

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21号

(2020年1月)

1. 巻頭言
「低次元系光機能材料研究会」の歩みを振り返って
山口大学 川俣 純
2. トピック
「無機ナノシート液晶をめぐる低徊」
九州工業大学 中戸 晃之
6. トピック
「研究会第一期を振り返って」
信州大学 岡田 友彦
10. トピック
「本研究会での“縁”が紡いだ研究」
島根大学 笹井 亮
15. はばたけ若手
「層状チタン酸塩を利用して調製されるTiO₂系
複合体の光触媒機能」
秋田大学 齊藤 寛治
18. 関連学会レポート
「第9回サマーセミナー」
山口大学 鈴木 康孝
19. 編集後記

■巻頭言■

「低次元系光機能材料研究会」の歩みを振り返って

山口大学大学院創成科学研究科 川俣 純

令和の新時代を迎えた最初の総会で、本研究会のすべての役員が大きく若返った。井出新会長の下、新たなフェーズへと歩みは始めている。平成24年3月の本研究会発足、さらに遡ると平成19年6月に発足した前身である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」の時代も含めて、これまでの「歩み」を振り返ってみたい。

私事で恐縮であるが、私は大学に入学したときは物理系で、専門では化学を学んだ。その後、物理で助手をし、現在は化学系の学科に所属している。さすがに最近は言われなくなったが、若い頃、物理をバックグラウンドとする人からは「君のバックグラウンドは化学だから」と、化学をバックグラウンドとする人からは「君のバックグラウンドは物理だから」と言われ、自分のホームがない寂しさを感じるが多かった。今から15年ほど前に私が力を入れていた「粘土-有機化合物ハイブリッドによる光機能材料」の研究もまた、当時はホームが定まらない研究であった。ホストに着目すれば無機化学、ゲストに着目すれば有機化学、機能に着目すれば物理化学や応用物理学と関連する研究であるが、どの学会に行ってもしっくりと納まることのできる場所はなかった。

本会の前身である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」は、私と同じような思いを感じていた旧役員により設立された。その経緯は2018年5月のニュースレターをご覧ください。設立の目的の本音は、「我々の研究分野を世に認知してもらい、我々のホームをつくること」と、「若手を育成し、研究分野を持続的に発展させること」であった。

「ホームをつくる」ために、日本化学会の年会ではほぼ毎回、テーマに沿った分野の第一線の研究者と本研究会会員のコラボによる特別企画を立ち上げた。本研究会がオーガナイズした特別企画は、幸いにして客の入りがよく、化学会全体に対して本研究会のプレゼンスを示すのに大きな効果があったと思う。その結果、第2回CSJ化学フェスタでは「化学で創る未来材料-若さで挑戦-」というフェスタ企画で「無機で創る未来材料」というセッションの実施を依頼された。また、毎年6月頃には化学会館の大ホールにて研究講演会を開催してきた。ここでは、丸1日かけて、気になる分野から大御所と若手に講演をしていただき、加えて本研究会のメンバーも講演することで、ネットワークを拓けることに努めてきた。これらの活動により、本研究会メンバーが深く関わった書籍として、Springerから”Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials”、化学同人から「CSJカレントレビュー25 二次元物質の科学」などが刊行されるに至った。また、Pachifichem 2015では”Two-dimensional Nanosheets and Nanosheet-Based Materials: Synthesis, Characterization, Functionalization and Applications”というセッションをオーガナイズし、Pachifichem 2020でも”Inorganic Oxide and Hydroxide Nanosheets: Toolkits for Structurally and Functionally Designed Nanomaterials”の開催が決まっている。賛否はあろうが、私は「ホームをつくる」という目的はほぼ達成できたと思っている。

「若手の育成」のためには、毎年サマーセミナーを開催してきた。「学生が主役」の運営方針を貫き、バックグラウンドや教育方針が異なる研究室から集まった学生たちが、学生間のネットワークを作れる場を提供することに努めてきた。学生は毎年交替わりしていくため、この活動に終わりはないが、本研究会等の活動を通して学生の時から知っていた方々が、本研究会の新役員諸氏の過半数を占めていることを鑑みれば、この目的も達成できていると考えている。

初代役員たちが12年前に前身となるグループを立ち上げたときと比べ、我々の研究環境、研究分野を取り巻く状況は大きく変化している。当然、活動の目的や方向性は変わるべき時期を迎えていると思う。新役員諸氏には、過去の事例にとらわれず、真に必要な活動をしていただき、研究分野のさらなる発展と若手の育成にご尽力いただきたいと切に願っている。

著者紹介

川俣 純 (かわまたじゅん)

山口大学・教授

略歴：昭和63年、北海道大学理学部化学第二学科卒業。同大学応用電気研究所教務職員、電子科学研究所助手を経て、平成15年、山口大学理学部化学・地球科学科助教授。平成18年、改組により同大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系専攻に配置換えとなり、平成21年同専攻教授、平成28年、改組により同大学院創成科学研究科に配置換えとなり現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：光機能材料、非線形光学/無機-有機ハイブリッドからなる非線形光学材料



■トピック■

無機ナノシート液晶をめぐる低徊

九州工業大学大学院工学研究院 中戸晃之

1. はじめに

本研究会の発足から7年、前身である日本化学会研究会新領域研究グループ「低次元無機－有機複合系の光化学」の発足からは12年、この間を顧みながら分野の展望を示せ、が編集委員からの依頼である。これまでの研究を振り返るなど遠い先のことだと思っていたが、そういう齢ですよ、ということかもしれない。12年前を思い返すと、2001年からはじめた無機ナノシート液晶の研究が、それなりに認知された（と勘違いしていた）時期にあたる。本研究会が科研費の特定領域研究のメンバーを核に成立したことはすでに言及されているが¹、筆者は核外からの参加であった。ナノシート液晶という変な研究をやっていたから呼ばれたのかもしれない。研究会に参加してからの進歩を問われると冷汗三斗であるが、筆者が関わってきた無機ナノシート液晶の研究を主観的に一瞥してみる。

2. 無機ナノシート液晶の発見

無機ナノシート液晶は、意図して作ったものでもなければ、何か新しいことに挑戦している中での副産物でもなかった。よく知っている（つもりだった）試料に、それまで見逃してきた側面があることに気づいたにすぎない。層状結晶を水中で剥離させることは、もうすでによく知られていた。層状結晶からナノシート（当時は超薄層と呼ばれていた）をつくる時、目的物質はナノシートそのものなので、途中の過程で試料がどう見えるかを気にする人は少ない。けれども、剥離の過程を観察すると、母結晶が剥離してナノシートとなった懸濁液は、しばしば、攪拌すると蚕の繭のような模様を示す。この現象は、いまの知識にもとづけば、ナノシートが水流によって配向したことを示す。現象に気づいていた人は、当時でもかなりいた²。けれども、その背後を探った人は、筆者も含めていなかったのである。考えが変わったのは、繭状模様を示すニオブ酸ナノシートのコロイドに酸を加えると、コロイドが物理ゲル化する現象³を見つけたときだった。

以上の個人的な経緯は以前に別のところに載せた⁴が、その中で、ナノシートコロイドのpH誘起ゲル化に逢着した「その瞬間、新しい世界が見えた」と書いた。コロイドがゲル化するからには、コロイド中に分散しているナノシート間に相互作用が働いていることは明白である。当時盛んだった有機低分子ゲルの研究からの類推で、互いに100 nm以上離れて分散している（と思われる）ナノシートが、溶媒を抱き込んでゲル化すると考えても問題なさそうだった。また、ゲル化は、ゲル化前のコロイド中のナノシートの状態と関係しているだろう。そうならば、ナノシートのコロイドが示す繭状模様に意味が出てくる。模様は構造である。ここまで来ると、無機ナノシートのコロイド液晶性まで、ロジックとしては一本道である。実際には、曲がりくねった道を、当時スタッフとして在籍していた宮元先生（現福工大）の卓抜な実験と洞察によって、何とか進んで行った如くであったが。

しかし、当時、漠然と思ったのは、もう少し別のことだった。無機層状化合物の研究者は、粘土コロイドがゲル化することを、実見しているか、少なくとも文献知識として知っている。この性質は、粘土コロイドの特徴の一つとして理解されている。しかし、ニオブ酸ナノシートのコロイドがゲル化する（その誘因は粘土コロイドとは異なるが）ことは、粘土以外の無機ナノシート、さらには形態が異なるナノワイヤなどのコロイドも普遍的にゲル化させられることを意味する。一方で、ゲルのような柔らかい材料はそれまで有機物に限られていたが、広範な無機粒子のコロイドがゲル化するとすれば、無機物だってソフトマテリアルとして使えることになる。当時私が所属していたのは東京農工大学大学院生物システム応用科学府で、農学部と工学部の融合にもとづいて「生物に学び、新しいシステムを創る」研究領域を標榜していた。ここに、「固い無機結晶から出発して、生物のような原理で機能を発現する柔軟な無機材料を創出する」問題意識が立ち現れ、今日まで続いてゆくことになる。

3. 無機ナノシート液晶の電場マニピュレーション

無機ナノシート液晶の研究の中で、この10年間でもっとも進展した領域として、外場によるマニピュレーション（配向操作）を挙げることができる。液晶のもっとも基本的かつ重要な性質の一つが、弱い外場に対して大きな構造変化を示すことである。無機ナノシートから液晶をつくったからには、外場によって液晶を操作するのは当然の成り行きだった。

マニピュレーションの外場としては、電場か磁場が用いられることが多い。磁場は数Tの電磁石が必要なので無理。これ

に対し、電場による操作は、有機液晶でもなじみのある技術で難度は低い。しかし、こちらはまったくの門外漢でノウハウはない。しかも、無機ナノシート液晶は荷電粒子の水分散コロイドであるので、単純な直流電圧の印加は使えない。東京農工大学に液晶の専門家の飯村先生がいらしたので、面識はなかったが共同研究をお願いして、数十kHzの交流電場を数〜数百 V cm^{-1} の電界強度で印加し、ニオブ酸ナノシートを水中で配向させる手法を確立した⁵⁾。

このとき、電場の繰り返し印加によって単一ドメインを作製したことが、後につながった。というのも、単一の外場の印加では、ナノシートの向きを一方に定めることはできないからである。2次元粒子であるナノシートは2つの長辺をもつので、1つの長辺を電場に沿って配向させても、もう一方の長辺の向きを規定できない。しかし、電場のON-OFFを繰り返していると、電場配向したナノシートのもう一軸の向きも揃ってきて、mmサイズのモノドメインをつくるようになる。この現象は、電場ON-OFFによって、ナノシートに配向変化にともなう溶媒の背向流が働くため、と説明できる。電場にもう一つの外場（ここでは流動によるせん断）を別方向から印加することで、ナノシートを一方に配向させられることを意味している。電場の繰り返し印加によるモノドメイン形成では、背向流の方向を制御できないので、ドメイン内のナノシートの向きを意図的に揃えることはできない。では、どうすればナノシートを意図した向きに一方配向させられるか。

この課題を解決したのが、当時大学院生だった南野博士である。しかも、単なるナノシートの一方配向ではなく、液晶ドメインの成長制御と組み合わせた、階層的なマクロ構造の形成として⁶⁾。それは、粒径2 μm ほどの無機ナノシートが、肉眼で識別可能なsub-mm以上のマクロスケール構造を形成するものである（図1）。構造形成は2つの過程からなり、第一段階はナノシートの自己集合による液晶ドメインの成長で、液晶の内発的な過程である。第二段階は、電場によるナノシートの配向で、外発的な過程である。第二段階で、電場を重力と同じ方向に印加するか、互いに垂直に印加するかで最終構造が異なり、外場を異なる二軸から印加して初めてナノシートの一方配向（縞状構造）が達成される。しかも、得られる構造は、コロイドの分散状態や流動性を失わずに形成されるもので、ここがおそらく、ふつうの「ナノマニピュレーションによる構造形成」とは異なるところではないかと思っている。

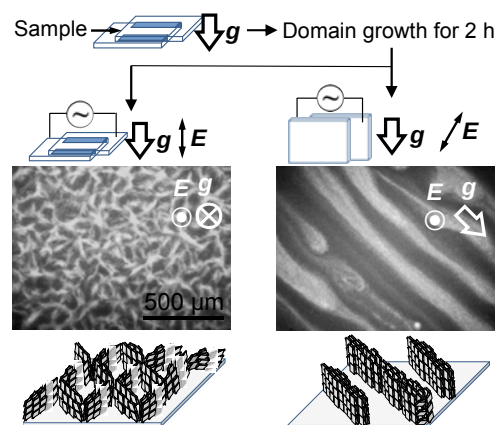


図1 ニオブ酸ナノシート液晶のドメイン成長と電場印加による階層的なマクロ構造形成の模式図と蛍光顕微鏡像（グレースケール化）（文献6の図を改変）。

4. 無機ナノシート液晶の光マニピュレーション

電場マニピュレーションに続いて、ナノシート液晶の光マニピュレーションに取り組んだ。光マニピュレーションは、光ピンセットとも呼ばれ、レーザー光を集光して微粒子に照射したときに、微粒子に働く光の放射圧（光子が粒子に衝突して運動量が変化する際に、粒子に作用する力）を利用して粒子を捕捉・操作する技術である。九州工業大学に移って山口大学との距離が近くなったこともあり、川俣先生と共同で研究を開始した。そのころには研究会での年月も重なっていたため議論はスムーズに進んだ。東京農工大学の岩井先生（川俣先生の北大での同僚にして、筆者の東京農工大学での同僚）にも加わっていただいて速やかに実験系を立ち上げ、無機ナノシートの光マニピュレーションでは最初の論文を出すことができた⁷⁾。この技術を開発したAshkinが2018年にノーベル賞を受賞したので、手間取ってれば誰かに先を越されたかもしれない。

ところで、コロイド分散している無機ナノシートに、直線偏光のレーザー光を集光して照射すると、シート表面がレーザー光の進行方向に平行にして捕捉される。同時に、ナノシートのエッジは、レーザー光の偏光の向きと同じ方向を向く。その結果、光捕捉されたナノシートのエッジ形状を、光学顕微鏡でそのまま観察できる。これは、コロイド中のナノシートを、乾燥や凍結といった加工をすることなく、溶媒に分散しているそのままの状態形態観察することに結びついた⁸⁾。ニオブ酸ナノシートの場合、フラットなシートだけでなく、折れ曲がったものも多数あることがわかってきている。層状結晶の剝離・ナノシート化をめぐるのは、ナノシートは本当にシートなのか、本当に剝離しているのか（これも光学顕微鏡によるエッジ観察でかなりの程度は判別できる）、といった批判がつきまとってきたが、光マニピュレーションによってこれらの疑問への直接証拠を示せるようになってきたのである。

5. 2成分系無機ナノシート液晶

ニオブ酸と粘土からなる2成分系ナノシート液晶は、無機ナノシート液晶の研究を始めた当初から取り上げ、いまだにターゲットであり続けている。メチルピオロゲン（ MV^{2+} ）を加えて光照射すると安定なラジカルが生じる現象の発見が最初

で⁹⁾、その後、ラジカル安定化のメカニズム、それを可能にするコロイド構造、と検討を戻していった。最初の論文は、2種類のナノシートのマイクロレベル相分離（当然、ブロックコポリマーのマイクロ相分離概念の示唆もある）を、吸収スペクトルの二色性と乾燥させた試料のXRDとから提唱したもので¹⁰⁾、今にして思えば、小角散乱をはじめとする必須ツールなくして、よくもコロイド構造を大過なく描像できたものである。結論に至る過程で、宮元先生と連日のように議論を戦わせたことが、考えを深める上で大きな力となった。小角散乱と共焦点顕微鏡とにもとづく確定的な（と思われる）相分離構造は、2019年になってようやく報告することができた（図2）¹¹⁾。

2成分系無機ナノシート液晶は、2種類のナノシートを異なる機能部位にあてがうことで、単一のナノシートの液晶では実現できない種々の機能を発現させられる場合がある。上述のMV²⁺ラジカル安定化もその一例で、ラジカルが粘土ナノシート上にあって、電子供与体として働くニオブ酸ナノシートと空間分離されるため、安定に維持されると考えられる。

逆に、色素の光触媒分解のような場合には、色素が粘土に吸着してしまうと分解が抑制される¹²⁾。白金ナノ粒子を粘土ナノシート上に析出させると、光触媒であるニオブ酸ナノシートが放出する電子を中継し、水からの水素発生につなげることができる¹³⁾。複数の成分からなる微粒子材料を開発する場合、われわれはとかく、多数の成分を一つの粒子上に担持して精緻なナノ構造を構築しようとするが、単純に混ぜるだけでも発現させられる機能はあるし、粒子どうしが離れていたり互いの位置が変動したりする方がよい場合もある、ということだろう。この観点に立てば、光触媒と粘土との混合系で特異な光触媒反応を実現しているNIMSの井出先生の一連の研究が面白い¹⁴⁾。

6. ナノシート凝集系

無機ナノシート液晶が系の構成成分やナノシートの空間分布に依存する物性を示すとは、無機ナノシートのコロイドの機能が、ナノシートの集積状態によって異なってくることに他ならない。そうであれば、無機ナノシートの凝集系には、凝集系ならではの機能が現れるのではないだろうか。——実際には最初からそのようなことを考えていたわけではないが、これまでに二つの例を見いだすことができた。

一例目は、トリスピリジルルテニウム錯体（Ru(bpy)₃²⁺）からMV²⁺への光誘起電子移動で、太陽エネルギー変換のモデル系として古くから知られている。その中で、粘土を不均一媒体として用いる研究が1980年代以降に行われ、粘土粒子は電子移動を阻害する、との結論が得られている。これは、Ru(bpy)₃²⁺とMV²⁺が粘土粒子に偏析吸着するため、とされている。しかし、ルテニウム錯体-MV²⁺間の光誘起電子移動が許容される場合のあることを見出した¹⁵⁾。筆者らが行ったのは、粒径の異なるスメクタイトを比較することで、粘土の粒径が小さく、かつ粘土粒子が沈降しているという条件を満たすと、Ru(bpy)₃²⁺-MV²⁺間の光誘起電子移動が起こった（図3）。二例目は、ニオブ酸ナノシートの水懸濁液からの光触媒的水素発生で、ニオブ酸ナノシート液晶に白金微粒子と粘土粒子を加え、さらにNaClを共存させることで、水素生成量が大きく増加した¹⁶⁾。このとき、NaClの電解質効果によって粒子は沈降・凝集しており、粘土共存下ではナノシートが低秩序に集積していた。これらはいずれも、粒子の集積構造によって反応が左右され、粒子を規則的に集積させるよりも無秩序凝集させる方がよかったのである。

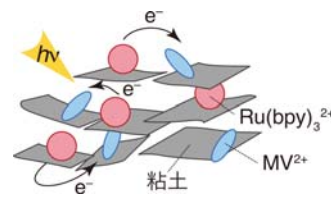


図3 粘土コロイド中でのRu(bpy)₃²⁺からMV²⁺への光誘起電子移動の模式図。粒径が小さいため、粘土粒子はランダムに凝集し、粒子端面に吸着したRu(bpy)₃²⁺とMV²⁺とが接触でき、電子移動を生じる（文献15の図を改変）。

7. 最後に

無機ナノシート液晶とその周辺で自分自身が行ってきた研究を並べてみると、とりとめもないというか、本流でないところをうろろろしているというか、少なくとも華はないようだ。とにかく人と違うことをやろう、でも重箱の隅はつつくまい、とは思ってきたのだが、評価は他人様がするものである。それでも、研究会のメンバーの影響は大きく、また研究会を通じた共同研究も進んできた。自分がレーザーを使った研究をするなど、川俣先生と出会わなければあり得なかつただろう。突っ込んだディスカッションをしつつ、異なるバックグラウンドからの刺激も得つつ、で研究を進められるところが、大きな学会とは異なる研究会の良さである。これからは世代も交代し、新たな風も入ってくる。

・・・ともっともらしく書いたが、実のところ、異分野からの刺激が大事だ、若い世代の発想が必要だ、など、筆者の学生時代から、否おそろくもっと前から、一貫して言われてきた（言われ続けているということは、この間の改革とやらのど

こかが一貫して間違っていることにほかならない)。最近では、多様性が大事だ、という言い回しが用いられるが、ではなぜ多様性が大事なのだろうか。生物の世界では、多様性の大きい生態系ほど、強靱で外部からの攪乱に対する復元力の大きいことが、古くから知られている¹⁷⁾。ここに、多様性の本質があるのではないだろうか。多様性の大きい組織は、斬新なアイデアが出やすいこともさりながら、何よりも危機に瀕したときに全滅しにくい。ここで、「組織」を「研究のバックグラウンド」「研究グループ」そして「研究分野」に置き換えてみれば、多様性とは強靱であることを理解できよう。一方で、多様で強靱な生態系は、多様性の低い系からの遷移を経て形成される。本研究会がこれまでたどった過程が遷移の段階にあったとすれば、これからが全盛期である。それを楽しみに今後も研究を続けられれば、と思う。

参考文献

- 1) 川俣 純, 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, **17**, 1 (2018).
- 2) 複数の方からの私信.
- 3) T. Nakato, N. Miyamoto, *J. Mater. Chem.*, **12**, 1245 (2002).
- 4) 中戸晃之, 触媒, **54**, 358 (2012).
- 5) T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, H. Miyata, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 8934 (2011).
- 6) T. Nakato, Y. Nono, E. Mouri, M. Nakata, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 955 (2014).
- 7) M. Tominaga, T. Nagashita, T. Kumamoto, Y. Higashi, T. Iwai, T. Nakato, Y. Suzuki, J. Kawamata, *ACS Photonics*, **5**, 1288 (2018).
- 8) T. Nakato, Y. Higashi, W. Ishitobi, T. Nagashita, M. Tominaga, Y. Suzuki, T. Iwai, J. Kawamata, *Langmuir*, **35**, 5568 (2019).
- 9) N. Miyamoto, Y. Yamada, S. Koizumi, T. Nakato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4123 (2007).
- 10) N. Miyamoto, T. Nakato, *Langmuir*, **19**, 8057 (2003).
- 11) T. Nakato, A. Takahashi, S. Terada, S. Yamaguchi, E. Mouri, M. Shintate, S. Yamamoto, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, *Langmuir*, **35**, 14543 (2019).
- 12) T. Nakato, S. Inoue, Y. Hiraragi, J. Sugawara, E. Mouri, H. Aritani, *J. Mater. Sci.*, **49**, 915 (2014).
- 13) T. Nakato, S. Terada, T. Ishiku, S. Abe, S. Kamimura, E. Mouri, T. Ohno, *Appl. Catal. B*, **241**, 499 (2019).
- 14) Y. Ide, in *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials* (T. Nakato, J. Kawamata, S. Takagi, eds.), pp. 395-407, Springer, Tokyo (2017).
- 15) T. Nakato, S. Watanabe, Y. Kamijo, Y. Nono, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 8652 (2012).
- 16) T. Nakato, T. Fujita, E. Mouri, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 5547 (2015).
- 17) 栗原 康, 有限の生態学, 岩波新書 (1975).

著者紹介

中戸晃之 (なかとてるゆき)

九州工業大学・教授

略歴：1992年3月早稲田大学大学院理工学研究科応用化学専攻博士後期課程修了。1991年4月早稲田大学助手（理工学部），1993年4月北海道大学助手（理学部、のち大学院地球環境科学研究科），1999年5月東京農工大学助（准）教授（農学部、のち大学院生物システム応用科学府），2011年9月より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機ナノシートおよび関連する異方性微粒子のコロイド化学、材料化学。



トピック

研究会第一期を振り返って

信州大学 岡田 友彦

1. きっかけは前身の新領域研究グループ

あの時からもう干支が一回めぐった。「あの時」とは、本研究会の前身である「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』」発足の時期のことである。新領域研究グループから現研究会への発展的解消の経緯等については、川俣元会長が研究会発足当時のニュースレター（第1号巻頭言）で述べられているのでここでは省略するが、新領域研究グループでの5年、そして本研究会第一期で約7年間、同じ役員メンバーで苦楽をともにしてきたために、新領域研究グループの頃からの記憶が入り交じる。このごろは現在を書き留め、将来や今後の展望を考え計画し、行動に移すということはあるけれども、過去を振り返ることはほとんどないことに気づいた。どうやらあまり反省しない性格らしい。それだけに「もう一回りした」という雑感のみである。今回編集委員の江口美陽先生（NIMS）から「振り返りながら研究展望を」とお題を頂戴し、我ながら感傷的にすぎるとは思いつつ、また役員として研究会に貢献できたのか疑問に思いつつも、下記の通り多くの先生方にお世話になったので、本稿ではその記録を綴り若干の展望を含み置いて、謝意を述べさせていただくこととした（サイエンティフィック基調でない粗稿であることを予め申し上げるようで、まことに申し訳ありません）。

筆者が早稲田大学小川研究室を離れ、信州大に赴任して間もなく、前述の新領域研究グループ発足に向けての準備会議があった。事情も良く理解しておらず、まだ学位を戴いたばかりで実績乏しい筆者を、この研究グループの役員として仲間に入れていただけることに、ただただ恐縮していた。一方、地方へ移動したために人との接点が希薄になることに憂慮していたので良い機会とも思った。もっとも経験の浅い者であったのと、webサイトの管理に経験があったため、いただいた役職は広報であった。研究会のwebサイト（図1）の立ち上げおよび管理が主たる分掌内容で、イベントやニュースレターなどの常時配信役を担っている。幸いにも、日本化学会が管理するサーバーに置かせていただくことができた。年々セキュリティ維持の重要性が高まり、近年化学会でもSFTP接続で更新するようになった。大学のオフィスでのみ作業ができるため、出張などで不在のときには対応できず、ご関係の皆様には迷惑をかけることもあったが、大きな金銭的コストをかけることなくこれまで運用できた。日本化学会の担当の皆様による長年のサポートに感謝する次第である。



図1. 研究会webサイトのトップページ

2. コミュニケーションコスト

地方に研究室があると当然のように旅費が嵩む。旅費や情報交換会費はコミュニケーションコストとして理解しやすい。2015年4月から研究室を切り盛りするようになって、毎年研究室を運営するための予算確保に一層腐心するようになった。旅費や試薬以外にも、装置に関わる費用も無視できない。装置の保守には人的経済的コストが経常的にかかるので、毎年安定な研究費が確保できる保障がない限り、装置を導入することは容易でない。このような状況で今後の研究の方向性をどうしようか、どこにもない装置を設計開発する方に力点を置くか、それとも材料合成に力点をおき評価分析は可能な限り共用装置を利用する、あるいは装置をお持ちの先生にお力添えを賜るか、など悩む時期でもあった。とくに光化学を独自に本格的に取り組むとなると、光源や分光装置など初期投資がかかる。そこでまずは独自の材料を産み出し特徴を出していくことにした。主催行事である研究講演会やサマーセミナーでいただいた発表の機会をきっかけに共同研究がすすんだ。その材料を、例えば担体として応用させようと、他の研究者がもつ材料と組み合わせで協働することができる。本研究会がめざす方向性でもある異分野協働と合致したことは幸運であった。

このようにして得られたデータをまとめ、原著論文や総説、書籍などの執筆に要する「時間」もコミュニケーションコストに入るであろう。同役員の中戸先生には、どんな環境であっても原著論文を書き続けることの重要性を叩き込まれた。発足当初は、視野が狭く独自の切り口で論文（とくに緒言）をかくのに苦労した時期でもある。本研究会での活動を通じ、い

くつか論文としてまとめることができた（山岸先生・佐藤先生とで光学分割^{1,2)}、同役員の高木慎介先生・嶋田先生とでジケトン誘導体の蛍光寿命³⁾、新会長の井出先生（NIMS）との光触媒反応⁴⁾など）。まずはここで謝意を申し上げたい。この実績を含め、筆者がこの第一期に取り扱った材料の一部については、本研究会のニュースレター⁵⁾、関連学会の解説^{6,7)}、総説⁸⁾などを参照頂ければ幸いである。「低次元系物質」という概念が一般に普及するように、化学会春季年会でのセッション参加、特別企画等で様々な工夫を凝らし努めた。並行して、書籍を通じ普及する工夫もあった。川俣先生はじめ、中戸先生、高木先生が編集主幹となられた書籍で、低次元系物質（とくに二次元物質）の吸着特性をテーマとして執筆機会を頂戴した。何分筆者のみでは見識が浅いもので、恩師の小川誠先生に共著となっていたうえ多大なるご支援を賜った^{9,10)}。

講演会のアレンジも、筆者にとって勉強になったものである。当期第5回と第8回の研究講演会で世話人をつとめた（新潟大の由井先生とは第5回に、井出先生はいずれの回でも共同世話人としてお世話になった）。とくに第5回は、研究会主催唯一の国際会議であり、福岡工業大の宮元先生のご尽力もあって、ドイツ パイロイト大のJosef Breu先生をお招きすることができ、とくに印象深い講演会であった（他のご講演の先生をここで紹介できず申し訳ありませんが、当時のプログラムがwebサイトに残っていますので、ご参照願います）。翌年のInternational Clay Conference第17回スペイン大会で当研究会から2件セッションを擁立しており、筆者が一方のコンビナーであった（写真1）。Breu先生も材料を指向した類似のセッションを立てていたために合計3セッションを一気通貫で企画することで、多数のセッションが並行で進んでも、来場者が分散せずに参加聴講しやすいように調整するのが来日の目的の一つにあった。講演会をアレンジすることは、筆者にとって決して得意としているものではなく、ましてや国際会議での招待講演者の選定はコンビナーにとって見識を問われるものであり、慣れない経験であったためそれなりのプレッシャーを感じていた。まあ岡田さんのやりたいようにやればいんだよ、という励ましのメッセージに助けられつつ、招待講演の先生、発表者、参加者、関係したコンビナー皆の理解があったように思え、結果成功裏に終わり安堵した。ここでの招待講演の一人、コロラド大のHendrick Heinz先生は、2020年の末に開催されるPacifichemのオーガナイザー（中戸先生、Jae-Min Oh先生とともにオーガナイザー、セッションタイトルはInorganic Oxide and Hydroxide Nanosheets）として、近く一緒にできることを楽しみにしている。



写真1. 17th International Clay Conferenceでの一コマ。Photo- and optical functionalities of clay-based hybrid materialsのセッションコンビナー（左から、藤村先生、川俣先生、筆者）

コストを費やせばその分見返りを期待することとなるが、研究成果を産み出す、発信するのに関わった方々との思い出と、研究成果を媒体にして対等に渡り歩けるフェアな世界に、改めてプライスレスな魅力を感じることとなった。

3. インパクト

本研究会に参画して、インパクトの意味を考えさせられるようになった。原著論文を投稿する際、編集長に宛てる手紙に、論文の学術的インパクトを説明する必要性が増えてきているという事情もある。ある物質（材料）の物性（機能）の限界がここまでで、これを超えたとすればインパクトを与えたとなろう。機能に数値目標のようなものがあり、これをクリアしたとなると一般にもわかりやすい。低次元系物質ではどうか。興味深い現象が見つかったとしても、これが特殊解であってなおかつ材料としての機能性に乏しいと、現象が面白くてもインパクトを表現するのが難しい、と筆者は感じている。面白い現象が意味することについて、低次元系物質に限らず他の物質系にもあてはまるかなど、普遍性を想像することに苦心する。他方、よく知られた物質であっても発現する現象の要因が未解明で、これを明らかにした場合大きなインパクトとなっているようである。

最近、同役員の笹井先生が、層状複水酸化物（Mg/Al-LDH）層間の炭酸イオンがなぜ安定かを、放射光粉末XRD・固体¹⁷O-MAS NMR・ラマン分光を用い、炭酸イオンに配位する水とその周囲の水で形成するネットワーク構造から明らかにしている¹¹⁾。層状化合物層間におけるゲストの束縛について、どうしてもホストの構造やゲスト分子の構造や動きに着目しがちであるが、最も「見えにくい」水分子の構造や性質が重要であることを示している。筆者は水溶液中で起こる分子の吸着挙動について、水中における吸着剤の構造変化から検討するようになった。大気中での層状化合物の構造は水溶液中では異なるのではと、研究会の講演会などでコメントを受けたのがきっかけであり、芳香族イオンで修飾した粘土へのカフェイン吸着をモデルに試してみた¹²⁾。図2のように、大気中の粉末とは異なり水中では水分子によって若干層間が拡張し、カフェインの吸着でさらに拡張することがわかった。動いているものは動いているときに捉えるべきとのことで、引き続き層間拡大の経時変化も検討した¹³⁾。その結果、カフェイン添加1分以内でほとんど層間は拡張するほどの速い構造変化であった（図3）。1分以内ではどうか？、この速い構造変化の意味することは何であろうか？そして、共存する水の影響は？など、笹井先生と相

談するようになった。もともと島根大と信州大との学生間交流を深めようという趣旨の研究会（年1回）の中で始まった議論ではあるが、笹井先生はすでにLDHの陰イオン交換反応の経過変化について、放射光粉末XRD（Spring-8）を用いてミリ秒スケールで実験的に調べていた¹⁴⁾。結晶などの物性に詳しい広島大の森吉先生、そして装置開発の中心的な研究者である河口さん（JASRI）との共同研究成果であり、笹井先生にご縁を取りもっていただいたおかげで、筆者も最近現地へ赴き、学生ともどもご厄介になりながらデータをとらせていただいている。

本研究会では、全会員に占める学生会員の割合が多いことが特徴である（研究講演会でのお手伝いでは大変お世話になりました）。こういった研究室間交流だけでなく、サマーセミナーや研究講演会、化学会年会で発表を続けていくように意識するだけで、研究の推進力が増す。ポスターセッションでのディスカッションや異なる研究室の発表内容から何かのヒントを得て自身の研究に役立てる、という思考の醸成は、研究室ゼミだけでは不可能である。研究会の主催イベントで何度か顔を合わせていると、互いの研究の進捗具合が気になるようである。「へえー」「すごいね」というより「やっぱりそうだったんだ」「（何でこんなことに）気づかなかった（のだろう）」「まねしてみよう」というように、自然に聴こえる学生のリアクションからもインパクトの大きさがわかるかもしれない。

4. 謝辞

新領域研究グループの時代、役員の4名の先生方は、それぞれに「何か」をもっており、根拠のある自信に満ちていた。当時の先生方はいわゆる中堅の立ち位置で、研究室運営はワンオペ、研究室規模はそれぞれ学生10名前後であったことから他大学教員と学生さんとの距離が近く、年に何回か会っていくと自然に名前を覚えることもできた。明るく前向きな学生さんが、現在アカデミック職を得るなどして、第一線で活躍されている。役職は対等であっても、経験浅く洞察力乏しい筆者は心許ないことこの上なかったが、新領域研究グループの時代を含め約12年一緒にさせていただくことができ、只々先輩方の一挙手一投足を見て、見よう見まねでやってきた。幸いなことに元気な学生に恵まれ、今のところ不自由なく研究室運営ができていると自己評価している（写真2は現在のメンバー：研究室の様子については、ニュースレター¹⁵⁾をご覧ください）。

川俣先生には「岡田さんには頼むと断らない性格だから」であるとか、「損する性格だね」であるとか、色々ずけずけと言われたものだが、いずれも的確で筆者の器をご理解いただいていたのだと思う。そのうえで地方国立大での心構えや仕事の仕方、学会に対する貢献の仕方などいろいろ教わり、客観的にそのときの現在地をみることもできた。加えて、研究会のトップとして組織をまとめるだけでなく、発信することの工夫も窺い知ることができ勉強になった。そして12年間もの長い間会長という重責のお務め、大変ご苦労様でした。



写真2. 2019年度研究室メンバー。今後もお世話になると思います。

文献

- 1) T. Okada, M. Oguri, K. Tajima, T. Yamakami, H. Sato, H., *Appl. Clay Sci.*, **163**, 72 (2018).
- 2) T. Okada, A. Kumasaki, K. Shimizu, A. Yamagishi, H. Sato, *J. Chromatogr. Sci.*, **54**, 1238 (2016).
- 3) M. Hirose, F. Ito, T. Shimada, S. Takagi, R. Sasai, T. Okada, *Langmuir*, **33**, 13515 (2017).
- 4) Y. Maki, Y. Ide, T. Okada, *Chem. Eng. J.*, **299**, 367 (2016).
- 5) 岡田友彦, 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター, **5**, 11 (2014).
- 6) 岡田友彦, ケイ酸塩ナノシートの光機能材料応用. *光化学*, **48**(1), 24 (2017).
- 7) 岡田友彦, *セラミックス*, **53**(11), 810 (2018).
- 8) T. Okada, *Chem. Rec.*, **18**, 829 (2018).
- 9) 岡田友彦, 小川 誠, 無機ナノシートへの物質吸着, 日本化学会編, CSJカレントレビュー25 二次元物質の化学, pp. 101-106 (2017). ISBN:978-4-7598-1385-2
- 10) Okada, T., Ogawa, M., Chapter 6. Inorganic-organic interactions; Chapter 9. Adsorbents derived from layered solids; in *Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials*, Ed. by Nakato, T., Kawamata, J., Takagi, S., Springer, pp. 163-186 (2017). ISBN: 978-4-431-56494-2
- 11) R. Sasai, H. Sato, M. Sugata, T. Fujimura, S. Ishihara, K. Deguchi, S. Ohki, M. Tansho, T. Shimizu, N. Oita, M. Numoto, Y. Fujii,

- S. Kawaguchi, Y. Matsuoka, K. Hagura, T. Abe, C. Moriyoshi, *Inorg. Chem.*, **58**, 10928 (2019).
- 12) T. Okada, J. Oguchi, K. Yamamoto, T. Shiono, M. Fujita, T. Iiyama, *Langmuir*, **31**, 180 (2015).
- 13) T. Okada, T. Yoshida, T. Iiyama, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 6919 (2017).
- 14) R. Sasai, T. Fujimura, Y. Nakayashiki, H. Sumiyoshi, K. Hagura, T. Abe, C. Moriyoshi, S. Kawaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, doi.org/10.1246/bcsj.20190244 (2019).
- 15) 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」ニュースレター, **11**, 17 (2016). <研究室紹介>

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、2019年4月より先鋭領域融合研究群・先鋭材料研究所(RISM) 兼務。

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



■トピック■

本研究会での“縁”が紡いだ研究

島根大学学術研究院環境システム科学系 笹井 亮

1. はじめに

2007年6月に本研究会の前身である日本化学会の新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学」の立ち上げから始まり、2019年9月のサマーセミナー@高知大学で開催された本会総会までの長い間、本会の役員の一人として過ごした日々は、層状化合物研究という点、様々な進展が見られた時期であると認識している。その時期に立ち上がった本研究会は、まさに時流を進めた一つの“サロン”として大きな役割を担っていたのではないかと自負している。同時に自分自身の研究を振り返ってみても、現在につながる大事な大きな礎となっているのは明らかである。本稿では、私がこれまで研究してきた研究テーマのうち、本研究会とかかわりの深い「層状無機化合物と光機能性物質との複合体の創製と評価」に関する研究について紹介したい。

2. 有機色素由来の強発光を示す固体材料の創製¹⁾⁻⁵⁾

私が最初に本格的に手がけた層状無機化合物と光機能性物質の複合体は、NIMSの井伊博士と藤田博士からもたらせた“陽イオン交換性テニオライト/ローダミン6G複合体”である。そのときの依頼は、私が偏分光を行っていたこともあり、複合体膜中ではほぼ平行に配向したテニオライト層内でのローダミン6Gの配向角を決定したいというものであり、結果として層内に含まれるH会合種および単量体種の配向構造を決定した。しかし、この系では層間に取り込まれたローダミン6GはH会合体を形成しているため本来の発光を示さない。このローダミン6Gが層間でも本来の発光を示すようにしたい、さらにはレーザー発振まで実現したい（静岡大学の川合先生にご尽力いただき、レーザー発振可能性は明らかになったが、私の怠惰でいまだ論文ができていない。この場を借りてお詫びしたい）との思いからこの系の研究に取り組んできた。その結果として、陽イオン交換粘土の一種であるLaponiteやMontmorilloniteや正に帯電した層からなる層状金属酸化物であるチタン酸とレーザー色素であるローダミン系色素との複合系、陰イオン交換粘土の一種である層状複水酸化物(LDH)と発光性色素であるフルオロセインとの複合系について、色素同士の会合抑制を担う化合物として両親媒性化合物（アルキルトリメチルアンモニウム塩やアルキルスルホン酸塩など）を共存させた複合系の発光特性について詳細な研究を行った。光学的に不活性な両親媒性化合物を共存させることにより、予想通り色素同士の会合現象を抑制でき、その結果、 10^{-3} オーダーの体積モル濃度という高濃度状態で最大で発光量子収率が80%を悠に超す発光性を示す固体の創製に成功した（Fig. 1）。これらの研究で用いた“両親媒性化合物”を共存させた複合系はそれ以降の私の研究の方向性を決めた大きな成果であった。

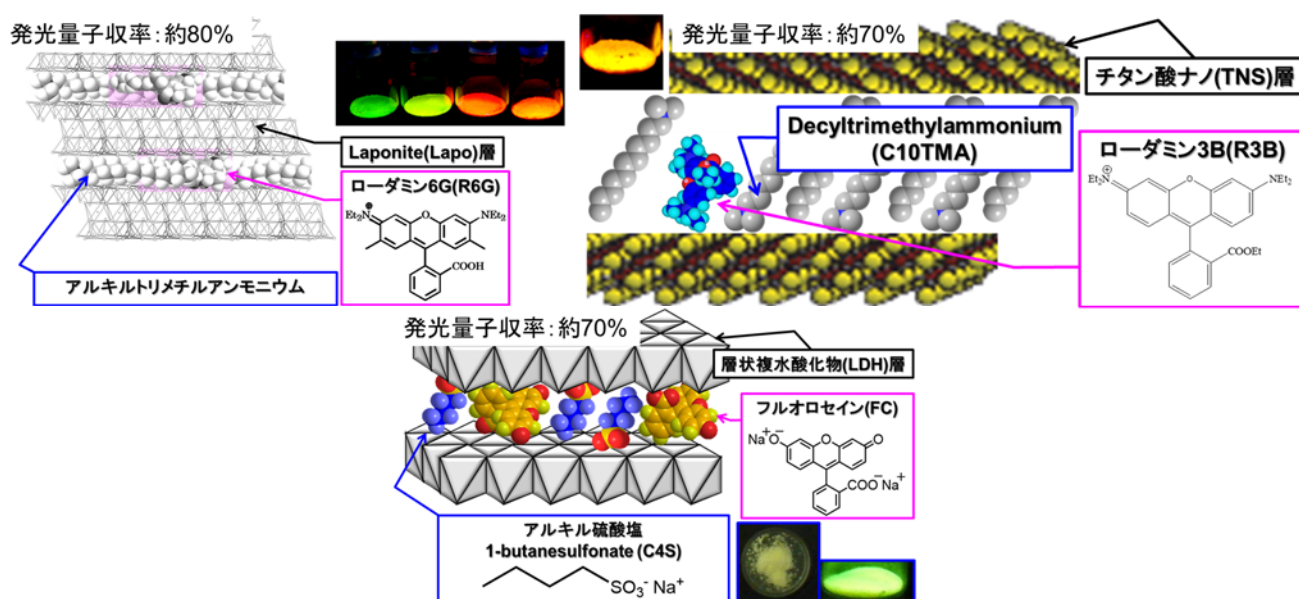


Fig. 1. 著者らが開発した高輝度発光を示す層状無機化合物/発光性色素複合固体.

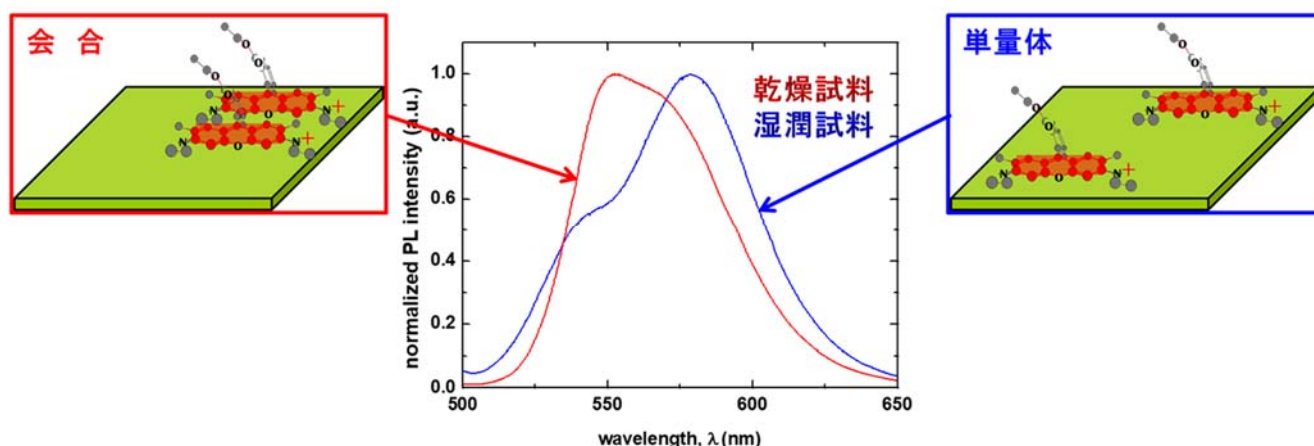


Fig. 2. Laponiteに複合化したローダミン6Gの乾湿に伴う発光変化機構のモデル図。

3. 環境応答を示す層状無機/発光性有機色素複合体の創製と評価⁵⁾⁻¹⁰⁾

2. に示したLaponiteに複合化したローダミン6Gの発光特性に対するアルキルトリメチルアンモニウム塩のアルキル鎖長の違いの影響を調べていた当時の担当学生（伊藤崇倫くん）が、ある日「天候によって発光特性が変わる試料があって、どうやら湿度が影響しているようです」と言ってきたことがあった。これが私の研究室で環境応答性層状無機/発光性有機色素複合体の創製と評価、さらには分子検知センサーへの応用を志向した研究開発の切欠であった。これだけでなくその他の研究でもいろいろな場面で研究室の学生たちの気づきに助けられたエピソードはあるが、それはまた別の機会に紹介できればと思う。さてこのLaponite系における湿度変化に対する応答性は、その後アルキルトリメチルアンモニウム塩の非共存下や短鎖アルキルアンモニウム塩共存下で顕著に観測され、その機構はFig. 2に示すような層間への水分子の吸脱着に伴うローダミン6Gの会合・解離現象によるものであることを明らかにした。残念ながら、Laponite系は湿度変化にしか応答しなかったが、他の層状無機化合物（層状チタン酸、層状複水酸化物および層状リン酸ジルコニウム）をホストとして用いた系では、Table 1に示すように湿度に限らず様々なガス状分子の検知が可能であることを示してきた。また、その検知機構は、前述した“色素分子の会合解離機構”に加え、“色素の分子構造変化（例えば、ラクトン化など）”、“色素のプロトン化”、“光励起状態の色素と相互作用形式の変化”などと様々な変化が利用可能である。さらに、層状無機化合物を用いた少なくとも私が扱ってきた系では、環境応答や分子検知に“層間水和水”の存在が大きく関与していることがもっとも特徴的である。最近、東京大学の加藤教授らが立ち上げた新学術領域（水圏機能材料：主に注目されている化合物は有機化合物、特に高分子である）で取り扱われ始めたように、“水分子”、特に特殊な環境下に置かれた“水分子”の化学状態、振る舞いや役割の詳細を熟知し、精緻に制御することが新しい機能材料の発現にもつながっていくのではないかと考えている。そのような状況も踏まえ、現在でもこの興味深い現象とその応用性の広さに惹かれ、研究室の主要研究テーマの一つとして継続している。

Table 1. 著者らが開発した複合体の環境応答性

<陽イオン交換粘土系>

検知可能種	添加分子の有無	変化の種類	定量性	可逆性	材料形態	色素種
水	無	発光色	—	有	粉末 配向薄膜	発光色素
水	有(界面活性剤)	発光強度	—	有	粉末 配向薄膜	発光色素
水	無	色調	有	有	配向薄膜	ポリフィリン

<層状チタン酸系>

検知可能種	添加分子の有無	変化の種類	定量性	可逆性	材料形態	色素種
水	有(界面活性剤)	発光色	—	有	粉末	発光色素
アンモニア (高湿度下)	有(界面活性剤)	発光強度 (消光)	有	有	粉末	発光色素
メチルアミン (高湿度下)	有(界面活性剤)	発光強度 (消光)	—	有	粉末	発光色素
ベンゼン (高湿度下)	有(界面活性剤)	発光強度 (増強)	—	有	粉末	発光色素
フェノール	有(界面活性剤)	色調 発光強度 (消光)	—	無	粉末	発光色素
エタノール	有(界面活性剤)	発光強度 (増強)	—	有	粉末	発光色素

<層状複水酸化物系>

検知可能種	添加分子の有無	変化の種類	定量性	可逆性	材料形態	色素種
水	有(界面活性剤)	発光色	有 (20~80%)	有	粉末 膜	発光色素
アンモニア (高湿度下)	有(界面活性剤)	発光強度 (増強)	有 (閾値)	有	粉末 膜	発光色素
NO ₂ (高湿度下)	有(界面活性剤)	発光強度 (消光)	有 (3ppm以上)	有	粉末	発光色素
トルエン	無	発光色 (青→緑)	—	—	粉末	発光色素
アセトン	無	色調	—	無	配向薄膜	金属錯体

4. 酸化物半導体光触媒の光環境浄化能の向上と可視光応答性^{11), 12)}

2. や3. に示した層状無機化合物と色素の複合体に加えて、本研究会の切欠となった新学術領域「光機能界面」への参画とともにチタニアの光環境浄化能向上のため、カチオン交換性粘土の一種であるMontmorilloniteの層間を両親媒性化合物で修飾することにより、低極性・無極性有害有機化合物の吸着能が付与された有機修飾Montmorilloniteの層間へチタニアナ

ノ粒子を複合化した材料の開発を進めた。チタンアルコキシドを用いて調製したチタニア前駆体をMontmorillonite層間に挿入した試料を水熱処理することにより、Fig. 3に示すようにMontmorilloniteのイオン交換能を保持したままチタニアナノ粒子 (5×20 nm) を複合化できることを明らかにすると共に、この物質の層間を有機修飾することで環境ホルモンとして疑われているビスフェノールAの吸着能を向上させることができることを明らかにした。さらに、この試料は紫外線照射下でビスフェノールAを効率よく分解できること、さらには層間の両親媒性物質が完全に分解されることなく、十分な耐久性があることも明らかにした。このような光環境浄化能を有する材料の性能を可視光照射下でも実現するために、光増感色素の一種であるカチオン性Cuフタロシアニン色素をさらに複合化し、Fig. 4に示すような構造モデルの材料を作製した。その結果、予想通りカチオン性Cuフタロシアニン色素の光増感作用と、光一重項酸素発生成により、可視光照射下で効率的に水中のビスフェノールAを炭酸ガスまで完全酸化分解できることを明らかにした (Fig. 4)。さらにこの材料を粒状シリカに担持した試料が、流水下で水中のビスフェノールAを効率的に分解する能力を有することも明らかにすることができた。

5. 最後に

今回、本研究会ニュースレター編集委員により本研究会に関わってきた十数年を振り返る機会を得た。“振り返り”とのことで、つい思い出と感傷に浸るような内容の記事になってしまったこと、この場をお借りしてお詫び申し上げます。しかしながら、ここで「私も齢50を迎え、そろそろ研究生活の終わりを見据えて・・・」などと終わったような文言で今回の記事をまとめるつもりは毛頭ない。本研究はこの度若い世代へと世代交代を行ったが、“終わった世代”と言われることなく、新たな世代に刺激を受けながらも、新たな世代にこちらからも刺激を与えることができるように、その齢で果たせる役割を果たしていきたいと思う。もちろん、まだまだやりたいこと、知りたいことばかりである。今後とも切磋琢磨する仲間としてよろしく願いしたい次第である。

なお、今回紹介するほとんどの研究内容の詳細については、すでに参考文献に示した論文に記載されているので、興味をもって深く知りたいと思っていただいた方はぜひ著者までご連絡いただければ、メールにて論文を送らせていただきたい。

謝辞

本稿で取り上げた多くの成果については、現在に至るまで研究室で苦楽を共にした多くの学生や共同研究者の協力により得られたものである。この場を借りて感謝したい。

参考文献

- 1) Sasai, R.; Iyi, N.; Fujita, T.; Arbeloa, L. F.; Martinez, M. V.; Takagi, K.; Itoh, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4715.
- 2) Sasai, R.; Itoh, T.; Iyi, N.; Takagi, K.; Itoh, H. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1490.
- 3) Sasai, R.; Itoh, T.; Ohmori, W.; Itoh, H.; Kusunoki, M. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 415.
- 4) Sasai, R.; Miyanaga, H.; Morita, M. *Clay Sci.* **2013**, *17*, 35.
- 5) Sasai, R.; Iyi, N.; Kusumoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2011**, *84*, 562.

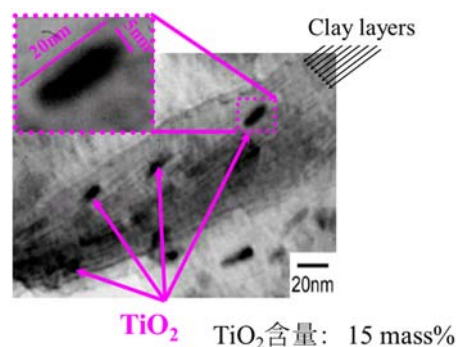


Fig. 3. 層間にチタニアナノ粒子を保持したMontmorilloniteのTEM画像

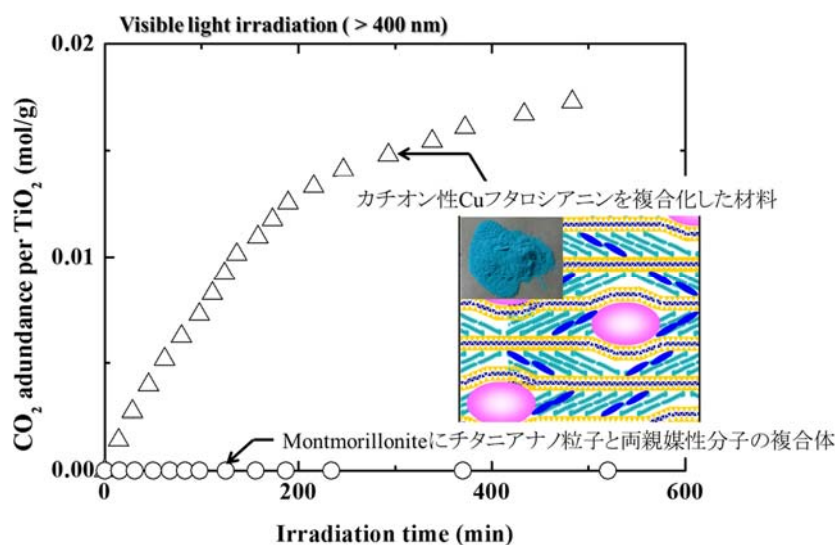


Fig. 4. カチオン性Cuフタロシアニンを複合化した層間にチタニアナノ粒子と両親媒性分子の複合体のモデルおよびその可視光照射下でのビスフェノールA分解反応結果。

受けながらも、新たな世代にこちらからも刺激を与えることができるように、その齢で果たせる役割を果たしていきたいと思う。もちろん、まだまだやりたいこと、知りたいことばかりである。今後とも切磋琢磨する仲間としてよろしく願いしたい次第である。

-
- 6) 笹井亮, 森田理夫 *粘土科学* **2011**, 49, 1.
 - 7) 笹井亮 *ゼオライト* **2011**, 28, 2.
 - 8) Sasai, R.; Morita, M. *Sens. Actuators B* **2016**, 238, 702.
 - 9) Date, Y.; Matsui, Y.; Kagawa, Y.; Hino, E.; Fujii, T.; Suzuki, M.; Aoki, K.; Sasai, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, 90, 148.
 - 10) Fujimura, T.; Aoyama, Y.; Sasai, R. *Tetrahedron Lett.* **2019**, 160, 150912.
 - 11) Sasai, R.; Hotta, Y.; Itoh, H. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **2008**, 116, 205.
 - 12) Sasai, R.; Watanabe, R.; Yamada, T. *Appl. Clay Sci.* **2014**, 93-94, 72.

■はばたけ若手■

層状チタン酸塩を利用して調製されるTiO₂系複合体の光触媒機能

秋田大学 齊藤 寛治

1. はじめに

TiO₂（酸化チタン）は高い化学的安定性、無毒性、低価格といった利点を有することから、太陽光エネルギー変換や環境浄化に向けた光触媒や色素増感太陽電池への応用を目的として盛んに研究（一部実用化）されてきた半導体の一つである。アナターゼとルチルの組み合わせに代表されるように、異種のTiO₂を複合化すると一方から他方への電荷移動によって電子-正孔の分離効率や電子の移動度が向上することが知られていることから^{1,2}、新規TiO₂系複合体の開発が活発に行われてきた。

層状チタン酸塩は、TiO₂と類似の構造を有する厚さ1 nm程度のチタン酸シートと交換性陽イオンが交互積層した構造を有しており、粒子界面の増大と効率的な電荷移動への期待からインターカレーション反応を利用した層間へのTiO₂ナノ粒子の導入が行われてきた（図1）^{3,4}。層状チタン酸塩/TiO₂複合体を光触媒として用いると、界面を介した励起電子移動やピラー構造に基づく高比表面積により、層状チタン酸塩を単独で用いた際よりも高い光触媒活性を示すことが報告されている。しかしながら、基準光触媒として知られる市販の酸化チタンナノ粒子P25（アナターゼとルチルの混合物）と比べると活性で劣る場合が多く、従来の複合体の構造/形態には依然として改善の余地があった。

筆者らはごく最近、層状チタン酸塩を利用した酸化チタン系複合体の新規調製手法を提案し、得られた複合体が基準光触媒よりも高い光触媒活性を示すことを明らかにした⁵⁻⁷。本稿ではこれら複合体の調製手法や高い光触媒活性発現の機構について紹介する。

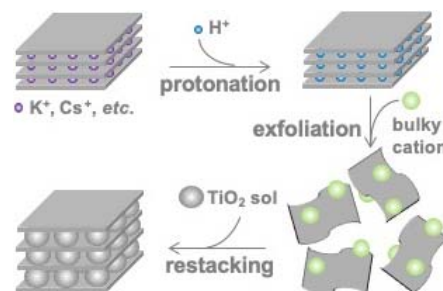


図1. インターカレーション反応を利用した層状チタン酸塩/TiO₂複合体の形成

2. 層状チタン酸塩と P25 の水中での混合による複合体形成

筆者らは層状リチウムチタン酸カリウムK_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O₄（以下KTLOと称す）の酸処理により得られるH_{1.07}Ti_{1.73}O₄（以下HTOと称す）を、P25と水中で混合すると静電的相互作用によって両者の複合体が形成され、この複合体が環境浄化のモデル反応であるギ酸分解反応に対してP25単体のおよそ5倍の光触媒活性を示すことを明らかにした（図2）⁵。このようなP25を上回る光触媒活性を示す酸化チタン系複合体の調製例は少なく、本手法はP25を凌駕する酸化チタン系複合体の簡便かつ安価な調製法である。

TiO₂との複合化による層状チタン酸塩の光触媒活性向上は層状チタン酸塩からTiO₂への励起電子移動による電子-正孔の再結合抑制に起因すると考えられてきた³。

一方、HTOとTiO₂の電子構造（図3A）⁵を考慮すれば、層状チタン酸塩からTiO₂への正孔移動も可能である。そこで正孔移動について議論するため、HTO/P25複合体上の酸化サイトの特定を行なった。Pb(NO₃)₂水溶液中で光を照射した後のHTO/P25複合体のエネルギー分散型X線分光器搭載透過型電子顕微鏡（TEM-EDS）元素マッピング像（図3B）から、Pb元素はHTO粒子上にのみ分布していることがわかった（図3B）。これはPb²⁺がPbO₂へと酸化されるサイトがHTO上にあることを示し、HTO/P25複合体においてHTOからP25への正孔移動が起こらなかったことを示唆する。

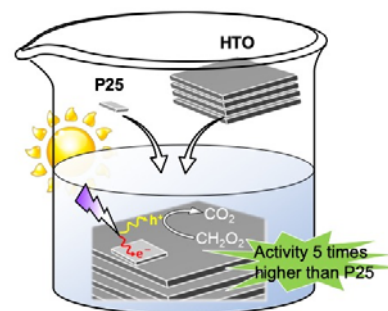


図2. 層状チタン酸塩/P25複合体による水中でのギ酸分解反応

また、図3Cに示すように、HTOにP25を少量加えた時にのみ光触媒活性の向上が見られ、P25の添加量を増加させると光触媒活性は低下した。これは、P25はHTOの励起電子を受容しHTOの光触媒活性を向上させる役割を担う一方で、光吸収によってHTOに到達する光量を減少させるとともに、ギ酸のHTO粒子表面へのアクセスを阻害することで光触媒活性の低下を招くことに起因すると考えられる。以上より、P25が層状チタン酸塩の電子受容体として優れ、両者の水中での混合比の最適化によって基準光触媒を上回る光触媒活性を示す複合体の調製が可能であることがわかった。

3. 層状チタン酸塩粒子表面でのルチル微粒子形成

HTOはKTLOを希塩酸処理後、粒子表面のHClを水洗除去した後に乾燥することで得られる。筆者らは、希塩酸処理後に洗浄せずに乾燥すると、室温下での乾燥過程でHTO粒子表面にルチル微粒子が生成し層状チタン酸塩/ルチル複合体（以下R/HTOと称す）が得られることを明らかにした（図4）⁶。これは $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 、 $\text{K}_2\text{Ti}_4\text{O}_9$ といった他の層状チタン酸塩や TiO_2 には見られない現象であり、KTLOに特徴的なルチルとの構造の類似性や、Li及びTiの溶出によって形成されるチタン酸シート中の比較的少量な欠陥に起因すると考えられる。これまでに非晶質 TiO_2 が室温下でルチルへ結晶化すること、また塩化物イオンがルチル形成を促進する効果を有することが報告されていることから⁸、希塩酸処理により局所的に非晶質化したHTOが乾燥過程でルチルへと転換した可能性がある。他方、欠陥を起点としてHTO表面からルチルと類似の局所構造を維持した TiO_6 八面体鎖（ゼオライト転換法⁹で提唱されている“ナノパーツ”）が生成し、乾燥過程でルチルへと再構築された可能性も考えられる。

白金を担持したR/HTOはエネルギー製造のモデル反応であるメタノール水溶液からの水素生成反応に対し、この反応の基準光触媒として知られる白金担持P25のおよそ1.5倍の光触媒活性を示すことがわかった（図4）。上述の通りHTOから TiO_2 への正孔移動は起きないことから、HTOからルチルへの励起電子移動による電荷再結合の抑制がHTOの光触媒活性向上の要因であると考えられる。加えて、HTOとの複合化によって、ルチルの光触媒活性も向上することがわかった⁶。HTOとルチルの伝導帯下端の準位はほぼ同一であり⁶、界面を介した双方向への励起電子移動がR/HTOの高い光触媒活性発現に寄与したと考えられる。

4. 層状チタン酸塩のNiドーブ型 TiO_2 への転換

層状チタン酸塩を後処理すると TiO_2 へ構造転換することが知られているが、チタン酸シート中に異種遷移金属元素を含む層状チタン酸塩の TiO_2 への転換を利用した異種元素ドーピングや、ドーブされた元素の光触媒活性への影響を調査した例はこれまでにない。そこで層状ニッケルチタン酸セシウム $\text{Cs}_{0.7}\text{Ti}_{1.65}\text{Ni}_{0.35}\text{O}_4$ （以下CTNOと称す）の酸処理により得られるプロトン型層状ニッケルチタン酸塩（以下HTNOと称す）を熱処理したところ、プロトンの脱離に伴う構造転換によりアナターゼ/ルチル複合体が得られ、かつチタン酸シート中の Ni^{2+} が TiO_2 にドーブされることがわかった⁷。このNiドーブ型アナターゼ/ルチル複合体（以下Ni-A/Rと称す）の粒子形態はHTNOと類似しており（図5A）、HTNOが粒子形態を保ちながらアナターゼとルチルのドメインへと分離したことが示唆された（図5B）。

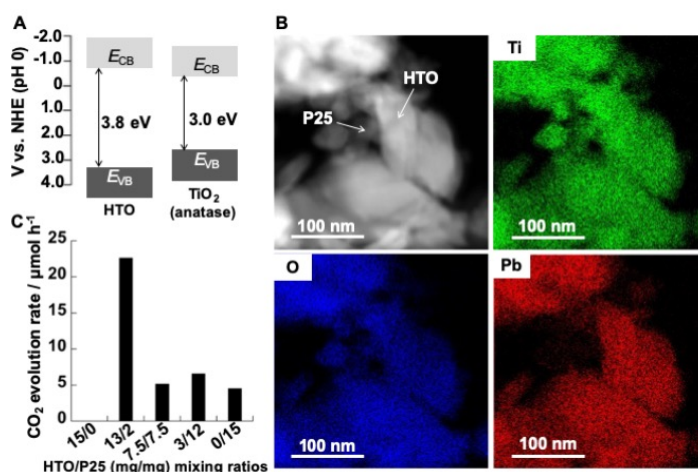


図3. (A) HTO及び TiO_2 (アナターゼ)の電子構造、(B) $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液中で照射した後のHTO/P25複合体のTEM-EDS元素マッピング像、(C)異なる混合比で調製されたHTO/P25複合体を用いた際の擬似太陽光照射下におけるギ酸水溶液からの CO_2 生成速度

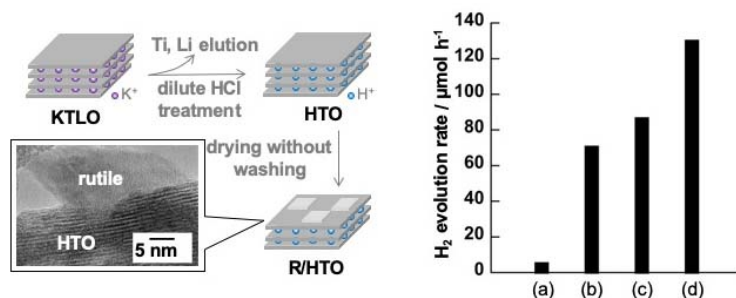


図4. (左) KTLOの酸処理と乾燥によるR/HTO形成、(右)Ptを担持した(a)HTO、(b)ルチル(JRC-TiO₂-6)、(c)P25、(d)R/HTOを用いた際の擬似太陽光照射下におけるメタノール水溶液からの H_2 生成速度

Ni-A/Rは可視光 ($\lambda > 420$ nm) 照射下で環境浄化のモデル反応である水中でのメチレンブルー (MB) 色素の分解反応に対し、可視光応答型酸化チタン系光触媒として知られる Ni^{2+} 修飾P25 (以下Ni@P25と称す) のおよそ14倍の光触媒活性を示した (図5C)。これは TiO_2 への Ni^{2+} 導入に伴う不純物準位形成による可視光応答化と、緻密な複合体形成によるアナターゼ-ルチル界面の増大によるスムーズな電荷移動に起因すると考えた。

5. 最後に

層状チタン酸塩を利用した TiO_2 系複合体の調製手法ならびに得られる複合体の光触媒機能について筆者らの研究を紹介した。得られた TiO_2 系複合体は基準光触媒を上回る光触媒活性を示し、従来のインターカレーション反応を利用して調製された複合体と比較しより効率的な粒子間電荷移動が示唆された。層状チタン酸塩は様々な組成、形態を有するものが報告されていることから、本手法がより高機能な TiO_2 系複合体の開発のきっかけとなることを期待する。

謝辞

本稿で紹介した研究を行うにあたりご指導を頂いた菅原義之教授 (早稲田大学) と井出裕介博士 (物質・材料研究機構) に心より御礼申し上げます。また、全ての共同研究者の方々に感謝の意を表す。

参考文献

1. R. Marshall, *Adv. Funct. Mater.* **2014**, 24, 2421–2440.
2. G. Li, C. P. Richter, R. L. Milot, L. Cai, C. A. Schmittenmaer, R. H. Crabtree, G. W. Rrudvig, V. S. Batista, *Dalton Trans.* **2009**, 45, 10078–10085.
3. J. H. Choy, H. C. Lee, H. Jung, H. Kim, H. Boo, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2486–2491.
4. S. M. Paek, H. Jung, Y. J. Lee, M. Park, S. J. Hwang, J. H. Choy, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 1134–1140.
5. K. Saito, M. Kozeni, M. Sohmiya, K. Komaguchi, M. Ogawa, Y. Sugahara, Y. Ide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, 18, 30920–30925.
6. K. Saito, S. Tominaka, S. Yoshihara, K. Ohara, Y. Sugahara, Y. Ide, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 25538–25544.
7. K. Saito, Y. Komiya, M. Sohmiya, M. Ogasawara, S. Kato, *Dalton Trans.*, submitted.
8. Y. Li, N. H. Lee, D. S. Hwang, J. S. Song, E. G. Lee, S. J. Kim, *Langmuir* **2004**, 20, 10838–10844.
9. K. Honda, M. Itakuma, Y. Matsuyama, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, 13, 3020–3026.

著者紹介

齊藤 寛治 (さいとう かんじ)

秋田大学特任助教

略歴：2012年早稲田大学教育学部理学科卒業、2017年早稲田大学大学院創造理工学研究科博士後期課程修了 (博士 (工学))。2015年より早稲田大学教育・総合科学学術院助手を経て、2017年より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学

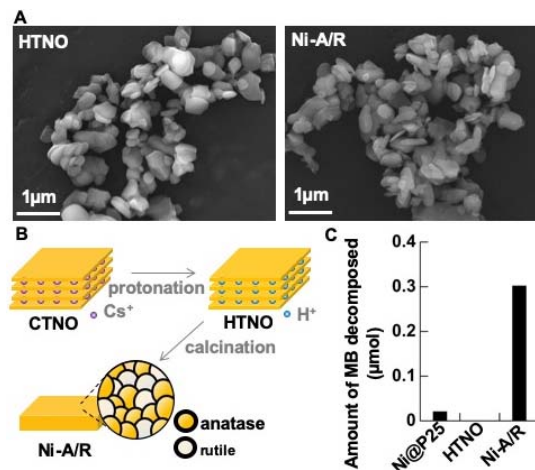


図5. (A)HTNO及びNi-A/RのSEM像、(B) CTNOの酸及び熱処理によるNi-A/R形成、(C)各試料の可視光 ($\lambda > 420$ nm) 照射 (6 h) 下におけるMB分解量

■関連学会レポート■

第9回サマーセミナー

2019年9月13日～14日

鈴木康孝（山口大学大学院創成科学研究科）

2019年9月13日から14日にかけて日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」第9回サマーセミナーが高知大学朝倉キャンパスにて開催されました。およそ50名程度の参加者があり、活発な議論が行われました。本サマーセミナーは、「電子・光機能性材料の開発と展望」というテーマで、無機化合物、有機化合物の電子・光物性を専門としている先生、学生に講演いただきました。仁子陽輔先生（高知大学）からは、「ピレンを基盤とする蛍光色素合成とその超高輝度ナノプローブへの展開」、戸田健司先生（新潟大学）からは、「イオン交換性層状化合物の化学」、伊藤亮孝先生（高知工科大学）からは、「静電相互作用を利用した光機能システムの構築」、斎藤寛治先生（秋田大学）からは、「層状チタン酸塩を利用した新奇TiO₂系光触媒の設計」という演題の講演を行っていただきました。いずれの講演も刺激的な内容で、参加学生の励みになったのではないかと考えております。

最後に招待講演を引き受けていただいた先生方、学生の講演の審査をお引き受けいただいた先生方、および全ての参加者にお礼申し上げます。また、本セミナーの運営は、高知大学の仁子陽輔先生とその研究室の学生さんの準備・運営によって開催することができましたので、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

プログラム

招待講演：仁子陽輔（高知大学）ピレンを基盤とする蛍光色素合成とその超高輝度ナノプローブへの展開

招待講演：戸田健司（新潟大学）イオン交換性層状化合物の化学

一般講演：三部宏平（東北大学）(Li⁺ or Na⁺)(crown ether)-TCNQ錯体におけるイオンの動的挙動と電子物性

一般講演：上原真澄（新潟大学）カチオン性Pdポルフィリンのclayとの複合化及び特異的な光物性

ポスター発表

招待講演：伊藤亮孝（高知工科大学）静電相互作用を利用した光機能システムの構築

一般講演：瀧本和誉（愛媛大学）粘土鉱物二次元面に吸着したイリジウム(III)錯体の発光挙動におけるキラリティ効果

一般講演：西尾謙吾（中央大学）固体反応場を模倣したナノシート集合体中における銅ナノ粒子のプラズモン発光

招待講演：斎藤寛治（秋田大学）層状チタン酸塩を利用した新奇TiO₂系光触媒の設計



■編集後記■

はじめに、年末のご多忙な折に執筆いただいた先生方に、この場を借りて感謝の意を表したい。編集委員としては、令和の最初に発行するニュースレターの編集に携わることができ大変光栄であった。平成を振り返れば時間は一瞬に過ぎてしまったと思うが、内容は非常に濃い時代であった。本ニュースレターでご執筆して頂いた様々な研究が今後の基礎となり、新しい時代の研究が大きく花咲くと確信している。伊田

2020年1月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 21, 2020 編集委員

伊田 進太郎	熊本大学 大学院先端科学研究部
江口 美陽	物質・材料研究機構
山本 崇史	慶応義塾大学 理工学部