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7号 (2014年12月)

7. 巻頭言
 「姫路城に使われる複合系材料」

兵庫県立大 松尾 吉晃

- 2. レビュー
 「規則性ナノ細孔空間を利用した光機能触媒の創製」
 大阪大学 森 浩亮・山下 弘已
- 9. トピック
 「一次元成長した半導体結晶が示す不均一光触媒特性」
 新潟大学 齊藤 健二
- 14. 学会関連レポートなど
- 16. 編集後記

■巻頭言■

姫路城に使われる複合系材料

兵庫県立大学工学部、松尾吉晃

2009年10月に始まった姫路城の大改修もようやく終盤に差し掛かってきた。天守閣をすっぽりと覆っていた素屋根が取り 去られ工事に使われた足場も地上近くの部分を残すのみとなり、すっかりきれいになった姿を見ることが出来るようになっ ている。改修前と比べると白さがひときわ目立つため、覆いが取り去られた当初は姫路城の別名である「白鷺城」をもじっ て「白すぎ城」とも揶揄されていたが、これが築城当時の本来の姿とのことである。この白さは、漆喰という大変高価な壁 材を、城の外壁や屋根瓦の目地にまで贅沢に使った白漆喰総塗籠造(そうぬりごめづくり)にしていることによる。漆喰は黒 い瓦の間にも塗られているためいっそう白さが際立っているのである。この漆喰は水酸化カルシウム・炭酸カルシウムを主 成分としており、もとは「石灰」と表記されていたもので、漆喰の字は石灰の中国語読み「Sku-wui」への当て字が定着し たものとされる。漆喰の主原料は、石灰岩(CaCO₃)に塩を加えながら焼いてできる生石灰(CaO)に水を加えて得られる消石 灰(Ca(OH)₂)で、これに麻や紙の苆(すさ:繊維の部分でつなぎの材料となる。)と海藻を煮出してできた糊(のり)を 混ぜて練りあげたものを加えて作られている。これを下地となる土壁の上に塗っていくのであるが、施工後にも空気中の二 酸化炭素を吸収することによって、100年単位の長い年月をかけて徐々に主成分の水酸化カルシウムが炭酸カルシウムへと 変化し硬化が進んでゆく。μmサイズの炭酸カルシウム粒子と繊維が空隙を残しつつ複雑に絡み合って、漆喰が完成してい くのである。このような構造ゆえ、漆喰は高強度で炭酸カルシウム由来の防火性や防水性に優れているほか、空隙があるこ とによる調湿性機能もあり最近ではホルムアルデヒドを吸着分解できるとの報告もある。美しさだけでなく多くの機能を備 えた複合材料なのである。

今回の改修では、漆喰の塗り替えとともに、屋根の修理に伴って瓦が葺き替えられ、その交換も一部行われている。瓦に は様々なものがあるが通常は粘土瓦のことをさす。粘土瓦の中でも、姫路城ではいぶし瓦(smoked tiles)が用いられてい る。粘土を固めた素地の状態で瓦を1100℃以上の高温で焼成した後に、プロパンガスや水で希釈した灯油などを用いて 1000℃前後でいぶす(昔は原料に松葉などを用いていた。現代の用語で言うならCVD(Chemical vapor deposition)法である。) と、瓦表面に1~3µmの炭素膜が形成される。瓦の独特の光沢はこの表面にコーティングされた炭素膜が光を乱反射するた めに生じるのである。焼き固められた粘土の隙間にも炭素が浸透してその隙間をなくすため、防水性が付与され強度も高ま っている。前回の昭和の大改修から約50年がたっているにもかかわらず、75,450枚もの瓦のうちの9割以上が再利用されて おり、瓦も漆喰同様、µmオーダーで構造制御された美しさと機能性を兼ね備える複合材料なのである。

姫路城の美しさは、これら壁の漆喰と屋根の瓦によるところが大きいが、上記の通りいずれも様々な原料を巧みに組み合わせることでその美しさが実現されており、さらには実用性にも優れている。本研究会では有機・無機複合系の材料を設計し光機能性を最大限に発揮させることがメインテーマであるが、このような長い年月にわたってその高い機能を保つような材料を作り出すことが理想であろう。先人が築き上げてきた漆喰や瓦のμmオーダーの構造制御法に学ぶとともに、最新のナノから分子サイズオーダーでの材料設計を加えることにより、究極の光機能材料を実現できればと思う。

なお、美しさとすばらしい機能を併せ持つ漆喰は、残念ながら黒カビに弱く、黒カビが発生すると浸食が進んで色合いが 落ちてしまう。今回の改修では漆喰に防カビ剤が処方されているが、それでもこの白さは数年ほどしか保てないそうだ。本 物の姫路城を見るなら今ですよ!

著者紹介

松尾 吉晃 (まつお よしあき)

兵庫県立大学・准教授

略歴:平成7年 京都大学大学院工学研究科博士後期課程修了、姫路工業大学工学部助 手、平成10~12年 客員研究員(Lawrence Berkeley National Laboratory)、平成12 年 姫路工業大学工学部助教授を経て、現在に至る。

活動:黒鉛化合物研究会会長、日本フッ素化学会理事、電気化学会関西支部幹事など 現在の研究分野/テーマ:新規炭素材料の各種蓄電池への応用、層状化合物中のナノ空 間の精密制御



■レビュー■

規則性ナノ細孔空間を利用した光機能触媒の創製

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 森浩亮・山下弘巳

1. はじめに

21世紀のナノテクノロジーは、環境を強く意識した発展が不可欠であり、自然環境の保全、再生可能エネルギーの利用、 アメニティー居住環境に対するニーズや省エネルギープロセスの開発などへの社会的な関心が高まるにつれ、その重要性も 益々高まっている。物質変換においては、環境に調和した高選択的で高効率な触媒反応系の開発が望まれている。その達成 には、可視光(太陽光)を利用した選択的触媒反応を可能とする固体光触媒の開発が、より環境に優しい自然共生型の化学プ ロセスの観点から重要な課題と言えるが極めてチャレンジングである。

規則性ナノ細孔空間を有するゼオライトやメソポーラスシリカに代表される多孔質シリカは、光触媒反応に必要な波長の 光(~200 nm以上)を吸収することがなく、光化学的に不活性な表面反応場を提供する。すなわち、規定されたミクロ分子 環境場を提供し光を透過する透明な分子反応容器(ホスト)として機能する¹⁾。しかもゼオライトでは、交換カチオン種を 選択することで細孔内の空間体積や静電場を任意に制御できる。一方メソポーラスシリカでは、様々な官能基を有するシラ ンカップリング剤や異種金属種の導入により表面修飾が可能であり、またその大きな細孔構造(2-50 nm)ゆえ、ゲスト分子同 士の相互作用を抑制しつつゼオライトには収容不可能な巨大分子をも内包することができる。光励起された分子の反応過程 は、励起分子を取り囲む環境場に支配されるため、このような無機マトリクスに固定化されたゲスト分子は、液相や気相の 均一分散系とは異なった光化学過程や、その他現象が期待できる。本稿では、ナノ多孔性材料を利用して設計した光機能触 媒の特性、および他の機能性材料との複合化を通して開発した光触媒の環境調和型材料としての応用に関する研究結果につ いて紹介する。

2. シングルサイト光触媒の特異な反応性

ナノ多孔性材料の合成段階において、TiやV、 Crなどを細孔骨格内に組み込むことで、各金属原 子が高分散四配位構造をとるシングルサイト光 触媒が調製できる(図1)。TiO₂光触媒ではTiは六配 位構造を有し、紫外光照射下で生成する励起電 子・正孔が反応に寄与する。これに対し、シング ルサイトTi光触媒では、四配位構造のTiに隣接し たO²から中心金属であるTi⁴⁺への局所的な電荷 移動に基づき形成される電荷移動型励起状態が 重要な役割を担い、ユニークな反応性を実現する ²⁻⁶⁾。高い分散性と四配位構造を保つため、ゼオ ライトやメソポーラスシリカへのTi導入量は Si/Ti > 50が望ましい。過剰に導入すると、Tiの配 位構造は六配位構造へと変化する。細孔骨格内に



図1. シリカ骨格に組み込まれたシングルサイト光触媒

導入したTiの局所構造はX線吸収微細構造(XAFS)測定より解析でき、電荷移動型の励起状態に関する情報はフォトルミネッ センス測定を用い、その光放射失活過程におけるリン光を観測することで得られる。窒素酸化物(NO)の直接分解において、 紫外光照射下、シングルサイトTi光触媒ではNOの光触媒分解により高選択的にN₂が生成するのに対し、TiO₂半導体光触媒 では主にN₂Oが生成し、その選択性はTiの分散性と局所構造に大きく依存する。また、光エネルギーを化学エネルギーに直 接変換し貯蔵可能なアップヒル反応の一つである二酸化炭素の水による還元固定化反応(人工光合成)も進行する。シングル サイトTiを含むゼオライト(TS-1)やメソポーラスシリカ(Ti-MCM-41、Ti-MCM-48)はTiO₂半導体光触媒に比べ、二酸化炭素の

LPM Lett. 2014, 7.

水による還元反応においてメタンやメタノールの生成に高 い光触媒活性を示す(図2)。

CrO₃などの六配位構造のCr酸化物が光触媒活性を示さな いのに対し、シングルサイトCr光触媒は、紫外光のみならず 可視光下でもNOの分解、COの酸化やオレフィンの部分酸化 反応などに光触媒活性を示し、クリーンな光エネルギー利用 推進の観点からもその応用が期待される。さらに、シングル サイトTiおよびCr光触媒の調製法を工夫し、光析出法や逐次 的な化学蒸着(CVD)法を用いることで、四配位構造を有する TiとCrを相互作用させたバイナリ酸化物クラスター光触媒を ナノ多孔性材料中に調製でき、光触媒特性を高めることが可 能である⁷⁾。シングルサイトTiおよびCrのいずれかのみを含む 触媒に比べ、Ti-Cr複合系は可視光照射下でのプロピレンの部 分酸化やエチレンの重合反応などにおいて高い光触媒活性 やユニークな選択性を示す。

3. ナノ多孔性材料と複合化したTiO2光触媒

ナノ多孔性材料は紫外・可視領域の光を吸収せず表 面積も大きく、光触媒材料の担体として望ましい。有 機化合物を吸着する性質を示すため、TiO₂微粒子など の光触媒と組み合わせることで、水中または空気中に 存在する希薄な有機物を吸着濃縮した後に光触媒作 用により効率良く分解除去するための複合材料の設 計に応用できる。疎水的なゼオライトとTiO₂の複合化 は光触媒活性を高めるには効果的である。メソポーラ スシリカでは、表面水酸基とシランカップリング剤の 反応により表面特性を改質できる。我々は、反応物の 拡散性や耐熱性を考慮し、無機官能基としてフッ素部 位を有するトリエトキシフルオロシラン(TEFS; (C₂H₅O)₃SiF)を用いて表面改質したメソポーラスシリ カとTiO₂との複合型光触媒を開発している(図3)^{8,9}。



図2. Ti含有シングルサイト光触媒による水を用いた CO₂の還元反応



図3. シリカ表面の修飾を利用した触媒設計

TEFS修飾量が増えるにつれ、水中に希薄に存在するフェノールの吸着特性・光触媒分解活性共に大きく向上する。疎水的 に改質することで、TiO₂光触媒近傍への有機物の吸着濃縮能が高められ、結果として効率の良い分解反応を実現する。さら に、メソポーラスシリカ表面を様々な有機基、グラフェン、あるいはリン酸カルシウム(CaP)で被覆し疎水化することで、 有機化合物の吸着・濃縮性能が高まり、光触媒活性が向上することを見出している¹⁰⁻¹²⁾。

4. メソ細孔を利用した金属ナノ粒子・ナノロッド触媒の合成

自動車の排気ガスの処理や環境浄化、日常用いる化成品や医薬品などの合成に至るまで、白金やパラジウムなどの貴金属 を含む触媒が幅広く用いられている。また、貴金属資源の使用量を低減するために、より微細かつ高分散に貴金属ナノ粒子 を担持できる触媒調製法の開発が注目されている。我々は、微細で均一な貴金属ナノ粒子を含有した触媒材料の調製プロセ スにおけるシングルサイトTi光触媒の応用を進めている¹³⁻¹⁸⁾。金属前駆体を含む溶液にシングルサイトTiを含むゼオライト (TS-1)やメソポーラスシリカ(Ti-HMS)を加えた後に光照射することで、光励起したTiと金属の前駆体との相互作用を通し、 最終的に微細かつ高分散な金属ナノ粒子を担持できる(図4)。水素と酸素からの過酸化水素の直接合成、選択酸化や水素 化などの各種反応系において、一般的な含浸法で調製した触媒に比べ優れた活性を示す。最近では貴金属ナノ粒子のみなら ず合金ナノ粒子の調製にも本手法を適用し、Pd-AuやPd-Niなどのナノ合金の担持に成功している¹⁹。

LPM Lett. 2014, 7.

より微細な貴金属ナノ粒子の新しい担持方法として マイクロ波加熱の利用を進めている²⁰⁾。マイクロ波を用 いた誘導加熱は電子レンジなどの形で一般家庭にも広 く普及しており、通常加熱に比べ、均一に溶媒や担体を 急速加熱することが可能である。一般家庭で使用される 電子レンジと同一出力(2.45 GHz)で、金属前駆体とシン グルサイト触媒を含む溶液にマイクロ照射することで、 通常加熱による調製に比べより微細で高分散な貴金属 ナノ粒子を担持できる²¹⁾。さらに、この技術を発展させ、 サイズ・色彩制御されたAgナノ粒子の合成も可能である (図5)²²⁾。表面配位子としてラウリン酸(Lau)を用いて、

マイクロ波を3分間照射した(a)Lau-3では、約4 nmの球状Agナノ 粒子が、高分散状態で担持された。一方、表面配位子を用いず 3または5分間照射した(b)Without-3、(c)Without-5では、メソポ ーラスシリカの細孔構造に沿って直径約9nmのAgナノロッド が生成し、そのアスペクト比は、照射時間を延ばすに従い増加 した。サイズ・形状の制御されたAgナノ粒子は、色彩にも顕著 な違いが確認され、それぞれ黄色(Lau-3)、赤色(Without-3)、青 色(Without-5)に変化する。これらのAgナノ粒子触媒は、そのサ イズに応じて異なる触媒活性を示すだけでなく、Ag-LSPRの誘 起効果によって特異的な触媒性能の向上が確認された。アンモ ニアボランからの水素生成反応における活性の増加率は、照射 した光をより吸収する色彩(Ag-LSPR吸収)を持つ試料であるほ ど、顕著な触媒性能の向上が確認された。光環境に応じた色彩 を持つAgナノ粒子を創製することで、その触媒性能を最大限に 発揮可能であることが明らかとなり、温和な光環境下での効率 的触媒反応が達成された。

5. ゼオライト細孔空間に構築したRu錯体光触媒

光応答性金属錯体・有機触媒の光増感性を利用した可視光照射下 での選択酸化反応や、多電子還元触媒と組み合わせた水素生成反応 が数多く報告されている。均一系では、反応機構が比較的明確であ り、分子軌道計算に基づいた配位子設計や分子設計により、より精 密な触媒デザインが可能であることから、今後更なる発展が期待で きる分野である。しかしながら、これら金属錯体・有機系光触媒は均 一系で用いることがほとんどであるため、その実用性を向上させる ことも課題の一つである。そこで、操作性、耐久性の向上を目的と して、ナノ多孔性材料への固定化が検討されている^{23,24)}。

Ru(bpy)₃²⁺(d⁶電子配置、正八面体配位)に代表される可視光応答性 金属錯体は、光を吸収することで励起一重項(¹MLCT)から項間交差 を経て最低励起三重項状態(³MLCT)になる。酸素非存在下の場合、 基底状態(S₀)に戻る際にりん光を発するが、酸素存在下ではエネル ギーまたは電子移動により、一重項酸素(¹O₂)やスパーオキサイドア ニオン(O₂*-)などの活性酸素種が生成し、選択的酸化反応を進行さ せる。このRu(bpy)₃²⁺錯体を細孔内の分子環境場をイオン半径の異な



図4. 光照射プロセスとシングルサイト光触媒を利用した 金属ナノ粒子触媒の合成



図5. マイクロ波照射を利用したAgナノ粒子の制御 と光照射下でのアンモニアボランからの水素生成



図6. Ru(bpy)₃²⁺@M⁺-Y ゼオライト(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺)の触媒活性と発光強度の関係

るアルカリ金属カチオン(Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺)を用いて系統的に制御したゼオライト細孔内にship-in-a-bottle法により内 包し、Ru錯体の局所構造や発光特性、光触媒活性に与える影響を検討した²⁵⁾。

Ru(bpy)₃²⁺錯体は、スーパーケージ3.0–3.5個当たり一つの割合で内包されている。またRu(bpy)₃²⁺錯体の分子径は約1.2 nm である。Y型ゼオライトの細孔径(0.74 nm)、スーパーケージの大きさ(1.3 nm)を考慮すると、細孔内に合成されたRu(bpy)₃²⁺ 錯体はアルカリ金属カチオンの影響を大きく受けると考えられる。酸素非存在下でのフォトルミネッセンススペクトルにおいて、交換カチオンのイオン半径が小さいほど³MLCTからのりん光発光が増加した(図6)。また、発光極大値がアルカリ金属 カチオンのイオン半径の増大に伴い短波長側にシフトした(free Ru(bpy)₃²⁺ in an aqueous solution (599 nm) > Ru(bpy)₃²⁺@Na⁺-Y (585 nm) > Ru(bpy)₃²⁺@Cs⁺-Y (578 nm))。このシフトは錯体自由度の減少によるもので"rigidchromism"と呼ばれており、Cs⁺-Y ゼオライトでは空間体積の減少に伴いより立体的に込み合った反応場を提供していると言える¹⁶。

可視光照射下でのスチレンの酸素酸化反応を行ったところ、軽原子のLi、Naイオンの存在下で高い活性が発現した。これ は³MLCTからのりん光強度の増加傾向に一致している。つまり、イオン半径が小さいカチオンを含むゼオライトほど、³MLCT から分子状酸素へのエネルギー移動、あるいは電子移動が促進され、結果としてより多くの活性酸素種が生成し高い触媒活 性が得られたと考えられる。実際、りん光の酸素濃度依存性を調べたStern-Volmerプロット($I_0/I = 1+K_{sv}[Q]$)では、軽原子 のNaイオン存在下で高い K_{sv} が得られ、より酸素分子と反応しやすいことが分かる。これらの結果から、ゼオライト細孔内 のアルカリ金属カチオンを変えることでRuの³MLCTの電子状態を精密にコントロールできるといえる。

6. メソポーラスシリカ細孔内に構築したPt錯体

 d^8 電子配置で平面四配位のPt錯体[Pt(tpy)Cl]⁺は、 ³MLCT(5dπ-π*)からのりん光を発するが、Pt錯体同 士が近接した場合(< 3.5 Å)、Ptの軌道(d_Z^2)が重なり合 ってシグマ性の分子軌道、すなわち $d\sigma$ と $d\sigma$ *に大き く分裂する。その結果、単分子では観測されない錯 体 同 士 の 相 互 作 用 に 基 づ く 電 荷 移 動 metal-metal-to-ligand charge transfer (³MMLCT、 [$d\sigma^*(Pt)-\pi^*(terpyridine)$])が長波長側に観測されるよ うになる。つまり固体表面上での分散性を制御する ことで、これら錯体の発光特性を任意に変えること が可能である。ゼオライトを用いた場合このような 大きな分子をスーパーケージ内に複数内包するの は困難であるため、ここではメソポーラスシリカを 担体として用いた(図7)^{26,27)}。

Pt錯体の固定化は、3-アミノプロピルトリメトキ シシラン(3-APTMS)でメソポーラスシリカMCM-48 の表面シラノール基を修飾した後に行った(Pt: 0.2-2.4 wt%)。酸素非存在下にてりん光スペクトルを



図7. Pt(tpy)錯体固定化メソポーラスシリカの触媒活性と発光特性の関係

測定したとところ、室温にて530 nm付近に³MLCT由来の強いりん光発光が観測され、0.4 wt%で最大となった。さらに担持 量を増加していくと発光強度は減少し、逆に640 nm付近に観測される³MMLCT由来の発光が増大した。つまり、低担持量領 域ではPt錯体は完全に孤立した状態で存在しているのに対して、高担持量領域ではPt錯体同士が一部相互作用していること が示された。

これら担持量を変えた試料を用いて分子状酸素存在下、スチレン類の光酸化反応を行ったところ、0.4 wt%で最大となり、 さらなる担持量の増加に伴い活性が低下した。これは³MLCT由来の発光強度のものと一致する。つまり、酸素非存在下では ³MLCTから基底状態(S₀)に戻る際にりん光を発するが、低濃度領域の発光強度が高い試料では効率よくそのエネルギーを酸 素分子に移行することが可能となり、高い光触媒活性が発現したと考えられる。一方、可視光照射での水素生成反応にて活 性を評価したところ、低担持量領域では活性を示さず、³MMLCT由来の発光が支配的である高担持量領域で高い活性が発現 し、特に2.4 wt%で最も高い活性が得られた。金属錯体を用いた光触媒的水素発生反応では、EDTAから可視光捕捉部位 (Ru(bpy)₃²⁺)、電子伝達剤であるメチルビオロゲン (MV²⁺)を通して最終的に水素発生触媒であるPtコロイドから水中の プロトンへの電子リレーにより水素を発生させる3成分電子移動系が古くから知られている。本反応系では、Ru(bpy)₃²⁺、MV²⁺ の添加の必要なく反応が進行することから上記機構とは異なるメカニズムで進行していると言える。また、反応後もその局 所構造を維持し、反応中にPtコロイドは生成していないことをXAFS測定により確認している²⁸⁾。つまり、³MMLCT励起状態 に起因する光増感作用と水素発生触媒作用を併せもつ二機能複合型光触媒として機能していると考えられる。また、ニオブ 酸カリウムに代表される層状化合物のナノ層間にPt錯体をインターカレートすると、活性、触媒耐久性が向上することも見 出している²⁹⁾。

7. シングルサイト光触媒を組み込んだメソポーラスシリカ薄膜

通常は粉末である二酸化チタン光触媒を薄膜化して紫外光照射する と、薄膜表面の水の接触角が大幅に減少する「光誘起超親水性」が発現 し、この特性を応用して酸化チタン薄膜は防曇・防汚のための新材料と して利用されている。一方、通常の製法で合成したメソポーラスシリカ は粉末状であり応用する対象が限定される。これを薄膜化し、さらにシ ングルサイト光触媒を組み込むことで、従来にはない新しい界面光機能 特性の発現が期待できる。

石英基板上に前駆体溶液を滴下し、ゾルーゲル/スピンコーティング法 を用いてTi含有メソポーラスシリカ薄膜(Ti-MSF)を容易に作製できる。 Ti含有メソポーラスシリカ薄膜は無色透明であり、石英基板に強く固定 化されている(図8)^{30,31)}。XRD測定の結果、Ti低濃度試料では多孔質な ヘキサゴナル構造をもっていることがわかった。UV-vis吸収、XAFS測定 の結果から、Tiはメソポーラスシリカ内の一部のSiと置き換わった四配 位孤立Ti種として存在していることが確認できる。

薄膜試料上で水滴の接触角を測定した結果を図5に示す。紫外光照射前 においても、メソポーラスシリカ薄膜(MSF)上での接触角はTiO2薄膜に 比べて小さい。メソポーラスシリカには多数の欠陥や表面OH基があるこ とが親水性の原因と考えられる。また、メソポーラスシリカは細孔構造 をもつため、その表面には凹凸がある。この表面の細かな凹凸により親 水性のものはより親水性(疎水性のものはより疎水性に)を示すように なると思われる。

Ti-MSFではTiを含有しないMSFよりもさらに接触角が小さくなる。これはSiO₂骨格のSiの一部がTiと置換することによって電子の偏りができ、 水が引き寄せられて親水性が増したためと推測される。界面活性剤を加 えていない場合、つまり細孔をもたないTi含有シリカ薄膜では高い親水 性を示さない。すなわち、高い親水性を発現させるためにはメソポーラ ス構造が重要な役割をしていると考えられる。紫外光照射することで



図8. メソポーラスシリカ薄膜の写真と接触角 測定

Ti-MSF上では、光照射時間とともに水の接触角はさらに減少する。この結果は、Ti-MSFが光誘起超親水性をもつことを示 す。また、Ti以外にもCr、V、Mo、Wなどを骨格に組込んだメソポーラスシリカ薄膜を合成している³²⁾。中でもWを導入し たWMSは、光照射前でTMSよりも高い超親水性を示すことを見出している。さらに、Ti種の光触媒作用により焼成するこ となくテンプレートを取り除くことで、耐熱性に乏しいプラスチックなどの基板上にも親水性のメソポーラスシリカ透明薄 膜コーティングを施すことができる³³⁾。

親水性とは逆の特性である超撥水性を示す材料の開発も重要である。水滴が丸くなり弾かれる超撥水性表面の設計においては、表面エネルギーの低減と表面微細構造の構築が重要な役割を果たす。例えばCrを組み込んだCMS薄膜上でエチレンからポリエチレンの合成を行ったところ、ポリエチレン合成後も膜の透明性が保たれていることを確認し、FT-IR測定を用いてポリエチレンの合成を確認した³⁴⁾。ポリエチレン合成後は撥水表面に改質できることを見出した。さらに、シングルサイト光触媒含有薄膜上にポリマーやカーボンナノチューブをコートすることで、水滴の接触角が150°を超える超撥水性表面を構築できる^{35,36)}。

8. おわりに

ナノ細孔空間物質の使い道は多種多様である。今回紹介した研究も、光やマイクロ波と組み合わせた金属ナノ粒子合成の ツールとして、金属錯体のホストとして、あるいは薄膜化による新機能の発現など多岐にわたっている。規則性ナノ空間の ユニークさゆえ現在もなお数多くの研究がなされているが、既存の材料の大表面積代替物質として、あるいは形の揃った触 媒担体や反応場としての利用に留まった研究が多いのも事実である。構造と合成法が多様なナノ細孔空間物質にはまだまだ 大きな可能性が秘められている。環境浄化やエネルギー変換に適用可能な複合材料をナノ細孔空間に導入し、固有の特徴を もつ新機能性触媒に関する基礎・応用研究が今後も進展することを期待する。

参考文献

- 1) X. Qian, K. Fuku, Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, ChemSusChem, 7, 1528 (2014)
- 2) H. Yamashita, K. Mori, Chem. Lett., 36, 348 (2007).
- 3) H. Yamashita, K. Mori, S. Shironita, Y. Horiuchi, Catal. Surv. Asia, 12, 88 (2008).
- 4) H. Yamashita, M. Anpo, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 7, 471 (2003).
- 5) K. Mori, H. Yamashita, M. Anpo, RSC Adv., 2, 3165 (2012).
- 6) M. Che, K. Mori, H. Yamashita, Proc. Royal Soc. A, 468, 2113 (2012).
- 7) T. Kamegawa, T. Shudo, H. Yamashita, Top. Catal., 53, 555 (2010).
- 8) Y. Kuwahara, J. Aoyama, K. Miyakubo, T. Eguchi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Catal., 285, 223 (2012).
- 9) Y. Kuwahara, K. Maki, Y. Matsumura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 113, 1552 (2009).
- 10) T. Kamegawa, D. Yamahana, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 114, 15049 (2010).
- 11) X. Qian, T. Kamegawa, K. Mori, H. Li, Hexing, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 117, 19544 (2013).
- 12) Y. Kuwahara, K. Nishizawa, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Am. Chem. Soc., 133, 12462 (2011).
- 13) H. Yamashita, Y. Miura, K. Mori, T. Ohmichi, M. Sakata, H. Mori, Catal. Lett., 114, 75 (2007).
- H. Yamashita, Y. Miura, K. Mori, S. Shironita, Y. Masui, N. Mimura, T. Ohmichi, T. Sakata, H. Mori, *Pure Appl. Chem.*, 79, 2095 (2007).
- 15) K. Mori, T. Araki, S. Shironita, J. Sonoda, H. Yamashita, Catal. Lett., 131, 337 (2009).
- 16) K. Mori, T. Araki, T. Takasaki, S. Shironita, H. Yamashita, Photochem. Photobiol. Sci., 8, 652 (2009).
- 17) S. Shironita, K. Mori, T. Ohmichi, E. Taguchi, H. Mori, H. Yamashita, J. Nanosci. Nanotechnol., 9, 557 (2009).
- 18) Y. Horiuchi, M. Shimada, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 19, 6745 (2009).
- 19) K. Fuku, T. Sakano, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 22, 16243 (2012).
- 20) S. Shironita, T. Takasaki, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Catal. Lett., 129, 404 (2009).
- 21) K. Fuku, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Chem. Lett., 41, 614 (2012).
- 22) K. Fuku, R. Hayashi, S. Takakura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Angew. Chem., Int. Ed., 52, 7446 (2013).
- 23) K. Mori, M. Tottori, K. Watanabe, M. Che, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 21358 (2011).
- 24) K. Mori, M. Kawashima, M. Che, H. Yamashita, Angew. Chem., Int. Ed., 49, 8598 (2010).
- 25) K. Mori, M. Kawashima, K. Kagohara, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 112, 19449 (2008).
- 26) K. Mori, K. Watanabe, M. Kawashima, M. Che, and H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 1044 (2011).
- 27) K. Mori, K. Watanabe, Y. Terai, Y. Fujiwara, and H. Yamashita, Chem. Eur. J., 18, 11371 (2012).
- 28) M. Martis, K. Mori, K. Kato, G. Sankar, H. Yamashita, *ChemPhysChem*, 14 (2013) 1122.
- 29) K. Mori, S. Ogawa, M. Martis, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 116, 18873 (2012).
- 30) Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Appl. Catal., A, 387, 95 (2010).
- 31) Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Phys. Chem. C, 115, 15410 (2011).
- 32) Y. Horiuchi, K. Mori, N. Nishiyama, H. Yamashita, Chem. Lett., 37, 748 (2008).
- 33) Y. Horiuchi, H. Ura, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 21, 236 (2011).
- 34) K. Mori, S. Imaoka, S. Nishio, Y. Nishiyama, N. Nishiyama, H. Yamashita, Micropor. Mesopor. Mater., 101, 288 (2007).
- 35) Y. Horiuchi, K. Fujiwara, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, J. Mater. Chem., 21, 8543 (2011).
- 36) Y. Horiuchi, Y. Shimizu, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, Phys. Chem. Chem. Phys., 13, 6309 (2011).

著者紹介

森浩亮 (もりこうすけ)

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 准教授 略歴:1999年大阪大学基礎工学部化学工学科卒業、2003年同大学院物質創成専攻博士後期課程 修了、博士(工学)、2004年カリフォルニア大学バークレー校博士研究員(学振PD)、2005年大 阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻助手、講師を経て2011年より現職。 現在の研究分野/テーマ: 金属錯体光触媒の構造制御、ナノ粒子触媒の開発

山下弘巳(やましたひろみ)

大阪大学大学院工学研究科 マテリアル生産科学専攻 教授 略歴: 1982年京都大学工学部石油化学科卒業、1987年京都大学大学院工学研究科石油化学専 攻博士後期課程修了、工学博士、同年東北大学非水溶液化学研究所助手、1992年大阪府立大学 工学部応用化学専攻助手、助教授を経て、2004年より現職。この間,1998-1999年カリフォル ニア工科大学・客員研究員、2010年パリ第6大学・客員教授。 現在の研究分野/テーマ: ナノ構造制御した触媒・光触媒の設計





■トピック■

ー次元成長した半導体結晶が示す不均一光触媒特性

新潟大学工学部機能材料工学科 齊藤健二

1. はじめに

無尽蔵な太陽光エネルギーをインプットとし、半導体粉末を不均一光触媒として用いて水を完全分解する (2H₂O→2H₂+O₂)研究は、次世代のエネルギーキャリアとして注目されている水素を化石燃料に頼らずに製造 できるため、世界中で活発に研究が行われている¹³。本反応機構は、模式図等で容易に示すことができるので、 一見単純な反応のように見える(図1)。要は、光励起によって半導体中にキャリア(励起電子と正孔)を生成 させ、励起電子で水を還元し、正孔で水を酸化すれば良い。しかし、熱力学的に進行しにくい反応(*A*G⁰ = +237 kJ mol⁻¹)であるだけでなく、熱力学的制約(バンド構造)や速度論的パラメーターを考慮する必要があり、触 媒設計は大変奥が深い。光触媒の性能を向上させるための比較的手軽な指針として、ナノサイズ化が挙げられ る。水分解は光触媒表面で起こるため、粒子サイズを小さくすれば、キャリアの粒子表面までの到達移動距離 が低減する。ナノサイズ化した光触媒に関する研究はこれまで多数報告されているが¹³、本稿では一次元成長し た、化学的安定性の高い金属酸化物半導体(ナノワイヤー)について、我々の研究成果を基に紹介する。



図1. 不均一光触媒を用いた水分解

2. 分子同士の自己組織化を利用した金属酸化物ナノワイヤーの創製

ナノワイヤーのような異方性の高い金属酸化物を作製する手法として、トップダウンおよびボトムアップ的 アプローチが一般的に用いられる。代表例としては、化学気相成長法⁴⁵や水熱法⁶⁷がそれぞれ挙げられる。前者 の最大の特徴は、ハイスループットかつ高温焼成による結晶性の高さである。しかし、基板上もしくはその上 に担持した貴金属を触媒として結晶が成長する場合が多く、不均一光触媒性能を評価する上で必要とされるグ ラムスケールの合成には適用困難である。一方、後者は前者のような特別な装置を必要とせず、より安価にグ ラムスケールのワイヤーを得ることができるため、広く利用されている。しかし、得られるナノワイヤーの光 触媒性能は低く、水の完全分解に活性を示すものや、固相法で得たミクロンオーダーのバルク粒子に比べて可 視光応答性が向上したという報告はなかった。

我々はこれまでに、分子同士の自己組織化を利用し、様々な構成元素から成る金属酸化物ナノワイヤー光触 媒を合成してきた(図2)。基本的な戦略としては、シュウ酸を支持配位子とするニオブ錯体と、構造制御溶媒 となるトリオクチルアミンの懸濁液を加熱することで、ニオブ上のシュウ酸配位子と周囲のアミン間での置換 反応を促進し、ニオブ上に配位したアミン同士の疎水性相互作用によってナノワイヤー状構造体を作製すると いうものである。シュウ酸配位子は、300 ℃への加熱過程で分解除去される。懸濁液の加熱後に得られるナノワ イヤーはアミン由来の分解生成物を含んだ非晶質であるが、500 ℃の焼成によってアミン由来の化合物が除去さ れると共に、結晶化する。本法で得たナノワイヤーは比較的良質な結晶性および高い比表面積を有し、固相法 等で得たバルク粒子に比べて優れた光触媒性能を示す。特に優れた光触媒性能を示した例として、ニオブ酸ナ トリウムのナノワイヤー(NaNbO3-NW)について簡単に紹介する⁸。NaOHを前述した反応系中に加えると、複 合酸化物のNaNbO₃-NWを合成することができる。リファレンスとなるNaNbO₃のバルク粒子(NaNbO₃-B)は、 Nb₂O₅とNa₂CO₃を出発原料として固相法(900 ℃焼成)により得た。両者の結晶性を粉末X線回折の半価幅から 評価すると、NaNbO,-Bの方が高かった。これは、焼成温度の違いによるものであると推察される。一方、比表 面積はナノワイヤーの方が約一桁高かった。NaNbO3のバンド構造は、主にO2p軌道で構成される価電子帯と、 主にNb 4d軌道で構成される伝導帯から成る。バンドギャップは3.4 eVであり、紫外線のみ吸収可能である。ナ ノワイヤーおよびそのバルク粒子を用い、紫外光(λ>300 nm)照射下での犠牲試薬存在下における水素または 酸素生成反応を評価したところ、両反応とも、ナノワイヤーの方が高い値を示した。一方、RuO,助触媒を担持 して水中での光触媒性能を比べると、バルク粒子は活性がないのに対し、NaNbO,-NWのみ水の完全分解反応に 活性を示した(図3)。一般的に、ナノ材料を用いることで光触媒性能が向上した場合、「比表面積の差」で片 付けられるケースが多い。しかし、水分解で見られるような活性の発現は表面積の差では説明がつかず、ナノ ワイヤー化した特徴が出たと考えられる。推察の域を出ないが、活性発現の主な理由は、光生成したキャリア の異方的移動。による電荷分離効率の向上や光触媒反応に活性な結晶面の露出等が考えられる。以上のように、 水の完全分解に活性なナノワイヤー半導体光触媒の創製に初めて成功した。



図2. 分子同士の自己組織化を利用したナノワイヤー合成



図3. NaNbO₃-NWおよびNaNbO₃-Bを用いた紫外光照射下における水分解

3. 結晶同士の自己組織化を利用した金属酸化物ナノワイヤーの創製

 で述べた分子同士の自己組織化は、様々な化合物を合成できるという特徴があるが、コスト的な観点で はさらなる改善が望まれる。自己組織化を誘発するための加熱、結晶化のための焼成、さらには金属錯体の単 離も含めた場合の合成ステップの多さが主な課題といえる。異方性の高い構造体を液相で合成する場合、鋳型 を用いるのが一般的であり、分子同士の自己組織化では三級アミンを用いていた。しかし、光触媒として利用 する際に鋳型もしくはそれ由来の残留有機物が残っていると、光生成したキャリアが消費されてしまうため、 焼成等によって除去する必要がある。つまり、合成過程で鋳型を用いながらコストの改善を図るのは困難であ る。一方、鋳型を用いなくてもナノワイヤーのような異方性物質を合成できる場合があり、前述した水熱法で も報告例がある。結晶の成長メカニズムは、オストワルド熟成¹⁰とOriented Aggregation機構¹¹が知られており(図
 4)、多くの報告は前者である。本稿で紹介するのは、後者の成長機構を経て目的物を得るものである¹²。



図4. 鋳型フリーのナノワイヤー形成機構。(a) オストワルド熟成および (b) Oriented Aggregation。

液相合成では、溶媒によく溶ける出発物質を用いるのが一般的であり、その場合、速やかな核形成によって 一次粒子のサイズ分布が比較的大きくなり、オストワルド熟成機構を経由して結晶が異方的に成長する。我々 は、溶媒である水に対する溶解度の低い出発物質を選択することで、Oriented Aggregation機構を誘発させ、ナノ ワイヤー半導体を合成できることを見いだした。具体的には、水に対する溶解度の低いMoO₃と、溶解度の高い 硝酸銀を水中に入れて還流するだけで、モノクリニック相のモリブデン酸銀ナノワイヤー結晶

(*m*-Ag₂Mo₂O₇-NW)が得られることを見いだした(図5a)。詳しい話は割愛させて頂くが、MoO₃からMo⁶⁺イオンが拡散によって徐々に溶出することにより、MoO₃表面でサイズ分布の小さな一次粒子形成が起こり、側面および末端同士の結晶間構造一致(Oriented Aggregation)によってナノワイヤーへと成長することを突き止めた(図4b)。成長機構だけでなく、合成法にも特徴がある。市販の出発原料を用い、水を溶媒とし、1段階、100℃未満の合成温度で、実質1時間程度の合成時間で結晶性の目的物(収率はほぼ100%)が得られることから、分子間の自己組織化法に比べて遥かにコストパフォーマンスに優れている。さらに、ナノワイヤー構造の*m*-Ag₂Mo₂O₇を合成したのは、これが初の報告である。一方、簡便な合成方法でありながら、得られるナノワイヤーは著しく高い結晶性を有していることが透過電子顕微鏡像から取得した逆フーリエ変換図から明らかとなった(図5b)。この並外れて高い結晶性のため、ナノスケール材料であるにもかかわらず、比表面積はわずか2 m²g⁻¹であった。*m*-Ag₂Mo₂O₇の吸収スペクトルを測定したところ、2.98 eVとなり、可視光を吸収できる物質であること

がわかった。参照となるNa₂Mo₂O₇と比較すると、Ag⁺イオンの添加によってバンドギャップは0.27 eV狭窄化さ れていた。これは、Ag 4d軌道が価電子帯を形成するO 2p軌道と混成した結果、価電子帯上端が卑側に引き上げ られたためだと考えられる。一般的に、Ag₂Mo₂O₇中の伝導帯を形成するMo 4d軌道は、水の還元電位(0 V vs. NHE at pH = 0)付近に存在するため、Ag₂Mo₂O₇を用いて熱力学的に水を還元することはできない。そこで、 *m*-Ag₂Mo₂O₇-NWおよびオストワルド熟成機構で作製したAg₂Mo₂O₇バルク(図5c)を用い、硝酸銀を電子アクセ プターとする可視光照射下(λ>400 nm)での酸素生成反応を検討した(図6)。その結果、Ag₂Mo₂O₇バルクは 本反応に全く活性を示さなかったのに対し、高結晶性のナノワイヤーへと構造変換させることで、助触媒未担 持でも活性が発現した。コントロール実験として電子アクセプターのない条件でも同反応を試みたが、一切活 性は示さなかった。つまり、結晶格子中のAgイオンではなく、硝酸銀が電子アクセプターとなって酸素が生成 していることがわかった。このように、コストパフォーマンスに優れた合成法を用い、バルクの性能を凌駕す る可視光応答性ナノワイヤー光触媒を合成できたことは、一定の進歩であると言える。本光触媒は熱力学的に 水素を生成することはできないが、水素生成光触媒と組み合わせたZスキーム型水分解系²に適用可能であり、 今後、低次元のナノ光触媒系を用いた可視光水分解系の構築が期待される。



図5. *m*-Ag₂Mo₂O₇-NWの(a) FE-SEM像および (b) 透過型電子顕微鏡像から取得した逆フーリエ変換図、(c) オス トワルド熟成機構を経由して合成した*m*-Ag₂Mo₂O₇バルク。



図6.*m*-Ag₂Mo₂O₇-NWおよびオストワルド熟成機構を経由して合成した*m*-Ag₂Mo₂O₇バルクを用いた、可視光照射下における硝酸銀水溶液からの酸素生成反応。

4. 最後に

ナノサイズ化や低次元化による大幅な光触媒活性の向上や、活性発現などを引き起こした報告はそれほど多 くない。本質的な性能向上の度合いは、得られる半導体結晶の質にかかっており、汎用的な水熱法以外のアプ ローチを考案することも重要である。今後の本分野のさらなる発展を期待している。

謝辞

本稿で紹介した研究成果は、科学技術振興機構 さきがけ、若手研究B、住友財団、三菱化学研究奨励基金、 日産科学振興財団、および倉田記念日立財団の助成を得て行われた。

参考文献

- 1) E. F. Osterloh, *Chem. Mater.*, **20**, 35 (2008).
- 2) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253 (2009).
- 3) A. J. Heeger, Science and innovation to change our future energy options, 1 (2012).
- 4) I. Oh, J. Kye, S. Hwang, *Nano Lett.*, **12**, 298 (2012).
- 5) C. Liu, J. Tang, H. M. Chen, B. Liu, P. Yang, *Nano Lett.*, **13**, 2989 (2013).
- 6) J. Yu, A. Kudo, Adv. Funct. Mater., 16, 2163 (2006).
- 7) S. Song, et al., Adv. Funct. Mater., **18**, 2328 (2008).
- 8) K. Saito, A. Kudo, *Inorg. Chem.*, **49**, 2017 (2010).
- 9) K. Saito, A. Kudo, *Dalton Trans.*, **42**, 6867 (2013).
- 10) S.-H. Yu, et al., Adv. Funct. Mater., **13**, 639 (2003).
- 11) Z. Tang, N. A. Kotov., Adv. Mater., 17, 951 (2005).
- 12) K. Saito, S. Kazama, K. Matsubara, T. Yui, M. Yagi, Inorg. Chem., 52, 8297 (2013).

著者紹介

齊藤健二 (さいとうけんじ)

略歴:2007年大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了。同年より東京理科大学理学部 第一部応用化学科助教(工藤研究室)、2009年10月より科学技術振興機構(JST)さきが け研究者兼務(~2013年3月)、2012年4-5月 JST さきがけ専任研究者(研究場所:大阪 大学大学院工学研究科 福住研究室)、2012年6月より新潟大学テニュアトラック助教(現 職)。



現在の研究分野/テーマ:無機化学

【関連学会レポート】 「第3回サマーセミナー in 佐渡島」

2014年9月2~3日

第3回サマーセミナー世話人

由井樹人 (新潟大学大学院自然科学系)

サマーセミナーの世話人を仰せつかったのは、忘れもしない2013年光化学討論会の懇親会中です。高木克彦 先生の功績賞の受賞のお祝いを、稲垣伸二先生を含め複数の方としていたとき、唐突に川俣会長から新潟でサ マーセミナーを開催して欲しいとの打診を受けました。高木先生の性格をご存知の方はお分かりと思いますが、 新潟開催がいつの間にか佐渡開催に話がすり替わり、ものの3分で高木先生と稲垣先生のご講演を含めた佐渡 島サマーセミナーが(ほぼ)確定してしまいました。離島での開催はほとんど例がなく、特に天候不良による 中止が懸念されましたが、当日は穏やかな秋晴れが続き、無事参加者全員が佐渡島に渡ることができました。

佐渡島への渡航方法は、カーフェリーか高速船しか無く、ほとんどの方がフェリーを使われることが予想さ れたため、思い切って新潟港に集合して船内でセッションを行なうことにしました。船内セッションでは、川 俣会長による開会のご挨拶の後、若手教員を中心とする口頭発表を3件が行われました。船内という特殊な会場 でしたが、揺れ等の大きなトラブルも無く活発な発表と質疑応答がかわされ、二時間半の船旅も有意義に過ご せたと思います。

島内では、佐渡島開発総合センターという公共会議場を借りてのセッションで、まず始めに学生を中心とす る口頭発表が3件行われ、こちらも船内と同様に活発な議論がかわされておりました。

招待講演として次の4名、いずれもこの分野では著名な先生のご講演を頂きました。最初は、石谷治先生(東 工大理工)による「光捕集系の構築と光触媒への応用」であり、Re錯体を中心とする金属錯体光触媒の基礎的 な物性から、無機細孔材料との複合化による新規CO₂光還元触媒への応用等について非常に幅の広いお話を頂き ました。残念ながら石谷先生は、当日のうちに東京に戻られるとのことでしたので、途中休憩の際に本会のご 講評を頂いた後、講演会終了間際に高速船で帰られました。次に、高木克彦先生(神奈川科学技術アカデミー) による「有機系太陽電池の現状と評価方法」のご講演を頂きました。固体材料の評価方法として「光」が非常 に有力なツールとなりえますが、なかなか一貫した評価方法が無いというのが多くの問題であり、高木先生の ご講演では、有機太陽電池を例に新たな評価方法や問題点などについて解説を頂きました。稲垣先生(豊田中 央研究所)からは「ナノ空間材料を利用した新しい分子光化学」のタイトルで、メソポーラス有機シリカを中 心とするナノ細孔材料の基礎的特性とその応用について、多岐にわたる例を踏まえたご講演を頂きました。最 後に、井上晴夫先生(首都大学東京)による「ナノ層状環境と光化学」についてご講演を頂きました。最 後に、井上晴夫先生(さ都大学東京)による「ナノ層状環境と光化学」についてご講演を頂きました。最 んが、「光を反応試薬」として用いる場合の注意点、特に通常の光子密度は非常に低く、光反応には不利な場 合もある点について、ご講演を頂きました。先生方に共通して、学生にも分かり易いご講演をして頂いたため、 学生さんからも大変好評なご講演内容でした。

その後、懇親会・ポスター会場である佐渡グリーンホテルきらくへの移動し、懇親会と飲み物つきのポスタ ー発表が行われました。ポスター終了後は、露天風呂で汗を流す方や2次会に参加される方など様々でしたが、 皆さんおもいおもいのやり方で、教員と学生の垣根を超えた交流を図っている様子でした。 二日目は、ご講演を頂いた講師の先生方から会全体のご講評を頂きましたが、先生方からは本会の目的や方 向性に大いに期待されていることをおっしゃって頂き、よい締めになったと思います。最後に、ポスターおよ びロ頭講演の表彰式が行われた後、中戸先生の閉会の辞で無事会を終えることができました。最終的な参加者 などは次の通りです:招待講演者4名、教員・職員22名、学生35名、学生ロ頭講演3件、教員ロ頭講演3件、 ポスター発表28件

最後に、会場や賞の準備と座長をお願いした先生方に深く感謝いたします。



船内セッションの様子



ポスターセッションの様子



学生と討論中の井上先生



サドッキーとツーショット



集合写真:佐渡グリーンホテルきらく玄関前にて

■編集後記■

低次元系光機能材料研究会ニュースレターもついに無事に第7号の発刊に至った。兎にも角にも、レビュー、 トピック、巻頭言を執筆頂いた方々、編集に携われた方々に厚く感謝申し上げる。特に本号は、年末という極 めて多忙な時期の刊行に向けて多方面の方々にひとかたならぬご尽力を賜りました。皆様に必ずやインスピレ ーションを与える第7号になったと確信しています。

昨今、言論の自由に関しての話題が多いご時世である。また、科学者の信頼を失いかねない重大な出来事も 残念ながら起きている。何かと世の中微妙な情勢であるが、科学者の立場としては、社会からの信頼を失わな いように、真摯に、かつ、自由な立場で積極的な発信を行っていきたいものである。

> 2014年12月 日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」 ニュースレター 7, 2014 編集委員

高木 慎介

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 宇佐美 久尚

信州大学 繊維学部

由井 樹人

新潟大学 工学部