

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11号
(2016年4月)

1. 巻頭言
「大事な脂肪」
物質・材料研究機構 江口 美陽
2. レビュー
「互変異性を利用した多重認識型
蛍光イオンセンサー分子の開発」
東北大学大学院工学研究科 中根 由太
東北大学多元物質科学研究所 芥川 智行
7. トピック
「三脚型配位子を用いて調製される
層状複水酸化物ナノ粒子の合成と応用」
早稲田大学高等研究所 黒田義之
13. 特別企画：はばたけ若手！
「博士論文紹介：酸化グラフェンの光反応」
熊本大学自然科学研究科 畠山一翔
17. 研究室紹介
「信州大学 工学部物質工学科吸着・触媒化学研究室」
信州大学 岡田 友彦
20. 関連学会レポート
「第4回サマーセミナー in 福岡志賀島」
九州工業大学大学院工学研究院 中戸晃之

「Pacifichem 2015、シンポジウム

“Two-dimensional Nanosheets and Nanosheet-Based
Materials: Synthesis, Characterization,
Functionalization and Applications (#95)”」

山口大学大学院医学系研究科 川俣 純

25. 会告

「低次元系光機能材料研究会 第5回研究講演会」

「第5回サマーセミナー」

27. 編集後記

■ 巻頭言 ■

大事な脂肪

物質・材料研究機構 主任研究員 江口 美陽

巷ではランニングやマラソンが大流行です。いつもハイヒールを履いていて、10分も歩くくらいだったらタクシーに乗るほどだった友人も、最近ではオレンジ色のニューバランスを履いて皇居ランをしているらしいのです。2月末に開催された第10回東京マラソンを中央線から偶然見かけたときは、神田川沿いの道を埋め尽くすランナーの多さに思わず目を見張りました。

マラソンを見て思い出しました。いつだったか駅伝の監督が「選手には、走っている間常に襷に書かれた大学名がきちんと見えるように（襷がずれたりねじれたりしないように）気を配れと言っている」と語っていたこと。常に少しの余裕を持って、というアドバイスだったと思います。例えば、平均よりちょっと太っている方が長生きするらしい、とか、2割の働かないアリがいる集団の方がより長く存続するらしい、とか、「少しの余裕」が長期的視野において大事なのでしょう。

私がこのことを身を以て知ったのは、留学中でした。あまりにも課題が多すぎてあらゆる意味でギリギリでした。折れてしまって切れてしまった挙げ句に、身の程を知ることと余裕を持つことの重要さがわかりました。日本にいと大多数がギリギリである上に、それを良しとする風潮さえあるので、余裕がないことの異常さや危なさに気付きにくいかもしれません。でも、改めて周りの優秀な人を見渡すと、やはり上手にペース配分をして余裕を確保しています。

流行りの「多様化」も余裕がなければ為し得ないことと思います。日本では凝り固まった価値観を共有し合う空気が漂っていて、異質なものに対する耐性が弱いような気がします。例えば人と違う考えを述べたり、自分と違う考えを自然に受け入れたり、意見を戦わせることに慣れていません。一方、多民族国家では1人1人が違う考えを持っているのは当然のことですから、自分の意見を明確に示し、相手との違いを認識する作業の繰り返しでしょう。米国では若い男女が政治について語り合う姿が頻繁に見られ、印象的でした。日本では政治の話がタブーの様に思われていますが、喧嘩になるからでしょうか。感情的になることなく意見を戦わせる訓練ができていない証でしょう。異なる意見に対して感情的になるのは心に余裕がないことの現れです。やはり危なくて安定感がありません。また、電車などに乗ると、車内放送やポスターが「携帯OFF」「化粧しない」「大声で話さない」などと口うるさく訴えていて、どうにかして人々を自分の作ったルールに従わせてやろうという気味の悪い意思を感じます。ああここは間違いなく日本だなあ、としみじみします。多様性を受け入れられるだけの余裕はまず感じられません。（しかし何でも許容してしまえということではありません。）

まったく、人を自分の思い通りにすることなど不可能なのです。・・・と、私が頭に思い浮かべるのはわが子のことです。よかれと思ってしたこととも断固拒絶されるし、どんなに謙って懇願しても願いを聞いてくれません。でもここでブチッと切れてしまったら、子といることの楽しさや喜びを味わい損なってしまいます。「機嫌が悪かった場合」「ハイテンション過ぎて手がつけられなかった場合」などへの備え*を怠らず、よく寝て、よく食べて、心身共に余裕を確保するように心がけています。子供を産む前に余裕を持つことの重要性を知っておいて本当に良かったと思っています。

その上で、「余裕をどの程度にしておくか」、というところに個々の人間性が出るのだと思います。多すぎる余裕は要らない脂肪にすぎません。私は、というと、妊娠中についた脂肪を蓄え続けつつ（余裕++）、日々、研究に子供に振り回されてるてこ舞いです（余裕-）。差し引きして丁度いいくらいでしょうか。いや、私も皇居ランをした方が良いかもしれません。

* 飴、チョコレート、トミカ、絵本

著者紹介

江口 美陽（えぐち みはる）

物質・材料研究機構 主任研究員

略歴：2006年 東京都立大学工学研究科応用化学専攻博士課程修了、2006-2009年 ペンシルベニア州立大学化学科 博士研究員、2009-2014 筑波大学数理物質科学研究科化学専攻 助教、2010-2015年 さきがけ研究員（兼任）などを経て、2015年より物質・材料研究機構 主任研究員、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：励起子ボラリトン・人工光合成・エレクトロクロミズム



互変異性を利用した多重認識型蛍光イオンセンサー分子の開発

東北大学大学院工学研究科 中根 由太
東北大学多元物質科学研究所 芥川 智行

1. はじめに

イオンは、我々の身の回りの環境中のいたるところに存在している。

例えば、 Na^+ イオンや K^+ イオンは生体内において膜電位を発生させ、神経信号を伝達させる重要な役割を果たしている。また、 F^- イオン、 Hg^{2+} イオンや Pb^{2+} イオンなどは、人体に対する毒性が極めて高いことから、排水中のイオン濃度が法律により規制されている。この様に、我々の身の回りで重要な役割を果たしているイオンを選択的に高感度で検出する化学的手法の開発は重要な研究課題で有り、これまでに様々な検出手法の提案が行われている。その中の一つに、イオン認識が可能なクラウンエーテルなどのホスト分子と蛍光性色素分子を融合させた蛍光イオンセンサー分子が挙げられる。この様な分子では、特定のイオンを認識する事で蛍光部位の電子状態が影響を受ける事で蛍光特性に変化が生じ、その特性を利用したイオンセンシングが実現している。一般に、蛍光イオンセンサーの分子構造は、イオン認識部位と蛍光色素骨格から構成され、イオン認識が行われるとその信号が蛍光色素骨格に伝わり電子状態が変調され、蛍光特性が初期状態から変化する仕組みになっている。イオン検出には、光吸収、電気および磁気特性を出力とするケミカルセンサーも設計可能であるが、蛍光測定は高感度検出の観点から利点がある。蛍光イオンセンサー分子はイオン検出プローブとして注目され、そのデザインと合成は分子認識化学における基礎研究の重要な位置を占めている^{1), 2)}。

蛍光イオンセンサーは、主に次の三つに分類する事が可能である。a) イオン会合—蛍光色素連結型センサーは、イオン会合部位が蛍光色素骨格と共有結合により連結された分子構造を有している。電荷を有するイオンとの会合は、蛍光色素骨格の電子状態に摂動を与え蛍光特性を変化させる^{3), 4)}。b) 排除型センサー分子は、特定のイオンを認識した状態に別のイオンを添加した場合に、イオン会合体構造が変化し蛍光特性が変調される⁵⁾。c) Chemodosimeter型センサー分子は、イオン認識に化学反応を利用し、イオンとの化学反応を生じる活性サイトが蛍光色素に連結しており、共有結合の形成や開裂による分子構造の変化が蛍光特性に大きな影響を与える。この化学反応は不可逆的な場合がほとんどであり、センサー分子の再利用ができない点に問題がある^{6), 7)}。

イオンセンサー分子の開発は、生体プローブへの応用の観点で大きな進展を遂げている。一方、イオンセンシングを用いた新規機能材料の創製も新たな分子素子構築の観点から興味深い研究課題である。例えば、de Silvaらは、プロトン認識部位である3級アミンとナトリウムイオン認識部位であるクラウンエーテルを蛍光色素骨格であるシアノアントラセンに導入し、2種類のイオンを同時認識した際に蛍光応答性を示す分子コンピューターを提案している⁹⁾。プロトンとナトリウムイオンの同時認識を2種類の異なる入力として捉えれば、AND操作を行う分子論理ゲートと見なすことができる。次世代の分子素子構築に向けたセンサー分子の開発では、新たな動作原理を用いたイオンセンシング材料の開発が重要となる。そこで我々は、互変異性平衡と励起状態プロトン移動 (ESIPT) がイオン認識と連動した新たな分子システムの開発を試みた¹⁰⁾。

2. キノキサリノン誘導体を用いた蛍光イオンセンサー分子の開発

2-1 互変異性と溶液中における蛍光特性

従来型の蛍光イオンセンサー分子は、イオン認識に伴う電子状態の変化をセンシングのメカニズムとして用いている。本研究では、新たなイオンセンシングを可能とする蛍光応答メカニズムとして、キノキサリノン骨格に着目した分子設計を試みた (図1)。環状アミン構造を有するキノキサリノン骨格は蛍光性骨格であり、ラクタム—ラクチム互変異性平衡を示す事が知られている¹¹⁾。キノキサリノン骨格を元に、互変異性平衡とイオン認識を互いにカップリングさせることで、新規な応答メカニズムを有する蛍光イオンセンサー分子 (1) の開発が可能と考えた。これまでに、ベンゾイミダゾールやベンゾ

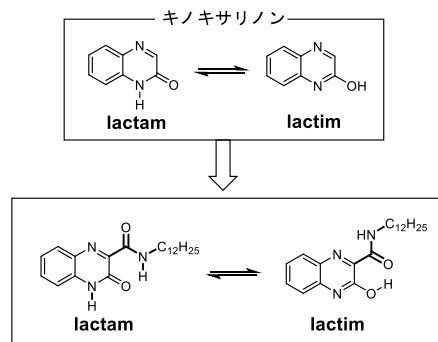


図1 キノキサリノンの互変異性を利用したイオンセンサー分子1

ピロール骨格内のN-Hプロトンが、水素結合によるアニオン認識能を示す事が報告されており、分子**1**のラクタム構造のN-Hプロトンも、同様な認識能を示すと期待される。アルキルアミド基の導入は、多様な有機溶媒への溶解性を向上させると同時に、金属イオンへの配位を可能とするヘテロ原子を増やし、アルカリ金属イオンへの親和性を高めると期待できる。以上の観点から、カチオンとアニオンの両者に対するイオン認識と互変異性平衡が互いにカップリングした分子システムを構築し、新たな動作原理に基づく蛍光性有機材料の創製を試みた。

室温における分子**1**のTHF- d_8 溶液中の ^1H NMRスペクトルは、ラクタム構造とラクチム構造のシグナルを独立に出現させ、両者のシグナルの積分比からラクタム構造:ラクチム構造=1:4の存在比で互変異性平衡が存在する事を示した。また、分子**1**のTHF溶液の蛍光スペクトルは、ラクタム構造とラクチム構造に由来する二つの蛍光極大波長を425と520 nmに出現させ、溶液中の存在比を反映して後者のピークが支配的であった(図2)。520 nmの蛍光バンドのストークスシフトは 8900 cm^{-1} に達し、ラクチム構造のESIPT (Excited State Intermolecular Proton Transfer) 過程による蛍光と帰属できた(図3)。一方、前者の425 nmの蛍光バンドは、ストークスシフトが 4400 cm^{-1} であり、一般的な蛍光色素に典型的な値である事から、ラクタム構造からの発光と帰属できる。以上の様に、ラクタム構造とラクチム構造は、ESIPT過程の有無に依存した異なる発光挙動を示し、これを利用したイオンセンシングが可能である。

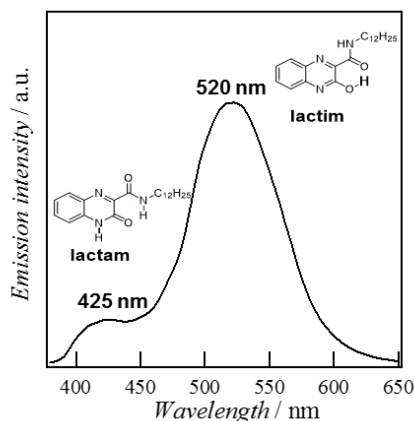


図2 分子**1**のTHF溶液中の蛍光スペクトル (ex = 357 nm)

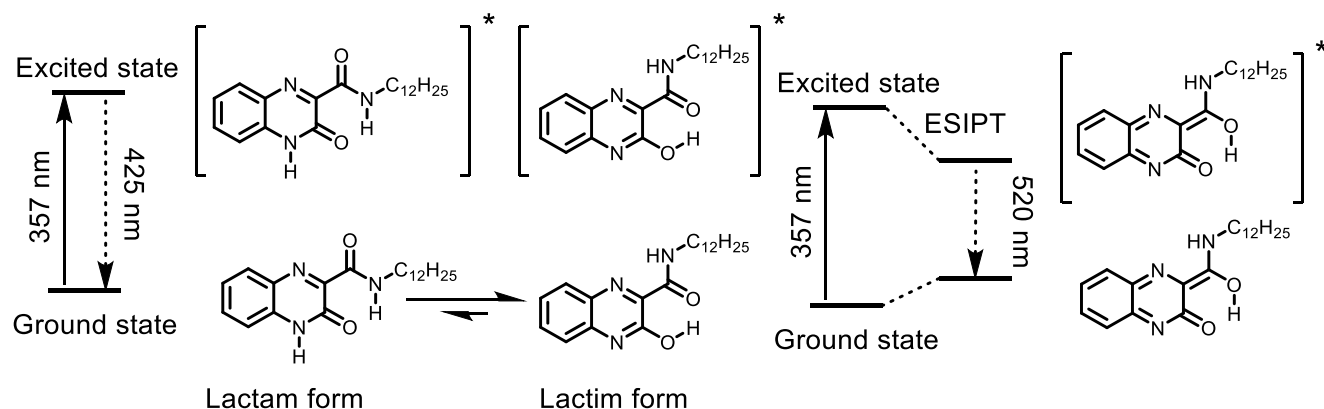


図3 分子**1**の互変異性と発光メカニズム

2-2 カチオン認識と蛍光応答

分子**1**の金属イオンに対する蛍光応答を、蛍光滴定スペクトルから検討した。分子**1**のTHF溶液にヘキサフルオロリン酸リチウムを添加したところ、ラクチム構造に由来する520 nmの蛍光バンドが徐々に減少し、同時に、ラクタム構造に由来する425 nmの蛍光バンドの強度が増加した(図4)。結果、リチウムイオンの添加により、溶液の蛍光色は緑から青へと変化した、分子**1**はリチウムイオンに対する蛍光応答性を示した。

分子**1**のリチウムイオン認識のメカニズムを検討するために、 $\text{Li}^+(\text{I})_2\cdot\text{I}^-(\text{H}_2\text{O})(\text{CH}_3\text{CN})$ の組成を有する単結晶試料を作製し、そのX線結晶構造解析を行った(図5)。その分子構造は、2分子の**1**がリチウムイオンに、窒素と酸素原子で平面配位した錯体であった。 $\text{N1}\cdots\text{Li}^+(\text{N2}\cdots\text{Li}^+)$ と $\text{O2}\cdots\text{Li}^+(\text{O4}\cdots\text{Li}^+)$ 間距離は、それぞれ2.338 (2.325) と1.927 (1.923) Åであり、アルキルアミド鎖のC=Oと環状アミンの=N窒素により、平面4配位構造でリチウムイオンに配位していた。また、C1-O1とC2-O3間結合距離は、1.234と1.236 Åであり、典型的なC=O結合距離である1.23 Åと類似している事から、分子**1**はラクタム構造で存在する事が確認され、これは425 nmの蛍光バンドの強度の増加と一致する結果であった。また、リチウムイオンに対する蛍光滴定スペクトルから、分子**1**とリチウムイオンの二段階の錯形成定数を求めたところ、それぞれ、 $\log K_1 = 2.8$ と $\log K_2 = 4.5$ の値が得られた。これは、[18]crown-6のリチウムイオンに対する錯形成よりも遙かに大きな値であった¹²⁾。

分子**1**のリチウムイオンに対する蛍光応答のメカニズムは、次のように考察される。リチウムイオンを添加する前の互変

異性平衡はラクチム構造に偏っているが、イオン添加により先に分子構造を示した平面4配位錯体が形成し、互変異性平衡がラクタム構造に変化する。結果、リチウムイオン認識に伴い系中のラクタム構造の濃度上昇に対応する蛍光応答性が発現した。以上の様に、分子**1**はリチウムイオン認識と互変異性が連動した蛍光応答性を示す新規機能性分子である。

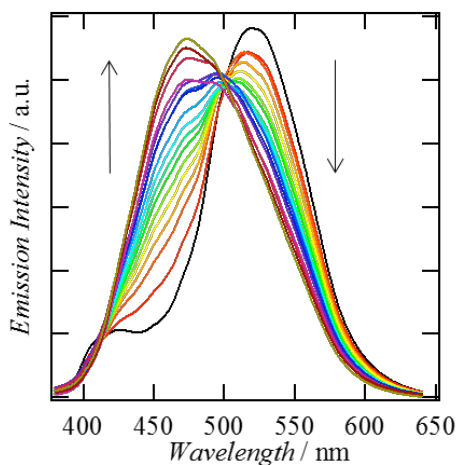


図4 分子**1**のリチウムイオン(0~225等量)に対する蛍光応答

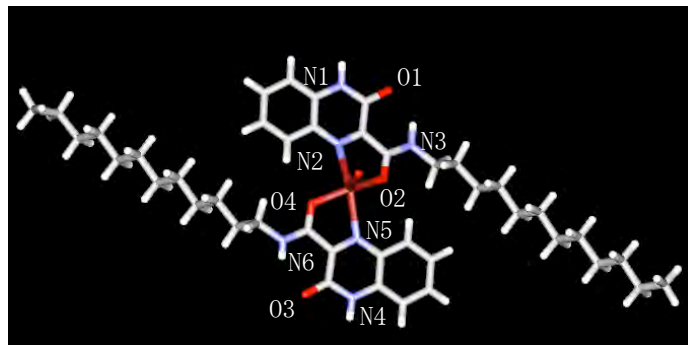


図5 分子**1**とリチウムイオンの平面配位構造

2-3 アニオン認識と蛍光応答

分子**1**のアニオン（フッ素と塩素イオン）に対する蛍光応答性を、蛍光滴定スペクトルから検討した。分子**1**のTHF溶液に塩化テトラブチルアンモニウムを徐々に添加したところ、ラクチム構造に由来する520 nmの蛍光バンドが徐々に消光した（図6）。次に、フッ化物イオンとしてフッ化テトラブチルアンモニウムを徐々に添加していったところ、ラクタム構造およびラクチム構造に由来する蛍光バンドが減少し、465 nmに新たな蛍光バンドが出現した（図7）。分子**1**は、塩化物イオンとフッ化物イオンに対して蛍光応答性を示すことが分かり、アニオンセンサーとしても機能することが明らかとなった。

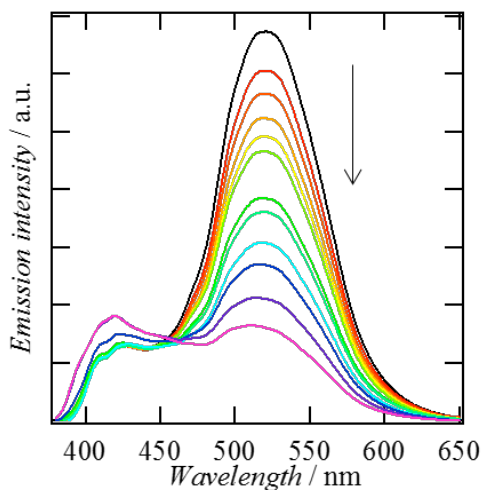


図6 分子**1**の塩化物イオン(0~100等量)に対する蛍光応答

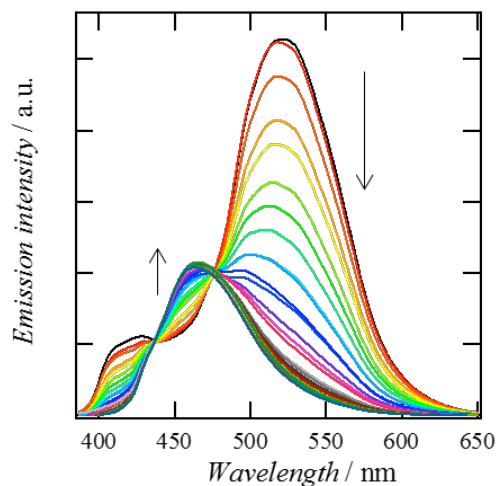


図7 分子**1**のフッ化物イオン(0~5等量)に対する蛍光応答

分子**1**のアニオン認識様式を検討するため、分子**1**とアニオンを溶液中で混合して得られる単結晶試料のX線構造解析を行った。アニオンとして5等量の塩化テトラブチルアンモニウムまたはフッ化テトラブチルアンモニウムを分子**1**のTHF溶液に混合し、貧溶媒であるヘキサンをゆっくり加えることでそれぞれのアニオンを認識した状態の単結晶試料を得ることに成功した。

分子**1**と塩化物イオンから作製した単結晶試料の構造解析の結果を図8に示す。分子構造は、分子**1**と塩化物イオンが1 : 1でN-H...Cl⁻水素結合により会合した構造であった。分子内のC-O結合距離は1.220 Åであり典型的なC=O結合距離 (1.23 Å) に近く、分子**1**がラクタム構造で存在する事に対応していた。また、窒素と塩素原子間の水素結合距離は3.168 Åであり、ファンデルワールス半径の和 (3.3 Å) よりも短く、有効なN-H...Cl⁻水素結合を形成していると結論できる。このように分子**1**のラクタム構造は塩化物イオンと水素結合性錯体を形成する事で、アニオン認識が可能であった。

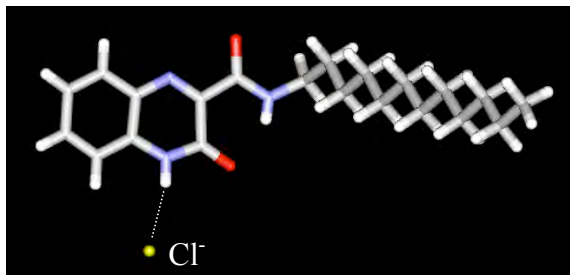


図8 分子**1**と塩化物イオンとのN-H...Cl⁻水素結合の形成による認識

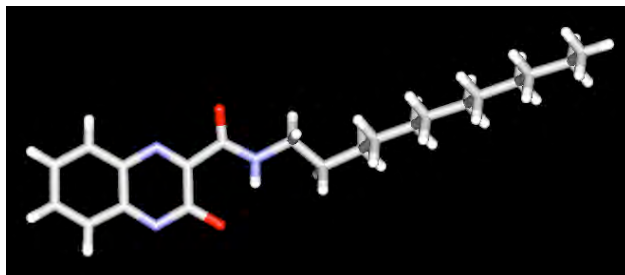


図9 N-Hプロトンの脱離により生じた分子**1**のアニオン

次に、分子**1**とフッ化物イオンから作製した単結晶試料のX線結晶構造解析の結果を図9に示す。分子構造は、テトラブチルアンモニウムと分子**1**のアニオン種からなる1 : 1の塩であり、フッ化物イオンは結晶中に存在しなかった。C-O結合距離は1.322 Åであり、C=O結合 (1.23 Å)とC-O結合 (1.42 Å) の中間の長さであった。これは、アニオン種の負電荷がキノキサリノン骨格上で非局在化した共鳴構造を取っている事に対応し、単結合と2重結合の平均構造で存在しているためである。分子**1**とフッ化物イオンの混合は、アニオン種**1**⁻を生じさせ、過剰なフッ化物イオンの添加はキノキサリノン骨格のN-Hプロトンを脱離させると考えられる。以上の結果から、分子**1**の塩化物およびフッ化物イオンに対する蛍光応答性は、次のようなメカニズムで説明される。分子**1**のラクタム-ラクチム互変異性平衡は、溶液中ではラクチム構造に傾いているが、塩化物イオンを添加する事で、ラクタム構造と1 : 1のN-H...Cl⁻水素結合性錯体が形成し、互変異性平衡が固定される。実際、塩化物イオンを加えた際の蛍光スペクトルは、ラクタム構造に対応する蛍光バンドを示すことから、互変異性平衡と連動したイオン認識が実現していると結論できる。この塩化物イオンに対する分子**1**の会合定数は、 $\log K = 3.4$ と見積もられる。一方、塩基性がより高いフッ化物イオンの添加は、最初にラクタム構造との1 : 1のN-H...F⁻水素結合性錯体を形成させるが、さらにフッ化物イオンを添加する事で分子**1**のN-Hプロトンが引き抜かれ、FHF⁻として脱離する事でアニオン**1**⁻が形成する。フッ化物イオンによるN-Hプロトンの脱離反応は、イミダゾール・尿素骨格などでも知られており¹³⁾⁻¹⁵⁾、キノキサリノン骨格においても同様なメカニズムが妥当である。フッ化物イオンの添加は、ESIPT発光を消光させ、465 nmに新たな蛍光バンドを出現させる。前者はラクチム構造の濃度減少によるESIPT発光の消光に対応し、後者はアニオン**1**⁻由来の新たな蛍光バンドである。フッ化物イオンに対する二段階の会合定数は、 $\log K_1 = 6.9$ と $\log K_2 = 5.9$ となり、後者はN-Hプロトンの解離定数に対応している。

3. 最後に

本稿では、イオン認識と互変異性が連動した分子系の開発に関する紹介を行った。ラクタム-ラクチム互変異性と連動したキノキサリノン骨格の π 電子構造の変化は、ESIPT発光と関連する興味深い発光挙動を示した。キノキサリノン骨格へのアルキルアミド基の導入は、リチウムイオンに対する配位錯体の形成を促進し、高いカチオン認識能を実現した。一方、塩素やフッ素イオンに対しては、ラクタム構造のN-Hプロトンとの水素結合錯体の形成によるイオン認識が可能であった。電荷の符号が異なるカチオンとアニオンの両者に対する認識能を示す発光性分子は、単なるイオンセンサーとしての興味よりは、次世代の分子素子への展開を視野に入れた発展が期待できる。イオン認識の履歴に依存した多段階のイオンセンシング機構は、その電子状態を多段階で変化させる。また、互変異性平衡を利用した蛍光応答性の変化は、イオン認識のみならず生体物質系で多く見られる水素結合性分子の認識にも利用可能である。さらなる分子設計により、より複雑な多段階イオン認識過程や選択的な分子認識を実現する機能性材料の開発や次世代分子素子への展開が期待できる。

参考文献

- 1) R. M. Izatt, K. Pawlak, J. S. Bradshaw, R. L. Bruening, *Chem. Rev.*, **91**, 1721 (1991).
- 2) M. Wenzel, J. R. Hiscock, P. A. Gale, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 480 (2012).
- 3) L. Zeng, E. W. Miller, A. Pralle, E. Y. Isacoff, and C. J. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10 (2006).
- 4) V. Amendola, G. Bergamaschi, M. Boiocchi, L. Fabbrizzi, and L. Mosca, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 6345 (2013).
- 5) H. Wang, L. Xue, and H. Jiang, *Org. Lett.*, **13**, 3844 (2011).
- 6) X. Cao, W. Lin, Q. Yu, and J. Wang, *Org. Lett.*, **13**, 6098 (2011).
- 7) J.-S. Wu, I.-C. Hwang, K. S. Kim, and J. S. Kim, *Org. Lett.*, **9**, 907 (2007).
- 8) A. P. de Silva, and S. Uchiyama, *Nat. Nanotechnol.*, **2**, 399 (2007).
- 9) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature*, **346**, 42 (1993).
- 10) Y. Nakane, T. Takeda, N. Hoshino, K. Sakai, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem. A*, **119**, 6223 (2015).
- 11) S. K. Dogra, *J. Lumin.*, **114**, 101 (2005).
- 12) R. M. Izatt, J. S. Bradshaw, S. A. Nielsen, J. D. Lamb, and J. J. Christensen, *Chem. Rev.*, **85**, 271 (1985).
- 13) X. Peng, Y. Wu, J. E. Gómez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, and E. Monzani, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 16507 (2004).

著者紹介

中根 由太（なかね ゆうた）

東北大学・学生

略歴： 2012年3月東北大学工学部化学・バイオ工学科卒業，2014年3月東北大学大学院工学研究科博士前期課程修了，2015年4月より現職，2016年4月より日本学術振興会特別研究員． 現在の研究分野/テーマ：新規な蛍光イオンセンサー分子の開発



芥川 智行（あくたがわ ともゆき）

東北大学・教授

略歴： 1995年2月京都大学大学院理学研究科博士後期課程単位修得退学，1995年2月より北海道大学電子科学研究所・助教，2003年5月より北海道大学電子科学研究所・准教授，2010年4月より現職． 現在の研究分野/テーマ：新規な分子性有機材料の開発



三脚型配位子を用いて調製される層状複水酸化物ナノ粒子の合成と応用

早稲田大学高等研究所 黒田義之

1. はじめに

層状複水酸化物 (layered double hydroxide, LDH) はBrucite型の水酸化物層と層間アニオン、層間水からなる層状化合物である (図1)。水酸化物層は2価金属の一部が3価金属で置換された構造である。^[1, 2] このため、層自体が正に帯電しており、無機イオン交換体としては珍しいアニオン交換性を示す。このアニオン交換性を利用し、LDHは六価クロムやフッ素等の有害アニオンの除去への利用が検討されている。^[3] 構成元素にマグネシウム、アルミニウムを初めとする生体適合性に優れた金属種を利用できることから、ジーンデリバリーやドラッグデリバリーの担体としても期待されている。^[4] さらに、一部のLDHやその熱分解により得られる複酸化物は高い塩基性を示し、触媒や触媒担体としても利用されている。^[5] しかし、LDHはアニオン種の中でも炭酸アニオンを最も選択的に取り込むことが知られている。大気中では試料溶液に空気中の二酸化炭素が溶解するため、目的成分の取り込みが阻害されてしまう。このため、CO₂を排除した環境での操作、アルコール溶媒及び添加物の利用、酸処理や焼成による炭酸型LDHからの脱炭酸等の方法がなされてきたが、^[6-9] 実用上は大気下で水を溶媒として用い、添加物等を必用としないアニオン交換が望まれる。

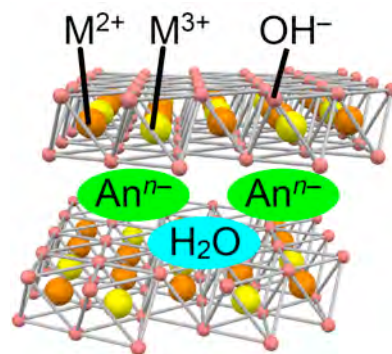


図1. LDHの構造モデル。

近年、本郷、山崎らによりLDHの微結晶が炭酸アニオンの影響をあまり受けず、有害アニオンの交換に利用できることが報告され、LDHナノ粒子に関する研究の重要性が高まっている。^[10] これは金属塩水溶液と塩基水溶液を短時間 (1-2分) で急速に混合し、熟成操作を省略することで調製されたものであり、市販のLDHに比して大気下で六価クロム、ホウ素、フッ素等の有害なアニオン種を短時間で効率良く取り除くことが可能であった。ただし、この方法ではLDHナノ粒子の粒子径^[11] の制御が難しく、一つ一つの粒子を独立に分散させることも困難である。このため、粒子径が小さくかつ均一で、溶媒に良く分散する様なLDHナノ粒子を制御することが、LDHの合成における課題である。

最近、筆者らは生化学の分野等で緩衝溶液に用いられるtris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM)を三脚型配位子として用い、制御性の高いLDHナノ粒子の合成法を見出した。^[12] さらに、この様なLDHナノ粒子は従来には無い有用なアニオン交換能を有することも明らかになってきた。^[12, 13] 本稿では、これらの研究を中心にLDHナノ粒子に関する最近の進展を紹介する。

2. LDHナノ粒子の合成法

LDHは一般に二価金属の塩と三価金属の塩を塩基性水溶液中で共沈させることで調製される (共沈法)。この反応はpHの上昇と共に急激に進行し、まず低結晶性のLDH結晶が生成する。さらに溶液を加熱熟成することで、結晶成長が促進される。より結晶性が高く、大きな結晶を得るためには尿素やヘキサメチレンテトラミンを水熱条件下で熱分解させて塩基源とする均一沈殿法が用いられる。^[14, 15] 一度合成したLDHを焼成により酸化物としたものを、水と反応させることで再水和するとLDH構造が再生される。この方法はLDHの再構築法として知られている。^[16]

共沈法は粒子径の小さなLDHナノ粒子の調製に適しており、多くの研究例が報告されている。共沈法における反応条件を変化させることで、ある程度LDHの粒子径を制御することが可能である。例えば、反応速度、温度、pH等に依存した粒子径の変化が知られている。^[17-19] 小川らはpH調整にOH⁻型のアニオン交換樹脂を用いることで、平均粒子径50 nm程度の、水に高分散なLDHナノ粒子が合成できることを報告している。^[20] また、アルコール中でLDHを合成した場合にも、高分散性のLDHナノ粒子が合成できる。^[18] これらの方法は、反応条件によりLDHの結晶成長を抑制するものであるが、O'Hareらはwater-in-oilエマルジョンの水滴中でLDHを合成することで、物理的にLDHの結晶成長を抑制し、LDHナノ粒子を得ている。^[21]

一方、LDHナノ粒子の集合体は触媒やアニオン吸着剤としての利用が期待されることから、LDHナノ粒子からなる多孔体の調整法も検討されている。Princeらはマグネシウムエトキシド、アルミニウムsec-ブトキシド等の金属アルコキシドを原料とすることで、多孔性のLDHナノ粒子集合体を報告している。^[19] 徳留らはプロピレンオキシドをpH調整剤とし、LDHナノ粒子からなる階層構造多孔性モノリスゲルの調製を報告している。^[22-24] プロピレンオキシドは不可逆的な開環反応に伴い系中のプロトンを捕捉するため、溶液のpHをゆっくりと増加させる。これに伴い、共に添加したポリエチレングリコールを相分

離させ、共連続構造のマクロ多孔性構造を形成する。

金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子を合成する際には、アルカンチオール等の表面保護剤が用いられる。^[25] 例えば、アルカンチオールの存在下で金を還元析出させると、析出した金の表面にチオール分子が強く結合し、以降の結晶成長が抑制され、ナノ粒子を生成する。金属や金属酸化物に対し、アルカンチオール、アルキルアミン、アルキルアンモニウム、長鎖カルボン酸、アルキルスルホン酸、アルキルホスフィン等の分子が表面保護剤として用いられている。類似のコンセプトに基づき、エチレンジアミンやグリシン存在下でのLDHの結晶形態制御が報告されている。^[26, 27] 粒子径数十nm程度のLDHナノ粒子や、円盤が積層した様なユニークな構造を有するLDHの形成が報告されているが、金属ナノ粒子や金属酸化物ナノ粒子程小さなナノ粒子は得られていない。筆者らの予備的検討でも、単純なカルボン酸やスルホン酸はLDHに対する表面保護剤としての効果があまり高いことが予想された。

そこで、筆者らはLDHとポリオキシメタレート (POM) との構造類似性に着目した。POMは分子性の金属酸化物クラスターであり、種々の酸化物/水酸化物と共通する部分構造を有することから、固体触媒の分子モデル等の用途に注目されている。^[28] POMの構造の一種であるAnderson型構造は、7つの MO_6 八面体ユニットが稜共有により連なった構造であり、同じく $\text{M}(\text{OH})_6$ 八面体ユニットが稜共有により無限に連なった構造である、LDHのブルサイト型構造の部分構造と良く一致している (図2a-c)。Anderson型POMは、三脚型配位子を用いて有機修飾することができる。^[29] 三脚型配位子は3つのヒドロキシメチル基が1つの炭素原子に結合した構造を有しており、ヒドロキシメチル基はPOMに対してアルコキシドとして結合する。1つ1つのアルコキシドは加水分解に対して不安定であるが、3座で結合することで安定となる。^[30] この様な結合様式は、POMの表面における官能基配置と三脚型配位子の構造の一致によると考えられるため、類似の構造を有するLDHにも三脚型配位子は安定に結合すると考えられる。

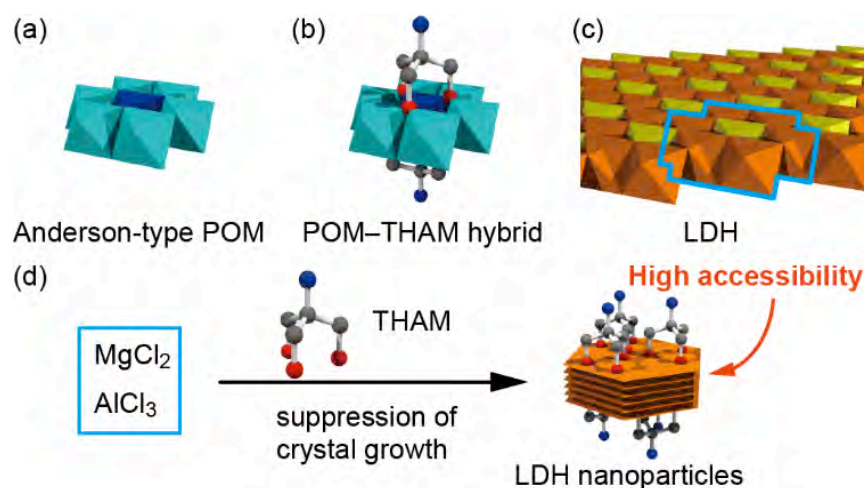


図2. (a) Anderson型POM, (b) Anderson型POMとTHAMの複合体, (c) LDHの構造モデル. (c)において青枠で囲んだ部分はAnderson型POMとの構造類似性を示している. (d) THAMを用いたLDHナノ粒子合成法のスキーム.

典型的な三脚型配位子であるtris(hydroxymethyl)aminomethane (THAM)の存在下でLDHを調製したところ、極めて小さく均一なLDHナノ粒子が生成した (図2d)。^[12] MgCl_2 と AlCl_3 を含む金属塩水溶液 (合計濃度10 mM) とTHAM水溶液を混合し、80 °Cで一晩熟成することで生成物を得た。THAMは緩衝作用を有する塩基であり、pHがLDHの生成に適した9~10に保たれるため、合成が簡便であることも本手法の特長である。LDHナノ粒子の粒子径はTHAMの濃度に依存しており9.7 nm~62 nmの範囲で制御できた (図3, 表1)。熟成操作を省略すると、より小さな粒子 (平均粒子径8.3 nm) を得ることも出来る。以上のように、THAMはLDHの結晶成長抑制に高い効果を有していた。

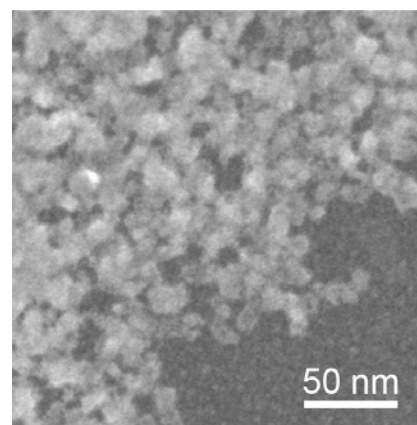


図3. LDHナノ粒子のSEM像.

LDHナノ粒子 (9.7 nm) のIRスペクトルからMg-O-C結合に由来する1087 cm^{-1} 、1135 cm^{-1} の吸収帯が観測され、^[31, 32] ¹³C CP/MAS NMRスペクトルからはTHAM中の炭素に由来するシグナルのシフトが観測された。これらはTHAMがLDHナノ粒子の外表面に共有結合により修飾されていたことを示している。この様にLDHの表面に強く結合することが、LDHの結晶成長を効果的に抑制できたことの主要な理由であると考えられる。

対照実験として二脚型配位子に相当する2-amino-1,3-propanediol (0.5 M) を用いた場合、平均粒子径30.7 nmと三脚型配位子に比して粒子径縮小効果が低かった。また、アミノ基を持たない三脚型配位子であるpentaerythritol (0.5 M) を用い、塩基源としてNaOHを添加した場合、平均粒子径11.6 nmとなったことから、三座の結合が結晶成長の抑制に重要な要素であることが分かった。

3. 大気下でのアニオン交換能

三脚型配位子を用いて調製したLDHナノ粒子は、大気下で酸などの添加物を用いなくとも、 CO_3^{2-} と NO_3^- を交換可能であった。あらかじめ炭酸ナトリウムでイオン交換したLDH試料を1~10 Mの NaNO_3 水溶液中で攪拌したところ、LDHナノ粒子試料でのみアニオン交換の進行が認められた(図4)。アニオン交換率をLangmuirの吸着等温式により解析したところ、最大交換率は粒子径9.7 nmの試料でアニオン交換容量の52%、粒子径26 nmの試料でアニオン交換容量の40%と見積もられた。また、層間に Cl^- と CO_3^{2-} を含む、炭酸ナトリウム未処理の試料(粒子径9.7 nm)の場合、最大交換率はアニオン交換容量の98%に達した。この様に、LDHナノ粒子は空気中の CO_2 の影響をあまり受けずにアニオン交換に用いることが可能であり、大気下でのアニオン交換容量は粒子径にある程度の相関が見られた。これらの結果は、LDHナノ粒子が CO_3^{2-} で飽和したとしても、金属塩水溶液による処理で部分的に再生できることを意味している。また、 NO_3^- は他のアニオン種に比してLDHに対するアニオン交換選択性が極めて低いため、LDHナノ粒子は様々なアニオン種に対して有効なアニオン交換体であると言える。

炭酸ナトリウム未処理のLDHナノ粒子(粒子径9.7 nm)を用い、種々のオキソアニオンの吸着除去を試みたところ、2 ppmのAs、SeをWHOの飲料水基準値(0.1 ppm)以下まで除去することができた。また、100 ppmのBを2回の吸着操作で日本の排水基準値(10 ppm)以下まで除去することができた。また、LDHナノ粒子試料はろ過により分離でき、少なくとも3回の再使用が可能であった。

4. 高分散性LDHによる高速吸着

一方、LDHナノ粒子の水に対する高い分散性を利用することで、アニオン種を高速に吸着除去することも可能である。^[13] LDHナノ粒子を合成する際の金属塩濃度を10 mM、30 mM、50 mMと変化させたところ、30 mM及び50 mMで合成した試料はろ過、乾燥により粉末試料とした後も、水に対して高い分散性を示すことが明らかとなった。生成物のSEM及びTEM観察の結果、金属塩濃度10 mMで合成した試料は板状の一次粒子がface-to-faceの様式で集合したシート構造の凝集体を形成していたのに対し、金属塩濃度30 mM、50 mMで合成した試料は一次粒子がedge-to-faceの様式で集合したカードハウス構造の凝集体を形成していた。板状粒子がface-to-faceの様式で集合するよりも、edge-to-faceの様式で集合した方が粒子間相互作用は小さくなるため、後者の方が高い分散性を示したと考えられる。

表1. THAM濃度とLDHナノ粒子の粒子径の関係

THAM濃度/M	平均粒子径/nm	CV (%)
1.0	9.7	18
0.50	12	15
0.25	26	24
0.10	62	36
0.50 ^[a]	8.3	24
0 ^[b]	107	30

[a] 熟成操作を省略。[b] 塩基としてNaOHのみを使用。

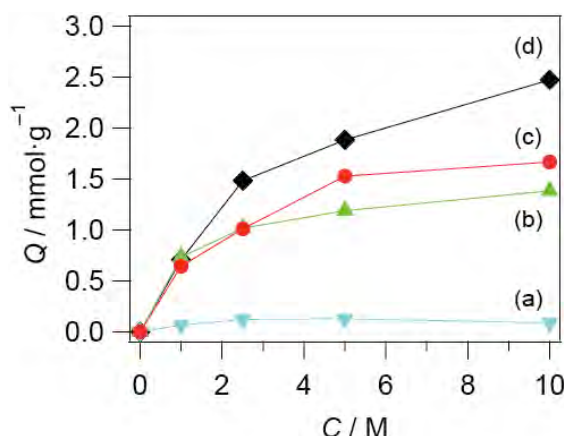


図4. NaNO_3 水溶液濃度 (C) に対するアニオン交換量 (Q) の関係。(a) 従来のLDH (粒子径107 nm), (b) LDHナノ粒子 (粒子径26 nm), (c) LDHナノ粒子 (粒子径9.7 nm), (d) 炭酸ナトリウム未処理のLDHナノ粒子 (粒子径9.7 nm)。

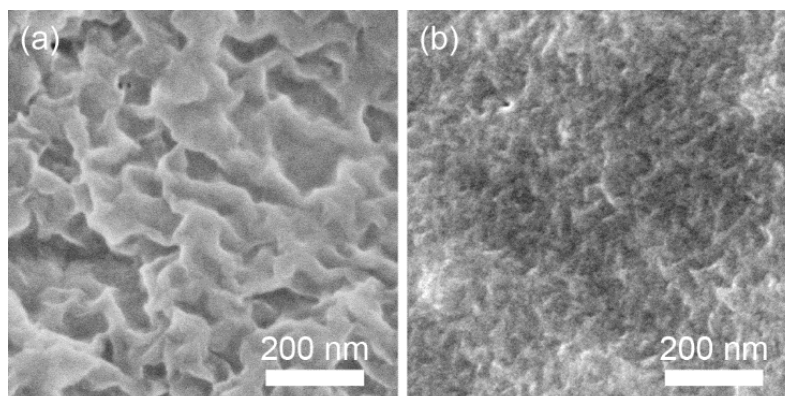


図5. LDHナノ粒子凝集体のSEM像. (a) シート状凝集体 (face-to-face様式), (b) カードハウス構造の凝集体 (edge-to-face様式).

これらの試料を用い、アニオン性色素であるメチルオレンジ (MO) の吸着を行った。Langmuir式により算出されたLDHナノ粒子によるMOの最大吸着量は1.9 meq/gと、既報におけるLDH^[33]や焼成したLDH^[34]の場合より大きかった。UV-vis分光器でMO濃度の時間変化を測定し、MOの吸着挙動を調べた。金属塩濃度10 mMの条件で調製した分散性の低いLDHや、一般的な共沈法で調製したLDHは吸着平衡に到達するまでに少なくとも2000 sの時間が必要であったが、金属塩濃度50 mMの条件で合成した分散性の高いLDHでは、僅か20 s以内に吸着平衡に到達し、吸着速度に2～3桁の違いがあることがわかった。

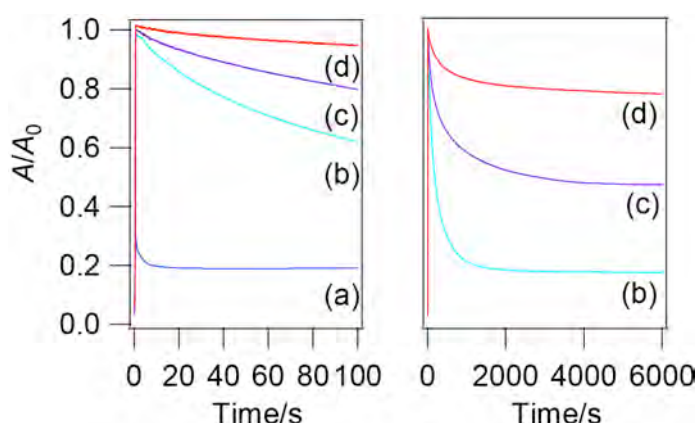


図6. LDHナノ粒子を用いて吸着されたMOの吸光度 (A/A_0) の経時変化. (a) 高分散性LDHナノ粒子 (金属塩濃度50 mMで調製), (b) 低分散性LDHナノ粒子 (金属塩濃度10 mMで調製), (c) 従来のC1⁻型LDH (共沈法で調製.), (d) 従来のCO₃²⁻型LDH (共沈法で調製.).

高分散性のLDHナノ粒子において、極めて高速にMOの吸着が進行するのは、MOが高分散したLDHナノ粒子の一次粒子にバルクの液相から直接吸着したためと考えられる。凝集したLDHナノ粒子にMOが取り込まれる場合、MOが一次粒子の間隙を拡散し、二次粒子の内部に到達する必要がある。分散性の異なるLDHナノ粒子を用いた際のMOの濃度変化を、一次粒子への直接吸着 (Langmuirモデル) と二次粒子内の拡散 (Fickの拡散モデル) を組み合わせて^[35]フィッティングしたところ、結果を良く再現することが出来た。金属塩濃度10 mMの条件で合成した分散性の低いLDHナノ粒子では、MOの濃度変化がFickの拡散モデルに従っていた。一方、金属塩濃度30 mM及び50 mMの条件で合成した分散性の高いLDHナノ粒子では、それぞれMO分子の87.0%、96.8%がLangmuirモデルに従って吸着されていることが示唆された。この様に、三脚型配位子を用いてLDHナノ粒子の分散性を高めることで、有害物質の吸着速度を向上させられることがわかった。

5. 触媒担体としての利用

LDHの層間空間は、種々の分子触媒を固定化し、固体触媒として扱うための反応場として有用である。 $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ などのPOMは過酸化水素を酸化剤としたクリーンな酸化反応に高い活性を有する触媒である。これらのPOMはアニオン性であるため、従来よりLDHの層間に担持することでマイクロ多孔体^[36]や固体触媒とする試みがなされてきた。^[37]しかし、粒子径の大きな従来のLDHにおいては、一般的な共沈法や再構築法といった方法では、層間へのPOMの導入が困難であったり、不純物の生成が問題となっていた。

Miras、Songらは筆者らと同様の手法により合成したLDHナノ粒子を用いると、大気下でも層間にPOMを容易にインターカレートできることを報告している。^[38] $\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ の様な電荷密度の小さい3価のアニオン ($[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) でも、LDHナノ粒子には単純なイオン交換プロセスにより容易にインターカレートすることができた。この様な $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ -LDH複合体は H_2O_2 を酸化剤とした含む硫黄化合物の酸化反応に高い活性を示し、少なくとも10回の再使用が可能であった。

LDHナノ粒子は多様なPOMを層間にインターカレートすることが可能であった。 La^{3+} が2つの欠損型POMに挟まれたLewis酸性のサンドイッチ型錯体である $[\text{La}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})_2]^{11-}$ を導入したLDHナノ粒子はピリジン誘導体のN-酸化反応や石油の脱窒素反応に高活性であった。^[39] また、種々のPOM ($\text{Na}_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]\cdot 15\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_6[\text{P}_2\text{W}_{18}\text{O}_{62}]$ 、 $\text{Na}_9\text{LaW}_{10}\text{O}_{36}\cdot 32\text{H}_2\text{O}$) をインターカレートしたLDHナノ粒子複合体はメチレンブルー、ローダミンB、クリスタルバイオレットといった色素の分解にも有効であった。^[40] LDHナノ粒子は大気下でも高活性な分子触媒を容易にインターカレートすることができた。LDHナノ粒子はそれらの触媒の活性を大幅に低減することなく、固体触媒として利用するための有用な担体であると言える。

6. おわりに

以上の様に、LDHを微粒子化することで、アニオン交換能が著しく向上し、有害物質の吸着除去や分子触媒の担体として高性能を示すことがわかった。LDHの粒子径はpHや温度、攪拌時間、原料等によりある程度制御することができる。中でも、三脚型配位子を添加物として用いることで、粒子径を均一かつ精密に制御することが出来る。三脚型配位子を用いた無機物の修飾法は分子性化合物であるPOMに対して広く研究がなされてきたが、この手法は八面体構造からなる酸化物や水酸化物に対して一般化できる可能性があり、固体材料の微細構造設計、高機能化のための有用な手法となり得ると考えている。

引用文献

- [1] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catal. Today* **1991**, *11*, 173–301.
- [2] X. Duan, D. G. Evans, Eds. *Layered Double Hydroxides: Structure and Bonding*; Springer: Berlin/Heidelberg, 2006.
- [3] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water Res.* **2008**, *42*, 1343–1368.
- [4] K. Ladewig, Z. P. Xu, G. Q. Lu, *Expert Opin. Drug Deliv.* **2009**, *6*, 907–922.
- [5] B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, *Catal. Rev. –Sci. Eng.* **2001**, *43*, 443–488.
- [6] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 2926–2932.
- [7] N. Iyi, T. Sasaki, *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *322*, 237–245.
- [8] N. Iyi, H. Yamada, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.* **2011**, *54*, 132–137.
- [9] N. Iyi, H. Yamada, *Appl. Clay Sci.* **2012**, *65–66*, 121–127.
- [10] T. Hongo, M. Takahashi, A. Yamazaki, *Chem. Lett.* **2006**, *35*, 1296–1297.
- [11] LDHは板状結晶を形成するため、結晶の厚みと面内方向の大きさが議論の対象となる。本稿では断りのない限り、粒子径は面内方向の大きさを指すものとする。
- [12] Y. Kuroda, Y. Miyamoto, M. Hibino, K. Yamaguchi, N. Mizuno, *Chem. Mater.* **2013**, *25*, 2291–2296.
- [13] Y. Kuroda, K. Yamaguchi, K. Kuroda, N. Mizuno, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2015**, *88*, 1765.
- [14] U. Costantino, F. Marmottini, M. Nocchetti, R. Vivani, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1439–1446.
- [15] N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1122–1123.
- [16] K. Chibwe, W. Jones, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1989**, 926–927.
- [17] Z. P. Xu, G. S. Stevenson, C. -Q. Lu, G. Q. Lu, P. F. Bartlett, P. P. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 36–37.
- [18] J. A. Gursky, S. D. Blough, C. Luna, C. Gomez, A. N. Luevano, E. A. Gardner, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8376–8377.
- [19] J. Prince, A. Montoya, G. Ferrat, J. S. Valente, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 5826–5835.
- [20] K. Nitoh, A. Ayral, M. Ogawa, *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 1018–1019.
- [21] Q. Wang, X. Zhang, J. Zhu, Z. Guo, D. O'Hare, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 7450–7452.
- [22] Y. Tokudome, N. Tarutani, K. Nakanishi, M. Takahashi, *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7702–7708.

- [23] N. Tarutani, Y. Tokudome, K. Nakanishi, M. Takahashi, *RSC Adv.* **2014**, *4*, 16075–16080.
[24] N. Tarutani, Y. Tokudome, M. Fukui, K. Nakanishi, M. Takahashi, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 57187–57192.
[25] B. L. Cushing, V. L. Kolesnichenko, C. J. O'Connor, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3893–3946.
[26] Y. Zhang, L. Wang, L. Zou, D. Xue, *J. Cryst. Growth* **2010**, *312*, 3367–3372.
[27] T. Yokoi, M. Kamitakahara, *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 234–236.
[28] N. Mizuno, K. Kamata, K. Yamaguchi, *Top. Catal.* **2010**, *53*, 876–893.
[29] A. Blazevec, A. Rompel, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, *307*, 42–64.
[30] Y. Hou, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11823–11830.
[31] F. Wypych, W. H. Schreiner, R. Marangoni, *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *253*, 180–184.
[32] J. L. Guimarães, R. Marangoni, L. P. Ramos, F. Wypych, *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *227*, 445–451.
[33] Z. Li, B. Yang, S. Zhang, B. Wang, B. Xue, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 10202–10210.
[34] H. Zaghoulane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 142–149.
[35] M. B. J. Roelfsaers, B. F. Sels, D. Loos, C. Kohl, K. Müllen, P. A. Jacobs, J. Hofkens, D. E. De Vos, *ChemPhysChem* **2005**, *6*, 2295–2299.
[36] T. Kwon, G. A. Tsigdinos, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3653–3654.
[37] E. Gardner, T. J. Pinnavaia, *Appl. Catal. A* **1998**, *167*, 65–74.
[38] Y. Chen, D. Yan, Y.-F. Song, *Dalton Trans.* **2014**, *43*, 14570–14576.
[39] K. Liu, Z. Yao, H. N. Miras, Y.-F. Song, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3903–3910.
[40] Y. Chen, Z. Yao, H. N. Miras, Y.-F. Song, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 10812–10820.

著者紹介

黒田 義之（くろだ よしゆき）

早稲田大学高等研究所・助教

略歴：2011年3月早稲田大学先進理工学研究科応用化学専攻博士課程修了（博士（工学））、2011年4月より東京大学工学系研究科応用化学専攻水野研究室特任研究員、2014年4月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機合成化学、層状化合物、メソ多孔体、ナノ粒子



博士論文紹介

酸化グラフェンの光反応

熊本大学 自然科学研究科 産業創造工学専攻 畠山一翔

1. はじめに

グラフェン作製の間mediateとして理解されていた酸化グラフェン(GO)であるが、研究が進むにつれGO自体が素晴らしい材料であることが浸透していった。現在では、世界中で活発に研究されており、2015年だけでもGO関係の論文は4000件を超える。GOがここまで広く研究されるようになった最大の理由として、極めて安価な天然グラファイトから簡単な酸化手法により大量に合成が可能である点が上げられる。さらに、GOのユニークな性質が次々に明らかにされることで、基礎から応用まで世界中で研究が行われるようになったのである。

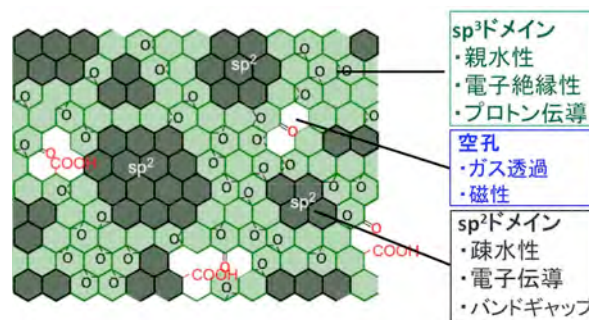


図1 酸化グラフェンのシート内構造のモデル図

固体電解質、電極触媒、光触媒、分離膜、ドラックデリバリーといった広い応用範囲を有するGOであるが、これはGOが持つ特殊なシート内構造に由来する。GOのシート内のモデル図を図1に示す。GOはシート内にグラフェン構造を有する sp^2 ドメイン、酸素官能基を含む sp^3 ドメイン、炭素原子が一部抜けている空孔を持ち、それらがナノレベルで分布しているナノハイブリッド体である¹⁾。そのため、それぞれのドメインに由来する様々な特徴を合わせ持つことからGOは多機能性を示し、幅広い応用を可能としている。

優れた材料であるGOであるが、GO研究は海外(特に中国)で盛んに行われている一方、国内ではあまり行われていない。その中で筆者は、比較的早い時期からGOの研究に着手しており、博士論文としてGOの光反応とプロトン伝導についてまとめている。筆者らが発表したGOのプロトン伝導に関する研究成果は、GOを用いた燃料電池研究の根本を担っており非常に面白いが、本稿ではGOの光反応についてのみ紹介する。

2. 光還元の見

グラフェンは約 10^6 S/cmという大きな電子伝導度を持ち、これは銀を超える値である²⁾。一方でGOは、 π 共役系が sp^3 ドメインにより切断されており(図1)、電子伝導度は 10^{-8} S/cm以下と非常に低い³⁾。GOの電子デバイスへの応用を考えると、高い電子伝導は必要不可欠であり、GOを還元し電子伝導度を高めようとする研究がGO発見当時から盛んに行われてきた。GOの代表的な還元法としてヒドラジンを使った化学的還元⁴⁾や熱還元⁵⁾などがある。しかし、このような還元手法は電気デバイスやバイオ系材料への応用に対して障害がある。化学的還元では、有毒である還元剤が必要であったり、GOの格子内に思わぬヘテロ原子が導入されたりする。例えばヒドラジン還元の場合では、GO格子がダメージを受け、一部では窒素原子がドーピングされる。一方で熱還元では、雰囲気制御で $500^\circ\text{C} \sim 2000^\circ\text{C}$ 程度の高温が必要であり、比較的大規模な機器を必要とする。したがって、高温処理や有害な還元剤を必要としないマイルドな還元手法の開発が望まれた。その中で、筆者らはGOに光を照射するだけという非常にシンプルな手法でGOを還元することに成功した⁶⁾。

GOに存在する酸素官能基の含有量はXPSにより評価することができる。図2に白金上に滴下したGOの光還元前後のC1s XPSスペクトルを示す。なお、光還元用の光源として500 Wの高圧水銀ランプの全光を用いた。光照射により酸素官能基由来のピーク(特にエポキシ基)が大幅に減少しており、GOから酸素官能基が脱離することが示された。また、光照射前後のGOシートの厚さをAFMにより測定したところ、光照射前のシートの厚さが約1.2 nmであったのに対し、光照射後には約0.7 nmと減少していた。厚さ減少の原因として、GO

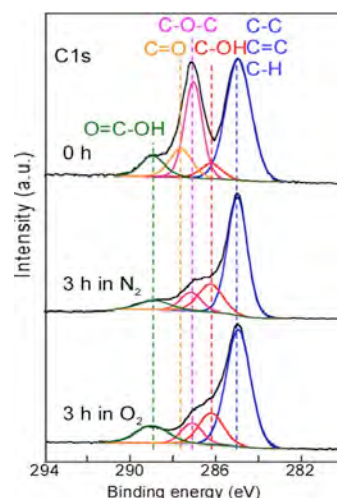


図2 光照射前後のGOのC1s XPSスペクトル

から酸素官能基が脱離したことが考えられ、これは他の還元手法で還元を行った時に観察される厚さ減少の挙動と一致する⁷⁾。以上の結果から、光を照射するのみでGOを還元することが可能であると結論付けた。また、カットフィルターを用いた可視光(> 390 nm)および紫外光(< 420 nm)の照射実験を行った結果、紫外光照射では還元が進む一方で、可視光照射ではほとんど還元が進行しなかった。このことから、GOの光還元は紫外光による還元が主であることが示された。

光還元手法では、光照射を行う反応雰囲気を変えることで、様々な構造を持つGOを作製することが可能である⁸⁾。水素中または窒素中で光照射を行った場合、シートの厚さは減少するが、シートの形状は維持された。一方で、酸素の存在下で光照射を行った場合、シートに数十nm程度の空孔が生成した。この空孔の大きさと量は、光照射前のGOが持つ酸素官能基量と関係があり、酸素官能基を多く持つGOは、より多くの空孔が生じることが確認された。同時に、光照射時に発生する二酸化炭素も、酸素官能基を多く持つGOからより多く発生することが確認され、酸素中で光照射した時に生成する空孔は、GOシート内のsp³ドメインが二酸化炭素に分解されることにより生じると結論付けられた。一方で、水素中や窒素中で光照射を行った場合、sp³ドメインの一部がsp²結合に変化するため空孔は生じない。これは、後述する電気伝導特性に大きく影響をおよぼす。

図3は窒素中および酸素中で光照射を行ったGOに1.0 Vの電圧を印加した時に流れる電流値を光照射時間に対してプロットしたものである。窒素中で光還元を行った場合、電流値が急激に増加し光照射を3時間行ったものは還元前と比較して10⁶倍以上電流値が大きくなった。これは、光還元によりsp³ドメインの一部がsp²結合に変化し、電子がホッピングにより移動できるようになるためだと考えられる。一方、酸素中で光照射を行ったGOでは電流値の増加がほとんど見られなかった。これは、酸素中ではsp³ドメインがsp²結合に変化せず、二酸化炭素として分解し空孔が生じるため、電子のホッピングが起らず、伝導性が増加しなかったものと考えられる。

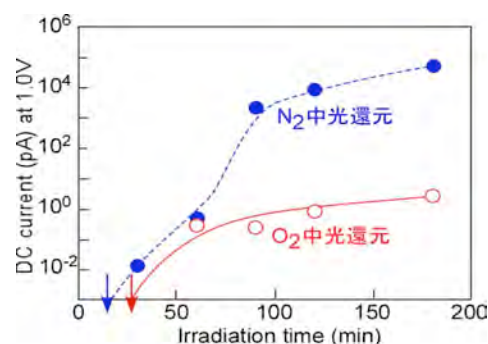


図3 光照射時間に対する電流値変化

光還元手法では他の還元手法と異なり、フォトリソグラフィによりGO上に還元GO(rGO)の細かい模様を描くことが可能であるはずである。そこで、図4に示すように、TEM用のグリッドメッシュをフォトマスクとして使用し、GO上にマイクロサイズのrGO領域の作製を試みた。フォトリソグラフィ後のGOのFE-SEM像を図4に示す。この図より、明暗としてパターンニングされたメッシュ模様がはっきりと観察された。また、FE-SEMで観察されたメッシュ模様の大きさと、フォトマスクとして用いたTEM用グリッドメッシュの規格は一致した。このことより、光還元によりGO上にマイクロサイズのrGOをフォトリソグラフィできることを実証した。また、上記のとおり光照射された部分(FE-SEM像の白い部分)とマスクにより光が遮断された部分(FE-SEMの黒い部分)では10⁵-10⁷倍導電性が異なるため、この結果は光還元を用いることでGO上に極小の電気回路を描くことが可能であることを示す。実際に、レーザー光を用いることで、GO膜上にマイクロサイズの電極を作製し、マイクロスーパーキャパシタとして作動させた応用例が存在する⁹⁾。このように、筆者らが発見した光還元は、多くの可能性を有する優れた還元手法なのである。

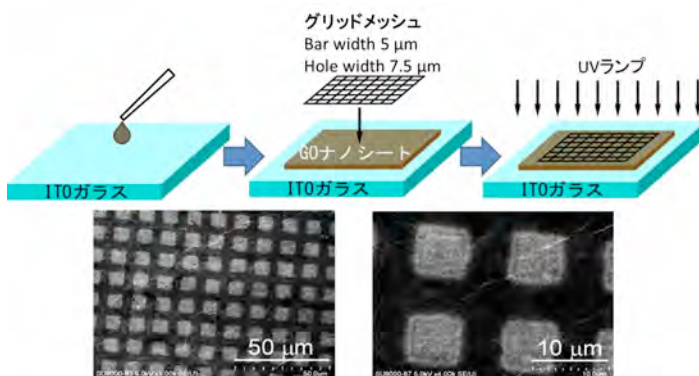


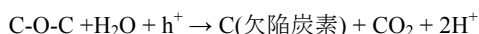
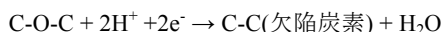
図4 グリッドメッシュをフォトマスクとしたフォトリソグラフィ操作とフォトリソグラフィ後のGOのFE-SEM像

3. 水中での光反応

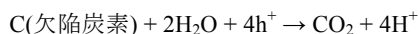
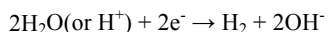
酸化チタンやカーボンナノパイプなどといった光触媒をGOまたはrGOシート上に担持することで、光触媒作用を高める研究が盛んに行われており^{10,11)}、一定の成果が上げられている。これは、グラフェンと同様に高い電子移動度を持つGO中のsp²ドメインに、光触媒中で励起された電子が素早く移動することで、ホールとの再結合が抑制されるからである。しかし、GOを光触媒へ応用する場合、GO自身もsp²ドメインの広さに応じたバンドギャップを持つため、GO自身の光反応を考慮する必要があった。そこで筆者らは、水にGOを分散させた溶液に光照射を行った時に発生する気体の発生量を測定することで、水中でのGOの光反応について詳しく評価した¹²⁾。

まず、水中での光照射によるGOシートの構造変化をXPSおよびAFMにより調査した。光照射前後でのXPS測定結果より、気体中の時と同様、光照射により酸素官能基に由来するピークが減少することが確認でき、水中でも光還元が進行することが示された。また、AFM測定からもシートの厚さの減少が観察され、光還元の進行が示された。AFM測定からは水中での光照射によりGOシート内に多数の空孔が生成することも確認され、 sp^3 ドメインが二酸化炭素として分解している可能性が示唆された。

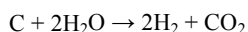
ガスクロマトグラフィーによる発生気体の測定により、水中で光照射を行うと水素と二酸化炭素が発生することがわかった。発生した水素と二酸化炭素の発生量を光照射時間に対してプロットしたものを図5に示す。水素は光照射時間と共に発生速度が増加する一方、二酸化炭素は反応初期段階で多く発生し、その後一定量に近づくことが示された。以上の結果より、筆者らはGOの水中での光反応は2段階で進行しているものと考えた。1段階目では、GOの sp^2 ドメイン中で生成された電子とホールにより、酸素官能基が還元されると同時に二酸化炭素として脱離し、空孔が生じる。



1段階目の反応が進行し、酸素官能基が少なくなると2段階目の反応に移行する。2段階目の反応では1段階目の反応で生じた空孔を取り巻くエッジ炭素(炭素欠陥)が活性点となり励起電子と水が反応し水素が生成する。一方、ホールは1段階目と同様、GOを二酸化炭素に分解する。



1段階目の反応と2段階目の反応をまとめると



と表される。

つまり、GO上で励起された電子は水を分解し水素を、ホールはGOを分解し二酸化炭素を発生させるのである。ここで示したGOの水中での光反応は、GOを光触媒へ応用するに当たり必ず考慮しなければならない重要な結果だと言える。しかし、上述したGOを用いた光触媒研究の多くで、GO自身の光分解が無視されているのが現状である。光触媒の研究を行うに当たり、水素や酸素と同時に二酸化炭素の発生量も評価し、GOの分解が伴うのかどうかを総合的に判断する必要があると考える。

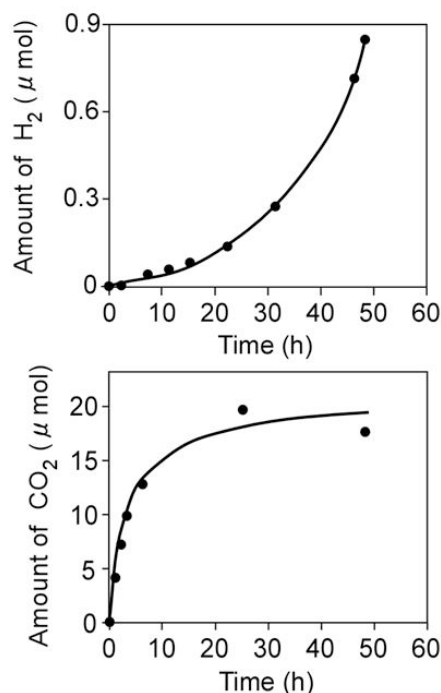


図5 光照射時間に対する水素および二酸化炭素発生量

4. 最後に

資源が乏しい日本にとって、ありふれた元素のみから構成されるGOは活発に研究されるべき材料であると考え。本稿を読まれた読者がGOに少しでも興味を持たれ、この材料を少しでも研究に取り入れられることを期待している。

謝辞

本研究を行うに当たり指導していただいた熊本大学の松本泰道理事、鯉沼陸央准教授、物質・材料研究機構の谷口貴章先生、九州大学の伊田進太郎准教授に厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.*, **22**, 4467 (2010).
- 2) S. Subrina, D. Kotchetkov, *J. Nanoelectron. Optoelectron.*, **3**, 249 (2008).
- 3) K. Hatakeyama, H. Tateishi, T. Taniguchi, M. Koinuma, T. Kida, S. Hayami, H. Yokoi, Y. Matsumoto, *Chem. Mater.*, **26**, 5598 (2014).
- 4) S. Stankovich, D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff, *Carbon* **45**, 1558 (2007).
- 5) M. H. Jin, T. H. Kim, S. C. Lim, D. L. Duong, H. J. Shin, Y. W. Jo, H. K. Jeong, J. Chang, S. S. Xie, Y. H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **21**, 3496 (2011).

- 6) Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Y. Kim, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, S. Ida, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 3461 (2010).
- 7) P. Solis-Fernandez, J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martinez-Alonso, J. M. D. Tascon, *Carbon*, **48**, 2657 (2010).
- 8) M. Koinuma, C. Ogata, Y. Kamei, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, T. Taniguchi, K. Gezuhara, S. Hayami, A. Funatsu, M. Sakata, Y. Kuwahara, S. Kurihara, Y. Matsumoto, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19822 (2012).
- 9) W. Gao, N. Singh, L. Song, Z. Liu, A. L. M. Reddy, L. J. Ci, R. Vajtai, Q. Zhang, B. Q. Wei, P. M. Ajayan, *Nat. Nanotechnol.*, **6**, 496 (2011).
- 10) W. Q. Fan, Q. H. Lai, Q. H. Zhang, Y. Wang, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 10694 (2011).
- 11) Q. J. Xiang, J. G. Yu, M. Jaroniec, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 7355 (2011).
- 12) Y. Matsumoto, M. Koinuma, S. Ida, S. Hayami, T. Taniguchi, K. Hatakeyama, H. Tateishi, Y. Watanabe, S. Amano, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 19280 (2011).

著者紹介

畠山 一翔（はたけやま かずと）

熊本大学大学院自然科学研究科・研究員

日本学術振興会特別研究員(PD)

略歴：2013年熊本大学大学院自然科学研究科博士前期課程修了、2015年熊本大学大学院自然科学研究科博士後期課程修了(工学博士)、2015年4月より現職

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学/酸化グラフェンを用いた機能性材料の開発



■ 研究室紹介 ■

信州大学 工学部物質工学科
吸着・触媒化学研究室

信州大学 岡田 友彦

1. 学科の概要と研究室の近況

信州大学は、人文学部、教育学部、経済学部（2016年4月より経法学部）、理学部、医学部、工学部、農学部、繊維学部の合計8学部からなる総合大学で、長野市、松本市、上田市、南箕輪村の4カ所にある5つのキャンパスに分かれて教育研究を行っている。工学部は長野駅から徒歩圏内にあり、新幹線で都内から最速1時間半足らずとアクセスが良好である。長野県出身の学生は2〜3割程度で、多くは中部、関西地方の出身者である。最近北陸新幹線が金沢まで延伸したこともあり、アクセスの利便性からか、関東や北陸方面出身の学生が増えてきている。気候は盆地特有なもので、夏は暑く冬の寒さは厳しいことで知られているが、夏は適度な湿気で殊の外過ごしやすい。冬の積雪量は、市街地を起点に北へ行くほど「一里一尺」増えるともいわれるが、市街地ではそれほど多くなく、ひとシーズンに雪かき数回程度ですむ。国内有数のスノーリゾート（志賀高原、野沢温泉、斑尾高原、白馬等）にはいずれも1時間圏内に到達する。束の間の休息に、その近隣の温泉に浸かる学生も多い。県内の酒蔵・ワイナリーも日本屈指の数であり、一期一会の地酒と芳醇なワインが、四季折々の地元の料理に紅白の彩りを添える。

本学工学部を担当する教員は、大学院理工学系研究科（修士課程）と大学院総合工学系研究科（博士課程）も担当しているので、学部にも所属する研究室の学生が、同じ研究室の大学院に進学するケースが多い。他大学から修士課程に進学してくる学生もいる。本研究室が所属する物質工学科（Department of Chemistry and Material Engineering）は、英訳通り応用化学の色彩が強く、所属する教員は、有機化学、物理化学、無機化学、分析化学、生物化学をベースに個々の専門分野でさまざまな材料応用へ展開を図っている。4月から学部と大学院修士課程が同時に改組され、学部は物質化学科となる。環境機能工学科の化学系教員と合流するので、学生にとって研究室選びの幅がこれまでより一層拡大する。

当研究室は、吸着、触媒をキーワードに新しい材料づくりに取り組んでいる集団である。昨年度末教授の定年退職により、筆者が本研究室を引き継ぎ運営することとなった。引き継ぎ初年度は、修士課程6名と学部生7名が所属し、このほど引き継ぎ後初の修士課程修了生（3名）、学部卒業生（7名）を送り出すところである。講座制が数年前に廃止され、1教員で1研究室を運営する陣形が基本となった。スタッフが1名のみで、大学院生に頼りきりであった1年目を終えようとしている。



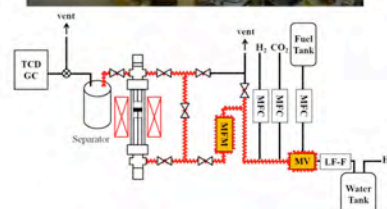
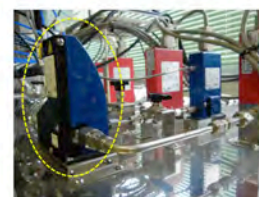
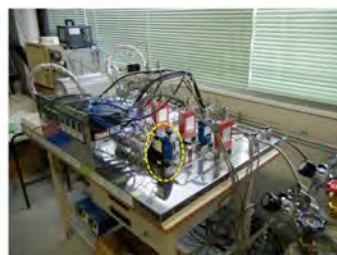
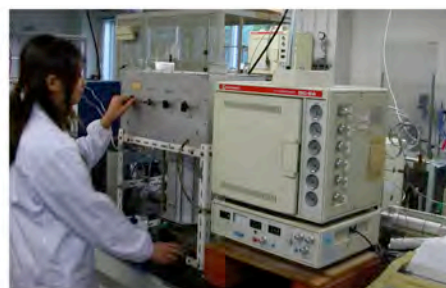
2015年研究室集合写真

2. 研究テーマ

当研究室の主要テーマは、不均一系の吸着剤および触媒の設計である。天然の含水鉱物あるいは生物を構成する組織には、構造や形態が制御されたシリカ粒子を含む。シリカの形態(morphology)はカルシウム塩など他の無機化合物と比較して自由度が高いことを意味しており、材料化学的にも興味深い。吸着剤や触媒の機能性を高めるには、分子レベルの表面の構造だけでなく、形態（粒子のかたちなど）の双方を設計することが重要であるため、当研究室では、比較的柔軟に形態制御が可能なシリカ系の粒子に興味を持ち、材料設計を行っている点の一つの特徴である。対象は様々で、中空状粒子や単分散真球状粒子をはじめ、繊維状、板状など、かたちがはっきりしているシリカを、材料応用にあわせて適宜選択する。同じ組成の試作物を用いても、液相か気相か、あるいはバッチ式か流通式かで吸着・触媒反応の機能（性能）は異なるからである。構造設計のめざすところは、表面に分子を並べる（有機修飾など）ことである。自然の酵素反応は、構造設計に参考となる現象である。最近では、粘土鉱物のような層状ケイ酸塩の微結晶をシリカ表面で育成することも試している。また、触媒調製においては、シリカ系の他に天然に豊富に存在する元素（Al, Mgなど）あるいは廃プラ原料を担体の主成分にし、活性種には貴金属を用いない、

あるいは極少量で高活性になるよう工夫を重ねている。比較的温和な水熱反応や、室温でも進行するエマルション界面反応などを活用し材料設計を行っている。予算とスペースの問題で、超音波装置（ホーン型など）、水熱反応装置（攪拌式、容器回転式）など合成に必要な装置、触媒反応を評価する装置類を具備するので精一杯で、大型装置は学内共用装置を利用するか、他大学の先生方に頼る。学術的な経緯と成果については、当研究会ニュースレター（シリカ系球状微粒子のハイブリッド材料、第5号、p. 11）の記事、あるいは研究室webサイトの業績リストに譲りたい。

液相に比べ気相反応を取り扱う方がハードルは高い。常圧固定床流通型反応装置は、触媒の研究室ではよく見られる。筆者は信州大に赴任してからはじめて触るようになった。もともと、VOCの気相酸化分解触媒や固体酸触媒の活性評価用の装置があり、液体の反応物をバブラーでガス化して触媒に通し、GCで生成物を定量する原理である（右図上側）。取り扱う反応によって流路が異なるので、独自に設計する研究室が多く、様々な工夫が凝らされており個性的である。特に燃料の水蒸気改質用の触媒反応装置の建設（右図下側：水蒸気を凝結させずに連続供給できる）には苦労したので、他の研究室を見学させていただくとき、反応装置が設置されていると食い入るように見る癖がついた。光機能材料の研究会でお世話になっているので、最近では光触媒や色素の光化学反応、オプティクスにも興味を拡大するようになった。



常圧固定床流通型反応装置：(上) 反応物蒸気1種連続供給型、下流側にGC-FIDがある。(下) 水蒸気改質用触媒評価型

3. 研究室の様子

在籍メンバーは学部修士問わず個性派揃いである。価値観が多様であるといっても良いであろう。13人いれば13通りの考えがある。「集まり散じて人は変われど」的な雰囲気が醸し出され、年度毎にまたメンバーによって千変万化の研究室である。一方、研究活動に対しては人生の目的でなく方法の一つであるという価値観は普遍的かつ共通のようである。したがって、各自の目的意識が希薄であれば得られるものは何もない。本年度末に学生メンバーから、このように総括された。研究室を踏み台にして、各自の将来につなげていこうということであり、頼もしい限りである。

研究の進め方はオーソドックスである。週1回ずつセミナーと研究打ち合わせを行う。前期のセミナーは文献購読であり、後期では総論ゼミと称し、各自の周辺領域の論文を漁り、研究の新規性を論理的かつ系統的に説明するため、整理する。原著論文の緒言の一翼を成すので、基礎調査ともよんでいる。後期のセミナーは筆者もない知恵を絞り戦略的に計画する。国際会議で成果発表するには、原著論文の投稿を条件としているので、意欲のある者は、このセミナーの準備に余念がない。研究打ち合わせは、吸着と触媒の2グループにわけて毎週行っている。吸着剤は吸着質との相互作用が強いことが望ましく、触媒では強すぎるとよろしくないように、期待する機能が矛盾する物質が研究室で隣り合う。学部生であってもできる限り院生とテーマが重複しないようにしており、打ち合わせではスタッフ院生学部生はみな対等の立場を基本としている。打ち合わせでは、研究の進捗状況を整理することが一つの目的であるが、今後の方針について、短期的および中長期的に提案(備品の調達希望等を含め)できるようにすることを意識しているつもりである。院生が受け身であるか否かで、打ち合わせの雰囲気は随分と違う。受け身にならないことを意識している者は、学部生であろうがセミナーや打ち合わせでの発言に遠慮がない。

研究室のルールは、スタッフの助言を基に修士課程メンバーが策定する。コアタイム不要論を唱えるのは筆者のみで、毎年却下される。その理由は、コアタイムがないと特に後輩に対する技術的な指導が非効率になるためであるという。技術スタッフの整備が不十分である現状を指摘されていることに等しい。また、精神面を含めた個々の健康状態のチェックも所属メンバー全員で可能となるので、いまのところ合理的であるからしばらくは存続するであろう。いずれにしても先輩が後輩を守る雰囲気があれば、自主性の高さは持続するであろうと思っている。



(左)研究打ち合わせの一コマ(右)Pacificchem 2015参加の様子(左から清水、岡田、牧、末吉、学生はいずれもM2)

スタッフが少ないと、相談相手が少ないあるいはなくなることを恐れている。研究室以外に「第二の顔」を持っている者は心配いらないが、そうとも限らない。定期的な飲み会だけでは限界である(飲み会のにぎやかさは学科内でも噂となっているところであるが..)。たこつぼ化は最も避けるべきことで、学科内で中間報告会を実施する、他学科他学部の研究室と合同ゼミを行う、学会研究会に積極的に参加することになっている。幸いにも当研究会のサマーセミナーは、研究内容、研究室の雰囲気客観的にみていただくには良い機会であるので、可能な限り参加できるように意識している。これまでも先生方から心温まるご指導をいただいている。この場を拝借し、謝意を申し上げます。

研究室webサイト：<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/chair/chem009/>

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 工学部助手、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



■関連学会レポート■

第4回サマーセミナー in 福岡志賀島

2015年9月25日～26日

第4回サマーセミナー世話人

九州工業大学大学院工学研究院 中戸晃之

第4回のサマーセミナーは、2015年の9月25日午後から翌26日午前にかけて、福岡市東区の志賀島で開催されました。新潟大学の由井先生がお世話をされた第3回が好評裡に終わり、「次回も喧噪から離れた島でやりたい」とか「交通の便を考えて都市部がいいね」などと意見が交錯する中、博多駅から80分で行ける「都市近郊の島」に白羽の矢が立ったようでした。福岡市での開催は、福岡工業大学の宮元先生による第1回以来、3年ぶりとなりました。

志賀島は、博多湾の入口に位置し、江戸時代に「漢委奴国王」と刻した金印が発見されたことで知られています。この印は、光武帝が倭国からきた貢納使節に印綬を与えたとする、後漢書の記載に対応すると考えられています。魏志倭人伝の邪馬台国よりも古い時代のできごとです。また、志賀島は、陸地と砂州でつながった「陸繋島」です。国内の陸繋島としては、北海道の函館山や神奈川県の江の島などと並んでよく知られているところです（これにちなんで、セミナーの予稿テンプレートには、架空の発表者「Rick Cate」さんが登場していたのですが、気がつかれましたでしょうか）。島と九州本土とを結ぶ陸繋砂州は、海の中道と呼ばれ、島とあわせ、福岡市民のレジャースポットになっています。

さて、今回のセミナーでは、「動きを次元で制御する」というテーマで、ソフトマターやセラミックスの分野で、材料の「動きと機能」にかかわるユニークな研究を展開されている先生方に、ご講演をお願いしました。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るため、本研究会も大きく寄与できるだろう、という考えによります。いままで本研究会との接点が少なかった分野との陸繋島を作れば…というのは、この原稿を書いている思いついたまったくの後付けですが。

セミナー初日は、北海道大学の角五 彰 先生による招待講演「アクティブソフトマターの集団運動」でスタートしました。角五先生のご研究は、基板に固定した分子モーターを用い、被駆動体である微小管を基板上で能動的にさまざまな組織化させるもので、その理学的基礎から現在の到達点まで丁寧に解説していただきました。二番目の招待講演は、東京農工大学の川野竜司先生による「MEMS技術を用いた人工細胞膜研究：膜タンパク質による一分子計測」で、分子のボトムアップによってつくられる生体組織構造を、MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) による微細加工技術から得られる微小流体制御系に組み込むご研究を紹介していただきました。セミナー二日目は、産業技術総合研究所の徐 超男 先生より「低次元結晶化応力発光体の開発」と題して招待講演の掉尾を飾っていただきました。徐先生は、力学エネルギーを光エネルギーに変える応力発光の第一人者で、現象の基本概念から幅広い応用までわかりやすくご講演いただきました。

また、若手会員による口頭発表としては、初日に福岡工業大学DC3の山本伸也さんによる「フルオロヘクトライトコロイドの液晶性と構造色」、中央大学の宮川雅矢先生による「カオリナイトを用いた同ナノ粒子の合成と酸素耐性の向上」、山口大学PDのMarian Matejdes博士による「Intercalation of fluorescent supramolecular complexes into montmorillonite thin films」があり、二日目には首都大学東京MC1の時枝大貴さんの「粘土ナノシート上におけるスチルバゾリウム誘導体の吸着挙動及び発光挙動」、早稲田大学の宗宮 穰 先生による「有機修飾スメクタイトへのペリレンの吸着とその発光挙動」、広島大学の津野地 直 先生の「新規層状ケイ酸塩HUS：高機能な吸着材および触媒のための構造設計」がありました。いずれも研究をアピールする意欲にあふれ、討論も活発に行われました。

会場の宿泊施設には温泉があり、初日の講演の後には、温泉、そして陰のメインイベント(?)である懇親会へと、なだれ込みます。けれども、学生さんにとっては、十分にくつろげなかったかもしれません。というのも、懇親会終了後にポスター発表があったからでした。ポスター発表は例年どおりの盛り上がりで、工夫を凝らしたポスターを前に、懇親会のアルコールで活性化された学生間あるいは学生と教員との間で、議論が白熱している光景がたくさん見られました。

最後に、お忙しい中、招待講演をご快諾いただいた先生方、座長やポスター審査などを担当していただいた先生方、口頭やポスターで発表していただいたみなさま、その他すべての参加者にお礼申し上げます。また、小職が世話人を引き受けたものの、すべて丸投げした作業を実際に行ってもらった研究室の毛利助教と学生に感謝します。なお、今回、主要学会の秋の大会があらかた終わった9月末に日程を設定しましたが、昨今の講義回数の厳格化の影響で後期が始まっている大学も多く、次回以降に向けて再考の余地があると感じました。

データ

参加者：招待講演3名、教職員17名、学生42名

優秀講演賞（日本化学会低次元系光機能材料研究会）：時枝大貴（首都大学東京）

優秀ポスター賞（日本化学会低次元系光機能材料研究会）：

藤林 将（山口大学）、原田晃行（鹿児島大学）、広原知忠（鹿児島大学）、

粘土研究賞（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）：

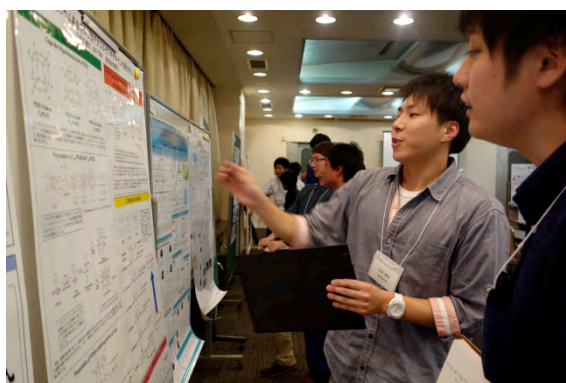
里見浩一郎（山口大学）、鈴木駿平（首都大学東京）

優秀ポスター賞（西日本ナノシート研究会）：

奥山泰樹（早稲田大学）、薬研地祐也（広島大学）、高木文彰（新潟大学）



招待講演の様子



ポスター発表の様子



懇親会の様子



優秀講演賞・優秀ポスター賞 受賞者
（日本化学会低次元系光機能材料研究会）



粘土研究賞 受賞者 （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）



優秀ポスター賞 受賞者
（西日本ナノシート研究会）

■ 関連学会レポート ■

Pacificchem 2015、シンポジウム「Two-dimensional Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications (#95)」報告

山口大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系専攻 川俣 純

1. はじめに

環太平洋国際化学会議Pacificchem 2015は、2015年12月15日～20日にかけてホノルルで開催された。この会議では、参加学会の会員から提案されたシンポジウムを中心にプログラムが編成される。当研究会も「ナノシート」をキーワードに、環太平洋地区で活躍している関連分野の化学者と共同で、Two-Dimensional Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications (#95)と題したシンポジウムを行った。次会のPacificchemで、当研究会によりシンポジウムを提案する際に、今回の覚書があった方が良くと考え、企画から開催までを振り返ってみようと筆を取った。

2. 開催まで

シンポジウム提案の締切日には、2013年4月1日の一回目と2014年3月1日二回目の二つの選択があった。しかし、二回目に採択されるシンポジウムテーマは、一回目で開催が決定していない分野に限られる。ナノシートの研究は、現在注目を集めている分野であることを鑑み、一回目の採択を目指し、宇佐美久尚先生、Christian Detellier先生(オタワ大)、Jin-Ho Choy先生(梨花女子大学)、Josh Goldberger先生(オハイオ州立大学)、そして川俣の5人をオーガナイザーに提案を行った。オーガナイザーとは別に、小川誠先生にも当研究会サイドの実行委員として参加していただき、提案作成に向けた招待講演候補者の選出・交渉等にお骨折りいただいた。

その後2013年7月25日に、プログラム委員から、#39, Symposium on the Chemistry and Applications of Carbon Nanotubes and Graphene (Yongsheng Chen先生、南開大学(中国))、#227, Carbon Nanotube and Other Low-Dimensional Carbon Materials: Preparation, Characterization, and Applications (丸山茂夫先生、東京大学)、#293, Two-dimensional nanomaterials: preparation and applications (Hua Zhang先生、南洋理工大学(シンガポール))と分野が近いので、共同開催も念頭に調整せよという指示があった。それぞれの筆頭オーガナイザーと調整の結果、グラフェン：#39、カーボンナノチューブ：#227、二次元物質：#95+293と住み分けることとなった。シンポジウムのオーガナイザーは6名以下との制限があったので、#95からはDetellier先生、Choy先生、川俣、#293からはZhang先生、Jiaxing Huang先生(ノースウエスタン大学)、Li-Jun Wan先生(中国科学院)と、それぞれから3名ずつオーガナイザーを出すこととした。そして、川俣を筆頭オーガナイザーに#293が#95に統合された形に提案書を改訂した。ちょっと大風呂敷かなとは思ったが、口頭発表件数40件、ポスター発表件数60件を予想し、100人が収容できる部屋を希望した上で再審査を受けたところ、9月7日に提案が受理され、4時間のセッションが4つ、希望通りにあてがわれた。#95のオーガナイザーから外れた宇佐美先生、Goldberger先生には招待講演者に回っていただくことにした。今になって思えば、#293はカルコゲン系のナノシートの研究者による提案であったので、酸化物質系とカルコゲン系とで住み分け、別々にシンポジウムを組織することができたかも知れない。

その後しばらくは、招待講演者の選任を進めた。Pacificchem



作成したフライヤー。

2015には、一般口頭発表は20分で、それぞれのセッションの半分以上の「時間」が一般口頭発表でなければならないというルールがあった。したがって、4時間中少なくとも2時間(6件)は一般口頭発表の時間としなければならない。各オーガナイザーとも招待講演を出来るだけ多くしたいとの意向だったので、招待講演時間を30分としても4件が招待講演の最大枠となる。このルールを各オーガナイザーに説明し、相談した結果、4件×4セッションの枠に対し、Detellier先生、Choy先生、川俣が相談して8名、Zhang先生、Huang先生、Wan先生が相談して8名、合計16名の招待講演者を選ぶこととした。招待講演者の決定を受け、フライヤーを作成し、一般発表の申込み拡大に努めた。

次の山場は2015年4月15日の発表申込み締切であった。果たしてどの程度の申込みがあるのかと気を揉んだが、招待講演者を含め117件と予想を上回るアブストラクトが集まった。前述の通り、一般口頭発表のスロットは24である。興味深いアブストラクトが数多い中、他のオーガナイザーと調整しながら何とか24件まで口頭発表を絞り込んだ。本会会員諸氏のアブストラクトも、スロットの制約により数多くポスターに回っていただいたことは大変心苦しかった。この場を借りてお詫び申し上げるとともに、このような事情をご理解いただければ幸いである。さらにオーガナイザーを悩ませたのは、招待講演をお願いした方の中にアブストラクトを提出して下さらなかった方が少なからずいたことである。失念されていてすぐに提出して下さった方は良かったのだが、アブストラクト提出のお願いメールに対する返信が講演辞退というケースが何件かあった。その場合、推薦したオーガナイザーと調整し、別の招待講演者を手配することに迫られた。口頭発表者の顔ぶれがおおよそ定まると、次はプログラムの編成である。小川誠先生に多大なるご協力をいただき、グラフェン系から始めてカルコゲンへ、そして酸化物を取り上げた後、新しい機能について議論するという指針を立て、期限の4月30日までは何とかプログラムを組むことができた。この時点ではまだ、会場と時間は決まっていなかったが、5月20日に連絡があり、口頭発表は会議2日目16日の午後から4日目18日の午前まで、ハワイコンベンションセンターの318A室で、また、ポスターセッションは17日の19時から21時にかけてハワイコンベンションセンターで行われることが決まった。

プログラムを編成し終えてわかったことであるが、Pacifichem 2015では招待講演者だからと言って参加登録費が減免される訳でもなく、また、プログラムに招待講演者であることが明示されるわけでもなかった。一般口頭発表者と招待講演者の違いは、前者の講演時間が20分であるのに対し、後者は20分よりも長い時間であることだけである。シンポジウム#95では、制度上許される最大数の招待講演者をプログラムしたため、招待講演の中には25分のものであった。すべてのオーガナイザーが準備段階で招待講演者の選定や手配に多大な労力を費やしたが、結果を見ると招待講演者と一般口頭発表者に目に見える違いはほとんどなかったのも、招待講演についてはもっと気楽に考えて良かったように思える。

さて、これであとは開催を待つのみかと思いきや、世の中そう甘くはなかった。筆頭オーガナイザーには9月末までプログラムの改変の権限が与えられていた。プログラムの公表後、他のシンポジウムと講演時間帯が近い演者の講演時間を変更する作業が続いた。講演時間の変更は、時間が変わる他のすべての発表者の承諾を得ながら進めなければならず、なかなか骨の折れる作業であった。口頭発表の取り下げもわずかながらあり、ポスターに割り当てたアブストラクトを移動することで対応した。また、それ以外にも、「ビザ取得のためのinvitation letterを書け」、やら、「ビザが間に合わないので参加が出来なくなった。私の都合で参加できないのではないので払い込んだ参加登録費を払い戻せ」などと言ったリクエストも舞い込んできた。結果、開催までバタバタとした日々を送ることとなった。



ハワイコンベンションセンター318A室入口(左)と口頭発表の様子(右)。

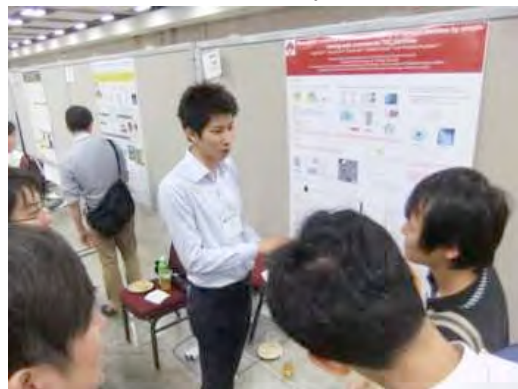
3. そして開催

午前のセッションは8時から12時、午後のセッションは13時から17時、ポスターのある日はさらに21時までで、その後の会食等を考えるとなかなかハードなスケジュールである。期待と不安にさいなまれつつ、いよいよ開催当日を迎えた。ハワイコンベンションセンターの318A室は100席強のなかなか大きな部屋であった。立ち見が出るほどの盛況の下、セッションが開幕した。時間帯によっては空席が目立つときもあったが、少ないときでも50名程度の聴衆が会場に集まっていた。

開催数日前になって、発表取り下げの連絡がばちばちと届くようになった。この時点での口頭発表取り下げに対する実行本部からの指示は、休憩時間にするか、ポスター発表者に加えて口頭発表もしたい人を会場から募り、発表させるとされていた。往々にしてこの手の会議ではスケジュールに遅延が生じるものである。幸か不幸か、各セッションに最低1名の発表取り下げ者がおり、また、講演時間を超過する人が多いセッションには発表取り下げ者が2名いた。取り下げられた口頭発表の時間は、結果として遅れの回復に使われ、各セッションをほぼ定時に終了させることができた。

17日夜のポスターセッションは、本来なら口頭発表にすべき優れた発表が多数割り当てられていたこともあり、盛況であった。限られた時間の中で私が訪ねることが出来たポスター発表では、非常に熱い議論が繰り広げられていた。見たかったのに回りきれなかったポスターが数多く残ってしまったことが残念でならない。

今回のナノシートのシンポジウムは、**Pacificchem**という幅広いバックグラウンドを擁する会議の中で行われたこともあり、低次元系光機能材料研究会が研究講演会や日本化学会の年会特別企画、サマーセミナーなどでこれまでに取り上げられていないナノシート研究に数多く触れることができた。さらに、選り抜かれた口頭発表が続いたこともあってか、すべての講演を聴いておられた**Detellier**先生をはじめとする、著名な先生方による活発な質疑応答が展開されていた。



ポスター発表の様子。

4. おわりに

今こうやって振り返ると、長い戦いでいろいろなことがあったなと改めて実感させられる。30歳を過ぎてナノシート研究に飛び込んだ私の不勉強故かとは思うが、実を言うと、**Choy**先生意外の共同オーガナイザーとはこのシンポジウムを通じて初めて知り合った。私は立場上すべてのセッションに参加したが、魅力的な研究を行っている数多くの方々からお声がけいただくことが出来た。このような機会を持てたことは一生の思い出となったと思っている。ただ、もう一度お前に筆頭オーガナイザーをやらせてやると言われたとしても、「喜んで」とは言わないだろうと言うのもまた正直なところである。

近年は、注目されている科学技術分野の変遷が早く、2020年の**Pacificchem**で「ナノシート」のシンポジウムを行っても今回のように盛況とはならないだろう。一方、優秀な若手の層が厚い当研究会なら、2020年の**Pacificchem**で盛況となる新しいテーマを必ずや設定できるはずである。次の**Pacificchem**でも、当研究会が母体となったシンポジウムが企画され、低次元系物質、あるいは光機能物質化学の研究の活性化がはかられることを願ってやまない。

このシンポジウムの成功は、参加していただいた多くの皆様、座長・招待講演を快く引き受けて下さった皆様、そして当研究会からの実行委員としてお骨折りいただいた小川誠先生、宇佐美久尚先生のお陰である。末筆ながら、皆様に心よりお礼申し上げる。

著者紹介

川俣 純（かわまたじゅん）

山口大学・教授

略歴：平成元年北海道大学大学院理学研究科化学第二専攻中退、同大学応用電気研究所物理部門・教務職員。平成5年同大学電子科学研究所電子機能素子部門・助手(改組による)。平成15年山口大学理学部化学・地球科学科・助教授。平成21年同大学大学院医学系研究科・教授、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：有機化合物を中心とした機能物質化学、レーザー分光、非線形光学。



■ 会 告 ■

【主催行事 1】

低次元系光機能材料研究会 第5回研究講演会: Nano-structured Materials ~Synthesis, Characterization, and Application~

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」では2016年5月20日(金)に第5回研究講演会を開催いたします。

国内外の著名な先生方6名にご講演をいただく予定ですので、ご興味のある方は是非ご参加ください。

主 催: 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」 協 賛: 日本化学会・光化学協会

- ・ 会 期: 5月20日(金)10時00分~17時30分

- ・ 会 場: 化学会館(〒101-8307 東京都千代田区神田駿河台 1-5)〔交通〕JR 中央・総武線御茶ノ水駅から徒歩 3 分

講演予定者 (敬称略):

福島喜章(CROSS), Josef Breu (Univ. Bayreuth), Dmitri Golberg (NIMS), 立川貴士 (神戸大), 関根知子 (資生堂), 津野地直 (広島大)

趣旨: ナノ多孔体・ゼオライト・層状化合物・メソ結晶、ナノチューブなどのナノサイズの空間・構造を有する材料群は、バルクの空間とは全く異なった化学・物理特性を示すため、学術的に大変興味を持たれております。また、ガス貯蔵、触媒、光・電子デバイス、分離・吸着剤、化粧品などといった、全く異なる分野間で、ナノ空間を利用した材料開発が行われております。本公演会では、ナノ空間やナノ組織構造体を主要な研究テーマとされている6名の先生方に、ナノ構造体の合成・分析・応用について、ご講演をいただく予定です。特に本講演会では、外国籍を有される2名の先生方および企業からも先生をお呼びしており、多彩な研究講演と研究者交流が期待されますので、奮ってご参加ください。なお、講演会の公用語は英語となりますので、ご理解とご協力をお願いいたします。

参加費: 無料

懇親会: 講演会終了後~20:00 に化学会館内で行います。会費(一般:5,000 円,学生:3,000 円)を当日受付にて徴収させていただきます。

参加申込締切: 2016 年 5 月 13日(金)

参加申込方法: 氏名・所属(学生の場合は学年と研究室名も明記)・連絡先・電子メールアドレス・懇親会への参加の有無を明記の上、タイトルを「低次元無機有機講演会参加申込み」として、5月13日までに下記申込先へ電子メールをお送りください。

申込先/問合先: 〒690-8504 島根県松江市西川津町 1060 日本化学会「低次元無機-有機複合系の光化学」事務局 電話 /FAX(0852)32-6399 E-mail: rsasai@riko.shimane-u.ac.jp

<http://photolowd.chemistry.or.jp/>

5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials**An Invitation**

5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials : Nano-structured Materials ~Synthesis, Characterization, and Application~ will be held on May 20, 2016 at Kagaku-kaikan, Ochanomizu, Tokyo

This symposium scheduled six invited lectures by prominent frontier scientists such as Drs. Y. Fukushima (CROSS), J. Breu (Univ. Bayreuth), D. Golberg (NIMS), T. Tachikawa (Kobe Univ.), T. Sekine (Shiseido Co. Ltd.), N. Tsunoji (Hiroshima Univ.), working in low dimensional inorganic materials. The presentations overview the current topics of nano-structured materials, such as zeolites, layered compounds, mesoporous silicas, nano-structured semiconductors, and their applications.

DATE: May 20, 2016/03/08, 10:00-

VENUE: Kagaku-kaikan (Surugadai, Kanda, Chiyoda-ku, Tokyo)

ACCESS: JR Chuo-Line, Ochanomizu Station, 3 min by foot.

ORGANIZED by: Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials

CO-ORGANIZED by: The Chemical Society of Japan, The Japanese Photochemistry Association

SPEAKERS

1. Dr. Yoshiaki Fukushima (CROSS)
2. Prof. Josef Breu (Univ. Bayreuth)
3. Dr. Dmitri Golberg (NIMS),

4. Dr. Takashi Tachikawa (Kobe Univ.)
5. Dr. Tomoko Sekine (Shiseido Co. Ltd.),
6. Dr. Nao Tsunoji (Hiroshima Univ.)

REGISTRATION: Send E-mail to rsasai@riko.shimane-u.ac.jp with as following subject, name, and contact informations. “5th Annual Symposium of Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials”

REGISTRATION FEE: Free of charge

BANQUET: May 20, 18:00- (General 5,000 JPY, Student 3,000 JPY)

CONTACT: Prof. Ryo Sasai (rsasai@riko.shimane-u.ac.jp) , Prof. Tatsuto Yui (yui.t@eng.niigata-u.ac.jp)

【主催行事2】

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第5回サマーセミナー：「低次元性に基づく無機化合物の機能」

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」では2016年9月27日(火)～28日(水)に第5回サマーセミナーを開催いたします。

主 催 日本化学会低次元系光機能材料研究会

協 賛 (予定) 日本化学会、日本セラミックス協会、高分子学会、日本粘土学会「粘土鉱物を利用した光機能系」研究グループ、西日本ナノシート研究会

- ・ 会 期: 9月27日 (火) ～ 28日 (水)
- ・ 会 場: 島根県松江市美保関町 (予定)。
- ・ プログラムおよび会場の詳細はホームページで随時お知らせします。

特別講演: 伊田進太郎 (九州大学) ほか2名を予定

趣旨: 本研究会では、低次元系の材料群を研究する特に若手の研究者の議論と交流を深める目的で、毎年夏期に合宿形式の講演・討論会を開催している。本年度は、「低次元性に基づく無機化合物の機能」をテーマに第5回目のサマーセミナーを島根県松江市美保関町(予定)で開催する。無機-有機複合材料が示す機能の片翼を担う無機化合物は、次元性の影響を受けた特有の光・電磁氣的物性を示すことが知られている。セミナーでは、関連分野で先進的な研究を展開する講師によるご講演と、無機化合物の機能に焦点を合わせた発表やそれを意識した機能性化合物との複合化についての学生を主体とした口頭・ポスター発表を通じて、議論と交流を深めていきたいと考えております。詳細についてはホームページで随時お知らせしますのでご確認下さい。

問い合わせ先: 島根大学大学院総合理工学研究科 笹井 亮 (e-mail; rsasai@riko.shimane-u.ac.jp)

■編集後記■

ニュースレター第11号も（若干の遅れがありましたが）無事発行に至りました。年度末の大変お忙しいところ、素晴らしい原稿をご執筆頂いた先生方に深く感謝いたします。特に本号では、気合の入った長文の原稿を多数頂き、総ページ数が20頁以上と、近年のニュースレターでも稀にみるボリュームであり、非常に読み応えのある号になったと思います。

昨今、どこもかしこも国際化・国際化といわれており、日本の学会主体の会報誌や学会が軒並み英語化されつつあります。しかし、日本語で文章を書き・読むことは、日本人らしい文化や思想に基づいた思考をする上で非常に重要であり、我が国が非欧米国の中では稀に見る数のノーベル賞を受賞している一つの原動力になったと筆者は考えております。非英語圏の国で、母国語で書かれた教科書や訳本がこれだけ大量に発刊されている国は世界的に稀であり、このような文化は大切すべきでしょう。特に国際化の名の下、実は欧米化ややもすれば米化という流れには、非常な違和感と危機感を抱いております。ただ、英語化の流れも必然ですので、我々はbilingualism, biculture的な方向を目指すことになるでしょう。それならば、英語化は他の学会誌に任せて、本ニュースレターはあえてドメスティックな方向に行くのも一つの方策だと個人的には考えております。特に、一級の研究成果を出しながらも、科学的思考を文章にするのに慣れていない若手の方は、よい練習の場にもなりますので、ぜひ本誌への執筆をお願いしたいと思います。本誌は、（よい意味で）狭いコミュニティの若手から大先生までもが目を通して頂いておりますので、良いアドバイスや厳しい激励を頂けるかもしれませんよ。

最後に、初めての編集作業にもかかわらず編集委員長を仰せつかったため、不慣れな点も多く、ご執筆頂いた先生には多くのご迷惑をおかけいたしました。この場を借りてお詫び申し上げます。ただ、一度編集作業に携わり少しは慣れたとも思うので、新たなアイデアなどがございましたら、是非積極的にお知らせください。次回編集担当になった時には可能な限り反映させていただきます。

由井樹人

2015年4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11, 2016/04/09

編集長

由井 樹人

新潟大学 大学院自然科学系

編集委員

伊田 進太郎

九州大学 大学院工学研究院

鈴木 康孝

山口大学 大学院創成科学研究科