

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
(2012年12月)

1. 巻頭言
「筑豊と空知」

九州工業大学 中戸 晃之

2. レビュー
「有機-無機複合系ナノ空間物質を利用した光機能素子の設計」

豊田中央研究所 稲垣 伸二

10. トピック
「ピラー化炭素の合成とサイズ選択的分子包摂機能」

兵庫県立大学 松尾 吉晃

13. 研究室紹介

島根大学 笹井 亮

15. 関連学会レポート

信州大学 岡田 友彦

17. 会告

19. 編集後記

■ 巻頭言 ■

筑豊と空知

九州工業大学大学院工学研究院 中戸晃之

1993年から1999年まで札幌市で過ごし、東京を経て、2011年から北九州市で暮らすようになった。札幌も北九州も、背後に旧産炭地をもつ。昭和40年代の小学校社会科教科書では、石狩炭田（石狩と呼びつつも空知にある）と筑豊炭田は重要単語だった。これらの旧産炭地には、明治から高度成長前夜までの「日本の近代」を象徴する産業遺跡が、多数ある。それらは、私たちに、日本の工業社会の来し方と、近代から現代までの距離とを教えてくれる。

実際にかつての炭礦町を訪れてみると、空知と筑豊には違いがある。空知の町々へ行くと、産炭地としての役目を終えた厳しさが、剥きだしのまま出迎えてくれる。三井芦別、我路、そして今は亡き大夕張…。日本の炭礦の盛時は、明治のはじめから高度成長の入り口まで、100年しかなかった。空知では、町の一生はしばしば人生より短かった。原生林に炭田が見つかり、人が集まり、町ができ、生半な商業町や行政町より賑わう。石炭が傾き、炭礦が閉じ、人が去り、町が消える。これを押しとどめるのは、その地に炭礦以外のレーゾンデールがなければ、不可能に近い。100年の間に、町を作り、栄え、その上で次代へ引き継ぐ有形無形の価値を生んで残す、その難きこと。人はその日を生きなければならない。

ところが、筑豊には、訪れる者を慄然とさせる空知の厳しさは、あまりない。もちろん、どちらにも重苦しさはある。「寂れている」という常套句で一括りにすることもできる。けれども、飯塚・田川を訪ねて、夕張・美唄を顧みるとき、どうしても「alive」という言葉が浮かんでくる。筑豊の方に。空知の炭礦町では、札幌からの道は一本道の行き止まりで、しかも道路は鉄道に遅れてやって来た。筑豊では、道は四通八達し、博多、小倉へと通じている。道は鉄道が来る何百年も前からあって、飯塚などは長崎街道の宿駅でもあった。つまり筑豊の町々は、炭礦よりもずっと昔からそこにあった。石炭が見つかるより古くから、人がいて文明があって文化があった。石炭の100年など、歴史の一齣にすぎないのかも知れない。石炭がすべてだった空知との違いは大きい。

旅の感想に類することを長々と書いたのは、筑豊を訪ねて「無形の基盤」の重さを体感したからである。基盤とは、過去の蓄積にほかならない。堆積した過去の上に新しい文明がやってくる。うまく融合すれば、新しい文化となり、次の基盤となる。筑豊で、古くからの文化に近代の石炭が加わって何か花開いたか、心許ないところもあるが、そうだとでもそれは人間の実力が伴っていなかっただけのことで、いずれにせよ今までの基盤の上に次が育まれる。これが根無し草なら、枯れるしかない。この無形の基盤の重さは、地域の文化や産業だけの問題ではなく、日本という国の技術や社会の行方にもあてはまるはずである。日本人が科学と技術に費やした時間は、舎密開宗から数えても1世紀半を超える。その相対的な長さは、躍進するアジアの中で没落しつつあっても、アドバンテージとなるのではないか。先達が蓄積した基盤の厚さと広さがあってこそ、欧米にも新興国にもない、新しい科学と技術を開拓できるのではないか。

本研究会の目的は、先号の巻頭言に川俣会長が書かれたとおり、これまでそれぞれの分野で活動していた研究者や技術者が一同に会して、低次元空間や次元制御をキーワードとした新しい材料を創出してゆく場を提供することである。次代の材料を生み出すための、まさに基盤となることをめざしている。新しい物質を見出して材料へと展開するには、本質的に複数の学問分野の関与が必要であり、その幅が狭まることはない。先端材料に求められる機能水準も、高くなりこそすれ低くなることはない。これに対応するには、学術基盤を広げ、深掘りしてゆくしかない。基盤が強固であればあるほど、多様な創造を生み、その中から独創の高みに達するものが出てくる。低次元系材料にかかわるさまざまな分野が、それぞれの学問の伝統を背景に、本研究会の活動を通じて刺激しあい、そこから深い学術基盤を伴う——表面だけの華やかさではない——新しい化学が芽吹くことを、大いに期待する。

著者紹介

中戸晃之（なかとてるゆき）

九州工業大学大学院工学研究院・教授

略歴：1992年早稲田大学大学院理工学研究科博士後期課程修了。早稲田大学助手（理工学部）、北海道大学助手（理学部、大学院地球環境科学研究科）、東京農工大学助（准）教授（農学部、大学院生物システム応用科学府）、2011年より現職。2000年から2003年まで科学技術振興事業団さきがけ研究21研究者兼任。

現在の研究分野/テーマ：無機ソフトマター（液晶、ゲル）、低次元系無機ナノ材料（ナノシート、層状結晶）



有機-無機複合系ナノ空間物質を利用した 光機能素子の設計

株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室 稲垣 伸二

1. はじめに

低次元系光機能材料研究会が対象とする研究の一つに、固体中のナノ空間の低次元性を利用した分子の配向・配列制御による高度な光・電子機能の発現がある。ここで低次元性は、ゼオライト、メソポーラス物質、粘土鉱物などのナノ空間内での分子配列の次元性を意味しており、前者二つは1次元と3次元、後者は2次元と理解することができる。3次元はもはや低次元ではないかも知れないが、分子の向きがランダムではなく、ある秩序を持って配列した状態のことを指す。

光合成系は、分子、錯体、蛋白質などの有機化合物から成り、それらを高度に組織化することにより、太陽光を利用して CO_2 と H_2O から炭化水素を合成する優れた光エネルギー変換を実現している。このように高効率な電気化学素子が電気の流れにくい有機物だけで構築されていることは驚異的であるが、この事実は分子を高度に組織化することによって、高効率な分子素子を創出できる可能性を示唆している。光合成の模倣を目指した分子素子に関する研究が活発に行われているが、現状では分子や超分子などの溶液系におけるエネルギー移動、電子移動、あるいは光触媒に関するものが主体である。しかし、光合成のような高度な組織構造を構築するには溶液系ではもはや限界であり、機能の集積化が容易な固体系の利用が求められている。そのような点で、ナノ空間物質を利用した分子の組織化に関する研究は、本質的に重要な取り組みと考える。

ナノ空間物質を利用した高度な分子素子の構築に向け、分子の配向・配列制御に関する研究が始まっている。例えば、Calzaferriらはゼオライトのマイクロ細孔中に色素分子を配列させ、結晶の内部から外部へ向けた色素間のエネルギー移動を利用した光捕集アンテナ機能を報告している(図1a)¹⁾。伊藤らは、メソポーラスシリカの細孔内に導入したクロロフィル分子が、葉っぱ中の葉緑素に近い電子状態を示す特異な二量体を形成することを報告している(図1b)²⁾。また、高木らは、粘土層間に導入した2種類のポルフィリン分子の分散状態の制御と分子間の効率的なエネルギー移動について報告している(図1c)³⁾。これら以外にも多くの研究報告があるが、それらの多くが無機物(シリケート等)の骨格をもつナノ空間物質を利用した分子の配向・配列制御に関するものであり、それらの細孔壁は空間を作る壁として、あるいは分子の固定サイトとしての役割を担っている。

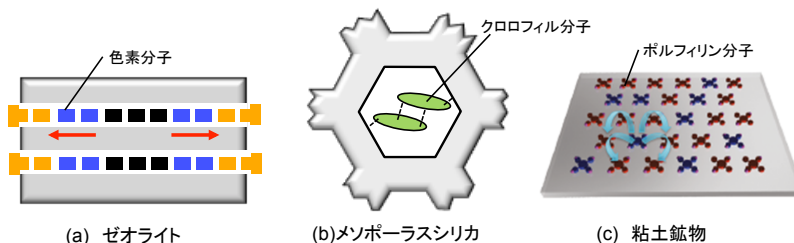


図1. 種々の無機系ナノ空間物質を利用した分子の配列制御

最近、PMO⁴⁾ (Periodic mesoporous organosilica) やMOF⁵⁾ (Metal-organic-framework) などの骨格内に有機基を組み込んだナノ空間物質が注目されている。これらの有機-無機複合系ナノ空間物質では、上記の無機系ナノ空間物質と同じように細孔内での分子の配向・配列制御を可能とするだけでなく、更に細孔壁内に組み込まれた有機基の機能の利用も可能となる。PMOやMOFの合成技術の進歩により、多様な有機基を骨格内に導入できるようになったことに加え、更に骨格内の有機基間の相互作用による特異な物性の発現も明らかになってきた。ナノ空間内での分子の機能と骨格内の有機基の機能をうまく連動できれば、より高度な機能設計が可能となると考える(図2)。

ここではPMOに焦点を絞り、前半では、PMO骨格への多様な有機基の導入と骨格内有機基の相互作用と物性について、後半では、骨格有機基と細孔内分子の機能連動を利用した光捕集アンテナ機能と有機系光触媒(CO_2 還元と水素生成)の構築に関する研究を紹介する。

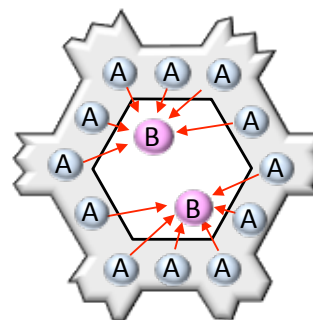


図2. PMOの骨格有機基と細孔内分子の機能連動

2. メソポーラス有機シリカ (PMO)

2-1. PMOの合成

PMOは、界面活性剤の存在下、架橋有機シラン $[(R'O)_3Si-R-Si(OR')_3]$, R :有機基, R' : CH_3 , C_2H_5 等]の重縮合反応により合成される(図3)⁶⁾。細孔直径は使用する界面活性剤の種類など合成条件により1.5-30nmの範囲で制御できる。また、細孔壁厚は通常1-2nm程度と非常に薄く、そのため壁中の多くの有機基が表面に露出している。よって、骨格の有機基は後処理により容易に化学修飾が可能であり、エチレン-PMOの臭素化⁷⁾やDiels-Alder反応⁸⁾、ベンゼン-PMOのスルホ化⁹⁾やアミノ化¹⁰⁾など多様な化学修飾が報告されている。PMOは共有結合の安定な骨格構造を有するため、ほとんどの有機溶媒中で安定であり、更に発煙硫酸などの強酸で処理しても構造が保持される⁹⁾。このことは、従来の有機合成の手法が溶液系と同じ様にPMO固体にも適用可能であることを意味しており、多様な表面機能の構築が期待できる。また、PMOの耐熱温度は、有機基の種類にもよるが、空气中で200-500℃と比較的高い。

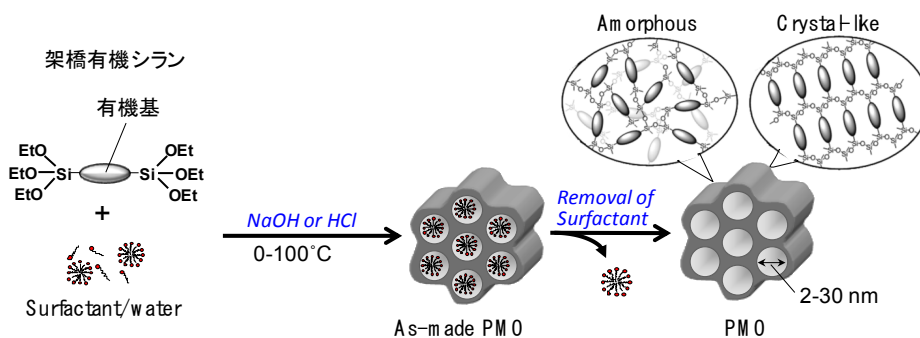


図3. メソポーラス有機シリカ (PMO) の合成

これまでに多様な有機基(R)を導入した有機シラン原料の合成とそれからのPMOの合成が報告されている(図4)¹¹⁾。当初はエチレン⁶⁾やベンゼン⁹⁾といった単純な有機基であったが、その後チオフェン¹²⁾、カルバゾール¹³⁾、アクリドン¹⁴⁾、ジビニルピリジン¹⁵⁾、フェニルピリジン¹⁶⁾等のヘテロ環有機基、ジアセチレン¹⁷⁾、フェニレンビニレン¹⁸⁾、テトラフェニルピレン¹⁹⁾、スピロビフルオレン²⁰⁾、ペリレンビスイミド²¹⁾、メシチルアクリジニウム²²⁾等の π 共役有機基、そして不斉有機基²³⁾などに拡張されてきた。PMOの合成は、(1)有機シラン原料の合成と、(2)界面活性剤を利用したPMO化の2段階で行うが、有機基のサイズが大きくなると一般に有機シラン原料の蒸留精製とそのPMO化が困難となる。それを克服するための新たな手法として、クロマトグラフィーで精製可能な新規ゾル-ゲル前駆体の開発(アリルシラン $[R-(Si(CH_2-CH=CH_2)_3)_n]$)²⁴⁾、ビルディングブロック(MBAS)を用いた多様なアリルシランの合成法の開発を行ってきた。更にPMOの合成を可能とする有機シラン原料の分子設計に関する幾つかの知見を得てきた²⁵⁾。

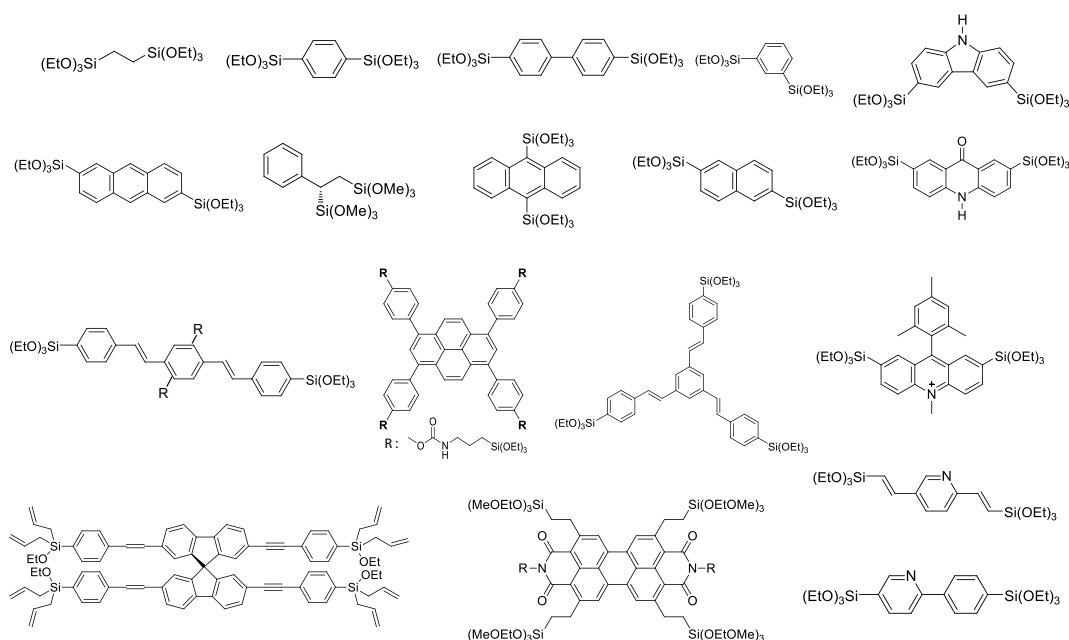


図4. PMOの合成に成功した架橋有機シラン原料(我々のグループのみ)

PMO合成のもう一つの大きな進展に、結晶状PMOの合成がある。当初、有機基は骨格内で規則配列しておらずアモルファス状であった。ところが、フェニル基を導入した架橋有機シランを塩基性水溶液中で縮合反応を行ったところ、周期的なメソ構造に加え、フェニル基が細孔壁内で規則的に配列した結晶状の構造が形成された(図3)⁹⁾。この壁内の有機基の規則構造は、架橋有機シラン自体の疎水性-親水性相互作用による自己組織化により形成された。この特異な結晶状PMOは、その後、エチレン²⁶⁾、ビフェニル²⁷⁾、ナフタレン²⁸⁾、ジビニルベンゼン²⁹⁾などの炭化水素に拡張された。細孔壁がアモルファスと結晶状では、骨格中での有機基間の相互作用が異なり、異なる発光特性を示すことが報告されている²⁸⁾。

最近、もう一つ重要な進展があった。それは、ジビニルピリジン¹⁵⁾やフェニルピリジン¹⁶⁾など金属配位子となる有機基を骨格内に導入できたことである。しかも、これらの有機配位子は、上記の結晶状PMOと同じように骨格内に規則配列させることができた。RuやIr錯体などは分子サイズが大きいので、それらを含む有機シラン原料からPMOを直接合成することは困難である。しかし、これらの有機配位子を導入したPMOと金属錯体の前駆体を反応させることで、細孔表面に金属錯体を形成できることが分かった(図5a)¹⁶⁾。フェニルピリジン基は、その両端を細孔壁中のSiで固定されているが、Si-Cを軸に回転できるため、固体でありながら錯形成が効率的に進行したと考える(表面の配位子の20%が錯体を形成)。この金属錯体を固定したPMOは、リンカーを通して細孔内に突出した金属錯体を有する従来のメソポーラス物質と比較して、細孔中の物質拡散の障害を大幅に低減できるため(図5b, c)、高効率なセンサーや固体触媒として大きな可能性を有する。

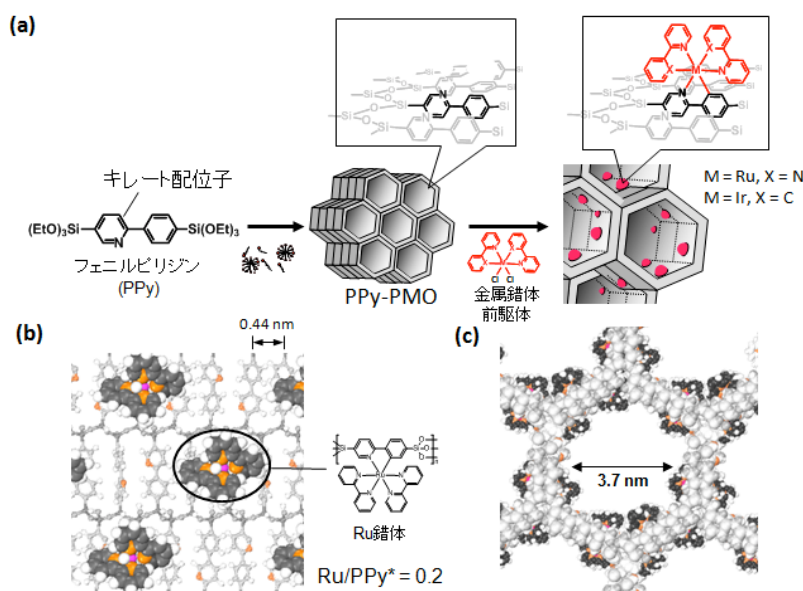


図5. (a) 有機配位子を導入したPMOの合成と細孔表面での錯形成、
(b, c) Ru錯体を表面に結合したPMOのCGモデル

2-2. PMOの光・電子特性³⁰⁾

図6には、比較的単純な芳香族PMO薄膜の吸収・発光スペクトルを示した³¹⁾。PMOの蛍光波長は、それぞれの前駆体モノマー溶液に比べ、大幅に長波長シフトした。これは、PMO骨格内では、有機基同士が高密度に充填されているため、エキシマーが形成されたことを示す。一方、結晶状フェニル(Ph)-PMOの構造シミュレーションから求めたPh-Phの平均距離は0.44 nmとなったが、これは通常の芳香族分子の π - π スタッキングの距離(約0.35 nm)よりも長い。つまり、有機基間の距離が、シリケートの存在により規制されていることを示す。このことは、PMOの吸収波長が前駆体モノマー溶液とほとんど同じであることに対応しており、基底状態では有機基間の相互作用が弱く、二量体などを形成していないことを示す。ところが、ペリレンビスイミド基を骨格に導入したPMOでは、 π - π スタッキングに起因する0.35 nmの周期構造が観察され、有機分子間が強く相互作用していることが分かった(図7)²¹⁾。この場合は、ペリレンビスイミド基はカラム状にスタックした特異な構造を形成しており、ESRに

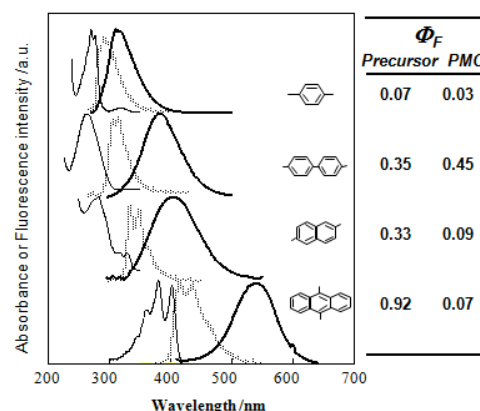


図6. 芳香族PMO薄膜の吸収(—)と蛍光(---)スペクトル、有機シラン原料の希釈溶液の蛍光スペクトル(---)、 Φ_F は蛍光量子収率

より電子の非局在化を示唆する結果も得られた。このPMOは電子輸送性の骨格をもつナノ空間材料として、種々の光機能素子への応用が期待される。

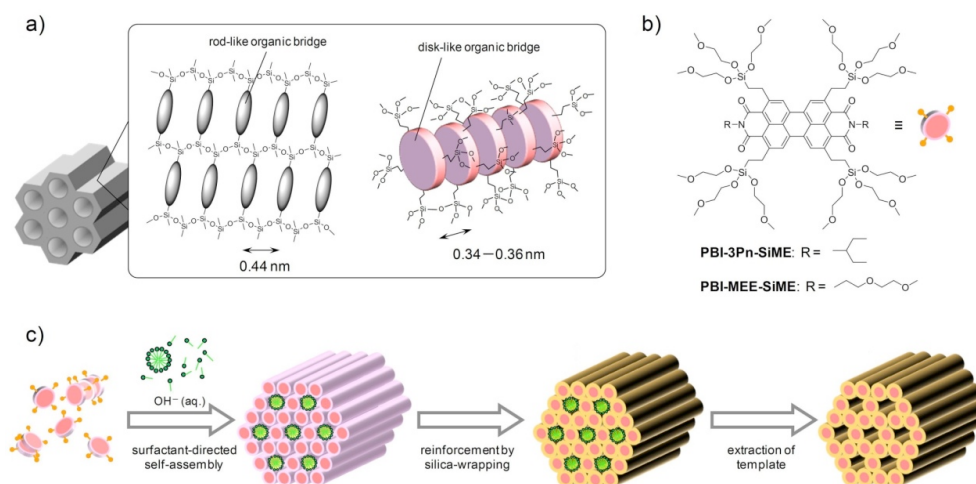


図7. ペリレンビスイミドを骨格導入したPMO

(a) 従来(左)と今回(右)の有機基の配列構造の比較、(b)有機シラン原料、
(b) (c) PMOの合成スキーム

PMOの光材料としてのもう一つの特徴は、有機基により吸収波長を制御できる点にある。太陽光利用を考えると、PMOの可視光吸収は重要な課題である。我々は、アントラセン基³²⁾、オリゴフェニレンビニレン基³³⁾、アクリドン基¹⁴⁾、テトラフェニルピレン基¹⁹⁾を導入した可視光吸収型PMO薄膜あるいは粉末の合成を報告した。いずれも、450nm以下の可視光を効率的に吸収することが確認された。Fröbaのグループは、構造規則性は低いですが、ジビニルスチルベン基とジビニルアゾベンゼン基を導入したPMOを合成し、それぞれ412 nmと530 nmまでの可視光吸収を報告した³⁴⁾。Bhaumikのグループは、ジイミン基を有するPMOを合成し、金属配位により約600 nmの波長まで吸収を拡張した³⁵⁾。最近、我々は700 nmまでの波長の可視光を吸収可能なPMOの合成にも成功した。

オリゴフェニレンビニレン(OPV)をPMO骨格に導入することでホール輸送能の付与にも成功した(図8)¹⁸⁾。界面活性剤との相互作用を増強するため3本鎖のOPV有機シランを設計し、ゾルゲル法を活用し100%原料からのPMO透明薄膜を合成した。PMO骨格中のOPVユニットは規則的には配列しておらず、アモルファス状であることが分かった。PMO薄膜の電荷輸送性をTime-of-flight法で評価したところ、 $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ のホール移動度を示すことが分かった。この値は、OPV系ポリマーのホール移動度($\sim 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$)と同等であり、絶縁体であるシリカ成分が含まれていても、電荷移動が阻害されないことが示された。

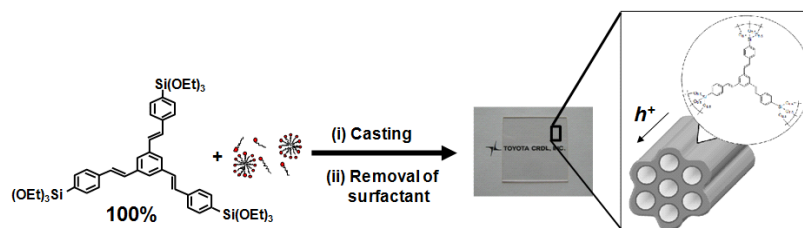


図8. ホール輸送性PMO薄膜の合成

3. 有機系光触媒系の構築

3-1. PMOの光捕集アンテナ機能

我々はPMOの優れた光捕集アンテナ機能を見出した³⁶⁾。細孔壁に導入した有機基により光が吸収され、その励起エネルギーが細孔内の色素に効率的に集約された。図9には、クマリン色素を細孔内にドーブしたビフェニル(Bp)-PMOのエネルギー移動特性を示した。クマリン色素のドーブは、水溶液中で界面活性剤(オクタデシルトリメチルアンモニウム)と共吸着させることで行った。

(図9a)。クマリンをドーブしたBp-PMO(Coumarin/Bp = 0.012)は、ビフェニル基による270 nmの強い吸収とクマリンによる380 nmの弱い吸収を示した(図9b)。一方、蛍光スペクトルでは、クマリン濃度の増加により、380 nmのBp-PMOの蛍光は徐々に減少し、代わりに450 nmにクマリン色素の蛍光が現れた(図9c)。クマリンは、この励起波長(270 nm)にほとんど吸収を持たないので、この蛍光はBp-PMOからクマリンへのエネルギー移動により発現したことが分かる。ここで、注目すべきは、0.8 mol% (クマリン/ビフェニル)という非常に低いクマリン濃度で、Bp-PMOの蛍光がほぼ完全に消光したことである(図9e)。計算すると、125個のビフェニル基の励起エネルギーが1個のクマリン分子に効率的に移動したことを示す。一方、この時の蛍光量子収率は80% (Ex. 270 nm) となり、クマリン未添加Bp-PMOの42%から約2倍に向上した(図9d)。これは、ビフェニル基の励起エネルギーのうち発光成分だけでなく、非発光(無輻射失活)成分も含めクマリンに移動したことになり、効率的なエネルギー移動が起こったことを示す。図10aにクマリン蛍光の励起波長依存性(励起スペクトル)を示した。ビフェニル骨格を励起(270 nm)した時の蛍光が、クマリンを直接励起(380 nm)した時に比べ、大幅に増強されたことが分かる。これがBp-PMOの光捕集効果であり、捕捉された光エネルギーが細孔内に濃縮されたことを示す(図10b)。この光捕集機能は、可視光吸収型PMOでも確認された^{14, 19, 37)}。

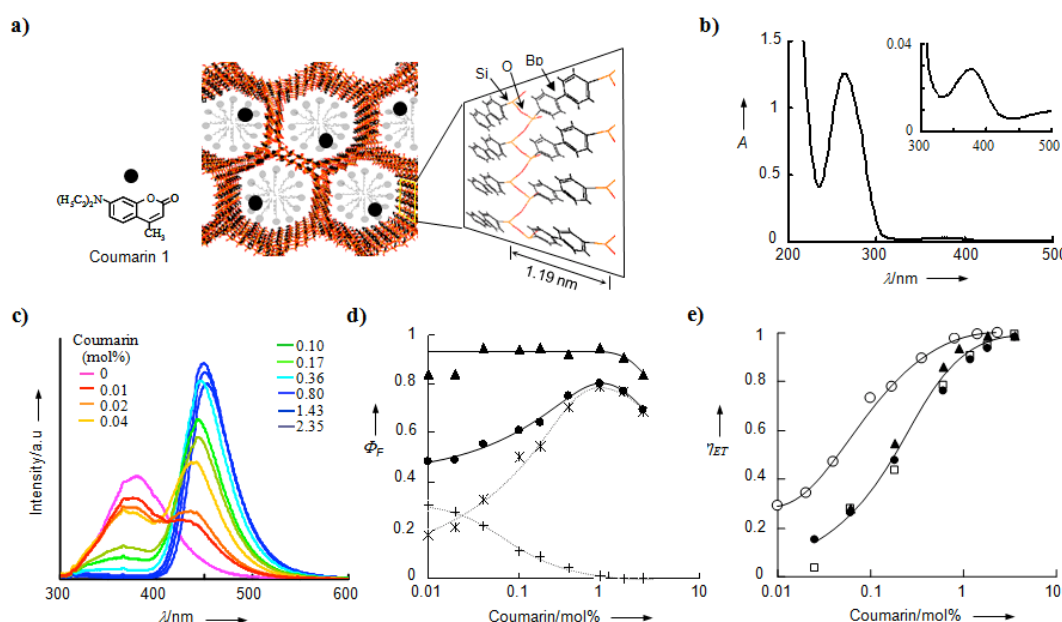


図9. (a)クマリンをドーブしたBp-PMOの模式図とエネルギー移動機構、(b)Coumarin/Bp-PMO(1.2 mol%)薄膜のUv-visスペクトル、(c)Coumarin/Bp-PMO(0-2.27 mol%)粉末の蛍光スペクトル(ex. 270 nm)、(d) Coumarin/Bp-PMOの蛍光量子収率：(●)270 nm励起、(▲)380 nm励起、(+)●のビフェニル発光成分、(*)●のクマリン発光成分、(e) エネルギー移動効率：(○)Bp-PMO粉末、(▲), (●), (□)Bp-PMO薄膜

このような効率的なエネルギー移動特性は、PMOの細孔構造に起因する。PMO中のビフェニルとクマリンのフェルスター半径は3.2 nmと計算された。両者間の距離がこの範囲にあれば効率的にエネルギー移動が起こることになる。一方、窒素吸着とX線回折から求めたBp-PMOの細孔直径と壁厚は、それぞれ3.5 nmと1.9 nmとなった。つまり、制御されたナノ細孔構造の構築により、全てのクマリンをフェルスター半径内に配置できたことになり、これが効率的なエネルギー移動の主な要因となった。更に、効率的なエネルギー移動特性に加え、骨格内に高密度かつ均質に有機基を充填した構造により、高い光の捕集(濃縮)効果が発現された。

最近、より大きな細孔径(10 nm)のPMOを用いて、アクセプター分子の細孔内の位置(中心 or 壁際)とエネルギー移動の効率の関係を詳細に調べた³⁸⁾。その結果、アクセプター分子を細孔の中心に配置した時には、ほとんどエネルギー移動が起こらないことが分かり、この時のフェルスター半径(4.5 nm)の値から妥当な結果となっ

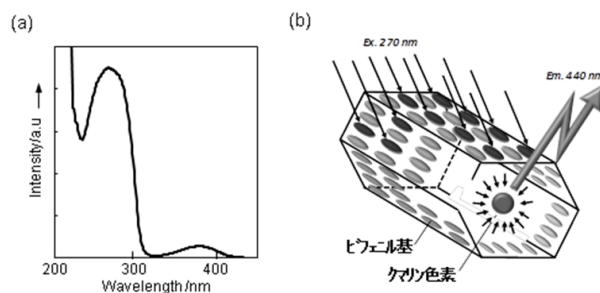


図10 (a)クマリンをドーブしたBp-PMO(Coumarin/Bp = 0.012)の励起スペクトルと(b)光捕集アンテナ機能

た。一方、壁際に配置した時には、効率的なエネルギー移動が起こり、更に細孔壁と強く相互作用させた時には電子移動も起こることが分かった。これらの骨格有機基と細孔内分子のエネルギー・電子移動の制御に関する知見は、分子素子の設計に有用である。

3-2. 光捕集型PMO光触媒

我々は、 CO_2 光還元触媒能を有するレニウム(Re)錯体をBp-PMOの細孔内に固定し、PMOの光捕集効果による反応活性($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}$)の増強を試みた(図11)³⁹⁾。Bp-PMOへのRe錯体の固定は2段階で行った。まず、Re金属の配位子となるビピリジン基(BPy)が結合したBPy-Bp-PMOを1段で合成した。これにより、BPy基がメソ細孔内に均一に分布したBp-PMOが得られた。次に、細孔内のBPy基にRe錯体の前駆体を反応させ、細孔内でRe錯体を合成した。Re錯体の導入量は、PMO骨格のBp基の約1/10となった。細孔内でのRe錯体の形成により、Bp-PMOの蛍光はほぼ完全に消光し、代わりにRe錯体の発光が観察されたため、Bp基からRe錯体への効率的なエネルギー移動が確認された。次に、Re/Bp-PMOの CO_2 還元光触媒活性を評価した(図11b)。触媒粉末をアセトニトリル中に分散させ、犠牲試薬としてトリエタノールアミン(TEOA)を添加し、 CO_2 ガスを循環しながら光を照射した。まず、Re錯体を直接励起した時(ex. 365 nm)、COの生成が確認されたが活性は低かった。次に、Bp-PMOの吸収波長である270nmの光を照射すると、活性は大幅に増大した。これは、270 nmの光がBp-PMO骨格に効率的に吸収され、アンテナ機能によりRe錯体に集約されたためである。人工のアンテナ物質を利用し、 CO_2 の還元反応の増強を確認したのはこれが初めてである。更に、Re錯体は溶液系では紫外線により分解するが、Bp-PMOの細孔内では骨格が紫外線を吸収するため、Re錯

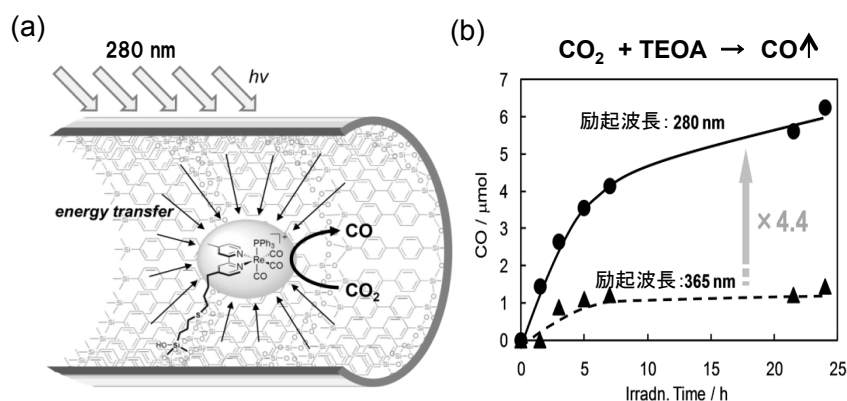


図11. (a) 細孔内にRe錯体を固定した光捕集型PMO光触媒、b) TEOAを犠牲試薬とする CO_2 還元触媒特性(照射光: 280 nm 単色光)

体の分解が抑制される安定化効果が確認された。ただし、反応の量子収率は1.4%に留まっており、Re錯体中の局所的な電荷分離だけでは、効率向上に限界があることも分かった。今後、細孔構造を利用した長距離の電荷分離の仕組みの構築が必要である。また、本系では、電子源として犠牲試薬(トリエタノールアミン)を使用しているため、実用化には水を電子源とした反応系の構築が必要である。今回の還元反応系に加え、水の酸化反応系をPMO細孔内に導入することで、犠牲試薬を使用しない触媒反応系の構築が可能と考える。

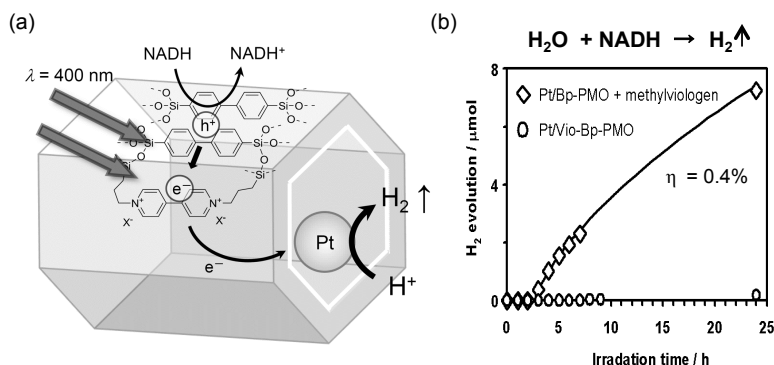


図12. ドナー/アクセプター型PMO光触媒 (a) 構造モデル及び反応メカニズム、(b) NADHを犠牲試薬とする水の光分解触媒特性(照射光: 400 nm 単色光)

3-3. ドナー/アクセプター型PMO光触媒

一方、我々はPMO細孔内に電子アクセプターを固定し、PMO骨格からアクセプターへの電子移動を利用した光触媒系の構築も行った⁴⁰⁾ (図12a)。Bp-PMOの細孔表面にビオロゲン(Vio)を化学的に結合したところ、400 nm付近に新しい吸収バンドが現れた。これは、ビフェニルとビオロゲンの電子移動(CT)錯体によるものである。このCTバンドを励起したところ、ビフェニルからビオロゲンへの電子移動を示すラジカルカチオンの生成が確認された。しかも、そのラジカルカチオンの寿命は110-140 μ sと長く、安定な電荷分離状態が形成されたことが分かった。次に、このVio/Bp-PMOに白金塩を含浸し、光還元処理により白金を担持した。本触媒粉末を犠牲試薬であるNADHを含む水溶液に分散させ、400 nmの単色光を照射したところ、水素の生成が確認された(図12b)。一方、Bp-PMOに代わりにビフェニル分子を用いて、ビオロゲン、NADH、そしてコロイダル白金の溶液の中で同じ様に光を照射した系では水素が生成しなかった。このことは、ビフェニル基の電子ドナー性がPMO骨格への高密度充填により向上し、反応が進行したことを示唆している。現状では、反応量子収率は1%以下と低いが、白金の分散性の向上など触媒系を最適化することにより、効率向上が可能と考える。

4. おわりに

半導体光触媒は、犠牲試薬なしに水をH₂とO₂に分解できる点で有機系光触媒を一步リードしている。しかし、太陽光の多くを占める可視光の有効利用と反応効率の向上については、無機材料の制約と電荷再結合の制御の困難さから壁は高い。一方、有機系光触媒は、幅広い可視光の吸収が可能であること、分子の適切な配列により一方向の電子移動の設計が可能というメリットがある。「はじめに」でも述べたが、基本的に電気が流れにくい有機物を利用して効率的な電気化学素子を作製するのは容易ではないが、分子の精密な配列・配向技術の進歩により、いずれは光合成に匹敵する優れた分子素子の構築が可能になると思われる。ナノ空間物質を利用した分子の組織化技術は、その有望なアプローチの一つと考える。低次元系光機能材料研究会に対する期待は大きい。

謝辞

本稿で紹介した研究成果の多くは、豊田中研のメンバーによる多大なる貢献のもとで得られた。特に、竹田浩之博士(現、東工大)、脇 稔博士(現、分子研)、溝下倫大博士、大橋雅卓博士、後藤康友博士、猪飼正道博士、前川佳史氏、白井聡一氏、谷孝夫博士に感謝の意を表する。また、本研究成果の多くは、科学技術振興機構のCRESTプロジェクト(2006-2011年度)の中で得られたものである。ここに記して感謝する。

参考文献

- 1) G. Calzaferri, S. Huber, H. Maas, C. Minkowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 3732 (2003).
- 2) T. Itoh, K. Yano, Y. Inada, Y. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 13437 (2002).
- 3) Y. Ishida, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, T. Shimada, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14280 (2011).
- 4) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **20**, 891 (2008).
- 5) S. Kitagawa, R. Kitaura, S. Noro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2334 (2004).
- 6) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Ohsuna, O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 9611 (1999).
- 7) B. J. Melde, B. T. Holland, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.* **11**, 3302 (1999).
- 8) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, *Adv. Mater.* **17**, 1839 (2005).
- 9) S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki, *Nature* **416**, 304 (2002).
- 10) M. Ohashi, M. P. Kapoor, S. Inagaki, *Chem. Commun.* 841 (2008).
- 11) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.* **40**, 789 (2011).
- 12) J. Morell, G. Wolter, M. Fröba, *Chem. Mater.* **17**, 804 (2005).
- 13) Y. Maegawa, Y. Goto, S. Inagaki, T. Shimada, *Tetrahedron Lett.* **47**, 6957 (2006).
- 14) H. Takeda, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Ohsuna, T. Tani, K. Matsumoto, T. Shimada, S. Inagaki, *Chem. Commun.* 6032 (2009); Y. Maegawa, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **20**, 4399 (2010).
- 15) M. Waki, N. Mizoshita, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **46**, 8163 (2010).
- 16) M. Waki, N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 11667 (2011).
- 17) H. Peng, J. Tang, L. Yang, J. Pang, H. S. Ashbaugh, C. J. Brinker, Z. Yang, Y. Lu, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5304 (2006).
- 18) N. Mizoshita, M. Ikai, T. Tani, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14225 (2009).
- 19) N. Mizoshita, Y. Goto, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **22**, 2548 (2010).

- 20) N. Tanaka, N. Mizoshita, Y. Maegawa, T. Tani, S. Inagaki, Y. R. Jorapurac, T. Shimada, *Chem. Commun.* **47**, 5025 (2011).
21) N. Mizoshita, T. Tani, H. Shinokubo, S. Inagaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 1156 (2012).
22) N. Mizoshita, K. Yamanaka, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Commun.* **46**, 9235 (2010).
23) S. Inagaki, S. Guan, Q. Yang, M. P. Kapoor, T. Shimada, *Chem. Commun.* 202 (2008).
24) Y. Maegawa, T. Nagano, T. Yabuno, H. Nakagawa, T. Shimada, *Tetrahedron* **63**, 11467 (2007).
25) S. Shirai, Y. Goto, N. Mizoshita, M. Ohashi, T. Tani, T. Shimada, S. Hyodo, S. Inagaki, *J. Phys. Chem. A* **114**, 6047 (2010).
26) Y. Xia, W. Wang, and R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 790 (2005).
27) M. P. Kapoor, Q. Yang, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 15176 (2002).
28) N. Mizoshita, Y. Goto, M. P. Kapoor, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **15**, 219 (2009).
29) A. Sayari and W. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 12194 (2005).
30) T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* **19**, 4451 (2009).
31) Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* **20**, 4495 (2008).
32) Y. Goto, K. Nakajima, N. Mizoshita, M. Suda, N. Tanaka, T. Hasegawa, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 535 (2009).
33) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Funct. Mater.* **18**, 3699 (2008).
34) M. Cornelius, F. Hoffmann, B. Ufer, P. Behrens, M. Fröba, *J. Mater. Chem.* **18**, 2587 (2008).
35) D. Chandra, T. Yokoi, T. Tatsumi, A. Bhaumik, *Chem. Mater.* **19**, 5347 (2008).
36) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* **48**, 4042 (2009).
37) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* **21**, 4798 (2009).
38) N. Mizoshita, K. Yamanaka, T. Tani, H. Shinokubo, S. Inagaki, *Langmuir* **28**, 3987 (2012).
39) H. Takeda, M. Ohashi, T. Tani, O. Ishitani, S. Inagaki, *Inorg. Chem.* **49**, 4554 (2010).
40) M. Ohashi, M. Aoki, K. Yamanaka, K. Nakajima, T. Ohsuna, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Eur. J.* **15**, 13041 (2009).

著者紹介

稲垣 伸二（いながき しんじ）

株式会社豊田中央研究所 稲垣特別研究室 室長

シニアフェロー

略歴：1984年 名古屋大学大学院工学研究科修士課程修了（合成化学専攻）、同年 株式会社豊田中央研究所入社、1998年 名古屋大学より工学博士の学位を取得、2006-2011年 JST-CREST研究代表

現在の研究分野／テーマ：有機/無機ハイブリッドメソポーラス物質の合成、人工光合成、固体分子触媒



■トピック■

ピラー化炭素の合成とサイズ選択的分子包摂機能

兵庫県立大学大学院工学研究科
松尾 吉晃

1. はじめに

リチウムイオン電池負極として実用化されているリチウム-黒鉛層間化合物に代表されるように、黒鉛の層間にはさまざまな化学種をインターカレートすることができ、エネルギー貯蔵材料などとして応用されている¹⁾。一方、粘土鉱物を中心とした層状化合物の層間に柱（ピラー）を立てることでその2次元空間を分割し機能性空間を作り出す試みも種々行われてきており²⁾、電気伝導性で疎水性の炭素層間にピラーを立てたピラー化炭素が得られると電極材料やガス貯蔵材料等として非常に有用と考えられる。しかしながらピラーを黒鉛層間へ直接挿入することは困難であり、このため黒鉛を酸化して得られ、ナノシート化や化学修飾が容易な酸化黒鉛（最近では酸化グラフェンと呼ばれる）を前駆体として用いる方法が検討されてきた。Wangらは、カチオン系界面活性剤やアルキルアミンをインターカレートした酸化黒鉛存在下でテトラエトキシシランを加水分解で得られる前駆体の熱分解によってピラー化を試みたが、得られた生成物は多孔質であるものの層状構造が保たれていなかった³⁻⁶⁾。また、Morishigeらは鉄3核錯体を挿入した酸化黒鉛を前駆体に用いたが結果は同様であった⁷⁾。最近我々は、ピラー前駆体が共有結合によって固定化されたシリル化酸化黒鉛を前駆体とすることにより、隣接した炭素層がシルセスキオキサン類で架橋された構造を有する新規なピラー化炭素の合成に成功し⁸⁻¹²⁾、ピラーと炭素層に囲まれた空間にサイズ選択的な分子包摂機能があることを見出した^{13, 14)}。本稿では、メチルトリクロロシランによって繰り返しシリル化した酸化黒鉛の熱分解によって得られるピラー化炭素の合成とその選択的分子包摂機能について紹介する。

2. ピラー化炭素の合成と性質

酸化黒鉛のシリル化は、層状シリケートの場合^{15, 16)}と同様に、層間を疎水化することで（酸化黒鉛の場合はアルキルアミンの挿入による）、アルキルクロロシラン類や3-アミノプロピルアルコキシシラン類などにより行うことができる。3官能性のシランカップリング剤で酸化黒鉛をシリル化した場合、酸化黒鉛との結合に関与しなかった官能基は加水分解されシラノール基が生成する。図1に示すようにこのシラノール基に対してさらにシリル化反応が可能であるため、複数回同様のシリル化反応を繰り返すことにより、シリコン含有量の大きなシリル化酸化黒鉛を得ることができる。これらのうち一定量以上のシリコンを含むシリル化酸化黒鉛の不活性雰囲気下での熱分解によってピラー化炭素の合成が可能となる。なお、この方法を用いると層間へ様々な官能基の導入が可能で、ピレンのような色素を単分子状態で高濃度に含む材料の合成も可能となる¹⁷⁻²⁰⁾。

メチルトリクロロシランによって3回シリル化した酸化黒鉛を真空下500℃で熱分解して得た層間距離1.29nmのピラー化炭素の場合、-196℃での窒素吸着測定を行うと、図2に示すようにI型の等温線が得られ、BET比表面積は600m²/g程度に達し、0.46nmという非常に小さな細孔を有することがわかった¹⁴⁾。元素分析やXPS、赤外吸収測定、次項に示す有機分子を挿入した際の層間距離変化等よりピラーの長さは1.9nm程度で図3に示すようなラダー型のシルセスキオキサンよりなっているものと推定しており、この場合、ピラー化炭素の組成はC₄₀Si₁₂O₂₀(CH₃)₁₂となる。

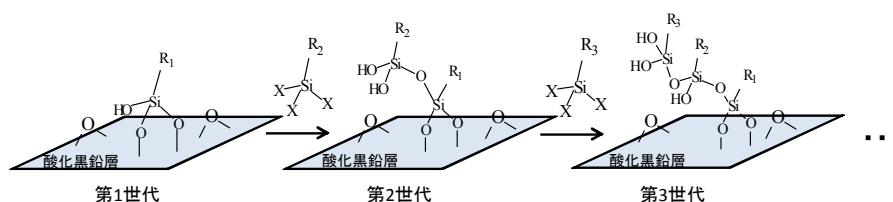
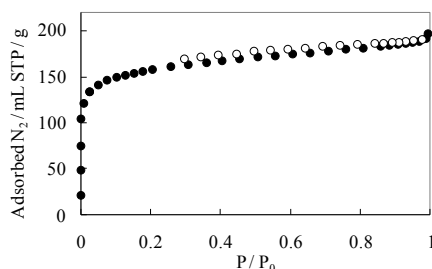
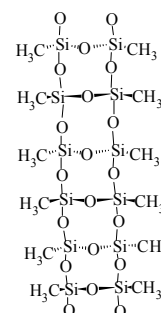
図1 酸化黒鉛の繰り返しシリル化 (X=Cl, OC₂H₅, OCH₃)図2 ピラー化炭素の-196℃における窒素吸着等温線
●：吸着、○：脱着データ
挿入図：HK法により求めた細孔分布

図3 ピラーの構造モデル

3. ピラー化炭素のサイズ選択的分子包摂機能

ピラー化炭素をリチウムイオン電池の負極として充放電反応を行った後に電解液で湿潤した状態のままでX線回折測定を行うと、回折ピークが大きく低角度側にシフトする現象が見られた。この現象は電解液中に試料を浸漬するのみでも見られたことから、電解液の成分である有機溶媒が層間に挿入されたものと考察した。リチウムイオン電池では電極の膨張は好ましくないため、ピラー化炭素へ挿入されない溶媒を探索したところ、興味深いことにプロピレンカーボネートやジメチルスルホキシドなど分子サイズの大きなものが該当し、小さなジェトキシエタンおよびビニレンカーボネートでは回折ピークのシフトが見られ膨張が起こっていることがわかった(図4)。このことは図5に示すように隣接したピラー間に生じる隙間が、最小分子厚みが約0.4nmのジメチルスルホキシドが通過できず、約0.36nmのジェトキシエタンは通過できる非常に狭い範囲に制御されていることを示すとともに、有機分子の挿入前には層面に対して傾いた配置を取っていたピラーが挿入時に立ち上がることを示している¹³⁾。さらに、長鎖アルキルアミン、長鎖アルコール、キシレン等さまざまな有機分子で検討したところ、最小分子厚みが0.36nm程度以下であれば極性にかかわらずピラー化炭素層間に挿入されることがわかった。最小分子厚みが小さければ、最小分子幅が約0.70nmの1-アミノピレンや分子長が約2.3nmの*n*-ヘキサデシルアミンのような大きな分子でも挿入が可能である。しかし、分子厚みが小さくても分子幅が約0.86nmの18-クラウン-6の挿入はできなかったことから、試料の端面付近でピラー間を通過できても他のピラーが層間内への進入を妨げていることを示唆しており、内部のピラーの配置もかなり規則的であるものと思われる¹⁴⁾。ピラーの炭素層面上での配置は第1世代のシリル化酸化黒鉛中のシリル化剤固定部位に依存すると考えられるが、非化学量論組成で層面での酸素の分布に偏りがあると考えられている酸化黒鉛^{21, 22)}でこのような現象が見られるのは非常に興味深い。図3で示したピラーが有機溶媒の侵入時に一斉に傾きを変えることができるのかという疑問もあり、ピラー化炭素の構造については今後より詳細に検討する必要がある。

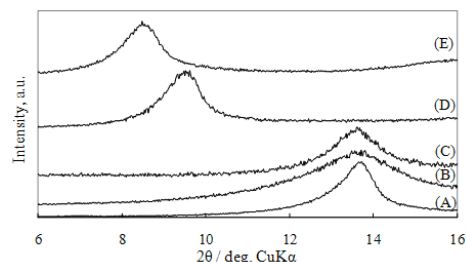


図4 種々の有機溶媒中に浸漬したピラー化炭素のX線回折図 (A): 浸漬前、(B): プロピレンカーボネート、(C): ジメチルスルホキシド、(D): ビニレンカーボネート、(E): ジェトキシエタン
Reprinted from Chem. Commun., 2011, 47, 4009-4011. Copyright (2011) Royal Society of Chemistry.

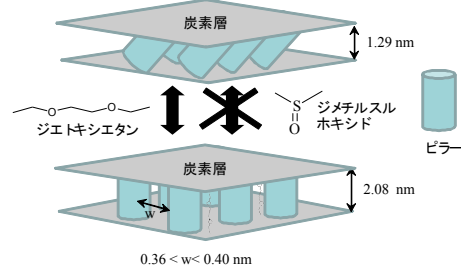


図5 ピラー化炭素への有機分子のサイズ選択的包摂現象
Reprinted from Chem. Commun., 2011, 47, 4009-4011. Copyright (2011) Royal Society of Chemistry.

4. おわりに

本稿で紹介した構造変化を伴ったサイズ選択的な分子の包摂現象は、金属錯体/配位高分子類では最近盛んに報告されているものの、比較的剛直な構造を持つと考えられている無機層状化合物をホストとしたピラー化層状化合物では報告されておらず、非常に珍しいものである。さらに、ピラー化炭素には水素吸蔵能があり比較的強く水素分子を保持できる²³⁾ことや、*p*型半導体性を示す薄膜の作製が可能で層間に侵入できる大きさの有機分子が吸着した時にのみ大きな電気伝導性を示すこと²⁴⁾が見出されており、様々な分野での応用が期待できる。また、我々のピラー化法はシリル化反応が可能な他の層状化合物にも適用でき、同様の柔軟な細孔を有するピラー化層状化合物の合成が可能であることも分かっており²⁵⁾、今後さらに多様な機能を持つ材料の合成が期待できる。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、キャノン財団助成金 (H22) およびJST-ALCA(探索ステージ: H23-24)の助成金によって支援を受けた。この場を借りて御礼申し上げる。

参考文献

- 1) 例えば、阿久沢昇, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義, 監修, 28-38 (2005) シーエムシー出版
- 2) 例えば、山中昭司, 無機ナノシートの科学と応用, 黒田一幸, 佐々木高義, 監修, 193-199 (2005) シーエムシー出版
- 3) Z. M. Wang, K. Hoshino, M. Xue, H. Kano, K. Ooi, *Chem. Commun.* 1696-1697, (2002).
- 4) Z. M. Wang, K. Hoshino, K. Shishibori, H. Kano, K. Ooi, *Chem. Mater.*, **15**, 2926-2938, (2003).

- 5) Y. Chu, Z. M. Wang, M. Yamagishi, H. Kanoh, T. Hirotsu, Y. X. Zhang, *Langmuir*, **21**, 2545-2551 (2005).
- 6) M. Wang, K. Shishibori, K. Hoshino, H. Kano, H. Hirotsu, *Carbon*, **44**, 2479-2488 (2006).
- 7) K. Morishige, T. Hamada, *Langmuir*, **21**, 6277-6281 (2005).
- 8) Y. Matsuo, Y. Sakai, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Chem. Lett.*, **36**, 1050-1051 (2007).
- 9) Y. Matsuo, Y. Sakai, T. Fukutsuka, Y. Sugie, *Carbon*, **47**, 804-811 (2009).
- 10) Y. Matsuo, T. Komiya, Y. Sugie, *Carbon*, **47**, 2782-2788 (2009).
- 11) Y. Matsuo, T. Komiya, Y. Sugie, *J. Phys. Chem. Solid*, **73**, 1424-1427 (2012).
- 12) 植田興, 松尾吉晃, *炭素*, **253**, 116-121 (2012).
- 13) Y. Matsuo, K. Konishi, *Chem. Commun.*, **47**, 4409-4411 (2011).
- 14) Y. Matsuo, K. Konishi, *Carbon*, **50**, 2280-2286 (2012).
- 15) T. Yanagisawa, K. Kuroda, C. Kato, *React. Solids*, **5**, 167-173 (1988).
- 16) M. Ogawa, S. Okumoto, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361-7362 (1998).
- 17) Y. Matsuo, T. Fukutsuka and Y. Sugie, *Chem. Lett.*, **35**, 530-531, (2006).
- 18) Y. Matsuo, Y. Yamada, M. Nishikawa, T. Fukutsuka, and Y. Sugie, *J. Fluorine Chem.*, **129**, 1150-1155 (2008).
- 19) Y. Matsuo, K. Nakajima, Y. Sugie, *Chem. Lett.*, **38**, 1130-1131 (2009).
- 20) Y. Matsuo, T. Mimura, Y. Sugie, *Chem. Lett.*, **39**, 636-637 (2010).
- 21) A. Lerf, H. He, M. Forester, J. Klinowski, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 4477-4482 (1998).
- 22) K. Erickson, R. Erni, Z. Lee, N. Alem, W. Gannett, A. Zettl, *Adv. Mater.*, **22**, 4467-4472 (2010).
- 23) Y. Matsuo, S. Ueda, K. Konishi, J. P. Marco-Lozar, D. Lozano-Castelló, D. Cazorla-Amorós, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 10702-10708 (2012).
- 24) Y. Matsuo, K. Konishi, *Carbon*, **50**, 5340-5350 (2012).
- 25) Y. Matsuo, Y. Yamauchi, *Mesoporous Microporous Mater.*, **168**, 171-177 (2013).

著者紹介

松尾 吉晃（まつお よしあき）

兵庫県立大学大学院工学研究科物質系工学専攻・准教授

略歴：1990年京都大学工学部工業化学科卒業、1995年京都大学大学院工学研究科分子工学専攻博士課程修了、1995年姫路工業大学工学部助手、2000年姫路工業大学工学部助教授、2007年より現職。

現在の研究分野/テーマ：無機工業化学



■ 研究室紹介 ■

島根大学 大学院総合理工学研究科 総合理工学専攻 物理・材料科学領域 笹井 研究室

島根大学、笹井 亮

神話の国島根の宍道湖東端に位置する“水都松江”にある島根大学大学院総合理工学研究科総合理工学専攻物理・材料科学領域に著者が主宰する研究室はある。この研究室は、2009年12月に著者が着任した後、2010年3月に第1期の学部4年生3名が配属されると同時に発足し、現在では大学院生3名（M2：1名、M1：2名）、学部4年生3名と研究生1名（国費留学生（タイ））に著者を加えた計8名の中規模の所帯である。当研究室では、“物質の個性（機能）の起源の解明が物質の個性の制御、さらには使える材料の創製につながる”という信念を持って、『私たちの生活を安心・安全・快適かつ便利に保ちつつ環境への負荷も低減できる社会システムの構築に必要となる革新的な材料や技術の創出』を最終的な達成目標とした研究を展開している。この最終的な目標に向けて現在次に示す5つのテーマに関する研究を写真に示す実験室・分析室で進めている。

- [1] 各種環境中に含まれる有害物質を検知・除去（浄化）できる能力をもつイオン交換性層状無機/発光色素ナノハイブリッド材料の創製と分子検知発現機構の解明（医理工/産官学連携）
- [2] 高選択的陰イオン回収実現に向けた層状複水酸化物の陰イオン交換特性への金属種、組成および反応条件が及ぼす影響の解明（科研費）
- [3] 非加熱で固体廃棄物から有価金属資源を高効率で回収するための技術開発（環境省）
- [4] 酸化物半導体ナノシート/光増感色素ヘテロ積層膜の創製と高効率光誘起電子移動反応の実現（科研費）
- [5] 放射線遮蔽能をもつセシウムイオン除去材料の創製（委託）

いくつかの研究をここで紹介する。[1]の研究では、無機ホストとしてスメクタイト系粘土、層状複水酸化物、層状金属酸化物塩などのイオン交換特性を示す層状化合物を用い、その積層空間に両親媒性化合物により形成できる“分子吸着場”と環境応答性を示す発光性色素を共存させた『層状無機/両親媒性化合物/発光性色素ナノハイブリッド』の創製と、このハイブリッドへの各種ガス/蒸気分子の吸着特性およびその時の光吸収や発光の特性変化と、その発現機構や高性能化について詳細な検討を進めている（図1）。

図1. 各分子の吸着に伴う光吸収・発光変化

[2]の研究では、回収材料の開発と回収技術の開発の二つのテーマを掲げ研究を進めている。回収材料の開発で



右： 試料調製室，左： 試料分析室

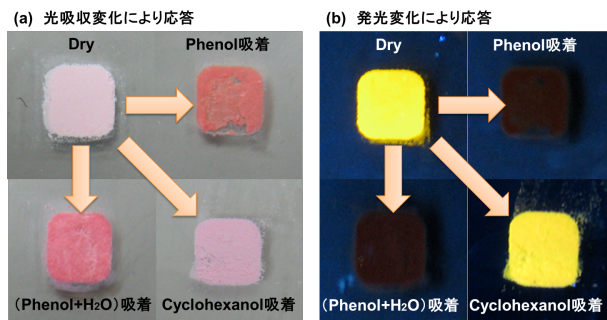


図1. 各分子の吸着に伴う光吸収・発光変化

研究室のHPにて動画がご覧いただけます

は、“高選択的陰イオン交換能を有する層状複水酸化物の実現”をめざし、層状複水酸化物を構成する金属種やその組成が陰イオン交換反応や陰イオン選択性にどのような影響を与えるのかを、共同研究者である森吉千佳子准教授（広島大）によるSPring-8を用いた粉末X線回折から決定できる電子密度分布レベルの結晶構造（図2）と、陰イオン交換反応実験の結果の両者から明らかにすることを狙っている。これにより排水や環境水から任意の陰イオンを選択的に材料中に濃縮できるLDH結晶材料の作り分けが可能となる。

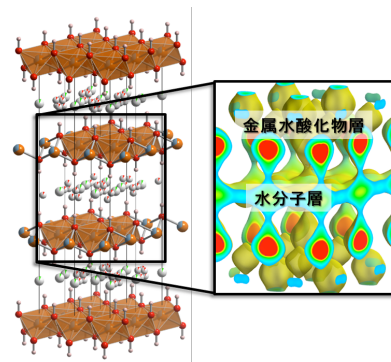


図2. MgとAlからなるLDH (Mg/Al = 2) の結晶構造と電子密度分布図

[3]の研究では、廃棄された情報家電などの中に含まれる希少資源を非加熱で選択的に工業的に利用可能な化学形態で回収するための技術の開発を目指し、力学的エネルギー印加により溶解・析出反応促進させる方法である“メカノケミカル法”に注目して技術開発を進めている。

[4]の研究では、光増感色素と透明酸化物半導体との間の高効率な光誘起電子移動反応実現に向けて、現在ほとんど報告のないイオン交換能を有する透明p型酸化物半導体ナノシートの創製に注力している。

当研究室では学生個々のテーマや研究計画を著者が強制的に決めることはしない。学部4年生の場合はいくつかのテーマの中から選択させ、大学院生については年度初めに学生が考えた研究計画と著者の希望とを突き合わせじっくり納得いくまで議論することで決定するようにしている。このようにすることで自身のテーマを自分のものとして責任をもって自ら考え進めることのできる学生が育成できると考えている。成果については今後皆様で評価していただきたい。当研究室では毎週文献紹介と現況報告会を開き、知識と成果の共有を進めている。一応コアタイムとルールは決めているが、研究室の定期行事以外はできるだけ縛らず比較的自由としている。このような日々の研究活動に加えて、SPring-8をはじめとした他研究機関へ出向いての研究活動にも積極的に学生を参加させている。また、共同研究先の教員や学生の受け入れも積極的に進めている。さらにこのような研究活動だけでなく、季節毎の飲み会や春と夏に行う本学生物資源学部の研究室と合同のセミナー合宿（タラの芽狩りや隠岐の島での海洋実習）でストレス発散や学生間の交流も進めている。

著者の研究室は立ち上がったばかりで研究も研究室の雰囲気作りもまだまだ手探り状態であるが、学術的な厳しさというホストの中に新たな現象を見つける喜びや楽しさを包摂した研究室になるように教員・学生共に一丸となって歩んでいきたいと思っているので、今後ともご支援・ご指導・ご鞭撻を願いたい。交通の便が悪くなかなか立ち寄りにくい土地ではあるが、ぜひとも機会を見つけてご訪問いただきたい。山陰の山海の美味・珍味と美酒の準備を整え、皆様の訪問を心待ちにしている。

なお当研究室の詳しい情報を知りたい方や興味をもたれた方は、笹井までご連絡いただくか、HP (http://www.phys.shimane-u.ac.jp/ryo_lab/index.html) をご覧いただきたい。

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：広島大学大学院理学研究科で博士(理学)を取得後、学振PDとして高木克彦教授の研究室を経て、名古屋大学エコトピア科学研究所助手、同大学院工学研究科講師を経て、2009年12月より現職。専門は、材料物理化学、資源・環境科学、光化学、コロイド化学



■関連学会レポート■

第2回CSJ化学フェスタ2012および第1回研究講演会

信州大学工学部、岡田友彦

1. 第2回CSJ化学フェスタ2012(主催:日本化学会)

1-1. 概要と当日の様子

2012年10月14日から4日間の日程で東京工業大学大岡山キャンパスにおいて、日本化学会秋季事業「第2回CSJ化学フェスタ2012」が開催された。本フェスタは、産学官の交流および化学の社会への発信を目的に日本化学会が昨年秋に企画したもので、本年度が2回目である。特に学からの発信としての企画「学生ポスター発表」に多数の参加者がみられる点に特徴がある。

本年度は、加藤隆史先生(東京大学)、植村卓史先生(京都大学)、舟橋正浩先生(香川大学)、陰山洋先生(京都大学、本研究会運営委員)がオーガナイザーとして「化学で創る未来材料—若さで挑戦」と題したフェスタ企画が加わり、本研究会の会員が多数参加した。本企画ではこれからの日本や世界を支える若手研究者の視点から、新しい材料化学や新規素材開発の研究について講演やパネルディスカッションなどを行うことにより、今後の材料化学に関する議論がなされた。内容については、次に示す講演題目および講演者の一覧をご参照いただきたい。講演の質疑応答では、特に学生からの発問が目立った。パネルディスカッション『若手とベテランが無機vs.有機vs.超分子で考える未来材料』(10月16日実施)では、3名の著名な先生による未来展望講演に続き、オーガナイザーが司会となって、パネリストによるディスカッションが行われた。パネリストの日頃の研究に対する姿勢、ものの考え方、今後の当該分野の発展性などについて窺うことができ、学会の講演では得られない貴重な話を聞く機会となった。最終日に行われた学生ポスター発表(特定テーマ:化学で創る未来材料)では、討論により一層の重点が置かれ、審査員を目の前に緊張の面持ちであったが、前日のパネルディスカッションを通じてのエンカレッジもあり、闊達な討論を展開する様子がみられ、活況のうちに閉幕した。後日内容が優秀であった学生には主催者側からポスター発表賞が贈られた(http://www.chemistry.or.jp/festa/2012/document/poster_award.pdf)。

1-2. 講演題目及び講演者(敬称略)の一覧

10月15日

無機で創る未来材料—低次元光機能材料研究会からの提言—

無機ナノシート: ナノの積木細工で新しい材料をつくる

長田 実 (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准主任研究者)

無機ナノシート上における太陽光の有効利用を目指した光化学反応場の構築

高木慎介 (首都大学東京大学院都市環境科学研究科・准教授)

粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物の電子機能

鈴木康孝 (山口大学大学院医学系研究科)

無機ナノシートに基づく液晶とソフトマテリアル

宮元展義 (福岡工業大学工学部・准教授)

有機で創る未来材料—新領域研究グループ エキゾチック自己組織化材料からの提言—

水中で簡便に作製可能な高分子ナノ構造材料

岸村顕広 (東京大学大学院工学系研究科・助教)

ナノ相分離を利用した液晶性電子材料の分子設計

舟橋正浩 (香川大学工学部・教授)

ポリロタキサンを架橋剤に用いた超柔軟性ゲルおよびエラストマーの調製とその物性

竹岡敬和 (名古屋大学大学院工学研究科・准教授)

フラーレンナノワイヤーを用いた有機薄膜太陽電池

佐伯昭紀 (大阪大学大学院工学研究科・助教)

10月16日

超分子で創る未来材料—新領域研究グループ 金属と分子集合からの提言—

有機薄膜太陽電池への応用を指向した有機半導体の設計と合成

松尾 豊 (東京大学大学院理学系研究科・特任教授)

有機/金属ハイブリッドポリマーを用いたエレクトロクロミック表示デバイス

樋口昌芳 (物質・材料研究機構 電子機能材料グループ・グループリーダー)

蛋白質から学ぶ超分子化学

上野隆史 (東京工業大学大学院生命理工学研究科・教授)

自己組織化を活用した芳香環ナノカプセルの開発

吉沢道人 (東京工業大学資源化学研究所・准教授)

若手とベテランが無機vs.有機vs.超分子で考える未来材料

パネルディスカッション『若手とベテランが無機vs.有機vs.超分子で考える未来材料』

未来展望講演1: 土から機能材料を創る:無機材料の魅力

細野秀雄 (東京工業大学元素戦略研究センター、応用セラミックス研究所・教授)

未来展望講演2: 化学 - 150年前, 現在, そして150年後 -

中村栄一 (東京大学大学院理学系研究科・教授)

未来展望講演3: 分子技術による機能材料創製

加藤隆史 (東京大学大学院工学系研究科・教授)

ファシリテーター : 加藤隆史 (東京大学)

パネリスト : 細野秀雄 (東京工業大学)、中村栄一 (東京大学)、植村卓史 (京都大学)、陰山 洋 (京都大学)、舟橋正浩 (香川大学)、樋口昌芳 (物質・材料研究機構)、岸村顕広 (東京大学)、宮元展義 (福岡工業大学)

2. 第1回研究講演会(主催:日本化学会研究会「低次元光機能材料研究会」)

2-1. 概要と当日の様子

2012年11月2日に(独)物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点において、当研究会が主催する第1回研究講演会(世話人 長田実 運営委員)を開催した。本研究講演会では、「低次元ナノ物質がつくる新しい構造、機能」をテーマとし、低次元系光機能材料と密接に関連する分野の第一人者の先生方4名をお招きし、研究会のメンバー2名が加わって、最新の話題についてご紹介いただくとともに、未来の低次元系材料研究に向けての討論が行われた。お招きした先生方にはそれぞれ1時間ずつご講演いただいたので、研究のコンセプトについてじっくり傾聴することができ、きわめて有意義であった。全国から多くの来場者もあり、盛況裡に終了することができた。講演リストについては以下をご覧いただきたい。

2-2. 講演題目及び講演者(敬称略)の一覧

招待講演① 佐々木 高義(物材機構)

無機ナノシートの合成とそのナノ薄膜構築

依頼講演① 中戸 晃之(九工大)

無機ナノシート液晶による動的低次元系の構築と機能

招待講演② 加藤 隆史(東大)

分子の自己組織化による光・イオン・電子機能材料の構築

招待講演③ 有賀 克彦(物材機構)

次元を低くすることで可能になるマクロからナノへのアプローチ: Hand-Operating Nanotechnology

招待講演④ 寺西 利治(京大化研)

低次元性が誘起する有機—無機ハイブリッドナノ粒子の構造特異光物性

依頼講演② 宮田 浩克(キャンノン)

配向性メソポーラス薄膜の構造に由来する異方的光学物性

■ 会告 ■

【主催・共催行事】

□日本化学会低次元系光機能材料研究会 第2回研究講演会 兼

8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS) Pre Symposium:

“International symposium on application of mesostructured materials in optics and electronics”

本研究会の第2回研究講演会は、8th International Mesosstructured Materials Symposium (IMMS 2013) の Pre Symposium と共催で、以下の日程・場所で行います。

会期：2013年5月18日（土）（当初の予定から変更になりました）

会場：早稲田大学（当初の予定から変更になりました）

詳細は以下のHPをご覧ください。

<http://www.imms2013.iis.u-tokyo.ac.jp/>

世話人 キヤノン（株） 宮田 浩克

【協賛・その他の行事】

□分子ロボティクス研究会1月定例会 兼 福岡工業大学エレクトロニクス研究所特別講演会「分子ロボットとゲルマテリアル」

主催：分子ロボティクス研究会

会期：2013年2月2日（土）10時30分～16時30分

会場：福岡工業大学（〒811-0295福岡県福岡市東区和白東3-30-1）〔交通〕JR鹿児島本線福工大前駅（博多駅から小倉方面へ約10分。快速停車。）から徒歩3分。

参加申込締切：1月28日（月）

科研費新学術領域「分子ロボティクス」は、化学、物理、生命科学、材料科学、情報科学、制御工学など多くの分野を横断する領域です。近年、分子機械としての生物のしくみが明らかになり、合成高分子や核酸などを素材として、複雑な分子機械を製作することが可能になってきています。これらの分子部品・分子デバイスを統合し、より高度な機能をもつ「システム」を構築するのが分子ロボティクスです。本講演会では、関連分野の講師をお招きしてゲルマテリアルと分子ロボティクスとの関連について議論を深めていきます。

1. 分子ロボティクスへのご招待（東北大）村田 智
2. 人工筋肉——次世代ソフト・ウェットエンジンを目指して——（理研）長田 義仁
3. 光機能液晶高分子の配向制御とソフトマターメカニクスへの展開（東工大）宍戸 厚
4. 生体分子モーターを動力源とするアメーバ型分子ロボットの開発（北大）角五 彰
5. 自励振動高分子ゲルの創製（東大）吉田 亮
6. 分子配向とマクロ変形のカップリングが生む液晶エラストマー・液晶ゲルの新奇な刺激応答特性（京大）浦山 健治
7. 無機液晶を利用した分子ロボット用異方性ゲル素材の開発（福岡工大）宮元 展義

参加費：無料

懇親会：2/2（土）16:40開始。会費4000円。当日受付。

参加申込方法：(1)氏名、(2)所属、(3)電話番号、(4)E-mailアドレス、(5)懇親会への参加・不参加、を明記の上、下記E-mailアドレス宛にお申し込み下さい。

申込先/問合せ：811-0295 福岡県福岡市東区和白東3-30-1 宮元展義

電話：(092)606-3977 E-mail: miyamoto@fit.ac.jp <http://molbot.org>

□層状複水酸化物の化学に関する研究会

主催：早稲田大学教育学部地学専修館物理化学研究室

会期：2013年3月6日（水） 13:00~17:00

会場：東京都新宿区西早稲田1-6-1 早稲田大学 早稲田キャンパス 6号館 401教室

無機陰イオン交換体として有用な層状複水酸化物の合成、応用に関する研究は近年ますます活発になっています。合成やイオン交換の方法が工夫され、構造評価の進展もあり、物質としての信頼性、多様性はますます増し、応用展開にも広がりがみられています。有名な宮田茂夫博士による層状複水酸化物のイオン交換に関する基礎研究の成果をはじめとして、層状複水酸化物の研究における日本の研究者の貢献は大きいもので、日本化学会、日本粘土学会などの国内・国際学会の発表で、また学術論文として日本発の多くの成果が報告されております。長年にわたりこの物質に携わってこられた岩手大学成田榮一先生、物質・材料研究機構井伊伸夫博士が今年度定年をお迎えになるこの機会に、両先生を早稲田大学にお招きし層状複水酸化物への思いをこめた講演を賜り、層状複水酸化物研究の現状と将来に関して意見を交わす機会としたいと思います。多数の皆様のご来場をお待ちします。

懇親会：講演会終了後開催

会場準備のため参加希望者は1月末までに小川にe-mailで連絡ください。

世話人 早稲田大学 小川 誠 makoto@waseda.jp 電話03-5286-1511、鹿児島大学 金子芳郎

□International Symposium on Materials Chemistry of Intercalation Compounds (MCIC2013)

主催：早稲田大学

会期：2013年5月11日（土） 9:00~17:00

会場：東京都新宿区西早稲田1-6-1 早稲田大学 早稲田キャンパス

The International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC) will be held in Sendai, Japan from 12 to 16 May 2013. Taking advantage of this opportunity, we are organizing a satellite event, International Symposium on Materials Chemistry of Intercalation Compounds (MCIC2013) in Tokyo, Japan on 11 May 2013, where materials chemists meet and discuss the recent progresses on the preparation, characterization, and application of layered materials and their intercalates. We hope that MCIC2013 as well as ISIC17 will be a useful networking opportunity. The organizer cordially invites you to participate MCIC2013.

懇親会：18:00～

詳細は以下のHPをご覧ください。

<http://www.shinshu-u.ac.jp/faculty/engineering/department/chem/waseda.html>

世話人 早稲田大学 小川 誠 makoto@waseda.jp 電話03-5286-1511

■おしらせ■

□日本化学会研究会ロゴマーク公募

日本化学会研究会「低次元系光機能材料研究会」では、みなさまから下記の要領でロゴマークを募集いたします。奮ってご応募お願いいたします。

応募要領：

趣旨：ロゴマークは、「低次元系光機能材料研究会」の活動を視覚的に象徴するものであること。

応募方法：

○作成されたロゴマークは、PDFファイルとして下記のお送りください。

○カラーの場合は、白黒として利用することも考慮してください。

○ロゴマークには、学会の日本名、英語名と創立年を含んでください。

（低次元系光機能材料研究会、Forum on Low-dimensional Photo-functional Materials, Since 2012）

○ロゴの意味するところを100字以内程度で説明する文をつけてください。

○採用案の著作権は低次元系光機能材料研究会に属するものとして、また採用ロゴ案は若干の手が加えられることがあります。

○採用ロゴの発表はホームページにて広く案内する予定です。

○謝礼はありませんが、採用されたロゴは、研究会のWebサイト、研究会が発行する封筒や書類、学術雑誌など、当研究会に関係するすべての媒体に広く用いられます。

○当研究会の設立趣旨や活動内容等は研究会ウェブサイト (<http://photolowd.chemistry.or.jp>) をご参照ください。

締め切り：2013年3月20日

送り先：研究会事務局（島根大学 笹井亮 (rsasai@riko.shimane-u.ac.jp)）

■編集後記■

ニュースレター第2号の編集委員長という大役を仰せつかり不安の中での船出であったが、素晴らしい原稿を執筆いただいた先生方、また編集に携わった方々のご協力のおかげで、無事発刊に至った。皆様に感謝の意を表したい。

さて、2012年3月に「低次元系光機能材料研究会」が発足して、これまでに研究講演会、サマーセミナー、化学フェスタ等の行事が行われてきた。「低次元構造材料」と「光・電子機能」の融合というコンセプトの元、多分野の研究者・技術者が集結し、新しい概念や材料を開拓する機会となっている。また、この「ニュースレター」も新たな融合を生み出すための有力なツールとなることは間違いない。世界で活躍されている方々ご自身あるいは関連研究を紹介する「レビュー」や「トピック」は、その分野に関連する研究者・技術者にとって非常に有意義であり、さらに「巻頭言」や「研究室紹介」は研究者のフィロソフィーを垣間見える機会となり、若い研究者や技術者にとって興味深い企画であろう。

2011年3月11日の大震災後、多くの研究者・技術者が復興のために英知を結集して解決に取り組んでいる。特に再生可能エネルギー創成のための新材料の開拓は最重要課題であるが、「光機能材料」を扱っている当研究会はその先頭に立って貢献していかなければならないと考えている。当研究会の「ニュースレター」では、理学的な基礎研究から工学的な応用研究まで網羅しており、アカデミックな研究者だけではなく、企業の研究者・技術者にとっても有用な情報を発信している。本研究会が産官学連携を推進するきっかけとなり、震災復興も含め社会に少しでも貢献できる機会を提供できれば幸いである。

平成24年12月

金子芳郎

鹿児島大学 大学院理工学研究科

ykaneko@eng.kagoshima-u.ac.jp

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

岡田友彦

信州大学 工学部

高橋信行

昭和電工（株）研究開発センター