

固体プロトニクス創成とナノ界面への展開

(京大院理) 北川 宏

21世紀の高度情報社会を迎えて、現在の電子技術を支えている半導体素子の高密度集積化とともに、生体機能にみられるような、柔軟性と多様性をもった分子素子やエネルギー素子の開発が期待されている。分子素子やエネルギー素子の実現に向けての開発は未だ模索の段階にあるが、その新しい科学技術の芽を創るための「固体プロトニクス」の学理構築と近い将来の産業利用に向けた応用研究を展開している。基本的構想は、1) 低次元系に固有なゆらぎ効果に基づいて、動的相互作用の新しい競合状態・融合状態の創出を探る、2) 酸化還元、酸塩基性、電子移動、プロトン移動、光反応性などの作用が複合的にかかわる新しい型の機能と物性に着目し、柔軟性と多様性に富む分子性物質を創製し、新しい型の物性化学を展開する、3) ナノサイズに特有な新しい量子現象や新機能を見出す、ことである。具体的には以下に述べるように、多段階レドックスを有する多核混合原子価化合物の物性化学的研究、水素活性な配位高分子化合物における機能化学、金属ナノ粒子における機能・物性探索、などの研究について幅広く研究を推進してきた。それは、無機物質、或いは有機物質のみに拘らずに、固体物性化学、錯体化学、分子科学の学術分野をバックグラウンドとして、スピン・電荷・格子強結合に基づく多彩な電子相転移、電子・プロトン結合による量子相転移、配位高分子における水素誘起物性、超プロトン伝導性、混合伝導性（電子・プロトン）、量子効果に基づく特性など、電子と水素が織りなす新物性・新機能を示す有機・無機複合物質系の創製を目的としたからである。本講演では、これまでの研究成果に加えて、最近の研究例について紹介する。

固体プロトニクス (solid-state protonics) とは、固体中の水素を自在に操る総合的な科学技術と定義される。固体中の

電子を操る科学技術であるエレクトロニクスは、半導体技術に見られるように、ほぼ確立されており、電子を留めたり動かしたりと、絶縁体から半導体、金属、超伝導に至るまでほぼ自在制御が可能になっている。他方、固体中の水素を自在に制御することは未達であり、学術分野としての固体プロトニクスの確立は21世紀の課題である。水素は最も軽く量子波動性を有することから、電子の自由度（電子・正孔・ポーラロン・バイポーラロン・電子スピンなど）に加えて、水素の自由度（プロトン・プロチウム・ヒドリド・核スピンなど）が利用できれば、より自由度に富み柔軟性のある新しい融合技術「プロトエレクトロニクス」が誕生することになる。上図は、電子の自由度（電荷 q とスピン s ）と水素 (p) との融合物性の概念を示している。

水素は1つの陽子と1つの電子から構成されており、全元素中で最も単純で軽い元素である。水素には電子が1つしかなく、電子間反発効果などの電子相関や多体問題は無視できる。しかしながら、電子に比べて遍歴性に乏しいことに加えて、電気陰性度が比較的大きく1s電子が核に比較的強く束縛されていることから、水素を固体中で自由に操ることが難しい。しかしながら、水素が中程度の電気陰性度を有するために-1から+1の連続電荷を取ることが出来ることに着目し、電子系の自由度と結合させることが出来れば、水素の制御が可能になる。すなわち、共有結合やイオン結合の強弱の制御によって、水素はヒドリドイオン (H^-)、プロチウム (H^\bullet)、プロ



トン (H^+) 等に自在変化できることに着目したわけである。相手の電子供与・受容性に応じて水素は電荷状態を自在変化させることができ、電子系が柔らかければ水素を扱いやすくなるからである。

(1) 一次元電子系の多彩な電子凝縮相の創成

スピン-電荷-格子結合に由来する一次元電子系特有の強い揺らぎ効果を有する高伝導性混合原子価金属錯体 (MMX 鎖錯体) を数多く開発した。複核型の $Pt_2(dta)_4I$ (平均原子価: +2.5) において、ハロゲン架橋 1 次元混合原子価金属錯体で初めての金属伝導性を見だし、低温部において起こる金属-半導体転移が、Pt の電荷秩序 (-2 3 -2 3 -) を伴う原子価転移であることを明らかにした。また、極低温下の電子状態が、スピン-パリエルズ様の歪みを持った電荷秩序状態 (-2 3 -3 2 -) であるにも関わらず、依然スピンの自由度が生き残っている異常な電子状態であることも見いだした。最近では、ラダー型混合原子価 MX 鎖錯体の開発や純粋 d 電子系では最も安定な一次元金属を発見した¹。

(2) 水素機能性配位高分子の創製と超プロトン伝導体の開拓

超プロトン伝導性を有する高分子材料 (多孔性配位高分子) を多数開発した²。金属錯体としては最初の超プロトン伝導体の発見である。有機物質と無機金属イオンを組み合わせた高分子材料を用いることによって、極めて高いプロトン伝導性を実現したものである。室温におけるプロトン伝導率は、固体電解質として利用されているナフィオン膜を凌駕している。また、開発されたプロトン伝導材料は、化学吸着型水素吸蔵能も有しており、水素吸蔵の量によりプロトン伝導度や電子伝導度を制御することも可能である。最近ではナノ界面への展開³や燃料電池電極触媒への応用⁴を図っている。

(3) 水素吸蔵能や超イオン伝導性を示すナノ粒子の開発

水素吸蔵能を有するポリマー保護金属ナノ粒子の開拓を行った。これまで水素吸蔵しないと考えられてきた幾つかの金属元素をナノ粒子化することによって、水素吸蔵特性が発現することを多数見出している⁵。また、バルクでは通常混じらない金属元素をナノ粒子化することにより、原子レベルで混ぜることに成功しており、水素吸蔵能や触媒能などを飛躍的に向上させた。特に Ni では六方晶最密相のナノ粒子が常温常圧下で水素を吸蔵し、強磁性体に転移することを見出し、また Rh と Ag を原子レベルで固溶することにより Pd と同じ性質を示す合金の作製に成功した。さらに、ヨウ化銀のナノ粒子において超イオン伝導相を室温にまで下げることに成功し、これは全固体型電池への実用化に向けて大きく前進させた成果である⁶。

文献

- 1) *Nature Materials*, 10, 291 (2011). *Chem. Asian-J.*, 4, 1673 (2009), *Chem. Commun.*, 204 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 12066 (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 8140 (2006), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 6676 (2006).
- 2) *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 2034 (2011), *J. Am. Chem. Soc.*, 133, ASAP (2011), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 6312 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 3144 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 9906 (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 13516 (2009), *Nature Materials*, 7, 41 (2008).
- 3) *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 5640 (2011), *Nature Materials*, 9, 565 (2010), *Eur. J. Inorg. Chem.*, 3715, invited review (2010), *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 15778 (2008), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48 (2009).
- 4) *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49, 5348 (2010), *Nature Chemistry*, 1, 689 (2009).
- 5) *J. Am. Chem. Soc.*, 133, ASAP (2011), *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 15896 (2010), *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 5576 (2010), *Chem. Commun.*, 4806 (2009), *ChemPhysChem*, 10, 2566, invited review (2009), *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1828 (2008), *J. Am. Chem. Soc.*, 130, 1818 (2008).
- 6) *Nature Materials*, 8, 476 (2009).