

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29号

(2024年1月)

1. 巻頭言
「天然の無機低次元物質」
東京工業大学 河村 雄行
3. レビュー
「層状結晶の層間結合エネルギーと剪断強度」
物質・材料研究機構 佐久間 博
7. トピック
「二次元材料のマテリアルズインフォマティクス」
慶應義塾大学 緒明 佑哉
12. トピック
「材料シミュレーションとデータサイエンスを活用した
水電解用電極触媒の効率設計」
東京工業大学 菅原 勇貴
15. レビュー
「柔らかな二次元空間が有するナノ構造と物性に関する
分子動力学シミュレーション」
工学院大学 宮川 雅矢、金子 元樹、高羽 洋充

22. トピック

「ゼオライトの後処理による高機能化と応用」

東京大学・JSTさきがけ 伊與木 健太

25. 特別企画：はばたけ若手

「界面活性剤固体でつくる新しい二次元材料」

名古屋大学 山本 瑛祐、長田 実

29. 関連学会レポート

「EUROCLAY2023」

名古屋大学 山本 瑛祐

30. 関連学会レポート

「第12回サマーセミナー」

工学院大学 宮川 雅矢

31. 会告

32. 編集後記

■ 巻頭言 ■

天然の無機低次元物質

東京工業大学機械系、河村雄行

天然物化学という学問は天然に存在する有機物質を対象とし有機化学の一分野の呼び名ということのようである。一方で、岩石や土壌などを構成している結晶性物質は鉱物と呼ばれるが、それらも明らかに天然物であり、その化学分野は鉱物化学、固体地球化学などとなるが、天然物無機(固体)化学と呼んでも良いであろう。地球に数万種の鉱物が存在する中で粘土鉱物は固体地球最表層すなわち土壌の主成分であり、そのような鉱物の構造と機能(と地球における分布)は非常に興味があるものであり、重要であると言える。

粘土鉱物の多くは火山岩、火山灰などの反応元になる岩石などから、地表水・地下水の存在下で、常圧常温から数気圧で2、300℃程度までの温度圧力下において、風化・変質・続成作用により実験室での実験よりはかなり長い時間をかけて生成される。このような粘土鉱物の多くは明確な結晶形態を示さない。すなわち潜晶質あるいは隠微晶質(criptocrystalline)と言われる。FE-SEMで粒子形態がよく見られることが多い。低次元性については、アロフェン(0次元:球殻状)、イモゴライト(1次元:管状)、およびスメクタイト、緑泥石、カオリンなど(2次元:層状)で、多くは分散しており、あるいは分散しやすく、分子と言ってもよいものである。水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムなどの水酸化物も0.7nm厚の層状であり、天然の粘土鉱物でもある。これらはMgあるいはAlに酸素原子・OH基が6配位しており、稜共有して平面構造をしている。特に2次元系ではスメクタイトや水酸化物がさらにナノレベルで複合化して興味ある構造を生み出している。

主として化学条件により様々な粘土鉱物が存在するが、その中でもスメクタイト族鉱物は雲母族鉱物と構造的には同様ではあるが、その大きな特徴は極性溶媒中で単分散するというものである。スメクタイトの層状構造は、雲母構造の層単位と同じ厚さ1nmであるが、雲母との違いは層内の単位構造あたりの電荷が雲母に比べ60%から30%程度と少なく、そのため層間引力相互作用(静電力)が弱いことである。この理由により層が分散しやすく、さらに層の間にある電荷中和の陽イオン(アルカリ金属イオン、アルカリ土類イオンなど)により大きく影響され多様な化学・物理的挙動を示す¹⁾。また層間には極性分子も容易に吸着する。

このようなスメクタイトは、地球表層において、火山灰のガラス質などの変質・続成作用によって生成される。個々の粒子は厚さ1nmで数10nmから数 μm の拡がりを持っており、天然あるいは人工材料としては鉱物と混合してベントナイトと呼ばれる。この集合体は微結晶集合体であるので組織構造も微細・複雑であり、それがマクロな性質を決めているといえる。XRDによる底面回折ピーク幅から、積層数は5以下相当の場合も多い。そのようなベントナイトは機能性がきわめて高く、「1000の用途を持つ素材」とも呼ばれており、文房具、化粧品、食品関連、建築材料、園芸、ペット用品、土木分野など多様な用途で利用されており、また地球史における化学進化、生命進化にも関与していると思われる。

スメクタイト集合体やベントナイトのような次元化合物の超微細結晶等の集合体の構造と機能の関係や予測を行うためには、大規模な分子シミュレーションが必要・不可欠である。有効原子間相互作用(モデル)が得られていれば、古典分子動力学法がきわめて有効な研究手段となるであろう。それでも全原子系として取り扱うことが困難あるいは不可能な場合が多いものと考えられる。そのためには粗視化モデルの開発とそれによるメソスコピックシミュレーションも不可欠であろう。もちろん、XRD、IR、NMRなど原子・分子の状態や集合状態に関する実験・解析手法²⁾の発展は特に重要であり、計算手法との連携はより深めていく必要がある。実験解析手法の進歩に分子シミュレーションが寄与できることもしばしばある。本特集は現在発展しつつあるこのような物質・状態の取り扱いと今後の方向性を考えるために真に時宜を得たものと考えられる。

参考文献

- 1) S. Morodome, K. Kawamura, *Clays and Clay Miner.* 59, 165 (2011)
- 2) Y. Takahashi, et al., *J. Nuclear Sci. Tech.* DOI:10.1080/00223131.2015.1009955 (2015)

著者紹介

河村 雄行 (かわむら かつゆき)

東京工業大学・特任教授

略歴：岡山大学理・地学 卒修了、理学博士(東京大学)、東大理地質・岡山大温泉研・北大理化学助手、北大理化学助教授、東京工業大学理地惑教授、岡山大学環境教授

現在の研究分野/テーマ：スメクタイト・ベントナイトの水和とその場XRD観察と対応するMDシミュレーション。ケイ酸塩メルト・ガラスの構造と緩和のMD計算。無機固体電解質のMD計算。無機分子気体-液体系のMDシミュレーションなど。



■ レビュー ■

層状結晶の層間結合エネルギーと剪断強度

物質・材料研究機構、佐久間 博

1. はじめに

層状結晶を剥離しナノメートルスケールの厚みを持つシートにすると、従来になかった性質を示す新しい材料となることがある。そこで層状結晶を如何に薄く剥離するかが課題となっている。積層したナノシートを力学的に剥離するためには、①シート面と垂直方向に引っ張る、②シート面を剪断する、の二つを考慮することができる(図1)。前者の剥離方法はスコッチテープによるグラフェンの剥離が有名であり、後者の剪断による剥離は超音波による剥離の主要な剥離機構と考えられている¹⁾。これらの剥離過程において必要な力・エネルギーは材料によって異なり、これらの値を見積もることは材料に応じた最適な剥離方法の開発に有用である。大きな単結晶があれば実験的にこれらの力・エネルギーを計測することができるが、ほとんどの単結晶は小さく実測が難しい。そのため、剥離に必要な力・エネルギーの導出は理論計算が大いに活躍する課題と言える。本論文では、我々が研究対象としてきた層状粘土鉱物を中心に解説する。

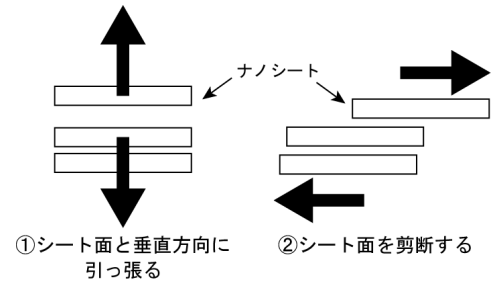


図1 力学的なナノシートの剥離方法

2. 層間結合エネルギー

理論計算結果を信頼できるかどうか判断するためには、実験結果と比較することが必要である。そこで、マイカ(ここでは白雲母のこと)を第一に研究対象とする。マイカは剥離することで原子スケールの平坦な表面を容易に得ることができ、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)や表面力装置(Surface Forces Apparatus, SFA)の基板として使われている。マイカ表面間の層間結合エネルギー(Interlayer bonding energy, ILBE)はSFAにより精密に測定された実測値があり²⁾、理論計算と直接比較することができる。理論計算によるILBEは図2に示すようなエネルギー($E_{2\text{layers}}$ と $E_{1\text{layer}}$)を計算することで見積もることができる。結晶構造の作図にはVESTA³⁾を用いた。実際の計算では、二層と一層の構造最適化をそれぞれ行い、安定構造の全エネルギーからILBEを算出する。全エネルギーは密度汎関数理論(DFT)に基づく第一原理電子状態計算により算出したが、第一原理とは言ってもいくつか近似したモデルを含んでおり、どのモデルを使うかで結果が変わる。ここで

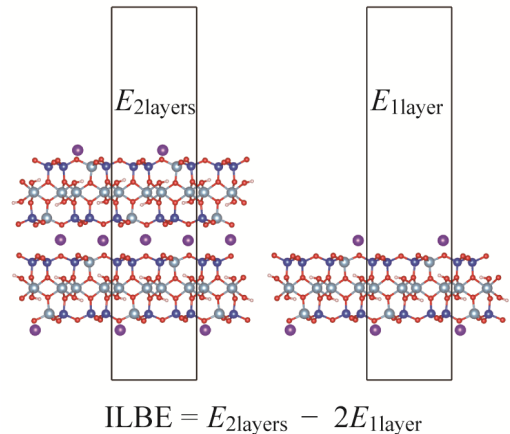


図2 ILBEの計算方法。黒い実線は計算に使うスーパーセルを示し、周期境界条件により結晶は横方向に無限に続く。ここで示した結晶はマイカ(白雲

母)を示す(表1)。ILBEが負に大きいほど結合が強いことを示す。一般にILBEは単位面積当たりのエネルギーとして表現するが、今回のように二つの表面間のエネルギーを考慮する場合、剥離した後に生成した表面を単位とする(unit area of surface)か、接触している面積を単位とする(unit area of two surfaces)かにより値が異なる。そのため、どちらの単位を採用するかを明記する必要がある。本研究ではSFAの実験に従い、unit area of surfaceを採用した。マイカはへき開面に K^+ イオンが存在し、イオン交換により K^+ イオンを他の陽イオンに交換することができる。ここでは H_3O^+ イオンに交換した結果も示す。実験では一度剥離したマイカ表面を再度接触させ、その後に表面と垂直方向に引き離す際に必要な力を計測する手法を取っているため、結晶の向きや不純物に影響され、ILBEを小さく見積もる可能性がある。一方、これらの影響のない理論計算値は実験値よりもILBEが負に大きく出るはずである。このことを考慮に入れると、DFTの計算結果は実験値とよく合うと言える。

表1 マイカの層間結合エネルギーのDFT計算値⁴⁾と実験値²⁾

Surface cation	ILBE (mJ/m ²) (DFT)	ILBE (mJ/m ²) (Exp.)
K^+	-264.4	-150~-200
H_3O^+	-205.8	-110~-240

マイカのようなイオン結合性の層状結晶ではDFT計算を信頼できることが分かった。それでは層間結合の主たる起源がファンデルワールス (vdW) 結合、水素結合、イオン結合の場合にどのような違いがあるだろうか？ これらを見積もる上で粘土鉱物は良い研究対象である。粘土鉱物にはそれぞれの結合を主とする単結晶が存在し、系統的な比較を行うことができる。図3に粘土鉱物の代表的な結晶構造とILBEの計算結果を示す⁵⁾。パイロフィライトとタルクは SiO_4 四面体シート間に弱いvdW引力がはたらいている。カオリナイトとリザルダイトは八面体シートのOH基と SiO_4 四面体シート間の水素結合、ブルーサイトとギブサイトは八面体シート間の水素結合で構造が安定化している。ブルーサイトとギブサイト間でのILBEの大きな差は、水素結合の数やOH基の向きによる安定構造の違いに起因する。フロゴパイトとマスコパイトは粘土層内の同形置換 (例えば Si^{4+} が Al^{3+} に置換される) により負に帯電し、その電荷を中和し層間を結合するために層間に陽イオンが存在しているため、主たる層間の引力はクーロン力である。vdW結合性結晶のILBEが小さく、イオン結合性結晶のILBEが負に大きいことがわかる。水素結合性結晶の場合には、結合の方向性や結合数の影響があるためILBEの値に幅があるが、vdW結合より大きく、イオン結合よりも小さいことがわかる。ここでは計算していないが、グラファイトや二硫化モリブデンなどの層状結晶の層間結合は主としてvdW結合と考えられるため、剥離しやすい結晶と言える。ちなみにDFT計算は弱い相互作用であるvdW力を正確に計算することが難しい。vdW力を取り入れるためのいくつかの手法で計算した結果では、ILBEの絶対値に違いがあるが、結晶間でのILBEの大小関係には変化がない⁵⁾。

3. 剪断力

剪断変形に対する層状結晶の強度は、結晶のどのような性質に起因するであろうか？これは意外かもしれないが簡単に説明することができなかつた。多結晶粉末の摩擦試験からILBEと剪断力には比例関係があるという報告がある⁶⁾。この研究から剪断力はILBEで説明できると考える人が多い。直感的には正しい気がするが、ILBEはへき開面と垂直方向に働く力を垂直方向の変位で積分したものであり、剪断力とは直交関係にあるため関係が薄いようにも思える。このILBEと剪断力の関係を考えていたときに、どうやって多様な層状結晶のILBEを計測したのか疑問に思った。実はこのILBEは理論計算で見積もった値であり、計算機の性能がまだ発展途上で非常に単純な静電エネルギー計算による値であった⁷⁾。そこでもう少し精密な理論計算で求めたILBE⁵⁾と実験で求めた剪断力を比較すると、剪断力とILBEに比例関係が見られないことがわかった (図4)。

そこで、AFMの摩擦力の解釈として使われている、探針と基板間のポテンシャルエネルギーの凹凸が摩擦力であるとする理論⁹⁾を、層状結晶に当てはめることを検討した。この理論によれば層状結晶の剪断力は、層間滑りの際に層間にはたらくポテンシャル障壁を乗り越えるために必要な力と解釈できる。このポテンシャル障壁が高い場合や経路上でポテンシャル障壁の数が多い場合に、剪断力が大きくなる。マイカのポテンシャル障壁をDFT計算から求めると、結晶表面の対称性を反映し、すべり方向が30度ごとに形状が変化することがわかった¹⁰⁾ (図5)。例えばポテンシャル障壁の高さはPath 1と2ではほぼ等しいが (図5C)、Path 1ではポテンシャル障壁の幅が短い。一方Path

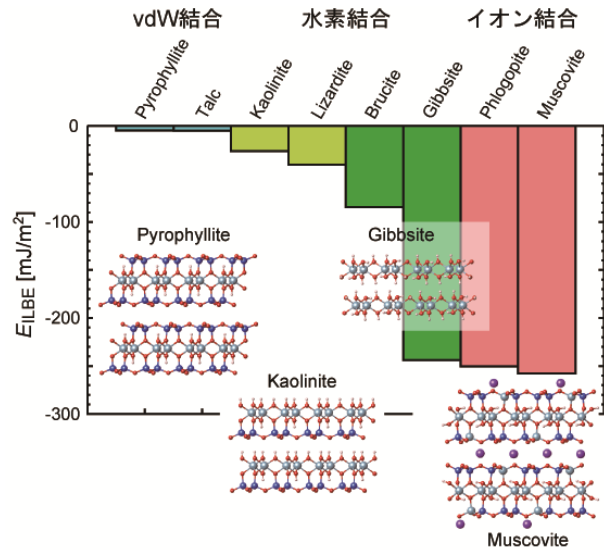


図3 粘土鉱物の結合様式の違いによるILBEの変化⁵⁾。

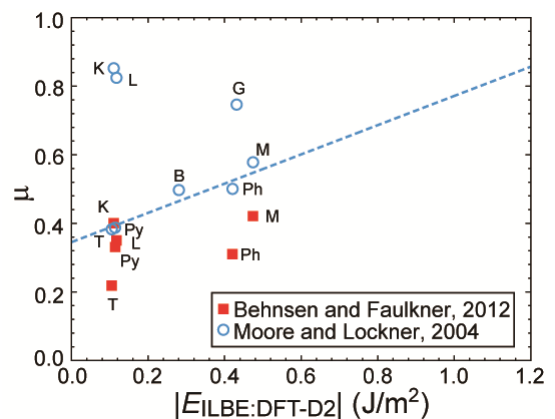


図4 実験から求めた摩擦係数 (μ)^{6),8)}とILBEの関係 (Reprinted from Sakuma and Suehara (2015)⁵⁾, Copyright 2015 with permission from American Geophysical Union). 破線はILBEと剪断力に比例関係があったとした論文⁶⁾による比例関係。横軸はvdW力を補正したDFT計算 (DFT-D2)によるILBEの理論計算値。シンボルの横のアルファベットは結晶名を意味し、Py: Pyrophyllite, T: Talc, K: Kaolinite, L: Lizardite, G: Gibbsite, B: Brucite, M: Muscovite, Ph: Phlogopiteである。

2では、ポテンシャル障壁が $D = 2 \text{ \AA}$ 付近でピークを迎えてから $D = 7 \text{ \AA}$ 付近までほぼ一定の値をとる。このことからPath 1はポテンシャル障壁の山の周期が短く、長い距離を剪断される場合には、Path 2と比べて約2倍の数のポテンシャル障壁を乗り越える必要がある。つまりPath 1はPath 2よりもおおきな剪断力を必要とすることがわかる。実際にポテンシャル障壁の登るために必要な力を計算すると、Path 1の方がPath 2よりも大きい (図5 D)。

このようなポテンシャル障壁を起源とする剪断力は、実際の剪断力を説明できるだろうか？そこで、単結晶のマイカ表面間で剪断試験を行い、実験と理論計算を比較した¹⁰⁾。剪断方向は $\langle 010 \rangle$ (Path 4と等しい方向) に固定した。横軸に法線応力、縦軸に剪断応力をプロットすると、ほぼ直線関係がある (図6 A)。ここで、実験の応力とDFTの応力はそのままでは直接比較できるものではないことに注意が必要である。実験では剪断面すべてが接触しているわけではなく、実際の接触面積はみかけの接触面積よりも小さい¹¹⁾。この影響を考慮してDFT計算の結果を実験と比較できる値に変換した。 $\langle 010 \rangle$ 方向の剪断力に対応するPath 4のDFT計算の結果は、実験値よりも小さい。この差によると、DFT計算の結果は現実の剪断力を示していないということだろうか？摩擦試験の回収試料表面をよく見ると、細かな白い粉末が多くできていくことがわかる (図6 B)。これは剪断面にできた摩擦粒子であり、摩擦試験では排除することができない。この摩擦試料の結晶方位をみると、 $\langle 001 \rangle$ を軸として回転していることがわかる (図6 C)。つまり実験ではPath

4の方向に剪断したが、摩擦試験中に摩擦粒子がたくさん発生し、剪断面内でランダムな方向の摩擦実験をしていたことに相当する。そこでDFT計算の結果もランダムな方向として平均値を取る (in-plane average) と、実験とDFT計算の結果が一致することがわかった。つまり、層間にはたらくポテンシャル障壁を乗り越えるのに必要な力が層状結晶の剪断力の起源であるという仮説を支持する結果が得られたことになる。

この実験と理論計算の融合研究から、理論計算による剪断力の導出は、ある程度信頼できるものであることがわかった。同様の理論計算で種々の結晶の剪断力を見積もると、vdW結合をILBEの主成分とするパイロフィライトの場合には、すべり方向依存性はほとんど見られず、剪断力はマイカより小さい¹²⁾。層状複水酸化物の一つであるブルーサイトでは、ほぼマイカに近い剪断力を示す¹³⁾。イオン結合性の層状結晶の一つであるモンモリロナイトで層間陽イオンを交換すると、陽イオンのイオン半径が大きいほど剪断力が大きくなる¹⁴⁾。このように様々な相互作用をもつ層状結晶の剪断力の理論計算が可能となり、また材料設計の上で剪断力の調整も可能であることが明らかとなってきた。

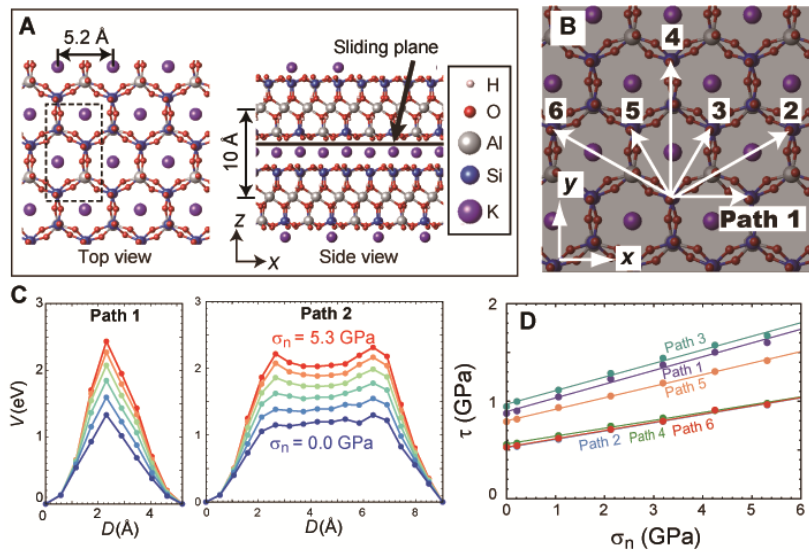


図5 マイカの剪断力に関するDFT計算¹⁰⁾。(A)マイカの結晶構造と剪断面。(B)上位のレイヤーの移動方向。(C)計算で得られたポテンシャル障壁、 σ_n は法線応力。(D)計算で得られた剪断応力 (τ) と法線応力の関係。剪断方向が30度回転することにより、剪断応力が上下する。

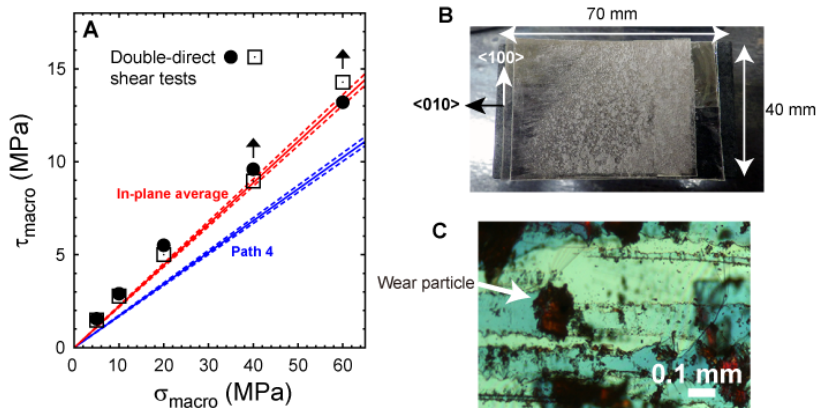


図6 マイカ単結晶の摩擦試験の結果とDFT計算の比較¹⁰⁾。(A)みかけの剪断応力 (τ_{macro}) と法線応力 (σ_{macro}) の実験結果 (シンボル) とDFT計算から導出した結果 (実線) の比較。破線はDFT計算の結果から見積った誤差範囲。矢印は摩擦粒子が増えた場合に、剪断応力が大きくなることを示す。(B)回収試料の写真、剪断方向は $\langle 010 \rangle$ 。(C)回収試料の偏光顕微鏡写真 (直交ニコル)。摩擦粒子 (wear particle) の色が赤であることは、摩擦粒子の結晶方位が元々のマイカの結晶方位と異なることを示す。

4. 最後に

本記事で説明したDFT計算と実験の比較から、層状結晶の剥離に必要なエネルギー・力について、理論的に予測が可能となってきた。しかしながら現実の結晶では不純物や欠陥の影響で空間的により大きな結晶モデルが必要となるかもしれない。そのような場合には、原子間相互作用を関数や数値で近似した古典分子動力学計算のような手法が有用となる。そもそもDFT計算をはじめとする電子状態計算は、構造というよりは電子のかかわる性質（バンド構造など）を予測できる唯一の計算手法であり、結晶構造や弱い相互作用の計算にはそれほど強力な手法ではない。本解説の内容では、様々な結晶での比較が必要であったため、結晶ごとに相互作用ポテンシャルを作成する必要のないDFT計算が有用であったが、より現実に近い剪断力を求めたい場合には、古典分子動力学計算の方が良い場合が多い。それぞれの理論計算手法の長所・短所を知り使い分ければ、これらの理論計算は電子物性・力学物性どちらも予測・解析することのできる強力な研究手法となる。今後、層間結合エネルギーが大きく単層剥離しにくいマイカなどについて、実験・理論計算の両面から新しい材料が進んでいくと思われる。

謝辞

本原稿を執筆する機会をいただき、宮川雅矢先生、黒田義之先生に感謝する。本解説の理論計算の一部はNIMSの材料数値シミュレータを利用して実施した。

参考文献

- 1) M. Yi and Z. Shen, *J. Mat. Chem. A*, **3**, 11700 (2015).
- 2) H. K. Christenson, *J. Phys. Chem.*, **97**, 12034 (1993).
- 3) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.*, **44**, 1272 (2011).
- 4) H. Sakuma, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **118**, 6066 (2013).
- 5) H. Sakuma and S. Suehara, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **120**, 2212 (2015).
- 6) D. Moore and D. Lockner, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **109**, B03401 (2004).
- 7) J. R. F. Giese, *Nature*, **248**, 580 (1974).
- 8) J. Behnsen and D. R. Faulkner, *J. Struct. Geol.*, **42**, 49 (2012).
- 9) W. Zhong and D. Tománek, *Phys. Rev. Lett.*, **64**, 3054 (1990).
- 10) H. Sakuma, K. Kawai, I. Katayama, S. Suehara, *Sci. Adv.*, **4**, eaav2268 (2018).
- 11) J. Dieterich and B. Kilgore, *Pure Appl. Geophys.*, **143**, 283 (1994).
- 12) H. Sakuma, K. Kawai, T. Kogure, *Am. Mineral.*, **105**, 1204 (2020).
- 13) H. Okuda, K. Kawai, H. Sakuma, *J. Geophys. Res. Solid Earth*, **124**, 10423 (2019).
- 14) H. Sakuma, D. A. Lockner, J. Solum, N. C. Davatzes, *Comm. Earth Env.*, **3**, 116 (2022).

著者紹介

佐久間博（さくまひろし）

物質・材料研究機構（NIMS）・主幹研究員

略歴：2004年東北大学大学院理学研究科博士後期課程修了。博士（理学）。2004～2005年東北大学多元物質科学研究所CREST研究員、2005～2008年東北大学多元研助手・助教、2008～2014年東京工業大学地球惑星科学専攻博士研究員・特任助教、2011年コペンハーゲン大学客員准教授、2014～2019年NIMS主任研究員、2019年アメリカ地質調査所客員研究員、2019年より現職

現在の研究分野/テーマ：コロイド・界面化学、トライボロジー、分子シミュレーション、粘土鉱物による環境材料開発



■トピック■

二次元材料のマテリアルズインフォマティクス

慶應義塾大学、緒明佑哉

1. はじめに

近年、化学や物理をはじめとする広い分野で、様々な二次元材料の合成、構造、特性、応用が注目されている。筆者らは、二次元材料は広く層状構造やそのはく離によって得られるナノシート材料を含むと解釈して研究を行っている。ナノシート材料は、主に、様々な層状物質のはく離によって合成される¹⁻⁴⁾。機械学習や計算科学を応用することで、このような二次元材料の研究の加速が期待されている。本稿では、ナノシート材料の収率向上、サイズ制御、サイズ分布制御に、小規模データに対応したマテリアルズインフォマティクス(MI)を適用した事例を紹介する。

ナノシート材料の作製では、層状物質ごとにはく離の手法、すなわちどのように層間相互作用を断ち切るかが異なる。筆者らは、それを考える上で、層間にはたらく相互作用が重要と考えている。層状物質の層間にはたらく相互作用は、van der Waals相互作用と静電相互作用に大別できる。グラファイト、遷移金属ダイカルコゲナイド、黒リン、最近では共有結合で構成された高分子フレームワーク (Covalent organic framework: COF) の積層構造などは、van der Waals相互作用によって積層した層状物質である。粘土鉱物、遷移金属酸化物、層状複水酸化物などは、静電相互作用によって積層した層状物質である。様々な層状物質は、これらの相互作用が複合的にはたらくことで層間の引力の大きさが異なり、層のはがしやすさに影響していると考えられる(図1)⁵⁾。はく離は層状物質をこわすように進むプロセスのため、生成するナノシートの収率向上、横幅・厚さ(層数)等のサイズ制御、サイズ分布などを制御することは容易ではない。van der Waals相互作用で構成される層状物質では、有機溶剤中へ分散させて超音波照射などの外部刺激によってはく離を起こすことができる⁶⁻⁸⁾。このとき、分散媒や添加剤の種類、マイクロ波加熱などの外部刺激の種類や強さなどを変化させ、単層から数層の厚さを持つナノシートが得られている⁹⁻¹¹⁾。また、はく離後のナノシート分散液に対し、遠心分離の回転数や時間などを制御することでサイズ選別を行う手法が報告されている¹²⁾。静電相互作用によって積層した層状物質は、母体層状化合物のサイズを変えることで、約0.1 mmの大きな横幅サイズのナノシートの作製や¹³⁾、約2 nmの小さな横幅サイズの単層ナノドットの作製が行われている¹⁴⁾。ボトムアップ合成によってサイズが制御できることも報告されている¹⁵⁾。筆者らは、層状無機化合物に低分子ゲストをインターカレーションした層状有機無機複合体をはく離し、表面修飾ナノシートを得る新たなルートを開拓してきた(図2)⁵⁾。さらに、そこにMIを適用することで、収率・サイズ・サイズ分布の制御を可能とし、得られるナノシートの応用を検討してきた¹⁶⁾。本稿は、その取り組みの一部について紹介する。

静電相互作用で積層した層状遷移金属酸化物は、層間イオンが交換可能であり、カチオン性の有機分子をゲストとしてインターカレーションすることができる。得られた層状有機無機複合体の層間には、層とゲスト間の静電相互作用に加え、ゲスト分子間のvan der Waals相互作用がはたらくことになる。そのため、もともとの層状構造と比較して、より弱い層間相互

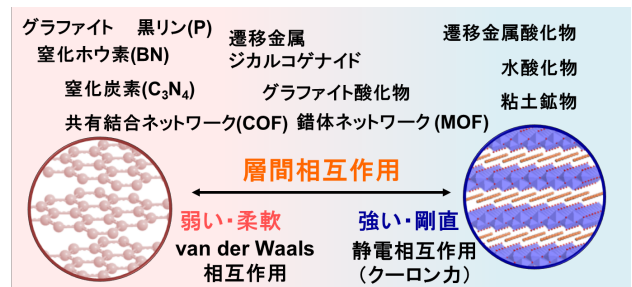


図1. 様々な層状物質の層間相互作用に基づく分類⁵⁾。

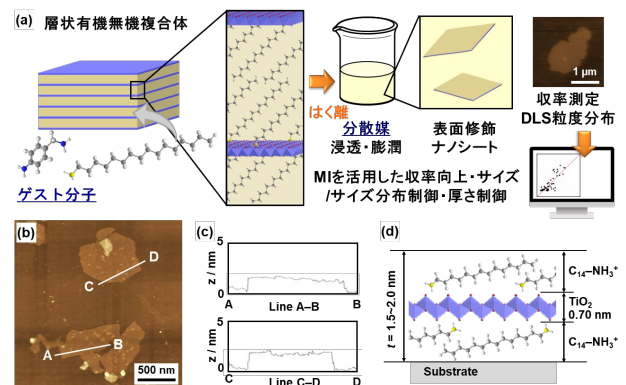


図2. 層状有機無機複合体の形成を経由したはく離手法による表面修飾ナノシートの作製。(a) 作製方法の概略とマテリアルズインフォマティクスの融合。(b-d) 長鎖アルキルアミンで表面修飾された酸化チタンナノシートの原子間力顕微鏡像(b)、高さプロファイル(c)、模式図(d)。文献17より許諾を得て転載。

2. 層状有機無機複合体の作製とはく離

静電相互作用で積層した層状遷移金属酸化物は、層間イオンが交換可能であり、カチオン性の有機分子をゲストとしてインターカレーションすることができる。得られた層状有機無機複合体の層間には、層とゲスト間の静電相互作用に加え、ゲスト分子間のvan der Waals相互作用がはたらくことになる。そのため、もともとの層状構造と比較して、より弱い層間相互

作用が生じ、有機溶剤中へ分散させることでそこからはく離が起きれば、ゲスト分子で表面修飾されたナノシートが得られる。いくつかの層状有機無機複合体を作製し、有機溶剤中に分散させると、ゲスト分子で表面修飾された単層から数層のナノシートを得ることができた(図2)^{5,17-35})。なお、本稿では、単層以外にも数層構造を含めて異方性ある生成物をナノシートと呼ぶ。例えば、長鎖アルキルアミンをインターカレーションした層状有機無機複合体を作製し、トルエン中ではく離を行うと、アルキル鎖で表面修飾された酸化チタン、酸化マンガン、酸化タングステンのナノシートが生成した(図2b-g)^{17,18})。これまでのはく離手法では、得られたナノシートは電荷を帯びて水に分散していたが、本手法では、表面修飾によって非極性有機溶剤へ分散可能になった。非極性有機溶剤中に分散可能な表面修飾ナノシートは、有機溶剤中での合成の触媒として応用できた¹⁷)。本手法は様々なゲストと分散媒の組み合わせに適用でき¹⁹⁻²³)、任意の有機分子で表面修飾したナノシートが得られることが示唆される。

3. 機械学習の導入に向けたはく離実験のハイスループット化

上述の層状有機無機複合体のはく離は、層間への分散媒の浸透・膨潤によって進むため、ゲストと分散媒の組み合わせによってはく離挙動が異なることが予想された。層状チタン酸をホスト層としたとき、あるゲスト分子と分散媒の組み合わせでは、二層分の厚さをもつナノシートが選択的に得られた²⁶)。本結果は、ゲストと分散媒の組み合わせを変えることで、収率やサイズなど、はく離挙動が制御できる可能性を示唆していた。しかし、ホスト・ゲスト・分散媒の組み合わせをはじめ、温度や濃度などの実験条件まで含めるとその試行数は膨大になり、試行錯誤のみで制御指針を見出すことは容易ではない。そこで、はく離挙動をハイスループットで解析する手法およびデータ科学的手法の導入を試み、本系の収率向上、横幅サイズ・厚さ制御を目指した。

近年、様々な実験系へのMIの適用が試みられている。筆者らは、一般的な実験系の研究室で得られる小規模データに、どのようにMIを適用するか注目してきた¹⁶)。このとき、データセットをどのように準備するか、それを機械学習可能な問題としてどのように設定して解くかが重要となる。本手法によるナノシートの合成において、ゲスト分子のインターカレーション、はく離のプロセスに加え、得られたナノシートの顕微鏡観察には特に多大な時間と労力を要する。そこで、顕微鏡観察を行わずに、ナノシートの生成可否や収率、サイズを迅速かつ簡易的に見積もることを試みた。層状有機無機複合体を分散媒中ではく離し、前駆体の粒子サイズよりやや小さい孔径をもつフィルタ等を用いて未はく離物をろ過した。得られたナノシートを含む分散液について動的光散乱(DLS)による粒度分布測定を行い、粒度分布からナノシートの生成および凝集体の有無を判断し、平均粒径を横幅サイズとみなした。さらに、この分散液をより小さな孔径のフィルタを使ってろ過することでナノシートを回収し、質量から収率を測定した。収率が基準値(数%程度)以上であり、DLS測定によるサイズ分布が母体の層状化合物のサイズより小さい範囲に出ている場合、はく離が進行してナノシートが生成しているとみなした。一方、この条件に入っていない場合、はく離が進行していないとみなした。いくつかの条件で生成したナノシートの透過型電子顕微鏡観察を行い、本スクリーニング手法が妥当であることを検証した。以上のように、DLS測定と収率測定により、はく離の進行についてハイスループットでスクリーニングを行う手法を確立した²⁷)。

4. データセットの作成と機械学習による予測モデルの構築

データセットの作成と機械学習により、収率やサイズの予測モデルを構築する。一般的なMIは、ビッグデータに対して機械学習を適用し、新規材料の探索や性能向上を目指している。筆者らは、スモールデータに対して機械学習と研究者の経験・勘

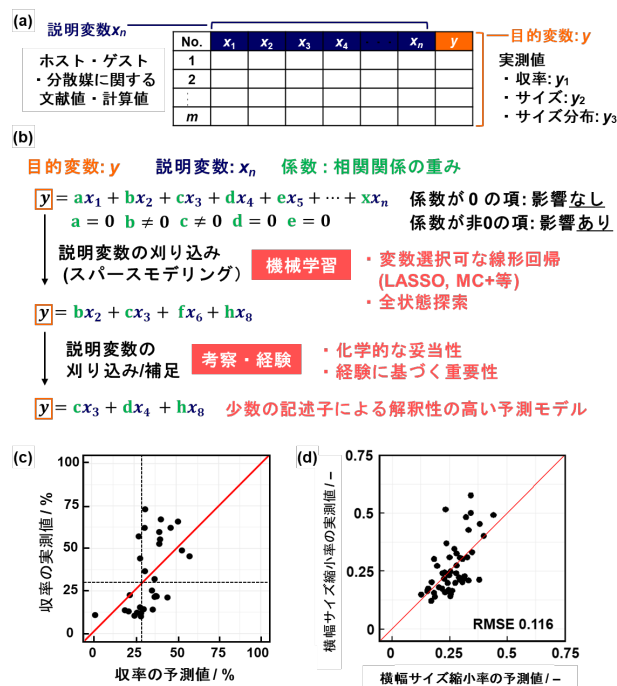


図3. 小規模データに対するMIのスキームと実例。(a) ナノシート材料に関する小規模データセットのイメージ。(b) スパースモデリングと考察を融合した記述子抽出の概要。(c,d) 収率(c)および横幅サイズ(母体層状化合物からのサイズ縮小率)(d)の予測モデルから推算した予測値(横軸)と実測値(縦軸)の関係。文献28, 30, 35より許諾を得て転載。

考察を融合することで、実験主導MIによる物質探索やプロセス最適化を試みてきた¹⁶⁾。本手法を、層状有機無機複合体を前駆体としたナノシート合成に適用し、収率向上、サイズ・サイズ分布制御を行った(図3)^{27,28-32)}。本稿では、収率向上を例にその方法を説明する。

本実験系は筆者らが独自に開拓してきた系なので、訓練データを自前で収集・準備する必要があった。ホストを層状チタン酸とし、ゲストとなるアミンを8種類、分散媒となる有機溶剤を13種類選び、計104通りではなく離実験を行った。上述したハイスループット手法を用いたスクリーニングを行い、基準を満たす60のゲスト-分散媒の組み合わせでの収率とDLSの結果を訓練データとした。この60条件の収率を目的変数 y とした。実験者の視点をもとに、例えばゲストの分子量、溶解性パラメータ、双極子モーメントなど収率との関連が考えられ、計算値や文献値から容易に求まる値を説明変数 x_n とした(図3a)。このように、実験データをもとに説明変数と目的変数から成る小規模な訓練データセットを準備した。次に、機械学習と研究者の考察を融合し、収率予測モデルの作成を試みた。実測した60条件の収率(y)を記述するモデルを構築するために、35個の説明変数($x_n, n = 1-35$)から機械学習を活用したスパースモデリングによって x_n の数を削減し、それに続く考察によってさらに x_n を選択および補足し、最終的な記述子を選定した。スパースモデリングでは、機械学習によって高次元データの中から全体を説明可能な少数の説明変数(記述子)を選ぶ。筆者らは、さらに化学的考察を含めて記述子の選択や補足を行うプロセスを入れることで、研究者の経験や考察を融合している。小規模データでは、データの不足を補うために、研究者の経験や考察の融合が欠かせないと考えている。詳細な機械学習の手法や記述子選出の手法については、筆者らの他の文献を参照して頂きたい^{16,27-31,35,36)}。

いくつかの記述子の組み合わせでモデルを構築し、その予測精度を検証した。最終的に、2個の記述子(x)から成る簡易な収率(y)予測モデルを選んだ。この2個の記述子では、分散媒のHansen solubility (similarity) parameter (HSP溶解性(または類似性)パラメータ)水素結合項が正に相関し、分散媒と層間ゲストのHSP distanceが負に相関していた^{27,28)}。これらの相関関係は、分散媒と層間ゲストのHSP distanceが小さいほど層間ゲストと分散媒の親和性が高いために離が誘起されやすく、分散媒のHSP水素結合項が大きいほど分散媒が極性を持っているために層表面とゲストで構成された層間へ入りやすいと考えられ、化学的な考察との整合性も取れている。この予測モデルを訓練データ60条件に適用すると、収率30%以上と予測された19条件に対し、実測の12条件が30%を上回っており、予測精度は63%であった(図4)^{28,30,31,35)}。予測精度が十分高いわけではないものの、収率の高低に関して大別できる可能性が示唆される。

5. 予測モデルを活用した効率的なナノシート材料の合成

構築した予測モデルを用い、未知のホスト層化合物・ゲスト・分散媒組み合わせ710条件について、実験を行う前に予測モデルに基づいた収率の予測値を計算した²⁸⁾。実験は、4種類のホスト層について高収率と予測された上位10条件と参照のために低収率と予測された上位10条件のみ、合計80条件(全条件の6%)で実験を行った。高収率および低収率の上位10条件における平均収率は図4のようになった。これらの結果を、訓練データ60条件における平均収率19.3%と比較すると、高収率および低収率と予測された条件での実測値には有意差があったといえる。さらに、この中で74.2%の高収率を示した条件は60℃、5日ではなく離を行っていたが、これを180℃、30分とすることで収率は57.4%となり、実験的な条件最適化による高収率化が可能となった。

DLSで見積もられたナノシートのサイズに関するデータも取得しているため、収率と同様に機械学習と考察を組み合わせ、サイズおよびサイズ分布予測モデルを構築することができた^{30,31)}。これらも、想定される未知のホスト・ゲスト・分散

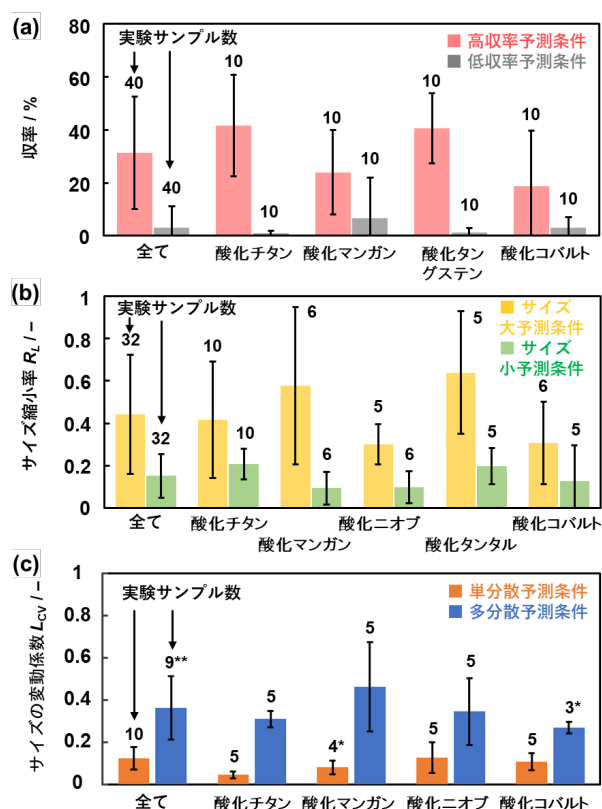


図4. 収率(a), サイズ(b), サイズ分布(c)について予測モデルをもとにそれぞれ予測上位・下位の条件で行った各ホスト層からナノシート合成実験を行った結果のまとめ。文献28, 30, 31, 35より許諾を得て転載。

媒の組み合わせ約3000条件を仮想的に生成させ、実験を行う前に予測を行った。予測結果に基づくはく離を行うことで、実験数を95%以上削減しつつサイズおよびサイズ分布の大小が制御可能となった(図4)。さらに、本系では、サイズ分布が多分散・単分散であるとき、ナノシートの厚さがそれぞれうすく・厚くなる相関が見出された³²⁾。

以上の結果より、研究者の経験と勘のみでは制御指針が見えにくかったはく離プロセスについて、MIを活用することで具体的な記述子を抽出することができた³⁷⁾。予測モデルの予測精度は高くはないものの、実験数を大幅に削減して収率やサイズの制御を行うことができた。また、本研究で用いた機械学習と研究者の考察を融合したMIによって構築した予測モデルは、小規模データに対しては他の機械学習のアルゴリズムと比較して、予測精度、解釈性、汎化性の観点から優位であることをデータ科学的に示すことができた。本研究で得られる表面修飾ナノシートは機能性のコーティングとして応用でき、フッ素フリーな超撥水表面の作製や角度依存性の無い構造色とそれを利用したセンシングが可能であった^{33,34)}。

6. おわりに

層状有機無機複合体のはく離によって表面修飾ナノシートを得るプロセスに、小規模データに対応可能なMI(実験主導MI)を適用し、収率・サイズ・サイズ分布に関する予測モデルの構築とそれを活用した制御を行った。はく離によるナノシート合成の実験は時間がかかるため、ハイスループット化によって効率的に収率とサイズに関する訓練データ収集した。スパースモデリングと考察を併用した記述子抽出により、収率とサイズに関連した予測モデルを構築した。未知のホスト、ゲスト、分散媒の組み合わせに対し、実験を行う前に予測値を計算することで、実験数を大幅に削減して収率・サイズ・サイズ分布の制御が可能となった。本手法やそのメカニズムは、他の様々な層状物質のはく離への適用が期待される。

参考文献

- 1) 黒田一幸, 佐々木高義監修, 無機ナノシートの科学と応用, シーエムシー出版(2005).
- 2) 笹井亮, 高木克彦監修, 革新機能材料の開発と応用展開 粘土鉱物, ナノシート, メソ孔シリカと有機系層状材料を利用して, シーエムシー出版(2012).
- 3) 上野啓司, 安藤淳, 島田敏宏監修, カルコゲナイド系層状物質の最新研究, シーエムシー出版(2016).
- 4) 柚原淳司監修, ポストグラフェン材料の創製と用途開発最前線—二次元ナノシートの物性評価、構造解析、合成、成膜プロセス技術—, エヌ・ティー・エス出版(2020).
- 5) Y. Oaki, *Chem. Lett.*, **50**, 305 (2021)
- 6) V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis, M. S. Strano, J. N. Coleman, *Science*, **340**, 1226419 (2013).
- 7) A. Clesielski, P. Samori, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 381 (2014).
- 8) A. Ambrosi, M. Pumera, *Chem. Soc. Rev.*, **47**, 7231 (2018).
- 9) E. Varrla, C. Backes, K. R. Paton, A. Harvey, Z. Gholamvand, J. McCauley, J. N. Coleman, *Chem. Mater.*, **27**, 1129 (2015).
- 10) M. Matsumoto, Y. Saito, C. Park, T. Fukushima, T. Aida, *Nat. Chem.*, **7**, 730 (2015).
- 11) J. Zheng, H. Zhang, S. Dong, Y. Liu, C. T. Nai, H. S. Shin, J. Y. Jeong, B. Liu, K. P. Loh, *Nat. Commun.*, **4**, 2995 (2014).
- 12) C. Backes, B. M. Szydłowska, A. Harvey, S. Yuan, V. Vega-Mayoral, B. R. Davies, P. Zhao, D. Hanlon, E. J. G. Santos, M. I. Katsnelson, W. J. Blau, C. Gademai and J. N. Coleman, *ACS Nano*, **10**, 1589 (2016).
- 13) N. Miyamoto, R. Kaito and K. Kuroda, *Chem. Commun.*, **2**, 2378 (2022).
- 14) K. Nakamura, Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4501 (2013).
- 15) Y. Kuroda, Y. Oka, T. Yasuda, T. Koichi, K. Muramatsu, H. Wada, A. Shimojima, K. Kuroda, *Dalton Trans.*, **47**, 12884 (2018).
- 16) Y. Oaki, Y. Igarashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **94**, 2410 (2021).
- 17) M. Honda, Y. Oaki and H. Imai, *Chem. Mater.*, **26**, 3579 (2014).
- 18) M. Honda, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.*, **51**, 10046 (2015).
- 19) H. Matsui, Y. Oaki, H. Imai, *Chem. Commun.*, **52**, 9466 (2016).
- 20) H. Matsui, Y. Oaki, H. Imai, *Nanoscale*, **8**, 11076 (2016).
- 21) M. Honda, Y. Oaki, H. Imai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 32498 (2015).
- 22) Y. Yamamoto, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Mater. Interface*, **4**, 1601014 (2017).
- 23) R. Mizuguchi, H. Imai, Y. Oaki, *Nanoscale Adv.*, **2**, 1168 (2020).
- 24) Y. Ishijima, M. Okaniwa, Y. Oaki, Y. Oaki *Chem. Sci.*, **8**, 647 (2017).
- 25) S. Yano, K. Sato, J. Suzuki, H. Imai, Y. Oaki, *Commun. Chem.*, **2**, 97 (2019).
- 26) G. Nakada, H. Imai, Y. Oaki, *Chem. Commun.*, **54**, 244 (2018).

- 27) G. Nakada, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.*, **2**, 1800180 (2019).
28) K. Noda, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.*, **3**, 2000084 (2020).
29) K. Noda, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Chem. Commun.*, **57**, 5921 (2021).
30) R. Mizuguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Nanoscale*, **13**, 3853 (2021).
31) Y. Haraguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Theory Simul.*, **4**, 2100158 (2021).
32) Y. Haraguchi, H. Imai, Y. Oaki, *iScience*, **25**, 104933 (2022).
33) Y. Haraguchi, H. Imai, Y. Oaki, *Adv. Mater. Interfaces*, **9**, 2201111 (2022).
34) R. Hikichi, Y. Tokura, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **96**, 766 (2023).
35) 緒明佑哉, セラミックス, **58**, 482 (2023).
36) 緒明佑哉, 五十嵐康彦, セラミックス, **58**, 676 (2023).
37) Y. Haraguchi, Y. Igarashi, H. Imai, Y. Oaki, *Digital Discovery*, **1**, 26 (2022).

著者紹介

緒明佑哉 (おあきゆうや)

慶應義塾大学・教授

略歴：2006年 慶應義塾大学大学院理工学研究科 後期博士課程修了。2007-2008年 東京大学大学院工学系研究科 博士研究員(PD)。2009-2011年 慶應義塾大学理工学部 助教。2012-2015年 同専任講師。2016-2022年 同 准教授。2023年- 同 教授
現在の研究分野/テーマ：柔軟な二次元物質・共役高分子・ナノシート材料・マテリアルズインフォマティクス



■トピック■

材料シミュレーションとデータサイエンスを活用した水電解用電極触媒の効率設計

東京工業大学 科学技術創成研究院、菅原勇貴

1. はじめに

2015年のパリ協定で、将来的な世界の気温上昇を1.5 °C以内に抑えることが目標とされた。そのためには脱炭素および水素社会の実現が必須と考えられ、CO₂を排出しない風力・太陽光などの再生可能エネルギーなどを用いたグリーン水素製造法の普及が求められる。水電解は、地球に無尽蔵に存在する水から水素を製造可能な手法であることから期待されている。特にアルカリ環境で行うアニオン交換膜型水電解は鉄・ニッケルなどの安価な金属を使用でき、抜本的な低コスト化が可能である。ただし現状では電極触媒の性能が不十分という問題があり、触媒の高活性化が強く望まれている。従来の触媒材料開発は実験をトライ・アンド・エラーで進める研究が多く、時間を要した。一方、昨今のスパコンの発展は目ざましく、以前は難しかった複雑な構造に対するシミュレーションをより短時間で実行できるため、第一原理計算などによる材料開発が近年非常にさかんに行われている。さらに、機械学習などのデータサイエンス技術はスパコンも不要で非常に短い時間で実施できる。図1は実験、材料シミュレーション、データサイエンス技術の大雑把な所要時間と俯瞰可能な材料数である。実験>材料シミュレーション>データサイエンスの順で実行期間が短縮し、逆に扱える材料数が大きく増加する。また、材料の構造や様々な物性値がMaterials ProjectやICSDなどのデータベースに数十万種の規模で収録されこれらに容易にアクセスでき、材料シミュレーションやデータサイエンス技術に利用可能である。そのため、トライ・アンド・エラーで実験を繰り返すのではなく、材料シミュレーションやデータサイエンスの手法により材料機能の予測をしたり触媒の反応メカニズムを解析したりして研究を効率的に進めることが可能である。本稿では、材料シミュレーションやデータサイエンス活用し、水電解用触媒の反応メカニズムや触媒活性に対する重要な構造因子を解析した最近の研究を紹介する。

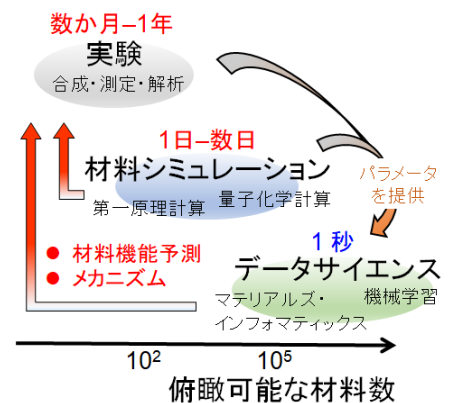


図1 材料シミュレーション・データサイエンスを活用した材料研究の概観。

2. 材料シミュレーションによる水電解電極反応の触媒反応メカニズムの解析

アニオン交換膜型水電解ではアノードの酸素発生反応(OER)の過電圧が大きく、高効率化のボトルネックとなっている。OER用の触媒として我々は安価な卑金属である鉄に着目した。鉄は地球の岩盤内に豊富に存在し生物に対して無害な金属のため触媒として有望な元素である¹⁻⁴⁾。そこでfeedの金属比を変えるだけで様々な鉄系複合酸化物を作り分けられるmalic

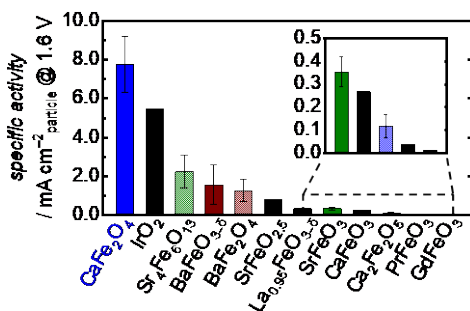


図2 CaFe₂O₄と既報の鉄系酸化物触媒およびIrO₂とのOER活性比較. Reprinted with permission from ref 7. Copyright 2021 American Chemical Society.

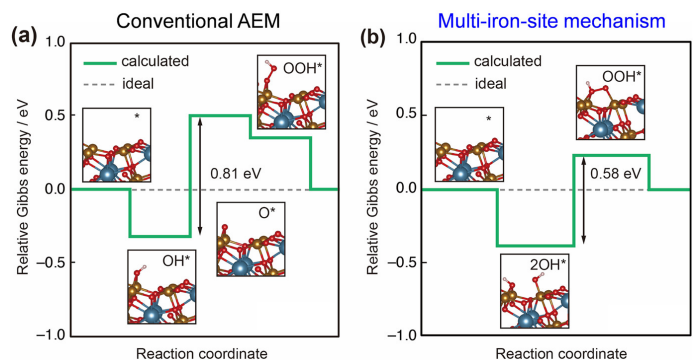


図3 一般のOERメカニズム(a)とmulti-iron-siteメカニズム(b)のエネルギーダイアグラム. Reprinted with permission from ref 7. Copyright 2021 American Chemical Society.

acid-aided sol-gel法⁵⁾を用い、活性の高い鉄系複合酸化物触媒の探索を行った。その結果、我々は光触媒としての報告⁶⁾もあるCaFe₂O₄が高いOER活性を示すことを見出した。図2のように、CaFe₂O₄は既報のアルカリ土類または希土類を含む鉄系複合酸化物触媒と比べ圧倒的に高いOER活性を示した。さらにOERの貴金属標準触媒であるIrO₂をも上回った⁷⁾。

次に、CaFe₂O₄の高いOER活性の要因を調査するため、第一原理計算にてCaFe₂O₄表面に安定に存在する反応中間体を解析した。一般的なOERプロセスでは金属1原子が活性サイトとなり、反応中間体がOH* → O* → OOH*と変化し、最後にO₂が脱離する。一方、CaFe₂O₄では触媒表面で近接する鉄3原子が反応サイトを担い、反応中間体がO-O結合を介した橋掛け構造を形成すると判明した。この「multi-iron-siteメカニズム」と呼ばれる鉄3原子が反応サイトを担うメカニズムと鉄1原子が反応サイトとなる従来のメカニズムの各反応ステップのエネルギーダイアグラムを計算したところ、図3に示すように、multi-iron-siteメカニズムを経由する反応のほうがエネルギー的に有利でOERの過電圧が低下していることが判明した。従って、当multi-iron-siteメカニズムの存在がCaFe₂O₄の高活性化の要因であると示された⁷⁾。

3. データサイエンスを活用した触媒活性に対する構造因子の解析

優れた複合酸化物型OER触媒(A_xB_yO_z, A: 典型金属 or 希土類, B: 遷移金属)の活性指標として、これまでに材料の持つ電子軌道や結晶構造の観点から議論がなされてきた。例えばSuntivichら⁸⁾は、ペロブスカイト型酸化物のOER活性と含まれる遷移金属のe_g軌道を占めるd電子数の間にVolcanoプロットの関係が存在することを示した。さらに結晶構造内の原子間距離とOER活性の相関も報告された^{9,10)}。ただし、これらの活性指標は全てOERの活性サイトとされるBサイトの遷移金属に関するものであり、Aサイト金属はあまり注目されてこなかった¹¹⁾。というのも、これまで当分野ではBサイトが活性に大きく影響を与え、Aサイトは活性を多少調節する役割だと考えられてきたからである。しかし、Bサイトのみ議論では触媒作用に関する洞察を十分得たことにはならない。

そこで我々は、OER活性に対する金属複合酸化物のAサイト金属の役割に着目した。触媒活性に寄与する因子の分析を迅速に進めるため、既報の文献から収集したデータに対して機械学習を実施することとした。報告されている複合酸化物型OER触媒154種類の活性を文献47報から収集した。機械学習の説明変数としては、データベース(ICSDおよびJCPDS)から材料の単位格子内の結合長や結合角などの最大と最小の値を構造因子として総計30種類抽出した。

まずシンプルなデータセットでの可視化を試み、Aサイト金属が単成分の酸化物のみが含まれる118個の材料データでt-distributed stochastic neighbor embedding (t-SNE)を用いて分析した。その結果出力された分布を図4に示す。各プロットは各触媒を表し、近接する触媒同士は説明変数である構造因子と目的変数であるOER過電圧の関係性が類似することを示す。当マップではCa系brownmillerite, Ca系perovskite, Ca系quadruple perovskite, La系, Sr系, Ba系ごとに集まっており、材料に含まれるAサイト金属元素ごとにクラスター化していることが観察された。一方で、Bサイト金属元素に関しては無秩序に分布している。以上の結果から、OER活性へのAサイト金属近傍構造の重要性が示唆された¹²⁾。

次にOER活性に対する構造因子の重要度を解析するため、8種類の機械学習アルゴリズムを用いて収集したデータを回帰し、予測モデルを構築した。そして予測精度が最も高かったextra

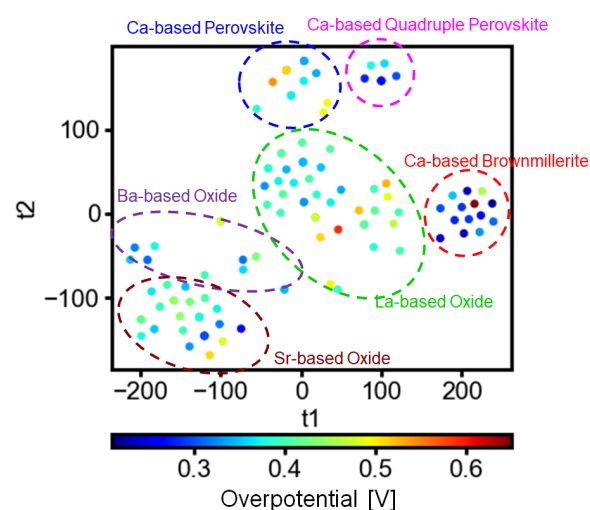


図4 t-SNEによる収集データの可視化. Adapted with permission from ref 12. Copyright 2023 Royal Society of Chemistry.

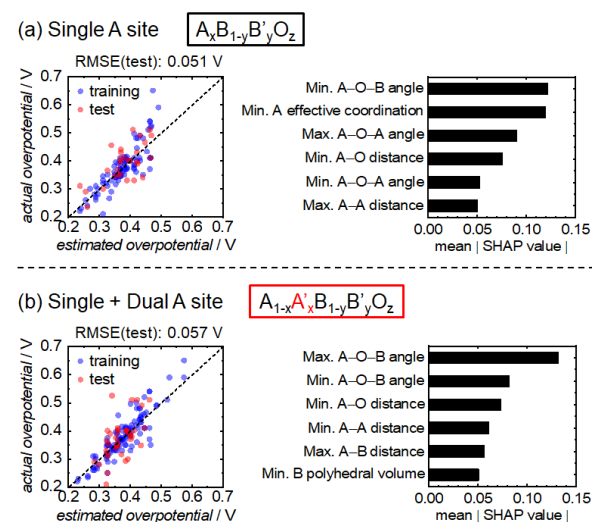


図5 ETRによる機械学習で出力されたSHAP値の上位6個のパラメータ (a) Aサイト金属1種類, (b) Aサイト金属2種類. Reprinted with permission from ref 12. Copyright 2023 Royal Society of Chemistry.

trees regression(ETR)での分析結果に関して、各構造因子のOER活性に対する重要度をShapley additive explanations (SHAP) 値により定量的に算出した。出力されたSHAP値のランキングを高いものから6個まで図5aに示す。Aサイトの構造に関するパラメータが上位に来ており、反対にBサイトのみが関わる構造のパラメータは上位にはなく、前段落の議論と合致している。さらにAサイト金属を2種類有する酸化物も含む154個の材料データで同様の分析を行った。その結果、図5bに示すように、Aサイト1種類の場合と比べて予測精度がわずかに低下したが、OER活性に大きく寄与するパラメータの上位はほぼ同一であった。以上のことから、Aサイト金属近傍の構造がOER触媒作用により強く影響していると推測される。これは従来考えられてきた、活性サイトであるBサイト金属が活性には主に影響するという知見とは逆であり、興味深い結果である¹²⁾。以上の本研究で得られた新規な知見は、OER触媒作用の理解に役立ち、高活性触媒の合理的設計に貢献する。

4. 最後に

本トピックで示したように、第一原理計算などの材料シミュレーションにより既存の分析技術では困難な材料界面の分子の挙動や最安定構造の推定、表面の触媒反応メカニズムの解明などが可能である。当計算化学的手法に加えて、実験データ、およびデータベースで得られる情報を利用した機械学習などデータサイエンス技術により、最適な機能を有する材料の予測や重要パラメータの発見が可能であり、大きな注目を集めている。これら計算技術の活用により水電解用材料の研究開発が今後より一層発展し、持続可能な水素社会の実現が期待される。

謝辞

本稿で紹介した成果の一部は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP 14021) の結果得られたものである。また本稿で紹介した研究成果は、東京工業大学 山口猛央教授の御指導のもとに得られたものである。深く感謝申し上げます。またこれらの研究は東京工業大学の鎌田慶吾教授、館山佳尚教授、石川敦之准教授、Xiao Chen 博士、樋口龍生さんとの共同研究である。関係者各位に御礼申し上げます。

参考文献

- 15) S. Yagi, I. Yamada, H. Tsukasaki, A. Seno, M. Murakami, H. Fujii, H. Chen, N. Umezawa, H. Abe, N. Nishiyama, S. Mori, *Nat. Commun.*, **6** 8249 (2015).
- 16) H. Y. Li, Y. B. Chen, S. B. Xi, J. X. Wang, S. N. Sun, Y. M. Sun, Y. H. Du, Z. C. J. Xu, *Chem. Mater.*, **30** 4313 (2018).
- 17) I. Yamada, A. Takamatsu, K. Asai, T. Shirakawa, H. Ohzuku, A. Seno, T. Uchimura, H. Fujii, S. Kawaguchi, K. Wada, H. Ikeno, S. Yagi, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 27885 (2018).
- 18) Y. Kuroda, S. Takatsu, T. Taniguchi, Y. Sasaki, I. Nagashima, A. Inomata, Y. Nishiki, A. Zaenal, T. Nakai, A. Kato S. Mitsushima, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **104**, 647 (2022).
- 19) K. Sugahara, K. Kamata, S. Muratsugu, M. Hara, *ACS Omega*, **2**, 1608 (2017).
- 20) E. S. Kim, N. Nishimura, G. Magesh, J. Y. Kim, J.-W. Jang, H. Jun, J. Kubota, K. Domen, J. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 5375 (2013).
- 21) Y. Sugawara, K. Kamata, A. Ishikawa, Y. Tateyama, T. Yamaguchi, *ACS Appl. Energy Mater.*, **4**, 3057 (2021).
- 22) J. Suntivich, K. J. May, H. A. Gasteiger, J. B. Goodenough, Y. Shao-Horn, *Science*, **334**, 1383 (2011).
- 23) W. Zhou, J. Sunarso, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 2982 (2013).
- 24) Y. Sugawara, K. Kamata, E. Hayashi, M. Itoh, Y. Hamasaki, T. Yamaguchi, *ChemElectroChem*, **8**, 4466 (2021).
- 25) W. T. Hong, R. E. Welsch, Y. Shao-Horn, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 78 (2016).
- 26) Y. Sugawara, X. Chen, R. Higuchi, T. Yamaguchi, *Energy Adv.*, **2**, 1351 (2023).

著者紹介

菅原勇貴 (すがわらゆうき)

東京工業大学 科学技術創成研究院・助教

略歴：2014 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了・博士(工学)。2011–2014 年日本学術振興会特別研究員(DC1)。2014 年カールスルーエ工科大学博士研究員および村田海外留学奨学会奨学生。2016 年ハレ・ヴィッテンベルク大学博士研究員。2017 年より東京工業大学科学技術創成研究院特任助教、2018 年より現職。

現在の研究分野/テーマ：水電解/燃料電池用電極触媒、計算化学・機械学習を活用



■ レビュー ■

柔らかな二次元空間が有するナノ構造と物性 に関する分子動力学シミュレーション

工学院大学先進工学部、宮川雅矢
工学院大学先進工学部、金子元樹
工学院大学先進工学部、高羽洋充

1. はじめに

材料開発においてシミュレーションは有力あるいは不可欠なツールとなりつつあるが、層状物質については有機高分子（ポリマー）や無機多孔体と比べるとかなり少ない。層状物質の層間の利用は20世紀半ばにはすでに提案され、吸着材として長らく研究されてきた。しかし、具体的に層間のどこが吸着サイトとしてはたらくのか、層間の分子修飾がどれほど重要であるのか、層間空間はどれほど均一あるいは不均一であるのか、といった基礎的な知見は吸着に関する各論的な報告例とは裏腹に体系化されていない。これに対して著者らは近年、分子シミュレーションを用いて層間構造や吸着特性を探究している。本稿では最も代表的な層状物質である層状粘土鉱物、特にスメクタイト族粘土鉱物についてその吸着特性を概説し、モデリングに関する一般的な課題および筆者らが開発してきた手法、研究成果についても併せて紹介する。

2. 粘土層間を示す吸着特性と構造解析時の課題

本稿で中心的に扱うスメクタイト族粘土鉱物であるモンモリロナイトの基本構造を図1に示す。Si-O四面体とAl-O八面体から成る層が積み重なっており、部分的に $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ や $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$, Fe^{2+} といった同型置換が起きることで層は負に帯電する。層間には電荷を補償するために Na^+ , K^+ , Ca^{2+} といったカチオンが含まれ、これらは水中で交換可能である。そのため、アルキルアンモニウムイオンとの交換による有機化はよく知られた層間修飾反応である。そのほかの粘土鉱物の種類や組成、特徴、層間の有機化の詳細については書籍^{1,2)}を参照されたい。

層間の高さは約1 nmと低分子のサイズと同程度であるため、分子種によっては層間に挿入（インターカレート）、吸着することができる。層間を有機カチオンで修飾した粘土鉱物は有機粘土とよばれ、芳香族化合物をよく吸着することが知られている。吸着は気相・固相・液相どれでも進行するが、モンモリロナイトを宿主材料とした液相吸着は特に検討例が多い。気相吸着については近年ではCCUS（Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage）の観点から CO_2 , CH_4 , C_2H_6 などで報告例が増えているほか、地殻中への CO_2 貯蔵といった点でも注目されている。また、ポリマーと組み合わせたPolymer-clay nanocompositeは代表的な無機有機ハイブリッド材料として研究され、Cloisite®を含む混合マトリックス膜（いわゆるMMM; Mixed Matrix Membranes）は分離膜として注目されている。固相吸着の報告例はさほど多くないが粉体どうしを混ぜるという非常にシンプルなプロセスであり、通常は液相でおこなう有機カチオンの層間への導入も可能である³⁻⁵⁾。有機粘土の吸着では「層間には有機カチオンによって疎水的だから有機分子が吸着する」と一般的に考えられている。しかし、この考え方は半世紀近く提唱されているもののその後の進展には乏しく、たとえば宿主材料の最適化や吸着ダイナミクスの解明、数理モデルの構築などには至っていない。

液相吸着では層表面および層間中心部が吸着サイトとして挙げられている。ただし、どちらが機能するかは吸着量や吸着等温線をもとに推察されることがほとんどである。言い換えると、ナノレベルで水を含む層間のモルフロジーを明らかにした例はなく、吸着サイトと有機カチオン・吸着分子種との関係は明らかになっていない。この理由の一つとして筆者らは、液相における層間の膨潤および測定時の空間分解能の限界が挙げられると考えて

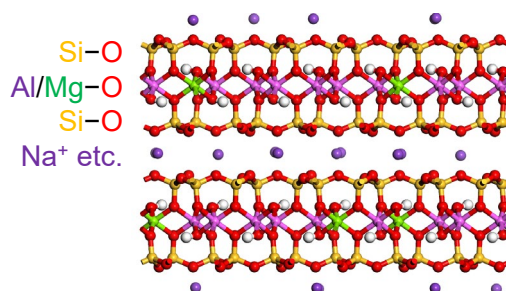


Figure 1. Structure of montmorillonite.

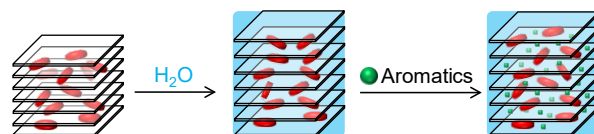


Figure 2. Schematic illustration of adsorption in organoclay in water. Red ball represents organocation.

いる。有機粘土の液相吸着反応を模式的に図2に示す。ここでは、水のみがインターカレートした構造に対して吸着分子がインターカレートするという逐次的な反応を想定しているが、これは反応溶液の濃度が十分に希薄（すなわち、mol分率で考えると大部分がH₂O）であることに基づいている。Okadaらによる放射光X線回折（XRD）法を用いた検討では水による層間の膨潤は実測されており、膨潤に伴う有機カチオンの配向変化が示唆されている⁶。膨潤の程度は有機カチオン種によって異なるが、後述するように筆者らもアルキルアンモニウムイオンが形成する分子層の数が水のインターカレーションで変化することを分子シミュレーションによって見出している。ただし、XRD測定では基本層間隔しかわからないため⁷、層間のモルフォロジー変化を探究する方法として最適とは言い難い。また、スラリー状態の測定でも乾燥状態の空隙率、膨潤で増加した層間の体積および有機カチオンの体積から含水量を大まかに見積もることもできるかもしれないが、筆者らが知る限りそのような例はこれまでにない。ただし、熱重量分析（TG）より有機粘土中には約10%の水が含まれていることはわかっており^{8,9}、水に浸漬させたときもおおよそ同程度である可能性はある。粘土層間のモルフォロジーについては乾燥状態ならばある程度議論することは可能である。Ogawaらは基本層間隔の値からアルキルアンモニウムイオンが形成する分子層の数を提案しているほか（図3）、芳香環の厚さから有機カチオンの配向も決定している¹⁰。また、赤外スペクトルの偏向依存性から有機カチオンのフェニル基の配向を調べた例もあるが¹¹、層に対して水平または垂直という二元論的な解析であったため決定には至っておらず傾いた配向の存在も示唆されている。

層間に複数の分子種を含む系のモルフォロジーの推定はさらに難しい。前述の赤外あるいはラマン分光法は分子のコンフォメーションや相互作用を調べる手法として有力であるが、一般的にはバルク測定である。そのため、高さ約1 nmの密な空間における分子のモルフォロジーを高い空間分解能で、言い換えると“分子を見る”ように、議論することはできない。また、層間にはさまざまな相互作用が存在するが、測定温度は室温であるためスペクトル線はブロードになりやすい。そのため、差スペクトルによる解析や顕微分光法を用いてもスペクトルからnmあるいはÅオーダーで構造を探究することは同様に難しい。このように、水を含まない乾燥状態ですらその構造解析は容易ではないことからわかるように、含水状態の層間構造やダイナミクスを実験だけで観測・決定するというのは困難が伴うと筆者らは考えている。

3. 力場の開発と分子シミュレーションの発展

前章では実験によるアプローチを紹介してきたが、20世紀末には計算化学によるアプローチも提案されている。量子化学計算は有機化学などですでに用いられているが、材料の計算ではコストの観点から分子シミュレーション、特に分子動力学（Molecular dynamics; MD）法が多く用いられる。MD法では運動方程式に基づいて原子や分子の位置や速度の時間変化、エネルギー変化を追跡することで、構造や物性を探究できる。

実際のシミュレーションではバルクとしての物性が現れる μm スケールの（原子レベルで考えれば）巨大な構造体を対象とすることは計算コストの観点から非現実的である。そのため、100 nm以下の構造について周期境界条件下で計算をおこなうことが多い。周期境界条件では、単位胞（ユニットセル）が3次元に無限に続いており、バルクサイズの材料に関する計算を実行できる。ただし、計算時には原子一つひとつに力場を与える必要がある。一般的なポリマーや無機結晶体についてはconsistent valence forcefield (CVFF) やpolymer consistent forcefield (PCFF) が知られているが、層状粘土鉱物では2次元的な形状ゆえに汎用力場を用いることができない。そのため、専用のための力場の開発が1990年代前半から進められ、現在ではCyganらによるCLAYFF¹²と、HeinzらによるINTERFACE¹³が用いられることが多い。スメクタイト族を含めた層状粘土鉱物のシミュレーションの研究例を表1に示す。モンモリロナイトが非常に多いが、これは比較可能な実験系が豊富であることと関係して

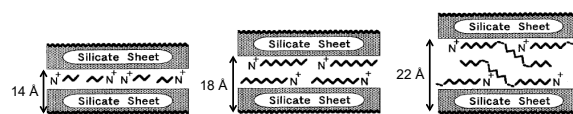


Figure 3. Relation between molecular layer in organoclay and its and basal spacing. Reproduced by permission of the Chemical Society of Japan.

Table 1. Simulation study on layered clay minerals.

Clay	Cation/Anion	Adsorbate	Reference
Montmorillonite	Na	none	Langmuir, 1991, 7, 547.
Mica	none	none	American Mineralogist 1992, 77, 1172.
Montmorillonite	Na	H ₂ O	Langmuir, 1995, 11, 4629.
Montmorillonite	Na, Li	PEO, H ₂ O	Chem. Mater. 2000, 12, 2161.
Montmorillonite	Na, Cs, Sr	H ₂ O	J. Phys. Chem. B 2000, 104, 9163.
Montmorillonite	HDTMA, HDPy	none	J. Colloid Interface Sci. 2001, 236, 127.
Montmorillonite	Na	Octadecylamine	J. Colloid Interface Sci. 2002, 245, 126.
Montmorillonite	Phenylalanine	H ₂ O	Langmuir, 2002, 18, 2933.
Montmorillonite	Tyrosine	H ₂ O	J. Mol. Model. 2003, 9, 39.
Montmorillonite	Rhodamin B	H ₂ O	J. Mol. Model. 2003, 9, 39.
Montmorillonite	Na	ϵ -caprolactone	Langmuir, 2003, 19, 8287.
Montmorillonite	Na	CH ₄ , H ₂ O	J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 15141.
Mica	K, Dimethylalkylammonium	none	Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 2239.
Montmorillonite	Diocetyldecylmethyl ammonium	none	J. Phys. Chem. B. 2004, 108, 10025.
Montmorillonite	Octadecylammonium	none	Chem. Mater. 2005, 17, 5658.
Montmorillonite	12-aminolauric acid	Polyamide 6	Langmuir, 2006, 22, 7738.
Montmorillonite	Alkylammoniums, Alkyltrimethylammoniums	none	Chem. Mater. 2007, 19, 59.
Montmorillonite	Na	PEO oligomer	J. Phys. Chem. B. 2008, 112, 3597.
Montmorillonite	Cationic azobenzene	none	Chem. Mater. 2008, 20, 6444.
Kaolinite	none	CH ₃ COOK	J. Colloid Interface Sci. 2010, 349, 442.
Montmorillonite	HDTMA	Phenol, H ₂ O	Environ. Sci. Technol. 2011, 45, 8504.
Montmorillonite	ODTMA	CO ₂	Phys. Chem. Chem. Phys. 2001, 13, 282.
Montmorillonite	TMA, decyltrimethylammonium, HDTMA	none	Langmuir, 2012, 28, 16393.
Montmorillonite	TMA, DTMA, HDTMA	Benzene	Environ. Sci. Technol. 2012, 46, 3999.
Saponite	Na, Ca	H ₂ O	J. Phys. Chem. C. 2012, 116, 16619.
Montmorillonite	HDTMA	H ₂ O, benzene	Environ. Sci. Technol. 2013, 47, 2769.
Montmorillonite	Na	CO ₂ , PEG	J. Phys. Chem. C. 2013, 117, 20592.
Kaolinite	none	CH ₃ COOK, Hexylamine	J. Chem. Phys. 2014, 141, 091102.
Montmorillonite	Imidazoliums	none	Appl. Clay Sci. 2014, 99, 266.
Montmorillonite	HDTMA	H ₂ O	Appl. Clay Sci. 2014, 97-98, 62.
Montmorillonite	Na	Methan hydrate	J. Mol. Model. 2014, 20, 2311.
Kaolinite	none	Methanol	Appl. Clay Sci. 2015, 109-110, 55.
Saponite	Na	H ₂ O	J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 5029.
Kaolinite	none	Urea	J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 402.
Hectorite	Na	H ₂ O, CO ₂	J. Phys. Chem. C. 2017, 121, 24527.
Montmorillonite	Cationic Fe complex	H ₂ O	J. Phys. Chem. C. 2018, 122, 25422.
Montmorillonite	Na, K	H ₂ O, CO ₂	J. Phys. Chem. C. 2019, 123, 4243.
Montmorillonite	Na, Ca, K, Sr, Cs	H ₂ O	Appl. Clay Sci. 2021, 204, 106034.

いる。H₂OやCO₂, CH₄といったガス分子の吸着・拡散に関するシンプルなシミュレーション例は1990年代の終わりから見られいままなお研究対象となっている。近年はCCUSを背景とした研究も見られていることから、この流れは今後も続くと思われる。有機粘土のモデリングについてはHeinzらが2000年代に入ってから鎖長が異なるアルキルアンモニウム系で報告をしている。そのほかにも、カチオン性金属錯体、カチオン性アゾベンゼン、イオン液体など機能性分子を含む系が知られており、どの研究でも分光スペクトルでは議論が難しい分子間相互作用や配位状態などが明らかとなっている。

H₂Oのインターカレーションについては力場の開発と並行するように研究されてきたが、含水にとまなう膨潤を熱力学的に厳密に取り扱った例は限られている。Tambachらは、Grand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法を用いることでH₂OがNa⁺型モンモリロナイト層間に挿入されたモデルを作成し、異なる相対湿度における分子層の形成を詳細に報告している (図4)¹⁴。ここでは、ある相対湿度について基本面間隔 (*d*₀₀₁) が異なる含水モデルを作成し、*d*₀₀₁に対する鉛直方向の圧力*P_Z*の変化 (式1) を積分してヘルムホルツエネルギー*F*を算出することで (式2)、最安定な*d*₀₀₁の値を求めている：

$$P_z = \frac{(N_{\text{water}} + N_{\text{cation}})k_B T}{V} - \frac{\Delta U_{\text{pot}}}{A\Delta s_z} \quad (1)$$

$$\Delta F = -A \int_{s_z^0}^{s_z} (P_z(s'_z) - P_{\text{ext}}) ds'_z \quad (2)$$

ここで*N*_{water}, *N*_{cation}はそれぞれ水分子およびカチオンの個数、*k_B*, *T*はボルツマン定数、*V*は体積、 ΔU_{pot} はポテンシャルエネルギー変化、*A*は粘土層の面積、*s_z*は基底面間隔である。この手法は熱力学的解析に基づいて最安定な*d*₀₀₁を決定している点で厳密であるが、図4に示されている点と同じ数だけシミュレーションを実施する必要があり、また水蒸気吸着のみを対象としているためか、残念ながらこの手法を用いた発展的な研究は見られない。たとえば、液相中の有機粘土を模倣したモデリングでは水分子の量はNa⁺型で3分子層を形成することに基づいて決定するなど、やや大胆な仮定が用いられている¹⁵。

表1より、層間にH₂OやCO₂といったガス分子を含む系は数多くみられる一方で、芳香族化合物のような吸着質を含む例は限られていることがわかる。粘土と同じくシリケートから成るゼオライトではシミュレーションの例は数多とあり、ガス分子が吸着したモデルはGCMC法を用いることで作成できる。しかし、粘土のような層状化合物ではGCMC法で吸着質を層間に挿入できないこともしばしばである。これは、GCMC法では空隙に分子を挿入するためである。上述の例ではNa⁺による層間の占有率は低く、十分に空隙が存在しているためにH₂Oを挿入することができているが、層間が密な場合は分子は挿入できない。また、吸着と同時に起きる構造変化 (膨潤および層間のモルフォロジー変化) も考慮されない。実験では分子のインターカレーションと構造変化が起きり、トータルのエネルギー変化が熱力学的に有利であるときに吸着が起きる。しかし、GCMC法では挿入に伴う構造変化までは計算されず、分子の挿入に伴うエネルギー変化のみが吸着の可否を決定する。そのため、構造変化まで考慮するとエネルギー的に有利であっても、吸着しないと判定される場合がある。これら二つの問題はアルキル鎖が長い有機アンモニウムイオンを導入した系で顕著であり、水やベンゼンといった小さな分子でもGCMC法ではまったく挿入できないことも珍しくない。図5に、octadecyltrimethylammonium ion (C₁₈H₃₇N(CH₃)₃⁺; ODTMA) を含むモンモリロナイトの構造を示す。層間はODTMAで密に占有されており、実際には吸着することが知られているアントラセン分子が挿入される空間はほとんどないことがわかる。

GCMC法による吸着シミュレーションが難しいという事実は、液相中の有機粘土のように水を多量に含む系のモデリングも難しいことを意味している。実際、実験で吸着の研究例が多い液相を模倣したシミュレーション例はほとんど見当たらず、実験データを再現するような含水量・吸着量を用いたモデリング例は皆無である。

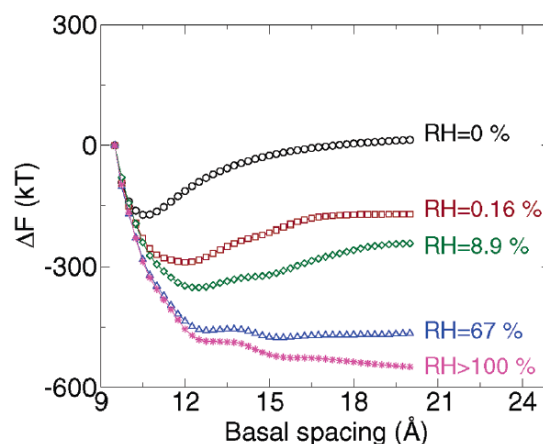


Figure 4. Correlation between the basal spacing and ΔF of Na⁺-type montmorillonite. RH represents relative humidity. Reproduced by permission of the American Chemical Society.

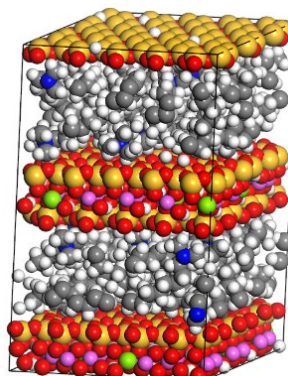


Figure 5. Structure of ODTMA-modified montmorillonite.

特に含水量については少なすぎると層間は実際より狭く、多すぎると広くなりすぎるため、吸着構造を議論する際に問題となる可能性がある。しかし、水に浸漬させた有機粘土に関する実験データがさほど多くないこともあってか厳密なモデリングをおこなうという機運は高まっておらず、やや仮想的な条件におけるシミュレーション例が多いというのが現状である。

4. 著者らの研究例：吸着構造のモデリング法と構造解析、含水量・吸着量の決定

4. 1. 固相吸着で得られるナノ構造のモデリング

固相吸着は溶媒が関わらないという点で成分数が少なく、比較的シンプルな反応である。筆者らは、OgawaらによるODTMAで修飾されたモンモリロナイトが示すアントラセン吸着や、methylviologenで修飾されたときのフェノール吸着について検討をおこなった^{16,17)}。前者の系ではアントラセンのエキシマー発光が観測されているため、層間には特徴的なナノ構造が形成されていると考えられている。図5で示したように、ODTMAを含む層間は非常に密であるため、GCMC法でアントラセンを挿入することはできない。この問題は層間を少し広げることで解決させた。ユニットセル中の二つの層間をそれぞれ5 Å広げ、体積・温度が一定のNVTアンサンブルでMD計算を実行して空間を確保し、アントラセンを挿入した。このとき、挿入位置の初期配置依存性を解消するためにNVTアンサンブルのAnnealing MD計算を実行して、層間構造を平衡化させた。その後、圧力・温度が一定のNPTアンサンブルのMD計算を実行して広げた層間距離を平衡化した。このようにして得られた、アントラセン数の異なるモデルのスナップショットを図6(a)に示す。数が少ないと横長の配向が多く見られるが、数が多いと縦長の配向も同程度見られる。そこで分子内に短軸 S 、長軸 L を設定し、それぞれのモンモリロナイト層に対する配向角を解析することで配向を V_S , V_L , H の三つに分類した (V : vertical, H : horizontalの意)。なお、このような構造解析には原子の直交座標を用いており、高校数学で習うベクトルの公式を適用することで求められる。各配向の数の吸着量依存性を調べたところ (図6(b))、吸着量が少ないときは V_S 型ばかりだが多くなると V_L 型が急激に増えることがわかった。この挙動は吸着サイトとなるモンモリロナイト層表面との相互作用およびその面積に着目することで説明できる。なお、 H 型はまったく見られないが、これは層表面に静電相互作用で固定されている有機カチオンどうしの距離およびoctadecyl基による表面の占有を考えると妥当である。また、層間は比較的広いもののアントラセンは層表面に配向をそろえて分布することから、実験で見られているエキシマー発光も十分に説明可能であることが明らかとなった。

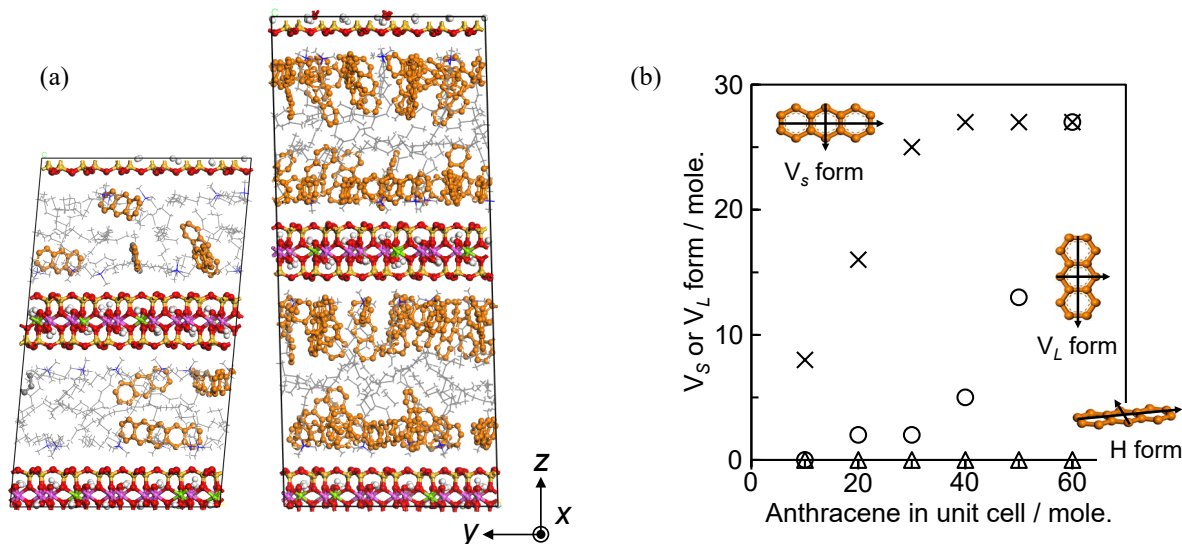


Figure 6. (a) Snapshots of ODTMA-modified montmorillonite containing 10 (left) and 60 (right) anthracene molecules.

H atoms in anthracene are not displayed. (b) Orientation of anthracene during successive intercalation.

4. 2. 液相吸着で得られるナノ構造と物性の推定

上記のようなシミュレーションを液相系へと展開していくためには、層間に存在する溶媒の量を知る必要があるが、GCMC法では水分子は密な層間にはほとんど挿入されないためその推定は容易ではない。なお、GCMC法を用いずに大過剰量の水分子を層間の任意の位置に配置したとしても平衡化計算はエラーが起こらずに実行される。これは、計算時に過剰であるかどうかを判断する術がないためである。つまり、「(現実で層間に入るかはわからないが)入れたら(計算は実行可能なので)入る」ということになる。そのため、水に浸漬させた粘土のモデルを作成するためにはバルク水との平衡を考える

必要がある。バルク状態および粘土層間の H_2O の化学ポテンシャルをそれぞれ $\mu^{\text{Bulk}}, \mu^{\text{IL}}$ とすると、 $\mu^{\text{Bulk}} > \mu^{\text{IL}}$ ではインターカレーションが、 $\mu^{\text{Bulk}} < \mu^{\text{IL}}$ とディインターカレーションが起こり、 $\mu^{\text{Bulk}} = \mu^{\text{IL}}$ で平衡である。このことに着目すると、浸漬モデルとバルクモデルのエネルギーを比べることで平衡含水量を決定できると考えられる。筆者らは、hexadecyltrimethylammonium ion ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$; HDTMA) で修飾されたモンモリロナイトについてさまざまな含水量のモデルを作成した。ポテンシャルエネルギーと類似した指標として各モデルの非結合エネルギー E_{NB} をユニットセル中の H_2O 数に対してプロットした結果を図8黒に示す。単調に減少しているものの全体としては非線形であることから、挿入された水分子の E_{NB} は含水量に応じて変化していることがわかる。系全体の ΔE_{NB} を微分することで加えられた H_2O 一分子あたりの E_{NB} を求めたところ(図8赤)、含水量に伴い増加して $n=230$ (含水率13.2wt%)を境にバルク水の値(図8点線)を超えることがわかった。すなわち、 $n < 230$ では層間水はバルク水よりも安定だが、 $n > 230$ では不安定となり仮に層間に挿入されても脱着が熱力学的に有利となる。この値はTG測定で求まる含水率⁹⁾と一致している。また、別の有機カチオンを用いた系でも実験値を再現できており、分子シミュレーションのみで有機粘土の含水率を求められることがわかった。

HDTMA修飾モンモリロナイトの乾燥モデルおよび含水率13.2wt%の浸漬モデルのスナップショットを鉛直方向の原子分布とともに図9に示す。C原子のピークに着目すると、乾燥モデルではHDTMAは2分子層を形成しているが、浸漬モデルで

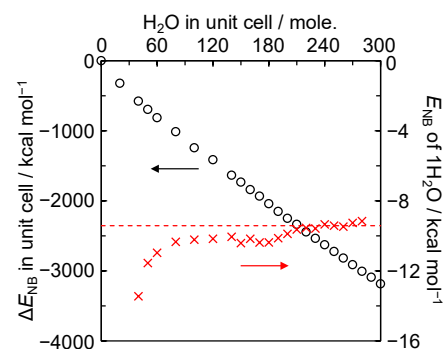


Figure 8. Changes in E_{NB} by H_2O intercalation.

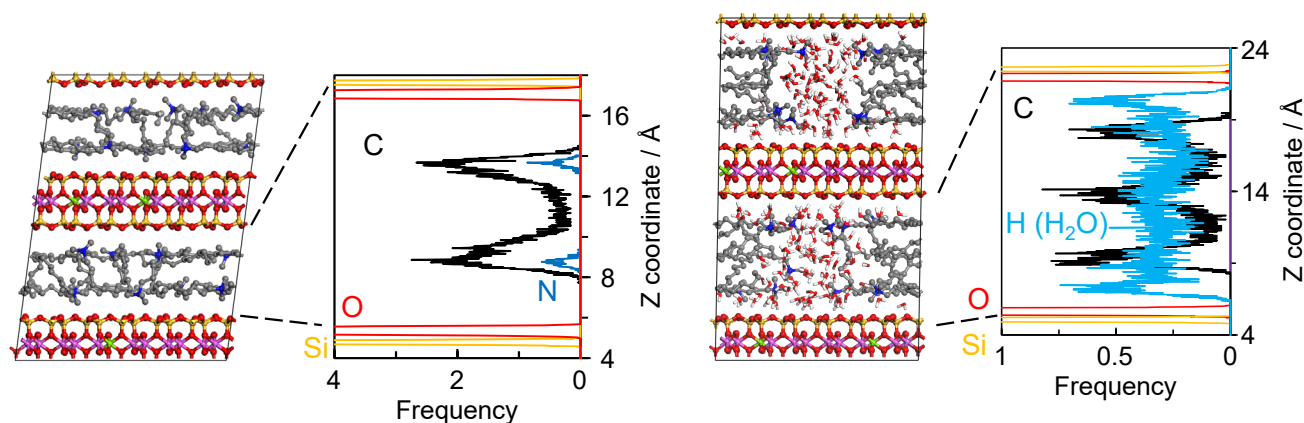


Figure 9. Snapshots and corresponding atom distributions of HDTMA-modified montmorillonite:

dry (left), and water-immersed state (

は3分子層であることがわかる。これは、水のインターカレーションによって層間が膨潤し、さらに層表面に水分子が分布することでアルキル鎖の一部が層間中心部に押し出されたためである。つまり、有機粘土層間の構造は乾燥時と浸漬時で異なりうるため、構造を議論する際はin-situでの測定が重要である。

有機粘土の吸着では、層表面と層間中心部どちらか一方が吸着サイトとして機能するという考え方が一般的であるが、実際にはその両方を考える必要がある場合もある。ベンゼンが吸着している含水HDTMA系のスナップショットを図10に示す。ベンゼンは層表面と中心部のどちらにも分布していることがわかる。吸着量が少なきときは層表面に分布しやすいことから、本系では層表面と中心部がdual adsorption siteとして機能していると考えられる。また、中心部のベンゼンは非常に拡散しづらいが、これはHDTMAの長いアルキル鎖によるpartitioning effectを受けているためと考えられる。HDTMAの拡散もベンゼン同様に遅いこ

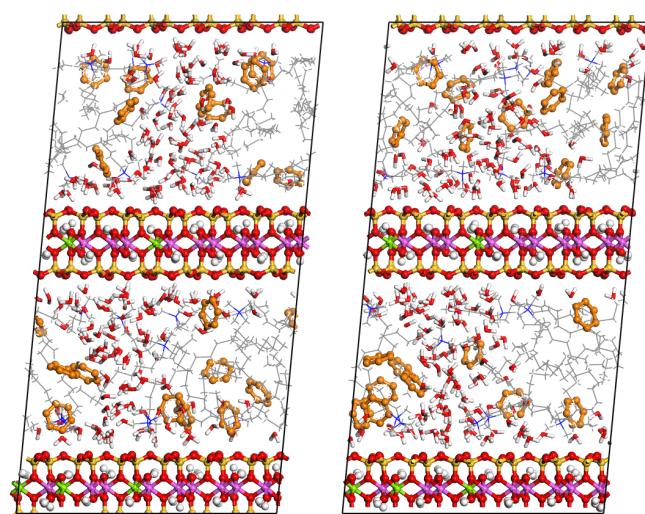


Figure 10. Snapshots of HDTMA-modified montmorillonite containing benzene in water-immersed state. H atoms of benzene are not displayed.

とからもこれは裏付けられており、層間に多量の水を含み3分子層を形成できる程度に膨潤していても有機カチオンは水中では拡散しづらく、中心部にナノ細孔を形成している。有機粘土の吸着等温線は一般に、有機カチオンと吸着質の組み合わせしだいでは単純なLangmuir型ではなく、Freundlich型やHenry型、あるいはそのハイブリッドのような挙動となることも珍しくない¹⁸⁾。この挙動をナノ構造に基づいて解明した例はないが、吸着サイトが複数あることに着目すると矛盾なく説明できる可能性もある。

4. 3. 層間水の分類

有機粘土を水に浸漬させると層間には約10wt%の水が存在するが、層間水の物性に着目した研究例は実験ではほとんど見られない。ただし、TG測定では100°C以下と約110°Cの二つの温度域で重量減少が見られ、それぞれバルク水、層と相互作用した水(水和水)に帰属されている^{19,20)}。水の構造や拡散性は、たとえば有機粘土を分離膜として利用する際に重要となるが、粘土科学ではこのような観点で水に着目した例はほとんどない。筆者らは、tetramethylammonium ion ($N(CH_3)_4^+$; TMA) で修飾された合成サポナイト(Sumecton SA)をシンプルな例として、層間水を分類して物性を探究している。 E_{NB} による解析で決定した浸漬構造と鉛直方向の原子分布を図11にそれぞれ示す。 H_2O のO原子のピークは層表面で強く現れているが層間中心部でも頻度はゼロにはならないため、 H_2O は層間全体に分布していることがわかる。図11右の点線で示す領域をそれぞれS1, S2, Cと定義し、頻度を積分することで各領域に存在する H_2O の割合Rを調べたところ、 $R(S_1) = 22\%$, $R(S_2) = 20\%$, $R(C) = 58\%$ であった。ただし、この数字はアンサンブル平均としては正しいが、個々の水分子に関する情報は与えない。すなわち、層間のすべての水分子がこの確率で層間に存在するのか、それとも水分子は「Sに存在しやすい水、Cに存在しやすい水」といった分類ができるかまではわからない。そこで、水分子一つひとつの分布を解析し、 $R(S_1)$, $R(S_2)$, $R(C)$ を求めた。結果を図12(a)に示す。図中には $R(C)$ の軸がないが $R(S_1) + R(S_2) + R(C) = 100\%$ であるため、 $R(C)$ は点線で表すことができる。図より、層表面に存在しやすい水、中心部に存在しやすい水が存在することがわかる。また、赤丸に対応する水分子の鉛直分布の時間変化を図12(b)に示す。中心部に存在する際は鉛直方向にも動きやすいが、層表面に存在するときは滑るように水平に動くことがわかる。層間における水の拡散性を調べるために、平均二乗変位から二次元空間における拡散係数Dを以下の式3に基づいて算出した：

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{4t} \langle |R(t + t_0) - R(t_0)|^2 \rangle \quad (3)$$

ここで、 t は時間、 $R(t)$ は重心の座標を表す。平均二乗変位の傾きからDを求めたところ層表面で $1.90 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ 、中心部で $2.67 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、水分子の拡散は層表面ではやや遅いことがわかる。これは、サポナイト層との相互作用を考慮すると妥当であろう。また、拡散が遅い表面水は層に対して強く吸着していると考えられる。実際、層表面および中心部における水分子の吸着エネルギーを解析したところ、層表面のときの方が強く吸着していることがわかった。層間水を分類できるという考えは、先に述べたTG測定における2段階の重量減少と矛盾しない：100°C以下と約110°Cにおける重量減少はそれぞれ中心部、層表面に分布する水であると考えられる。

5. 終わりに

有機粘土を中心に、分子シミュレーションの発展と筆者らの研究例について紹介した。層状物質の構造解析では、XRDパターンで測定可能な基本面間隔や、吸着等温線、あるいは核磁気共鳴分光法が中心になりがちであるが、分子シミュレーションは構造を直接的に“見る”ように解析できるため、もう一つの有力な手法であると筆者らは考えている。層間の分子の挿入に関しては一般的に有効なGCMC法の適用が難しいという問題はあるが、筆者らが提案する手法は一つの解決策になりうる可能性がある。水に浸漬させた有機粘土の構造については、カチオン種によっては乾燥時とは大きく異なることもある

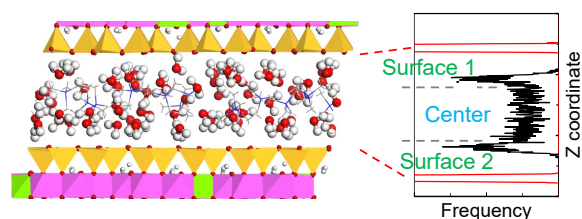


Figure 11. Snapshots of TMA-modified montmorillonite in water-immersed state (left) and classification of water (right).

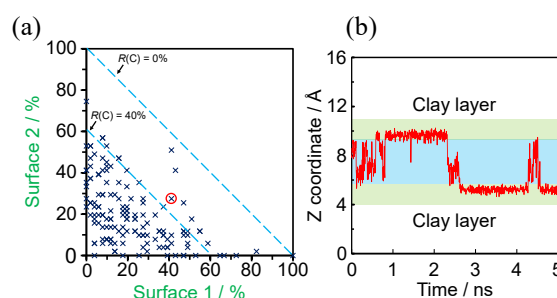


Figure 12. (a) Distribution of each H_2O , and (b) vertical diffusion of H_2O marked by red.

ため注意が必要である。また、水に浸漬させても有機カチオンや吸着分子の拡散は水分子に比べて遅い。ただし、水分子も層間で不均一に分布し、層表面は中心部よりも拡散が遅い。このような層間のナノ構造やダイナミクスに着目すると、「どのように層間は設計するべきか」、「層間ははたしてどれほどソフトであるのか」という2次元材料で最も根本的な問いに答えられるかもしれない。

6. 引用文献・注釈

- 1) 粘土ハンドブック（第三版）編集委員会：「粘土ハンドブック」，日本粘土学会編，p.21，技報堂出版（2009）。
- 2) 小川誠「機能性粘土素材の最新動向」，p.87，シーエムシー出版（2010）。
- 3) I. Bekri-Abbes, E. Srasra, J. Polym. Res., **18**, 691 (2011).
- 4) T. Hayakawa, M. Minase, K.-I. Fujita, M. Ogawa, Ind. Eng. Chem. Res., **55**, 6325 (2016).
- 5) S. Gamoudi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, Clay Miner., **48**, 583 (2013).
- 6) T. Okada, J. Oguchi, K.-I. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, T. Iiyama, Langmuir, **31**, 180 (2015).
- 7) ただし、水蒸気の吸着による基本面間隔の増大（膨潤）が議論されることは稀である。分子シミュレーションで得られる d_{001} の値は実測よりも $0.5 \sim 1 \text{ \AA}$ 小さくなることが多いが、これは水蒸気吸着の影響を受けている可能性がある。
- 8) K. L.N.P. Aguiar, K. A.B. Pereira, M. S.L. Mendes, L. G. Pedroni, P. F. Oliveira, C. R.E. Mansur, J. Pet. Sci. Eng., **195**, 107600 (2020).
- 9) A. Abbas, A. Sh. Sallam, A. R.A. Usman, M. I. Al-Wabel, Appl. Clay Sci., **142**, 21 (2017).
- 10) T. Okada, M. Ogawa, Chem. Lett., **31**, 812 (2002).
- 11) J. J. Stevens, S. J. Anderson, Clays Clay Miner., **44**, 132 (1996).
- 12) R. T. Cygan, J.-J. Liang, A. G. Kalinichev, J. Phys. Chem. B, **108**, 1255 (2004).
- 13) H. Heinz, Hilmar Koerner, K. L. Anderson, R. A. Vaia, B. L. Farmer, Chem. Mater., **17**, 5658 (2005).
- 14) T. J. Tambach, E. J. M. Hensen, B. Smit, J. Phys. Chem. B, **108**, 7586 (2004).
- 15) Q. Zhao, S. E. Burns, Environ. Sci. Technol., **47**, 2769 (2013).
- 16) M. Miyagawa, F. Hirose, H. Higuchi, H. Takaba, ACS Omega, **6**, 19314 (2021).
- 17) M. Miyagawa, F. Hirose, H. Takaba, Langmuir, **38**, 3514 (2022).
- 18) M. M. Mortland, S. Shaobai, S. A. Boyd, Clays Clay Miner., **34**, 581 (1986).
- 19) Y. Xi, W. Martens, H. He, R. L. Frost, J. Therm. Anal. Calorim., **81**, 91 (2005).
- 20) Q. Zhou, R. L. Frost, H. He, Y. Xi, J. Colloid Interface Sci., **307**, 50 (2007).

著者紹介

宮川雅矢（みやがわまさや）

工学院大学・助教

略歴：2015年3月 東京農工大学大学院生物システム応用科学府修了 博士（工学）

2015年4月 中央大学理工学部応用化学科 助教

2020年4月 工学院大学先進工学部環境化学科 特任助教

2021年4月 同、助教（現在に至る）

現在の研究分野/テーマ：層状化合物の計算化学・機械学習



高羽洋充（たかばひろみつ）

工学院大学・教授

略歴：1998年3月 東北大学工学研究科修了 博士（工学）

1998年4月 東京大学大学院工学系研究科 助手

2006年4月 東北大学大学院工学研究科 助教授

2008年4月 同、准教授

2013年4月 工学院大学工学部環境エネルギー化学科 准教授

2014年4月 同、教授

2015年4月 工学院大学先進工学部環境化学科 教授

現在の研究分野/テーマ：計算化学・インフォマティクス・膜分離



■トピック■

ゼオライトの後処理による高機能化と応用

東京大学大学院工学系研究科、JSTさきがけ 伊與木健太

1. はじめに

結晶性の無機多孔質材料であるゼオライトは結晶構造中に分子レベルの空隙を有し、環境・エネルギー問題解決のためのキーマテリアルとして触媒や吸着材、イオン交換材などとして広く用いられている。アルミノケイ酸塩やアルミノリン酸塩などが知られており、250種類以上の結晶構造が国際ゼオライト学会によりアルファベット3文字の構造コードを与えられている¹⁾。ゼオライトは多孔質材料の中でも比較的安定性が高く、劣化しにくいと考えられており、多くの応用がなされている背景のひとつとしてはその耐久性が挙げられる。しかしながら用途の広がりに伴い、より過酷な条件下で結晶性を保つことが求められるようになってきているなど、性能面について向上の余地が未だ多く残されている。特に近年筆者が着目しているのが、一見同じ結晶構造、組成のゼオライトがシビアな条件での耐久性を調べると大きく異なっているなど、原子レベルでの欠陥や原子配置の影響が性能に大きく影響していると思われる点である。

2. 液相法によるゼオライトの超高耐久化と組成チューニング

我々は、簡便な液相処理により、細孔容積を低下させずゼオライト中の欠陥を極限まで低減させる手法を開発し報告している²⁾。欠陥を極限まで低減したゼオライトは、従来品が非晶質化してしまう1000°Cを超える高温の水蒸気下においても結晶性と細孔容積を保っていた。この処理において重要であったのが、複数のアニオンと有機カチオンの協奏的作用である。有機カチオンを添加しない場合には結晶構造が大きく崩壊し、また添加するアニオンの組み合わせが適切でない場合にはゼオライトが溶解してしまったことから、適切に選択された有機カチオンおよびアニオンが必要であり、これらが協奏的に働くことにより耐久化処理が実現されたと考えられた。これらそれぞれの役割として、有機カチオンは“ポアフィラー”として

骨格を安定化させ、アニオンにより結合の切断と再結合が促進されることで結晶構造の再構築が起こったと考えている。有機物を用いた安定化効果により、従来は過酷すぎると考えられていた処理条件を用いることが可能であることを見出した点にブレークスルーのポイントがあったと言える。このコンセプトを拡張することにより、これに続く種々の検討を行うことができた。その中でもポアフィラーによる安定化の効果が顕著であったのが、小細孔ゼオライト（酸素8員環が最大の細孔であるゼオライト、図1）の組成チューニング法開発である。

最も多いアルミノシリケートゼオライトを例にすると、骨格のSi/Al比によりその親疎水性や耐久性が大きな影響を受けることが知られている。しかしながら、直接合成可能な組成は限られることから、合成後の後処理として、脱アルミニウムによる高シリカ化などを行うことが多い。しかしながら、小細孔ゼオライトは細孔が小さいため物質が入りしにくく、合成後の組成チューニングが困難であると考えられてきた。実際に、無理に組成チューニングを行うとゼオライトの骨格構造が崩壊してしまうことが報告されている³⁾。そこで、前述のポアフィラーによる結晶構造の安定化に加えて、処理中における細孔拡大による物質移動促進という新しいコンセプトを組み合わせることで脱アルミニウムによる小細孔ゼオライトの新たな組成チューニング手法を開発した⁴⁾。実際に、ゼオライト細孔内に有機物が入っている状態であればAlを除去し、かつ結晶構造も保つことができることを見出し、さらに欠陥修復処理技術を組み合わせることにより、アンモニアを用いたNOxの選択還元触媒(NH₃-SCR、自動車用排ガス浄化触媒)として使用した際の安定性が向上することを示した。AFX型ゼオライトを用いた検討では、Si/Al比が3.6の一般的なAFX型ゼオライトをからスタートし、有機物が残存した状態で酸処理を行ったところ、Si/Al比は9.1にまで向上し、結晶性を保ったまま脱Alすることに成功した。他の小細孔ゼオライトに対しても有効であり、AEI型やERI型などについても結晶性を保ったままSi/Al比を向上させることが可能である。さらに見出した新しいメカニズムを「細孔拡大移動プロセス (Pore-Opening Migration

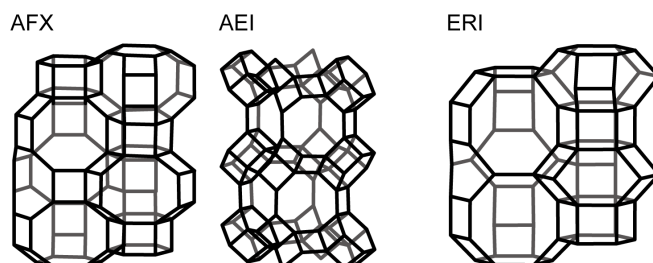


図1 本稿で扱う小細孔ゼオライトの構造

Process、POMP)」と名づけた(図2)。このメカニズムでは、まずゼオライト細孔中に存在するナトリウムイオンなどの無機陽イオンが液相へ移動し、この無機陽イオンの正電荷を補償していた骨格内Alが骨格外に脱離、骨格外Al種となる。骨格外Al種はサイズが大きく、そのままでは小細孔ゼオライトの細孔を通過できないが、細孔が部分的に開裂し、細孔径が広がることにより、骨格外Al種が通過していると考えられた。POMPメカニズムを用いることでこれまで不可能であると考えられてきたゼオライトの処理方法が可能となり、組成チューニングにとどまらない種々の処理方法へと拡張可能であると期待している。

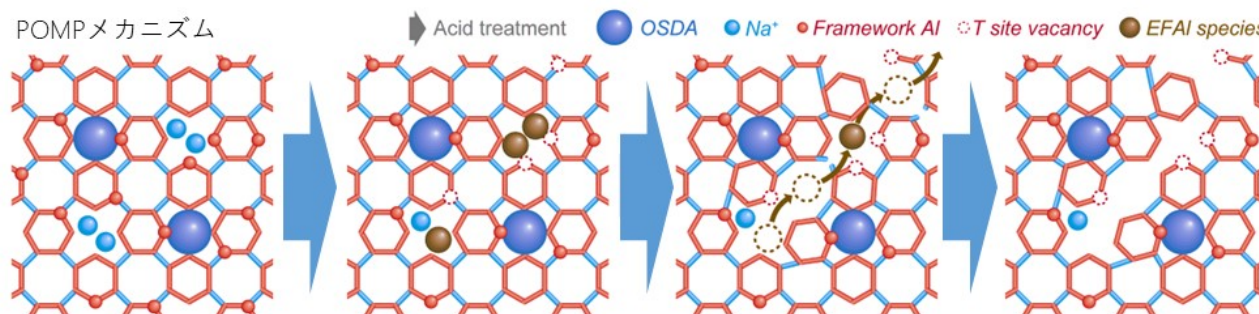


図2 提唱した細孔拡大移動プロセスの模式図

3. 触媒反応への応用

これまでに述べてきたゼオライトの後処理手法による高機能化は、単純な欠陥の低減や組成チューニングによる耐久性の向上にとどまらず、触媒としての利用時における反応選択性やコーキング耐性も変化させることが分かっている。例として、CON型ゼオライトを用いたメタノールからのオレフィン合成(MTO)⁵⁾、MOR型ゼオライトを用いたCO₂水素化によるオレフィン類のワンパス合成⁶⁾およびFe導入ベータ型ゼオライトを用いたNH₃-SCR反応⁷⁾について紹介する。CON型ゼオライトはMTO触媒として用いた際に、特異的な選択性を示すが、触媒寿命が短いことが大きな課題となっている。触媒劣化の原因としては、コーキングによる酸点の被覆によって失活するものと考えられる。CON型ゼオライトの粉碎によるナノ粒子化とその後の再結晶化、さらに欠陥修復を組み合わせることでMTO反応における寿命の顕著な向上が見られた。ビーズミル処理によりゼオライトをナノ粒子化(高外表面積化)し、メカニカルな処理によるダメージで一部が非晶質化したゼオライトは再結晶化することができる。しかしながら、再結晶化処理のみではゼオライトに残存するシラノール欠陥は完全には取り除けず、前出の欠陥修復処理が有効であった。最終的に、元のゼオライトと比較して、NH₄F/TEAOH溶液で欠陥処理したナノサイズCON型ゼオライトは、元のCON型ゼオライトの2倍以上の寿命を示した。一方、MOR型ゼオライトについても、ビーズミリングを用いたナノ粒子化により、高Si/Al比を有するMOR型ゼオライトを簡便な方法で調製可能であることを示し、欠陥修復処理により選択率のさらなる向上が可能であることも見出した。粒子径制御による外表面積の制御手法とサブナノスケールの欠陥の修復手法は触媒設計において優れた選択肢を提供し、さらなる発展に寄与すると考えられる。Fe²⁺をイオン交換により導入したベータ型ゼオライトにおいては、欠陥修復処理によりNH₃-SCR反応における低温活性が顕著に向上することを示した。NH₃-SCR触媒としては、Fe²⁺導入ゼオライトは低温活性の低さからCu²⁺導入ゼオライトへの置き換えが進んでいるが、SO₂への耐性や低N₂O排出などといった点においてはFe²⁺導入ゼオライトが優れており、今後のN₂O規制の動向などによっては活躍の場があるのではないかと期待される。

4. おわりに

低次元系材料のひとつであるゼオライトは化学種が移動可能な細孔を有するが、比較的過酷な液相処理を施した場合に、これまで考えられていた以上の後処理による高機能化(耐久性向上や触媒性能向上)が可能であることが近年の研究によりわかってきた。その際に、細孔内に存在するポアフィラーの役割が大きく、ポアフィラーなしにはゼオライト構造が崩壊するような処理条件に研究のフロンティアがある。今後はさらなる制御へ向けて展開していきたい。

謝辞

共同研究者のみなさまに謝意を示す。本稿の内容は、JSTさきがけ、JST EIG Concert-Japan、NEDO未踏チャレンジ、NEDOムーンショットの支援を受けて実施した成果をまとめたものである。

引用文献

- 27) Ch. Baerlocher and L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>
- 28) K. Iyoki, K. Kikumasa, T. Onishi, Y. Yonezawa, A. Chokkalingam, Y. Yanaba, T. Matsumoto, R. Osuga, S. P. Elangovan, J. N. Kondo, A. Endo, T. Okubo and T. Wakihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3931 (2020)
- 29) Y. Ji, M. A. Deimund, Y. Bhawe, M. E. Davis, *ACS Catal.* **5**, 4456 (2015)
- 30) T. Yoshioka, K. Iyoki, Y. Hotta, Y. Kamimura, H. Yamada, Q. Han, T. Kato, C. A. J. Fisher, Z. Liu, R. Ohnishi, Y. Yanaba, K. Ohara, Y. Sasaki, A. Endo, T. Takewaki, T. Sano, T. Okubo, T. Wakihara, *Sci. Adv.* **8**, eabo3093 (2022)
- 31) M. Takemoto, K. Iyoki, Y. Otsuka, H. Onozuka, A. Chokkalingam, T. Yokoi, S. Tsutsuminai, T. Takewaki, T. Wakahira, T. Okubo, *Mater. Adv.*, **3**, 5442 (2022)
- 32) R. Oishi, D. Li, M. Okazaki, H. Kinoshita, N. Ochiai, N. Yamauchi, Y. Kobayashi, Toru Wakihara, T. Okubo, S. Tada, K. Iyoki, *J. CO2 Util.*, **72**, 102491 (2023)
- 33) J. Yu, K. Iyoki, S. P. Elangovan, H. Fujinuma, T. Okubo, T. Wakihara, *Chem. Eur. J.*, 2023 *in press*

著者紹介

伊與木健太 (いよきけんた)

東京大学大学院工学系研究科・講師

略歴：2011年－2014年 日本学術振興会 特別研究員DC1、2014年 東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻博士課程修了、博士（工学）、2014年－2016年 日本学術振興会 海外特別研究員（Department of Chemical Engineering, Massachusetts Institute of Technology）、2016年－2018年 東京大学大学院工学系研究科 化学システム工学専攻 特任助教、2018年－2021年 同助教、2021年－現職。2020年度 化学工学会 研究奨励賞（内藤雅喜記念賞）、2023年度 日本セラミックス協会 進歩賞などを受賞。

現在の研究分野/テーマ：多孔質材料の合成、高機能化と環境問題解決に資する応用



■はばたけ若手■

界面活性剤固体でつくる新しい二次元材料

名古屋大学 未来材料システム研究所 山本瑛祐
 名古屋大学 未来材料システム研究所 長田実

1. はじめに

原子膜材料(ナノシート)は、原子レベルの薄さと二次元ナノ構造に起因した特異な伝導特性などから次世代の電子デバイス、エネルギー分野での応用が期待されている。二次元材料のさらなる機能開拓には、ナノシートの種類の拡大が重要であるが、従来のナノシート合成には層状化合物の剥離法が利用されており、得られる組成は安定な層状物質を形成する化合物に限定されていた。こうした中で、最近では層状構造を形成しない非層状系化合物のナノシート化が近年急速に関心を集めている。酸化物を例にしても、有用物質の多くが非層状化合物であり、ナノシート化により二次元材料の可能性は大きく広がる。しかし、非層状化合物をナノシート化する汎用的な手法は未だに確立されておらず、新しい手法の確立が望まれている。こうした中で、我々は界面活性剤「固体」を鋳型として用いる、新たなナノシート設計法を展開してきた。固体の界面活性剤結晶は、精緻に規定された構造や形態を反映した様々なナノシート合成が可能である。本稿では、固体の界面活性剤結晶を利用したナノシート合成に関して、最近の我々の報告を中心に紹介をしていく。

2. 界面活性剤を利用した二次元材料合成

一般的に界面活性剤は水中に溶解させることで、キャッピング剤や自己集合体を鋳型として利用できることは広く知られている。特に、界面活性剤を溶液中で高濃度に溶解させるとラメラ構造の液晶を形成するため、その層間で無機化合物を析出させることで2次元無機化合物と界面活性剤の層状複合体を合成することができる。これまでに層状構造が安定な化合物である水酸化ニッケルやニオブ酸と界面活性剤の層状複合体を作った報告は数多くなされており、界面活性剤を除去することで安定なナノシートコロイドを合成することも出来る。^{1),2)}こうした層状物質のみならず、非層状化合物も界面活性剤との層状複合体化の対象として知られる。³⁾例えば、國武らのグループは脂質二重膜を鋳型として層状アモルファスシリカを合成しており⁴⁾、Mobil社はアルキルアンモニウムカチオンを鋳型としてMCM50を報告するなど⁵⁾、数多くの複合体が合成されている。しかしながら、これらの殆どの報告では、界面活性剤の除去によるナノシート化には至っていなかったか、検討がなされてこなかった。こうした中で、合成方法の妥当性については慎重に判断する必要があるものも含まれるが、最近では様々な組成の非層状系ナノシートの合成報告がなされている。^{6),7)}しかし、こうした非層状ナノシート合成の科学は未だに発展途中であり、その組成や分散性、結晶性などの様々な要素の制御が必要である。

一方で、筆者らは、界面活性剤を活用した二次元材料合成の新たな展開として、ゲル相や水和結晶相の界面活性剤⁸⁾を鋳型として利用した研究を推進している。界面活性剤のミセルないしは液晶として自己集合した界面活性剤は、アルキル鎖が完全に融解しており、液体になっていると見なせる。一方で、界面活性剤の水溶液を一定温度(クラフト点)以下にすることで、アルキル鎖が規則的に整列した自己集合体が固体として形成することも知られている(図1)。この固体相の界面活性剤はいずれもラメラ構造や二重膜構造をとり、液晶とは異なる平滑な層間空間や表面を有することが分かっている。筆者らは、この固体相の界面活性剤におけるユニークな空間や形態を生かし、二次元材料合成を行ってきた。

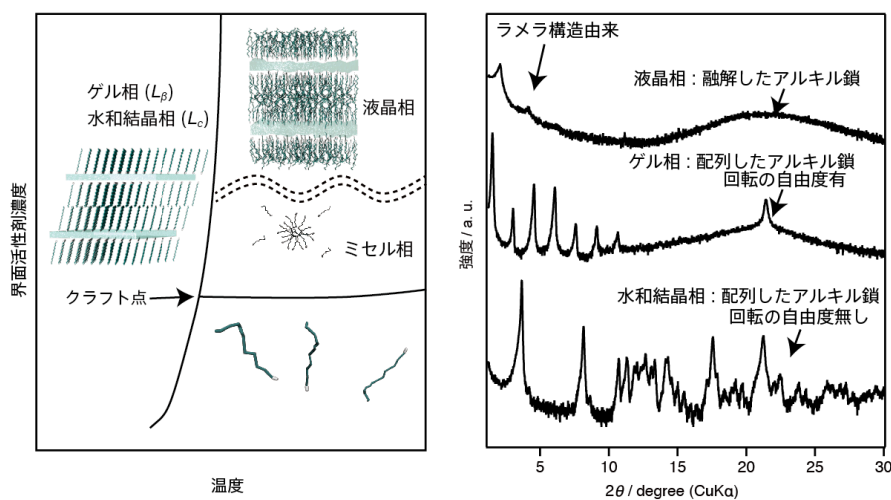


図1 界面活性剤の相図と典型的なXRDパターン

3. 界面活性剤のゲル相 (L_{β} 相)を利用したナノシート合成

固体の界面活性剤にはいくつかの相が存在するが、ゲル相(L_{β} 相)と呼ばれるアルキル鎖が規則的に配列しつつも回転自由度を有しており、層間に水分を多く含んだネットワークを組むラメラ構造の存在も良くも知られている。ここでは、この L_{β} 相の界面活性剤を鋳型として利用してナノシートを合成した最近の報告について紹介する。界面活性剤を用いて合成される層状複合体の中でも、最も有名なものはアモルファスシリカであろう。適切な条件で溶解させた界面活性剤に対してテトラエトキシシラン(TEOS)を添加し、加熱・攪拌することで、簡便にアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体が形成することはよく知られている。一般的には、溶解した界面活性剤ミセルとTEOSが加水分解して形成するケイ酸種が協奏的に相互作用してラメラ液晶を形成することで、メソ構造体が得られると言

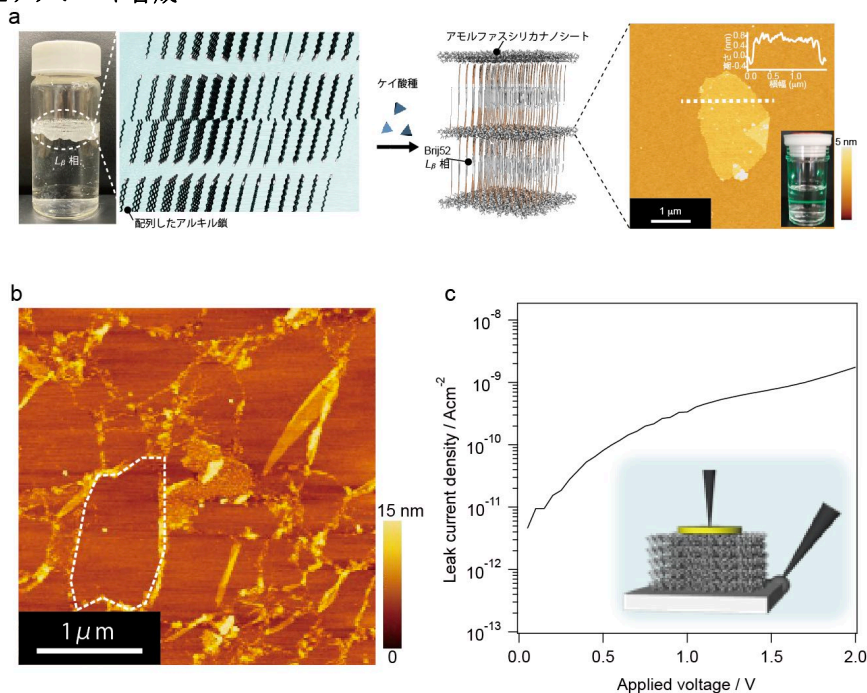


図2 a, 固体界面活性剤(L_{β} 相)を利用したナノシート合成の模式図相図、b, アモルファスナノシート二次元稠密集積膜のAFM像とc, リーク電流特性

われている。こうしたアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体の界面活性剤を選択的に除去し、ナノシートの剥離を狙った研究はいくつか存在するが、いずれも単層での獲得には至っていない。⁹⁾ こうした中で、筆者らは L_{β} 相の界面活性剤をあえて溶かさな条件でTEOSを添加することで、単層剥離が可能な界面活性剤層状複合体が得られることを見いだした(図1a)。ごく最近の研究では、膨潤した L_{β} 相の界面活性剤層間に対して加水分解したケイ酸種が導入されることで、固体相の層状構造を維持したままナノシートが得られていることが分かりつつある。また、我々の合成したアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体は、従来の液晶を鋳型として合成した複合体とは異なり、アルキル鎖が規則的に配列した構造体であることは確認されている。この固体相の界面活性剤を利用した層状複合体の容易な剥離は、固体相界面活性剤の有する平滑な層間に起因すると予想している。

この合成したアモルファスシリカ界面活性剤層状複合体は、エタノール中で超音波処理することで、界面活性剤が選択的に溶解し、アモルファスシリカのナノシートとして剥離することができる。その厚みは約0.9 nm程度であり、層状複合体に含まれていたアモルファスシリカが単層ナノシートとして剥離されていた。得られたナノシートのコロイド溶液も非常に高い分散安定性を有していた。こうした分散安定性の高いナノシートコロイド溶液は、一般的に精密集積により様々な階層構造体を構築することができる。そこで筆者らは、このアモルファスシリカナノシートのコロイド溶液を利用してラングミュア膜を構築し、シリコン基板上に転写することで二次元稠密集積膜を作製した(図2b)。得られた二次元稠密集積膜からはわずかなナノシート同士の重なりは観察されたが、ほとんど隙間なくナノシートが配列した高品質な膜として得られていた。さらに、この二次元集積膜上に、さらにラングミュア膜を積層していくことが可能であり、この積層プロセスを繰り返すことで、1nmレベルで厚みの制御されたアモルファスシリカ膜の構築にも成功した。得られたアモルファスシリカナノシートは、その緻密な集積を反映して優れたリーク電流特性を示すことも確認している(図2c)。さらなる最近の展開では、アモルファスシリカナノシートの厚みの精密設計やシリカ以外の様々な組成のコロイドナノシートの合成にも成功しており、非層状系ナノシートの精密設計・集積という新たな科学が広がりつつある。

4. 界面活性剤の水和結晶相 (L_c 相)を利用したナノシート合成

固体の界面活性剤には、他にも水和結晶相やコアゲル相といったアルキル鎖が完全に結晶化した固体相(L_c 相)も存在する。ここでは、この L_c 相の界面活性剤を鋳型として利用してナノシートを合成した最近の報告について紹介する。¹⁰⁾ L_c 相の界面活性剤は、規定された結晶形態や組成を有しており、その結晶構造を反映した美しい形態を作る。筆者らは、二次元形態に

形態制御した界面活性剤結晶を活用し、厚さや構造を反映させた貴金属ナノシートの新しい合成法を開発した。界面活性剤の結晶自体の合成は極めてシンプルであり、界面活性剤の水溶液と金属錯体の水溶液を混合し、得られたゲルを洗浄後に乾燥させることで合成できる。例えば、塩化白金酸とセチルトリメチルアンモニウムブロミドを利用して合成した界面活性剤結晶は、菱形の単結晶性粉末を形成する(図3a)。

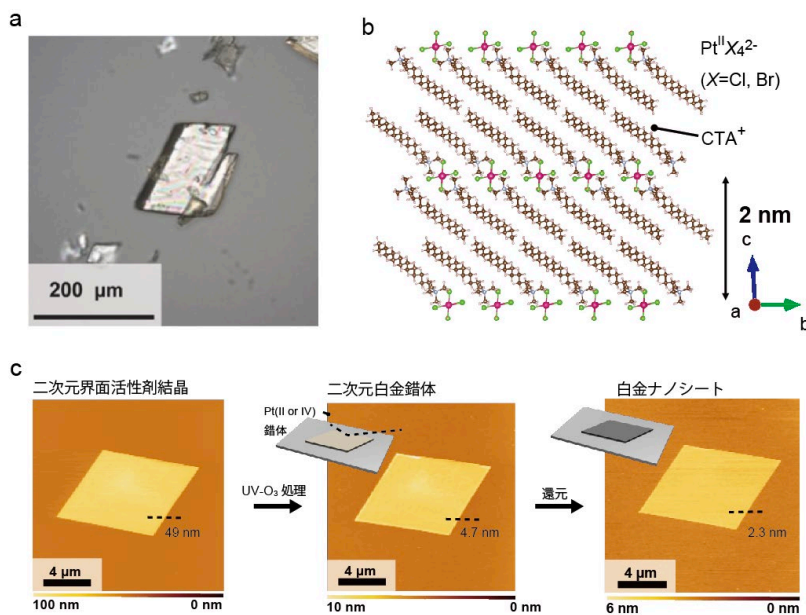


図3 a, 界面活性剤結晶の外観写真、b, 界面活性剤結晶の結晶構造、c, 貴金属ナノシートの合成スキーム

この界面活性剤結晶に対して単結晶X線構造解析を実施すると、図3bのようにCTA⁺が規則的に配列した層状結晶層間に白金錯体が整列した構造であることが分かった(図3b)。この界面活性剤結晶はエタノールに対して容易に溶解するため、得られた溶液を様々な基板に対してスピコートすると、界面活性剤結晶の二次元結晶が得られた(図3c左)。この際の二次元結晶の形態や厚みは、利用する白金錯体の種類やスピコート条件の選択で制御可能である。

このようにして得られた二次元界面活性剤結晶の厚みや形態を維持しつつ、貴金属ナノシートを合成するために、有機成分の除去と金属錯体の還元を2ステップに分けて実施した。まず、有機成分の除去を目的として二次元結晶の焼成を実施したが、シンプルな焼成では無機ナノ粒子が形成してしまい、二次元形態が消失してしまった。一方で、紫外線ランプを利用したオゾン処理により長時間かけてゆっくりと処理することで、界面活性剤のみを選択的に除去することに成功した(図3c中)。最後に、この得られた二次元錯体を水素/アルゴンガス処理により還元することで、白金ナノシートが得られた(図3c(右))。このナノシートの厚みや形態は最初の界面活性剤結晶の厚みを反映しており、二次元界面活性剤結晶の設計により精密設計できる貴金属ナノシートをデザインできる新たなプラットフォームであると言える。

5. さいごに

本稿では、筆者らが最近報告した界面活性剤固体を利用した非層状ナノシート合成について紹介した。一般的な溶解した界面活性剤が形成するミセルや液晶とは異なり、あえて溶かさずに固体のゲル相や水和結晶相の界面活性剤を活用することで、高品質なアモルファスナノシートコロイドへの展開や、貴金属ナノシートの厚みや形態の精密設計にも成功している。今後、この界面活性剤固体を用いた合成科学が新しい二次元材料の創製を可能にしていくことを期待している。

謝 辞 本稿で紹介した研究を進めるにあたって科研費補助金(若手研究、基盤研究B、基盤研究S)、JSTさきがけなど多くの助成により実施いたしました。また、小林亮博士をはじめ、お世話になった名古屋大学のメンバーに深く感謝致します。

参考文献

- 1) S. Ida, D. Shiga, M. Koinuma, Y. Matsumoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 14038 (2008).
- 2) K. Nakagawa, T. Jia, W. Zheng, S. M. Fairclough, M. Katoh, S. Sugiyama, S. C. E. Tsang, *Chem. Commun.*, **50**, 13702 (2014).
- 3) R. Dong, T. Zhang, X. Feng, *Chem. Rev.*, **118**, 6189 (2018).
- 4) K. Sakata, T. Kunitake, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 504 (1990).
- 5) Y. Wan, Zhao, *Chem. Rev.*, **107**, 2821 (2007).
- 6) C. Tan, H. Zhang, *Nat. Commun.*, **6**, 7873 (2015).
- 7) T. Iwata, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **1**, 99 (2016).
- 8) B. Singh, V. Polshettiwar, *Nanoscale*, **11**, 5365 (2019).
- 9) E. Yamamoto, K. Fujihara, Y. Takezaki, K. Ito, Y. Shi, M. Kobayashi, M. Osada, *Small*, **19**, 2300022 (2023).
- 10) E. Yamamoto, A. Suzuki, M. Kobayashi, M. Osada, *Nanoscale*, **14**, 11561 (2022).

著者紹介

山本 瑛祐(やまもと えいすけ)

名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教

2018年 早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻 博士後期課程修了 博士(工学)

2018年 名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教

2019年 JST さきがけ研究員 (兼務)

現在の研究分野/テーマ： 非層状ナノシートのボトムアップ合成



長田 実 (おさだ みのる)

名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授

1998年 東京工業大学大学院総合理工学研究科 博士課程修了. 博士 (理学)

1998年 理化学研究所 基礎科学特別研究員

2001年 JST さきがけ研究21 専任研究員

2015年 早稲田大学大学院 ナノ理工学専攻 教授

2016年 NIMS国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 主任研究者

2018年 名古屋大学 未来材料・システム研究所 教授

現在の研究分野/テーマ： 2次元ナノシートの精密合成と革新的電子材料やエネルギー高度利用技術の創成



■ 関連学会レポート ■

EUROCLAY2023

名古屋大学 未来材料システム研究所、山本瑛祐

2023年7月24日~27日、イタリアBARIで開催されたEUROCLAY2023に参加した。本学会では、数多くの粘土化合物を含む低次元材料に関する議論が活発に行われており、特にElectronic and Mechanical Functions of Clays and Related Low-Dimensional Inorganicsのセッションでは、優れた電子的・機械的機能を持つ低次元材料を利用した最先端の研究が発表されていた。プログラムを以下に記載する。このほかにも、本会と関連するところでは、若手研究者を対象にした様々なワークショップも開催されていた。筆者らは、低次元材料研究における第一線で国際的に活躍される著名な研究者をお招きし、国際グラントの獲得に向けたコツなど、若手研究者向けの様々なレクチャーを実施していただいたため、ここに厚く御礼申し上げます。

Program

9:00-9:20 Josef Breu - keynote lecture

Clay nanosheets as permselective coatings to improve safety and performance of high energy batteries

9:20-9:40 Shikinaka Kazuhiro - Invited lecture

Functional clay-based film consisting of lignin, a plant aromatic polymer

9:40-10:00 Yifan Pan

Investigation of the structural evolution of thermal treated imogolite nanotubes

10:00-10:20 Max Stevenson

Superionic conductivity in monodomain films of nematic clay Gels

10:20-10:40 Joshua Elliott

Spatially indirect excitons in hollow aluminosilicate and aluminogermanate nanotubes

11:00-11:20 Vanessa Prevot

CO₂ Electroreduction efficiency of various Cu based layered double hydroxides.

11:20-11:40 Nao Tsunoji - Invited lecture

Catalyst and porous material design from layered silicates HUS

11:40-12:00 Yusuke Ide

Pd thickness optimization on silicate sheets for improving catalytic activity

12:00-12:20 Elora Bourbon

Importance of non-hydroxyl radical species upon air-oxidation of nanosized magnetite and iron-sulfides at neutral pH

14:30-14:50 Eric Hill - Invited Lecture

2D nanohybrid photocatalysts from clay templates

14:50-15:10 Erwan Paineau

Self-assembly of imogolite nanotubes under acoustic levitation

15:10-15:30 Emiko Mouri

Stability of inner structure in antimony phosphate nanosheet liquid crystals

15:30-15:50 Nobuyoshi Miyamoto

Monodisperse nanosheet mesophases

■ 関連学会レポート ■

第12回サマーセミナー

工学院大学、宮川雅矢

1. 概要

2023年9月15日から16日にかけて日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第12回サマーセミナーが信州大学長野キャンパス、科学技術総合振興センターにて開催された。今年度のサマーセミナーではテーマを「無機多孔体の最新展開」として、ゼオライトやMOFといった無機多孔体の分野で活躍されている3名の講師の先生方に招待講演をいただいた。植村卓史先生（東京大学）からは「錯体ナノ空間で高分子を制御する」、伊與木健太先生（東京大学）からは「後処理によるゼオライトの高機能化とその応用」、林文隆先生（信州大学）からは「層状無機イオン交換体の選択吸着特性とその応用」という演題でそれぞれご講演いただき、無機多孔体の構造や物性をどのように制御するとどのような応用が可能になるかについて最新の研究をご紹介していただいた。また、一般口頭発表では村松佳祐先生（信州大学）、守友博紀先生（津山高専）、掛川法重博士（キャノン株式会社）にご発表いただくとともに、学生による発表2件をおこなった。今年度は第66回粘土科学討論会から中1日、開催地も異なる形で実施されたが総参加者数は約30名であり、2日間にわたり活発な質疑応答がおこなわれた。

2. プログラム

1日目

- 12:30-13:10 受付・開会挨拶
- 13:10-14:00 招待講演「錯体ナノ空間で高分子を制御する」植村卓史（東京大学）
- 14:00-15:00 一般口頭発表（3件）
- 15:00-15:30 休憩
- 15:30-16:20 招待講演「後処理によるゼオライトの高機能化とその応用」伊與木健太（東京大学）
- 16:20-17:00 一般口頭発表（2件）

2日目

- 9:10-10:00 招待講演「層状無機イオン交換体の選択吸着特性とその応用」林文隆（信州大学）
- 10:00-10:10 移動
- 10:10-11:40 ポスター発表（10件）
- 11:40-12:00 表彰式・閉会の挨拶・片付け
- 12:10-12:45 総会

3. 参加者数および発表件数

招待講演者3名、一般参加者12名、学生13名
招待講演3件、一般口頭発表5件、ポスター発表10件

4. 受賞者

優秀講演賞（日本化学会「低次元系光機能材料研究会」）中村将頭（東京電機大学）
優秀講演賞（日本粘土学会「粘土鉱物を利用した電子機能性材料研究グループ」）大石江（新潟大学）
優秀ポスター賞（日本化学会「低次元系光機能材料研究会」）中村龍之介（信州大学）
優秀ポスター賞（日本化学会「低次元系光機能材料研究会」）佐藤達矢（新潟大学）
優秀ポスター賞（日本粘土学会「粘土鉱物を利用した電子機能性材料研究グループ」）新山和志（山口大学）
優秀ポスター賞（日本粘土学会「粘土鉱物を利用した電子機能性材料研究グループ」）園山莉央（九州工業大学）

■ 会告 ■

【主催行事】

日本化学会第104回春季年会特別企画 グリーン固体触媒材料の精密設計

会期 2024年3月20日 9:00-11:40

会場 日本大学理工学部 船橋キャンパス

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 CO₂削減や物質循環に資する固体触媒の開発が以前にも増して求められている。本企画では天然多糖類/CO₂の有用化合物への変換やアンモニア合成といった重要な反応に焦点を当て、計算科学や機械学習もあいまあった近年の固体触媒材料の発展を学ぶとともに、今後の無機固体材料設計の展望を議論する場としたい。

プログラム

- 9:00- 9:05 開会挨拶 齊藤寛治 (秋田大学)
- 9:05-10:28 座長 齊藤寛治 (秋田大学)
- 9:05- 9:36 「バイオマス転換用触媒の開発」
(北海道大学) 福岡淳
- 9:36-10:02 「非定常反応によるCO₂・CH₄資源化に有効な機能集積型固体触媒」
(工学院大学) 前野禅
- 10:02-10:28 「表面原子が自発的に混ざる、集まる、並ぶ現象を利用した
原子スケール触媒設計」
(名古屋大学) 織田晃
- 10:28-10:40 休憩
- 10:40-11:40 座長 津野地直 (広島大学)
- 10:40-11:06 「機械学習を用いた固体触媒開発」
(北海道大学) 鳥屋尾隆
- 11:06-11:36 「アンモニア低温合成用触媒の開発」
(東京工業大学) 原亨和
- 11:36-11:40 閉会挨拶 (物質・材料研究機構) 井出裕介

企画責任者：齊藤寛治 (秋田大学)、高橋信行 (昭和電工)

連絡先：齊藤寛治 saitok@gipc.akita-u.ac.jp

■ 編集後記 ■

ニュースレター第29号を無事に発刊するに至りました。本号では計算化学・データサイエンスといった研究手法に関する特集を組んでおり、計算化学者だけでなく実験化学者にもこのような内容に興味を抱いていただけると幸いです。すでに一部の化学分野では簡単な量子化学計算のデータが実験データと併記するように論文中で扱われていますが、2次元材料についてはまだ一般的とは言い難いのが現状です。実験データの妥当性の検証や分子レベルの考察、あるいは材料開発の指針を目的に計算化学・データサイエンスと実験化学の融合が進むことで、2次元材料の面白さや学術的・産業的な応用がよりクリアになっていくことを期待しております。

筆者個人としては初めて参加した学会が2011年9月の第1回サマーセミナーでしたので、退会と再入会を干支一回りの間に経て編集委員として研究会に再び携われることを感慨深く思います。本号ではご多忙な先生方にやや無理なお願いをする形で執筆にご協力いただきました。この場を借りて厚く御礼申し上げます。 宮川

2024年1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29, 2024 編集委員黒田 義之 横浜国立大学 大学院工学研究院
宮川 雅矢 工学院大学 環境化学科