

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16号

(2018年2月)

- 
1. 巻頭言
「ハイドロタルサイト(陰イオン性粘土)への思い」
岩手大学 成田 榮一
3. レビュー
「層状複水酸化物の合成」
VISTEC 小川 誠
8. レビュー
「層状複水酸化物の電池材料への応用」
北海道大学 忠永 清治
13. レビュー
「層状複水酸化物を基材としたドラッグデリバリー材料
の創製」
岩手大学 會澤 純雄
18. トピック
「層状複水酸化物LDHの結晶構造の研究～塩化物イオン
型LDHの結晶構造と放射光粉末回折によるその場構造計
測の取り組み～」
広島大学 森吉 千佳子
高輝度光科学研究センター 河口 彰吾

23. 特別企画：はばたけ若手！

「博士論文紹介 三次元積層型人工光捕集系の構築」

山口東京理科大学 大谷 優太

27. 研究室紹介

「福岡工業大学 工学部 生命環境科学科宮元研究室」

福岡工業大学 宮元 展義

31. 関連学会レポート・会告

34. 編集後記

■ 巻頭言 ■

ハイドロタルサイト（陰イオン性粘土）への想い

成田 榮一（岩手大学）

定年退職してから5年が経とうとしているので、巻頭言といわれても、気の利いたことは思い浮かばない。よって、申し訳ないが、かつて身近にあった研究素材への想いを述べて責を果たしたい。

小学生の頃であるから、1950年代の話。生命体を人の手でつくれるかもしれないというニュースが大きな話題になった。原始地球の模擬大気に雨を降らせながら稲妻（無声放電）をあてれば生命体の素（アミノ酸など）ができるという内容であった。水が不可欠ということで、子どもながらに水の不思議さに感心したり、稲妻の威力に驚いたりした。当時、ハマー・フィルム映画のホラーもの（ミイラやフランケンシュタインなどが登場。必ず稲妻光る暴風雨のなかで復活！）を怖がりながらも夢中で観ていたもので、すぐにでもミミズやオタマジャクシぐらいはつくられるのかなと子ども心にワクワクしたものであった。

中学校を卒業した後、ひょんなことから八戸高専に進むことになった。第一志望の学科は落ちてしまい、第二志望の工業化学科に入ったが、化学関係の授業は意外とおもしろく感じた。なかでも、有機化学で光学活性を学んだ時、生体は光学活性分子からできていることを知って、小学生の頃のワクワク感を思い出した。アミノ酸でも糖でも通常の合成ではラセミ体ができるのに、どうして生体では片手構造の分子だけなのだろう。化学進化の終局が生命の誕生であれば、どうして光学活性分子だけが選別されたのだろうか。当時の高専では生物の授業がなかったので、街の図書館に通って自分なりに調べた。そこで、小学生の頃に驚かされたニュースはミラーというアメリカの一大学院生が行った実験に基づいていること、その実験環境中に粘土が存在するとアミノ酸の生成が大幅に増加することなど知り、粘土鉱物に興味をもつようになった。

高専卒業後、大学編入学を志望したが、現在と違ってほとんど道が開かれていなかった。やむなく社会生活を1年間送ったところで、地元の岩手大学が初めて編入学試験を行うことになり、なんとか拾っていただいた（当時は2年次編入で1年留年扱い）。2年も遅れてしまったが、開き直って大学院に進学することにし、東北大学では無機工業化学講座を志望した。しかし、与えられた研究テーマは無機工業薬品の製造プロセス開発であったため、天然鉱物の特性に係る研究には巡り合わなかった。

1985年春、37歳のときに母校の八戸高専に教員として赴任することになった。高専は授業や実験が多く、必ずしも研究環境には恵まれていなかったが、ようやく自分の好きな研究ができるようになって張り切った。それまで、粘土の書籍はいろいろ読んでいたので、SiとAlの組合せによる内部構造や表面特性の妙には魅せられていた。昔を思い出し、水晶にキラル場があるならば粘土にはないものだろうかと思った。かつては仮説ながらもCairns Smithの粘土鉱物生命前駆体説だってあったではないか。しかし、通常の粘土に関する研究は古くから数多くなさ

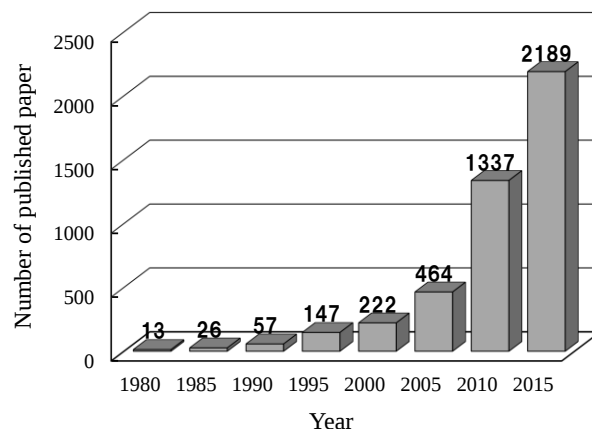


図1 ハイドロタルサイトに関する発表論文数（特許含む）
（Scifinderで検索，key words: hydrotalcite, layered double hydroxide, anionic clay）

れていて、出遅れた自分にとって特色を出せる分野ではないようにも感じた。そこで、いろいろ探し回った末に巡り会ったのがハイドロタルサイト (HT) という変わり種粘土 (層状複水酸化物とも称される陰イオン性粘土) であった。調べてみると、合成の方法は簡単、条件も温和で試薬は安い。図1からわかるように、当時、HTの研究例はきわめて少なかった。まさに高専向きの研究対象と感じた。日本では協和化学工業(株)の宮田茂男氏がすでに海水から得られるにがりの有効利用としてHTを開発・商品化しており、学術的にも先駆的な論文を発表されていた。特許もたくさん申請されていたが、まだまだ研究の余地がある素材と思い、高専生の卒業研究テーマとして毎年取り上げることにした。なかでも興味を引かれたのは“メモリー効果”といわれる炭酸型HTの熱分解-再構築反応であった。HTの熱分解物が元の構造を記憶しているかのように陰イオンを取り込んで、HT構造を再構築するという、まさに生体のような反応によるインターカレーション (IC) の研究は少なかった。とくに有機陰イオンのICはほとんどなく、これを系統的に調べていけば、新しい分野が開けるように感じた。ここで地道に計画的に研究を進めれば良かったのであるが、若い(幼い?)頃から、化学進化や生命の誕生に関心が強すぎたためか、地に足がついていなかった。HTは原始地球上で生成でき得たのか? HTは生命の誕生に関与でき得たのか? HTにキラルの場があるのでは? などと興味が先走ってしまい、なかなかまとまった研究論文ができなかった。早いうちにヌクレチッドや双性イオンであるアミノ酸がHT層間に取り込まれること、陰イオンでない生体有機分子の糖でも水素結合で取り込まれることなど、いくつか新しい現象を見出していたが、論文発表は出遅れてしまった。反省しても手遅れである。しかし、若い高専生と一緒にに行った研究活動は楽しかった。その後、岩手大学に移籍してからもHT関係の研究を続けたが、ドラッグデリバリーの観点から行ったHTと細胞の関連研究以外、目新しい進展はなかった。

HTに関する研究報文は図1のように年々増えている。しかし、率直に言って、学術的にも工業的にも目新しいものが少ないように感じられるのは年寄りの欲であろうか。低次元系光機能材料研究会を中心とする若い研究者によるワクワク感のある研究成果を期待するところである。最後に、日本化学会発行の「化学と工業」誌(2016年12月号、2017年12月号)によれば、前述の宮田氏が協和化学工業(株)に最近復帰され、2016年に社長に就任された模様。企業によるHTや類縁化合物を用いた夢のある新製品の開発も楽しみにしている。

著者紹介

成田榮一 (なりたえいいち)

岩手大学名誉教授

略歴：1977年東北大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了。1977-1985年、東北大学工学部助手/助教授。1985-1993年、八戸工業高等専門学校助教授/教授。1989年、1992年、ミシガン州立大学客員教授。1993-2013年、岩手大学大学院工学研究科教授。2013年、岩手大学名誉教授。

現在の研究分野/テーマ：コーンコブ活性炭の利用、地域水環境の調査



■レビュー■

「層状複水酸化物の合成」

School of Energy Science and Engineering,
Vidyasirimedhi Institute of Science and Technology (VISTEC)

Makoto OGAWA 小川誠

はじめに

層状複水酸化物 (LDH) 研究の歴史は長い、最近注目度がますます高まっていることは、関連する論文の数、分野の広がりなどから推し量ることができる。筆者は現在ジャングルの中に住んでいるのでその種の調査・判断は先進社会の皆様に委ねたいが、数年前に日本の某出版社と LDH に関する書籍出版の可能性を議論 (市場調査) した経験がある。さて他の層状化合物と比べた時、LDH の魅力はその組成の多様性、合成の容易さ (生成条件が温和という意味で) に尽きる。その二点のおかげで多様な“組成の制御”のみならず、“粒子形状の制御”も可能となり、さらにホスト-ゲスト反応による機能化につながって、多様な分野での応用の可能性が見えてくる。剥離・再集積技術の開発、それらを駆使した成膜により、LDH の可能性は粉体材としてのそれを越えた広がりを見せている。本会でも多くの研究者がこの材料の合成・評価・応用を活発に展開していることは周知の通りであるが、LDH の材料としての可能性を明確にし、その研究の現在の隆盛に最も大きな貢献をしたのは日本の Miyata Shigeo 博士である (と筆者は考えている) 事は忘れずに記したい。1970 年代の宮田博士の論文¹⁻³⁾ (及び特許) に LDH のイオン交換の本質とその可能性が高い先見性を持って語られていると筆者は思っている。その後、山岸教授、成田教授、井伊博士など日本の多くの且ついろいろな分野 (イオン交換・吸着、触媒、環境、セラミックス、薬学から界面化学、無機合成化学などの基礎化学に至る) の研究者によってなされた丁寧な研究は、この分野の基礎となっている。世界に目を向ければイタリアの Costantino 教授らの丁寧な合成、フランスの Besse 教授、スペインの Rives 教授、そして中国の Evans 教授、Duan 教授らの多様な無機材料分野での応用、豪州 Frost 教授の分析、などなどこの 30 年余りの間に多くの研究者が LDH の合成・理解に貢献をされていて、さらに触媒 (この分野はとて多くの研究者がいるので個人名をあげるのが憚られた。) 応用、韓国の Choy 教授による医学・生化学分野への展開、と書き始めるときりがない。おそらく本号でもいろいろな視点から歴史・現在・未来が書かれると思うので、ここで止めておく。

筆者は 1995 年に早稲田大学教育学部に職を得てから層状複水酸化物の研究を始めて、初めての論文は 2000 年 (特許も) 前後に出版しているが、主に合成に主眼を置いて研究をしている (というより応用を考えて合成しているのだが、まだ応用までたどり着いていないというのが現実である)。ということで本稿でも合成について筆者の研究を中心に紹介させていただく。“物性制御”につながる“組成の制御”と“粒子形状の制御”を目指しているつもりであるが、時に脇道に逸れて、“こんなことで LDH 合成できる?” となっていることをお許しいただきたい。

1. 水酸化物を原料とした合成 (図 1)

一般的だった金属塩の水溶液に塩基を加えて水酸化物を沈殿する方法 (共沈法) とは違う方法があれば直接層間に導入できるゲストの選択肢が広がるはず! というのが始まりである。LDH の層間に入りやすい炭

酸イオンの混入を防ぐため、塩化物・硝酸塩などの水溶液から出発し、脱炭酸して窒素バブルしながら塩基を加えて水酸化物を沈殿する方法が広く用いられていたが、この方法でも出発金属塩に由来する陰イオンとの競争は避けられないし、水に溶けにくいゲストを取り込むのは難しい。そこで金属水酸化物を原料に



図1. スラリーを水熱処理してLDHを合成するイメージ

用いて、水に溶けにくいゲストのデオキシコール酸をゲストとした LDH 層間化合物の合成を試みた。原料が溶けて再析出するために加熱（水熱）が必要であり、テフロン密閉容器を使って、原料（水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、デオキシコール酸）を水に分散したスラリーを水熱処理する際の条件を最適化した結果、単相でデオキシコール酸を層間に含む LDH を合成することができた。⁴⁾ 同様の発想（と思われる）で酸化物を原料にした LDH の合成も行われている。^{5,6)}

筆者はその後チオアセトアミドの水溶液で水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムを水熱処理することで多硫化物イオンを層間に含む層間化合物を合成した。もともとは硫化物イオン (S^{2-}) を層間に含む LDH を合成し、更に重金属イオン (Cd, Pb など) と反応させて LDH 層間に金属硫化物を結晶化（層状に）させようと思っていた。（当時光学材料、触媒などへの期待で硫化物ナノ粒子をナノ空間で合成する研究が流行っていた！また今をときめく無機有機ハイブリッド層状ペロブスカイトなど構造科学的に設計する量子井戸構造への期待も大きかった！）残念ながらできたものは硫化物イオン S^{2-} ではなく“多”硫化物イオン S_x との層間化合物であった。多硫化物イオンに由来する色（吸収）を興味深く思ったが、多硫化物イオンが容易に酸化されて硫酸イオンになること、また実験中の匂いなどもあり、その後継続した研究を行わないでいた。（2004年に論文掲載）⁷⁾ 最近（2014）⁸⁾ になって、同様の LDH 多硫化物層間化合物を使って重金属イオンを固定して LDH 層間に金属硫化物を作る研究が行われたことを記しておく。

2. 尿素の加水分解を利用したいわゆる均一沈殿法（を水熱条件で行った）（図2）

1の方法は狙い通りの部分もあったが、一方で原料の水酸化物、酸化物が溶けにくく、汎用性という点では制限がある。そこで均一沈殿法を始めてみた。ちょうどその頃成田教授（岩手大学）、山岸教授（当時北大）、イタリアの Costantino 教授も尿素の加水分解を使った均一沈殿法を行っていたが筆者らは1でも使った密閉容器を使って水熱条件で合成を行った（当時教育学部地学教室で研究室を立ち上げたばかりでガラス器具も揃っていなかったこともあり、、、）。条件の最適化で綺麗な LDH 結晶ができ、それなりにサイズも揃っていたので、単調な結果だとは思ったが、投稿したところ意外にもすぐに掲載可になり、しかもなぜかこの論文⁹⁾は本稿執筆時点で 280 回以上（Google Scholar で調査）引用されている。最初の論文は MgAl 系の LDH で行ったが、同様な方法で幾つかの金

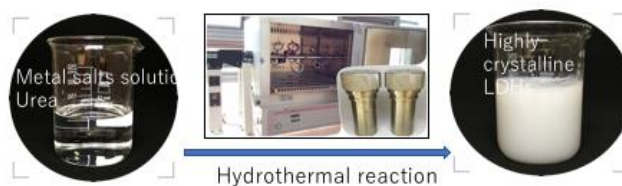


図2. 均一沈殿法の反応イメージ

属イオンの組み合わせでも LDH 合成には成功している。その後 CoAl 系がより形態制御に向いていると認識して、丁寧に合成条件を検討した。¹⁰⁻¹³⁾ 酸化コバルト Co_3O_4 が沈殿しないようにすることが、最初の関門であった。出発溶液の組成、温度、時間を丁寧に最適化して粒子径を制御し、また水溶液にアルコールを加えることで更に精密な粒子径制御が実現した。時には数ヶ月の反応を要するが、板状粒子の径は数十ミクロンからほぼ 1 ミクロン程度の間で制御できる。現在筆者の研究する VISTEC では停電が頻発するので、このような忍耐力のいる合成はできないのが残念である。

尿素を用いて水熱反応で合成した LDH は幾つか有意義な現象につなげることができた。その一つは吸着剤としての可能性であり、重クロム酸イオンと水酸化鉄粒子の吸着である。重金属酸素酸イオンの LDH への吸着はよく研究されていたが、重クロム酸イオンは酸性溶液中で存在するのでイオン交換中に LDH が溶解する可能性がある。幸運なことに水熱合成した LDH は溶解することなく、効果的に重クロム酸を吸着した。¹⁴⁾ 理論的にはクロム量で換算すればクロム酸の倍吸着できることになるが、実際実験的にもそのような結果であった。意を強くして、次にコロイドを吸着できないか？と考えた。吸着媒体が吸着種より大きくなければ吸着という概念は成り立たないが、水熱合成した数ミクロンサイズの LDH を使い、nm サイズのコロイド粒子を使うことで、吸着という概念は幾何学的には成立すると考えた。実験は水酸化鉄コロイドに LDH を分散し、沈降を待つて試料を回収するという単純なものである。LDH 沈降後の液相に残存する鉄を定量し、平衡濃度と除去量をプロットしたところ Langmuir 型の吸着等温線と類似の形状となり、コロイド粒子の LDH への吸着と解釈して良いのではないかと考えている。¹⁵⁾ この研究で a) LDH と水酸化鉄コロイド粒子との間には相互作用（おそらく静電的相互作用）があること、b) LDH が除去できる水酸化鉄コロイドの容量がある（LDH の層表面電荷と水酸化鉄コロイド粒子の表面電荷で規定されると推定される）ことが吸着等温線の解析から示された。

粒子系の揃った LDH については板状粒子であるので径を主に議論していたが、厚さは？という疑問が生じ、これを SEM で丁寧に観察した。¹⁶⁾ 径が揃っているのと同様に厚さも揃っており（つまり粒子ごとのアスペクト比にばらつきが少ない）、さらにはイオン交換により層間隔の広がりに対応した粒子の厚さの拡大が見られた。考えてみれば当たり前のことではあるが、このような観察は単一粒子か単分散粒子でしかできないことであり、かつイオン交換中にシートが離れたり、くっついたりしないことが条件である。

3. イオン交換樹脂を使って共沈反応

塩基を加える（共沈法）、尿素の分解で反応溶液中に塩基を発生させることで LDH が合成できることは広く認知されていて、現在に到るまで非常に多くの研究が行われている。一方で他に LDH を合成する方法はないのか？という興味がある。いろいろ考えて試したことはあるのだが、イオン交換樹脂を使って溶液の pH を上昇させる方法は、とりあえず論文として発表するところまでは（？）こぎつけた。^{17,18)} 陰イオン交換樹脂を水酸化ナトリウム水溶液で OH 型にし、これを塩化マグネシウム・塩化アルミニウムの水溶液に加えることで溶液中の塩化物イオンとイオン交換樹脂の水酸化物イオンとの間でイオン交換が起こり、結果として pH が上昇し、LDH が沈殿する。この方法で粒子径数十 nm の LDH 粒子が得られることが TEM で確認できている。

4. 固体間反応

筆者は修士課程在学時にモンモリロナイトとアクリルアミドを乳鉢で混合したところ層間化合物が形成することに気づき、その後固体間反応を用いて様々なゲストとモンモリロナイトとの層間化合物

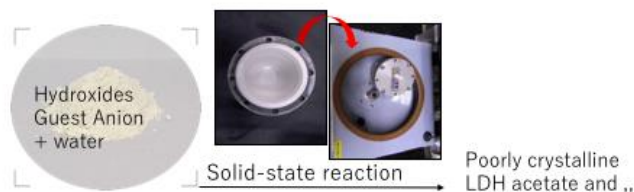


図3. メカノケミカル合成のイメージ

の合成を検討してきた。¹⁹⁻²²⁾ 古くは九州大学の和田光史教授によってカオリナイトの層間化合物が固体間反応で合成されており、²³⁾ ゼオライトの金属イオン交換を固体間反応で行った報告も多い。^{24,25)} より最近ではLDHのイオン交換反応を固体間反応で行った例もあり、^{26,27)} さらには錯体の合成から有機合成反応まで色々な反応が固体間反応（無溶媒反応、メカノケミカル反応）で行われている。^{28,29)} LDHをその原料から無溶媒で固体間反応で合成する試みもあり、混合方法・条件の最適化、若干の溶媒添加（スラリーに近い状態のことも）などの工夫でLDHを得ている。³⁰⁻³³⁾ 筆者も遊星ボールミルを使って原料粉末(金属水酸化物と有機塩)を混合することで幾つかのLDH有機層間化合物を直接合成した。^{34,35)} 原料の金属塩の選択は重要であり、溶液からの析出と比べれば固体間反応で合成できる層間化合物の種類は限られており、また粒子形状の設計性という観点ではさらに制限がある。一方で近年の粉碎・混合技術の進展で今後固体間反応の汎用性・重要性が増していくのではないかと考えている。

5. まとめ

“物性制御”につながる“組成の制御”と“粒子形状の制御”を目指して層状複水酸化物の合成を行い、合成方法の工夫と反応条件の最適化でサイズとサイズ分布の制御がある程度実現した。しかしながら自由自在と言えるレベルには到底なく、また対象とする層状複水酸化物によってできることとできないことがあるなど、課題は尽きない。一方で“粒子形状の制御”の恩恵を受けて既存の層状複水酸化物では見ることのできない現象（重クロム酸や水酸化鉄コロイドの吸着、イオン交換反応がトポケミカルであることのSEMによる直接確認）にも出会うことができた。六角板状の層状複水酸化物をコアとしてシリカ被覆したコア-シェル粒子の合成、このコア-シェル粒子からコアを除去した六角板状中空シリカの合成なども可能であり、³⁶⁾ ここでは“LDH粒子形状の制御”によりそこから派生する材料の可能性がより魅力的なものとなる。今後は“粒子形状の制御”を活かしつつ“組成の制御”を系統的に検討し、“物性制御”につなげていきたいと思っている。

参考文献

- 1) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **23**, 369-375 (1975).
- 2) S. Miyata and A. Okada, *Clays Clay Miner.*, **25**, 14-18 (1977).
- 3) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **28**, 50-56 (1980).
- 4) M. Ogawa and S. Asai, *Chem. Mater.*, **12**, 3253-3255 (2000).
- 5) Z.P. Xu and G.Q. Ku, *Chem. Mater.*, **17**, 1055-1062 (2005).
- 6) M. Ogawa and Y. Sugiyama, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **117**, 179-184 (2009).
- 7) M. Ogawa and F. Saito, *Chem. Lett.*, **33**, 1030-1031 (2004).
- 8) S. Ma, Q. Chen, H. Li, P. Wang, S.M. Islam, Q. Gu, X. Yang, M.G. Kanatzidis, *J. Mater. Chem.*

- A., **2**, 10280-10289 (2014).
- 9) M. Ogawa and H. Kaiho, *Langmuir*, **18**, 4240-4242 (2002).
 - 10) Y. Arai and M. Ogawa, *Appl. Clay Sci.* **2009**, 42, 601-604.
 - 11) M. Kayano and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1988-1990.
 - 12) M. Kayano and M. Ogawa, *Clays. Clay. Miner.* **2006**, 54, 382-389.
 - 13) S. G. Intasa-Ard, S. Bureekaew and M. Ogawa, submitted.
 - 14) M. Ogawa and S. Kaneko, *Appl. Clay Sci.*, **75-76**, 109-113 (2013).
 - 15) M. Ogawa and S. Kaneko, *Langmuir*, **29**, 14469-14472 (2013).
 - 16) M. Ogawa and M. Hiramane, *Cryst. Growth Des.*, **14**, 1516-1519 (2014).
 - 17) K. Nitoh, A. Ayral and M. Ogawa, *Chem. Lett.*, **39**, 1018-1019 (2010).
 - 18) S. Naito, K. Nitoh, A. Ayral and M. Ogawa, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 14414-14418 (2012).
 - 19) M. Ogawa, K. Kuroda and C. Kato, *Chem. Lett.*, **18**, 1659-1662 (1989).
 - 20) M. Ogawa, K. Fujii, K. Kuroda and C. Kato *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 233, 89-94 (1991).
 - 21) M. Ogawa, T. Handa, K. Kuroda and C. Kato *Chem. Lett.* **19**, 71-74 (1990).
 - 22) S. G. Intasa-Ard, K. J. Imwiset, S. Bureekaew and M. Ogawa, submitted.
 - 23) K. Wada, *Am. Mineral.*, **46**, 78-91 (1961).
 - 24) A. Clearfield and J. M. Troup, *J. Phys. Chem.*, **74**, 2578-2580 (1970).
 - 25) K. Lázár, G. Pál-Borbély, H. K. Beyer and H.G. Karge, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 1329-1334 (1994).
 - 26) A. Hayashi and H. Nakayama, *Chem. Lett.*, **39**, 1060-1062 (2010).
 - 27) M. Milanese, E. Conterosito, D. Viterbo, L. Perioli and G. Croce, *Cryst. Growth. Des.*, **10**, 4710-4712 (2010).
 - 28) *Organic Solid-State Reactions*; F. Toda, Ed.; Kluwer Academic Publisher, 2002.
 - 29) D. Braga, S.L. Giaffreda, F. Grepioni, A. Pettersen, L. Maini, M. Curzi and M. Polito, *Dalton Trans.*, 1249-1263 (2006).
 - 30) W. Tongamp, Q. Zhang and F. Saito, *Powder Technol.*, **185**, 43-48 (2008).
 - 31) W. Tongamp, Q. Zhang and F. Saito, *Fuel Process. Technol.*, **90**, 909-913 (2009).
 - 32) A. N. Ay, B. Zümreoglu-Karan and L. Mafra, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **635**, 1470-1475 (2009).
 - 33) J. Qu, Q. Zhang, X. Li, X. He and S. Song, *Applied Clay Sci.*, **119**, 185-192 (2016).
 - 34) K. Kuramoto and M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 675-677 (2011).
 - 35) K. Kuramoto, S. G. Intasa-Ard, S. Bureekaew and M. Ogawa, *J. Solid State Chem.*, **253**, 147-153 (2017).
 - 36) N. Shimura and M. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 311-316 (2007).

著者紹介 Makoto OGAWA

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

555 Moo 1 Tumbol Payupnui, 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，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，2017年12月タイ国科学技術開発庁 National Science and Technology Development Agency (NSTDA) より The Research Chair Grant 授与。
現在の研究分野/テーマ： 無機固体科学



層状複水酸化物の電池材料への応用

北海道大学大学院工学研究院 忠永清治

1. はじめに

層状複水酸化物 (LDH) は、一般式 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2](A^{n-})_{n/x} \cdot mH_2O$ (M^{2+} : 2価金属, M^{3+} : 3価金属, A^{n-} : 交換性 n 価陰イオン, m : 水和水数, x : 1/5~1/3) で表され、正電荷を有する水酸化物層と層間の陰イオンからなる層状構造をもつことが特徴である。LDHは様々な分野で応用に関する研究が進められている。その中で、著者が最近関わっている電池材料の分野では、①その組成の多様性を活かした様々な複合酸化物の前駆体、②水酸化物の状態で、固体電解質や電極触媒材料、さらには、および電気化学キャパシタの電極材料、などに用いられることが多い¹⁻³⁾。

①の例としては、リチウムイオン二次電池用電極材料を挙げることができる。リチウムイオン二次電池の電極材料として $LiCoO_2$ が主に用いられてきたが、近年ではその代替材料の開発が盛んに行われている。その際、複数の遷移金属を含む正極材料が検討されている。その合成において、組成の多様性あるいは遷移金属の均一な分布が期待できる複水酸化物前駆体が用いられる。例えば、Dahnらのグループは、Co-Al系LDHをまず作製し、得られたLDHと $LiCO_3$ を反応させて、 $Li(Co, Al)O_2$ 系正極材料を合成したことを報告している⁴⁾。その他、LDHを前駆体とした $LiCo_xMn_{1-x}O_2$ 系⁵⁾、 $LiNi_xMn_{1-x}O_2$ 系⁶⁾、 $NiFeO_4$ 系⁷⁾などを含め、様々な複合遷移金属酸化物の合成が報告されている。

本稿では、LDHそのものを固体電解質として用いたアルカリ形燃料電池および水の電気分解、金属-空気電池の電極触媒、電気化学キャパシタの電極材料に応用されている例について紹介する。

2. アルカリ形燃料電池の電解質への応用

近年、非白金触媒を使用できるアルカリ形燃料電池が注目を集めている。従来のアルカリ形燃料電池はKOH水溶液が電解液に用いられてきたが、その固体化が求められている。これまでに、固体電解質を用いたアルカリ形燃料電池として、アニオン交換膜を用いたアルカリ形燃料電池が研究されている (図1)。しかし、加水分解による劣化が問題となっており、現状ではプロトン交換膜に匹敵する耐久性を有するアニオン交換膜は得られておらず、さらなる開発が必要である。一方、著者らのグループは、水和水を多く含み、アニオン交換性粘土鉱物であるLDHに着目し、2009年にMg-Al系LDHが、無機材料でありながら加湿下において水酸化物イオン伝導性を示すこと、および、アルカリ形ダイレクトエタノール燃料電池の電解質として利用できることを明らかにした^{8,9)}。

図2に、様々な無機アニオンが挿入されたMg-Al系LDHの相対湿度80%の窒素雰囲気下における導電率の温度依存性を示す⁹⁾。炭酸イオン、塩化物イオン、臭化物イオンが

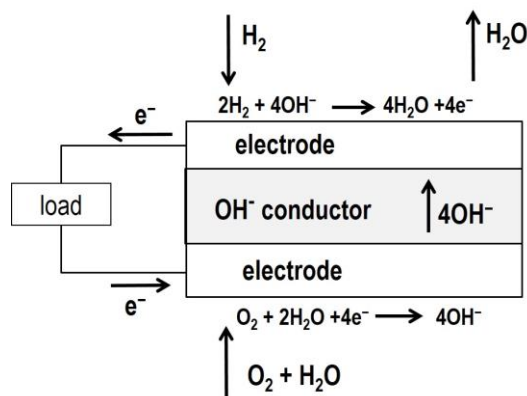


図1 アルカリ形燃料電池の概念図

挿入されているMg-Al系LDHにおいて、従来のアニオン交換膜に匹敵する室温で $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ 以上のイオン伝導度を示すことがわかった。また、硫酸イオンおよび水酸化物イオンが挿入されたLDHの伝導度は低く、挿入されているアニオンの種類が伝導度に影響を及ぼすことがわかった。大気下で化学的に最も安定なMg-Al CO_3^{2-} LDHに関して、イオン伝導種を決定するために、水蒸気濃淡電池を構築し、その起電力を測定した結果、イオン伝導種は水酸化物イオン (OH^-) であることが確認され、Mg-Al系LDHが水酸化物イオン伝導性を示す無機材料であることがわかった⁹⁾。最近になって、Maらは、このMg-Al系LDHを剥離して得られる水酸化物ナノシートのイオン伝導性を評価し、シート面内の水酸化物イオン伝導性が極めて高いことを報告している¹⁰⁾。このほか、Ni-Al系やNi-Fe系LDHが高いイオン伝導性を示すことが明らかとなっている。

LDHの固体電解質としての応用の一例として、アルカリ形のダイレクトエタノール燃料電池 (DEFC) の電解質に適用した⁸⁾ (図3)。Mg-Al系LDHの粉末成形体を電解質層に用い、非白金系アノードおよびカソード触媒を担持した電極層によってMg-Al系LDHペレットを挟み込んだ。燃料としては、10%のKOHと10%のエタノールを含む水溶液を用いた。このセルの開回路電圧 (OCV) は約0.87 Vであり、80°Cにおいては 65 mW cm^{-2} の最大出力密度が得られた⁸⁾。

3. 水の電気分解への応用

電池材料への直接的な応用ではないが、エネルギーキャリアとしての水素は非常に重要であり、新たな水素の製造に関する研究が盛んに行われている。その例の一つが水の電気分解である。水の電気分解による水素の製造に関してはこれまでにアルカリ水電解が工業的に利用されており、また、プロトン交換膜を用いた水電解に関する研究も多く行われている。これに対して近年、図1に示したアルカリ形燃料電池の逆反応を利用するアニオン交換膜を用いた水電解に関する研究も行われている。しかし、この場合もアルカリ形燃料電池の場合と同様、アニオン交換膜の耐久性が大きな問題として挙げられる。そこでZhengらは、Mg-Al CO_3^{2-} LDHを電解質膜に、 CuCoO_x および $\text{Ni}/(\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3)/\text{C}$ を酸素発生触媒および水素発生触媒にそれぞれ用いた水電解を報告している¹¹⁾。このセルでは、0.1 MのNaOHを用いた場合には、70°C、セル電位2.2 Vにおいて、約 200 mA cm^{-2} の電流が得られ (電気量に応じた水素発生が観測できる)、また、0.1 Mの Na_2CO_3 を用いて 80 mA cm^{-2} で600時間連続運転を行っても、わずかな劣化しか観察されなかったことが報告されている。プロトン交換膜を用いた場合よりも効率は低い、水素製造の一つの手法として、今後の発展が期待される。

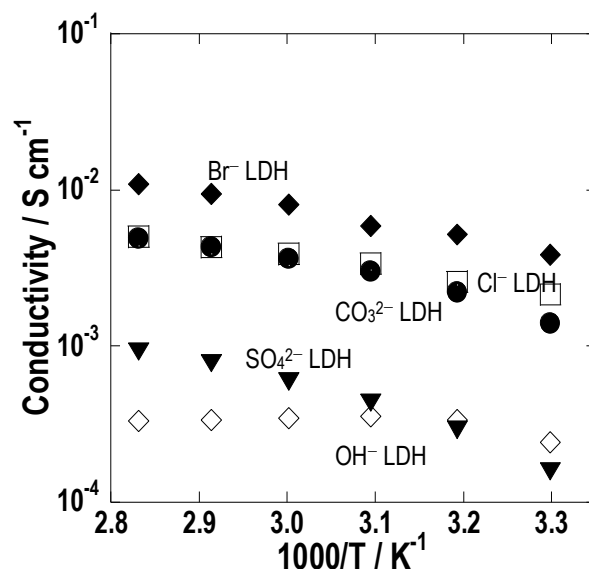


図2 様々な陰イオンを層間に含むMg-Al系LDHのイオン伝導度の温度依存性 (相対湿度80%)。

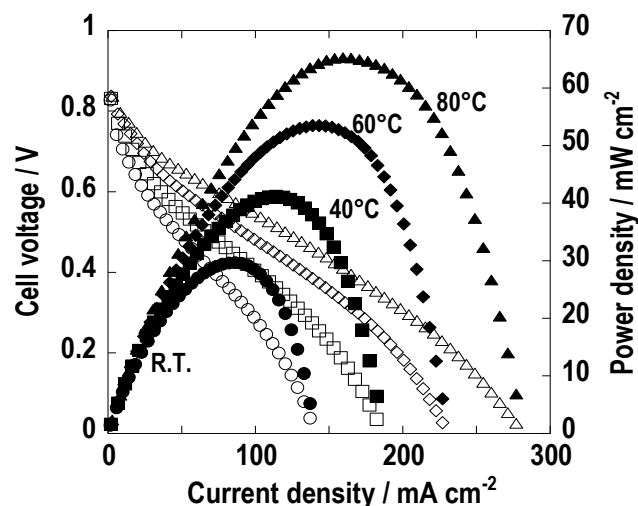


図3 Mg-Al系LDHを電解質膜として用いたDEFCの発電特性

4. 燃料電池、金属-空気電池の触媒層への応用

燃料電池の触媒層では、良好な三相界面を構築するために、電子伝導性を確保するための導電助剤とイオン伝導経路を確保するためのアイオノマーが必要である。固体電解質を用いるアルカリ形燃料電池では、特にアイオノマーの開発は重要な課題である。したがって、アルカリ形燃料電池や空気電池の空気極において、LDHを水酸化物イオン伝導性アイオノマーとして触媒層に添加した場合の効果についての検討が行われている^{12, 13)}。

Pt/C触媒と固体電解質であるMg-Al CO_3^{2-} LDH、Ni-Al CO_3^{2-} LDH、Ni-Fe CO_3^{2-} LDHを混合した触媒層を形成し、これとアニオン交換膜を接合させることで半電池を作製し、擬定常分極測定によって空気極の評価を行った^{12, 13)}。

触媒層にLDHを混合することによって酸素還元電流値の増加がみられることがわかった。また、Ni-Fe CO_3^{2-} LDHを混合した場合に最も大きな酸素還元電流を示すことがわかった。Ni-Fe CO_3^{2-} LDHは加湿下において、 $10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ オーダーの高いイオン伝導性を示す一方で、水酸化物としては比較的高い電子伝導性 ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) を示すことが確認されている。したがって、電子伝導性を有するNi-Fe CO_3^{2-} LDHが電子伝導経路を妨げることなく、アイオノマーとして良好な三相界面を形成し、電極反応が促進されたために、大きな酸素還元電流を示したと考えられる。

近年、金属-空気二次電池が注目を集めている。中でも水系電解液を用いる金属-空気電池では、アルカリ性水溶液を電解液として用いることから、耐アルカリ性を有する材料として、LDHの空気極触媒への応用検討されている¹⁴⁾。著者らのグループでは、LDHを含む触媒層に関して、アルカリ性電解液を用いた金属-空気二次電池の空気極への応用を目的として、酸素還元・発生反応の評価を行った¹³⁾。触媒層にNi-Fe CO_3^{2-} LDHを混合して作製した空気極に関して、酸素発生側への電位掃引を行ったところ、酸素還元反応だけでなく、酸素発生反応の際の過電圧の低減にも効果があることが確認できた。したがって、このような空気極が金属-空気二次電池に有効であることが示唆された。そこで、実際にZn負極とアルカリ性電解液、LDHを触媒層に含む空気極から構成される亜鉛-空気二次電池を構築し、その評価を行った結果を図5に示す。これより、高電流密度での充放電が可能であることがわかった。

燃料電池、金属-空気二次電池では酸素還元触媒、水の電気分解、金属-空気二次電池では、酸素発生反応触媒が開発されているが、いずれの場合も電子伝導性の確保が問題となっている。そこで、グラフェン、酸化グラフェン、あるいは還元型酸化グラフェンとLDHから作製した水酸化物ナノシートとの複合化などが盛んに研究されている¹⁵⁾。

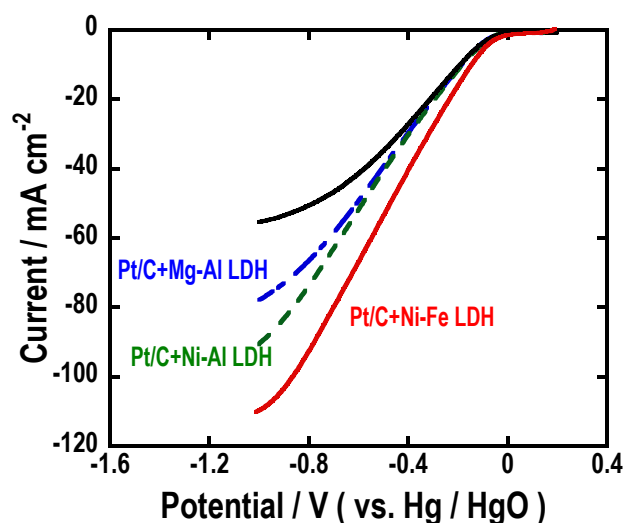


図4 LDHを添加した触媒層を用いた場合の酸素還元反応に対する擬定常分極曲線

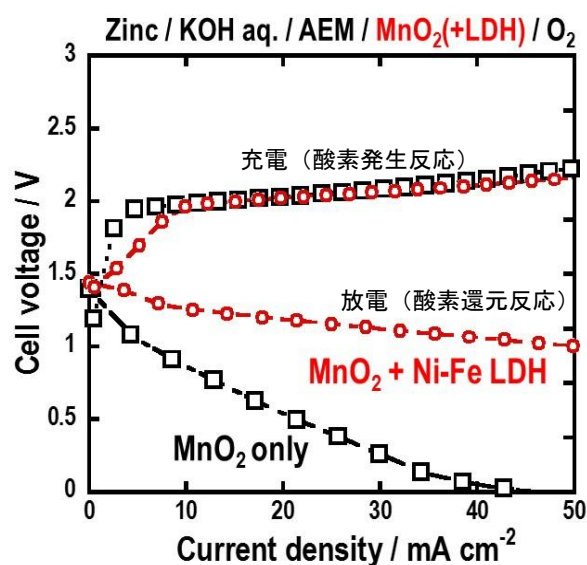


図5 空気極触媒にMnO₂を用いた亜鉛-空気二次電池の充放電特性

5. 電気化学キャパシタ電極への応用

電気化学キャパシタは二次電池と比較して急速充放電が可能で、サイクル特性に優れるという蓄電素子の一つである。遷移金属を含むLDHは、一部酸化還元（疑似容量）を利用するレドックス（あるいはハイブリッド）キャパシタの電極材料として盛んに研究されている¹⁶⁾。電気化学キャパシタの電極では、材料の表面積が大きいことが重要である。LDHの場合、合成条件の制御によりナノ粒子化や多孔質化が容易であり、また、剥離操作によりナノシート化して使用するために、高比表面積化が可能となるからである。例えば、我々はMO-Al₂O₃系（M=Ni, Co）前駆体薄膜の温水処理という手法でNi-Al およびCo-Al系LDH薄膜を合成し、電気化学キャパシタの電極として利用可能であることが報告している¹⁷⁾。これ以外にも、Co-Al系、Ni-Al系、Ni-Co系などを中心に多数の研究が行われており¹⁻³⁾、ここでも電子伝導性の付与がキープポイントとなることから、様々な炭素材料への複合化やNiフォーム上への微結晶の析出などが盛んに検討されている。

6. まとめ

LDHを様々な電池の材料として応用されている例をいくつか紹介した。LDHの合成における、組成、形態の制御の容易さ、あるいはナノシート化とその再構築による複合化などは、電池材料に応用する上で非常に重要なポイントとなっている。高容量化、高エネルギー密度化、あるいは酸素発生・還元反応の高効率化などに向けた課題はまだ多くあり、合成の得意な研究者とデバイス構築あるいは電気化学評価が得意な研究者が連携することができれば、この分野の発展に大きく貢献できることが期待できる。

参考文献

- 1) M. Shao, R. Zhang, Z. Li, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Commun.*, **51**, 15880 (2015).
- 2) J. Wang, L. Wang, X. Chen, Y. Lu, W. Yang, *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 1933 (2015).
- 3) X. Long, Z. Wang, S. Xiao, Y. An, S. Yang, *Mater. Today*, **19**, 213 (2016).
- 4) W. Luo, J.R. Dahn, *Chem. Mater.*, **21**, 56 (2009).
- 5) Q. Wu, X. Li, M. Yan, Z. Jiang, *Electrochem. Commun.*, **5**, 878 (2003).
- 6) Z. Zhang, Z. Wen, X. Zhu, B. Lin, J. Zhang, S. Huang, *Mater. Lett.*, **60**, 1470 (2006).
- 7) Z. Quan, E. Ni, S. Hayashi, N. Sonoyama, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 8848 (2013).
- 8) K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Adv. Mater.*, **22**, 4401 (2010).
- 9) Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, **192**, 185 (2011).
- 10) P.Z. Sun, R. Ma, X. Bai, K. Wang, H. Zhu, T. Sasaki, *Sci. Advances*, **3**, e1602629 (2017).
- 11) L. Zeng and T.S. Zhao, *Nano Energy*, **11**, 110 (2015).
- 12) D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Power Sources*, **222**, 493 (2013).
- 13) D. Kubo, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 6804 (2013).
- 14) Y. Li, M. Gong, Y. Liang, J. Feng, J. Kim, H. Wang, G. Hong, B. Zhang, H. Dai, *Nature Commun.*, **4**, 1085 (2013).
- 15) W. Ma, R. Ma, C. Wang, J. Liang, X. Liu, K. Zhou, T. Sasaki, *ACS nano*, **9**, 1977 (2015).
- 16) Y. Song, J. Wang, Z. Li, D. Guan, T. Mann, Q. Liu, M. Zhang, L. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.* **148**, 159 (2012).
- 17) K. Tadanaga, A. Miyata, D. Ando, N. Yamaguchi, M. Tatsumisago, *J. Sol-Gel Sci. Techn.*, **62**, 111 (2012).

著者紹介

忠永 清治（ただながきよはる）

北海道大学大学院工学研究院・教授

略歴：1992年大阪府立大学工学部卒業・1994年京都大学大学院工学研究科修士課程修了、同年大阪府立大学工学部助手、2000年大阪府立大学工学研究科・助教授（後に准教授）、2013年より現職
主な研究テーマ：ゾルゲル法による機能性材料の合成、全固体リチウム二次電池、燃料電池など



■レビュー■

層状複水酸化物を基材としたドラッグデリバリー材料の創製

岩手大学理工学部 會澤純雄

1. はじめに

新薬の開発は多額の予算や時間が必要となるため、その開発環境は厳しくなりつつある。そこで新薬の候補化合物を医薬品にするまたは既存の薬剤を付加価値の高い新薬に再生するドラッグデリバリーシステム (DDS) が注目されている。¹⁾ DDSの構築には、薬剤の徐放性、患部への集積性、体内でのステルス性などを兼ね備えた高機能なドラッグデリバリー材料 (DD材料) の開発が必要である。DD材料に関する研究は、リポソームや高分子ミセル、ナノゲル、デンドリマーなどの有機系DD材料が主流である。中でもリポソームや高分子ミセルは安全性の高いDD材料として薬剤以外にも食品や化粧品などへ利用されている。一方、無機系DD材料は有機系DD材料に比べ、粒子サイズの制御や化学修飾が難しいなどの理由から、DD材料に関する報告例はアパタイトや炭酸カルシウム、シリカなどを基材とした研究が報告されている程度である。²⁾

層状複水酸化物 (LDH) とくに炭酸型Mg-Al系LDHは、生体親和性が高く、「合成ヒドロタルサイト」として鎮痛剤や制酸剤に含まれる。近年、無機系DD材料への応用を目指した薬剤/LDHの合成とその放出挙動、薬剤/無機ナノ材料/LDHの外部エネルギーを利用した集積・薬剤の放出制御に関する研究が多数報告されている。³⁾ 本稿では、LDHを基材としたDD材料に関する最新の研究例を紹介する。

2. 抗がん剤/LDHの合成とDD材料への応用

化学療法は抗がん剤の投与によるがん細胞の増殖を抑制する治療法である。しかし、抗がん剤はがん細胞の増殖抑制能は高いものの、投与量や投与期間に伴う副作用の発現や有効時間が短いことなどが問題とされている。抗がん剤による副作用は、がん細胞だけでなく正常細胞にも抗がん剤が作用することが原因で発現する。よって、DDSにより抗がん剤をがん細胞へ選択的に輸送できれば、抗がん剤の副作用を抑えることができるため、その投与量の低減化ならびに高機能なDD材料による患部組織への標的指向性が求められる。はじめに、DD材料への応用を目指したLDHの研究例として、抗がん剤/LDH複合体の合成ならびにその細胞へ薬剤の輸送効率などについて述べる。

メトトレキサート (MTX) は、急性白血病や肉腫、悪性リンパ腫などの治療に利用されている葉酸代謝拮抗薬の1つである。MTXをLDHへ取り込んだMTX/LDHのがん細胞の増殖抑制効果は大幅に向上することが報告されている。⁴⁾⁵⁾ Tianらは、共沈法、逆マイクロエマルジョン法、イオン交換法、メカノケミカル-水熱法を用いてMTX/LDHを合成し、それらのMTXの放出挙動ならびにMTX/LDHの腫瘍細胞増殖抑制効果について検討した。⁶⁾ MTX/LDHの面間隔値は1.61~2.14 nmとなり、いずれの合成法でも層間へMTXが取り込まれ、層間のMTXの配向は合成方法に影響されることがわかった。MTX/LDHの平均粒径は約100 nmで、MTX/LDHを水やリン酸緩衝溶液に分散させても凝集せずにコロイドとして安定であった。また、LDHへのMTXの取り込み量は35~42 wt. %で、共沈法で最も多くなることを明らかにした。リン酸緩衝溶液中におけるLDHからのMTXの放出挙動を調べたところ、初期から100分間で50~70 %放出をした後、緩やかな放出となった。とくにメカノケミカル-水熱法で合成したMTX/LDHは、ベンゼン環の π - π スタッキングから生じる疎水相互作用とLDH基本層との静電相互作用により初期放出量が抑えられ、他のMTX/LDHより徐放性に優れていることがわかった。MTX/LDHは正常細胞に対しての毒性は示さず、MTXよりも腫瘍細胞の増殖を抑制できることを見出した。

シスプラチン (CP) は白金 (Pt) 錯体の抗がん剤に分類され、がん細胞のDNA鎖にPt錯体が結合することでDNAの複製を妨げ、がん細胞を死滅させる。Kuoらは、診断と治療を同時に可能なLDHの創製を目指し、LDHの有機修飾に伴う近赤外蛍光色素ならびに抗がん剤の導入と蛍光イメージングによる生体内分布におよぼすLDH表面の官能基の影響をin

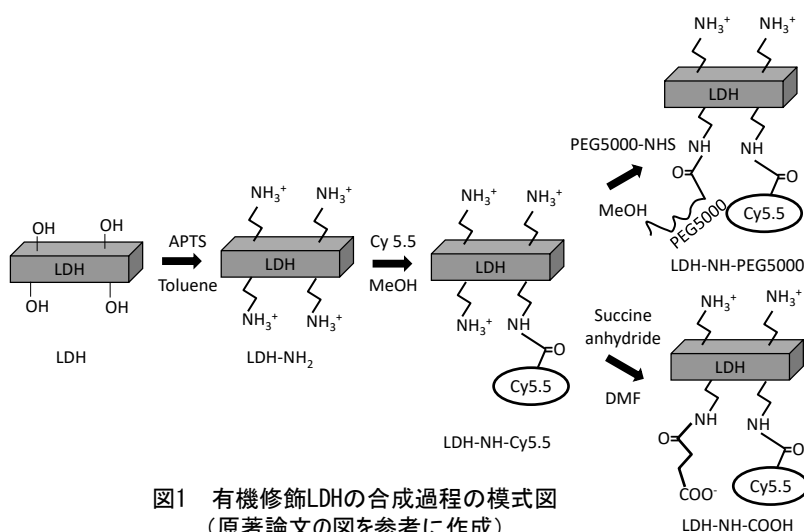


図1 有機修飾LDHの合成過程の模式図 (原著論文の図を参考に作成)

*vivo*および*in vitro*試験により検討した。⁷⁾ 合成スキームを図1に示す。LDHの表面ヒドロキシ基を3-アミノプロピルトリメトキシシランによりアミノ基で修飾し (LDH-NH₂)、近赤外蛍光色素Cy5.5-NHSとのカップリング反応によりCy5.5を修飾した (LDH-NH₂-Cy5.5)。さらに、LDH-NH₂-Cy5.5に残存しているアミノ基に対して無水コハク酸またはPEG5000-NHSを反応させ、それぞれカルボン酸 (LDH-NH-COOH) およびPEG5000 (LDH-NH-PEG5000) の合成も試みた。また、LDH-NH-COOHにCPを固定化したLDH-NH-COOH-CPも合成した。FT-IRの結果、表面修飾に用いた分子に帰属される吸収が各種LDHから観察され、修飾が達成されたことが確認された。修飾前後のLDHのゼータ電位は、未修飾LDH +23 mV、LDH-NH₂ +35 mV、LDH-NH-PEG5000 +22 mV、LDH-NH-COOH -13 mV、LDH-NH-COOH-CP +5.9 mVであった。各種LDHの平均粒径は未修飾LDHの156 nmから約250 nmに凝集することがわかった。次に、得られた各種LDH及び未修飾のLDHの細胞毒性試験をHT-29細胞 (ヒト結腸直腸腺がん) に対して検討した。未修飾LDHでは、表面の活性化エネルギーが高く、タンパク質や酵素と反応し、細胞が変性・死滅するため生存率は減少した。一方、各種修飾LDHは、高濃度でも細胞毒性を示さなかったため、LDHの有機修飾は生体適合性を高める有効な手段であると考えられた。LDH-NH-COOH-CPの抗がん効果を評価するため、CPおよびLDH-NH-COOH-CPのHT-29細胞に対する細胞増殖抑制性を検討したところ、CPの50%細胞増殖抑制濃度 (GI_{50}) は61.7 μ g/mL、LDH-NH-COOH-CPの GI_{50} は18.1 μ g/mLとなり、LDHの方が低濃度でHT-29細胞の細胞増殖を抑制できることを明らかにした。

各臓器における蛍光強度を*in vivo*で確認するために、LDH-NH₂、LDH-NH-PEG5000およびLDH-NH-COOHをマウスの静脈に注射投与し、3時間後の臓器の蛍光イメージングを観察した。LDH-NH₂の場合、負電荷を帯びた肺の細胞膜と正電荷を帯びたNH₂基間の非特異的静電相互作用により、肺において強い蛍光を示した。静脈内注射による各種LDHが最初に到達する器官は肺であり、肺中の血流は比較的遅いため、LDH-NH₂は急速に肺上皮細胞およびマクロファージ細胞に取り込まれたと考えられた。LDH-NH-PEG5000は、PEG修飾により血漿タンパク質の吸着が抑制され、細網内皮系マクロファージに取り込まれずに血液中を循環し、全ての臓器に蓄積しないと推察された。負に帯電したLDH-NH-COOHの肺における蓄積は、正に帯電したLDH-NH₂よりも相対的に低かったが肝臓への蓄積が観察された。LDH-NH-COOHは、マクロファージとの親和性が低く、肺を通過し血液循環系に保持され、その後肝臓に取り込まれたと考えられた。これらの結果から、電荷を有する官能基を修飾したLDHは、非侵襲的なイメージングおよび臓器選択的ドラッグデリバリーを可能にするDD材料としての有用性が示された。

光線力学療法 (PDT) は、光増感剤 (ポルフィリン化合物) を投与しがん組織に集積性させ、光照射により発生する一重項酸素 (1O_2) の強い細胞破壊効果を利用してがん細胞を壊死させる局所的治療法である。低いエネルギーで選択的にがんを治療可能であり、正常細胞への障害が少ないことが利点の一つである。化学療法とPDTを併用したがん治療は、相乗効果に加えて、抗がん剤の投与量を減らすことができる治療法の一つになると期待される。

Pt (IV) 錯体は、CPなどのPt (II) 錯体のプロドラッグであり、生体内でPt (II) 錯体へと還元されて抗がん作用を発現する。Pt (IV) 錯体の状態では生体分子との反応性が低く、消化管内では反応しないため、経口投与をできるという利点がある。Wangらは、CPに対して耐性を有する細胞に対応するために、CPのプロドラッグであるPt (IV) 錯体および光増感剤であるクロリンe6 (Ce6) をLDH層間に取り込んだCe6-Pt (IV)/LDHを合成し、化学療法とPDTの相乗効果、Ce6光安定性に及ぼすLDHの影響などについて検討した。⁸⁾ Ce6-Pt (IV)/LDHは、*c, c, t*-[diamine dichloro disuccinatoplatinum(IV)] (DSCP) とCe6を所定比で混合した溶液にLDHを添加し合成した。Ce6/Pt (IV)比 (0.81, 1.92, 4.99) で合成したCe6-Pt (IV)/LDHのTEM写真から、LDHおよび各Ce6-Pt (IV)/LDHは六角形の薄片であることがわかった。Ce6-Pt (IV)/LDHのゼータ電位は、Ce6/Pt (IV)比の増大にともない低下し、Ce6/Pt (IV)比が4.99では等電点付近になるため凝集することが明らかとなった。Ce6とPt (IV)の相乗効果の発現を明らかにするため、Ce6/LDH、Pt (IV)/LDHおよびCe6-Pt (IV)/LDHのがん細胞に対する毒性を調べたところ、A2780細胞 (ヒト卵巣がん) に対する50%阻害濃度 IC_{50} は、Ce6/LDH、Pt (IV)/LDHおよびCe6-Pt (IV) (1.92)/LDHでそれぞれ、1.20、1.43および0.21 μ Mであった。Ce6/Pt (IV) (1.92)/LDHの IC_{50} と併用係数 (CI) を求めたところ、細胞毒性の向上ならびにCe6/Pt (IV)比が高いほど相乗効果は高くなることが示された。さらに、CPに対して耐性のあるがん細胞 (A2780 cis) に対するCe6/Pt (IV)/LDHの細胞毒性を調べた結果、光照射下においてPt (IV)/LDHやCe6/LDHよりも細胞毒性は高くなることが明らかになった。そのメカニズムについて、Ce6/Pt (IV)/LDHの細胞内

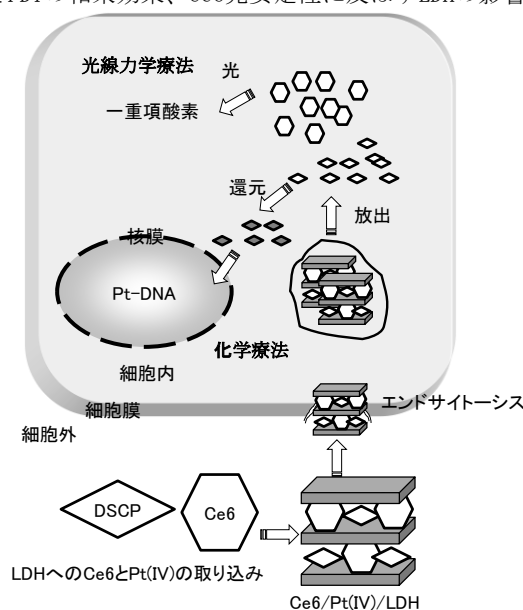


図2 Ce6/Pt (IV) /LDHの細胞内移行・動態の模式図
(原著論文の図を参考に作成)

移行・動態の模式図を図2に示す。Ce6/Pt(IV)/LDHは、細胞内にエンドサイトーシス経路で取り込まれ、Ce6ならびにPt(IV)を放出し、光照射によるCe6からの一重項酸素の発生とPt(IV)からPt(II)への還元ならびにDNAとの結合により細胞毒性を発現すると考えられた。以上のことから、LDHは抗がん剤と光増感剤の複合化することで、化学療法とPDTを併せ持つDD材料に活用できる可能性が示された。

3. コアシェル型薬剤/LDHの合成とそのDD材料への応用

コアシェル型ナノ粒子は、異なる組成のコア（内核）とシェル（外殻）を有し、構成部位である二種の材料の性質を示すことから、機能性の向上および幅広い分野への応用が期待される材料である。具体的には、コア物質の外部刺激からの隔離や外部刺激によるコア物質の取り出し、コア部およびシェル部への機能導入などが可能となる。これらの機能を活かして、ドラッグデリバリーやナノカプセルなどへ応用されている。

一方、球状の磁性ナノ粒子を利用したバイオメディカル技術の開発が盛んに行われている。磁性ナノ粒子は、磁場の操作によって、液中での凝集・分散の制御、磁場勾配により移動・輸送が可能、交流磁場により発熱、周囲に発生する磁場の制御などの性質を有する。これらの特性を利用し、特定の生体分子の単離（スクリーニング）、DD材料、低侵襲的がん治療（磁気ハイパーサーミア）、MRIの造影剤としての応用や研究開発が行なわれている。鉄酸化物は、重要な遷移金属酸化物の一つであり、多くの相（酸化物や水酸化物、酸水酸化物）が知られている。 Fe_3O_4 （マグネタイト）、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （ヘマタイト）および $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ （マグヘマイト）は、汎用性があり科学的にも重要な材料である。 Fe_3O_4 は、低コストで合成が容易であり、既にMRI造影剤として医療分野へ応用されている磁性体である。

近年、LDHと磁性ナノ粒子を複合化したナノ複合体に関する研究が多数報告されている。例えば、LBL法を用いて石英基板上にシランカップリング剤で表面修飾することで分散性を向上した Fe_3O_4 ナノ粒子とMg-Al系LDHナノシートの積層膜を作製し、その磁気異方性について検討している。⁹⁾ また、リン酸の吸着剤として、磁気分離できるコアシェル型 Fe_3O_4 @LDH複合体を合成し、水溶液からのリン酸吸着特性、吸着機構、分離効率に関する研究なども行われている。¹⁰⁾ ここでは、コアシェル型薬剤/LDHの合成とそのDD材料への応用について紹介する。

Biらは、アスピリン（ASP）をZn-Al系LDHに取り込み、さらに Fe_3O_4 ナノ粒子との複合化した Fe_3O_4 @サリチル酸（SA）-LDHを合成し、 Fe_3O_4 @SA-LDHからASPの加水分解生成物であるSAの放出に及ぼす磁場の影響を検討した。¹¹⁾

Fe_3O_4 @SA-LDH- r ($r = \text{Zn salt}/\text{Fe}_3\text{O}_4$) は、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、ASの混合水溶液（ $[\text{AS}]/[\text{Zn}^{2+}]/[\text{Al}^{3+}] = 2.5/3/1$ ）を Fe_3O_4 懸濁液に滴下し合成した（図3）。

XRD図から Fe_3O_4 @SA-LDHはSA-LDHと Fe_3O_4 由来する回折ピークが観察された。TEM写真から、 Fe_3O_4 @SA-LDHはコアシェル型粒子であり、 Fe_3O_4 表面に吸着したSA-LDHの積層方向は垂直と水平になり、配向は r に依存することが示された。 Fe_3O_4 @SA-LDHのXPSスペクトル図より、1026 eVはZn-O-C、Zn2pとAl2pのピークシフトは Fe_3O_4 とSA-LDHとのZn(Al)-O-Feを示唆している。C1sスペクトルでは、SA由来のカルボキシ基由来のピークが289 eVにみられ、シェルのLDHにサリチル酸が取り込まれていることが示された。*in vitro*放出試験から、磁場の有無により Fe_3O_4 @SA-LDHからのSA放出を制御できることがわかった。以上の結果、 Fe_3O_4 @薬剤-LDHは、磁場を用いた標的部位への迅速な薬剤輸送と放出制御が可能なDD材料であることを見出した。

著者の研究グループは、一回の投薬で診断、輸送および治療を実現できる多機能性DD材料の創製を目指し、球状の Fe_3O_4 表面をLDHで被覆したコアシェル型 Fe_3O_4 @LDHと、そのLDHの層間に抗がん剤5-フルオロウラシル（5-FU）を取り込んだ Fe_3O_4 @LDH@5-FUの合成について検討した。また、 Fe_3O_4 @LDH@5-FUをがん細胞に添加し、細胞毒性試験ならびにTEMによる細胞内送達の観察を行った。 Fe_3O_4 @LDH@5-FUは、イオン交換法、急速混合法および共沈法の3種の方法により合成した。生成物は、XRD、FT-IR、AAS、UV-vis、ELS、DLS、TEMおよびVSMなどにより評価した。 Fe_3O_4 @LDH@5-FUの細胞毒性は、HeLa細胞（ヒト子宮頸がん）に対してWST-8法により評価した。 Fe_3O_4 @LDH@5-FUの細胞内送達の様子は細胞切片のTEMにより観察した。

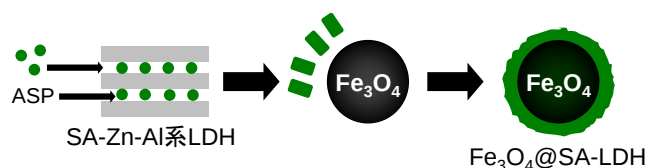


図3 Fe_3O_4 @SA-LDHの合成過程の模式図
(原著論文の図を参考に作成)

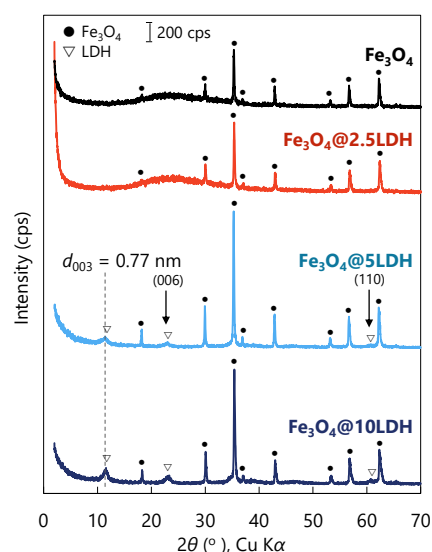


図4 Fe_3O_4 および各種 Fe_3O_4 @LDH@5-FUのXRD図

Fe_3O_4 および各種 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ のXRD図(図4)より、単一相の Fe_3O_4 が得られ、LDHとの複合化後において Fe_3O_4 とLDH特有の積層構造を示す回折ピークが観察された。また、図中の2.5LDH、5LDHおよび10LDHは、添加したMg-Al混合溶液の量、すなわち Fe_3O_4 を被覆するLDHの量を示し、その増加にともないLDHの回折ピークが明瞭に観察された。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ の面間隔値は0.78 nmと5-FUの取り込みによる層間の広がり観察されなかったが、FT-IRの測定から5-FU由来の吸収ピークが見られたため、5-FUはLDHに取り込まれていると考えられた。また、AASおよびUV-visから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ 中の5-FU含有量は、0.25(イオン交換法)、0.29(急速混合法)、0.47(共沈法) mmol/gであった。TEMによる形状観察から、球状の Fe_3O_4 の表面にLDHが被覆したコアシェル型複合体の生成が示され、その一次粒子径はDD材料として有効な200 nm以下であった(図5)。ゼータ電位測定から、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ の表面電荷は正に帯電しているため、負に帯電した細胞への取り込み量の増加が期待できる。 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ は蒸留水に分散後、磁気分離できたことから、磁場による患部への輸送・集積も可能である。

図6にHeLa細胞の生存率におよぼす各試料ならびに磁場の影響について示す。磁場なしの場合、細胞生存率は大きく低下せず Fe_3O_4 とLDHの高い生体親和性が示された。一方、磁場ありの場合、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ は細胞毒性が増大、すなわち、がん細胞の生存率が減少した。粒子が細胞外から細胞内への輸送される経路は、粒子の大きさや形状に依存することが明らかになっている。¹²⁾¹³⁾ 磁場により $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ の粒子形状が針状になることで、その輸送経路はエンドサイトーシスからファゴサイトーシスに変化し、5-FUの輸送効率が増大したためと考えられた。細胞切片のTEM写真から、共沈法で合成した $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ は1 hの曝露で細胞の核内に到達していることが明らかとなった。以上のことから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ は、磁場による患部への輸送能と高い薬剤輸送能を併せもつ多機能性DD材料であることが示された。

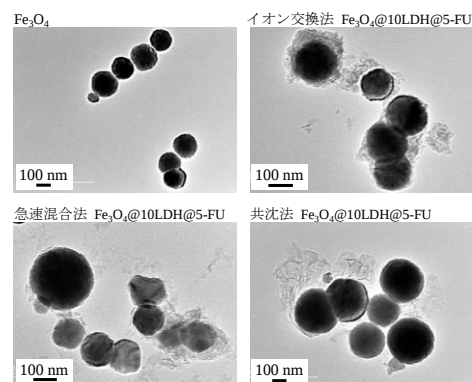


図5 Fe_3O_4 および各種 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ のTEM写真

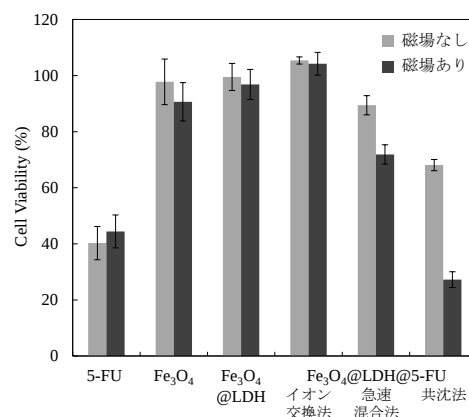


図6 HeLa細胞生存率におよぼす $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ の影響
(試料濃度 100 $\mu\text{g/mL}$, 培養時間 48 h)

4. 最後に

本稿では、LDHのDD材料としての可能性を提示した研究について紹介した。DDSにおいて、リボソームや高分子ミセルなどのDD材料は臨床試験や化粧品などに実用化されている。これらのDD材料は、医・薬・工の連携によって発展しており、今後、LDHを実用性のあるDD材料に成長させるためには、生体内における挙動(血中での安定性、各臓器への蓄積性などの問題)を解明しなければならない。今後、これらの課題に取り組みLDHが高機能性DD材料として発展することを期待する。

謝辞

本稿で紹介した $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@LDH@5-FU}$ の合成とそのドラッグキャリア材料への応用の一部は、科学研究費補助金基盤研究(C)の支援により行われた。

参考文献

- 岡田弘晃 監修, 機能性DDSキャリアの製剤設計, CMC出版 (2008) .
- A. H. Faraji, P. Wipf, *Bioorg. Med. Chem.*, 17, 2950 (2009).
- C. Viseras, P. Cerezo, R. Sanchez, I. Salcedo, C. Aguzzi, *Appl. Clay Sci.*, 48 291 (2010).
- J.-M. Oh, S.-J. Choi, G.-E. Lee, S.-H. Han, J.-H. Choy, *Adv. Funct. Mater.*, 19, 1 (2009).
- S.-J. Choi, G.-E. Choi, J.-M. Oh, Y.-J. Oh, M.-C. Park, J.-H. Choy, *J. Mater. Chem.*, 20, 9463 (2010).
- D.-Y. Tian, Y. Wang, S.-P. Li, X.-D. Li, *Appl. Clay Sci.*, 118, 87 (2015).
- Y.-M. Kuo, Y. Kuthathi, R. K. Kankala, P.-R. Wei, C.-F. Weng, C.-L. Liu, P.-J. Sung, C.-Y. Mou, C.-H. Lee, *J. Mater. Chem. B*, 3,

3447 (2015).

- 8) Z. Wang, R. Ma, L. Yan, X. Chen, G. Zhu, *Chem. Commun.*, 51, 11587 (2015).
- 9) W. Shi, R. Liang, S. Xu, Y. Wang, C. Luo, M. Darwish, S. K. Smoukov, *J. Phys. Chem. C.*, 119, 13215 (2015).
- 10) L.-G. Yan, K. Yang, R.-R. Shan, T. Yan, J. Wei, S.-J. Yu, H.-Q. Yu, B. Du, *J. Colloid Interface Sci.*, 448, 508 (2015).
- 11) X. Bi, T. Fan, H. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 20498 (2014).
- 12) S. D. Conner and S. L. Schmid, *Nature*, **422**, 37 (2003).
- 13) X. Shi, A. von dem Bussche, R. H. Hurt, A. B. Kane, H. Gao, *Nature Nanotech.*, **6**, 714 (2011).

著者紹介

會澤純雄（あいさわ すみお）

岩手大学理工学部・准教授

略歴：2001年岩手大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻退学、同年岩手大学工学部応用化学科助手、2016年より現職

現在の研究分野/テーマ：層状複水酸化物、有機無機ナノ複合体、ドラッグデリバリーシステム、無機材料化学、粘土科学



トピック

層状複水酸化物LDHの結晶構造の研究 ～塩化物イオン型LDHの結晶構造と 放射光粉末回折によるその場構造計測の取り組み～

広島大学大学院理学研究科 森吉 千佳子
高輝度光科学研究センター 河口 彰吾

1. はじめに

筆者（森吉）が陰イオン交換能をもつ層状複水酸化物（Layered Double Hydroxide, 以下LDH）に出会ったのは2009年のことである。笹井亮氏（現在は島根大学）から「これ結晶構造解析できる？」と手渡されたのが炭酸イオン型の $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_{1/6} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ と塩化物イオン型の $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ だった。ペロブスカイト型酸化物など比較的シンプルな物質の放射光構造物性研究を主に行ってきた著者にとっては、この分数（組成）の組み合わせは何？、結晶水はいくつ入っているの？、陰イオン交換って何？、陰イオン交換しても結晶は壊れないの？、なぜ炭酸イオン型LDHが安定なの？、という多くの「？」から始まった研究だった。今でもこの感覚はほとんど変わらない。そして、このことが、LDHの結晶構造の特徴と陰イオン交換能との関係を明らかにしたい、陰イオン交換中の構造を解明したいという興味を持ち続けさせてくれている。

本稿の前半では、 $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{Cl})_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の精密結晶構造解析とその脱水過程¹⁾を例に、放射光粉末回折とマキシマムエントロピー法(MEM)/Rietveld法^{2,3)}による電子密度レベルの結晶構造解析がどのように行われたか、またこの解析によりLDHのどのような構造情報を得ることができるかを紹介する（森吉）。また、現在、大型放射光施設SPring-8の粉末回折ビームラインBL02B2では、LDHの陰イオン交換過程の解明も視野に入れ、様々な環境下における結晶構造の変化を明らかにするための『その場構造計測』に取り組んでいる。後半ではその現状について紹介する（河口）。

2. 塩化物イオン型LDHにみられる巨大熱振動振幅

SPring-8のBL02B2は粉末回折実験のための共用ビームラインで、大型デバイシェラーカメラを用いた高分解能粉末回折データの測定が可能である。二次元検出器であるイメージングプレートと一次元半導体検出器の二種類の検出器を切り替えて使用できるように整備されている（後述）⁴⁻⁶⁾。笹井グループにより合成された $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{Cl})_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 粉末をキャピラリーに装填し、波長0.78 Åの放射光を用いてイメージングプレートに記録されたデバイシェラーパターンを図1に示す。帯状の画像の左側が回折角 $2\theta = 0$ で、右側ほど 2θ は大きい。より白く写っているほど回折強度が大きいことを示す。このデバイシェラーカメラで測定された回折パターンを観察すると、不純物があれば含有率が0.01%程度でも発見することができるが、本研究で用いたLDH試料には不純物はほとんどないことがわかった。また、結晶性も良く、 d 値で約0.7 Åまで明瞭な回折ピークが観測された。LDHに含まれる水素や酸素などの軽元素のX線散乱能は小さいので、研究を開始する前にはX線構造解析は難しいように思われたが、以上のような良い試料を用いることにより結晶構造解析は問題なく行われた。LDH結晶は比較的軽元素の組み合わせから成ることも幸いしたと思われる（例えば鉛と水素が混在する結晶では水素の原子位置や熱振動振幅の解析は一般的にはより困難である）。図2はリートベルト解析の様子を示した図である。回折パターン全体にわたりフィッティングは良好であることがわかる。このようなフィッティングにより、LDH結晶中の格子定数、

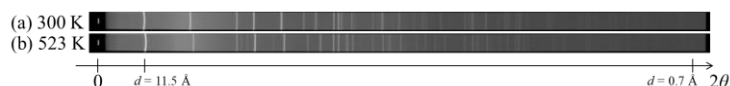


図1. イメージングプレートに記録された $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ のデバイシェラーパターン。(a) 300 K。(b) 523 K。

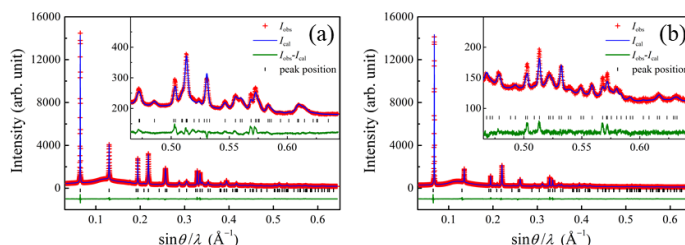


図2. $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ のリートベルトプロファイルフィッティング。赤は回折強度の実測値、青線は計算値、緑線は両者の差を表す。ピーク位置は|で示されている。(a) 300 K。 $m = 0.5172(4)$ 。(b) 523 K。 $m = 0$ 。空間群は共に $R\bar{3}m$ 。

各イオンのサイト占有率、平均位置（座標）、平均位置を中心とした熱振動振幅の二乗平均 $U = \langle du^2 \rangle$ [$\text{\AA}^2$]が決定された。

LDH中の層間水の量は温度や湿度に対して変化することが知られている⁷⁾。図3(a)にTG-DTAにより決定された試料の質量変化 Δm を示す。温度上昇とともに質量が減少したことから、脱水が起こっていることが予測された。放射光回折パターンの温度変化を測定し、リートベルト解析により水分子中の酸素 O_w の占有率 $g(O_w)$ を決定して同じ図にプロットしたところ、 Δm と $g(O_w)$ は同様の温度変化を示すことがわかった。これらの結果から、 $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{Cl})_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の質量減少は確かに層間水が脱離することにより起こることがわかった。図3(b)には各イオンの熱振動の大きさの目安である U の温度変化を示している。 $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2$ 層（Brucite層）に含まれるMg/Alや酸素 O_B の熱振動振幅は測定温度範囲全体でみると温度上昇とともに増大する傾向を示した。一方、室温で観測された塩化物イオンの $U \sim 20 \times 10^{-2} \text{\AA}^2$ という値は異常なほどに大きい（無機酸化物では $U \sim 1 \times 10^{-2} \text{\AA}^2$ が目安である）。さらにおもしろいことに、温度上昇して脱水が進行するにつれ塩化物イオンの熱振動振幅は減少することがわかった。含水構造と無水構造の違いを視覚的に理解するため、MEM/Rietveld法によって決定された電子密度分布の様子を結晶構造と共に図4に示す。温度が300 Kから523 Kになると脱水が完全に完了し、積層方向である c 軸（層間距離）が短くなること、Brucite層の厚みもやや小さくなることがわかった。また、塩化物イオンと層間水からなる領域（座標 $z=1/2$ ）の電子密度をみると、層間水が存在する300 Kでは分布が層内に広がっているのに対し、脱水が完了した523 Kでは塩化物イオンによる電子密度のピークが鋭いことがわかる。MEM/Rietveld解析ではイオンの位置や占有率は時間空間平均したものと決定されるので、同じイオンに由来する電子密度に差異がある場合はイオンが観測される確率に差異があることを意味する。図4の結果は、塩化物イオンは層間水が存在するときは層間で動きやすいこと、逆に層間水がないときには局在することを示している。これらの結果から、層間水の存在がLDH結晶中に含まれる塩化物イオンのモビリティを支配することが明らかとなった。

以上のように、 $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2(\text{Cl})_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の放射光精密結晶構造解析により、LDHの層間に存在する陰イオンの動的挙動を理解するためには層間水の役割の解明が鍵であることが示唆された。現在、様々な金属イオンや陰イオンを組み合わせで合成されたLDHの結晶構造の特徴を、特に熱振動や層間水の振る舞いに注目して調べている。

3. 大型放射光施設SPring-8 BL02B2における『その場構造計測』の取り組み

大型放射光施設SPring-8の粉末回折ビームラインBL02B2では、SPring-8の高輝度・大強度かつ高い平行性と高エネルギーX線（12~37 keV、1~0.33 $\text{\AA}$ ）を利用した高分解能粉末回折実験により、相転移、構造変化、リートベルト解析、精密構造解析など物質構造と物性との相関を明らかにする研究が展開されている。実験ステーションには、イメージングプレート検出器を備えた二軸粉末回折計が設置されており、数mgの試料に対して数分~数十分程度の測定時間で高い統計精度の粉末X線回折データを得ることが可能であり、ビームライン建設より1000報以上の成果創出に貢献している。2015年には、ミリ

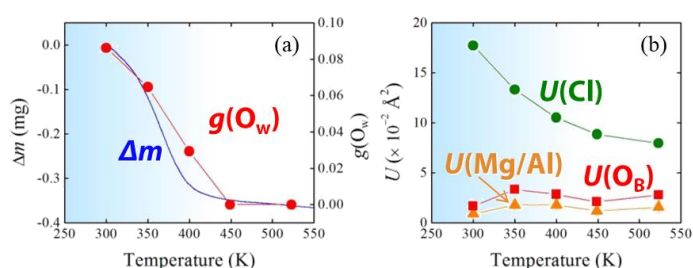


図3. $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の構造の温度変化。(a) TG-DTA測定による質量変化 Δm とリートベルト解析により決定された水分子中の酸素の占有率の温度変化。(b) 各原子の熱振動振幅の二乗平均 U の温度変化。

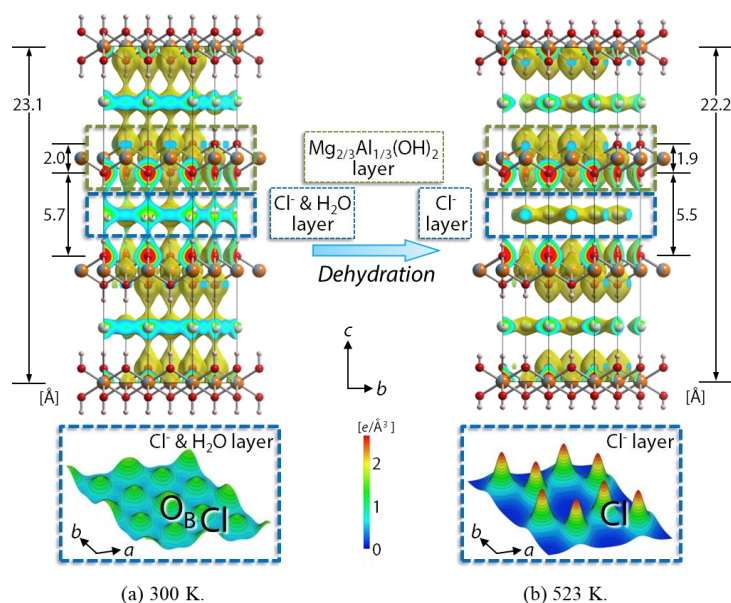


図4. $\text{Mg}_{2/3}\text{Al}_{1/3}(\text{OH})_2\text{Cl}_{1/3} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造と電子密度分布（ $0.5e \text{\AA}^{-3}$ の等電子密度面を描画）。(a) 300 Kの含水構造。(b) 523 Kの無水構造。それぞれの下部枠内には塩化物イオンと水分子の位置する $z=1/2$ での電子密度の2次元分布が示されている。523 Kでは層間水が存在しないため O_B に対応するピークは観測されない。

秒オーダーでの粉末回折測定を実現するために、デクトリス社製の一次元半導体検出器(MYTHEN)を6台導入した。これにより現在は、極めて高い角度分解能とS/N比を有する粉末回折データを迅速に測定することが可能となっている。2016年には、標準測定の高スループットおよびユーザーフレンドリー性の向上を目的として多連装一次元半導体検出器と連携した自動試料交換ロボットを開発し(図5(a))、「試料交換-アライメント-計測」の一連の実験操作を全自動化した⁶⁾。試料温度に関しても、窒素吹付装置により、90~1100 Kの温度領域で簡単に制御可能であり、ユーザーは、露光時間、測定温度、試料番号などの情報を書き込んだExcelシートを用意し、制御ソフトウェアに読みこませるだけで、放射光実験が実施できる。試料センタリングを含め試料交換に要する時間は約1分程度であり、無機化合物なら数秒~数分、有機系の化合物であれば、数分から十数分程度の露光時間でリートベルト解析に十分耐えうる高精度な粉末回折データの取得が可能である(厳密には試料とキャピラリーへの充填具合に依る)。その他、Heガス吹付装置や電気炉を使用すれば、30 Kまでの低温や1200 °Cまでの高温測定も可能である。また、時間分解計測やその場構造計測のため、回折角 2θ に対して不感領域(半導体検出器を並べた際に、必ず検出器間にギャップが生じることから由来する)をカバーするための電動軸の走査時間が不要な計測手法も構築している。この手法を用いることにより、ミリ秒から秒オーダーでの粉末構造計測が可能となっている。

一方で、層状複水酸化物(LDH)や多孔性金属錯体(MOF)、セラミックス・金属材料などにおいては、ガス、溶媒、水などの貯蔵・分離や、それら気体の吸脱着過程または化学反応過程では容易に結晶構造が変化する。これら物性創発のメカニズムへの理解や材料合成の設計指針に対して知見を得る上で、試料のガス・真空制御下でその場粉末構造計測が極めて重要である。多結晶(粉末)と放射光の組み合わせは、このようなその場構造計測に非常に適しており、その理由としては、①単結晶試料の場合、劇的な構造変化時に結晶自体が割れることが多く、そもそも測定が困難である、②微量な試料からでも大強度の回折データが得られる、③微量試料なため雰囲気条件の均一性が高い、など挙げられる。BL02B2では、これら雰囲気制御下において結晶構造の変化を精度良く観察するために、ガス雰囲気制御装置(リモートガスハンドリングシステム)を開発している(図5(b))。本装置は、マスフローコントローラやエアバルブ、Labviewによる制御システムなどで独自に構成しており、ガラスキャピラリー内の少量の試料に対して、 O_2 や H_2 などのガス圧力(1 Pa~100 kPa)をリモート制御することが可能である。また、半導体検出器と連携し、最大100ミリ秒程度での時間・圧力に対するその場構造計測、さらには、溶媒や水の吸脱着に伴うその場構造計測を行うために、SUS製のラインを温湿度管理可能な制御計測システムを構築しており、これら装置は現在一般ユーザーの利用研究に提供されている。その場固構造計測の例として、図6にコランダム型構造を持つ酸化バナジウム(V_2O_3)の実験結果を示す。図6(a)と(b)では、100 K~200 Kの温度領域を5 K/minの昇温速度で温度変化しながら、5秒の露光時間で計測し

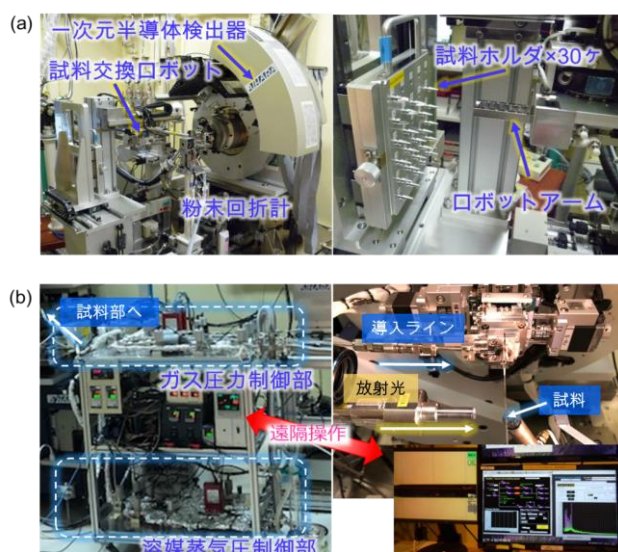


図5. SPring-8 BL02B2の放射光粉末回折実験装置。(a) 多連装一次元半導体検出器と自動試料交換ロボットを搭載した粉末回折計。(b) リモートガスハンドリングシステムと試料部。

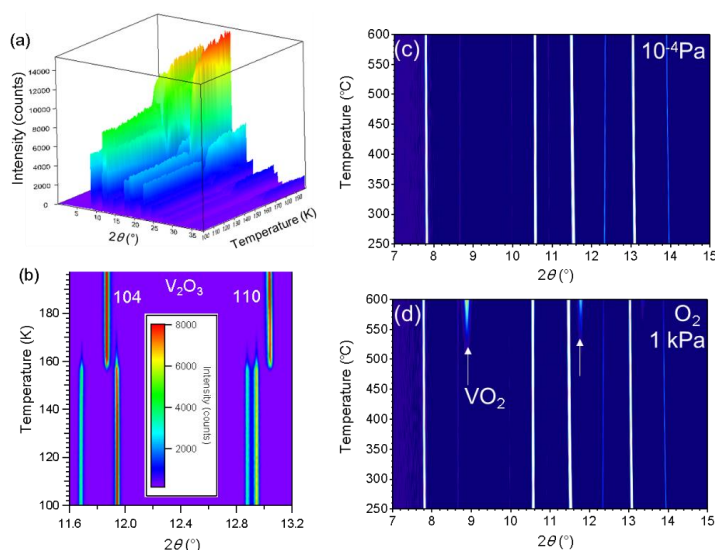


図6. 酸化バナジウムのその場粉末回折測定。低温下での(a) 3次元、(b) 2次元粉末回折パターン。(c) 高温・真空中、(d) 高温・酸素雰囲気条件下の回折パターンの変化。入射X線の波長は0.5 Å。

た粉末回折パターンである。図から分かるとおり、104、110反射が約160 K近傍で分裂している。これは金属-絶縁体転移（モット転移）に伴う六方晶系から単斜晶系への構造相転移に対応しており、約20分の短い計測時間内で構造相転移点が明瞭に観測できていることが分かる。入射X線は22 keVであり、各々1つの回折データ（5秒測定）の空間分解能は、実験室のXRD（CuK α 線）で $2\theta = 120^\circ$ まで測定した回折データに匹敵する。図6(c)と(d)は、リモートガスハンドリングシステムを用いて、真空下（ $\sim 10^{-4}$ Pa）、酸素ガス（1 kPa）雰囲気下で600°Cまで昇温測定した粉末回折データである。真空下での粉末回折パターンは、温度に対して低角側にシフトしており、単純に熱膨張に伴う構造変化だけを示しているが、酸素ガス雰囲気下ではV₂O₃（V³⁺）が酸化され、ルチル型構造のVO₂（V⁴⁺）へと変化していく様子が分かる。

このように、現在の放射光粉末回折実験では、“誰でも簡単・迅速に”標準的な測定を実施することができ、（少し熟練した技術が必要だが、）様々な試料雰囲気を変えたその場構造計測やミリ秒～秒スケールでの高精度な粉末回折実験が可能となっている。多くのユーザーがBL02B2を活用されることを期待しています。

謝辞

本稿の前半では松岡良樹氏と帆足宏一氏の修士論文研究として行われたものの一部を紹介した。両氏に感謝する。本研究実施にあたり黒岩芳弘教授（広島大学）に助言いただいた。放射光粉末回折実験と装置開発はSPring-8 BL02B2の一般課題（課題番号2010A1287・2010B1279・2011B0084・2011B1703・2014A1684・2017A1483・2017B1196）、パートナーユーザー課題（課題番号2015A0074～2017B0074）とインハウス課題（課題番号2015B1988・2016A1845・2016B1959・2017A1856）の中で行われた。本研究の一部は科学研究費補助金（基盤研究B（一般）。代表笹井亮）の補助のもと行われた。リモートガスハンドリングシステムの開発は、科学研究費補助金（若手研究B、16K17548）の補助のもと行われ、装置立上げにあたり久保田佳基教授（大阪府立大学）に助言頂いた。

参考文献

- 1) R. Sasai, Y. Matsuoka, H. Sato, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Chem. Mater.*, **42**, 1285 (2013).
- 2) M. Takata, E. Nishibori, M. Sakata, Z. Kristallogr., **216**, 71 (2001).
- 3) M. Takata, *Acta Crystallogr. A*, **64**, 232 (2008).
- 4) E. Nishibori, M. Takata, K. Kato, M. Sakata, Y. Kubota, S. Aoyagi, Y. Kuroiwa, M. Yamakata, and N. Ikeda, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **467-468**, 1045 (2001).
- 5) M. Takata, E. Nishibori, K. Kato, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and M. Sakata, *Adv. X-Ray, Anal.*, **45**, 377 (2002).
- 6) S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moiriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and K. Sugimoto, *Rev. Sci. Instrum.*, **88**, 085111 (2017).
- 7) 例えばN. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, **35**, 218 (2007).

著者紹介

森吉 千佳子（もりよし ちかこ）

広島大学大学院理学研究科・准教授

略歴：1997年広島大学大学院理学研究科博士課程後期修了、日本学術振興会特別研究員PD、広島大学大学院理学研究科助教を経て、2009年より現職。2008年より高輝度光科学研究センター外来研究員。2015年よりSPring-8 BL02B2パートナーユーザー代表。

現在の研究分野/テーマ：放射光X線単結晶回折と粉末回折を用いたその場構造計測による構造物性研究



河口 彰吾（かわぐち しょうご）

（公財）高輝度光科学研究センター・研究員

略歴：2014年大阪府立大学大学院 理学系研究科 博士後期課程修了、博士(理学)号取得、
2014年より現職（BL02B2担当）。

現在の研究分野/テーマ：放射光を利用したその場・オペランド構造計測と装置開発、精密結晶構造
解析



博士論文紹介

三次元積層型人工光捕集系の構築

山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部応用化学科 大谷 優太

1. はじめに

現代社会が抱える大きな問題の1つとしてエネルギー問題があり、その問題を解決すべく人工光合成についての研究が広く行われている。天然の光合成系は大別すると光捕集系と物質変換系とに分かれ、光捕集系では光エネルギーの吸収や物質変換系への伝搬といった反応の初期過程を担っている。この光エネルギーの伝搬は高度に配列・配向した色素分子間で行われ、効率的なエネルギーの伝搬には色素分子の配向制御が不可欠である。他の人工光捕集系の構築を目指した技術の多くは、共有結合や配位結合によって分子間距離や分子の配向を制御し、光捕集系の構築を試みている¹。

一方で、よりシンプル、かつ、自由度の高い方法として、無機ナノシート（粘土鉱物）をホスト材料として用いた色素分子の配列制御法が提案された^{2,3}。粘土鉱物は層状ケイ酸塩の一種で、表面には構造欠陥や構成元素の同置換によって生じたアニオン電荷を持っている⁴。本研究では、人工合成サポナイトを使用しており、この粘土はその表面にアニオン電荷を有している（カチオン交換容量(CEC) 0.997 meq g⁻¹、平均アニオン間距離 = 1.2 nm）。そして粘土ナノシートに多価カチオン性の色素分子を吸着させると色素分子が粘土鉱物の持つアニオンに統制された吸着構造をとり、色素分子の規則的な二次元配列を実現することができる²（図1）。この粘土-色素複合体内における励起エネルギー移動反応を測定したところ、異種ポルフィリン間において効率100%のエネルギー移動反応を達成しており³、この粘土-色素複合体は励起エネルギー移動反応系として非常に有望な系であるといえる（図2）。

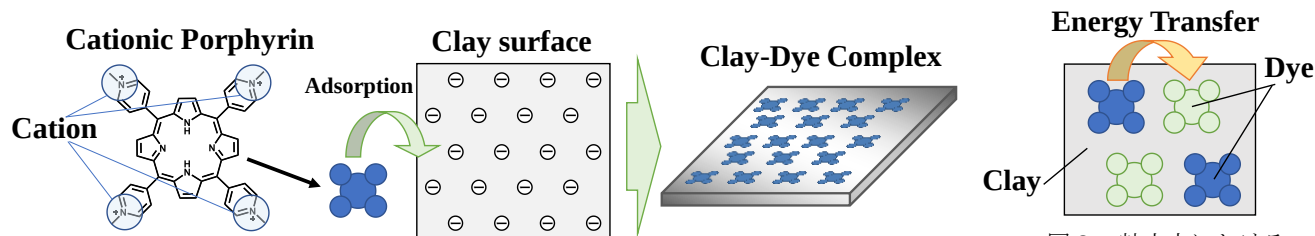


図1. 粘土-色素複合体の模式図

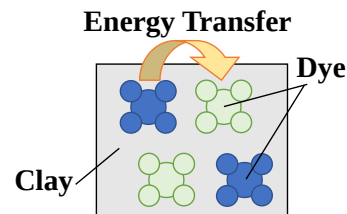


図2. 粘土上におけるエネルギー移動反応

励起エネルギー移動反応の機構は大きく分けて Dexter機構、Förster機構、Trivial機構の3つあるといわれている。本研究におけるエネルギー移動の機構は、Förster機構であると考えられ、そのエネルギー移動速度定数 (k_{ET}) はi)分子間距離の6乗に反比例し、ii) J 値というエネルギードナーの発光スペクトルとエネルギーアクセプターの吸収スペクトルの重なりを示すパラメーターに比例する⁵。高効率なエネルギー移動反応系の構築にはこれらのパラメーターに対する系の設計が非常に重要である。粘土-色素複合体においては、色素分子の構造や粘土に対する色素分子の吸着密度、粘土のアニオン電荷密度によって分子間距離と J 値を制御することができる。

本研究では、さらに進んで、系の三次元化を目指した検討を行っている。従来の色素-粘土複合体の系は、二次元平面内のみのエネルギー移動反応による光捕集系であった。そこで、系の高密度化を目指し、粘土色素複合体の三次元積層系の構築を試みた。粘土ナノシートはLangmuir-Blodgett法によって単層膜を形成することができ⁶、その単層膜を積み重ねることで系の三次元化を行う。本稿では、用いる色素の多様化と規則構造の三次元化による人工光捕集系の構築を目指した著者の研究を紹介する。

2. 二次元平面内での励起エネルギー移動反応⁷

地上に降り注ぐ太陽光は波長350~700 nm付近の、いわゆる可視領域の光の強度が高い。その可視域の光全体を吸収可能な系を構築するため、異なる領域に吸収波長域を持つ色素を組み合わせることが重要である。本研究では用いる色素の多様化を目指し、図3に示すような色素群を用いて粘土ナノシート上における光化学挙動やエネルギー移動反応を検討してき

た。本稿では特に、合成したカチオン性キサンテン誘導体 (Fluorone)⁸ をエネルギードナー、ポルフィリン誘導体 (*p*-TMPyP) をエネルギーアクセプターとして用いたエネルギー移動反応についての検討結果を示す。

粘土ナノシート分散液と色素の混合水溶液 (Fluorone と *p*-TMPyP) を混合することで試料を調製した。調製した試料の励起エネルギー移動反応を定常蛍光スペクトルから観測し、その結果、エネルギー移動効率は最大で約99%であり、非常に高効率なエネルギー移動反応を達成できた。また、時間分解蛍光スペクトルの測定によるエネルギー移動反応の観測結果から、そのエネルギー移動反応が30 ps以内に起こっていることが分かった。Y. Kobuke *et al.*¹⁰⁾により検討された環状ポルフィリン構造体 (1つの構造体内のポルフィリン数は10個) 内における共有結合を介した励起エネルギーホッピングのタイムスケールは約8 psであり、本系のエネルギー移動反応も同程度の速度であると考えられる。

また、この系ではエネルギードナー分子間のエネルギー移動反応 (エネルギーマイグレーション反応) も発生していることが分かった。図4は系内のドナー分子とアクセプター分子の比率を変化させた場合のエネルギー移動効率の推移である。縦軸はエネルギー移動効率、横軸はアクセプターに対するドナーの分子数比 ($[\text{Donor}] / [\text{Acceptor}]$) を示している。この比率が大きい状態ではドナー分子と隣接したアクセプター分子の数が減少するため、エネルギー移動効率が低下する。これは、*m*-TMPyPをエネルギードナー、*p*-TMPyPをエネルギーアクセプターにしたエネルギー移動反応³⁾において顕著に観測されている (図4)。しかし、本系では $[\text{Donor}] / [\text{Acceptor}] = 15$ の場合でもエネルギー移動効率80%以上を維持している (図4)。これは、ドナー分子 (Fluorone分子) 間でのエネルギー移動反応を経由することで直接隣接していないアクセプター分子へと励起エネルギーが移動可能になったことを示している。このようなエネルギーマイグレーション反応はドナー分子間の *J* 値が大きいこと ($J = 2.9 \times 10^{-13} \text{ M}^{-1} \text{ cm}^3$) で引き起こされる。光捕集系の構築という観点では、ドナー、アクセプター間の *J* 値だけでなく、ドナー分子間の *J* 値も非常に重要であるということを新たに示した。

3. 1種類の色素への励起エネルギー集約反応⁹

加えて、新たに検討したFluoroneと*p*-TMPyP、そして*m*-TMPyPも加えることで三成分系でのエネルギー移動を検討した (図5)。それぞれの色素は励起エネルギーが異なり、その順番はFluorone (2.1 eV) > *m*-TMPyP (1.9 eV) > *p*-TMPyP (1.8 eV) という順である。多成分系のエネルギー移動では、励起エネルギーが一番小さい色素に励起エネルギーが集約される。図5に示したのは、エネルギー移動反応の測定結果から求めたエネルギー移動の経路とその経路に進む割合である。この結果、励起エネルギーが*p*-TMPyPに集まることが確認できた。光捕集系は最終的に光反応系へと励起エネルギーを集約する必要があるが、構築した光捕集系と光反応系との連結を考えた場合、本系では励起エネルギーの小さい光触媒を用いることで、スムーズに光反応系へエネルギーを受け渡すことが可能になる。この粘土-色素複合体はある程度自由に用いる色素を選択できるため、様々な光反応系と連結可能な柔軟性の高い系である。

4. 積層系における層間エネルギー移動反応¹⁰

これまでは水中で分散・剥離した粘土ナノシート上でのエネルギー移動反応を扱ってきた。しかし、分散状態では系全体の光学密度は低く、太陽光を吸収しきことは困難であった。また、単純に系全体の密度を上げると散乱による光の散逸や自己消光反応による励起エネルギーの損失などが起こり、光捕集反応の効率を低下させることになる。高効率な光捕集反応と系の高密度化を実現するため、規則構造の三次元化を目指した。その手法として粘土ナノシートのLangmuir-Blodgett (LB) 法による積層化を検討した。LB法による粘土単層膜の作製はA. Yamagishi *et al.*⁶⁾により検討されており、非常に精緻な膜を作製することが可能である。色素は、同一平面上では高効率にエネルギー移動反応が進行した図3の*m*-TMPyP (エネ

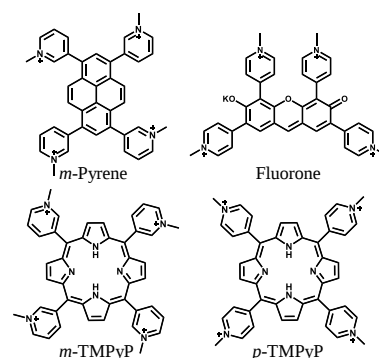


図3. 検討に用いた色素の構造式

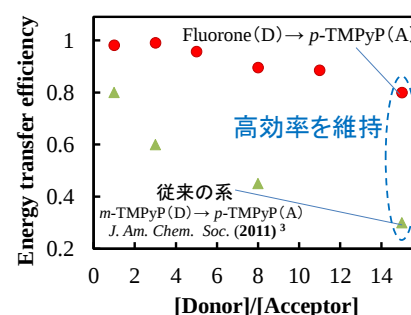


図4. $[\text{Donor}] / [\text{Acceptor}]$ を変化させた際のエネルギー移動効率⁷⁾

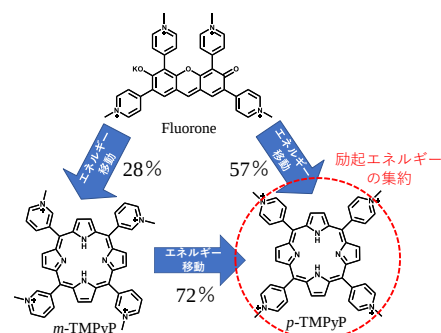


図5. 3種色素間のエネルギー移動の模式図

図中の割合は各エネルギー移動パスの比率を示している。

ルギードナー)と p -TMPyP(エネルギーアクセプター)を用いた。

まずガラス基板上にLB法によって粘土ナノシートの単層膜を形成した。そこに m -TMPyPを吸着させ、さらにもう一度LB法によって粘土単層膜を付与し、粘土積層膜を形成する。その積層膜に p -TMPyPを吸着させ、図6のような2種類の分子を付け分けた粘土-色素複合膜を作製した。

そして、積層膜内でのエネルギー移動反応を検討したところ、実際にエネルギー移動反応が観測され、下層のポルフィリンから上層のポルフィリンへのシート面を横切る方向にエネルギー移動(図6)を達成し、そのエネルギー移動効率は最大85%であった。この結果から、単層ナノシートを積層するというボトムアップ方式によって、規則構造をある程度維持したまま三次元構造を構築することができることを示した。本研究を足掛かりに、3次元に色素が配列制御された積層型人工光捕集系を構築することができると考えている。

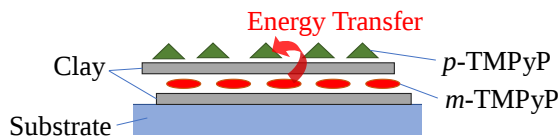


図6. 粘土-色素複合体積層膜の模式図

5. 最後に

本研究では、人工光捕集系の構築を目指して高効率な励起エネルギー移動反応を検討した。高効率なエネルギー移動反応には色素分子の選択、組み合わせが非常に重要であり、色素分子の組み合わせによっては同種分子間のエネルギー移動反応“エネルギーマイグレーション反応”が起こりうるということを示した。また、その非常に重要な色素選択を実現可能な系の自由度の高さが色素-粘土複合体の大きな特徴である。光触媒の導入も可能¹¹であり、最終的には人工光合成系の構築も可能であると考えている。

加えて本稿では、著者の博士論文テーマである“三次元積層型人工光捕集系の構築”を通して、粘土-色素複合体の集合構造の柔軟性や、その柔軟性を生かしたボトムアップ方式による規則構造の高次化の可能性を感じ取っていただきたいと思う。低次元系材料には今後も注目していきたい。

謝辞

本研究を行うにあたり、首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域の高木慎介教授と嶋田哲也助教よりご指導を賜った。また、本研究は日本学術振興会特別研究員奨励費(15J06785)の支援を受けて行われた。この場を借りて、厚く御礼申し上げる。

参考文献

- (a) M. K. Panda, K. Ladomenou and A. G. Coutsolelos, *Coordination Chem. Reviews*, **2012**, 256, 2601.; (b) R. Takahashi and Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 2372.; (c) I. -W. Hwang, M. Park, T. K. Ahn, Z. S. Yoon, D. M. Ko, D. Kim, F. Ito, Y. Ishibashi, S. R. Khan, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, C. Ikeda, R. Takahashi, K. Ogawa, A. Satake and Y. Kobuke, *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 3753.
- T. Egawa, H. Watanabe, T. Fujimura, Y. Ishida, M. Yamato, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Yoshida, H. Inoue and S. Takagi, *Langmuir*, **2011**, 27, 10722.
- Y. Ishida, T. Shimada D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue and S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 14280.
- T. Okada, Y. Ide and M. Ogawa, *Chem. Asian J.*, **2012**, 7, 1980.
- T. Forster, Delocalized Excitation and Excitation Transfer. In *Modern Quantum Chemistry*, Part III, O. Sinanoglu Ed.; Academic Press: New York, 1965, 93-137.
- K. Inukai, Y. Hotta, M. Taniguchi, S. Tomura and A. Yamagishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 8, 959.
- Y. Ohtani, T. Shimada and S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119, 18896.
- Y. Ohtani, Y. Ishida, Y. Ando, H. Tachibana, T. Shimada and S. Takagi, *Tetrahedron letters*, **2014**, 55, 1024.
- Y. Ohtani, S. Kawaguchi, T. Shimada and S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 2052.
- Y. Ohtani, H. Nishinaka, S. Hoshino, T. Shimada and S. Takagi, *J. Photochem. and Photobio. A*, **2015**, 313, 15.
- (a) D. Tatsumi, T. Tsukamoto, R. Honna, S. Hoshino, T. Shimada and S. Takagi, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 1311.; (b) T. Tsukamoto, T. Shimada, T. Shiragami and S. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **2015**, 88, 578.

著者紹介

大谷優太（おおたにゆうた）

山陽小野田市立山口東京理科大学工学部応用化学科・助教

略歴：2016～2017年 日本学術振興会特別研究員（DC2）

2017年3月 首都大学東京大学院都市環境科学研究科分子応用化学域 博士課程修了

2017年4月 現職

現在の研究分野/テーマ：色素増感太陽電池、グラフェン、触媒



■研究室紹介■

福岡工業大学 工学部 生命環境科学科 宮元研究室

福岡工業大学 宮元展義

福岡工業大学は、JR 博多駅から鹿児島本線で 15 分の、アクセスの良い立地（福岡県福岡市東区）にあります。池と綺麗な芝生が手入れされたキャンパスは、JR 福工大前駅に直結しています。大学は、工学部、情報工学部、社会環境学部（文系）の 3 学部からなり、学部の学生数は 4000 名程度です。短期大学、附属高校も併設されており、お昼の食堂はとても賑やかになります。学生達は福岡県を中心に、熊本、佐賀、鹿児島などの九州各県や、山口県などからも集まっています。福岡市は、明太子、博多ラーメン、もつ鍋、クエ、フグ、牡蠣小屋、鉄鍋餃子、水炊きなどのグルメも豊富で、空港も博多駅から 5 分と近く、程良く都会で、コンパクトにまとまった、便利で住みよい街です。



福岡工業大学キャンパスの写真（福岡工大ホームページより）

たった3人の学生とともに、何もない部屋からスタートした宮元研究室でしたが、一昨年には10周年を迎え、これまでに博士3名、修士16名、学士71名が卒業しています。卒業生達が企画してくれた10周年記念パーティには沢山のOB・OGが集まって懐かしい顔を見せてくれつつ、活躍の様子を伝えてくれました。

現在の宮元研究室には、宮元の他にスタッフとしては、大背戸豊博士研究員、山本伸也博士研究員、Rajesh Madhu博士研究員（JSPS）、稲富巧技術員が、所属しており協力して研究室を運営しています。一方、研究室が所属する生命環境科学科（来年度から生命環境化学科に名称変更）には、生物や食品科学が好きな学生や環境科学に興味のある学生が多く、物質化学系の宮元研では学生集めに苦労する年もあります。幸いにして2017年度には、修士10名、研究生1名、4年生5名、仮配属の3年生3名と、事務員1名とスタッフ5名を合わせて**総勢25名**の研究室となっています。この中には、中国とタイからの留学生3名、インドからのMadhu博士研究員や、JSPSの国際化事業で半年滞在してくれたフランス・オルレアン大Regis Guegan先生などが含まれており、国際色も



宮元研 10 周年記念会での記念撮影

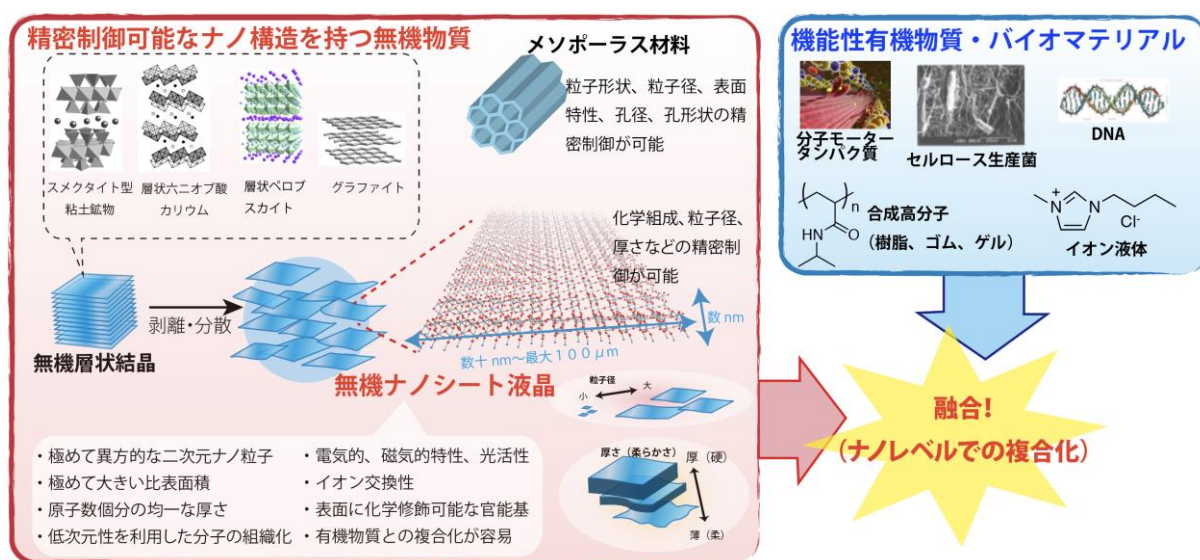
豊かです。宮元自身も、昨年から今年にかけて、学振・国際共同研究加速基金を利用して、フランス・パリ南大学Patrick Davidson教授の研究室に長期滞在し、その間、レンヌ大学Pascal Panizza教授、ボルドー大学小田玲子教授、ドイツ・バイロイト大Josef Breu教授などを訪問して見聞を広め、国際共同研究などを通して、学生達に新しい風を吹き込もうとしています。

さて、宮元研の研究内容は「**無機ソフトマテリアルの研究**」と称することにしています。宮元は、早稲田大学応用化学科「無機材料化学」の黒田一幸先生の研究室出身で、その後、東京農工大と原子力機構ソフトマター中性子散乱研究グループでの博士研究員職を経て、福岡工業大学に赴任しました。農工大時代にお世話になった、黒田研の先輩である中戸晃之

先生（現 九州工業大学教授）のおかげもあり、現在では無機層状結晶から得られる**ナノシート分散系**を研究の基軸に据えつつ、無機化学系研究としては少々異質とも思われる「**ソフトマテリアル**」の視点を重視した研究を展開しています。**ナノシート分散系の液晶相などのコロイド系、高分子と無機物を複合化したゲルやエラストマー**、さらにこれらを「ソフトマテリアル」の観点で効果的にキャラクター化するためのテクニックとノウハウ（**小角X線散乱、光散乱、共焦点レーザー顕微鏡、レオメーター**など）が、宮元研究室の研究の特徴です。最近では、モータータンパク質などのアクティブソフトマター、DNAナノテクノロジー、食品廃棄物や天然材料の有効利用、微生物を利用した材料合成、分子ロボティクス、光デバイス開発、マイクロ流路デバイス、メソポーラスシリカ、有機液晶、構造色材料など、様々な分野との融合研究も展開しています。これまでは基礎的な研究に力を入れてきましたが、地道に築き上げてきた基盤技術に目をつけた企業の方からも声をかけて頂くようになり、電子デバイスなど具体的な実用化を見据えた**企業との共同研究**も始まっています。



パリ南大学で共同開催した研究会の懇親会



ナノシートなどを中心とした研究の概要



宮元研で使用する主な実験設備

さまざまな機能を持つ無機有機ナノ複合素材の合成と応用

熱や応答して変形する非対称構造のゲルアクチュエーター (人工筋肉)

力学刺激に応答して色が変わる物質

物質刺激で高速に可逆変形する層状結晶 (*Nature Commun.* 2013, *JACS* 2014, *Chem Commun.* 2015) (共同研究: 物材機構)

電気光学デバイス (光シャッター) (共同研究: 九州大学)

ナノシートと高分子ミセルから得られる多孔質材料 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2015)

ナノシートコロイドを利用した光化学反応制御 (人工光合成にむけて) (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, *JPCB* 2009)

水と土から得られる低環境負荷のナノシート液晶 (*Adv. Mater.* 2002, *J. Phys. Chem. B* 2004, *Chem. Asian J.* 2011, *Chem Commun.* 2004, 2010, *Phys. Rev. E* 2012)

マイクロ流路方による複合ゲル微粒子合成 (共同研究: 東工大)

ナノシート液晶を固定化した異方性ゲル (*Chem. Commun.* 2013)

軽く丈夫で安くて燃えないナノシート液晶複合プラスチック (企業との共同研究)

高い柔軟性と透明性を持つガスバリア膜 (企業との共同研究)

色材やセンサーに利用可能な構造色コロイド

複合ゲルの分子ロボットへの応用 (科研費新学術領域の大型プロジェクト 2012-2017)

福岡工業大学 物質・エネルギーデバイス研究センター The Materials and Energy Device Research Center of Fukuoka Institute of Technology (FIT-ME)

文部科学省 私立大学戦略的研究基盤形成支援事業

無機有機複合型誘電エラストマー材料に基づく、ソフトアクチュエーターおよび発電素子の開発 (文科省の大型プロジェクト 2015-2019)

宮元研の研究内容の紹介

一方、昔からの友人のツテで、新学術領域「分子ロボティクス」の計画班メンバーを5年間務めさせて頂いたこともあり、化学以外の分野との融合にも興味を持っています。2015年には、「革新的エネルギーデバイスの開発：ナノ複合誘電素材の創成と実装」というテーマで、文部科学省私立大学戦略的研究基盤形成支援事業に採択して頂き、学内の機械工学や情報科学の先生方とも協力しながら、福岡工業大学 物質・エネルギーデバイス研究センター (Materials and Energy Device Research Center of Fukuoka Institute of Technology (FIT-ME)) を設立しまして、現在もプロジェクト研究を進めています。このプロジェクトでは、ナノシートなどのナノ構造無機物質とエラストマーなどを複合化させた新素材を合成するだけでなく、新素材を実際に実装・制御して、発電素子やアクチュエーターなどのエネルギーデバイスとして動作させることを目指した研究を推進しています。プロジェクトで頂いた研究費で、念願の、小角X線散乱装置 (RigakuのNANO-PIXという最新型) を購入する事ができ、研究がはかどるようになりました。



プロジェクトに関連して福岡工大にて開催された FIT-ME symposium での記念撮影

さて、宮元の性格もあり、研究室は真面目ばかりでなく、遊び心も大事にし、メリハリをつけて楽しく、がモットーです。研究室には、ワインセラーとワイングラスを備えており、毎月一度、論文紹介をしながらのワイン会を開催しています。ワインを飲みながらリラックスした雰囲気の中で、学生が紹介する論文についての「真面目な雑談」をしているうちに、論文タイトルや要旨に含まれる重要なキーワード、英語読解のための知識、さらにはアカデミック業界の裏話などが自然と学生の頭にインプットされていき、アカデミックな世界を気楽に

楽しむ雰囲気が醸成されます。そして、アカデミックへの憧れが、修士や博士への進学を促進させ、研究室の発展に貢献してくれます。面白いことに、居酒屋の不味いワインばかり飲んでいてワイン嫌いだった学生が、最近では自分でワインを買ってきてセラーに保管したあげく、一緒に飲みましょうと誘ってくるようになり、嬉しい限りです。このようにして、研究以外のことにも興味を持ち時間を費やすことのできる余裕や、社会に出て出世するために必要になるコミュニケーション能力も培われていると信じています。

九州という土地柄なのか、福岡工大の学生たちはとても素朴で純粋で、一生懸命頑張ってくれる子達ばかりです。このような学生達に囲まれて、研究を進められることが大変嬉しいと思う毎日です。



ワイン会での様子と研究室のワインセラー

著者紹介

宮元 展義（みやもと のぶよし）

福岡工業大学工学部 生命環境科学科 准教授

略歴： 2001 年東京農工大学 JST 研究員、2003 年早稲田大学 JST 研究員、2004 年学位取得（博士（工学）（早稲田大学））、2004 年原子力機構博士研究員、2007 年福岡工業大学講師、2010 年から現職。

現在の研究分野/テーマ：無機層状物質、無機ナノシート、コロイド科学、ソフトマテリアル、液晶、高分子ゲル、高分子エラストマー、小角散乱法、メソポーラスシリカ、無機/高分子ナノ複合材料、分子ロボティクス、アクティブマター、DNA ナノテクノロジー、エネルギーデバイスなど

e-mail: miyamoto@fit.ac.jp

web: <http://www.fit.ac.jp/~miyamoto>



■ 関連学会レポート ■

第6回サマーセミナー in 気仙沼

2017年9月7日～8日

第6回サマーセミナー世話人
芥川智行（東北大学多元物質科学研究所）

第6回のサマーセミナーが2017年9月7日から8日にかけて、宮城県気仙沼市大島で行われました。第3回（新潟県佐渡ヶ島）、第4回（福岡県志賀島）に引き続いての離島開催となりました。2018年度には気仙沼大島大橋が完成予定であり、交通の便も良くなりますが、今回は、約30分のフェリーの旅で大島に渡る最後のチャンスでした。東日本大震災にて甚大な被害を受けた気仙沼市は未だに復旧の途上であり、フェリー乗り場周辺を含め大規模な工事が行われていました。また、市街地から離れた海岸沿いの地域では、震災から7年の歳月が過ぎようとしているのに、未だに復旧の目処が立たない地域もあります。今回のセミナー参加者には、東日本大震災の爪痕と日本が抱える大きな問題を改めて考える良い機会であったと思います。

「 π 電子系化合物の光および磁気機能を次元性とダイナミクスで制御する」という題目で、 π 電子系有機材料が示す伝導性・磁性・光機能性と分子や分子集合体のダイナミックな性質を融合させた有機物性科学の進展に注目したセミナーを開催しました。次元制御と π 電子系化合物の接点をもたらし研究への展開を討論することで、次世代の先端機能材料の創製に向けた展望を、セミナーに参加した教員と学生で熱く議論できたと思います。セミナーでは、分子性結晶の光および磁気物性に関する先進的な研究をされている宮坂等先生（東北大）より「多孔性層状分子磁石：磁気イオニクスとガスセンサー」、坂井賢一先生（千歳科技大）より「水素結合の自由度向上による蛍光機能開拓」、鈴木康孝先生（山口大学）より「粘土鉱物の層間に取り込まれた有機分子の光機能」、藤村卓也先生（島根大）からは「無機ナノシート層間における色素のクロミック特性と制御」の演題で4件の招待講演が行われました。また、学生講演は、山口大学の長下敬君「光渦の放射圧により誘起されるコロイド中のニオブ酸ナノシートの配向」、東北大学の中根由太君「スルホン酸基を導入した2-(2'-ヒドロキシフェニル)ベンゾチアゾール結晶における分子構造変化と発光クロミズム」、福岡工業大学の加藤利喜君「ナノシート/微小管の混合系が形成する液晶構造と温度応答」、最後に首都大学東京の佐野奎斗君「Size-Matching Effect を利用したチタニアナノシートとカチオン性ポルフィリンの複合体形成挙動」より、4件の発表が行われました。恒例となっているポスター発表のショートプレゼンテーションも行われ、活発な研究交流のチャンスが得られたと思います。また、特別講演として、東日本大震災の語り部である「尾形幹男様」をお招きして「震災の講話」をお聞かせ頂く貴重な機会にも恵まれました。夕食後のポスター発表も27件の申し込みがありました。今回のセミナー会場である大島休暇村を貸し切りにしたこともあり、教職員と学生の深夜に及ぶ熱気あふれる意見交換が行われました。

最後に、招待講演をご快諾頂いた先生方、学生ポスターおよび学生講演の審査を快くお引き受け頂いた先生方、および全ての参加者の皆様に御礼を申し上げます。また、本セミナーの運営・準備の大多数を快く担当してくれました芥川研究室の二郷愛様と小野寺保子様にここで感謝いたします。今回のセミナーは、東北大学多元物質科学研究所より「人・環境と物質をつなぐイノベーション創出ダイナミックアライアンス、物質・デバイス領域共同研究拠点」および協賛企業（リガク、和光純薬、泉テック、島津製作所、東陽テクニカ、マイクロトラック・ベル、ナカライテスク、東北測器）からの資金的な援助を受けました。ここに、厚く御礼申し上げます。

参加者：招待講演4名、教職員14名、学生34名

優秀講演賞：中根由太（東北大院工）、加藤利喜（福岡工大院工）

優秀ポスター賞：田代啓悟（山口大院創成科学）、岩本健太郎（東京農工大院工）、川崎渉（東北大院工）、志藤奈波（東北大院理）、西山浩史（東北大院工）



■ 会告 ■

【主催行事】

日本化学会第98春季年会 特別企画

「反応場の次元性が創出する次世代光化学材料」

日時：2018年3月23日（金） 13:30-16:30

会場：日本大学理工学部 船橋キャンパス

趣旨：反応場はすべての化学過程に関わるため、その理解、利用は化学において極めて重要である。本特別企画では、反応場の次元性に焦点をあて、特に次元性の効果を受けやすい化学現象としての光化学の視点から、それぞれの次元性材料の特徴について議論する。それぞれ次元性のある材料（DNA、固体表面、層状化合物、MOF、蛋白質など）を精力的に研究しているエキスパートを本特別企画で糾合し、次元性材料について包括的に議論する場を提供することを目的とする。

プログラム

13：30－13：35 はじめに（山口大院創成科学）川俣 純

13：35－14：05 アト秒位相分解・波動関数イメージング（早大先進理工）新倉 弘倫

14：05－14：30 蛍光のblinking観測による核酸構造の1分子分析（阪大産研）川井 清彦

14：30－14：55 半導体ナノシートを用いた水分解光触媒の開発（熊本大工）伊田 進太郎

休憩

15：05－15：30 二次元性材料が提供する興味深い光化学反応場（首都大院都市環境）高木 慎介

15：30－15：55 フォトン・アップコンバージョンにおける次元性（九大院工）楊井 伸浩

15：55－16：25 蛍光タンパク質内の3次元環境と発色団特性（阪大産研）永井 健治

16：25－ Closing remarks（新潟大院工）由井 樹人

■編集後記■

ニュースレター16号を発行することができた(我々の不手際で発行予定日から遅れてしまいましたが...)。今回は、本ニュースレターでは初めての試みとして、特定の材料(層状複水酸化物, LDH)にフォーカスした特集号とした。LDHの合成, 応用, 構造解析において、活発に研究されている先生方に珠玉の総説(トピック)を執筆いただいた。LDH研究のパイオニアの1人でおられる成田榮一先生に巻頭言を執筆頂けたことも、編集冥利に尽きる。本特集は、LDHが包括的に紹介された重厚な内容となっている。さらに、博士論文紹介、ならびに、研究室紹介に関しても、執筆頂いた先生方の色が良く表れた内容で、大変興味深い。本号では、ニュースレターの醍醐味、今後の方向性の一例を示すことができたと考えている。最後に、年末年始のご多忙な折に執筆いただいた先生方に、この場を借りて改めて感謝の意を表したい。

2018年2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16, 2018 編集委員

井出 裕介 物質・材料研究機構 MANA

笹井 亮 島根大学 総合理工学部

鈴木 康孝 山口大学 大学院創成科学研究科