

機能性固体材料の創製



内田さやか准教授

内田さやか 准教授 Sayaka Uchida, Assoc. Prof.

現在の高度な文明社会は、様々な固体材料（電気、磁気、光、吸着、触媒など）によって支えられています。しかし、多くの固体材料は、高価な原料や大量のエネルギーを消費して合成されており、その合成手法には大きな変革が必要とされています。図1に示すように、当研究室では、構成ブロックとなる分子性イオン（ポリオキシメタレートアニオンなど）を設計したのちにこれらを集積化して結晶性固体を合成するという、ナノ～マイクロメートルに至る階層的な機能性材料の創製を目指しています。以下に最近の研究成果を紹介します。

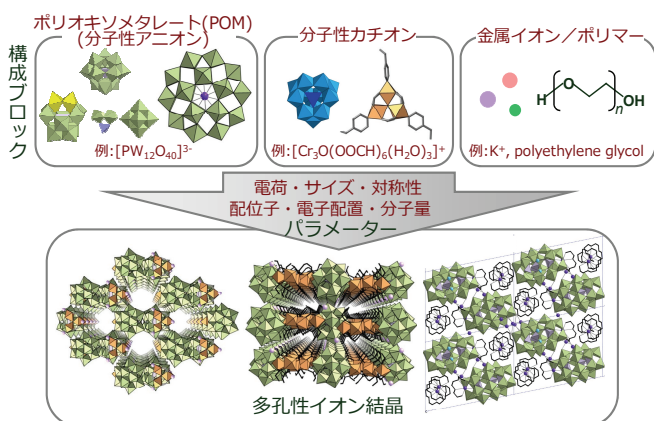


図1. 研究構想.

ポリオキシメタレートとは

ポリオキシメタレートは、ナノサイズのアニオン性の無機金属酸化物クラスターです。例えば、ケイ酸イオンとタングステン酸イオンを酸性水溶液中で反応させると縮合反応がおこ

り、ケギン型シリコングステート $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^4+$ が生成します (図2)。ポリオキシメタレートの特徴として、①サイズ、構造、電荷を精密に設計できる、②構成元素の一部を異種元素で置換できる、③多電子酸化還元反応が進行する、ことが挙げられ、触媒、磁性や電子材料として活発に研究されています。

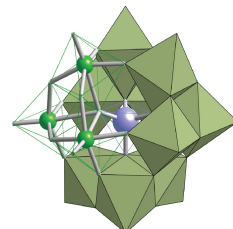
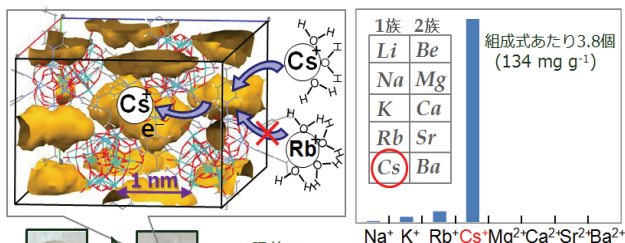


図2. ケギン型シリコングステート $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^4+$ の分子構造. 緑色、紫色の球は、W、Si を示す.

多孔性イオン結晶の機能

各種溶媒中でポリオキシメタレートを、分子性カチオン、金属イオンやポリマーと集積化すると、イオン結晶が得られます。イオン結晶の中に細孔や空隙が構築できれば (=多孔性イオン結晶)、そこが、分子やイオンの吸着・輸送・変換場となりえます。例えば、水中からセシウムイオンを細孔内に選択的に吸着し、放射性セシウム除去のモデル化合物となりうるイオン結晶、細孔内に導入したポリマーを伝わってプロトンが伝導する固体電解質材料が得られています (図3)。

イオン結晶で水中のセシウムイオン(Cs^+)を高選択的に吸着除去



燃料電池の固体電解質(プロトン伝導)を指向し、高分子を導入したイオン結晶

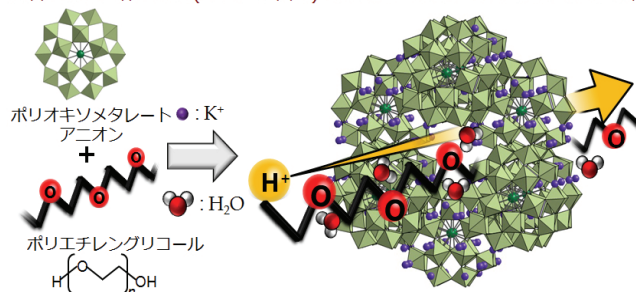


図3. 多孔性イオン結晶の機能.

<http://park.itc.u-tokyo.ac.jp/suchida/>

連絡先

准教授 内田 さやか 16号館 501B号室

csayaka@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

なぜ、多孔性材料のモチーフとしてイオン結晶に着目していると思いますか？①イオン結晶の細孔内に働く電場が極性分子の吸着・活性化に有利であること、②構成ブロックに付与した機能を集積・結晶化後も活用できること、③ポリオキソメタレートアニオンの特性を活かした酸化還元活性な多孔体を構築できること、など、既存の多孔性材料にはない特長を見出しつつあるからです。

凝集・集積形態制御

上述の多孔性イオン結晶は単結晶(熱力学的安定相)ですが、図4に示す素反応の制御により、単結晶のみならず、超微粒子、アモルファス集合体やメソ結晶など、様々な形態の材料を合理的に設計することも目指しています。

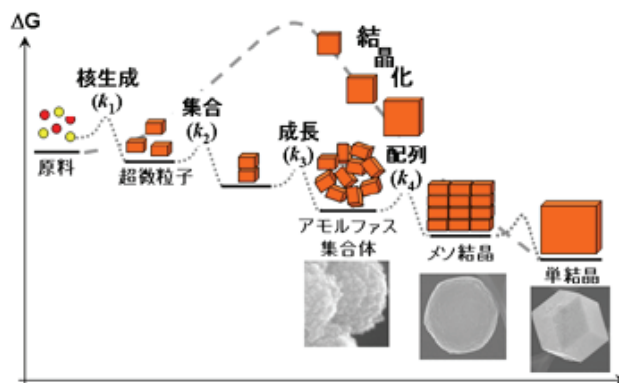


図4. 機能性固体の凝集・集積形態制御.

最近の論文題目

- 2016 年度(博士) “Keggin 型ポリ酸を用いた多孔性イオン結晶の創製と機能設計”
- 2016 年度(修士) “ポリマー含有 Preyssler 型ポリ酸による無加湿プロトン伝導体の創製”
- 2016 年度(修士) “レドックス型多孔性イオン結晶による銀の還元的導入”
- 2016 年度(学士) “多核水酸化アルミニウムイオンを前駆体とした超微粒子／多孔体の調製”
- 2016 年度(学士) “多孔性イオン結晶のカチオン交換とプロトン伝導機能”

最近の原著論文(研究を進めた学生に下線)

- 1) Yuki Kinoshita et al., “Highly pH-Dependent Facile-Preparation of Amorphous High Surface Area Aluminum Hydroxide-Bicarbonates with $[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ ”, *Chem. Lett.*, in press (2018).
- 2) Kazuma Niinomi, Satoru Miyazawa et al., “High Proton Conduction in Crystalline Composites Based on Preyssler-type Polyoxometalates and Polymers under Non-humidified or Humidified Conditions”, *Inorg. Chem.*, **56**, 15187 (2017).
- 3) Reina Hosono et al., “Proton Conduction in Alkali Metal Ion-Exchanged Porous Ionic Crystals”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 29077 (2017). (研究成果が裏表紙として選定・掲載されました！)
- 4) Ryosuke Kawahara et al., “Synergetic Effect in Heterogeneous Acid Catalysis by a Porous Ionic Crystal Based on Al(III)-Salphen and Polyoxometalate”, *Dalton Trans.*, **46**, 3105 (2017).
- 5) Saori Seino et al., “Reduction-Induced Highly Selective Uptake of Cs^+ by an Ionic Crystal based on Silicododecamolybdates”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 3987 (2016).
- 6) Kosuke Mizuno, Takuto Mura et al., “Control of Polymorphisms and Functions in All-Inorganic Ionic Crystals Based on Polyaluminum Hydroxide and Polyoxometalates”, *Cryst. Growth Des.*, **16**, 4968 (2016).

学生の皆さんへ

当研究室では、無機化学・錯体化学・物理化学を基盤とし、“分子やイオンの貯蔵・分離・変換場となる固体材料”の創製を行っています。皆さんの手で、物質合成～構造解析～機能開拓まで一貫して行い、研究成果は、国内外の学会で積極的に発表してもらいます。研究は、様々な手法を取り入れ、多角的な視点で進めることが大事なので、学内外の研究室との交流・共同研究も盛んです。研究の進め方に関し、皆さんの自主性を重んじていますが、修士課程修了までに、研究成果を必ず学術雑誌に投稿できるように進めるのがルールです。2018 年度学生メンバーは、M2 2 名、M1 2 名、B4 (外研) 2 名 (この他に、留学生や共同研究先の学生が出入り) です。なお、博士課程への進学を視野に入れる方は、本人の努力が第一ですが、日本学術振興会 特別研究員に採用されるよう、最大限バックアップします。