定により、界面状態を特徴づけるアンカリングエネルギー W と表面回転粘性 γ_s を正確に評価し、試料配合による自在制御を可能とした。

Slippery 界面の応用 I -強誘電性液晶-

Slippery 界面の応用の第 1 弾として、高速な液晶材料と期待されながらも、高い駆動電圧が実用化の壁となっていた強誘電性液晶 (SmC*) 材料への応用を研究した。その結果、超高速 (既存の Nematic に比べ 2 桁以上高速) に、低電圧 (~1.0V/μm) で駆動し、さらにモード効率も 60~80% を達成することができた。試作のモデル系では、Azo 分子を含む SmC* に UV 照射を行うことで、巨視的な相分離を誘起して Slippery 液体界面を作りこむ方法を用いている。これにより、Slippery 界面がある場合とない場合を相対的に比較することができる。さらに、SmC* は自発分極を持つことを利用し、極性を反転した短時間パルスを加えることで、電場 Off 時の復帰速度を On 時の速度以上に加速できることを発見した。これは、電場 On 時に極性が揃うために、駆動力が Off → On 時よりも、On → Off 時の方が原理的に早いことを意味する。

Slippery 界面の応用 II -IPS パネル-

Slippery 界面の応用の第 2 弾として、Slippery 界面を電極上に、反対の基板に強アンカリング界面を組み合わせたコンビネーションセルを作成した。これは、電極基板面における液晶分子の低電圧大変形と、対向アンカリング基板による電場 Off 時の復帰速度維持の両立を目指している。この結果、駆動電圧の低減とともに、既存の応答速度を保持しながら、ほぼ 100% に近い高いモード効率を示す新しい IPS-Nematic の表示モードを実現した。小型パネルにおけるモード効率 (光の透過率) は、モバイル製品搭載時のバッテリー消費電力に直接関係する。この実用上優れた特性を存分に利用して、プロジェクト参画企業により、Slippery 界面を用いたパネルの製品化を目指して、開発研究も進んでいる。

CREST「超空間制御」領域 研究成果報告会要旨集

2020年3月

国立研究開発法人科学技術振興機構

戦略研究推進部

Department of Innovation Research

Japan Science and Technology Agency

〒102-0076 東京都千代田区五番町7番地

電話 03-3512-3531 (代表)

<http://www.jst.go.jp/kisoken/>

©2020 JST

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。

No part of this publication may be reproduced, copied, transmitted or translated without written permission.

Application should be sent to crest@jst.go.jp. Any quotations must be appropriately acknowledged.
