

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12号
(2016年7月)

1. 巻頭言
「風姿花伝に学ぶ」
愛媛大学 佐藤 久子
2. レビュー
「太陽光水素製造に向けた可視光応答型光触媒系の開発」
京都大学 阿部 竜・陰山 洋
7. トピック
「低次元磁性体としての層状複水酸化物」
慶應義塾大学 山本 崇史
10. 特別企画：はばたけ若手！
「博士論文紹介：ナノシート上での分子集合構造制御により達成される高効率光化学反応過程」
北海道大学 石田 洋平
13. 研究室紹介
「兵庫県立大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 応用物理化学研究室」
兵庫県立大学 松尾 吉晃
16. 関連学会レポート・会告
20. 編集後記

■ 巻頭言 ■

風姿花伝に学ぶ

愛媛大学大学院理工学研究科 佐藤 久子

愛媛大学に赴任してから早いものでもう今年で8年目になる。街中では路面電車の“坊ちゃん電車”が走り、いたるところに“マドンナ”や“坊ちゃん”ゆかりの看板が見られる。こんなんびりとした風土の中に足を踏み入れた自分は、まさしく“坊ちゃん”そのものであった。愛媛の南にある盆地の田舎で育ったのに、子供のころから皆があきれるほどの“せっかち”。シーボルトの娘イネが日本の女医第1号になった町、日本有数の古さの開明小学校もある。このような町なのだから、私が“せっかちなのは生まれつき”と“坊ちゃん”風に言ってみる。こんな性格のせい、常に人生から難題ばかりを突きつけられてきたのが実情だ。そんな折、世阿弥の“風姿花伝”に出会った。彼の“初心忘るべからず”という言葉はあまりに有名である。しかし実は、“初心”はいくつもあって、この言葉の真意は“試練を乗り越えてゆくときの心構え”なのだそう。世阿弥は能の世界を年齢で7つのステージにわけている。能の世界は体力、見た目が大事なので、年齢が大事らしい。

今、世阿弥の考えを研究に置き換えて、研究を7つのステージに分けてみる。(1)最初は、自主性を尊重するのが良い。そうすると、研究が楽しくなる。(2)そして1つ1つ技術を身につけてゆく。でも研究はそううまくゆくとばかりではない。失敗だらけ、失望する。(3)ここで研究を捨てないように続けられるかどうか。ここでやめてしまえばすべて終わってしまう。このときこそが意志による選択だ。(4)そうして時がたち、研究がすすむと今度は慢心をする。このときを再び“初心”と思って、謙虚に研究を続けてゆくべきなのだそう。(5)そうすると“まことの花”になる。ここが頂点。このころから、“若手の育成”が始まる。“Playing Manager”である。(6)そして50歳、能の世界では悲しいことに既に最後の段階。“老い木に残る花”、完成された老いた後、そこに最後の“初心”がある。(7)その後は“自由な心での研究”。退職後に楽しそうに、いや現役時代以上に喜々揚々と新しい研究をされている先生方々に出会う。そんなお姿に接すると、現役の私も叱咤激励される。

世阿弥の“秘すれば花”という言葉も有名である。ずっと秘していれば、意味はないわけだから、新規のものを発表する。そうするともう“秘すれば花”ではなくなってしまう。能の世界では“飽きられてくる”。すると、“いくつもの秘すれば花”を創り続けてゆかなければいけないことになる。そんな手の内みせていいの？ というほどアイデアが湧いてくるならよいが、そのとたん、誰かが先にすごいことをやっている。情報の速いこの時代に、自己模倣でなく、自己更新をして、研究を次々と展開できるだろうか？ それが、研究の醍醐味だから、進むしかない。きっと至るところに隠れた基礎研究はまだいっぱいある。是非とも、それらを支援してほしいと思う。

話を現実にもどして、愛媛大学に赴任してから、粘土鉱物表面での発光性イリジウム錯体の吸着特性を利用した微量酸素のセンシングにとりくんできた。なかなか企業はついてきてくれないが、思わぬところで、地道にやっている学生が新しいことをみつけてくれる。“いつかもうすぐ”ナノシートの積層技術をもとにした膜で気体センシングの実用化ができたという想いでやっている。

低次元系光機能材料研究会が新領域研究グループとして発足したのが2007年。それから既に10年近くになる。最初のころを思い出してみても、新進気勢の先生方の熱い想いが伝わってきた。この間に次々と若い新しいメンバーも増えて、“低次元”という言葉が一般的になり、研究領域がさらにいっそう広がっている。これは川俣会長のお人柄やマネジメント力に依存する部分が大い。同時に、研究会メンバーの切磋琢磨する風土によっているのであろう。どんどん進化しているこの研究会が、常に“初心”を更新して進化してゆき、“まことの花”を咲かせることを願っている。

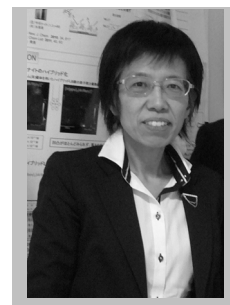
参考文献

- 1) 土屋恵一郎 : 100分de名著 NHKテレビテキスト“風姿花伝”2014年1月.

佐藤 久子 (さとう ひさこ)

愛媛大学大学院理工学研究科・教授

略歴：1981年早稲田大学理工学部応用化学科卒業、1983年東京大学大学院理学系研究科化学専攻修士課程修了、同年日立製作所勤務、1992年理学（博士）（北海道大学）、1999年工学（博士）（東京大学）、2002年東京大学大学院理学系研究科学術研究支援員、2003年独立行政法人科学技術振興機構CREST研究員、2006年同さきがけ研究者、2009年愛媛大学大学院理工学研究科准教授、2010年より現職、現在の研究分野/テーマ：無機－有機ハイブリッド、キラルテクニクス、超分子キラリティ、振動円二色性分光法の応用



■レビュー■

太陽光水素製造に向けた可視光応答型光触媒系の開発

京都大学大学院工学研究科 阿部 竜
京都大学大学院工学研究科 陰山 洋

1. はじめに

無尽蔵の太陽光エネルギーを利用し、水から直接「水素」を高効率かつ低コストで製造できる技術を確認できれば、持続可能社会実現への大きな足掛かりとなる。「半導体光触媒および光電極を用いた水の光分解」は、そのような革新的技術の1つとして期待され、我が国を中心に長らく研究が続けられてきた。しかし「効率の向上」や「水素と酸素の分離生成」など、実用化に向けて解決すべき大きな課題は未だ多い。特に、「効率向上」において必須となる「太陽光スペクトル中の可視光の有効利用」については、この実現に向けて様々な新規半導体材料の開発・応用が進められているものの、「可視光吸収能」「水分解能」「安定性」の全てを兼ね備えた半導体が極めて稀なため、その実現を困難なものとしてきた。本稿では、光触媒および光電極による水分解の「研究の歴史」「実用化への課題」「研究動向」を概説すると共に、我々が最近新規に開発した「安定な可視光水分解用光触媒」である「Sillen-Aurivillius型酸ハロゲン化物系」について簡単に紹介したい。

2. 研究の歴史

1972年に藤嶋・本多により、単結晶のルチル型TiO₂を光アノード、Ptをカソードとする「光電極系：図1-a」による水分解がNature誌に報告¹⁾されると、クリーンな水素製造法として世界の注目を集め、精力的な研究の契機となった。その後、半導体粒子上にH₂生成サイトとしてPt微粒子を接合させた「光触媒系：図1-b」による水分解の挑戦も始まる。しかし、生成したH₂とO₂がPt上で触媒的に水へと戻るため、その実証は困難を極めた。この課題に対し堂免らは、触媒的な水の生成を抑制しながらH₂生成活性を維持したコア・シェル型の「NiO_x助触媒」を開発し、これをSrTiO₃半導体粒子の表面に担持させて用いることにより「光触媒系」での水分解（紫外光下）を1982年に初めて実証した²⁾。以来、我が国において、100種類を超える紫外光応答型の水分解用光触媒が開発され、さらに、本研究分野における最大の課題であった「可視光水分解の実証」も我が国の独壇場であり、その初めての実証から応用発展に至るまで、常に世界をリードしてきた³⁾。しかし太陽光水素製造への期待から、この10年ほどで世界中の多くの研究者が参入し、光触媒・光電極水分解の研究開発が再び過熱している。

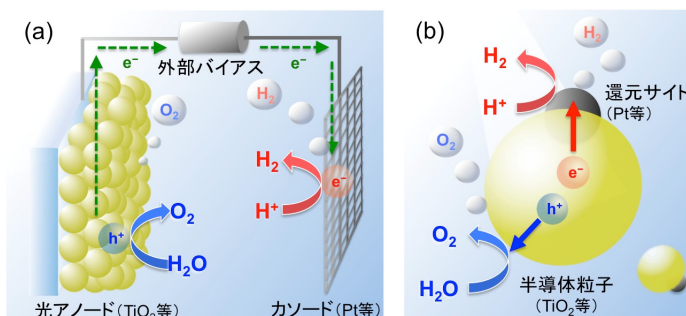


図1 (a)光電極系および(b)光触媒系における水分解

3. 実用化への課題

すでに太陽光エネルギー変換効率10%以上の太陽電池が市販され、また水電解システムも十分に成熟していることを考えれば、コストさえ度外視すれば、既存の「太陽電池」と「水電解」を組み合わせ、太陽光エネルギー変換効率10%を越える水素製造を実現することは、技術的には全く問題ないと言える。したがって本研究分野の目指すところは、「安価な半導体」を「低コストで光触媒・光電極化」し「簡易なシステム」で、「コストと効率のバランスがとれた水素製造」を実現することになる。目指す太陽光エネルギー変換効率（以後、変換効率）は「光触媒系」で1~5%、「光電極系」では5~10%程度となろう。「光触媒系」の特徴は、半導体粒子を水に懸濁させ、光を当てれば水が分解するという「シンプルさ」、それゆえ期待できる「低コスト」と「スケーラビリティ」である。しかし基本的にH₂とO₂が混合して生成するため、爆発の危険性を回避するために両者の分離工程が別途必要となる。また可視光で水を分解できる系は未だ少なく、現状の変換効率（~0.1%）も大幅な向上が必要である。一方の「光電極系」では、H₂とO₂の分離生成が比較的容易であり、また適用できる半導体材料系が多い。さらに外部バイアス印加等による効率向上が容易であり、比較的高い変換効率（~2%）が報告されている。しかし課題は、導電性基板・対極・外部バイアス等から生じるコストであり、用いる材料系や電極化手法が太陽電池系のそれらに近づくと、最大のライバル「太陽電池-水電解」との差別化が難しくなり、本末転倒となりかねない。

いずれにせよ、両系における共通の課題は変換効率の向上であり、太陽光に豊富に含まれる「可視光」の利用が鍵となる。仮にある光触媒系が400 nmまでの紫外光領域の光子全てを吸収し、量子収率100%（量子収率=反応に寄与した光子数/吸

収された光子数)で水を分解したとしても、生成する水素の化学ポテンシャルから計算される「太陽光エネルギー変換効率」は2%にとどまる。しかし、600 nmまでの光子を利用できた場合には、太陽光スペクトル中の光子数の大幅な増加にともなう、その最大太陽光エネルギー変換効率は約16%まで、800 nmまで利用できると最大約32%へと飛躍的に向上する。仮に、600 nmまでの光子を全て吸収し、平均(波長に依存するため)30%の量子収率で水分解が進行すると、その変換効率は約5%となり、実用化に向けた1つの目標値となる。ところが、600 nmまでの光を用いて「光触媒的に」水を分解することは容易ではなく、1970年初頭の研究開始から30年以上、筆者らが2001年に実証するまで、その報告例は皆無であった。波長 $\lambda=600$ nmの光子の有するエネルギーは約2.0 eVであり、水分解に必要なエネルギー(1.23 eV)と各過程に必要な過電圧を考慮しても、2.0 eVは十分大きいと思えるが、なぜそれほどその実証は難しいのか? 図2-aに示すように半導体は、電子が充填されたバンドからなる価電子帯(VB)、これより高い空のエネルギーバンドである伝導帯(CB)、および両者間のバンドギャップ(BG)からなる。BG以上のエネルギーを有する光子が吸収されると、CBに励起電子(e^-)を生じ、VBには正孔(h^+)が残る。ここで水の分解が進行するためには「CB下端が水の還元電位よりも負」かつ「VB上端が水の酸化電位よりも正」であることが熱力学的な必要条件となる。さらに、半導体自身が「反応中に還元や酸化されず安定」であることが要求される。金属酸化物は一般的に安定性に優れるが、通常そのVBは酸素アニオン(O^{2-})のO-2p軌道から形成されるため、図2-a、bに示すようにそのVB上端は水の還元電位に対して約3 Vほどの正の深い位置に固定される⁴⁾。結果的に可視光($\lambda > 400$ nm、 $E < 3.0$ eV)を吸収できる金属酸化物($BG < 3.0$ eV)のCB下端は水の還元電位より正となり、水素生成が不可能となる(図2-b)。一方で、 O^{2-} より電気陰性度の低いアニオン(S^{2-} 、 N^{3-})を含む(酸)硫化物や(酸)窒化物半導体では、それらアニオンのp軌道がVB形成に寄与することでVB上端が負にシフトし、可視光吸収と水素生成能の両方を兼ね備えた材料が多く存在する(図2-c)。しかし、これらは一般的に安定性に乏しく酸素生成に適さない。たとえVB上端準位が水の酸化電位より正であっても、水の酸化($2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$)が速やかに起こらない場合には、 S^{2-} や N^{3-} アニオン自身が正孔によって容易に酸化されて(例えば、 $2N^{3-} + 6h^+ \rightarrow N_2$)溶解または失活するためである。

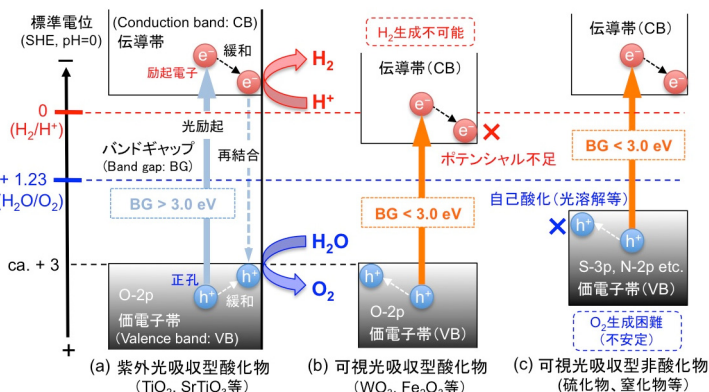


図2 各種半導体のバンド構造およびレベルと水分解ポテンシャル

4. 可視光水分解の研究動向

上述の課題に対し、筆者らは H_2 生成用と O_2 生成用にそれぞれ異なる光触媒を用い、両者の電子伝達をヨウ素酸/ヨウ化物(IO_3^-/I^-)レドックスを介して行う「Zスキーム型水分解系(図3)」を構築し、可視光水分解を2001年に世界で初めて実証した⁵⁾。本系の O_2 生成光触媒は、水を還元できずとも、酸化体(IO_3^-)を還元できるCB下端レベルを有していれば良いため、 WO_3 などの金属酸化物が適用可能となる。一方の H_2 生成光触媒は、水を安定に酸化できずとも、還元体(I^-)を酸化できればよいため、非酸化物系など多種の材料系が適用可能となる。実際に酸窒化物や有機色素を H_2 生成系に適用して660 nm程度までの光を利用した水分解を報告してきた⁶⁾。Zスキーム型水分解系では各光触媒系に必要な要件が緩和され、多種の半導体が適用可能となると共に、 H_2 生成と O_2 生成光触媒を多孔質膜で分離すると、 H_2 と O_2 の分離生成も可能になる。また工藤らは、独自に開発したRhドープ型 $SrTiO_3$ ($SrTiO_3:Rh$)と $BiVO_4$ をそれぞれ H_2 、 O_2 生成用光触媒として用い、 Fe^{3+}/Fe^{2+} レドックスを電子伝達体とするZスキーム型可視光水分解を2004年に報告した⁷⁾。利用可能な波長は520 nm程度までであるが、助触媒の改良等により変換効率は約0.1%に達し⁷⁾、現在のところ最も高効率な懸濁光触媒系と言え、多孔質膜を用いた H_2 と O_2 の分離生成も実証されている。単独光触媒による可視光水分解を目指したバンドエンジニアリングも精力的に行われており、2005年に酸窒化物の固溶体系である $(Ga_{1-x}Zn_x)(Ni_{1-x}O_x)$ を用いた可視光水分解が堂免らによって初めて実証され⁸⁾、ごく最近も $LaMg_{1/3}Ta_{2/3}O_{2N}$ などの固溶体系が報告されている⁸⁾。前者では、ZnがVB上端を形成する、通常の酸窒化物とは異なる特殊なバンド構造が提案されており、また後者では自己酸化を抑制するために複数の表面修飾が施されている。

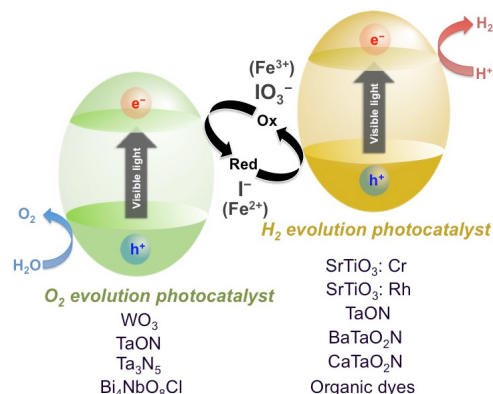


図3 Zスキーム型水分解系の概念図

また工藤らも先の $\text{SrTiO}_3\text{:Rh}$ をIr系助触媒で修飾し、1段階での可視光分解を達成している⁸⁾。

このように可視光で水を分解できる光触媒系が開発されつつあるが、単純な粒子懸濁系ではその太陽光エネルギー変換効率は0.1%程度にとどまる。原因は量子収率の低さ(～5%)であり、光触媒粒子内に生成した e^- と h^+ の大部分が、再結合やレドックスへの逆電子移動で消失している。光触媒粒子内へp-n接合を導入してキャリアの分離効率を向上させることや、レドックス選択性を有する助触媒の導入による量子収率の飛躍的向上が、次なる課題であろう。さらに、これらの光触媒系では一部のZスキーム系を除き、 H_2 と O_2 が同時に生成するため、気相において両者の分離工程が必要となる。この課題については、現在進行中の人工光合成プロジェクトにおいて、 H_2 と O_2 の分離可能な分離膜の開発も進められているようである。

一方の光電極系では、半導体に課せられる条件が大幅に緩和される。例えばCB下端が水の還元電位より正であっても、そのポテンシャル不足を「外部バイアス」で補えば、対極で H_2 生成が可能となる。外部バイアス印加は、半導体内での電荷分離を促進して量子収率を向上させる効果もあるが、外部から投入する電力が大きくなれば、系全体の変換効率低下を招く。そのためCB下端が水の還元電位に近い BiVO_4 、 TaON 、 Ta_3N_5 等が低バイアスで駆動しうる O_2 生成用光アノードとして盛んに研究されている⁹⁾。また光触媒系とは異なり、光電極と溶液の界面では酸化か還元のいずれか(n型半導体では酸化、p型では還元)が起こるため、特に光カソード(水素生成系)における安定性の問題が低減される。例えば、自己酸化が起こりやすい非酸化物系であっても、p型であればその溶液界面には励起電子が移動して還元反応が主に起こるため、その酸化溶解が抑制され、実際に CuInS_2 や $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ の光カソードにおいて安定かつ高効率な H_2 生成が報告されている¹⁰⁾。さらに、光アノードと光カソードをタンデム化し、無バイアスで水を分解する試みも盛んに行われており、進行中の人工光合成プロジェクトでは約2%の変換効率が達成されたとされている。

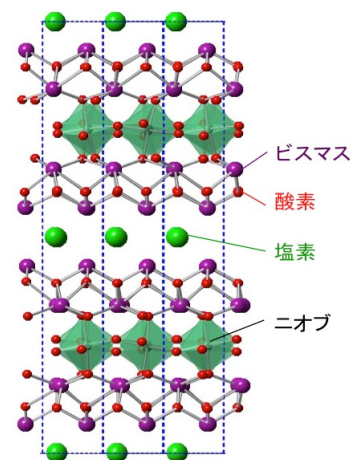
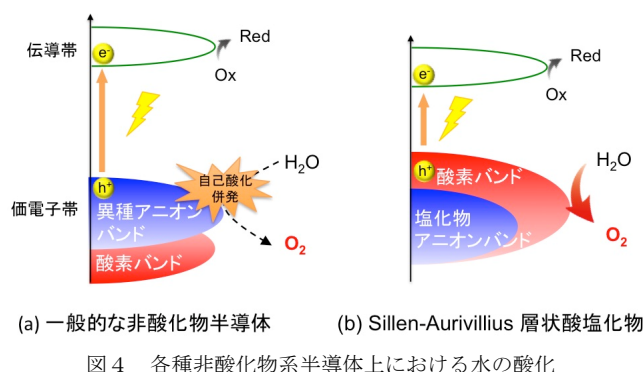
5. 新規可視光応答型酸ハロゲン化物系半導体

上述のように光触媒(光電極)を用いた定常的かつ高効率な可視光水分解の実証を困難にしている最大の要因は、安定な酸化物系半導体のVBが酸素アニオンのO-2p軌道から主に形成され、その上端レベルが水の還元電位(SHE)に対して約3 Vほど正の深い位置に固定されることにある。また、水の酸化が進行するためにはある程度の「過電圧」が当然必要ではあるが、一般的な酸化物のVB上端(ca. +3 V vs. SHE)と水の酸化電位(+1.23 V vs. SHE)の差(～1.7 eV)は必要以上に大きく、この差分は光エネルギー変換時に失われる。したが

って、光触媒水分解系における光エネルギー変換効率の向上を実現するためには、酸化物にくらべて負のVB上端レベル(例えば+2.0 V程度)を有する半導体が好ましい。このような負のVBレベルは、 O^{2-} より電気陰性度の低い S^{2-} 、 N^{3-} あるいはハロゲン(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)を導入、すなわちO-2p軌道よりもエネルギーの高いp軌道をVB形成に寄与させることによって実現するものの、そのような半導体では上述の通り h^+ による自己酸化が起こり易い。これは、VB上端付近の状態密度が主にこれらのアニオンp軌道で占められるため、VB上端レベルまでエネルギー的に緩和した h^+ がこれらのアニオン上に局在化し、これら不安定な(エネルギーが高い)アニオン種の酸化が進行すると考えることで理解が出来る(図4-a)。すなわち、一般的な非酸化物系半導体では「酸化物よりも負のVBレベル」と「安定な水の酸可能」を両立することが本質的に困難であった。

我々はごく最近、Sillen-Aurivillius構造を有する酸ハロゲン化物(例えば $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$)では、上記のジレンマが特異的に解消され「可視光を吸収できるバンドギャップ」、「酸化物に比べて大きく負のVB上端レベル」そして「水の酸化に対する高い安定性」の3つ全てを兼ね備えることを見出した⁹⁾。図5に示すように $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ はビスマース-酸素-塩素(Bi-O-Cl)層とニオブ-酸素(Nb-O)層が交互に積層した結晶構造を有しており、通常の酸塩化物(例えば BiOCl ; 3.5 eV)に比べて、特異的に小さなバンドギャップ(2.4 eV)を持ち、500 nm程度までの可視光を吸収できる。水溶液(pH 2)中における電気化学的手法により、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンドレベルを推定したところ、CB下端とVB上端はそれぞれ、

–0.3 Vおよび +2.1 V (vs. SHE at pH 2)となり、 H_2 生成能と O_2 生成能の両方を有することが明らかとなった。理論計算により $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Cl}$ のバンド構造を調べたところ、VBにおける



O-2pのバンド幅が広く、そのため塩素(Cl-3p)のバンドがVB内部に位置することが明らかとなった(図4-b)。この結果は、酸素以外のアニオンが上部を占める非酸化物系半導体(酸窒化物など)のバンド構造(図4-a)とは対照的である。非常に興味深い点は、酸化物と同様にO-2pがVB上端付近を占めているにもかかわらず、そのレベルが酸化物(ca. +3 V)に比べて顕著に高い(+2.1 V)ことであり、結果としてBi₄NbO₈Clに可視光吸収能とともに、H₂生成O₂生成の両方が可能なバンドレベルを与えていることが明らかとなった。実際に、Bi₄NbO₈Clはメタノールを電子供与体とするH₂生成に活性を示し、さらに三価の鉄イオン(Fe³⁺)を電子受容体とするO₂生成に対しては、従来のWO₃系に匹敵する高い活性を示し、かつ反応後の触媒に組成等の変化(特にハロゲンの減少)は全く見られなかった。このBi₄NbO₈ClをO₂生成系、Rhドーピング型SrTiO₃をH₂生成系として用い、鉄レドックス(Fe³⁺/Fe²⁺)

の存在下で可視光を照射すると、長時間に渡ってH₂とO₂が量論比で生成した(図6)。先にも述べたように、光吸収によって生成したh⁺はVB上端までエネルギー緩和するため、このh⁺がVB上端を占めるアニオン上に生じやすいと考えられる。したがって、Bi₄NbO₈Clでは安定な酸素のバンドが価電子帯の上部を占め、ここにh⁺が局在化して自己酸化等を引き起こすことなく水の酸化が進行するため、他の非酸化物系半導体に比べて可視光酸素生成に極めて高い安定性を示したものと理解できる。現在、これら一連のSillen-Aurivillius化合物群において、その特異なバンド構造形成をもたらす構造因子等の解明を進めており、得られた知見から新たな可視光水分解用光触媒の設計指針を導き出し、将来の高効率太陽光水素製造へのブレークスルーを創出すべく共同研究を強力に推進しているところである。

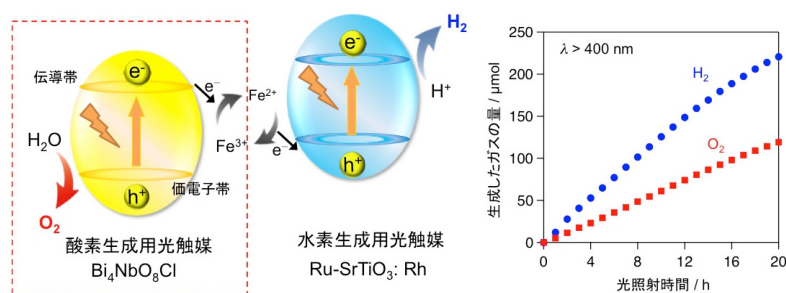


図6 Bi₄NbO₈Clを酸素生成系とする二段階励起型可視光水分解

謝辞

本研究で紹介したSillen-Aurivillius化合物群の開発は、JST-CRESTの支援によって行われたものである。

参考文献

- 1) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Phys. Lett.*, **92**, 433 (1982).
- 3) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, **11**, 179 (2010).
- 4) E. Scaife, *Solar Energy*, **25**, 41 (1980).
- 5) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.*, 2416 (2001).
- 6) R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Award account)*, **84**, 1000 (2011).
- 7) a) H. Kato, M. Hori, R. Kouta, Y. Shimodaira, A. Kudo *Chem. Lett.*, **33**, 1348 (2004).
b) Y. Sasaki, A. Iwase, H. Kato, A. Kudo *J. Catal.*, **259**, 133 (2008).
c) Y. Sasaki, H. Nemoto, K. Saito, A. Kudo, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 17536 (2009).
- 8) a) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature*, **440**, 295 (2006).
b) C. Pan, T. Takata, M. Nakabayashi, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **54**, 2955 (2015).
c) R. Asai, H. Nemoto, Q. Jia, K. Saito, A. Iwase, A. Kudo, *Chem. Commun.*, **50**, 2543 (2014).
- 9) a) K. Sayama, A. Nomura, T. Arai, T. Sugita, R. Abe, M. Yanagida, T. Oi, Y. Iwasaki, Y. Abe, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11352 (2006).
b) T.-W. Kim, K.-S. Choi, *Science*, **343**, 990 (2014).
c) M. Higashi, K. Domen, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 6968 (2012).
d) Y. Li, L. Zhang, A. Torres-Pardo, J. M. González-Calbet, Y. Ma, P. Olevnikov, O. Terasaki, S. Asahina, M. Shima, D. Cha, L. Zhao, K. Takanabe, J. Kubota, K. Domen, *Nature Commun.*, **4**, 2566 (2013).
- 10) a) S. Ikeda, T. Nakamura, S.-M. Lee, T. Yagi, T. Minegishi, M. Matsumoto, *ChemSusChem*, **4**, 262 (2011).
b) H. Kumagai, T. Minegishi, N. Sato, T. Yamada, J. Kubota, K. Domen, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 8300 (2015).

- 11) H. Fujito, H. Kunioku, D. Kato, H. Suzuki, M. Higashi, H. Kageyama, R. Abe, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2082 (2016).

著者紹介

阿部 竜（あべ りゅう）

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻・教授 略歴：2001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） 同年独立行政法人産業技術総合研究所博士研究員、2002年同研究員。2005年北海道大学触媒化学研究センター助教授（2007年准教授）、2012年より現職 現在の研究分野/テーマ：光触媒を用いた光エネルギー・物質変換および環境浄化



陰山 洋（かげやま ひろし）

京都大学大学院工学研究科物質エネルギー化学専攻・教授 略歴：1998年京都大学大学院理学研究科化学専攻博士後期課程修了、博士（理学）、同年東京大学物性研究所助手、2003年京都大学大学院理学研究科化学専攻助教授（2007年准教授）、2010年より現職 現在の研究分野/テーマ：無機固体化学、複合アニオン化合物の開拓



■トピック■

低次元磁性体としての層状複水酸化物

慶應義塾大学理工学部 山本崇史

1. はじめに

層状複水酸化物 (Layered Double Hydroxides, LDH) は、ブルーサイト型の水酸化物層と層間アニオン、および層間水によって構成される層状化合物である^{1,2)}。水酸化物層中の2価金属イオンの一部は3価金属イオンに置換されているため、水酸化物層は正に帯電しており、アニオン交換性を示す。このアニオン交換能を利用し、LDHはCO₂吸着体³⁾、触媒担持体⁴⁾、ポリマーナノコンポジット⁵⁾、ドラッグデリバリーのホスト物質⁶⁾としての研究が展開されている。一方、LDHを分子磁性の観点から捉えると、(1) 磁気相互作用を考える上では理想的な2次元構造体であること、(2) 水酸化物層に種々の金属イオンが導入可能であること、(3) アニオン交換反応を介して機能性分子の複合化が可能であること、などの特徴を有した魅力的な物質群であるといえる。

2. 層状複水酸化物の磁気物性

LDHは磁性研究の対象として魅力的な物質群であるものの、類縁構造体である層状金属酸化物 (Layered Hydroxides Salt, LHS) と比較すると、驚くほど研究例が限られている⁷⁾。これは、LDH中の磁性イオンがランダムに分布しており、磁気物性の解釈が困難となる場合が多いためである。

一方、LHSは、単一の磁性イオンによって構成されるため、磁気物性に関して実験および理論の両側面から活発に研究が展開されてきた^{8,9,10)}。以下に、LHSの磁気物性に関する研究における特筆すべき例を挙げる。第1は、水酸化物層間の距離が非常に大きい場合においてさえも、空間を介した磁気双極子相互作用によって3次元的な長距離の強磁性磁気秩序が発現することである¹¹⁾。第2は、不飽和脂肪酸をインターカレートした場合、 π 電子を介した磁気的な交換相互作用が増強されることである¹²⁾。以上をふまえると、LDHの層間を能動的にデザインすることによって、LHSにおいて観測された興味深い磁気物性がLDHにおいても発現しうる可能性は存分にあるといえる。

3. 磁性層状複水酸化物における、層間距離の増大に伴った磁気秩序の増強¹³⁾

磁性フレームワークとして、Co^{II}、Co^{III}、Ni^{II}イオンを導入したLDH¹⁴⁾を用い、アニオン交換反応を利用して炭素数の異なるアルキルスルホン酸アニオンをインターカレートしたCo-Ni-CnSO₃ LDH (n : 2, 4, 6, 8, 10, 12) を合成した (図1、挿絵)。

ICPおよびTG分析から、Co-Ni-CnSO₃ LDH中のCoイオンとNiイオンの比は1.89~1.92の範囲内であり、ほぼ一定の比率であった。また、XRD測定からは、アルキルスルホン酸アニオンの炭素数 (n) に応じて層間距離 (B.S. [Å]) が直線的に変化していることを確認した (図1)。以上の結果から、水酸化物層の組成がほぼ一定であり、かつ層間距離が系統的に異なるCo-Ni-CnSO₃ LDHが合成されていることを確認した。

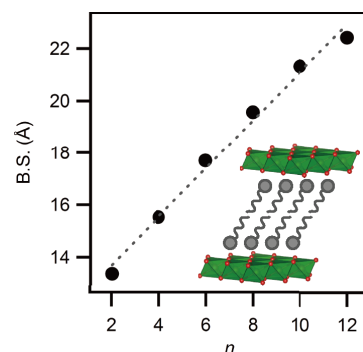


図1. Co-Ni-CnSO₃ LDHにおける層間距離と炭素数との関係

Co-Ni- $CnSO_3$ LDHの磁気物性は、磁化率の温度依存性および外部磁場依存性によって評価した。ここでは、Co-Ni- C_2SO_3 LDHの結果を例に解説する。外部磁場100 Oe下で磁化率の温度依存性を測定したところ、Co-Ni- C_2SO_3 LDHは約10 K以下で自発磁化を示し、また、2 Kにおける磁化率の外部磁場依存性の測定では保磁力（磁化した磁性体を消磁するために必要な外部磁場の大きさ）が124 Oeの磁気ヒステリシスが観測された。以上の結果は、その他のCo-Ni- $CnSO_3$ LDHにおいても同様に見られた。

Co-Ni- $CnSO_3$ LDHの保磁力 (H_c [Oe]) を縦軸、層間距離 (B.S. [Å]) を横軸としたグラフを図2に示す。なお、図2中には、Co-Ni-Br LDHおよびCo-Ni- NO_3 LDHにおける結果も併せて記載してある。図2から、保磁力と層間距離との間には単調な増減といった明確な関係性は見られないが、ここではプロットを3つの範囲（ゾーン）に分割して解釈する。ゾーンI（図2、▼）には、Co-Ni-Br LDH、Co-Ni- NO_3 LDH、Co-Ni- C_2SO_3 LDHが含まれ、層間距離の増大に伴って保磁力が減少している。ゾーンII（図2、■）には、Co-Ni- $CnSO_3$ LDH (n : 4, 6, 8) が含まれ、層間距離に依らず保磁力はほぼ一定であるが、ゾーンIと比較すると保磁力はやや増加している。ゾーンIII（図2、▲）には、Co-Ni- $CnSO_3$ LDH (n : 10, 12) が含まれ、層間距離に依らず保磁力はほぼ一定であるが、ゾーンIIと比較すると保磁力が著しく増加している。

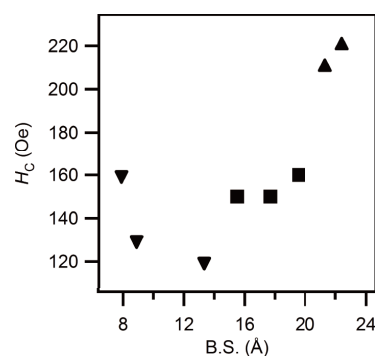


図2. Co-Ni LDHにおける
保磁力と層間距離との関係

LDHに働く磁気相互作用は、水酸化物層内の金属イオン間の超交換相互作用（Co-Ni LDHの場合は強磁性相互作用）と水酸化物層間の磁気双極子相互作用（Co-Ni LDHの場合は反強磁性相互作用）の2種類である。ここで、一連のCo-Ni LDHにおいてCoイオンとNiイオンの比はほぼ一定であったことから、図2で見られる層間距離に応じた保磁力の変化は磁気双極子相互作用による寄与が変化したためであると考えられる。以上をふまえると、ゾーンIでは層間距離の増大に伴って水酸化物層間に働く磁気双極子相互作用が弱まった結果、Co-Ni LDH全体として磁区・磁壁の移動が起こりやすくなり保磁力が減少したと考えられる。実際に磁気双極子相互作用エネルギーは磁気モーメント間の距離の3乗に反比例することが知られており¹⁴⁾、ゾーンIに含まれる3つのプロットはこの関係をよく反映している。また、ゾーンIIでは層間距離が十分に大きいため、水酸化物層間に働く磁気双極子相互作用による寄与もほぼ一定とみなすことができるため、保磁力がほぼ一定の値を示したと考えられる。なお、ゾーンIからIIの間で保磁力がやや増加している理由は、Co-Ni LDH層間のアルキルスルホン酸アニオンの規則度が向上したため、磁気双極子相互作用エネルギーの角度項が変化したためであると考えられる。ゾーンIIIにおいても層間距離が十分に大きいため、水酸化物層間に働く磁気双極子相互作用による寄与もほぼ一定とみなすことができるため、保磁力がほぼ一定の値を示したと考えられる。ただ、ゾーンIIからIIIの間で保磁力が著しく増加している理由は、ゾーンIとIIの間で見られた磁気双極子相互作用エネルギーの角度項による変化では説明ができない。LHSにおいては一軸磁気異方性の影響によって、層間距離が十分に大きい場合においても3次元的な強磁性磁気秩序が安定化されることが報告されている^{8,11)}。そのような磁気挙動を示す場合、(1) 自発磁化を示す温度がほとんど変化しないこと、(2) $\chi_M T$ (モル磁化率と絶対温度の積) の極大値が層間距離の増大に伴って増加すること、が観測されている。実際にCo-Ni LDHの場合においても同様の傾向が得られていることから、ゾーンIIからIIIの間で保磁力が著しく増加した要因として、層間距離の増大に伴って磁気秩序が増強されたことが考えられる。この現象の起源を明らかにするため、現在、Co-Ni LDHの高配向膜を作製し、磁気異方性の評価を行っているところである。

4. おわりに

層状複水酸化物 (LDH) は、分子磁性の観点から捉えると魅力的な低次元磁性体であるにも関わらず、驚くほど研究例が限られている。本稿では、層状金属酸化物 (LHS) において観測された磁気挙動と類似した現象が LDH においても観測されうることを明らかとした例を紹介した。今後は LDH の層間に機能性分子をインターカレートしたハイブリッド磁性体の創出を通じ、低次元磁性体としての LDH にスポットを当てられるような研究を遂行してゆきたい。

参考文献

- 1) X. Duan, D. G. Evans, *Layered Double Hydroxides*, Springer: Berlin, 2006.
- 2) Q. Wang, D. O'Hare, *Chem. Rev.*, **112**, 4124 (2012).
- 3) Q. Wang, J. Luo, Z. Zhong, A. Borgna, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 42 (2011).
- 4) B. M. Choudary, S. Madhi, N. S. Chowdari, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 14127 (2002).
- 5) F. Leroux, J.-P. Besse, *Chem. Mater.*, **13**, 3507 (2001).
- 6) J. H. Choy, J. S. Jung, J. M. Oh, M. Park, J. Jeong, Y. K. Kang, O. J. Han, *Biomaterials*, **25**, 3059 (2004).
- 7) G. Abellán, C. Martí-Gastaldo, A. Ribera, E. Coronado, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 1601 (2015).
- 8) V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, R. Ziessel, *Coord. Chem. Rev.*, **178–180**, 1533 (1998).
- 9) P. Rabu, M. Drillon, *Adv. Eng. Mater.*, **5**, 189 (2003).
- 10) C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1031 (2011).
- 11) M. Drillon, P. Panissod, *J. Magn. Magn. Mater.*, **188**, 93 (1998).
- 12) V. Laget, C. Hornick, P. Rabu, M. Drillon, *J. Mater. Chem.*, **9**, 169 (1999).
- 13) C. Zhang, T. Tsuboi, H. Namba, Y. Einaga, T. Yamamoto, *Dalton Trans.*, Advance Article (2016). (DOI: 10.1039/C6DT01723A)
- 14) J. Liang, R. Ma, N. Iyi, Y. Ebina, K. Takada, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **22**, 371 (2010).
- 15) N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Cengage Learning: Boston, 1976.

著者紹介

山本 崇史 (やまもと たかし)

慶應義塾大学理工学部化学科・専任講師

略歴：2007年3月 慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻・後期博士課程修了（博士（理学））、2007～2008年 フロリダ大学化学科・訪問研究員、2008～2009年 東京工業大学資源化学研究所・産学官連携研究員、2009～2014年 慶應義塾大学理工学部・助教、2014年より同・専任講師。

現在の研究分野/テーマ：磁気物性化学、光化学、有機電気化学



■特別企画: はばたけ若手: ■

博士論文紹介

ナノシート上での分子集合構造制御により達成される
高効率光化学反応過程

北海道大学大学院工学研究院 石田 洋平

1. はじめに

分子集合構造の精密制御は化学全般に関わる課題である。そのアプローチは様々だが、①有機分子間の共有結合を利用した分子集合構造、②有機分子間の超分子系相互作用を利用した分子集合構造、③無機材料を含む超分子系相互作用を利用した分子集合構造、に大別できる。①に関してはポルフィリンなどを主とした連結錯体、②では水素結合、配位結合、疎水性相互作用などを利用した系が検討されてきた。③は近年発展しており研究例は比較的少ないが、ナノシートやナノポーラス材料が利用されている。本稿では、無機ナノシートを基板として分子集合構造を制御した系を利用した光化学反応に関する筆者の博士論文研究の一部を紹介する。

カチオン交換性粘土鉱物であるサポナイトの典型的な構造式は $[(\text{Si}_{7.2}\text{Al}_{0.8})(\text{Mg}_{6.0})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.8-} \cdot 0.8\text{Na}^+$ で表され、ヘキサゴナル配列を仮定すると平均負電荷間距離は1.2 nmと見積もられる。本稿で述べる結果については、すべて水溶液中で単層剥離したナノシート表面を研究対象としている。一般に分子は無機物表面で著しく会合しやすく、分子間の光化学反応系を設計することは困難である。会合は、ゲストである分子とホストであるナノシートとのゲスト-ホスト相互作用に比べ、疎水性相互作用やファンデルワールス相互作用といった分子間（ゲスト-ゲスト）相互作用が相対的に支配的であるために起きる。研究グループ内の先行研究によりナノシート上での無会合な分子吸着構造が実現され、その重要な因子はナノシートの持つアニオン電荷間距離とゲストの分子内カチオン間距離の一致であることが明らかとなった（Size-Matching Effect）¹⁾。すなわち、ゲスト-ホスト間に働く静電相互作用が極めて大きい場合は、会合を引き起こす要因であるゲスト-ゲスト相互作用が相対的に不利になり、無会合かつ高密度な2次元分子配列が実現される。典型的な条件下ではゲスト分子の中心間距離は約2.4 nmであり、光化学反応が十分に進行する集合構造が得られる。

2. ポルフィリン分子間エネルギー移動と、高効率光反応を達成するためのメカニズムの解明

ナノシート上に配列された2種のポルフィリン分子間での光エネルギー移動反応を検討した。ここでは、ナノシート上で互いに異なる吸収スペクトルを有する tetrakis(1-methylpyridinium-3-yl)porphyrin (*m*-TMPyP⁴⁺) と tetrakis(1-methylpyridinium-4-yl)porphyrin (*p*-TMPyP⁴⁺) の間のエネルギー移動について述べる²⁾。2種ポルフィリンの分子構造は類似しているが、平滑な粘土ナノシート上における構造変化（芳香環の共平面化）の程度が異なるため、Soret帯の λ_{max} はそれぞれ430 nm、451 nmであり、光エネルギー移動反応が進行する。ナノシート上における分子構造の平面化に伴う吸収スペクトル変化についての要因は既に報告している³⁾。実際に2種の分子が共吸着した複合体に対してドナーを選択的に励起したにもかかわらず、アクセプターの発光が主に観測された（図1左）。

図1右に、ナノシート上での吸着密度（ナノシートのカチオン交換容量に対するLoading level）、及びドナーとアクセプターの比率を変化させた時のエネルギー移動効率の変化をまとめた。その結果、Loading levelとアクセプター比率の増加と共にエネルギー移動効率（ η_{ET} ）が向上した。Förster式によればエネルギー移動速度は距離の6乗に反比例するため、ポルフィリン分子間距離が近づくことにより、エネルギー移動効率が向上したものと考えられる。*m*-TMPyP⁴⁺と*p*-TMPyP⁴⁺が1:3の比で共吸着した系においてはエネルギー移動の量子効率100%に達した。一方、時間分解蛍光測定からは、ドナーの発光領域においては速いDecay成分、アクセプターの発光領域においては同じ時定数のRise成分が観測された。これらの解析により、本系のエネルギー移動速度は一成分で解析が可能であった（ $k_{\text{ET}} = 2.4 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$ ）。

従来困難だと考えられてきた固体表面上での高効率なエネルギー移動反応が達成されたメカニズムを詳細に解析した結果、下記の要因が重要であるという結論に至った。①会合体形成の抑制によるエネルギードナーの短寿命化の抑制、②色素分子の固定化によるエネルギー移動過程以外の自己蛍光消光（電子移動反応等による励起状態の失活）の抑制^{4,5)}、③エネルギードナーとエネルギーアクセプターが偏析せず有効な隣接が起きること⁶⁾、などが重要な要因である。いずれの要因の実現に対しても、Size-Matching Effectが重要な役割を果たしている。①会合体形成の抑制については既に述べた。②自己蛍光

消光の抑制も重要である。Size-Matching Effectを満たす色素はナノシート表面に強力に吸着しており、ポルフィリン分子の粘土表面での運動が抑制されている。原則、電子移動などの分子間消光過程には分子同士の近接が必要であるが、Size-Matching Effectにより分子同士の近接が妨げられ自己蛍光消光の原因となる電子移動などの過程が完全に抑制されたと結論づけられた。更に、固体表面の化学反応においては、③異種分子の有効な隣接が達成されず、同種分子が寄り集まることにより偏析した吸着構造が見られることが多い。このようなケースでは異種分子同士の隣接確率が低く、分子間反応に対して大きな障害となる。本系では、詳細な時間分解蛍光測定により、結果的に1成分のエネルギー移動速度定数を得た。つまり、全てのドナー分子の周辺環境はほぼ同等であり、均一な吸着構造が形成されている事が明らかとなった。Size-Matching Effectの働く本系では分子間距離が離れ、ゲスト-ゲスト相互作用が弱いため、均一分布が有利になったものと考えられる。

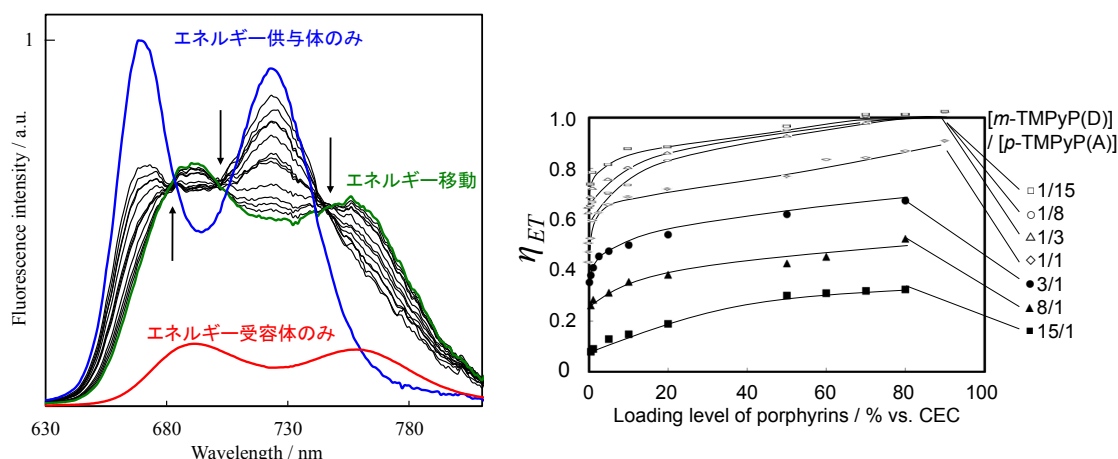


図1. 左：2種のポルフィリン分子がナノシート上に配列した時の発光スペクトル（緑）。吸着密度を増加させるに従いエネルギー移動は高効率になり、矢印で示した等発光点が明確に観察された。右：分子間距離を変化させた際のエネルギー移動反応量子効率。これらの図は、文献²⁾を修正し許可を得て転載した。

3. 広い光波長領域を利用可能な人工光捕集系モデルの構築

前項でほぼ100%の量子効率で進行する光エネルギー移動反応系について述べたが、使用した2種のポルフィリン分子が有する吸収スペクトルは類似しているため、様々な波長の太陽光捕集という観点から見るとその性能は高くない。そこで、ポルフィリンとは異なる吸収波長領域を有するカチオン性ポルフィラジン誘導体（図2左）を合成し、可視光領域を広く利用可能な人工光捕集系の構築を目指した⁷⁾。

図2右に、エネルギー供与体（D）としてp-TMPyP⁴⁺、エネルギー受容体（A）としてカチオン性ポルフィラジン誘導体（tetramethyltetrapyrindino[3,4-b:3',4'-g:3'',4''-l:3''',4'''-q]porphyrizin: Pc⁴⁺）を用い、ドナー：アクセプター（D:A）比を変化させた際に得られたエネルギー移動反応量子効率を示す。大変興味深いことに、[D]:[A]=7:1というアクセプター比率が小さい条件下であっても、100%近い効率でのエネルギー移動反応が進行した。前項で述べた2種ポルフィリン間の系ではアクセプター比率が大きい時のみ高効率なエネルギー移動が可能であったが、本系では光捕集性能が大きく向上した。

ここで、光捕集系の性能を評価する定量的な指針について提唱したので概説したい。繰り返しになるが、光捕集系は密度の薄い太陽光を効率的に集め、反応中心部位に伝達する器官である。すなわち、①どれだけ広い波長の光を捕集できるか、②いくつの光子を1分子に集約できるか、によって性能評価が可能であると考えた。これらを、Visible-Light-Harvesting Efficiency (VLHE: 可視光380–780 nmで平均のモル吸光係数が10000を超える波長域の割合)、Photon-Harvesting Efficiency (PHE: 1分子のアクセプターに対して50%の効率で光エネルギー移動が可能なドナーの分子数)とそれぞれ定義した。例えば、前項で述べた粘土ナノシート上に配列された2種ポルフィリン分子間でのエネルギー移動反応においてはVLHE、PHEはそれぞれ47.5%、3分子であったのに対し、ポルフィリン-ポルフィラジン系においては86%、21分子にまで向上した（図2右）。VLHEの向上はポルフィラジンの有する近赤外領域の強い吸収帯に由来し、PHEの向上はポルフィリン発光とポルフィラジン吸収のスペクトル重なりによるエネルギー移動速度定数の上昇に由来する。

ナノシートをホストとして利用する本系は、容易に色素の入れ替え、追加が行えるなどの柔軟性を持つ。これらの特長を活かすことで、太陽光の紫外～近赤外全域を吸収できる光捕集系の構築も視野に入ってきた。

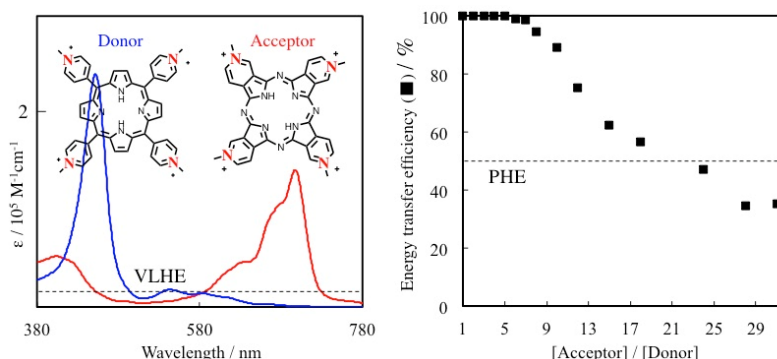


図2. ポルフィリン-ポルフィラジン系における吸収スペクトル（左）と光エネルギー移動反応量子効率（右）。VLHEとPHEはそれぞれVisible-Light-Harvesting Efficiency、Photon-Harvesting Efficiencyを表す。

4. おわりに

さらに本系を発展させ、ナノシート上へ中性の有機分子を配列する新たな方法論の開拓^{8,9)}、ナノシート上で誘起される発光増強現象Surface-Fixation Induced Emissionの提唱¹⁰⁾、などを行った。それらについては最近の論文をご参照いただきたい¹¹⁾。

謝辞

本研究の一部は、日本学術振興会特別研究員奨励費(11J08900)、若手研究B(2679000204)の支援を受けて行われた。本研究を行うにあたり、首都大学東京大学院都市環境科学研究科の高木慎介博士、井上晴夫博士、嶋田哲也博士、米国University of MiamiのDr. V. Ramamurthyよりご指導を賜った。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) S. Takagi, T. Shimada, Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, H. Tachibana, M. Eguchi, H. Inoue, *Langmuir*, **29**, 2108 (2013).
- 2) Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14280 (2011).
- 3) Y. Ishida, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 7879 (2012).
- 4) Y. Ishida, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Phys. Chem. A*, **116**, 12065 (2012).
- 5) Y. Ishida, T. Fujimura, D. Masui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *Clay Sci.*, **15**, 169 (2011).
- 6) Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **4**, 811 (2012).
- 7) Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 9154 (2013).
- 8) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, S. Takagi, V. Ramamurthy, *Langmuir*, **29**, 1748 (2013).
- 9) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, V. Ramamurthy, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 10198 (2014).
- 10) Y. Ishida, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 20466 (2014).
- 11) Y. Ishida, *Pure Appl. Chem.*, **87**, 3 (2015).

著者紹介

石田 洋平 (いしだ ようへい)

北海道大学大学院工学研究院・助教

略歴：2013年3月首都大学東京大学院都市環境科学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。この間、日本学術振興会特別研究員DC1。資格変更による同PDを経て、2014年4月より現職。

これまでに、University of Miami、Max Planck Institute of Colloids and Interfaces、National University of Singapore、The University of Texas at San Antonio、Université Paris-Sudで訪問研究。

主な受賞：Reaxys PhD Prize 2013 Finalist、第30回井上研究奨励賞、IUPAC-SULVAY International Award for Young Chemists 2014、日本化学会第30回若い世代の特別講演賞など

現在の研究分野/テーマ：光化学、有機-無機複合体、層状化合物、無機ナノ粒子



■ 研究室紹介 ■

兵庫県立大学大学院 工学研究科 応用化学専攻 応用物理化学研究室

兵庫県立大学大学院工学研究科 松尾 吉晃

我々の兵庫県立大学大学院工学研究科・応用化学専攻・応用物理化学研究室は、2009~2014年の5年間にわたる改修工事で真っ白に生まれ変わった姫路城の北東の姫路市書写にある、2015年4月に発足した研究室です。

当研究室では、固体材料、特に層状化合物中のナノ空間をソフト化学的手法により、分子やイオンの貯蔵、分離、検知等に適したものに制御することを試んでいます。

現在は著者に加えて、学振PD1名、プロジェクト研究員1名、補助研究員2名、M2学生2名、M1学生4名、B4学生3名と計14名で日々研究しています。数年前までは、光機能性分子の共有結合による層状化合物中への固定化による配向制御を中心に取り組んでいましたが、最近では以下に示すような炭素系材料の電気化学的応用に関する研究が中心になっております。

- [1] 酸化黒鉛を熱還元することによって得られる「グラフェンライクグラファイト」の高容量・高入出力なリチウムイオン電池負極への応用
 - [2] シルセスキオキサン類で架橋した炭素材料「ピラー化炭素」の水素吸蔵および選択的ガスセンサ、電気二重層キャパシタへの応用および、リチウムイオン電池正極用硫黄の担体としての利用
 - [3] フッ化物イオン電池正極用炭素材料の高性能化
 - [4] ゾルーゲル法によるフッ素含有リチウムイオン電池用新規正極材料の合成と評価
- の4つの研究テーマに関する研究を下の写真のような実験装置などを用いて進めています。



左：充放電装置（24チャンネル）と分極測定装置、中：SEMとXRD装置、右：Ar循環グローブボックス

現在の研究のうちのいくつかを紹介します。[1]は、20年近く前に見出していた酸化黒鉛の熱還元によって得られる炭素の特異なリチウムイオン吸蔵能に関する研究を、近年盛んに検討されるようになったグラフェンの

考え方を取り入れ、「グラフェンライクグラファイト」（図1）と名付け再開したものです。兵庫県立大学の放射光施設「ニュースバル」での放射光を用いた軟X線吸収分光や走査プローブ顕微鏡観察等の新たな分析手法を用いた解析により、炭素6角網面内に少量残留した酸素の存在によって高容量と高速充放電性が実現されていることが明らかになりつつあり、自動車用リチウムイオン電池への搭載に向け検討を進めています。

[2]の研究で用いるピラー化層状化合物は、以前光機能分子の層状化合物中での配向制御を行うためのホスト材料として用いていたシリル化層状化合物の熱還元により合成に成功した多孔質材料です。層状シリケートや層状チタン酸でも同様のピラー化物が得られますが、最近では導電性を示し軽量のピラー化炭素を主に用いて検討を進めています。図2のように隣接層がシルセスキオキサン類で架橋され層間には主にミクロ孔が存在し、特定のサイズの分子しか侵入することができないという特徴があります。ピラーの間隔や長さ、組成等を種々に制御することで、それぞれの用途に応じた構造のピラー化炭素の合成を試みています。

[3]、[4]の研究は、フッ素は1価の陰イオンとなりサイズも小さいことから、低温下でも固体中を高速に移動できる可能性があることや、酸化物中の酸素を置換するとカチオン欠陥の導入やカチオンの価数を変化させることが可能であることなどを利用して行っているものです。フッ素は取り扱いが難しいと敬遠されがちですが、化合物中に組み込むと面白い性質を示す場合が多くとても魅力的な元素です。著者は日本学術振興会の産学協力委員会の一つであるフッ素化学第155委員会

(<http://fluo.sakura.ne.jp/fl155/index.htm>) に所属しており、フッ素化学の普及に取り組んでいますので、フッ素を取り扱ってみたいけれどやり方がわからないなどといった場合にはぜひご相談ください。

これらの研究テーマは炭素材料、電気化学、フッ素化学、無機化学など様々な分野にわたっているため幅広い情報に触れることができ、また、最近はJSTやNEDOの電池関連の大型プロジェクトにもかかわっているおかげで、合成・分析装置も充実してきており様々な実験が可能です。毎週の研究報告会や雑誌会等を通じた知識の共有化、関連の学会やセミナー等への参加による学外との交流なども行うことで、幅広い知識を持ちバランスのとれた学生の育成を目指しています。さらに研究以外でも季節毎の飲み会に加え、フットサル大会への参加などを行ったりもしています。（著者の趣味のせいか、例年サッカー経験者が多く配属されます。機会があれば対戦しましょう！）

姫路は関西でも端の方にあるため関西に来られても足を延ばすことは少なく、SPring-8へ測定に行く場合にも通過してしまうことが多いと思いますが、姫路城の改修に合わせて色々なものがリニューアルされ、とても活気づいていますので、是非ご訪問ください。

なお当研究室の詳しい情報を知りたい方や興味をもたれた方は、著者までご連絡いただくか、ホームページ

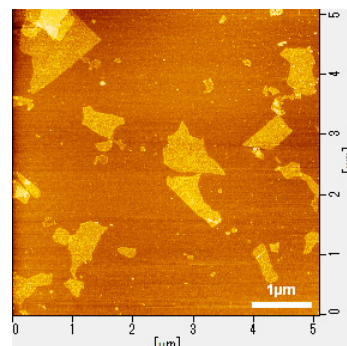


図1. 単層化したグラフェンライクグラファイトのAFM像

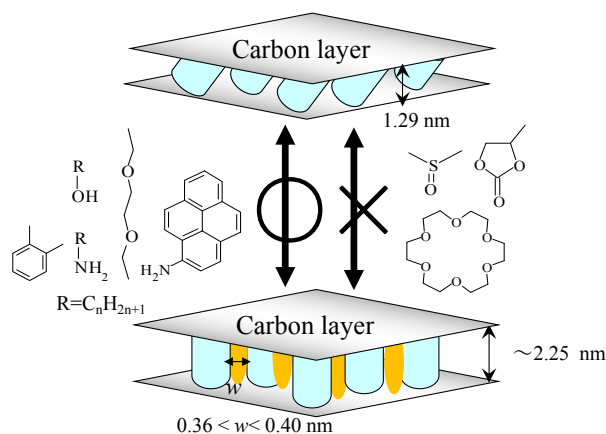


図2. 有機分子をサイズ選択的に吸蔵するピラー化炭素

(<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/group/group11/>) をご覧ください。

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応用化学専攻・准教授

略歴：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 同・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



■関連学会レポート■

日本化学会第96春季年会 特別企画 「特別な構造と先進的機能をもつ 低次元無機物質／高分子ナノ複合材料の最先端と未来」

宮元展義（福岡工業大学工学部）

2016年3月27日、同志社大学京田辺キャンパスにて開催された日本化学会第96春季年会において、特別企画「特別な構造と先進的機能をもつ低次元無機物質／高分子ナノ複合材料の最先端と未来」を催した。この特別企画は低次元系光機能材料研究会が主催し、本研究会に所属する宮元展義（福岡工業大学）と高橋信行（昭和電工株式会社）が、それぞれ学術界責任者と産業界責任者となって企画運営した。

高分子素材中に無機微粒子を分散させた無機/ポリマーコンポジットは、すでに、広く産業応用されている。しかし最近では、精密合成技術、低次元無機微粒子とその液晶相、外場の印加、バイオミメティクスなどの新しく効果的なアプローチとの融合によって、特別な構造を持った様々なナノコンポジット材料の合成が可能となっている。その結果、既存のコンポジット材料とは一線を画するさまざまな先進的な機能の付与や合理的な機能設計が可能となってきている。本特別企画では、以下に示したプログラムにより、この分野の第一線の研究者による6件の講演が行われ、次世代の複合材料の最先端とその未来展望を議論した。年会最終日の午前中という日程ではあったが、多くの来場者を集め、盛況となった。参加者からは、「バランスの取れた良い企画だった」、「興味深い講演が多かった」などの声もいただき、好評であった。

プログラム

座長：宮田浩克（キヤノン株式会社）

9:30-9:35 宮元展義（福岡工大工）

「趣意説明」

9:35-10:05 加藤 隆史（東大院工）

「ヒドロキシアパタイトおよび炭酸カルシウムのナノクリスタルの配列制御と機能化」

10:05-10:35 蝦名 武雄（産総研化学プロセス研）

「粘土を主成分とするスーパーガスバリア膜の開発」

10:35-11:05 原口 和敏（日大生産工）

「層状剥離クレイを用いたソフトナノコンポジットの開発と機能化」

座長：中戸晃之（九州工大）

11:05-11:30 金子 芳郎（鹿児島大院理工）

「二次元層状集合体を形成可能な環状テトラシロキサン合成およびポリマーハイブリッドへの展開」

11:30-11:55 宮元 展義（福岡工大工）

「無機ナノシート液晶の異方的な構造を活用した新材料合成」

11:55-12:25 石田 康博（理研CEMS）

「「単結晶」のような巨視的配向構造を持つアクアマテリアル」

12:25-12:30 川俣 純（山口大院医）

「おわりに」

■ 関連学会レポート ■

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

Nano-structured Materials ~Synthesis, Characterization, and Application~

2016年5月20日

由井樹人（新潟大学自然系）

毎年恒例となっている、第5回研究講演会が化学会館（東京神田）で開催された。オーガナイザーとして、岡田友彦先生（信州大学）、井出祐介先生（NIMS）および小職が分担して会の企画・運営を行った。また執行部からは、（1）ベテランだけでなく若手の先生にも積極にご講演いただく、（2）ゆとりを持ったスケジュールで討論の時間を十分に確保する、（3）外国籍の先生にもご参加いただく、（4）産業界の方にもご講演いただくといった要請があった。特に（3）に関しては、本会初の試みであるため困難が予想されたが、幸いなことに宮元展義先生（福岡工大）のホストでJ. Breu先生に、井出先生のご紹介でD. Golberg先生にご講演をいただけることになり、正式に国際シンポジウムの形式をとらせていただいた。さらに日本側のベテラン代表として福嶋先生、産業界代表として関根様、また気鋭の若手として立川先生と津野地先生にご講演をいただくことができ、概ね執行部からのリクエストは満たしたと思っている。国際講演会のため参加者が少なくなることが懸念されたが、最終的な参加者は一般31名、学生34名、懇親会34名となり盛況に会を終えることができた。また国際会議であるにもかかわらず、多くの活発な質疑が行われたため、かなり余裕を持ったスケジュールを組んだはずではあるが、結局終了予定時刻をオーバーし、予定していた総合討論はキャンセルとなった。紙面の都合上、各先生方のご講演内容について書くことができないので、お名前、ご所属、ご講演タイトルを転載するに留める。最後に、会場の準備や進行をお手伝いいただいた先生方と学生さんにこの場を借りて厚くお礼申し上げたい。

Yoshiaki FUKUSHIMA (CROSS)

Bio- and Geo-inspired Nano-scale Design, Producing and Inspection

Takashi TACHIKAWA (Kobe University)

Development of Mesocrystal Superstructures as a Versatile Photocatalyst Platform

Josef BREU (University of Bayreuth)

New Functional 2D Materials Based on Synthetic Clays

Tomoko SEKINE (Shiseido Co. Ltd.,)

Characteristics of Smectite –Organic Compound Complex in Water and Oil Application as a Gelling Agent for Cosmetics–

Nao TSUNOJI (Hiroshima University)

Design of Highly-active Titanosilicate Catalysts utilizing Grafting of Titanium(IV) Complex on the Surface of Various Silica Supports

Dmitri GOLBERG (NIMS)

In situ Experiments in a High-Resolution Transmission Electron Microscope for Uncovering Nanomaterial Properties



ご講演中の福嶋先生(左)と質疑応答中に板書で説明されるBreu先生(右)。



質疑応答中のGolberg先生と山岸先生(左)と懇親会の様子。



集合写真

■ 会 告 ■

【主催行事】

□ 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第5回サマーセミナー in 島根

主 催： 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」

共 催： 日本粘土学会「粘土好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、日本粘土学会「若手の会」

協 賛： 日本セラミックス協会、日本粘土学会、光化学協会

会 期： 2016年9月27日(火) 13:00 ～ 2016年9月28日(水) 12:00

会 場： 旅館 美保館 (〒690-1501 島根県松江市美保関町美保関570)

〔交通〕JR松江駅、JR境港駅、米子鬼太郎空港から美保館までは送迎バス。境港駅からTaxiで15分

開催概要：

本研究会では低次元系の材料群を研究する、特に若手研究者の議論と交流を深める目的で、毎年夏季に合宿形式の講演・討論会を開催しています。本年度は、「低次元性に基づく無機化合物の機能」を主テーマとしたサマーセミナーを島根県松江市美保関町にて開催いたします。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ます。本年度のサマーセミナーでは、関連分野で先進的な研究を展開する講師による招待講演と、学生を主体とした口頭・ポスター発表を通じて、この分野の将来的な発展に向けた議論と交流を深めていただきたいと思います。

招待講演者：

忠永 清治 (北海道大学), 伊田 進太郎 (九州大学)

発表募集：

若手研究者 (博士後期課程学生やポスドクなど) の口頭発表 (発表13分, 質疑応答6分程度) を5件程度募集します。

学生のポスター発表も募集します。

なお、ポスター発表者には3分程度のショートプレゼンテーションをお願いする予定です。

また、すべての発表に対して審査を行い、優秀と認められた発表に対しては、主催ならびに共催から賞を授与します。

申込件数によっては、口頭⇄ポスターへの振り替えをお願いする場合があります。その場合はご了承ください。

口頭発表ならびにポスター発表は、1件につきA4用紙1ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加登録費 (参加費登録費、宿泊費、懇親会費込)：

一般： 20,000 円

学生： 10,000 円

参加および発表申込方法：

当研究会HP (<http://photolowd.chemistry.or.jp/>) から参加申込用ファイルをダウンロードし、必要事項を記入の上、E-mailで下記申込・問合先までご連絡ください。その際、E-mailの件名は“サマーセミナー参加申込”としてください。また、教育機関からの申込の場合にはできる限り研究室単位でお申込ください。

参加および発表申込締切：

9月2日(金) 定員 (60名) になり次第締め切りますので、お早めにお申し込みください。

予稿原稿締切：

9月16日(金) テンプレートをご利用ください。

(当研究会HP (<http://photolowd.chemistry.or.jp/>) よりダウンロードください)

申込・問合先

島根大学大学院総合理工学研究科 藤村卓也

〒690-8504 島根県松江市西川津町1060

TEL： 0852-32-9888

FAX： 0852-32-6402

E-mail： tfujimura@riko.shimane-u.ac.jp

■編集後記■

ニュースレター第12号も7月中に無事に発刊することができました。ジメジメした梅雨の気分が乗らない時期、原稿をご執筆いただいた先生方に深く感謝いたします。本号は、「研究との向き合いかた」に関する巻頭言（佐藤先生）、「光触媒」に関するレビュー（阿部先生・陰山先生）、「磁性」に関するトピック（山本）、「光反応」に関する特別企画（石田先生）といったように、バラエティーに富んだ内容で構成することができ、多くの方楽しんでいただけたのではないかと思います。

さて、ここから私にとっての難題が始まりました。論文や解説、研究費助成の申請書などのいわゆる「カタイ文章」はそれなりに書き慣れていますが、編集後記のような「フツウの文章」を書いたことはほとんどありません。なにをどう書いてよいのか見当がつかず、以前のニュースレターを見てみると、学術研究の立ち位置や国際化に関することなどが書かれていました。さすがに同じ内容で書くわけにもいかず、いよいよ困ってしまい時間だけが無情に過ぎ去っていきました。このような悶々とした日々を過ごしているうちに、「研究者として研究のことをよく知っているのは当たり前、それ以外の引き出しをいくら持っているかが大事ではないだろうか。」ということが頭に浮かびました。大学に籍を置く大学人として、日々の教育を通じて社会に出ても恥ずかしくない人材を育てていかなければならないと思っています。その際、研究以外の引き出しを多く持っているほど、学生さんの豊かな人間性をはくぐむことができるのではないかと考えています。今後は、全力で研究に没頭することに加えて、研究以外の引き出しを増やすことも意識して日々、物事に取り組んでいこうと思います。

（注：この編集後記を読んでいただけた学生さんへ。ご自分の研究テーマが充実してこそ、研究以外の引き出しが輝くはずです。研究以外の引き出しを増やすことばかりに情熱を注がないようにしましょうね。）まずは、巻頭言で佐藤先生にご紹介いただいた、世阿弥の風姿花伝を読むことから始めようと思います。

最後に、初めて編集委員長という大役を仰せつかり、これまでの役員・運営委員の先生方のご苦勞が改めてよくわかりました。また、不慣れな点が多かったことから、ご執筆いただいた先生方を始めとし、編集委員をご担当いただいた笹井先生・由井先生には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。

山本崇史

2016年7月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター第12号、2016/7/15

編集委員長

山本 崇史

慶應義塾大学 理工学部

編集委員

笹井 亮

島根大学 大学院総合理工学研究科

由井 樹人

新潟大学 大学院自然科学研究科