

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27号

(2022年12月)

1. レビュー
「光励起キャリアの運命を制御するナノ構造設計と
受光/発光素子への応用」
NIMS MANA 白幡 直人
6. トピック
「環境セルを利用した液体および固液界面の
X線光電子分光法」
NIMS エネルギー・環境材料研究拠点 増田 卓也
10. トピック
「構造色で気体を「見る」」
NIMS 機能性材料研究拠点 柴 弘太
14. トピック
「 π 共役高分子構造体が創発する電気化学的機能」
NIMS エネルギー・環境材料研究拠点 坂牛 健
17. トピック
「液体付着防止塗料の開発」
NIMS MANA 天神林 瑞樹
21. 会告
22. 編集後記

■レビュー■

光励起キャリアの運命を制御するナノ構造設計と 受光/発光素子への応用

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点 白幡 直人

1. はじめに

ルミネッセンスは物質に与えたエネルギーの一部が光に変換、放射される現象で、電場、熱、光、化学反応、放射線や摩擦など様々な条件下で発現する。自然界に目を向けるとホタルが放つ光などは生物発光として知られている。これは化学反応に基づくルミネッセンスである。我々は、電磁波の照射や電場の印加によって発生するルミネッセンスを研究対象とし、これらの特性をもたらし「新しい無機結晶」粒子を合成開発している。強いルミネッセンス光を得るには、結晶内に生成した電子-正孔対が再結合する確率を増大させることが肝要となり、入射光を強く吸収することも必要な要素技術となる。また、吸光度の高い物質は光電変換材料や光熱変換材料の活性層としても魅力的である。これらの応用を見据え必要となる要件は、粒子内に生成した電荷キャリアが失活することなく再結合、或いは当該結晶表面から隣接するキャリア輸送層へエネルギー損失なく遷移させることのできる構造の構築である。本稿では、キャリアを無輻射失活させることなく高い量子収率で受光/発光に導くナノ粒子構造の解明と実験的手法、そしてデバイス素子へ応用した最近の成果について紹介する。

2. 蛍光量子収率を増強するナノ構造の創製

コロイダル半導体量子ドット(QD)の結晶育成時に導入される点欠陥は、蛍光量子収率(PLQY)を減少させる無輻射失活のチャンネルとなりうる。また点欠陥等に起因する化学量論的組成のズレは格子を歪ませるためPLスペクトル特性(バンド幅等)に影響を及ぼす。本章では、無輻射失活を減じるためのナノ構造設計及び合成方法に関する最近の成果を紹介する。

2. 1 コヒーレントコア/シェル効果

化合物半導体においては、異なる種類の半導体をシェルにして、コアを担うQDを包含する方法が常套である。シェルを担う半導体の選択は重要である。コア/シェル異種半導体結合界面では格子定数の違いから欠陥が導入されやすい。この問題解決に向け、格子定数とバンドギャップを漸次的に変化させるマルチシェル法、コアかシェルあるいは両方を合金化することで格子定数を同一とする方法が提案されてきた。

本研究では、インジウムリン(InP)で初めてコヒーレントコア/シェル構造を見出した¹⁾。具体的には図1に示すように、硫化亜鉛(ZnS)シェルの厚さが0.81 nm以下でコアInP QDの直径が2.64 nmより小さい条件下では、コアQDの格子が等方的に4.1%圧縮され(格子定数がバルク値(0.58 nm)から0.56 nmへと減

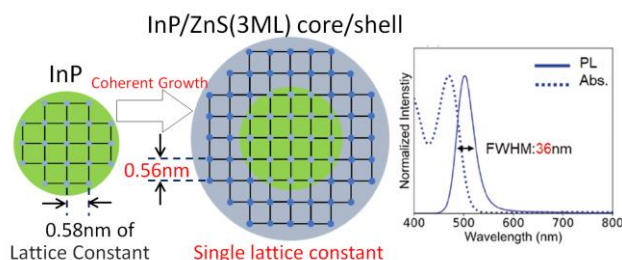


図1. コヒーレントInP/ZnSコア/シェルQDにおいて発現するコア格子収縮/シェル格子膨張に基づく単結晶化の模式図及び代表的な光吸収/PLスペクトル

少)、逆にZnSシェルの格子は、等方的に4.1%膨張することで(格子定数がバルク値(0.54 nm)から0.56 nmへと増大)、コア/シェル構造が互いに異種半導体で構成されているにも関わらず、あたかも単結晶のように同一の格子定数をもった結晶粒子となる。異種結合界面において無輻射失活をもたらす欠陥生成が大幅に抑制されるため、PLQYはコア単体の1%から70%へと増大し、PLスペクトルの半値幅は36 nmと狭かった。さらに、光吸収スペクトルにおける第1エキシトンピークは狭く、強度(VD値)は0.51と大きかった。これはQDの粒度分布が狭いことを示唆している。コヒーレントコア/シェル構造は、カドミウムテルルコアに対してセレン化カドミウムやセレン化亜鉛のシェルで包含した場合に形成されることが知られ、バルク弾性率が大きなInPでは起こりえないと計算学的には報告されていたが、コアとシェルの構造条件が満たされるときにコヒーレント化が起きることが実験的に示された。この発見は、コヒーレントコア/シェル構造を創り出せる物質系の選択肢が広がることを示している。

2. 2 不純物ドーピング効果

ダブルペロブスカイト構造は、非鉛系のカテゴリで物理的に安定なナノ粒子が得られる特長がある。ノンドープ体ではPLQYが低い、ドーピングにより明るい自己捕獲励起子(STE)発光が得られる。本研究では、 $\text{Cs}_2\text{Ag}_{0.65}\text{Na}_{0.35}\text{InCl}_6$ の化学組成を有するナノ粒子において Bi^{3+} イオンドーピングの効果を実験的に検証した²⁾。不純物ドーピングは発光特性の増強に効果的で、2%の Bi^{3+} イオンドーピングによりPLQYは3%から33.2%へと増大した。このメカニズムを明らかにするために、PLスペクトルの温度依存性を調べた。PL強度の温度依存性から非放射性チャネル

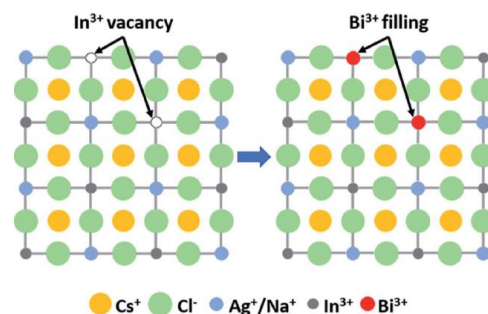


図2. Bi^{3+} イオンドーピングにより無輻射失活をもたらしていたインジウム空孔が Bi^{3+} イオンにより占有されることを示す。

の減少がPLQYの増加をもたらすことが分かった。次に、 Bi^{3+} イオンドーピングにより不活性化される無輻射失活源を明らかにするために、走査透過型電子顕微鏡観察下で元素マッピングを行ったところ、ノンドープ体にはインジウム空孔が存在することが示唆された。図2に示すように、 Bi^{3+} ドーピングすることにより無輻射失活をもたらしていたインジウム空孔が Bi^{3+} イオンで占められることでPLQYが増強したと結論付けた。 Bi^{3+} ドーピングによるインジウム空孔減少は、PLスペクトル半値幅の温度依存性からも間接的に実証された。具体的には、インジウム空孔密度の高いノンドープ体では結晶格子が空孔周囲で歪むのでフォノンの散乱源が多く、その結果PLスペクトルがブロードであった。しかしながら、ドーピングにより、空孔密度が小さくなると結晶格子の歪みが緩和されPLスペクトル幅が小さくなった。このように、多元素で構成されるダブルペロブスカイト構造では、結晶育成中に発生する空孔の制御が、電荷キャリアの遷移に大きく影響を及ぼすことが明らかとなった。

2. 3 計算先行型合成に基づく欠陥構造の制御

ハロゲン化鉛ペロブスカイト結晶を活性層に備えた全固体型太陽電池が2012年にScience誌で発表されて以降、当該結晶にバンド内局在準位が現れないことから発光材料への応用に期待が集まっている。なかでも特定有害物質使用制限 (RoHS) が適用されない錫系は鉛系に代わるペロブスカイトの筆頭に挙げられている。我々は、 CsSnX_3 (X=Cl, Br, I) ナノ粒子の合成開発に取り組んでいる。計算先行型合成では、予め無輻射失活パス源となる欠陥構造をモデル計算し、その欠陥生成を抑制する実験方法を開発することで、高効率蛍光体を合成す

ることを構想しており、多元素物質に有効であることを実証した。具体的には、CsSnI₃の欠陥形成エネルギーが反応物の化学ポテンシャルに敏感であることがシミュレーションから明らかになったので(図3a)、CsSnI₃を対象に光励起キャリアの無輻射失活を導く可能性のある6つの点欠陥(空孔、アンチサイト、格子間欠陥)に対し、各々の欠陥形成エネルギーとエネルギー準位を複数の化学組成条件下で計算したところ、スズ空孔(V_{Sn})が最も深いトラップ準位を形成することが分かった。V_{Sn}が結晶育成中に導入されると無輻射失活確率が増えると考え、V_{Sn}が生成しないようSn前駆体モル比が過多となるよう実験工程を工夫し、化学合成したところ、V_{Sn}生成が抑制され、従来比50倍高いPLQY(=18.4%)で発光するCsSnI₃ナノ結晶(図3d)を合成できた³⁾。

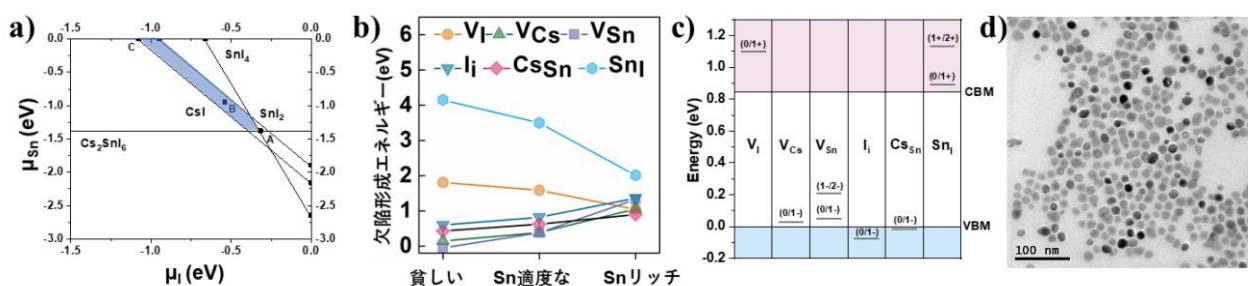


図3. a) CsSnI₃合成可能範囲(影部)、各種点欠陥のb)形成エネルギーとc)エネルギーギャップ、d)CsSnI₃ナノ結晶粒子のTEM像

3. 波長可変量子ドット発光ダイオード

光励起子の量子閉じ込め効果を利用すると、同一物質の粒子サイズに依存したPL発光色が得られる。我々はカドミウムや鉛をデバイスの構成要素に具備しない量子ドット発光ダイオード(QLED)を作製している。例えばダイヤモンド構造を有するシリコン(Si)のQDにおいては、図4(a)に示すように、QDサイズを1.1~2.0 nmの範囲で±0.1 nmで制御すると、535~700 nmの波長域でPL発光色を変調できる⁴⁾。さらに、2.0~7.8 nm域でサイズ制御することで、700~1150 nmの近赤外波長域でPLを変調できる^{5,6)}。単元素物質のQDでPLをこのような広帯域で変調できるのはSiのみである。SiQDを発光層に具備するQLEDを作製した(図4b)。SiQD表面を有機単分子で終端するとAnchor効果によってPLQYを50%以上に増強できる⁷⁾。また、有機修飾によりインク化されたQDは、スピノコートにより成膜可能である。本研究では、図4bの断面像に示す多層膜型QLEDを得た。紫外光電子分光や電子収量分光法を使ってキャリア注入層/輸送層の最高被占軌道(HOMO)及び最低空軌道(LUMO)のエネルギー準位からエネルギーバンドダイアグラムを描画し(図4c)、電極から注入された電荷キャリアが発光層に効率良く注入されるデバイス構造を作製することが肝要であり⁸⁾、図4で実証されるようにQDサイズに依存したEL発光が得られる^{9,10)}。発光の外部量子収率

(EQE)は、EL色に依存して黄可視色では0.1%、赤可視色では7%、近赤外では4.8%であった。RoHS対応QLEDには、CuInS₂、C、ZnS、InP等のQDを活性層に有するQLEDが報告されている。InPはすでにEQEが20%を超えている。その他は6~12%であり、Si-QLED

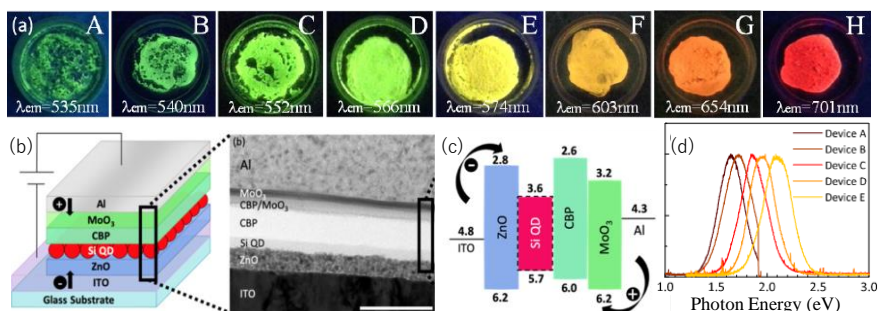


図4. (a)ダイヤモンド構造SiQDにおけるPLのサイズ依存性、(b)SiQDを活性層に具備する(b)QLED構造と断面TEM写真、(c)エネルギーダイアグラム、(d)ELスペクトルのQDサイズ依存性

もそのカテゴリーに含まれる。産業応用のベンチマークである20%から比べると未だ低く、今後の発展が期待される。

4. 量子ドットフォトダイオード

特定の波長の光に対しレスポンスする光検出器は重要であり、QDやペロブスカイト結晶を活性層に具備することで、QDではサイズ、ペロブスカイト結晶ではドーパントの制御により、検出波長選択を付与できる利点がある。本稿では、動作電圧がゼロでも原理的にはデバイス駆動可能なQDフォトダイオード(PD)の開発について紹介する。

光検出能力を増強するには、光励起キャリアをQD表面まで失活させることなく、活性層に隣接するキャリア輸送層へ遷移させる必要がある。それゆえ、光励起子をコアに閉じ込めることを目的としたType-I型のコア/シェル構造はPDには不適とされ、コアQD単体で活性層に具備できる物質やType-II型のコア/シェル構造が活性層に使用されてきた。この点で、表面欠陥密度の高いInPはPDの活性層に不適で、可視域を広くカバーできるサイズ依存性が利用できずにいた。我々は前項で述べたコヒーレントコア/シェル構造では、シェルの膜厚が1nm以下と薄いためにコアとシェル界面ではエネルギー勾配が形成されるので、光励起子はコアとシェルの両方に存在できるためデバイスの活性層として働く

と考え、図5に示すPDデバイス構造を作製した。光励起キャリア分離が効果的に起こるようQDとZnO相との界面をType-II型にした。可視光をITO側から入射すると、InP系では初めてシングルミリ秒スケールでの応答特性を示した。さらに、図5に示す通り、デバイス駆動を繰り返してもデバイスパフォーマンスは変わらない安定性を示した¹¹⁾。

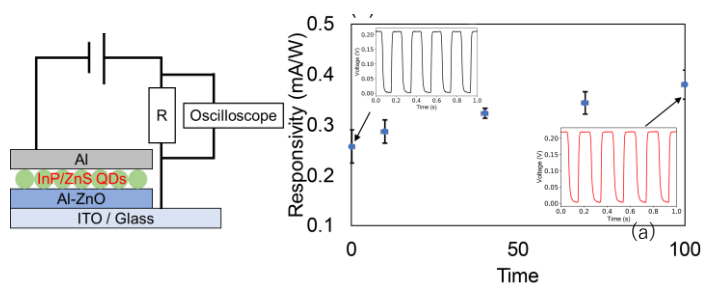


図5. コヒーレントQDを活性層に有するPDとデバイス特性

5. 終わりに

本稿では、コロイダル半導体ナノ結晶粒子の合成と応用について、本研究室で実施した最近の研究成果について概説した。光吸収と発光のいずれにおいてもナノ粒子に顕在化する量子効果に基づき、同一物質で波長可変特性を付与できる点に特長がある。活性層内に生成した電荷キャリアを失活させることなく長寿命化させるナノ構造及びデバイス構造を造ることが鍵となる。

参考文献

- 1) K. Nemoto, et al., *Nanoscale* **14**, 9900 (2022).
- 2) X. Huang, Y. Matsushita, H. T. Sun, N. Shirahata, *Nanoscale Adv.* **4**, 3091 (2022).
- 3) Q. Liu, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **143**, 5470 (2021).
- 4) N. Shirahata, et al., *Nano Lett.* **20**, 1491 (2020).
- 5) S. Chandra, Y. Masuda, N. Shirahata, F. M. Winnik, *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 6157 (2017).
- 6) S. Chandra, et al., *Nanoscale* **8**, 9009 (2016).

- 7) B. Ghosh, T. Hamaoka, Y. Nemoto, M. Takeguchi, N. Shirahata, *J. Phys. Chem. C* **122**, 6422 (2018).
- 8) B. Ghosh, H. Yamada, S. Chinnathambi, İ. N. G. Özbilgin, N. Shirahata, *J. Phys. Chem. Lett.* **9**, 5400 (2018).
- 9) H. Yamada, N. Saitoh, B. Ghosh, Y. Masuda, N. Yoshizawa, N. Shirahata, *J. Phys. Chem. C* **124**, 23333 (2020).
- 10) J. Watanabe, H. Yamada, H. Sun, T. Moronaga, Y. Ishii, N. Shirahata, *ACS Appl. Nano Mater.* **4**, 11651 (2021).
- 11) K. Nemoto, J. Watanabe, H. Yamada, H. Sun, N. Shirahata, *Nanoscale Adv.* accepted for publication.

謝辞

本研究は、WPIプログラム、科研費(21H01910, 19K22176, 26390024)、研究成果展開事業 研究成果最適展開支援プログラムA-STEP(2016-2020)及び、(公財)村田学術振興財団、(公財)泉科学技術振興財団、(公財)住友財団基礎科学研究助成、(公財)池谷科学技術振興財団、等による研究助成を受けて実施された。

著者紹介

白幡 直人 (しらはた なおと)

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・ナノ粒子グループ・グループリーダー 略歴：2001年 京都工芸繊維大学大学院博士(工学)取得。2001年～2002年 日本学術振興会特別研究員(名古屋大学大学院応用化学専攻 河本邦仁研究室)、2003年 博士研究員(産業技術総合研究所中部センター 穂積篤研究室)にて勤務。2004年より物質・材料研究機構にて勤務し、2020年より現職。



主な兼務歴：2009～2014年 科学技術振興機構さきがけ・研究員、2013 文部科学省 科学技術・学術政策研究所科学技術動向研究センター・客員研究官、2015～2016年 カナダ・トロント大学・在外研究員、2016年～現在 中央大学大学院理工学研究科物理学専攻・客員教授、2017年～現在 北海道大学大学院総合化学院機能物質化学講座・客員教授 (連携大学院・博士課程学生募集中！)

現在の研究分野/テーマ：物理化学、ナノ材料科学、ナノ粒子の湿式合成と光学的应用

連絡先：SHIRAHATA.Naoto@nims.go.jp

■トピック■

環境セルを利用した液体および固液界面の X線光電子分光法

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 増田 卓也

1. はじめに

X線光電子分光法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS) は、X線照射により物質表面から放出される光電子のエネルギーと強度分布を計測することによって、表面種の組成および化学状態を非破壊的に知ることが可能な、材料化学においていまや欠かすことのできない常套的な分析法である¹⁾。媒質中における光電子の散乱を避けるため、真空中で測定を行うことが一般的であるが、誕生から間もない1970年代には「真空槽においてノズルから液体ビームを噴出させる」²⁾あるいは「金属細線を溶液をくぐらせながら巻き取り続ける」³⁾といった工夫により、液体および固液界面を対象とした計測が既に行われていた⁴⁾。その後、差動排気をはじめとした真空技術に加え、放射光、静電レンズなどが急速な発展を遂げたことと同期して、ノズルから噴出する液体ビームを計測するLiquid jet XPS⁵⁾および低真空環境に保持された固体・液体・気体およびこれらの界面試料を計測する準大気圧 (Near ambient pressure; NAP-) XPS⁶⁾などが確立され、多様な物質・材料に応用されている。

他方、我々は厚さ10 nmオーダーの薄膜をX線および光電子を透過する窓および真空と液体を隔てる膜として利用し、液体⁷⁾および固液界面⁸⁾を対象としたXPS測定を実現している。真空槽の中に微小な常圧の空間を作り、内部に気体や液体を保持した状態で測定を行う。こうしたコンセプトは『環境セル』と呼ばれ、1950年代に反応ガス雰囲気での電子顕微鏡観察について最初の報告がなされ⁹⁾、その後、薄膜を用いた環境セル技術は電子顕微鏡のみならず軟X線領域における分光法などにも展開されている¹⁰⁾。本稿においては、シリコン薄膜をX線および光電子を透過する窓および真空と液体を隔てる膜、さらには電気化学反応のための作用極として利用し、世界で初めて固液界面における電気化学反応のXPS観察に成功したという放射光施設での研究例⁸⁾に加え、実験室型の汎用的な装置においても環境セルを用いた液体試料の測定が可能であると実証した例⁷⁾について紹介する。

2. 放射光を利用した硬X線光電子分光法による電気化学反応観察

図1に環境セルおよびこれを用いた固液界面その場XPS観察の模式図を示す⁸⁾。XPS測定が可能な一般的な真空槽の中に環境セルを保持し、薄膜部分にX線を照射することによって、薄膜およびセル内の液相、さらには両者が接する固液界面にて生じる光電子を薄膜を透かして検出する。薄膜が作用極として利用可能であり、真空槽に電圧を印加するためのプローブが実装されていれば、電気化学反応のその場観察が可能となる。

この実験においては、まず、入射するX線および検出する光電子のエネルギーに応じて、環境セルにおいてX線および光電子を透過する窓および真空と液体を隔てる膜として用いる薄膜の厚さを決定する必要がある。窓としての要件は、物質中における平均自由行程が短い光電子の散乱による信号の減衰を最小化することであり、薄ければ薄いほど好適である。一方、隔膜としての要件は、十分な機械的強度を持ち、環境セル内部の液体あるいは気体を真空槽に流出させないことにあり、窓としての要件に反して厚いほど有利である。さらに、電気化学反応を観察するための作用極としての役割も兼ねさせる場合には導電性も求められる。

そこで、フォトリソグラフィおよびウェットケミカル異方エッチングなどによる微細加工が可能なシリコンを薄膜材料として選択した。また、SPring-8 BL15XUにおいて入射X線のエネルギーを6 keV付近(5950.1 eV)として実験することを想定し、このとき、Si 2p軌道からの光電子のシリコン中における平均自由行程が10–20 nm程度であることから薄膜の厚さを15 nmとした。さらに、装置保守の観点で、薄膜が破壊された場合の真空度の悪化を 10^{-4} Pa台までにとどめることとし、セル中に保持される液量が10 nL程度になるようにポケットのサイズを設計した。

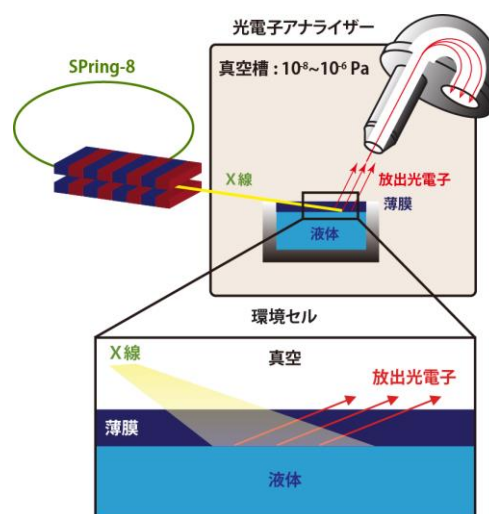


図1 環境セルを用いた固液界面その場XPS観察の模式図^{8,10)}

試行錯誤の結果、中央部に幅：100 μm 、長さ：750 μm 、厚さ：15 nmの領域を有する、直径：3 mm、厚さ：100 μm のシリコンチップを作製した(図2)⁸⁾。シリコンチップのうち、薄膜化されたポケット側を親水化処理した後、少量の水を保持した状態で粘着性の銅箔テープと接着剤により封止した。シリコンチップの外側上部にインジウムガリウム合金を塗布し、金線を接触させることにより、銅箔を対極、シリコンを作用極とした二極式の分光電気化学セルを作製した。ブランクのセルにおいては電流が観察されず、水を封止した環境セルにおいてのみ、シリコンの陽極酸化に伴う電流が観察された。

こうして作製された環境セルについて、多様な電位に保持して測定した光電子スペクトルを図3に示す⁸⁾。電圧印加前のセルにおいてはSi 2p領域にバルクおよび自然酸化膜に由来するピークが観察された。電圧をより大きくし、長時間保持するほどシリコン酸化物に由来するピーク強度が増加した。このことは、水との界面においてシリコンの陽極酸化が進み、酸化膜の厚さが増加したことを示している。シリコンおよび酸化物における原子密度、光電子の平均自由行程などの物性値に基づき、各段階におけるバルクおよび酸化膜に由来するピーク強度からシリコン酸化膜の厚さを計算した結果、厚さ2.1 nmの自然酸化膜が8.2 nmまで成長しており、本手法によりサブナノメートルスケールの変化が検出可能であるということが示された。

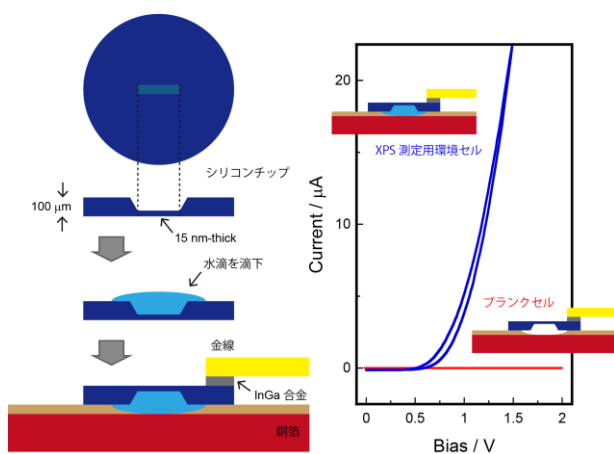


図2 環境セルの作製法と電流応答^{8,11)}

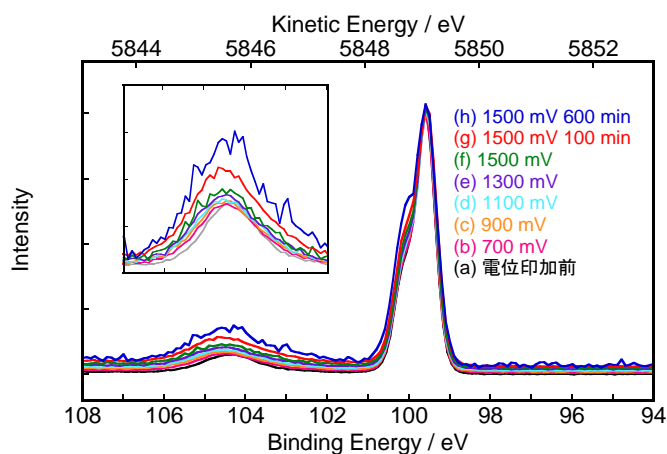


図3 電圧印加条件における光電子スペクトル^{8,11)}

3. 実験室型装置を利用した液体試料観察

ある内殻準位から発生する光電子の運動エネルギーは入射X線のエネルギーから結合エネルギーを減じることにより得られ、光電子の平均自由行程は運動エネルギーに依存する。実験室型XPS装置において広く用いられるAl-K α 線 (1486.6 eV) は比較的低エネルギーが低く、光電子の平均自由行程は数ナノメートル程度となり、表面敏感な情報が得られる。こうした背景により、環境セルの薄膜を透過して内部の液体および固液界面を観察するとの目的のもと、上述の実験においては十分な機械的強度を持つ15 nmのシリコン薄膜に対して、固体中のより深い領域の情報が得られる放射光施設の硬X線 (5950.1 eV) を利用した。

しかし、同一の内殻準位を励起する場合、よりエネルギーの高いX線を用いると光イオン化断面積は減少する。例えば、6 keV付近の硬X線によりSi 2p軌道の光電子を励起する場合、光イオン化断面積はAl-K α 線と比較して二桁程度減少する。すなわち、より高エネルギーのX線を利用すれば発生する光電子の平均自由行程が長くなり、より深い領域で発生した光電子がより高い確率で検出できるということになるが、そもそもの光電子の数は減少するというトレードオフの関係が成り立つ。つまり、対象とする内殻準位の結合エネルギーに加え、入射X線の強度・エネルギーおよび薄膜の素材・厚さを適切にチューニングすれば、汎用的なAl-K α 線源を装備した実験室型XPS装置においても環境セルを用いた液体試料の測定が可能である。

図4に実験室型XPS装置のために開発した環境セルを示す⁷⁾。ここでは「Al-K α 線の照射により薄膜と内部の液体の界面で発生した光電子のうち20%程度が薄膜を透過する」という条件を設定した。また、入射X線のエネルギーが低くなることに伴い薄膜がさらに薄くなることを想定して、より機械的強度の高い窒化シリコンを用い、薄膜部のサイズを30 μ m四方、厚さを5 nmとした。光学顕微鏡により薄膜の破壊あるいは内部の液体の流出がないことを確認した後、環境セルをXPS測定のための真空槽に導入する。

さまざまな濃度の塩化セシウムを封入した環境セルについて測定した光電子スペクトルを図5に示す⁷⁾。超純水を除くいずれのスペクトルにおいても、水溶液中に溶解したセシウムイオンに帰属されるCe 4dピークが観察された。ピーク強度は塩化セシウムの濃度に比例して増加している。また、「絶縁性の窒化シリコンに析出した塩化セシウムはX線の照射により帯電し、水溶液中に含まれるセシウムイオンとは異なる位置にピークが観察される」ということも確認しており、本実験で観察されたCe 4dピークは液体試料によるものである。

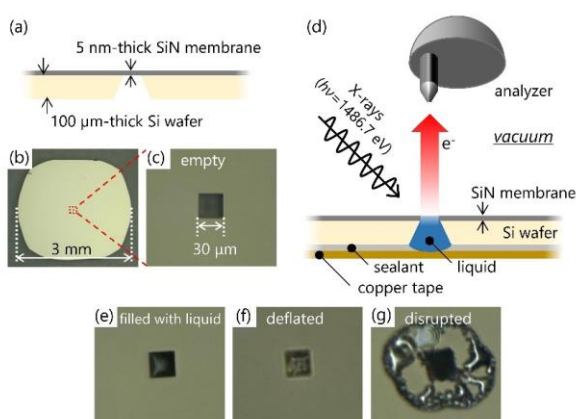


図4 実験室型XPS装置のための環境セル⁷⁾

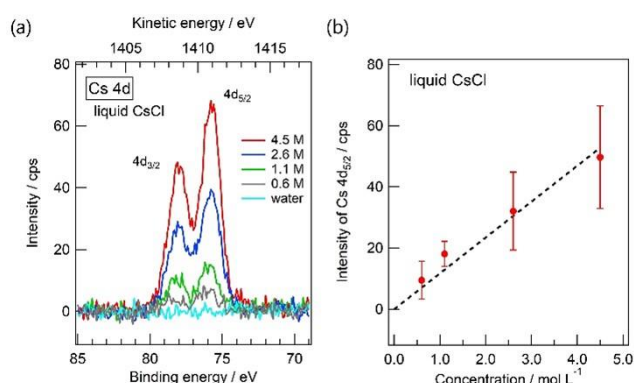


図5 環境セルに封止された溶液種の光電子スペクトル⁷⁾

4. まとめと今後の展望

以上、放射光施設および汎用的な実験室型XPS装置のための環境セルを開発し、液体および固液界面の測定に応用した実証例を紹介した。本手法のメリットは、Liquid jetあるいはNAP-XPSとは異なり、試料制御のための高価な装置を必要とせず、市販の部材により作製可能な環境セルをXPS測定用の真空槽に導入するだけで、液体および固液界面の測定が可能であるという点にある。一方、本稿で紹介したような容積が最小化された封止型の環境セルでは燃料電池、二次電池および光触媒といった固液界面での反応がカギとなる環境・エネルギーデバイスへの応用が難しい。加えて、作製が容易であり、X線・光電子の透過率、機械的強度および導電性を兼ね備えているという薄膜に求められる厳しい要件も、広範な物質・材料系への応用を阻んでいる。近年、同様のコンセプトに基づきつつ、溶液の循環制御が可能となり高度なセルの開発も進められている。また、優れた機械的強度および導電性に加え、究極の薄さを持つグラフェンをX線・光電子の窓、真空と液体との隔膜、電気化学反作用の作用極として用いる報告もなされている。本誌が「低次元系光機能材料研究会」により発行されていることを意識して、X線の透過率、機械的強度および導電性に優れた自慢の低次元系材料をお持ちの方に本手法をお勧めし、結びとする。

参考文献

- 1) 高桑雄二, X線光電子分光法, 講談社, (2018).
- 2) H. Siegbahn, K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **2**, 319 (1973).
- 3) H. Fellnerfeldegg, H. Siegbahn, L. Asplund, P. Kelfve, K. Siegbahn, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **7**, 421 (1975).
- 4) H. Siegbahn, *J. Phys. Chem.*, **89**, 897 (1985).
- 5) B. Winter, M. Faubel, *Chem. Rev.*, **106**, 1176 (2006).
- 6) D. E. Starr, Z. Liu, M. Havecker, A. Knop-Gericke, H. Bluhm, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 5833 (2013).
- 7) R. Endo, D. Watanabe, M. Shimomura, T. Masuda, *Appl. Phys. Lett.*, **114**, (2019).
- 8) T. Masuda, H. Yoshikawa, H. Noguchi, T. Kawasaki, M. Kobata, K. Kobayashi, K. Uosaki, *Appl. Phys. Lett.*, **103**, 111605 (2013).
- 9) H. Hashimoto, K. Tanaka, E. Yoda, *J Electron Microsc.*, **6**, 8 (1958).
- 10) T. Masuda, *Top. Catal.*, **61**, 2103 (2018).
- 11) 増田卓也, *化学と工業*, **69**, 394 (2016).

著者紹介

増田 卓也 (ますだ たくや)

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点・副拠点長

略歴：2006年米国アリゾナ州立大学 博士研究員、2007年北海道大学 特任助教、2010年物質・材料研究機構 特別研究員・主任研究員・グループリーダーなどを経て、2021年より現職。2012年より2016年までJST さきがけ研究者、2014年より北海道大学 客員准教授、2018年より北海道大学 客員教授を兼任。

現在の研究分野/テーマ：電気化学、表面科学

連絡先：masuda.takuya@nims.go.jp



■トピック■

構造色で気体を「見る」

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 柴 弘太

1. はじめに

自然界には色を呈する様々な物質が存在する。これらのうち、タマムシの羽やオパールなどに見られる鮮やかな色は、その発色部分を詳細に観察することで認められる周期的な微細構造が原因となって発現するため、「構造色」と呼ばれる。構造色の見た目の美しさは、その色が角度や屈折率に依存して変化する性質によるものであり、こうした特性を応用するための研究開発が進められてきた。特に、1980年代後半に周期微細構造を利用した光閉じ込め法が提唱されて以来、¹⁾人工的に周期微細構造を再現し、光学分野をはじめとして広範に応用しようという動きが加速した。周期微細構造の作製は、主にボトムアップ式およびトップダウン式の手法によって行われている。前者の代表的な例としては、微小な粒子を様々な駆動力によって自発的に集合させて周期構造を形成する方法などがあり、後者の例としてはリソグラフィーによって周期微細構造を直接描画する方法などがある。しかし、前者はトップダウン式の手法では達成が難しいきわめて微細な構造まで作製できる一方、粒子同士を整然と集合させる条件の最適化や、その大面積化が難しいことなどが課題となっている。また、後者で用いるリソグラフィー装置は基本的に高価で大型なため、トップダウン式の作製を手軽に実施しにくいのが難点である。このように、構造色が発現する周期微細構造には様々な期待がもたれる一方で、その作製上の制限ゆえに実用化への道筋はきわめて限定的なものとなっている。これらの障壁をクリアする手法の実現によって構造色が手軽に利用可能となれば、色の変化という視認可能な情報に基づく簡易で便利な計測・分析技術など、多様な展開が期待できる。本稿では、このような取り組みの一環として最近著者らが開発した、構造色によって気体を「見る」デバイスについて紹介する。²⁾

2. プラズマ処理による表面微細構造の形成

構造色を利用した気体の可視化デバイスを作製するにあたって、ポリジメチルシロキサン (PDMS) という可視光に対して透明で、柔軟かつ伸縮性があり、平滑面への自己吸着性を有する汎用の材料を用いた。薄い板状に成形したPDMSの片面をアルゴンプラズマで表面処理すると、PDMSを構成するネットワーク構造における架橋が促進され、その最表面には未処理のPDMSと比較して数百倍以上も硬い薄膜が形成する。この上下に硬さの大きく異なる二層構造に圧縮力が印加されると上層が下層の動きに追従できず特異に変形し、周期的なひだ状の構造が形成される (図1右下)。その結果、この周期長 (多くの場合、数百 nm

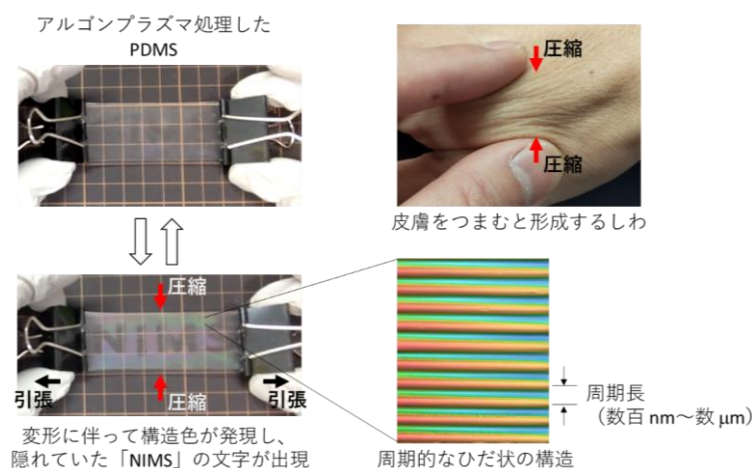


図1 アルゴンプラズマ処理したPDMSの引張試験の様子 (左上下) と、それによってPDMS表面に形成したひだ状構造の写真 (右下)。PDMSを左右方向に引っ張ることにより上下方向に圧縮力が発生し、周期的なひだ状の構造が形成していることが分かる。また、これに伴い構造色が発現している。ここでは、PDMSをアルゴンプラズマ処理する際に「NIMS」の文字をかたどったマスクを用いてプラズマ照射されない部分を設けることにより、構造色の発現に伴ってこれらの文字が透明な部分として浮き出るようにしている。右上には手の皮膚に形成するしわの写真を示す。

～数 mm程度) に依存して構造色が発現する (図1左下)。このような圧縮に伴うひだ状構造の形成は、例えば我々の皮膚を二本の指でつまむとその間にしわが形成することと類似している (図1右上)。

3. 構造色デバイスを用いた気体の測定

上述したひだ状の周期微細構造に由来する構造色を利用して気体を「見る」ため、気体がPDMSを機械的に変形させ、周期微細構造形成につながる圧縮を引き起こす流体デバイスを考案した。このデバイスの構成は大変シンプルであり、片面の一部がアルゴンプラズマ処理された薄い板状PDMSとガラス基板のみからなる。ここで重要な工夫として、PDMSのプラズマ処理面とガラス基板は完全に密着させておき、そこをこじ開けるようにして気体を流入させたときに気体の通過部分のみが変形 (圧縮) するように設計した。より具体的には、アルゴンプラズマで処理した領域の片方の端に流入入口、もう片方の端に流出口を設け、このプラズマ処理領域以外を全て不可逆的にガラスと接着しておくことで、流入させた気体がアルゴンプラズマ処理領域のみを最大限に変形させ (つまり、処理領域のPDMSの外壁側は主に伸張するので、内壁側は圧縮される)、これに伴って構造色を発現させるという仕組みである (図

2)。このことから分かるように、このデバイスは一般的なマイクロ流体デバイスなどがほぼ必ず有する流路 (多くは微細加工技術によって作られる) をあらかじめ作製しておく必要がなく、気体を通過させたい部分にアルゴンプラズマ処理を行うのみでよい。気体の流入に伴う変形は、温度一定条件下では、流れ由来の圧力という物理現象に依存するため、いかなる気体が通過しても生じる。したがって、原理的には構造色を通じてあらゆる気体を「見る」ことが可能である。また、気体の流入を止めればPDMSは元通りガラスと密着して色が完全に消えるため、オンオフ可能なディスプレイ技術へ応用できる可能性もある (図3)。

詳細な検討の結果、今回の構造色は気体の流量、粘度、密度に依存することを見出した (図4)。つまり、気体の種類が既知であれば流量計測用のデバイスとして利用することができる。一方、構造色が粘度と密度の両方に依存するため、その複雑な依存性を利用した気体の識別も可能である。具体的には、流量を一定にして複数の気体を順次流せば、各気体の特性 (粘度、密度) に応じて固有の色が発現するため、気体の識別に利用できる。これは、仮に密度 (あるいは粘度) が同じ複数の気体を測定したとしても、ほとんどの場合それぞれの粘度 (あるいは密度) は異なるため、同様にして識別を行うことが可能である。このことを利用し、事前に粘度および密度を独立変数として多数の気体を測定することで「学習データ」を取得しておき、未知の気体の定性・定量につなげるというアプローチもありうる。画像認識や機械学習など最先端の解析手法と組み合わせることで、このデバイスを利用した気体識別には様々な展開が見えてくると考えている。また、上述の複雑な依存性はベルヌーイの式を非圧縮性の粘性流体用に拡張することで説明できることを明らかにしており、図4 (c)

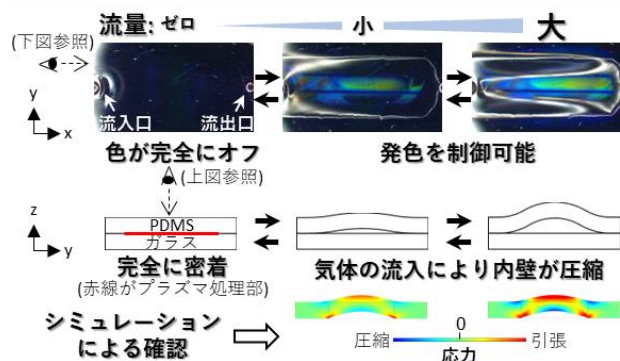


図2 気体流入に伴うデバイス発色の様子と原理を示す図。上段はデバイスを上から見た俯瞰図、中段は断面図 (流れの方向に対して直交する面)、下段は気体流入下で中段に示したPDMSに作用する応力分布 (シミュレーション) を示す。

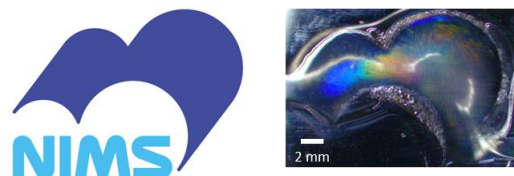


図3 NIMSのロゴ (左) と、気体を一定流量で流すことによってロゴの形状に発色させたデバイスの写真 (右)。この構造色は気体が行っている間のみ発現し、気体の供給を止めると消失する。

から分かるように、実験結果と理論に基づいて見積もった値（解析解）がよく一致している。

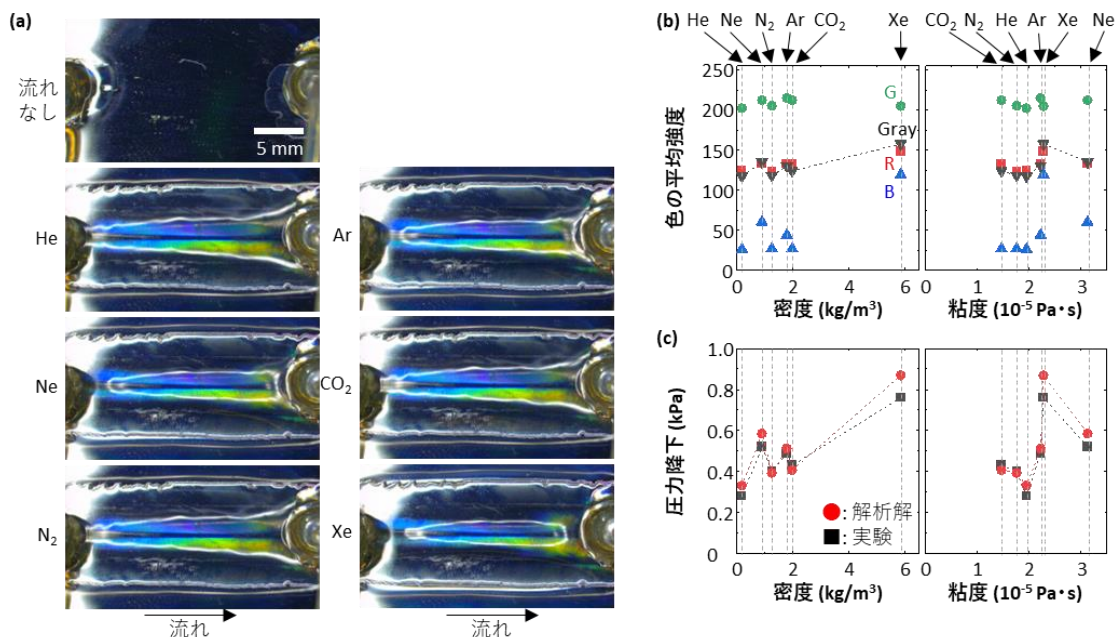


図4 (a) 6種類の気体（ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、窒素 (N₂)、アルゴン (Ar)、二酸化炭素 (CO₂) およびキセノン (Xe)；密度順) を一定流量でデバイスに入力させた際に発現した構造色を示す写真。(b) (a) に示した写真から気体ごとに構造色の色強度を算出し、赤 (R)、緑 (G)、青 (B) およびグレー (Gray) のそれぞれについて、密度 (左) あるいは粘度 (右) に対してプロットした図 (RGB各々が密度あるいは粘度に対して異なる依存性を示すのは、構造色が角度依存性を有していることと関係する)。Gray はRGBの平均強度である。なお、これらの色強度は、(a) の各写真における中央付近の緑に発色している領域を横切る形で線を引き、そこにおける強度を平均することで算出した。(c) (a) の発色時の各デバイスにおける圧力降下 (流入口と流出口の圧力差) を、密度 (左) あるいは粘度 (右) に対してプロットした図。実験と解析解から求めた値は非常に一致している。また、(b) に示した各気体間の非線形に上下する傾向と同様の傾向を示す。

4. 最後に

本稿では、気体を「見る」ために構造色を利用する手法について紹介した。見えないものが見えたらいいな、と半ば興味本位でこの研究を始めたのだが、最終的には見るだけでなく、気体を「知る」ことにまでつながったことに驚きや嬉しさもあり、この場を借りて概要を紹介させていただくべく筆を執った。応用や実用化など出口のことを常に考える日々だが、この実験をしているときはしばしばそれを忘れ、気体の流れによって変化する色やその美しさをただただ楽しむことができた。興味に忠実に、現象を楽しみつつ、役に立つことにつながるのが理想であり、これからもそのスタンスで研究に臨みたい。本稿を少しでも楽しんで下さる読者の方がいれば幸いである。

謝辞

本研究は、JSPS科研費 国際共同研究強化 (B) (課題番号: JP19KK0141)、基盤研究 (B) (課題番号: 21H01971)、挑戦的研究 (萌芽) (課題番号: 21K18859)、基盤研究 (A) (課題番号: 18H04168)、および内閣府 官民研究開発投資拡大プログラム (PRISM) の支援を受けて実施された。ここに深く御礼申し上げます。また、本稿に記載の内容は物質・材料研究機構のChao Zhuang氏、南皓輔 博士、今村岳 博士、田村亮 博士、佐光貞樹 博士、吉川元起 博士、中央大学の出井拓己 氏、コネティカット大学のLuyi Sun教授、およびハーバード大学のDavid A. Weitz教授との共同研究の成果であり、ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) E. Yablonovitch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2059 (1987)
- 2) K. Shiba, C. Zhuang, K. Minami, G. Imamura, R. Tamura, S. Samitsu, T. Idei, G. Yoshikawa, L. Sun, and D. A. Weitz, *Adv. Sci.* 2204310 (2022)

著者紹介

柴弘太（しばこうた）

国立研究開発法人物質・材料研究機構（NIMS） 機能性材料研究拠点 主任研究員

略歴：2012年3月に早稲田大学大学院創造理工学研究科にて博士（工学）取得。2012年4月よりNIMSに勤務。NIMSポスドク研究員、若手国際研究センター研究員、研究員を経て、2018年より現職。2019年から2021年まで、ハーバード大学David A. Weitz研究室に客員研究員として滞在

現在の研究分野/テーマ：嗅覚センサ開発、マイクロフルイディクス、ナノ材料科学



■トピック■

π 共役高分子構造体が創発する電気化学的機能

物質・材料研究機構 エネルギー・環境材料研究拠点 坂牛 健

1. はじめに

共役性有機構造体 (Covalent Organic Frameworks: COFs) や金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks: MOFs) など π 共役高分子系かつ周期構造を持つ物質・材料である π 共役高分子構造体が注目を集めている。当初はガス吸着材としての可能性が期待されていたが、近年では超伝導材料やスピントロニクス材料としても研究されている。このように π 共役高分子構造体は化学から物理、実験から理論までの幅広い分野から研究対象とされている。これは、当該材料が有機配位子と金属の組み合わせでその特性を様々に制御できる特長に由来する。本稿では特に π 共役高分子構造体が創発する電気化学的機能、具体的には電気化学的エネルギー貯蔵機能について紹介する。

2. π 共役高分子構造体をモデル電極材料とした電気反応の研究

2019年のノーベル化学賞でリチウムイオン電池が受賞の対象となったように、電気化学的エネルギー貯蔵は、二次電池の基本原則として我々の社会で日々用いられている。しかし、低炭素社会への移行するためにはこの技術を一層発展させる必要がある。具体的には、より安価でかつ高い電気化学特性を示す次世代二次電池が求められている。しかし、次

世代二次電池に必要とされる高いエネルギー密度を実現するためには、新たに高特性電極材料を探索する必要がある。我々はこの課題解決のために、電気化学特性向上の鍵となる多電子移動の基礎原理を明らかにすることを目指している。例えば、近年注目されているカチオン/アニオン共レドックス機構に基づく多電子移動機構を示す材料は、高い理論エネルギー密度を示す材料の選択肢を増やすことができるが、電極反応の微視的機構の理解が十分とは言えず、合理的電極材料設計に課題を残している。

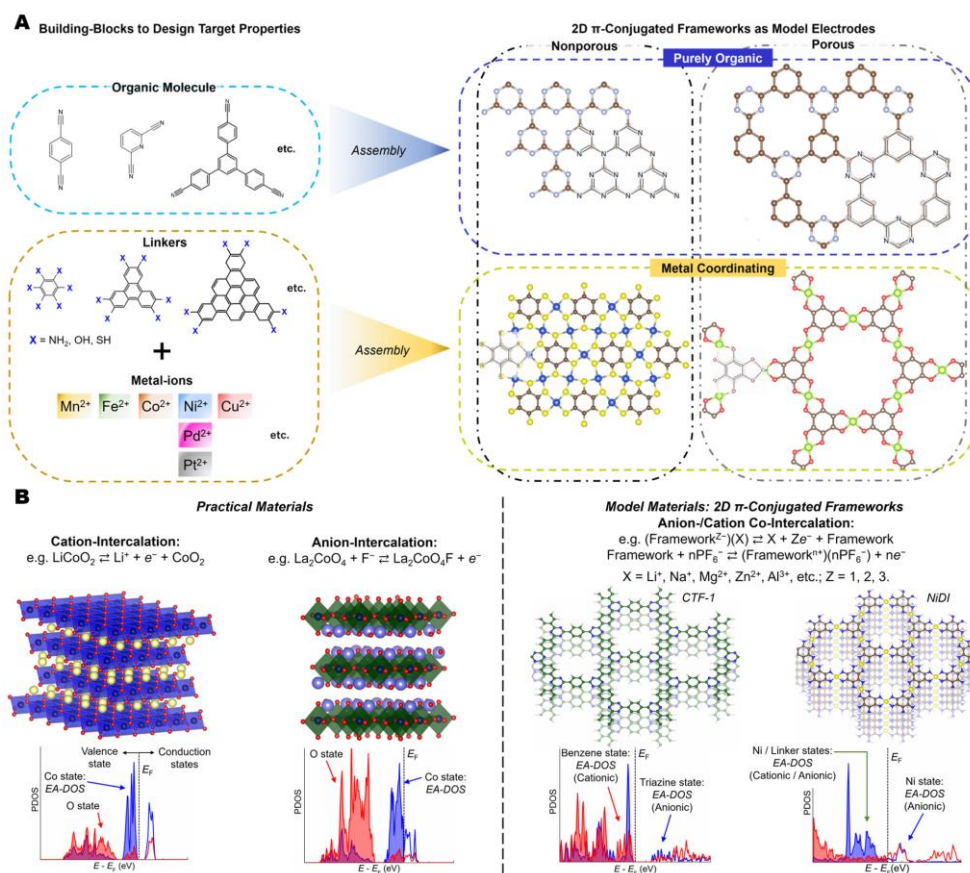


図1. π 共役高分子構造体を用いた電極反応研究の概要. A. 構造体の設計. B. 実用材料のモデル材料の違いと相似する点について.¹⁾

我々は、これまでの一連の研究の中でポリアニオン系やLi過剰層状酸化物などの複雑な実用電極材料系を、COFsやMOFsといった π 共役高分子構造体を比較的シンプルなモデル電極系として置き換えることで、電極反応における微視的機構のエッセンスを理解する方法論を展開してきた(図1)。こうした π 共役高分子構造体は比較的単純な周期構造であるが、実用電極材料における構造-物性相関を初歩的に抽出することが可能である。特に最近の研究では、当該構造体を用いることで化学構造・電子構造・電気化学反応の3つの相関関係を相互に関連付けられるとともに、電子移動機構を研究する上で重要な電子構造を当該材料が制御できることが示されている。本稿では、構造-電気化学エネルギー貯蔵機能の微視的理解に焦点を当てたモデル研究を簡単に紹介し、構造の周期性や配位の特徴が物性や電気化学反応にどのような影響を及ぼすかを示す。特に、有機配位子と金属の組み合わせが、多電子移動反応のメカニズムに及ぼす影響についてと、 π 共役高分子構造体のエネルギー貯蔵機構を決定しているかもしれない因子について紹介する。

3. π 共役高分子構造体を用いた構造-電気化学エネルギー貯蔵機能の調査

本研究の目的は、3種類の構造体を用いてポリアニオン系電極材料におけるinductive効果と同様の現象が構造体でも現れるのかを検討することである(図2A, B)。まず、CuDIとCuDAの比較により、有機配位子をhexaaminobenzene (HAB)からhexahydroxylbenzene (HHB)に置換することで酸化還元対が3.9/3.8 V vs Li⁺/Liから4.2/4.0 V vs Li⁺/Liと正電位へシフトすることがわかる。この場合、HHBの酸素原子を含む配位子は窒素含有型配位子のHABに比べて電気陰性度が高いため、置換によって反応電位が正の方向にシフトする標準的なinductive効果の傾向が見られる(図2C)。因みに、CuDIの電気化学特性はNiDIの特性よりも高い(Figure 2D)。興味深いことに、この結果は酸化物電極の結果と一致しない。LiNiO₂とLiCuO₂の電気化学的Li⁺ intercalationは、4 V vs Li⁺/Liというほぼ同じ電位で起こる。また、本研究で設定した電位窓においてCuDIは可逆的電気化学反応を示すが、一方でCuDAは不可逆反応を示し電気化学的に不安定であった。CuDAの不安定性は、主に高電位領域でのCu-O結合の不安定性に起因していると考えられる。これらの結果から、これら構造体の電極反応は、主に有機配位子における π 電子が鍵を握っていると解釈できる。しかしながら、この π 電子状態は金属のd電子状態にも当然影響される。例えば、構造体を電気化学的に酸化すれば、電荷を中和するためにアニオンを挿入することになる。この電気化学反応によって、有機配位子の電子状態や金属中心と窒素または酸素との二重結合の局在性が再構成される。この配位子の π 電子の特性が金属のd電子との混成によって大きく変化することは、CuDI/CuDA系のinductive効果で示されたように明らかである。したがって、結局は金属のd電子と共役する配位子の π 電子状態が、 π 共役高分子構造体における多電子移動機構における鍵であることが示唆される。この考察は、酸化物系正極材料における電気化学的特性においても π 電子状態の重要性

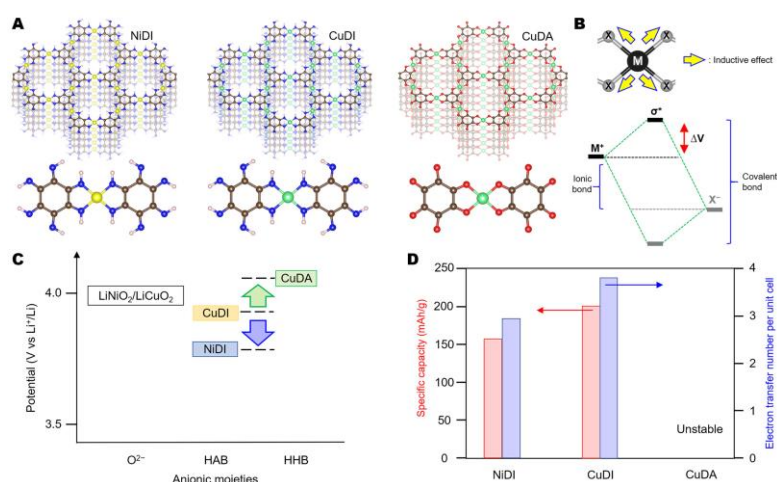


図2. A. モデル電極材料の構造体.NiDI: bis(diimino)nickel, CuDI: bis(diimino)copper, CuDA: bis(dialkoxy)copper. B. Inductive 効果の概要.C.各構造体の酸化還元電位.D.各構造体の特性容量と移動電子数.¹⁾

が指摘されていることと一致する。このような π 電子とd電子の相互作用が、構造体においてLiNiO₂/LiCuO₂の酸化物系電極とは異なる電気化学的特性の原因となっているものと思われる。このCuDIとCuDAの同じ電位領域での安定性の違いをより詳細に理解することで、 π -d電子状態間の相互作用と電気化学特性を関連付ける原理を明らかにできれば、高容量Li過剰酸化物やCu系酸化物からの酸素放出機構を理解できるようになると期待される。

4. 最後に

金属と有機配位子の組み合わせで決定される共有結合の特性が、電気化学特性と強く相関している電子状態に大きく影響を与える。これらの電子状態は、カチオン/アニオン共レドックス機構、アニオン挿入機構、inductive効果など、当該材料系における興味深い電気化学的機能を創発している。このように、 π 共役高分子構造体は、酸化物などの実用電極材料につながる複雑な電極反応における微視的機構を抽出するモデル系として有効であることが示された。これにより、当該方法論は、脱炭素社会の実現に不可欠な電気化学デバイス開発を志向した、微視的な電気化学的エネルギー貯蔵機構を解明するための強力な手法となることが期待される。

謝辞

本研究は、日本学術振興会科研費特別推進研究（19H05460）の助成を受けて実施された。本研究は、西原寛教授（東京大学/東京理科大学）、和田慶祐博士（東京大学）、Dr. Marco Amores（東京大学）との共同研究の成果である。最後に西原研究室と物質・材料研究機構をはじめとする各研究機関の関係者各位に御礼申し上げる。

参考文献

- 1) K Sakaushi, H Nishihara, *Accounts of Chemical Research* 54, 3003-3015 (2021).

著者紹介

坂牛 健（さかうし けん）

物質・材料研究機構・主幹研究員

略歴：2013年Ph. D. 取得(TU Dresden)、2013-2015年Max-Planck-Institute Colloids and Interfaces博士研究員、2015年物質・材料研究機構職員採用、2021年より現職。

現在の研究分野/テーマ：物理電気化学、材料化学

連絡先：sakaushi.ken@nims.go.jp



■トピック■

液体付着防止塗料の開発

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 天神林 瑞樹

1. 液体付着防止技術の課題

液体物質の不本意な付着は、輸送効率の低下と付着部分の汚染に繋がる。例えば、レトルトカレーを容器から出すとき、容器の内壁にルーが残ってしまうとフードロス、容器洗浄コスト、容器の菌繁殖が懸念される。液体を僅かな傾斜で完全にはじく表面の形成は、環境エネルギー問題の解決に有望な基盤技術である¹⁾。今回は、我々

の開発した液体の付着防止性の塗料を紹介するが、その効果を、学術的背景の前に図1で先に紹介させて頂く。ガラス瓶の内壁に付着防止塗料を成膜することで、食品の付着を抑制可能であり、輸送損失をなくすことが可能である。

液体の付着防止技術は近年盛んに研究が行われており、これまで超撥水・超撥油・滑液表面が報告されている。超撥水・超撥油表面は、ナノメートルからマイクロメートルスケールの微細な凹凸構造を持つ、表面エネルギーの低い物質によって形成される。特に超撥油性を発現するためには、フッ素修飾したリエントラント構造もしくはダブルリエントラント構造の形成が必要である。これらの表面上では微細構造間に空気層が形成され、その結果液滴と表面の接触面積が最小化される。そして液滴は球形状となりコロコロと転落していく。この界面状態はCassie状態と呼ばれるが、準安定状態であり外部圧力によって崩壊する。さらにはこれらの表面はその微細構造故に大抵の場合、白濁しており脆い。これらの課題を解決しようと、構造の堅牢化や自己修復性の付与などの研究が報告されてきたが、複雑で精細な作製手法が求められる²⁾。機械耐久性と耐圧性の改善にも限界があり、撥液性に関しても表面エネルギーの低い有機溶媒やフッ素物質をはじくことは困難である。それに対して液体を滑落させる表面が近年注目を集めている。液体滑落膜は、安定な潤滑液膜を基板に固定化することで形成される。この潤滑液膜上では潤滑液と混ざらない液体物質を少ない傾斜角で滑落可能である。例えば潤滑液に植物油を選べば、混ざらない水滴を滑落させることができる。このような液体滑落表面は、2層構成(トップコート:潤滑液層とベースコート:下地層)が必要となる(図2)。

下地層は潤滑液を保持するための層であり、潤滑液に高い親和性を持ったナノメートルからマイクロスケールの多孔質構造である。一般的



図1 開発塗料による液体付着防止技術。ガラス容器の内壁に塗布することで食品が付着せずに流れ落ちる。

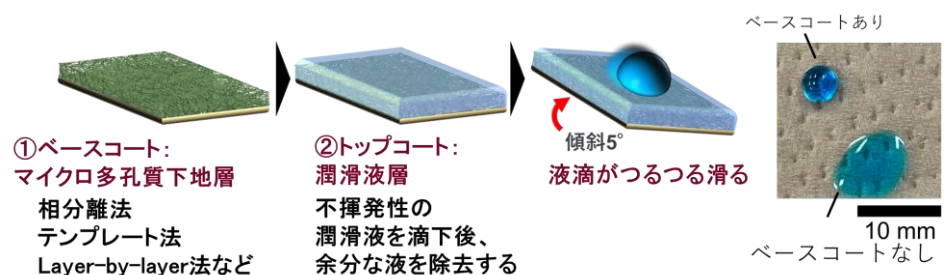


図2 液体滑落表面の構造と作製過程。下地層がないと液滴が潤滑液層を押しつけて、基板にくっついてしまう

には下地層はナノ材料の自己集合や相分離、テンプレート法、結晶成長法、エッチングにより形成される。その後、構造を表面改質し、潤滑液と親和性の高い状態にする。潤滑液層は不揮発性の化学的に不活性な液体が選ばれる。例えば、シリコンオイル、フッ素ポリマー、脂肪酸、液体パラフィンである。これらの液体を下地層に滴下し、濡れ広げた後に、余分な液体を剪断応力もしくは重力により除去することで形成される。材料の選定により、撥油性、透明性、自己修復性を両立可能である³⁾。

これらの背景から、液体滑落表面はロバストな撥水撥油表面として有望である。もしこのような表面を簡便な手法で作ることができれば実用性が高まる。液体滑落表面を簡便化する研究は注目を集めているが、2層構成である特徴から少なくとも2段階の成膜プロセスが求められる。この手間は、1段階成膜過程と比べると、時間・コスト面で不利である。さらには成膜面積が大きくなるほど時間・コストの影響は大きくなる。これらの背景より、簡便な方法で、成膜基板が限定されずに、ロバストな撥水・撥油表面を形成することが液体付着防止技術の課題である。

2. 液体付着防止塗料の開発⁴⁾

我々は、液体滑落表面を1段階で成膜可能な塗料を開発した。つまり液体滑落表面の2層構造を1液で実現したということである。開発塗料は浸漬・キャスト・スプレーのいずれかの方法で成膜可能であり、対象基板は限定されない。図3では、アルミ、ポリカーボネート、ニトリルゴム、ガラス、ステンレス、シリコンチューブに対する成膜性を確認している。そして形成された表面は、水・油・有機溶媒・フッ素液体を僅かな傾斜(大体の場合1°以下)で完全に滑落可能であり、さらには成膜前と変わらない透明性、機械耐久性、自己修復性を有する。

3. 表面作製メカニズム

滑液表面の形成に必要な2層構造を同時形成する本塗料のメカニズムを図4に示す。本塗料は潤滑液(主にシリコンオイルだが、生体親和性が必要な用途には脂肪酸を使用)とアルコール良溶媒(主にイソプロパノールだがエタノールやアセトンでも可能)、無機酸



図3 開発塗料の成膜性と滑落性

化物ナノ粒子(1次粒子径が10-20ナノメートル程度のマイクロメートル凝集体)、シリコン樹脂によって構成される。塗料を基板に滴下すると、溶媒の揮発が液滴表面で起こる。それにより表面近傍では潤滑液の許容溶解量が減り、潤滑液滴が核形成される。溶媒の揮発に伴い潤滑液滴が成長し、癒合を繰り返すことで潤滑液層が成長していく。このメカニズムにより、最表面に潤滑液層が形成される。一方溶媒の揮発に伴い、溶媒層(図4のピンク色の領域)と潤滑液層の分離が進み、液滴の中心からエッジにかけて毛管流が生じる。これにより粒子が液滴のエッジに向かって徐々に集積していく。この粒子はナノ粒子によるマイクロ凝集体なので、毛管流によりエッジ近傍で

一ズに積み重なり、多孔質構造を形成する（クロッキング転移）。この状態では粒子による構造は固定化されていないが、シリコーン樹脂によって構造が固定化され、下地構造となる。下地構造がナノメートルからマイクロメートルの多孔質構造であることを確認するために、塗料成膜後の表面

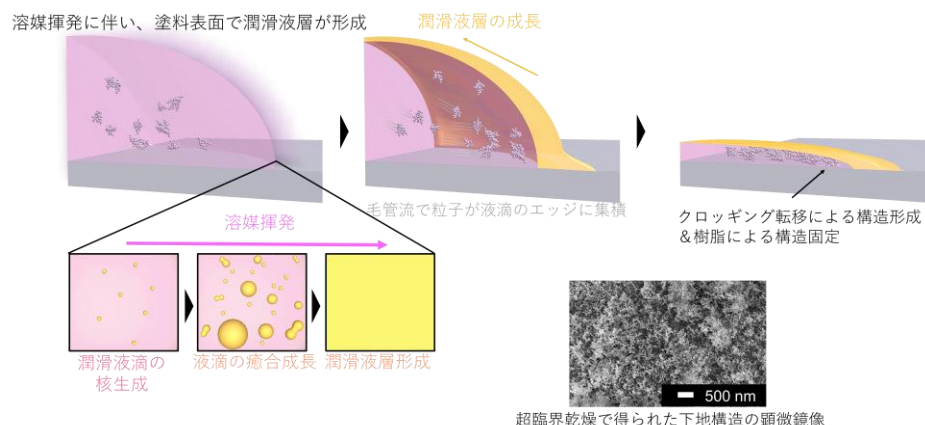


図4 液体滑落表面の形成メカニズムと下地層の顕微鏡像

を超臨界乾燥処理し、構造を維持したまま潤滑液を除去した。その結果、図4の顕微鏡像にあるような多孔質な構造が観察され、2層構造を1液により実現できたことを確認した。

3. 最後に

これまで困難であった、撥水・撥油性の透明で堅牢な表面を形成可能な汎用塗料を紹介した。超撥水技術は実は塗料としては実用化している。はじくことができる液体は水に限られるが、構造が壊れても容易に修復可能ということで塗料として使用されている。本研究により、成膜過程が複雑であった液体滑落表面を塗料として利用可能になる。これにより様々な産業分野、さらには日用品で液体滑落表面を利用できることとなり、液体付着防止技術の前進に



図5 車のフロントガラスへの塗装と水滴の滑落性

貢献できたと考えている。例えば本塗料を車のフロントガラスに塗布すると、従来止まった状態では除去が困難であった微小液滴も滑落させることができる(図5)。本技術を世の中に普及するために、現在は長期安定性を検討中である。最後にこのような機会を頂いた編集委員の先生方に深く感謝します。

参考文献

- 1) M. Tenjimbayashi, K. Manabe, Science and Technology of Advanced Materials 23, 473 (2022).
- 2) M. Tenjimbayashi et. al., Advanced Functional Materials 29, 1900688 (2019).
- 3) M. Tenjimbayashi et. al., Advanced Functional Materials 26, 6693-6702 (2016).
- 4) M. Tenjimbayashi et. al., Advanced Materials Interfaces 9, 2200497 (2022).

著者紹介

天神林 瑞樹 (てんじんばやし みずき)

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、独立研究者

略歴：2017年 慶應義塾大学大学院博士(工学) 短期取得。2016年日本学術振興会 特別研究員DC1。2017年～2018年 慶應義塾大学 訪問研究員 日本学術振興会特別研究員PD。2018年 物質・材料研究機構 ポスドク研究員。2019年より現職。2019年文部科学省卓越研究員事業卓越研究員(現在に至る)。併任：2020年～ 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・フロンティア分子グループ 主任研究員。2021年 筑波大学 非常勤講師。2021年～2022年 中央大学 非常勤講師。2022年～ 中央大学 客員教員予定(学生募集中)

2019年 TBS系列「林先生の初耳学」出演。撥水・撥油・滑液性表面の設計手法に関する基礎講座にて講演。2016年 慶應義塾大学 藤原賞(奨学基金)。2019年 Okinawa Colloids 2019 Best poster award。2022年 物質・材料研究機構 第17回理事賞 進歩賞など。

現在の研究分野/テーマ： 界面科学・流体力学/濡れ現象・撥水材料

連絡先： TENJIMBAYASHI.Mizuki@nims.go.jp



■ 会告 ■

【主催行事】

□ 日本化学会第103春季年会特別企画

次元制御がもたらす電子機能材料の新展開

会期：2023年3月24日（金）9:00–11:40

会場：東京理科大学野田キャンパス（〒278-8510千葉県野田市山崎2641）

[交通] 東武野田線「運河」駅より徒歩5分

参加登録/登録費：日本化学会春季年会参加者はどなたでも無料で聴講できます

趣旨：エネルギー貯蔵・輸送、電解合成、センシング等の機能には複雑な反応を制御する電子機能材料が欠かせない。電子機能材料には、電子やイオンの輸送の最適化、これらが会合する界面の創製、レドックス反応の制御と様々な要素の高度制御が必要とされ、そのために材料の構造次元制御を含む材料設計が必要とされている。本企画では、高度な合成化学に立脚した次元制御に基づく電気化学材料の構造分析と電子機能に焦点をあて、低次元構造の本質的価値を議論すると共に、エネルギー分野をはじめとする応用分野において低次元材料が果たす役割を考える。

プログラム

座長：(横国大)黒田義之

9:00–9:05 趣旨説明 (横国大) 黒田義之

9:05–9:35 「ナノシート合成の進展と電子機能」

(熊本大) 伊田進太郎

9:35–10:05 「電子とイオンの協奏による多孔性イオン結晶の機能創成」

(東京大) 内田さやか

10:05–10:35 「キラルファンデルワールス超格子の創製とスピン機能の開拓」

(京都大) 須田理行

10:35–11:05 「二次元 π 共役高分子構造体が創発する革新的電極過程」

(物材機構) 坂牛健

11:05–11:35 「ナノシートを用いたスーパーキャパシタの現状と課題」

(信州大) 杉本渉

11:35–11:40 おわりに (物材機構) 井出裕介

企画責任者：黒田義之 (横浜国立大学)、高橋信行 (昭和電工)

連絡先：黒田義之 kuroda-yoshiyuki-ph@ynu.ac.jp

■編集後記■

低次元系光機能材料研究会ニュースレター第27号を発行することができました。年度末のお忙しい中、原稿を寄せて下さった先生方、編集に携わって下さった先生方に深く感謝いたします。

第26号・第27号と併せ、“NIMS特集号”と致しました。NIMSは「物質・材料科学技術に関する基礎研究および基盤的研究開発」をミッションとして掲げ、環境、エネルギー、資源などに関する地球規模の課題解決のための物質・材料科学技術開発を進めております。今回は「光」「界面」をキーワードとした研究の一部のご紹介となりましたが、これを機にNIMSの研究に一層のご興味を寄せていただけますと幸いです。

2022年 12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 27, 2022 編集委員

井出 裕介

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

江口 美陽

国立研究開発法人 物質・材料研究機構