



科学技術振興機構（JST）
京都大学高等研究院 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS）

イオンの流れを光によってスイッチングできる固体材料の合成に成功 ～イオンを用いたメモリやトランジスタへの応用に期待～

ポイント

- 従来の手法では光などの刺激により、固体中でイオンの流れをスイッチするイオン伝導体の設計は困難だった。
- 金属と有機分子からなる配位高分子と呼ばれる結晶を用い、イオン輸送のオン／オフを光によって制御する材料を開発した。
- 光によるイオン制御機構を有するメモリやトランジスタなどへの応用が期待される。

JST 戦略的国際共同研究プログラム（SICORP）の一環として、京都大学 高等研究院 物質－細胞統合システム拠点（iCeMS＝アイセムス）の堀毛 悟史 准教授、北川 進 拠点長・教授、フランス I R C E L Y O N のオード・デメッセンス C N R S 研究員らの共同研究グループは、金属イオンと有機物からなる結晶中でイオンの流れを光でスイッチングできる新たな材料の合成に成功しました。

固体中でさまざまなイオンを伝導、輸送する物質（固体イオン伝導体）^{注1）}は、例えば携帯電話の電池や、水素ガスと酸素ガスから電力を作る燃料電池を搭載した車の性能や安全性の向上に必須の材料です。このようなイオン伝導体は、ある温度で電圧を加えるとイオンを流し始めますが、電圧だけではなく、光のような刺激によってイオンの流れを任意にスイッチできれば、電池用途にとどまらないデバイス応用の可能性が生まれます。しかし従来はこのように固体の状態では刺激に応答するイオン伝導体の設計は困難でした。

本共同研究グループは、金属イオンと有機物が結合してできる「配位高分子」^{注2）}と呼ばれる結晶材料を用い、その結晶の内部に光応答性をもつ分子を均一に分散させることにより、新たな光応答性^{注3）}イオン伝導体の開発を行いました。この材料に光をあけると、イオンの一種である水素イオン（プロトン、 H^+ ）を伝導するようになり、光を止めるとその伝導も停止します。この機構を応用すれば、不揮発性のメモリや電気を蓄えるコンデンサ、あるいは光駆動するトランジスタなどの研究開発に大きく貢献すると期待されます。

本研究成果は、2017年4月10日（英国時間）発行のドイツ化学会誌「*Angewandte Chemie International Edition*」のオンライン版にHot paperとして公開されました。

本成果は、以下の事業・研究領域・研究課題によって得られました。

国際科学技術共同研究推進事業 戦略的国際共同研究プログラム（SICORP）

研究領域：日本－フランス共同研究（分子技術）

（研究総括：山本 尚 中部大学 総合工学研究所長・分子性触媒研究センター長 教授
加藤 隆史 東京大学 大学院工学系研究科 教授）

研究課題名：「配位高分子結晶の分子配列を利用した相転移メモリ素子の開発」

研究代表者：堀毛 悟史（京都大学 高等研究院 物質－細胞統合システム拠点 准教授）

研究期間：平成28年9月～平成32年3月

＜研究の背景と経緯＞

固体におけるイオンを伝導、輸送する現象は現在に至るまで長く研究されてきました。リチウムイオン (Li^+) を固体中で伝導させる材料は、身の回りで用いられるリチウム電池の性能や安全性を飛躍的に向上させることが期待されています。他にも、酸素を検知するガスセンサーや水素ガスを作るための水蒸気電解など、実際は多くの固体イオン伝導体が社会において活用されています。またプロトンと呼ばれる水素イオン (H^+) を伝導する固体材料は、燃料電池を構成する電解質と呼ばれる材料として今後ますます必要になるものであり、無機物や有機高分子など種類を問わず数多くの研究がされています。

一方、人の体を形作る細胞に目を向けると、そこにもイオンを輸送する構造体が存在します。細胞膜に存在するイオンチャネルと呼ばれるタンパク質は、選択的にナトリウムイオン (Na^+) やカルシウムイオン (Ca^{2+}) などを細胞内外に輸送することによって体内の機能を調整します。光によってイオン輸送が行われるイオンチャネルも存在し、体内では絶えず緻密にイオンの動きが制御されています。

このように、固体中においてイオンの動きをどのように制御し、機能に結びつけるか、という課題は基礎学問としてのチャレンジと、電気デバイスなどの開発へ直結する応用研究の両面を持ちます。固体中で ①どれだけ高速にイオンを流すか、②どのようにイオンの動きに方向性を持たせるか、そして③どのようにイオンを動かし止めるか、というイオンを扱う研究（イオニクスと呼ばれる）は電子を扱うエレクトロニクスと比べデバイスなどへの応用が進展しておらず、新しい材料の創出や機構の解明が必須です。

③に関連する固体中におけるイオン伝導のスイッチング、すなわち人為的に刺激を与えることでイオンの流れを作ったり、止めたりする材料は、その可逆性や応答性を利用したメモリやセンシング素子としての活用が期待されますが、刺激を与えたとき、固体全体に渡ってイオンの流れを変えうる構造体の設計と合成が難しいため、新たな物質が求められていました。

＜研究の内容＞

本研究では、近年注目されている新たなイオン伝導性材料である「配位高分子」を用い、スイッチング特性をもつイオン伝導体の合成を検討しました。光に応答するイオン伝導性を固体中に持たせるには、固体全体においてイオンが伝導できる特性と、光に応答してその伝導の流れを変えられる分子の両方が存在する必要がありました。

本研究グループは、数多くある配位高分子の中から、亜鉛イオン (Zn^{2+}) とリン酸 (H_3PO_4)、イミダゾールが結晶中でネットワークを組む結晶を用いました（図1）。この結晶は構造の内部に多くの動きうるプロトン (H^+) を持っており、さらにこの結晶は160℃で安定な液体となる珍しい配位高分子です。この融解現象を利用し、図1のように光の刺激によってプロトンを放出・再結合する「ピラニン」^{注4)} と呼ばれる有機分子を配位高分子の溶液中に分散させた後に冷却することで、ピラニン分子を結晶全体に分散させた光応答性イオン伝導体の固体材料の合成に成功しました。合成した固体材料に光の照射を行うことにより、内部のピラニン分子がプロトンを結晶中で放出し、固体全体のプロトン伝導度が上昇しました。そして光の照射を止めることで放出されたプロトンはピラニンに再結合し、プロトン伝導度も元の値に戻りました（図2）。このように、合成材料の見た目は光照射の有無にかかわらず固体のままで、イオン伝導のスイッチングが安定かつ可逆的に

行われることを確認しました。

＜今後の展開＞

光や磁場といった外からの刺激により固体全体あるいは構造の一部のイオン伝導特性をスイッチングできる材料をより合理的に設計できるようになれば、これまで電子、エレクトロニクス分野で応用されてきたメモリやトランジスタといったデバイスをイオンに置き換えた新たな技術が生まれます。サイズや電荷において多彩なイオンは、電子とは異なる振る舞いを固体で示し、イオンならではの特性が期待されます。

今回用いた材料である配位高分子は、内部に分子を均一に導入できること、また無機物と有機物の中間の機械特性^{注5)}や作動温度範囲などの利点をもっています。本研究では結晶融解現象を利用しており、液体から固体に戻す時に工夫すれば膜や線材などの形状に加工することも可能であること、プロトン以外のイオンのスイッチングも可能であることから、本研究の成果を応用することで、固体中でイオンの流れを制御する材料科学とその応用研究を発展させることが期待されます。

<参考図>

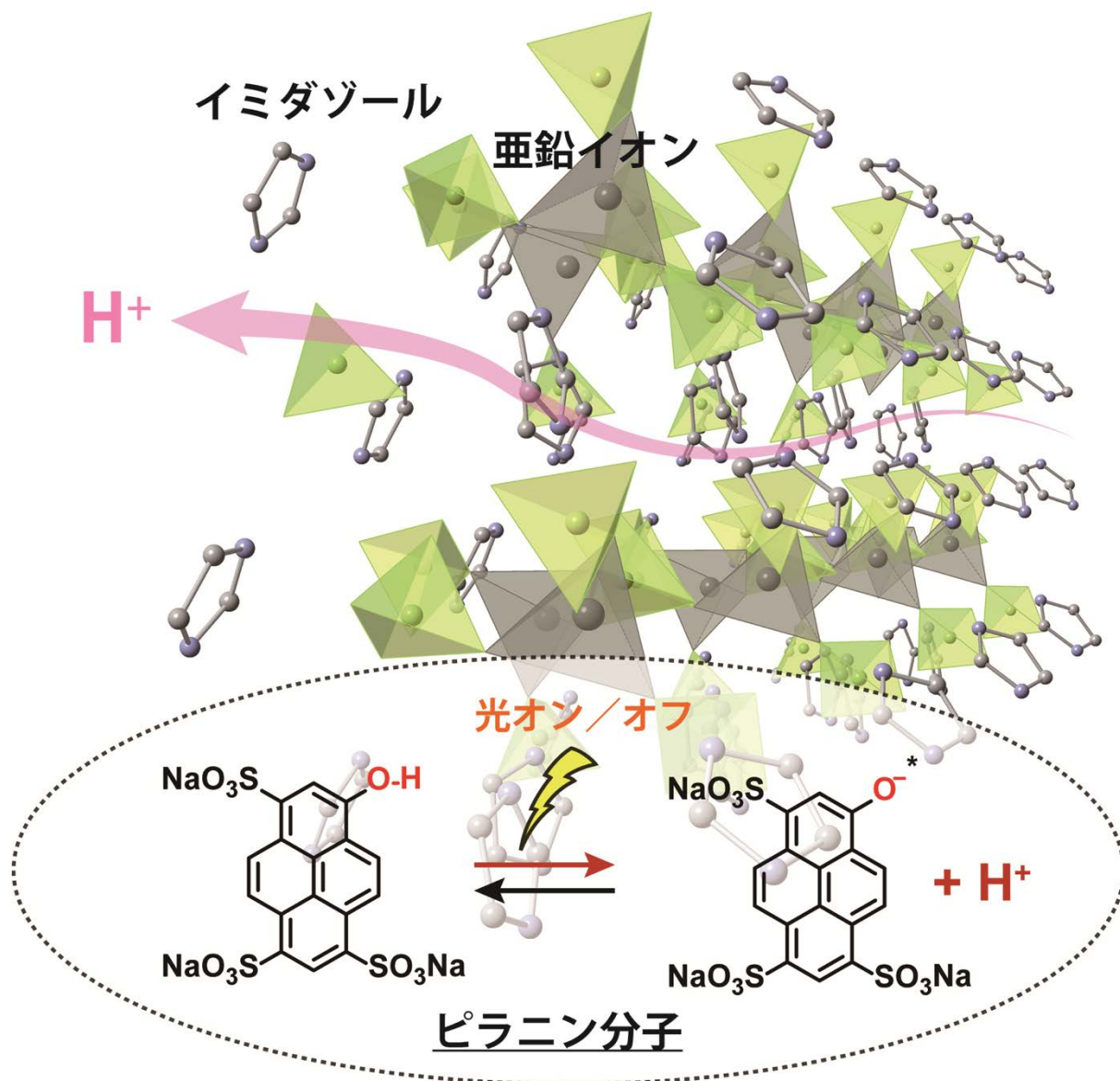


図1 用いた配位高分子結晶の構造と光応答性のピラニン分子

亜鉛イオン (Zn^{2+}) とリン酸 (H_3PO_4)、イミダゾールからなるプロトン伝導性の配位高分子。この結晶を $160^\circ C$ で融解させ、細胞内の酸性度の計測に使われるピラニン分子を分散させ、固体に戻すことで光応答性イオン伝導体を合成した。

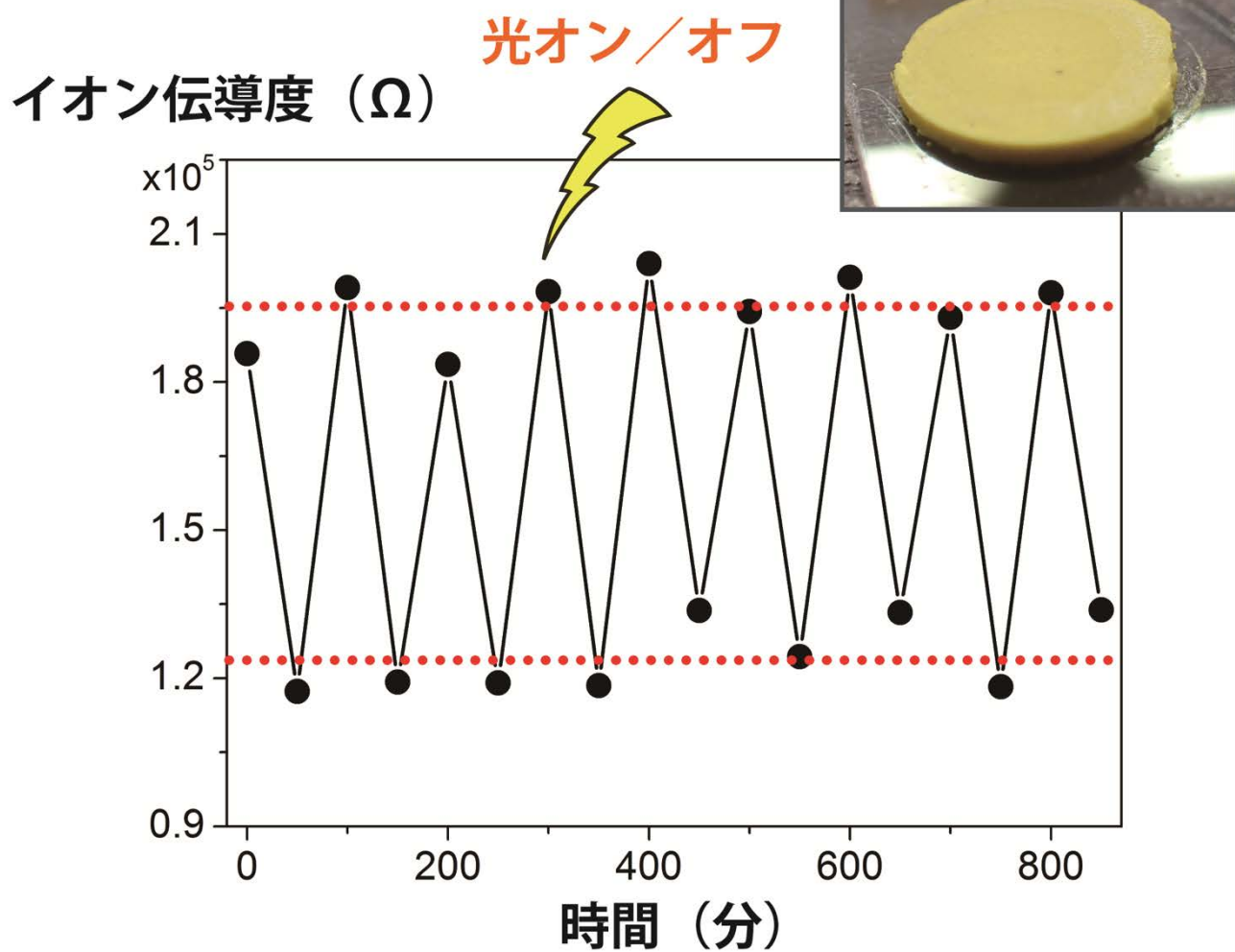


図2 光の照射によるイオン伝導度のスイッチング

合成した固体の光応答性イオン伝導体に対して、365ナノメートルの光をオン／オフしたときのイオン伝導度のスイッチング特性。右上の写真はペレットに成形した当該試料。

<用語解説>

注1) 固体イオン伝導体

固体状態において高いイオン移動度を示す物質を指す。一般に有機高分子は200℃以下、酸化物などのセラミックスは500℃以上になると高いイオン伝導を示し、動き得るイオンもリチウムイオン (Li^+) や酸化物イオン (O^{2-}) などさまざまである。

注2) 配位高分子

金属イオンとそれらを化学結合で連結できる分子(配位子)が集まって構造体を作る無機-有機複合体の総称。一般的に結晶性であるが、近年はガラス状態や液体相を有することが示されている。

注3) 光応答性

光の照射によって物質の性質が可逆的に変化する現象。ここで言う性質とは例えば色調や電気抵抗、あるいは材料の形状変化などである。光は物質と非接触で取り合うことができ、また波長や照射面積などを精密に制御できる利点がある。

注4) ピラニン

図1に示す構造を持つ分子。高い熱安定性と蛍光特性を持ち、細胞内の酸性度を測る指示薬としても用いられる。

注5) 機械特性

材料に対して引っ張りや圧縮といった外力をかけたとき、その物体がどのような変化を示すか、という力学的応答性を言う。ものとしての硬さや脆さなども含まれる。

<論文タイトル>

タイトル: “Enhanced and Optically Switchable Proton Conductivity in a Melting Coordination Polymer Crystal”

(融解性配位高分子結晶を用いた光応答性プロトン伝導体の合成)

著者名: Sanjog S. Nagarkar, Satoshi Horike, Tomoya Itakura, Benjamin Le Ouay, Aude Demessence, Masahiko Tsujimoto, Susumu Kitagawa

掲載誌: Angewandte Chemie International Edition

doi: 10.1002/anie.201700962