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25号 outdit(2021年12月)

- 1. 巻頭言 「コロナコロナ禍 (下) での学会開催) 新潟大学 樹人
- 3. トピック 「光触媒機能を利用した低次元表面修飾」 信州大学 錦織 広昌
- 6. トピック 「半導体ナノ構造による光の増強とその可視化: もみ殻,酸化チタン,2D-TMDCsまで」

広島大学 齋藤 健一

駿太

由井

9. h l y 2

「固体表面と有機化合物が作る表面錯合体の光励起を 利用した光触媒反応」

京都大学 浪花 晋平、山本 旭、吉田 毒雄

13. トピック

「色素増感光触媒における逆電子移動の抑制」 東京工業大学 西岡

16. トピック 「オペランド分光による活性種観測の新展開 ~メタン水蒸気改質光触媒反応を例に~」

分子科学研究所 杉本 敏樹

20. トピック

「「単分子誘電体」の開発」

広島大学 伊藤(加藤) 智佐都、西原 禎文 24. 関連学会レポート・会告

28. 編集後記

■巻頭言■

コロナコロナ禍(下)での学会開催

新潟大学自然科学研究科 由井 樹人

Covid-19による大幅な行動制限が課させられてから、約20ヶ月が経過した。20ヶ月も過ぎると、これまで無頓着だったマスク着用や人との距離を取るといった行為が、すっかり日常のものとして定着しつつあり、つくづく人間とは慣れる 生き物なのだなぁと思う。一方で、複数人での食事や旅行の制限などは、慣れる気配は全くなく、むしろ欲求不満が溜まり 爆発寸前のようにも思われる。筆者も含め、化学に携わる人は人一倍、食や酒に興味と拘りを持っている方が多いように思 われ、本会だけでも食通のX先生・ワイン通のY先生などの顔が複数浮かぶのである。学会をダシに、日常とは離れた地に 移動し・現地の食に舌鼓を打ちつつ・学術に関する議論を(密に)行っている時は、つくづくこの職業を選んで良かったと 思う。しかし、Covid-19でこの有様であり、読者の方の多くも似たような思いであろう。

このような状況ではあるが、学術的な交流を絶やさないようにと様々な学会でオンライン式の学会が多数開かれており、 読者の大多数が何らかのオンライン学会に参加されたのでは無いだろうか(齊藤寛治先生および関係の皆様、サマーセミナ ーお疲れ様でした!)。特に、昨年のコロナ禍初期に、迅速にオンライン学会の準備を行い、学術的交流を維持し続けた関 係者の努力と情熱は頭の下がる思いである。筆者も、新潟大学がホストとなった2021年光化学討論会現地開催委員のオ ンライン担当として、比較的大規模な学会の運営に携わった。^{注)}コロナ禍から一年半と良くも悪くも安定していた時期では あるが、その裏側も含めた経験談をもとに勝手なことを書いてみたいと思う。多くは個人的な感想ではあるのだが、アフタ ーコロナの参考に、さらにコロナ禍が過去のものとなった時の記録になってもらえれば幸いである。

オンライン/現地開催の決断

新潟開催が確定・宣言されたのは2020年の9月、急遽オンライン開催となった2020光化学討論会の会期中であった。時期としては、コロナ禍が始まって半年くらい、Go To Eatキャンペーンが始まるあたりで、比較的楽観的な空気が出始めた頃である。実行委員長である長谷川英悦先生(新潟大・理学部)をはじめ、多くの人が1年後には現地開催ができると漠然と考えていた。しかし、11月からの第三波の襲来があり、実行委員のメンバー内でオンライン開催という言葉が多く出るようになる。年度末には、常任委員会へオンライン開催の選択肢が提示され、会場のキャンセル料金が軽微で済む5月下旬に最終決断をすることが承認された。結果的には、第四波襲来の真っ只中である5月下旬に現地開催の中止とオンライン開催の実施が公表された。参加申込開始から、2週間後という極めて綱渡り状態での決断であった。

オンライン/オフライン/ハイブリッド開催

現地開催(オフライン)が無理な場合は、当然オンラインという選択肢になるが、非対面講義などでオンラインの会議 が定着した昨今、オンライン化に対するハードルは極めて低い。しかしこの場合、オンラインとオフラインの並行である「ハ イブリッド」という案が必ず出てくるのである。参加する側からすると、気楽に参加でき柔軟なスケジューリングが可能な ため、ハイブリッドを強く望まれるのは大いに理解できる。しかしホスト側からすると、会場準備が極めて煩雑になるとい う点に加えて、お金という点で極めてハードルが高くなるのである。学会とは、本来は学術の交流のために行われるので、 お金は二の次三の次というのが、前提(建前)ではあるが、ホストとしては、赤字を出さないというのが学術的な成功に次 いで最大の関心ごととなるのが現実である。学会の運営費は、1)参加登録料、2)企業協賛金が主要な原資となる。1) は、参加登録者の人数に依存し、参加登録者をいかに増やすか?が課題となる。ここで、開催地という最大にして避けよう のない問題が浮上してくる。地方都市、特に交通の便の悪い地域では、(旧帝大の所在地と比べると)集客のハードルがか なり高くなる傾向にある。幸い、新潟には海産物・米・日本酒といった、冒頭に書いたように多くの化学者を魅了する産物 が豊富なため、かなり楽観視ができていたが、それも現地開催があってのことである。さらに、地方都市の弱点を埋めるべ く、自治体の補助金を当て込んでいたが、こちらも現地開催ありきの話となると、ハイブリット化による現地滞在者の見込 みが立たない状況ではリスクが高い。さらに、2)の課題も重要であり、オンラインでは出資に見合った広告効果が認めら れるか?が企業さんの関心ごととなるが、対面ほどは効果が無さそうという空気も出始めており、企業協賛の行方が懸念さ れる。こうなるとハイブリットでは、省力と低予算というオンラインの最大のメリットが生かせず、言葉を選ばなければ「悪 いとこ取り」という結果になりかねない。そのため、最終的にはオンライン一択となった。ただし、前述の課題は純粋オン ラインでも変わらない部分もあり、バーチャル懇親会も含めてオンラインの開催方法などを改良する必要があるだろう。

結局オンライン?オフライン?

読者の皆さんも、この20ヶ月で様々な学会に参加され、オンライン・オフラインに対して様々な感想をお持ちであろう。それぞれのメリットとデメリットは、極めてパーソナルな事項が関係するため一般化は困難であるのは承知しているので、以降は極めて個人的な考えとなる。アフターコロナ後の学会は、基本的には対面をベースに考えるべきであろう。(化学会年会のような超巨大規模学会は別として)500人前後の参加者とそれなりの金銭の動きがある学会は、せっかくの機会なので対面での交流をする方が適切だと思われる。一方、参加無料を謳っている小規模講演会やミィーティングのようなものは、オンラインのメリットを享受しやすいので、適宜オンラインとオフラインを使い分けるのが良いかと思う。この場合は、ハイブリッドというのも視野に入ってくるかもしれない。

いずれにしても、望めばいつでも研究者同士が直接会って密な議論を自由に交わせる世の中が早く来ることを願うばかりである。

^{注)} 2020年8月にも100人規模の会議を新潟で開催する予定であったが、5月の時点で開催を断念した。この時点では、 オンライン開催のノウハウ蓄積がないため、オンライン開催も断念した。後に、オンラインで代わりの会議を行うこととな る。

著者紹介

由井 樹人 (ゆい たつと)

新潟大学自然科学系·准教授

略歴:2002年、東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程修了。2002-2003年、東京都立 大学大学院理学研究科化学専攻博士研究員および那珂インスツルメンツ特別研究員兼任。2003-2005 年、名古屋大学大学院工学研究科結晶材料工学専攻助手、2006-2009年、(株)日本化薬研究員、 2009-2012年、東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻特任助教を経て特任准教授。2012年、現職。 現在の研究分野/テーマ:ナノ空間の機能化、色素合成、複合材料の開発、界面光化学



■トピック■

光触媒機能を利用した低次元表面修飾

信州大学工学部物質化学科 錦織広昌

1. はじめに

チタニア光触媒薄膜の表面は、紫外光照射により親水性が向上することが知られている。チタニア粒子表面では光吸収に より塩基性水酸基の密度が増加し、表面電荷密度が変化すると考えられる¹⁾。この変化については、電荷をもつ色素分子を プローブとして分光観測により調べることが可能である²⁾。また照射光子密度や照射時間により、表面水酸基の生成密度を 変化させることができるため、生成した塩基性水酸基を活性点として利用すれば、原子レベルで表面を制御した複合体を作 製することも可能となる。光触媒粒子は、その表面修飾により微細構造や反応物の吸着状態を最適化すれば、活性向上につ ながる³⁾。例えば、チタニア表面をごく少量のシリカ薄層で修飾することにより、光触媒性能を低下させることなく表面の 反応物質濃度を高めることができる^{3,4)}。本稿では、光照射に伴うチタニア表面状態の変化およびこれを利用した表面修飾の 研究について紹介する。

2. 光照射に伴うチタニア表面での水酸基生成

紫外光照射時間に伴うチタニア表面電荷の変化は、キサンテン系色素の水溶 液からの析出量の変化より定量的に調べることができる^{2.5)}。チタニア薄膜の親 水化に伴って水との濡れ性が高くなるため、チタニアへの光照射時間に伴い色 素の析出量も増加する。また、析出させたフルオレセイン色素の酸塩基平衡に かかわるジアニオン種とモノアニオン種の存在比より表面の酸塩基性を求める ことで、紫外光照射による塩基性側への変化が確認されている。紫外光照射に 伴い塩基性水酸基が生成し、表面電荷は正に大きくなるため、負電荷をもつフ ルオレセインの析出量は増加することを示唆している。

シリカガラスおよびチタニア膜付きシリカガラス上に析出したフルオレセイ ンのフェムト秒過渡吸収スペクトルを測定し、モノアニオン種とジアニオン種 の基底状態ブリーチングの強度変化を解析すると、シリカ上に比ベチタニア上 では、モノアニオン種の基底状態ブリーチングの回復速度に対してジアニオン 種がより速く回復した⁵⁰。すなわち、チタニアの光励起により、表面に塩基性水 酸基が生成するため、モノアニオン種からジアニオン種への変化が促進され、 基底状態のジアニオン種が速く再生した。

図1にシリカ薄膜、UVランプ照射を行っていないチタニア薄膜およびUVランプ を照射したチタニア薄膜上に析出したフルオレセインのフェムト秒パルスレー ザー励起後の蛍光強度変化を図1に示す⁶⁾。チタニア薄膜では、励起直後0.1 ns 以下の時間領域で立ち上がりが見られた(図1(b))。これは、蛍光量子収率の低 いモノアニオン種から蛍光量子収率の高いジアニオン種への変化を示してい る。すなわち、チタニアと色素の同時励起により、チタニアの表面状態の変化 に対応してモノアニオン種の脱プロトン化がおこっていることを示唆してお り、励起状態の色素から塩基性化したチタニア表面へのプロトン移動が観測さ れたと考えられる。なお、シリカ薄膜(図1(a))および0.5または1時間のUVラ ンプ照射を行ったチタニア薄膜(図1(c, d))では、蛍光強度の立ち上がりは 見られなかった。またUVランプ照射を行わなかったチタニア薄膜でも、可視光 による色素のみの励起では、蛍光強度の立ち上がりは見られなかった。

以上の結果より、チタニアと吸着フルオレセインに同時に紫外光照射を行う と、表面に塩基性水酸基が生成するため、励起されたフルオレセインのモノア



図1 (a)シリカ薄膜、(b)UVランプ照射 を行っていないチタニア薄膜および (c)0.5時間、(d)1時間のUVランプ照射 を行ったチタニア薄膜上に析出したフ ルオレセインの蛍光強度(519 nm)の時 間変化⁶⁾ Copyright © 2021 American Chemical Society

ニオン種は、励起状態のままチタニア表面へのプロトン移動をおこし、脱プロトン化により生成したジアニオン種はその励 3000 起状態から蛍光を発することがわかった。

3. 光照射によるチタニア表面の修飾

チタニア電極上に、その光触媒作用による表面の塩基 性化を利用して、テトラエトキシシラン(TEOS)の加水分 解・重縮合反応を進行させることで、シリカ薄層で修飾 することができる4)。光触媒の応用例の一つとして、有 機物質の酸化分解反応を利用して発電する光燃料電池 があり、光触媒電極表面の物質濃度を高めることにより 反応効率を向上させることができる。この電極の光燃料 電池特性に及ぼすシリカ修飾の影響について紹介する。

図2にチタニアおよび5~100vol% TEOS溶液を用いて紫 外光照射により作製したシリカ修飾チタニア粉末試料 のSi 2p電子についてのXPSスペクトルを示す⁴⁾。5vo1% および10vol% TEOS溶液を用いて作製した試料では、 101.6 eVにピークエネルギーを示した。この値はシリカ のSi 2p電子の結合エネルギーに対して低いため、Si-0-Ti結合の形成を示している。またその結合を形成してい



図2 チタニアおよび5~100vol% TEOS溶液を用いて作製した シリカ修飾チタニア粉末試料のSi 2p電子についてのXPSスペ クトル⁴⁾ Copyright © 2019 Elsevier

るSiの割合は高い。50vol%および100vol% TEOS溶液を用いて作製した試料では、シリカに帰属される成分が増加するため、 ピークエネルギーは高エネルギー側にシフトした。各試料のSi/Ti比は、5vo1%および10vo1% TEOSの試料については検出限 界以下の<0.4%、50vo1%および100vo1% TEOSの試料はそれぞれ5.4%、27.1%と求められた。チタニア粒子の形状を20 nmの立 方体と仮定し、0.1 nmの厚さのシリカの2次元層がチタニア粒子表面を完全に覆ったとすると、Si/Ti比にして約3%のシリ カが存在することになる。よって、5vol%および10vol% TEOSの試料では、シリカの量は2次元層以下と推定される。

チタニア電極およびTEOS濃度5~100vo1%溶液より作製したシリカ修飾チタニア電極試料について、白金対電極、NaOH水溶 液またはデンプン-NaOH水溶液を電解液として用いて測定した光電流スペク トルを図3に示す⁴⁾。NaOH水溶液では、チタニアの光吸収に対応した水の分解 によるスペクトルがみられ、TEOS 5vo1%および10vo1%の電極が最大光電流値 (チタニア電極の約1.8倍)となった。さらに、電解液にデンプンを添加す ることで光電流の値は1.1~1.3倍程度増加し、デンプンの分解が電流発生に 寄与していることがわかった。チタニア粒子表面のシリカ薄層により吸着能 が向上したため、デンプンが正孔を効率よく消費し、正孔と電子の再結合を 抑制したと考えられる。一方、TEOS 50vo1%および100vo1%の電極では、電流 値は小さくなった。多層のシリカがチタニアを覆い、電荷輸送および光触媒 反応を阻害したためである。

シリカでの修飾状態によりチタニアの光触媒性能が変化する。薄膜の表面 に少量のシリカが分布することで、吸着、分解の過程をスムーズに進行させ ることができ、光電流値を高めることができた。

4. 最後に

チタニア光触媒ナノ粒子の光触媒機能を利用したシリカでの表面修飾に より、反応物の吸着状態を制御可能であることを示した。これはシリカ以外 の化合物での修飾にも応用できる。物質の表面への吸着特性、さらには表面 層の透過性を変えることができれば、反応に必要な分子やイオンのみを選択 的に光触媒表面にアクセスさせることが可能になり、目的に応じた触媒活性 向上につながる。この手法を発展させ光触媒表面の原子層レベルでの修飾に より、反応を自在に操ることを期待している。



図3 チタニアおよび5~100vol% TEOS溶 液を用いて作製したシリカ修飾チタニア 電極の(a) NaOH水溶液、(b)デンプン-NaOH 水溶液を電解液として測定した光電流ス ペクトル⁴⁾ Copyright © 2019 Elsevier

参考文献

- 1) N. Sakai, A. Fujishima, T. Watanabe, K. Hashimoto, J. Phys. Chem. B, 107, 1028 (2003).
- 2) H. Nishikiori, K. Tagami, S. Matsunaga, K. Teshima, ACS Omega, 4, 5944 (2019).
- 3) N. Mukaihata, H. Matsui, T. Kawahara, H. Fukui, H. Tada, J. Phys. Chem. C, 112, 8702 (2008).
- 4) H. Nishikiori, S. Matsunaga, M. Iwasaki, N. Zettsu, M. Yamakawa, A. Kikuchi, T. Yamakami, K. Teshima, *Appl. Catal. B*, **241**, 299 (2019).
- 5) H. Nishikiori, H. Kondo, Y. Kageshima, N. Hooshmand, S. R. Panikkanvalappil, D. A. Valverde-Chávez, C. Silva, M. A. El-Sayed, K. Teshima, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4172 (2020).
- 6) H. Nishikiori, Y. Kageshima, N. Hooshmand, M. A. El-Sayed, K. Teshima, J. Phys. Chem. C, 125, 21958 (2021).

著者紹介

錦織広昌(にしきおりひろまさ)

信州大学·教授

略歴:名古屋大学高温エネルギー変換研究センター講師(研究機関研究員)、信州大学助手、ジョ ージア工科大学客員研究員、信州大学助教、准教授、2015年より現職。

現在の研究分野/テーマ:光触媒による水および有機物分解、光触媒の表面制御、光触媒表面の有機 色素分光プローブ観測



■トピック■

半導体ナノ構造による光の増強とその可視化:もみ殻, 酸化チタン、2D-TMDCsまで

広島大学 自然科学研究支援開発センター・研究開発部門 齋藤健一

1. はじめに

光の増強効果は、1970年代より金・銀などの貴金属表面で盛んに研究され、現在ではプラズモニクスという一大分野を形成している。具体的には、ナノ構造を有する貴金属に光を照射すると自由電子が光を吸収(プラズモン共鳴)し、表面に局在した光(電磁場)が、微量物質の検出、光化学反応の促進、光ピンセットの高効率化等に活用されている。近年では、金ナノ粒子によるがん細胞の光熱治療(体外からのレーザー照射治療)へと展開し、マウス実験まで成功している。

光の増強効果を大きな増強度で、しかも安定・安全・安価な物質で実現できないか?近年、世界中で大きな関心が持たれ ている[1,2]。その実現に少し発想を変え、光の吸収(複素屈折率の虚部に相当)による光の増強効果ではなく、光の散乱(複 素屈折率の実部に相当)による光の増強効果に着目した。具体的には、光の散乱にもアンテナ効果があり、物質固有な振動 数(Mie共鳴)で効率よく光を捕集・放射(散乱)する。特に、高い屈折率を有する半導体は電磁場増強の物質として有力 である。筆者らは、半導体ナノ構造、または低次元半導体を用いた電磁場の増強効果を研究し、2013年にシリコン[3,4]、2018 年に酸化チタン [5,6]、最近では二次元層状半導体(2-dimensional transition metal dichalcogenides; 2D-TMDCs)を用いて[7,8]、 巨大な光の増強効果を報告してきた。本トピックスでは、これらの内容を中心に概説する。

2. シリコン微粒子による光増強:切り粉ともみ殻の有効活用

シリコン(Si)は地殻を占める主要元素で、酸素についで2番目に大量に存在している。また優れた半導体として、現代社会 に不可欠な物質である。すなわち、物性、元素戦略、実用性の全てに秀でた半導体である。我々は可視発光するSi量子ドッ トと量子ドットLEDの研究[9-11]を行っており(最近,発光量子収率が70%超)、その研究からSi微粒子を用いた光増強効 果の研究が派生した(2013年)。筆者の知る限り、この論文がSi微粒子による光増強の最初の報告である[3,4]。この研究で は、Si微粒子が500 nm程の大きさの時、最大の増強効果を生み出すことを観測した[4]。これはMie理論から計算される結果 とも一致した。また、筆者らが使用したSi微粒子は、半導体加工時に発生する切り粉から生成でき、その原料としても実用 性が高い。なお、2017年頃より、Siをはじめとした半導体の光(電磁場)増強の研究が飛躍的に増加している。

筆者らは2021年に、もみ殻からSiを取り出し、それを用いた増強効果の研究を報告した[12]。実は、もみ殻には20%程の

シリカ (SiO₂) -いわゆるガラス- が含まれている。従って、 農業廃棄物であるもみ殻は大量の無機物を内包し,その処 理に意外と苦戦している。筆者らは、もみ殻を燃焼して SiO₂を取り出し、これを還元させ多孔質Si(ポーラスSi) を得た。このポーラスSiの表面をレーザーアブレーション で前処理すると、ナノサンゴ構造が生成した(図1)。こ のナノサンゴ構造が、Siで最大クラスの増強効果を生み出 した。更にこのナノサンゴ構造を、電子顕微鏡と顕微分光 で同視野測定し、二次元画像により増強度を可視化した。 その他、増強度と粒子サイズの統計的解析にも成功した (これらの成果はACS Applied Mater. Interfacesの表紙で紹 介された)。





3. 酸化チタンによる光増強:光触媒,太陽電池,抗ウイルス剤の効率上昇を願って

2018年,2020年に酸化チタン(TiO₂)による光増強効果を報告した[5,6]。筆者らがTiO₂を増強効果の物質として選択した 理由は主に3つある。1)屈折率が大きい半導体のため強い散乱が可能(*n*=2.3),2)強い散乱は巨大な電磁場を生成,3) 酸化物半導体であるため、高い化学的・物理的安定性。その他、TiO₂は光触媒として広く実用化されており、もしTiO₂で大 きな増強効果が観測されたら、その先に大きな副次効果が期待される。例えば、筆者らがメカノケミカル法で作製したTiO₂ ナノ粒子は、極めて高い光触媒活性を示した(高性能TiO₂光触媒のスタンダードであるP25の60倍の触媒能[13]、また赤色光 に活性な緑色TiO₂を生成[14])。これらの研究と光の増強効果を結び付けたいことも、TiO₂を選択した理由である。 筆者らはTiO2ナノ粒子に常温で荷重をかけ、TiO2多孔質フィルムを作成した(図2)。この多孔質フィルムに光を照射す ると、TiO2ナノ粒子のアンテナ効果により光を高効率に集め、更に多孔質フィルム中に存在する多数のナノギャップで増強 効果が飛躍的に増加した[6]。ナノギャップの数と距離を印加圧力で制御し、光電場の増強度が2000倍と半導体で最大値とな

った。その他,三次元ナノ空間でのシミュレーショ ン(FDTD法)から増強効果を理論的にも検証した。 なお,ナノギャップが多数ある特徴的なフィルムの 作製はこれまでになかったため,「ナノギャップリ ッチ」の増強フィルムと命名した(これらの成果は *J. Phys. Chem. Lett.*の表紙で紹介された)。

近年, TiO₂光触媒の強い酸化作用に期待し, 新型 コロナウイルスの不活化の研究が世界中で始まっ ている[15]。そのTiO₂で光を高効率に捕集すること, これは光触媒効果の著しい向上につながり, 各種ウ イルスの不活化, 光触媒効果(空気清浄, 防汚, 浄 水), ペロブスカイト太陽電池(キャリア輸送層と して多孔質TiO₂を利用)などの性能向上への波及効果 が期待される。なお,本研究で得られたTiO₂の増強効 果を,光ピンセットに活用した研究も2021年に報告さ れた[16]。



図2. (a)光増強のイメージ図, (b)TiO₂多孔質フィルムの写真, (c) TiO₂ナノ粒子の電 子顕微鏡像, 白線は200 nm(d) TiO₂多孔質フィルムの密度の圧力依存性, (e)赤線: TiO₂で増強された色素の発光スペクトル, グレー:TiO₂のない時の色素の発光スペ クトル。両者の強度比から増強度が算出される(2000倍)。(e)増強度の圧力依存性。 フィルム成型時の印加圧力でナノギャップが変わり増強度が変化。Copyright 2020, American Chemical Society.

4. 二次元半導体 (MoS₂) による光増強 その1: 増強度の層数依存性

遷移金属と2つのカルコゲン原子(S, Seなど16族元素)から構成される2次元層状化合物,これは2-dimensional transition metal

dichalcogenides (2D-TMDCs)と呼ばれる。この2D-TMDCsは複数の優 れた物性を有し, post graphene, beyond grapheneとも呼ばれている。 例えば、2D-TMDCsの代表的な物質である二硫化モリブデン(MoS2) は、耐久性の高いグリース(モリブデングリース)として以前より 実用化されている(層間はよく滑り,面内は高い剛性)。また, MoS2 は面内での高い移動度、高い剛性と高い柔軟性、層数に応じて変化 するバンド構造など多くの優れた特性を有し、次世代の光電子デバ イス材料として大きく期待されている(究極的には厚さオングスト ロームのデバイス)。その一方で、2D-TMDCsでの光増強効果の研 究は、これまで報告されなかった。著者らは、2018年にMoS2の光増 強度の研究を行った(図3)。特に層数(5~850層)依存性に着目し た[7]。その結果,特定の厚さ(約80層)のMoS2シートが,最大の増 強度(EF = 100)を与えることが明らかとなった。また、増強メカ ニズムに層数依存性が存在した。具体的には、電荷移動による増強 効果(化学効果)と光のアンテナ効果による増強効果(物理効果) が存在し、層数300~400層のMoS2シートで、前者から後者に増強 メカニズムが遷移することが示された。その他、原子間力顕微鏡 (AFM) 測定, 増強度のmapping測定, FDTD法による電磁場シミ ュレーションを同一サンプル,同一視野解析にも成功した(これら の成果はNanoscaleにBack coverとして紹介された)。



図3. MoS₂フレークの(a) 光学顕微鏡, (b) AFM像, (c) 色素溶 液の蛍光スペクトル。赤い曲線 (I_1) : MoS₂フレーク(約80層) 存在時の蛍光スペクトル,青い曲線(I_2)はMoS₂フレークがない場 合の蛍光スペクトル,黒い曲線(I_2)は溶媒のバックグランド信号 (MoS₂有),緑の曲線(I_4)は溶媒のバックグランド信号(MoS₂無)。 増強度(EF)はEF = ($I_1 - I_3$) / ($I_2 - I_4$)より算出。(d) 図3aに示す 白い四角の領域の増強度マッピング。Copyright 2020, Royal Society of Chemistry.

5. 二次元半導体(WS2)による光増強 その2:近赤外光の増強

増強効果は光の波長に大きく依存し、増強度の大きい波長と増強度の小さい波長が存在する。増強度の波長依存性は、センサー、光触媒、太陽電池などへの応用を鑑みても大変重要である。一方、増強効果における波長依存性の研究は少ない。 その主な理由は、励起光源に複数のCWレーザーが必要となることがあげられる。我々は、9つの波長まで可変な共焦点顕微 分光システムを構築した。この装置を用い、2020年に二硫化タングステン(WS2)の光増強効果を報告した[8]。その結果、

可視から近赤外(NIR)領域(400~2000 nm)で,実験と理論の両面から増強効果の研究を行った(図4)。特に,単一WS2シートの試料に対し,顕微分光mapping(6波長で励起),AFM測定,FDTDシミュレーションを同一視野で測定した。その結果,増強度はNIR領域で最大となり(最大増強度は100),それは層数(150層)で得られることが確認された。これらの結果は,近赤外領域での太陽電池の高効率化への利用が期待される。



6. 最後に

「半導体ナノ構造による光の増強とその可視化:もみ殻,酸化チタン, 2D-TMDCsまで」と題して,筆者らの最近の研究を紹介してき

図4. Mie散乱理論で計算された(a) 400 nm, (b) 550 nmのサイズのWS₂ の増強スペクトル。黒の曲線は電気および磁気双極子(DP)モードと4 重(QP)モードの合計を表す。赤, 橙, 青, 水色の曲線は, 電気双極 子(ED), 電気四重極子(EQ), 磁気双極子(MD), 磁気四重極子(MQ)モ ードを示す。紫の領域は測定された色素の蛍光波長を示す。 Copyright 2020, American Chemical Society.

た。今後、大きな増強効果を適材適所の波長領域、かつ安定・安心・安価な物質において、研究を展開してゆきたい。その 他、本稿では紹介しきれなかった関連研究(例えば、Si量子ドット、導電性高分子の配向膜、メカノケミカル反応等)、ま た9つの励起レーザーで行う共焦点顕微分光測定やmapping測定による各種パラメーターの可視化など、興味を持たれた読者 は、ご一報頂けると幸甚である。

謝辞

本稿で紹介した内容は,筆者が主宰する研究室での学生諸君の成果による。この場を借りて心からお礼申し上げる。本研 究の一部は,内閣府 最先端・次世代研究開発支援プログラム(グリーンイノベーション),科学技術振興機構 戦略的創造 研究推進事業さきがけ(領域:構造制御と機能),科学研究費補助金の支援を受けて実施した。

参考文献

- 1) I. Kuznetsov, A. E. Miroshnichenko, M. L. Brongersma, Y. S. Kivshar, B. Luk'yanchuk, Science, 354, 2472 (2016).
- 2) G. V. Naik, V. M. Shalaev, A. Boltasseva, Adv. Mater., 25, 3264 (2013).
- 3) H. Sun, S. Miyazaki, H. Tamamitsu, K. Saitow, Chem. Commun., 49, 10302 (2013).
- 4) K. Saitow, H. Suemori, H. Tamamitsu, Chem. Commun., 50, 1137 (2014).
- 5) K. Yoshihara, M. Sakamoto, H. Tamamitsu, M, Arakawa, K. Saitow, Adv. Opt. Mater., 6, 1800462 (2018).
- 6) K. Hanatani, K. Yoshihara, M. Sakamoto, K. Saitow, J. Phys. Chem. Lett., 11, 8799 (2020).
- 7) M. Sakamoto, K. Saitow, Nanoscale, 47, 22215 (2018).
- 8) M. Sakamoto, K. Hanatani, K. Saitow, ACS Appl. Electron. Mater, 2, 437 (2020).
- 9) K. Saitow, T. Yamamura, J. Phys. Chem. C, 113, 8465 (2009).
- 10) Y. Xin, K. Nishio, K. Saitow, Appl. Phys. Lett., 106, 201102 (2015).
- 11) S. Terada, Y. Xin, K. Saitow, Chem. Mater., 32, 8382 (2020).
- 12) M. Sakamoto, S. Terada, T. Mizutani, K. Saitow, ACS. Appl. Mater. Interfaces, 13, 1105 (2021).
- 13) K. Saitow, T. Wakamiya, Appl. Phys. Lett. 103, 031916 (2013).
- 14) Y. Wang, K. Saitow, Chem. Mater., 32, 9190 (2020).
- 15) C. Weiss, M. Marie Carriere, L. Fusco, I. Capua, J. A.Regla-Nava, M. Pasquali, J. A.Scott, F. Vitale, A. A. Unal, C. Mattevi, D. Bedognetti, A. Merkoçi, E. Tasciotti, A. Yilmazer, Y. Gogotsi, F. Stellacci, L. G. Delogu, ACS Nano 14, 6383 (2020).
- 16) S. Hashimoto, Y. Uenobo, R. Takao, K. Yuyama, T. Shoji, D. P. Linklater, E. Ivanova, S. Juodkazis, T. Kameyama, T. Torimoto, Y. Tsuboi, ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 27586 (2021).

著者紹介

齋藤健一(さいとうけんいち)

広島大学・教授

略歴:1997年総合研究大学院大学数物科学研究科博士後期課程修了 博士(理学)。1998年千葉大学 助手,2004年広島大学助教授を経て,2011年より同教授。広島大学大学院先進理工系科学研究科を併 任。この間,Stanford大学客員研究員,JSTさきがけ研究員。趣味はジョギング,食べ歩き,庭仕事な ど。現在の研究分野/テーマ:Materials science,物理化学,光機能化学,エネルギー科学



■トピック■

固体表面と有機化合物が作る表面錯合体の光励起を 利用した芳香環の官能基化反応

京都大学大学院人間・環境学研究科 浪花 晋平・山本 旭・吉田 寿雄

1. はじめに

省エネルギーで、有害な化学物質を用いず廃棄物量を極小にする、環境調和型有機合成反応の開発が望まれている。半導 体光触媒を用いた有機変換は、太陽光を利用でき、有害な試薬を使わずに常温・常圧に近い条件で進行することから、近年 精力的に研究されている。酸化チタン光触媒は現在最も実用的な光触媒の一つであるが、紫外光でのみ励起されること、そ の強い酸化力のために選択的な有機変換には不向きであることが問題であった。この点において近年、光触媒表面と有機化 合物が作る表面錯合体の光励起を利用した反応が注目されている。この反応では、半導体光触媒のバンドギャップ励起では なく、表面錯合体から光触媒の伝導帯への光励起を利用することで、光触媒中の正孔による不要な酸化反応を抑制すること ができる。表面錯合体の光励起は主にアルコールやアミンの酸化反応に用いられてきたが、筆者らの最近の研究で、この系 が炭素-炭素結合形成を伴う芳香環のC-H官能基化反応にも有効であることが分かってきた。本稿では、酸化チタン上の表 面錯合体の光励起を利用した芳香環の官能基化反応について、筆者らの最近の研究を紹介する。

2. 表面錯合体光励起を利用した有機変換

表面錯合体は固体表面に有機分子が吸着することで生じ、配位子-金属電荷移動(Ligand-to-Metal Charge Transfer, LMCT) によって可視光を吸収する。このため表面錯合体を用いた反応では、有機分子自身が可視光を吸収する色素増感型光触媒に 比べ、それ自身が可視光応答性を持たない比較的小さな分子を用いることが可能である。例えば酸化チタンに吸着して可視 光吸収を与える代表的な例として、カテコールなどの芳香族化合物が挙げられる¹⁾。表面錯合体の吸光度や吸収波長は、固 体表面とそれと相互作用する有機分子の性質・電子状態に依存しており、例えばカテコールの芳香環の電子供与性が増すご とに、表面錯合体に由来する吸収帯が長波長側にシフトすることが報告されている²⁾。

表面錯合体は、色素と同様可視光を利用するための触媒修飾法の一つとして用いられることが多いが、近年、表面錯合体 を形成する有機分子自身を反応基質として用いる有機変換が注目されている。この系では、表面錯合体の有機分子を変換す るために錯合体の光励起を利用するため、色素増感のように光吸収する分子の分解による触媒失活が問題となることはな い。代表的な有機変換としては、アルコールやアミンの酸化反応が挙げられる。例えば酸素雰囲気下、酸化チタンや酸化ニ オブ光触媒上に吸着したベンジルアルコールが可視光を吸収し、ベンズアルデヒドへの酸化が選択的に進行する^{31,415}。ベン ジルアミンなどの芳香族アミンを用いた場合には、吸着アミンの可視光励起によるアミンからアルデヒドへの変換を経由す ることで、選択的にイミンを合成することが可能である^{607,80}。また最近では、酸化ニオブに吸着したトルエンの可視光励起 により酸素による酸化が進行し、ベンズアルデヒドが得られることが報告された⁹⁰。これらの反応は、光触媒と吸着基質が 作る表面錯合体の光励起によって基質が一電子酸化されることで進行することが、ESRの結果から提案されている^{9,10}。

3. 表面錯合体光励起を利用した芳香環のC-H官能基化反応

表面錯合体の光励起は主にアルコールやアミンの酸化反応に用いられてきたが、筆者らは近年、本系が炭素-炭素結合形成 を伴う芳香環の官能基化反応にも応用できることを見出した。以下に最近筆者らが見出した応用例を示す。

3-1. ベンゼン表面錯合体の光励起を利用した脱水素型クロスカップリング

ベンゼンなどのアレーン類は酸化チタンと表面錯合体を形成して可視光応答性を発現する¹¹⁾¹²。筆者らは、ベンゼンの 表面錯合体の光励起を用いることで、シクロヘキサンとの脱水素型クロスカップリング(DCC)が選択的に進行すること を見出した¹³⁾。紫外光照射下(λ >350 nm)では、目的生成物であるフェニルシクロヘキサン(PCH)の他に、副生成物と してビフェニル(BP)やビシクロヘキシル(BCH)が得られ、DCC選択率は64–78%であったのに対し、可視光照射下(λ >400 nm)では選択率は81–99%に向上した(図 1A)。一方、ベンゼンが吸着した酸化チタンは可視光域(400 nm以上) にまで広がる新たな吸収帯を発現した(図 1B)。この吸収帯はシクロヘキサンの場合では観察されなかったことから、 ベンゼンがπ相互作用によって酸化チタンと形成する表面錯合体によるものと考えられ、可視光照射下の反応は、この表 面錯合体の光励起を起点として進行すると考えられる。重水素化同位体を用いた反応試験から、紫外光照射下の反応は、 酸化チタンの正孔がベンゼンとシクロヘキサンを酸化して生じるラジカル種同士のカップリングによって進行する一方、 可視光照射下では、ベンゼン表面錯合体の光励起で生じるベンゼンラジカルカチオンがシクロヘキサンをラジカル化し、 続くシクロヘキシルラジカルのベンゼン環への付加と水素ラジカルの脱離を伴う、ラジカル付加脱離機構で進行すること が示唆された(図 1C)。すなわち、紫外光照射下では酸化チタンの正孔によりベンゼンとシクロヘキサンの両方が活性 化されるが、可視光照射下ではシクロヘキサンを選択的に活性化できるため、ベンゼンまたはシクロヘキサン同士のホモ カップリングが抑制され、DCCが選択的に進行すると結論した。



図 1(A) ベンゼンとシクロヘキサンのDCCにおける生成物量と選択性に対する照射波長の効果. ●はベンゼン基準の, ◇はシクロヘキサン基準の選択率を表す. (B) (a) 酸化チタン, それに (b) ベンゼンまたは (c) シクロヘキサンを吸着させた場合の拡散反射紫外可視吸収 スペクトル.上部は(b)と(a)の差スペクトル. (C) (a) 紫外光照射下と (b) 可視光照射下での反応機構の模式図. Reprinted with permission from ref. 10. Copyright 2018 Royal Society of Chemistry.

3-2. ピリジン表面錯合体の光励起を利用した脱水素型クロスカップリング

上記の手法はヘテロ芳香環であるピリジンにも適用できる。筆者 らは、ピリジンとシクロヘキサンのDCCが可視光照射下で選択的に 進行することを見出した¹⁴⁾。紫外光照射下 (λ > 350 nm) では33-37% であったDCC選択率は、可視光照射下(λ>422 nm)で83-91%に向 上した(図 2A)。更なる基質濃度の最適化により、DCCは48時間 にわたって95-99%の選択率で進行した。ピリジンが吸着した酸化 チタンは、ピリジン表面錯合体に由来すると考えられる新たな吸収 帯を発現した(図 2B)。ピリジンは芳香環中の孤立電子対を通じ た酸塩基相互作用により、酸化チタンと表面錯合体を形成すると考 えられる。可視光照射下の反応はベンゼンと同様にラジカル付加脱 離機構で進行し、表面錯合体の光励起によって生じるピリジンラジ カルカチオンがシクロヘキサンを選択的に酸化することでDCCが 選択的に進行する。また、DCCはピリジンとベンゼンの間でも進行 する15)。反応は、ピリジン表面錯合体の光励起を起点として進行し、 これはベンゼンよりもピリジンの方が酸塩基相互作用を通じて酸 化チタンと強く相互作用するためと考えられる。この系では表面錯 合体を励起した場合でも、ピリジンとベンゼンを等量用いた場合に はホモカップリングが優先的に進行したが、過剰のベンゼンを用い ることでDCCが選択的に進行した。すなわち、表面錯合体を形成す る複数の有機分子が存在する系であっても、基質濃度を最適化する ことで選択的に反応を進行させられることが分かった。



図 2 (A) ピリジンとシクロヘキサンのDCCにおける生成 物量と選択性に対する照射波長の効果. CHPs: シクロヘキ シルピリジン, BPs: ビピリジル, BCH: ビシクロヘキシ ル. ●はピリジン基準の, ◆はシクロヘキサン基準の選択率 を表す. (B) (a) 硫酸バリウムで100倍に希釈した酸化チタ ン, (b)ピリジンが吸着した希釈酸化チタン, (c)ピリジンが 吸着した硫酸バリウム, (d) (b)と(c)の差スペクトル.

3-3. 表面チタン過酸化物種の光励起を利用したミニスキ反応

過酸化水素が吸着した酸化チタンは表面過酸化物種の生成によって黄 色を呈することが知られているが10、この表面過酸化物種の光励起を有 機変換に用いた例は少ない¹⁷⁾。そこで本研究では、酸化チタン上の表面 過酸化物種の光励起を利用した芳香環の官能基化反応を検討した。ピリ ジンのテトラヒドロフランによるミニスキ型の官能基化反応18)におい て、過酸化水素を添加することで目的生成物 (TPs) の収率は8倍向上し、 さらに可視光 (λ = 420 ± 10 nm) を照射することで酸化生成物 (OTs) の生成が抑制され、紫外光 (λ = 360 ± 10 nm) を照射した場合よりも2 倍選択的に反応が進行した(図 3A)¹⁹。長時間反応を行ったところ、反 応開始後8時間で反応は停止し(収率14%)、触媒の色は表面過酸化物種 に由来する黄色から白色に変化していた。このことから過酸化物種は、 液相の過酸化水素との平衡または光励起後の分解により反応中に消費 されていることが示唆された。再び過酸化水素を添加することで反応は 再開し、48時間で収率は35%に達した。犠牲剤を用いた反応試験から、 反応の活性種は過酸化物種から光励起された電子が液相の過酸化水素 を還元して生じるヒドロキシルラジカルであり20)、可視光下で選択性が 向上したのは、酸化チタンの正孔による液相の過酸化水素の酸化が抑制 されたためであることが示唆された。長時間反応の結果から、酸化反応 に寄与する光励起後の表面過酸化物種は分解しており(図 3B)、これ が過酸化水素の酸化を抑制していると考えられる。本研究により、非選 択的で有機合成反応に不向きとされてきた、高濃度で活性酸素種が生成 する光触媒反応の選択性を向上させるために、表面過酸化物種光励起を 用いることが有効であることが分かった。



図 3(A) ピリジンのテトラヒドロフランによるミニ スキ型の官能基化反応における生成物量と選択性に 対する過酸化水素及び照射波長の効果.(B)紫外光 照射下と可視光照射下の反応機構の模式図. Reprinted with permission from ref. 16. Copyright 2021 Royal Society of Chemistry.

4. 最後に

本稿では、表面錯合体の光励起を利用した有機変換について、筆者らの最近の取り組みである芳香環のC-H官能基化反応 を中心に紹介した。可視光の利用と選択性の向上は固体光触媒を用いた有機変換における大きな関心であり、表面錯合体光 励起を用いた反応はこれらを同時に達成することができる魅力的な系である。現在のところ芳香環の官能基化反応において は、過酸化水素を用いた系でも収率が最大で35%程度にとどまっているため、反応速度や収率の向上が課題である。また、 表面錯合体光励起の有機変換への応用は最近注目され始めてきた新しい分野であるため、光励起後の表面錯合体の役割や反 応性など、不明な点が多い。今後のさらなる発展が期待される。

謝辞

以上の研究は、JSPS科研費(JP16K14477、17K14862、19K1535920、20K21108 (Exploratory)、20J12388 (JSPS Research Fellow、 DC2)) やESICB (JPMXP0112101003)などの助成のもと行われた。この場を借りて御礼申し上げる。

参考文献

- 1) G. Zhang, G. Kim, W. Choi, Energy Environ. Sci., 7, 954 (2014)
- 2) S. Higashimoto, T. Nishi, M. Yasukawa, M. Azuma, Y. Sakata, H. Kobayashi, J. Catal., 329, 286 (2015)
- 3) S. Higashimoto, N. Kitao, N. Yoshida, T. Sakura, M. Azuma, H. Ohue, Y. Sakata, J. Catal., 266, 279 (2009)
- 4) T. Shishido, T. Miyatake, K. Teramura, Y. Hitomi, H. Yamashita, T. Tanaka, J. Phys. Chem. C, 113, 18713 (2009)
- 5) S. Furukawa, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, ACS Catal., 2, 175 (2012)
- 6) S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, ACS Catal., 1, 1150 (2011)
- 7) S. Furukawa, Y. Ohno, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, J. Phys. Chem. C, 117, 442 (2013)
- 8) X. Lang, W. Ma, Y. Zhao, C. Chen, H. Ji, J. Zhao, Chem. A Eur. J., 18, 2624 (2012)
- 9) K. Tamai, K. Murakami, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, J. Phys. Chem. C, 121, 22854 (2017)
- 10) S. Furukawa, T. Shishido, K. Teramura, T. Tanaka, *ChemPhysChem*, **15**, 2665 (2014)
- 11) A. Ramakrishnan, S. Neubert, B. Mei, J. Strunk, L. Wang, M. Bledowski, M. Muhler, R. Beranek, Chem. Commun., 48, 8556 (2012)

LPM Lett. 2021, 25

12) Y. S. Seo, C. Lee, K. H. Lee, K. B. Yoon, Angew. Chemie - Int. Ed., 44, 910 (2005)

- 13) A. Yamamoto, T. Ohara, H. Yoshida, Catal. Sci. Technol., 8, 2046 (2018)
- 14) S. Naniwa, A. Tyagi, A. Yamamoto, H. Yoshida, Phys. Chem. Chem. Phys., 20, 28375 (2018)
- 15) S. Naniwa, S. Hishitani, A. Yamamoto, H. Yoshida, Phys. Chem. Chem. Phys., 23, 11366 (2021)
- 16) A. H. Boonstra, C. A. H. A. Mutsaers, J. Phys. Chem., 79, 1940 (1975)
- 17) T. Ohno, Y. Masaki, S. Hirayama, M. Matsumura, J. Catal., 204, 163 (2001)
- 18) F. Minisci, R. Bernardi, F. Bertini, R. Galli, M. Perchinummo, Tetrahedron, 27, 3575 (1971)
- 19) S. Naniwa, A. Yamamoto, H. Yoshida, Catal. Sci. Technol., 11, 3376 (2021)

20) X. Li, C. Chen, J. Zhao, J. Am. Chem. Soc., 17, 4118 (2001)

著者紹介

浪花 晋平(なにわ しんぺい)

京都大学·博士後期課程3年

略歴:2017年3月京都大学総合人間学部・総合人間学科卒業、2019年3月京都大学大学院人間・環境学 研究科・相関環境学専攻修士課程修了、2019年4月より同専攻博士後期課程在籍 現在の研究分野/テーマ:光触媒反応における構造物性活性相関の定量的モデル化

山本 旭(やまもと あきら)

京都大学・助教

略歴:2015年3月 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 研究指導認定退学、2015年7月 京都大学 博士(工学)取得、京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 助教、京都大学 学際融 合教育研究推進センター 触媒・電池元素戦略ユニット(ESICB)助教(兼任)。 現在の研究分野/テーマ:光熱変換触媒,光触媒,オペランド分光による駆動条件下での触媒分析

現住の研先力野// ― ~ . 九熱変換磁媒, 九磁媒, オンソンドカルによる範囲采件ド この問

吉田 寿雄(よしだ ひさお)

京都大学・教授

略歴:1993年 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻 修了、1998年3月京都大学博士(工学)取得、 2003年11月 名古屋大学 難処理人工物研究センター 助教授、2004年4月 名古屋大学 エコトピア科 学研究機構 助教授、2005年4月 名古屋大学 エコトピア科学研究所 助教授、2007年4月 名古屋大 学 大学院工学研究科 化学・生物工学専攻 准教授、2013年4月 京都大学 大学院人間・環境学研究科 相関環境学専攻 教授、京都大学 学際融合教育研究推進センター 触媒・電池元素戦略ユニット (ESICB) 教授。

現在の研究分野/テーマ:光触媒による人工光合成、光触媒によるメタン変換、光触媒を用いた新規 有機化学反応の開発







■トピック■

色素増感光触媒における逆電子移動の抑制

東京工業大学理学院 西岡駿太

1. はじめに

色素増感反応は、可視光を吸収できないワイドギャップ半導体に、可視 光を利用して電荷キャリアを生成することができる。この色素増感反応を 利用した水素生成光触媒は、色素と半導体の2つで構成されており(図1)、 水素生成反応は以下のように進行する。①色素が可視光を吸収して励起さ れる。②励起状態の色素(色素*)が半導体に電子を注入する。③注入された 電子は、半導体表面でのプロトン還元反応により消費され、水素が発生す る。④電子注入によって生成された酸化状態の色素(色素*)は、還元剤(D)か ら電子を受け取ることで基底状態(色素®)に戻る。この反応過程では望まな い反応もいくつか起こり得るが、半導体に注入された電子による逆反応・ 逆電子移動過程は特に、絶大な影響を与えることが知られていることから、 その抑制方法や反応過程の詳細が調べられてきた。逆反応は、半導体に注 入された電子が、還元剤の酸化種(D*)を再還元する反応である(⑤)。逆電子

還元剤酸化種を還元する過程(⑤逆反応)の抑制は、助触媒担持法や表面 修飾により達成されてきた。^{1),2)}前者は、層状酸化物半導体の層間に、イ オン交換法によりPt助触媒を吸着する方法である。¹⁾層状化合物の層間に プロトン還元サイトを導入することで、分子半径の大きなI₃などの還元剤 酸化種は、還元サイトに物理的に接近できなくなる。これにより、還元剤



図1 色素増感光触媒系における電子移動過程。

D: 還元剤, D⁺: 還元剤の酸化種, 実線: 正反応方向 の電子移動, 点線: 逆反応方向の電子移動

酸化種を再還元する逆反応(ここでは $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3\Gamma$)の進行が抑制され、色素増感光触媒活性を向上させた。後者は、色素 増感光触媒をポリスチレンスルホン酸で修飾することにより、半導体表面への還元剤酸化種の接近を阻害し、三ヨウ化物イ オンの逆反応を抑制した。²⁾

色素の酸化種への逆電子移動過程(⑥)の抑制は、色素増感太陽電池の分野でも研究されており、半導体と色素の間に絶縁 体酸化物層(SiO₂, Al₂O₃など)を形成することで、太陽光エネルギー変換効率の向上が達成されている。³⁾この手法は色素増 感光触媒を用いた水素生成反応系にも応用されており、TiO₂表面をAl₂O₃で修飾することで、色素酸化種の再還元速度の低 下とともに、光触媒活性の向上を報告した。⁴⁾

筆者らは、以上のような逆反応(⑤)及び逆電子移動(⑥)を抑制する手法を取り入れた色素増感光触媒を開発し、Zスキーム水分解反応系の構築による太陽光エネルギー変換効率の向上を達成した。⁵⁾さらに、半導体の合成法の検討により、正方向への電子移動を加速することで、逆電子移動を低減することにも成功した。⁶⁾本稿では、以上2点の色素増感光触媒に関して、過渡吸収測定による電子移動過程の追跡を中心に紹介する。

2. 物理的な障壁による逆電子移動の抑制^{5),7)}

筆者らは、逆反応(⑤)の抑制のため層状化合物の層間に Pt助触媒を修飾し、逆電子移動(⑥)抑制のためAl₂O₃層で表 面を被膜したRu色素/Al₂O₃/Pt/HCa₂Nb₃O₁₀を開発した(図 2)。⁵⁾本系の層間Pt修飾は、層状酸化物の層間のイオン 交換ではなく、層状酸化物をナノシートに剥離し、その後 にPt助触媒を吸着する手法により行った。⁸⁾表面修飾を施 したWO₃⁹⁾と組み合わせ、I₃-/Γレドックスメディエータ ーを用いることで、Zスキーム水分解反応系を構築した。 層間へのPt導入による逆反応抑制と、Al₂O₃修飾による逆



図2 色素増感光触媒を水素生成光触媒に用いたZスキーム水分解

電子移動抑制の効果により、420 nmの可視光照射下での見かけの量子収率(入射光子数に対する水分解反応に使われた電子 数の比率)は2.4%に達し、色素増感光触媒を水素生成光触媒として用いた反応系の中で世界最高値を更新した。

前述のように、Al₂O₃修飾による色素増感光触媒反応への影響として、半導体に注入された電子が色素酸化種を再還元す る逆電子移動過程(⑥)を抑制するということは知られていたが、4)その詳細な逆電子移動抑制メカニズムは明らかでなかっ た。この原因は、光触媒反応条件に近い水溶液懸濁系で電子移動過程を評価することの難しさにある。筆者らは、Magnitude Instruments社と共同で、新たな過渡吸収測定装置(enVISion)を開発・立ち上げることでこの問題を解消した。光触媒粉末を水 溶液中に分散させた溶液を用い、ナノ秒~ミリ秒範囲のRu色素の過渡吸収を観測することで、色素増感光触媒ではじめて、 逆電子移動過程のメカニズムを明らかにした。⁷⁾表面無修飾(図3a)に対し、Pt修飾を施した試料では(図3b)、逆電子移動 とPtへの電子移動が競合する。Ptはナノシートの層間に位置することから、Ptに移動した電子は、Ru色素酸化種への移動が 物理的に難しく、平均の逆電子移動速度は低下した(図3b)。Al₂O₃を修飾すると(図3c)、Ru色素酸化種への逆電子移動速 度は明確に低下した。次に、Ru色素の構造を変化させ、Al₂O₃修飾の効果を評価した(図3d, e)。新たに導入したRu色素 (RuCP)は、従来の色素(RuP)と比較して、リン酸アンカーとビピリジン配位子の間にメチレン基を有する。この狙いは、共 役系を持たないメチレン鎖で架橋することで軌道間相互作用を遮断し、半導体--色素間の距離を離すことでHOMOの中心で ある金属と半導体を物理的に分離し、電子移動を抑制することである。メチレン基を導入することで、メチレン基を持たな いRuP色素と比較して、逆電子移動速度が低下した(図3d)。さらに、メチレン基を持つRuCP色素をAl₂O₃修飾した半導体 に修飾した場合(図3e)、Al₂O₃修飾による逆電子移動速度の低下は観測されなかった。以上の結果から、Al₂O₃修飾による 逆電子移動抑制の効果は、半導体--色素間の物理的な分離によるものだと結論づけた。RuCP色素の場合、そのメチレン基で 物理的な分離が達成されていることから、Al2O3修飾の効果が現れなかったと考えられる。



図3 半導体表面へのPt及びAl2O3修飾、Ru色素の構造変化による逆電子移動への影響

3. 電子移動の促進による逆電子移動の抑制の

半導体光触媒において、活性向上の常套手段として、結晶性の向上が挙げられる。欠損や格子内イオンの存在は、励起キャリアのトラップとして働くことが知られていることから、結晶性の向上は、色素増感光触媒において、注入された電子の移動を促進することが予想された。上述の研究と同様に、層状酸化物ナノシートのHCa2Nb3O10を用い、フラックス合成法によりその結晶性を向上させた。⁶⁾ 剥離によりナノシートを形成できる層状酸化物の利点は、フラックス法などにより合成された高い結晶性を持つ(すなわちサイズの大きな粒子)試料でも、剥離・再積層の過程で高い比表面積を維持できる点である。本研究でも、固相反応法、フラックス合成法により作製した2種の酸化物の結晶サイズは大きく異なったが、それらを剥離、Ptを層間に吸着した後に再積層した試料では、その比表面積に大差はなかった(固相法 47 m² g⁻¹, フラックス法 38 m² g⁻¹)。

Ru色素への逆電子移動速度は、Pt無修飾試料で比較すると、フラックス法のほうが固相法より速いことが分かった。前述の研究で明らかにした逆電子移動メカニズムでは、⁷⁾3種の逆電子移動成分を想定しており、電子注入後すぐに逆電子移動 を起こす成分(r₁ < 10 µs)、浅いトラップに捕捉される成分(10 µs < r₂ < 100 µs)、深いトラップに捕捉されるまたは物理的に分 離される成分(100 µs < r₃)に割り当てた。過去の研究¹⁰⁾から、浅いトラップは欠陥が形成する準位に、深いトラップは表面に 形成される準位に由来することが考えられる。フラックス法の試料では、速い逆電子移動の成分r₁の比率が最も高く、固相 法では欠陥に捕捉される成分r₂の比率が最も高かった。これは、フラックス法で作製した半導体では、欠陥が少ないことか ら注入された電子の移動が速く、固相法の試料では、欠陥が多いことから浅いトラップに補足されやすいことを示している。 Ptを修飾することで、フラックス法、固相法の試料間での逆電子移動速度は逆転した。つまり、フラックス法試料のほうが 固相法試料より遅い逆電子移動速度を示した。これは、フラックス法のPt無修飾試料で観測された速い逆電子移動成分r₁が、 Ptに効率的に移動していることを示唆する結果である。結果として、フラックス法試料を用いたZスキーム水分解反応は、 固相法試料を用いたときより3倍高い活性を示し、正方向への電子移動の促進により逆電子移動を抑制することで、光触媒 活性の向上に成功した。

4. 最後に

近年の色素増感光触媒の発展は、色素増感太陽電池向けに新たに開発された色素をそのまま用いる研究や、色素増感太陽 電池でよく用いられる色素を多く吸着するために半導体の構造を制御するという研究が非常に多い。また半導体には、色素 増感太陽電池で多く用いられている酸化チタンを利用する場合も多い。つまり、色素増感光触媒の研究は、色素増感太陽電 池の発展に依存しているのが現状である。色素増感太陽電池と光触媒では、その反応システムが大いに異なる。太陽電池で は1種の電荷キャリアのみが表面反応を起こし、他方は電極へと移動する。一方光触媒では、2種の電荷キャリアが表面反 応を進行する必要がある。それにも関わらず太陽電池の発展に依存する現状は、光触媒が粉末であることが一因だと考える。 たしかに、粉末系は様々な測定に制約がある。本稿で紹介した過渡吸収測定はその筆頭であると言える。しかし、紹介した ように、測定の工夫や技術発展によって、これまで見えなかったものを見ることが可能になってきた。色素増感光触媒の発 展には、新たな材料の開発と同時に、粉末を用いた測定手法の開発も必要不可欠である。そのような技術の発展は、色素増 感系のみならず、粉末を用いることが多い光触媒分野全体にも貢献できる。今後の測定技術の発展を期待するだけでなく、 その最前線に関わっていきたいと思う。

謝辞

本稿で紹介した研究は、日本学術振興会科学研究費助成事業(特別研究員奨励費: JP18J10457)、Office of Basic Energy Sciences, Division of Chemical Sciences, Geosciences, and Energy Biosciences, Department of Energy (DE-SC0019781)の支援を受け て行われた。色素増感光触媒の研究の基礎は東京工業大学理学院の石谷治教授、前田和彦准教授のご指導のもと実施され、 過渡吸収測定はUniversity of PennsylvaniaのThomas E. Mallouk教授のご指導のもと実施された。また、本研究は共同研究者や 多くの学生の尽力によって実施されたものであり、この場を借りて厚く御礼申し上げる。

参考文献

- 1) Y. I. Kim, S. Salim, M. J. Huq, T. E. Mallouk, J. Am. Chem. Soc., 113, 9561 (1991).
- 2) G. B. Saupe, T. E. Mallouk, W. Kim, R. H. Schmehl, J. Phys. Chem. B, 101, 2508 (1997).
- 3) E. Palomares, J. N. Clifford, S. A. Haque, T. Lutz, J. R. Durrant, J. Am. Chem. Soc., 125, 475 (2003).
- 4) W. Kim, T. Tachikawa, T. Majima, W. Choi, J. Phys. Chem. C, 113, 10603 (2009).
- T. Oshima, S. Nishioka, Y. Kikuchi, S. Hirai, K. Yanagisawa, M. Eguchi, Y. Miseki, T. Yokoi, T. Yui, K. Kimoto, K. Sayama, O. Ishitani, T. E. Mallouk, K. Maeda, *J. Am. Chem. Soc.*, 142, 8412 (2020).
- 6) K. Hojo, S. Nishioka, Y. Miseki, Y. Kamakura, T. Oshima, K. Sayama, T. E. Mallouk, K. Maeda, ACS Appl. Energy Mater., 4, 10145 (2021).
- 7) S. Nishioka, T. Oshima, S. Hirai, K. Hojo, T. E. Mallouk, K. Maeda, ACS Catal., 11, 659 (2021).
- 8) T. Oshima, D. Lu, O. Ishitani, K. Maeda, Angew. Chem. Int. Ed., 54, 2698 (2015).
- a) Y. Miseki, S. Fujiyoshi, T. Gunji, K. Sayama, *Catal. Sci. Technol.*, 3, 1750 (2013).
 b) Y. Miseki, K. Sayama, *Catal. Sci. Technol.*, 9, 2019 (2019).
- a) K. Takeshita, Y. Sasaki, M. Kobashi, Y. Tanaka, S. Maeda, A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 2963 (2004).
 b) M. K. Brennaman, A. O. T. Patrocinio, W. Song, J. W. Jurss, J. J. Concepcion, P. G. Hoertz, M. C. Traub, N. Y. M. Iha, T. J. Meyer, *ChemSusChem*, **4**, 216 (2011).

著者紹介

西岡駿太(にしおかしゅんた)

東京工業大学理学院化学系·特任助教

略歴:2014年 東京農工大学工学部卒業、2019年 東京工業大学理学院化学系 博士後期課程修了(2018 年4月~2019年3月 日本学術振興会特別研究員 DC2)。2019年 University of Pennsylvania Department of Chemistry Postdoctoral Fellow (2019年4月~2020年3月 日本学術振興会特別研究員 PD, DC2からの資格 変更)。2021年より現職。

現在の研究分野/テーマ:酸水素化物材料を用いたCO2還元反応/色素増感光触媒を用いた水分解反応、及び電子移動過程の追跡



■トピック■

(1)

(2)

オペランド分光による活性種観測の新展開 ~メタン水蒸気改質光触媒反応を例に~

分子科学研究所 杉本敏樹

1.はじめに

水素(H2)エネルギー社会実現のためには、効率的なH2製造プロセスが必要不可欠である。メタン(CH4)は水素(H2)の重要な 原料となっており、現行の工業プロセスにおいては次式の水蒸気改質反応が主要なH2製造法となっている。

$$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2 + CO_2$$
 $\Delta G^{\circ}_{298K} = 114 \text{ kJ/mol}$

CH4は、メタンハイドレートやシェールガスなどの非在来型の天然ガス資源の開発により極めて豊富な賦存量が見込まれているため、地球上にあまねく存在する水(H2O)との反応によるH2の製法は魅力的である。しかし、CH4は最も安定な炭化水素であるためC-H結合を開裂させる活性化障壁は極めて高く、かつ非常にエネルギーの大きな吸熱反応であるため、反応を進行させるには通常は800 ℃程度の高温が必要となる。このような高温の反応条件においては大量の熱エネルギー消費を伴うため、持続可能社会の実現に向けて解決するべき重要な課題である。

この解決策として、光エネルギーを活用して室温で反応を進行させることが可能な光触媒は有力な化学技術になり得る 1-3)。光触媒反応では、半導体の光吸収によって生成したキャリア(正孔(h+)と電子(e·))が触媒表面において酸化還元反応を引 き起こす⁴)。特に、光触媒による水素生成反応は、光誘起電子による次式の還元反応によって引き起こされると考えられて いる。

 $2H^+$

$$+ 2e^- \rightarrow H_2$$

ここで、H⁺は水やメタンの酸化反応により生じたプロトンである。ひとくちに光誘起電子といっても、実際には伝導帯内の エネルギー準位に存在する電子や、伝導帯の下端よりも低いエネルギーの準位の表面トラップサイト(『反応サイト』や『正 孔との再結合につながる不活性サイト』など)に捕捉された電子が存在していると考えられている⁵⁰⁶。光誘起電子のトラッ プ状態は還元反応の反応性に大きな影響を与えるため、光触媒反応の活性化にはトラップ準位に関する情報が重要となる。

2. 光誘起電子の赤外分光計測:オペランド測定における課題とその克服

光誘起電子を観測する方法としては、赤外吸収分光が有効である⁷⁻¹⁰。伝導帯(Conduction Band)内の電子(以下 CB 電子)は、バンド内遷移に起因した赤外吸収をもつ(図 1)。この電子の吸収は、波数に対してべき乗に単調減少するスペクト

ルを示すことが知られている。一方で、伝導帯下端から1eV 以内の浅いトラップ準位に捕捉された電子(Shallow-Trapped electrons,以下 ST 電子)は、伝導帯への励起に起因した赤外 吸収を示す。この場合は、トラップ準位と伝導帯下端のエネ ルギー差よりも小さなエネルギーの赤外光は吸収できないた め、吸収スペクトルとしてはピーク構造をもつ。電子の赤外 吸収特性を利用した光触媒の分光研究は定常状態の FT-IR 分 光法をはじめ、過渡吸収分光法のような時間分解測定や光音 響分光法など様々な手法を用いて精力的になされているが、 実際に反応を誘起させている状況での *in-situ* 観測、所謂オペ ランド観測、への展開によって反応活性との相関を明確にし ようとする試みは少ない。



図1. (a) 半導体光触媒のエネルギー準位と光誘起電子 の赤外吸収の模式図。(b) 伝導帯(CB: Conduction Band)に存在する電子及び浅いトラップ準位(ST: Shallow-Trap level)に束縛された電子が示す典型的な 赤外吸収スペクトルの概形。

定常的な光照射により光触媒反応が進行している状況下においては、最終生成分子種の量は時間と共に単調増加するのに 対し、光誘起電子をはじめとする反応活性種や反応中間体の正味の存在量は時間に対して一定である。この光照射の際には、 電子と正孔の再結合や担持金属助触媒による光吸収等に起因して試料の温度上昇が余儀なくされるため、光触媒反応素過程 に無関係な熱誘起キャリアも増加する。そのため、光照射前の試料をレファレンスとして定常的な光照射中の試料の分光信 号を積算する通常の赤外吸収分光測定においては、光照射中に増加する反応生成種や熱誘起キャリアの吸収が分光情報の大

部分を占めてしまい、光誘起電子のような反応活性種の微弱な分光信号は埋没して計測が困難になる傾向がある。特に、メ タンの水蒸気改質反応のようにガス雰囲気下で光触媒反応を誘起させる場合には、溶液環境下と異なり、熱の散逸が遅くな るため試料温度が数 10 度オーダーで顕著に増大する傾向にある。したがって、反応に直接関与する光誘起電子由来の吸収 スペクトル成分を計測・抽出するためには、光触媒反応を有意に起こしつつ熱誘起電子由来の吸収スペクトル成分を大幅に 減少させる工夫が必要である。

我々は、図2に示すようにオプティカルチョッパーを 用いて周期的に強度変調させた光を照射させ、その周期 に同期させながら赤外吸収分光を行うことによって上 記の温度上昇の問題を克服可能であることを見出だし た。具体的には、光照射に伴って温度が顕著に増加し続 ける数十秒の時間スケールよりも2桁程度速い220 ms の時間周期で光の照射・非照射を矩形的に繰り返す(図 2(b))ことにより、光照射の有無による試料の温度変化を 0.5℃程度にまで抑制することに成功した¹¹⁾。次節では、 この状況下で実施した反応評価や光誘起電子のオペラ ンド分光の結果について取り上げる。



図2(a) オペランドFT-IR分光装置の模式図。(b)紫外光強度変調 FT-IR分光計測のコンセプト。

3. 励起光強度変調オペランド赤外吸収分光

3-1 実験概要

酸化ガリウム(β-Ga₂O₃)微粒子に対して含浸法で 1wt %の白金助触媒(Pt/Ga₂O₃)とパラジウム助触媒(Pd/Ga₂O₃)をそれぞれ担持し¹⁾、光触媒試料として用いた。β-Ga₂O₃のバンドギャップは 4.5~4.9 eV 程度と広い¹²⁾。そのため、そのバンドギャップ を超える光励起が可能な 260 nm 以下の波長成分を含む深紫外光を採用し、オプティカルチョッパーを通じて 110 ms の時間 幅を持つ矩形的パルスとして試料に周期的に照射した(図 2(a))。この周期的な紫外光強度変調に同期させてフーリエ変換型 赤外分光光度計のマイケルソン干渉計を動作させることで、110 ms 間の紫外光非照射時の参照スペクトルに対する 110 ms 間の紫外光照射時の赤外吸収スペクトルを測定し、それを 1 時間程度積算した。これにより、110 ms 間の時間平均値として 光触媒反応中の光誘起電子の赤外吸収スペクトルを得た(以下、紫外光強度変調赤外吸収スペクトルと呼ぶ)¹¹⁾。また、反 応活性の評価には、定量的なキャリブレーション後の四重極質量分析計を用いた¹¹⁾。

3-2 光触媒反応活性評価

図 3 に、メタン 30 kPa、水蒸気 2 kPa のガス雰囲気下における Pt/Ga₂O₃ 及び Pd/Ga₂O₃ 光触媒の H₂ 生成量の評価結果を示す。時間に対して概 ね線形な H₂ 生成がみられることから、実験の時間スケールでは定常的 に H₂ 生成反応が進行していることが分かる。生成量の時間変化から Pt/Ga₂O₃ と Pd/Ga₂O₃ の水素生成速度はそれぞれ 23.0 μ mol/h と 1.4 μ mol/h と見積もられ、担持した助触媒の違いで 1 桁程度異なる活性を 示すことが明らかとなった¹¹⁾。また、両光触媒試料において CO₂ の生 成量も時間に比例して増加することも別途確認しており、その発生量 が H₂ の 1/4 程度であったことから、紫外光照射時にメタンの水蒸気改 質反応(1)が確かに進行していることが確かめられている。



3-3 反応活性と相関する光誘起電子種の分光

メタン水蒸気改質反応の活性に1桁以上の差異がみられた Pt/Ga2O3 試料と Pd/Ga2O3 試料について(図3)、反応条件(メタン と水蒸気のガス雰囲気)と非反応条件(ネオンと水蒸気のガス雰囲気)の下でそれぞれ測定した紫外光強度変調赤外吸収スペ クトルを図4に示す¹¹⁾。まず、反応条件・非反応条件において共通して観測されものとして、1630 cm⁻¹, 2700~3700 cm⁻¹の 負ピークは、110ms 間の光照射・非照射時の約 0.5℃の温度変化による吸着 H2O 分子の脱離に由来し、それぞれ H-O-H 変角 振動バンドと O-H 伸縮振動バンドに対応する。図 4(b)(c)の反応条件下でのみ観測されている 2040 cm⁻¹, 1860 cm⁻¹の負のピ

LPM Lett. 2021, 25

ークは、金属助触媒に吸着した CO 分子の C-O 伸縮振動バンドに帰 属される¹³。この CO は、CH4 が CO2 に至る反応中間体分子であり、 光照射有り無しの条件で吸着 CO 分子の振動数がシフトしている様 子を捉えている事に相当する。

これらの分子種由来のピーク成分を除くと、図 4 の 1000~6000 cm⁻¹にかけて破線で示したブロードな正の吸収帯が存在しているこ とを確認できる。この吸収帯は波数に対してべき乗で単調減少する 成分と、約 2000 cm⁻¹ (~0.25 eV) にピークをもつ成分から成り、そ れぞれ CB 電子の赤外吸収と CB の下端から 0.25 eV 程度安定化した 準位のトラップ電子の赤外吸収に帰属される (図 1)。

図 4(a)に示すように、ネオンと水蒸気のガス雰囲気下というメタ ン水蒸気改質の非反応条件においては、Pt/Ga2O3 試料と Pd/Ga2O3 試 料で光誘起電子由来の吸収スペクトルの形状や強度に差異がほと んど現れないことが確認された。これは、非反応条件下においては 両試料中に存在している光誘起電子の存在量(存在割合)や存在形態 に差異が無くほぼ同等であることを示唆している。一方、図4(b)は、 Pt/Ga2O3 試料に対してメタン水蒸気改質反応((1)式)の条件と非反応 条件で得られたスペクトルを比較したものである。両者ともに CB 電子由来の吸収とトラップ電子由来の吸収が確認されたが、反応条 件下では非反応条件下に比ベトラップ電子由来の吸光度変化が顕 著に増大していることが分かる。この結果は、反応条件下の Pt/Ga2O3 試料において 110 ms 以上の平均寿命を有するトラップ電子の存在 量が非反応条件下に比して顕著に増大していることを示唆してい る。メタンの酸化反応により光誘起正孔がより効率的に消費され、 その結果として再結合相手を失った光誘起電子が長寿命化し、トラ ップ電子の存在量が増大しているのではないかと考えられる。一方 で、Pt/Ga₂O₃ 試料よりも反応活性が約1桁小さな Pd/Ga₂O₃ 試料にお いて、図 4(c)に示すように非反応ガス雰囲気下と反応ガス雰囲気下 でのトラップ電子由来の吸光度に変化がみられるが、その差異は Pt/Ga2O3 試料の場合に比べて極めて小さい。



図4. メタン存在下の反応条件(メタン30 kPaと水蒸 気2 kPaのガス雰囲気)とメタンが存在しない非反応 条件(ネオン30 kPaと水蒸気2 kPaのガス雰囲気)の下 で測定したPt/Ga2O3試料とPd/Ga2O3試料に対する紫 外光強度変調赤外吸収スペクトル。(a) メタンが存 在しない非反応条件においてPt/Ga2O3試料と Pd/Ga2O3試料に対して得られたスペクトルの比較。 (b) Pt/Ga2O3試料、(c) Pd/Ga2O3試料に対する反応条 件と非反応条件で得られたスペクトルの比較。

以上のことから、より高い光触媒活性を有する Pt/Ga2O3 試料においては、伝導帯下端より 0.25 eV(~2000 cm⁻¹)程度安定化 したトラップ準位に捕捉された電子量が反応進行時に増大していることが判明した。これは、伝導帯下端より 0.25 eV 程度 安定化したトラップ準位の電子が H₂生成反応((2)式)に直接関与していることを示唆しており、β-Ga2O3 光触媒においてはこ の電子準位を増大させるような金属助触媒をデザインし担持させることが反応活性の更なる向上に有効であることが明ら かになった。また、非反応条件下では Pt/Ga2O3 試料と Pd/Ga2O3 試料の赤外スペクトルに明瞭な差異が存在しないことから(図 4(a))、両試料の光誘起電子のダイナミクスは反応進行条件においてのみ大きく変化していることも判明した。この実験結果 は、非反応条件下で得られた分光情報が反応活性と全く関係がない場合があり得ることを意味しており、反応条件下でのオ ペランド観測の本質的重要性を我々に強く示唆するものである。

4 最後に

本稿では、メタン水蒸気改質光触媒反応における H2 生成を題材として、反応活性に直接相関する分光情報を抽出・観測 するための筆者らの近年の試み¹¹⁾を紹介した。光触媒反応そのものは、光誘起電子による還元反応のみならず正孔による酸 化反応も本質的に重要であり、反応分子は様々な反応中間体を経ながらの複雑なダイナミクスの中で酸化反応と還元反応に 至っていると考えられる。そのため、本稿で取り上げた光誘起電子の挙動観測だけから光触媒反応メカニズム全体の解明に 直ちに結びつけることは難しい。しかし、本研究で開発した方法論により、今後様々な反応種をオペランド観測する方法論、 すなわち光触媒反応機構の実像に迫っていく道を切り拓くことができた。更なる発展性としては、例えば、本オペランド分 光観測の方法論を、可視域に吸収帯を有する光誘起正孔の計測⁸⁾¹⁴に応用・拡張することや、微弱信号の活性種・反応中間

体種の高速時間分解計測に展開する試み、更には和周波発生分光法に代表される非線形分光法¹⁵⁾¹⁶⁾や走査プローブ顕微鏡 を用いた原子スケールの極微分光法¹⁷⁾のようなアドバンストな計測手法をオペランド化学反応観測に発展させていく試み が現在進行中である。

豊富な天然ガス資源である CH4を H2O によって改質し H2源として活用する以外に、CH4の完全酸化を抑制して部分酸化 に留めることで CO2ではなく化学的に付加価値が高いメタノール(CH3OH)等に転換させることも持続可能社会の実現に向け て重要な課題である。新たなオペランド観測を開発しそれらを高度に駆使することで、触媒表面でキャリア(電子・正孔)や 分子が織りなす複雑な化学反応の実像に迫りたい。それにより、反応活性の増大のみならず反応選択性の自在制御をもたら す "表面エンジニアリング"の指針を提示・実証し、表面科学的知見に基づく革新的触媒開発の方向性を切り拓き、材料開 発研究に貢献していきたいと考えている。

謝辞

本稿で紹介した研究は、JST さきがけ(JPMJPR16S7)及び JSPS 科研費(17H06087、19H00865)の支援の元で行われたものである。本研究を中心的にすすめた大学院生の佐藤宏祐君をはじめ、本研究構想に関わって下さった多くの研究者の方々にこの場を借りて謝意を表する。

参考文献

1) K. Shimura, T. Yoshida, H. Yoshida, J. Phys. Chem. C, 114, 11466 (2010).

- 2) K. Villa, S. M.-López, J. R. Morante, T. Andreu, Appl. Catal. B, 187, 30 (2016).
- 3) 天野史章、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、24,23 (2021)
- 4) A. Kudo, Y. Miseki, Chem. Soc. Rev. 38, 253 (2009)
- 5) G. Fazio, L. Ferrighi, C. D. Valentin, Nano Energy 27, 673 (2016)
- 6) C. L. Muhich Y. Zhou, A. M. Holder, A. W. Weimer, C. B. Musgrave, J. Phys. Chem. C, 116, 10138 (2012).
- 7) A. Yamakata, T. Ishibashi, H. Onishi, Chem. Phys. Lett. 333, 271 (2001)
- 8) Y. Tamaki, K. Hara, R. Katoh, M. Tachiya, A. Furube, J. Phys. Chem. C 113,11741(2009)
- 9) K. Shirai, T. Sugimoto, K. Watanabe, M. Haruta, H. Kurata, Y. Matsumoto, Nano Lett. 16, 1323 (2016).
- 10) K. Shirai, G. Fazio, T. Sugimoto, D. Selli, L. Ferraro, K. Watanabe, M. Haruta, B. Ohtani, H. Kurata, C. D. Valentin, Y. Matsumoto,
- J. Am. Chem. Soc. 140, 1415 (2018).
- 11) H. Sato, T. Sugimoto, Vac. Surf. Sci. 63, 476 (2020)
- 12) S. J. Pearton, J. Yang, P. H. Cary, F. Ren, J. Kim, M. J. Tadjer, M. A. Mastro, Appl. Phys. Rev. 5, 011301 (2018).
- 13) B. L. Mojet, S. D. Ebbesen, L. Lefferts, Chem. Soc. Rev. 39, 4643 (2010).
- 14) M. Yabuta, T. Takayama, K. Shirai, K. Watanabe, A. Kudo, T. Sugimoto and Y. Matsumoto, J. Phys. Chem. C, 118, 10972 (2014).
- 15) T. Sugimoto, N. Aiga, Y. Otsuki, K. Watanabe, Y. Matsumoto, Nature Phys. 12, 1063 (2016).
- 16) T. Sugimoto, Mol. Sci. 14, A0112 (2020).
- 17) T. Sugimoto, Y. Kunisada, K. Fukutani, Phys. Rev. B 96, 241409(R) (2017)

著者紹介

杉本敏樹(すぎもととしき)

- 分子科学研究所 物質分子科学研究領域·准教授
- 略歷: 2011年 東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻 博士後期課程修了
 - 2011年 日本学術振興会 特別研究員 (DC2, PD)
 - 2012年 京都大学大学院理学研究科化学専攻 助教
 - 2016年 JSTさきがけ研究者[革新的触媒領域](兼任)
 - 2018年 分子科学研究所 物質分子科学研究領域 准教授
 - 2019年 JSTさきがけ研究者 [革新光領域] (兼任)
 - 2020年 理化学研究所 放射光科学研究センター 客員研究者 (兼任)
 - 2021年 文部科学省 学術調査官(兼任)

現在の研究分野/テーマ:物質の表面界面における分子集合体の物性・機能・量子ダイナミクスの解明、新規分光法の開発 と物質分子科学研究への応用



「単分子誘電体」の開発

広島大学大学院先進理工系科学研究科 伊藤(加藤) 智佐都 広島大学大学院先進理工系科学研究科 JST さきがけ 西原 禎文

1. はじめに

現在、AIやビッグデータを活用したIoTの急激な発展により超スマート化された社会が実現しようとしている。しかし 方で、それらを支える基盤技術の一つである不揮発性メモリの記録密度はほどなく物理的限界に到達すると予測されてい る。不揮発性メモリの記録素子としてよく使用されている強磁性体や強誘電体は、外部に磁場あるいは電場が無くても磁気 双極子または電気双極子が整列しており、自発的な磁化(自発磁化)や分極(自発分極)を有する。強磁性体を使った不揮 発性メモリは磁化の方向(N極あるいはS極の向き)をそれぞれ0と1に割り当てることで情報を記録しており、強誘電体のも のでは分極の方向で情報を格納している。これらが強磁性や強誘電性を示すためには結晶内の磁気双極子または電気双極子 が長距離で秩序化する必要があるため、微細化が進むと結晶構造由来のこれらの性質は失われる。その結果、記録密度には 限界値が存在し、その値は理論的に1Tbit/inch²程度と算出されている^{1,2}。

ー方で、1993年に報告された単分子磁石は、従来の強磁性体の理論を覆し一分子で強磁性体に特有の磁気履歴曲線(ヒス テリシスループ)を示すことから、次世代の記録素子として多くの注目を集めた³。単分子磁石は自発磁化の他にも磁化の量 子トンネル現象を示すことから超高密度メモリデバイスや量子デバイスへの応用が期待されているが、極低温領域でしかそ の性質を発現できないことが応用研究におけるボトルネックとなっている。そこで本研究では、単分子磁石の発現メカニズ ムを誘電体に適用することで、一分子で強誘電的な分極履歴や自発分極挙動を示す「単分子誘電体」の開発を目指した。 本研究では、分子間の相互作用が小さい分子性金属酸化物の一種であるPreyssler型ポリオキソメタレート([P₅W₃₀O₁₁₀]¹⁵⁻)

に着目した4。5つのリン、30個のタングステン、110 個の酸素原子から成るこの分子は図1aに示すよう に中心に空洞があるドーナツ状構造を有しており、 この空間に金属イオン(Mⁿ⁺)を内包することがで きる5。本研究では、1つのTb³⁺イオンを内包した [TbP₅W₃₀O₁₁₀]¹²⁻(Tb-P₅W₃₀)を用いて実験を行った。 単結晶X線構造解析の結果より、Tb-P5W30は100K以 上で中心対称を有する空間群Pnmaに属しているこ とが分かった。内包されているTb³⁺イオンは空洞の 中心からずれた上下2か所に占有率0.5で存在してお り、一つのTb³⁺イオンが2箇所の安定サイトのどちら かに存在していることが示唆された。そのため、こ の分子はTb³⁺イオンの停止サイトに由来した2種類 の分極方向を有しており、Tb³⁺イオンが他方に移動 することで分子分極の反転が生じる(図1b)。この イオン移動にエネルギー障壁(UE)が存在するとき、 障壁よりも十分低い温度域ではTb³⁺イオンはサイト 間を移動できず分子分極は凍結する(図1c)。さら に、この温度域で外部電場を印加することでイオン 移動を強制的に誘起できる為、単一分子での自発分 極および分極反転が実現できると考えられる。



図1. (a)Preyssler型ポリオキソメタレートの分子構造。1つのTb³⁺イ オンが内部空洞に内包されている場合、2か所の安定サイトのどち らかに存在している。(b)内包イオンの停止サイトによって分子分 極が反転する様子。(c)2か所の安定サイト間にエネルギー障壁があ り、分極二極小ポテンシャル構造を形成するときの模式図。

2. 実験方法

Tb-PsW30は、すでに報告されている方法に従って合成し、K,Na塩として単結晶を得た⁶。得られた結晶は空気中で結晶水の脱離により瞬時に劣化してしまうため、**Tb-PsW**30結晶を353 Kで4時間真空乾燥させ完全に脱水した後、粉末X線でピークが生じなくなるまですり潰し、圧縮して作製したペレットを用いて各種電気測定を行った。

誘電率の温度・周波数依存測定は四端子法を用い、100-400Kの温度範囲、150-2MHzの周波数で行った。また、分極-

電場測定(P - E測定)はリーク電流等の非強誘電的な寄与を取り除くためにpositive-up-negative-down (PUND)法を採用して行った⁷。分極 - 温度測定 (P - T測定)は、250 K以下で±0.55 kV/cmを印加しながら冷却し、100 Kで電場を切った後、昇温時に観測された焦電電流を積分することで自発分極値Pを見積もった。

3. 結果

3-1. 誘電率の温度・周波数依存性

Tb-P5W30のペレット試料を用いて誘電 率の温度・周波数依存測定を行った結果、 100 - 400 Kの範囲で強誘電相転移は観測 されなかった。一方で、図2aに示した誘電 損失(tan \delta)の温度・周波数依存曲線では、 高温領域と低温領域において周波数の低 下に従ってピーク温度が低温側にシフト する熱活性型の周波数分散が観測され た。各周波数とそれに対応するtan δ曲線 のピーク温度からアレニウスプロットを 描くと、高温領域の周波数分散から見積 もられたエネルギー障壁は0.96 eV、ブロ ッキング温度(Tb³⁺イオンが停止する温 度、ここでは周波数f = 0.1 Hzとした)は 286 Kと見積もられた(図2b)。一方で、 低温領域の周波数分散から見積もられた エネルギー障壁とブロッキング温度はそ れぞれ、0.48 eV、163 Kであった。

3-2. 分極-電場測定(P-E測定)

図2cにPUND法を用いて測定した**Tb-**PsW30のP-E測定結果を示す。0.100 Hzの 電場掃引速度を用いて測定したところ、 290 Kにおいて明確な分極ヒステリシス が観測された。また、最大印加電場を±2.0 kV/cmに固定して自発分極の温度依存性 を測定したところ、300 Kで自発分極値は



図2. (a)**Tb-PsW30**の誘電率測定から得られた誘電損失(tan δ)の温度・周波 数依存性。高温領域と低温領域で周波数分散が観測された。(b)高温・低温領 域で観測されたtan δ の周波数分散についてのアレニウスプロット。(c)P - E曲線の温度依存性と(d)自発分極の温度依存性。(e)290 KにおけるP - E曲線の 電場依存性。(f)焦電電流から見積もった自発分極の温度依存性。

最大となった(図2d)。この温度は、誘電率測定における高温領域の周波数分散から見積もられたブロッキング温度とよく 一致している。以上の結果より、分子内のTb³⁺イオン移動は誘電率測定の高温領域の緩和過程と関係していることが示唆さ れた。

次に、290 Kで最大印加電場を変化させて測定を行ったところ、±4.0 kV/cmで分極は概ね飽和し、そのとき分極値は約6 μ C/cm²を示した(図2e)。この値はTb-P₅W₃₀の結晶構造から算出した分極値にランダム配向係数を考慮した値、1.4 μ C/cm² よりも大きく、代表的な無機強誘電体である硫酸トリグリシンの自発分極値と同程度であった⁸。一方、低温領域における誘電緩和の原因を調査するために低温領域の周波数分散から見積もったブロッキング温度付近で*P* – *E*測定を行ったところ、コンダクタンス成分の増加に起因するバナナ型ループが観測された。この結果より、低温領域における緩和過程はTb-P₅W₃₀のカウンターカチオンの揺らぎや電気的な効果等Tb³⁺イオンの移動とは別の原因により生じていることが示唆されたが、その起源については現在調査中である。

3-3. 分極-温度測定(P-T測定)

図2fに**Tb-P₅W₃₀**の自発分極値を100 Kで得られた値で規格化した値、P / P_{100K}の温度依存性を示す。測定は昇温速度0.5 K/minおよび2.0 K/minを用いて行った。昇温速度0.5 K/minのとき、P / P_{100K}曲線は200 Kから減少し始め、約290 Kで自発分極

は消失した。しかし、より速い昇温速度2 K/minで測定を行ったところ、分極消失温度は高温側にシフトした。この挙動は、 昇温速度に関わらず転移温度で自発分極が消失する一般的な強誘電体のものとは異なっており、Tb-PsW30が明確な強誘電 転移温度を持たないことを示唆している。従って、Tb-PsW30の強誘電的な挙動は強誘電物性を起源としておらず、遅い分極 緩和現象に由来していると考えられる。すなわち、高温領域で観測された誘電緩和はポリオキソメタレート分子内部におけ るTb³⁺イオンの安定サイト間移動に起因しており、その動きが止まる温度(ブロッキング温度)付近で遅い分極緩和現象に 由来する分極ヒステリシスや自発分極が発現したとすると、全ての結果を矛盾なく理解することができる。これらの結果よ り我々は、Tb-PsW30は単一分子で強誘電的な挙動を示す「単分子誘電体」であると考えた。

3-4. ポリマー分散試料の測定

上記の結論を支持するために、ポリマー内にTb-PsW30を分散させた試料でP-EおよびP-T測定を行った。単一分子内の挙動によって強誘電的な性質を示しているならば、分子間の相互作用が弱く、かつ非結晶状態であっても同様の挙動が観測できるはずである。そこで、ポリメタクリル酸メチル (PMMA) ポリマーにTb-PsW30を分散させた試料 (PMMA@Tb-PsW30) を作製した。この試料は、テトラブチルアンモニウム (TBA)をカウンターカチオンとするTb-PsW30とPMMAをクロロホルムに溶解させた後、溶媒を蒸発させることで得た。また、ポリオキソメタレート分子の凝集化が起こっていないことを電子線マイクロアナライザ解析 (EPMA) によって確認した。

PMMA@Tb-PsW30についてPUND法を用いたP – E測定を行った ところ、小さなヒステリシスループが観測された(図3a)。さらに 6.9 kV/cmの外部電場を印加したP – T測定では明確な焦電電流が観 測され、昇温速度を0.5 K/minから2.0 K/minに変化させるとTb-PsW30 の場合と同様に焦電電流曲線は高温側にシフトした(図3b)。これ らの結果は、分極ヒステリシスや自発分極が個々のポリオキソメタ レート分子に由来するものであり、分子間の相互作用に起因したも のではないことを明確に示している。



図3. PMMA (Polymethyl methacrylate)樹脂内にポリオ キソメタレート分子を分散させた試料 (PMMA@Tb-PsW30)を用いて測定した(a)P – Eヒ ステリシスと(b)焦電電流の温度依存性。写真は PMMA@Tb-PsW30試料。

4. 最後に

本研究において我々は、Tb³⁺イオンを内包したPreyssler型ポリオキソメタレートについて誘電率の温度依存性、P-E、P-T測定を行い、この化合物が室温以上で分極ヒステリシスや自発分極を示す「単分子誘電体(Single-Molecule Electret, SME)」であることを示した⁹。

同様の単分子システムを有する単分子磁石³や単イオン磁石¹⁰は、はスピン反転に必要なエネルギー障壁(U_M)を持つ二重 井戸型ポテンシャル構造により、遅い磁気緩和現象を示す。この緩和過程は本系と同様に、交流磁化率の温度依存測定にお いて周波数分散として観測され、ブロッキング温度以下では長距離秩序を伴わない磁気ヒステリシスが観測される^{3,11,12,13}。 しかし、磁化反転のエネルギー障壁の高さを決めるゼロ磁場分裂パラメータやスピン量子数を制御することは極めて難しい ため、これらのブロッキング温度は極低温領域にとどまっており、近年ようやく60 Kに到達したところである^{14,15}。

一方で「単分子誘電体」では、電気双極子モーメントが反転するエネルギー障壁およびブロッキング温度を単分子磁石お よび単イオン磁石より飛躍的に向上させることに成功し、室温で分極ヒステリシスを示す。また、本研究において開発した 「単分子誘電体」は水や有機溶媒に可溶であるため、ウェットプロセスでのデバイス作製が可能であることなど、応用開発 への利点も持つ。「単分子誘電体」は、「強誘電的性質の発現には長距離秩序が不可欠である」という従来の理論を覆す物 質であり、今後さらなる機能発現やデバイス応用への発展が期待されている^{16,17}。実際に、本研究グループでは「単分子誘電 体」を用いたデバイス開発やさらなる物性発現を目指し、現在研究を行っている。

参考文献

- 1) R. Wood, *IEEE Trans. Magn.*, **36**, 36 (2000).
- 2) Y. Shiroishi, K. Fukuda, I. Tagawa, H. Iwasaki, S. Takenoiri, H. Tanaka, H. Mutoh, N. Yoshikawa, *IEEE Trans. Magn.*, **45**, 3816 (2009).
- 3) R. Sessoli, D. Gatteschi, A. Caneschi, M. A. Novak, *Nature*, 365, 141 (1993).
- 4) C. Preyssler, Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 30 (1970).
- 5) M. H. Alizadeh, S. P Harmalker, Y. Jeannin, J. Martin-Frère, M. T. Pope, J. Am. Chem. Soc., 107, 2662 (1985).
- 6) I, Creaser, M. C. Heckel, R. J. Neitz, M. T. Pope, Inorg. Chem. 32, 1573 (1993).
- 7) S. Horiuchi, Y. Tokuranag, G. Giovannetti, S. Picozzi, H. Ito, R. Shimano, R. Kumai, Y. Tokura, Nature, 463, 789 (2010).
- 8) B. T. Matthias, C. E. Miller, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **104**, 849 (1956).
- C. Kato, R. Machida, R. Maruyama, R. Tsunashima, X. M. Ren, M. Kurmoo, K. Inoue, S. Nishihara, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 57, 13429 (2017), *Angew. Chem.* 130, 13617 (2018).
- 10) N. Ishikawa, M. Sugita, T. Ishikawa, S. Koshihara, Y. Kaizu, J. Am. Chem. Soc., 125, 8694 (2003).
- 11) M. A. Novak, W. S. D. Folly, J. P. Sinnecker, S. Soriano, J. Magn. Magn. Mater., 294, 133 (2005).
- 12) D. Gatteschi, R. Sessoli, J. Villain, *Molecular Nanomagnets*, Oxford University Press, Oxford (2006).
- 13) C. Paulsen, J. -G. Park, B. Barbara, R. Sessoli, A. Caneschi, J. Magn. Magn. Mater. 140–144, 379 (1995).
- 14) C. Goodwin, F. Ortu, D. Reta, N. Chilton, D. Mills, Nature, 548, 439 (2017).
- 15) F. -S. Guo, B. M. Day, Y. -C. Chen, M. -L. Tong, A. Mansikkamäki, R. A. Layfield, Angew. Chem. Int. Ed., 56, 11445 (2017).
- 16) K. K. Zhang, C. Wang, M. H. Zhang, Z. B. Bai, F. F. Xie, Y. Z. Tan, Y. Guo, K. J. Hu, L. Cao, S. Zhang, X. Tu, D. F. Pan, L. Kang, J. Chen, P. H. Wu, X. F. Wang, J. L. Wang, J. M. Liu, Y. Song, G. H. Wang, F. Q. Song, W. Ji, S. Y. Xie, S. F. Shi, M. A. Reed, B. G. Wang, *Nature Nanotechnol.*, **15**, 1019 (2020).
- 17) S. Nishihara, Nature Nanotechnol., 15, 966 (2020).

著者紹介

伊藤(加藤) 智佐都(いとう(かとう) ちさと)

広島大学大学院先進理工系科学研究科・博士研究員

略歴:2014年4月-2017年3月 日本学術振興会特別研究員(DC1)、2017年3月 広島大学大学院 理学研究科化学専攻博士課程後期修了(博士(理学))、2017年4月-2021年4月 日本分光株式会 社IRシステム課、2021年6月-広島大学大学院先進理工系科学研究科博士研究員 現在に至る 現在の研究分野/テーマ:ポリオキソメタレートの電気物性評価、単分子誘電体の物性評価



広島大学大学院先進理工系科学研究科・教授

略歴:2004年3月 北海道大学大学院地球環境科学研究科博士後期課程修了、博士(学術)取得。 2003年4月-2005年3月 日本学術振興会特別研究員、2005年4月-2010年3月 大阪府立大学大学院理 学系研究科物理科学専攻・助教、2010年4月-2020年3月広島大学大学院理学研究科・准教授を経て 2020年4月より現職。2011年 文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞、2019年よりJSTさきがけ研究 員(兼任)。

現在の研究分野/テーマ:動的機構を有する分子結晶の開発と物性評価





■お知らせ■

□ **Pacifichem 2021** Symposium #304 "Inorganic Oxide and Hydroxide Nanosheets: Toolkits for Structurally and Functionally Designed Nanomaterials"

Pacifichem 2021はオンラインで開催されることとなりました。シンポジウム#304のポスターおよび口頭セッションは以下の日程で行われます。本シンポジウムはアジアからの参加者が多く、なるべく日本のみなさまにも参加しやすい時間帯となるよう編成しています。オンラインではありますが、ナノシートにかかわる研究者の 交流とディスカッションを深める機会となればうれしく存じます。

以下はオーガナイザーがPacifichemから得た情報を編集したもので、日本時間で表しています。最新情報は、 Pacifichem公式サイト<u>https://pacifichem.org/</u>でご確認ください。

日付	開始	終了	演題		
12月18日	14:00	16:00	Magnetic bimetallic hydroxide nanosheets for the clean-up of wastewater	Lee, Ha-Jin	
12月18日	14:00	16:00	Development of rhodium oxide nanosheet via layered oxide material	Saida, Takahiro	
12月18日	14:00	16:00	High efficacy of co-hybridized metal oxide and graphene nanosheets as a hybridization matrix for exploring efficient photocatalyst	Kwon, Nam Hee	
12月18日	14:00	16:00	Reaction efficiency of singlet oxygen photogeneration sensitized by non-aggregated zinc phthalocyanine on clay nano-sheet surface	Fujimura, Takuya	
12月18日	14:00	16:00	Boosting visible-light-driven photocatalytic performance of waxberry-like CeO_2 by samarium doping and silver QDs anchoring	Yang, Hui	
12月18日	14:00	16:00	Preparation of Fe ³⁺ ion/ Pt ²⁺ -co-modified brookite TiO ₂ for highly efficient degradation of volatile organic compounds under visible light	Cao, Yu	
12月18日	14:00	16:00	Synthesis of silvlated nanosheets by using a degradable polymer gel	Tanaka, Kazuki	
12月18日	14:00	16:00	Crucial role of crystal defect in hybridization matrix in exploring strongly-coupled efficient hybrid electrocatalysts	Jin, Xiaoyan	
12月18日	14:00	16:00	Synthesis of nanosheet liquid crystal/elastomer nanocomposite by using gel template	Shiyama, Akira	
12月18日	14:00	16:00	Columnar nematic liquid crystal of monodisperse titanate nanosheets exchanged with dodecyltrimethylammonium	Nakashima, Yuji	
12月18日	14:00	16:00	An effective lattice engineering way of the defect and stacking structure of inorganic nanosheets for optimizing their electrode and electrocatalyst performances	Gu, Tae-Ha	
 口頭セッション1 12月21日 5時—7時					
日付	開始	終了	演題		
12月21日	5:00	5:10	Opening remarks	Nakato, Teruyuki	
12月21日	5:10	5:40	Enhanced electrochromic properties of thin films based on NiAl layered double hydroxides nanoclusters	Prevot, Vanessa	
12月21日	5:40	6:00	Synthesis of metal phyllosilicate nanosheets by reactive laser ablation in liquid	Tibbetts, Katharine	
12月21日	6:20	6:40	Removal mechanism of Cu^{2+} by Mg-Al layered double hydroxide intercalated with CO_3^{2-}	Yang, Xinyi	
12月21日	6:40	7:00	Exceptionally stable green rust, an only-iron layered double hydroxide	Ide, Yusuke	

ポスターセッション 12月18日 14時—16時

日付	開始	終了	演題	
12月21日	8:00	8:30	Liquid crystalline nanosheets with structural color	Miyamoto, Nobuyoshi
12月21日	8:30	9:00	Structural coloration developed by oxide nanosheet colloids	Mouri, Emiko
12月21日	9:20	9:40	Stimuli-responsive materials consisting of imogolite, cylindrical-shaped aluminum silicate	Shikinaka, Kazuhiro
12月21日	9:40	10:10	Optical manipulation of inorganic nanosheets	Kawamata, Jun
12月21日	10:10	10:30	Selective adsorption of organic molecule on the optically manipulating single layered fluorohectorite	Takumi, Harada
12月21日	10:50	11:10	Liquid crystalline binary nanosheet colloids of niobate and clay in an electric field	Nakato, Teruyuki
12月21日	11:10	11:30	Significance in nanosheet assembly for realization of plasmonic photoluminescence of Cu nanoparticles	Miyagawa, Masaya
12月21日	11:30	11:50	Addition effect of halide ion on the noble metals supporting reaction onto titanate nanosheets	Yoshioka, Daisuke
口頭セッシ	/ョン3	12月22	2日13時—16時30分	
 口頭セッシ 日付	/ョン3開始	12月22 終了	2日13時—16時30分 演題	
ロ頭セッシ 日付 12月22日	(ヨン3)開始13:00	<u>12月22</u> 終了 13:30	2日13時—16時30分 演題 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces	Okada, Tomohiko
ロ頭セッシ 日付 12月22日 12月22日	×ョン3 開始 13:00 13:30	<u>12月22</u> 終了 13:30 13:50	2日13時—16時30分 演題 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups	Okada, Tomohiko Muramatsu, Keisuke
口頭セッシ 日付 12月22日 12月22日 12月22日	/ヨン3 開始 13:00 13:30 13:50	<u>12月22</u> 終了 13:30 13:50 14:10	2日13時—16時30分 演題 相対 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups Grafting reaction of trimethylphosphate onto interlayer surfaces of kaolinite	Okada, Tomohiko Muramatsu, Keisuke Machida, Shingo
口頭セッシ 日付 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日	/ヨン3 開始 13:00 13:30 13:50 14:30	<u>12月22</u> 終了 13:30 13:50 14:10 14:50	注目13時—16時30分 演題 相対 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups Grafting reaction of trimethylphosphate onto interlayer surfaces of kaolinite Efficient photocatalytic activation of C-H bonds by spatial control of heteroatoms on the layered silicate	Okada, Tomohiko Muramatsu, Keisuke Machida, Shingo Tsunoji, Nao
口頭セッシ 日付 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日	 ヨン3 開始 13:00 13:30 13:50 14:30 14:50 	<u>12月22</u> 終了 13:30 13:50 14:10 14:50 15:20	注日13時—16時30分 演題 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups Grafting reaction of trimethylphosphate onto interlayer surfaces of kaolinite Efficient photocatalytic activation of C-H bonds by spatial control of heteroatoms on the layered silicate Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous Pt-loaded TiO ₂ /cellulose suspension using layered solid acids as an excellent additive	Okada, TomohikoMuramatsu, KeisukeMachida, ShingoTsunoji, NaoSaito, Kanji
口頭セッシ 日付 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日 12月22日	 ヨン3 開始 13:00 13:30 13:50 14:30 14:50 15:40 	12月22 終了 13:30 13:50 14:10 14:50 15:20 16:10	注目13時—16時30分 演題 Hydrated silicate layer formation on solid surfaces Bottom-up preparation routes for metal hydroxide nanosheets through in situ surface modification with alkoxy groups Grafting reaction of trimethylphosphate onto interlayer surfaces of kaolinite Efficient photocatalytic activation of C-H bonds by spatial control of heteroatoms on the layered silicate Enhanced photocatalytic hydrogen production from aqueous Pt-loaded TiO ₂ /cellulose suspension using layered solid acids as an excellent additive Versatile roles of monolayered inorganic nanosheets in multifunctional nanohybrids	Okada, TomohikoMuramatsu, KeisukeMachida, ShingoTsunoji, NaoSaito, KanjiHwang, Seong-Ju

口頭セッション2 12月21日 8時—11時50分

■関連学会レポート■・

第10回サマーセミナー

秋田大学 齊藤寬治

1. 概要

2021年9月12日から13日にかけて日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第10回サマーセミナーがZoomによる フルリモート形式で開催された。本サマーセミナーではテーマを「固体触媒材料の最前線と展望」とし、触媒科学の分野で 活躍される2名の講師の先生方に招待講演を頂いた。阿部竜先生(京都大学)からは「人工光合成に向けた可視光応答型半 導体光触媒系の開発」、鳥屋尾隆先生(北海道大学)からは「*In situ/operando*分光を用いた固体触媒研究」という演題で それぞれご講演頂き、新規固体(光)触媒の開発と最先端の評価技術について刺激的なご講演を頂いた。また一般ロ頭発表 として小川誠先生(VISTEC)、津野地直先生(広島大学)、Esmail Doustkhah博士(物質・材料研究機構)にご発表頂くと ともに、学生による発表8件を行なった。初のオンライン開催となった本サマーセミナーには70名近い参加者があり、2日 間にわたり活発な質疑応答が行われた。

2. プログラム

1日目 13:30-13:50 開会挨拶・活動報告 井出裕介(物質・材料研究機構) 13:50-14:35 招待講演「人工光合成に向けた可視光応答型半導体光触媒系の開発」 阿部竜(京都大学) 14:35-14:50 休憩 14:50-15:50 一般口頭発表(3件) 15:50-16:05 休憩 16:05-16:45 一般口頭発表(2件) 2日目 09:00-09:45 招待講演「In situ/operando分光を用いた固体触媒研究」 鳥屋尾隆(北海道大学) 09:45-10:45 一般口頭発表(3件) 10:45-11:00 休憩 11:00-12:00 一般口頭発表(3件) 12:00-12:10 総評 及び 表彰式

3. 参加者数および発表件数

招待講演者2名,一般参加者21名,学生43名 招待講演2件,一般口頭発表11件

4. 受賞者

優秀講演賞(日本化学会 「低次元系光機能材料研究会」)小谷 哲(京都大学) 優秀講演賞(日本化学会 「低次元系光機能材料研究会」)南 佑弥(山口大学) 優秀講演賞(日本粘土学会「粘土鉱物を利用した革新的材料創製グループ」)中瀬 勝則(信州大学) 優秀講演賞(西日本ナノシート研究会)石井 佑典(京都大学) ■関連学会レポート■ー

第9回 次世代天然ガス利用を考える若手勉強会

広島大学、津野地直

2021年11月20日,本研究会の協賛行事である「第8回 次世代天然ガス利用を考える若手勉強会」が開催されました。メタンやC0₂などC1系化合物の次世代利用技術に関して、国内・国外の新進気鋭の先生方による話題提供がありました。

プログラム

13:30-13:35 開催趣旨説明 静岡大学 渡部 綾先生

13:35-14:35 漢陽(ハニャン)大学 Youn Jeong Jang 先生

[Photoelectrochemical CO2] conversion from catalyst to system]

14:35-15:00 東京工業大学 井口 翔之 先生

[Electroreduction of CO2 to CO using a solid-polymer-electrolyte electrolysis cell]

15:00-15:25 東京大学 品川 竜也 先生

[Development and understanding of electrocatalysts for selective reduction of carbon dioxide]

15:25-15:40 休憩

15:40-16:05 三菱ケミカル株式会社 村上 洸太 先生

「Ammonia synthesis using surface protonics and catalyst design based on DFT calculation」 16:05-16:30 北海道大学 鳥屋尾 隆 先生

[Enabling catalyst discovery through extrapolative machine-learning approach]

16:30-16:55 東北大学 薮下 瑞帆 先生

[Heteroatom-containing zeolite catalysts prepared from amorphous metallosilicates for oxidative conversion of methane]

16:55-17:55 国立台湾大学 Yi-Pei Li先生

[Tuning of zeolite catalysts: computer-aided mechanism discovery and catalysis engineering]

■編集後記■

この度、低次元系光機能材料研究会ニュースレター第25号が刊行の運びとなりました。本号では、低次元材料、光機能材料、分光などをキーワードに、6つのトピック記事を掲載しました。前号に引き続き特集テーマは設けませんでしたが、ご執筆いただいた先生方のご研究に対する熱い想いと、編集委員の趣味(?)をいっぱいに詰め込んだ1冊となりました。原稿依頼から発行までの時間が短く、無理なお願いにも関わらず、ご快諾・ご執筆いただいた先生方に深く感謝申し上げます。本会に馴染みの深い先生はもちろんのこと、初登場の先生もいらっしゃいますので、このニュースレターを契機に、"濃厚接触"していただき、学術的な交流・共同研究などに発展することを祈念しております。(小河)

2021年12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 25号 編集委員

小河 脩平

高知大学 農林海洋科学部

由井 樹人

新潟大学 大学院 自然系

津野地 直

広島大学 大学院先進理工系科学研究科