

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9号
(2015年8月)

1. 巻頭言
「勧進と夢のお告げ」
信州大学 岡田 友彦
2. レビュー
「還元化酸化グラフェンを用いたガスセンサ」
兵庫県立大学 松尾 吉晃
8. トピック
「層状有機無機ハイブリッドのガスセンサ応用」
産業技術総合研究所 伊藤 敏雄
- 1 1. 特別企画：はばたけ若手！
「博士論文紹介：無機ナノシート材料における
ナノ構造制御と光化学」
島根大学 藤村 卓也
- 1 4. 研究室紹介
「九州工業大学大学院工学研究科物質工学研究系
応用化学分野集合体化学研究室」
九州工業大学 毛利 恵美子
- 1 6. 関連学会レポートなど
- 1 9. 編集後記

■ 巻頭言 ■

勸進と夢のお告げ

信州大学学術研究院（工学系） 岡田 友彦

筆者が所属する信州大学工学部キャンパスの近くには善光寺（長野市）があり、この春数えて7年に一度の御開帳（本尊の善光寺如来は絶対秘仏であり、その前立本尊が一般公開）であった。今年3月には北陸新幹線が長野から金沢まで延伸し営業を開始したことも相俟って、多くの観光客で賑わった。「善光寺」という寺院は長野市だけでなく全国各地に存在する。鎌倉時代に信仰のあつかった北条氏一族や御家人が建立に関わったとされており、当時善光寺に詣でた者が善光寺如来からの夢のお告げによって如来像を新たににつくって寺を建立したという言い伝えと、善光寺布教をすすめる勸進が各地におもむいたことが一気呵成的に全国に知れ渡るところとなった。今日の「一生に一度は善光寺詣で」の由縁のようである。

先日、当研究会共催行事（“「ハイブリッド材料」研究開発のブレークスルーを振り返る”主催は産総研Clayteam）に参加したおり、研究会顧問の福嶋喜章博士（総合科学研究機構・東海事業センター）によるポリマー・クレイハイブリッドの開発秘話を拝聴する貴重な機会があった。粘土鉱物をナイロンに分散するという発想のきっかけは、福嶋博士が卒業研究でなされたAl-Mg合金の研究で、ナノサイズのMg板がAlに分散して丈夫なジュラルミンとなった（A. Guinier, *Nature*, **142**, 569 (1938)）という論文からヒントを得たとのことであった。さらに興味深かったのは、このAl-Mg合金の発見はまったく別のグループと同時であったことである（何と偶然にも先の論文の次頁：G. D. Preston, *Nature*, **142**, 570 (1938)）。同日、豊田中央研究所の稲垣伸二博士による講演もあり、メソポーラスシリカの発見に至ったこぼれ話も拝聴できた。最初は早大黒田先生らによるKSW-1（*Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990)）とモービルR&DによるMCM-41（*Nature*, **359**, 710 (1992)）の研究がほぼ同時に進んでいた、ということからわかるように、どうやら大きなインパクトを与える研究は国内外で同時多発的に進んでいたようである。きっかけとなる現象がその前にあったのか、,,, 浅学なため著者にはその真因は今現在理解できていない。

本研究会で毎年開催する「研究講演会」、「サマーセミナー」においても著名な先生方から先駆的な研究を数多く紹介していただけるので、大変ありがたい。本研究会は全会員数の約6割が学生であり（2015年3月現在）、研究会主催行事には毎回多くの学生が参加し、会を盛り上げているのが本研究会の真骨頂ともいえる。学生が多数参加することにもご配慮いただき、学会では聞けないようなこぼれ話をしていただくことも多く、後の懇親会でこういったこぼれ話に花が咲き、新たな研究のヒントを得ることができ嬉しくなる。ネットワークの普及充実により、研究成果は論文電子版や研究室webサイトから迅速かつ容易に入手できる（無機質？）が、できる限り講演会等に出向き、直接拝聴し論文の行間を読むのもまた良しである（有機質？）。筆者としても論文やWebでの発信だけに満足せず、自ら研究成果を発信し歩くことの重要性にも気づかされる。

著者紹介

岡田 友彦（おかだ ともひこ）

信州大学学術研究院（工学系）・准教授

略歴：1999年早稲田大学教育学部理学科卒業、2004年早稲田大学大学院理工学研究科環境資源及材料理工学専攻博士後期課程修了、同年早稲田大学教育・総合科学学術院助手、2006年信州大学助手、2007年同助教、2015年より現職

現在の研究分野/テーマ：材料化学／層状ケイ酸塩の合成と吸着特性、シリカ系マイクロカプセルの吸着剤・触媒応用、磁性体ナノ粒子-シリカ複合体の合成とその磁気特性、ポリ塩化ビニルの低温脱塩化水素反応など



■レビュー■

還元化酸化グラフェンを用いたガスセンサ

兵庫県立大院・工 松尾 吉晃

1. はじめに

微量のガス分子を検知・定量することの出来るデバイスであるガスセンサは様々なものが実用化されており、我々が快適で安全に生活を送るために欠かせないものとなっている。ガスセンサには、気体の吸着時の電気伝導性の変化を利用する半導体式センサ、イオン伝導体によって隔てられた二室での気体の濃度変化を電位もしくは電流変化から決定する電気化学的センサ、検知部に到達した気体を燃焼させたときの温度変化を調べる接触燃焼式センサ、ガスの熱伝導度の差を利用する熱伝導式センサなど様々な検知機構のものがある。なかでも、半導体式センサは適用範囲の広さや感度や応答速度、経済性など多くの点で優れており幅広く利用されている。しかしながら、使用温度範囲や選択性などの点では改良の余地があるため、現在でも多くの検討がなされている。このうち材料面では、近年、大きな表面積を有し化学修飾等によって表面特性や構造を制御することが可能なカーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボン類が注目されている^{1,2)}。特に、グラフェンではCOガスなどが吸着した際の抵抗変化からCO等を単一分子のレベルまで検出することが可能であると報告され大きな注目を集めた³⁾。しかしながら、グラフェン表面と気体分子との相互作用は強くないため、これらを吸着させるには欠陥等の導入が必要であり、完全なグラフェンを用いることは感度の向上の観点からは適していない。また、ガス分子の種類による選択性を付与することも困難である。これらの背景から、完全なグラフェンを得ることは困難であるが、溶液中で容易に剥離しナノシート化することができるため薄膜状試料の形成が容易な酸化グラフェン (graphene oxide; 以下GOと略。酸化黒鉛、黒鉛酸とも呼ばれる。) が注目されており、これを還元して得られる炭素薄膜(還元化酸化グラフェン; reduced graphene oxide、以下還元化GOと呼ぶ。)を用いたガスセンサに関する報告が多数なされるようになってきている。ここでは、この還元化GOを用いたガスセンサの作製とそれらの特性のうち、特に我々が最近行っている選択性の付与に関する研究を中心に述べる。

2. 還元化酸化グラフェンを用いたガスセンサの作製と特性

2-1 還元化GO薄膜の作製

GOの構造に関しては多くの研究があるが、これが非化学量論組成であるとともに合成法や条件によっても性質が大きく変化するため完全には明らかになっていないのが現状である。しかしながら、GO中にはエポキシ基、ヒドロキシル基、カルボキシル基が主に導入されていることは明らかとなっており、Hummers法と呼ばれる黒鉛を濃硫酸中、過マンガン酸カリウムによって酸化する方法で得られるGOに対しては、Lerfらによって提案されている図1に示す酸素の分布が不均一で酸化されていないグラフェン領域が残存したモデル⁴⁾が受け入れられている。

GOは上記のような含酸素官能基を高濃度に含有しているため非常に親水性が強く、各種の極性溶媒中で剥離分散しナノシート溶液が得られる。図2に粒径が5 μm 程度の天然黒鉛から合成したGOのナノシート溶液をマイカ上にキャストして得られた試料のAFM像を示す。原料よりも幾分小さな板状の像がいくつか見られており、これらの厚みは約1nmであることから、GOが溶液中で単層化していたと推定される。図3に示すように、還元化GOガスセンサはこのようなナノシートを適当な基板上へキャスト法、吸引濾過法やLB法などによって薄膜化した後に還元することによって得ることができる。GOの還元は還元剤を

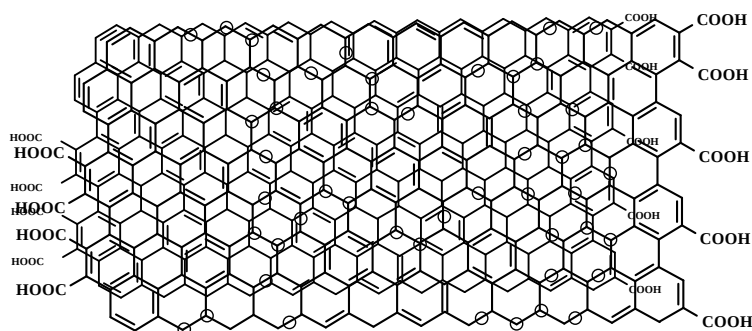


図1 GOの構造モデル (American Chemical Societyより転載許可済み)

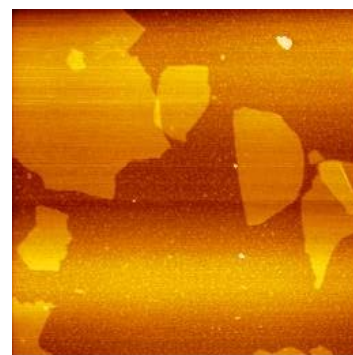


図2 GOのナノシート溶液をマイカ上にキャストして得られた試料のAFM像

用いる化学法が一般的で、ヒドラジン⁵⁻⁹⁾や水素化ホウ素ナトリウム^{10, 11)}に加え、ビタミンC¹²⁾、ピロール⁷⁾など種々のものが用いられている。また、熱に¹³⁻¹⁶⁾よっても還元が可能で不活性雰囲気下もしくは水熱条件下での反応が行われる場合もある。さらにGOは、電子線¹⁷⁾や太陽光¹⁸⁾や紫外光などの照射によっても還元できる。一方、GOを還元すると親水性が低下するため、界面活性剤等の安定化剤を加えることが必要となるが、この状態で還元すると分散状態を保つことが可能で、これから直接還元化GO薄膜を得る方法も試みられている¹⁹⁾。

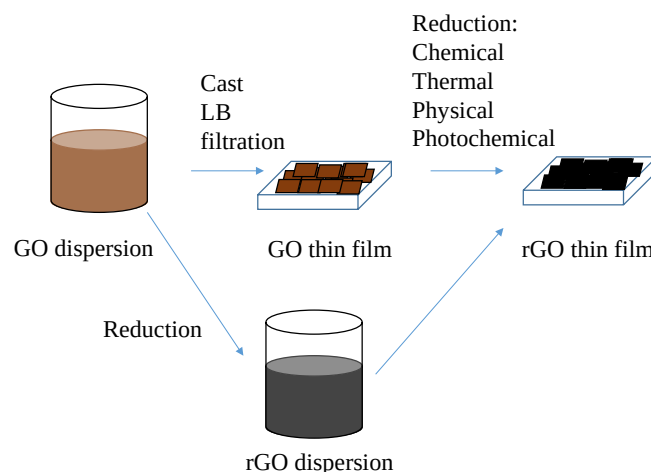


図3 還元化GO薄膜の作製方法

2 - 2 還元化GO薄膜を用いたガスセンサの種類

得られた還元化GOを用いるガスセンサにはガスの吸着時の抵抗変化を利用するものが主であり、センサ素子にガスが吸着した際の光学特性の変化を検出するものなど¹⁶⁾がある。GOを還元する場合、全ての酸素を除去することは困難であるとともに、酸素の除去と同時に炭素の一部も除去される場合があり、生成物は完全なグラフェンにはならない。また、GOそのものにも酸化の過程で炭素が脱離している部分があるとされており、還元化GO中には、多くの欠陥や残留酸素が含まれることになる。ガス分子がこのような部位に吸着すると電荷の移動が起こり抵抗が変化するので、これによってガス分子を検知できる。なお、還元化GOは通常p型半導体的性質を示すので、ドナー性分子 (NH_3 等) が吸着すると抵抗は増加し、アクセプター性分子 (NO_2 等) が吸着した場合には抵抗が減少することになる。

前述の通りGOの還元法には様々なものが知られているが、反応条件や原料によっても様々な還元度のものが得られるため欠陥濃度や抵抗そのものも大きく変化し、従って、ガスセンサ特性も大きく変化する。また検知できる分子も多岐にわたっており、よく調べられている NO_2 ^{6, 8, 9, 11, 13-15, 17)}や NH_3 ^{6, 7, 10, 12, 15)}に加え H_2 ^{15, 16, 20-22)}、さらにはアルコールや芳香族^{5, 12)}など有機分子についての報告もある。以下の項に述べるとおり感度、応答速度の向上や選択性の付与のため、最近では還元化GOをそのままセンサとして用いるものから、これに触媒の添加や多孔質化、三次元構造化が試みた報告が多くなっている。

前述の通りGOの還元法には様々なものが知られているが、反応条件や原料によっても様々な還元度のものが得られるため欠陥濃度や抵抗そのものも大きく変化し、従って、ガスセンサ特性も大きく変化する。また検知できる分子も多岐にわたっており、よく調べられている NO_2 ^{6, 8, 9, 11, 13-15, 17)}や NH_3 ^{6, 7, 10, 12, 15)}に加え H_2 ^{15, 16, 20-22)}、さらにはアルコールや芳香族^{5, 12)}など有機分子についての報告もある。以下の項に述べるとおり感度、応答速度の向上や選択性の付与のため、最近では還元化GOをそのままセンサとして用いるものから、これに触媒の添加や多孔質化、三次元構造化が試みた報告が多くなっている。

2 - 3 還元化GO薄膜を用いたガスセンサの感度の向上

センサの感度の向上に関しては高表面積化による吸着サイトの増加や電極の配置の工夫、欠陥濃度の制御のほか金属微粒子の担持などの試みがなされている。まず、表面積の増加による感度向上の試みには、担体上に試料を製膜する方法と試料そのものを多孔質化する方法がある。前者では例えば、電界紡糸した繊維状のポリビニルアルコールの上に還元化GOを配置することが試みられており、これにより、応答速度が速くなるとともに NO_2 に対する感度が大きく改善され、検出限界が150ppbにまで達することが報告されている⁸⁾。一方、還元化GOそのものを多孔質化する試みとしては、活性炭の製造で用いられるような水蒸気賦活法を適用するものが挙げられる。還元化GOを200℃で水蒸気により処理すると図4のAFM像に示すようにシート中に多くの欠陥が導入できる。この場合、欠陥を多く導入しすぎると、導電ネットワークが完全に切断されるため NO_2 ガスに対する応答は失われるが、適度に欠陥を導入した図4のbのような試料では、処理前と比較して感度が50倍以上にまで向上する¹³⁾。また、水熱処理で得られた、多くの「穴」を導入した還元化GO薄膜に高濃度のアンモニアに曝すと、低濃度の場合とは逆に抵抗が低下する現象も報告されており、これはドナー性のアンモニアが吸着するとホールが減少して電子伝導が支配的となるためであると説明されている¹⁵⁾。

一方、触媒の導入は水素ガスのような還元化GOとの相互作用の弱い分子の検出に特に有効である。例えば、還元化GO薄膜に SnO_2 を添加すると

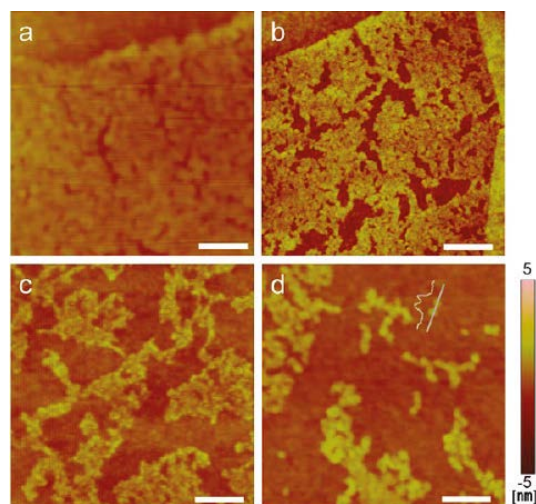


図4 (a) : 5、(b) : 10、(c) : 15、(d) : 20 時間賦活後の還元化GO薄膜のAFM像
スケールバー：200nm (American Chemical Societyより転載許可済み)

感度が向上するが、図5に示すようにさらにPt粒子を添加することによって抵抗が1/70程度に減少するとともに感度が向上し、より高濃度の水素に対しても応答するようになることが示されている²⁰⁾。なお、還元前のG0の場合ではあるが、楕形電極の電極間距離を1枚のG0シートのサイズ程度にまで狭くするとNO₂ガスに対する感度が非常に高くなることも報告されている¹⁴⁾。

2-4 還元化G0薄膜を用いたガスセンサの応答・回復速度の向上

還元化G0薄膜を単独で用いた場合、ガスの導入後抵抗値がほぼ一定となるまでに要する時間は数~20分程度かかり、ガスを除いた後に抵抗値が元の値に戻るまでの時間もそれと同じかそれ以上かかる。これはセンサ特性の報告が室温で行われており、ガス分子の吸・脱着速度が遅いためと考えられるが、このような問題の解決には金属ナノ粒子触媒の添加が試みられている。Huangらは、ある程度還元したG0中にスルホ基を導入後さらにAgナノ粒子を添加することによって感度と回復速度をそれぞれ、10および20sにまで向上させることに成功している¹¹⁾。

2-5 還元化G0薄膜を用いたガスセンサへの選択性の付与

ガス選択性に関しては報告例が少ないが、複数の応答性の異なる還元化G0をアレイ化して用いる方法²³⁾と、ピラー化することによって特定のサイズの分子のみが細孔中に侵入できることを利用するもの^{24, 25)}がある。また、疎水性の還元化G0と親水性のG0を組み合わせることによって選択性を実現した例¹⁸⁾もある。

まず、還元化G0をアレイ化して用いるものでは、還元化G0に対して積極的に選択性を付与するのではなく、試料によるばらつきを利用したものであり、複数の還元化G0から得られた信号を解析することによって水、メタノール、エタノール、イソプロパノールを見分けることに成功している。図6に20試料を1000ppmの水およびアルコールの蒸気に暴露した際の抵抗の変化率を示す。水蒸気に対する変化率はどの試料でもほぼ一定であるが、アルコールの場合には試料によって違いが大きい。このような変化は、10枚程度のナノシートが積層してできたセンサ中へのガス透過性が、水の場合は大きいのにに対してサイズの大きなアルコールでは小さく、また、試料によって還元状態も異なるためであると説明されている。これら応答性の異なる複数素子から得られた信号を解析することによって、これらの分子の選択的検知を達成している²³⁾。

一方、疎水性の還元化G0と親水性のG0を組み合わせ

たものでは、光ファイバーの表面をG0でコートし、このうち半分は太陽光を集光することで還元することで半面が還元化G0で覆われたものを用いている。この時ガスは吸着によって変化する光学特性により検知される。アルコールやアセトン、ジエチルアミン、ヒドラジン、ニトロメタンには疎水性の還元化G0部分、親水性の未還元部分とも応答するが、前者がテトラヒドロフランには全く応答せずジクロロメタンには応答するのに対して、後者の応答性は逆であり、この2つを組み合わせたセンサにより双方を選択的に検出できる¹⁸⁾。

これらに対して、我々はより積極的に還元化G0へ選択性を付与することを試みている。すでに報告したとおり、我々は還元化G0層がシリカもしくはシルセスキオキサン類で架橋された構造を持ち、サイズ選択的に分子を吸着することができる多

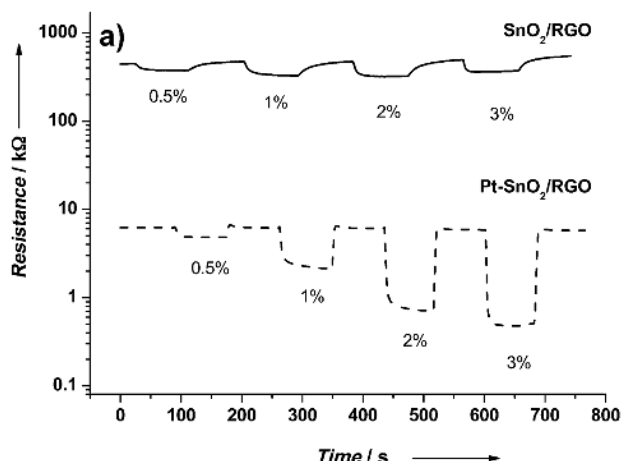


図5 SnO₂および、PtとSnO₂を担持した還元化G0薄膜の抵抗と水素ガスに対する応答挙動 (John Wiley and Sonsより転載許可済み)

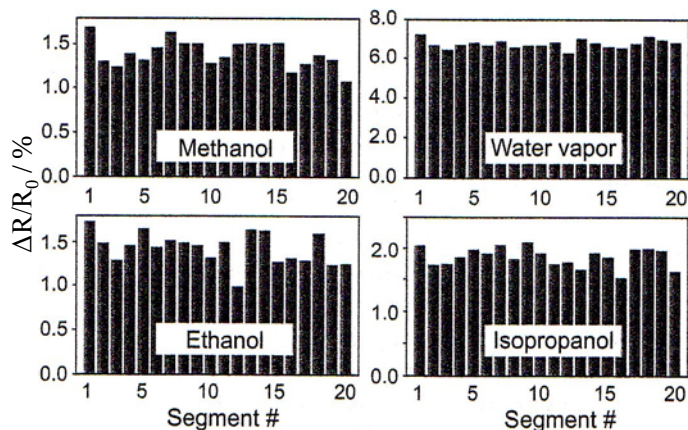


図6 20枚(segment)の異なる還元化G0薄膜のメタノール、エタノール、水およびイソプロパノールに対する応答性 (Royal Society of Chemistryより転載許可済み)

孔質材料であるピラー化炭素の合成を報告しており、これをガスセンサとして用いるとサイズ選択的にガス検知ができることが期待された^{27, 28)}。しかしながら、ピラー化炭素は溶媒中でナノシート化できないため、前駆体であるシリル化G0を薄膜化した後、更なるシリル化によりシリコン含有量を制御した後これを熱もしくは光還元することによって薄膜化することが必要であった。前駆体であるシリル化G0は長鎖アルキルアミンを加えると有機溶媒中でナノシート化出来るようになるので、これをキャストすることによってシリル化G0を薄膜化し、その後シリル化材含有量を調節することによって、様々なピラー化炭素薄膜を得ることに成功している。

図7にピラー化炭素薄膜を種々のガスに曝した際の抵抗変化をガス分子の構造とともに示す。分子構造の似ている③のビニレンカーボネートと⑤のプロピレンカーボネートでは、サイズの小さな前者では大きく抵抗が増加するのに対し、サイズの大きな後者では全く変化せず、サイズ選択的に応答していることが示唆された。また、種々のサイズの分子に対する応答挙動からピラー間の隙間を通過できる最小分子幅が約0.36nm程度以下の分子では抵抗変化が見られることがわかった。さらに抵抗の増加率はドナー性の高い分子ほど大きく、アクセプター型のオゾンでは抵抗が低下することからピラー化炭素薄膜は他の還元化G0と同様p型半導体的応答をしていることもわかった²⁵⁾。しかしながら、最小分子幅の小さい分子であればヘキシルアミンのような分子長の大きな分子に対しても応答したことから、更なる選択性の向上には、ピラー間隔もしくは炭素層間距離を小さくする必要があら

ると考えられた。

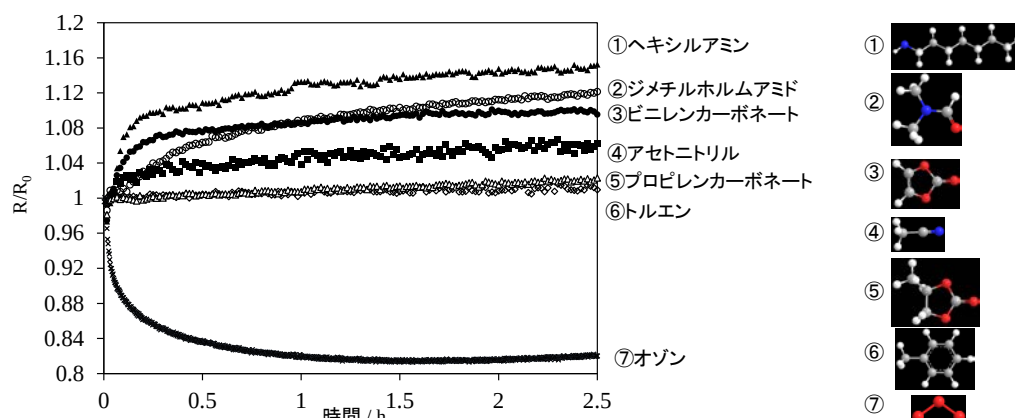


図7 ピラー化炭素薄膜の種々の分子に対する応答

ピラー化炭素を熱還元法によって得る場合、一定以上のシリル化剤を含むシリル化酸化黒鉛からしか合成できないが、こ

れは、高温下でG0層に結合しているシリル化剤が脱離してしまうためである。そこで、G0の還元が低温下で紫外光照射によっても起こることに着目した。3-アミノプロピルトリエトキシシランで種々の時間シリル化した酸化黒鉛薄膜に紫外光を照射するとシリル化剤含有量の小さなシリル化酸化黒鉛薄膜からでもピラー化炭素を得ることが可能で、層間距離が1.1nmで、ピラーの太さ(ピラー密度)の異なる3種のピラー化炭素を合成することができた。図8に分子サイズの異なるオゾン、アセトニトリル、ビニレンカーボネートをこれらの3種のピラー化炭素薄膜に対する応答性を示す。分子サイズの小さなオゾンにはすべての薄膜が応答したのに対して、アセトニトリルにはピラー密度の小さな2試料、ビニレンカーボネー

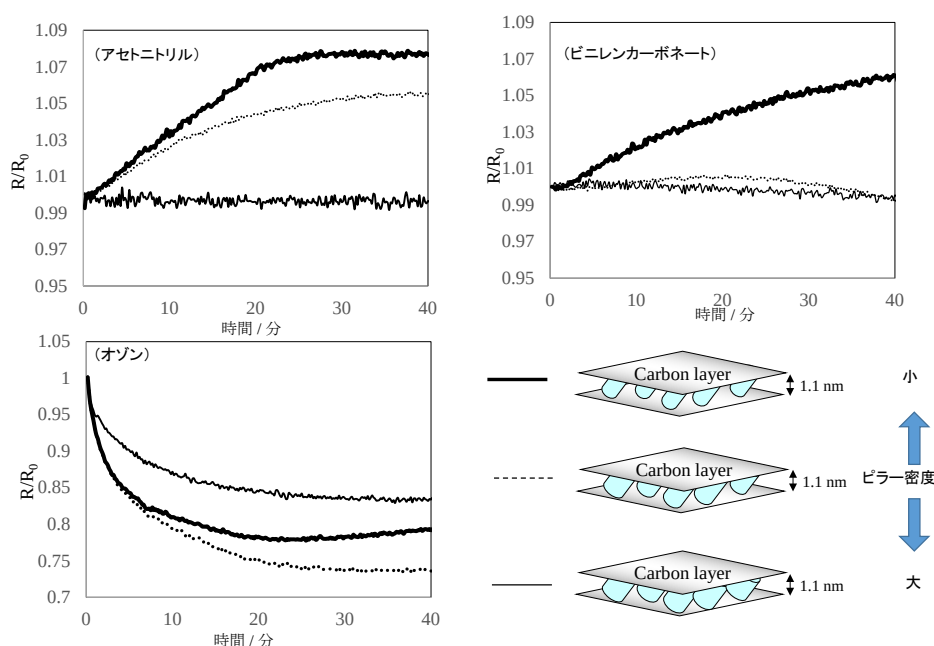


図8 ピラー密度の異なるピラー化炭素薄膜のアセトニトリル、ビニレンカーボネート、オゾンに対する応答性

トはピラー密度の最も低い1試料にのみしか応答しなくなった²⁶⁾。このことは、従来のものよりもピラー間の隙間が小さいピラー化炭素が得られたため、より小さい分子に対しても選択的に応答できるようになったものと考えられた。細孔中へのガスの拡散が遅いため応答速度に問題があるもののこれは、電極の配置やG0のシートサイズの制御などによって改善できると考えている。

3. 最後に

以上のように、常温下でも作動する還元化G0を利用したガスセンサの研究が広く進められており、感度や選択性の高いものも報告されるようになってきている。しかしながら、共存ガスの影響や応答速度の向上など実用化に向けては、まだまだ十分に調べられているとは言えず、解決すべき課題が多いのが現状である。G0はナノシート化することが容易であるとともに層面の含酸素官能基を利用して様々な官能基の導入や3次元化・複合化が可能であるためこれらを検討することによってさらに優れた特性を持つセンサの実現が期待される。

謝辞

本研究の一部は文部科学省科学研究費基盤研究C (25410242) の援助を受けた。

参考文献

- 1) S. Basu, P. Bhattacharyya, *Sensor Actuat. B-Chem.*, **173**, 1-21 (2012).
- 2) E. Llobet, "Gas sensors using carbon nanomaterials: A review", *Sensor Actuat. B-Chem.* **179**, 32-45 (2013).
- 3) F. Schedin, A. K. Geim, S. V. Morozov, E. W. Hill, P. Blake, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Nat. Mater.*, **6**, 652 – 655 (2007).
- 4) A. Lerf, H. He, M. Forster, and J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477-4482 (1998).
- 5) J. T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Z. Wei, P. E. Sheehan, *Nano Lett.*, **8**, 3137-3140 (2008)
- 6) J. D. Fowler, M. J. Allen, V. C. Tung, Y. Yang, R. B. Kaner, B. H. Weiler, *ACS Nano*, **2** (2009) 301-306.
- 7) Y. Wang, L. Zhang, N. Hu, Y. Wang, Y. Zhnag, Z. Zhou, Y. Liu, S. Shen, C. Peng, *Nano Res, Lett.*, **9**, 251 (2014)
- 8) Y. J. Yun, N.-J. Choi, H. J. Park, S. E. Moon, K.-B. Song, H. K. Lee, *Nanoscale*, **6**, 6511-6514 (2014)
- 9) W. Yuan, L. Huang, Q. Zhou, G. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 17003-17008 (2014)
- 10) R. Ghosh, A. Midya, S. Santra, S. K. Ray, P. K. Guha, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7599–7603 (2013)
- 11) L. Huang , Z. Wang , J. Zhang , J. Pu , Y. Lin , S. Xu , L. Shen , Q. Chen , and W. Shi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **5**, 7426-7433 (2014)
- 12) V. Dua, S. P. Surwade, S. Ammu, S. R. Agnihorta, S. Jain, K. E. Roberts, S. Park, R. Ruoff, S. K. Manohar, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 2154-2157 (2010)
- 13) T. H. Han, Y.-K. Huang, A. T. . Tan, V. P. Dravid, J. Huang, *J. Am. Chem.Soc.*, **133**, 15264-15267 (2011)
- 14) S. Prezioso, F. Perrozzi, L. Giancaterini, C. Cantalini, E. Treossi, V. Palermo, M. Nardone, S. Santussi, L. Ottaviano, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 10683-106901 (2013)
- 15) S. Liu, L. Zhou, L. Yao, L. Li, *J Mater Chem A Mater Energy Sustain*, **2**, 17415-17420 (2014)
- 16) A. Esfandiar, A., Irajizard, O. Akhavan, S. Ghasemi, M. R. Gholami *Int . J. Hydrogen Energy*, **39**, 8169-8179 (2014)
- 17) Y. J. Kwo, H. Y. Cho, H. G. Na, H. W. Kim, *Sens Actuators B Chem* **203**, 143-149 (2014)
- 18) S. Some, Y. Xu, Y. Kim, Y. Yoon, H. Qin, A. Kulkarni, T. Kim, H. Lee, *Sci. Rep.* **3**, 1868 (2013)
- 19) Y. Zhou, Y. Jiang, T. Xie, H. Tai, G. Xie, *Sens Actuators B Chem* **203**, Page.135-142 (2014)
- 20) P. A. Russo, N. Donato, S. G. Leonardi, S. Baek, D. E. Conte, G. Neri N. Pinna, *Angew. Chem. Int. Ed*, **151**, 11053 –11057 (2012).
- 21) F. Niu,, J.-M. Li, W. Wang, L.-M. Tao, W.-G. Song, *J Mater Chem A Mater Energy Sustain*, **1**, 6130-6133 (2013)
- 22) R. S. Sundaram, C. Gómez-Navarro, K. Balasubramanian, M. Burghard, K. Kern, *Adv. Mater*, **20**, 3050-3053 (2008)
- 23) A. Lipatov, A. Verezchnikov, P. Wilson, V. Sysoev, A. Kolmakov, A. Sinitskii, *Nanoscale*, **5**, 5246-5234 (2013)
- 24) Y. Matsuo, Y. Tachibana, K. Konishi, "Preparation of pillared carbon thin films and their size selective electrical response to organic vapor", *Carbon*, **50**, 5346-5348 (2012).
- 25) Y. Matsuo, K. Iwasa, T. Mimura, Y. Tachibana, *Carbon*, **75**, 271-276. (2014).
- 26) Y. Matsuo, K. Konishi, *Chem Commun* **47**, 4409-4411 (2011)

27) Y. Matsuo, K. Konishi, *Carbon*, **50**, 2280–2286 (2012).

著者紹介

松尾 吉晃（まつお よしあき）

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻・准教授

略歴：1990年京都大学工学部工業化学科卒業、1995年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程修了、1995年姫路工業大学工学部助手、2000年姫路工業大学工学部助教授、2007年より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機工業化学



■トピック■

層状有機無機ハイブリッドのガスセンサ応用

産業技術総合研究所 無機機能材料研究部門 伊藤 敏雄

1. はじめに

粘土鉱物など代表として挙げられる主な無機層状化合物は、格子レベルの厚さを持つ層が積層した構造であるが故に、広い表面積を有し、かつ、分子レベルの二次元的な空間となる層間を活用する研究が盛んに行われている¹⁾。本稿では、電子材料の一つであるガスセンサへの応用を目指し、層間の特徴を活用した新しいガスセンサ材料に向けた研究内容を紹介する。シックハウス症候群の原因の一つとして、室内に滞留する有害な揮発性有機化合物(VOC)が挙げられる。有害なVOCの濃度を計測し、その原因を除くことが出来れば、住宅や作業場の環境改善に役立つことができる。有害なVOCの中でも特にホルムアルデヒドは有害性が高く規制物質とされており、住宅の建材での使用頻度は減少傾向ではあるが、低品質な家具など居住者が意図せずに発生源を持ち込んでしまう場合がある²⁾。ホルムアルデヒド以外のVOCにおいても、多様なVOCを検知するガスセンサが搭載された小型で持ち運び可能なVOC検知器に対して、昨年その評価法の国際標準化が制定³⁾されるなど、環境改善に向けたニーズは年々高まっている。

ガスセンサには様々な原理のものが存在する。本稿で紹介する層状有機無機ハイブリッドのガスセンサは半導体式である。酸化スズが代表として挙げられる半導体式は⁴⁾、センサ材料の抵抗変化をモニタする方式のため、使い捨てではなく繰り返し使用が可能で常時モニタリングでき、簡便な電気回路で検知器を作製できるという利点がある反面、ガス種の選択性の付与が難しい。層状有機無機ハイブリッドを用いて層間を活用することで、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドに高い選択性を持つガスセンサ材料が得られた。その研究内容の一部を紹介する。

2. ガスセンサ応答メカニズム

層状有機無機ハイブリッドガスセンサの応答メカニズム模式図を図1に示す。模式図では、層状酸化モリブデンにポリアニリン(PANI)をインターカレートした $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ を示した。層状酸化モリブデンは、次亜硫酸ナトリウムと作用させることで、カチオン交換性層状化合物となる⁵⁾。このとき、酸化モリブデンは、 Mo^{6+} の一部が Mo^{5+} に還元され半導体特性が発現する。半導体であるが故に、極性のガス分子の吸脱着であっても容易に電気抵抗変化するため、ガスセンサとして用いることができる。層間には、カチオン性有機物をイオン交換によってインターカレートする。積層する酸化モリブデン層の全てをガス分子と作用させるには、層間距離や層間へのガスの拡散性の制御、即ち、層間有機物の選択が重要である。

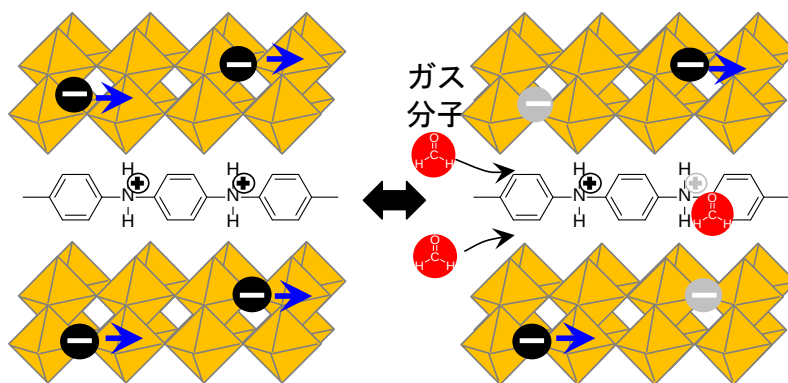


図1. 層状有機無機ハイブリッドガスセンサの応答メカニズム模式図
($(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$)

3. ガス選択性

層状有機無機ハイブリッドガスセンサのガス選択性は、ガス分子の分極度^{6),7)}・ガス分子サイズと層間隙による分子ふるい効果⁶⁾・ガス分子と層間有機物との親和性、以上の要因によって制御できることが確認されている。前項で示したとおり、極性のガス分子の吸脱着で生じる電気抵抗変化がガスセンサ応答メカニズムであることから（以下、ガス暴露により電気抵抗変化が生じることを単に「応答」と述べる）、分子の分極度が大きいガスに対して強い応答を示す傾向がある。具体的には、ガス分子の双極子モーメントと相関のある結果が得られており、双極子モーメントの大きいアルデヒドガスに対しては

強く応答し、小さいトルエン等の芳香族には殆ど応答しない。図1にも示す $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ では、ホルムアルデヒドやアセトアルデヒドには応答するが、同じく分極度が大きい n -ブチルアルデヒドやアセトンには殆ど応答しない。これは、分子サイズと層間隙の関係から、ガス分子の層間への拡散が妨げられたと考えられる。ホルムアルデヒドとアセトアルデヒドに対する応答性は、概ねホルムアルデヒドの方が強く応答するが、図2に示す通り、ポリ(o -アニシジン)などを層間有機物とした場合は、アセトアルデヒドの方が強く応答する結果が得られた⁹⁾⁻¹⁰⁾。ポリマーの溶剤への溶解性の指標となる溶解パラメータ^{11),12)}は、これら層間有機物とアセトアルデヒドの値がほぼ一致している^{13),14)}。水晶振動子表面にポリマーを塗布することでガス親和性による選択性を見出した報告もあり¹⁵⁾、層状有機無機ハイブリッドガスセンサも同様の効果が得られたものと考えられる。

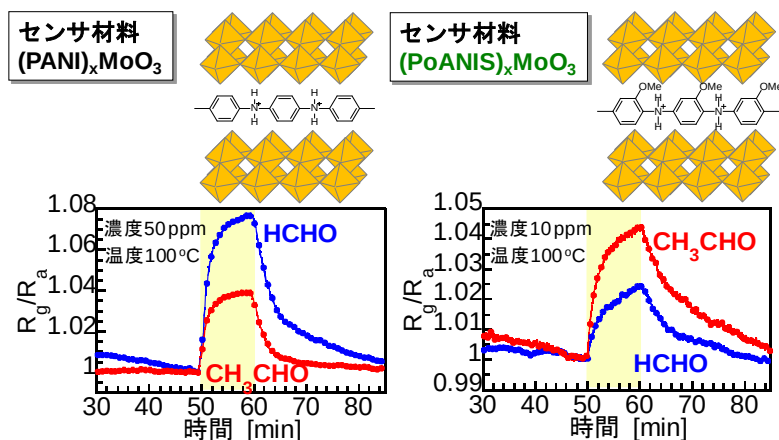


図2. ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド暴露による層状有機無機ハイブリッドガスセンサの電気抵抗変化による応答

(PANI: poly(aniline); PoANIS: poly(o -anisidine))

4. デバイス化と感度への効果

層状有機無機ハイブリッドをデバイス化、即ちガスセンサ素子として用いるためには、粉末の状態ではなく、電極を有する基板に膜状に加工する必要がある。酸化スズに代表される一般的な半導体式センサ素子は、アルミナ基板や熱酸化膜により表面の絶縁性を確保したシリコン基板上に予め楕円等の電極を作製したものをセンサ素子基板とし、これに予め酸化スズ等センサ感応材料の粉末と有機分散体を混合して作製したペーストを電極上に塗布し、乾燥・焼成の工程を経て作製される。層状有機無機ハイブリッドでは、焼成の工程で有機物が燃焼してしまうため、このような方法では作製できない。そこで、まずセンサ素子基板に酸化モリブデンの薄膜を蒸着し、薄膜の状態からインターカレーションを行う工程とした。このような工程で作製するには、酸化モリブデンの層を基板に対して平行に配向させる必要がある。酸化モリブデン薄膜作製後、次亜硫酸ナトリウムと反応させてカチオン交換性層状化合物とする工程、層間に有機物をインターカレーションする工程で、層間距離は増大し b 軸方向に粒子が拡張する。配向していれば基板の垂直方向に拡張するが、配向性がランダムだと干渉して膜を構成する粒子の剥がれが激しくなる。図3に各工程後の表面状態を示す。酸化モリブデンの配向膜を作製するために、酸化モリブデンの ac 平面との格子定数が非常に近い LaAlO_3 (100)面を基板表面とすることで、高配向な酸化モリブデン薄膜を作製し、インターカレーションの工程を経てもフラットな表面を有する有機無機ハイブリッド薄膜を得た¹⁶⁾。 LaAlO_3 単結晶基板は高価で実用化には適さないことから、熱酸化膜付シリコン基板上に LaAlO_3 バッファ層を作製し、これを LaAlO_3 単結晶基板の代用とした¹⁷⁾。得られた酸化モリ

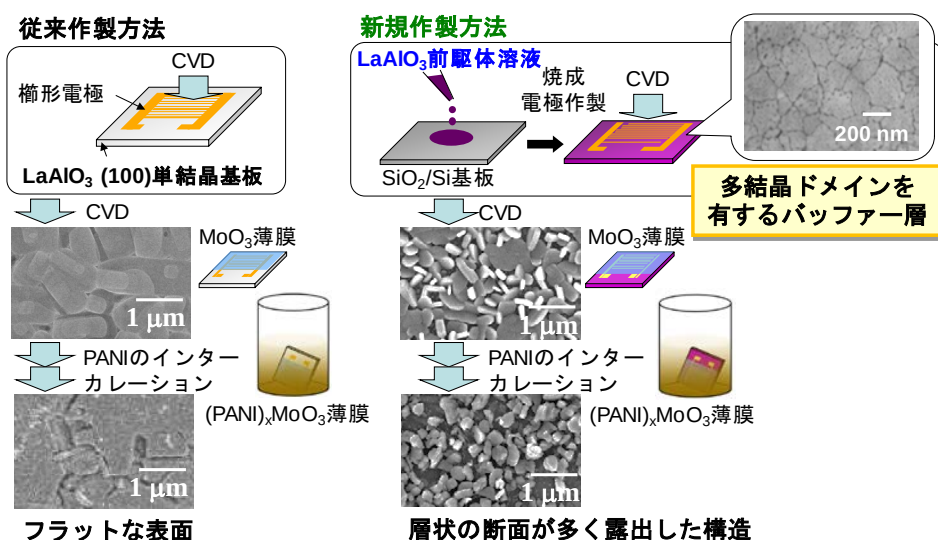


図3. LaAlO_3 単結晶基板と LaAlO_3 バッファ層付き熱酸化膜シリコン基板上に化学蒸着法で作製した酸化モリブデン薄膜、その薄膜から作製した $(\text{PANI})_x\text{MoO}_3$ 薄膜の表面状態

ブデン薄膜はフラットではないが一定の配向性は有している。これは、 LaAlO_3 バッファ層は、単結晶基板とは異なり、多結晶ドメインを有するためである。ただし、その後のインターカレーションの工程を経ても、膜を構成する粒子が全て剥がれ落ちることは無く、抵抗値の計測は充分可能である。 LaAlO_3 バッファ層上に作製したものは、層状の断面が多く露出した構造であるため、層間へのガス分子吸脱着にはむしろ有利である。更に、ポリアニリンのインターカレーション方法の最適化により、層間にインターカレートされない不純物有機物の残存を抑制することで、厚生労働省が示す生涯呼吸し続けても健康には影響の無いとされる指針値濃度(80 ppb)以下の濃度のホルムアルデヒド検知を達成した¹⁸⁾。

5. 最後に

本稿では、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドに選択的に応答する層状有機無機ハイブリッドガスセンサについて研究内容の一部を紹介した。層間有機物の多様化により、その他の極性ガスに対して選択的に検知するガスセンサも提供できる可能性が考えられ、今後の開発に期待される。

謝辞

本研究の一部は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO 技術開発機構)「揮発性有機化合物対策用高感度検出器の開発」の一環として進められた。本研究は、所属研究グループの松原一郎副部門長(当時グループ長)、申ウソクグループ長、伊豆典哉主任研究員、西堀麻衣子准教授(現・九大)のご指導およびサポート、及び、テクニカルスタッフの皆様の研究補助によって実施したものであり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Shichi, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. C*, **1**, 113 (2000) など.
- 2) 鈴木昌樹、林産試だより、林産試験場、2014年2月号、1 (2014) など.
- 3) ISO 16000-29, "Indoor air – Part 29: Test method for VOC detectors" (2014).
- 4) セラミックス、日本セラミックス協会、**43**, 421 (2008) など.
- 5) D. M. Thomas, E. M. McCarron III, *Mater. Res. Bull.*, **21**, 945 (1986).
- 6) 伊藤敏雄、松原一郎、村山宣光、マテリアルインテグレーション、**21**, 26 (2008).
- 7) I. Matsubara, K. Hosono, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 1231 (2004).
- 8) J. Wang, T. Itoh, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, *IEEE Trans. SM.*, **126**, 548 (2006).
- 9) T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **80**, 1011 (2007).
- 10) T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115**, 742 (2007).
- 11) P. A. Small, *J. Appl. Chem.*, **3**, 71 (1953).
- 12) K. L. Hoy, *J. Paint Technol.*, **42**, 76 (1970).
- 13) J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3rd ed., John Wiley & Sons, 519 (1989).
- 14) 小川俊夫、工学技術者の高分子材料入門、共立出版、第5章、71 (1993).
- 15) 南戸秀仁、*Chemical Sensors*, **17**, No.3 (2001).
- 16) K. Hosono, I. Matsubara, N. Murayama, W. Shin, N. Izu, *Chem. Mater.*, **17**, 349 (2005).
- 17) T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, *Thin Solid Films*, **515**, 2709 (2006).
- 18) T. Itoh, I. Matsubara, W. Shin, N. Izu, M. Nishibori, *Sens. Actuators B*, **128**, 512 (2008).

著者紹介

伊藤 敏雄 (いとう としお)

産業技術総合研究所・主任研究員

略歴：2000年 名古屋大学工学部化学生物工学科卒業。2005年 名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻博士後期課程修了。博士(工学)。同年、産業技術総合研究所研究員。2013年より現職。現在の研究分野/テーマ：呼気中VOC濃度計測に向けた半導体式センサの開発、低酸素濃度を計測する半導体式センサの開発の他、これまで主に、シックハウス対策に向けた低濃度VOCセンサの研究開発、VOC検知器評価法の国際標準化事業に従事。



■特別企画: はばたけ若手: ■

博士論文紹介

無機ナノシート材料におけるナノ構造制御と光化学

島根大学 大学院総合理工学研究科 物理・材料科学領域 藤村 卓也

1. はじめに

自然界において優れた光機能性を発現している一例として、植物が行なっている光合成が挙げられる。光合成系は多くの有機分子からなるが、これらは高度に制御された集合構造を構築し、水と二酸化炭素から炭水化物を合成するという、優れたエネルギー変換システムを実現している。現在、光合成を模倣すべく、超分子や dendrimer などを用いた分子集合体の構築およびその光機能性が報告されている。^{1,2)} その分子集合体構築の取り組みの一つとして、ゼオライト、メソポーラス材料、無機ナノシート材料などのナノ構造物質を集合構造構築のための場とし、高度な組織構造の構築を目指した取り組みが行なわれている。³⁻⁵⁾ その中でも、著者の所属していた首都大学東京 高木研究室においては無機ナノシートの一種である粘土鉱物を宿主材料とし、その界面におけるカチオン性ポルフィリン色素の集合構造構築について検討を行ってきた。今までの検討により、分子内のカチオン電荷間距離と、粘土鉱物上の負電荷感距離が±0.2 nm以内で一致した時、ポルフィリン分子が、ナノシート上で特異な集合構造を構築する事を見いだしている (Size-Matching Effect, 図1)。⁶⁾ この複合体の主な特徴は、①ポルフィリン分子は高密度、かつ無会合状態で粘土表面に吸着する事 (平均中心間距離2.4 nm)、②吸着したポルフィリンは光化学的活性を維持しており、光反応が可能である事、③ゲスト分子としてポルフィリン分子以外にも、多様な分子が使用可能である事が挙げられる。この技術を背景とし、著者は博士後期課程において粘土鉱物を宿主材料とした、より高度な集合構造体の構築を目指し、①ゲストの展開 (無機ナノ粒子の集合構造制御)、②次元の展開 (二次元構造の三次元化)、③複雑さの展開 (三元系集合構造体の構築と段階的な光反応系の構築) を行なった。

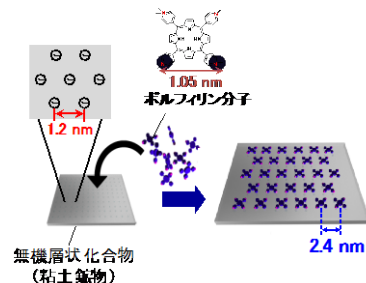


図1 Size-Matching Effect のイメージ

2. 無機ナノ粒子の集合構造制御 (有機分子から無機ナノクラスターへ)

1で述べたように、高木らのグループでは粘土鉱物を宿主材料とし、ゲストである有機色素分子の集合構造体構築を目指した研究を行ってきた。本研究ではゲストの新たな展開を目指し、分子サイズの無機ナノ粒子の粘土表面における組織化を検討した。近年、無機ナノ粒子の研究は多岐に渡り、バルク状態とは異なった光学的、電気的、磁気的特性が見いだされているが、本研究ではその中でも金ナノ粒子に着目した。^{7,8)} 春田らが金属酸化物表面に担持した金ナノ粒子の触媒活性を報告して以来、金ナノ粒子の合成やその物性に関する研究は盛んに行なわれている。⁹⁾ また、配位子 (保護剤) を用いた金ナノ粒子の精密合成 (一般にクラスターと呼ばれるもの) は目覚ましい発展を遂げており、それらの一次元あるいは二次元的な配列構造についても報告されている。^{10,11)} しかしながらこれらは金クラスターの表面が配位子により覆われており、触媒等の応用を考えた場合、好ましくないと考えられる。そこで本研究では、粘土ナノシート表面に、直接金ナノ粒子を析出させ、なおかつその集合構造の制御に挑戦した。

具体的な金ナノ粒子の生成方法について述べる。①ポルフィリンの吸収波長に相当する450 nm光によりポルフィリンを励起、②電子供与体であるトリエチルアミン (TEA) からの電子移動によりポルフィリンアニオンラジカルを生成、③ポルフィリンアニオンラジカルによる金前駆体の還元、金ナノ粒子析出、を期待した。この方法を使用した場合、粘土上に配列したポルフィリン自身が還元剤の役割を果たし、金ナノ粒子生成の核となるため、析出する金ナノ粒子はポルフィリンの吸着構造を反映し、配列すると考えられる。この方法により、極めて小粒径 (平均粒径 1.5 nm) の金ナノ粒子を高密度に担持する事に成功した (図2)。金ナノ粒子の触媒活性は粒子径に強く依存し、5 nm以下で高い触媒活性が得られるとされており、触媒活性を十分に期待できる金ナノ粒子を得る事に成功した。また金ナノ粒子の中心間距離は2.3 nmであり、ポルフィリンの分子間距離の分子間距離とほぼ同様 (2.4 nm) であった。これはポルフィリンの吸着構造を反映した結果であると考えている。

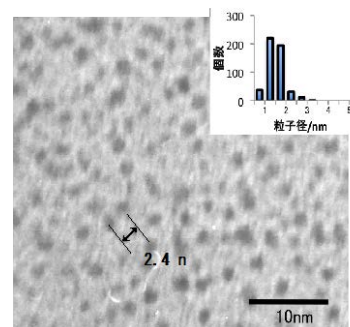


図2 無機ナノシート上に担持された金ナノ粒子の TEM 像と粒子径のヒストグラム (右上)

3. 二次元構造の三次元化

本項目では現在まで成功している二次元平面内で構築された集合構造体を積層させ、三次元での集合構造体構築を目指した。この場合、色素分子を層間にインターカレートする必要があるが、層間にインターカレーションされた色素は容易に会合してしまい、その光学活性が失われる場合が多い。そこで本研究では、固体膜状態においてゲスト分子を高密度かつ無会合状態でインターカレートする方法を開発し、またインターカレーションされた色素の光化学的挙動の評価を行なった。

ガラス基板上に粘土鉱物の薄膜を作成し、インターカレーション反応により複合体膜を作成した(図3上)。XRD, DFM, 導波路直線二色性スペクトルより、図3下に示した積層構造が構築されている事が示唆された。得られた薄膜のUV-Vis. 吸収スペクトルと、蛍光スペクトルを図4に示す。ポルフィリン分子の吸着密度を上昇させて薄膜を作成すると、35% vs. CECまで吸収スペクトルは形状が変化すること無く、単調に増加した(図4左)。これは35% vs. CECまでは会合体を形成せず、インターカレーション反応が進行している事を示唆している。また、蛍光強度も形状を変化させる事無く増加していった。

(図4右)。この蛍光強度と吸収光量をプロットすると、直線関係にある事が分かった。これは層間にインターカレーションされているポルフィリンは、自己消光反応等をすることなく、光化学活性を維持している事を示唆しており、複合体膜の蛍光量子収率はポルフィリンの吸着密度に依存すること無く、一定であった($\phi_f = 0.02$)。この積層体における飽和吸着状態では、ポルフィリンの平均分子間距離は2.9 nmであり、今まで検討を行ってきた二次元平面上における中心分子間距離(2.4 nm)に近い距離であった。以上の結果より、目標に掲げた通り、会合体の形成を抑制し、三次元積層構造の構築に成功したと考えている。

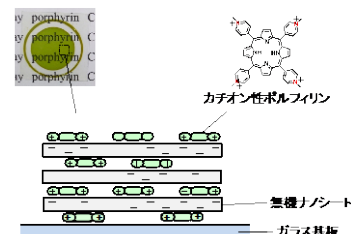


図3 複合体膜の写真(上)と膜の構造イメージ(下)

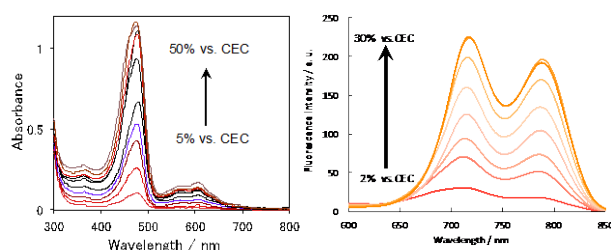


図4 複合体膜の UV-Vis.吸収スペクトル(左)、蛍光スペクトル(右)

4. 三元系集合構造体の構築と段階的な光反応系の構築

前出の通り、粘土を用いた分子集合構造構築における特色の一つは、そのゲスト分子の多様性にある。種類のみならず、ゲスト分子の種類を増やしても、条件さえ満たせば集合構造体を形成できるのである。この事は光合成の初期課程で起こっている段階的な光反応(励起エネルギー移動反応とそれに次ぐ電子移動反応)の様な、複雑な反応を構築する上では大きな利点となりうるように思われる。この段階的な光反応を実現する上では、少なくともエネルギー供与体、エネルギー受容体(兼電子供与体)、電子受容体の三種の分子を系内に存在させる必要があるが、一連の流れを成立させるためには、起こりうる副反応を抑制し、光反応の流れを制御しなければならない。図5下に三種の分子が存在する場合の、考える反応経路を示した。ここで言えば、目的とする光反応(図5-a, b)を選択的に進行させるためには、エネルギー供与体からエネルギー受容体および電子受容体間での電子移動反応を抑制する必要がある。そこで電子移動反応とエネルギー移動反応の距離依存性に着目した。ご存知の方も多いかと思うが、電子移動反応は二分子が非常に近接する必要があるが、Förster機構に基づくエネルギー移動反応は、分子間がある程度離れていても進行しうる事が知られている。この事を考慮すると、エネルギー供与体をスペーサーとなる分子で覆ってしまえば、電子受容体との近接を防ぎ、電子移動反応を抑制できると考えられる。そこでV. Ramamurthyらが報告しているカプセル型分子にエネルギー供与体を包摂させ、電子移動反応を抑制する事を考えた。¹²⁾

これらの段階的な光反応を、定常蛍光スペクトル、時間分解蛍光測定より評価した。種々の成分系におけるエネルギー受容体(兼電子供与体)の定常蛍光スペクトルを図6に示す。エネルギー供与体の蛍光強度は、エネルギー受容体を共存させる事により減少し、代わりにエネルギー受容体の蛍光が増大した。これは励起エネルギー反応の進行を示唆している。さらに、電子受容体を添加した所、エネルギー受容体の蛍光強度は大幅に減少した。この消光反応は、エネルギー受容体と電子受容体間での電子移動反応によると考えられる。また、カプセル分子に包摂されているエネ

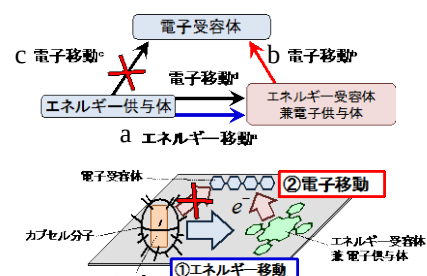


図5 三元系における反応経路(上)とカプセル分子を用いた三元系イメージ(下)

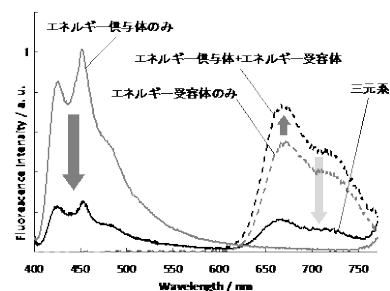


図6 三元系における蛍光スペクトルの変化

ルギー供与体の蛍光は、電子受容体を添加してもほとんど消光されず、副反応の抑制を示唆していた。定常蛍光スペクトルの解析結果より、エネルギー移動効率、電子移動効率の最大値はそれぞれ70%と81%であり、損失効率は5%であった。すなわち副反応はほぼ抑制され、目的とする反応を優先的に進行させる事に成功したと考えている。

5. 最後に

著者は学部三年生の頃から、無機物と有機物の本質的な違いは何なのか、そしてこれらの長所を組み合わせた革新的な材料は作れないのか、浅学の身ながらも漠然と考えていた。そんな中、日本化学会春季年会(2009)の実行委員会企画(中長期テーマ)において、本研究会に所属している皆様方の発表を聞き、強い衝撃を受けた事を今でも鮮明に覚えている。今なお無機ナノ構造体中における分子集合構造体の構築や、ナノ空間中における分子の光化学的挙動には謎な部分も多く、難しい面もあるが、ゆくゆくは光合成に匹敵する様な、すぐれた機能性を達成する可能性を秘めていると考える。博士課程における研究では、研究対象が多岐に渡った分、一つ一つの研究内容がやや浅くなりがちであった事を自戒しつつ、これから研究に邁進して行く所存である。最後に、博士号取得にあたり大変な力添えを頂いた高木先生、University of Miamiにて行なった共同研究において、公私ともに大変お世話になったV. Ramamurthy先生、そして貴重な機会を与えて下さった当研究会ニュースレター編集員の皆様に、この場を借りて心より感謝申し上げる。

6. 参考文献

- 1) R. Takahashi, Y. Kobuke, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 2372 (2003).
- 2) A. Uetomo, M. Kozaki, S. Suzuki, K. Yamanaka, O. Ito, K. Okada, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 13276 (2011).
- 3) G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 3732 (2003).
- 4) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011).
- 5) R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, F. Lopez Arbeloa, V. Martinez, K. Takagi, H. Itoh, *Langmuir*, **20**, 4715 (2004).
- 6) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir*, **29**, 2108 (2013).
- 7) M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 4676 (2001).
- 8) J. D. Aiken, R. G. Finke, *J. Mol. Catal. Chem.*, **145**, 1 (1999).
- 9) M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijima, *J. Catal.*, **115**, 301 (1989).
- 10) M. Kanehara, E. Kodzuka, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 13084 (2006).
- 11) Y. Ohya1, N. Miyoshi, M. Hashizume, T. Tamaki, T. Uehara, S. Shingubara, A. Kuzuya, *Small*, **8**, 2335 (2012).
- 12) R. Kulasekharan, V. Ramamurthy, *Org. Lett.*, **13**, 5092 (2011).

著者紹介

藤村卓也

島根大学・助教

略歴： 2012年 首都大学東京大学院都市環境科学研究科博士後期課程入学、同年より日本学術振興会特別研究員(DC1)、2014年 University of Miami訪問研究員、2015年 首都大学東京大学院都市環境科学研究科にて博士(工学)を取得、2015年より現職。

日本粘土学会・学術振興基金賞(平成23年度)受賞、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」・サマーセミナー in 鹿児島・優秀講演賞受賞、日本化学会・第二回CSJ 科学フェスタ・最優秀ポスター発表賞 受賞



現在の研究分野/テーマ：光物理化学、コロイドおよび界面科学

■ 研究室紹介 ■

九州工業大学 大学院工学研究院 物質工学研究系
応用化学分野 集合体化学研究室

九州工業大学 毛利 恵美子

1. 研究室の成り立ちと現状

九州工業大学は、九州北部に位置する北九州市に本部を置く国立の工業大学である。明治42年に開校した私立の旧制工業専門学校・明治専門学校を前身としており、現在も地元では「明専」の名で親しまれている。2011年9月に中戸晃之教授が九州工業大学に着任したことにより、集合体化学研究室が創設された。2012年4月に第一期の学部4年生が配属され、5月には、毛利がスタッフとして加わった。研究室は、今年で4年目を迎え、現在のメンバーは、中戸教授、毛利のスタッフに加え、学部4年生5名、修士1名、研究生1名の計9名である。修士の入学試験の倍率が高いことなどから、毎年、修士学生の確保に苦労しているが、新4年生によって新しい雰囲気が形成されるのも一つの楽しみである。本研究室の特徴として、研究室の規模に対して留学生の数が多く、特別聴講生を含めこれまでに4名の留学生在籍している。本学には、英語に過剰な拒否感を持つ学生が多数存在するが、当研究室では、留学生とのコミュニケーションの必要性から、否応なく英語に親しむ機会が与えられている。



2015年度の研究室メンバー

2. 研究テーマ

当研究室の研究内容を1語で表すならば、「ナノシート液晶」である。これは、無機層状結晶を剥離して得られる無機ナノシートが液体中で配向し、液晶状態になったものである。ナノシート液晶を形成する物質として、層状チタン酸、グラフェンなどが知られているが、当研究室では、主にニオブ酸ナノシートと、粘土ナノシートを対象とした研究を行っている。ナノシート液晶は、その液晶性に加え、母体となった無機結晶自体の性質を兼ね備えていることから、従来の有機液晶にはない物性を兼ね備えた液晶系である。さらに大きな枠組みで見れば、液晶というソフトマターとしての柔らかさをもちつつ、個々のシートはハードマターとしての結晶構造を保つという、相反する要素を持ち合わせる系である。ソフトマター系では、多くの場合、原子スケールからマクロスケールに至る数層の階層構造を持っており、それぞれの空間スケールにおける個々の部品の集まり方が重要となってくる。本研究室の名は、この集まり方を工夫して新しい材料を創出するという意味で「集合体化学研究室」となっている。ハードマターでできたナノシートのソフトな集まり方を研究することによって、新しい材料を創出するとともに、集まり方の本質に迫りたいと考えている。

現在の主な研究テーマの一つは、上記のナノシート液晶を用いた階層構造の構築に関するものである。ソフトマターの究極の形である生物の重要な要素は、構造に階層性があるという点であり、ソフトマターとしてのナノシート液晶でこの階層構造を実現したいと考えている。これまでに、いくつかの階層構造が形成できることを報告している[1]。しかしながら、新しい学生が高次構造を作成しようとしたところ、何度トライしてもうまくいかないことがあった。試行錯誤を繰り返し、最近やっと原因を究明することができ、高次構造を支配する重要なファクターが判明しつつある。これまでに、この階層構造を利用した光触媒反応を報告しているが、今後はさらに、これらの階層構造の利用を積極的に進めたいと考えている。

もう一つの主な研究テーマは、ナノシートを含む多成分系の相挙動に関するものである。ナノシート液晶に他の成分のコロイドを加えると、多くの場合多様な液晶相が出現する。このような系では、全て液体であるにも関わらず、同一の系中に、異なる液晶構造を持つ相が、空間的隔たりをもって共存する。“Liquid-liquid phase separation is ubiquitous in suspensions of nanoparticles, proteins and colloids. It has an important role in gel formation, protein crystallization and perhaps even as an organizing principle in cellular biology” (*Nature* 513, 77, 2014)と言われるように、この相分離現象もまた、生物の起源と関わっている可能性もある。

その他に、ナノシートとゲル化、光反応等を組み合わせたテーマがいくつかあり、ニオブ酸ナノシート上に銀の光照射によりナノ粒子を析出させフォトクロミズムを実現したもの[2]、粘土ナノシートのゲル化を蛍光分光測定的面から明らかにしたものなども本研究室の近年の成果である。

3. おわりに

統計的に高い確率で、ほぼ4年生のみの学生から構成される当研究室では、オープンキャンパス、研究会の裏方など、研究室に当番が回ってきた行事には、4年生が主体にならざるをえない。これは4年生にとっては荷が重いのではないかと危惧する場面もあるが、多くの場合4年生同士が助け合って、それなりにこなしている姿を目にすることができる。1年間の卒業研究ではなかなか成果は出にくい、主体的に動いた1年間はきっと社会に出てから役にたつと信じている。今後の学会活動でも、当研究室の4年生の迷走を目にされることがあるかもしれないが、どうぞご指導いただきたい。



オープンキャンパスで説明する学生（左）と学内ソフトボール大会で活躍する中戸教授（右）

参考文献

- 1) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 955–962.
- 2) T. Nakato, S. Ishida, J. Kaneda, E. Mouri *JCS-Japan*, in press.

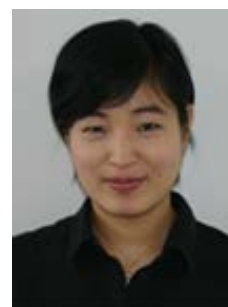
著者紹介

毛利恵美子（もうり えみこ）

九州工業大学・助教

略歴：京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻で博士（工学）を取得後、九州工業大学助手を経て、現職。2012年より、集合体化学研究室に所属。

現在の研究分野：コロイド・界面化学



■関連学会レポートなど■

日本化学会第95春季年会「特別企画」

物質・材料研究機構 井出 裕介

2015年3月26日、日本大学船橋キャンパスにおいて、本研究会の主催で、特別企画「無機化合物がもたらす低次元構造を利用した光機能材料開発の最前線」を開催した。著者と稲垣伸二先生（豊田中央研究所、本研究会運営委員）がそれぞれ官学界、産業界企画責任者として会を企画運営した。本企画では、低次元系材料の「次元制御にもとづいた巧みな構造設計がもたらす光機能」に焦点を絞り、材料化学、触媒化学の分野において第一線で活躍されている先生方をお招きし、研究背景から最新の成果まで講演いただいた。研究会のメンバーも加わって、刺激的な議論が交わされた。関連分野の特別企画や一般講演が同時時間帯に開催されていたにもかかわらず、70名以上の来場者もあって盛況裡に終了した。プログラムを以下に記載する。

プログラム

座長 笹井亮

09:30-09:35 はじめに（物質・材料研究機構）井出裕介

09:35-10:05 ナノ空間材料を利用した固体分子触媒系の構築（豊田中央研究所）稲垣伸二

10:05-10:35 低次元ナノ空間のホストゲスト反応（早稲田大学）小川誠

10:35-11:10 可視光応答型層状光触媒による水と酸素からの過酸化水素合成（大阪大学）白石康浩

11:10-11:20 休憩

座長 宇佐美久尚

11:20-11:50 低次元無機粒子のマクロな凝集状態は光化学反応を制御するか（九州工業大学）中戸晃之

11:50-12:25 ナノ空間を利用するプラズモニク触媒の調製と応用（大阪大学）山下弘巳

12:25-12:30 おわりに（山口大学）川俣純

■ 関連学会レポートなど ■

第4回研究講演会

山口大学大学院 鈴木 康孝

1. 概要と当日の様子

2015年5月29日に化学会館において、第4回研究講演会を開催した。芥川智行先生（東北大学）および鈴木が中心となって会を企画運営した。今回の研究会では、平成26年度に発足した「 π 造形科学」から数名の先生をお招きして、次世代 π 電子系有機材料と次元制御をキーワードとした討論を行なった。本研究会からは、芥川先生、川俣先生（山口大学）、高木先生（首都大学東京）による講演が行なわれた。およそ90名程度の参加者があり、活発な議論が行なわれた。講演リストを以下に記載する。

2. 研究講演会 題目及び講演者（敬称略）の一覧

1. 芥川智行（東北大学多元研） 「分子間水素結合のダイナミクスを利用した動的分子集合体の創製」
2. 川俣純（山口大学院） 「低侵襲・高深度三次元生体イメージングを実現する 二光子励起蛍光化合物の開発」
3. 足立伸一（高エネルギー加速器研究機構） 「放射光パルスX線による短寿命分子構造の時間 分解計測」
4. 高木慎介（首都大学東京院） 「ナノシート材料- π 電子系化合物からなる光機能性材料の創製」
5. 青柳忍（名古屋市立大院） 「原子・分子ナノダイナミクスの放射光構造計測」
6. 竹延大志（早稲田大院） 「電解質を用いた新しい機能性素子」
7. 関隆広（名古屋大学院） 「メゾスコピック構造の光配向制御と空気界面の役割」
8. 金原数（東京工業大学） 「オリゴエチレングリコールを利用した熱応答性機能分子の創製」



講演会の様子

■ 関連学会レポートなど ■

【主催行事】

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第4回サマーセミナー

主 催 日本化学会低次元系光機能材料研究会

共 催 日本化学会、日本粘土学会粘土鉱物を利用したナノ構造機能材料研究グループ、
西日本ナノシート研究会

協 賛 日本化学会、日本粘土学会、高分子学会

会 期 年 9月25日（金）～26日（土）

会 場 休暇村志賀島（福岡市東区勝馬 1803-1）

〔交通〕 JR 香椎線西戸崎駅から 10 km、福岡市営渡船志賀島港から 5 km、バスあり

テーマ「動きを次元で制御する」

エネルギーや電子から分子や粒子に至るさまざまな「動き」を低次元化することは、異方的あるいは傾斜的な機能をもつ材料を作り出すことにつながります。本セミナーでは、低次元構造を用いて「動き」を制御する先進的な研究をされている講師による特別講演に、研究会若手メンバーによる話題提供を併せ、次元制御による機能材料開発の将来を展望します。

特別講演

徐 超男（AIST、九大院総理工）、角五 彰（北大院工）、川野竜司（農工大院工）、井出裕介（NIMS）

発表

口頭発表（発表 13 分、質疑応答 6 分程度）を 6 件程度募集します。学生のポスター発表も行います。優秀な学生発表には表彰があります。申込件数によっては、口頭/ポスターへの振替をお願いします。口頭、ポスター発表は、1 件につき A4 1 ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加および発表申込締切

8 月 31 日（月） 定員（60 名）になり次第〆切ますので、早めにお申し込み下さい。

予稿原稿締切 9 月 14 日（月）

参加登録費

会員（協賛学会会員含む）15,000 円、非会員 20,000 円、学生 9,000 円（宿泊料・朝食を含む）

内訳 会 員 参加登録費 6,000 円、一泊朝食付宿泊費 9,000 円

（非会員 参加登録費 11,000 円、一泊朝食付宿泊費 9,000 円）

学 生 参加登録費 1,000 円、一泊朝食付宿泊費 8,000 円

懇親会

9 月 25 日（金）18:30 開始。会費 5,000 円（学生 2,000 円）、当日受付。

参加および発表申込方法

研究会 HP（<http://photolowd.chemistry.or.jp/>）から参加申込みファイルをダウンロードし、必要事項を記入の上、E-mail で下記世話人までご連絡下さい。件名は【サマーセミナー参加申し込み】として下さい。なるべく研究室単位でお申し込み下さい。

申込先/問合先

九州工業大学大学院工学研究院 中戸晃之

〒804-8550 北九州市戸畑区仙水町 1-1 九州工業大学工学部応用化学科

TEL/FAX： 093-884-3308 e-mail：nakato@che.kyutech.ac.jp

詳細については HP で随時お知らせしますのでご確認下さい。

■編集後記■

今号から編集委員会のメンバーが一新され、最初となる第9号を無事発刊することが出来た。当初の予定よりも一ヶ月遅れの発刊となったことは、編集委員長の笹井の不徳のいたすところとしてご容赦いただきたい。何よりも無事に発刊に至ることが出来たのは、巻頭言、レビュー、トピック、特別企画をご執筆いただいた方々、編集に携わって頂いた方々のおかげであり、この場をお借りして御礼申し上げたい。

今号は、私たちの生活の安全と安心に欠かせない“センシング材料”に関するレビューおよびトピックをご執筆いただいた。文部科学省、経済産業省、厚生労働省などが開発すべき科学技術の一つと考えている重要な課題であり、本会の多くの先生方も関わる事が可能な分野であろうと考えたものである。いずれの記事も民様の研究に必ずや重要なインスピレーションを与えるものであると確信している。

また今号から「はばたけ若手 ●」という特別企画の連載を開始した。前身の日本化学会新領域研究グループの発足から6年目を向かえ、研究会に携わる多くの先生方の研究室で学位を取得し、アカデミア世界の研究者や企業の研究者として新しい一歩を踏み出す若い力が増えてきた現状を踏まえ、そういう方々が博士論文研究の紹介をという形で、ご自身の研究に対する思いや夢を語る事の出来る場所となればという思いで立てた企画である。いろいろな場面で若手の将来のお役に立てるものとなるように進めたいと考えている。このニュースレターの読者である皆様からの自薦・他薦を編集委員一同心待ちにしている。

学術界では“グローバル化”の名の下に様々な場面におけるコミュニケーションの英語化が進められて久しいが、コミュニケーションの基盤となる“文章構成能力や論理構成力”の欠如が目につく。日本人として日本語でちゃんとコミュニケーションが出来る能力を拡充することも、世界と戦うことの出来る学術レベルの確保につながると信じている。大学人として「ちゃんと考えることの出来る人材育成」を心がけたいものである。

2015年 8月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 9, 2015 編集委員

笹井 亮

島根大学 大学院総合理工学研究科

井出 裕介

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

鈴木 康孝

山口大学 大学院医学系研究科