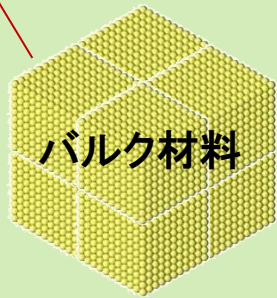


# 物質中の微細な空間・空隙構造を制御した材料の設計・利用技術

**空間空隙制御材料とは** 物質・材料を構成する元素間結合の「すき間」の形状・寸法・次元および配列などの構造をナノ～マイクロメートルで制御することによって、バルク材料にはない新機能を発現する材料。構造、機能、相互作用を検討し、それらを組織化して新機能を創出、革新的機能材料を開発する。分離、吸着、触媒、貯蔵、イオン伝導、エネルギー変換などの機能を発揮させる。

機能・物性は構成**元素**と**構造**(結晶系、アモルファス)でほぼ決まる。



ナノスケールで「すき間」の制御



ナノテクの進展で制御が可能に！

元素戦略を補完する戦略



環境・資源・エネルギー分野に強み  
“バルク材料にはない革新的新機能の発現”

吸着 分離 触媒 貯蔵 熱電変換 超伝導 イオン伝導

空間空隙制御材料

- ・**エネルギー変換**: 光電、電気化学、熱電、摩擦
- ・**超伝導**: エレクトロニクス、電力貯蔵、送電
- ・**物質貯蔵**: 触媒、吸着、捕獲、輸送、電極材料
- ・**反応・合成**: 触媒(MOF)、反応場
- ・**構造材料**: 軽量、高強度、高耐久、断熱
- ・**分離**: レアメタルやガス、液体の分離・吸着技術

・CRDS戦略プロポーザル: 空間空隙制御材料の設計利用技術 ～異分野融合による持続可能社会への貢献～ (平成22年3月発行)

<http://crds.jst.go.jp/domains/nanotech/201003010007>

・CRDS WS報告書: 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」(平成21年10月開催)

<http://crds.jst.go.jp/domains/nanotech/201002010001>

# CREST”超空間制御“：研究領域のポートフォリオ

2013年度採択課題

2014年度採択課題

2015年度採択課題

12課題/194応募

## エネルギー変換

液晶産業で起死回生を狙う

異常熱磁気効果でエネルギー革命

山本「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製」

水口「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」

手嶋「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」

一杉「界面超空間制御による「電圧記憶」不揮発性メモリー創製」

## 分離・貯蔵・輸送

シームレスなLIBで性能700%up

松方「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」

加藤「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」

## ライフサイエンス

個体電気化学×エレクトロニクスで新原理を目指す

櫻井「単分散プラトニックミセルを利用した巡航ミサイル型DDSの基盤構築」

透過性能2桁up

必要なモノを必要なだけ選択輸送

科学史を塗り替えるミセルの新性質

## 物質変換

高田「0次反応で超高効率高分子変換を達成する空孔貫通型触媒」

環状空間でミラクル反応

関根「反応の不可逆化を鍵とする超空間制御触媒による不活性低級アルカンから高付加価値化学品への自在転換」

コアシェル構造のコンビナート

野崎「極性基含有ポリプロピレン：触媒開発と樹脂設計」

## 新材料・新合成法

陰山「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」

無機材料のパラダイムシフト

植村「テー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」

スーパープラスチックのナノ工場

鉄よりも剛くガラスよりも透明な材料を

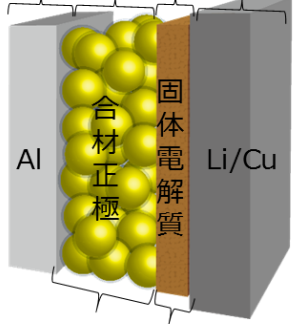
# 超イオン伝導パスを拓く階層構造による結晶相界面デザイン

研究代表者 手嶋勝弥@信州大学

## 積層全固体LIB → パターン化全結晶LIB

15 45 20 15+15/ $\mu\text{m}$

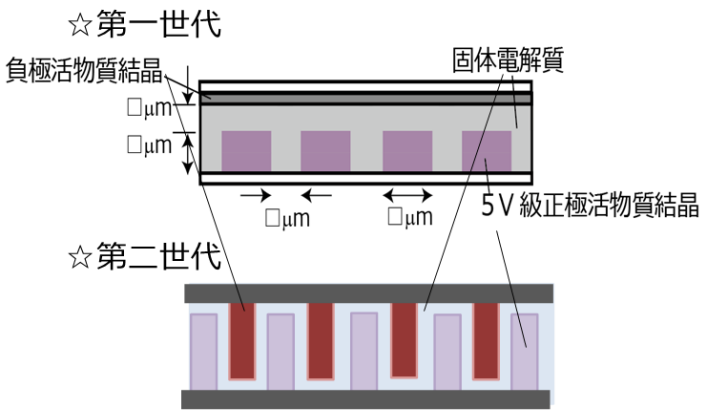
電池 design



### 全固体型電池 設計の課題

- 【大きな内部抵抗】
- ・低いイオン伝導性
- ・大きな界面抵抗
- ・エネルギー密度⇔出力密度のトレードオフ関係

活物質：75%  
固体電解質： $25 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$

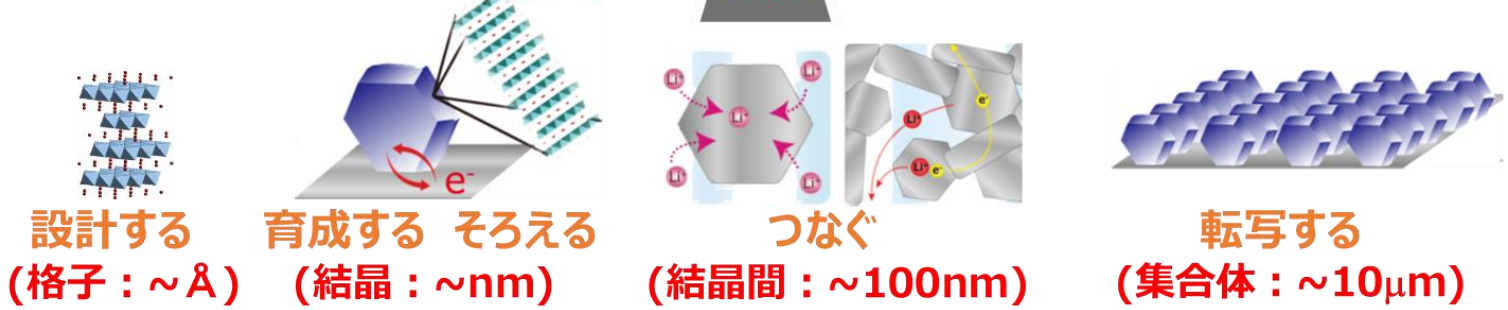


### Flux法を駆使した 薄膜配向性酸化物 結晶の積層設計

- ① 500 km/ charge
  - ② 電費・・・120 Wh $\cdot\text{km}^{-1}$
  - ③ 搭載電池の許容容積・・・150 L
  - ④ パッケージング係数\*・・・2
- \* 電極体エネルギー密度 / 電池パックエネルギー密度

東京⇒大阪を  
無充電走行可能  
EV用全固体電池

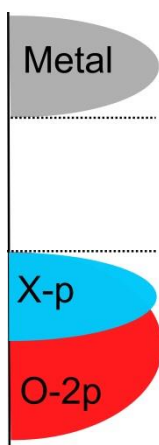
### 超イオン伝導パス形成 現状性能の700% UP



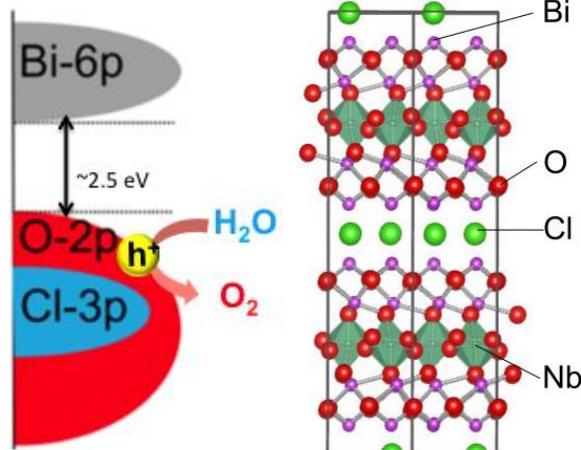
## Scaife plotのDilemmaを打ち破る新奇光半導体の設計・発現機構解明

阿部(京大)

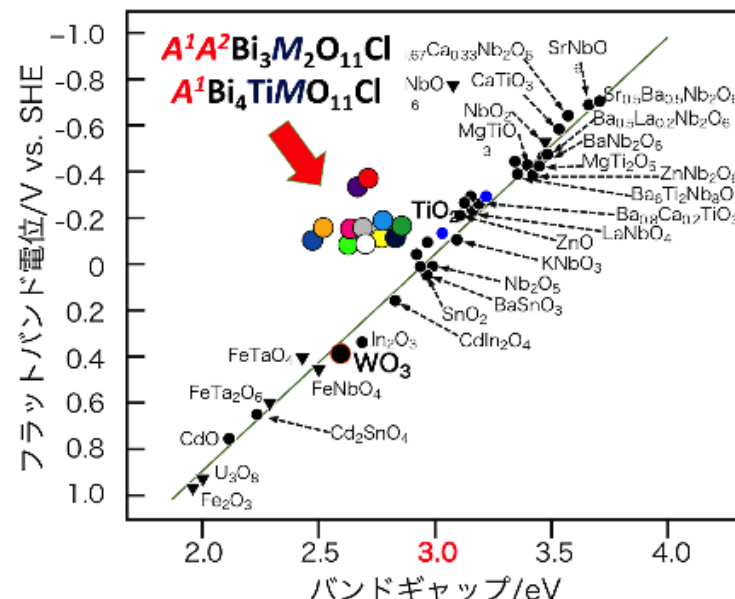
従来型



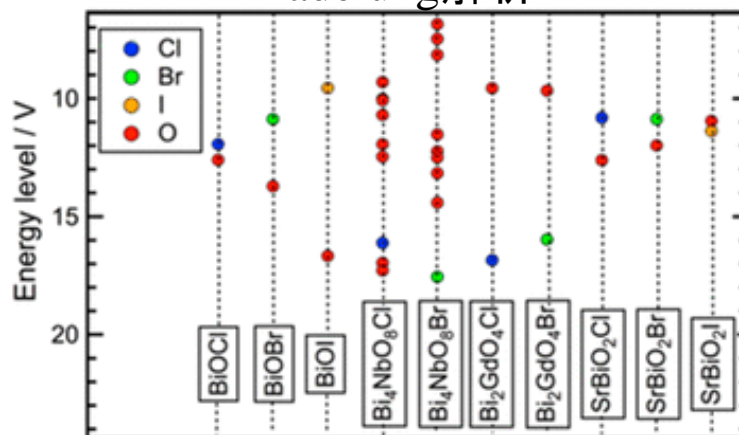
$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$



通常とは異なる価電子帯

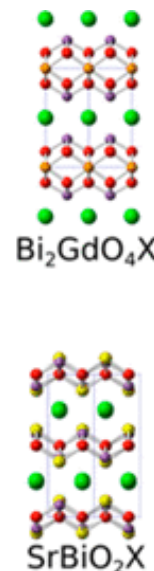
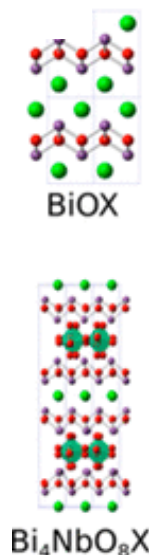
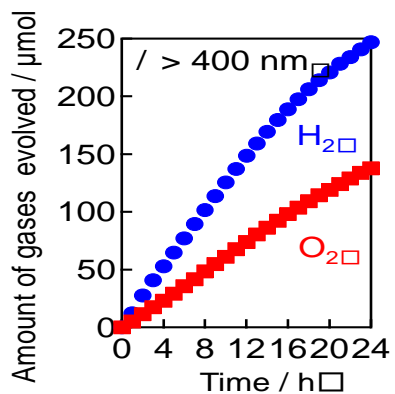


Madelung解析



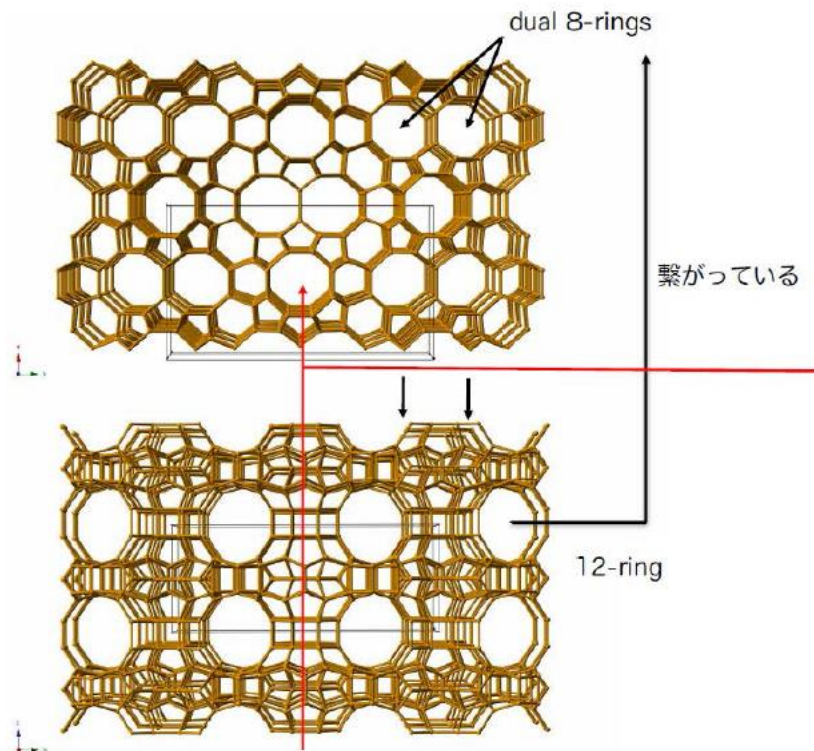
価電子帯設計の一般指針を提唱

複合アニオン系は不安定という問題を解決



## 世界初の8R×12R×12Rの3次元構造Al-silicateゼオライトの合成(YNU-5)

窪田教授(横国大)



### 従来の3次元構造ゼオライト

- 8R×8R×8R: CHA、AEI
- 10R×10R×10R: MFI(ZSM-5)
- 12R×12R×12R: BEA(β)
- 10R×10R×12R: MSE(MCM-68)
- 10R×12R×12R: CON(CIT-1)



### YNU-5の意義

- 8R環による分子サイズ認識+12R環による拡散の両立(理想的な構成)
- Al-silicateでの実現(耐熱性、固体酸性)
- 安価なSDA
- 日本が保有する材料(知財権)

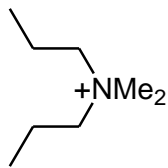
### 12-12-8R 3次元細孔構造

12R : 0.78 × 0.59 nm

Twin 8R : 0.44 × 0.34 nm

8R 1次元細孔構造(独立)

8R : 0.40 × 0.29 nm



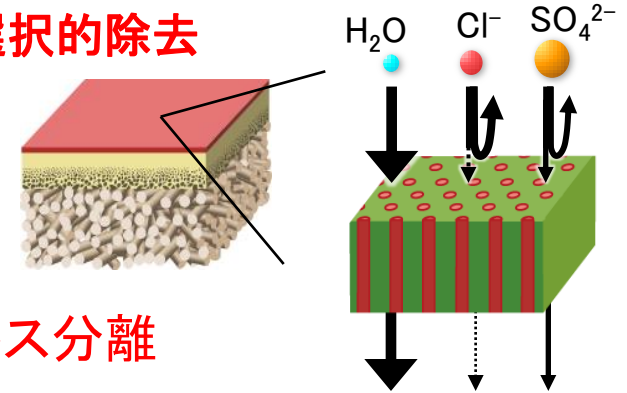
SDA

# 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

研究代表者加藤教授(東大) + 東レ

## ● 水浄化

➤ **イオン選択的除去**



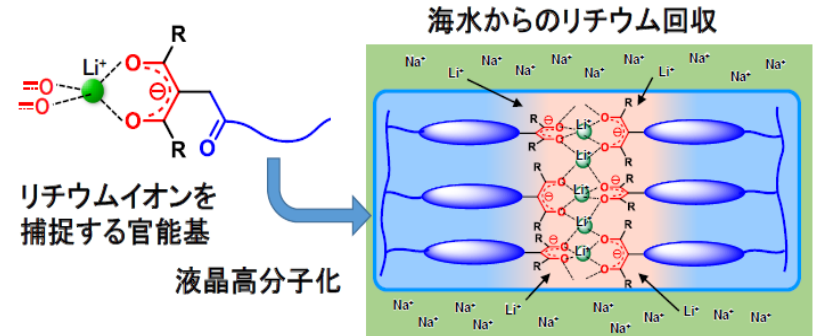
➤ **ウイルス分離**

Q $\beta$  ウィルス (直径25 nm) の  
100% (>99.9999%) 除去を達成

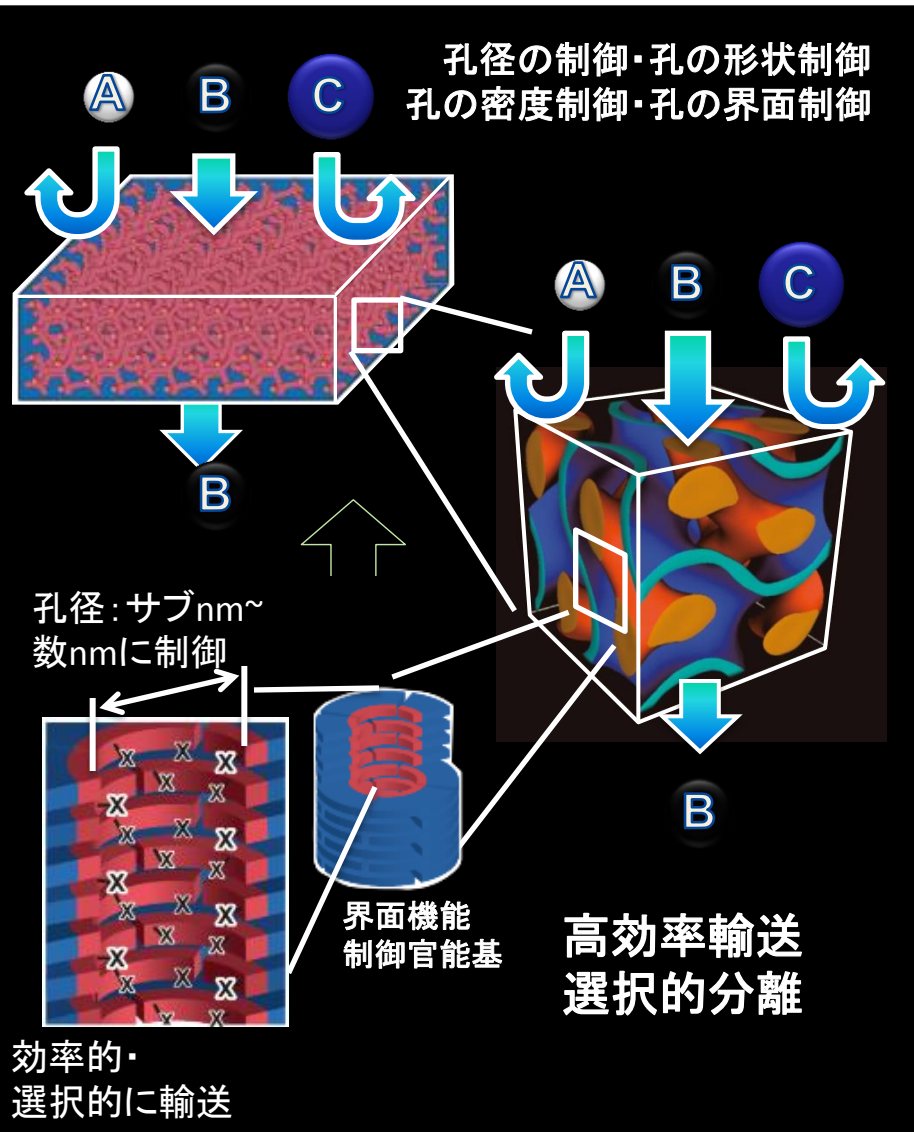
ウィルスsize  
ノ口: 35nm  
Flu: 120nm

## ● イオン濃縮

**Liイオン濃縮**



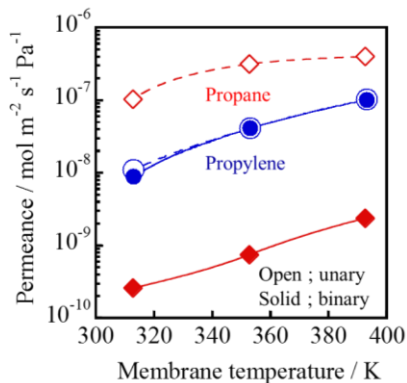
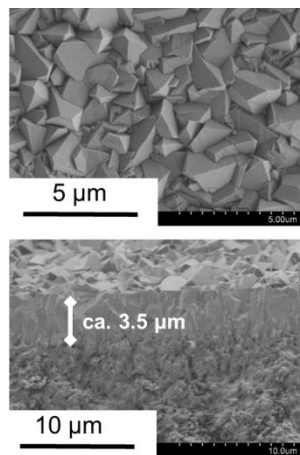
\* : 次世代高度分離精製技術への発展



# 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

研究代表者 松方教授(早大)

## オレフィン/パラフィン; 膜分離



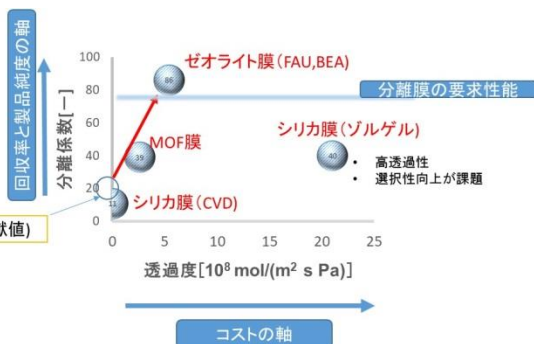
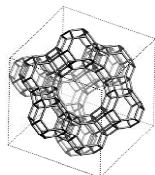
Agイオン交換型X型ゼオライト膜によるプロパン/プロピレン分離

白抜きプロット: 単成分系

塗りつぶしプロット: 2成分系(等モル混合ガス)

プロピレンの共存によりプロパンの透過抑制

50を超える大きな選択性発現



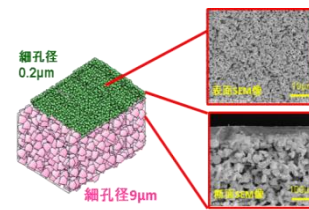
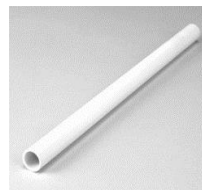
NEDOエネ環先導でAgイオン交換型ゼオライト膜が実用化の要求性能を超えることを確認

## 高透過支持体

(ノリタケ)

## 支持体の透過抵抗の低減

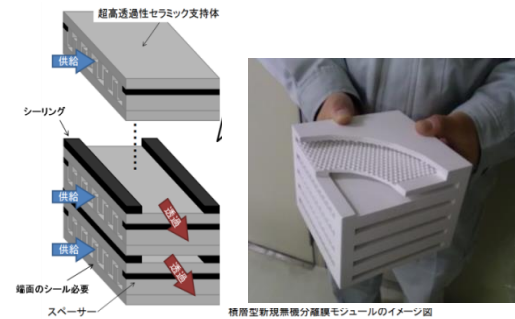
## モジュール構造の高度設計



レオロジー制御による中間層合成手法(スラリーコート法)の最適化: 支持体の非対称化手法の検討:

窒素透過量  $1.2 \times 10^{-4}$  [mol/(m<sup>2</sup>·Pa·s)]

(従来品の約50倍)



## 3D-printerによる体積当たりの面積最大化モジュール検討

## 量子分子篩

宮原(京大)

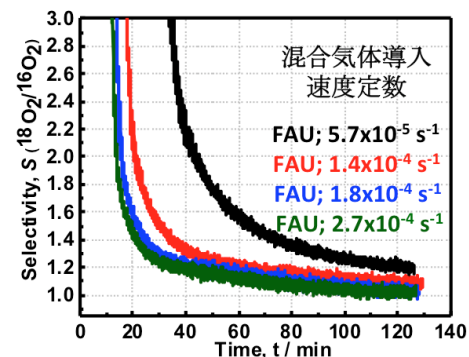
実分子サイズではなく分子振動(動的直径)認識  
重い分子が軽い分子よりの小さく認識される  
D/H、<sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O等の同位体分離がある程度可能

⇒

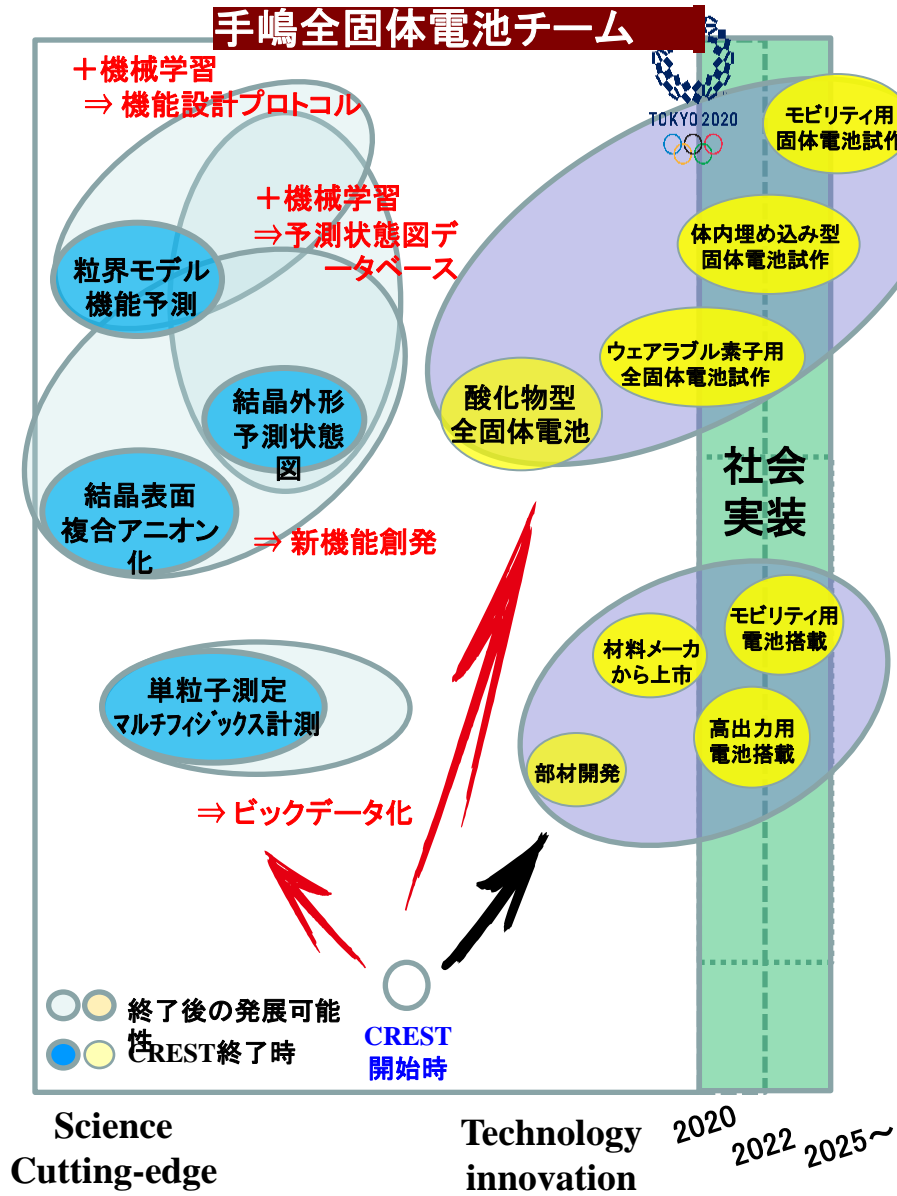
将来の可能性

CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar/N<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub> 分離につながる

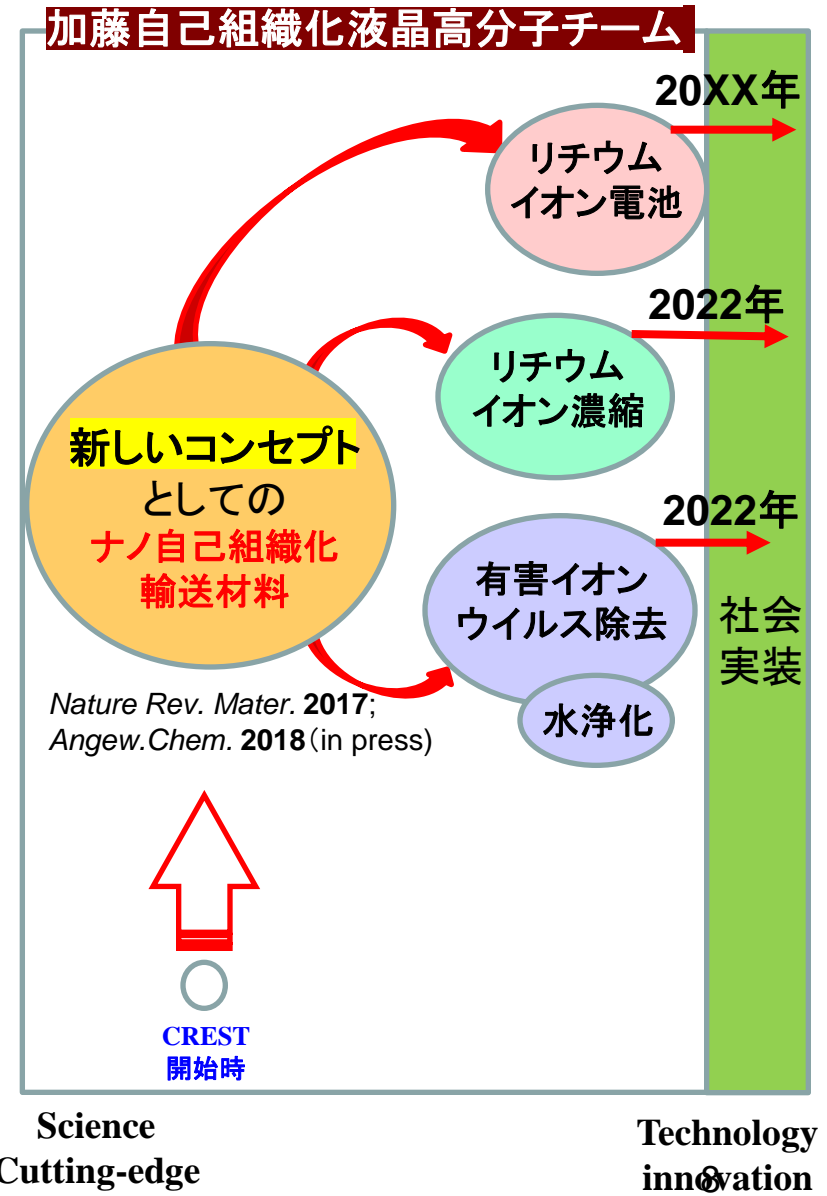
## <sup>18</sup>O<sub>2</sub>:<sup>16</sup>O<sub>2</sub>混合気体分離



# 研究の状況と発展・展開についての考察



ダントツ性・波及効果





分子レベルの超空間創製

さきがけ「超空間制御と革新的機能創成」課題俯瞰

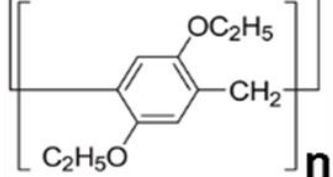
ターゲットとする領域

エネルギー・環境	空間構造制御 (生越) イオン分離 (内田)	空間形状制御 (藤原) 電荷分離 (樋口)	フロン伝導 (一川) 熱電材料 (山田) 固体電解質 (内田)	プラズモニクス (村井) メタマテリアル (久保)	運動制御 (山田)
ケミカルズ	触媒設計 (野村) ナノ酸化物 (二瓶) メソ結晶触媒 (立川)	触媒設計 (神谷) 触媒設計 (渡田) 新規化学種 (松田)	触媒設計 (小林) 空間構造制御 (生越) 頭分離 (Sivanah) 空間構造制御 (三宅)	単層グラフェン多孔体 タンパク構造 (佐賀)	エノフォームポリマー (宮森)
エレクトロ				リン光発光 (小野) コロイド共晶 (豊玉) 高圧合成 (石塚) 液晶欠陥 (吉田) インプラネーション (誠造)	ナノシート (坂本)
バイオ	ガン検出 ナノデバイス	代謝過程可視化 (結熊) タンパク構造解析 (田中) ガン化因子の解析 (安井)			
基盤技術	TEM構造解析 (坂本) 自己集合解析 (藤田大)	マルチスケールモデリング (平岡) AFM/STM構造解析 (清水) AFM構造解析 (浅川)	光電変換計算 (金)		物質構造転移 (藤田伸)

H25年度 11課題 (H28年度終了)  
H26年度 13課題 (H29年度終了)  
H27年度 14課題 合計38課題

空間の使い方

物質変換      貯蔵・捕獲・輸送・分離      エネルギー変換      電気・磁気・光学物性制御      構造材物性制御      新規材料

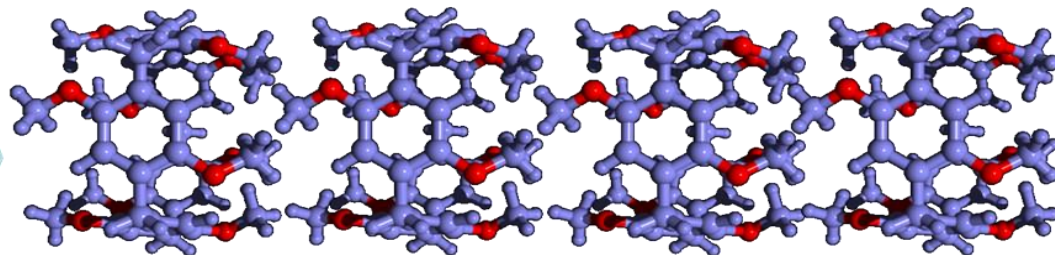


Pillar[n]arene



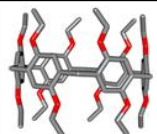
柱型分子

Chem. Rev. 2016, 116, 7937.

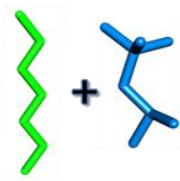


正多角柱構造 & 反応性を基にPillar[n]areneを集積

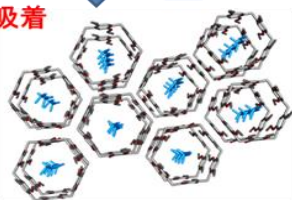
1D チャンネル



イソオクタン価  
17%



イソオクタン  
選択的吸着



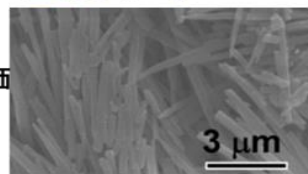
アルカン形状選択的な吸着  
→ オクタン価向上

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 4776.

Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 1592.

2D シート

空孔サイズ: 4 Å



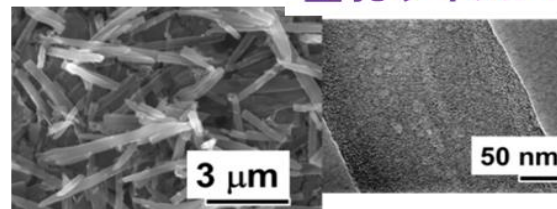
ヘキサゴナル  
パッキング

[6]



Calcination

空孔サイズ: 4 Å



Å レベルで空間が制御された  
ポラスカーボン

Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 6466.

3D ベシクル

六角形

五角形



+

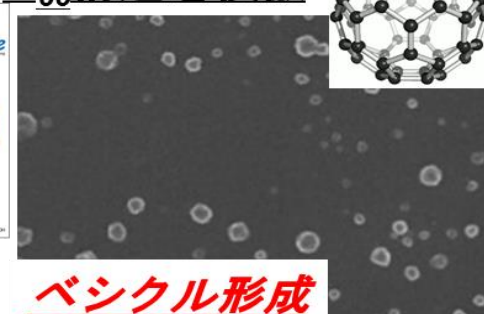


[6]

[5]

Co-  
Assembly

C<sub>60</sub>構造を模倣



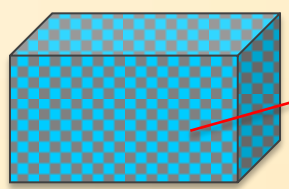
ベシクル形成

JACS 2016, 138, 8064

・ナノの穴をもち、  
スポンジのように柔軟



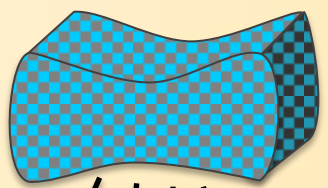
新しい物理化学が発現！  
⇒ゲームチェンジテクノロジーへ



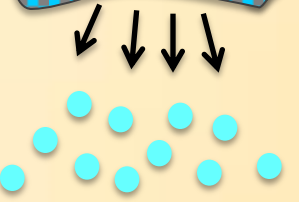
ナノの穴に  
貯めこまれた水



ナノのスポンジを絞ると...



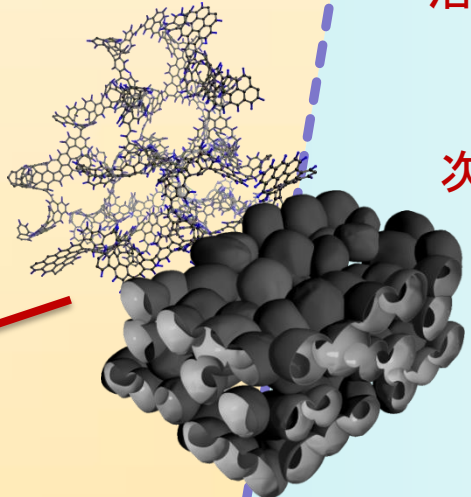
気体が放出される！  
=応力による気液相変化



新原理！水エアコン

従来のカーボン材料を遥かに凌駕  
現在も別の新機能を発掘中

Carbon 129, 854 (2018).

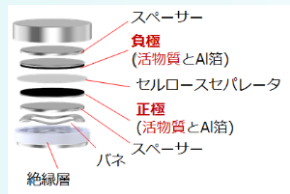


Adv. Funct. Mater. 26, 6418 (2016).

・黒鉛のような耐久性と導電性  
・活性炭のような吸着能



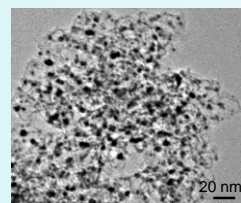
次世代高性能電極材料



4V級 スーパーキャパシタ

高導電性

応力緩和機能



高耐久固体高分子形燃料電池

Si系リチウムイオン電池  
全固体リチウムイオン電池



# 超空間内での新分子変換技術開拓と未知分子創製

松田亮太郎 (名古屋大学・教授)

**狙い:** ナノ空間に置かれた分子の特異性を分子変換化学へと展開による、従来、合成が困難とされた未知分子を創製、および新分子を基盤とする学術・産業への発展

- ・ **[疑高压効果]** 超空間内の分子は、狭空間の閉じ込め効果により疑似的な高圧力下にある。
- ・ **[強電場効果]** 超空間内の分子は細孔内壁表面のイオンや電子から近距離かつ長時間摂動を受け、非常に活性な電子状態となりうる。
- ・ **[束縛効果]** 超空間内の分子は制限空間に束縛されるため、特異な分子配向や分子集積状態となりうる。

## 1 新反応と未知分子の合成

芳香環を破壊する常識を破る反応  
ゲスト分子無し      ゲスト分子あり

光照射で[2+2環化付加反応]が進行

フラスコでは絶対に合成できない分子!!

## 2 水中の極低濃度分子捕捉 溶存酸素を光で完全除去

1gのMOFで4.4 Lの水の  
溶存酸素を完全除去

**MOFM-1**

Time [min]	Concentration [ppm]
0	8.0
100	4.0
200	1.0
300	0.0

## 3 不安定種の超長寿命化 カルベン種を室温で観測

**ESR** カルベン発生直後  
バックグラウンド

室温2週間後  
従来のベストレコード19分から  
20,000分以上へ長寿命化!

12

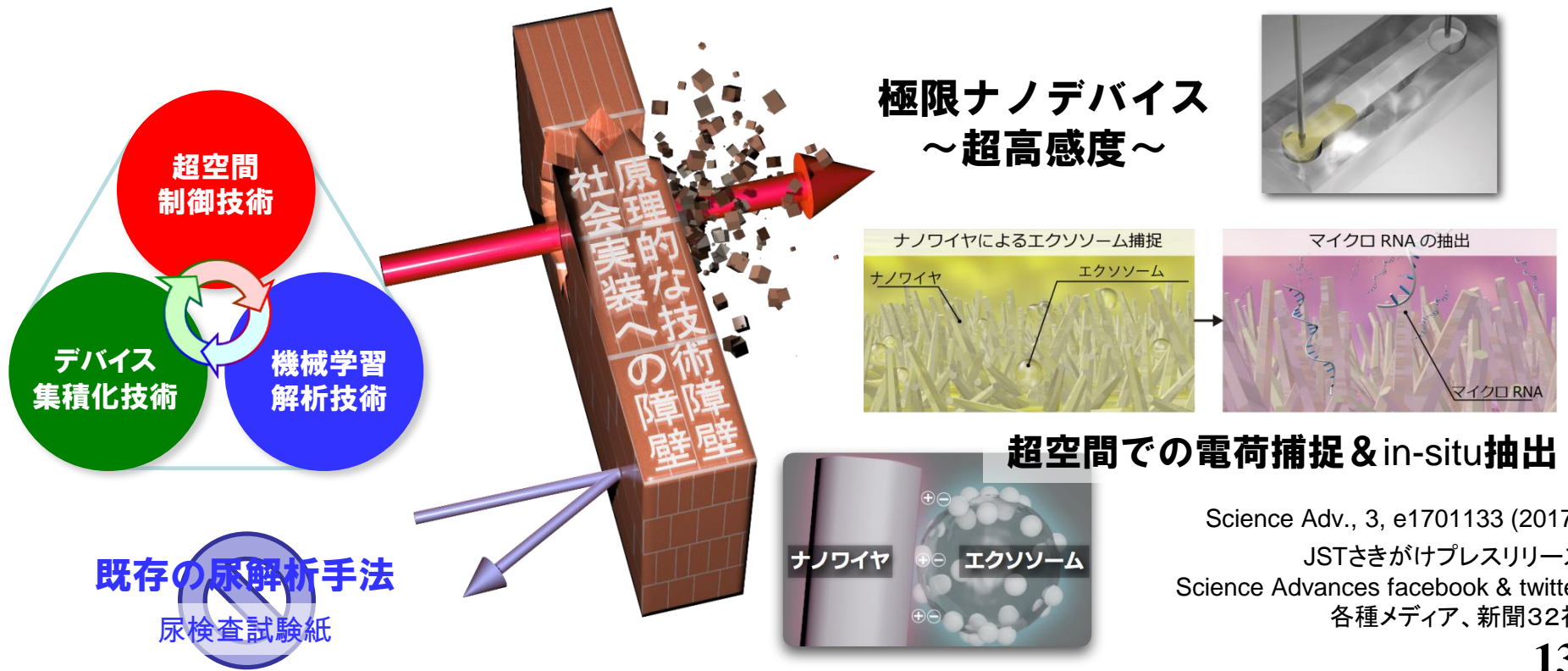
# がん転移メカニズム解明にむけた人工超空間の創製

安井隆雄 (名古屋大学・准教授)

**目的：**超空間制御、デバイス集積化技術、機械学習解析技術の創発により革新的ナノデバイスの開発と、基礎から出口を見据えた一貫研究開発：**超低濃度尿中エクソソームのmicroRNA解析を実現する極限ナノデバイスの開発。**

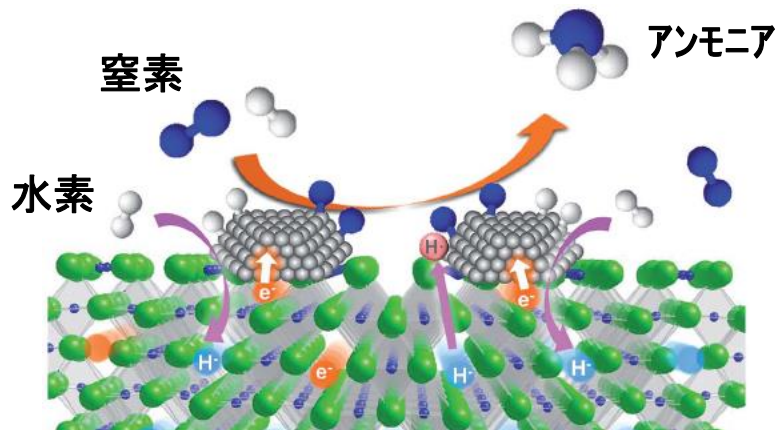
## 次世代の尿解析技術

## 尿(1mL)診断による健康な社会の実現

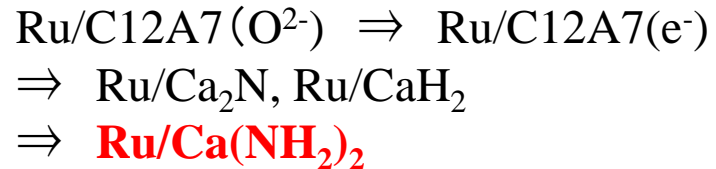


元素戦略（電子材料） ⇒ ACCEL（触媒） 細野(東工大)

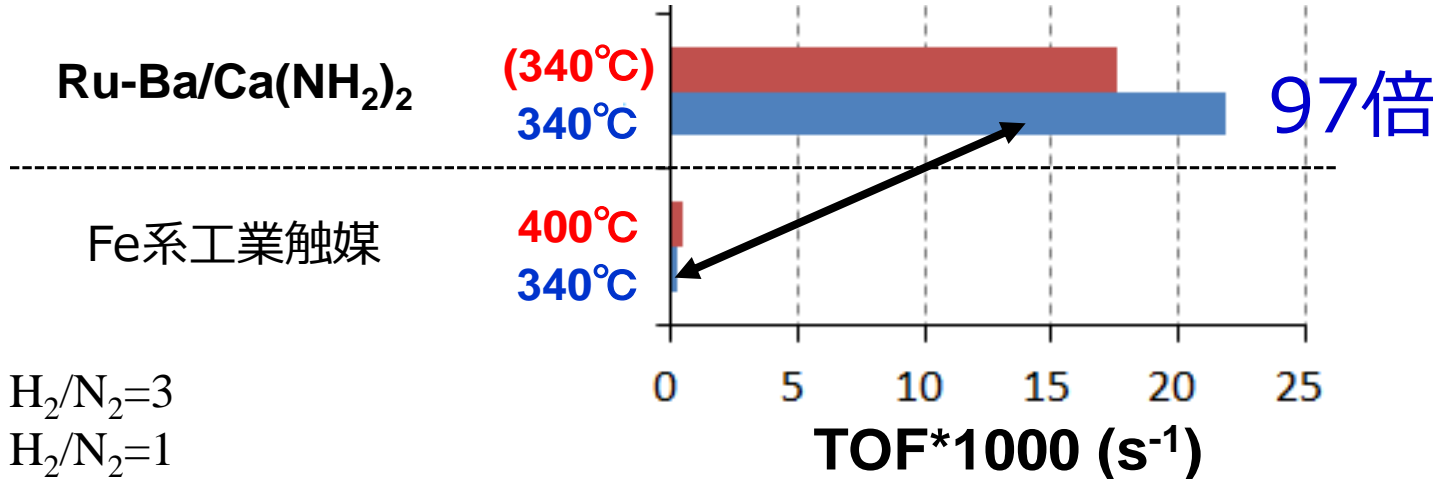
# エレクトライド触媒による新規NH<sub>3</sub>合成触媒開発



触媒の変遷



高圧条件での評価  
全圧: 5MPa  
GHSV=16400 hr<sup>-1</sup>



# ACCEL : 反応分離型アンモニア合成プロセスの開発

触媒開発: 東工大 ⇔ 高圧反応評価+反応分離: 三菱ケミカル

## Ru/エレクトライドの特徴

- H<sub>2</sub>にゼロ次、N<sub>2</sub>に一次 NH<sub>3</sub>に負の圧力依存性
- 活性化エネルギーが小さく 300℃以下で十分な活性

+

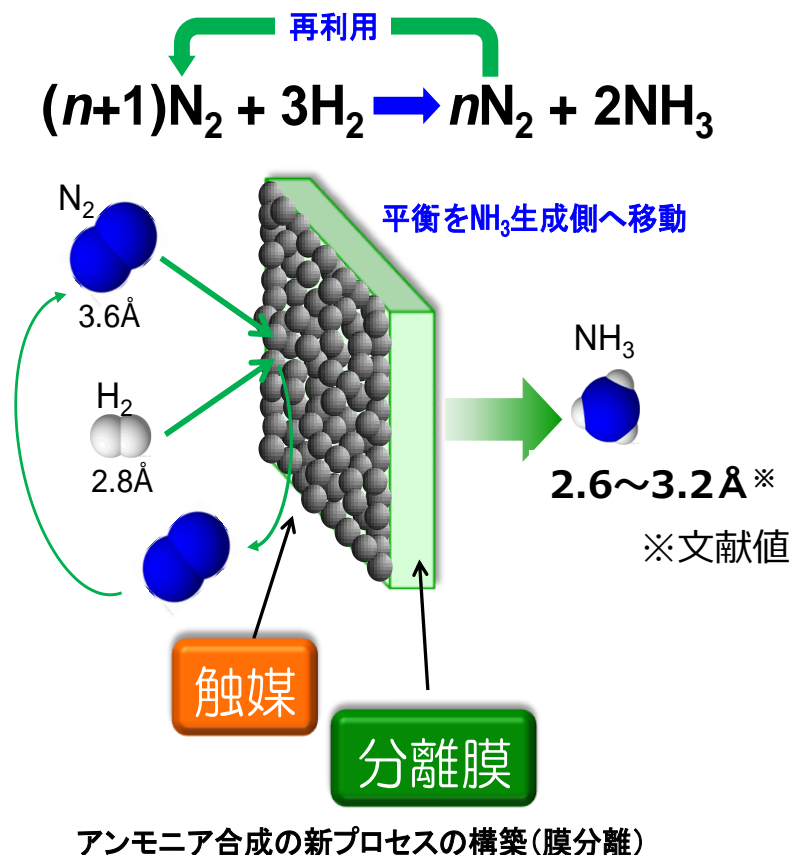
## NH<sub>3</sub>合成の本質的特徴

- 低温、高圧が好ましい (発熱反応 ⇒ 平衡制約)

+

## 分子サイズと分子篩膜

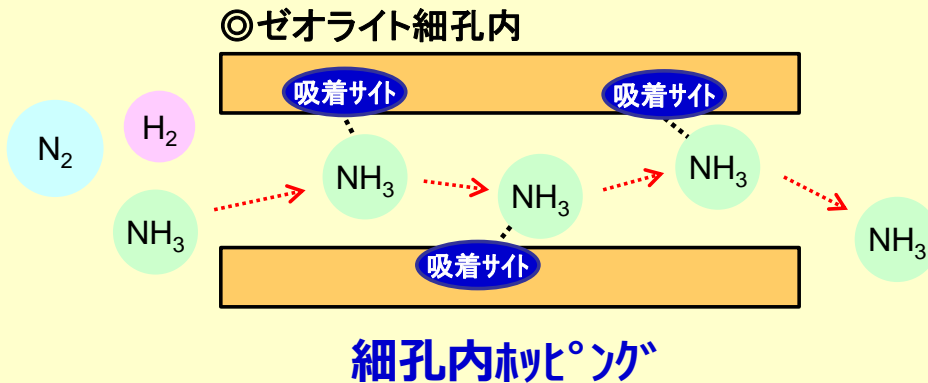
- R (NH<sub>3</sub>) < R (N<sub>2</sub>)  
Pin-hole-freeゼオライト膜



# ◆ゼオライト膜によるアンモニアの分離の原理

- ゼオライトへのアンモニアの**吸着** ⇒ **酸・塩基相互作用**
- 細孔内では、吸着／脱離を伴うホッピング機構により移動

100°CにおけるCHA型膜の場合の  
各ガスのパーミエンス ( $\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ )

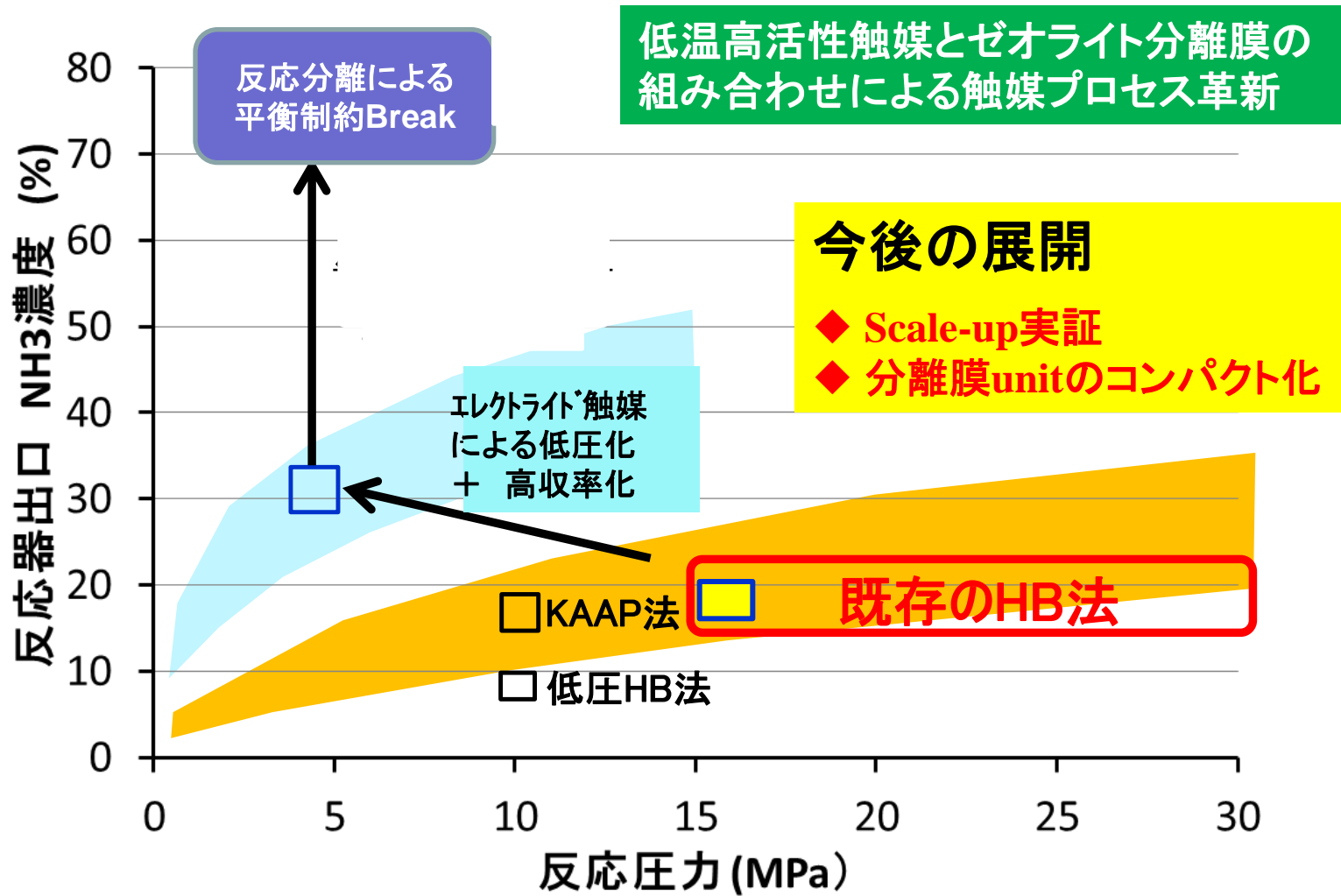


	単ガス評価	混合ガス(※)評価
H <sub>2</sub>	1.6X10 <sup>-6</sup>	7.0X10 <sup>-8</sup>
N <sub>2</sub>	3.0X10 <sup>-7</sup>	2.1X10 <sup>-8</sup>
		(NH <sub>3</sub> : 2.4X10 <sup>-7</sup> )

(※) 12% NH<sub>3</sub>/50% N<sub>2</sub>/38% H<sub>2</sub>

- ◆ NH<sub>3</sub>の共存により、N<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>の透過は抑制される
- ◆ 強酸性ゼオライトによるNH<sub>3</sub>反応分離は、サイズ認識による分子篩効果 というより **酸塩基相互作用による吸着・脱離** と考えるべき





## エレクトライド触媒によるNH<sub>3</sub>反応分離の到達点予想

ハーバーボッシュ法工業化(1913年) ⇒ 1世紀も経って基本構成は変化していない