

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6号
(2014年7月)

- 
1. 巻頭言
「化学のロマン」
信州大学 宇佐美 久尚
 2. レビュー
「層状無機-有機複合発光固体の創製とその可能性」
島根大学 笹井 亮
 9. トピック
「層状物質の新しい機能設計」
物質・材料研究機構 WPI国際ナノアーキテクトニクス研究拠点
井出 裕介
- 1 1. 会告
- 編集後記

■ 巻頭言 ■

化学のロマン

信州大学繊維学部、宇佐美久尚

公的研究費を受けて研究を進めている研究者は、研究の目的と成果を広く社会に対して説明する責任がある。加えて、昨今は取り組んでいる研究対象の面白さ、研究者を衝き動かしているロマンを伝えることも必要であろう。研究者を科学の研究に駆り立てるのは、初めて明らかになるモノゴトに接する時のわくわくゾクゾクする面白さと社会に貢献する使命感ではないかと考える。新しい科学への探求心やロマンを伝え社会から共感を得ることは、研究環境への配慮を受け一層多くの若者が科学を志望して参加してくれるためには欠かせない。

表現に多少の物議を醸し得ることを危惧しながらも、宇宙の研究分野の特異性を考えてみたい。宇宙の謎を解き明かすことが説明抜きに科学的なロマンの薫りを持つことには、専門や世代を問わず共感を得られるだろう。巨大な望遠鏡を山頂に設置し、継続して運用するためには相応の経費がかかるが、宇宙研究のロマンへの対価として見合うと感じられる。難しい原理を完全には理解できなくとも研究に挑戦するロマンは伝わっている。なぜだろうか？人間の理解を超えた非日常的な研究対象に挑んでいるから、あるいは人間の存在の根源に迫るからだろうか？

振り返って、化学のロマンを一般の人々に伝えることは難しい。例えば、スマートフォンには、液晶、導電性ポリマー、リチウムイオン電池など化学の粋が詰まっている。オープンキャンパスや実験教室に訪れる小中高生にこのことを説明すれば理解してくれるが、そのロマンが伝わったかは心許ない。掌に収まる無線電話は、彼らが生まれる以前にはアニメやSF映画の世界にしかなかった夢の技術のはずなのに。筆者の表現力不足を差し引いても、宇宙のロマンに比べて化学のロマンを伝えることが難しいことは共感いただけるのではないと思う。なぜ難しいのだろうか？化学の成果は極めて「身近に」あり、化学のロマンを伝える前に「何の役に立つのか」という観点が強く前面に出ることも一因であろう。半導体素子の配線間隔が40 nmに迫る最近では、ナノメートルの響きは新鮮さに欠けるかもしれない。一方、次元制御された空間に膨大な数の分子を配列し、反応性や機能を高めることは可能である。例えば、わずか1gの粘土層間には6垓(10^{20})個の分子を整然と配列できるイオン交換サイトが存在する。これを利用した反応制御や光・電子応答などは、ナノスケールの次元制御の特長が生きる分野と感じられる。ただ、これらが身近な非日常性の一例として人々から共感を受けられるかは試みていない。

本研究会に参加いただいている皆様のバックグラウンドは、物理化学、有機化学、無機化学、光化学等広い分野にわたるが、化学徒には違いないので一般市民よりも化学のロマンに対する感受性は高いはずである。ご自身の研究へのロマンを改めて確認し、研究会や講演会の機会にお互いに開示いただけたら、新鮮な感動とともに創造的な共同研究に繋がるのではないだろうか。ニュースレターの総説やトピックスも化学のロマンをたどる好機であろう。そういえば、夏休みの模擬講義の折に化学のロマンを如何に表現しようか、こちらはやはり難問である。

著者紹介

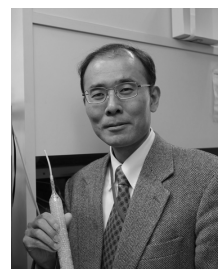
宇佐美 久尚（うさみ ひさなお）

信州大学・教授

略歴：平成4年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了、信州大学繊維学部助手、平成8年 日米科学技術協力派遣研究員（Pennsylvania州立大学）（兼任）、平成17年 信州大学繊維学部助教授などを経て、平成24年 同教授、現在に至る。

活動：日本油化学会東海支部常任幹事

現在の研究分野/テーマ：スケールアップに適した流通式光化学反応器、有機－無機複合LB膜による人工光合成モデルの構築、植物のシリカ規則構造の光機能



層状無機-有機複合発光固体の創製とその可能性

島根大学総合理工学研究科、笹井 亮

1. はじめに

発光固体は、照明器具、ディスプレイ、塗料、玩具など、私たちの生活に欠かせない機器に利用されている重要な素材の一つである。既製品のほとんどには、無機蛍光体（希土類蛍光体や半導体）が利用されている。ご存じのとおり無機蛍光体は耐久性に優れ、取り扱いも容易である一方で、発光色が元素の種類によりほぼ決定されるため、波長バリエーションが限られる。もちろん数種の無機蛍光体を組み合わせることで、様々な色味を再現することは可能であるが、微妙な色調をすべて再現することは難しい。この問題点を解決できるのが有機蛍光色素である。有機蛍光色素は、その構造内に π 共役系を有し、その基本骨格に共有結合させる官能基の種類や数により、 π 共役系の性質を比較的自在に制御できることから、無機蛍光体のような離散的な波長バリエーションではなく、紫外線領域から近赤外領域まで広い波長範囲を余すことなくカバーできる素材である。さらに近年では、電流励起や電界励起により発光可能な有機蛍光色素まで合成されるようになり、一部では実用化に至ったものまである。一方で有機蛍光色素は、それ自身の機械的耐久性、耐環境性、耐光性、耐酸化還元性などに問題があり、素材としての耐久性の改善が実用材料として無機蛍光体にとってかわるためには、必要不可欠である。さらに有機蛍光色素には固体化に際して致命的な問題がある。それは、色素分子同士の会合体形成による自己消光現象や濃度消光現象である。これらの現象は、分子間相互作用に基づくものであるため、有機蛍光色素を単純に発光固体粉末として利用することはできない。有機蛍光色素が抱えるこの重大な問題点を回避するための一つの方法として、固体化用ホスト素材との複合化が考えられる。本稿では、固体化用ホスト素材と有機蛍光色素との複合化に関して概説するとともに、固体化用ホスト素材の一つであるイオン交換性層状無機化合物を用いた系について、著者らの研究成果も含めて紹介する。さらに、本稿で紹介した層状無機-有機複合発光固体について、これらの応用例や応用に際しての課題などについても紹介したい。

2. 会合回避の基本的な考え方と既存研究

有機蛍光色素分子同士が起こす“会合”現象を回避するためのもっとも簡単な方法は、有機蛍光色素分子同士の空間的な距離を十分に離すことである（図1）。固体中でこれを実現するためには、何らかの固体化媒体中に色素単量体として固定化する必要がある。これを実現するために、これまでにゾルゲルガラス¹⁻⁸⁾、高分子⁹⁻¹⁷⁾、イオン交換性層状無機化合物¹⁸⁻³⁰⁾など様々な固体化媒体を用いた有機蛍光色素分子の固定化が試みられてきた。ゾルゲルガラスの場合、シリカガラス相と有機蛍光色素の相溶性や親和性の違いから、有機蛍光色素の固定化量を低下させた場合においても、有機蛍光色素の偏析により会合体形成が促進され、結果的に有機蛍光色素本来の発光特性を実現することは難しい場合が多い。高分子マトリックス

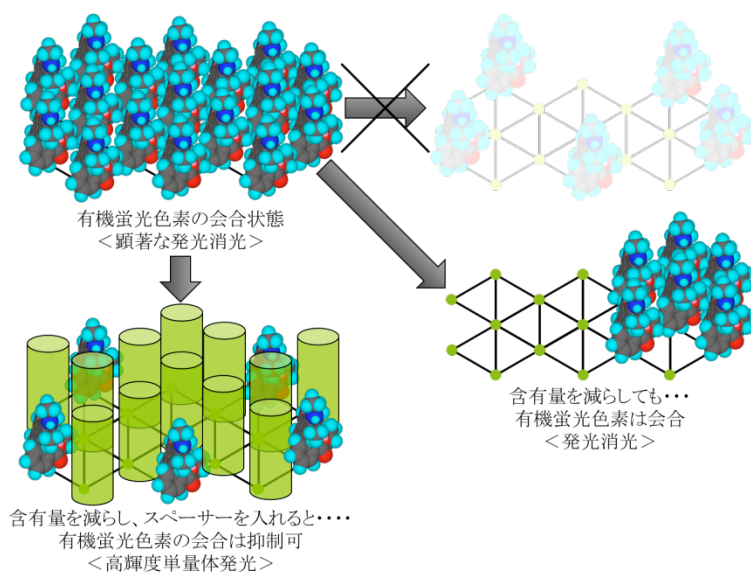


図1. 会合回避の解決策の模式図

の場合には、高分子の主鎖に共有結合で有機蛍光色素を導入することで有機蛍光色素同士の会合体形成の抑制が試みられているが、高分子の長所である主鎖構造の自由度の高さがあだとなり、十分な特性が得られない場合が多い。そこで著者らが注目したのが、適度な硬さと柔らかさを兼ね備えた物質であるイオン交換性層状無機化合物である。イオン交換性層状無機化合物の一種である粘土鉱物と各種イオン性有機蛍光色素との複合化に関する研究は古くから広く行われている。著者らもそうであるように初期の多くの研究では、粘土鉱物と各種イオン性有機蛍光色素との単純な複合化が検討され、ナノオーダーの厚みを有する粘土鉱物の層空間へイオン性有機蛍光色素が取り込まれると、色素の分子構造や色素同士の会合のしやすさ、さらには用いる粘土鉱物の層電荷密度により形成される会合体の様式は異なるものの、会合

体形成に伴いその発光性は顕著に失われることが報告されている。分子間相互作用低減のために分子間の平均距離を増大させるためには、層内への色素導入量を極力少なくすればよいと考えられるが、著者らのローダミン6G (R6G) とラポナイトやモンモリロナイトとの複合化の実験から、ラポナイトやモンモリロナイトの陽イオン交換サイト濃度に対して0.1%と導入量が非常に少量であっても無発光性の会合体形成が促進されてしまうことが明らかになった(図2)。この結果は、易会合性の色素の場合、導入量の低減は極めて希薄な導入でない限り会合体の形成抑制には効果的ではないことと、層間で強固な静電相互作用により固定化されていると思われるがちな有機蛍光色素が層内で比較的自由に移動可能であることを示唆するものである。この結果は、粘土鉱物層間内で有機蛍光分子の会合体形成を抑制するためには、単純に導入量を低減するだけでは不十分で、分子同士を物理的に接しないような工夫が必要であることを示すものである(図1)。

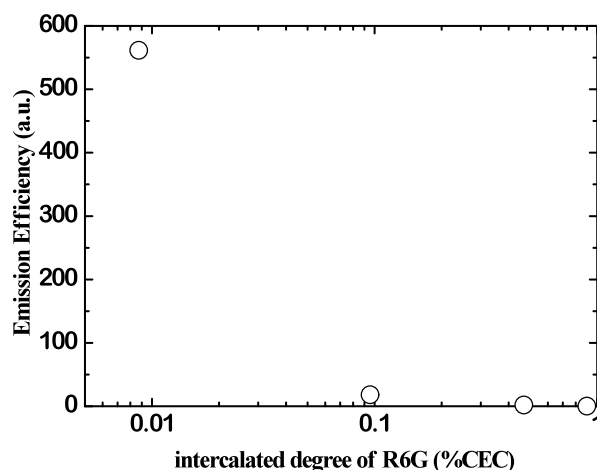


図2. 発光効率のラポナイト層間へのR6G導入量依存性

3. 第3成分添加による会合抑制

遠藤らの報告¹⁸⁾では、粘土鉱物の一種であるスメクタイトの層間にローダミン色素をエタノール分子とともに複合化することで、比較的高い発光性を示す発光固体を作製できること示された。この論文を踏まえると、粘土鉱物層間内で有機蛍光分子が会合体を形成しないように物理的に隔離するために、第3成分の添加・共存が効果的であると考えられる。この第3成分に求められる性質は、[1]イオン性の化合物であること、[2]有機蛍光色素の消光剤として働かないこと、[3]それ自身が光学的に不活性であること、[4]有機蛍光色素と相溶性が高いことが挙げられる。遠藤らの報告のエタノール分子は、これらの条件を満たしている第3成分であるが、単なる物理吸着であるため第3成分としては安定であるとは言えない。著者らは、上記の条件を満たす第3成分となりうるイオン性化合物として、両親媒性化合物であるアルキルトリメチルアンモニウム塩 ($(\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}\text{N}(\text{CH}_3)_3: \text{CnTMA})$) とR6Gとをラポナイトと複合化した試料を作製し、得られる発光固体の示す発光特性評価を行った。その結果、 $n = 6$ 以上のCnTMAをラポナイトの陽イオン交換容量 (CEC) に対して70%、R6GをCECに対して0.1%複合化して得られた固体が、約80%という驚異的に高い発光量子収率を示すことを明らかにした。さらにこの系では、R6Gの発光量子収率が最大になるCnTMA添加量が、 $n = 6$ 以上でアルキル鎖長によらず一定であったが、R6Gの導入量をCECに対して0.1%から0.5%に変えた場合にはCnTMAの最適添加量がCECに対して約50%に低下することが明らかとなった。ここまで示したように陽イオン交換粘土の一種であるラポナイトをイオン性有機蛍光色素の一種であるR6Gの層間で単量体として孤立化させるがCnTMAを共存させることで可能であることを示した(図3)。この孤立化の実現で、R6G本来の発光特性(発光量子収率: 約80%)を固体として発現できること、さらにR6GとCnTMAの量比を最適化することで、固体中のR6G存在量の増加も可能であることを示してきた。このように界面活性剤を適量共存させるという手法が、一般的なイオン性有機蛍光色素の孤立化法であるかどうかを確かめるために、著者らは陽イオン粘土よりも高い陽イオン交換容量(層電荷密度が高い)イオン交換性層状無機化合物である層状チタン酸 (TNS) をホストとした系および陰イオン交換特性を示すことが知

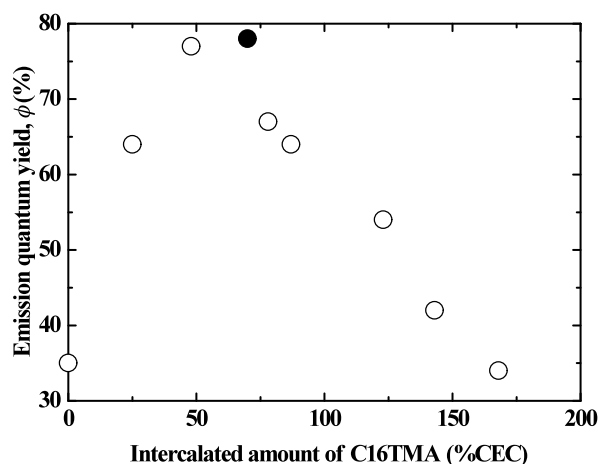


図3. ラポナイト層間へのC16TMA導入量と発光量子収率の関係。R6G導入量: ● (0.1%)、○ (0.5%)

られている層状無機化合物である層状複水酸化物 (LDH) をホストとした系について、同様に界面活性剤とイオン性有機蛍光色素 (TNSの場合はローダミン3B (R3B)、LDHの場合はフルオレセイン系色素) の複合化と得られた固体の発光特性を評価した。その結果、ラポナイトの場合と同様にイオン性有機蛍光色素と界面活性剤の量比および用いる界面活性剤を最適化することにより、イオン性有機蛍光色素を層間で孤立化させ、複合化した有機蛍光色素本来の発光特性を固体状態で実現できることが明らかとなった (図4)。

この結果は、イオン交換性層状無機化合物層間でイオン性有機蛍光色素を単量体として孤立化させる方法として、前述した4つの条件を満たす界面活性剤を共存させることが効果的な手法の一つであることを示すものである。

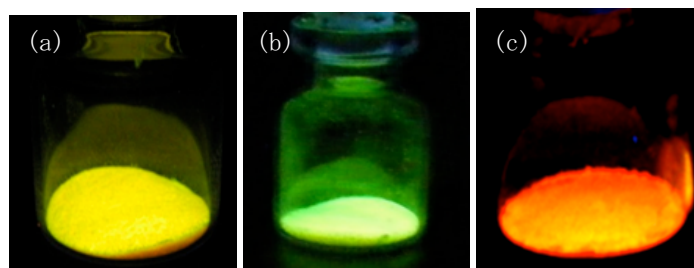


図4. 発光固体のブラックランプ照射下 (365 nm) での発光の様子。

(a) ラポナイト系、(b) LDH系、(c) TNS系。

4. 層状無機-有機複合発光固体の種々の応用³¹⁻³⁴⁾

3. で示したようにイオン交換性層状無機化合物の層間に有機蛍光色素を界面活性剤と共に適切な組成比で複合化した固体は、挿入した有機蛍光色素単量体が本来示す発光性を示す発光個体であることが明らかとなった。著者らがラポナイトと複合化したR6Gは、色素レーザー用色素として知られていることから、得られた発光固体粉末を高分子と共に練りこんだ透明性の高い膜を作製し、レーザー媒体として利用できるかどうかを評価した。その結果、ポンプ光のエネルギー密度の増加に伴い発光スペクトルの先鋭化が起きることが明らかとなった。したがって、著者らの作製した発光固体が、膜化やモノリス化の手法を最適化する必要はあるが、レーザー媒体として利用できるであろう。

層間を界面活性剤で修飾した陽イオン交換性粘土鉱物は、有機溶媒に分散させることができるため、有機溶剤の増粘剤などとして利用される“有機修飾粘土”としてすでに製品化されている。この有機修飾粘土の有機溶剤への分散機構は、有機修飾された層間に有機溶剤が吸着することによると考えられる。このような現象は古くから知られており、イオン性有機化合物で修飾することにより、様々な分子を吸着できる材料が作製可能であることが報告されている。

このことは、層間を界面活性剤で修飾した著者らの発光固体へも様々な分子を吸着できる可能性があると共に、この発光固体中には層間に有機蛍光色素が共存しているため場合によっては、吸着分子により有機蛍光色素の発光特性が影響される可能性も考えられる。そこで著者らが作製した発光固体粉末を、それぞれ様々な分子蒸気を充満させた容器中に密封した後、発光特性を評価したところ図5に示すように、TNSをホストとして用いた場合に得られた複合発光固体粉末 (TNS/R3B/C10TMA) が吸着される分子に応じた相対強度の変化を示すことが明らかとなった。特にアンモニア水とエタノールを吸着した場合に顕著な変化が観測された。また、アルコール類を比較すると、メタノールを除くとアルキル鎖長の増加と相対強度に明確な相関性が認められるため、アルコールの分離検知材料としての可能性が示唆された。またアンモニアについては吸着に伴い顕著な消光が観測された。アンモニアは、悪臭防止法に規定される特定悪臭物質であり濃度規制が定められているだけでなく、食品の腐敗など身近な現象に伴って発生することも知られ、私たちを不快にする身近な化合物の一つである。したがって、著者らが作製したTNS/R3B/C10TMA発光固体がアンモニアを定量的に検知できるならば、新しいアンモニアの化学センサー素材として利用可能となる。そこでTNS/R3B/C10TMA発光固体のアンモニア検知性能とその検知機構の解明を進めた。図6にTNSを用いて作製した発光固体にアンモニア水から発生した蒸気を作用させる前後の拡散反射スペクトルおよび発光スペクトル (励起波長: 365 nm) を示す。その結果、TNS/R3B/C10TMA発光固体に水蒸気存在下でアンモニアを吸着させると、約

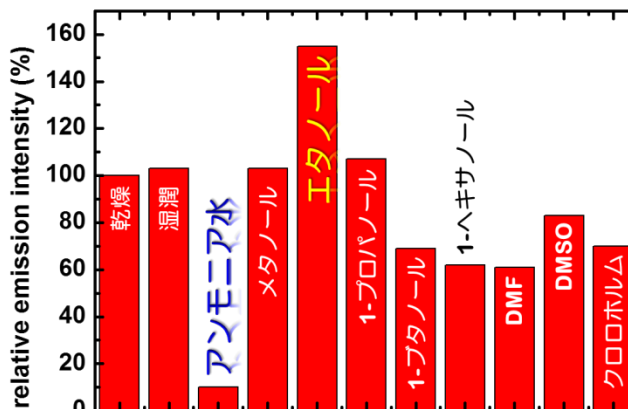


図5. TNS/R3B/C10TMAに対して各分子蒸気暴露後の相対強度

90%という顕著な発光消光が観測されることが明らかとなった。またそのとき、光吸収能も低下したことから、アンモニア吸着に伴いR3Bの π 共役系が短くなるような分子構造変化が促進されるのだと考えられる。この発光固体中に取り込まれているR3Bは、水溶液中でpHの影響を受け図7に示したような分子構造変化を示すことが知られている。特に塩基性条件下では、分子内環化反応により可視光領域に光吸収を示さず、それに伴い発光性を示さないラクトン体になる。このことを踏まえて様々な検討を行った結果、アンモニア分子吸着に伴うTNS/R3B/C10TMA発光固体の発光変化の機構を図7に示すように明らかにした。乾燥状態ではTNS/R3B/C10TMA中のR3B分子は、高輝度発光を示す2価陽イオン型の分子構造で存在している。この状態のTNS/R3B/C10TMA発光固体中に、水分子と共にアンモニア分子が吸着すると、TNS/R3B/C10TMAの層間が塩基性条件になると考えられる。この塩基性状態に変化することにより、R3B分子の分子内環化反応が促進される。さらに分子内環化により生成されたラクトン体は中性分子であるため、水中では不安定である。そのためラクトン体は、共存している界面活性剤が形成する疎水場に移動することで安定化し、発光が顕著に消光されたものと考えられる。さらにこのTNS/R3B/C10TMA発光固体を乾燥状態に戻すと、発光強度および光吸収能も元の状態に戻ることから、この現象は可逆的であることが明らかとなった。このことは、この発光固体が水蒸気存在下でアンモニア分子の存在を検知できる材料であると考えられる。このTNS/R3B/C10TMAをアンモニアセンサーとして利用する場合には、繰り返し耐久性が重要な特性の一つとなる。そこで乾燥と吸着を繰り返しながら相対発光強度の測定を行った。その結果、図7中に示すように高い繰り返し耐久性を示すことが明らかになった。したがって、このTNS/R3B/C10TMAはアンモニアセンサー用の素材として利用できる可能性が高い。著者らは現在、この材料をセンサー素材として利用するための様々な検討を行っている。

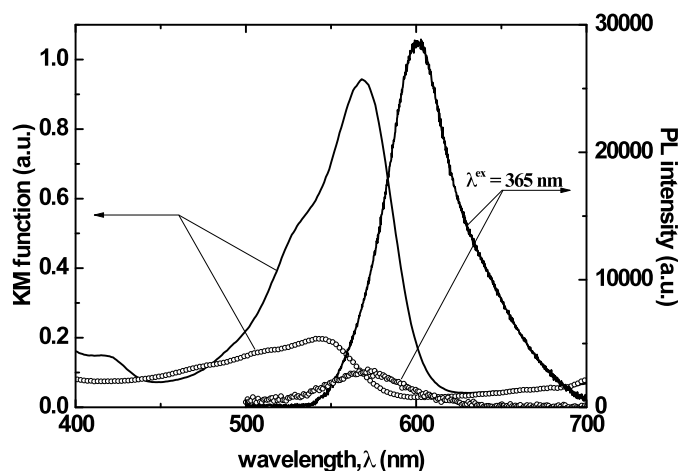


図6. アンモニア水蒸気にTNS/R3B/C10TMAを暴露させた前後の拡散反射スペクトル（左軸）と発光スペクトル（右軸）。実線：乾燥粉末、○：アンモニア水暴露下。

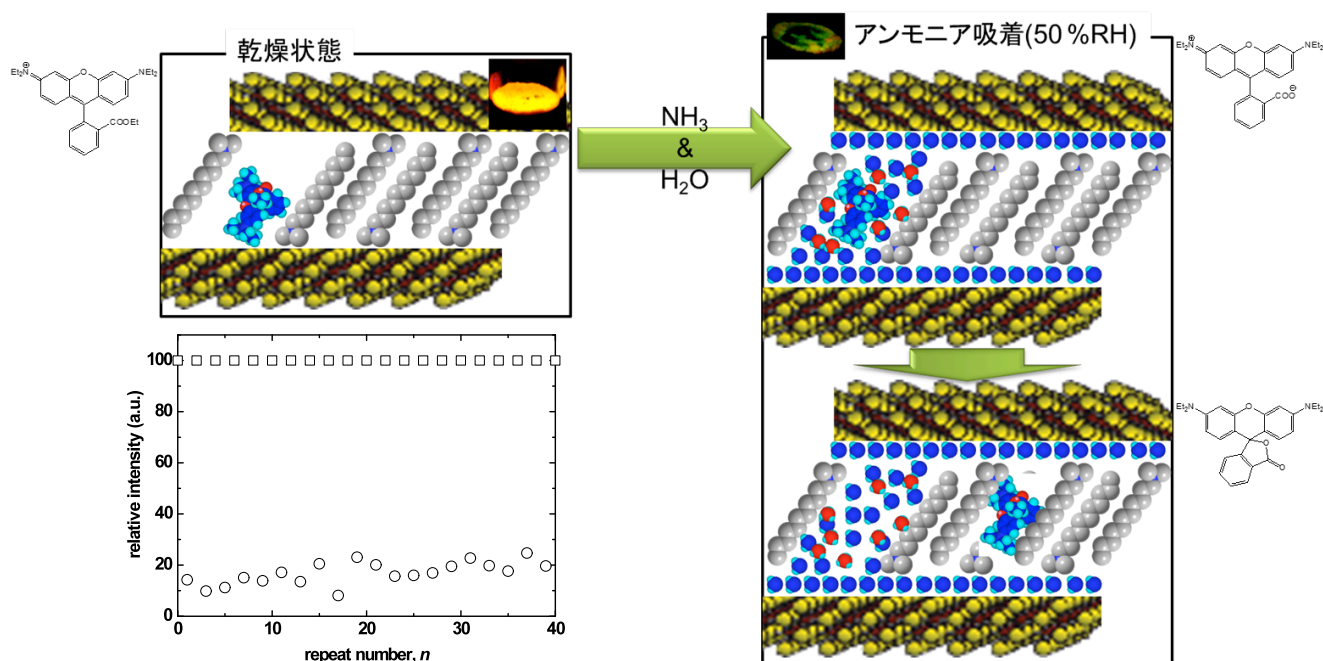


図7. TNS/R3B/C10TMA中のR3B分子のアンモニア吸着に伴う分子構造変化。挿入図は、繰り返し吸着による相対発光強度変化。

5. 最後に

機能性有機化合物をそれがもつ機能に応じた実用デバイスへ応用するためには、固体状態で機能性有機化合物が本来有する機能を発現させるための工夫が必要となる。本稿では、有機蛍光色素の発光を固体状態で実現するために、イオン交換性層状無機化合物をホストとして用いた場合の有機蛍光色素の孤立化に有効な方法の一つを紹介した。さらに限られた利用法であるが、著者らが取り組んでいる分子検知への応用を紹介した。もちろんその他、様々な分野への可能性が考えられる。その場合にはそれに応じた工夫が必要となるのはいうまでも無い。本稿で紹介した発光固体は粉末として得られるものであり、実際にデバイス応用使用とした場合、膜化やモノリス化が必須となる一方で、層間に様々なイオン性分子を複合化したり、第3成分を共存させたりすることは非常に容易である。デバイス化を見据え、素材合成において膜やモノリスを作製する試みが増えている昨今ではあるが、様々な特性の制御や様々な分子の同時に挿入することが容易な粉末素材の作製や物性評価も重要な研究のひとつとして、多くの研究者がハイブリッド粉末の重要性も忘れず行ってくれることを切に願うところである。

謝辞

著者が作製したラポナイト系発光固体のレーザー発振能評価にご協力いただいた静岡大学の川井秀記准教授にこの場をお借りしてお礼申し上げます。また、本研究を進めるに当たり、科研費若手研究(B) (16750172)、JST地域イノベーション創出総合支援事業重点地域研究開発促進プログラム平成18・19・20年度シーズ発掘試験、JST A-STEP (平成23年度)、(財)村田学術振興財団第26回研究助成、(財)しまね産業振興財団平成22・25年度技術革新支援総合助成事業技術育成支援事業の援助を受けました。この場をお借りしてお礼申し上げます。

参考文献

- 1) Wlodarczyk, P.; Komarneni, S.; Roy, R.; White, W. B. *J. Mater. Chem.* **1996**, *6*, 1967.
- 2) Gvishi, R.; Ruland, G.; Prasad, P. N. *Opt. Mater.* **1997**, *8*, 43.
- 3) Lam, K. S.; Lo, D. *Appl. Phys. B: Laser Opt.* **1998**, *66*, 427.
- 4) Yariv, E.; Reisfeld, R. *Opt. Mater.* **1999**, *13*, 49.
- 5) Schultheiss, S.; Yariv, E.; Reisfeld, R.; Breuer, H. D. *Photochem. Photobiol. Sci.* **2002**, *1*, 320.
- 6) Abbas, H.; Tiwary, K. P.; Singh, L. S. S.; Zulfequar, M.; Zaidi, Z. H.; Husain, M. J. *Lumin.* **2005**, *114*, 162.
- 7) Saraidarov, T.; Reisfeld, R.; Kazes, M.; Banin, U. *Opt. Lett.* **2006**, *31*, 356.
- 8) Grandi, S.; Tomasi, C.; Mustarelli, P.; Clemente, F.; Carbonaro, C. M. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2007**, *41*, 57.
- 9) (2) Taylor, J. R.; Sibbett, W.; Corminer, A. *J. Appl. Phys. Lett.* **1977**, *31*, 732.
- 10) Dyumaev, K. M.; Manenkov, A. A.; Maslyukov, A. P.; Matyushin, G. A.; Nechitailo, V. S.; Prokhorov, A. M. *J. Opt. Soc. Am. B* **1992**, *9*, 143.
- 11) Rahn, M. D.; King, T. A. *Appl. Opt.* **1995**, *34*, 8260.
- 12) Deshpande, A. V.; Nanddas, E. B. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *263*, 449.
- 13) He, G. S.; Bhawalkar, J. D.; Zhao, C. F.; Park, C. K.; Prasad, P. N. *Appl. Phys. Lett.* **1996**, *68*, 3549.
- 14) Costela, A.; Garcia-Moreno, I.; Sastre, R.; Arbeloa, F. L.; Arbeloa, T. L.; Arbeloa, I. L. *Appl. Phys. B: Laser Opt.* **2001**, *73*, 19.
- 15) Fukuda, M.; Kodama, K.; Mito, K. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, *40*, L440.
- 16) Tyagi, A.; del Agua, D.; Penzkofer, A.; Garcia, O.; Sastre, R.; Costela, A.; Garcia-Moreno, I. *Chem. Phys.* **2007**, *342*, 201.
- 17) Dwivedi, Y.; Rai, S. B.; Thakur, S. N. *Spectrochim. Acta A* **2008**, *69*, 789.
- 18) Endo, T.; Sato, T.; Shimada, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1986**, *47*, 799.
- 19) Ogawa, M.; Kawai, R.; Kuroda, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16218.
- 20) Iyi, N.; Sasai, R.; Fujita, T.; Deguchi, T.; Sota, T.; Arbeloa, F. L.; Kitamura, K. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *22*, 125.
- 21) Sasai, R.; Fujita, T.; Iyi, N.; Itoh, H.; Takagi, K. *Langmuir* **2002**, *18*, 6578.
- 22) Kaneko, Y.; Iyi, N.; Bujdak, J.; Sasai, R.; Fujita, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *22*, 125.
- 23) Sasai, R.; Iyi, N.; Fujita, T. H.; Takagi, K.; Itoh, H. *Chem. Lett.* **2003**, *32*, 550.
- 24) Bujdak, J.; Iyi, N.; Kaneko, Y.; Czimerova, A.; Sasai, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 4680.
- 25) Sasai, R.; Iyi, N.; Fujita, T.; Arbeloa, F. L.; Martinez, V. M.; Takagi, K.; Itoh, H. *Langmuir* **2004**, *20*, 4715.
- 26) Kaneko, Y.; Iyi, N.; Bujdak, J.; Sasai, R.; Fujita, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, *269*, 22.
- 27) Bujdak, J.; Iyi, N.; Sasai, R. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 4470.

-
- 28) Sasai, R.; Itoh, T.; Iyi, N.; Takagi, K.; Itoh, H. *Chem. Lett.* **2005**, *34*, 1490.
29) Bujdak, J.; Iyi, N. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2618.
30) Bujdak, J.; Martinez, V. M.; Arbeloa, F. L.; Iyi, N. *Langmuir* **2007**, *23*, 1851.
31) 笹井亮, 森田理夫, 粘土科学, **2011**, *49*, 1-5.
32) 笹井亮, ゼオライト, **2011**, *28*, 2-9.
33) Sasai, R.; Iyi, N.; Kusumoto, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2011**, *84*, 562-568.
34) 笹井亮, セラミックス特集: 次世代ハイブリッドマテリアル, **2010**, *45*, 622-626.

著者紹介

笹井 亮 (ささい りょう)

島根大学大学院総合理工学研究科・准教授

略歴: 1997年 広島大学大学院理学研究科修了(博士(理学)取得)、1997年JSPS特別研究員(PD)、1999年 名古屋大学エコトピア科学研究所助手、2007年 名古屋大学大学院工学研究科講師、2009年 島根大学大学院総合理工学研究科准教授

現在の研究分野/テーマ: 材料物理化学、資源・環境科学、光機能性材料/層状複水酸化物の基礎物性の解明、分子認識能を有する層状無機-有機複合材料の創製、廃材・廃水からの低環境負荷型資源回収技術の研究開発



■レビューorトピック■

層状物質の新しい機能設計

物質・材料研究機構 WPI国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 井出裕介

1. はじめに

層状粘土鉱物やグラファイトに代表される層状無機結晶は、ナノシートの積層構造に基づく高い表面積を有し、ナノシートの表面はイオン交換やグラフティングなどの化学的反応性を示し、さらに、層間は膨潤するので様々な機能ユニットをインターカレートさせナノ構造を多彩に設計できるため、吸着材、触媒や触媒担体、薬剤担体などとして古くから盛んに研究されている¹⁻³。また、ミクロ⁴、さらにはマクロ⁵なレベルでの形態設計性も同材料の魅力の一つであり、実用的な用途もますます拡がりつつある。

我々は、層状物質の新たな応用の開拓を念頭に、インターカレーションによるナノ構造制御、形態制御とは異なる材料設計、ならびに材料の使用環境を工夫することによる機能設計に挑戦している。本稿ではその一端を紹介する。

2. ゼオライト転換の層状無機結晶への応用

ゼオライトは工業的にも幅広く応用されているマイクロポーラスアルミノケイ酸塩であるが、所望の構造のものを合成・設計することが一般的に困難であり、試行錯誤で合成されてきた。ところが、近年、より論理的な合成手法がいくつか提案されてきており、それらの中でも“ゼオライト転換”と呼ばれる手法では、あるゼオライトが、構造規定剤や鉱化剤の共存する水熱条件下で、その局所構造と同じアルミノシリケート種“ナノパーツ”に分解し、このナノパーツが新たなゼオライトに再構築するため、出発ゼオライトの構造や水熱条件を変えることで、安価で汎用的なゼオライトを、高価で高機能、あるいは新しいゼオライトへ(まるでレゴ遊びのように)転換できるようになりつつある(図1)^{6,7}。

我々は最近、ゼオライト転換法を層状チタン酸塩やニオブ酸塩などに応用することで新規ナノ構造体の合成に成功している。出発物質として層状チタン酸塩、 $K_2Ti_2O_5$ を用いると図2に示すようなナノファイバー(NF)状の生成物が得られ、これは、幅が最大で10 nm程度、長さ数百nmにも及ぶNFで、高分解能TEMや吸着試験などの結果から、NF一本中に複数の一次元マイクロチャンネル(トンネル)を有する粘土鉱物セピオライト、TON型ゼオライトのような構造であると推測できた(同生成物を以下“Microporous titanate nanofiber (MPTNF)”と呼ぶ)⁸。MPTNFのXPSスペクトルは、 $K_2Ti_2O_5$ のスペクトルと同様の五配位のTiに由来するシグナルを示したことなどから、MPTNFは、 $K_2Ti_2O_5$ の溶解再析出によってではなく、同層状結晶の分解によって生じた“チタニアナノパーツ”の集積によって(つまりインターカレーションが関与しないプロセスで)生成したと考えた。

MPTNFは、そのユニークな構造(高空隙率、低結晶性)を(おそらく)反映して、光触媒活性を殆ど示さない、屈折率が異常に低い(約1.7)といった特異的な物性を示した(図3 a-c)。そこで、MPTNFを汎用性有機ポリマーに分散させた紫外線(UV)吸収剤として用いた(図3 d)。UVに最も弱い有機色素の一つであるローダミン101は、UV照射に伴い退色、劣化する。市販の酸化チタン

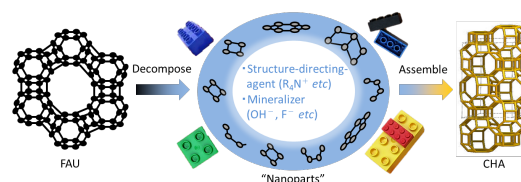


図1. ゼオライト転換の概念図

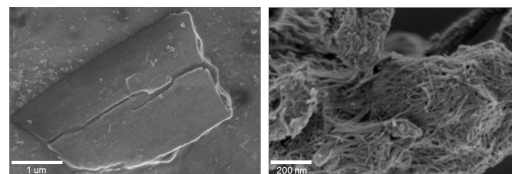
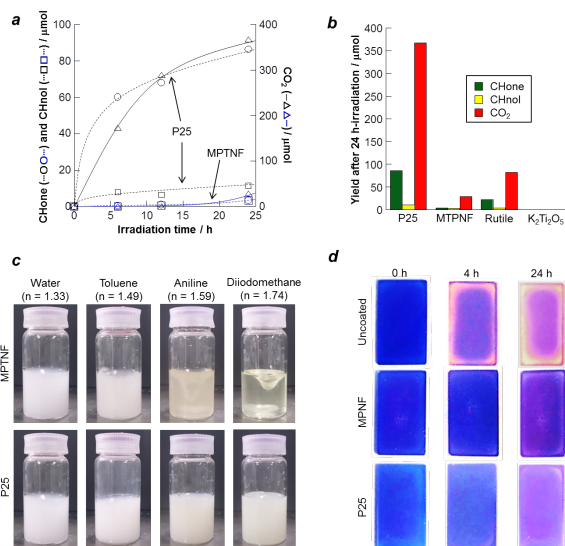
図2. (左) $K_2Ti_2O_5$ および(右)MPTNFのSEM像

図3. (a) MPTNF、P25によるシクロヘキサンの光酸化、(b) MPTNF、P25、ルチル(JRC-TiO-6)および $K_2Ti_2O_5$ のシクロヘキサノ酸化活性、(c) 溶媒を用いたMPTNFの屈折率測定、(d) ローダミン101膜およびMPTNFもしくはP25を分散させたポリ酢酸膜でコーティングしたローダミン101膜の耐UV試験

(P25)を、汎用性ポリマーの一種、ポリ酪酸に分散させたコンポジット膜は白濁し(よってローダミン101の鮮やかな色が失われる)、同コンポジット膜で被覆してもローダミン101はUV照射に伴って退色したが、これはP25の屈折率(主成分のアナターゼの屈折率 ~ 2.5)がポリ酪酸の屈折率(1.5)よりずっと高いこと、P25が高い光触媒活性を有することにそれぞれ起因していると考えられた。一方、光触媒活性を殆ど示さず、屈折率が低いMPTNFはポリ酪酸に分散させても透明で、このUV吸収透明コンポジット膜はローダミン101の退色を効果的に抑制した。チタニア、チタネートは古くからこのような紫外線吸収剤として期待されてきたが、屈折率が低く、さらに、光触媒活性も示さない材料を合成するのは困難であった。

3. 層状物質系吸着材の TiO_2 部分酸化への応用

光触媒による有機化合物の部分酸化は、グリーンな基礎化学品合成プロセスとして盛んに研究されている。 TiO_2 光触媒による部分酸化の最も困難な点の一つは、酸化力の強い活性酸素種が生成するため、生成した部分酸化生成物が逐次酸化、完全酸化され易いことであった。そこで、近年では、貴金属、希少金属系のものも含め様々な新規光触媒の開発が勢力的に進められている。

良く知られているようにフェノールは最も重要な基礎化学品の一つであるが、現在はベンゼンから高温を要する多段階のプロセスを経て生産されているため、ベンゼンからフェノールを直接合成(ベンゼン/フェノール部分酸化)できる触媒、光触媒プロセス開発が盛んに研究されている。我々は、フェノールが逐次酸化される前に触媒中心から隔離されれば、同生成物を選択的かつ効率的に回収できると考え、フェノールを迅速かつ選択的に吸着できる層状ケイ酸塩(層状アルカリケイ酸塩、マガディアイトの層間 Na^+ を H^+ に置き換えたもの)を、太陽光照射下での TiO_2 による水中のベンゼンの酸化に供した。図4に示すように、反応後吸着剤にはフェノールのみがトラップされ、これを水溶液で溶出させることで、非常に高い収率(回収効率)、選択率(純度)でフェノールを回収することが出来た⁹。最近では、カテコールを認識する吸着材をベンゼン酸化反応に添加すると、カテコールを選択的に回収できることもわかった¹⁰。これらの結果は、層状物質系吸着材を TiO_2 光触媒部分酸化の添加材として応用した初めての例であり、層状無機結晶を用いたテーラード型吸着材設計の着実な進歩も相まって、様々な基礎化学品をグリーンにかつ安価に生産できるプロセス開発の可能性を示唆するものであった。

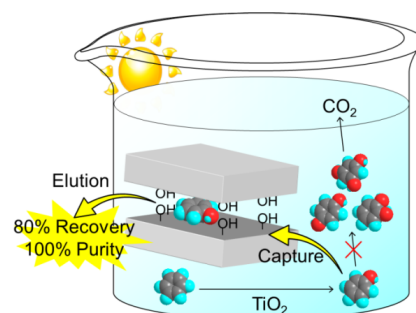


図4. フェノールを認識する吸着材存在下での TiO_2 によるベンゼンの酸化

4. CO_2 吸着材の光触媒による環境浄化への応用

TiO_2 によるフェノールの完全酸化、Au微粒子担持 CeO_2 によるギ酸の完全酸化など、水中の有機化合物の CO_2 への分解・除去反応を、太陽光照射下、密閉反応容器の気相に CO_2 吸着材(ソーダ石灰やアミノ基で修飾したメソポーラスシリカ)を設置して行くと分解速度が劇的に加速することを見出した¹¹。この促進効果は CO_2 吸着材の性能(吸着容量)に依存したことから、吸着材によって気相 CO_2 が減少し、 CO_2 の溶解平衡を保つために水中からの CO_2 の発生、即ち有機化合物の完全酸化が促進されたためであると考えた(なぜ光触媒反応が促進されるかは不明であったが)。そこで、より高機能な CO_2 吸着材を開発して添加材として用いれば、有機物の分解がさらに加速すると考えた。

マガディアイトの同一層間をアミノ基とオクタデシル基で表面修飾した材料($\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{-mag}$ 、図5)は、代表的な CO_2 吸着材であるアミノ基修飾メソポーラスシリカ($\text{NH}_2\text{-SBA}$)と同等の、また、アミノ基だけで表面修飾したマガディアイト($\text{NH}_2\text{-mag}$)に比べてずっと高い CO_2 吸着容量を示し、また N_2 および H_2O 蒸気に対する選択性は $\text{NH}_2\text{-SBA}$ および $\text{NH}_2\text{-mag}$ よりもずっと高く、ゼオライトや金属有機構造体(MOF)で報告されている値をも凌駕した¹²。さらに、 $\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{-mag}$ は H_2O 蒸気中でも安定で、 H_2O 蒸気共存下では 8 mmol g^{-1} にもおよぶ CO_2 吸着容量を示し、この値はMOFで報告されているものにも匹敵した¹²。

Au微粒子担持 CeO_2 による水中のギ酸の完全酸化を $\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{-mag}$ を設置して

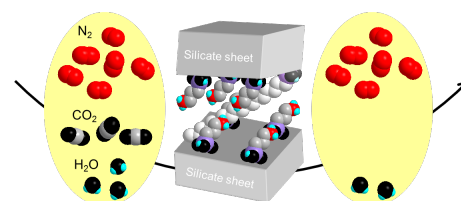


図5. 同一層間をアミノ基とオクタデシル基で表面修飾したマガディアイトによる CO_2 の分離

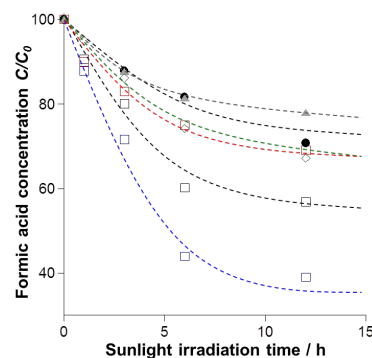


図6. Au微粒子担持 CeO_2 による水中のギ酸の酸化: (●)触媒のみ、(■) $\text{NH}_2\text{-mag}$ 、(□) $\text{NH}_2\text{-SBA}$ 、(◇) $\text{NH}_2\text{-C}_{18}\text{-mag}$ 、(○)解放系、(▲) CO_2 雰囲気

行くと、期待通り、分解活性は NH_2 -SBAや NH_2 -magを設置した場合に比べてずっと高かった(図6)¹²。注目すべきことに、 CO_2 吸着材を設置した際の反応活性は、容器を開放した際の反応活性と比べて相当高く、これは気相の CO_2 を意図的に減少させる本手法の特徴を良く表した結果と言える。ゼオライトやMOFに加え、上述したように層状物質系においても CO_2 吸着材開発には目覚ましい進歩があり、その性能次第では従来にない高い光触媒活性が大いに期待できる。

5. 最後に

層状物質を分解し新規材料へ再構築する、従来材料でも使い方を工夫する、といった層状物質の新しい(と筆者は考えている)材料設計、機能設計を紹介した。これらの研究では、今日では用途が限られてしまった、無くなってしまったようなものも含め様々な層状物質を利用できるのも醍醐味であり、驚くような機能、応用の開発を期待している。

謝辞

本成果は広島大学大学院工学研究科佐野庸治教授、定金正洋准教授、ならびに日夜問わず実験に励んでくれた学生の皆様のご協力により得られたものであり、厚く御礼申し上げます。

参考文献

- 1) T. Okada, Y. Ide, M. Ogawa, *Chem. Asian J.*, **7**, 1980 (2012).
- 2) J. L. Gunjakar, I. Y. Kim, J. M. Lee, Y. K. Jo, S.-J. Hwang, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 3847 (2014).
- 3) Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, M. Ogawa, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **14**, 2135 (2014).
- 4) 最近の例として; T. Okada, S. Yoshido, H. Miura, T. Yamakami, T. Sakai, S. Mishima, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 21864 (2013).
- 5) 最近の例として; T. Ebina, F. Mizukami, *Adv. Mater.*, **19**, 2450 (2007).
- 6) H. Jon, N. Ikawa, Y. Oumi, T. Sano, *Chem. Mater.*, **20**, 4135 (2008).
- 7) K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 3020 (2013).
- 8) H. Hattori, Y. Ide, T. Sano, manuscript under consideration.
- 9) Y. Ide, M. Torii, T. Sano, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11784 (2013).
- 10) 井出裕介、佐野庸治、定金正洋、特願2014-106561、酸化反応方法と有機合成方法、並びに酸化反応触媒組成物
- 11) Y. Ide, N. Kagawa, S. Ogo, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Commun.*, **48**, 5521 (2012).
- 12) Y. Ide, N. Kagawa, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Commun.*, **49**, 9027 (2013).

著者紹介

井出裕介 (いでゆうすけ)

物質材料研究機構・MANA研究者

略歴：2001年早稲田大学教育学部理学科卒業。2007年早稲田大学大学院理工学研究科後期博士課程修了。博士（工学）。2006年より早稲田大学教育・総合科学学術院助手、2010年より広島大学大学院工学研究科助教を経て、2012年より現職。2014年より早稲田大学理工学術院大学院創造理工学研究科客員講師兼任。

現在の研究分野/テーマ：無機材料化学



■ 会 告 ■

【主催行事】

日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第3回サマーセミナー
「無機-有機複合材料の光化学と新展開」

主 催 日本化学会低次元系光機能材料研究会

共 催 日本粘土学会「粘土鉱物を利用したナノ構造機能材料研究グループ」

協 賛 日本化学会、日本セラミックス協会、高分子学会、日本粘土学会

会 期 9月2日（火）8時30分 ～ 3日（水）11時05分

会 場 佐渡島開発総合センター（新潟県両津市大字湊198）および佐渡グリーンホテルきらく（新潟県佐渡市しいざき温泉）
〔交通〕 9月2日8:30に新潟港に集合しフェリーの中でもセミナーを実施します。

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、毎年夏期に合宿形式の講演・討論会を開催しております。本年度は、「無機-有機複合材料の光化学と新展開」をテーマに、第3回目のサマーセミナーを佐渡で開催いたします。無機-有機複合材料は、無機化合物と有機化合物のそれぞれの利点を最大限に活用できる可能性のある非常にユニークな複合材料であります。特に空間次元を制御可能な無機ナノ材料と光機能性に富んだ有機材料を組み合わせることで、新規の光反応系を見いだす試みが活発化しております。セミナーにおいては、関連分野で先進的な研究を展開する講師による講演と、学生を主体とする口頭・ポスター発表を通じて、これらの分野についての議論と交流を深めていきたいと考えております。

*9月2日8:30に新潟港に集合しフェリーの中でもセミナーを実施します。

参加および発表申込締切 8月18日（月） 定員になり次第申込を〆切ますので、早めにお申し込み下さい。

予稿原稿締切 8月25日（月）

特別講演 高木克彦（KAST）、稲垣伸二（豊田中研）ほか2名を予定。

発 表 口頭講演（発表13分、質疑応答6分程度）を6件程度募集します。学生のポスター発表を企画しています。優秀な学生発表を数件表彰します。口頭発表の人数によっては、口頭/ポスターへの振替をお願いするかもしれません。口頭、ポスター講演に関して、1件につきA4用紙1ページの予稿原稿を後日提出いただきます。

参加登録費 会員（協賛学会会員含む）15,000円、非会員20,000円、学生10,000円（宿泊料・朝食を含む。フェリー代は含まず。）

懇親会 9月2日（火）18:30開始。会費6,000円（学生2,000円）、当日受付。

参加および発表申込方法 研究会HPから参加申込みファイルをダウンロードし、必要事項を記入の上、E-mailで下記世話人までご連絡下さい。件名は【サマーセミナー参加申し込み】として下さい。なるべく研究室単位でお申し込み下さい。

申込先/問合せ先

サマーセミナー世話人 由井樹人（新潟大学自然科学系 准教授）

〒950-2181 新潟市西区五十嵐2の町8050 新潟大学工学部材料生産システム専攻

Tel: 025-262-6767

Mail: yui.t@eng.niigata-u.ac.jp

■ 編集後記 ■

低次元光機能材料研究会第六号も、無事発行することができた。本号では、低次元物質の「周囲の環境変化に応答した機能発現」を主たるテーマとして、2名の先生に総説、トピックスのご執筆をお願いした。ご執筆くださった先生方、ならびに編集委員の方々のお力添えの賜物である。ここに記して感謝申し上げる。

18歳人口が年々減少する中、化学者、技術者をめざす学生を獲得するため、受験生に対するアウトリーチ活動の重要性が増している。先般筆者もオープンキャンパス業務に携わった。最近では受験生だけでなく、高校低学年生や小中学生、その保護者の参加も多く見受けられ、参加者数は年々増加している。ロボットや人工衛星

など、機械系や電気系の学科展示は「目に見える」「わかりやすい」。これに対して化学系では、「役に立つ」を前面に出しているであろう。「目に見えない」原子・分子レベルでの現象を取り扱う化学にとって、生徒や保護者に興味をもたせるため、「わかりやすい」工夫を凝らしておられる方々が多いのではないだろうか。「わかりやすい」研究室にはとかく学生が集まる傾向にもあるようだ。ただ、研究室に所属する学生と化学のロマンを共有するには、別の工夫が必要のようである。

本研究会には幸いにも多くの学生会員が所属している。将来この分野がますます発展していくためには、学生会員との交流（学術的・人的）が重要な要素のひとつであることは言うまでもなく、産学官様々な分野の方が当研究会に足をお運びいただき、忌憚なきご意見を頂戴できれば幸いである。

2014年7月

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」
ニュースレター 6, 2014 編集委員

岡田 友彦

信州大学 工学部

山本 崇史

慶応義塾大学 理工学部

高橋 信行

昭和電工（株）事業開発センター