

日本化学会研究会  
「低次元系光機能材料研究会」  
ニュースレター 第14号  
(2017年3月)

1. 巻頭言  
「 $n$ 年前」

新潟大学 由井 樹人

3. レビュー  
「発光膜の製造とセンシングへの応用」

愛媛大学 佐藤 久子

8. トピック  
「ギガヘルツ領域電磁波と界面との相互作用とその応用」

東京大学 米谷 真人

11. 特別企画：はばたけ若手！  
「層状ケイ酸塩の層間環境制御による層間縮合」

東北大学 朝倉 裕介

15. 研究室紹介

“Invitation to Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), New Research Institute of Thailand”

VISTEC 小川 誠

21. 関連学会レポート  
「第5回サマーセミナー in 島根」

島根大学 藤村卓也, 笹井亮

23. 会告

25. 編集後記

## ■ 巻頭言 ■

 $n$  年前

新潟大学 由井 樹人

日々の業務として論文や様々な申請書を作成しているため、事実に即した文章を書くのは、さほど苦にならない。しかし巻頭言のような随筆は、文才も経験も無い筆者にとってかなり頭の痛い作業である。参考になると思い過去の巻頭言を読み直してはみたものの、皆さんのテーマ選びの巧みさや文才を目の当たりにして、却って執筆意欲を無くしてしまう始末である。文才が無いのは今更どうしようも無いが、事実に即した文章ならなんとか書けそうである。ちょうど巻頭言のお話を頂いたのは松の内の1月4日なので、未来を考えるきっかけとしてキリの良い  $n = 100, 50, 25, 10$  および5年前の過去を振り返ってみたい。特に2016年は、ブレグジットとトランプ氏の勝利など世界的な転換期を象徴する出来事があり、混沌とした未来が待ち受けているのは間違いないのだから。

1917年(大正6年): 第一次世界大戦の末期であり、米国が独国に宣戦布告を行っている。科学的な出来事としては、理化学研究所、味の素の前身である鈴木商店、明治乳業などの創立があった。味の素の主成分であるL-グルタミン酸は、東京帝国大学の池田教授の発見である。一方の理研は、1922年頃にビタミンAの商品化に成功し研究所の財政難を解消している。当時の研究所は、産業と学問の両立がうまく行われていたことを伺わせ、興味深いモデルとなるかもしれない。また理研の設立には民間の寄付金も重要な役割を担っており、「委員長の寄付の勧誘が功を奏し、設立に必要な額200万円(現在で約30億円相当)を上回る寄付金を集め、」<sup>1)</sup>とある(カッコ内は筆者の加筆)。一方で、現在の有力国会議員からは「科学技術振興予算を増やせるというのはまったくの幻想です。」<sup>2)</sup>との発言もでており、昨今の大学・研究所の資金難は簡単に解消されそうにない。欧米では民間の寄付が財源の一つとなっているが、過去の日本でもこのようなことが行われていたことは興味深い。ともかく、研究者も外に出てお金を稼いでくる時代になるかもしれない。

1967年(昭和42年): 戦後の高度経済成長期まただ中である。ハイエース(トヨタ)、N360(ホンダ)、ランドクルーザー(トヨタ)などの歴史的な車が発売され、化学工業が盛んに行われていた。一方で、イタイイタイ病、新潟水俣病の原因が特定され、四日市喘息の訴訟があり、工業や科学の負の側面もクローズアップされてきた時期でもある。今や公害問題はほぼなくなったが、経済・社会基盤や社会モデルなどはこの時代のものを継承している感もあり、変革の余地は多いであろう。

1992年(平成4年): いわゆるバブル景気が終焉した年代である。アスコットイノーバ(ホンダ)、リベロ(三菱)といった車が発売されたようだが、現在までに名前を残している車は少数派に思われ、1967年とは対照的である。日本の勢いが衰退してきたことを象徴している。また個人的には筆者が大学に入学した年であるが、読者の中には大学(or 院)卒業25周年、大学入学20周年といった方も多くいらっしゃるであろう。この間、大学の外的環境は大きく変化した、内的な状態はあまり変化していないように思われる。

2007年(平成19年): iPhoneの発売に代表される、IT機器およびデジタル機器が広く定着した年代である。本会の前身である、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機・有機複合系の光化学」が発足したが、当時は「無機・有機複合材料」がまだ目新しいキーワードだったのだろう。たった10年とはいえ、隔世の感がある。

2012年(平成24年): スカイツリーの開業などもあったが、一番は「低次元系光機能材料研究会」発足と News Letter 誌の発刊に尽きるであろう。巻頭言における川俣会長のご挨拶には「本研究会は、旧来の学問体系の枠に囚われず、「低次元構造の構築」と「光・電子機能の発現と制御」を共通したキーワードに活動している幅広い分野の研究者の架け橋となることを目指している。このことにより、共通した課題を異なるバックグラウンドからの知恵やノウハウにより解決できるようにし、我が国発の新しい光機能材料や電子機能材料の創出に貢献していくことが最終目的である。」<sup>3)</sup>とある。非常に壮大な目標であるが、会の末席に名を連ねさせて頂いてい

る身として会のさらなる発展、特に 10 年先を見据えた活動に尽力したい。会員の皆様におかれましては、本会へのさらなるご支援とご指導をいただけたら幸いです。

#### 参考文献

- 1) 理研八十八年史、第 I 編、第 1 章：<http://www.riken.jp/pr/publications/riken88/>
- 2) 衆議院議員 河野太郎公式サイト：<http://www.taro.org/2017/01/謹賀新年研究者の皆様へ.php>
- 3) 川俣純、日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター, **2012**, 1, 1.

#### 著者紹介

由井 樹人 (ゆい たつと)

新潟大学自然科学系・准教授

略歴：2002年、東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了。2002-2003年、東京都立大学大学院理学研究科化学専攻博士研究員および那珂インストルメンツ特別研究員兼任。2003-2005年、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻助手、2006-2009年、(株)日本化薬研究員、2009-2012年、東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻特任助教を経て特任准教授。2012年、現職。現在の研究分野/テーマ：ナノ空間の機能化、色素合成、複合材料の開発、界面光化学



## ■レビュー■

## 「発光膜の製造とセンシングへの応用」

愛媛大学大学院理工学研究科、佐藤久子

## 1. はじめに

発光センサーは特定の物質（ターゲット）との相互作用を通じて発光特性を変化させ、それによって物質の検出・定量を行う。この方法は、化学物質やバイオ物質を定量的に検出する方法として有用である。最近、溶液中での発光センシングの研究はさかんにされてきている。しかしながら、実用化のためには高選択性、高感度、迅速応答性などが要求されるため、固体上にセンサー部を固定化する技術の開発も不可欠となる。<sup>1-3)</sup> このような状況の中で、溶液系の欠点を補う方法として発光膜の研究がされるようになった。この場合にはデバイス化が容易という利点もあり、発光膜は実用化にむけて有望である。発光膜の製造方法も、キャスト法、スピコート法、Langmuir-Blodgett法 (LB) 法、自己集積法 (SAM), 交互積層法 (Layer-by-Layer (LBL)) 法、エレクトロスピンニング法と多様であり、それぞれの特徴にあわせて使われている (図1)。

本レビューでは特に、無機物質とのハイブリッド化の手法として LB 法、およびその応用として発光センシングや酸素センシングに関してのまとめをおこなう。LB 膜ベースの発光膜では両親媒性物質、金属錯体、ナノ粒子やバイオ分子などの報告があるが、後半部分は高い発光性を示すことで着目されているイリジウム錯体に限定した。

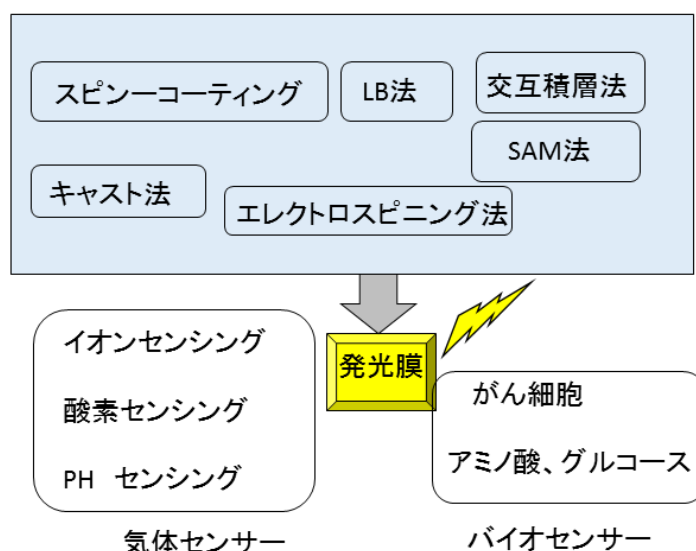


図1 発光膜の製造方法とセンシング応用

## 2. LB 法による無機・有機ハイブリッド膜の製造

ナノスケールでの高機能性材料の開発が大いに注目されている。たとえば、金属や半導体がナノスケールの粒子や薄膜になると、その電子的性質に新しい局面があらわれることがある。一方、粘土鉱物のような絶縁性の層状酸化物では単一層の厚さは確かにナノメートルのスケールであり、イオン性分子や極性分子と混ぜるだけで分子を層間に取りこんだナノ構造を有する層間化合物を形成する。これらは無機・有機ハイブリッド材料として利用されてきた。

無機層状化合物を単一層化してマクロスケールでの性質に着目した研究を最初におこなったのは山岸らのグループである。<sup>4)</sup> くしくも論文発表は同時期の Kotov らによる発表と一緒にあった。<sup>5)</sup> 粘土単1層を1層ずつ

積み上げた有機・無機ハイブリッド膜の製造法の第一歩であった。<sup>6)</sup>これは粘土鉱物を無機高分子の一種として扱い、単1層の性質を利用しようとするものである(図2(a)(b))。LB法と交互積層法を組み合わせることで粘土層を構成要素とした新しいタイプの無機・有機ハイブリッド膜製造であり、後に山口大学の川俣らによって“粘土LB法”と名づけられた。<sup>7)</sup>粘土LB法では剥離した粘土ナノシートを下相にしている。(a)は親水性基板を用いた垂直法、(b)は疎水性基板を用いた水平法である。山岸らによって以下のような方法が検討されてきた。(1)水面上に形成した陽イオン性の単分子膜に粘土剥離層を吸着させ、それを固体基板上に累積する；(2)粘土を長鎖

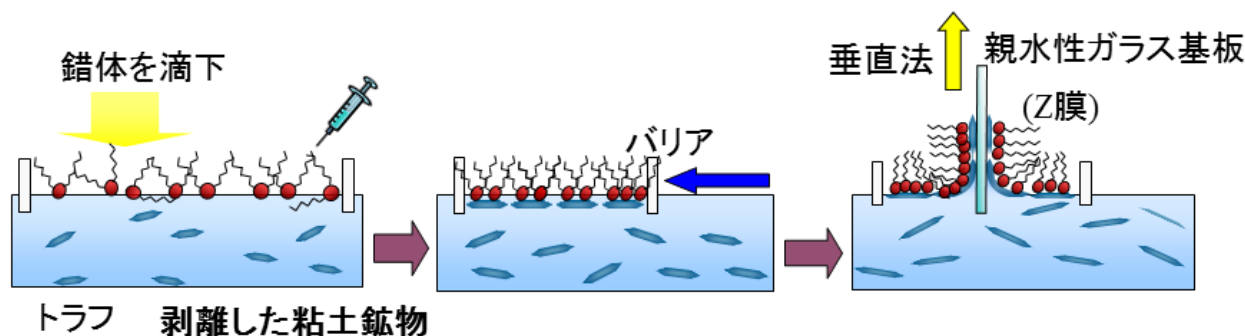


図2(a) 粘土LB法(垂直法)

アルキルアンモニウムによってイオン交換するかあるいはシラノール化剤と反応させて疎水化し、それを水面上に展開して単1層の膜とし、それを累積する；(3)チオールのような自己集積する官能基を有するシラノール化剤を8面体層を形成する金属イオン(Mg(II)など)の存在下で縮合させ、スメクタイト類似の層状化合物を合成しそれを金表面に吸着させる。これらの方法の中で、容易さと膜構造の安定性などから方法(1)が最も一般性のある薄膜製造法であることが報告されている。<sup>8)</sup>この方法ではまず、粘土の水分散液の上に長鎖アルキルアンモニウムのような両親媒性陽イオンを用いて有機単分子膜(テンプレート)を形成する。この有機単分子膜に水溶液中で単一層まで剥離した粘土粒子が静電気力によって結合し、有機・無機ハイブリッド膜が形成される。得られた粘土・有機物ハイブリッド膜をシリコンウェハ上に積層し、それを原子間力顕微鏡で観察した結果、粘土の単1層膜が有機分子と複合化し、粘土1層の膜の柔軟性が明らかにされた。(図3)<sup>9)</sup>

粘土LB法をより精密に制御された方法で発展させてきているのが防衛大学校の梅村らである。<sup>10-13)</sup>交互積層法を発展させて、2次元表面でのナノ構造体による磁性、光電流などに関してLB膜ならではの目覚しい結果が報告されている。また、最近では人工光合成の研究において、粘土鉱物とポリフィリンのサイズマッチングを駆使した首都大学東京の高木らの複合LB膜の研究もある。<sup>14)</sup>2015年のJ. Phys. Chem.には中国のグループからの粘土LB法によるNieBlueの発光の報告や、インドのグループによる色素のJ会合のLB膜の報告がある。<sup>15-16)</sup>ただし、これらの論文にはなぜか先に述べた先行研究が引用されていない。このインドのグループはカソリックルーバン大学 Prof. Schoonheydt

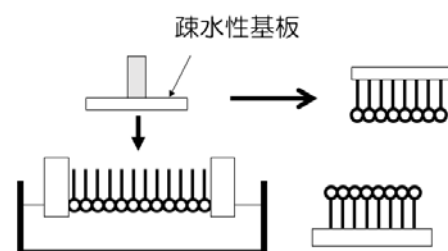


図2(b) 粘土LB法(水平法)

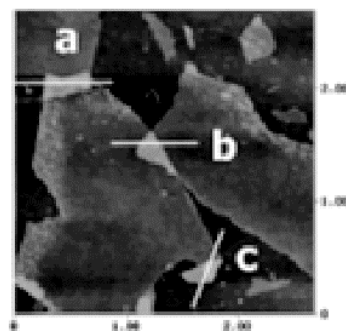


図3 原子間力顕微鏡による粘土1層の観察(柔軟性が観察される)

との共著もあり、この流れをくむと思われる。世界的にも“粘土 LB 法”が一般化されてはじめてはいえるだろうか？<sup>13)</sup> 我々のグループの発光 LB 膜の研究は 2015 年に Lu 等の *Chem. Soc. Rev.* のレビューに LB 膜気体センサーとして詳細に紹介していただいた。<sup>2,17-19)</sup> また、粘土鉱物以外の無機層状化合物としてチタン酸ナノシート LB 膜の研究もされており、一例として NIMS の佐々木らによってなされた報告をあげる。<sup>20)</sup>

### 3. イリジウム錯体の LB 膜を用いたセンシング

この節では発光体として筆者がすすめているイリジウム錯体を用いた LB 膜のレビューをおこなう。イリジウム錯体は、近年りん光型発光材料として注目されている材料である。イリジウム錯体は励起三重項状態から発光（りん光）するため、励起寿命が長く高い量子収率を示すことが報告されている。<sup>21)</sup> この中でも特に 3 価のイリジウムイオン( $\text{Ir(III)}$ )がフェニルピリジン誘導体とつくるシクロメタレート型錯体は可視光領域に強い発光を示し、それを利用した液晶ディスプレイ用 EL 素子材料などへの応用研究が盛んにおこなわれている。このようにイリジウム錯体の示す発光は長寿命の励起三重項からのりん光発光であるため、他の分子との相互作用の可能性はある。このため、同じ三重項状態にある酸素分子によって高効率の消光が観測されるという特質がある。これらのことから、発光性の金属錯体は酸素のプロープとして有望な材料といえる。

このような状況の中で、イリジウム錯体と無機物質とのハイブリッド LB 膜の報告もされるようになってきた。<sup>22-25)</sup> 例えば Clemente-Leon らは両親媒性  $\text{Ir(III)}$  錯体とポリアニオンの発光性  $\text{EuW}_{10}$ 、DODA(dimethyldioctadecyl ammonium bromide)との複合膜を形成し、69 層までの多層化に成功し、二重発光化をめざした研究を報告している。<sup>22)</sup> Bolink らは陽イオン性イリジウム錯体、ルテニウム錯体の混合割合や積層の順番などを変えて、30 層の複合化膜を ITO 上に製造した。混合膜中の混合積層数の割合をかえることで、発光ピーク波長の変化を起こさせて緑色から赤色発光までの二重発光化に成功した。<sup>23)</sup> Camacho らは両親媒性イリジウム錯体とポルフィリン(TSPP)との複合化 LB 膜の報告をおこなっている。<sup>24)</sup> 圧縮して高い表面圧のもとで TSPP と  $\text{Ir(III)}$  錯体は J-会合を起こして、ポルフィリン環が配向を変えることがわかった。両者間にエネルギー移動を起こすことも示された。最近、スピンコート法ではあるがイリジウム錯体のラセミ体と光学分割後のキラル体における LED 性能を比較した論文も掲載されている。パッキングの違いによるキラル効果が性能に現れる可能性が示されている。<sup>25)</sup>

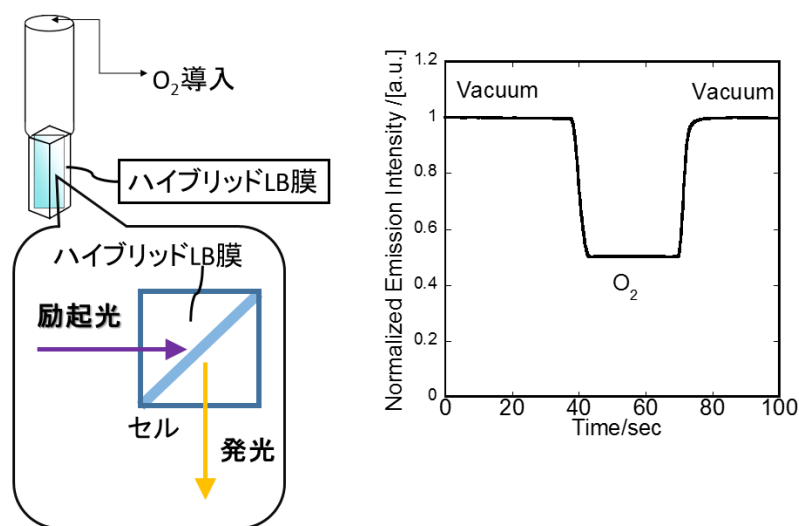


図4 発光膜の測定方法と酸素応答性の例

我々はレアアース元素であるイリジウム金属をなるべく少なく使用するために、ナノメートルオーダーの膜にする技術の開発をおこなってきた。まず、発光性の中性のイリジウム錯体を用いた LB 法により単分子膜を製造し、単分子膜でも十分高い発光性を示すことを示した。これは、発光性イリジウム錯体のみを用いた LB 膜



の製造とその発光デバイスへの応用を示した初めての例である。<sup>17)</sup> その後、LB 膜を堅固にすることおよび、粘土鉱物に“敷居”の役割をさせるために、粘土鉱物で“裏打ち”したイリジウム錯体—粘土ハイブリッド LB 膜による製造にとり組んでいる。<sup>18-19)</sup> 粘土ハイブリッド LB 膜から発する発光スペクトルの測定方法を図 4 に示す。特注石英セルに石英ガラスを 45 度の位置に置いて、酸素の導入をおこなった。発光強度に対する酸素気体の影響を調べた。その結果、気相中の酸素の導入・排気に対応して発光の迅速かつ可逆的な強度変化が起こることがわかった(図 4 右)。<sup>18)</sup> さらに、発光の増大をめざして、アルキル鎖長の短いイリジウム錯体を用いて交互積層法による製造方法の最適化をおこなってきた。発光色の異なる異種のイリジウム錯体が粘土面を挟んで効率的なエネルギー移動を起こすことがわかった。この性質を利用し、3 種類の発光色の異なるイリジウム錯体を用いて積層順番の異なる多層膜を製造し、酸素分圧に応じて、発光色が変わる多色発光センシングへと発展している。<sup>26-29)</sup> この部分に関しては光化学へ寄稿した最近のトピックスを参照されたい。<sup>30)</sup>

#### 4. 最後に

本報告では主に、“粘土 LB 法”に関する流れとシクロメタレート型イリジウム錯体を中心に層状無機物質(粘土鉱物：合成サポナイトなど)とのハイブリッド化による LB 膜に関しての LED デバイスや気体センシング研究を報告した。粘土 LB 法は湿式であるため、低エネルギーの製造方法である。さらに、貴重なレアアース元素を LB 膜にすることによって用いる錯体の量を少なくできることも大きな特徴である。拡散過程を含まない表面のみでの応答のため、短時間の迅速応答性や高感度化により酸素など気体センサーとして有望な材料となり得ることを示した。粘土鉱物とのハイブリッド化であるため環境にやさしいことも特徴である。このように粘土鉱物との LB 法を用いたハイブリッド化は、膜の厚さの制御がナノメートルのオーダーで可能であり、均一かつ再現性の優れた薄膜デバイスの製造を実現できる可能性がある。今後、バイオ物質(アミノ酸など)を単一膜で同時にセンシング可能となれば、新規な応用技術として、多方面への展開が期待される。これらのためにも、粘土鉱物のフィロシケート面の周期的規則構造を利用した色素の配列性(キラル体とラセミ体でのパッキングの違いなど)や表面密度などの制御を駆使して行くことが必要である。

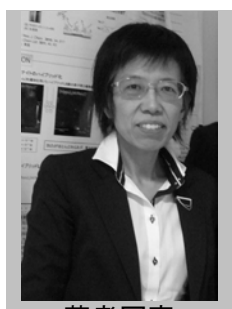
#### 謝辞

愛媛大学理学部化学科の国吉勇司氏、堤響子氏、中谷康彦氏、小田切健氏、伊藤里加子氏、瀧本和誉氏に厚く感謝する。愛媛大学大学院理工学研究科の長岡伸一教授、小原敬士教授、渡邊裕名誉教授、尾崎良太郎准教授、森重樹講師、中江隆博助教、森本和也助教、加藤優特定研究員、山田達也氏、物質材料研究機構の田村堅志博士、東邦大学理学部の山岸皓彦訪問教授、北澤孝史教授、住絵理子氏との共同研究である。

#### 参考文献

- 1) K. K.-W. Lo, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 2985 (2015)
- 2) W. Guan, W. Zhou, J. Lu, C. Lu, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 6981 (2015).
- 3) M. Schäferling, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 35322 (2012).
- 4) K. Inukai, Y. Hotta, M. Taniguchi, S. Tomura, A. Yamagishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 959 (1994).
- 5) N. A. Kotov, F. C. Meldrum, J. H. Fendler, E. Tombácz, I. Dèkány, *Langmuir*, **10**, 3797 (1994).
- 6) Cms workshop lecturers vol 10 editor Alanah Fitch (2002)
- 7) J. Kawamata, R. Seike, T. Higashi, Y. Inada, Y. Ogata, S. Tani, A. Yamagishi, *Colloids Surf., A*, **284**, 135(2006).
- 8) K. Tamura, H. Setsuda, M. Taniguchi, T. Nakamura, A. Yamagishi, *Chem. Lett.*, **28**, 121(1999).

- 9) H. Sato, A. Yamagishi, K. Kawamura, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 7990 (2001).
- 10) M. Hirahara, Y. Umemura, *Langmuir*, **31**, 8346 (2016).
- 11) T. Yamamoto, Y. Umemura, O. Sato, Y. Einaga, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16065 (2005).
- 12) R. Makiura, S. Motoyama, Y. Umemura, H. Yamanaka, S. Osami, H. Kitagawa, *Nature Mater.*, **9**, 565 (2010).
- 13) R. H. A. Ras, Y. Umemura, C. T. Johnston, A. Yamagishi, R. A. Schoonheydt, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 918 (2007).
- 14) Y. Ohtani, H. Nishinaka, S. Hoshino, T. Shimada, S. Takagi, *J. Photochem. and Photobiol. A Chem.*, **313**, 15 (2015).
- 15) M. Huang, S. He, W. Liu, Y. Yao, S. Miao, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13302 (2015).
- 16) P. Debnath, S. Chakraborty, S. Deb, J. Nath, D. Bhattacharjee, S.A. Hussain, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 9429 (2015).
- 17) H. Sato, K. Tamura, M. Taniguchi, A. Yamagishi, *New J. Chem.*, **34**, 617 (2010).
- 18) H. Sato, K. Tamura, K. Ohara, S. Nagaoka, A. Yamagishi, *New J. Chem.*, **35**, 394 (2011).
- 19) K. Morimoto, T. Nakae, K. Ohara, K. Tamura, S. Nagaoka, H. Sato, *New J. Chem.*, **36**, 2467 (2012).
- 20) K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda, T. Sasaki, *ACS Nano*, **3**, 1097 (2009).
- 21) M. S. Lowry, S. Bernhard, *Chem. Eur. J.*, **12**, 7970 (2006).
- 22) M. Clemente-León, E. Coronado, Á López-Muñoz, D. Repetto, T. Ito, T. Konya, T. Yamase, E. C. Constable, C. E. Houseroff, K. Doyle, S. Graber, *Langmuir*, **26**, 1316 (2010).
- 23) H. J. Bolink, E. Baranoff, M. Clemente-León, E. Coronado, N. Lardiés, Á López-Muñoz, D. Repetto, Md. K. Nazeeruddin, *Langmuir*, **26**, 11461 (2010).
- 24) C. Roldán-Carmona, A. M. González-Delgado, A. Guerrero-Martínez, L. De Cola, J. J. Giner-Casares, M. Pérez-Morales, M. T. Martín-Romero, L. Camacho, *Phys. Chem. Phys. Chem.*, **13**, 2834 (2011).
- 25) D. R. Martir, C. Momblona, A. Pertegás, D. B. Cordes, A. M. Z. Slawin, H. J. Bolink, E. Zysman-Colman, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 33907 (2016).
- 26) H. Sato, M. Ochi, M. Kato, K. Tamura, A. Yamagishi, *New J. Chem.*, **38**, 5715 (2014).
- 27) H. Sato, K. Tamura, K. Ohara, S. Nagaoka, *New J. Chem.*, **38**, 132 (2014).
- 28) H. Sato, K. Tamura, A. Yamagishi, *Chemosensors*, **4**, 41 (2014).
- 29) K. Tamura, A. Yamagishi, T. Kitazawa, H. Sato, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 18288 (2015).
- 30) 佐藤久子, 光化学, **47**, 96 (2016)



#### 著者紹介 佐藤久子

愛媛大学大学院理工学研究科・教授

略歴：1981年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1983年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、同年日立製作所勤務、1992年 博士（理学）（北海道大学）、1999年 博士（工学）（東京大学）、2002年東京大学大学院理学系研究科学術研究支援員、2003年独立行政法人科学技術振興機構CREST研究員、2006年同さきがけ研究者、2009年愛媛大学大学院理工学研究科准教授、科学技術振興機構さきがけ研究（PRESTO）研究員兼任、2010年より現職。この間2014-2015年東邦大学理学部客員教授兼任。

現在の研究分野/テーマ： 無機-有機ハイブリッド、金属錯体を用いたキラリテクニクス、超分子キラリティ、振動円二色性分光法の応用



## ■トピック■

## ギガヘルツ領域電磁波と界面との相互作用とその応用

東京大学 先端科学技術研究センター 米谷 真人

## 1. はじめに

今、界面が「熱い」。これがマイクロ波を用いたケミストリーの領域で密かに始まっている噂である。マイクロ波はおおよそ0.1 GHz～100 GHz程度の周波数を持つ、「光」の延長線上にある電磁波である。しかしながら「光」が数eV程度からより高い光子エネルギーを持ち、分子のボンディングや電子遷移に直接作用するのは対照的に、マイクロ波の1光子のエネルギーは振動数から考えれば $10^{-4} \sim 10^{-7}$  eVと非常に小さく、分子の回転エネルギー量子に値する程度と非常に小さい。しかしながら、マイクロ波、すなわち電子レンジと考えれば、むしろあつという間にお弁当をあたため、水を沸騰させる。忙しい日本人の家庭やオフィスでは、いつものあたりまえの風景でありながら、よくよく化学の目で考えてみると不思議な現象でもある。この12 cm程度の波長を有する「光」を駆使した化学反応が今にわかに「熱い」ことが近年取りざたされており<sup>1)</sup> バルクケミストリープロセスへの実用化も模索されてきている。本項では特に最近「熱い」界面との相互作用、さらには、実際に界面を「熱く」することで開かれる、固体表面・界面の材料化学プロセスへの応用について最近の研究を紹介する。

## 2. ギガヘルツ領域電磁波と物質・物質界面の相互作用

マイクロ波は、電場と磁場が時間的、空間的にギガヘルツレベルで振動している。この点においては光と同様の波の性質から理解できる。一方、一般の電子レンジでも使われる2.45 GHzの周波数の領域では、波長が12.2 cmとなる。この波は進行波として電波にも利用されているが、電子レンジのように加熱装置としては、金属性の筐体内に波を閉じ込めることで定在波となる。マクスウェル方程式を数値計算により導出した、金属性の箱である共振キャビティ内の電場強度分布およびそれを可能にする導波管型加熱装置を示した(図1)。この共振キャビティ内では、電場と磁場が分離でき、それぞれの振動方位も規定できる。このことから、従来のモードが混在した電子レンジ型反応装置では、バラバラの電磁波が混在するために、単なる加熱用の箱でしか理解できなかった反応が、電磁波と物質の相互作用モードという観点で、特に材料異方性と電場方位の関係や電磁波の数値計算等を含めた研究を進めるのに理解しやすい系となりつつある。

マイクロ波加熱では、印加される、振動電場に対して応答する物質内の固有の特性(双極子、自由電子、局在電子など)および振動磁場に対して応答する物質内の特性(磁気双極子、自由電子など)により、入射電磁波のエネルギーが吸収され、反射や散乱せずに熱散逸する過程で加熱される。これらの物質内部の分子・電子レベルの特性が、連続体として周期的な電磁場変化に応答する過程で巨視的に観測される物性が、誘電率および透磁率である。マイクロ波は、これらの複素成分の虚部である $\epsilon''$ および $\mu''$ に絶対値を持つ物質、すなわち「マイクロ波を吸収する」材料を加熱する。これに加え、電場に応答する自由電子の導電率 $\sigma$ を介して生成するジュール熱も、マイクロ波加熱の因子であり、式1により表現される。<sup>2)</sup>

$$P_{trans} = \pi f_{inc} \epsilon_0 \epsilon'' E_{inc}^2 + \pi f_{inc} \mu_0 \mu'' H_{inc}^2 + \frac{1}{2} \sigma E_{inc}^2 \quad (1)$$

$P_{trans}$ : マイクロ波吸収エネルギー、 $f_{inc}$ : 電磁波照射周波数、 $E_{inc}$ : 電場強度、 $H_{inc}$ : 磁場強度、 $\epsilon_0$ : 真空誘電率、 $\mu_0$ : 真空透磁率、 $\epsilon''$ : 材料複素誘電率(虚部)、 $\mu''$ : 材料複素透磁率(虚部)、 $\sigma$ : 材料導電率

従って、材料中に電磁波に対して中程度の遅れを持つ成分が緩和により熱の散逸を行う場合と、同位相にて単純に電場にあるいは磁場の変化に追従するキャリアが、マイクロ波加熱の対象となる(図2)。また、その場での電場および磁場強度が強いほど熱として散逸される量も多くなること

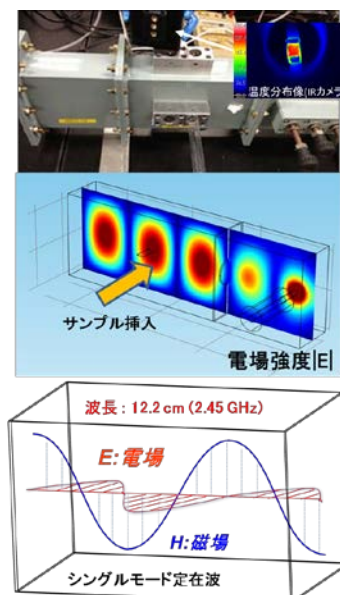


図1 共振キャビティ内のマイクロ波電場分布

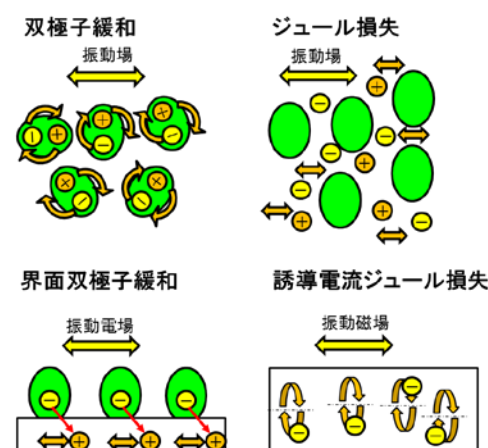


図2 マイクロ波加熱モードと界面の寄与

が、式から読み取れる。では、この長い波長の電磁波を用いて物質を加熱する過程でどのような特徴が得られるかについて以下にまとめる。

#### ○内部・急速加熱

マイクロ波の加熱の大きな特徴は、物質と電磁波の相互作用が直接熱となることにある。従来の例えば加熱浴や電熱ヒーター等では、熱媒体やさらには容器を通して熱伝導により外部から加熱が行われる。一方、マイクロ波では、対象の物質そのものが発熱するため、対象物質は内部から均一に加熱される。また、直接対象物を加熱できるため、外部の余分な部材を加熱することなく、装置余熱等の必要が無く、短時間で急速に対象物質のみを加熱できる。これについては、電子レンジ調理が非常に早いという点からも、一般的には理解されていると考える。

#### ○マイクロ波選択加熱

上記で均一加熱という表現を行ったが、一方でマイクロ波の加熱原理を考えると、対象物質によって加熱特性が違うという、不均一加熱が、二種以上の材料の混合系で起こる。このマイクロ波の特徴を積極的に利用した加熱方法が、選択加熱である。例えばグラスに入れた水を電子レンジで加熱すると、コップ自体は温度が上がらず、中の水のみが選択的に加熱される。この性質は、加熱が適用できる材料が限定される事や、材料の局所のみが加熱されホットスポットになるという問題を含んでいるため材料選定には注意を要する。一方で、この選択加熱特性を積極的に応用することで、非平衡局所加熱を誘起することが可能となる(図3)。例えば、非極性溶媒はマイクロ波を強く吸収しないため、温度が上がりにくく、この溶媒中にマイクロ波を吸収しやすいカーボン粒子、金属粒子、磁性粒子等を分散することで、マイクロ波照射下において分散している粒子のみが選択的に加熱され、溶媒温度( $T_L$ )に比べ固体温度( $T_S$ )が高い状態となりうる。<sup>3)</sup> 近年この様なマイクロ波加熱の特徴を生かし、温度分布を微小領域で形成し、ハイブリッド構造体の形成や、固体表面に選択的に薄膜形成反応を進行させることができる。この方法では、系全体を加熱することがなく、副反応を低減できることや、パターンニングされた目的の固体表面のみで薄膜を堆積する薄膜形成技術などが提案されている。

#### ○界面加熱

物質の界面や粒界にてマイクロ波吸収と加熱が起きるという報告は、以前から種々見られるが直接的に化学材料プロセスに利用される系は少なく、化学材料領域において十分な理解が進んでいなかった。近年、上記したようにマイクロ波加熱・反応系において制御性の高い装置面での革新にともない、旧来ブラックボックスとして扱われていた電磁波工学的理解と、化学材料系での応用面との結果が出てきており、筆者らはこの界面加熱の原理理解とその応用について精力的に研究を進めている。ここでは、紙面の都合、マイクロ波中での界面加熱のいくつかの発熱機構と我々が提案する応用について示す。

図2に示したように、物質が接合される界面領域において、形成される双極子による電磁波の吸収機構については、古くからMaxwell-Garnettモデルとして知られている。

<sup>4)</sup> <sup>5)</sup> 例えば、電解質溶液中で誘電体粒子を分散させる系においては、界面近傍にてMaxwell-Wagner-Sillars双極子が形成され、これが振動電場中にて緩和する過程で熱となる。我々は、この現象の固体-固体表面への展開と応用をめざし、研究を行っている。たとえば半導体の酸化チタンと、高ドーパ酸化スズの導電体(FTO)はどちらも単体として加熱特性は低いが、これを接合するとショットキージャンクションに類似した構造が形成され、電荷の移動に伴う界面双極子による双極子緩和加熱が起きる(図4a)。重要なポイントは界面と並行に振動電場を導入した場合によりこの双極子緩和が効率的におこることであり、これは双極子を形成する因子が相内を移動するキャリアであることが原因であると考えている(図4b)。<sup>6)</sup> これを利用して、酸化チタン粒子の分散液を導電性基板上に塗布し焼結するプロセスにマイクロ波を用いたところ、通常加熱に比べ色素増感太陽電池において光電変換特性が2倍ほど増加した。これは界面への直接的なエネルギーの印加による界面接合性の向上が原因と考えている。<sup>7)</sup> また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 触媒上に $\text{CoO}$ 助触媒ナノ粒子を担持する過程にてこのマイクロ波を導入することにより、界面の接合性向上に伴う界面キャパシタンスとレジスタンスの低減が観測され、光触媒反応に由来する電流値が2倍程度に向上する知見も得ている。<sup>8)</sup> 従って界面に直接マイクロ波を導入することで迅速かつ直接的に基材上の薄膜あるいはナノ粒子の材料界面を加熱し、電気化学的特性を向上することを示している。さらには、接合界面での電荷移動に由来する双極子の緩和過程のため、金属と半導体ないし絶縁体の広範囲な分野に適用可能であることを既に確認している。

また、電磁波照射下における固体-固体界面での発熱機構として、電場の微小領域における増大が考えられる。例えば空間に配置された誘電物質を接触させる構造において、電場が接合界面に直行して印加される場合、電場が界面部に集中する。<sup>9)</sup> これにより、接合界面近傍では電場強度が増強し、結果として電場強度の二乗に比例する誘電損失のエネルギーが界面付近で大きくなることが示されている。従って、構造体を接合する微小接合界面において、これに直交する振動電場を印加することにより界面での選択的加熱が期待できる。重要なポイントは界面と垂直に振動電場を導入した場合に、電場集中が起こること、この点において前記双極子緩和とは違う現象である。

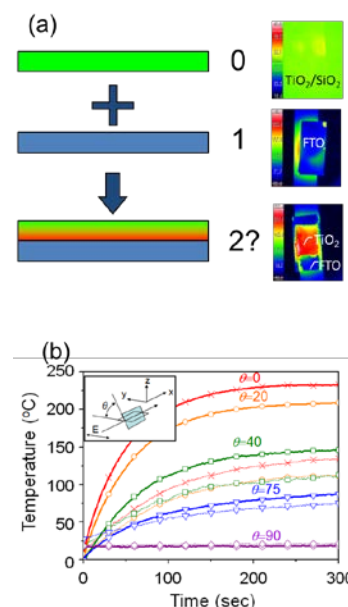


図4 界面加熱の概念図と電場—界面角度依存

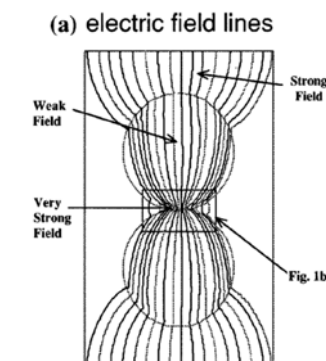


図5 電界集中による加熱[9]

これら界面での加熱現象を、積極的に化学反応プロセスに用いる固体触媒反応においては、触媒床のうちの数wt%程度の反応活性点のみを加熱するだけで、反応は進行し、また反応点以外の部位が加熱されないため、副反応の低減が期待できる。マイクロ波により固体界面の選択的加熱を行うことで、例えば、見かけ上常温でありながら高温反応を進めることも可能な触媒反応系を提案しており（図6）、研究を推進している。<sup>10)</sup>

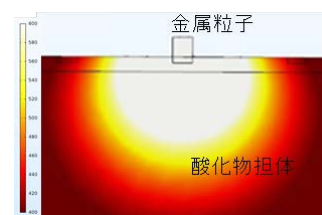


図6 固体触媒への界面局所加熱による局所高温場の伝熱計算結果

#### 4. おわりに

最近では電場・磁場の分離や振動方位を規定できるシングルモードマイクロ波の普及や、さらには、マグネトロンよりもより発振周波数が安定し、実験レベルの低出力で扱いやすい、手のひらサイズも可能な半導体共振器を用いたマイクロ波発振源が普及し始めており、電磁波工学的理解による加熱制御技術の革新と材料化学的知見との学際的融合が顕著に起こり始め、バルクケミストリー産業への実用化も含めて応用領域に広がりを見せている。本稿の界面に対するマイクロ波の相互作用ならではの効果にヒントを得て、新機能の低次元材料創出や、表面・界面反応系への応用が広がることを期待する。

#### 謝辞

本稿にて紹介した研究の一部は、東京工業大学 和田雄二先生、椿俊太郎先生、藤井聡先生、大友明先生、吉松公平先生、大島孝仁先生との共同研究の成果であり、さらには国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)、オリコンエナジー株式会社、公益財団法人東電記念財団より助成を受けて行われた成果であり、この場を借りて御礼を申し上げる。

#### 参考文献

- 1) a) J. -F. Tremblay, *C&EN*, 94, 24 (2016), b) N. Horn, E. Maki, *C&EN*, 94, 3 (2016).
- 2) A. Schoenhalz, F. Kremer, *Broadband Dielectric Spectroscopy*; Springer-Verlag: Berlin, (2003).
- 3) a) T. Druzhinina, W. Weltjens, S. Hoeppe, U. S. Schubert, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1287 (2009). b) Y. Tsukahara, A. Higashi, T. Yamauchi, T. Nakamura, M. Yasuda, A. Baba, Y. Wada, *J. Phys. Chem. C* 114, 8965 (2010). c) J. A. Gerbec, D. Magana, A. Washington, G. F. Strouse, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 15791(2005). d) D. Mochizuki, R. Sasaki, M. M. Maitani, M. Okamoto, E. Suzuki, Y. Wada, *J. Catal.* 323, 1 (2015). e) T. Ano, F. Kishimoto, R. Sasaki, S. Tsubaki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18, 13173 (2016).
- 4) a) Maxwell-Garnett J. C. *Phil. Trans. R. Soc. A* 203 385 (1904), b) Maxwell J. C. A. *Treatise on Electricity and Magnetism* vol 1 3rd ed (1891), c) Wagner K. W. *Ark. Electrotechn.* II 371 (1914), d) Sillars R. J. *Instn. Electr. Eng.* 80 378(1937).
- 5) a) E. Tuncer, Y. V. Serdyuk, S. M. Gubanski, *IEEE Trans. Dielectrics Electr. Insulation* 9 809 (2002). b) P. K. Ghosh EM. E. Azimi, *IEEE Trans. Dielectrics Electr. Insulation* 1975 (1994)
- 6) a) M. M. Maitani, T. Inoue, T. Tsukushi, N. D. J. Hansen, D. Mochizuki, E. Suzuki, Y. Wada, *Chem. Commun.* 49, 10841 (2013), b) 特許 2016-028587・米谷 真人、井上 智晴、和田 雄二・2016.02.18. c) 米谷真人、和田雄二、マイクロ波加熱による迅速ナノ構造薄膜形成と機能材料への展開, *Web Journal*, 150, 2 (2014). d) 和田雄二、米谷真人、望月大、マイクロ波を用いた材料精密形成技術、*ファイナセラムックスレポート* 32, 148 (2014). e) 米谷真人、*マイクロ波加熱の基礎と産業応用事例*, 福島英沖, 吉川昇 ed. (2017)
- 7) M. M. Maitani, Y. Tsukushi, N. D. J. Hansen, Y. Sato, Y. Wada, *et al. Sol. Cells. Solar Energ. Mater. Sol. Cells*, 147, 198 (2016).
- 8) M. M. Maitani, T. Yamada, N. Mashiko, K. Yoshimatsu, T. Oshima, A. Ohtomo, Y. Wada, (2017) *to be published*.
- 9) A. Birnboim, *J. Appl. Phys.*, 85, 478 (1999).
- 10) a) 米谷真人、和田雄二、月刊「ケミカルエンジニアリング」, 8, 35 (2014). b) S. Fujii, H. Kujirai, D. Mochizuki, M. M. Maitani, E. Suzuki, Y. Wada, N. Mayama, *J. Microwave Power Electromagn. Energ.* 48, 89 (2014).

#### 著者紹介

米谷 真人（まいたに まさと）

東京大学先端科学技術研究センター・特任准教授

略歴：2009年ペンシルバニア州立大学博士課程修了、Ph.D.取得、2010-2016年東京工業大学大学院理工学研究科応用化学専攻・助教、特任准教授を経て2016年より現職。

現在の研究分野/テーマ：表面化学的手法による光化学系・光電変換系の制御、界面と電磁波の相互作用の化学反応応用、ナノ構造酸化半導体の表面制御と光電変換デバイス応用





## ■はばたけ若手■

## 層状ケイ酸塩の層間環境制御による層間縮合

東北大学 朝倉裕介

## 1. はじめに

ゼオライトは、 $\text{SiO}_4$ 四面体のネットワーク構造によりマイクロ孔が存在することから、触媒や触媒担体・分離媒体として広く用いられている。一般的にゼオライトは前駆体ゲルを水熱条件下で反応させることで合成される。近年ゼオライト合成は著しい発展を見せており、複雑な構造規定剤の利用やフッ化物イオンの利用、骨格元素の置換などのアイディアを用いた水熱合成によって様々な新規構造のゼオライトが合成され続けている。水熱合成条件下で直接ゼオライトを形成する手法の一方で、層状ケイ酸塩とよばれる層状物質のトポタクティックな層間縮合を利用したゼオライトの形成手法が近年盛んに研究されており、ユニークなゼオライトを合成することが可能であることから着目されている。本稿では、著者らの層状ケイ酸塩の層間縮合を利用したゼオライトあるいはマイクロポーラス物質の合成について紹介する。

## 2. 層状ケイ酸塩の層間縮合

## 2-1. 層状ケイ酸塩

層状ケイ酸塩は、 $\text{SiO}_4$ 四面体のみから形成される結晶性の二次元シートが積層した構造を有しており、層が有する負電荷の補償として層間に陽イオンが存在している(図1右上: 本稿では層状ケイ酸塩と称する場合、層状粘土鉱物ではなく、この種のケイ酸塩の意味で用いる)。層表面には規則的に配列した $\text{Si-O}^-/\text{Si-OH}$ 基が存在しており、層間縮合・シリル化反応・エステル化反応などの共有結合性の反応が可能である<sup>1)</sup>。この反応の際、反応生成物は層の結晶性を反映(トポタクティックな構造転換)するため、適切な層構造を選択し適切な処理をすることで精密材料設計が可能となる。中でも、層状ケイ酸塩のトポタクティック転換によるマイクロポーラス材料の合成は、結晶性を反映した層間縮合を利用しているものであり、i)水熱条件下による直接合成では得られない組成・構造・形態のゼオライトが獲得可能、ii)層表面修飾を利用して原子レベルでの細孔を設計可能などのメリットがあり、注目されている合成法である。

## 2-2. 層状ケイ酸塩の層間縮合

層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト化は、大きく分けて2つの手法に分類することができる<sup>2)</sup>。(1)合成した層状ケイ酸塩を直接焼成することで得られる手法(図1(1))と(2)層状ケイ酸塩の層間環境を制御した後に層間縮合する手法である(図1(2))。(2)の手法は、(1)の単純な焼成によってゼオライト化しない場合に用いられる。層間に金属カチオンが存在する場合、あるいは隣り合う層で $\text{Si-OH}$ 基同士が向かい合っていない場合、層間縮合が妨げられるためアモルファス化してしまう。(2)の手法は、その両原因を取り除くことで層間縮合を容易にしている。未だ層間縮合によるゼオライト化がなされていない層状ケイ

酸塩が多数存在することを考えると、(2)の手法の発展が望まれる。隣り合う層を向かい合わせるために層間に有機分子を導入するが、その処理はアミンと塩酸の混合溶液、カルボン酸水溶液、アミン処理と限られた報告に留まっており、積層制御に用いる有機分子が制限されていた。カルボン酸水溶液による処理を詳しく見てみると、①酸処理による層表面 $\text{Si-O}^-$ の

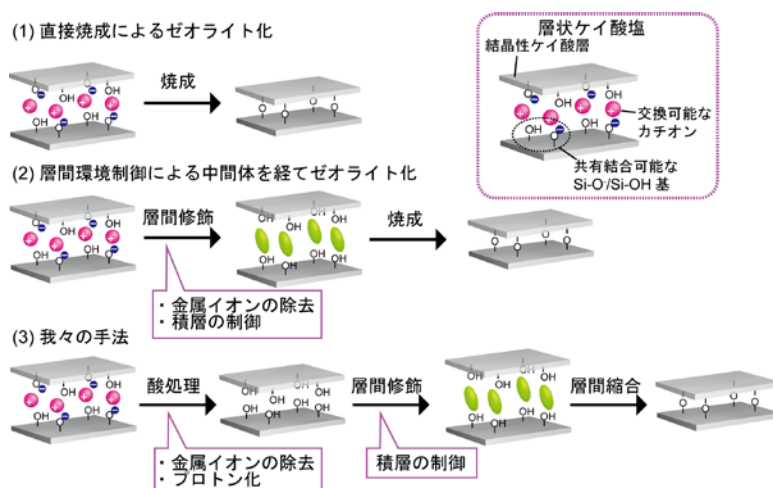


図1. 層状ケイ酸塩の層間縮合手法

Si-OH基へのプロトン化と②生じたSi-OH基と水素結合できる分子が層間に導入されることで、隣り合う層のSi-OH基を向かい合わせるために積層制御するという2つの役割を有していることが理解できる。この2つの役割をインターカレーション化学に基づいた個別の処理により段階的に行うことが層間縮合の多様性を増やすことに貢献すると考えた。酸処理により層間イオンを除去しプロトン型の層状ケイ酸塩を形成、積層制御のための有機物分子を層間へ導入することで、様々な有機分子を層間へ導入することが可能となる。プロトン型層状ケイ酸塩への極性分子のインターカレーションは古くから研究されており、ジメチルスルホキシド、アミド化合物、アルキルアミン、ヘテロ元素として窒素を有する複素環式化合物が導入可能であることが報告されている<sup>3)</sup>。筆者らは、これらの分子を積層制御に用いることで層間縮合を達成できるのではないかと着想し研究を進めた(図1(3))。

### 3. $\beta$ -Helix-layered-silicate (HLS)の層間縮合によるAST型ゼオライトへの転換<sup>4)</sup>

層状ケイ酸塩の一種である $\beta$ -Helix-layered-silicate (HLS)は、AST型を(100)面で切った層構造を有しており、その層間には $\text{Na}^+$ イオンとテトラメチルアンモニウム(TMA)イオンが存在している(図2左上)。層間縮合することでAST型のゼオライトへと転換できる層骨格のため、その達成が期待されてきた。しかし、単純な焼成による層間縮合を試みるとアモルファス化してしまう。そこで、上述の通り、酸処理により層表面Si-O<sup>-</sup>をSi-OH基へと転換した状態を経て、層間に適切な有機分子を導入することを検討した(図2)。HLSの層構造は、単純な酸処理では構造が崩壊してしまうため、種々の検討を行った。その結果、塩酸/エタノール処理し、ジメチルスルホキシド(DMSO)処理をすることで、層表面がプロトン化され層間にはDMSOのみが存在するHLS (DMSO-HLS)が得られることが分かった。

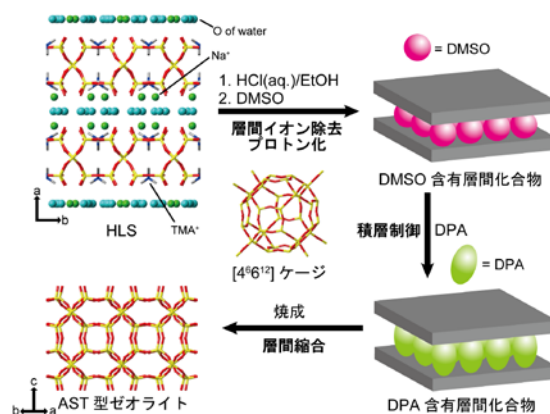


図2. HLSの層間縮合のスキームと $[4^6 6^{12}]$ ケージ

層間の金属イオンの除去に成功したため、DMSO-HLSを焼成した。しかし、アモルファスへと転換した。HLSが層間縮合する際には、隣り合う層の窪み部が向かい合い縮合に際し $[4^6 6^{12}]$ ケージ(図2中央)ができる。このケージに対してジメチルスルホキシド分子の大きさが小さく、隣り合う層で窪みを向かい合わせる積層制御が出来なかったと考えた。そのため、縮合によりできる $[4^6 6^{12}]$ ケージと同等の大きさである $N,N$ -ジメチルプロピオンアミド(DPA)を積層制御に用いた。DPAでDMSO-HLSを処理したところ、層間にDPAのみが存在するHLSが得られた(DPA-HLS)。このDPA-HLSを焼成すると、AST型のゼオライトを得ることに成功した。実際に、層間縮合開始時の温度での熱処理を行った試料の元素分析からは、 $[4^6 6^{12}]$ ケージに対しておよそ1つのDPA分子が存在していることが分かり、DPAが積層を制御していることがわかった。本研究は、積層制御をアミドが担えるということを示した初めての研究となり、また多段階の処理が層間縮合を導くことが出来ることを示すことができた。

### 4. 層状オクトシリケートの還流条件下での層間縮合による高品質RWR型ゼオライトの合成<sup>5)</sup>

層状ケイ酸塩の層間縮合により得られるゼオライトでは、水熱合成法により得られるゼオライトに比して、未縮合部位の存在・部分的なアモルファスへの転換などの欠陥が多いことが知られている。これは、層状ケイ酸塩からの層間縮合によるゼオライト化のデメリットと言える。我々は、この原因が層間で積層を規定する有機分子が、層間縮合が完全に終わる前に層間から脱離してしまい、積層規定が弱まった部位がそのような欠陥になると考えた。そこで、層間縮合の段階と積層を規定する有機分子の除去段階を分離することを試みた。

層状オクトシリケートは積層制御を経て、直接

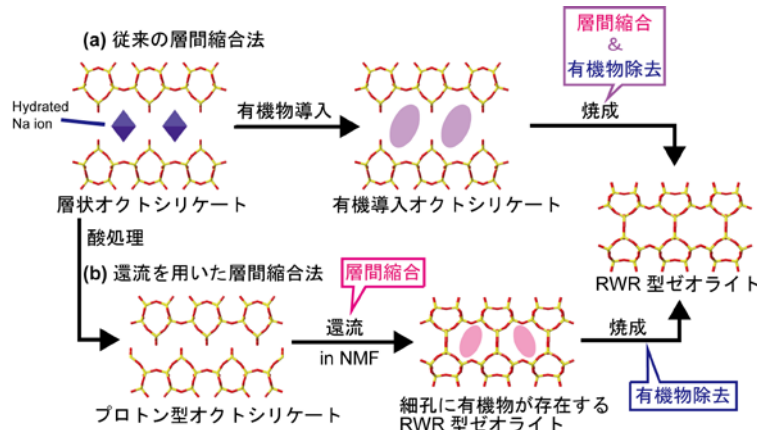


図3. 層状オクトシリケートの層間縮合  
(a)従来法と(b)還流を用いた層間縮合法

水熱合成によっては得られない8員環細孔を有するRWR型ゼオライトへと転換可能である(図3(a))が、得られるRWRゼオライトは未縮合部位の存在や部分的なアモルファスへの転換が起きていることが知られている。層間縮合と有機物除去の段階を分離するために、比較的層間縮合が低温でできることに着目し、積層を規定する分子媒体中で還流処理により層間縮合のみを生じさせることを考えた(図3(b))。用いる媒体としては、i)層間縮合温度付近で液体として存在可能であること、ii)層間縮合により生じる細孔と同程度の大きさを持つことを条件として考え、上記3の研究にてアミド系の分子が層間環境制御できることが分かっていたため、沸点が199℃の*N*-メチルホルムアミドを選択した。まず、層状オクトシリケート層間の金属イオンを除去するために酸処理し、プロトン型オクトシリケートを得る。その後、*N*-メチルホルムアミド中で180℃、1時間還流処理した。還流後の試料は、XRD測定の結果よりRWR型ゼオライトの骨格へと転換されていることが分かった。従来と大きく異なる点として、層間縮合後も関わらず層間縮合により生じた細孔内に有機物が残存している。焼成により細孔内の有機分子を除去すると、骨格構造の崩壊はなくRWR型ゼオライトが得られ、層間縮合と有機物除去の段階を分けることに成功した。<sup>29</sup>Si MAS NMR測定の結果から、得られたRWR型ゼオライトは従来合成法で得られたRWR型ゼオライトよりも層間縮合度が高く、Si環境が均一になっていることが示され、高品質なRWR型ゼオライトを得ることができた。熱安定性を従来法と本新規手法で得られたもので比較してみると、本手法で得られたRWR型ゼオライトの方が高いことが示され、層間縮合法の違いにより高品質なゼオライトを合成可能であることが分かった。

## 5. 層状ケイ酸塩RUB-51シリル化誘導体の層間縮合によるマイクロポラス物質の合成<sup>6)</sup>

層状ケイ酸塩の一種であるRUB-51は、その層表面に2つのSi-O<sup>-</sup>/Si-OH基が向かい合って存在しているため、1つのシリル化剤がその2つの官能基が反応するdipodalな反応が生じる<sup>7)</sup>。そのため、固定化されるシリル基は層の結晶性により規則的に修飾、その結果シリル化後の層は元のケイ酸塩層に新たにSi原子が固定された状態で結晶性を有する。このシリル化生成物が電荷を失っており、シリル化後に層表面へシリル化剤由来のSi-OH基が存在する場合、プロトン型層状ケイ酸塩と同様に、層間へ有機分子を導入し積層を制御することで、層間縮合・多孔体を獲得できるのではないかと考えた(図4)。

層状ケイ酸塩RUB-51に対してSiCl<sub>4</sub>を用いてシリル化反応し、dipodalなシリル化反応により層構造を変化させた。その後、H<sub>2</sub>Oとジメチルスルホキシド(DMSO)の混合溶媒で加水分解することで未反応のSi-Cl基をSi-OH基へと転換した。<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルからシリル化率は8割程度ではあったが、dipodalな反応が生じていることが分かった。元素分析の結果より層間には多量にDMSOが残存していることが分かり、加水分解時に生じたSi-OH基とDMSOが水素結合するため層間にDMSOが残存したと考えられる。熱処理することで、シリル化・加水分解生成物の層間縮合を試みた。<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルより層間縮合が示され、骨格の三次元化が示唆された。熱処理生成物のXRDパターンは、RUB-51のケイ酸層が*a*軸方向にユニットセルの1/2だけスライドした時のXRDパターンのシミュレーションとよく一致しており、図4右図のような構造を有していると考えられる。中間体のTG-MSを測定すると、層間縮合により生じるH<sub>2</sub>Oが観測されたのちにDMSOの酸化物が観測された。これは、熱処理中に層間に残存するDMSOが構造を規定し、層間縮合した結果であると考えられ、加水分解時に用いたDMSOが積層制御の役割を果たしたと言える。また、得られた層間縮合体のCO<sub>2</sub>吸着を測定すると、出発物質のRUB-51はほとんど吸着しなかったのにも関わらず、吸着していることが示され多孔体として利用できることが分かった。また、得られた層間縮合体は、二酸化炭素とメタンそれぞれの吸着測定を行うと、二酸化炭素の方が多く吸着することが示され、分離媒体として期待できる材料と考えている。以上より、シリル化生成物をプロトン型の層状ケイ酸塩として見立て、積層制御しトポクティブな層間縮合により多孔体化できることが分かった。

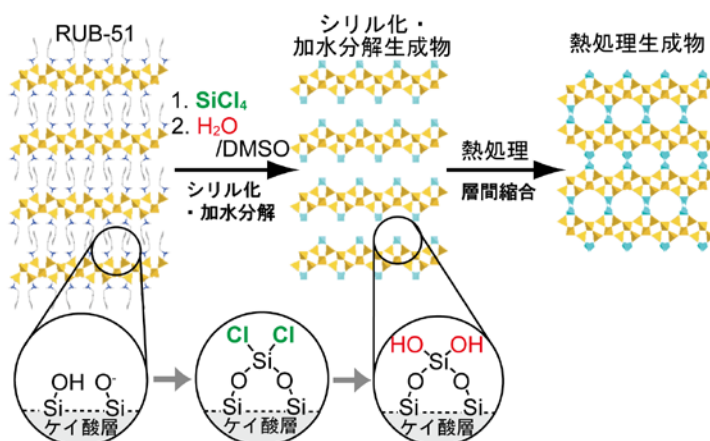


図4. 層状ケイ酸塩RUB-51のシリル化反応・加水分解・熱処理を経た多孔体の合成

## 6. 最後に

以上、層状ケイ酸塩の層間環境制御を用いた層間縮合について筆者らの研究を紹介した。プロトン型層状ケイ酸塩を前駆体として用いることで、従来よりも精密に積層制御・層間縮合による多孔体化可能であることが分かった。本手法が、未だ

層間縮合がなされていない層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト化に対するヒントになることを期待している。

## 謝辞

本稿で紹介した全ての研究において、黒田一幸教授(早稲田大学)のご指導頂いた。ここに心より感謝する。また、全ての共同研究者の方々に感謝する。

## 参考文献

- 1) W. J. Roth, B. Gil, W. Makowski, B. Marszalek, P. Eliášová, *Chem. Soc. Rev.*, **45**, 3400 (2016); N. Takahashi, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **21**, 14336 (2011).
- 2) B. Marler, H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **24**, 405 (2012).
- 3) G. Lagaly, K. Beneke, A. Weiss, *Am. Mineral.*, **60**, 650 (1975).
- 4) Y. Asakura, R. Takayama, T. Shibue, K. Kuroda, *Chem.–Eur. J.*, **20**, 1893 (2014).
- 5) Y. Asakura, S. Osada, N. Hosaka, T. Terasawa, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **43**, 10392 (2014).
- 6) Y. Asakura, Y. Sakamoto, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, **26**, 3796 (2014).
- 7) Y. Asakura, Y. Matsuo, N. Takahashi, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2011, **84**, 968 (2011).

## 著者紹介

朝倉 裕介 (あさくら ゆうすけ)

東北大学 多元物質科学研究所・助教

略歴：2015年3月早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻 博士後期課程修了（博士(工学)）、

2015年4月東京大学工学系研究科化学システム工学専攻特任研究員、2016年10月より現職

現在の研究分野/テーマ：遷移金属酸化物およびその関連物質の形態制御





## ■研究室紹介■

# Invitation to Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC), New Research Institute of Thailand

VISTEC Makoto OGAWA

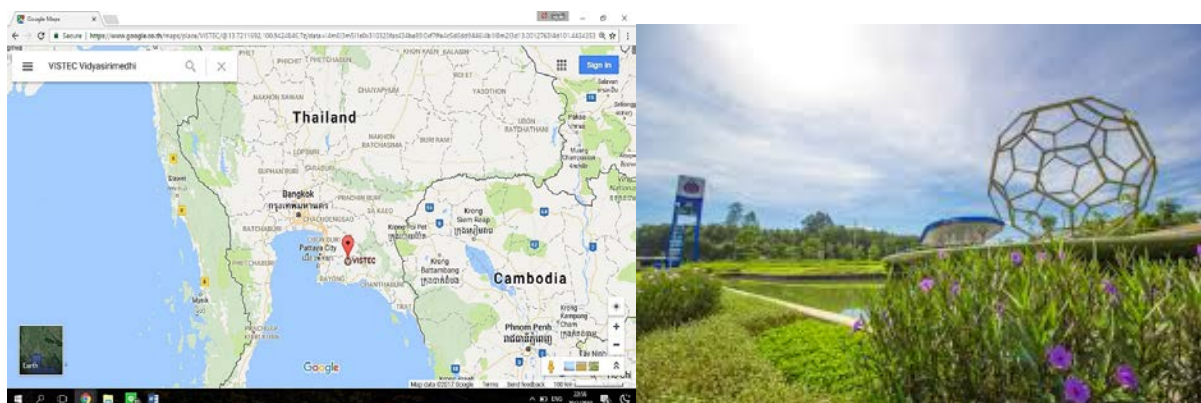
タイ国ラヨーン県に大学院大学 Rayong Advanced Institute of Science and Technology (RAIST) を設立する企画がタイ国最大の企業 PPT (PTT Public Company Limited、タイ石油公社) 社長 (当時; 東工大化学工学専攻で学位取得) の Pailin CHUCHOTTAWORN 博士により始まった。CHUCHOTTAWORN 博士の本学にかける思いは東工大の同窓会誌「蔵前ジャーナル」にインタビュー形式で紹介されている。

[http://www.titech.ac.jp/outreach/community/alumni\\_pailin.html](http://www.titech.ac.jp/outreach/community/alumni_pailin.html)

PTT の Teeradetch TUNGSUBUTRA 博士 (現在は PTT 研究部門の責任者) をリーダーとするチームがキャンパスの設計から、スタッフの選考、まで精力的にこなし、2015 年 8 月の開校にこぎつけた。開校を前にして、タイ国王室の後援を得て、校名も計画当初の Rayong Advanced Institute of Science and Technology (RAIST) から Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC) に変更した。Vidyasirimedhi は Sirindhorn 王女より賜った名前で、サンスクリット語を使った造語 (vidya: 科学、siri は王女の名前より賜る、medhi: scholar) である。開校式典は Sirindhorn 王女ご出席のもと Rayong 県 Wangchan 市外れの Payupnai 村に天然ゴムプランテーションを開拓して建設した、ま新しい (一部はまだ工事中の) キャンパスで盛大に執り行われ、タイ全国に広くテレビ中継されたとのことである。(ちなみに編集委員からカタカナ表記を依頼されたが、“Vidyasirimedhi” の発音は私にはちょっと難しく、“ビジャ(ヤ)シリミディー” と聞こえるような気がする。とはいえ、この発音は校長が口にするのを聞いた程度であるので、さらに自信がない、柴田錬三郎の「眠狂四郎」シリーズの雰囲気や“びじゃやしりみでい”とひらがな表記の方が雰囲気が伝わる様にも思える)

VISTEC の設立趣旨は“タイ国内”で“タイ人学生”を“国際レベル”に教育することであり、ひいてはこの組織を世界レベルの大学院にすることである。(5 年後にタイ一番の大学、10 年後に ASEAN 一番、15 年後に Asia 一番、そして 2035 年後に世界トップ 50 を目指すと公言している。) 多くの方がご承知と思うが、タイ国の大学教員の多くは欧米または日本で教育を受けており、これを変える (つまりタイ国内で教育する) ことも建学の趣旨としている。学生 (大学院生のみ) には奨学金 (生活費に充当できる部分、研究費、海外渡航費用、いずれも十分な金額) が手厚く支給され、5 年間の博士課程中に 1 年間の海外で過ごすことが推奨されている。少数精鋭を意識したスタッフの配置を特徴とし、教員一人当たり 5 人の学生、3 人のポストクの体制を理想形としている。恵まれた条件に惹かれて、新設大学院にもかかわらず、国内の有力大学を優秀な成績で卒業した学生が多数応募し、最終的に初年度約 60 人の学生 (博士 5 年課程、博士 3 年課程、修士 2 年課程) が書類審査、面接を経て入学した。2016 年度は第二世代 30 人の学生が入学し、現在に至っている。いずれも優秀な成績で大学を卒業した学生ばかりであり、学生時代落ちこぼれだった筆者 (ちなみに九工大中戸晃之先生は早稲田大学時代の同期の“首席”!) から見ると勤勉で実直で、頼もしい学生達である。

筆者はこの新設大学院大学の開校教授として招聘され、開校時から現在まで最年長の現場教員 (唯一の年長者は校長の Jumras Lintrakul 博士)、3 人しかいない教授 (講師をあわせて教員 12 人) の一人として熱帯の国で働いている。本稿ではこのタイ国における PTT (Pailin CHUCHOTTAWORN 博士とそのチーム) の挑戦を紹介する。



キャンパスはバンコクから東、有名な工業都市チョンブリから東、ラヨンからは北の内陸部にある。高速 344 を東に向かって進むと、右写真の  $C_{60}$ （高さ数メートル）を配した PTT のライフステーションが目印。ここから高速道を離れ 2 km 進むとキャンパスに到着。

キャンパスは Rayong 県（この県の中心 Rayong 市はタイでも有数の大都市で、石油化学工業を基本とする大臨海工業地域の中心であるが、VISTEC はこの都市からは 70 km ほど離れている。車で 1 時間）の内陸部の農業地帯（天然ゴム、サトウキビ、タピオカの栽培が目立つ）に建設された。バンコクの Suvarnabhumi International Airport からは車で 90-120 分程度（混雑の程度による）。空港から VISTEC にむかう道路では補修工事が継続的に行われており、将来的にはより所要時間が短縮されるということである。親会社の PTT の土地に加え、王室からも幾らかの土地を賜ったということで、キャンパスは広大である。日本の企業が集中するチョンブリ県から南東に向かう（カンボジア方面に向かう）幹線道路国道 344 に点在する PTT のガソリンスタンド（PTT 流の呼び方では Life station; コンビニ、カフェなどを併設している）のうち、 $C_{60}$  を模した置物を配した PTT のガソリンスタンドが目印で、ここから国道を外れ VISTEC のために整備された道（自転車道も設置）を使って 2 km ほど進んだところに、併設する高校 (KVIS; こちらも奨学金制度の充実した全寮制の高校という新プロジェクトで、経験豊富な校長の下魅力的な教育が行われているということである) と並んで美しいキャンパス (VISTEC の敷地だけで 1 平方 km) がある。さらに進むと PTT の森林プロジェクトの施設があるということであるが、残念ながら筆者はまだ訪問していない。

キャンパスの中心に周囲 1 km ほどの池 (Wisdom lake, 面積 128,000  $m^2$ ) を作り、池のほとりの一角に、キャンパスのシンボルであるタワー (carbon nanotube; コンテストの末 “VISDOM” と命名された) を囲んで弧状ガラス張りのユニークな本部棟、隣接して 2 棟の研究棟 (Molecular science and engineering 学部、Energy Science and Engineering 学部) の研究 (講義) 棟、学生のドミトリー (男女各 1 棟)、若手教員、ポスドク、事務方などの居住棟 (計 2 棟)、pilot plant 棟が開校当初の建築物であり、今後学生ドミトリーの増設、近々開設される予定の新学部 (Biotechnology と ICT) の研究棟などの建築が行われることになっている。建物内部は空間的に余裕のある造りで、開放感がある。テラスを含め多くの椅子、机がフリースペースに置かれていて、PTT の経営するタイ版スターバックスの Amazon cafe (関係者割引制度あり) と食堂 (週末を除き、朝、昼、晩の三食が供される。有料) と合わせて、外部から孤立したキャンパスに暮らすスタッフ、学生の貴重な憩い・語らいの場所となっている。ジャングルの中の孤立したキャンパスでは池も重要で、カヤックを楽しむ、時には泳ぐ学生も、現在は多くの魚が生息して (飼育されて??) おり、それを目指して数種のサギが常駐している。鮮やかな色彩のカワセミの類もいて、バードウォッチングにも好適?? 蛇を食べるということで水鳥 (アヒル?) も購入した。(数が減っているのが心配なところ、、、)



湖を囲む綺麗な建物、右から目印のタワー（カーボンナノチューブを模している）を囲む本部棟と二棟の研究・講義棟：涼しい時期は湖でカヤックも、（無料；ただし暑い時期は危険！）

ちなみに食堂は、開校以来現在まで、契約している会社の数人の女性により運営されており、自然野菜（減農薬：この国でも農薬や食品添加物への不安は大きい）を使った食事、定番のカオマンガイ（鳥ご飯）や多様なタイカレー、汁ビーフン、タイスキ、パッタイ（タイ風焼きそば）に加え、学生教職員の健康（開校後の健康診断で、多くの学生、スタッフが増量、いわゆるメタボ予備軍化していることが顕在化した！筆者も増量）に留意して毎食沢山の野菜が。加えて、孤立したキャンパスで飽きないように、時には有名なパパイヤサラダ“ソムタン”を近隣の食堂から招いた“職人”によって目の前で作って供するなど、きめ細かいサービスで学生を楽しませている。（ソムタン、もち米、台風焼き鳥“ガイヤー”の組み合わせはタイ全土に普及しているタイ東北地方（イーサン）の郷土料理であるが、ここでも一番人気のメニューである。）宗教上の食事制限、ベジタリアン、ただの好き嫌いや朝寝坊、さらには体調不良まで様々な状況や要求に対応する家族的な食堂であり、食堂のスタッフは学生たちの母親代わりとも見える雰囲気である。（毎日の食事を撮影して親に送っている学生もいた。ジャングルの中の寮生活を親が心配しているとのこと。）筆者が体調を崩した折には症状をこっそり調べて、特別メニューを用意してくれたこともある。（感謝！！）一年中暑い、季節感の乏しい国であるが、マンゴスチン、マンゴ（グリーンマンゴも美味！）、パパイヤ、ロンゴンなど果物には若干の季節あり。タイ人学生にも季節感のある果物は楽しみなようである。（ちなみに臭いで有名な“ドリアン”は食堂のメニューにはまだ登場していない！）



食堂の様子：毎食ビュッフェ形式の食事；湖を眺める広い食堂で、皆一緒に食事を楽しむ。  
写真は人気メニューのソムタンとガイヤー





研究棟:内部は空間的に非常に余裕のある造り、あちこちに椅子が置いてあって、疲れたら座れる。音が反響するので雨が降るとうるさい！

研究バックアップ体制としては Frontier Research Center (FRC と略) と称する組織が機器の管理・運営などを管轄しており、質量分析、600 MHz NMR、XRD、XRF、ICP などに加え、多くの分光装置が共用装置として運用されている。経験に乏しくまだ円滑に稼働しているとは言い難いが、それでもそれなりの装置（特に有機化学には有効）が運用されている。（管理スタッフが不足していて、必ずしもメンテナンスが十分でないことが課題、何処も同じであろうか??）日本メーカーとしては JEOL の XPS, SEM が最近稼働し、TEM も年内に納入予定（あくまで予定!）である。またマイクロトラックベル社の窒素吸着装置、触媒評価装置が開校当初からフル稼働している。（多くの研究室が使うので常にオーバーブッキング状態であるが、トラブルも少なく、サービスの対応も良いので、VISTEC 内では最も評判の良い装置である。）

教員は 12 人（教授 3 人（日本人、豪州人、タイ人）、Associate professor 3 人（タイ人 2 人、フランス人 1 人）、Assistant Professor 2 人（イタリア人 1 人、タイ人 1 人）、講師 4 人（タイ人））に加えて、講義・研究指導は担当しない研究員が二人の少人数組織である。この中には京都大学北川進先生の研究室出身者 (Dr. Sareeya Breekaew, Dr. Kanokwan Kongpatpanich) が講師として、東北大学京谷先生の研究室出身者 (Dr. Somlak Ittisanronnchai) が 1 名研究員として、またポスドクとして青山学院大学阿部二郎研究室出身の山口哲生博士、北陸先端大学院大学金子達雄研究室出身の Ho-Joon Shin 博士が活躍しており、その他にも中・短期日本留学経験者が多数いて、日本語で会話する機会も多い。タイ人学生、スタッフの中にも日本の食事、漫画／アニメ含む大衆文化を好む人が多く、昨年成功した映画“君の名は”はここタイでも多くの学生が“タイ語字幕”で楽しんだようである。4 の外国人教員、前述した日本、韓国からのポスドクに加え、ドイツ、イタリア、インド、フィリピン、エジプトからのポスドク・学生がいて、英語の上手な秘書・事務所スタッフが滞在手続きなどの補助をしている。

親会社が石油会社であることから、化学・化学工学が根幹にあり、教員の専門分野もほとんど化学（一人物理系の出身者がいるがその他は有機化学、触媒化学、コロイド化学、高分子化学、錯体化学、無機化学と化学工学）である。筆者は北川進研出身の Sareeya Breekaew 博士と協力して研究室を運営している。コミュニケーション（筆者のつたない英語に起因?）が不安視されたか、当初は学生も外国人教員には近寄りたがたい雰囲気であったが、3 食を共にするキャンパス内共同生活の効果もあって、現在では学生と教員との間の距離は近い。筆者も Sareeya Breekaew 博士の協力も有り、現時点で合計 14 人の大学院学生、5 人のポスドクと、家族的に研究室が運営できていると思っている。

タイ伝統の行事が事務局学生担当の主導で全学的に行われる。新年会、ソクラン（タイ全国的な“水かけ”祭り！私も事前にスーパーマーケットにて大きな水鉄砲を購入して参戦!）、に加え、なぜかハロウィーンを楽しんだり、なかなか賑やかである。（ちなみに、フミポン前国王のご逝去にともない、昨年は幾つかの行事を自粛した。）また大学院生のリクルートを目的としたオープンキャンパス（open house

と称している！)も開催している。キャンパスがバンコクから離れている上に、都市部からの公共交通機関がないこともあり、参加希望者は事前登録の上、VISTEC 親会社の PTT 本社 (バンコク) に集合、バスにてキャンパスを訪問するという行程である。

海外との提携にも大きな関心を持っており、京都大学北川進先生のご協力を賜り iCeMS とはいち早く MOU を締結していただき、すでに 2 回の joint symposium を開催した。2 回目は 2017 年 2 月 2 日に Sirindhorn 王女のご訪問に合わせ、在タイ日本大使にも御出席頂き京都からも多くの先生方 (本研究体からも北川進先生、北川宏先生、陰山洋先生) が出席して下さる中開催する予定 (本稿執筆時点)。佐々木高義先生、長田実博士にご尽力いただき NIMS (MANA) とともに MOU を締結していただいた。現在も日本、韓国を含めていくつかの案が進行中である。前述のように本学学生は研究予算をもっていて、博士課程学生には在学中に一年間程度留学することが強く推奨されているので、今後も積極的に MOU の締結を進め、学生の在外経験を側面からもサポートしていく必要が有る。皆様のご協力をいただければ幸いです。

この他にも本キャンパスにおいて欧州、日本、韓国などから有名教授をお招きして国際シンポジウムをすでに数度開催した。最近では 2017 年 2 月 7、8 日の二日間にわたり、International Conference on Nano-Materials for Energy and Life (NanoM2017) and 1<sup>st</sup> Ewha-NIMS-VISTEC (ENVi) trilateral symposium on “chemistry of nanomaterials” を開催、海外から以下の 8 人の先生にご出席いただくことになっている (本稿執筆時点)。

Professor Jin-Ho CHOY (Director, Center for Intelligent Nano-Bio Materials, Distinguished Professor, Department of Chemistry and Nano Science, former vice-president of Ewha Womans University, Korea)

Professor Yoshio BANDO (Chief Operating Officer (COO) of International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute of Materials Science (NIMS), Japan)

Professor Ryong RYOO (Distinguished Professor, Department of Chemistry, Korea Advanced Institute of Science and Technology (KAIST), Director, Center for Nanomaterials and Chemical Reactions, IBS, Korea)

Professor Pierre RABU (vice-president of the regional section (Alsace) of the French Chemical Society, head of the Department of Chemistry of Inorganic Materials, Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, France)

Professor Fabrice LEROUX (President of the Advisory Board of the International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC), director of the Inorganic Materials at the Chemical Institute of Clermont-Ferrand, Université Blaise Pascal, France)

Professor George SHIMIZU (University of Calgary, Canada)

Professor Seong-Ju HWANG (Ewha Fellow, Director of Materials Research institute for Clean Energy, Department of Chemistry and Nanoscience, Ewha Womans University, Associate Editor of Journal of Solid State Chemistry (Elsevier), Korea)

Professor Minoru OSADA (National Institute of Materials Science (NIMS), Japan)

私の担当講義の外部講師として、また研究科ごとのセミナー講師として、すでに日本から多くの先生方にお運びいただき、貴重な講義をしていただいた。(数えてみると日本からは既に 10 人を超える先生方にお運びいただいている。) 学生は、講義の内容はもちろん、外国から、世界のトップクラスの先生方がわざわざ講義に来てくださることに感銘を受けていて、大変有効な刺激になっている。さらに 2015 年に静岡大学田中康隆先生、2016 年 12 月には九州工業大学中戸晃之先生のご尽力で日本から多くの学生に来ていただき、本学学生との joint seminar を開催した。貴重な交流の場として今後もこのような活動を続けていきたいと思っている。ご多忙の中、遠路お運びいただき、貴重な講演をして下さった先生方には、こ



の場をお借りして心より御礼申し上げます。さらにさらに、すでに学位審査に係る外部審査員として九工大中戸晃之先生、大阪大学今野巧先生にご協力いただいた。博士論文の審査は初年度学生の卒業が近づくと本格化するので、今後もさらに多くの先生にお力添えをいただきたいと思っている。本稿を執筆してみて、改めて、皆様のご協力のありがたさを痛感している。



新年会、教師感謝日？など伝統行事を中心に学生担当の事務方がいろいろな行事を企画

新規教員・博士研究員の採用、また外国人学生の入学も期待されている。採用については HP 上で随時情報が更新されているようなのでご覧いただき、興味を持たれた方は小川まで直接お問い合わせ頂ければ、できるだけの対応をさせていただきます。

研究室紹介というより大学院紹介になってしまったが、東南アジアにできた、化学に特化した私立、しかも奨学金、研究費つき全寮制の珍しい大学院大学ということで、特例としてお許しいただきたい。研究室紹介は改めて、、、（もし機会がいただければ、）

末筆ながら執筆の機会を与えてくださった島根大学笹井亮先生、編集委員の NIMS 井出裕介博士に感謝する。また VISTEC の教育/研究にご協力いただいている先生方にこの場を借りて心よりお礼申し上げます。

## 著者紹介

小川 誠（おがわ まこと）

School of Energy Science and Engineering, Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology・教授

555 Moo 1 Tumbol Payupnai, Amphoe Wangchan, Rayong, 21210, Thailand.

e-mail: makoto.ogawa@vistec.ac.th

略歴：1992 年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了（加藤忠蔵教授研究指導）、1991 年早稲田大学助手、1992 年より理化学研究所、1995 年早稲田大学教育学部専任講師、1995 年より 2001 年まで科学技術振興事業団「さきがけ研究 21」研究員兼任、1999 年より早稲田大学教育学部助教授、2004 年より同教授、2014 年より Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology(VISTEC)の開校スタッフとして関わり現在教授

現在の研究分野/テーマ：固体に関わる化学、ナノ空間材料の合成/機能、低次元光機能材料、粘土鉱物の基礎科学と産業応用



## ■関連学会レポート■

## 第5回サマーセミナー in 島根

2016年9月27日～28日

第5回サマーセミナー世話人  
藤村卓也、笹井亮（島根大学大学院総合理工学研究科）

第5回のサマーセミナーが2016年9月27日から28日にかけて、島根県松江市美保関町で行われました。第3回（新潟県佐渡ヶ島）、第4回（福岡県志賀島）とともに離島で行われた本セミナーを島根県で開催するにあたり、その流れを引き継ぐか否かは非常に悩ましいところでありましたが、アクセスや会場等の都合上、離島ではない美保関町での開催といたしました。開催地である美保関は島根半島の東端、日本海から中海へとつながる境水道のちょうど入り口付近に位置します。古くは朝鮮半島などとの貿易拠点であった美保関は、たたら製鉄による鉄の輸出港として繁栄しました。今では漁業の町として知られ、会場付近にもその片鱗が垣間見える、ゆったりとした雰囲気の町でした。また会場からすぐそばにあった美保神社はいわゆるパワースポットとして有名であり、日本海を一望できる美保関灯台等と併せ、観光の町としても知られております。

今回のセミナーは「低次元性に基づく無機化合物の機能」をテーマとし、無機-有機複合材料の片翼を担う無機化合物に焦点をおき、セラミックス等の分野で無機材料の次元性に着目した先駆的な研究を展開されている先生方に講演をお願いしました。セミナー初日には北海道大学忠永清治先生による招待講演『温水処理による層状複水酸化物微結晶析出薄膜の作製と配向制御』でスタートしました。北海道大学の紹介を含みつつ、ゾルーゲル法によって作製した酸化物薄膜を温水中に浸漬する“温水処理”によるLDH微結晶薄膜の作製とその配向制御についてのご研究を紹介していただきました。また、もう一件の招待講演は九州大学伊田進太郎先生に『ナノシートを用いた水分解光触媒の開発』とのタイトルで二日目にご講演いただきました。ナノシートの光触媒反応のみならず、ナノシートの剥離過程の観察など、ナノシートが示す興味深い現象を広くご紹介いただきました。これらの二件の招待講演に加え、若手会員の東北大学姉帯勇人さん（アルキルアミド置換ピレン誘導体の超分子構造と強誘電性および発光特性の相関）、首都大学東京工藤奈々さん（スチルバゾリウム色素の粘土ナノシート上における特異的な発光挙動～色素の置換基効果～）、島根大学Soontornchaiyakul Wasusateさん（チタン酸ナノシートの有機化合物の吸着・光分解反応へのRhドーブの影響）、兵庫県立大学佐々木俊之さん（多様な低次元超分子の構築と機能化）に口頭発表をしていただきました。いずれの発表も熱意あふれるもので、その熱そのままに質疑応答も活発に行なわれました。余談となりますが、今回セミナーの会場として利用させていただいた美保関文化交流館は地域の住民の皆様のイベント会場としての利用が主であり、今回のような学術的なイベントは初体験であったため、座卓と座布団しか用意できませんでした。いかがでしたでしょうか？世話人としては、通常の学会、研究講演会やセミナーでは味わうことのできない堅苦しさのないフランクな雰囲気を提供できたのではないかと勝手に自負しております。

初日の講演会後には、会場を美保館へと移し、1時間程度の自由時間と地元の海鮮とアルコールで英気を養っていただいた後、国の有形文化財に登録された美保館本館の2階にてポスター発表が行なわれました。発表件数は例年よりもわずかに少ないながらも、古の雰囲気漂う“和”の空間で最先端の研究成果を至上の肴とした活発な議論が行なわれました。ポスター発表の後には、さらに会場を美保館新館2階の宴会場に移し、教員・学生が入り交じり、夜が更けるのも忘れ、議論、親睦、交流を深めました。美保館のご厚意により時間制限がなかったこともあり、聞くとところによると空が白む頃まで親睦・交流の宴は続いたとのことでした。通常の学会では紡げない深い交流がここから生まれたものと世話人としては信じて疑いません。

深酒の影響も受けつつも二日目の講演会でも活発な議論が続き、終了後に口頭発表から3件の優秀講演賞、ポスター発表から7件の優秀ポスター賞が選出され、その授賞式が行われました。会の最後には、招待講演をいただいた忠永先生と伊田先生、



集合写真（講演会会場にて）



本研究会会長の川俣先生よりご講評をいただきました。特に学生に対して今後の成長を期待した激励のお言葉を頂戴しました。参加された学生は、是非とも今回のお言葉やセミナーでの体験を生かし、次につなげていただきたいと思います。

最後になりましたが、お忙しい中、招待講演をご快諾頂いた先生方、座長やポスター審査などをご担当頂いた先生方、発表していただいた学生をはじめとした皆様、その他すべての参加者にお礼申し上げます。

最終的な参加者、発表件数、受賞者は以下の通りです。

[参加者と発表件数]

招待講演者2名、教員・職員14名、学生28名

招待講演2件、口頭講演4件、ポスター発表19件

[受賞者一覧]

**優秀講演賞**(日本粘土学会「粘土鉱物を利用したナノ構造機能材料」研究グループ)：工藤 奈々(首都大学東京)

**優秀講演賞**(日本化学会 低次元系光機能材料研究会)：姉帯 勇人(東北大学)

**優秀講演賞**(西日本ナノシート研究会)：Soontornchaiyakul Wasusate(島根大学)

**優秀ポスター賞**(日本粘土学会「粘土鉱物を利用したナノ構造機能材料」研究グループ)：

深江 祐補(九州大学)、田淵 大裕(首都大学東京)

**優秀ポスター賞**(日本化学会 低次元系光機能材料研究会)：

末吉 恵一郎(福岡工業大学)、寺田 紳哉(九州工業大学)、佐野 奎斗(首都大学東京)

**優秀ポスター賞**(西日本ナノシート研究会)：

廣瀬 睦(信州大学)、熊本 拓哉(九州工業大学)



忠永先生の招待講演の様子



ポスター発表の様子



二次会の様子



伊田先生の招待講演の様子

## ■会告■

## 【主催行事】

## □日本化学会第97春季年会特別企画

これまで、本研究会では、日本化学会年会において独自の特別企画を行ってきました。その実績を基盤に、本研究会会員が執筆・編集に大きく関与したCSJカレントレビューの新刊、「二次元物質の科学」が3月15日に刊行されます。このカレントレビューでは、本研究会が主に取りあげてきた無機酸化物系のみならず、グラフェン、そして有機物や錯体のナノシートも取り上げられており、ナノシートの百貨店とも言える本が出来ました。この本の刊行を記念して、他分野の編集委員と共同で年会特別企画を行います。この特別企画は、グラフェンや有機物、錯体なども含めた二次元物質研究の最前線を俯瞰できる良い機会となっております。これまで本研究会が行ってきた特別企画と内容が重なるため、本研究会独自の特別企画はお休みとしましたが、第97春季年会では「二次元物質の科学」への皆様のご参加をお待ちしております。

本研究会からの編集委員：川俣 純(山口大学大学院創成科学研究科)

連絡先：〒753-8512 山口市吉田1677-1 電話：083-933-5729 E-mail：j\_kawa@yamaguchi-u.ac.jp

企画タイトル：二次元物質の科学—グラフェンなどの分子ナノシートが生み出す新世界

趣旨：2004年に登場したグラフェンは、電子材料をはじめとしてさまざまな応用が期待される新素材の担い手である。グラフェンが注目される所以は二次元性がもたらす特異な性質にある。現在、二次元物質は、グラフェンに限らず、無機物から有機物、錯体まで幅広く研究され、その物理と化学が解明され、次世代の革新的な科学技術につながる発見が行われている。本特別企画では、様々な種類の二次元物質について、それらの研究のフロントランナーらによる最先端の成果や関連分野の動向などについての講演と質疑応答を行い、無機、有機、錯体などの物質の範囲を超えて二次元系の物質の研究の現状の理解と将来の展望を行う。

期日：2017年3月16日(木) 会場：慶應義塾大学

09:30- 企画趣旨説明(東大院理) 西原 寛

09:35- ナノグラフェンの基礎科学(東工大) 榎 敏明

10:00- グラフェンの伝導特性(東大院工) 長汐 晃輔

10:25- 無機ナノシートの基礎～その多様な側面～(九工大院工) 中戸 晃之

10:50- 無機ナノシート／有機化合物ハイブリッド材料の光機能(山口大院創成科学) 川俣 純

11:15- メソポーラスシートの光学応用(キヤノン) 宮田 浩克

11:40- 表面・界面を反応場として用いる二次元ポリマーの合成(阪大院基礎工) 戸部 義人

12:05- 二次元高分子の化学合成～分子紐から分子シートへ～((公財)九州先端科学技術研究所ナノテク研究室) 坂本 純二



## □日本化学会低次元系光機能材料研究会 第6回研究講演会

～層状結晶を利用する材料開発の最近の進歩：2次元ナノ空間の設計と応用はどこまで進んだか～

主催：日本化学研究会低次元系光機能材料研究会

協賛：日本化学会

会期：2017年6月23日（金） 10:00-17:50

会場：化学会館 7階ホール（〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台1-5）

〔交通〕 JR 中央・総武線御茶ノ水駅から徒歩3分）

参加申込締切：6月16日（金）

趣旨：1980年代に、層状化合物の結晶層間が機能材料創製に有用であると認識され、その後、これらナノ空間を用いたさまざまなナノ構造材料の開発へと研究が展開されてきました。本研究講演会では、層状化合物を用いた機能材料開発にかかわる第一線の研究者をお招きし、層間空間による機能設計を振り返るとともに、さまざまなナノ多孔体、ナノシートあるいはそれらとのハイブリッド材料が発展している中で、層間空間の特性や役割を捉え直し、機能材料開発の新しい方向性を展望します。ご参加をお待ちしています。

招待講演（内諾済み）

佐野 庸治（広大院工）

小川 誠（VISTEC）

笹井 亮（島根大総理工）

由井 樹人（新潟大院自然）

緒明 佑哉（慶大理工、JST-PRESTO）

黒田 義之（早大高等研）

久保田 圭（東理大）

## ■編集後記■

低次元系光機能材料研究会ニュースレター第14号を発行することができました。年度末のお忙しい中、原稿を寄せて下さった先生方、編集に携わって下さった先生方に深く感謝いたします。かねてより粘土LB法のバックグラウンドを知りたいと思っておりましたので、レビューは愛媛大学の佐藤久子先生にお願いしました。そしてトピックには東京大学の米谷真人先生が界面とギガヘルツ領域電磁波の相互作用の基礎から応用についての「熱い」記事を寄せて下さいました。また、小川誠先生にはVISTECの研究室紹介の記事を頂きました。非常に楽しい内容ですのでとにかくお読み頂ければと思います。

私共が編集作業を始めたのはまさにこれからトランプ政権が始まろうとしている時期で、その政権の始まった1月20日からこれまでの1ヶ月あまりの間にheartbreakingな様々のニュースが飛び込んできています。大きな変化が起こることで我々は考える機会を与えられます。これから日本はどう変わるのでしょうか。私は2011年3月の大震災によって日本が殆ど変わらなかったことにショックを受けています。あの時、人々が生きる姿勢を大きく変えるための心構えができていたのを私は確かに肌で感じていたのです。米国からの大きな揺さぶりを受けて、日本がより良い国となりますように。

2017年 3月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」  
ニュースレター 14, 2017 編集委員

江口 美陽

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

井出 裕介

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

由井 樹人

新潟大学 自然科学研究科