

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26号

(2022年8月)

1. 巻頭言
「自由発想研究のススメ」
科学技術振興機構 橋本 和仁
3. レビュー
「液状 π 共役分子の創成および発光・発電機能」
NIMS MANA 中西 尚志
9. レビュー
「形状記憶高分子を用いたバイオアクティブ界面の創製」
NIMS 機能性材料拠点 宇都 甲一郎
13. トピック
「トランジスタ構造を利用した固体電解質界面における電気二重層効果の定量評価」
NIMS MANA 土屋 敬志
寺部 一弥
16. トピック
「分子/ポリマー/果物と層状ケイ酸塩の相互用」
NIMS MANA 江口 美陽

18. トピック

「原子構造解析に基づく低次元材料の物性と機能の
理解」

NIMS MANA 富中 悟史

20. 会告

22. おわりに

自由発想研究のススメ

科学技術振興機構 橋本和仁

わが国の研究力の長期低下傾向に歯止めがかかりません。特に基礎研究力の指標としてもよく使われる学術論文についてはご承知のとおり、ほとんどの分野で量・質ともに国際的地位を下げ続けています。物質・材料分野もその例外ではありません。

しかし、自慢話になってしまい恐縮ですが、実は筆者が2022年3月までいた物質・材料研究機構（NIMS）はこの限りではありません。例を挙げると、2016年に発表論文総数は1605、また論文の質的指標といえるトップ1%論文の割合は1.9%でしたが、ここ数年これらの数値は顕著に伸び、2021年は論文総数1914、トップ1%論文割合は2.5%となっています。その結果、近年は研究者1人当たりの論文数や論文1報当たりの引用数は、世界のトップ研究大学であるスタンフォード、ケンブリッジ、オックスフォード、MIT、Caltechなどに比肩するレベルになっています。

NIMSで近年、顕著に論文パフォーマンスが伸びた理由はいくつか考えられます。なかでも研究員すべてに対し、「エフォートの50%は原則、自分の好きな研究を行い、成果を必ず論文の形で世に出すこと」と、自由発想研究を奨励し、半ば強制したことが有効だったと筆者は思っています。自分の好きな研究を行うことが最も研究力を伸ばす手段となります。論文の数は増え、その質も向上していくことが期待できます。その上で国立研究開発法人としてのNIMSのミッション、つまり社会貢献につながる組織的プロジェクトや産学連携などの研究を残り半分のエフォートで行うのです。半分は自分の好きなように研究をやっているのですから、「お仕事」であるNIMSのミッションとしての研究からも質の高い論文が出てくるであろうことは述べるまでもありません。

さて、これを大学に当てはめてみましょう。大学教員のミッションは半分が教育、半分は研究でしょう。この研究に充てられるエフォートは原則、すべて自由発想研究に充てるべきというのが筆者の考えです。大学人が最初から「社会に役立つ研究を」などと考える必要はありません。ぜひ自由に発想を膨らませて研究力を高め、成果を論文として発表すべきです。その自由な研究から出てきた成果が、もし社会に役立つ成果になる可能性があるのであれば、そこから社会貢献を視野に入れた研究へと展開するとよいでしょう。しかし、「なんちゃって応用研究」はだめです。社会のために役立つには、競合する技術より優れていなければ意味がありません。真摯に自分の成果が既存技術や競争技術より優位性をもっているか検討する必要があります。

国のファンディングシステムから見ると、自由発想研究を支援するのは主として科研費、つまり日本学術振興会（JSPS）の科学研究費補助金です。科研費で行う研究課題の選定の際は、政府の要請はもちろん、社会的必要性をも考慮する必要は全くないと思います。自らが面白い、あるいは学術的な価値が高いと思うテーマを選ぶべきです。そうして研究者として自由に羽ばたき、論文を世に発表していただきたいと思います。

一方、社会的課題解決に貢献する研究を支援するのは科学技術振興機構（JST）や日本医療研究開発機構（AMED）、さらに新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の資金です。特にJSTは社会課題解決につながる研究のうち、基礎研究部分を主としてカバーすることをミッションとしています。科研費で出てきた優れた成果のうち、社会貢献につながる可能性のある研究を支え、発展させることがJSTの最も重要な使命です。当然その過程で、成果を優れた論文として発表していくことを要求します。

現在、このようにファンディングがうまくつながり、優れた研究が途切れなく続くようにするための仕組みづくりを進めています。ぜひとも、日本の基礎研究力のV字回復につなげていきたいと思っています。でも、研究するのは皆さんです。皆さんの奮闘を大いに期待しています。

著者紹介

橋本和仁（はしもとかずひと）

科学技術振興機構・理事長 東京大学・名誉教授

略歴：1984年理学博士（東京大学）。1980年分子科学研究所技官。1984年同助手。1989年東京大学工学部講師。1991年東京大学工学部教授。1997年東京大学先端科学技術研究センター教授。2004年同所長（2007年まで）。2003年東京大学大学院工学系研究科教授。2015年東京大学総長特別参与。2016年東京大学政策ビジョンセンター教授。2016年物質・材料研究機構理事長。2020年東京大学名誉教授。2021年より現職。主な受賞：2004年内閣総理大臣賞（産学官連携功労者）、2012年日本化学会賞、2017年Heinz Gerischer Award (The Electrochemical Society)、2019年紫綬褒章。主な著書：材料概論（岩波書店 2005年）、光触媒のしくみ（日本実業出版社 2000年）、田んぼが電池になる！（ウエッジ 2014年）。専門分野：物理化学、材料科学



■ レビュー ■

液状 π 共役分子の創成および発光・発電機能物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
中西尚志

1. はじめに

身体や衣服に直接装着可能な医療・ヘルスケア用の軽量・柔軟性に富むウェアラブル素子や、サイバー空間と実空間を融合させるメタバース等で活用できるハプティクス素子など、Eco-Society 5.0やWell-Being社会構築に向けた先端技術開発が近年活発に行われている。それらウェアラブル素子やハプティクス素子では、素材の柔らかさ・自由変形性と光・電子機能が両立する必要がある。そこで我々が着眼したのが、素材の究極の柔らかさ（流動性）を持つ常温液状の分子材料である¹⁾。さらに、水や汎用溶媒とは異なり、液体そのものに光・電子機能を持たせることを意識して材料開発を行った。光・電子機能を司る分子ユニットとして π 共役分子を採用し、 π 共役分子周りに柔軟、嵩高く且つ絶縁性の分岐アルキル鎖を導入することで不揮発性の常温液体材料を得ることに成功した²⁾。本レビュー記事では、アルキル化 π 共役分子液体の分子設計のコンセプト、液体基本物性、光学特性ならびに発電特性に関して、筆者らの研究を中心に紹介する。

2. 分子設計：アルキル- π エンジニアリング

一般的には、平面性の高い π 共役分子は有機半導体としての機能発現が研究対象となっており、自己組織化的に配向させることによるキャリア移動度の向上が目標とされることが多い。ごく最近では、二次元状に重合ネットワーク化して多孔性材料化も注目を集めているが、何れにしても π 共役分子は配列・配向することが必須である。これら戦略と真逆の考えとして、 π 共役分子を分子中隔離・孤立させて、分子配向は無視した材料を考案した。すなわち、バルク状態でありながら隣り合う π 共役分子間の相互作用が生じない様に π 共役分子骨格の周りに柔軟且つ嵩高い分岐アルキル鎖を導入する分子設計概念である（図1）^{1,2)}。導入する分岐アルキル鎖は高いエントロピーを有するため、比較的大きな π 共役分子であっても常温で液体化することができ、アルキル側鎖の絶縁性も相まって孤立した π 共役分子固有の光・電子機能をバルク状態でも発揮できる。先ずここでは、アルキル- π 共役分子液体の分子構造を2パターンに分けて説明する。

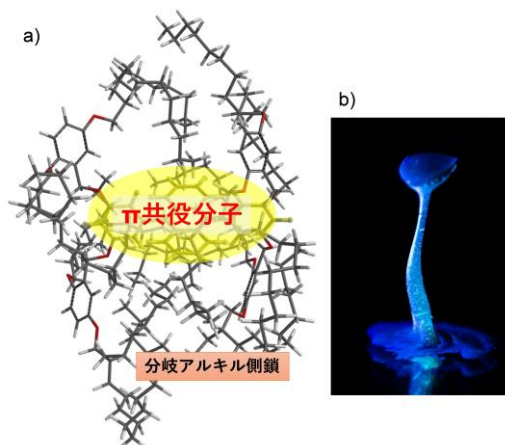


図1 (a) 分岐アルキル側鎖で π 共役分子を被覆した液体分子構造の三次元モデル. (b) 紫外光照射下、青色発光を示すアルキル化アントラセン液体.

2-1. Core-Shell型

アルキル- π 共役分子液体の中心（コア）に π 共役分子を配置し、その外郭に複数の分岐アルキル側鎖を導入することで、Core-Shell型の分子構造となる（図2a）。コアに配置した π 共役分子は、アントラセン^{3,4)}、ピレン⁵⁾、ジスチリルベンゼン⁶⁾、ポルフィリン⁷⁾、フタロシアニン⁸⁾等があり、他研究グループからもテトラフェニルエテン⁹⁾やピラーアレン¹⁰⁾などが同様の分子設計概念で液体材料を得ている。導入したアルキル側鎖数は4本~16本であり、 π 共役分子構造が大きいほど側鎖本数も多くなる傾向がある。

2-2. Head-to-Tail型

Head-to-Tail型では、 π 共役分子の片側に分岐アルキル鎖を導入することで常温液体を得ている（図2b）。一見、界面活性剤と同様の分子骨格に見えるが、 π 共役分子、アルキル鎖は何れも疎水性であることと、分岐アルキル鎖は直鎖アルキル鎖と比較してアルキル鎖間のvan der Waals相互作用が低く、十分に高いエントロピーを有するため自己組織化できず、アモルファス状の常温液体となっている。本分子設計で液化された π 共役分子は、ナフタレン¹¹⁾、ピレン⁵⁾、フラレーン（C₆₀, C₇₀）^{12,13)}等があり、他グループからもカルバゾール¹⁴⁾、キノキサリン¹⁵⁾、ジベンジジフェナジン¹⁶⁾等が報告されている。この際、導入したアルキル側鎖数は1本~3本であり、Core-Shell型と比較して少ない。そのため、 π 共役分子骨格の露出度は比較的高く、液体状態のアルキル- π 共役分子に同種の π 共役分子を投入する（例えばアルキル化C₆₀液体の系）ことで自己組織化が誘起さ

れ、光電導性を発電することができる¹³⁾。つまり、デバイス形状に依存せず液体状態のまま配置させた後、光導電性を誘起させたいタイミングで π 共役分子を別途投入することで系を活性化できるメリットが生じる。

2-3. 側鎖

図2cに π 共役分子骨格に有機合成的に導入するアルキル側鎖を示す。我々が好んで使っているアルキル側鎖は、Guerbet型分岐アルキル鎖¹⁷⁾であり、2-エチルヘキシル基 (2-C₂C₆) から2-ドデシルヘキサデシル基 (2-C₁₂C₁₆) まで様々な側鎖長を揃えることができる。また、分岐位置の炭素は光学活性となるが、我々は粘性の低下を期待して敢えてラセミ混合物を使用している。その他、直鎖アルキル基¹²⁾、多分岐型アルキル鎖³⁾、3,7,11-トリメチル-1-ドデシル基¹⁵⁾、(3Rまたは3S)-3,7-ジメチルオクチル基¹⁶⁾を利用するケースもある。また、炭化水素 (アルキル) 鎖の他に、シロキサン鎖やエチレングリコール鎖を導入して π 共役系分子を常温液化する例もある¹⁾。何れにしても、複数の側鎖を導入し、 π 共役分子間の相互作用を阻害すること、側鎖のエントロピーを利用して、 π 共役分子の液状化が達成されている。

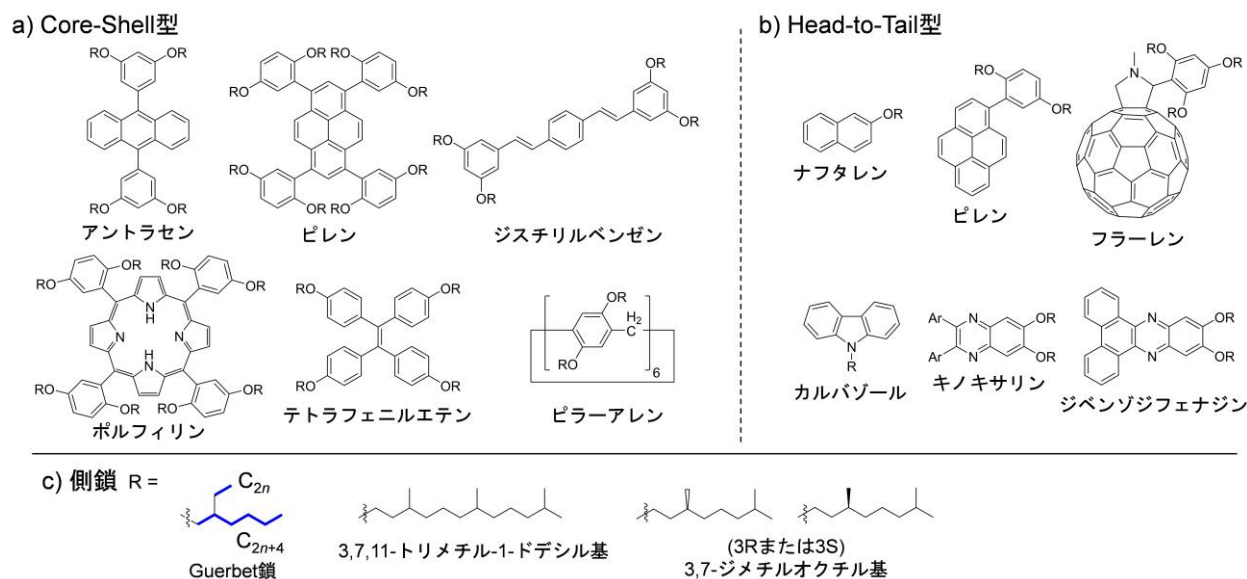


図2 アルキル- π 共役分子液体の分子構造； a) Core-Shell型、 b) Head-to-Tail型、 c) 側鎖。

3. 液体基本物性

3-1. 液体物性

アルキル化 π 共役液体分子を合成した際、先ず実施するのが液体物性の評価である。先ず、熱重量分析 (TGA) 測定で高温側の熱安定性の評価と同時に、残留溶媒を含んでいないかどうかを確認する。残留溶媒の有無は、¹H NMR測定においてもダブルチェックする。例えば、液体分子の塩化メチレン溶液から溶媒除去後、40~50 °Cの過熱下、減圧乾燥したサンプルを、重クロロホルム中で¹H NMR測定を行い、残量溶媒の有無を確認する。次に、示差走査熱量 (DSC) 測定において、融点やガラス転移温度が室温以下であることを確認する。3-2.で触れるが、DSCの測定条件を工夫することで、過冷却液体状態であるか否かの確認も重要である。また、アルキル- π 共役分子液体が安定に液体状態を保持する温度範囲に関しては、TGAの分解開始温度 (~350 °C) とDSCのガラス転移温度 (-50 °C) の間、約400 °Cの温度範囲で液体状態を示す系が多い¹⁾。

次いで、アモルファス状態 (=長距離秩序構造がない) を確認するためには、X線回折・散乱測定が有効である。特徴的なのは、広角側のアルキル鎖が熔融状態であることを示すブロードなハロに加え、小角側に隣り合う π 共役部位間の距離が同じくブロードなハロとして得られることにある。これは、アルキル側鎖で隔離された π 共役部位はランダムな配向状態でありながら、ある程度一定の距離間隔が保持されるために得られるハロであり、約2 nm程度の π 共役中心間距離として小角側に出現する³⁾。アルキル鎖の無秩序性は、赤外分光 (FT-IR) でも確認できる。一方、 π 共役部位間での相互作用の有無は、紫外可視吸収および蛍光スペクトル測定で、溶液中に単分子分散した状態のスペクトルからピークシフトが生じるか否かで判断可能である。

粘弾性体の物理的状態を判断するにはレオロジー測定は必須となる。例えば、ゲルと液体ではレオロジーの波形は異なる。例えば、貯蔵弾性率 (G')、損失弾性率 (G'') の大小関係で簡単に表すと、ゲルでは $G' > G''$ だが、液体では $G'' > G'$ となるのが一般的である。ニュートン液体の場合は、剪断速度に対して複素粘度が一定となるが、非ニュートン液体となる場合は、

一定とならず外れた挙動を示す。後者の場合は、分子間で π - π 相互作用が生じている、またはある一定サイズのクラスターを形成している可能性が示唆される¹²⁾。我々が創成してきたアルキル- π 共役分子液体の経験では、 π 共役骨格が小さな分子系ではニュートン液体¹¹⁾、大きな分子系では非ニュートン液体に分類されることが多い⁸⁾。粘度を支配するパラメーターとしては、分子サイズ（流体力学半径）、分子運動性、自由体積などが複合的に係わっている。これまでに、分子運動性に関しては、固体NMRを駆使して定性的ではあるが議論が可能であることが分かっている^{5,7)}。

3-2. 過冷却液体

常温で液体として得られたアルキル- π 共役分子液体は、稀に数週間から数ヶ月の保存の間に結晶化していることがある。これは最初に得られた液体状態は、常温では熱力学的に安定な液体状態ではなく、速度論的に準安定状態としてトラップされた過冷却液体状態であったことを意味する。実際に筆者らが過冷却液体状態と見極めたアルキル化アントラセン分子^{3,4)}が、他のグループから常温液体として発表された例¹⁸⁾もある。液体から固体結晶化することで、例えば発光色が変化してしまうため、液体材料として信頼度高く実用されるためには、常温で固くしない熱力学的に安定な常温液体であることが望ましい。我々は、過冷却液体の挙動を示すか否かの判断方法として、挿引速度を0.2 °C/minと極端に遅くしたDSC測定、さらにはガラス転移温度より10 °Cほど高い温度でアニーリング保持後に昇温させるDSC測定を提案した(図3)⁴⁾。これら測定条件において、昇温結晶化が室温以下で起こらない系は常温液体の材料として安定に取り扱うことができる。

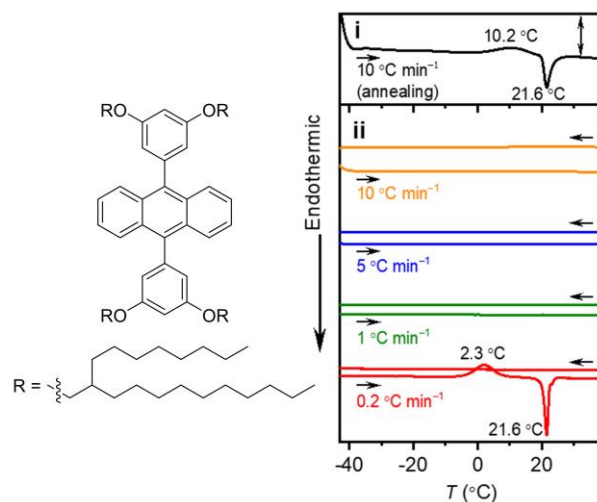


図3 アルキル化アントラセン液体の分子構造とDSC (i ; -45 °Cでアニーリング保持後、10 °C/minで昇温; ii ; 挿引速度依存性 : 0.2 °C/minにおいて過冷却挙動出現)⁴⁾。

4. 光学特性

4-1. 発光特性および発光色制御

アルキル- π 共役分子液体は、アルキル化色素分子の液体とも言い換えることができる。それら液体色素分子の 10^{-5} ~ 10^{-6} M濃度の希薄溶液中で観測される吸収・発光スペクトルとニート液状のスペクトルはほぼ重なる(=同じ特性)⁶⁾。この結果は、バルク液体状態において、 π 共役ユニットは無配向な構造となり、熔融状態のアルキル鎖が π 共役ユニット間に常に存在するため、 π - π 相互作用が極めて小さいまたは生じていないことを意味する。また、導入するアルキル鎖の本数を減らすことで、 π 共役ユニット表面が露わになり、基底および励起状態において相互作用し得ることからエキシマ性の発光を示す⁵⁾。

アルキル化色素液体は、他の物質を溶かし込む「溶媒性能」を兼ね備えている。 π 共役系ユニット、アルキル鎖の何れも疎水性であることから、疎水性の小分子を低濃度溶かすことができる。例えば、青色発光するアントラセン³⁾、ジスチリルベンゼン⁶⁾の液体(図4a)に、緑色や赤色に発光する色素を二成分系、三成分系として混合する。混合する色素の光吸収・発光波長、光励起状態からのエネルギー移動(FRET)を適切に選択することで、青色発光する色素液体(アントラセンま

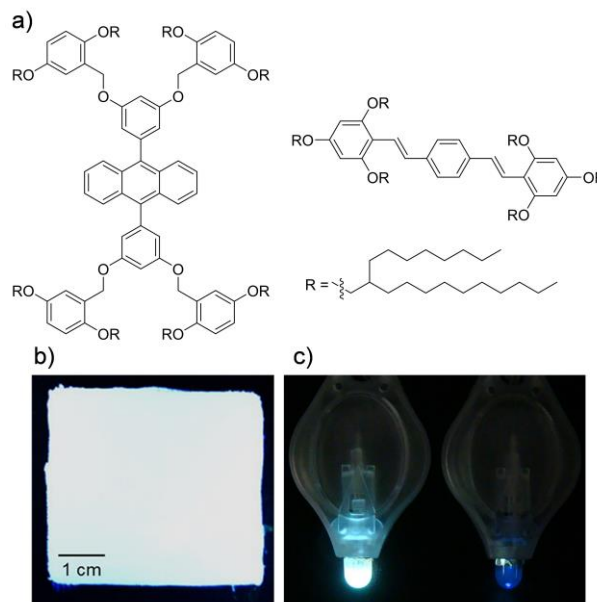


図4 (a)アルキル化アントラセン液体とアルキル化ジチリルベンゼン液体の分子構造。アルキル化ジチリルベンゼン液体と色素ドーパントの三成分系液体の(b)広面積塗布膜の白色発光(紫外線照射下); (c) UV-LEDの発光(左: 液体塗布による白色発光、右: 塗布無しの市販青色発光LED)。Angew. Chem. Int. Ed., 2012より転載⁹⁾。

たはジスチリルベンゼン)を、黄、緑、橙、紫、赤など多色発光する液体へと調製できる。狙って白色発光する液体に調整も可能であり、大面積での基板上へのペイントできる(図4b)。また、市販の青色発光LEDの表面に塗布することで模倣的な白色発光LED素子として扱うことができる(図4c)。

4-2. エレクトロクロミック特性

液体分子中に埋め込まれた π 共役系分子は、固有の光電子特性を利用して様々な機能を発揮できる。例えば、有機ラジカル(スピン)性能を固有に持つダブルデッカー型ルテチウムフタロシアニン(Pc_2Lu)をコアに配置し、16本の分岐アルキル鎖の導入で液化した素材は、常磁性を示す⁸⁾。更に本液体は、 Pc_2Lu に固有の酸化還元機能により、スピン状態をオン/オフ制御できると同時に、紫色(還元体) \leftrightarrow 茶色(中性体) \leftrightarrow 薄茶色(酸化体)のエレクトロクロミズムによる可視色も制御可能である(図5)。

5. 発電特性：液体エレクトレット^{7,19)}

次に我々が着目したのが、液体エレクトレットである。医療・ヘルスケア分野において注目されている人体に装着可能で且つ電池レスで駆動するストレッチャブル・ウェアラブル素子では、軽量、形状任意性が高く、伸縮・柔軟性に優れた素材が必須となる。これまでの無機固体や高分子フィルムを基材としたエレクトレット素子では、上記要求を満たすことは難しく、自由に形状変形できる流動性が確保され且つ電荷の保持力の高いエレクトレット材料の開発が望まれている¹⁹⁾。熔融状態で且つ絶縁性のアルキル鎖によって隔離・保護された π 共役ユニットに注入される電荷は、安定に保持されると期待し、ストレッチャブル素子用のエレクトレット材料としてアルキル π 共役分子液体が最適であると考えた。電荷を保持させる π 共役分子にテトラフェニルポルフィリンを採用し、合計8本の分岐アルキル鎖を化学結合し、液体ポルフィリンを合成した(図6a)。液体ポルフィリンは不揮発性液体である。導電性ITOガラス基板の上に塗布したポルフィリン液体にコロナ帯電処理を施し、スペーサーを介しITO基板を対面配置させ封止することで、一般的なエレクトレット素子と同様な構造に組み上げた。指で加圧時に電圧出力が生じており、エレクトレット素子として正常作動していること、圧力・振動センサへの適応性を確認した(図6b)。また、交流電圧($\pm 100\text{ V}$ 、 1 kHz)の印加時には、 200 Hz の変調発振(音)が生じたことから、音波アクチュエータとしての適応性も確認できた(図6c)。本結果は、世界初の「液体エレクトレット」の実証例になる⁷⁾。

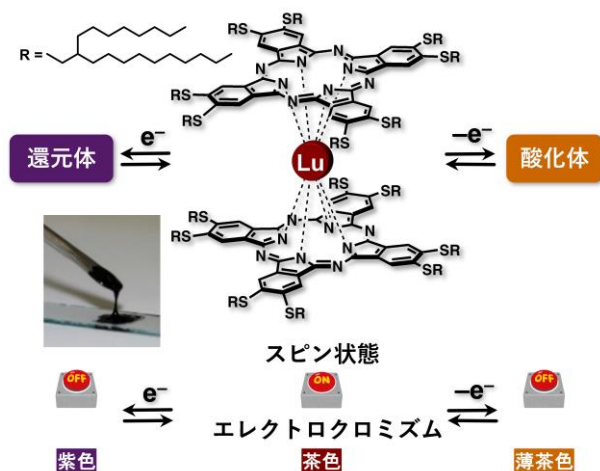


図5 ダブルデッカー型ルテチウムフタロシアニン液体の酸化還元に伴って応答するスピン活性のon-offとエレクトロクロミズム⁸⁾

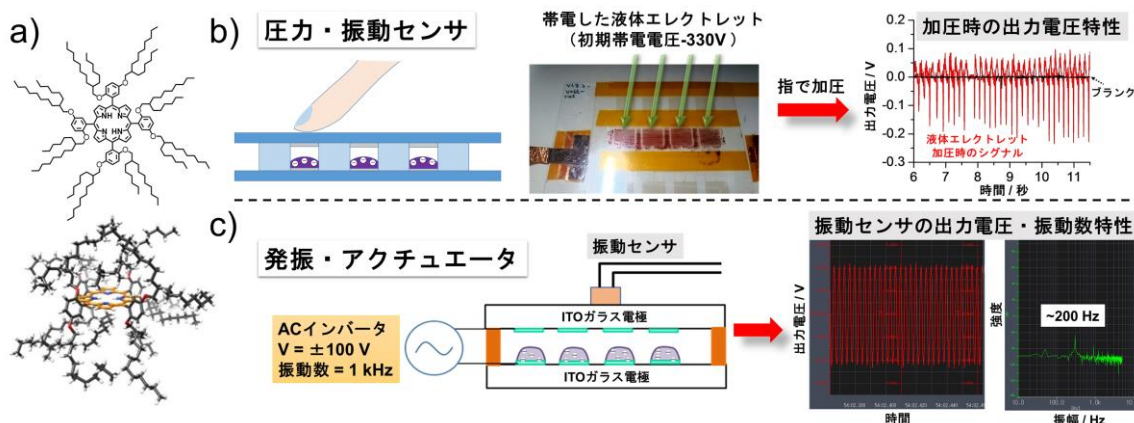


図6 (a) 液体ポルフィリンの分子構造と三次元モデル構造. (b, c) 帯電させた液体ポルフィリンをITO基板間に封止して作製したエレクトレット素子. (b) 圧力・振動センサ(圧電素子)、(c) 発振・音波アクチュエータ⁷⁾

次いで、液体の流動性、自由変形特性を活かしたエレクトレット素子を開発した。コロナ帯電させた液体ポルフィリンを直接、伸縮性布地に含浸させ、ポリウレタンフィルム上に銀メッキ繊維を伸縮性ナイロン繊維上にバターニングした伸縮性電極で挟み込み封止する(図7a)ことで、ストレッチャブル液体エレクトレット素子を開発した⁷⁾(図7b)。素子の表面を指で押すと、 $\pm 100\sim 120$ mVの電圧出力が得られた(図7c)。この液体エレクトレット素子は、伸縮、折り曲げや様々な形状変形に適応できるため、電池レスで駆動する脈波・心拍センサ、筋電・モーションセンサなどのWell-Being社会構築にも関連する医療応用への展開が期待できる。

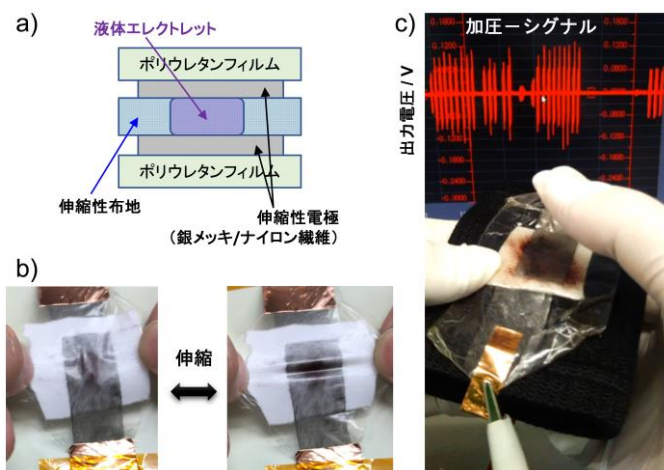


図7 (a) 液体ポルフィリン基材の伸縮性エレクトレット素子、(b) 伸縮性、(c) 振動(加圧)発電の様子。⁷⁾

6. 最後に

機能性液体のサイエンスの歴史はまだ浅く、筆者が紹介した光機能やエレクトレット発電機能以外にも、様々な応用側面が見出される可能性を秘めている。液体物質がさらに高機能化されることで、新たなクリーンエネルギー戦略やグリーントランスフォーメーション(GX)への対応の可能性も期待できそうである。一方で、機能性ソフト材料の新物質としての理解・探索に関しても、研究開発要素は多く残されている。今後多くの研究者が液体サイエンスの分野に足を踏み入れ、基礎・応用の両側面でアルキル化 π 共役分子液体に限らず様々な機能性液体材料の発展が加速することを期待している。

謝辞

液体エレクトレット素子に関する研究は、産業総合技術研究所の吉田学氏との共同研究の成果である。また、記載内容の一部の研究は、科学研究費補助金(25104011、15H03801、18H03922、20F40041)の助成によって行われた。

参考文献

- 1) T. Nakanishi, ed., *Functional Organic Liquids*, Wiley-VCH, Weinheim (2019).
- 2) T. Machida, T. Nakanishi, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 10661 (2021).
- 3) S. S. Babu, M. J. Hollamby, J. Aimi, H. Ozawa, A. Saeki, S. Seki, K. Kobayashi, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, H. Möhwald, T. Nakanishi, *Nature Commun.*, **4**, 1969 (2013).
- 4) F. Lu, K. Jang, I. Osica, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, M. Ishii, Y. Chino, K. Ohta, K. Ludwichowska, K. J. Kurzydłowski, S. Ishihara, T. Nakanishi, *Chem. Sci.*, **9**, 6774 (2018).
- 5) F. Lu, T. Takaya, K. Iwata, I. Kawamura, A. Saeki, M. Ishii, K. Nagura, T. Nakanishi, *Sci. Rep.*, **7**, 3416 (2017).
- 6) S. S. Babu, J. Aimi, H. Ozawa, N. Shirahata, A. Saeki, S. Seki, A. Ajayaghosh, H. Möhwald, T. Nakanishi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 3391 (2012).
- 7) A. Ghosh, M. Yoshida, K. Suemori, H. Isago, N. Kobayashi, Y. Mizutani, Y. Kurashige, I. Kawamura, M. Nirei, O. Yamamuro, T. Takaya, K. Iwata, A. Saeki, K. Nagura, S. Ishihara, T. Nakanishi, *Nature Commun.*, **10**, 4210 (2019).
- 8) A. Zielinska, A. Takai, H. Sakurai, A. Saeki, M. Leonowicz, T. Nakanishi, *Chem. Asian J.*, **13**, 770 (2018).
- 9) T. Machida, R. Taniguchi, T. Oura, K. Sada, K. Kokado, *Chem. Commun.*, **53**, 2378 (2017).
- 10) T. Ogoshi, K. Maruyama, Y. Sakatsume, T. Kakuta, T. Yamagishi, T. Ishikawa, M. Mizuno, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 785 (2019).
- 11) B. Narayan, K. Nagura, T. Takaya, K. Iwata, A. Shinohara, H. Shinmori, H. Wang, Q. Li, X. Sun, H. Li, S. Ishihara, T. Nakanishi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **20**, 2970 (2018).
- 12) T. Michinobu, T. Nakanishi, J. P. Hill, M. Funahashi, K. Ariga, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384 (2006).
- 13) F. Lu, E. A. Neal, T. Nakanishi, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 1834 (2019).
- 14) S. Hirata, K. Kubota, H. H. Jung, O. Hirata, K. Goushi, M. Yashiro, C. Adachi, *Adv. Mater.*, **23**, 889 (2011).
- 15) Y. Sato, Y. Mutoh, D. Matsukuma, M. Nakagawa, T. Kawai, K. Isoda, *Chem. Asian J.*, **13**, 2619 (2018).
- 16) A. Ikenaga, Y. Akiyama, T. Ishiyama, M. Gon. K. Tanaka, Y. Chujo, K. Isoda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 47127 (2021).
- 17) A. J. O'Lenick, Jr., *J. Surfactants Deterg.*, **4**, 311 (2001).

- 18) P. Duan, N. Yanai, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 19056 (2013).
19) Z. Guo, Y. Patil, A. Shinohara, K. Nagura, M. Yoshida, T. Nakanishi, *Mol. Syst. Des. Eng.*, **7**, 537 (2022).

著者紹介

中西尚志（なかにしたかし）

物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・フロンティア分子グループ・グループリーダー

略歴：2000年 長崎大学大学院博士（工学）短期取得。2000年～2003年 日本学術振興会特別研究員（ヒューストン大学、オックスフォード大学、分子科学研究所）にて勤務。その後、物質・材料研究機構にて勤務し、2016年より現職。兼務歴：マックスプランク研究所コロイド界面部門・グループリーダー、科学技術振興機構さきがけ・研究員、ワルシャワ工科大学・客員教授、分子科学研究所・客員准教授、深圳大学材料学院・客員教授、東京大学物性研究所・客員教授、北海道大学大学院生命科学院ソフトマター専攻・客員教授（博士課程学生募集中！）

現在の研究分野/テーマ：液体サイエンス、機能性有機・高分子材料、高分子データ科学



■レビュー■

形状記憶高分子を用いたバイオアクティブ界面の創製

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点、宇都 甲一郎

1. はじめに

特定の生物学的機能を操作可能な新規材料の開発には、材料と生物学の相互依存関係の解明が必須であり、材料物性や特性が細胞、組織、臓器、そして生物全体のスケールで生物学的機能に及ぼす影響を研究する分野は「マテリオバイオロジー (Materiobiology)」として注目されている¹⁾。近年、細胞外微小環境の構造・力学的な材料特性が細胞・組織の機能や運命に及ぼす影響およびその作用メカニズムが明らかになりつつあるが、その多くにおいて培養中一定である静的な構造・力学特性が扱われており、生体内における複雑な動的環境とは大きな乖離がある。発生プロセス、線維化や癌化などで観察される多くの細胞現象自体が細胞外微小環境の動的変化を伴うことを鑑みると、細胞に対してそのような動的変化を提供可能な培養基盤技術の開発は、高度かつアクティブな人為的細胞操作を実現するために有用であると考えられる²⁾。そのためには、材料と細胞や生体物質が接する「バイオ界面」の精緻な設計・構築が鍵となる。

我々は、動的概念を組み込んだ細胞培養の場を提供する材料の開発を進め、生体内と同様な動的構造・力学場の創出及びその動的変化に起因する新奇な細胞現象の探索、細胞操作技術の構築を目指している。本稿では、外部刺激に応答し形状変化を誘起する「形状記憶高分子」を活用し、表面トポグラフィー可変培養基材として応用した例やこの領域における低次元系材料が有するポテンシャルについて紹介する。

2. 高分子材料表面の形状記憶現象

ポリマーが形状を記憶するメカニズムについて、化学架橋型(半)結晶性ポリマーからなる一方向性形状記憶現象について説明する (図1A)。図中にある転移温度 (T_{trans}) は、加温側と冷却側でそれぞれ融点 (T_m) と結晶化温度 (T_c) となる。ある鋳型中で化学架橋を導入すると、その鋳型の形が材料の永久形状となる。 T_m 以上に加熱すると結晶相が融解し、ポリマー鎖のセグメント運動が可能となり、ゴム同様にわずかな外力により変形が可能となる。この変形状態から外力を除くとエントロピー弾性により永久形状へ戻るのがゴムであるのに対し、変形を維持したまま T_c 以下へと冷却すると結晶化により非晶性ポリマー鎖のセグメント運動が強い制約を受けることになるため、外力除去後も変形させた形状を維持することができるようになる。この一時的形状では結晶化によりポリマー鎖が低エントロピー状態のままトラップされており、 T_m より低い温度では一時的形状が維持されるが、 T_m 以上の加熱により結晶相の融解が起き、エントロピー弾性を駆動力として永久形状へと自発的な形状回復を示す。一時的形状を作る際に再度外力が必要という条件付きであるが、この形状記憶効果自体は可逆的現象である。この形状記憶効果は、材料のバルクのみならず「表面」で誘起させることも可能である (図1B)^{3,4)}。永久表面形状を有するサンプルを T_m 以上に加熱した状態で、任意のパターンを有する鋳型を一定荷重で表面に押し込み、その後 T_c 以下へと冷却することで一時的表面形状を固定することができる。この場合、一時的表面形状であるパターン'B'が T_m 以上の熱刺激により、永久表面形状'A'へと戻るため、構造を動的に変化させる表面の設計が可能となる。

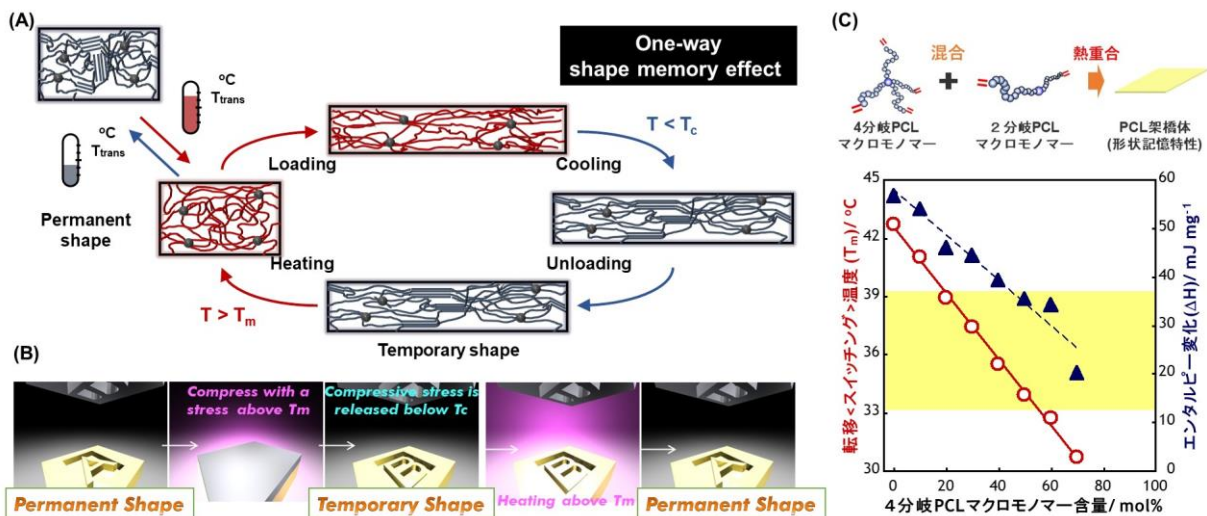


図1. 温度駆動型形状記憶高分子のメカニズム: (A) バルクと(B) 表面の形状記憶現象、(C) PCLの構造制御による架橋体の転移温度制

本研究では、形状記憶高分子としてポリ(ϵ -カプロラクトン) (PCL) 架橋体に着目した。PCLは生体適合性と生分解性を有し、アメリカ食品医薬品局 (FDA) 認可を取得している安全性の高い素材である。また、PCLは半結晶性高分子として分類され、 T_m を60°C付近に示すが、その温度は生理的温度域より遥かに高い。我々は、このPCLの分岐構造や鎖長、すなわち高分子ナノアーキテクトニクスを精密制御することにより、PCL架橋体の転移温度の制御を試みた。例えば、4分岐型PCLと2分岐型PCLのマクロモノマーを混合し、作製したPCL架橋体は4分岐型PCLマクロモノマーの量に依存して、融点を低下させ、生体温度をカバーする温度領域で T_m を精密制御できることを明らかとした (図1C)^{3,5}。ここでの転移温度 T_m は、形状記憶効果を発動するスイッチング温度となるため、バイオ応用に適用可能な形状記憶高分子材料を手にしたこととなり、放射線治療用固定具⁶、骨腫瘍治療用バルーン⁷や胎児治療用デバイス⁸など形状記憶現象を用いた新奇なバイオメディカルデバイスの応用展開を切り拓いた。

3. 形状記憶表面を用いた細胞のアクティブ機能操作

組織の再生や病気の発症などの生命現象に細胞足場の表面構造 (トポグラフィー) 変化が関与していることが示唆されている。健康人の心筋組織では細胞が規則正しく配向し、この異方性配向が心臓の力強い拍動の一旦を担っているが、肥大型心筋症の病変部位では細胞の配向が著しく乱れている (図2A)。ここには細胞足場のトポグラフィー変化が関与すると考えられるが、その変化に対する細胞や組織の応答を生体内且つリアルタイムで観察することがどれほど難しいかは想像に容易い。このトポグラフィー変化に対する細胞応答を調べるためのツールとして、上述の表面形状記憶現象を活用した動的培養基材を作製した。表面形状記憶培養基材は、32°Cと37°Cの細胞に対してマイルドな温度変化によりサブミクロンスケールの溝構造を任意のタイミングで消失や出現あるいは方向変化させることができる (図2B)³。この表面溝構造はコンタクトガイダンスと呼ばれる指向性接着を誘導し、細胞が溝構造に沿って配向接着する。この異方性配向した細胞に対して、温度変化により90°溝方向の変化を誘起させた場合、線維芽細胞は初期の配向状態から徐々に向きを変化させ、最終的に配向性を90°回転させた⁹。また、この技術は細胞が独立に存在する一細胞系のみならず、細胞-細胞間相互作用を有し、組織構造に近い多細胞系にも適用可能である。同様のサブミクロンスケールの溝構造を有する表面形状記憶培養基材でラット心室筋細胞を培養すると、異方性配向した心筋細胞シートの形成とそれに伴う異方性拍動といった生体内類似の機能を引き出すことに成功した (図2C)¹⁰。驚くべきことに、材料表面の溝方向を90°変化させ場合、異方性配向した細胞シートが協同的に向きを変化させるとともに、拍動方向も変化することを見出した。これらの事実は、表面形状記憶培養基材が一細胞挙動だけでなく、組織レベルでの協同的細胞挙動をも動的に操作できることを示しており、病気の発症プロセスなど生体内を模倣した時間発展的な細胞外環境を創出する新たな培養基材となり得る。一方、これらの系においては表面形状の変化を誘起する際、温度変化を要するため、厳密には温度変化が細胞に及ぼす効果を考慮する必要がある。これを解決するために、著者らは金ナノロッド^{11, 12}や窒化チタンナノ粒子¹³などの低次元ナノ材料をハイブリッド化したPCL架橋体についても検討している。金ナノロッドや窒化チタンナノ粒子が有する光熱変換特性を利用したアプローチであるため、表面形状変化を「光」で誘起させることが可能となり、任意のタイミングかつ照射部位限定 (空間特異) 的な表面形状と細胞配向の変化を達成できる。また、細胞培養温度を変化する必要がないため、時空間的な構造変化に対する細胞応答をより生理的環境に近い状態で検討するための材料として有望である。

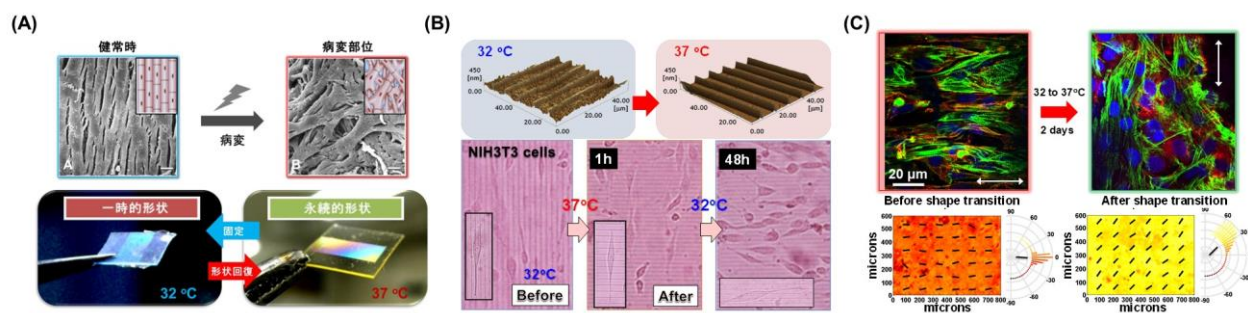


図2. 表面形状記憶現象を活用した動的細胞操作: (A) 肥大型心筋症で見られる組織の構造変化 (上) と材料表面の構造変化 (下)、表面溝構造の90°方向変化に対する (B) 線維芽細胞細胞の配向変化、(C) 心筋シートの配向 (上) と拍動方向変化 (下)

4. 低次元系形状記憶材料を用いた新たなバイオ界面

細胞にとって物理的な足場となる細胞外マトリクス (ECM) がコラーゲンやエラスチン繊維など低次元構造を有することに着目し、繊維構造を有する形状記憶材料の開発を行った¹⁴。PCLジオール ($M_n=46.3k$)、1,4-ブタンジオール、ジイソシアネートからなるランダムコポリマーを合成し、電界紡糸 (エレクトロスピンニング) 法により、ハードセグメント形成に伴

物理架橋により安定化されたナノファイバーを作製した。この手法により、自己支持性を有するフィルム様の外観を呈する材料が得られ、SEM観察結果より、その材料がナノファイバーで構成されていることが確認された(図3A)。得られたPCLナノファイバーは、その形状記憶特性により巨視的な形状のみならず、ナノファイバーの配向性もプログラム可能であり、ひずみ固定後に延伸方向に沿って配向した繊維構造が、熱刺激により元のランダム配向状態へと戻ることを確認した。エレクトロスピンニング後の繊維配向がランダムなPCLナノファイバー上でヒト間葉系幹細胞を培養した場合、細胞は良好に接着するが配向の規則性は認められずランダムなものであった。一方、ひずみ固定により異方配向したナノファイバー上では、細胞が繊維方向に沿った配向接着を示し(図3B)、形状記憶特性によるナノファイバーの配向制御を介して細胞のランダム配向接着を規定できることを明らかとした。このECMの低次元構造を模倣した形状記憶ナノファイバーは、上述した病理プロセスなど生理現象を生体外で忠実に再現できる可能性を秘めており、今後の更なる展開が期待される。

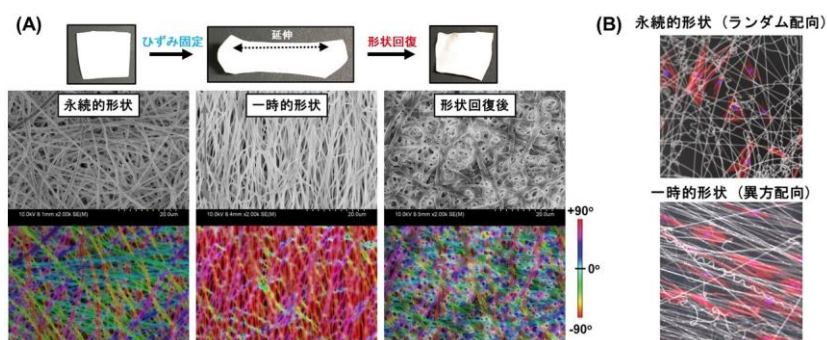


図3. 形状記憶PCLナノファイバーを用いた細胞配向制御: (A) 形状記憶プロセスにおける巨視的(上)/微視的形態観察(中)及びナノファイバー配向評価(下)、(B) 形状記憶ナノファイバー上での間葉系幹細胞の接着形態 <赤: 細胞>

5. おわりに

以上、本稿では形状記憶高分子が示す材料「表面」の形状記憶現象を活用した新奇バイオアクティブ界面の創製及びマテリアロバロジ研究への応用としての動的細胞機能操作について概説した。形状記憶能はほぼ全ての高分子が示しうる特性であるが、生理的温度域で駆動する形状記憶高分子となるとさほど多くない。我々が開発した高分子ナノアーキテクニクスの精密設計により得られる形状記憶PCL架橋体は、生理的な微小温度変化に対する応答性の観点では他を圧倒するものがあり、移植用・体内留置型デバイス、薬物放出デバイスなどのバイオメディカルデバイスの高機能化に資することが期待される。また、表面形状記憶培養基材としての展開は、これまで解明が進んでいない細胞外微小環境の構造力学的要因が細胞機能・運命、病気の発症、組織修復プロセスの時間的影響の理解に有望である。光熱変換特性を有する金属/セラミックスナノ粒子やナノロッドとPCLのハイブリッド化は、形状記憶効果を光により誘起できるだけでなく、時空間操作性を付与させることができる。サブミクロンスケールの繊維構造を有する形状記憶材料により、生体内のECMを模した構造場の創出のみならず、病理組織学的に観察される繊維構造の規則性と細胞配向性の関係性を紐解く手がかりを得ることができた。これらは、低次元ナノ材料とのハイブリッド化や形状記憶高分子の低次元材料化が、高度な細胞機能操作や生理的環境のより忠実な再現を可能にする方法論として有望であることを示唆している。さらに、トポグラフィーに沿って配向した細胞内において、アクチンモノマー(0次元)がアクチン繊維(1次元)へと変化するアクチン重合プロセスの方向性が表面トポグラフィーにより規定されていることを鑑みると、界面ナノ構造が低次元系集合過程を制御していると捉えることができる。今後、材料界面を起点とした細胞-組織-臓器のマルチスケールかつ階層的制御プロセスを理解することにより、様々な生物学的機能を操作する材料の開発や応用展開が生まれることが期待できる。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、日本医療研究開発機構・革新的先端研究開発事業「メカノバイオロジー機構の解明による革新的医療機器及び医療技術の創出」、学術変革領域研究(A)「マテリアルシンバイオシスのための生命物理化学」、基盤研究(C)の助成を受けて行われた成果である。本研究を行うにあたり、物質・材料研究機構の荏原充宏グループリーダー、ワシントン大学ケミカルエンジニアリング専攻のCole A. DeForest准教授、ジョンズ・ホプキンス大学バイオメディカルエンジニアリング専攻Deok-Ho Kim准教授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) Y. Lin, Y. Xiao, C. Liu, *Chem. Rev.*, **117**, 4376 (2017).

- 2) K. Uto, J. H. Tsui, C. A. DeForest, D. -H. Kim, *Prog. Polym. Sci.*, **65**, 53 (2017).
- 3) M. Ebara, K. Uto, N. Idota, J. M. Hoffman, T. Aoyagi, *Adv. Mater.*, **24**, 273 (2012).
- 4) M. Ebara, K. Uto, N. Idota, J. M. Hoffman, T. Aoyagi, *Soft Matter*, **9**, 3074 (2013).
- 5) K. Uto, K. Yamamoto, S. Hirase, T. Aoyagi, *J. Control. Release*, **110**, 408 (2006).
- 6) T. Aoyama, K. Uto, H. Shimizu, M. Ebara, T. Kitagawa, *et al.*, *Med. Phys.*, **47**, 6103 (2020).
- 7) S. Ouchi, E. Niiyama, K. Uto, S. Takenaka, A. Kikuchi, *et al.*, *Biomater. Sci.*, **9**, 6957 (2021).
- 8) A. Fulati, K. Uto, M. Iwanaga, M. Watanabe, M. Ebara, *Adv. Healthc. Mater.*, in press.
- 9) M. Ebara, K. Uto, N. Idota, J. M. Hoffman, T. Aoyagi, *Int. J. Nanomed.*, **9**, 117 (2014).
- 10) P. Y. Mengsteab, K. Uto, A. S. T. Smith, S. Frankel, E. Fisher, *et al.*, *Biomaterials*, **86**, 1 (2016).
- 11) Q. Shou, K. Uto, M. Iwanaga, M. Ebara, T. Aoyagi, *Polym. J.*, **46**, 492 (2014).
- 12) Q. Shou, K. Uto, W. -C. Lin, T. Aoyagi, M. Ebara, *Macromol. Chem. Phys.*, **215**, 492 (2014).
- 13) S. Ishii, K. Uto, E. Niiyama, M. Ebara, T. Nagao, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 5634 (2016).
- 14) E. Niiyama, K. Tanabe, K. Uto, A. Kikuchi, M. Ebara, *Fibers*, **7**, 20 (2019).

著者紹介

宇都甲一郎 (うとこういちろう)

物質・材料研究機構 機能性材料研究拠点 独立研究者 (スマートポリマーグループ併任)

略歴：2010年鹿児島大学大学院理工学研究科ナノ構造先端材料工学専攻(博士(工学))、2010-2015年物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点博士研究員、2015-2016年米国ワシントン大学バイオエンジニアリング専攻JSPS海外特別研究員、2016-2018年物質・材料研究機構若手国際研究センターICYS研究員、2016-2019年日本医療研究開発機構AMED-PRIME研究代表、2018-2020年物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点独立研究者、2018年文部科学省卓越研究員事業卓越研究員(現在に至る)、2020年物質・材料研究機構機能性材料研究拠点独立研究者・スマートポリマーグループ併任(現在に至る)

現在の研究分野/テーマ：形状記憶高分子の合成/機能化/応用、バイオマテリアル、マテリオバイオロジー



トピック

トランジスタ構造を利用した 固体電解質界面における電気二重層効果の定量評価

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
土屋敬志、寺部一弥

1. はじめに

従来の液体電解質の代わりに固体電解質を用いる全固体電池は電解質の蒸発、分解、液漏れ、発火などの問題を解決できるため次世代電池の最有力候補である。国内外での研究開発が進み、電気自動車(EV)などへの応用が期待されている。高エネルギー密度や安全性が期待される一方、固体電解質/電極界面の高い界面抵抗による出力低下が問題となっている。高い界面抵抗の起源は明らかでなく様々な機構が検討されているが、一因として界面近傍でのLiイオン濃度変化に起因する電気二重層の影響が疑われている。液体電解質系では電極界面近傍に電気二重層が形成されることはよく知られているが、固体電解質系ではその有無(存在)自体について様々な議論がありよくわかっていない。これは液体電解質に比べてイオン/電子混合伝導性を生じやすい固体電解質系では電気化学応答が複雑化する特徴に起因しており、電気二重層効果の明瞭な検出や評価が困難のためである。そこで筆者らは最近、電界効果トランジスタの仕組みを利用して、固体電解質界面の電気二重層の電荷をホール測定で定量評価する新手法を開発した⁽¹⁾。本稿では、種々のリチウム系固体電解質薄膜とダイヤモンド単結晶を用いて作成したトランジスタに本手法を適用し実施したホール測定について解説する。さらに、走査型透過型電子顕微鏡によるその場観察と比較することで明らかになったリチウム系固体電解質界面の電気二重層の特徴について述べる。

2. 電界効果トランジスタを利用するリチウム系固体電解質/ダイヤモンド界面のホール測定

電界効果トランジスタとは、誘電体と接したゲート電極に電圧(ゲート電圧)を加えることで電荷を誘起し、半導体で出来たチャネル領域の電子(または正孔)キャリア密度を制御し、ソース・ドレイン電極の間の電流を制御する方式のトランジスタである。本研究では、電界効果トランジスタの誘電体部分にリチウム系固体電解質を、さらに半導体部分にLiイオンと反応せず、イオン挿入・脱挿入もしない(=イオンブロッキング性)ダイヤモンドを用いた。この様な構造を用い、固体電解質の電気二重層効果によって生じた電荷のみをダイヤモンド表面の電子キャリア密度変化として捉えるのが狙いである。今回は、異なる元素を含むもののイオン伝導度が同等である2種類のリチウム系固体電解質、Li-Si-Zr-O(LSZO)薄膜およびLa-Li-Ti-O(LLTO)薄膜を用いて、図1に示す3種類のトランジスタ(LSZO、LLTO/LSZO、LLTO)を作製した⁽¹⁾。LLTO/LSZOトランジスタは、LSZOトランジスタのダイヤモンド界面に5nm厚のLLTO薄膜が挿入されているのが特徴である。

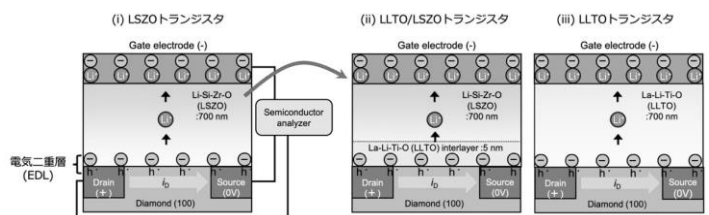


図1 本研究で用いた3種類のトランジスタ⁽¹⁾

ホール測定で得られた正孔密度のゲート電圧依存性を図2に示す⁽¹⁾。ゲート電圧の向きはLiイオンがダイヤモンド/固体電解質界面からより引き抜かれる向きを正にとっている。ゲート電圧を正の向きに増していくに従い、リチウムと酸素の他にシリコンとジルコニウムを含むLSZOトランジスタでは電気二重層効果によってダイヤモンド表面の正孔密度が $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ まで約3桁にも渡って変化することに対して、チタンとランタンを含むLLTOトランジスタでは変化が全く観察されなかった。これはLSZO薄膜界面ではLiイオンが引き抜かれるに従い電気二重層効果が生じていることと対照的に、LLTO薄膜界面では電気二重層効果による正孔密度変化が妨げられていることを示している。さらに界面に5nm厚のLLTO薄膜を挿入したLLTO/LSZOトランジスタにおいてもLLTOトランジスタと同様の非常に小さな変化しか観察されなかった。これらより、正孔密度変化の挙動が界面から5nm以内の領域の電解質組成に支配されることが明らかとなった。

ホール測定で得られた正孔密度のゲート電圧依存性を図2に示す⁽¹⁾。ゲート電圧の向きはLiイオンがダイヤモンド/固体電解質界面からより引き抜かれる向きを正にとっている。ゲート電圧を正の向きに増していくに従い、リチウムと酸素の他にシリコンとジルコニウムを含むLSZOトランジスタでは電気二重層効果によってダイヤモンド表面の正孔密度が $4 \times 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ から $2 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ まで約3桁にも渡って変化することに対して、チタンとランタンを含むLLTOトランジスタでは変化が全く観察されなかった。これはLSZO薄膜界面ではLiイオンが引き抜かれるに従い電気二重層効果が生じていることと対照的に、LLTO薄膜界面では電気二重層効果による正孔密度変化が妨げられていることを示している。さらに界面に5nm厚のLLTO薄膜を挿入したLLTO/LSZOトランジスタにおいてもLLTOトランジスタと同様の非常に小さな変化しか観察されなかった。これらより、正孔密度変化の挙動が界面から5nm以内の領域の電解質組成に支配されることが明らかとなった。

LSZOトランジスタと、LLTO・LLTO/LSZOトランジスタの顕著な違いは何に起因しているのだろうか？ 1つの可能性は、電解質内部での電荷補償である。ダイヤモンド/電解質界面からLiイオンが引き抜かれる際に生じる負電荷が、LSZOトランジ

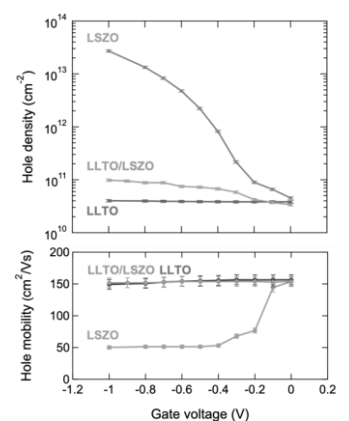


図2 正孔密度のゲート電圧依存性⁽¹⁾

スタではダイヤモンド表面に新たに導入された正孔と電荷補償するのに対して、LLTO/LSZOトランジスタではLLTO薄膜内で構成元素の酸化還元反応により生じた電子欠陥と電荷補償する。もしこのような違いがあれば、正孔密度変化の抑制効果を合理的に説明することができる。そこで、走査型透過型電子顕微鏡を利用する界面のその場観察を試みた。

3. 走査型透過型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法によるその場界面分析

LLTO薄膜の持つ電気二重層抑制効果の起源を調べるために、走査型透過型電子顕微鏡-電子エネルギー損失分光法(STEM-EELS)によるその場観察を行なった。図3(a)に示すダイヤモンド電極/LLTO薄膜(5 nm)/LSZO薄膜/LiCoO₂電極の2端子セルを作製し、直流電圧を印加しながらダイヤモンド電極/LLTO薄膜界面近傍のTi L端EELスペクトルを測定した⁽¹⁾。図3(b)にTi L端EELスペクトルを示す。V=0Vで観察されたスペクトル形状は、L₂、L₃ピークから構成されTiイオンが+4価のスペクトル形状とよく一致している。しかし、+4価よりも低エネルギー損失側に位置する+3価の寄与によって、低エネルギー損失側へのシフトが認められる。一方、V=1Vで観察されたスペクトルではL₂、L₃ピークともに高エネルギー損失側にシフトした。これは正電圧印加によってLiイオンがLLTO薄膜内から引き抜かれることによって生じる過剰負電荷がTiイオンの+3価から+4価への酸化反応によって補償されていることを示している。すなわち、LLTO薄膜を用いたトランジスタのホール測定において認められた正孔密度変化の抑制効果は、LLTO薄膜に含まれるTiイオンの酸化還元反応によって電荷補償されもたらされることが確認された。

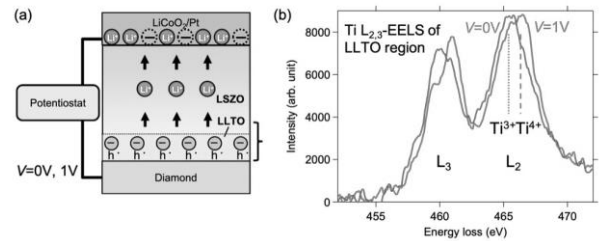


図3 (a)STEM-EELS用2端子セル、(b) LLTO領域で測定したTi L端EELスペクトル⁽¹⁾

4. 硬X線光電子分光を用いる固体電気二重層のその場観察

LSZOと電極界面で生じている電気二重層の厚さや電位分布を調べるために、硬X線光電子分光によるその場観察を行なった。測定には、大型放射光施設SPring-8のビームラインBL15XUのその場硬X線光電子分光装置を使用した。測定面となる上部電極には、ダイヤモンド同様にイオンブロッキング性の材料として知られるAu薄膜を選択し、Au薄膜/LSZO薄膜/LiCoO₂電極構造の2端子セルを作製した。このセルに直流電圧を印加してAu電極/LSZO界面から次第にリチウムイオンを引き抜きながら、Au電極のAu 4fやLSZO薄膜のO 1s光電子スペクトルをその場測定した。様々な電圧を印加した状態で測定したO 1sスペクトルを図4(a)に示す。電圧を増すに従ってスペクトル形状が広がっていることがわかる。これはAu電極/LSZO界面近傍でのリチウムイオンが引き抜かれ電気二重層が形成されることによって電位分布が生じていることを示している。このスペクトル形状、およびセルを構成する材料中での電子の非弾性平均自由行程(IMFP)等を利用して界面近傍に生じている電位分布を計算することができる。得られた電位分布の印加電圧依存性を図4(b)に示す。印加電圧が増すに従って、電極から1nm以内(2~4Å)の非常に薄い領域に急峻な電位分布が生じていることがわかる。液体電解質で確認されている Helmholtz層と類似の電気二重層が固体電解質でも生じ、高密度電荷が蓄積されることを示している。

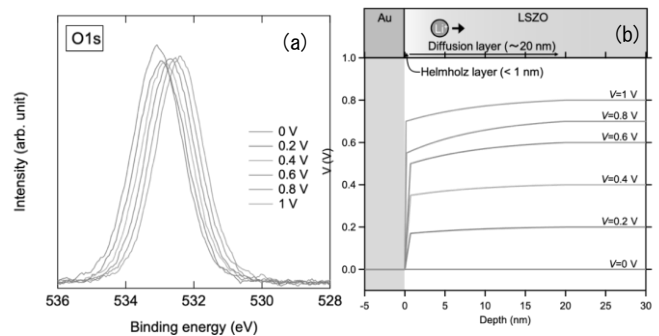


図4 (a) その場観察したO 1s硬X線光電子スペクトル、(b) 光電子スペクトルの解析から得られた電位分布の印加電圧依存性⁽¹⁾

4. 最後に

固体電解質界面の電気二重層効果をトランジスタ構造を利用して定量評価する新手法について紹介した。ここで観察される電気二重層抑制効果はLLTO/ダイヤモンド界面における電荷(正孔)移動とそれに伴う電解質の酸化還元である。LLTO中のTiイオンがダイヤモンドのイオン化ポテンシャルより低エネルギー側に欠陥準位を形成し電荷移動を引き起こすことで電気二重層効果を妨げる機構が想定されるため、価電子帯近傍の光電子分光などを併用して多角的に検証する予定である。一

方、今回は紙面の都合上省略したが、固体電気二重層トランジスタのパルス応答には特異な非線形性が認められる。最近、この非線形性に由来する高い演算機能を見出しており、高性能人工知能デバイスへの応用を進めている。固体電気二重層は固体電解質との接触によって自動的に形成され、エネルギーや情報を蓄積可能な、最も単純かつ微小な要素である。その基礎解明によって飛躍的に高い性能を有する次世代エネルギーデバイス、人工知能デバイスの創出につながると期待される。

謝辞

本研究はJSPS科研費新学術領域研究「蓄電固体界面科学」公募研究A04(JP20H05301)、科研費(JP19K05279)、及び特別研究員奨励費(JP19J22244)の助成を受けて実施された。また、本研究は(一財)材料科学技術振興財団、(公財)村田学術振興財団、(公財)矢崎科学技術振興記念財団、(公財)日立財団倉田奨励金による研究助成を受けて実施された。硬X線光電子分光はNIMS専用ビームラインBL15XU/SPring-8の援助を受けて実施された(2020A4605, 2019B4605, 2018A4604)。STEM-EELSはNIMSの篠田啓介氏、堀江智之氏の援助を受けて実施された。本研究は東京理科大学の高柳真博士、樋口透准教授、物質・材料研究機構の三石和貴博士、井村将隆博士、上田茂典博士、小出康夫博士との共同研究である。関係者各位に御礼申し上げる。

参考文献

1) T. Tsuchiya, M. Takayanagi, K. Mitsuishi, M. Imura, S. Ueda, Y. Koide, T. Higuchi, K. Terabe. *Commun. Chem.* **4**, 117 (2021)

著者紹介

土屋敬志 (つちやたかし)

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

略歴：東京大学にて博士(工学)取得後、東京大学、物質・材料研究機構などで博士研究員として勤務。2016年に物質・材料研究機構に主任研究員として着任。2020年より現職。

現在の研究分野/テーマ：固体イオニクスと周辺分野を融合した人工知能デバイスの開発



寺部一弥 (てらべかずや)

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)・MANA主任研究者&グループリーダー

略歴：名古屋工業大学にて博士(工学)取得後、名古屋大学助手、理化学研究所基礎科学特別研究員などを経て、2000年に物質・材料研究機構に着任。2011年より現職

現在の研究分野/テーマ：固体内の局所的なイオン輸送現象を利用した多様な機能性を有するデバイス創成と応用



トピック

分子/ポリマー/果物と層状ケイ酸塩の相互作用

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 江口 美陽

1. はじめに

これまで、主に無機層状物質を使った研究をしてきました。特に「層状ケイ酸塩」と有機分子の複合界面における、両者の特異な挙動に興味を持っています。層状ケイ酸塩を使う理由は色々ありますが、中でも「平滑な表面」「均一な厚み」「可視域での透明性」「静電的吸着能」「水への膨潤性」に魅力があります。材料科学の分野では「今までにない組み合わせと新しい構造で新機能を出す」ことがメガトレンドとなっていますので、吸着以外にこれとって機能のない層状ケイ酸塩は出る幕が限られているようにも思えます。層状ケイ酸塩は太古から人間の生活に役立てられてきた材料ですが、身近なものほど価値を感じなくなってしまうものです。私は材料科学者として「層状ケイ酸塩はまだまだいける」という直観があり、これを証明するためにいくつかの研究をしたのでこの場を借りてご紹介します(図1)。層状ケイ酸塩は(表面修飾などせず)そのまま使い、複合化する有機物の方にバリエーションを持たせることで層状ケイ酸塩の知られざる側面を探索しました。

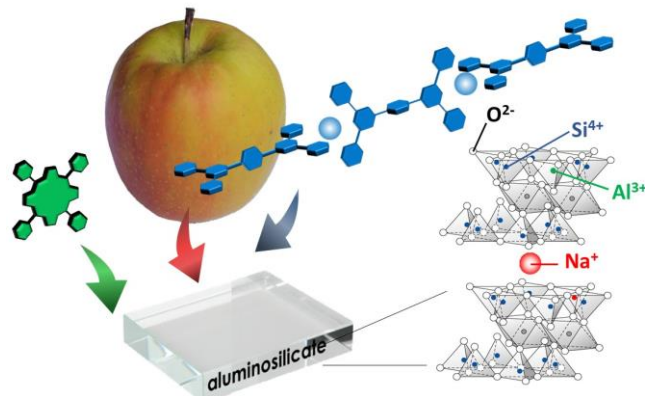


図1. 層状ケイ酸塩と有機物の相互作用

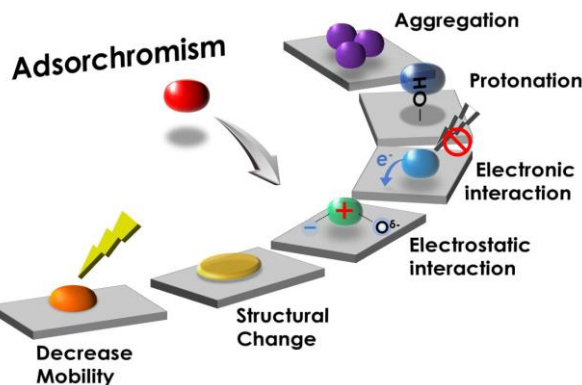


図2. 吸着クロミズム

2. 背景～色素分子と層状ケイ酸塩の相互作用

固体無機化合物と分子の相互作用は多様な組み合わせで研究されています。特に色素分子は固体表面で物性が顕著に変化することが多く、その原因や影響が研究対象となっています。層状ケイ酸塩には電子移動などの効果がないため、色素分子への吸着のみによる影響を純粋に観察することができます。私達は、色素分子が吸着によって色を変える効果を“Adsorchromism”「吸着クロミズム」と名付け、こういった効果の例をまとめました(図2、Adv. Sci. 2021)。吸着により分子の構造が変化し、色調に影響を与える効果は層状ケイ酸塩で特に特徴的なものであると言えます。

3. 金属錯体と層状ケイ酸塩の相互作用

そもそも吸着が起こるのは、層状ケイ酸塩構造中の同型置換による負電荷が原因です。静電的な効果によってカチオンを引き寄せます。Adsorchromismは静電的相互作用が分子構造に影響し色調変化として現れたものですが、より直接的にはどのような変化が起きているのか、観察する必要があると考えました。そこで吸着による構造変化が起きにくいと考えられる、6配位の金属錯体ポリマーを層状ケイ酸塩と複合化し、吸着前後で電子分布を比較しました。この結果、吸着により中心金属(Fe)の束縛エネルギーが減少し、これが酸化還元電位の低下につながる様子を確認することができました。これには層状ケイ酸塩の表面負電荷と金属イオンの静電的中和が影響していると考えられます。非常にシンプルな現象ですが、絶縁体である層状ケイ酸塩表面で物質の電気化学的特性を変えることができるという、興味深い知見を得ることができました(図3、ACS AMI 2017)。これからヒントを得て、層状ケイ酸塩表面で求電子反応を加速させることにも挑戦し、成功しました。

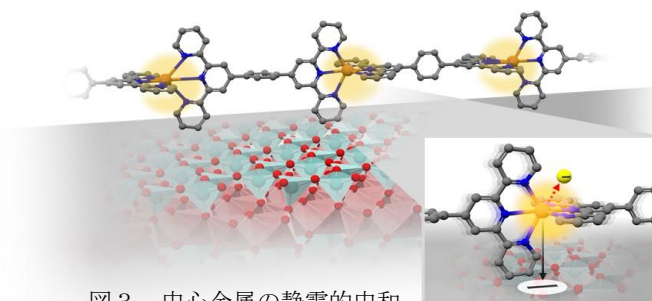


図3. 中心金属の静電的中和

4. 端点におけるプロトン化

層状ケイ酸塩の主な機能は吸着ですが、条件によっては吸着成分のプロトン化が起きることがあります。モンモリロナイト/ナイト/ナイトなどを酸触媒として利用するとき、層間イオンをプロトンに交換することがありますが、Na⁺などのままであれば表面が強い酸性を示すことはありません。

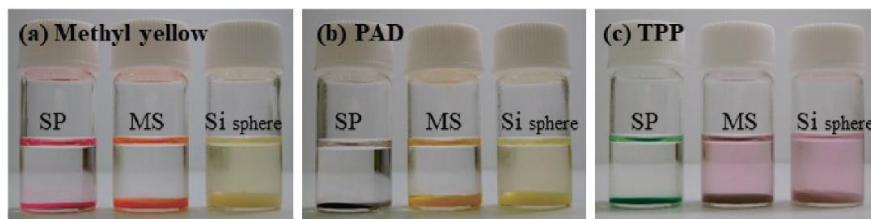


図4. サポナイト (SP)、モンモリロナイト (MS)、シリカ球の酸性度比較

これに対し、色素と層状ケイ酸塩が分散しにくい溶媒を使うことで、色素分子が強制的に層状ケイ酸塩に近接し、端点のダングリングバンドによるプロトン化が引き起こされることがわかりました (BCSJ 2020)。この場合、モンモリロナイトよりもサポナイトで強い酸性が示されますが (図4)、これは粒径の小ささに起因していると考えられます。

5. 層状ケイ酸塩を介した色素分子と金属ナノ粒子の強結合形成

層状ケイ酸塩が可視域で透明であること、厚さが1 nmで均一であることを利用し、これを介した色素分子と金属ナノ粒子の強結合状態を形成することに挑戦しました。強結合状態とは、二準位系 (色素分子) と共鳴系 (プラズモン) がコヒーレントに相互作用している状態です (図5左)。両者のエネルギーレベルを一致させるように分子構造および元素を選択し、層状ケイ酸塩を介して複合体を形成したとき、消失スペクトルに強結合を示すディップが観察されました (図5右、Chem. Lett. 2019)。

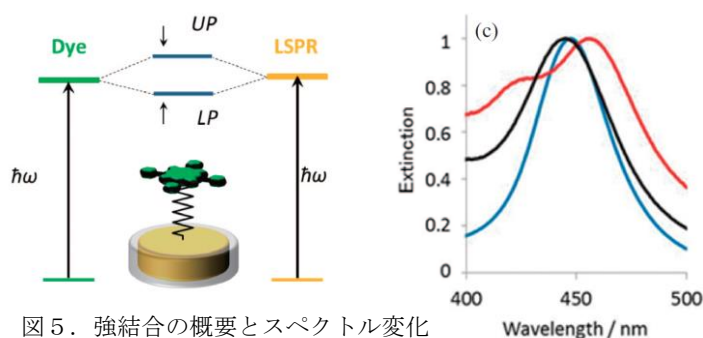


図5. 強結合の概要とスペクトル変化

6. 青果物と層状ケイ酸塩の相互作用

層状ケイ酸塩はポリマーなどに添加することでそのガスブロック性能を向上させることが知られています。本研究では、層状ケイ酸塩自身が持つ成膜性に着目し、このガス透過度を観察しました。これにより、湿度を上げるとガス透過度が下がることや (図6)、粒径の小さいものでキャピラリーフローによってガス透過が起きており、粒径の大きいものに比べてガス透過度が高いことなどを確認しました。サポナイト膜によるガス透過度が青果物の保存に適切であると考えられたためこれをリンゴなどの表面で製膜し、長期にわたって状態を観察したところ、被膜されたものでより長期にわたって鮮度が保たれることを確認することができました (JMCA 2021)。

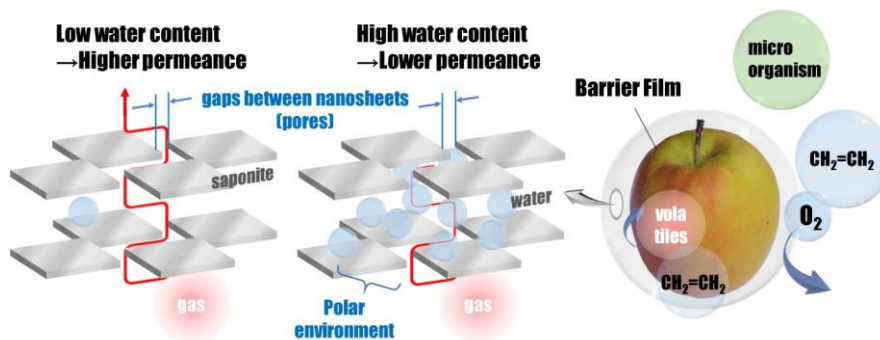


図6. サポナイトのガス透過メカニズム

7. 最後に

層状ケイ酸塩に派手さはありませんが、「平滑な表面」「均一な厚み」「可視域での透明性」「静電的吸着能」「水への膨潤性」など優れた特性を持っています。これらの特性は層状ケイ酸塩がナノ構造制御のビルディングブロックとして使われることでより高い効果を発揮します。地球上に遍在するこの材料の活用法を探ることが、この先さらに重要になると予想しています。

著者紹介

江口 美陽 (えぐち みはる)

物質・材料研究機構 MANA 主任研究員、*Chemical Engineering Journal* Associate Editor

略歴: 2006年に東京都立大学工学研究科で博士号を取得後、ペンシルバニア州立大学での博士研究員、筑波大学での助教、さきがけ研究者 (兼任) を経て現在に至る。現在の研究分野/テーマ: 物理化学、界面化学、材料科学



■トピック■

原子構造解析に基づく低次元材料の物性と機能の理解

物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 富中 悟史

1. はじめに

材料の1つ以上の次元が原子・分子レベルの厚みで構成される低次元材料は、エレクトロニクス、燃料電池、触媒など多くの分野での応用が期待されており、これまでに様々な物性や化学的機能が報告されている。原子配置やその対称性が支配する物性では、僅かな違いが不連続な変化に繋がることもあり、本質的な理解には正確な原子構造の情報が不可欠である。そのため、バルクの固体材料の場合、良質な結晶の育成と結晶構造解析が定型的な流れとなっている。一方で、化学結合の変化に起因する機能について考えると、原子配置や原子間距離といったより局所的な因子の影響が大きいはずである。そのため、古典的な材料開発では、赤外分光などの分光測定が主流であり、反応自体が材料内部に与える影響の精密な理解は充分ではない。低次元材料が単に微小材料という範囲を超えて特異な物性や機能を創発するためには、科学的に物性や機能を理解する必要がある。本トピックスは、物質・材料研究機構における原子構造解析について我々の最近の研究例を紹介する。

2. 材料研究のパラダイム

材料科学や材料エンジニアリングは非常に多岐に渡る内容を扱うため、言葉の定義や議論の視点・焦点を明らかにすることは非常に大切な作法である。本記事を読む学生や初学者に向けて、材料の四面体の考えから解説をする。材料研究は、作製プロセス (Processing)、構造 (Structure)、性質 (Properties)、性能 (Performance) の4つの互いに依存した対象があり、それらを頂点とする四面体が材料パラダイム (材料科学の四面体) の基本コンセプトである (図1左)。近年では中心に分析 (Characterization) を加えた形が一般的である。このような表現は一見すると当たり前で意義が分かりにくい、異分野間での概念や焦点の共有に優れており、事実、材料研究への情報科学や機械学習の導入では、重要な役割を果たしている¹⁾。

「構造」については材料の種類によって、原子配置や形態、二次粒子の状態などの様々な意味を含んでおり、焦点の共有として明確な定義を共有することが必要である。我々の研究は、結晶構造などの原子レベルの「構造」を解析し、「性質」や「性能」の根源を解き明かすものである。このような視点から、「構造」について組成 (Composition)、原子配置 (Arrangement)、次元 (Dimension)、秩序 (Order) の4つの大きな視点に分類すると分かりやすい (図1右)。低次元材料は、次元が3より小さい材料の範囲と焦点が明確に共有できるわけである。

3. 低次元材料の構造解析

「原子配置」や「秩序」を解析したい場合、現在の科学技術では、良質な結晶とその回折データを得ることができれば、3次元材料であれば、たとえ専門的な知識が乏しくても、ある程度の解析が可能になってきている。一方で、低次元材料の場合、結晶であっても、回折法が原理的に適用できないことが多く、原子配置や秩序 (対称性) を理解する難易度が高い。原子配置に関しては、マクロな材料の低次元化という仮定のもとでの類推や、電子顕微鏡での観察による理解で留める研究が非常に多い。更に詳細な解析では、X線吸収分光や固体核磁気共鳴 (NMR) を用いた局所構造の理解を深める研究があるが、中長距離の理解に基づく「次元」や「秩序」の理解は研究が少ない。近年では全散乱データの二体分布関数 (PDF) を用いた構造解析が広まってきており、物質であれば結晶などの制限もなく、原子間距離とペア密度を得ることができるため、汎用性が高い手法である。²⁻⁴⁾

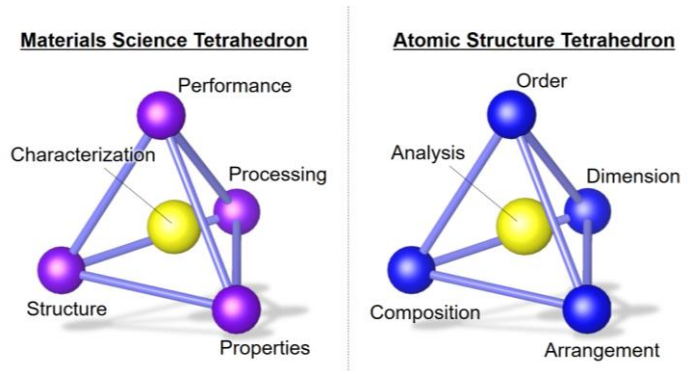
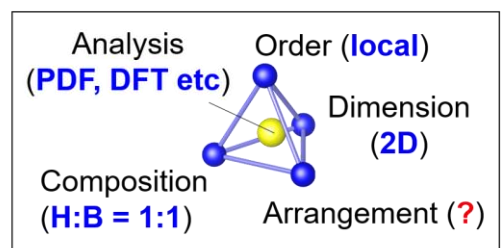


図1 材料科学の四面体 (左) と原子構造の四面体 (右)



Bayesian optimization for the atomic arrangement

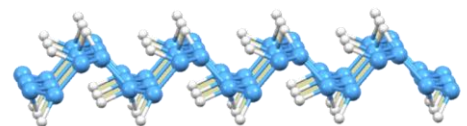


図2 既知情報 (青字) で探索空間を制限し、機械学習で原子配置の探索を行った例

我々は、PDFを用いて低次元材料を含む様々な材料の原子配置を解析し、さらに対称性などの秩序を解析する手法のアルゴリズムを研究している。その研究例を以下に少し紹介する。図2に示す例では、非晶質ホウ化水素ナノシートの原子配置の解析を行った研究であり、様々な分析から判明している情報を探索パラメータ空間の制限として用いて、最終的に原子配置をベイズ最適化によって決定した。⁵⁾ 得られた構造モデルの局所的な対称性を解析することで、水素にとって等価ではあるが、異なる幾何学位置が存在するために、幾何学フラストレーションが起これ、長距離では秩序化しない（非晶質化）という理解が得られた。この材料は導電性を有しており、その理解にも有用な情報となった。

図3に示す例では、混合アニオン系の有機無機ハイブリッドペロブスカイト材料における光による特性劣化について、原子レベルの変化を解析することで本質を議論した。⁶⁾ 太陽電池材料として注目される材料であるため、光による特性変化は本質的な課題である。材料はナノコロイドであり、変化のスケールによってゼロ次元としても扱える材料であるが光学特性の変化という点から、極小の3次元結晶として解析を行った。大きな特性変化が起こるために、原子構造も大きな変化を予想していたが、実際には見落としてしまいそうな僅かな変化のみがin-situ PDF実験で観測された。構造解析を進め、照射時にペロブスカイト結晶の対称性(空間群)が変化していることが分かった。具体的には、局所的な状態で見ると、結晶の対称性が低下しており、そのことを基にした第一原理計算により実際の物性の変化と良い一致が得られた。

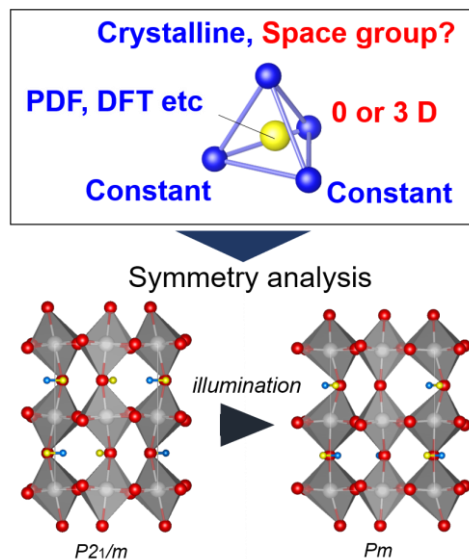


図3 光照射下でのナノコロイド結晶内の局所的な空間群の変化を解析した例。

4. 最後に

材料の分野は多岐に渡り、異分野での交流や新たな手法の導入を行う場合、焦点の共有が難しいことがある。本原稿では、材料の四面体を用いて原子構造解析という視点で我々の研究の位置づけを明確にしなが、低次元材料の研究例を紹介した。個別の研究例よりも、多くの人に研究哲学のエッセンスを共有できれば幸いである。

謝辞

本研究はWPI-MANA（世界トップレベル研究拠点形成促進事業）の支援を受け、科学研究費補助金（15K04614、18K05192）で一部、支援を受けたものである。

参考文献

- 1) M. E. Deagen, L. C. Brinson, R. A. Vaia, L. S. Schadler, *MRS Bulletin*, **47**, 1 (2022).
- 2) 富中 悟史, *JSSRR*, **33** (2), 95 (2020).
- 3) 富中 悟史, *Soc. Coord. Chem.*, **72** (2), 194 (2018).
- 4) T. Egami, S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*. In R. W. Cahn (Ed.), Pergamon materials series, Elsevier (2003).
- 5) S. Tominaka, R. Ishibiki, A. Fujino, K. Kawakami, K. Ohara, K., T. Masuda, I. Matsuda, H. Hosono, T. Kondo, *Chem*, **6** (2), 406 (2020).
- 6) S. Tominaka, I. Karimata, T. Matsuoka, M. Sakamoto, T. Nakajima, K. Ohara, T. Tachikawa, *ACS Energy Letters* **6** (11), 3858 (2021).

著者紹介

富中悟史（とみなかさとし）

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主幹研究員

略歴：2009年博士（工学）早稲田大学、2010年～現在 物質・材料研究機構、2012～2014年ケンブリッジ大学 客員研究員

現在の研究分野/テーマ：材料科学、原子構造解析、燃料電池材料



■会告■

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」 第11回サマーセミナー2022

主催：日本化学会「低次元系光機能材料研究会」

共催：島根大学

西日本ナノシート研究会

先進エネルギー材料を指向したポリオキシメタレート科学国際研究拠点

協賛：日本化学会、触媒学会、日本ゼオライト学会、石油学会ジュニア・ソサイアティ(JPIJS)

会期：2022年9月9日（金）13時～10日（土）12時

会場：島根大学総合理工学部3号館2階多目的ホール（〒690-0823 島根県松江市西川津町1060）

または現地・zoomによるハイブリッド開催（URL：<https://www.shimane-u.ac.jp/>）

アクセス：松江駅からのアクセスは以下の通りです。

- 松江市営バス
 - ・北循環線内回り 島根大学前下車・・・所要時間約15分
 - ・島根大学・川津行 島根大学前下車・・・所要時間約20分
 - ※他に「平成ニュータウン」「あじさい団地」「東高校」等もあります。
- 一畑（いちばた）バス
 - ・美保関（みほのせき）ターミナル行 島根大学前下車・・・所要時間約20分
 - ・マリンプラザしまね行 島根大学前下車・・・所要時間約20分
- タクシー・・・所要時間約10分
- 駐車場が無い場合、車でのご来場はご遠慮下さい。

（交通案内：https://www.shimane-u.ac.jp/nyushi/transport_access/campus_map/campus_map01.html）

趣旨：本研究会では低次元系の材料群を研究する、特に若手研究者の議論と交流を深める目的で、毎年夏季に講演・討論会を開催しています。本年度は、「低次元材料の多様化・国際化」を主テーマとしたサマーセミナーを島根県松江市島根大学にて開催いたします。0次元（ナノ粒子）、1次元（ナノチューブ）、2次元（ナノシート）、3次元（細孔材料）構造を持つ低次元材料は、多種多様な物質群とそれに準じた魅力的な物性・機能を発現してきました。本年度のサマーセミナーでは、低次元材料の磁気・電子特性、光機能性、多孔質材料の設計などの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、この分野のさらなる発展に向けた議論と交流を深めて頂きたいと考えています。

特別講演：齋藤健一教授（広島大学）、西原 禎文教授（広島大学）、Jiří Čejka教授（カレル大学）を予定。

発表募集：若手研究者（ドクター学生、ポスドク、若手教員など）の口頭発表（発表15分、質疑応答5分程度）を募集します。学生のポスター発表も募集します。また、優秀な学生発表には表彰があります。申し込み件数によっては、口頭／ポスターへの振替をお願いする場合があります。また、開催形式がハイブリッドになった場合、ポスター中止の可能性がございます、ご承知ください。

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

参加登録費：無料

参加および発表申し込み締め切り：8月19日（金）

予稿原稿締切：8月31日（水） テンプレートをご利用ください。

研究会HP (<http://photonlowd.chemistry.or.jp/>) よりDLください

参加申し込み：Google form (<https://forms.gle/X9eMk95rSobaek3N6>)へ必要事項を入力しお申込ください。

予稿提出：ダウンロードしたテンプレートに記入いただきwordフォーマットをE-mailで下記申込・問合せまで
ご提出ください。その際、E-mailの件名は【サマーセミナー予稿提出】としてください。

申込・問合せ先（世話人）：

広島大学大学院先進理工系科学研究科 津野地直

〒739-8527 広島県東広島市鏡山1-4-1

TEL： 082-424-7606

FAX： 082-424-7606

e-mail：tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

■おわりに■

第26号は、第27号と併せ、“NIMS特集号”となっております。2号併せて一つのニュースレターとして発行いたしますので、次号には巻頭言を掲載いたしません。また次号に編集後記を掲載いたします。