

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22号

(2020年8月)

1. 巻頭言  
「セレンディピティ？」  
低次元系光機能材料研究会 会長 井出 祐介
2. レビュー  
「「ロバスト」な微粒子集積型構造発色性コーティング」  
広島大学 片桐 清文
8. トピック  
「層状水酸化物ナノ結晶からなる構造体の機能」  
広島大学 樽谷 直紀
- 1 1. トピック  
「エレクトロアクティブナノシートよもや話」  
信州大学 杉本 渉
- 1 4. トピック  
「有機シロキサン系フォトメカニカル材料の設計」  
早稲田大学 下嶋 敦
- 1 6. トピック  
「イオン液体を用いたジルコニアナノシートの合成」  
東京理科大学 勝又 健一

## 18. トピック

「電子励起状態のキラリティ検出：過渡円二色性測定」

東北大学 荒木 保幸

## 20. トピック

「Ni/Al系層状複水酸化物の陰イオン選択性に関するラマン分光研究」

立命館大学 藤井 康裕

## 24. 関連学会レポート・会告

## 27. 編集後記

# セレンディピティ？

低次元系光機能材料研究会 会長 井出裕介

私には所謂セレンディピティは備わっていないことを断ったうえで、私が目指す「セレンディピティ(?)」を説明し、本号の巻頭言、そして、本研究会新会長としての所信表明に代えさせていただきます<sup>1,2)</sup>。

人工知能による機械学習研究も活発化してきた昨今、私のような(材料)科学者が将来どう社会貢献できるかを考える機会が増えました。人口知能が発見できない、予想だにしない材料・機能を生み出せば良いわけですが、それを目指し漠然と取り組んできたことを言葉に表そうとした時、ふと頭をよぎったのが「予期せぬ結果が出たら隠さないで下さいよ、卒論を開始する時と発表する時とで研究内容が違った方が面白いんですよ」という師匠(小川誠先生、現VISTEC)の言葉でした。当時は真意をあまり理解していませんでしたが、今では「基礎(自由)研究には常に新たなシーズが隠れていることを意識し、予期せぬ結果が得られた時には新たな研究目的へと柔軟に方針転換する」と解釈し、それをモットーに学生やポスドクを指導していることに気付かされました。実際には、既存の材料を作るために同材料では報告例のない合成方法を試す、あるいは、既知の処理のある材料に対して初めて試みる、といった作業から研究を始めているに過ぎませんが<sup>3,4)</sup>、当初予想していなかった材料も作れるようになってきました。最近では、マグネタイトを作ろうとしていたらグリーンラスト(緑の鉄錆)、しかも従来のものとは異なり高い酸化安定性を示すものができたり、似たような過程でグラフェンの酸化鉄版であるヘマテン<sup>5)</sup>が偶然できたりといった好例があります<sup>6)</sup>。学生・ポスドクの皆さんが昼夜問わず実験した結果であることは言うまでもありませんが、「新しい物質を同定するための情報収集能力」と「愛着ある物質を捨て新しい物質にフォーカスできる柔軟性」を育ててきたからこそその結果でもあり、そういった(後天的に備わる)能力もセレンディピティだと私は考えたいです。

私が勤めるNIMS国際ナノアーキテクトニクス研究拠点では、青野正和前拠点長の理念「研究成果は会話の数に比例する」が体现されています。日々の些細な観察事実や実験結果を忌憚なく語り合うことが人工知能に勝る大きな成果へつながり、そういった融合の場を提供していくことも本研究会の使命と考えています。

## 参考文献

- 1) 昨年の第9回サマーセミナー(高知大学)でも所信表明いたしましたでしたが、頭の回転が遅い私らしくグダグダなものとなってしまいましたので、今回改めて表明する次第です。
- 2) このように心の声を注釈として記す様式は、私の愛読書の1つである「大谷文章著、光触媒標準研究法、東京図書(2005)」をオマージュしたものです。ページ内の半分以上が内容と関係ない注釈(心の叫び)で埋められている箇所も多々あり、専門書としてだけでなく一般書としても思わず読み進めてしまう一冊です。
- 3) スカラーシップを持つ留学生やJSPSポスドクの場合使える材料に限られるため、必然とこうなることがあります。
- 4) 私の師匠も卒修論生の研究テーマを同じように設定していたような…師匠が「材料科学は真似っこだよ」と言っていたことに勇気づけられます。
- 5) A. Puthirath Balan *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2018**, *13*, 602.
- 6) 私にとって知識・経験の乏しい材料が得られることも多く、論理武装が不十分なまま学会・論文発表してしまうこともあるため「そんな事も知らないの?」とか「詰めが甘い!」とご指摘頂くことも…この点は猛省せねばなりません。

## 著者紹介

### 井出裕介 (いでゆうすけ)

物質材料研究機構(NIMS)・主幹研究員/グループリーダー代行

略歴：2007年3月早稲田大学大学院工学研究科修了。前年より同大学教育学部地球科学専修助手。2010年4月より広島大学大学院工学研究科助教。2012年11月よりNIMS国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(WPI-MANA)主任研究員。2018年より同グループリーダー代行、2020年より現在に至る。  
現在の研究分野/テーマ：層状物質など無機低次元材料の機能化



# 「ロバスト」な微粒子集積型構造発色性コーティング

広島大学大学院先進理工系科学研究科 片桐 清文

## 1. はじめに

我々の暮らしを豊かにする様々なモノには多彩なカラーリングがなされている。古代ギリシャ時代の神殿は、当時はその上部は赤や青などの彩色がされていたと伝えられている。現代においても色は様々なかたちで活用されている。例えば自動車は多彩な色で塗装されており、その自動車の運転者に情報を提供する交通標識では、一旦停止などの規制標識は赤色、警戒標識は黄色、指示標識は青色と分類に応じて色分けがなされている。これらにおける色材には主に有機色素を中心とした染料、あるいは無機顔料が用いられている。染料となる有機化合物は、熱や光エネルギーなどによって分解してしまうため、時間が経つと色褪せが起こる。街なかには様々なポスターが貼られているが、一般的にはモノクロよりカラー印刷のものが目を引くが、長期間屋外に貼られたポスターが色褪せた状態になっているのを目にしたことがある人も多いだろう。無機顔料は、有機染料に比べて優れた耐候性を有しているが、その多くに含まれる重金属の毒性への懸念が強くなっている。2009年に開催された第2回国際化学物質管理会議(ICCM2)では、塗料などに含まれる鉛の人への害の問題が焦眉の課題として挙げられ、先進国のほとんどが2020年までに鉛系顔料を廃絶する目標を設定した。本年はまさにその2020年であり、安全な物質を用い、かつ退色しない色材の開発が急務となっている。人類の持続可能な発展を目指す上で、様々な鮮やかな色を示す色材は欠かすことができないことから、環境低負荷で自然調和性に優れた新たな色材の創出がいままさに求められている。その有力な候補の一つとして、「構造発色性材料」に大きな注目が集まっている。自然界をみまわすと、構造色と呼ばれる発色現象が染料や顔料とは異なるメカニズムで鮮やかな色彩を与えていることに気づく。この構造色は屈折率の異なる二種類以上の物質で形成した微細構造において光と物質との波長に依存した屈折・反射・干渉・回折・散乱などの光学現象に基づく物理変化であり、発色の原理が色素等とは根本的に異なっている<sup>2)</sup>。この構造色における発色は、光の波長スケールの微細構造によって生じる光学現象に基づいているため、その微細構造が破壊されない限り退色が起こらない。生物においては、鮮やかな青色を有するモルフォ蝶の羽や孔雀やタマムシにおいて見られる色彩も構造色によるものであることを知る人も多いだろう。驚くべきことに、数千万年前に生息していた甲虫が化石として発見された今日でも鮮やかな色が保たれていることが報告されている<sup>3)</sup>。その羽を構成する成分は化石となることで無機物質に置き換わっているが、その微細構造が転写・保持されているためその発色は退色することなく、長い年月にわたって保たれている。この例は、構造色はその発色原理において光エネルギーのやりとりがないため、色素のように化学変化による退色がないことを示している。すなわち、構造発色性材料は、それを構成する物質を適切に選べば極めて高い耐候性を有することが期待できる。代表的な構造発色性材料として、サイズの揃った球状粒子の集積体によるものがある。自然界におけるその代表例がオパールである。オパールは粒径の揃ったSiO<sub>2</sub>粒子が最密充填の結晶構造を有しており、この周期構造によって光がブラッグ反射することで構造色が発現する<sup>4)</sup>。これに着想を得て、構造色を呈する人工オパールの作製に関する研究も数多く行われている。さらに最近では、粒子を長距離にわたった周期構造、いわゆるコロイド結晶でなく、長距離秩序がなく短距離秩序のみが存在する状態で集積した「コロイドアモルファス集積体」とし、非干渉性の光の多重散乱を抑制するために可視光領域全体に渡って光を吸収する黒色物質を添加した材料が鮮やかな構造色を呈することも明らかにされ<sup>5)</sup>、関連する研究が大きく広がっている。しかしながら、この微粒子集積型の構造発色性材料を塗膜として実際の製品に利用した例はいまだにほとんど見られない。これは、この微粒子集積型構造発色性材料には改善が必要な点がいくつか残されているためである。その要因の一つは構造安定性である。粒子集積体が粒子間の弱いファンデルワールス力のみで形成されている場合、その構造は非常に脆く、容易に壊れてしまい、塗膜としては剥がれ落ちてしまう。別の要因としては発色の安定性もある。粒子集積型構造色の発色は微粒子とその空隙の屈折率差に基づいている。例えばSiO<sub>2</sub>粒子を用いた場合、SiO<sub>2</sub>の屈折率と空気の屈折率の差によって発色している。ここで、水などの液体で塗膜が濡れた場合、粒子間の空隙に液体が侵入してしまう。液体は当然空気よりも屈折率が高いため、粒子との屈折率差は十分ではなくなり、発色が失われたり、色調が変化してしまう。例えば、停止標識は晴天であろうと雨天であろうと、それと認識させるためには常にその色は「赤」である必要があるが、それが雨天で濡れて色が変わってしまうようでは極めて具合が悪い。また集積構造を得る際に用いる球状粒子としては、ポリスチレン (PS) やポリメチルメタクリレート (PMMA) が一般的であるが、その耐熱性についても課題が存在する。このような背景において、これらの粒子集積型構造発色性のコーティング膜で、どのような環境で使用しても安定的にその発色を保持できるようにする、すなわち「ロバストな」構造色コーティングするための試みが現在盛んに行われている。そこで、本稿では「熱」、「濡れ」、「摩擦」の3つの要素それぞれに対して耐久性を発現するロバストな微粒子集積型構造発色性コーティングの開発に関する研究について、様々なアプローチからの取り組みを筆者の研究も交えながら紹介する。

## 2. 耐熱性を付与した構造発色性コーティング

微粒子集積型構造発色材料の作製に最も典型的に用いられる球状粒子はPS粒子、PMMA粒子などの高分子製の粒子である。これはこれらの高分子製粒子が比較的高い耐熱性、耐久性を有しており化学的にも安定であることに加え、乳化重合法によって高い単分散性を有する球状粒子を様々なサイズで容易に合成することが可能なためである<sup>6)</sup>。しかし、例えばPMMAはガラス転移温度が40℃～100℃と低いため、PMMA粒子集積型構造発色性のコーティング膜は耐熱性が低く、その応用が制限されてきた。そのような背景において、TangらはPMMA粒子集積型構造発色性のコーティング膜の耐熱性を向上させるために、用いるPMMA粒子について、モノマーとしてメタクリル酸をメタクリル酸メチルとともに導入することにより、ポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を

向上させることで、粒子集積構造の耐熱性向上が可能であることを示した<sup>7)</sup>。純粋なPMMAの $T_g$ は94.1℃であったが、18.7 wt%ほどメタクリル酸を導入したポリマーの $T_g$ は約145℃とはるかに高くなった。純粋なPMMA粒子の集積コーティング膜の構造色は、100℃まで熱をかけるとその発色が失われてしまうが、18.7 wt%メタクリル酸を導入したポリマーからなる粒子を用いたコーティング膜は粒子の熱による変形が抑えられ、構造発色が170℃程度まで維持できることが明らかにされている。彼らは、高分子系でさらに高い温度までの耐熱性を有する構造発色性コーティングを最近報告している。ここでは、4,4'-チオジフェノールとホルムアルデヒドとの重縮合から得られるポリマー (TPF) を球状粒子として合成する手法を開発し、その集積コーティング膜の構造色を評価している<sup>8)</sup>。TPFは図1に示すように、その主鎖骨格に芳香環を有し、かつ高い含有率で硫黄原子も含んでいる。この構造は、鮮やかな構造発色を可能にする高い屈折率と耐熱性の向上の双方に大きく貢献している。図2には、TPF粒子の集積コーティング膜と比較対象のPS粒子の集積コーティング膜の耐熱試験結果を示している。PS粒子では110℃の環境において、わずか2分でその緑色が失われ始め、10分後には完全に色が無くなっていることが分かる。これに対し、TPF粒子からなるコーティング膜は、その緑色の構造色が250℃の環境下で2時間保持してもほとんど変化していないことが分かる。また、250℃までの加熱を繰り返すサイクルテストにおいても発色が十分に維持されることも示されており、TPF粒子を用いた微粒子集積型構造発色性コーティング膜が高分子系としては極めて高い耐熱性を有していることが証明されている。もちろん、無機粒子を用いることで高分子系よりも高い耐熱性を有する構造発色性コーティングが得られるということは容易に予想される。しかし、ここで問題となるのは、発色を鮮やかにするために添加する黒色物質の存在である。上述のように特にコロイドアモルファス集積体において、鮮やかな構造色を得るためには、非干渉性の光の多重散乱を抑制する黒色物質が重要な役割を果たすが、一般にこれに用いられるのは、カーボンブラックあるいは $\text{Fe}_3\text{O}_4$ であるが、いずれも酸素存在下、すなわち空气中で加熱するとカーボン $\text{CO}_2$ となって失われ、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ は酸化によって赤色の $\text{Fe}_2\text{O}_3$ へと変化してしまい、いずれも黒色物質としての役割を果たせなくなる。Wangらは、カーボン修飾した $\text{ZnS}@\text{SiO}_2$ コアシェル粒子からなるコーティング膜が鮮やかな構造発色を示すことを報告している<sup>9)</sup>。この中で図3に示すように焼成温度の検討を行っており、450℃の熱処理では緑色の発色を保っているが、それ以上の高温になるとカーボンの含有量が徐々に低下し、700℃の熱処理後ではほとんどその色が失われていることが分かる。したがって、例えば、陶磁器の絵付けに使う顔料の代替とするにはその耐熱性は不十分であり、今後、さらなる高温まで耐えることのできる微粒子集積型構造発色性コーティング膜の開発が望まれる。

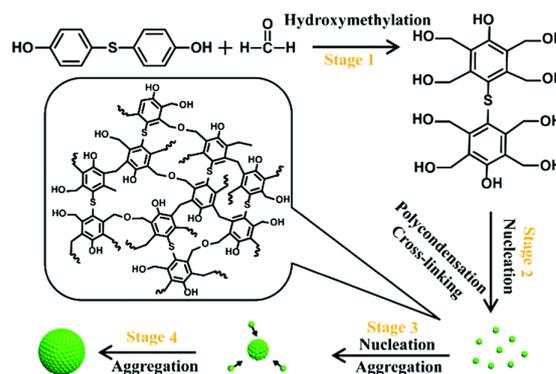


図1. 単分散TPF粒子の合成プロセス. Reproduced with permission from ref 8). Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

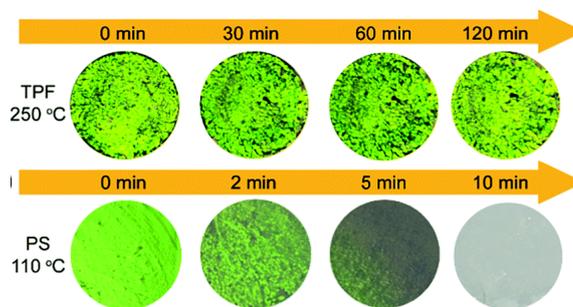


図2. TPF粒子とPS粒子から作製した構造発色性コーティングの耐熱性試験結果. Reproduced with permission from ref 8). Copyright 2017 Royal Society of Chemistry.

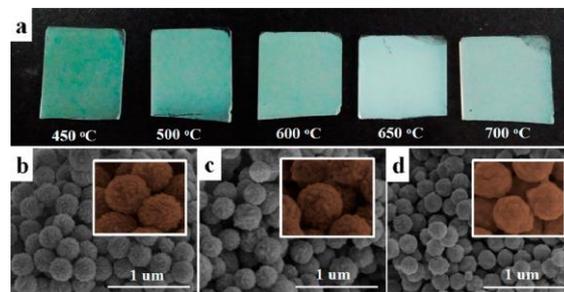


図3. カーボン修飾 $\text{ZnS}@\text{SiO}_2$ 粒子から作製した構造発色性コーティングの耐熱性試験結果とSEM写真. Reproduced with permission from ref 9). Copyright 2016 American Chemical Society.

### 3. 撥水性を付与した構造発色性コーティング

次に、「濡れ」による構造発色性コーティングの色調の変化を抑制する試みについての研究例を紹介する。先に述べたとおり、微粒子集積型構造発色性材料においては、粒子間の空隙に空気より屈折率の高い液体が入り込んでしまうことで、色調が変化してしまうことが大きな欠点である。すなわち、液体の侵入を防ぎ、粒子と空隙の屈折率差を維持することができれば、その色調が維持できる。それを実現する方法として多く試みられているのが、微粒子集積コーティング膜に撥水性を付与することで、粒子間の空隙への水の侵入を防ぐアプローチである。Yangらは、単分散 $\text{SiO}_2$ 粒子をフルオロアルキルシランで表面修飾し、それをスプレー法で塗膜としたコーティング膜が角度依存性のない構造色を呈し、かつ水に対して $155.5^\circ$ の接触角となる高い撥水性も示すことを報告している(図4)<sup>10</sup>。その高い撥水性から、水が粒子間の空隙に入り込むことはなく、水を吹きかけても水をはじくことで濡れることはなく構造色を維持できることを明らかにしている。フッ素系の撥水剤には人体や環境への悪影響の懸念があるため、そのほかの物質によって撥水性を構造発色性コーティングに付与する試みもいくつかなされている。Tangらは、PS粒子から粒子集積型コーティング膜を調製する際にポリアクリレートを添加し、さらに製膜後、カチオン性界面活性剤である塩化セチルトリメチルアンモニウム水溶液に浸漬することで、接触角 $120^\circ$ 以上の高い撥水性が得られることを報告している<sup>11</sup>。Wangらは、 $\text{SiO}_2$ 粒子の集積コーティング膜をスプレーコーティング

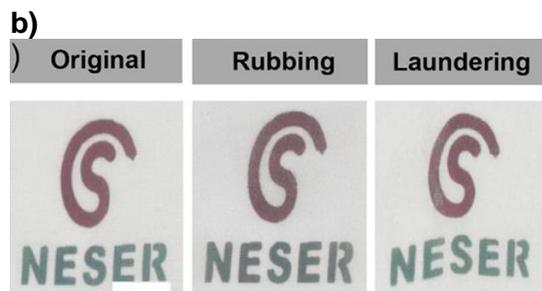
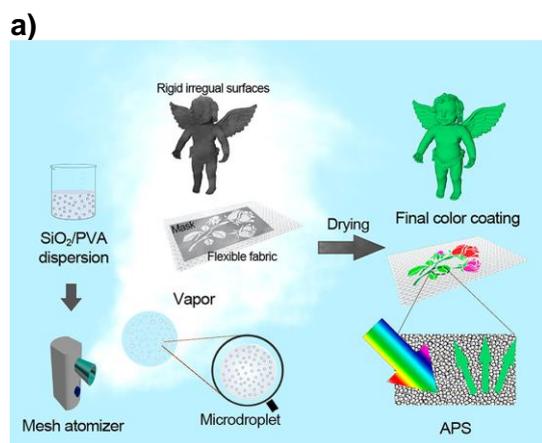


図6. a)  $\text{SiO}_2$ 粒子にPVAを添加してスプレーコーティングで構造色コーティングを行うプロセスの模式図、b) 布にコーティングした構造色膜への摩擦試験や洗濯試験結果。Reproduced with permission from ref 15). Copyright 2018 American Chemical Society.

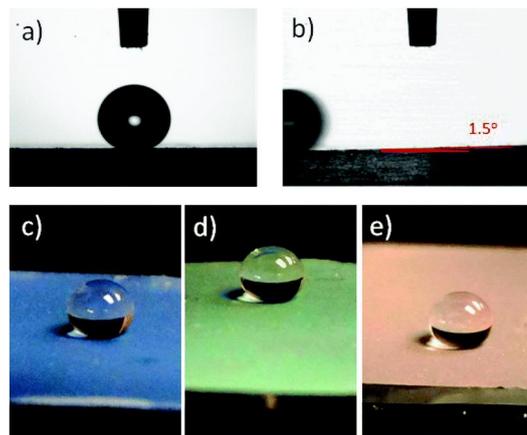


図4. フッ素コート $\text{SiO}_2$ 粒子を用いた構造色コーティングの撥水性。Reproduced with permission from ref 10). Copyright 2014 Royal Society of Chemistry.

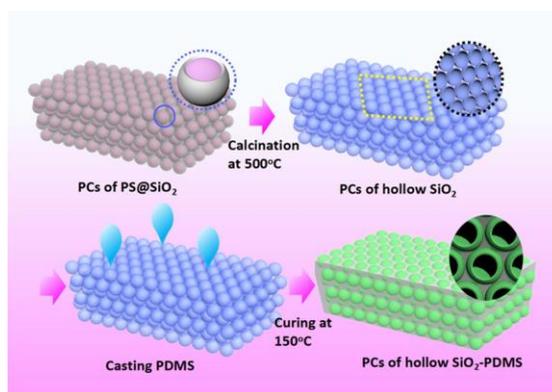


図5. 中空 $\text{SiO}_2$ 粒子の集積コーティング膜において粒子間の空隙をPDMSで充填した複合コーティング膜の作製プロセス。Reproduced with permission from ref 14). Copyright 2016 American Chemical Society.

で作製し、その上にさらにポリジメチルシロキサン(PDMS)をオーバーコートすることで撥水性の構造発色性コーティングを作製している<sup>12</sup>。Shenらは、PS粒子上にポリドーパミン(PDA)を用いて凹凸のあるシェルを形成させ、その集積コーティング膜を調製し、それにPDMSをさらにオーバーコートすることで撥水性構造色コーティング膜を作製している<sup>13</sup>。PDAを用いることで、粒子間の接着性を高め、またその黒色から構造色の鮮やかさを高めるとともに、シェル表面の凹凸構造の存在によって撥水性を高めることも同時に達成している。このコーティング膜は水に対する接触角が $151^\circ$ にまで向上し、未処理の膜と異なり、水に浸漬して引き上げた後も赤い構造色を維持しており、流水を連続的にかけても塗膜は濡れることも剥がれることなく発色を維持することを報告している。そのほかの撥水性の付与以外のアプローチとしては、中空粒子の集積体を調製し、粒子間の空隙を埋めることで、完全に液体の侵入を防ぐインバース構造の構造発色性コーティング膜を作製する手法などがこれまでに報告されている(図5)<sup>14</sup>。

### 4. 耐摩擦性を付与した構造発色性コーティング

これまでに、熱と濡れに対する耐久性を向上する取り組みを紹介してきたが、やはり微粒子集積型の構造発色性コーティングにおける最大の問題は、機械的な耐久性の低さであろう。集積コーティング膜

において、ポリマーや $\text{SiO}_2$ の球状粒子は物理的に堆積しているだけであるため、粒子と基板あるいは粒子間における密着性が極めて低く、膜に衝撃を与えたり、他のものとの間に摩擦が生じたりすると、簡単に剥離してしまう。とりわけサイズの揃った単分散球状粒子は最密充填してもその充填率は74%であり、粒子どうしの接触点は必然的に少なくなってしまう。それゆえ、実用性の観点においてはこれが致命的な欠点となっている。この課題を改善しようとする研究報告が近年特に増えている。その手法は、基本的にはバインダー、すなわち粒子どうしや粒子と基板を接着する成分を添加するものとなっている。Zhangらは、 $\text{SiO}_2$ 粒子の分散液にポリビニルアルコール (PVA) を添加し、スプレーコーティングで様々なものに構造色コーティングしている (図6)<sup>15)</sup>。布にコーティングしたものに対し、摩擦試験や洗濯試験を行った結果を図6b)に示す。いずれの試験後も十分に発色が維持されていることが分かる。この他にもポリアクリレート<sup>16)</sup>やポリウレア<sup>17)</sup>などを添加した系も報告されている。それらの中でも注目すべき取り組みとして、ポリドーパミン (PDA) によるものがある。PDAはムラサキイガイの接着性の足糸タンパク質を模倣したカテコール系高分子である。ムラサキイガイは岩肌などに接着して生活しており、その強力な接着力は構造色コーティングにおいても粒子を接着するのに利用可能である、さらに好都合なことに、PDAは生体に存在する色素であるメラニンとの構造類似性からその模倣体としても研究が進められており、構造色を鮮やかにする黒色物質にもなる。Xieらは $\text{SiO}_2$ 粒子表面にPDAのシェルを形成させ、これをスプレーコーティングして構造発色性コーティングを作製した<sup>18)</sup>。図7に

示すように、 $\text{SiO}_2$ 粒子のみで作製した膜、PDA@ $\text{SiO}_2$ 粒子で作製した膜、PDA@ $\text{SiO}_2$ 粒子で作製した膜をアンモニア蒸気 (AM) で処理をした膜の各種耐久試験前後の写真を示す。 $\text{SiO}_2$ 粒子のみでは十分な発色をせず、また紙やすり試験、フィンガーワイプ試験、超音波処理試験のいずれでも完全に膜が剥離している。一方で、PDA@ $\text{SiO}_2$ 粒子を用いると赤い構造色が視認できるようになり、とりわけAM処理した膜では、その耐久性が向上していることが分かる。PS粒子を用いた系も報告例がいくつかあり、最近では生体由来高分子であるキトサンをさらに添加することでPDAとの間で水素結合を形成させ、粒子間の結合をより強固なものにした報告もなされている<sup>19)</sup>。筆者らの研究グループでも構造発色性コーティングの作製法の開発を行ってきた<sup>20-23)</sup>。その特徴としてあげられるのは、電気泳動堆積法 (電着法、EPD法) を活用していることである。EPD法は、コロイド分散液に導電性のコーティング基材を浸漬し、これと対極との間に電場を印加することで分散液中において帯電しているコロイド粒子を電気泳動させ、コーティング基材表面に堆積させることで微粒子集積型のコーティング膜を作製する手法である。電着法では大面積かつ複雑な形状の表面にも迅速に均一なコーティングができる利点があり、また、印加電圧や通電時間等で膜厚などの制御も容易である。そのような利点から、塗装分野では自動車の車体の塗装などにおいて電着塗装が広く実用されている。筆者らは、 $\text{SiO}_2$ 粒子とカーボンブラック (CB) 粒子をエタノール-水混合溶媒に分散させ、これを用いてEPDを行うことで構造色コーティングができること、さらに図8)に示すようにフォークのような複雑形状の表面にも均一にコーティングできることを報告している<sup>20)</sup>。 $\text{SiO}_2$ 粒子とCB粒子だけでEPDを行った場合、得られる膜の耐摩擦性は他の手法同様に極めて低く、実用には向いていない。そこでEPDを行う際に工夫をすることで、様々な問題の解決を試みている。まず、 $\text{SiO}_2$ 粒

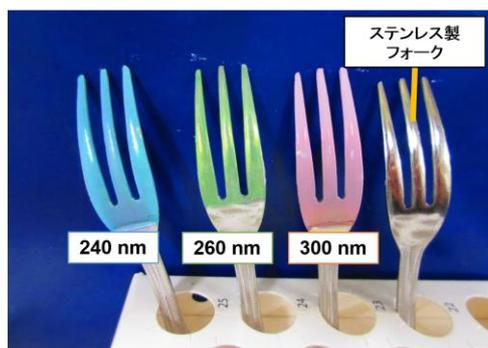


図8. 粒径240, 260, 300 nmのシリカ粒子を用いてステンレス製フォークに泳動電着によって作製した構造色コーティング膜の写真。

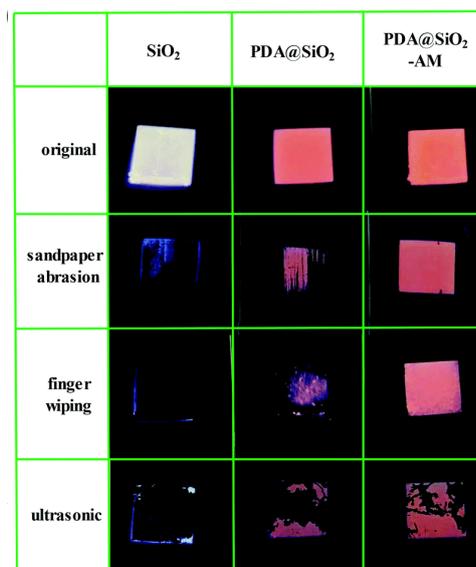


図7.  $\text{SiO}_2$ 粒子のみで作製した膜、PDA@ $\text{SiO}_2$ 粒子で作製した膜、PDA@ $\text{SiO}_2$ 粒子した膜をアンモニア蒸気 (AM) で処理をした膜の各種耐久試験結果。Reproduced with permission from ref 18). Copyright 2018 Royal Society of Chemistry.

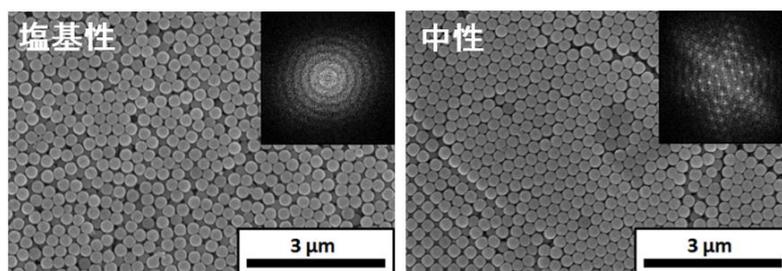


図9. PDDAを添加したカソード電着 (塩基性条件と中性条件) で作製したコーティング膜のSEM観察結果。

子とCB粒子のみの場合、粒子は通常負に帯電しているため、電着はアノードに行われる。しかし、アノード電着の場合、コーティング基材が金属だとその金属がイオンとして溶出し、腐食される懸念があり、実際にはカソード電着のほうが好ましい。そこで、カチオン性高分子電解質を添加して行うことで、カソード電着による構造色コーティングが可能であることを報告している<sup>21)</sup>。この系ではカチオン性高分子電解質として添加したポリジアルリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA) は単に粒子の表面電荷を正に反転させるだけでなく、バインダーとしても機能し、コーティング膜の摩擦耐久性の向上にも貢献している。この系では、pHなどのEPD時の条件を調整することで、コロイド結晶タイプの膜になったり、コロイドアモルファスタイプの膜になったりすることも明らかになっている (図9)。すなわち、ギラツキのある角度依存性のある構造色コーティングと、マットな色調の角度依存性のない構造色コーティングの作り分けが簡便にできることも特徴である。しかし、この構造発色性コーティングでも、摩擦耐久性は必ずしも十分ではない。最近、筆者らは、さらに高い摩擦耐久性を有する構造発色性コーティングをEPDで実現している<sup>22,23)</sup>。EPDの過程においては、電場の印加によって微粒子が電気泳動すると同時にカソード表面では水の電気分解が式①にしたがって起こることでOH<sup>-</sup>イオンが生成し、カソード表面のpHが局部的に上昇することが知られている。



ここで電着ゾル中に金属イオンM<sup>n+</sup>が存在していれば、これがカソード方向に電場によって引き寄せられ、pHの上昇した領域に到達した際に不溶性の金属水酸化物M(OH)<sub>n</sub>が粒子の電着と同時に析出し、バインダーとしてはたらくことが期待できる。いくつかの金属塩を検討した結果、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を用いた系で鮮やかな構造色と高い耐摩擦性を有するコーティング膜がEPDで得られることが分かった。これはMg(OH)<sub>2</sub>が溶解性の低い金属水酸化物であることに加え、硝酸イオンNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が存在していると、水の電気分解反応に加え、カソード表面において式②のようにNO<sub>3</sub><sup>-</sup>が亜硝酸イオンNO<sub>2</sub><sup>-</sup>に分解する反応が起こり、さらに多くの水酸化物イオンOH<sup>-</sup>を生じるためである。

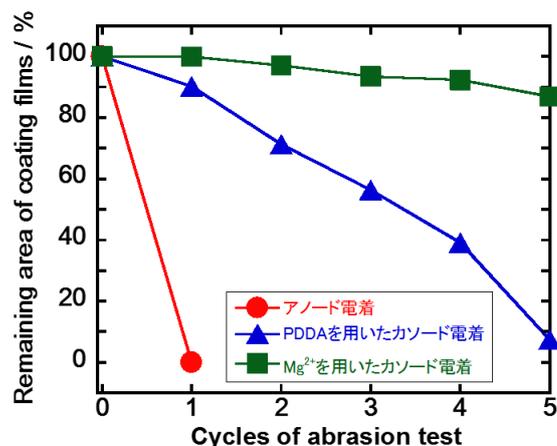


図10. SiO<sub>2</sub>粒子のみのEPDによって作製したコーティング膜、PDDAを添加してEPDで作製した膜、そしてMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加してEPDで作製した膜の耐摩擦試験結果

図10にはSiO<sub>2</sub>粒子のみのEPDによって作製したコーティング膜、PDDAを添加してEPDで作製した膜、そしてMg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加してEPDで作製した膜について、紙やすりによる耐摩擦特性評価試験を行った結果を示している。SiO<sub>2</sub>粒子のみのEPDコーティング膜はわずか1サイクルの試験で全ての膜が剥離してしまい、耐摩擦特性は極めて乏しかった。PDDAを用いて作製したコーティング膜はそれよりも耐摩擦性はあるが、5サイクル後においてはほぼ全ての膜が剥離してしまった。これらに対し、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加してEPDによって作製したコーティング膜は摩擦試験5サイクル後も85%以上の面積のコーティング膜が残存していた。したがって、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加してEPDで製膜する手法においては、SiO<sub>2</sub>粒子の電着と同時にMg(OH)<sub>2</sub>が析出し、これが粒子と基板、あるいは粒子間を接着するバインダーとしてはたらくことで、構造色コーティング膜に極めて高い耐摩擦特性を発現しうることが明らかになった。金属製フォークにコーティングを行い、それを消しゴムに突き刺す試験をしたところ、SiO<sub>2</sub>粒子のみのEPDコーティング膜は非常に脆いため完全に剥がれ落ちてしまったが、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を添加してEPDで構造発色性コーティングを施したフォークでは、消しゴムに突き刺しても塗膜片が落ちることはなく、消しゴムから抜いても金属表面が露出することなく、構造色を十分に保っていた。

## 5. 最後に

本稿においては、微粒子集積型の構造発色性コーティング膜をより「ロバスト」なものにしようとする最近の研究の取り組みについて、筆者らの研究例も交えて紹介した。微粒子集積型の構造発色性材料では用いる粒子のサイズを変えることで、容易に様々な色を生み出すことができる点で大きなメリットと魅力がある。しかし、用いる粒子や色を鮮やかにするために添加する黒色物質の耐熱性が十分でないとその発色性が維持できない。また、コーティング膜が粒子のみの集積体である場合、機械的に極めて脆く、また水に濡れるなどして粒子間の空隙に液体などが入ると屈折率差が変化して、色調が変化してしまうなど、欠点が存在する。本稿で紹介した様々な取り組みは、これらの課題を解決するアプローチであるが、その研究はまだ緒に就いたばかりといえる。ひとつひとつの課題を解消できても、すべての課題を同時に解決できる手法にはい

まだ十分には行きついていない。色材として、従来の有機染料や無機顔料の代替となりうるような構造発色性コーティングを微粒子集積型の材料で実現するためには、関連する研究がさらに発展することが必要であり、筆者らも引き続き注力していきたいと考えている。

## 謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、名古屋大学大学院工学研究科 竹岡敬和 准教授および物質・材料研究機構 打越 哲郎 博士と共同で実施したものであり、日本学術振興会 科学研究費助成事業 (JP16K14388, JP18K19132, JP19H04699, JP20H02439) などの助成により実施された。この場を借りて謝意を表す。

## 参考文献

- 1) J. M. Tomczak, L. V. Pourovskii, L. Vaugier, A. Georges, S. Biermann, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **110**, 904 (2013).
- 2) 木下修一, 生物ナノフォトニクス —構造色入門—, 朝倉書店 (2010).
- 3) M. E. McNamara, D. E. G. Briggs, P. J. Orr, H. Noh, H. Cao, *Proc. R. Soc. B*, **279**, 1114 (2012).
- 4) F. Marlow, Muldarisnur, P. Sharifi, R. Brinkmann, C. Mendive, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 6212 (2009).
- 5) Y. Takeoka, S. Yoshioka, A. Takano, S. Arai, N. Khanin, H. Nishihara, M. Teshima, Y. Ohtsuka, T. Seki, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **52**, 7261 (2013).
- 6) 室井宗一, 高分子ラテックスの化学, 高分子刊行会 (1970).
- 7) B. Tang, C. Wu, T. Lin, S. Zhang, *Dyes Pigm.*, **99**, 1022 (2013).
- 8) F. Li, B. Tang, S. Wu, W. Ma, S. Zhang, *J. Mater. Chem. C*, **5**, 9806 (2017).
- 9) F. Wang, X. Zhang, Y. Lin, L. Wang, J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5009 (2016).
- 10) D. Ge, L. Yang, G. Wu, S. Yang, *Chem. Commun.*, **50**, 2469 (2014).
- 11) Y. Meng, B. Tang, J. Xiu, X. Zheng, W. Ma, B. Ju, S. Zhang, *Dyes Pigm.*, **123**, 420 (2015).
- 12) F. Wang, X. Zhang, L. Zhang, M. Cao, Y. Lin, J. Zhu, *Dyes Pigm.*, **130**, 202 (2016).
- 13) B. Yi, H. Shen, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 1129 (2018).
- 14) X. Zhang, F. Wang, L. Wang, Y. Lin, J. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 22585 (2016).
- 15) Q. Li, Y. Zhang, L. Shi, H. Qiu, S. Zhang, N. Qi, J. Hu, W. Yuan, X. Zhang, K.-Q. Zhang, *ACS Nano*, **12**, 3095 (2018).
- 16) Y. Meng, B. Tang, B. Ju, S. Wu, S. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 3024 (2017).
- 17) F. Meng, M. M. Umair, K. Iqbal, X. Jin, S. Zhang, B. Tang, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 13022 (2019).
- 18) P. Liu, J. Chen, Z. Zhang, Z. Xie, X. Du, Z. Gu, *Nanoscale*, **10**, 3673 (2018).
- 19) H. Shen, Q. Liang, L. Song, G. Chen, Y. Pei, L. Wu, X. Zhang, *J. Mater. Sci.* **55**, 2353 (2020).
- 20) K. Katagiri, Y. Tanaka, K. Uemura, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, *NPG Asia Mater.*, **9**, e355 (2017).
- 21) K. Katagiri, K. Uemura, R. Uesugi, K. Inumaru, T. Seki, Y. Takeoka, *RSC Adv.*, **8**, 10776 (2018).
- 22) K. Katagiri, *J. Jpn. Coc. Colour Mater.*, **92**, 355–361 (2019).
- 23) K. Katagiri, K. Uemura, R. Uesugi, N. Tarutani, K. Inumaru, T. Uchikoshi, T. Seki, Y. Takeoka, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, doi: 10.1021/acsmi.0c10588 (2020).

## 著者紹介

### 片桐清文 (かたぎりきよふみ)

広島大学大学院先進理工系科学研究科・教授

略歴：1998年 大阪府立大学工学部卒業、2002年 奈良先端科学技術大学院大学物質創成科学研究科博士後期課程修了、博士(工学)、2003年 メルボルン大学・博士研究員、2005年 豊橋技術科学大学・博士研究員、2006年 名古屋大学大学院工学研究科・助手(後に助教)、2012年 広島大学大学院工学研究科・助教(後に准教授)(2014年～2016年 文部科学省研究振興局 学術調査官 併任)、2019年 同大学院工学研究科・教授を経て、2020年より現職。

現在の研究分野/テーマ：ナノハイブリッド材料、バイオインスパイアード材料、複合アニオン材料、構造発色性材料など。



## トピック

## 層状水酸化物ナノ結晶からなる構造体の機能

広島大学大学院先進理工系科学研究科 樽谷 直紀

## 1. はじめに

層状金属複水酸化物を代表とする積層構造を持った水酸化物群は、原子層厚の水酸化物シートとアニオン原子・分子が交互に積み重なった結晶構造を持つ。水酸化物を構成する金属カチオンと層間のアニオンは多様に組み合わせることが可能であり、触媒活性や吸着特性をはじめとした種々の機能性を調整できる。金属水酸化物は液中で利用されることが多いため、固液界面で機能性の発揮を助ける微細構造の構築が求められる。

微細構造の制御には、微小な粒子を用いたボトムアップ型のアプローチがよく用いられる。鋳型を使った多孔質構造の作製や異方的に配列した構造の作製などが報告されている。金属水酸化物材料においても様々な構造体を作製されてきたが、大半はサブミクロンスケールよりも大きな構造体であった<sup>1)2)</sup>。一般に金属水酸化物は異方的に結晶成長しやすく、100 nmを下回る大きさに制御することは困難であることが原因である<sup>3)</sup>。これに対してKurodaらは、三脚型の配位子を結晶化抑制剤として用いることで、液中で安定に分散する10 nm程度の金属水酸化物結晶の作製、および多孔質構造の構築を報告している<sup>4)5)</sup>。同時期に著者らは、結晶化に要する溶液のアルカリ化過程を工夫することで微小な金属水酸化物の合成、構造体化を進めてきた。本稿ではナノ結晶の合成、およびそれらを用いた構造体の作製と機能について紹介する。

## 2. 層状金属水酸化物ナノ結晶の合成

エポキシドの開環反応を利用した脱プロトン化は有機化学分野ではよく知られており、無機材料合成への利用はItohらやGashらによって詳細に検討された<sup>6)7)</sup>。著者らはエポキシドの開環反応が均一プロセスである点に着目し、過飽和度を高めることで金属水酸化物の微結晶化を図った<sup>8)</sup>。得られた結晶はナノサイズであったものの、凝集を抑制することは困難であり、自由な構造体の構築には課題が残った。様々な方法を試行する中で、出発原料にカルボン酸を添加すると反応の進行を妨げることなく、凝集を制御できることを見出した(図1)<sup>9)</sup>。得られた試料のX線回折パターンは、シートの積層方向のピークのみを示した。種々の測定結果から、カルボン酸が前駆体の金属錯体に配位することでシート方向への結晶成長が抑制され、ナノ結晶化が実現されることが判明した。このようなカルボン酸の働きは、NaOHを用いた一般的なアルカリ化過程では機能せず、エポキシドを介した溶液アルカリ化がナノ結晶合成の鍵であることが分かった。

合成における化学組成の汎用性は高く、Ni水酸化物をはじめとした種々の遷移金属イオンからなる水酸化物を5 nm程度以下の大きさと合成できる<sup>10)</sup>。また、カルボン酸も様々な種類から選ぶことができ、特定の分子を使用すると親水的な金属水酸化物を疎水的な有機溶媒に安定分散させることも可能である。

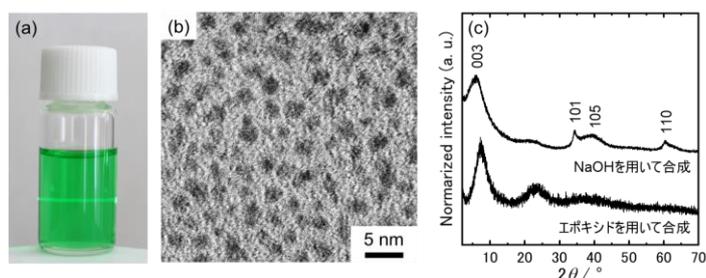


図1 アクリル酸を添加して合成した金属水酸化物コロイド:(a)分散液の様子、(b)透過電子顕微鏡像、および(c)X線回折パターン

3. 規則的なメソ多孔構造を持った薄膜<sup>9),11)</sup>

合成した金属水酸化物をナノサイズのブロックとして用い、高分子鋳型と組み合わせることで規則的なメソ多孔構造を作製した。メソ多孔構造を構築可能な金属水酸化物の化学組成選択幅は広く、二価・三価金属カチオンとモノ・ジ・トリカルボン酸の任意の組み合わせからなる水酸化物ナノ結晶を利用できる。中でも、アクリル酸を取り込んだNi水酸化物の合成は制御性が高く、合成時のアクリル酸添加量によって形成される粒子の大きさを2

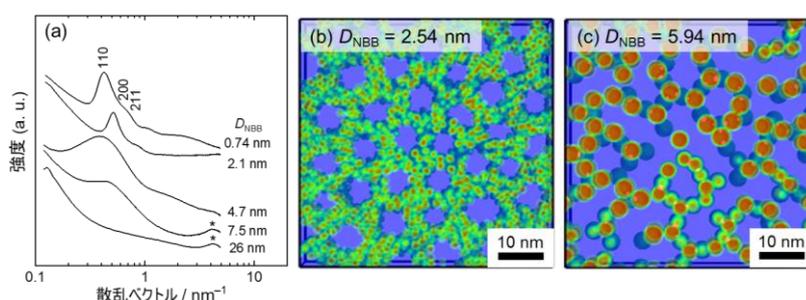


図2 層状水酸化物の粒子径を変えて作製したメソ多孔性材料の(a)小角X線散乱パターン、および(b)(c)シミュレーション結果 ( $D_{\text{NBB}}$ : 粒子径)

nm以下から数十nmまで制御可能であった。この制御性を活かして、ナノブロックである金属水酸化物の大きさがメソ多孔構造の形成・規則性に与える影響を調査し、規則的なメソ多孔構造を得るには一定よりも小さな粒子が必要であることを見出した(図2a)。さらにCoarse-grainedモデルを使ったシミュレーション研究の結果は実験値とよく一致し、細孔径のおおよそ25%を上回る粒子を用いるとメソ多孔構造の規則性が著しく乱れることを明らかにした(図2b、2c)。

メソ多孔構造を有するNi水酸化物薄膜の電気化学特性を調査したところ、メソサイズの細孔を持たない薄膜と比較して100倍以上に大きな放電容量を示した。ガス吸着測定から算出した比表面積はメソ細孔の導入で増加したものの、数倍程度であった。すなわちメソ多孔構造が液体の拡散を効果的に促進し、酸化還元反応に寄与するサイト数を増加させたことで放電容量が著しく増加したと考える。

#### 4. ナノスケールのヘテロ界面を持ったマイクロ球<sup>12)</sup>

上記の手法を用い、アクリル酸を取り込んだ $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のナノ結晶(~2 nm)をそれぞれ合成した。得られた $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のコロイド溶液を等量ずつ混合、噴霧乾燥させ、 $0.5\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot 0.5\text{Ni}(\text{OH})_2$ の組成を持つマイクロ球を作製した。このマイクロ球には $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ のヘテロ界面が多く内在する。比較試料として、 $\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ の固溶体ナノ結晶を合成、噴霧乾燥し、ホモ界面を持つマイクロ球を作製した。

$\text{Co}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}(\text{OH})_2$ 固溶体は $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ との中間に酸化還元電位を示すことが知られており、固溶体ナノ結晶からなるマイクロ球は既報通りの性質を示した(図3)。ここで、ヘテロ界面を持ったマイクロ球も同様に、中間的な電位で酸化還元反応を示した。固溶体に類似した酸化還元電位のシフトは、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ それぞれのナノシートを交互積層した材料や $\text{Co}(\text{OH})_2$ の表面に $\text{Ni}(\text{OH})_2$ をエピタキシャル成長させた材料などでは見られない現象である。著者らが用いた粒子は2 nmと微細であり、大面積のヘテロ界面を導入できることがひとつの要因であると推察し、調査を進めている。

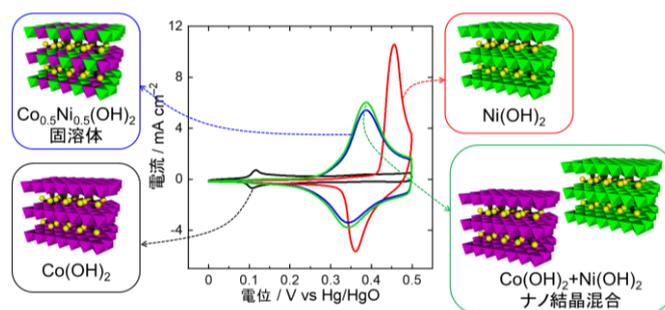


図3 各ナノ結晶を用いて合成したマイクロ球の電流-電位曲線

#### 4. 最後に

本稿で紹介した層状金属水酸化物は近年、電気化学分野を主として関心が高まっているように感じる。水の電気分解や空気電池に関わる酸素生成反応を活性化する触媒作用や、非対称キャパシタへの利用、大気中の $\text{CO}_2$ の補足など、クリーンエネルギー材料や環境材料としての活用がめざましい。これら応用においては、結晶を剥離した水酸化物シート材料が目ざされているが、本稿で紹介した微細な粒子の活用は新たな可能性を切り拓く材料となりえる。層状金属水酸化物は古くから知られている材料であるが、研究発展の余地はいまだ大いにありと期待する。

#### 参考文献

- 1) E. Geraud, M. Bouhent, Z. Derriche, F. Leroux, V. Prevot, C. Forano, *J. Phys. Chem. Solids*, **68**, 818 (2007).
- 2) Y. Zhao, M. Wei, J. Lu, Z. L. Wang, X. Duan, *ACS Nano*, **3**, 4009 (2009).
- 3) G. J. A. A. Soler-Illia, M. Jobbágy, A. E. Regazzoni, M. A. Blesa, *Chem. Mater.*, **11**, 3140 (1999).
- 4) Y. Kuroda, Y. Miyamoto, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.*, **25**, 2291 (2013).
- 5) Y. Oka, Y. Kuroda, T. Matsuno, K. Kamata, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Chem. - A Eur. J.*, **23**, 9362 (2017).
- 6) H. Itoh, T. Tabata, M. Kokitsu, N. Okazaki, Y. Imizu and A. Tada, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **1993**, 101, 1081
- 7) A. E. Gash, T. M. Tillotson, J. H. Satcher, Jr., J. F. Poco, L. W. Hrubesh and R. L. Simpson, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 999.
- 8) Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 7702 (2013).
- 9) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, Q. Tang, M. Müller, M. Takahashi, *Chem. Mater.*, **31**, 322 (2019).
- 10) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia M. Takahashi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 216 (2019).
- 11) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, F. A. Viva, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, *Chem. Mater.*, **28**, 5606 (2016).
- 12) N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Jobbágy, G. J. A. A. Soler-Illia, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 25290 (2019).

## 著者紹介

### 樽谷 直紀 (たるたに なおき)

広島大学大学院先進理工系科学研究科・助教

略歴：2017年3月 大阪府立大学大学院工学研究科物質・化学系専攻 博士後期課程修了（博士（工学））、2017年4月 法政大学生命科学部環境応用化学科 助教、2019年4月 大阪府立大学大学院工学研究科 特任助教、2019年11月より現職

現在の研究分野/テーマ：微粒子、多孔質材料、電気化学触媒



## ■トピック■

## エレクトロアクティブナノシートよもや話

信州大学 杉本 渉

## 1. はじめに

ナノシートの電気化学応用が盛んになっている。世界的なエネルギーデバイスに対するニーズが駆動力となり、ナノシート材料合成技術の進歩が下支えしている。カルコゲン化物、貴金属酸化物ナノシート、グラフェン、MXeneなど多くの電子伝導性ナノシートが登場し、スーパーキャパシタ、高速蓄電池、電極触媒など、その応用も急速に拡大している。本稿では、著者らの研究室の成果を中心に、貴金属酸化物のスーパーキャパシタ応用、高速電極反応を可能にする配向制御技術の開発、金属ナノシート触媒への展開について紹介する。

## 2. ナノシートスーパーキャパシタ

バルク $\text{RuO}_2$ は金属的な電子伝導性を有し、耐酸・アルカリ性に優れる数少ない酸化物である。水電解や塩素発生反応などの工業電解に用いる実用的な寸法安定性電極としての実績がある。1995年に $\text{RuO}_2$ ナノ粒子が大きな疑似二重層容量を示すことが発表され、表面レドックスを利用した大容量スーパーキャパシタとしての応用が注目された<sup>1,2</sup>。筆者らは2003年にイオン交換性を有する層状ルテニウム酸カリウムのプロトン交換体 ( $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) が大容量レドックスキャパシタとして利用できることを報告した<sup>3</sup>。バルク結晶でありながらも、酸性電解液中で400 F/gもの大きな比静電容量を示す。これは、 $2,000\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積を有する活性炭電極の数倍、直径が4 nm程度の $\text{RuO}_2$ ナノ粒子に匹敵する値である。結晶外部表面だけではこのような大きな電気二重層容量は理論上得られないことから、膨潤性層間で電気二重層が形成され、バルク全体で電荷蓄積が起こっていることを意味する(図1)。電気二重層容量に加えて、表面での酸化還元反応による疑似容量も付加される。さらに液相剥離により $\text{RuO}_{2.1}$ ナノシートが得られる。キャスト法により成膜したナノシート薄膜電極は $\text{RuO}_2$ ナノ粒子と同程度の比静電容量(660 F/g)を示す。ナノシート電極が母構造の層状化合物よりも比静電容量が大きいのは、再積層時に形成されたナノシート間のスリット細孔が影響していると思われる。すわなち、積層形態の乱れにより、イオンの移動が容易になり、表面レドックス容量が増大したと考えられる。このように、高い電子伝導性を有する電気化学的に活性なナノシート(エレクトロアクティブナノシート)は高速電荷蓄積能に優れていることがわかり、ナノシートキャパシタという新領域を開拓できた。ナノシートならではの特徴としては、低い直列抵抗(相対的に粒界の数が少ない)<sup>4</sup>、極限環境下でも安定な透明電極が成膜可能(均質なnm薄膜が成膜できるため)<sup>5</sup>、超フレキシブルな薄膜が成膜可能(ナノシートならではの剛直性と柔軟性に由来)<sup>5</sup>などが挙げられ、高付加価値デバイスへの展開が期待できる。また、カリウム型の層状ルテニウム酸以外にも、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型の層状ルテニウム酸ナトリウムを母構造とした $\text{RuO}_2$ ナノシート<sup>6</sup>や $\text{IrO}_2$ ナノシート<sup>7,8</sup>などの一連の貴金属酸化物ナノシートの合成にも成功した。

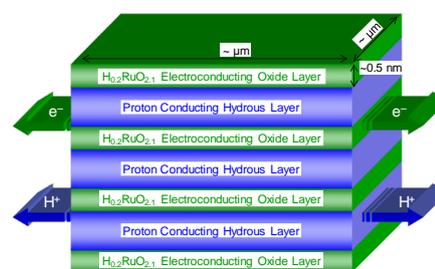


図1 電子伝導性を有する層状 $\text{H}_{0.2}\text{RuO}_{2.1}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ の膨潤性層間を利用した混合導電性<sup>3</sup>。

## 3. 垂直配向ナノシート

剥離ナノシートコロイドからナノシート電極を成膜する方法としては、キャスト法や静電相互作用を利用したラングミュアプロジェクト法や交互積層法などが挙げられる。著者らはナノシートが負に帯電したマクロアニオンとしてコロイドを形成していることに着目し、電気泳動堆積法によるナノシートの成膜法を確立した<sup>5,9</sup>。一対の電極に数ボルト程度の電位差を印加するとナノシートは正に帯電した電極に堆積する。有機カチオンフリーで強固な厚膜電極を成膜する手法として有用である。泳動浴はナノシートが安定分散されたコロイドであればよいので、水以外にもアセトニトリルやNMF、DMFなどの高誘電率溶媒も利用可能である。

上述の成膜法では、ナノシートが基板に対して平行に堆積した組積造構造体を得られる。物質拡散がナノシートの面内拡散または表面拡散の場合、拡散長はナノシートの平面サイズと同じになり、電子やイオンの拡散距離は膜厚の数百～数千倍にもなりうる。膜中の物質移動を考えた場合は、ナノシートが基板に対して垂直に配向している方が高速な電荷移動に適していると考えのが自然である。

ナノシートは電場に沿って平行、電極に垂直に泳動され、乾燥過程で倒れ平行堆積してしまうのではないかと考えた。そこで、電気泳動堆積直後に凍結乾燥することでナノシートが垂直配向したまま成膜できるのではないかと考えた。図2に酸化グラフェンコロイドを原料に、電気泳動堆積と凍結乾燥、水素還元を経て成膜した垂直配向グラフェン（還元型酸化グラフェン）膜の断面図を示す<sup>10</sup>。膜厚は数100ミクロンにまで及ぶことに注目されたい。マクロスケールでは霜柱のような3次元的な細孔構造をもち、細孔壁はナノシートが数層積層しており、階層的な超次元構造を有している。霜柱構造は、成膜時の凍結乾燥で氷晶ができ、これが鋳型となって細孔が形成される（アイスプレートの）。垂直配向ナノシート電極をスーパーキャパシタ電極として利用した場合、水平配向ナノシート電極と比較して数倍速い充放電特性を示す（図2）。

長年の夢であった垂直配向ナノシートの成功までの道のりは決してナノシートのように平坦で美しくはなかった。最初にこの研究に取り組んでくれた雷中尉君（当時ドクター生）を皮切りに、数年間に渡りデータを蓄積し、望月大先生（当時信州大学准教授、現在東京電機大学准教授）の仕上げによってようやく論文として発表できた。なお、この成膜法は酸化グラフェンに限らず、コロイドナノシートであれば適用可能である。例えば垂直配向TiO<sub>2</sub>ナノシートにも適用でき、乾燥プロセスの制御により、水平配向、ランダム配向、垂直配向のTiO<sub>2</sub>(B)電極を創り分けることで物質移動と細孔構造の関係を議論することが可能になる<sup>11</sup>。

#### 4. メタルナノシートへの展開

筆者らは酸化物ナノシートのスーパーキャパシタ応用以外に酸化物ナノシートをPtと複合化した電極触媒の燃料電池関連反応への応用にも取り組んできた。その過程で層状ルテニウム酸やRuO<sub>2</sub>ナノシートを水素還元するとそのモルフォロジーを維持したままトポタクティックに金属化されることを見出した<sup>12</sup>。これはドクターコースの学生であった才田隆広先生（現在、名城大学准教授）と福田勝利先生（当時信州大学助教、現在、京都大学准教授）が中心に進めた研究であり、世界に唯一のモノレイヤー金属ナノシートである。せっかく合成した金属Ruナノシートではあるが、あの頃はこの新しい材料の使い道が見当たらず、しばらく放置していた。ところが、5年を経てメンバーも入れ替わり、電極触媒の世界も進歩するなかで、ようやく金属ナノシートが活躍する場が見つかった。それが金属Ruナノシートをコアにしたコアシェル型のRu@Ptナノシート<sup>13,14</sup>の調製であり、当時ドクター生であった滝本大裕先生（現在、信州

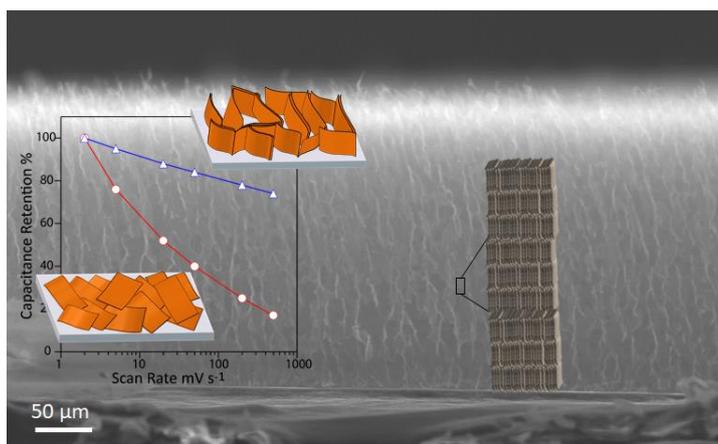


図2 垂直配向グラフェン膜の顕微鏡像と比静電容量の走査速度依存性（垂直配向と水平配向の比較）<sup>10</sup>。

（還元型酸化グラフェン）膜の断面図を示す<sup>10</sup>。膜厚は数100ミクロンにまで及ぶことに注目されたい。マクロスケールでは霜柱のような3次元的な細孔構造をもち、細孔壁はナノシートが数層積層しており、階層的な超次元構造を有している。霜柱構造は、成膜時の凍結乾燥で氷晶ができ、これが鋳型となって細孔が形成される（アイスプレートの）。垂直配向ナノシート電極をスーパーキャパシタ電極として利用した場合、水平配向ナノシート電極と比較して数倍速い充放電特性を示す（図2）。

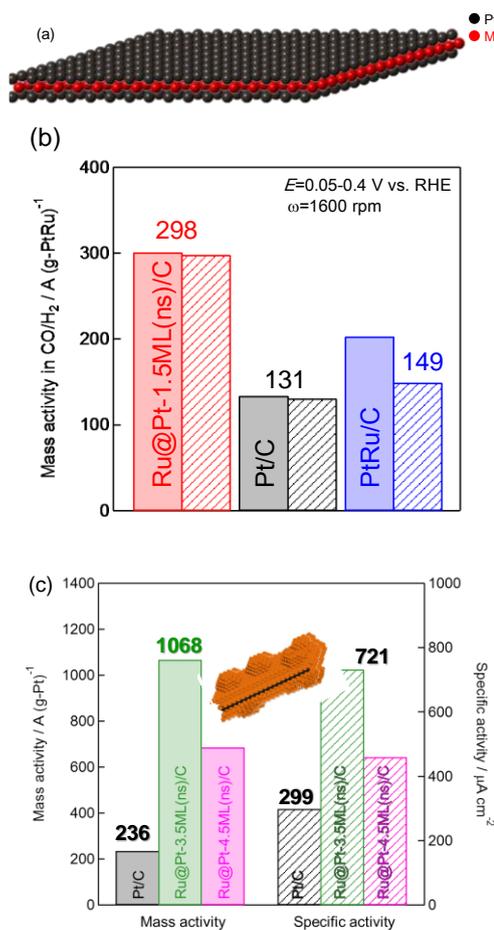


図3 Ruコア@Ptシェルナノシートの(a)模式図、(b)水素酸化反応活性（斜線棒グラフは耐久性後の活性）、(c)酸素還元反応活性

大学助教)と構想し、サバティカル研修で研究室に在籍していたJeerapat Nutariya先生(ウボンラチャタニ大学助教)の協力を得て誕生したものである。ある金属(この場合はRu)の上にCu<sup>2+</sup>を含む電解液中でCuの標準電極電位(析出電位)よりわずかに貴(正)の電位を印加することで、Adatom的にCuが単原子析出する(Copper underpotential deposition)。析出した単原子Cuは無電解めっき反応により溶液中のPt<sup>2+</sup>と置換析出できる。この操作を繰り返すことで、layer-by-layerでPtのシェルを成長させられる。この反応を金属Ruナノシートに適用することで、様々な厚みのPtシェルからなる一連のRu@Ptコアシェルナノシート触媒を調製した。CO被毒耐性に優れた水素酸化アノード触媒、酸素還元活性の高いアノード触媒として、市販の燃料電池用Pt/Cよりも4~5倍高い活性を示す。ナノシート触媒は市販触媒よりも繰り返し電位変動に対して活性低下が抑制される。これはRuナノシートが耐酸化性に優れており、可溶性のRuO<sub>x</sub>が形成されにくいことに起因する<sup>15</sup>。

## 5. 最後に

電気伝導性を有する貴金属酸化物ナノシートの合成に成功してから17年が経過し、電気化学キャパシタをはじめとした各種高速・高効率電荷蓄積への応用が確実に広がっている。低次元材料であるナノシート本来の性能・機能を引き出すためには、空間制御、すなわち、二次元ナノシートと三次元バルクの性質を両方活かした多孔質電極の設計が望まれる。垂直配向をはじめ、多孔質構造制御も各段に進歩してきた。新しいナノシート材料の開発に加えて、ナノ空間を超次元制御することで、高速物質輸送・高効率・高選択性反応を可能にし、ナノシートならではの特性を引き出すことができると期待できる。また、金属ナノシートの高比表面積と優れた化学的安定性は、これまでナノ粒子触媒が主流であった電極触媒分野に新しい基軸を提供できると期待できる。

## 謝辞

本研究の一部は科学研究費補助金、JST-ALCA、NEDOなどの支援で実施されたものである。また、多くの研究者と共同で行った成果をまとめたものである。関係各位に謝意を表す。

## 参考文献

1. J. P. Zheng, P. J. Cygan and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2699 (1995).
2. J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L6 (1995).
3. W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami and Y. Takasu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 4092 (2003).
4. W. Sugimoto, H. Iwata, K. Yokoshima, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 7330 (2005).
5. W. Sugimoto, K. Yokoshima, K. Ohuchi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A255 (2006).
6. K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto, *Inorg. Chem.*, **49**, 4391 (2010).
7. D. Takimoto, K. Fukuda, S. Miyasaka, T. Ishida, Y. Ayato, D. Mochizuki, W. Shimizu and W. Sugimoto, *Electrocatalysis*, **8**, 144 (2017).
8. D. Takimoto, Y. Ayato, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **85**, 779 (2017).
9. W. Sugimoto, O. Terabayashi, Y. Murakami and Y. Takasu, *J. Mater. Chem.*, **12**, 3814 (2002).
10. D. Mochizuki, R. Tanaka, S. Makino, Y. Ayato and W. Sugimoto, *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 1033 (2019).
11. T. Yoshida, D. Takimoto, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochemistry*, **88**, 305 (2020).
12. K. Fukuda, J. Sato, T. Saida, W. Sugimoto, Y. Ebina, T. Shibata, M. Osada and T. Sasaki, *Inorg. Chem.*, **52**, 2280 (2013).
13. D. Takimoto, T. Ohnishi, J. Nutariya, Z. Shen, Y. Ayato, D. Mochizuki, A. Demortière, A. Boulineau and W. Sugimoto, *J. Catal.*, **345**, 207 (2017).
14. J. Nutariya, E. Kuroiwa, D. Takimoto, Z. Shen, D. Mochizuki and W. Sugimoto, *Electrochim. Acta*, **283**, 826 (2018).
15. D. Takimoto, W. Sugimoto, Q. Yuan, N. Takao, T. Itoh, T. V. T. Duy, T. Ohwaki and H. Imai, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 5743 (2019).

## 著者紹介

### 杉本 渉(すぎもと わたる)

信州大学・教授

略歴：1999年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了、博士(工学)。同年より信州大学助手、准教授を経て、2013年より現職。

現在の研究分野/テーマ：専門分野は導電性ナノシートおよび薄膜の合成および電気化学エネルギーデバイスへの応用。暴飲暴食(ライフワーク)。



## ■トピック■

## 有機シロキサン系フォトメカニカル材料の設計

早稲田大学 理工学術院 下嶋 敦

## 1. はじめに

フォトメカニカル材料は光刺激により形状が変化する材料であり、センサーやアクチュエーターなど幅広い応用が期待されている。一般に、アゾベンゼンやジアリールエテン等のフォトクロミック化合物が用いられるが、光異性化による分子構造変化によってマクロな形状変化を引き起こすためには、液晶や分子結晶中における分子の配列、配向制御が重要である。従来のフォトメカニカル材料は有機材料が主流であったが、無機成分と分子レベルで複合化することによって、耐熱性や機械的特性の向上が期待できる。本稿では、分子設計された有機シランや有機シロキサン化合物の自己組織化に基づく新しい有機シロキサン系フォトメカニカル材料の創製について、筆者らの最近の研究を紹介する。

## 2. アゾベンゼン修飾アルコキシシランを用いた光応答性メソ構造体の作製

アゾベンゼンの片側あるいは両側に連結基（スペーサー）を介してアルコキシシリル(-Si(OEt)<sub>3</sub>)基を有するオルガノアルコキシシランは加水分解・重縮合過程で自己組織化し、層状（ラメラ）構造の有機シロキサンを形成する<sup>1-4)</sup>。ラメラ薄膜に波長350 nm付近の紫外光、波長400 nm以上の可視光を照射すると、部分的ではあるが可逆的なシス/トランス異性化が起こる。アゾベンゼンの片側のみがシロキサン骨格に結合したラメラ構造については、光異性化に伴う層間隔の可逆的な変化も報告されている<sup>2,4)</sup>。筆者らは、比較的長く柔軟なスペーサーを導入すると（図1(a)）、ラメラ構造の規則性や光応答性が向上することを見いだした<sup>4)</sup>。さらにこれらの分子を一定のモル比で混合して加水分解し、基板上にキャストすることで厚さ数マイクロメートルの柔軟な有機シロキサンフィルムを得た。このフィルムは紫外光照射によって光源と反対側に大きく湾曲し、可視光を照射すると元の形状に戻るフォトメカニカル挙動を示した（図1(b)）。紫外光照射によってフィルム表面近傍のアゾベンゼンがトランス体からシス体へ異性化すると、層内のアゾベンゼン間に立体的な反発が生じてフィルム表面が膨張し、フィルム裏面との膨張率の差により湾曲すると考えられる。

無機層状結晶の層間にアゾベンゼン誘導体をインターカレートした無機有機ナノ複合体においても光による層間隔変化や変形が報告されている<sup>5,6)</sup>。筆者らの作製した材料は同じく層状構造を有するが、有機シラン分子の自己組織化によって形成され、アモルファスのシロキサン層に共有結合でアゾベンゼンが高密度にグラフトされた新しいタイプの無機有機ハイブリッド光機能材料である。従来のアゾベンゼン含有液晶性エラストマー<sup>7)</sup>と比較すると、等方相への相転移がないため幅広い温度範囲でフォトメカニカル応答を示すことや、無機骨格に由来する高い弾性率を有するなどの特徴がある。また耐熱性も高く、空气中で200 °Cまで加熱しても構造が保持されることが確認されている。

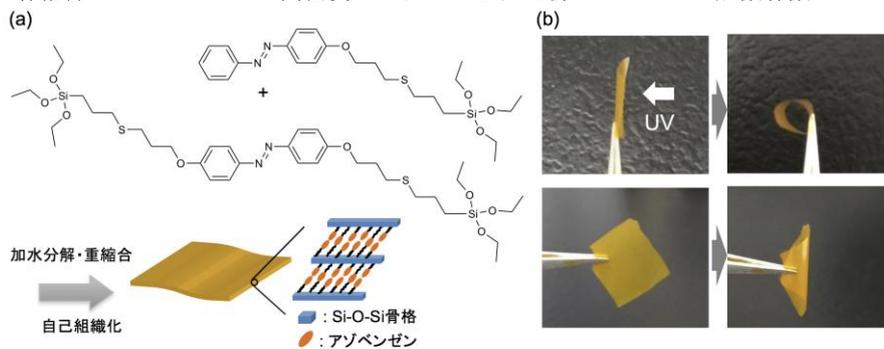


図1 アゾベンゼン修飾アルコキシシランを用いたラメラ構造体フィルムの作製と光応答

## 3. かご型シルセスキオキサンを用いた光応答性分子結晶の作製

次に、かご型シルセスキオキサン([RSiO<sub>1.5</sub>]<sub>8</sub>, POSS)を用いたフォトメカニカル分子結晶の作製<sup>8,9)</sup>について紹介する（図2）。POSSは剛直かつ対称性の高いシロキサン骨格を有するかご状の化合物であり、頂点に様々な有機基Rを導入可能である。筆者らは、POSSの1頂点にアミド結合を介してアゾベンゼンを連結し（図2(a)）、アミド基の分子間水素結合によって針状結晶を得た<sup>8)</sup>。この結晶に紫外光/可視光を照射するとアゾベンゼンの可逆的な光異性化が確認された。さらに、針状結晶の側面から紫外光を照射すると光源から離れる方向に結晶が湾曲し、可視光照射によって元の形状に戻る挙動が見られた（図2(c)）。結晶に対して全方向から紫外光を照射すると結晶が伸張したことから、トランス体からシス体への光異性化による結晶表面の膨張が湾曲の駆動力であることが明らかとなった。

フォトクロミック化合物としてジアリールエテンの利用についても検討を行った<sup>9)</sup>。ジアリールエテンは、紫外光照射によ

って閉環体へ、また可視光照射によって閉環体に戻る可逆的な光異性化反応を示す。筆者らは、ジアリールエテンの両端にアミド結合を介してPOSSを修飾した化合物 (図2(b)) が結晶状態でも可逆的に光異性化することを見いだした。アゾベンゼン修飾POSSと同様、針状結晶の側面から紫外光を照射すると光源から離れる方向に湾曲し、その後可視光を照射すると元の形状に戻る挙動を示した。紫外光の照射された表面近傍で光異性化反応が進行し、結晶の表面が膨張することで湾曲が引き起こされると考えられる。ジアリールエテンの特徴の一つとして熱による異性化が起こらないという点が挙げられる。実際、ジアリールエテン修飾POSSの分子結晶は暗所で湾曲状態を長時間保持することが可能であり、さらに、高温下(200°C)でも室温下と同様の光湾曲挙動を示す。フォトメカニカル挙動を示すジアリールエテン分子結晶<sup>10)</sup>のなかで、最も高い融点 (>250 °C) をもつ化合物の一つであり、高温下での応用が期待される。

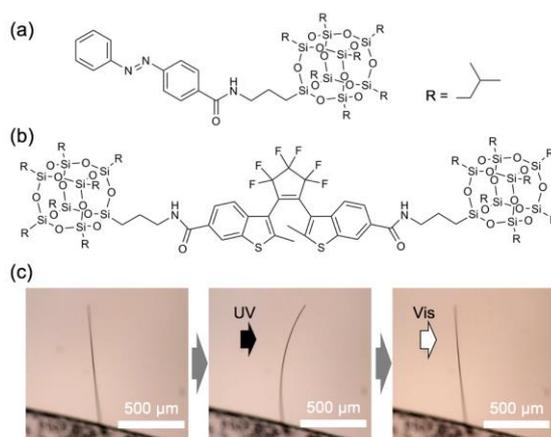


図2 (a)アゾベンゼン修飾POSS, (b)ジアリールエテン修飾POSS, (c)アゾベンゼン修飾POSS結晶の光応答

#### 4. 最後に

分子設計された有機シラン/シロキサン化合物を用いて、新しい無機有機ハイブリッド型のフォトメカニカル材料を創出した。これまでに様々なシロキサン系光機能材料が報告されているなかで、分子間相互作用に基づく高度な分子配列制御が新たな機能発現につながった好例といえる。従来の有機系フォトメカニカル材料と比較して、無機成分に由来する熱的安定性や機械的特性の向上が示されており、今後様々な分野への応用が期待できる。

#### 謝辞

本稿で紹介した研究は、早稲田大学 黒田一幸先生、和田宏明先生、郭素芳博士 (現中国地質大学)、鍛冶屋良太氏、東京大学 大久保達也先生、京都工芸繊維大学 松川公洋先生、関西大学 宮田隆志先生、京都大学 東口顕士先生、松田建児先生との共同研究の成果である。ここに深く感謝の意を表す。

#### 参考文献

- 1) N. Liu, K. Yu, B. Smarsly, D. R. Dunphy, Y.-B. Jiang, C. J. Brinker, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14540 (2002).
- 2) S. Guo, A. Sugawara-Narutaki, T. Okubo, A. Shimojima, *J. Mater. Chem. C*, **1**, 6989 (2013).
- 3) S. Guo, W. Chaikittisilp, T. Okubo, A. Shimojima, *RSC Adv.*, **4**, 25319 (2014).
- 4) S. Guo, K. Matsukawa, T. Miyata, T. Okubo, K. Kuroda, A. Shimojima, *J. Am. Chem. Soc.*, **137**, 15434 (2015).
- 5) M. Ogawa, T. Ishii, N. Miyamoto, K. Kuroda, *Adv. Mater.*, **13**, 1107 (2001).
- 6) Y. Nabetani, H. Takamura, Y. Hayasaka, T. Shimada, S. Takagi, H. Tachibana, D. Masui, Z. Tong, H. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 17130 (2011).
- 7) Y. Zhao, T. Ikeda (Eds.), “Smart Light-Responsive Materials”, John Wiley & Sons, Inc. (2009).
- 8) R. Kajiya, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, *Chem. Lett.*, **49**, 327 (2020).
- 9) R. Kajiya, S. Sakakibara, H. Ikawa, K. Higashiguchi, K. Matsuda, H. Wada, K. Kuroda, A. Shimojima, *Chem. Mater.*, **31**, 9372 (2019).
- 10) H. Koshima (Ed.), “Mechanically Responsive Materials for Soft Robotics”, Wiley-VCH (2019).

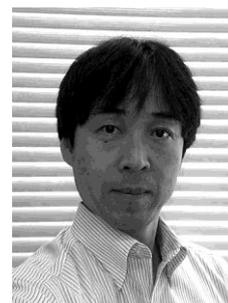
#### 著者紹介

##### 下嶋 敦 (しもじまあつし)

早稲田大学・教授

略歴：2002年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了、博士（工学）。日本学術振興会特別研究員PD、東京大学大学院工学系研究科助手、助教、准教授を経て、2013年より早稲田大学理工学術院准教授、2017年より同教授。

現在の研究分野/テーマ：シリカ系を中心としたナノ空間材料、自己修復機能材料、光応答性材料など



## ■トピック■

## イオン液体を用いたジルコニアナノシートの合成

東京理科大学 勝又健一

## 1. はじめに

金属酸化物粒子の形状制御は、その材料が有する物性や特性を引き出す手段の一つとして注目を集めている。特に、2次元の金属酸化物ナノシートは優れた誘電特性<sup>1)</sup>や触媒活性<sup>2), 3)</sup>を有するなど大変期待されている。しかし、その合成方法は固相法により合成した層状体を単層剥離する方法が一般的に行われているが、高品質な単結晶ナノシートが得られる一方で、既存（既報）の層状体からしか合成できない。また、溶液中で界面活性剤等を用いて形状制御する方法もあるが、大きな単結晶ナノシートを得ることは難しい。

一方、イオン液体を用いた無機物の合成法としてイオン液体中で熱を加え結晶成長させるイオノサーマル法<sup>4)-6)</sup>、イオン液体にマイクロ波を照射することで急速に温度を上げ結晶成長させる方法<sup>7)</sup>、イオン液体の構造内に結晶の原料を組み込み分解させ結晶を得る方法<sup>8)</sup>などが知られている。我々は、イオン液体の分子構造と不揮発性で高い融点を持つ特徴に着目し、イオン液体の分子内の5または6員環の $\pi$ - $\pi$ 結合により金属イオンは層状に並ぶことが期待され、さらにイオン液体中で加熱することで物質拡散が起こり層状体のまま酸化物へと結晶化できると考えた。本研究では、イオン液体の特徴である難燃性を利用してジルコニアの形態制御を試みた例を紹介する。

## 2. 実験方法

イオン液体 (1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate: BMMIM BF<sub>4</sub>) 3.0 g をテフロン容器に入れ攪拌を行いながらヘキサメチレンテトラミン0.66 mmol, 塩化酸化ジルコニウム八水和物1.0 mmolを順に加えた。テフロン容器をステンレス製耐圧容器で密閉し、イオノサーマル処理 (200°C, 1 h) を行った。得られた試料を焼成することでジルコニア試料を得た。

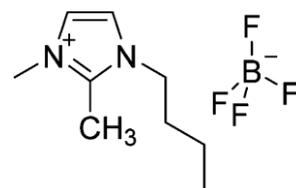


図1 イオン液体BMMIM BF<sub>4</sub>の化学構造式

## 3. 結果と考察

イオノサーマル処理後では六角形プレート形状を有するNH<sub>4</sub>Zr<sub>2</sub>F<sub>9</sub>が得られた (図2左、中)。このジルコニア前駆体を洗浄し、イオン液体を取り除いた後に800°Cで焼成すると多孔体ジルコニアプレートが得られた (図2右)。<sup>9)</sup>イオン液体を取り除いた後の焼成温度を変えて作製した試料のSEM、TEM観察すると、400°Cでは多角形粒子とシート状、600°Cでは小さなプレート粒子が結合しており、800°Cでは微粒子が積み重なって大きなプレートとなっていた (図3)。XRDとRaman測定より、単結晶が主相であり、400°Cでは一部未知のピークがみられた。SEM、TEM観察と熱分析の結果より、300°C~500°Cの間でイオン液体の熱分解が進み、500°C以上でジルコニアのみとなるのが分かった。600°C熱処理試料でナノレベルのシート状が観察されたことから、この温度付近でナノシートの作製条件の検討を行った。

次に、イオノサーマル後、イオン液体を洗浄することなく600°Cで熱処理を行ったところ、シート状粒子が得られ、TEM観察と電子回折の結果よりシートは単結晶であり、シート平面は(010)であると推察された (図4)。<sup>10)</sup>AFMから観察されたシートの厚みは、一枚、複数重なった箇所の測定結果より、およそ4 nmであることが

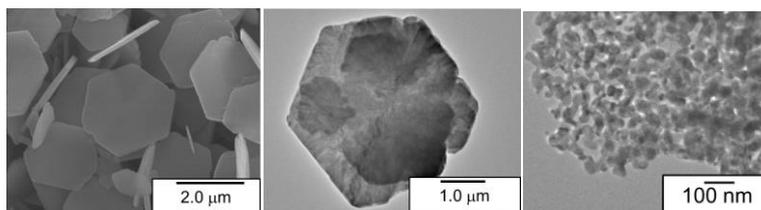


図2 作製した試料のSEM、TEM像。左：イオノサーマル処理後のSEM像、中：イオノサーマル処理後のTEM像、右：800°C焼成後のTEM像

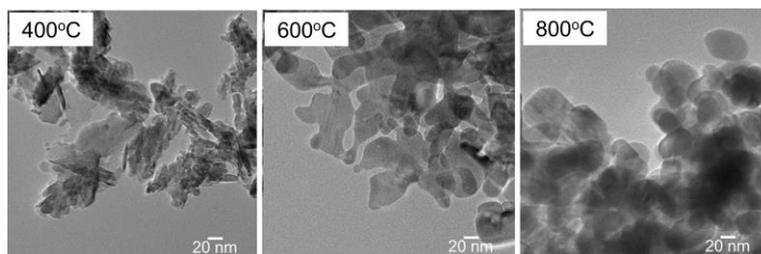


図3 イオノサーマル処理後に400°C、600°C、800°Cで熱処理した試料のTEM像

分かった。イオン液体を洗浄し焼成した場合、200°C付近から前駆体 $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ の熱分解が起こり $\text{F}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ などが構造中から放出され、シート内に穴が形成され多孔体ジルコニアプレートが得られたと推察される(図5上)。一方、イオン液体の中で焼成した場合、イオン液体を取り除いた場合と同様に200°C付近で前駆体 $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ の熱分解が起こる。しかし、イオン液体中に溶存しているジルコニウムイオンが形成される穴を補充しシート構造を保ったと考えられる(図5下)。

#### 4. 最後に

ナノシートは、バルク粒子では困難であった表面にだけに特化した物性を調査することができ、さらにナノシート構造に由来する特異な物性の発現が期待できる。イオン液体を用いたプロセスが、いろいろな化学組成から構成される単結晶ナノシート合成に応用され、新しい物性の発現に貢献できれば幸いである。

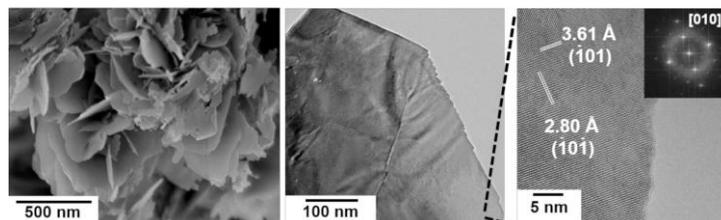


図4 イオン液体中で600°C焼成した試料のSEM, TEM像。  
左：SEM像、中：TEM像、右：HRTEM像とFFT

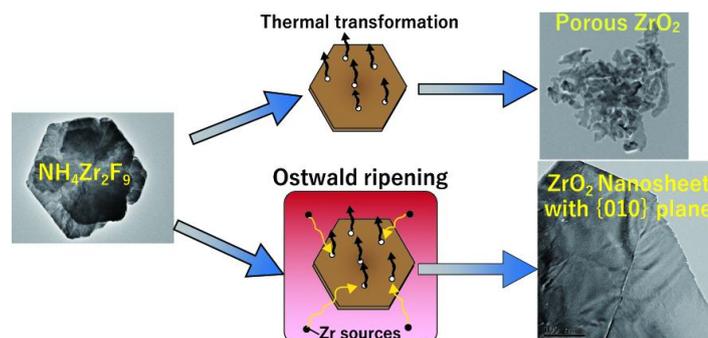


図5  $\text{NH}_4\text{Zr}_2\text{F}_9$ から多孔質ジルコニアプレート、単結晶ジルコニアナノシートへの熱分解作製プロセス

#### 謝辞

本研究は、科研費(挑戦的萌芽研究:15K14118)の助成を受けて遂行した研究である。本研究を遂行するにあたり山田哲也氏(現:東京工業大学科学創成研究院未来産業技術研究所・助教)には多大なる協力をいただいた、厚く感謝する。

#### 参考文献

参考文献の表記は下記の書式を参考として下さい。

- 1) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
- 2) Y. Okamoto, S. Ida, J. Hyodo, H. Hagiwara, T. Ishihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 18034 (2011).
- 3) K. Katsumata, S. Okazaki, C.E.J. Cordonier, T. Shichi, T. Sasaki, A. Fujishima, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 1236 (2010).
- 4) J. Lian, J. Ma, X. Duan, T. Kim, H. Li, W. Zheng, *Chem. Commun.*, **46**, 2650 (2010).
- 5) J. Ma, X. Liu, J. Lian, X. Duan, W. Zheng, *Cryst. Growth. Des.*, **10**, 2522 (2010).
- 6) J. Ma, T. Wang, X. Duan, J. Lian, Z. Liu, W. Heng, *Nanoscale*, **3**, 4372 (2011).
- 7) J.A. Dahl, B.L.S. Maddux, E. Hutchison, *Chem. Rev.*, **107**, 2228 (2007).
- 8) H. Zhu, J. Huang, Z. Pan, S. Dai, *Chem. Mater.*, **18**, 4473 (2006).
- 9) T. Yamada, K. Katsumata, N. Matsushita, K. Okada, *Dalton Trans.*, **44**, 8247 (2015).
- 10) T. Yamada, Y. Kubota, Y. Makinose, N. Suzuki, K. Nakata, C. Terashima, N. Matsushita, K. Okada, A. Fujishima, K. Katsumata, *ACS Appl. Nano Mater.*, **2**, 6866 (2019).

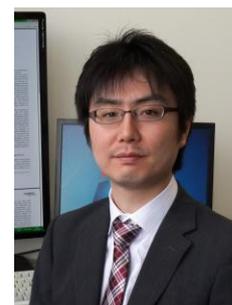
#### 著者紹介

##### 勝又 健一(かつまた けんいち)

東京理科大学 基礎工学部 材料工学科・准教授

略歴: 2006年3月東京工業大学大学院理工学研究科材料工学専攻博士課程修了 博士(工学)取得、2006年4月東海旅客鉄道株式会社入社、2009年4月東京工業大学応用セラミックス研究所特任助教・2011年6月助教・2014年4月特任講師、2015年6月東京理科大学研究推進機構総合研究院光触媒研究推進拠点准教授、2019年9月から現職

現在の研究分野/テーマ: 無機材料を用いた環境浄化(地上と宇宙)、光触媒、プロセス開拓



## ■トピック■

## 電子励起状態のキラリティ検出：過渡円二色性測定

東北大学多元物質科学研究所、荒木保幸

## 1. はじめに

キラルな分子の電子励起状態から発せられる円偏光発光 (Circular Polarized Luminescence, 以下CPL) が近年注目を集めている。<sup>1)</sup> CPLの高効率な発生は次世代の3Dディスプレイの基盤技術となるとされ、またセキュリティプリント等への応用が期待されているなど、主に応用面からの期待から研究が語られることが多い。しかしながら、学術的な観点からみて特にフレキシブルな有機化合物から発せられるCPLの発生メカニズムに関して、理論的な部分はもう一歩踏み込んだ議論がなされるべきなのではないかと筆者らは考えている。たとえばそれほど大きな分子系でなければ、量子化学計算を最大限活用したCPLの予測は可能であり<sup>2)</sup>、そのような試みを通して効率よくCPLを発生する分子の探索そして開発が可能になるのではないかと考えられるが、量子化学計算には実験結果による検証 (この順番は逆かもしれないが) が必要不可欠である。一方、電子励起状態の研究に発光測定を用いることと過渡吸収測定を用いることが対応するように、電子励起状態のキラリティを検出するためにはCPL測定もしくは「過渡円二色測定」を用いることが適当だろうと筆者らは考えている。

円二色性測定は、すでに優れた装置が市販されており、またその市販装置には過渡測定用のstopped-flow装置がオプションとして準備されているため、過渡円二色測定はそれほど困難な測定であるとは考えない方もいらっしゃるかと推察する。しかし、市販の円二色性測定装置は、原理的に円二色性を左右円偏光を周期動作するphoto-elastic modulator (PEM) を用いて作り分け、その差分を位相検波することで検出するために、PEMの周期が円二色測定装置の時間分解能を決定すると考えられる。通常おおよそ50 kHzほどのPEMの周期動作を用いるために、市販装置では時間分解能は理論上その逆数の10  $\mu$ s、実際のところはS/Nの観点から $\sim$ msのオーダーの時間分解能であろうと推定する。この時間分解能では、電子励起状態の円二色性スペクトル測定は困難である。そこで過渡測定のボトルネックであるPEMを用いない円二色性測定がその直接的な解決策となることが期待される。このような過渡円二色性に関する研究の歴史はかなり古く、この分野で誰もが認める先駆的研究としてKligerらによる楕円偏光を用いた過渡円二色性測定の開発<sup>3)</sup>と、それを用いた数多くの研究例が挙げられる。研究例はミオグロビンの光励起によるCOリガンドの脱離<sup>4)</sup>から始まり、金属錯体の電子励起状態における円二色スペクトル測定<sup>5)</sup>など、開発者らによって幅広い研究展開が為されている一方で、最初の報告から30年以上たった現在においても幅広い研究者によって使われる手法とはなっていない。

筆者らは、Kligerらの円二色測定手法を改良することで円二色性測定をPEMを用いず、再現性良く円二色スペクトル測定可能な手法を開発してきた。<sup>6)</sup> 本トピックではその装置とパフォーマンスの一例、そしてレーザーフラッシュホトリシス法との組み合わせで得たヘリセンの電子励起三重項状態の円二色スペクトルの結果<sup>7)</sup>を紹介する。

## 2. 実験 (装置の構築・パフォーマンス)

筆者らが光励起状態の過渡円二色測定装置の概略図をFig. 1 に示す。キセノンランプを光源とし、光源からの光をグランレーザープリズムを通し直線偏光にした後、自作の位相差板にて楕円偏光に変換する。自作位相差板は厚さ 2 mm 直径 30 mm の石英板を垂直方法に圧力をかけ、圧力方向

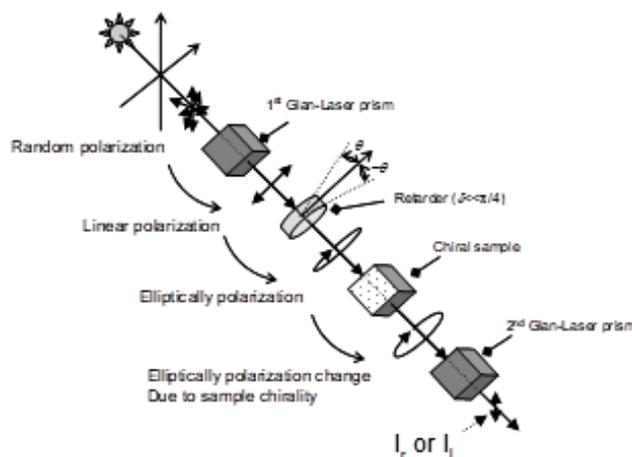


Fig. 1 過渡円二色測定装置概略図。ref 6) より転載。

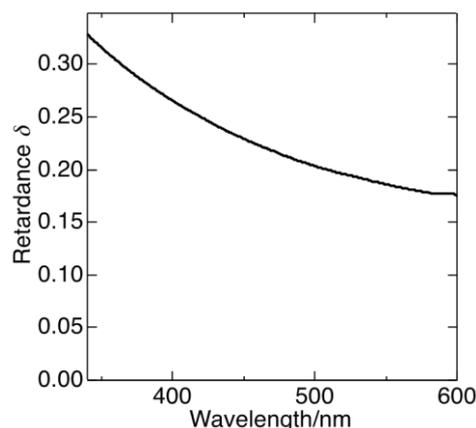


Fig. 2 自作位相差板が持つ位相差の波長依存性

(こちらが高速軸となる)とその垂直方向に複屈折が生じることを利用している。一般に、直線偏光から円偏光を生じさせるときに用いる $\lambda/4$ 波長板には、用いる波長において $\lambda/4$ の位相差を持つが、我々が用いている位相差板は、Fig. 2に示すように可視光から近赤外領域にかけて若干小さい値となるとともに、波長依存性が見られる。位相差板を透過した楕円偏光の楕円率および楕円偏光の左右回転は、位相差板のもつ位相遅れ( $\delta$ )と、位相差板の高速軸と初期直線偏光の偏光面のなす角( $\theta$ )に依存しており、 $+\theta$ の場合は、右回り楕円偏光、 $-\theta$ の場合は左回り楕円偏光となる。(  $\theta$  の符号は、光源を見る立ち位置で反時計回りを+とする)この楕円偏光がサンプル溶液を透過すると、溶質分子のキラリティに依存して楕円偏光の楕円率が変化する。その変化量を観測するために、サンプル透過した楕円偏光は最初のプリズムと直交させたプリズムを用いて楕円偏光の短軸方向強度のみを分光器へと導き、イメージインテンシファイアとCCDの組み合わせにより透過強度として観測する。ここで透過強度を $\theta$ に依存し $I(\theta)$ と書く。左右楕円偏光を入射しサンプルのキラリティ由来の左右楕円偏光の透過強度の差を、次の値、 $S = \frac{I(\theta) - I(-\theta)}{I(\theta) + I(-\theta)}$ として求める。

ここで、位相差板の角度を $+\theta$ としたときの光検出器で観測された右回り楕円偏光透過強度を $I(\theta)$ 、位相差板の角度を $-\theta$ とし、その時に光検出器で観測された左回り楕円偏光強度を $I(-\theta)$ と表している。

モル円二色性 $\Delta\epsilon$ はこの $S$ とサンプルのモル濃度 $c$ セル長 $l$ を用いて、Jones行列法を用いて次のように示される。

$$\Delta\epsilon = S \times \frac{\sin(2\theta) \tan\left(\frac{\delta}{2}\right)}{1.25 c l}$$

この式は、 $S$ と $\sin(2\theta)$ が反比例することを表している。 $S$ は観測して得られる左右楕円偏光強度の差分であり、 $\theta$ が小さいほど、見かけの左右楕円偏光強度差が増大することを意味している。この差の測定例をFig. 3に示す。サンプルは $\Delta$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>水溶液(60  $\mu$ M)である。 $\Delta$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>はMLCTに帰属される吸収スペクトル領域に負-正の円二色性を示すが、円二色性による左右楕円偏光の強度差は $\theta=45^\circ$ の場合に比べ $\theta=2^\circ$ の場合明瞭に観測できている。

この円二色性測定は、上記したように、市販円二色性測定装置に用いられているPEMを使用していない。筆者らは、この装置にイメージインテンシファイアと同期して動作するナノ秒レーザー装置を組み合わせることで、イメージインテンシファイアのゲート動作速度に決まる時間分解能を有する過渡CD測定装置を構築することに成功した。

### 3. 実験 (ヘリセンの励起三重項状態の円二色スペクトル測定)

Fig. 4は、我々の手法で測定した[6]ヘリセンの過渡円偏光二色スペクトル測定結果<sup>7)</sup>である( (P) -[6]ヘリセンは赤、(M)

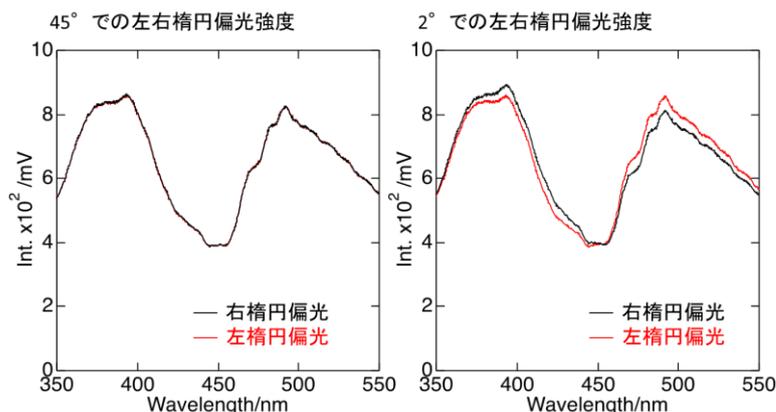


Fig. 3  $\Delta$ -[Ru(bpy)<sub>3</sub>]Cl<sub>2</sub>水溶液を透過した左右透過強度の $\theta$ 依存性。左 $\theta=45^\circ$ 、右 $\theta=2^\circ$ 。

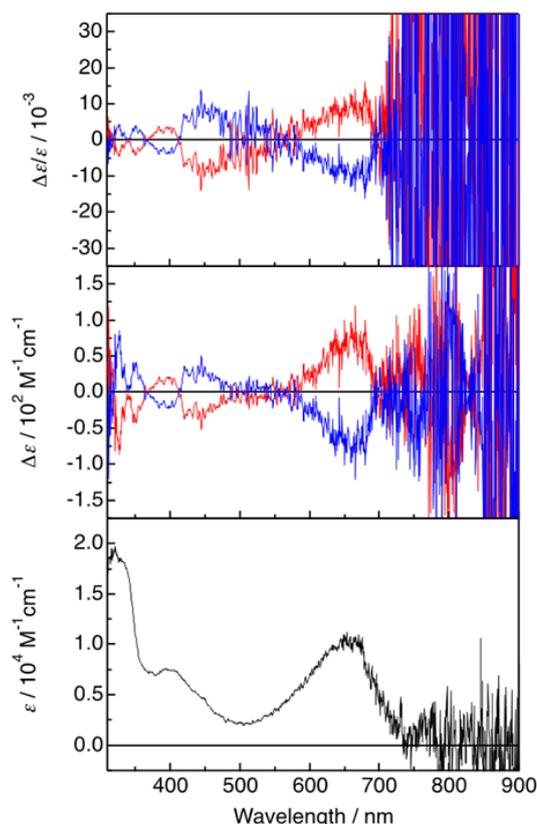


Fig. 4 [6]ヘリセンの過渡吸収スペクトル(下)、過渡円二色スペクトル(中)モル円二色性とモル吸収スペクトルの比(g値, 上)。赤はP体、青はM体の結果。Ref 7)より転載。

-[6]ヘリセンは青で結果を示した)。この測定では $\theta = 10^\circ$ として測定した。レーザーはNd:YAGレーザーの3倍高調波(355 nm)用い、レーザー励起後、1  $\mu\text{s}$  ~ 11  $\mu\text{s}$ の信号をイメージインテンシファイアを用いて積算した結果である。Fig. 4下の過渡吸収スペクトルの結果から、650 nmに $\epsilon \sim 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ の吸収帯が見て取れる。これはヘリセンの励起三重項状態の吸収と帰属される。Fig. 4中段の過渡円二色測定結果には、650 nmの過渡吸収スペクトルに対応する円二色スペクトルが、(P)-[6]ヘリセンは正、(M)-[6]ヘリセンは負として観測された。我々はこの実験結果とCAM-B3LPY/6-31G(d,p)レベルのTD-DFT法によるスペクトル予測が定性的に一致することを確認した。<sup>7)</sup>また[6]ヘリセンの類縁体においては、凍結溶媒を用い光を連続照射し続けることで励起三重項状態の分子を一定量蓄積することが可能であり、そのような光定常状態における励起三重項状態の円二色測定結果が存在する。<sup>8)</sup>我々の溶液状態での過渡円二色測定結果とこの凍結溶媒中の測定結果が良好な一致をみたことより、我々の測定結果の妥当性が明らかとなった。また、[6]ヘリセンの過渡吸収法および過渡円二色性の結果から、g値( $=\Delta\epsilon/\epsilon$ )を算出することも可能である。算出されたg値は $10^{-2}$ 程度であり、基底状態のヘリセンが示すg値とほぼ同じ大きさ<sup>9)</sup>であった。このことは、最低励起三重項状態からの光吸収における電気および磁気遷移双極子モーメントの方向および大きさが、電子基底状態からのものと定性的に一致していることを予想させるが、より詳細な検討が今後必要であると考えている。

#### 4. 最後に

過渡円二色測定の開発およびその応用は、重要性は認知されていたにもかかわらず、測定の困難さが主な要因となって研究者の新規参加が阻まれてきた分野ではないだろうか。本稿が、本分野へ研究者をいざなう一石となれば望外の喜びである。本研究は、科学研究費補助金(JP16H04127)の援助を得て行われた。また、本研究の大部分は、村上慎博士、黒沼慎博士の尽力による。ここに両博士の尽力に心から感謝申し上げる。

#### 参考文献

- 1) G. Longhi, E. Castiglioni, J. Koshobu, G. Mazzeo, S. Abbate, *Chirality*, **28**, 696 (2016).
- 2) 例えば量子化学計算ソフトウェアGaussian16のFreqキーワードの項を参照されたい。 <https://gaussian.com/freq/>
- 3) J. W. Lewis, R. F. Tilton, C. M. Einterz, S. J. Milder, I. D. Kuntz, D. S. Kliger, *J. Phys. Chem.*, **89**, 289 (1985).
- 4) S. J. Milder, S. C. Bjorling, I. D. Kuntz, D. S. Kliger, *Biophys. J.*, **53**, 659 (1988).
- 5) S. J. Milder, J. S. Gold, D. S. Kliger, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8295 (1986).
- 6) M. Murakami, Y. Araki, S. Sakamoto, Y. Hamada, T. Wada, *Chem. Lett.*, **42**, 261 (2013).
- 7) M. Kuronuma, T. Sato, Y. Araki, T. Mori, S. Sakamoto, Y. Inoue, O. Ito, T. Wada, *Chem. Lett.* **48**, 357, (2019).
- 8) Tetreau, C.; Lavalette, D.; Balan, A. *J. Phys. Chem.*, **89**, 1699 (1985).
- 9) Y. Nakai, T. Mori, Y. Inoue, *J. Phys. Chem.* **113**, 121102, (2012)

#### 著者紹介

##### 荒木保幸 (あらかやすゆき)

東北大学多元物質科学研究所・准教授

略歴：2000年3月東北大学理学研究科化学専攻博士課程後期3年修了(博士(理学))

2000年4月~2002年12月JST博士研究員

2003年1月~2007年3月東北大学多元物質科学研究所助手

2007年4月~2013年9月東北大学多元物質科学研究所助教

2013年10月より現職

現在の研究分野/テーマ：光化学、光物理化学、光機能性分子科学



# Ni/Al系層状複水酸化物の 陰イオン選択性に関するラマン分光研究

立命館大学 理工学部 物理科学科 藤井 康裕

## 1. はじめに

筆者が層状複水酸化物 (layered double hydroxide; LDH) に初めて接したのは2013年のことで、笹井亮先生 (島根大学) が合成されたLDHの精密構造解析が実施されていた森吉千佳子先生 (広島大学) からラマン分光実験について相談を受けたことがきっかけであった。Ni/Al系のLDH、 $[\text{Ni}_{1-x}\text{Al}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{A}^{n-}$ は炭酸イオンやハロゲン化物イオンなどの $n$ 価の陰イオン、 $m$ は水和数) においては、 $x$ の値を変えることにより、ゲスト陰イオンの取り込まれやすさを示す陰イオン選択性序列が変化し、その決定メカニズムが明らかになっていないこと、そしてそもそも、LDHが炭酸イオンに対して示す極めて高い選択性の原因も実はよくわかっていないことを教えていただいた。Mg/Al(1/3)-LDHに関する精密構造解析により、層間陰イオンの運動性 (局在性) と層間水との関連が示唆されていたものの<sup>1)</sup>、X線構造解析で水のダイナミクスを取り扱うのは容易ではないため、ラマン分光で調べられないか、ということであった。全くの門外漢ではあったが、陰イオン選択性序列をうまく使えば有害な陰イオンを含む汚染水の処理に使えるかもしれない、といったお話には夢が感じられたし、筆者らとしても当時、水分子が形成する籠状構造の内部にテトラヒドロフラン (tetrahydrofuran; THF) が閉じ込められて形成されるTHF-クラスレート水合物に関する分光研究を行なっており<sup>2,3)</sup>、水のダイナミクスに興味をもっていたので、まずは測定してみましょう、というところから共同研究に加えていただくこととなった。本稿では、ラマン分光を用いたNi/Al(1/3)-LDHの陰イオン交換選択性に関する実験の結果と、その解釈について簡単にまとめてみたい。

## 2. Ni/Al(1/3)-LDHを対象としたラマン分光

### 2-1. OH伸縮モードにみる陰イオン選択性

Ni/Al( $x$ )-LDHの陰イオン選択性序列は、塩化物イオン型LDHを用いた陰イオン交換平衡定数の測定により調べられ、報告されている<sup>4)</sup>。複水酸化物層に占める3価イオンの割合が1/3 ( $x = 1/3$ ) の場合は、Miyataにより報告されたMg/Al(1/3)-LDHの選択性序列と同様に<sup>5)</sup>、ゲスト陰イオンの電荷密度が高い順に高い選択性を示す一方、 $x$ を変化させると選択性の序列は入れ替わることがわかっている。また、放射光精密構造解析により、陰イオンの選択性が層間陰イオンの運動性の大きさと相関しており、かつ、層間水の脱水に伴って陰イオンの局在性が高まることが判明していることから、層間水の状態が陰イオンの選択性に影響していることが示唆されている。そこで我々は、Ni/Al-LDHにおける陰イオン選択性序列の決定メカニズムを調べる第一歩として、笹井グループで合成されたNi/Al(1/3)-LDHを対象とした高振動数領域におけるラマン分光を実施した。

本稿で示すラマンスペクトルは、いずれも共焦点顕微ラマン分光装置を用いた後方散乱配置での測定結果である。なお、測定の時期により、回折格子を2枚備えたダブル分光器 (Ramanor U1000, Jobin-Yvon) を用いて得たスペクトルと、回折格子1枚の分光器 (HR320, Jobin-Yvon) によるスペクトルが混在しているが、これらの主な違いは分解能であるので、分解能に比べて十分ブロードなピークを示すLDHの分光に関しては、得られる結果への影響は無視できる。

図1に、Ni/Al(1/3)-LDHの高振動数ラマンスペクトルを示す。これらは室温の空気下で測定したものであり、下から上に向かって選択性の高い順に、炭酸イオン型、臭化物イオン型、塩化物イオン型、硝酸イオン型と並べている。図1に見られる系統的かつ特徴的なス

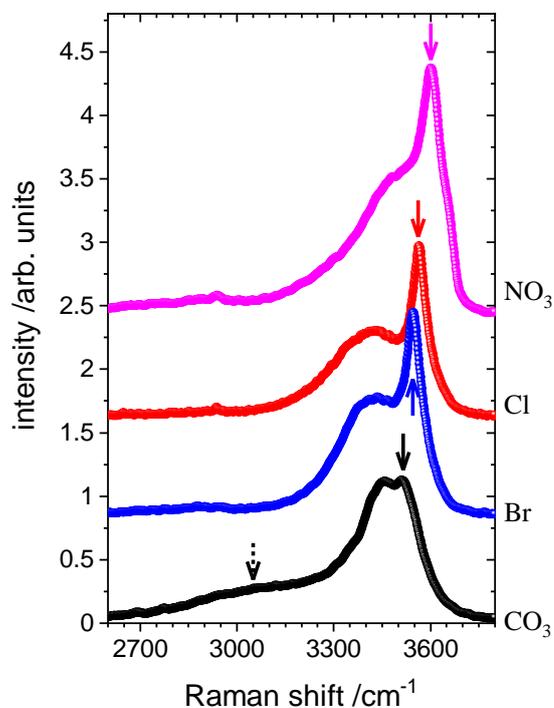


図1 Ni/Al(1/3)-LDHの高振動数ラマンスペクトル。陰イオン選択性が高い順に下から上に向かってオフセットして並べている。

ペクトル形状の違いは、実線矢印で示したシャープなピークのシフトである。それぞれのピーク位置は、 $3512\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CO}_3^{2-}$ )、 $3547\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Br}^-$ )、 $3565\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cl}^-$ )、 $3602\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_3^-$ )であり、大小関係は陰イオン選択性の序列に良く一致する。

ここでは $2600\text{ cm}^{-1}$ から $3800\text{ cm}^{-1}$ にわたる領域を示しているが、この領域はOHの伸縮振動に対応しており、層間の水の状態を知るのに不可欠である。また、金属水酸化物層の水酸基のシグナルも当然含まれる。ピーク振動数の違いは、OHが置かれたサイトによって、酸素原子と水素原子との間をつないでいる共有結合の強さが異なることに対応している。酸素原子と共有結合した水素原子は、近傍に存在する別の酸素原子と水素結合を形成するが、このとき、水素結合が強ければ強いほどOH間の結合強度は逆に弱くなる。OHの伸縮振動を、ばねでつながった2原子の相対運動とみなし、ばね定数、酸素原子の質量、水素原子の質量をそれぞれ $k$ 、 $m_{\text{O}}$ 、 $m_{\text{H}}$ とすれば、換算質量  $\mu \equiv m_{\text{O}}m_{\text{H}}/(m_{\text{O}} + m_{\text{H}})$  を用いて、固有角振動数は $\omega = \sqrt{k/\mu}$  とかける。したがって、水素結合が強くなり、OH間の共有結合が弱まれば固有振動数は低くなる。水素結合が強くなるほど水素結合した酸素原子間の距離  $d(\text{O}\cdots\text{O})$  は小さくなるが、 $d(\text{O}\cdots\text{O})$  とOH伸縮の振動数 $\nu_{\text{OH}}$ との関連は、網羅的に研究されており、 $d(\text{O}\cdots\text{O}) < 35\text{ nm}$ の範囲については、 $\nu_{\text{OH}} = 3592 - 304 \cdot 10^9 \cdot \exp(-d(\text{O}\cdots\text{O})/0.1321)$  という経験式が提示されている<sup>6)</sup>。水素結合の影響を受けない水蒸気のラマンスペクトルが $3650\text{ cm}^{-1}$ 付近に観測されることを考え併せても<sup>7)</sup>、 $\text{NO}_3^-$ -Ni/Al(1/3)-LDHで観測される $3602\text{ cm}^{-1}$ のピークは、水素結合による束縛をあまり受けていないOHの振動によるものであると考えられる。つまり、選択性の低いイオン種を含むNi/Al(1/3)-LDHにおいては、水素結合に束縛されていない“自由な”状態で層間に水分子が存在していることを示唆している。

### 2-2. 重水置換効果

次に、重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) に浸して重水置換した $\text{NO}_3^-$ -Ni/Al(1/3)-LDHのスペクトルを図2に示す。ここで、低振動数側(a)と高振動数側(b)は異なるスケールでプロットしており、図中の同じ長さの両矢印で表される領域(a)および(b)の振動数幅の比を $1:3/\sqrt{17}$ としている。赤で示した重水置換試料のスペクトルでは、図1で見られていた高振動数側のシャープなピークは消滅し、それに対応して、赤矢印で示している $2647\text{ cm}^{-1}$ にシャープなピークが現れていることがわかる。これは $3602\text{ cm}^{-1}$ の $0.735$ 倍のラマンシフトである。水素、重水素、酸素の原子量をそれぞれ1、2、16とすれば、OHの換算質量が $16/17$ であるのに対してODの換算質量は $32/18$ であるから、質量効果のみ考えれば、ODの固有振動数はOHのそれに比べて $3/\sqrt{17} = 0.728$ 倍になることが期待される。したがって $2647\text{ cm}^{-1}$ のピークは、 $3602\text{ cm}^{-1}$ のピークに対応するOHがODに置き換わったことを示していると考えて差し支えない。なお、重水素置換により期待される固有振動数の変化に対応したスケールで表示しているため、線幅については(a)において見かけ上太く見えてしまうことに注意されたい。

重水置換後に高振動数側に残っているスペクトルの詳細については現在のところ明らかにできていないが、層間の水分子および金属水酸化物層の水酸基のうち、重水素置換されていないものに起因すると考えられる。この実験結果からも、LDHで高振動数側に見られるシャープなラマンピークは、運動性の高い自由な水に対応したものであることがわかる。

重水置換後に $3602\text{ cm}^{-1}$ のピークが消滅したことにより $3565\text{ cm}^{-1}$ 付近のピークが顕わになっている点は、LDHにおけるブロードなスペクトルを今後詳細に解析していく上でとても興味深い。軽水を含む硝酸イオン型LDHのスペクトルでは $3565\text{ cm}^{-1}$ にピークを確認することが出来ないが、実際にはこの固有振動数に対応する環境に置かれたOHが存在していることを示している。ラマン分光研究では、ブロードで複雑なスペクトルでもピーク数を増やしてフィッティングを実施する例が多々ある。もちろん無理からぬ面はあるのであるが、可能な限り根拠に基づいたピークフィッティングを実施したいものであると再認識させられる事例として触れておきたい。

### 2-3. 炭酸イオンに対する高い選択性と水素結合ネットワーク

ここで再度図1に戻り、炭酸イオン型LDHのスペクトルの特徴について触れておきたい。実線矢印で示すピークの位置が他に比べて低振動数であることは既に述べたが、それに加えて、 $3050\text{ cm}^{-1}$ 付近に非常にブロードなピーク(肩)が見られるのが特徴である。Frostらによるアサインメントによれば、このブロード

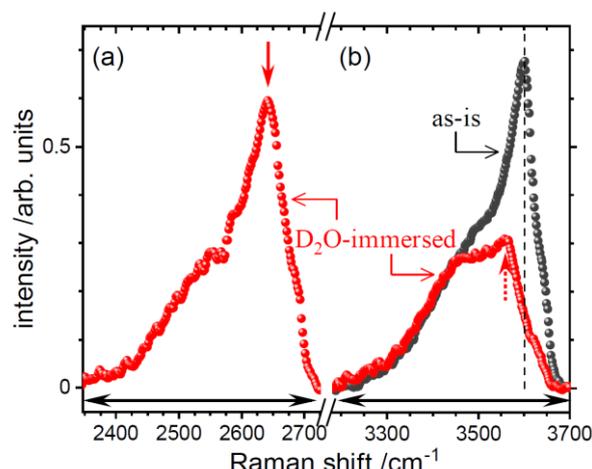


図 2 重水置換した硝酸イオン型Ni/Al(1/3)-LDHのスペクトル。領域(a)と(b)は、 $1:3/\sqrt{17}$ の比でスケールしている。

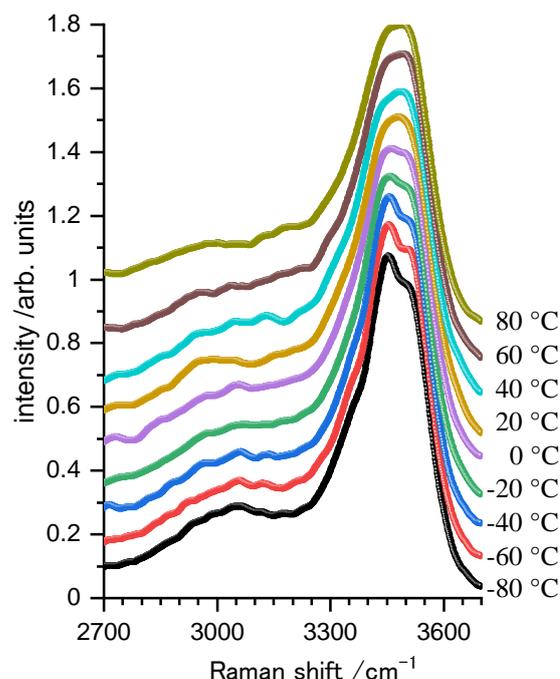


図 3 炭酸イオン型Ni/Al(1/3)-LDHのラマンスペクトルの温度依存性

なピークは、 $\text{CO}_3^{2-}$ と水酸化物層のOHをつなぐ $\text{H}_2\text{O}$ 分子の振動によるものである<sup>8)</sup>。100 Kの氷Ihにおける最も強いラマンピークの位置が $3090\text{ cm}^{-1}$ 程度であるから、このブロードなピークは、強い水素結合により、相当に運動性が低下した水の状態を反映していると考えられる。図3には、炭酸イオン型Ni/Al(1/3)-LDHのラマンスペクトルの温度変化を示している。低温では $3050\text{ cm}^{-1}$ の架橋 $\text{H}_2\text{O}$ によるピークがより顕わになっているが、これは温度の低下とともに水素結合強度が強くなった結果である。逆に、温度の上昇とともにこのピークの強度は減少傾向を示すが、 $80\text{ }^\circ\text{C}$ に至っても消失せず、強固な水素結合ネットワークが維持されていることを示している。同様の傾向はMg/Al(1/3)-LDHにおいても確認しており<sup>9)</sup>、層間に形成される水素結合ネットワークの強度がLDHにおける陰イオン選択選択性序列の決定に寄与しているものと考えられる。

### 3. 最後に

本稿では、Ni/Al(1/3)-LDHを対象としたラマン分光学的研究について紹介した。Ni/Al(1/3)-LDHにおいては、選択性の低いイオン種を含むLDHほど層間水にはたらく水素結合が弱いことが明らかとなった。逆に、炭酸イオン型においては、層間水は炭酸イオンと金属水酸化物層を架橋する強固な水素結合ネットワークを形成し、炭酸イオンに対する高い選択性をもたらしていることがわかった。しかしながら、「層間水の状態」をキーワードとした陰イオン交換選択性序列の決定メカニズムの研究はまだ始まったばかりである。今後各種のLDHを網羅的に調べていく過程で、層間の水素結合ネットワークを定量的に評価する手段を確立し、陰イオン交換選択性についてよりよく理解していきたいと考えている。

### 謝辞

本稿では、笹井亮教授（島根大学）、森吉千佳子教授（広島大学）との共同研究により、老田直人氏（青山学院大学大学院理工学研究科）の修士論文研究、沼本真子氏（立命館大学理工学部）の卒業研究として行なわれた研究の一部を紹介した。また、本研究の実施にあたっては、西尾泉教授（青山学院大学）、是枝聡肇教授（立命館大学）に助言を頂いた。各氏に感謝を表す。本研究の一部は、科学研究費補助金（基盤研究（B）一般 17H03129）の補助を受けて行なわれた。

### 参考文献

- 1) R. Sasai, Y. Matsuoka, H. Sato, C. Moriyoshi, and Y. Kuroiwa, *Chem. Lett.*, **42**, 1285 (2013).
- 2) Y. Takasu, S. Matsumoto, Y. Fujii, and I. Nishio, *Chem. Phys. Lett.*, **627**, 39 (2015).
- 3) M. Kato, S. Matsumoto, A. Takashima, Y. Fujii, Y. Takasu, and I. Nishio, *Vib. Spectrosc.*, **85**, 11 (2016).
- 4) 笹井亮, *J. Soc. Inorg. Mater. Jpn.*, **22**, 377 (2015).
- 5) S. Miyata, *Clay Clay Miner.*, **31**, 305 (1983).
- 6) E. Libowitzky, *Monatshefte fur Chemie*, **130**, 1047 (1999).
- 7) C. Penney and M. Lapp, *J. Opt. Soc. Am.*, **66**, 422 (1976).
- 8) Frost, R. L.; Scholz, R.; Lopez, A.; Theiss, F. L., *Spectrochim. Acta Part A*, **118**, 187 (2014).
- 9) R. Sasai, Y. Fujii, C. Moriyoshi et al., *Inorg. Chem.*, **58**, 16, 10928 (2019).

### 著者紹介

#### 藤井康裕（ふじいやすひろ）

立命館大学理工学部・講師

略歴：2006年大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士後期課程修了。2006年電気通信大学大学院電気通信学研究科・博士研究員、2008年東京工業大学応用セラミックス研究所・博士研究員、2009年青山学院大学理工学部・助教、2014年立命館大学理工学部・助教を経て、2019年より現職。2018年、日本物理学会若手奨励賞受賞。

現在の研究分野/テーマ：層状複水酸化物の他、強誘電体、ガラス、タンパク質単結晶などを対象とした広帯域光散乱分光研究。



■ 関連学会レポート ■

## 日本化学会第100春季年会「特別企画」

企画責任者

物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 井出裕介

2020年3月23日から25日にかけての日本化学会第100春季年会(東京理科大学野田キャンパス)において、本研究会を主体とした特別企画「ナノ構造・物性解析技術の最前線」の開催を予定しておりましたが(25日午前)、新型コロナウイルス感染症拡大の懸念から年会自体が中止となりました。講演依頼を快諾頂いた講師の先生方には、改めて厚く御礼申し上げます。

[プログラム(敬称省略)]

座長 鈴木康孝

09:30-09:35 企画趣旨説明(物質・材料研究機構) 井出裕介

09:35-10:05 粉末試料の「指紋」をとるー金属酸化物の電子トラップ密度解析(北海道大学) 大谷文章

10:05-10:35 埋もれた超薄膜界面のX線可視化(物質・材料研究機構) 桜井健次

10:35-11:00 走査トンネル顕微鏡を用いた単一分子の近接場分光(理化学研究所) 今田裕

11:00-11:05 休憩

座長 藤村卓也

11:05-11:35 メンポーラス薄膜の構造解析(キヤノン) 宮田浩克

11:35-12:00 X線二体分布関数を用いたナノ材料の構造解析(物質・材料研究機構) 富中悟史

12:00-12:30 層状珪酸塩の積層構造を見る(東京大学) 小暮敏博

## ■ 会告 ■

## □ Pacifichem 2020 Symposium #304 “Inorganic Oxide and Hydroxide Nanosheets: Toolkits for Structurally and Functionally Designed Nanomaterials”

概要：無機ナノシートは機能材料のビルディングユニットとして注目されていますが、中でも酸化物や水酸化物ナノシートは、多様な組成と物性をもち、さまざまな新規ナノ材料の構造・機能制御のためのツールキットとして有用です。本シンポジウムでは、酸化物および水酸化物ナノシートの合成、評価、組織化、そして応用に関する最新研究を糾合し、無機ナノシートを用いる材料開発の未来を展望します。

本年12月のPacifichem 2020（ホノルル、ハワイ）で、上記シンポジウムを開催する予定でしたが、新型コロナウイルス感染症の世界的な流行のため1年延期になり、2021年12月16—21日にPacifichem 2021として開催されることになりました。

これにともない、2021年1月4日から4月12日まで、abstractの追加募集を行います。テレワークや大学の遠隔授業のために申し込みができなかった方もいらっしゃると思います。お申し込みをお待ちしております。

なお、すでにお申し込みいただいているみなさまには、再申し込みの必要はありません。お忙しい中お申し込みいただきましたこと、この場を借りてお礼申し上げます。

スケジュール、参加登録、宿泊予約などにつきましてはPacifichem公式サイト<https://pacifichem.org/>をご確認ください。あらためて、多くの方のご参加をお待ち申し上げます。

## ■会告■

---

### 主催行事

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第10回サマーセミナー（延期）

共 催：日本粘土学会研究グループ「粘土鉱物を利用した革新的材料創製グループ」  
西日本ナノシート研究会

協 賛：日本化学会

会期：2020年9月13日(日)13:30～2020年9月14日(月)12:00

会場：信州大学 長野(工学)キャンパス（〒380-8553 長野県長野市若里4-17-1）

本年は触媒科学において先駆的な研究を展開されている3名の講師の先生方をお招きし、例年同様サマーセミナーを開催する予定でしたが、コロナウィルス感染症感染拡大防止の観点から止むを得ず延期とすることが決定されました。来年9月中までの開催を目指しております。詳細につきましては決定し次第お知らせする予定ですので、皆様のご参加をお待ちしております。会員の皆様のご理解を賜りたく、何卒宜しくお願い申し上げます。

実行委員/連絡先：齊藤 寛治（秋田大学大学院理工学研究科）〒010-8502 秋田県秋田市手形学園町1-1

E-mail: [saitok@gipc.akita-u.ac.jp](mailto:saitok@gipc.akita-u.ac.jp) 電話：018-889-2445

## ■ 編集後記 ■

この度、低次元系光機能材料研究会ニュースレター第 22 号を発行することができました。まずは、新型コロナウイルス (COVID-19) が各研究・教育機関に影響を及ぼし、その対応に多大な時間を割かれている中で、本号にご寄稿いただきました先生方、また、記事収集・編集作業に協力いただいた関係者各位に深く感謝を述べさせていただきます。

今号は、研究会の役員が入れ替わってから初めての発行となり、巻頭言を井出新会長にお願いしたと共に、新たな研究分野や研究会に関わる研究者の開拓をねらって、いままで編集作業に携わってこなかった比較的若手なメンバーで編集を行わせていただきました。レビューは、集積によって構造色を示す微粒子材料を開発されている広島大学の片桐先生にお願いし、トピックとして、片桐研助教の樽谷先生に層状水酸化物の高次構造制御、信州大学の杉本先生にエレクトロアクティブなナノシート材料、早稲田大学の下嶋先生に有機シロキサン系のフォトメカニカル材料、東京理科大学の勝又先生にイオン液体によるナノシート合成、東北大学の荒木先生に電子励起状態のキラリティ検出、立命館大学の藤井先生に層状複水酸化物のラマン分光分析、に関して寄稿を行っていただきました。

今号は、各編集委員の裁量で比較的自由に記事収集を行ったのですが、全体を改めて見直してみますと、低次元材料の合成、光・電気特性、高度な分析手法など広域な専門分野からご寄稿を賜り、またその母体材料に関しても、層状複水酸化物、シリカ微粒子、シロキサン、イオン液体、金属・金属酸化物ナノシート等、多岐にわたっており、低次元材料の多様性と応用の広さに改めて感心しながら、編集をさせて頂きました。読者の皆さまも、多様に広がる材料づくりの面白みと研究発展のこれからを想像しながら読んでいただければ、幸いと思っております。

2020年8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 22号 編集委員

津野地直

広島大学 大学院先進理工系科学研究科

黒田義之

横浜国立大学 大学院工学研究院

藤村卓也

島根大学 大学院自然科学研究科