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３３号

（2025年12月）

３． 福嶋喜章先生を偲んで
信州大学 小川 誠

４． 巻頭言
「低次元材料の出会いとこれから」
鳥取大学 津野地 直

５． レビュー
「水溶液プロセスによる金属酸ナノフレークの合成」
岐阜大学 伴 隆幸

１０． トピック
「γ-リン酸ジルコニウムへの
希土類イオン交換メカニズムとその応用」
山梨大学 武井 貴弘・山田 伊織・齋藤典生

１３． トピック
「海苔様チタン酸塩シート構造体の合成」
奈良先端科学技術大学院大学・大阪大学 後藤 知代
大阪大学 近藤 吉史・関野 徹

１６．　トピック
「単層モンモリロナイトにおける
カウンターイオン配置と動的挙動の電子顕微鏡観察」
九州大学　山口 祥平・石田 洋平

１８．　トピック
「ナノ多孔体の細孔壁を精密に制御する」
早稲田大学　松野 敬成

２１．　特別企画：はばたけ若手❢
「粘土鉱物表面の平滑性に着目した反応場機能」
東京理科大学　荒川 京介

２４．　関連学会レポート・会告
「International Conference on
Nanospace Materials 2025(ICNM6)」
信州大学　岡田 友彦

２７．　関連学会レポート・会告
「第14回 サマーセミナー2025」
早稲田大学　北村 悠真・江口 美陽

２８．　関連学会レポート・会告
「日本化学会第106回春季年会特別企画」
鳥取大学　津野地 直
関西学院大学　山口 哲生

２９．　編集後記

福嶋喜章先生を偲んで

信州大学アクア・リジェネレーション機構　小川 誠

福嶋喜章先生のご逝去の報に接し、深い哀惜の念を禁じ得ない。ここに謹んで哀悼の意を表するとともに、先生の材料科学研究への多大なご貢献に心より感謝申し上げる。

福嶋先生は、無機材料・複合材料を基盤とし、界面設計によるナノ構造制御、ハイブリッド材料、多孔質材料、さらには超臨界流体を用いたプロセスに至るまで、幅広い視点から材料の本質に迫る研究を長年にわたり牽引されてきた。先生の研究の特筆すべき点は、個別の材料系や現象に留まることなく、構造・プロセス・機能の関係を深く洞察し、それらを体系的に整理して示された点にある。材料を「作る技術」としてのみ捉えるのではなく、「理解し、設計する学問」として昇華させる姿勢は、多くの研究者に大きな影響を与えた。

ポリマークレーナノコンポジット、メソポーラス材料や層状化合物、ナノシート材料に関する一連の研究では、微細構造が物性・機能に及ぼす影響を丁寧に掘り下げ、学理的意義と応用可能性の双方を兼ね備えた成果を数多く生み出された。工業研究の第一線にありながら、学術的厳密さを失うことのない研究姿勢を貫かれた点も、先生の大きな功績である。

福嶋先生は、常に広い視野と深い透察に基づき、きわめて建設的な議論を行われる研究者であった。私自身も多くのヒントや示唆に富むコメントを頂戴し、研究の方向性を見つめ直す機会を幾度も与えられた。先生は常に冷静で、ときに本質を鋭く突く厳しいご指摘をされることもあったが、柔和な笑顔の下で語られるその言葉は不思議なほど素直に受け入れることができた。それは、相手の研究を真摯に理解し、より良いものへと高めようとする誠実な姿勢に裏打ちされていたからであろう。

また、若手研究者に対しても個別に関心を寄せ、温かみのある助言を惜しまれなかったことも、先生の大きな魅力であった。一方でご自身の研究的関心に対しては極めて厳しく、講演や著述においては常に深く本質的な議論が貫かれていた。そこには、材料科学を安易な技術論に矮小化することを拒み、学問として深化させ続けようとする強い信念が感じられる。

福嶋先生が遺された数多くの研究成果と、材料化学・科学に対する真摯な姿勢は、今後も私たち研究者の中に生き続けるであろう。先生から授かった知見と示唆に深く感謝するとともに、ご冥福を心よりお祈り申し上げる。

■巻頭言■

低次元材料の出会いとこれから

鳥取大学工学部化学バイオ系学科、津野地直

このたび、低次元系光機能材料研究会ニュースレターの巻頭言を寄稿する機会を頂戴し、深く感謝申し上げます。私事ではありますが、2025年3月より、人生の半分を過ごした広島大学を離れ、鳥取大学工学部化学バイオ系学科へ異動することとなりました。本稿では、これまでを振り返りつつ、低次元材料と本研究会との関わりについて述べさせていただきます。

私は2011年4月に、広島大学工学部において佐野庸治先生主宰の環境触媒化学研究室に配属されました。学部課程ではバイオエタノール変換用ゼオライト触媒の研究に携わり、修士課程からはゼオライトと構造類似性のある新規ケイ酸塩の合成とそれらを前駆体とした多孔質材料合成に取り組みました。この際、初めて層状材料を研究対象として扱い、当時は手を焼いたゼオライトの水熱合成と比較し、表面修飾による機能設計の自由度の高さに魅力を感じたことをよく覚えております。

当時は井出裕介先生（研究会現会長）が佐野研究室の助教を務められていたご縁もあり、修士課程在籍中より本研究会のサマーセミナーに参加させていただきました。触媒・無機合成を主題とする研究室に所属していた私にとって、同様な構造を持つ層状材料を光化学的・物理的応用へと展開する研究は非常に新鮮であり、合宿形式での活発かつ密な議論と相まって大きな刺激を受けました。博士課程では、修士課程で合成に成功した新規層状ケイ酸塩の機能開拓を目的として研究を継続し、サマーセミナーに加え、粘土科学討論会や日本化学会特別企画などにも参加するようになりました。

2015年に博士課程を修了してからは、広島大学佐野研究室に助教として着任し、層状ケイ酸塩研究を継続するとともに、自動車排ガスの浄化触媒（NOxの選択的還元触媒）や2020年以降は二酸化炭素の回収・変換といった研究にも携わるようになりました。このころから、再びゼオライトの水熱合成に本格的に取り組むこととなり、学生時代には難しさを感じていたゼオライト合成も、現在では結晶化過程の複雑性や構造制御の多様性に強い関心を抱く研究対象となっています。また、研究会においても役員体制の一新に伴い、事務局業務を担当する機会をいただき、本研究会との関わりはより一層深いものとなりました。

そして、2025年より鳥取大学工学部に着任し、現在は片田直伸教授、辻悦司准教授がいらっしゃるグリーン触媒化学研究室にて、ゼオライト合成と資源・エネルギー・環境分野における応用研究に邁進しております。近年は、自身が扱う材料と社会との接点をより強く意識するようになり、材料設計と社会実装の橋渡しの重要性を改めて感じております。

低次元系光機能材料研究会には、光や低次元材料を軸とした材料研究の最前線が集っており、多孔性材料の合成を主とする私にとっても非常に魅力的な人々や研究が集まった貴重な場です。とりわけ光化学・磁気特性に関する研究は、ゼオライト研究に新たな視点を与える可能性を秘めていると感じており、異分野の知見が融合しながらお互いの研究を発展させていければと考えております。

最後になりますが、このような機会をお与えくださった編集委員の皆様、いつもお世話になっております研究会の皆様、ならびに日頃より研究を支えていただいた学生と広島大学でご指導をいただきました、佐野庸治先生、定金正洋先生、井出裕介先生に厚く御礼申し上げます。今後も研究・教育に一層精進してまいります。末筆ながら、鳥取のカニ漁の解禁は11月上旬でございます。お近くにお越しの際は、ぜひお声がけいただけましたら幸いです。

著者紹介

津野地直（つのじなお）

鳥取大学工学部化学バイオ系学科・講師

略歴：2015年広島大学大学院工学研究科応用化学専攻博士課程後期修了 博士（工学）

2013年日本学術振興会特別研究員（DC1）

2015年広島大学大学院工学研究科応用化学専攻助教

2019年同院先進理工系科学研究科応用化学プログラム助教

2025年3月から現職

連絡先：680-8552 鳥取市湖山町南4-101（勤務先）/E-mail：tsunoji@tottori-u.ac.jp

現在の研究分野/テーマ：ゼオライトの設計合成と資源・エネルギー・環境分野への応用

■レビュー■

水溶液プロセスによる金属酸ナノフレークの合成

岐阜大学　伴　隆幸

１．はじめに

二次元材料であるナノシートは、その構造異方性に起因した特性を示す興味深い材料である。二次元材料の合成法は、界面などの二次元構造を反応場として利用したり、最近ではDNAオリガミのような自己組織化現象を利用したものもあるが、多くのナノシートは層状化合物の層剥離によって調製される。層状化合物の結晶構造を構成している層を１層または数層になるまで層剥離すると、厚さがサブナノメートルやシングルナノメートルのナノシートが調製できる。

層剥離によってナノシートを与える層状化合物は多種多様であるが、層状化合物中の層の電気的な帯電状態で分類することができる。電気的に中性な層から構成される層状化合物には、黒鉛や遷移金属ダイカルコゲナイドなどがある。これらの層状化合物では層がvan der Waals力で結合しているため、層内より層間の結合力が弱く、容易に劈開する。劈開を繰り返すと黒鉛から１層のグラフェンが調製できることは有名な話である。また、正または負に帯電した層から構成された層状化合物では、その層の電荷が層間イオンにより補償されており、層と層間イオンとの静電的相互作用により層状構造が形成される。層が正に帯電した層状化合物としてはハイドロタルサイトなどの層状複水酸化物（LDH）などが、一方、層が負に帯電した層状化合物としてはモンモリロナイトなどのスメクタイト系の粘土鉱物などが知られている。

スメクタイト系粘土は、水溶媒中では自発的にその層間に水分子がインターカレーションして膨潤、層剥離し、ケイ酸系のナノシートを与える。この層剥離は「一次元的な溶解」とみることができ[1]、層間陽イオンの水和や層状化合物の周りの水溶液と層状化合物の層間の間に働く浸透圧を駆動力とした水分子のインターカレーションによって起こると考えられている[2-5]。しかし、負に帯電した金属酸素酸層から成る、スメクタイト系粘土以外の多くの層状金属酸素酸塩ではこのような現象は起こらない。これは、多くの層状金属酸塩では、金属酸層と層間陽イオンとの間の静電的相互作用が、スメクタイト系粘土に比べて強いためと考えられる。NIMSの佐々木先生らは、層状金属酸塩の層間陽イオンを、テトラブチルアンモニウムイオン（$N(C_4H_9)_4^+$）のような大きくて嵩高い有機陽イオンにイオン交換すると、金属酸層と層間陽イオンの間の静電的相互作用が弱くなり、層状金属酸塩でもスメクタイト系粘土と同様に水溶媒中で膨潤、層剥離が起こり、金属酸ナノシート（金属酸化物ナノシート）が得られることを見出した[6,7]。これがブレークスルーとなり、多くの金属酸ナノシートが調製されている[8,9]（図１）。

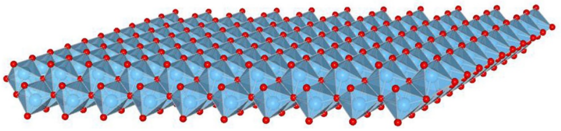
図１　チタン酸ナノシートの結晶構造

この研究を別の観点で見ると、層間に大きくて嵩高い有機陽イオンをもつ層状金属酸塩さえ合成できれば金属酸ナノシートは調製できることになる。つまり、それらを化学反応によりボトムアップ合成できれば、イオン交換によって調製したものとは異なった特長を、それらが層剥離した金属酸ナノシートや、このナノシートを用いて形成するナノ構造に付与できる可能性がある。ここでは、我々が見出した、嵩高い有機陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩のボトムアップ合成法とその層剥離で得られる金属酸ナノシートを中心に紹介する[10-19]。しかし、これまでに合成した金属酸ナノシートの多くは面内サイズが小さく、フレーク状であるため、ここではこのフレーク状金属酸ナノシートを金属酸ナノフレークと呼ぶことにする。

２．水溶液中での化学反応を利用した金属酸ナノフレークの合成

２－１．金属酸ナノフレークの合成法

大きくて嵩高い有機陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩を合成すれば、その層剥離により金属酸ナノシートが得られる。水溶液中で合成すれば層剥離は自発的に起こる。多くの金属酸ナノフレークは、水溶液中で嵩高い有機陽イオンである$N(C_4H_9)_4^+$イオンやテトラメチルアンモニウムイオン$N(CH_3)_4^+$の水酸化物を金属源と混合して加熱処理するだけで合成できる[10-24]。例えば、チタン酸ナノフレークは、チタンのアルコキシドであるチタンテトライソプロポキシド$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$を$N(C_4H_9)_4OH$水溶液と混合して水に希釈するだけで、透明なコロイド水溶液に分散したコロイド粒子として調製される（図２）。また、有機溶媒中でもチタン化合物の存在下で$N(CH_3)_4^+$や$N(C_4H_9)_4^+$イオンを合成すると、水溶液中と同

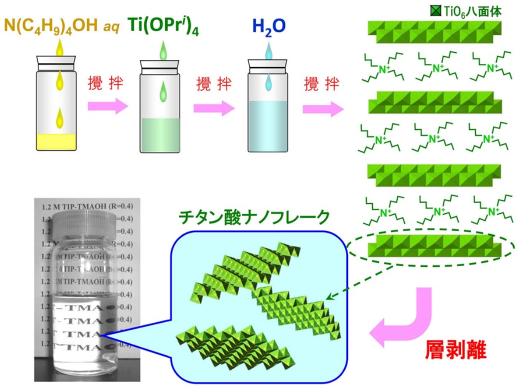

図２　水溶液プロセスによるチタン酸ナノフレークの合成の概略図

様の層状チタン酸塩が合成されることが報告されている[25]。さらに、水溶液中でTiB_2などの別のチタン源を用いた場合でも、形態はナノファイバーであるものの同じ結晶構造のナノ材料が合成されることも報告されている[26-28]。このように、大きくて嵩高い有機陽イオンを層間にもつ層状金属酸塩やそれらが層剥離した金属酸ナノフレークは、比較的簡便に合成できることが分かる。

２－２．金属酸ナノフレークの合成反応

次に、この合成反応について考えてみる。$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$と$N(CH_3)_4OH$の反応によるチタン酸ナノフレークの合成では、$Ti[OCH(CH_3)_2]_4$の加水分解反応で生じた水酸化チタン（チタン酸）と、$N(CH_3)_4OH$や$N(C_4H_9)_4OH$などの嵩高い有機陽イオンの水酸化物との酸塩基反応でレピドクロサイト型の層状チタン酸塩が合成され、その層剥離でチタン酸ナノフレークが生成する。この結果、チタン酸ナノフレークの透明なコロイド水溶液が得られる。水溶媒中では、層状化合物が生成するやいなや層剥離が起こるため、この反応が本当に起こっているかは確かめられないが、$N(C_4H_9)_4Cl$などのイオン液体を溶媒として同様の反応を行うと、層間陽イオンである$N(C_4H_9)_4^+$イオンが多量に存在しているために層剥離は起こらず、このような層状金属酸塩が合成されていることが確認できる[29]。

また、この反応を水溶液化学に関連した基礎化学に基づいて考えてみる。水溶媒中での金属水酸化物の酸塩基反応なので、「金属水酸化物の水溶液への溶解」と関連付けて考える。多くの金属水酸化物は酸性水溶液に金属イオン（アクア錯イオン）として溶解する。金属イオンの陽電荷密度（酸化数）が大きい金属水酸化物の場合、塩基性水溶液に金属酸イオンとして溶解する。金属酸ナノフレークの生成は、後者の溶解において、塩基性pH調整剤として嵩高い有機陽イオンの水酸化物を用いた場合に、金属水酸化物が沈殿する領域と金属酸イオンとして溶解する領域の間で起こる現象とみることができる（図３）。つまり、あまり汎用的でないpH調整剤を使うことにより、これまでに見落とされていた現象を見出したことになる。実際に、チタン系以外にも、ニオブ系などいくつかの酸化数の大きい金属イオンの系に対してナノフレークの生成が確認されている[10-19]（図４）。

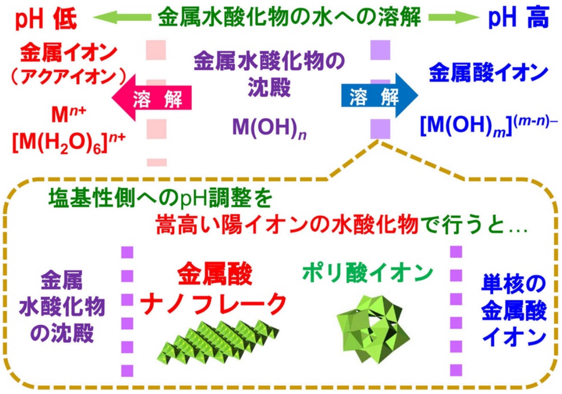

図３　金属水酸化物の水溶液への溶解と
金属酸ナノフレークの生成の関係

なぜ、このようなpH領域で層状金属酸塩が生成するのかについて考えてみる。金属水酸化物の水溶液への溶解は、金属水酸化物とpH調整剤との酸塩基反応により水溶性結晶が塩として合成される反応とみることができる。金属酸ナノフレークの場合も同様と考えると、酸塩基反応で大きくて嵩高い有機陽イオンを構造中にもつ結晶が生成する必要がある。層状構造であれば、層間を広げることで大きくて嵩高い有機陽イオンを結晶構造中に取り込むことができ、電離と似た層剥離により透明なコロイド水溶液を与える。このように考えると、上に示したpH領域で金属酸ナノフレークが生成しても何ら不思議でないことが分かる。

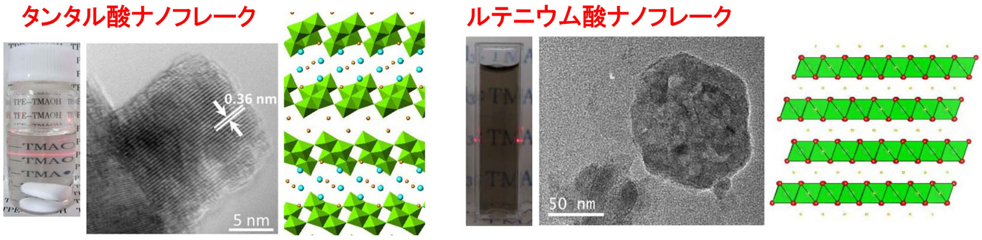

図４　タンタル系とルテニウム系におけるナノフレークゾルの外観，ナノフレークのTEM像，
層状金属酸塩の結晶構造（Springer Natureより許可を得て文献18より転載）

２－３．金属酸ナノフレークの結晶構造

層状金属酸塩には多くの結晶構造が存在する。例えば、層状チタン酸素酸塩にもいくつかの結晶構造が知られているが、出発原料の混合比などを変化させても、この水溶液プロセスではレピドクロサイト型の層状チタン酸塩結晶が層剥離したチタン酸ナノフレークしか得られない。そこで、得られるナノフレークの結晶構造は何によって決まるのかについて考えてみる。層状チタン酸塩や層状タンタル酸塩などに対して、金属酸ナノフレークを与えるものと与えないもので結晶構造を比較した結果、単位面積当たりの負電荷（負電荷密度）が小さい金属酸層をもつ層状金属酸塩が層剥離した金属酸ナノフレークが生成していると分かった[15]。また、マンガン酸ナノフレークをマンガンイオンの

酸化数を増加させながら合成した結果、はじめに生成するナノフレーク中のマンガンイオンの酸化数はすでに比較的大きく、つまり、生成し始めのナノフレークはすでにその負電荷密度が小さく、負電荷密度が大きいナノフレークは生成しにくいことが実験的にも確かめられた[15]。

なぜ負電荷密度の小さい金属酸ナノフレークが生成しやすいのかについて考えてみる。層剥離前の層状構造を考えると、金属酸層の負電荷密度が大きいと、その電荷補償のために層間に大きくて嵩高い有機陽イオンが多く存在する必要がある。狭い層間に大きなものがギュウギュウに詰まった構造は不安定であると考えると、負電荷密度が小さい金属酸層から成る層状化合物が生成しやすく、その結果、金属酸ナノフレークも負電荷密度が小さいものとなるのであろう。

２－４．金属酸ナノフレークの形態

この水溶液プロセスで調製された金属酸ナノフレークは面内サイズが非常に小さい。約1 nmの厚さに対して面内サイズが5～50 nm程度であることが多い。小さいという特長を生かした応用を探索することや、水溶液プロセスだから見られる形態的な特長を生かすことが重要となる。

水溶液プロセスでは安定な結晶面で囲まれた自形形態が得られやすいが、この金属酸ナノフレークでもそのような特長がみられる。例えば、ある程度大きく成長させたチタン酸ナノフレークは、自形である菱形の形態をとる[20, 21, 30, 31]（図５）。このナノフレークを敷き詰めた面内配向性が高い薄膜が作製できれば、エピタキシャル成長薄膜のシード層などとして有用になるであろう。

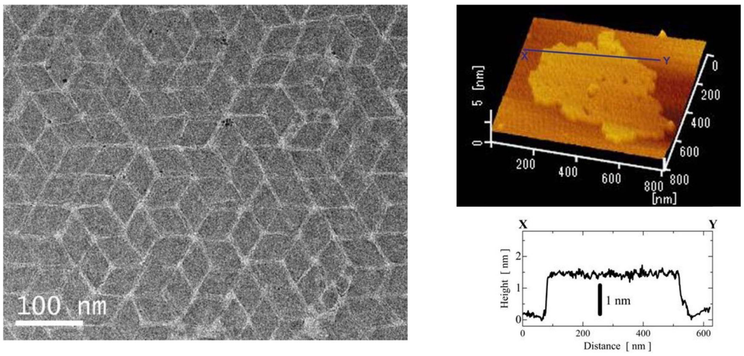

図５　自形形態のチタン酸ナノフレークの凝集物のTEM像，AFM像，高さプロファイル（American Chemical Societyより許可を得て文献30より転載）

そもそもこの水溶液プロセスで大きな金属酸ナノシートがなぜ調製できないのかであるが、水溶液プロセスであれば、種結晶の結晶成長を利用したシーディングなどで大きな結晶は作製できるはずである。層剥離した後の金属酸ナノフレークの結晶成長が遅かったり、なかには層剥離したナノフレークが不安定であったりするためである可能性がある。もしそうであれば、大きいナノシートを調製するには、層間に嵩高い有機陽イオンをもった層状金属酸塩を層剥離させずに大きく結晶成長させることや、自形形態のナノフレークを配向付着させて大きなナノシートにするなどの工夫が調製方法に必要となる。

３．金属酸ナノシートの応用

水溶液プロセスで調製された金属酸ナノフレークは、その特長を利用した応用が報告されている。例えば、二次元構造を利用したリチウムイオン電池などのバッテリーの電極やキャパシターへの応用[32-34]、小さい形態を生かした触媒や光触媒への応用[35-37]、水溶媒への高い分散性を利用したフォトクロミズムを示すコロイド水溶液の調製[38]などにおいて興味深い結果が報告されている。

我々も金属酸ナノフレークを用いた応用として、チタン酸ナノフレークのコロイド水溶液の光触媒特性[38]、ルテニウム酸ナノフレークで表面修飾したg-C_3N_4電極による水の電気分解[39]、ガスセンサへの応用を目指したマンガン酸ナノフレーク薄膜のガス応答性の評価[40]などを検討した。例えば、ルテニウム酸ナノフレークで表面修飾したg-C_3N_4を水の電気分解の電極へ応用した検討では、ルテニウム化合物は酸素発生反応の触媒や助触媒として知られているが、ルテニウム酸ナノフレークでの表面修飾は酸素発生反応よりもむしろ、水溶液のpHに関係なく水素発生反応を促進することが分かった。これは、ルテニウム酸ナノフレークが負に帯電していることが、水溶液中の水素イオンの電極表面への吸着を促進したためと考えられた。また、マンガン酸ナノフレークのガス応答性では、通常、半導体ガスセンサではその表面に負電荷吸着した酸素分子と検知ガスが反応することによる半導体ガスセンサの電気抵抗変化がガス検知に利用されるが、マンガン酸ナノフレーク薄膜では、検知ガスは、負電荷吸着した酸素分子とよりはむしろマンガン酸ナノフレーク表面と直接反応した。これらのように、金属酸ナノフレークが他の形態の材料とは異なる挙動を示すことが観察された。

４．最後に

金属酸ナノシートは一般的に、層状金属酸塩の層間陽イオンを嵩高い有機陽イオンにイオン交換して調製されるが、そのようなイオン交換後の層状金属酸塩を水溶液プロセスでボトムアップ合成する金属酸ナノフレーク（金属酸ナノシート）調製について概説した。この方法では、面内サイズの小さいフレーク状のものが生成しやすいという特長がある。しかし、ナノ粒子との違いやそれに対する優位性を見出すことの難しさを考えると、やはりある程度大きなものを調製して二次元構造という特長を生かすことが重要であろう。そもそもボトムアップ合成であれば、生成した結晶を化学反応によりいくらでも大きく結晶成長させられるはずである。しかし、これらの材料を取り扱った我々の研究では、見落としていた現象や正しく理解できていなかった現象に気付くことが今もまだ多くあり、形態すらコントロールしきれていないというのが現状である。今後も検討すべき課題が形態制御をはじめとしてまだまだ多くある。

これらの課題が解決できれば、水溶液中で大きなエネルギーを必要とせずに特徴的なナノ構造を形成する方法であるので、水の惑星である地球で生物が低エネルギーで興味深い微構造を構築して面白い特性を生み出していることをまねるバイオミメティクスの研究分野などにおいて面白い多くの応用が見出されるであろう。

参考文献

1) V. Dudko, O. Khoruzhenko, S. Weiß, M. Daab, P. Loch, W. Schwieger, J. Breu, *Adv. Mater. Technol.*, **8**, 2200553 (2023).
2) T. Maluangnont, K. Matsuba, F. Geng, R. Ma, Y. Yamauchi, T. Sasaki, *Chem. Mater.*, **25**, 3137 (2013).
3) F. Geng, R. Ma, A. Nakamura, K. Akatsuka, Y. Ebina, Y. Yamauchi, N. Miyamoto, Y. Tateyama, T. Sasaki, *Nat. Commun.*, **4**, 1632 (2013).
4) P. Loch, D. Schuchardt, G. Algara-Siller, P. Markus, K. Ottermann, S. Rosenfeldt, T. Lunkenbein, W. Schwieger, G. Papastavrou, J. Breu, *Sci. Adv.*, **8**, eabn9084 (2022).
5) K. E. Rifaii, H. H. Wensink, I. Dozov, T. Bizien, L. J. Michot, J.-C. P. Gabriel, J. Breu, P. Davidson, *Langmuir*, **38**, 14563 (2022).
6) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 8329 (1996).
7) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada, H. Nakagawa, *Chem. Commun.*, 229 (1996).
8) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012).
9) R. Ma and T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **22**, 5082 (2010).
10) T. Ohya, A. Nakayama, T. Ban, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Chem. Mater.*, **14**, 3082 (2002).
11) T. Ban, S. Yoshikawa, Y. Ohya, *J. Colloid. Interf. Sci.*, **364**, 85 (2011).
12) T. Ban, S. Yoshikawa, Y. Ohya, *CrystEngComm*, **14**, 7709 (2012).
13) T. Ban, T. Ito, Y. Ohya, *Inorg. Chem.*, **52**, 10520 (2013).
14) T. Ban, S. Iriyama, Y. Ohya, *Adv. Powder Technol.*, **29**, 537 (2018).
15) T. Ban, T. Wakita, R. Yokoyama, T. Miyake, Y. Ohya, *CrystEngComm*, **20**, 3559 (2018).
16) T. Ban, T. Kaiden, Y. Ohya, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 6903 (2019).
17) T. Ban, K. Asano, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya, *Nanoscale Adv.*, **2**, 3542 (2020).
18) T. Ban, K. Inukai, T. Hattori, T. Nagata, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **104**, 536 (2022).
19) T. Ban, K. Konishi, M. Mizuno, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya, *Cryst. Res. Technol.*, **58**, 2200198 (2023).
20) E. L.Tae, K. E. Lee, J. S. Jeong, K. B. Yoon, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 6534 (2008).
21) A. Chemseddine, T. Moritz, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 235 (1999).
22) K. Nakamura, Y. Oaki, H. Imai, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 4501 (2013).
23) K. Kai, Y. Yoshida, H. Kageyama, G. Saito, T. Ishigaki, Y. Furukawa, J. Kawamata, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15938 (2008).
24) C.-H. Lin, D. S.-H. Wong, S.-Y. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **6**, 16669 (2014).
25) D. Portehault, C. Giordano, C. Sanchez, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **22**, 2125 (2010).
26) E. Colin-Ulloa, J. L. Martin, R. J. Hanna, M. H. Frasch, R. R. Ramthun, H. O. Badr, J. R. Uzarski, M. W. Barsoum, R. L. Grimm, L. V. Titova, *J. Phys. Chem. C*, **127**, 7275 (2023).
27) M. Mieles, A. D. Walter, S. Wu, Y. Zheng, G. R. Schwenk, M. W. Barsoum, H.-F. Ji, *Adv. Mater.*, **36**, 2409897 (2024).
28) A. D. Walter, G. R. Schwenk, Y. Liu, D. B. Ferron, J. T. Wilk, L. M. Ferrer, C. Y. Li, Y.-J. Hu, M. W. Barsoum, *ACS Nano*, **19**, 4855 (2025).

29) T. Ban, Y. Kondo, Y. Ohya, *CrystEngComm*, **18**, 8731 (2016).
30) T. Ban, T. Nakagawa, Y. Ohya, *Cryst. Growth Des.*, **15**, 1801 (2015).
31) T. Ban, S. Hirose, K. Konishi, T. Nakagawa, C. Takai-Yamashita, Y. Ohya, *CrystEngComm*, **25**, 4960 (2023).
32) Z. Zhou, J. Tong, X. Zou, Y. Wang, Y. Bai, Y. Yang, Y. Li, C. Wang, S. Liu, *J. Phys. Chem. A*, **12**, 10923 (2024).
33) K. Lu, Z. Hu, Z. Xiang, J. Ma, B. Song, J. Zhang, H. Ma, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, 10448 (2016).
34) K. Kai, Y. Kobayashi, Y. Yamada, K. Miyazaki, T. Abe, Y. Uchimoto, H. Kageyama, *J. Mater. Chem.*, **22**, 14691 (2012).
35) A. Yamada, K. Kamada, T. Ueda, T. Hyodo, Y. Shimizu, N. Soh, *RSC Adv.*, **8**, 20347 (2018).
36) K. Kamada, H. Sano, O. Nakagoe, S. Tanabe, J.-M. Oh, *J. Asian Ceram. Soc.*, **12**, 86 (2024).
37) K. Kamada, Y. Tanaka, M. Tokunaga, T. Ueda, T. Hyodo, Y. Shimizu, *Chem. Commun.*, **52**, 3308 (2016).
38) T. Ban, S. Kondoh, T. Ohya, Y. Ohya, Y. Takahashi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **156**, 219 (2003).
39) T. Ban, K. Inukai, C. Takai-Yamashita, K. Manski, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 25709 (2024).
40) T. Ban, J. Yasuda, C. Takai-Yamashita, P. G. Choi, Y. Masuda, *J. Alloys Compd.*, **1038**, 182850 (2025).

著者紹介

伴　隆幸（ばん　たかゆき）
岐阜大学・教授
略歴：1995年東京工業大学大学院 理工学研究科 博士後期課程修了　博士（工学）
1995年岐阜大学工学部 助手、2005年岐阜大学工学部 助教授、2017年より現職。
現在の研究分野/テーマ：無機材料化学、水溶液プロセスによる無機ナノ材料の合成

■トピック■

γ-リン酸ジルコニウムへの 希土類イオン交換メカニズムとその応用

山梨大学大学院総合研究部、武井貴弘、山田伊織、齋藤典生

１．はじめに

層状構造を有するリン酸金属化合物は、一般的にはα型とγ型が存在し、いずれもオルトリン酸と4価の金属イオンで構成されている。一般化学式は$M(H_{2-n}PO_4)_{3-n}(H_nPO_4)_{n-1}\cdot nH_2O$（α型：n=1、γ型：n=2）で表現できる。この式からわかる通り、α型は1種類の、γ型は2種類のオルトリン酸を有しており、結晶水もγ型の方が多い。これは、結晶構造の酸素位置に由来しており、水分子中の水素による水素結合が結晶水に関与している。Mは6配位Ti、Zr、Sn、Hf、Pbがこの構造を構成可能であるが、これらのイオン半径はおおむね60～80pm程度であり、4価で同程度の大きさのカチオンであれば、層状金属リン酸塩を合成できる可能性も考えられる。また、この化学式中のプロトンは層間に存在し、イオン交換可能である[1-4]。このプロトン酸強度は、Ti、Zr、Sn、Hf、PbのPauling電気陰性度がそれぞれ1.54、1.33、1.96、1.30、2.33であることから、ZrやHfは高い酸強度が期待される。しかしながら、HfはZrに対して100倍以上高価であるため、本原稿では特にZrを中心とした層状γ-リン酸ジルコニウム(γ-ZrP)について、その希土類イオン交換メカニズムとその応用を中心に簡単に解説する。

１．希土類イオンの交換

α型では1種類のプロトンが、γ型では2種類のプロトンが存在するため、γ-ZrPでは多段階のイオン交換が期待できる。本稿では省略するが、実際にこれらに対する希土類イオン交換特性を評価したところ、γ-ZrPの方が明らかに優れたイオン交換特性を示した[5]。そこで、γ-ZrPについて各ランタノイドごとのイオン交換量を評価したところ、下に凸のテトラド効果を示す曲線が確認された[6]。図1にこの曲線を示す。テトラド効果とは、ランタノイドの4f電子配置とエントロピー増減との関係性により、希土類の化学状態が影響を受ける効果である[7]。ランタノイドのイオン化エネルギーを考えると、基本的には原子番号が大きくなるほど原子核の正電荷が増加し、クーロン力が大きくなるためイオン化エネルギーも大きくなる。しかしながら4f電子の配置が、スピン多重度が最も大きくなる半閉殻およびスピン多重度が最も小さい閉殻であるGdおよびLuでは、4f電子がイオン化に影響されないために当該エネルギーは小さくなる。さらにフントの規則から、ランタノイドの通常のイオン価である3価の基底状態における全軌道角運動量はNd、Pm、Ho、Erで最も大きくなる。表1に4f電子数、スピン多重度と全軌道角運動量をまとめた。ランタノイドイオン交換前後のエンタルピー変化ΔH_rは修正RSPET式として以下のように示され、スピン多重度と全軌道角運動量がエンタルピー変化に影響を与えることが予測される。

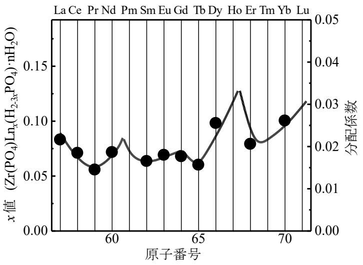

図1　γ-ZrPへの希土類金属イオンのイオン交換特性

$$\Delta H_r = A + (a + bq)qZ^* + (9/13)n(S)C_1Z^* + m(L)C_3Z^*$$

ただし、qは4f電子数、Z*はq+25、A、a、b、C_1、C_3はそれぞれ4f電子のスピン軌道相互作用に関係する定数であり、C_1とC_3が正の場合では電子雲の収縮(イオン結合性の増加)、負の場合では拡大（共有結合性の増加）を意味している。これらの定数はn(S)やm(L)との積となっているために、それぞれ分配関数が下に凸、および上に凸の曲線に対応している[8,9]。

表1　ランタノイドの電子配置とスピン多重度および全軌道角運動量

元素	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
4f電子数	4f0	4f1	4f2	4f3	4f4	4f5	4f6	4f7	4f8	4f9	4f10	4f11	4f12	4f13	4f14
スピン多重度	1	2	3	4	5	6	7	8	7	6	5	4	3	2	1
全角運動量	0	3	5	6	6	5	3	0	3	5	6	6	5	3	0

２．XAFSによる解析

この図に示すような下に凸のテトラド効果を示す曲線は、イオン交換をするとイオン性が増加することを示している。一般的に、イオン交換時には脱溶媒和反応が起こること[10,11]が知られており、その結果としてイオン性は減少すると考えられる。しかしγ-ZrPへ希土類金属イオンを交換する場合では逆の傾向であるように見られる結果であった。そこで、イオン交換反応について、放射光XRDと放射光XAFSを用いて希土類金属のL3端の検討を行った[6]。希土類のγ-ZrP単位格子中の結晶学

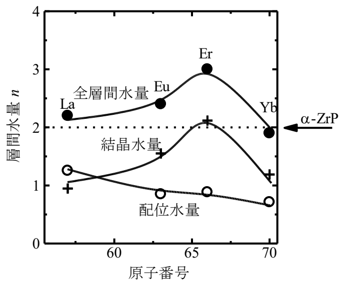

図2　希土類交換γ-ZrP中の結晶水と配位水の割合

的位置は、放射光XRDで検討したところ、格子内に占有率が1未満の複数のサイトの存在が確認された。また、放射光XRDパターンには超格子反射が確認されたことから、希土類金属の種類にも依存するが、おおむね三軸が同程度となるような超格子が形成されたことが推測された。また、結晶学的位置が複雑化していることから、すべてのこれらの希土類金属元素を画一的に取り扱うために、Quick First Shell法で解析することとした。解析結果は、デバイワラー因子が概ね0.8×10^{-2}～2.2×10^{-2}程度、配位数は7～15程度であった。この大きな配位数は、一般的にランタノイド硝酸塩の水中のH_2Oへの配位数は8～9であることから、結晶構造中のリン酸の酸素や層間水に由来していると考えられる。そこでTG-DTAで測定した含水量から算出した、結晶水とランタノイドイオンへの配位水との割合を図2に示す。この図からも希土類金属イオンがγ-ZrPへイオン交換する際は、脱溶媒和するのではなく、むしろ配位水を引き連れてくることが考えられた。この要因は未だ未解明であるが、γ-ZrPが二次元構造を有していることや、オルトリン酸に二種類のヒドロキシル基が存在することなどが要因であると考えられる。

3．特異なイオン交換特性の応用

応用としてはまずは選択的イオン交換が挙げられる。希土類イオンの選別には、通常では有機分子の錯形成を利用する場合が多いが、繰り返し利用や取り扱いやすさを考えると、無機固体を用いた不均一系の方が好ましい。通常のイオン交換体ではイオン交換時に脱溶媒和反応が起こりイオン性が減少するため、上に凸のイオン交換特性を示す。一例として、第二成分を有しているメソポーラスシリカ(MPS)へのイオン交換特性[12]を図3に示す。この図から、イオン半径が小さいほど交換量は大きく、かつ上に凸のテトラド効果を示しており、γ-ZrPと組み合わせることで特定の希土類イオンを抽出、あるいは他のイオンのみを吸着させることが可能になると考えられる。

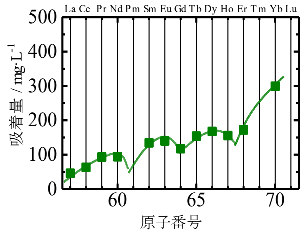

図3　Ca-MPSの希土類金属イオン交換特性

さらに、前述のように層間水が増加するためプロトン伝導体への応用も考えられる。希土類金属イオンを交換した試料のナイキストプロットを図4に示す。この図からわかるように、Pr・Nd・Sm・Eu・Gd・Ho・Erにおいて、イオン伝導性が確かに増加していた。これについて高温データがまだないことから、層間水のグロッタス機構による伝導度向上については未確認であるが、室温におけるイオン伝導向上は興味深い。

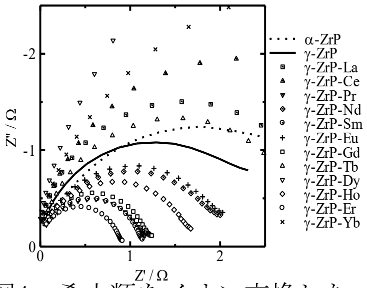

図4　希土類をイオン交換したγ-ZrPのナイキストプロット

4．最後に

層状化合物は2次元隙間が非常に重要な役割を有しており、今回は特異なイオン交換特性について、著者の研究を中心に紹介した。光機能とは直接の関係はないが、リン酸塩は幅広いバンドギャップを有していることが多く、光を遮りづらいために種々の光機能を持たせることも可能であると思われる。本記事が研究の一助になれば幸いである。

参考文献

1)　I. Bouali, E. Rocca, D. Veys-Renaux, B. Rhouta, A. Khalil and A. Aït Aghzzaf, *Appl. Surf. Sci.*, **422**, 778–786 (2017).
2)　R. Chakraborty, K. Bhattacharaya, P. Chattopadhyay, *Appl. Radiat. Isot.*, **85**, 34–38 (2014).
3)　M. Casciola, A. Donnadio, F. Montanari, P. Piaggio, V. Valentini, *J. Solid State Chem.*, **180**, 1198–1208 (2007).
4)　D. Avdibegović, W. Zhang, J. Xu, M. Regadío, R. Koivula and K. Binnemans, *Sep. Purif. Technol.*, **215**, 81–90 (2019).
5)　T. Takei, K. Iidzuka, A. Miura, S. Yanagida, N. Kumada, et al., *Langmuir*, **32**, 9993−9999 (2016).
6)　T. Takei, K. Aoyama, S. Yanagida, N. Kumada, Y. Nakajima, *Inorg. Chem.*, **57**, 13097−13103 (2018).
7)　I. Kawabe, *Geochem. J.*, **26**, 309−335 (1992).
8)　I. Kawabe, *Geochem. J.*, **33**, 267−275 (1999).
9)　A. Ohta, I. Kawabe, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65,** 695−703 (2001).
10)　T. Okada, M. Harada, *Bunseki Kagaku*, **54,** 27-41(2005).
11)　H. Rasheev, R. Stoyanova, A. Tadjer, *ACS Omega*, **6**, 29735–29745 (2021).
12)　T. Takei, M. Takehara, T. Takabayashi, S. Yanagida, N. Kumada, *Colloids Surf. A*, **610**, 125664 (2021).

著者紹介

武井貴弘（たけいたかひろ）
山梨大学・教授

略歴：1995年東京工業大学工学部卒業、2000年同大学大学院博士課程修了、同年山梨大学助手、2008年山梨大学准教授、2013年山梨大学教授、現在に至る
現在の研究分野/テーマ：無機材料工学/ソフト化学的手法による機能性無機材料の作製

山田伊織（やまだいおり）
山梨大学・助教

略歴：2018年長岡技術科学大学卒業、2024年同大学大学院博士課程満期退学、2025年山梨大学助教、現在に至る
現在の研究分野/テーマ：無機材料工学/無機-有機複合界面デザインによる機能性材料の開発と評価

齋藤典生（さいとうのりお）
山梨大学・准教授

略歴：2010年東京工業大学卒業、2012年同大学大学院修士課程修了、同年(株)クラレ入社、2014年物質材料研究機構、2017年東京工業大学大学院博士課程修了、2018年東京理科大学助教、2022年山梨大学助教、2025年同大学准教授、現在に至る
現在の研究分野/テーマ：無機材料化学／無機ナノ構造体を構造要素に用いた光電子機能性材料の創成

■トピック■

海苔様チタン酸塩シート構造体の合成

奈良先端科学技術大学院大学・大阪大学、後藤 知代
大阪大学、近藤 吉史
大阪大学、関野 徹

１．はじめに

層状やトンネル構造の結晶構造をもつチタン酸アルカリ金属塩は、結晶構造内部のアルカリ金属イオンが外部イオンと交換でき、この反応を利用したイオン交換体としての利用や、光触媒、電池材料、生体材料、ナノシート原料等、化学的・電気的特性を生かした機能性材料への応用研究が進められている。チタン酸塩の機能の高度化のためには、結晶構造、形態、形状制御とその特性の関係理解が必要不可欠である。本稿では、液相法の一種である水熱法を用いたチタン酸ナトリウムナノ繊維状結晶が二次元状に構造化した海苔様シート構造体の創製とその特性について、筆者らの研究を紹介する。

２．海苔様チタン酸ナトリウムシート構造体の作製

チタン酸ナトリウムは、水熱法で合成することが可能であり、チタン原料、アルカリ濃度（pH）、ナトリウム濃度等が生成する結晶構造に影響し、これまでに様々な結晶構造とロッド状や板状、チューブ状といった形状の制御手法が報告されている[1-4]。筆者らも、界面活性剤等の添加物を用いないアルカリ水熱合成法によりチタン酸ナトリウムのシート状の海苔様構造体（Seaweed-like Sodium Titanate: SST）の合成を報告している[5-8]。本構造体は、二チタン酸ナトリウム相と推定されるラメラな層状結晶構造のナノ繊維状結晶から構成されており、二次元状に構造化することで海苔のようなシート構造体を構成する（図１）。

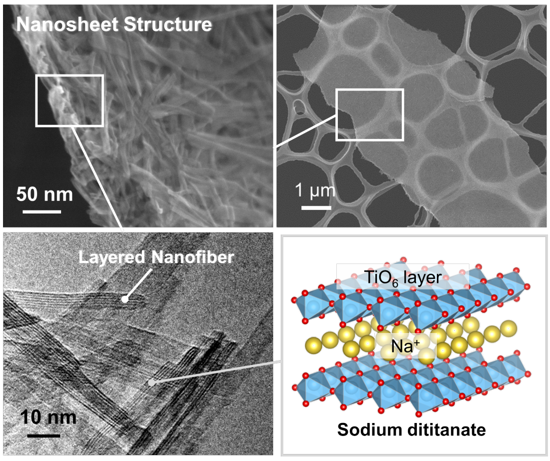

図１　チタン酸ナトリウムのシート状海苔様構造体（SST）

SSTは、硫酸チタン水溶液を水酸化ナトリウム（NaOH）で水熱処理することで合成できる。これまでの研究から、二チタン酸ナトリウムの層状構造はNaOH濃度が5～10 mol/L濃度域で生成し、NaOH濃度が低い場合は数十nm程度のアナターゼ（TiO_2）粒子が、15 mol/L程度とNaOH濃度が高い場合は、ジグザグ状の層状構造をもつ三チタン酸ナトリウム相が粗大な繊維状結晶として生成することが分かっている。水熱反応時間に対する生成挙動をみると、原料を混合した直後では不定形のナノ粒子が生成し、反応時間の増大とともにおよそ2時間で繊維状結晶を生成することが分かっている。層状結晶の結晶性は、繊維状結晶の形成とともに高くなり、積層方向に由来する面間隔は、水熱反応処理12時間以上でほぼ一定の値となる（図２）。ナノ繊維状結晶が構造化したシート形状は、水熱処理により形成する繊維状結晶の絡み合いによるもので、乾燥工程でシート化すると推定される。一方、マイクロサイズの三チタン酸ナトリウム結晶ではシート構造を形成しない。即ち、ラメラな二チタン酸ナトリウムのナノ繊維状結晶が形成する条件で、SST特有のシート構造体が得られる。

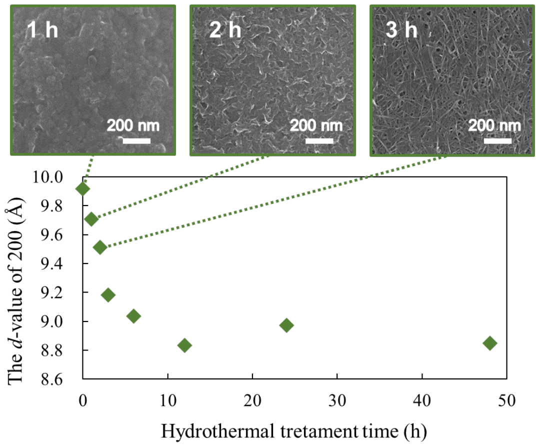

図２　SSTの水熱合成の処理時間に対する試料形態と面間隔（d_{200}）の変化

このような海苔様のシート形状は、他のチタン酸塩でも合成できることが分かっている。進行中の研究であるため詳細は割愛するが、水酸化カリウム（KOH）水溶液を用いればチタン酸カリウム相で同様の海苔様シート形状を合成することが可能である。結晶構造は組成によって異なるものの、合成プロセスを調整すれば類似のナノ～マイクロ形状を形成することが可能である。

３．層状チタン酸ナトリウムの陽イオン除去特性

層状チタン酸ナトリウムは優れた陽イオン交換体として知られている[9-10]。そこで、このイオン交換特性に着目し、水質浄化用の吸着材料としてのSSTの特性評価を進めている。これまでの研究から、Sr^{2+}やCo^{2+}に対する浄化試験を行った場合、SSTは1.8～2.0 mmol/g程度の最大吸着量を示し、三チタン酸ナトリウム相の繊維状結晶や粗大粒子（TC）と比較して高い除去特性を示す。例えば、Co^{2+}に対する除去特性を調べたところ、二チタン酸ナトリウムであるSSTは直接イオン交換により陽イオンを捕捉していると推定されるのに対して、比較試料として用いたTCは急激な溶液pH上昇を生じ、それに伴う水酸化物の析出反応が生じる（図３）。この反応機構の違いは、両者の結晶構造の違いに起因すると考えられる。2種のNa^{2+}サイトをもつ三チタン酸ナトリウムはサイトによってイオン交換のしやすさが異なると推定され[9]、pH上昇を生じる結果からNa^{+}とH_3O^{+}のイオン交換が生じやすいと考えられる。一方、直線的なラメラ構造の二チタン酸ナトリウムはSr^{2+}やCo^{2+}に対して析出反応がほぼ見られず、種々の水和イオンをイオン交換により捕捉できると考えられる。SSTは、析出反応をほぼ生じないことから、水質浄化用のイオン交換体として応用可能と期待される。

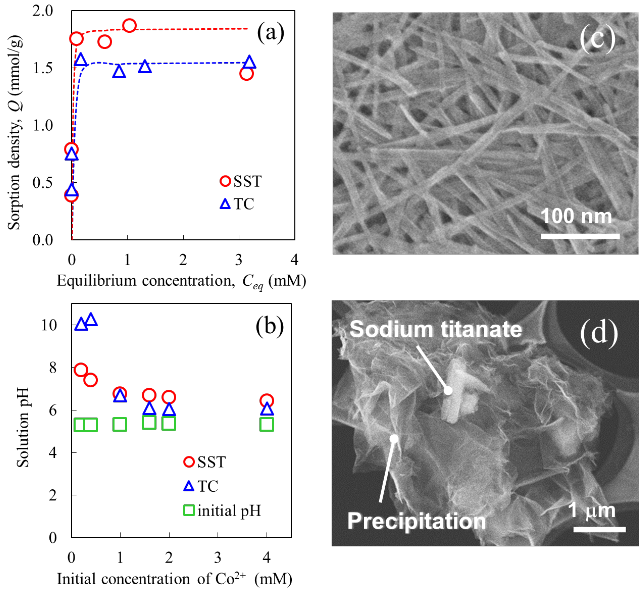

図３　吸着試験の(a)等温吸着曲線、(b)試験前後のpH変化、(c)SSTと(d)比較試料の試験後のSEM観察像

４．最後に

低次元層状物質である層状チタン酸塩は、古くから知られている材料であるものの、多くの応用可能性を秘めており今も数多くの研究が進められている。本稿では、シンプルな水熱法を使用して特異な階層構造を有する層状チタン酸塩繊維結晶から構成されるシート構造体の創製とその特性について概説した。溶液プロセスを生かしたマルチスケールの結晶構造・形態・形状制御の視点を取り入れることで、実使用環境下での反応を考慮した材料設計と高度化が可能と考えられる。

謝辞

本研究の一部は、公益財団法人木下記念事業団およびJSPS科研費（15H05715）の助成を受けたものである。本研究を進めるにあたってご協力いただいた方々に深く感謝申し上げる。

参考文献

1) B. Zhao, L. Lin and D. He, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 1659 (2013).
2) Y. W. L. Lim, Y. Tang, Y. H. Cheng and Z. Chen, *Nanoscale*, **2**, 2751 (2010).
3) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir*, **14**, 3160 (1998).
4) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater*., **11**, 1307 (1999).
5) Y. Kondo, T. Goto and T. Sekino, *RSC Adv*., **10**, 41032 (2020).
6) Y. Kondo, T. Goto and T. Sekino, *RSC Adv*., **11**, 18676 (2021).
7) 近藤　吉史，後藤　知代，関野　徹，海苔様チタン酸ナトリウムの水熱合成とSr^{2+}収着特性, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **71**, 167 (2024).
8) 後藤　知代，近藤　吉史，関野　徹，層状チタン酸ナトリウムからなる海苔様ナノシート吸着材の開発, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan,* **31**, 133 (2024).
9) D. Yang, Z. Zheng, H. Liu, H. Zhu, X. Ke, Y. Xu, D. Wu and Y. Sun, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 16275 (2008).
10) T. Goto, Y. Kondo, S. H. Cho, S. Seino and T. Sekino, *Chem. Eng. J. Adv*., **12**, 100388 (2022).

著者紹介

後藤 知代（ごとう ともよ）
奈良先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科・教授
略歴 : 2012年名古屋大学大学院工学研究科博士課程後期課程修了。博士（工学）。2012年名古屋大学研究員、2012年九州大学学術研究員、2014年産業技術総合研究所産総研特別研究員、2015年大阪大学産業科学研究所助教、2021年同大学高等共創研究院准教授（同所兼任）を経て2025年4月より現職。同年6月より大阪大学産業科学研究所特任教授（常勤）。
現在の研究分野/テーマ : 無機材料科学、環境浄化材料、バイオセラミックス

近藤 吉史（こんどう よしふみ）
大阪大学産業科学研究所・助教
略歴 : 2023年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。博士（工学）。2021年～2023年まで日本学術振興会特別研究員（DC2）、2023年4月より現職。
現在の研究分野/テーマ : ナノ材料科学、触媒科学、多孔質材料、金属有機構造体（MOF）

関野 徹（せきの とおる）
大阪大学産業科学研究所・教授
略歴 : 1990 年東北大学大学院工学研究科修了。同年大阪大学産業科学研究所助手、2007 年東北大学多元物質科学研究所准教授、2014 年4月より現職。
現在の研究分野/テーマ : ナノ材料科学、セラミックス材料工学、複合材料科学

■トピック■

単層モンモリロナイトにおけるカウンターイオン配置と動的挙動の電子顕微鏡観察

九州大学大学院総合理工学府　山口祥平、石田洋平

1.　はじめに

粘土鉱物の剥離によって得られる単層ナノシートは、厚さ約 1 nm の二次元材料であり、極めて大きな比表面積、原子レベルで平滑な表面、さらに同型置換に由来する負電荷を特徴とする[1]。これらの性質により、粘土鉱物ナノシートは静電相互作用を基盤とした超分子複合体の構築に広く利用されてきた[2]。しかし、複合体形成を支配する表面電荷の配置や分布については、十分な実証的理解が得られないまま議論が進められてきた。そこで本研究では、環状暗視野走査透過電子顕微鏡（ADF-STEM）を用い、粘土鉱物ナノシート表面における電荷分布の直接的な可視化に取り組んだ[3]。

2.　実験方法

本研究ではモンモリロナイト（Mt、クニミネ工業製、クニピアF）のカウンターイオンであるNa^+、Ca^{2+}、K^+を重元素であるRb^+およびCs^+にイオン交換し、マーカーイオンとして導入した。これにより負電荷に吸着するマーカーイオンの分布をADF-STEMにより直接観察できると考えた。以降、Rb^+にイオン交換したものをRb-Mt、Cs^+にイオン交換したものをCs-Mtと記す。イオン交換の進行度は波長分散型蛍光X線分析（WDXRF）により評価し、その後既報の条件でADF-STEM観察を行った[4]。

3.　結果・考察

WDXRFによる定量測定の結果、Rb-MtではNa^+、Ca^{2+}、K^+が消失し、Rb^+がほぼ完全に導入されたことを確認できた。一方、Cs-MtではカウンターイオンとしてCs^+のみが検出されたものの含有量はRb-MtにおけるRb^+に比べ少なくイオン交換が不完全である可能性が示唆された。

図1はRb-MtおよびCs-MtのADF-STEM像である。不連続に明暗が変化する像コントラストの差から、真空領域、1層領域、2層領域を判別できる（図1a-b）。1層および2層領域に輝点が確認され、これらがRb^+やCs^+に対応することが像シミュレーションとの比較により確認された（図1c-d）。2層領域の輝点密度は1層領域の2倍以上であった。これは1層領域ではマーカー原子が真空に露出しているため電子線により容易に脱離するのに対し、2層領域では層間に閉じ込められたマーカーイオンが電子線照射下でも保持されやすいためと考えられる。

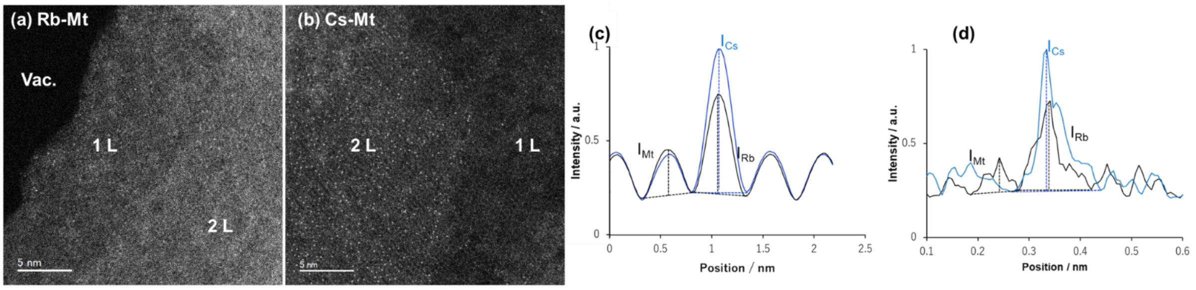

図1. (a)Rb-Mt, (b)Cs-MtのADF-STEM像, (c)シミュレーションの強度プロファイル, (d)実験像の強度プロファイル

図2(a), (b)は加速電圧80 kVおよび300 kVでCs-Mtの単層領域を連続撮影したもので、いずれの条件下でもマーカーイオンの運動が観察された。80 kVでは300 kVに比べ輝点密度の減少が抑えられており、これは加速電圧の違いによる電子の運動エネルギーの差に起因する。一部のフレームでは輝点密度が増加する現象が観察され、これは電子線照射に伴う構造変化や汚染により従来不明瞭であった輝点が新たに明瞭化した結果と考えられる。図2(c), (d)はCs-Mtの単層領域のADF-STEM像とフーリエフィルタ処理を施したCs-Mt像を重ね合わせたものである。六員環構造の空孔にマーカーイオンは検出されず、ほぼすべてのCs^+が六員環構造の頂点付近に局在している。負電荷発生位置が六員環頂点に存在するため、Cs^+が静電的に引き寄せられて頂点付近に局在していると考えられる。したがって、Cs^+は電子線照射下で運動しつつも、その動的挙動は負電荷が存在する六員環の頂点近傍に引き寄せられる形で現れると解釈できる。

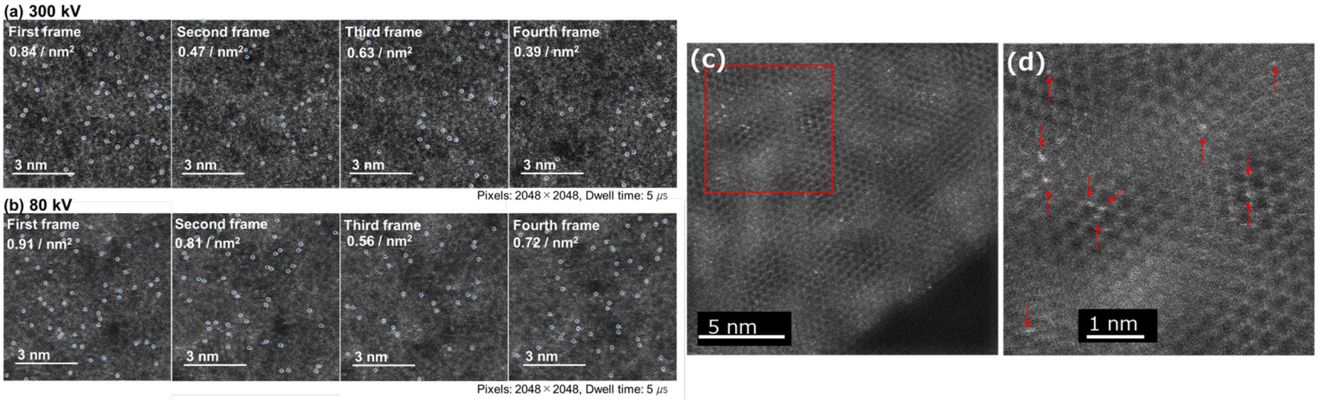

図2. (a)加速電圧300 kV、および (b)80 kVで取得したRb-Mt単層領域のADF-STEM像, (c)六員環成分を抽出したCs-MtのADF-STEM像, (d) (c)の四角領域の拡大図。赤矢印は輝点位置を示すために描いた。

4.　最後に

本研究では、ADF-STEM を用いた単層モンモリロナイト（Mt）表面の電荷分布の可視化を試みた。マーカーイオンとして Rb^+ および Cs^+ を導入し、実験像とシミュレーション像の比較により、観察された輝点がマーカーイオンに対応することを確認した。また、電子線照射下ではマーカーイオンの運動や脱離が顕著に生じることを明らかにし、安定的な可視化の実現には、マーカーイオンを骨格中に同型置換する構造的工夫や、OBF-STEM などの極低電子線量観察手法の活用といった改良が必要であることを示した。本成果は、粘土鉱物ナノシート表面における電荷分布の理解に新たな知見をもたらすとともに、今後の超分子複合体設計に向けた基盤を提供するものである。

参考文献

1) J. Bujdák, *Appl. Clay Sci.,* **34**, 58 (2006).
2) Y. Ishida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., **94**, 2886 (2021).
3) S. Yamaguchi, Y. Ishida, *Clay Sci.*, in press (2025). [Award Paper]
4) Y. Ishida, *Langmuir*, **40**, 6065 (2024). [Invited Feature Article]

著者紹介

山口祥平（やまぐちしょうへい）

九州大学大学院総合理工学府・修士1年

略歴 : 2025年3月　九州大学工学部融合基礎工学科卒業、2025年4月より九州大学大学院総合理工学府修士課程在籍

現在の研究分野/テーマ：ナノ構造解析、無機材料化学

石田洋平（いしだようへい）

九州大学大学院総合理工学研究院・准教授

略歴：2013年3月　首都大学東京大学院都市環境科学研究科 博士後期課程修了、博士（工学）
2011～2013年度　学振DC1、資格変更で学振PD、2014年4月 北海道大学大学院工学研究院・助教、2023年12月から現職

2012~2016年　University of Miami, Max Planck Institute of Colloids and Interfaces, National University of Singapore, The University of Texas at San Antonio, Université Paris-Saclayで研究

主な受賞 : 2024年 令和6年度科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞、日本粘土学会誌奨励賞、光化学協会奨励賞、2021年 日本化学会進歩賞

現在の研究分野/テーマ：無機ナノ物質による人工タンパク質様機能の開拓

ラボHP：https://ishidalab.kyushu-u.ac.jp

■トピック■

ナノ多孔体の細孔壁を精密に制御する

早稲田大学 先進理工学部 応用化学科　松野敬成

１．はじめに

ナノ多孔体は高比表面積や大細孔容積といった多孔体由来の性質と細孔壁を構成する物質の性質を併せもつ材料であり、エネルギー材料や触媒、分離・吸着剤、生体材料など多岐にわたる応用・研究がなされている。ナノ多孔体は3次元的な細孔構造をもつことが多く、一般的には低次元系材料には含まれない。しかし、機能設計の観点からは細孔壁とナノ空間の界面、あるいは細孔壁を構成するナノ粒子間の界面の制御が重要となるため、材料中の低次元構造が重要な意味をもつ。本稿では、広範な機能性材料への応用が研究されている金属酸化物材料に注目し、細孔壁内部における酸化物結晶同士の界面である粒界の制御に着目する。細孔壁が連続的な結晶子で構成され、粒界が低減された“単結晶性ナノ多孔体”の特徴と筆者らの最近の合成アプローチについて紹介する。

２．“単結晶性金属酸化物ナノ多孔体”の合成と応用

金属酸化物ナノ多孔体の構造制御には鋳型を用いる方法が有効であり、金属酸化物を析出させた後に鋳型のみを除去することで鋳型の形状を反映したナノ細孔をもつ多孔体を合成することができる。図1にシリカナノ粒子集積体（シリカコロイド結晶）を鋳型に用いた、face-centered cubic (fcc)構造をもつ規則性ナノ多孔体の合成を示す。通常、ナノ空間中で形成される金属酸化物の結晶子サイズはナノ空間のサイズと同程度となるため、細孔壁はナノ結晶の集合体で粒界・欠陥の多い構造となる。しかし、金属酸化物ナノ多孔体の機能を制御・設計するうえでは細孔壁内部の構造も重要となる。単一の結晶子に多数のナノ細孔が存在するような“単結晶性ナノ多孔体”は、単結晶由来の特性とナノ多孔体由来の特性を兼備するユニークな物質であり、一般的な多結晶性のナノ多孔体とは異なる物性を示すことが知られている[1]。粒界の低減により電荷移動度が向上し、また光触媒としては電子とホールの再結合を抑制できるなどの利点があり、色素増感太陽電池の電極特性の向上(TiO_2)[2]や有機分子の酸化還元反応における高い転化率・選択性(Ti_nO_{2n-1}[3])、Pd担持SnO_2[4])が報告されている。このように“単結晶性ナノ多孔体”は優れた特性を示す物質群であることが明らかにされてきたが、鋳型の内部で結晶を成長させる必要があり、合成が困難であるため限られた化合物での報告にとどまっている。主に低融点の金属塩を熱分解することで核発生・結晶成長させる方法や水熱合成法で合成されるが、前者では核発生と結晶成長を切り分けられる金属種が限られていること、後者では鋳型内部で選択的に金属酸化物の結晶が成長する条件・金属種が限られていることが本質的な問題と考えられる。

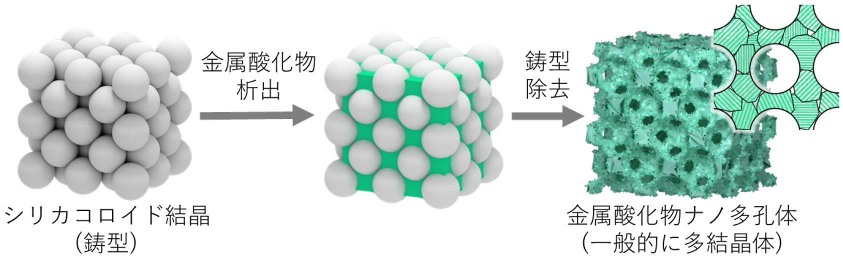

図1 シリカナノ粒子を鋳型に用いた規則細孔をもつ金属酸化物ナノ多孔体の合成

３．金属塩化物の空気酸化による“単結晶性ナノ多孔体”の合成

新たな合成方法として、最近我々は、鋳型の中で金属塩化物を加熱・空気酸化することにより鋳型細孔内で金属酸化物の結晶成長が進行し、“単結晶性金属酸化物ナノ多孔体”が合成できることを見出した（Chemical-vapor-based Confined Crystal growth method (C³法)、図2）。金属塩化物は比較的高い蒸気圧をもつため、加熱により揮発し、鋳型内部を気相拡散する。また、金属源として主に用いられる金属硝酸塩では熱分解により酸化物の形成がおこるため、結晶化過程を制御することは困難であったが、金属塩化物は酸素と反応することで金属酸化物を形成し、単独では熱分解をおこさないという利点をもつ。これらの特徴から、酸素との反応が鋳型細孔内で進行するように条件を調整することで、気相からの原料供給による金属酸化物の結晶成長がナノ細孔中で進行し、“単結晶性金属酸化物ナノ多

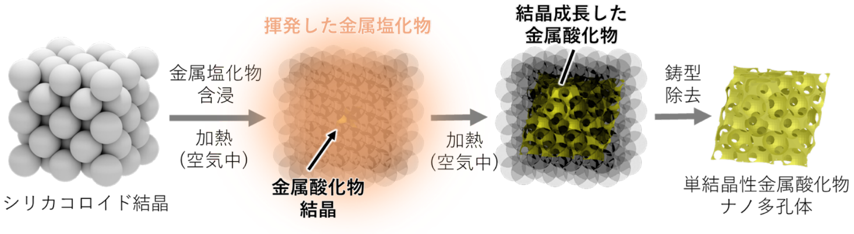

図2 金属塩化物の酸化による“単結晶性金属酸化物ナノ多孔体”の合成

孔体”が得られたと考えられる。

シリカコロイド結晶を鋳型に用いて、C^3法により単結晶性のα-Fe_2O_3ナノ多孔体(図3)を合成し、一般的な多結晶性のα-Fe_2O_3ナノ多孔体と物性の比較を行った[5]。単結晶性の試料は比較的高い熱安定性を有することが分かり、900 °C程度までナノ構造の保持が確認された。一般的な多結晶性の試料では800 °C付近でナノ構造の規則性が低下した。また、得られたナノ多孔体を光フェントン反応によるメチレンブルーの分解に用いたところ、単結晶性の試料の方が2倍程度速い分解速度を示した。これは再結合中心となる粒界が低減したことに起因すると考えられる。

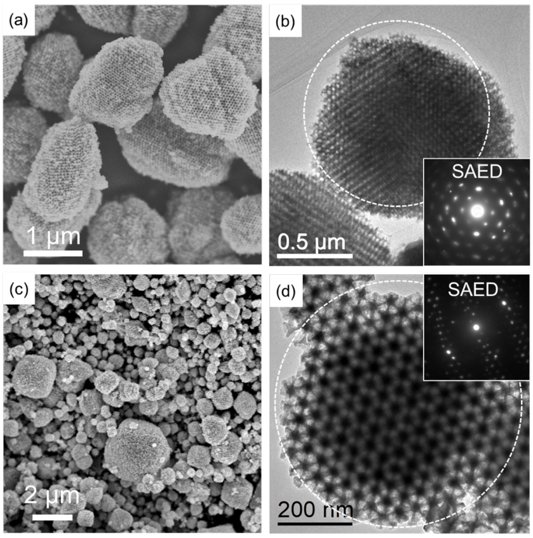

図3 単結晶性α-Fe_2O_3ナノ多孔体の(a) SEM像、(b) TEM像(inset: SAEDパターン)と単結晶性ITOナノ多孔体の(c) SEM像、(d) TEM像(inset: SAEDパターン)

本手法は複合酸化物系にも適用でき、結晶子サイズの異なる酸化インジウムスズ(ITO)ナノ多孔体を合成し(図3)、その熱・電気伝導率を調査している[6]。これらの物性を独立して制御することは熱電変換材料の設計に重要であり低い熱伝導率と高い電気伝導率を両立することが望まれる。ナノ多孔体の利用は熱伝導率の低減に有効であるが、多数の粒界により電荷キャリアが散乱され電気伝導率が低下することが理想的な性能向上を実現するうえでの障壁となっている。そこで本研究では、結晶粒界の少ない“単結晶性金属酸化物ナノ多孔体”を合成することで電気伝導率の低減を抑制しつつ、熱伝導率を低下させることを試みた。多結晶性、単結晶性のITOナノ多孔体を放電プラズマ焼結することでナノ細孔構造を保持しつつペレット化し、その熱・電気伝導率の測定を行った。その結果、両試料ともに熱伝導率はバルク体の5%以下まで低減された。一方で、電気伝導率は単結晶性ナノ多孔体の方が多結晶性ナノ多孔体よりも1.5-2倍程度高い値となった。この結果は、ナノ細孔構造と細孔壁の構造を同時に制御することが熱・電気伝導率の独立制御を可能にすることを示唆している。本系では細孔壁内部の粒界は低減できたものの、ナノ多孔体粒子間の粒界における電子散乱により電気伝導率が低下していると考えられるため、合成アプローチのさらなる改善を進めている。

4．最後に

本稿では結晶性ナノ多孔体の細孔壁における粒界に注目し、その制御に関する最近の研究を紹介した。粒界の制御により顕著な物性変化が起きることは従来研究によっても明らかにされてきており、ナノ多孔体の機能性向上に向けて重要な制御因子であることは知られていたが、精密に構造を制御するための技術が必要とされる状況である。従来はアクセスできなかったような組成の“単結晶性ナノ多孔体”が合成可能となればナノ多孔体材料のさらなる発展が期待できる。今後、我々の開発した合成方法がどこまで汎用性のある手法なのかを明らかにし、金属酸化物ナノ多孔体の性能を高める手法の一つとして確立することを目指す。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は黒田一幸名誉教授(早稲田大学)、下嶋敦教授(早稲田大学)、和田宏明教授(早稲田大学)、森孝雄教授(物質・材料研究機構、筑波大学)、柏木誠講師(早稲田大学)、齋藤由実氏(早稲田大学)、岡大智氏(早稲田大学)のご指導・ご協力のもとに得られたものであり、深く感謝申し上げる。これらの研究は科研費(JP19H00833、JP19J13784)、およびJST創発的研究支援事業(JPMJFR2224)の助成を受けて実施した。

参考文献

[1] W. Li, and K. Xie, *Acc. Chem. Res.*, **56**, 374 (2023).
[2] E. J. W. Crossland, N. Noel, V. Sivaram, T. Leijtens, J. A. Alexander-Webber, and H. J. Snaith, *Nature*, **495**, 215 (2013).
[3] F. Cheng, G. Lin, X. Hu, S. Xi, and K. Xie, *Nat. Commun.*, **10**, 3618 (2019).
[4] S. Xiao, L. Wang, Z. Qin, X. Chen, L. Chen, Y. Li, and K. Shen, *ACS Cent. Sci.*, **10**, 374 (2024).
[5] D. Oka, K. Takaoka, A. Shimojima, and T. Matsuno, *Chem. Mater.*, **37**, 5005 (2025).
[6] Y. Saito, T. Matsuno, Q. Guo, T. Mori, M. Kashiwagi, A. Shimojima, H. Wada, and K. Kuroda, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 15373 (2021).

著者紹介

松野敬成（まつのたかみち）
早稲田大学 先進理工学部・講師（任期付）
略歴：2015年-2018年帝人株式会社、2019年-2021年日本学術振興会 特別研究員(DC2)、2021年早稲田大学大学院 先進理工学研究科 応用化学専攻 博士後期課程修了、博士（工学）。同年より現職。
現在の研究分野/テーマ：無機酸化物ナノ多孔体の精密合成とその触媒・エネルギー変換材料への応用。

■はばたけ若手■

粘土鉱物表面の平滑性に着目した反応場機能

東京理科大学　創域理工学部　荒川京介

１．はじめに

分子を取り巻く環境である反応場は物理過程や化学反応に影響を与える。筆者は反応場の効果が電子的、濃度的、立体的なものの3つに大別できると考えている。S_N2反応は非プロトン性高極性溶媒中で進行しやすく、プロトン性低極性溶媒中では進行しづらい。有機溶媒が反応基質に与える電子的な効果である。ミセルやエマルション中で化学反応速度が増大することがあるが、これは濃度的な効果である（溶媒和に影響を与える場合は電子的効果も併発している）。酵素ではポリペプチドが基質を捕捉し活性中心への配向を制御しているが、この場合、立体的な効果が及んでいると解釈できる。この他にも金属触媒やゼオライトやメソポーラス材料、デンドリマーなどの多様な反応場が存在し、この3種の効果が複合化することで特異な反応場機能を発現している。

２．層状粘土鉱物の反応場機能

層状粘土鉱物の層間への分子の集積機能は魅力であり、層状粘土鉱物と有機物の複合材料開発は盛んである。これは濃度的な影響を与える反応場機能である。一方で、粘土表面がその平滑性に基づく立体的な反応場機能を有していることもしばしば言及されてきた。有機分子は立体的な安定性のためにねじれた配向の芳香環を複数持つことがあるが、平滑な粘土表面では静電相互作用や疎水性相互作用に起因した分子の平面化が生じることがある[1,2,3]。モンモリロナイトやヘクトライトに吸着することで平面的な構造が安定化することがその複合体のXRDパターンや吸収スペクトルから示されている[4,5,6]。この立体的反応場機能は発光特性などの物理過程に影響を及ぼすことはわかっていたが、化学反応にも影響を及ぼしうるだろうという着眼点のもと取り組んだのが筆者の博士課程の研究テーマである。ここではジオールの脱水反応[7]、ヘリセン類縁体の環化反応[8]に対して興味深い影響が現れたので解説したい。

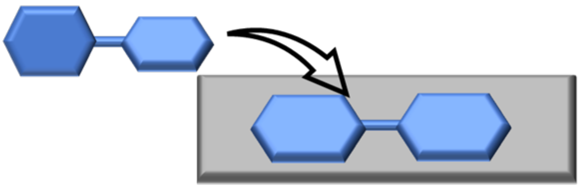

図１：吸着分子の最安定構造を平面的に変化させる粘土表面

３．芳香族ジオールの脱水反応の促進

脱水反応を生じさせたいとき、反応系内に水を入れないことは鉄則である。しかし、生体内では多くの脱水縮合が巧みに進行している。N^+の強い電子吸引効果によりホルミル基が電子欠乏性になっており、求核付加を受けやすく、水中ではジオールとして安定である。図２（ａ）にジオール（in water）とアルデヒド（in acetonitrile）の吸収スペクトルを示した。この分子を層状粘土鉱物が単層はく離した粘土ナノシート表面に吸着させた時の吸収スペクトルが図２（ｂ）である。ジオールとアルデヒドそれぞれのスペクトルの線形結合により、アルデヒドの存在比率を求めると約8割がアルデヒド

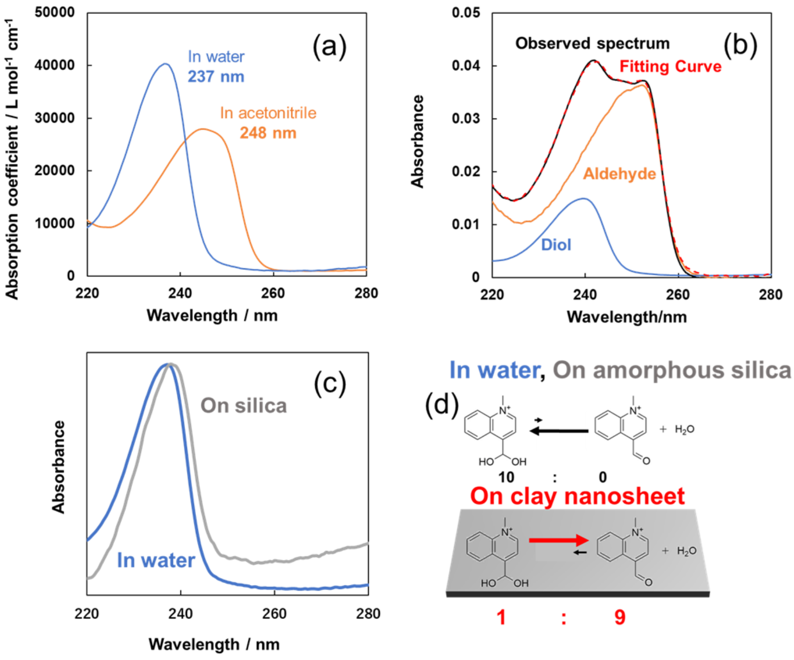

図２：(a)水中とアセトニトリル中の吸収スペクトル（ｂ）粘土ナノシート上の吸収スペクトルと波形分離のようす（ｃ）球状アモルファスシリカ分散液中の吸収スペクトル（ｄ）アルデヒド―ジオール平衡の反応場依存性

として存在していることが分かった。表面負電荷との電子的な効果を考察するためその他の負に帯電した固体表面におけるスペクトル変化を観察した。イオン交換樹脂として用いられているポリスチレン樹脂、ゼオライト、球状アモルファスシリカではアルデヒド由来の吸収帯は観測されなかった。球状アモルファスシリカ分散液中の吸収スペクトルを図２（ｃ）に示す。ジオールの場合2つの水酸基が付加している炭素はsp^3構造であり、アルデヒドの場合、ホルミル基の炭素はsp^2構造であり、ピリジニウム環と共平面化することで分子全体がより平面的な構造をとることができる。表面との間にはたらく引力を最大化するためにはこれらの距離が小さいほうが望ましいため、より平面的なアルデヒドのほうが吸着によってより安定化すると考えられる。

４．ヘリセン類縁体の光閉環反応生成物の変換

azonia[5]heliceneはベンゼン環が５つらせん状に連なったヘリセンの類縁体であり、2,13位の置換基の立体反発により歪んだ構造をしている（図３）。この分子は光照射により1, 14位の炭素間に単結合を生じる（$ABPH_2XY$）。その後、酸素などの酸化剤により水素を引き抜かれることでベンゾペリレン骨格のABPXYに変化する。置換基X，Ｙがかさ高いほど光環化反応が進行しづらい[9]。AHXYを粘土層間に挿入したフィルムを作成し、その反応性を調査した。水素とブロモが置換したAHHBrの場合、メタノール中とフィルム内でそれぞれ反応量子収率が1.1×10^{-5}、4.8×10^{-5}と算出され、４倍に向上した。ブロモとメチルが置換したAHBrMeの場合はさらに興味深い結果が得られた。メタノール中では極めて反応性が低いがAHHBrと同様の反応が生じ、ABPBrMeが得られるのだが、フィルム中の生成物は全く異なりラクトン構造を有する生成物（AL）が得られた（図４）。置換基同士の立体反発は存在せず、ALは極めて平面性の高い構造をしている。吸収スペクトルは明らかな振動構造を有し、発光量子収率はAHBrMeに比べておよそ30倍に向上した。平滑な表面が分子の最安定構造を変化させることで不安定なAr-Brの結合開裂を促進し、最終的にラクトン構造が得られたと考察している。この結果はこの立体的反応場が有機合成においてもユニークな可能性を有していることを示唆している。

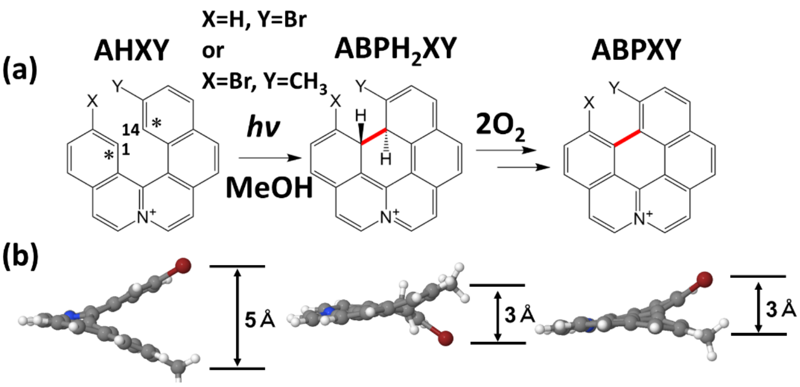

図３：(a) azonia[5]heliceneの光環化反応および水素引き抜き反応（ｂ）最安定構造のサイドビュー，　Reprinted with permission from Ref. 8 Copyright 2024 American Chemical Society.

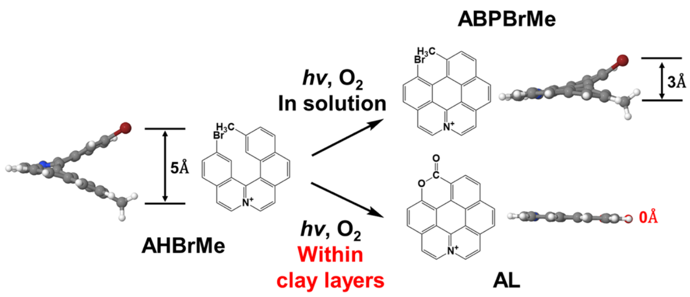

図４：メタノール中と粘土層間における光反応の生成物，　Reprinted with permission from Ref. 8 Copyright 2024 American Chemical Society.

５．最後に

層状粘土鉱物表面の立体的な反応場機能がもたらしたユニークな化学反応を2つ紹介した。溶液中とは異なる反応性の発現は反応場としての興味深いポテンシャルを示唆している。筆者は現在、界面活性剤および分子集合体の発光や刺激応答性に関する研究を行っており、本稿に示したような研究から離れている。幸か不幸か、粘土表面を使った同様の観点の研究は筆者の知る限り行われていないため近い将来この研究を再開し、より興味深い現象の発見ができればと思っている。

参考文献

1) T. Tsukamoto, T. Shimada, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C,* **117**, 2774–2779 (2013).
2) T. Tsukamoto, T. Shimada and S. Takagi, *RSC Adv.*, **5**, 8479-8485 (2015).
3) D. Tokieda, T. Tsukamoto, Y. Ishida, H. Ichihara, T. Shimada, S. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A,* **339**, 67 (2017).
4) G. Villemuret, C. Detellier, A. G. Szabo, *Langmuir,* **7**, 1215-1221 (1991).
5) K. A. Carrado, R. E. Winans, *Chem. Mater.,* **2**, 328-335 (1990).
6) S. Takagi, Y. Aratake, S. Konno, D. Matsui, T. Shimada, H. Tachibana, H. Inoue, *Microporous and Mesoporous Materials,* **141**, 38-42 (2011).
7) K. Arakawa, T. Shimada, T. Ishida, S. Takagi, *Langmuir,* **37**, 11978 (2021).
8) K. Arakawa, T. Shimada, T. Ishida, K. Sato, S. Takagi, *Langmuir,* **40**, 8, 4333–4339 (2024).
9) K. Sato, K. Nakajima, S. Arai, T. Yamagishi, *Liebigs Annalen,* **4**, 439-446 **(**1996).

著者紹介

荒川京介（あらかわきょうすけ）

東京理科大学・助教

略歴:2023年3月　東京都立大学大学院都市環境科学研究科環境応用化学域博士後期課程修了、博士(工学)、2023年4月より現職

現在の研究分野/テーマ：発光性分子集合体、光応答性分子集合体

■関連学会レポート■

International Conference on Nanospace Materials 2025 (ICNM6)

信州大学、岡田友彦

2025年７月29日から４日間、長野ホテル犀北館（長野市）において，本研究会の共催で，ナノ空間材料国際会議International Conference on Nanospace Materials 2025 (ICNM6)を開催し、末尾の運営体制にあるように本会役員及び運営委員が会の企画と運営に携わった。本会議は、分子レベルの新しい超微小空間（ナノ空間という）の設計と機能を議論する国際会議である。材料化学をテーマとした研究者が主であるが、光化学、電気化学、コロイド化学、無機化学などのように、特定の分野に絞ることなく境界領域を議論するために、研究交流のハブの役割を果たす国際会議である。元々は日本と台湾の２国間合同で開催された会議（２回）が、３回目が中国、４回目がオーストラリア、５回目がタイで２年に１度の間隔で開催されてきた。この間、参加者は日本と台湾の研究者に限定されずに徐々に拡大され、今回日本で実施した結果、本邦を含む10カ国の研究者が集結し、活発な討論が繰り広げられた。基調講演１件とキーノート講演（８件）の氏名、所属、題目は下記の通りである。講演会会場の様子を**写真１**に示した。

写真１　講演会会場の様子（オープニングセレモニーの一コマ：登壇者は筆者）

<基調講演>

Katsumi Kaneko (Shinshu University) Materials Energy Science on Carbon Nanostructures

<Keynote講演>

Teresa J Bandosz （The City College of New York） Sulfur Tuned Advanced Carbons: Towards subtle modifications of sulfur lining

Artur Piotr Terzyk （N. Copernicus University） Does the Snow Queen Like Black? Nanocarbon-Reinforced THV-Based Anti-Icing Sponges

Hitoshi Asakawa （Kanazawa University） Spatial distribution of interaction forces visualized by three-dimensional scanning atomic force microscopy

Hendrik Heinz (University of Colorado-Boulder) Advancing Bioinspired and Low Dimensional Composite Materials Through High-Accuracy Simulations

Makoto Ogawa (VISTEC and Shinshu University) Size and surface design of titania nanoparticles

Mark MacLachlan (University of British Columbia (Canada)) Gels and Aerogels from Cellulose Nanocrystals: From Photonics to

Supramolecular Chemistry

Tetsu Yonezawa (Hokkaido University) Copper Nanoparticle Systems for Low Temperature Sintering

Shuji Fujii (Osaka Institute of Technology) Liquid marble stabilized with millimeter-sized particles

会期中、２つの特別セッションが企画された。１つ目はERATO山内空間テクトニクスプロジェクトによる企画で、ERATO Special lecturesである。当該プロジェクト代表の山内悠輔先生を筆頭に、本研究会役員の江口美陽先生（早稲田大）、本研究会運営委員の稲垣伸二先生（名古屋大）のほか、朝倉裕介先生（名古屋大）、有賀克彦先生（NIMS・東大）、Joel Henzie先生（NIMS）、Jonathan Hill先生（NIMS）による招待講演があった。２つ目は、本研究会顧問の福嶋善章先生がご逝去されたことによる哀悼の意を込め、小川誠先生（本研究会運営委員）、山田先生（CROSS）による企画でDr. Yoshiaki Fukushima's memorial sessionが催された。稲垣伸二先生によるメソポーラスシリカ発見に至る経緯や、ポリマークレイハイブリッドなど、開発当時を振り返る貴重な秘話などにも触れることができた。

これらの講演を含め、54件の口頭講演および52件のポスター発表があった（プログラムは、アーカイブとしてhttps://pub.confit.atlas.jp/en/event/icnm6に収めています）。日本を含め10カ国、126名が参加した。参加者が集合した時の様子を**写真２**に収めている。外国旅費が高騰する中、海外での発表の機会が得られにくい状況であると考えられ、本助成金を活用して、国内の若手参加登録料の減額に努めた結果、国内で開催される国際会議ということもあり、多数の学生（約50名の大学院生）参加があった。学生によるポスター発表の中から10件の優秀ポスター賞（Best Presentation Awards for ICNM6）を選出した。

写真２　参加者全体の集合写真（最前列右から３人目が組織委員長）

欧州で行われる国際会議の典型的な様式を参考に、発表数を多くして、講演時間を短く、昼食時間を長く、さらには交流のイベントを積極的に取り入れることで、学術的な情報収集、討論だけでなく、将来的な人的交流の輪を広げることに努めた。そのため本会議前日（７月２９日）夜にミキサーを開催し、概ね半数の登録者が参加し、旧交を温めるなどした。７月３０日夜にはバンケットを開催した。ポスターセッションは３日目（７月３１日）の夜に設定し、緊張感なく議論できるよ

う配慮した。海外からの参加者（家族同伴者も数組あった）が全体の３割程度いることから、長野の観光も期間中（３日目の午後）に組み入れた。バス２台で戸隠中社付近まで誘導し戸隠中社（一部は奥社へ行った参加者もいた）付近を散策した。

【運営体制（敬称略）】　組織委員長の筆者（岡田：信州大）に加え、副組織委員長として、井出裕介（NIMS）、Jae-Min Oh（東国大学校）、実行委員に次の8名：朝倉裕介（名古屋大学）、原孝佳（千葉大学）、岡田健司（大阪公立大学）、樽谷直紀（広島大学）、徳留靖明（大阪公立大学）、森田将司（東京農工大学）、酒井俊郎(信州大学)、杉本渉（信州大学）、アドバイザーに次の6名：小川誠（信州大学・VISTEC）、金子克美（信州大学）、中西和樹（名古屋大学）、山内悠輔（名古屋大学）、宮元展義（福岡工業大学）、Kevin W.-C. Wu（台湾大学）が本会議の運営に携わった。(下二重線が本研究会役員、下線が本研究会運営委員)

【まとめ・謝辞】　回を追うごとに参加者が増えており、新たな人的ネットワークが構築されるなど境界領域での会議ならではの雰囲気であった。次回はBryan Gencianeo Alamani氏が組織委員長としてフィリピンで開催予定であることをアナウンスして会を閉じた。学術交流を通じて、短期間でナノスペース材料の発展に資する手段として有意義であったと思われる。本研究会の会員の皆様におかれては、多数のご参加をいただきました。また、本研究会による共催だけでなく、多くのスポンサー（ERATO山内空間テクトニクスプロジェクト、MICE誘致促進事業、長野コンベンションビューロー、マイクロトラック・ベル株式会社、（公財）日本板硝子材料工学助成会、（公財）吉田科学技術財団など）から援助を受けて実施されました。運営側を代表して篤く御礼申し上げます。

■関連学会レポート■

第14回 サマーセミナー2025

早稲田大学　北村悠真・江口美陽

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」は、無機ナノ粒子、錯体、酸化物、有機結晶、高分子、超分子、無機-有機複合物質などの材料の次元性を制御し、それに伴い電子・光物性などを引き出す研究にフォーカスして活動しています。本研究会では、低次元系の材料群を研究する(若手)研究者間の議論と交流を深める目的で、 毎年夏季にサマーセミナーを開催しており、本年度は、低次元材料の分野で先進的な研究を展開する講師の先生方をお招きし、早稲田大学の本庄セミナーハウスにて9/12(金)～9/13(土)の1泊2日のスケジュールで開催しました。

研究会は、土曜日の午後、京都大学の寺西利治先生の「元素置換反応が拓くナノ物質科学」と題した講演から始まり、ナノ粒子の合成や特異的な性質についての最新の研究についてお話くださいました。続いて、小関泰之先生(東京大学)の「誘導ラマン散乱による分子振動イメージング：原理から応用まで」と題した講演では、誘導ラマン散乱と呼ばれる複雑な現象とその利用法を学生にもわかりやすくご説明いただきました。その後森幹永先生(富士フイルム バイオ事業本部第三部長)のご講演「富士フイルムが目指すドラッグデリバリーシステムの社会実装」では、ご自身の学生時代の研究と企業研究の経験を踏まえて、アカデミアでの基礎研究の大切さを拝聴することができました。最後に学生13名の活気あふれるポスター発表を行った後、バイキング形式の夕食とお酒、さらには卓球を楽しみつつ、学生・先生方が交流することができました。
翌朝は、6名の口頭発表があり、教員だけでなく学生からも興味深い質問が飛び出し、活発な議論がなされました。2日目のお昼ごろに口頭発表において丸山さん(新潟大学)、白崎さん(名古屋大学)、竹上さん(熊本大学)の3名、ポスター発表において清水さん(東京電機大学)、廣瀬さん(九州工業大学)、谷内さん(信州大学)、北村(早稲田大学)の4名に対する表彰式を行い、閉会となりました。各賞は、低次元系光機能材料研究会(井出裕介会長)をはじめ、日本粘土学会「粘土鉱物を利用した革電子機能性材料研究グループ」(鈴木康孝代表)、西日本ナノシート研究会(宮元展義会長)の3つの組織から贈呈されました。講師の先生の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、本分野のさらなる発展に向けた議論と交流を深めることができました。プログラムは以下の通りでした。

■ 2025年9月12日 (金)
13:00-13:10　開会挨拶 (世話人代表：江口 美陽)
13:10-14:00　招待講演 (1) 寺西 利治 先生 (京都大学 教授) 「元素置換反応が拓くﾅﾉ物質科学」
14:00-14:50　招待講演 (2) 小関 泰之 先生 (東京大学 教授) 「誘導ﾗﾏﾝ散乱による分子振動ｲﾒｰｼﾞﾝｸﾞ」
15:00-15:50　招待講演 (3) 森 幹永 先生 (富士ﾌｲﾙﾑ ﾊﾞｲｵ事業本部 第三部長) 「富士ﾌｲﾙﾑが目指すDDSの社会実装」
15:50-17:10　ポスター発表
18:00-　懇親会
■ 2025年9月13日 (土)
9:20-11:20口頭発表 (1) ～ (6) 座長：津野地先生・毛利先生・藤村先生
11:20-11:50　総評・挨拶・表彰式
12:00　解散

次年度は、守友先生(津山高専)のお世話で開催の予定です。奮ってご参加ください。

■会告■

日本化学会第106春季年会特別企画

世話人：鳥取大学 津野地直、関西学院大学　山口哲生

「低次元材料と光機能材料のテーラーメイド」

会期：2026年3月17日 午前（09:00-11:40）
会場：日本大学理工学部船橋キャンパス（春季年会会場内　部屋未定）

講演情報

ホスト-ゲスト相互作用で制御する光機能　静から動へ	（信州大学）小川誠
時間分解イメージングで観る光機能材料中のエキシトン拡散	（大阪大学）五月女光
光応答性ペプチドナノファイバーによるリポソーム形態の光制御	（鳥取大学）松浦和則
配位子工学に基づく金クラスターの光機能化	（大阪公立大学）武藤克也
水による二酸化炭素還元のためのチタン酸塩光触媒	（京都大学）吉田寿雄

■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33号を発行することができました。ご多忙の中、ご執筆いただいた先生方にこの場を借りて改めて感謝申し上げます。

さて、本号ではまず本研究会に所縁の深い福嶋喜章先生の追悼記事を掲載いたしました。改めて福嶋先生のご冥福をお祈り申し上げます。そして今回は主に無機化合物の「合成」に焦点を当て、関連する先生方に記事をご執筆いただきました。多様な分野の先生方にご協力いただいたこともあり、ニュースレターをご覧いただく皆様にとっても、有意義な内容になっていると信じております。

一昔前は「合成」を強みとする研究グループの人気が高い傾向にあったと聞きますが、近年は理論系の研究室に注目が集まる風潮もあるようです（筆者自身にはあまり実感がありませんが）。私自身は物性に関するテーマに興味を惹かれやすい性分であり、合成分野を得意としているわけではありません。しかし、「もしこのような物質が作れたら」という発想は常に研究の原点にあり、その想像力を現実の「物質」として具現化できる合成技術には、強い憧れと敬意を抱いています。

化学という学問は、本質的に「物質」と向き合う素養の強い分野であると感じています。その物質を自らの手で創り上げる力は、研究を進める上で非常に大きな強みであり、本特集を通して、その魅力の一端でも読者の皆様に伝われば幸いです。

藤村

2025年12月
日本化学会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 33号, 2025 編集委員

藤村 卓也
島根大学大学院自然科学研究科
齊藤 寛治
秋田大学大学院理工学研究科