

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7月)

1. 巻頭言

「低次元系光機能材料研究会」発足のごあいさつ

低次元系光機能材料研究会 会長 川俣 純

2. レビュー

「機能する「低次元ナノ空間」への期待」

早稲田大学 小川 誠

10. トピック

「ナノ空間における光誘起電荷分離状態の長寿命化」

新潟大学 松原 一喜・由井 樹人

13. 関連学会レポート

14. 会告

編集後記

■巻頭言■

「低次元系光機能材料研究会」発足のごあいさつ

低次元系光機能材料研究会 会長 川俣 純

本研究会は、我が国の機能物質化学研究者が培ってきた物質のナノ構造の構築・制御に関する学理を、技術へと大きく昇華させる環境を整え、先端材料の開発に貢献していくことを目的に、平成24年3月1日付けで発足した。平成19年6月に発足した日本化学会新領域研究グループ、「低次元無機-有機複合系の光化学」の次のフェーズの活動ではあるが、対象を「無機-有機複合系」に限定せず、光機能、あるいは光機能とは切っても切れない関係にある電子機能をターゲットに、低次元構造の構築が機能の発現と制御の鍵を担っている物質全てに関する研究を対象にしている。このニュースレターの読者である会員諸氏には、発足早々のご入会に対し感謝申し上げるとともに、発足に際し数々の貴重なご意見、ご助言、そしてご助力をいただいた数多くの先生方に、この場を借りて厚く御礼申し上げます。

我が国の化学産業は、高い国際競争力を有しており、経済や雇用において重要な一角を形成している。しかしながら、依然として生産額の大きなウエイトは、最近の円高や新興国の追い上げによる影響が大きい石油化学の汎用品により占められていることも事実である。我が国の化学産業が国際的な優位性を維持し、国力の向上に引き続き貢献していくためには、高機能・高付加価値な化学製品を創製し続けていくことが不可欠であることは論を待たない。高機能・高付加価値材料の代表格である光機能材料や電子機能材料の研究・開発において、我が国の化学界・産業界が有する国際的優位性を維持していくための切り札の一つとして、本研究会はナノスペースの次元制御に着目した。

近年、低次元ナノスペースがもつ異方性や立体的な選択性を活用して、非線形光学、発光、人工光合成系のモデルとなるエネルギー移動系、液晶、分子性導体、分子性強誘電体、分子磁性体などの様々な分野において、我が国発の高機能な材料が多数開発されている。これらの研究は、物理化学、無機化学、有機化学、光化学、応用物理学などの様々な出自の研究者によりそれぞれの分野の視点で進められているケースが多く、それぞれの分野の研究者が一同に会し、共通の課題を解決できる機会はまだまだ少ない。本研究会は、旧来の学問体系の枠に囚われず、「低次元構造の構築」と「光・電子機能の発現と制御」を共通したキーワードに活動している幅広い分野の研究者の架け橋となることを目指している。このことにより、共通した課題を異なるバックグラウンドからの知恵やノウハウにより解決できるようにし、我が国発の新しい光機能材料や電子機能材料の創出に貢献していくことが最終目的である。

近年、企業の人事担当者から、「逆T字型」あるいは「逆II字型」の人間が必要との声を良く耳にする。「逆T字型」の人間とは、幅広いバックグラウンドと、高い専門性を併せ持った人間、「逆II字型」人間とは、幅広いバックグラウンドと、複数の分野での高度な専門性を併せ持った人間だという。光機能材料や電子機能材料の創出にも、確かにこの「逆II字型」人間が必要であるが、我が国の教育体制は、この「逆II字型」人間の育成に未だ不十分だと感じる。おかげさまで本研究会には、それぞれの分野の先駆的な研究者に多数入会いただいております、「逆II字型」人間の育成に必要な優秀な指導者に恵まれている。この幸運を活かし、大学院生やポスドク、企業の若手研究者を主な対象にしたセミナー等も積極的に実施して、将来この分野の世界的なリーダーとなる「逆II字型」人間の育成にも努めていきたいと考えている。

本研究会は、若輩の役員・運営委員が舵を取る生まれたばかりの研究会であり、配慮の行き届かない点多々あるかとは思いますが、皆様にとって実りのある研究会に育てていきたいとの情熱をもち、役員・運営委員一同運営にあたっている。会員の皆様には、この研究会に積極的なご参加と忌憚ないご意見をいただき、一緒に会を育てて下さることを、会を代表して切にお願い申し上げます。

著者紹介

川俣 純 (かわまたじゅん)

山口大学大学院医学系研究科・教授

略歴：昭和63年、北海道大学理学部化学第二学科卒業。同大学応用電気研究所教務職員、電子科学研究所助手を経て、平成15年、山口大学理学部化学・地球科学科助教授。平成18年、改組により山口大学大学院医学系研究科応用分子生命科学系専攻に配置換えとなり、平成21年同専攻教授、現在に至る。

現在の研究分野/テーマ：光機能材料、非線形光学/無機-有機ハイブリッドからなる非線形光学材料の創製、生細胞の機能可視化のための蛍光プローブの開発



■レビュー■

機能する「低次元ナノ空間」への期待

早稲田大学教育学部理学科 早稲田大学大学院創造理工学研究科 小川 誠

1. はじめに

超分子、ハイブリッド、自己組織化、などの概念は今日の化学ではきわめて重要かつ汎用的なものである。同時にナノ粒子、ナノシートなど「ナノメートルサイズ」の物質に対する名称は、微粒子、超微粒子、コロイド粒子、薄膜、超薄膜、などと共存または変遷しつつ、よく用いられているキーワードである。本研究会「低次元系光機能材料研究会」は「低次元」という言葉をキーワードとして用いているが、「低次元」という言葉は少々難しい。本稿では「低次元」に込められた、「低次元」に何を期待するのか、何を指すのか、について、低次元ナノ空間材料を用いた研究の可能性を例にして考えてみる。様々な物質で、様々なサイズ、形状、化学的性質のナノ空間が存在し、これらが分離、固定、反応に利用され、材料としての膨大な蓄積がある。光機能材料の設計にナノ空間材料は有用なパーツであると考えている。

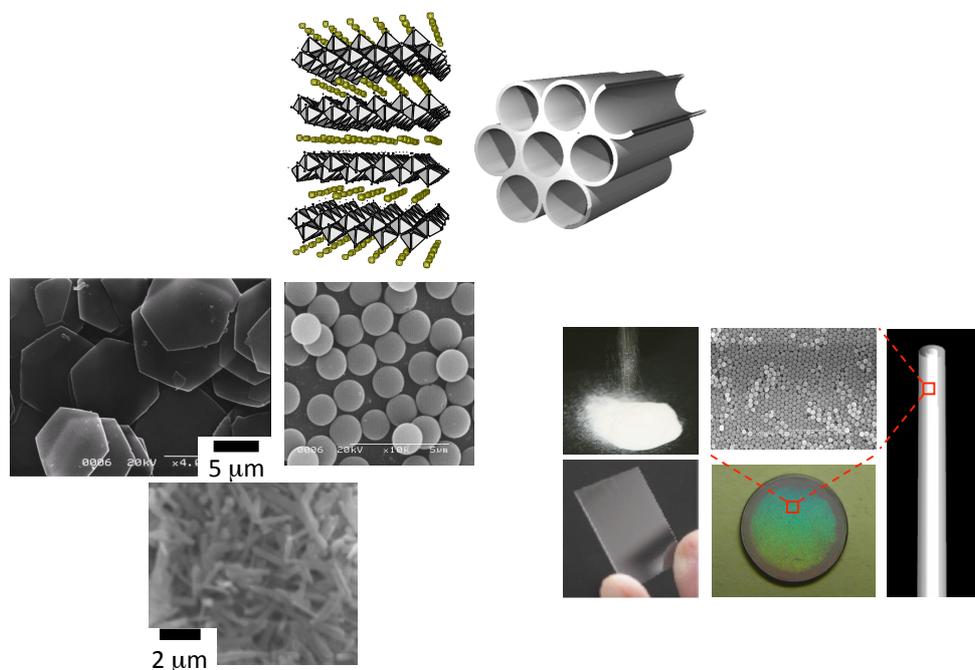


図1 ナノ空間材料の階層的構造設計

2. 使いたいナノ空間

ナノ空間材料の研究は光関連応用に限るものではなく、裾野が広い。現在どのような物質があり、これから創られていくのかを整理する。ナノ空間の形状やサイズと、ナノ空間表面の化学的な性質を設計する研究が活発に行われている。市販品も多数あり、又合成する場合も比較的簡単な装置で行えることは大きな利点である。^{1,2)}

2-1. ナノ空間の形状

半導体の科学で、ナノ構造を一次元（量子細線, quantum wire）、二次元（量子井戸, quantum well）、三次元（量子ドット, quantum dot）でわけることがあるが、同様な感覚で考えるとナノ空間材料にも一次元（筒状細孔; CNT, イモゴライトなどナノチューブ, MCM-41, 陽極酸化膜など）、二次元（ナノシート, 層間; 層状物質/層間化合物など）、三次元（連結した細孔; MCM-48など）があり、加えて0次元としてとらえられるアロフェンのような孤立ナノ空間を持つ物質もある。

層状物質には酸化物、硫化物から炭素まで様々な組成のものが、層間という二次元ナノ空間を自在に利用するためには、構造に関する本質的な理解は欠かせない。層間化合物として層間でゲストを束縛する物質設計に加え、膨潤した状

態で二次元シート状ナノ粒子分散系とみなせる状態、更にはそれらが疎に配列したいわゆる液晶状態を形成しているものもある。層表面の二次元場としての利用を考えると、シート状以外の様々な形状の粉体（既に広く研究されているシリカコロイドに加え、鹿児島大学金子によるロッド状シロキサン粒子³⁾など異形状粒子など）表面との比較は興味深い課題である。

ナノ空間を提供する物質としてゼオライト、カーボンナノチューブなどの“ナノカーボン”、メゾポーラス固体、ナノチューブ、多孔性金属錯体などもある。これらの物質についてナノ空間の形状、サイズ、連結構造等の設計が材料化学分野で人気の研究対象であり、透過型電子顕微鏡観察の優れた技術、高性能の走査型電子顕微鏡の開発に助けられ、固体中に異なったナノ空間が高次規則性をもって配列している複雑な構造でさえも明確なイメージで議論されるようになってきている。ガス吸着装置の普及（低価格化）と高性能化、また吸着の解析手法の進歩もこの種の材料の開発に重要な役割を果たしている。構造解析技術の進歩と、合成技術の進展により、より複雑かつ精緻に設計された新規ナノ空間材料が報告され続けている。

2-2. ナノ空間の化学

構造中の同型置換や層表面水酸基に由来する電荷/イオン交換性はナノ空間利用の鍵の一つである。^{1,4)}様々な電荷密度の層状物質を目的に応じて使い分けるが、加えて、電荷密度を設計した層状結晶を合成することの研究も進んでいる。最近筆者らはスメクタイトおよび、⁵⁾層状チタン酸塩の一種レピドクロサイト型層状チタン酸塩 ($A_xTi_{2-y}M_yO_4$, A: 層間陽イオン; M: 金属もしくは空孔)⁶⁾の電荷密度制御を行い、吸着特性、水和（図2参照）、光触媒反応における基質選択制などが電荷密度によって制御できることを示した。メゾポーラスシリカの場合も、Alの導入で表面に酸点を付与することができ、導入量に応じた表面酸点密度の設計ができる。^{7,8)}

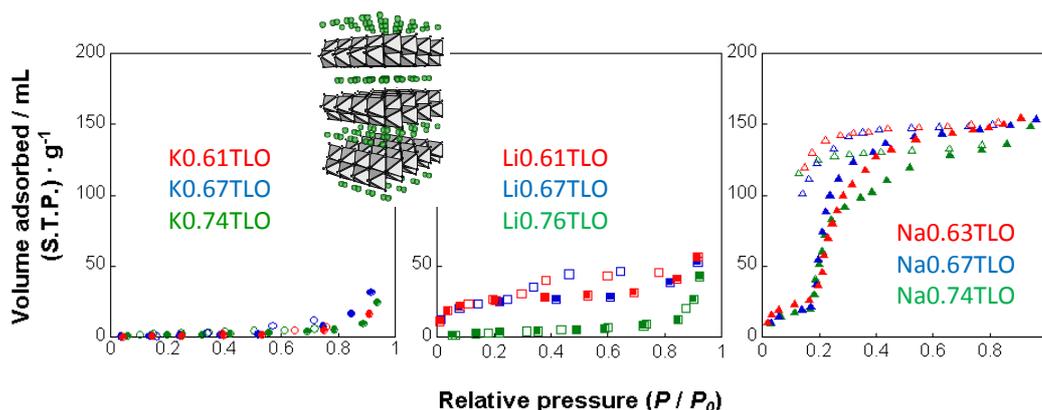


図2 電荷密度と層間イオンで水和挙動が大きく異なるKTLO

ナノ空間に様々な官能基を配置することも重要である。スメクタイトと界面活性剤とのイオン交換によってえられる有機修飾粘土はもっとも古くからかつ広く使われている物質である。一方層表面に水酸基がある場合、イオン交換に加えて、共有結合で官能基を固定できる。金属リン酸塩では有機リン酸塩を原料として層状金属フォスホン酸塩が合成でき、合成と機能に関する研究が広島大学の山中らによって活発に行われた。⁹⁾メゾポーラスシリカでも目的の官能基を共沈させる方法と、あらかじめ調製した材料のメゾ孔表面に官能基を固定する方法でメゾポーラス有機シリカが得られ、一般に前者の方が官能基の分布が均一になると考えられているようである。¹⁰⁻¹²⁾官能基の量（密度、分布）と機能の関係に着目した研究も行われている。筆者らは層状ケイ酸塩、層状チタン酸塩、メゾポーラスシリカ（図3参照）などを母体に官能基の量を制御し、¹³⁻¹⁶⁾2-1で述べたナノ空間形状の効果とあわせて議論することを考えている。

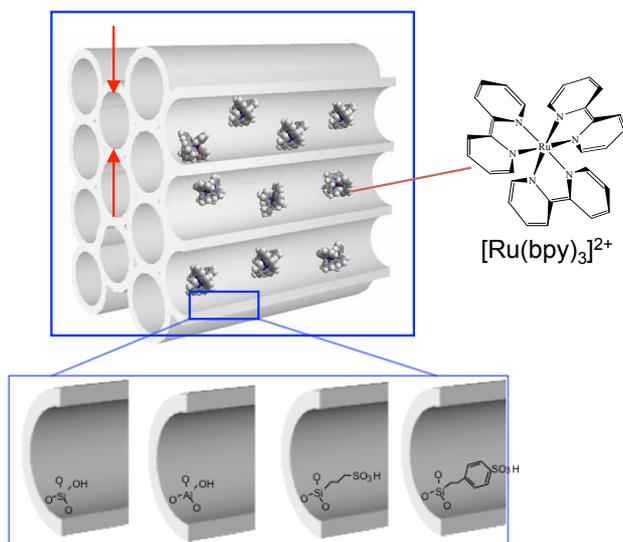


図3 メゾポーラスシリカへの酸点の固定

3. ナノ空間を使った光機能

光機能については本誌でも今後より詳しく報告されていくものと思われるので、本稿ではいくつかの例を取り上げ簡単に整理するとどめる。

3-1. 吸着・濃縮

大きな比表面積，細孔容積を有するナノ空間材料の最も得意とする分野である。ゼオライト，スメクタイト，メゾポーラスシリカについては特にその構造に由来する特徴的な吸着能の発現が期待されてきた。最近筆者らは分子認識をキーワードに総説を発表したので参照いただきたい。¹⁷⁾「光機能」というキーワードを入れた研究として，検出に利用した例と光で吸脱着を制御する研究を紹介する。原理的には首都大学高木による吸収スペクトルのシフトを使った検出，¹⁸⁾島根大学笹井，産総研蛸名，筆者らによる蛍光を使った検出，¹⁹⁻²¹⁾などがあり，様々な共存物質の存在下で特定物質を検出する，より実用的な機能評価が求められるところである。スメクタイト層間の陽イオン性アゾベンゼンの光異性化にตอบสนองして層間のゲストを出し入れする反応では大きな層間隔の変化を示すものがあり，²²⁾ホスト層に由来する物性の光制御の観点からも興味深い反応である。²³⁾

3-2. 反応場としての利用

ナノ空間に吸着した状態への興味は色素を固定した例でわかりやすい。シアニン色素の固体表面上での会合は半導体の増感にも有用な現象であり，スメクタイトに吸着することで会合する例がある。²⁴⁾また首都大学の高木によるポルフィリンを用いた研究ではスメクタイト表面の電荷間距離が光誘起過程の制御に有効に寄与している。²⁵⁾ゼオライトや層状物質の粒子表面と内部（または構造中に存在するサイズの異なる細孔）で活性サイトを分離固定し，効率的な反応を実現した例は多い。最近、豊田中研の稲垣のメゾポーラス有機シリカ(PMO)を用いた二酸化炭素光還元を試みも注目されている。²⁶⁾精密に構造決定された官能基の空間配置による光化学反応の制御は，人工光合成実現への有望なアプローチであり，規則性ナノ空間の利用は有意義である。

ナノ空間を有する半導体材料の光触媒応用も東大堂免，東京理科大工藤らの層状遷移金属酸素酸塩を用いた水の光分解に関する研究をはじめ多くの研究がある。^{27,28)}筆者らは層状チタン酸塩の電荷密度および層間イオンの種類によって光触媒反応の基質選択性が異なることを報告した。²⁹⁾亜鉛とクロムの層状複水酸化物，³⁰⁾メゾポーラス酸化チタン/酸化鉄など光触媒として機能するナノ空間材料の例は増えており，ナノ空間が効率以外の面でも反応を制御する役割に期待できる。

3-3. 色素の配向／配列

二色性は一つの機能であるとともに，構造の異方性を評価する方法でもある。筆者らはニオブ酸カリウム($K_4Nb_6O_{17}$)の単結晶を使って陽イオン性色素を二次元結晶上に面内一軸配向した。³¹⁾キャノンの宮田は一次元細孔構造のメゾポーラスシ

リカの筒状細孔を一軸配向させることに成功し、細孔内の色素の配向を示した。³²⁾ ナノ空間材料の規則配列をより大きなドメインで設計し、様々な光学応用が現実化していくと思われ、ナノ空間のサイズや化学的多様性を設計する材料化学の出番である。

配向が大事な物性の一つに、非線形光学効果が挙げられる。材料化学分野で非線形光学材料に関する関心が高まった1980年代よりナノ空間材料を使い、分子構造に由来する配列をホストゲスト相互作用で制御する研究がある。³³⁾ 粘土と色素を使ったハイブリッド材料の非線形光学効果に関する最近の研究について川俣の総説³⁴⁾を参照いただきたい。

4. 階層的な構造, 集積

4-1. 形態設計

微粒子化、薄膜化など形態制御は応用のために重要であり、ナノ空間材料でも多くの研究例がある。薄膜、真球状粒子など様々な形態のメソポーラスシリカが合成され、^{10-12, 35)} また当初単結晶構造解析による明確な構造イメージとともに華々しく登場した多孔性金属錯体 (MOF, PCP, ,,) も構造の多様性に加え、ガス吸着などその有用機能が明らかになるにつれ、応用に直結する微粒子化/薄膜化などの形態設計、細孔の化学修飾が活発に行われている。^{36, 37)} 層状結晶についても単結晶の合成と (例えば信州大学大石らによるフラックス成長)³⁸⁾、単結晶ならではの利用例があり、³¹⁾ また微粒子の合成も試みられている。特に層状複水酸化物は溶液から形成するので、合成条件の工夫により、粒子サイズの単分散化、多様化の成功例が多く、更なる形態の自在設計が期待できる (図4)。³⁹⁾

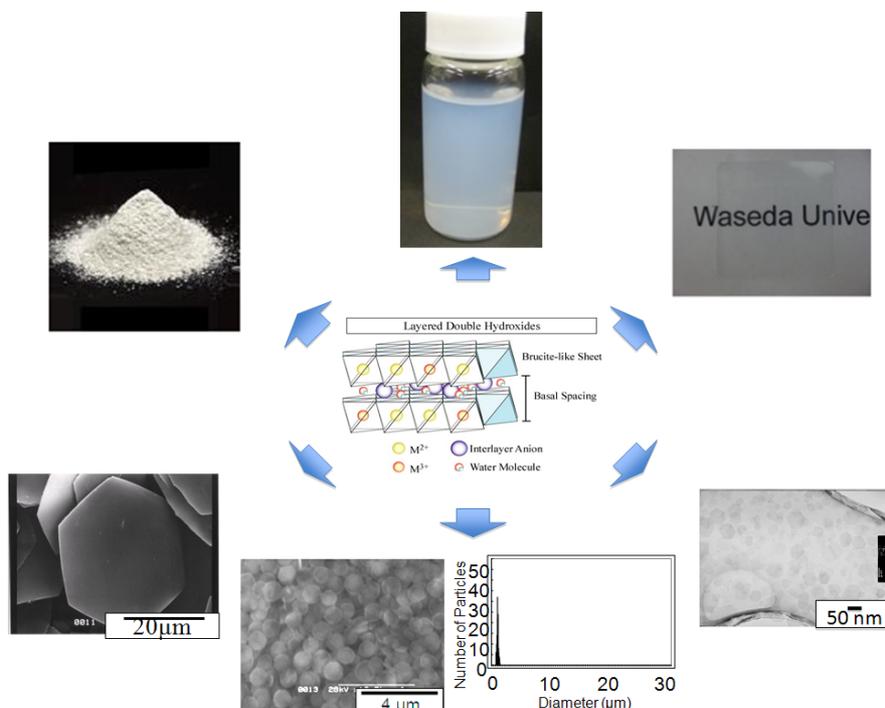


図4 層状複水酸化物の形態設計

4-2. 粒子の集積, 薄膜化

ナノ空間材料を集積薄膜化する試みはセンサー、分離膜、更には光電子機能素子の実現のために不可欠である。本稿の趣旨である「光機能材料」に向かった研究という観点では、懸濁液をキャストしてえられる配向薄膜は歴史的な例であり、その後LB法や交互積層法によるシート単位の積層が利用されるようになり、分散液の作成技術の進歩もあって、多様なナノ空間材料の薄膜化が行われている。⁴⁰⁾ 単分散粒子の利用や、交互積層法の適用により膜厚の精密設計ができ、構造色を呈する膜とそのセンサー応用も報告されている。⁴¹⁾ メソポーラス材料ではあらかじめ調製した微粒子を使った製膜以外に、ゾルゲル法を基とした溶媒揮発法 (Evaporation Induced Self-Assembly) と液中析出法で製膜でき、数十から百nmレベルで膜厚も制御できる。^{7, 42)}

4-3. ヘテロ集積

ナノ空間材料と微粒子のハイブリッドは触媒応用等で研究例が多い。先述の層状遷移金属酸素酸塩に微粒子を担持した光触媒^{27, 28)}やピラー化粘土は、層間や層表面におけるナノ粒子の析出反応で合成されることが多く、ナノ粒子と層状物質とのハイブリッドである。筆者らは層状チタン酸塩の層間に金微粒子を固定したハイブリッドによる可視光光触媒反応を報告した。⁴³⁾この際層状チタン酸塩の反応性を活かして宿主粒子表面をオクタデシル基であらかじめ修飾し、その後層間にメルカプトプロピル基を導入することで、粒子外部表面での金粒子の成長を抑え、層間だけに金微粒子を析出させた。粘土粒子表面に酸化鉄⁴⁴⁾や酸化チタン^(図5)⁴⁵⁾を析出させた物質の磁気分離可能な吸着剤、可視光応答光触媒の可能性も報告されており、目的に応じて位置選択的に微粒子を固定する方法がますます進歩していくものと思われる。

異種のナノ空間材料へのヘテロ集積の研究例も多い。由井(現在新潟大学)、高木(現在KAST)らによってメソポーラスシリカと層状チタン酸塩の積層膜による光誘起電荷分離が報告されており、⁴⁶⁾光/電気化学応用にむけたさらに複雑精緻な積層膜の設計につながるものである。筆者らもメソポーラスシリカの液中製膜技術を駆使して様々な粉体の被覆(コア-シェル構造)を行っており、層状複水酸化物の被覆と中空粒子化などを報告した(図6)。⁴⁷⁾層状複水酸化物は多くの無機層状結晶と反対の電荷を持ち、溶液からのソフト化学的な反応で合成できることもあり、様々な粉体とのヘテロ集積が期待でき、層状チタン酸塩と層状複水酸化物からなるヘテロ集積体の光触媒機能も報告されている。⁴⁸⁾

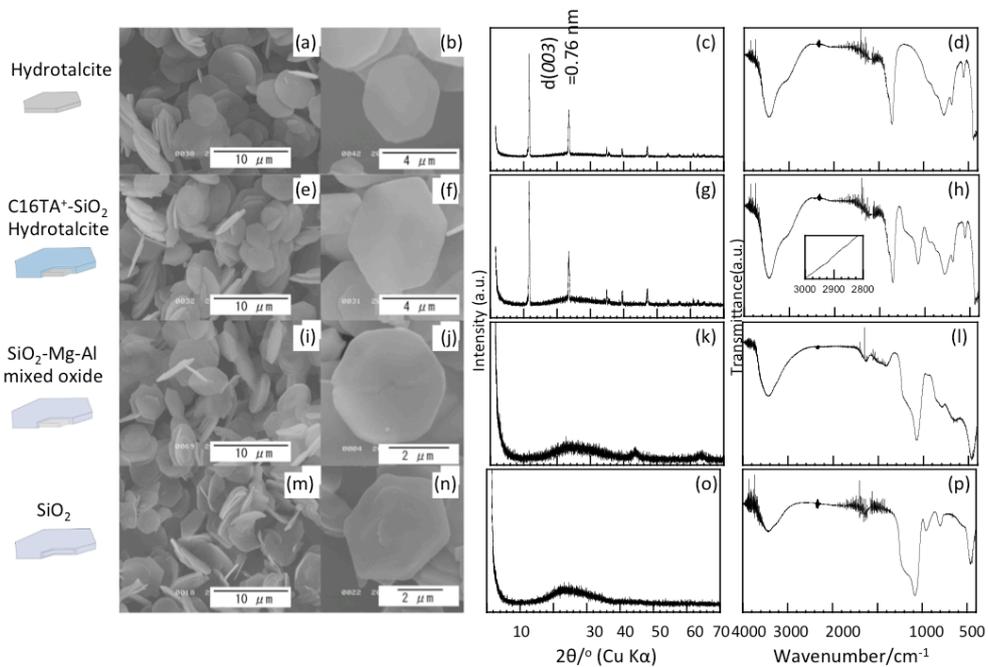


図5 ハイドロタルサイトをコアとしてメソポーラスシリカで被覆した際のSEM像, XRDパターンおよびIRスペクトル

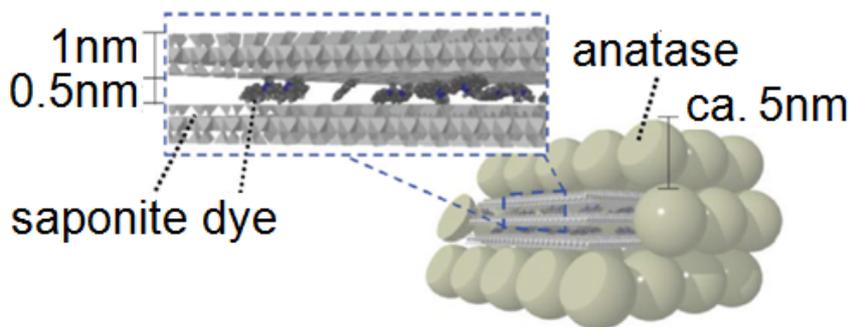


図6 粘土色素層間化合物とチタニア粒子のハイブリッドの構造イメージ

4-4. 粒子分散系

ナノ空間材料の分散液の構造もまた興味深い課題であり、特に層状結晶を使った研究例は多い。触媒や吸着剤応用では材料を分散して用いることが多く、クレーパーハイブリッドの樹脂中のフィラー成分の分布/配向も物性と密接に関連すると思われる。光機能関連では筆者らは層状チタン酸塩をフィラーとすることで樹脂の光学特性を設計することにも興味を持っている (図7)。⁴⁹⁾

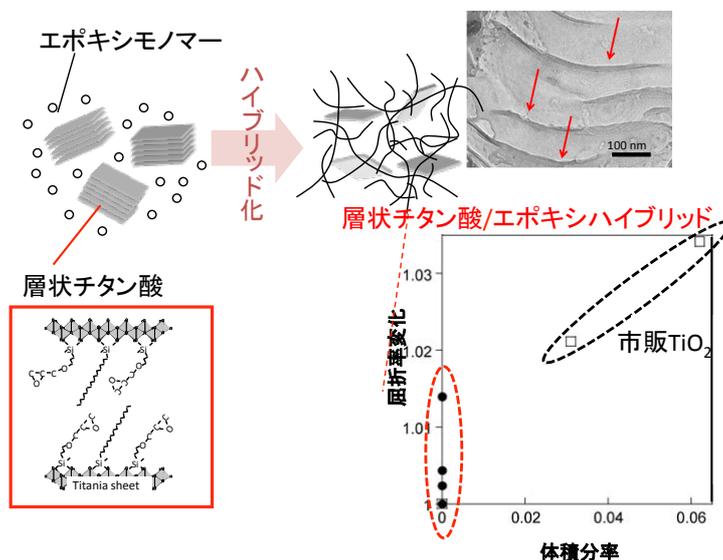


図7 層状チタネート/エポキシ樹脂ハイブリッド

懸濁液の構造について、液晶性を含む規則構造が誘起され、光反応に及ぼす分散構造の寄与までが九州工業大学中戸らによって議論されている。⁵⁰⁾ 機構は明確ではないが、酸化チタン微粒子の分散液を使った光触媒反応を粘土懸濁液中で行うと反応の効率が変化する例もある。⁵¹⁾ 溶媒や樹脂中への層状結晶の分散とは別に、よりインターカレーションに近い組成 (ポリマーとフィラーの混合比に近い) の構造に期待した材料も興味深く、筆者らはポリマーの挿入を層間隔を制御する一手法と位置づけた研究を展開している。⁵²⁾

5. 最後に

「俯瞰的に」という重い課題をいただき、ナノ空間材料を使った光機能材料設計に限って、階層や項目分けに留意して研究例の羅列とはならないようにまとめようと試みた。結果、「低次元」を考えたときに、構造の低次元性に加えて、nmレベルのサイズ、単分散 (均一ドメイン)、規則性というニュアンスが浮かび上がってきた。多分散粒子ではできないことを単分散粒子で、また細孔径に分布のあるシリカゲルや活性炭との比較で規則性ナノ空間材料をという気持ちがあり、単分散、規則性だからこそその機能の発現は一つの目標である。ゾルゲル法で得られる材料は成形性や光学的な質の面で優れているが、⁵³⁾ 構造の精密設計という点では課題があり、構造規則性の付与、そしてそれを活かした新機能の発現への期待は大きい。「表面科学」とは異なったアプローチで表面・界面 (ナノ空間やナノ粒子、固体分散系) を理解し、設計し、使いこなす点もこの領域の特徴と考える。ナノ空間における機能ユニットの固定/配向、配置/配列、凝集/分散、更にはナノ空間材料の媒体中における分布/配向を制御する上で、「自己組織化」は重要なキーワードであるが、一方で今後求められるより複雑な階層構造の自在設計のためにも合成のシーケンスや均一化の工夫等も必要である。(筆者らは最近マイクロリアクタを使って粒子合成をおこなっている。⁵⁴⁾) いろいろな意味で「低次元光機能材料」の研究はいくつかな分野の境界領域で発展していくものであろう。本研究会が核となり、媒体となって「低次元光機能材料」の研究についてますます新しい研究が展開され、裾野が広がっていくものと期待している。

紙数の制限、また筆者の能力もあり、偏った記述、また不十分な情報の提供となっている点が多々あるものと思われる。紹介した文献などを参考に補足していただくとともに、忌憚りの無いご意見をお寄せいただきたい。

謝辞

記念すべき本研究会ニュースレター第1号掲載のレビューという貴重な、かつ著者にとって大変光栄な機会を与えてくださった本誌編集委員の皆様へ感謝する。本稿で紹介した我々のグループの研究成果は岡田友彦博士（現信州大学）、井出裕介博士（現広島大学）をはじめとする多くの学生の努力の賜物である。ここに記して感謝する。

参考文献

- 1) 小川 誠（監修），*機能性粘土素材の最新動向*，シーエムシー出版（2010）。
- 2) 北川 進，黒田一幸，西原 寛（編集），*革新的な多孔質材料*，化学同人（2011）。
- 3) 金子芳郎，*表面*，**48**，28（2010）。
- 4) S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta (eds.), *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker (2004).
- 5) T. Okada, T. Matsutomo, M. Ogawa, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 539 (2010).
- 6) Y. Fuse, Y. Ide, M. Ogawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 767 (2008).
- 7) M. Ogawa, *J. Photochem. Photobiol. C, Photochem. Rev.*, **3**, 129 (2002).
- 8) M. Ogawa, K. Kuroda, J. Mori, *Langmuir*, **18**, 744-749 (2002); M. Sohmiya, M. Ogawa, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **142**, 363 (2011).
- 9) 山中昭司，金丸文一，日本化学会編 *化学総説40 分子集合体*，学会出版センター（1983）p. 65.
- 10) G. J. A. Soler-Illia, O. Azzaroni, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1107 (2011).
- 11) F. Hoffmann, M. Fröba, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 608 (2011).
- 12) E. Ruiz-Hitzky, P. Aranda, M. Darder, M. Ogawa, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 801 (2011).
- 13) M. Ogawa, S. Okutomo, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 7361 (1998).
- 14) Y. Ide, M. Ogawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **119**, 8601 (2007).
- 15) Y. Ide, S. Iwasaki, M. Ogawa, *Langmuir*, **27**, 2522 (2011).
- 16) T. Nakamura, M. Ogawa, *Langmuir*, **28**, 7505 (2012).
- 17) T. Okada, Y. Ide, M. Ogawa, *Chem. Asian J.*, DOI: 10.1002/asia.201101015.
- 18) S. Takagi, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, Y. Ishida, D. A. Tryk, H. Inoue, *Langmuir*, **26**, 4639 (2010).
- 19) T. Nagase, Y. Takahashi, T. M. Suzuki, T. Ebina, Y. Wakui, Y. Onodera, *Chem. Lett.*, 776 (2002).
- 20) R. Sasai, N. Iyi, H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 562 (2011).
- 21) T. Okada, Y. Ehara, M. Ogawa, *Chem. Lett.*, **35**, 638 (2006).
- 22) T. Okada, Y. Watanabe, M. Ogawa, *J. Mater. Chem.*, **15**, 987 (2005).
- 23) G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1031 (2011).
- 24) M. Ogawa, R. Kawai, K. Kuroda, *J. Phys. Chem.*, **100**, 16218 (1996).
- 25) 最近の例として Y. Ishida, T. Shimada, D. Masui, H. Tachibana, H. Inoue, S. Takagi, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14280 (2011).
- 26) N. Mizoshita, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 789 (2011).
- 27) K. Domen, A. Kudo, M. Shibata, A. Tanaka, K. Maruya, T. Onishi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1706 (1986); M. Shibata, A. Kudo, A. Tanaka, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Lett.*, 1017 (1987).
- 28) Y. I. Kim, S. Salim, M. J. Huq, T. E. Mallouk, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9561 (1991).
- 29) Y. Ide, Y. Nakasato, M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 3601 (2010).
- 30) C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fornes, H. Garcia, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17212 (2009).
- 31) N. Miyamoto, K. Kuroda, M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 6949 (2001).
- 32) A. Fukuoka, H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Commun.*, 284 (2003).
- 33) M. Ogawa, K. Kuroda, *Chem. Rev.*, **95**, 399 (1995).
- 34) 総説 J. Kawamata et al., *Chem. Asian J.*, **7**, 1170 (2012).
- 35) 小川 誠，*光化学*，**38**，29 (2007)。
- 36) O. Shekhah, J. Liu, R. A. Fischer, Ch. Wöll, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 1081 (2011).
- 37) K. K. Tanabe, S. M. Cohen, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 498 (2011).
- 38) 大石修治，宍戸統悦，手嶋勝弥，フラックス成長の話，日刊工業新聞社
- 39) 総説 M. Ogawa, K. Inomata, *Clay Sci.*, **15**, 131 (2011).

- 40) M. Osada, T. Sasaki, *Adv. Mater.*, **24**, 210 (2012). 笹井亮, 高木克彦監修「革新機能材料の開発と応用展開」シーエムシー出版 (2012).
- 41) B. V. Lotsch *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 15252 (2008).
- 42) M. Ogawa, N. Shimura, A. Ayrál, *Chem. Mater.*, **18**, 1715 (2006).
- 43) Y. Ide, M. Matsuoka, M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16762 (2010).
- 44) Y. González-Alfaro, P. Aranda, F. M. Fernandes, B. Wicklein, M. Darder, E. Ruiz-Hitzky, *Adv. Mater.*, **23**, 5224 (2011)
- 45) M. Ogawa, M. Sohmiya, Y. Watase, *Chem. Commun.*, **47**, 8602 (2011).
- 46) T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, K. Takagi, *Langmuir*, **21**, 2644 (2005).
- 47) N. Shimura, M. Ogawa, *J. Colloid Interface Sci.*, **312**, 311 (2007).
- 48) J.L. Gunjaker, T.W. Kim, H.N. Kim, I.K. Kim, S-J. Hwang, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 14998 (2011).
- 49) Y. Fuse, Y. Ide, M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **1**, 849 (2010).
- 50) 最近の例として T. Nakato, S. Watanabe, Y. Kamiyo, Y. Nono, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 8562 (2012).
- 51) M. Sohmiya, S. Omata, M. Ogawa, *Polym. Chem.*, **3**, 1069 (2012).
- 52) Y. Ide, M. Matsuoka, M. Ogawa, *ChemCatChem*, **4**, 628 (2012).
- 53) B. Lebeau, P. Innocenzi, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 886 (2011).
- 54) K. Shiba, M. Ogawa, *J. Mater. Chem.*, **22**, 9963 (2012).

著者紹介

小川 誠 (おがわ まこと)

早稲田大学・教授 (教育学部理学科・大学院創造理工学研究科)

略歴：1992年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程修了，1991年早稲田大学助手，1992年より理化学研究所，1995年早稲田大学教育学部専任講師，1995年より2001年まで科学技術振興事業団「さきがけ研究21」研究員兼任，1999年より早稲田大学教育学部助教授，2004年より現職
現在の研究分野/テーマ：固体が関わる化学，ナノ空間材料の合成/機能，低次元光機能材料



■トピックス■

ナノ空間における光誘起電荷分離状態の長寿命化

新潟大学大学院自然科学系
松原 一喜・由井 樹人

1. はじめに

植物の光合成や太陽電池などの光エネルギー変換系では、光誘起電子移動に伴い生成する電荷分離 (CS) 状態から後続の化学反応が進行する¹⁾。一般的に、CS状態は逆電子移動によりナノ～マイクロ秒オーダーで消滅するため、その反応制御は極めて困難である。天然の光合成反応が高効率に進行する理由の一つとして、植物の膜タンパク中に存在する種々の電子伝達物質がナノレベルで精密に配列し、酸化還元電位が傾斜的になるように配置されていることが挙げられる。こうして逆電子移動が抑制され、指向性が高く低抵抗な電子移動が可能となり、その結果、約1秒間という極めて長寿命なCS状態が達成される。ナノ構造体を巧みに設計することによって逆電子移動の抑制とCS状態の長寿命化が達成できれば、様々な化学反応を自在に制御できるようになる。もし人工材料で天然光合成系と同等あるいはそれ以上のCS寿命を達成できれば、光エネルギーを化学エネルギーに変換する人工光合成、もしくはSolar Fuels²⁾と呼ばれる技術に多大なインパクトを与えるであろう。

我々は、無機ナノ構造体の内部に有機分子を閉じ込め、逆電子移動および外部からの第三分子の拡散を抑制することで、従来は不安定なレドックス種が安定化することを見いだしている³⁻⁹⁾。なかでも有機/無機複合ナノ材料が、大気下・室温においても天然光合成を遥かに凌ぐ2時間以上もの長寿命なCS状態を保持できることを見出した⁹⁾。本稿では、有機/無機複合ナノ材料を用いた、ナノ空間における不安定レドックス種の安定化およびCS状態の長寿命化現象について紹介する。

2. 有機/無機複合ナノ材料における光誘起電荷分離

我々は、2種類の無機ナノ構造体にそれぞれ異なる有機色素分子を選択的に取り込ませることで、2種類の有機分子が分離・独立配置したナノ構造体を構築した(図1)。無機ナノ構造体としてチタニアナノシート (TNS) とシリカ細孔体 (MPS) を、有機色素として電子受容性のメチルピオローゲン (MV^{2+}) と強い可視光吸収特性を持つカチオン性ポルフィリン (TMPyP) を選択した。TNSはその層間に MV^{2+} などの比較的小さな分子種を取り込むことができるが、ポルフィリンなどの大型有機分子の取り込みは困難な材料である。一方、用いたMPSは3.3 nm程度の細孔構造を有しており⁶⁾、細孔の内径と同程度のサイズを有するポルフィリン類などの分子種を優先的に取り込む性質を持つ。このような吸着特性の異なる2種類のナノ構造体を用いることでTNS層間には MV^{2+} を、MPS細孔内にはTMPyPを選択的に取り込んだ積層複合膜を作製可能である。このような着想のもとに構築した(MV^{2+} -TNS)/(TMPyP-MPS)複合ナノ材料の作製手順は次のとおりである^{3,5,6,9)}。まず、ガラス基板上に形成したMPS膜をTMPyP溶液に浸漬することでTMPyPを吸着させ、続いてTNS分散液をTMPyP-MPS複合膜上にキャストした後、 MV^{2+} 水溶液に浸漬することにより、目的の(MV^{2+} -TNS)/(TMPyP-MPS)積層膜を得た。XRDや吸収スペクトルの解析からTMPyPはMPS細孔中のみに、 MV^{2+} はTNS層間のみに各々存在することを確認した³⁾。

本複合膜にTNSの直接励起が可能なUV光を照射すると、TNSの光触媒反応に伴い、TMPyPの脱色と同時に MV^{2+} 還元種の生成を示す特徴的な吸収スペクトル変化が観測された(図2)³⁾。本現象はMPSの膜構造を変えた試料^{4,6)}や(MV^{2+} -TNS)膜と(TMPyP-MPS)膜の積層順序を逆転させた試料^{4,5)}、カチオン性MPSとアニオン性ポルフィリンの組み合わせから成る試料⁶⁾、金属ポルフィリン錯体を用いた可視光応答型試料⁷⁾であっても類似の挙動が観測され、様々な比較実験から MV^{2+} とTMPyPとの間でCS状態を形成していると結論づ

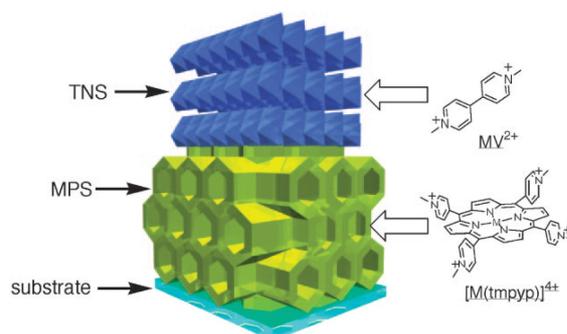


図1 (MV^{2+} -TNS)/(TMPyP-MPS)複合ナノ材料の模式図。Reprinted with permission from *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2006, 79, 386-396. Copyright (2006) The Chemical Society of Japan.

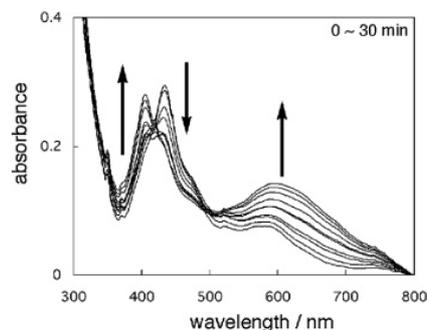


図2 本材料へのUV照射時に観測された吸収スペクトルの経時変化。~400 nmと~600 nm付近の両吸収ピークの増大から MV^{2+} の1電子還元体 (MV^{+})の生成、および~440 nmの吸収ピークの減少からTMPyPの1電子酸化体 ($TMPyP^{+}$)の生成が確認できる。Reprinted with permission from *Langmuir*, 2005, 21, 2644-2646. Copyright (2005) American Chemical Society.

けた。すなわち、本複合膜へのUV光照射により生成した励起電子は MV^{2+} を還元し、同時に生成した正孔は複合膜界面を越えてMPSへと移動し、ポルフィリン類を酸化していると考えられる。また、 $(MV^{2+}-TNS)$ 膜と $(TMPyP-MPS)$ 膜の接合界面を絶縁性高分子で被覆した場合は MV^{2+} の還元反応のみが観測され、TMPyPの酸化にともなう脱色は観測されなかった。一方、導電性の金薄膜を $(MV^{2+}-TNS)$ 膜と $(TMPyP-MPS)$ 膜の接合界面に被覆した場合は MV^{2+} の還元に加えてTMPyPの酸化が進行したことから^{4,6)}、確かに異種複合膜界面において電子移動およびCS状態が生成していることが明らかとなった。

3. 有機/無機複合ナノ材料における電荷分離状態の長寿命化

一般的にラジカルやCS状態などの不安定化学種の寿命は、極めて短く室温の溶液中で数マイクロ秒以下である。中戸らは、層状半導体の層間に MV^{2+} を導入した状態で光を照射すると、 MV^{2+} の1電子還元体である MV^{+} が生成し、その生成した MV^{+} が室温においても10時間以上安定に存在することを報告している¹⁰⁾。同様に $(MV^{2+}-TNS)$ 膜を用い、光生成した MV^{+} の大気下・室温における寿命を観測したところ、その半減期寿命は約9時間であった。これは均一な高分子マトリクス中におけるCS寿命の約18倍である⁸⁾。このように不安定化学種が長寿命化した原因は明確になっていないが、 MV^{+} がナノ空間に包摂されることで、これを失活させる酸素分子から隔離された効果だと推察した。

それでは $(MV^{2+}-TNS)/(TMPyP-MPS)$ 膜に対して上記と同様の実験を行った場合、前項で述べたようにCS状態が生成することは必然であるが、その寿命はどのくらい保持されるのだろうか？驚くべきことに、大気下・室温であっても本膜中に取り込まれた2種の色素の励起状態、すなわち光誘起CS状態は2時間以上も保持され、天然光合成系を遙かにしのぐ長寿命CS状態を示すことがわかった⁹⁾。図3は $(MV^{2+}-TNS)/(TMPyP-MPS)$ 膜に一定時間UV光照射を行った後、暗所に静置した際の吸収スペクトルの経時変化を表している。前述のように、

UV光照射により MV^{2+} 還元種の生成とTMPyPの酸化に伴う吸収スペクトルの変化が確認された。このCS状態の試料を暗中に静置したところ、 MV^{2+} 還元体の消失とTMPyPの再生を示唆するスペクトル変化が観測された。すなわち、光生成したCS状態が暗中に置くことで元の状態に戻っていることを意味している。CS状態の半減期から見積もられた寿命は2時間以上であったが、さらに興味深いことに、一度CS状態の生成と消滅を生じた膜に再びUV光を当てたところ、CS状態の再生成と再消滅が繰り返し観測された。このことはCS状態の生成・消滅過程において、不安定な MV^{2+} 還元体とTMPyP⁺酸化体が不可逆な分解反応を生じていないことを意味する。一般的に、CS状態にある反応中間体は化学的に活性が高く容易に分解する傾向があるため、反応中間体が可逆かつ安定な状態で観測されたことは非常に興味深い。このように本複合膜が大気下・室温であっても長寿命なCS状態を示したのは、外界からの相互作用を抑制する効果に加え、電子ドナー・アクセプターとして働く2種の異なる色素を空間的に分離配置したことで逆電子移動反応が抑制されたこともその一因であると考えられる。一方で、本材料において逆電子移動が抑制されるのであれば、光誘起CS状態が形成された後に続く正孔移動反応も生じにくく、CS状態が達成されにくくなるのではないかといった疑問が残るが、現状ではその詳細な機構は不明である。しかし、このような無機-無機界面での現象は極めて珍しく、学術的にも応用面からも大きな可能性を秘めていると考えられる。

4. おわりに

数分から数時間におよぶCS状態の保持を達成できれば、人工光合成や太陽電池などの光エネルギー変換系材料やその技術開発に多大な影響を与えることは明白である。しかし、天然を超えるCS寿命に関する報告例は極めて少ない。本稿で紹介した無機/有機複合材料における長寿命CS状態の発現は、酸素などの電子受容性化学種が多量に存在する環境下であってもCS状態が保持される点で学術・応用の両面で極めて興味深い。一方で、本機構の詳細は未だ明らかになっておらず、長寿命CS状態を CO_2 の還元反応に有効利用できていないなどの応用面での問題もある。異種層膜界面における長寿命電荷分離現象の機構解明が進めば様々な化学反応の高度制御が可能となることから、機構解明をはじめとする今後の展開に期待する。

謝辞

本稿で紹介した研究の一部は、神奈川科学技術アカデミー 高木克彦先生、(株)豊田中央研究所 福島喜章先生、名古屋大学 鳥本司先生、ならびに新潟大学 八木政行先生との共同研究による成果であり、この場を借りて御礼申し上げます。

参考文献

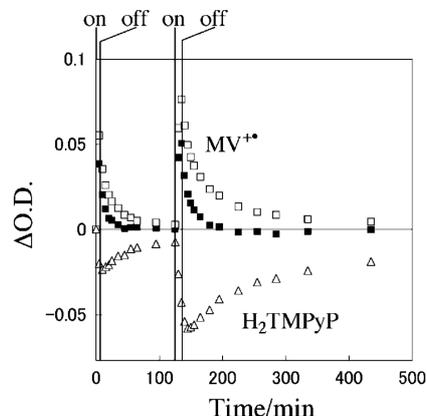


図3 本複合ナノ材料へのUV光照射後に暗所に静置した際に観測された各波長における吸光度の経時変化。■は波長395 nm、□は610 nmにおける MV^{2+} 還元体の吸光度変化、△は433 nmにおけるTMPyPの吸光度変化を表す。Reprinted with permission from *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 2009, 82, 914-916. Copyright (2009) The Chemical Society of Japan.

- 1) E. S. Andreiadis, M. Chavarot-Kerlidou, M. Fontecave, V. Artero, *Photochem. Photobiol.*, **87**, 946 (2011).
- 2) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1890 (2009).
- 3) T. Yui, T. Tsuchino, T. Itoh, M. Ogawa, Y. Fukushima, K. Takagi, *Langmuir*, **21**, 2644 (2005).
- 4) T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, T. Tsuchino, K. Yano, T. Kajino, Y. Fukushima, T. Torimoto, H. Inoue, K. Takagi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 4585 (2006).
- 5) T. Yui, T. Hirano, K.-i. Okazaki, H. Inoue, T. Torimoto, K. Takagi, *J. Photochem. Photobiol. A*, **207**, 135 (2009).
- 6) T. Yui, Y. Kobayashi, Y. Yamada, K. Yano, Y. Fukushima, T. Torimoto, K. Takagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 931 (2011).
- 7) T. Yui, T. Tsuchino, K. Akatsuka, A. Yamauchi, Y. Kobayashi, T. Hattori, M. Haga, K. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **79**, 386 (2006).
- 8) T. Yui, Y. Mori, T. Tsuchino, T. Itoh, T. Hattori, Y. Fukushima, K. Takagi, *Chem. Mater.*, **17**, 206 (2005).
- 9) T. Yui, T. Tsuchino, H. Mino, T. Kajino, S. Itoh, Y. Fukushima, K. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **82**, 914 (2009).
- 10) N. Miyamoto, Y. Yamada, S. Koizumi, T. Nakato, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 4123 (2007).

著者紹介

松原 一喜 (まつばら かずき)

新潟大学大学院自然科学系材料生産システム系列・特任助教

略歴：2003年横浜国立大学工学部物質工学科卒、2008年東京大学大学院工学系研究科博士課程修了、2005-2008年日本学術振興会特別研究員、2008-2010年東京大学生産技術研究所特任助教、2010-2012年大阪大学産業科学研究所特任助教、2012年より現職。

現在の研究分野/テーマ：光電気化学、ナノ材料科学



由井 樹人 (ゆい たつと)

新潟大学大学院自然科学系材料生産システム系列・准教授

略歴：2002年都立大学工学研究科博士課程修了、2003-2005年名古屋大学工学研究科助手、2006-2009年日本化薬(株)研究員、2009-2012年東京工業大学理工学研究科特任助教を経て特任准教授、2012年より現職。

現在の研究分野/テーマ：光化学、触媒化学、光エネルギー変換



■関連学会レポート■

日本化学会第92春季年会 特別企画

信州大学工学部 岡田友彦

1. 概要と当日の様子

2012年3月28日に慶応義塾大学日吉キャンパスにおいて、日本化学会新領域研究グループ「低次元無機-有機複合系の光化学（世話人代表 川俣 純）」および「ナノスケール分子デバイス（世話人代表 谷口正輝）」の共催で、特別企画「次元性がもたらす新しい分子機能」および「分子デバイスと次元制御空間」を開催した。各研究グループのメンバーおよび関連の研究者から最先端かつ独創的な光/電子マテリアルデザインの提案や新規評価法の構築について、当該分野の将来像を描きながらの議論が交わされた。年会最終日にもかかわらず、多くの聴講者（公式な聴講者数最大120名、のべ1,075名）の来場もあり、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ください。

2. 特別企画講演 題目及び講演者（敬称略）の一覧

〔次元性がもたらす新しい分子機能〕

- 4S6-01 はじめに～次元制御によりもたらされる新しい機能～（山口大院医）川俣 純
- 4S6-02 無機ナノシートが形成する異方的柔構造と光機能（九工大院工）中戸 晃之
- 4S6-03 分子間相対配置の操作による光化学反応の制御（首都大院都市環境・JSTさきがけ）高木 慎介
- 4S6-04 金属錯体が形成する低次元ナノ空間内での高分子化学（京大院工）植村 卓史
- 4S6-05 超分子エンジニアリングによるエキゾチック色素集合体の創製（千葉大院工）矢貝 史樹
- 4S6-06 分子メカニカルデバイスの創製（東北大多元研）芥川 智行
- 4S6-07 白い粒子と黒い粒子で赤富士を描く（名大院工）竹岡 敬和

〔分子デバイスと次元制御空間〕

- 4S6-08 はじめに～分子デバイスと次元制御空間～（阪大産研）谷口 正輝
- 4S6-09 1次元単分子ワイヤの創成およびその電子伝導特性の解明（東工大理工）木口 学
- 4S6-10 電極表面における金属錯体の2次元組織化（熊本大院先導機構）吉本 惣一郎
- 4S6-11 新反応が拓く有機エレクトロニクス材料（東大院理・JST さきがけ）辻 勇人
- 4S6-12 金ナノ粒子とパルスレーザーの相互作用を利用したナノ加工（徳島大院工）橋本 修一
- 4S6-13 第一原理シミュレーションによる実在系分子伝導理論（産総研ナノシステム）中村 恒夫
- 4S6-14 ナノスケールの分子配線素子の合成と分子エレクトロニクスへの応用（京大院工）寺尾 潤

■会告■

・日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第1回サマーセミナー（兼 西日本ナノシート研究会第1回シンポジウム）「無機ナノシートとその周辺 - ハードマターとソフトマターの二面性」

□主催：日本化学会低次元系光機能材料研究会、協賛：日本化学会、日本粘土学会、日本セラミックス協会、高分子学会

会期：7月7日（土）13時～8日（日）

会場：福岡工業大学FITホール

・日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第1回研究講演会

□主催：日本化学会低次元系光機能材料研究会

会期：11月2日（金）開催予定

■編集後記■

日本化学会の研究会の一つとして、「低次元系光機能材料研究会」が設立された。「低次元構造の構築」と「光・電子機能の発現と制御」を共通したキーワードとして活動していくこととなる。その活動の中でも、定期的な研究講演会とともに重要な役割を果たすのが、このニュースレターであろう。記念すべき第一号には、巻頭言、トピックス、レビューともに、素晴らしい力作を掲載することが出来た。大変多忙な中、このような献身的なご執筆を頂き、執筆者の方々に感謝の意を表したい。今号では、その他、関連学会レポート、会告を掲載し、無事にニュースレターを発行することが出来た。執筆者の方々と合わせ、編集に携わった方々に感謝したい。しかし、会員全体にとって有意義なニュースレターとするためには、まだまだ多くの工夫が必要と考えられる。会員の皆様には、このニュースレターについて忌憚のないご意見を頂ければと思う。会告にはスケジュールの都合上、一部の予定しか掲載出来なかったが、その他多くの関連行事が予定されている。本研究会が会員諸子にとって有意義なものとなることを祈念して、編集後記の筆を置きたい。

平成24年7月

高木慎介

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科
takagi-shinsuke@tmu.ac.jp

編集委員

宇佐美久尚

信州大学 繊維学部

岡田友彦

信州大学 工学部

松尾吉晃

兵庫県立大学 大学院工学研究科