

博士論文審査報告書

論 文 題 目

Nanoscopic and Macroscopic Organization of
Cationic Cyanine Dyes
with Inorganic Layered Materials
無機層状結晶を利用した
カチオン性シアニン色素の
ナノおよびマクロスケールでの組織化

申 請 者

氏 名

宮元 展義
Nobuyoshi Miyamoto

専攻・研究指導
(課程内のみ)

2004 年 2 月

近年、新規な光デバイスやエネルギー変換材料等への応用の観点から、光機能性種を包含した無機有機ナノ複合体が注目を集めている。なかでも、無機層状結晶の層間に色素などの光機能性分子をインターカレートすることで得られる層間化合物では、層間の二次元場における機能種の配向・組織化・固定化に基づく特異な光機能が発現することがあり興味深い。このような系での物性発現・制御には、層間での色素の会合状態の制御や層面内方向での色素の配列制御が重要となる。しかしながら、層間または層表面における色素の配向や配列を高度に制御することは未だ困難である。また層間化合物はほとんどの場合微結晶として得られるため、異方的構造をマクロ物性に反映させることは困難であった。

このような現状に鑑みて、本論文では、高度に制御されたナノ構造とマクロスコピックな配列を併せ持つ複合体を構築し、その構造に基づくマクロ物性を発現させる試みを行っている。すなわち、強い色素間相互作用により高次の会合体を形成することが知られるシアニン色素をモデル色素として用い、様々な層状結晶と複合化させた際の色素の配向・会合・吸着の状態を検討することで、層状結晶を利用した色素の配向・微構造制御に関する一般的指針を提案している。また、層状結晶の剥離・分散を利用して配向薄膜およびリオトロピック液晶状態のホストを得る検討により、色素をマクロスコピックな異方性や柔軟性を有した状態で組織化するための新しい手法を提示している。

本論文は全8章より構成されている。

第1章では、無機層状結晶のインターカレーションと層剥離によるナノ材料の構築および光機能性種を含んだ層間化合物の応用について概説し、本研究の意義と目的を明らかにしている。

第2章から第4章では、ホスト-ゲスト相互作用に基づく色素の会合、会合体の微構造、および配向のナノスコピックな制御について検討している。

第2章では、5種類の粘土鉱物および層状ポリケイ酸塩マガディアイトに色素を吸着させ、その可視吸収スペクトルを比較することで、(1)吸着量が小さい場合、(2)アルキルアンモニウムが共吸着した場合、(3)層状結晶の粒径が小さい場合に、色素の会合が抑制されることを明らかにしている。さらに、会合体が形成される場合でも、層電荷など用いるホストの性質や反応条件によって、色素の会合数や会合体の微構造が変化することを明らかにしている。これらの成果は、層状結晶を用いた色素の組織化のための基礎的知見として重要である。

第3章では、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ の単結晶表面に3種類のシアニン色素会合体を吸着させ、その会合状態およびマクロ配向を検討している。偏光可視吸収スペクトルから、吸着したシアニン色素会合体の双極子モーメントがホスト結晶の結晶軸にそって一軸的に配向していること、配向の度合い・方向が色素によって異なることを見いだしている。 $K_4Nb_6O_{17}$ 表面では、

イオン交換サイトが一定の周期で配列し、その配列周期は結晶軸によって異なっている。このような異方的な層表面と色素の静電的相互作用が色素配向に寄与しているものと考察している。この検討は、層間化合物一般において面内方向での分子種の配向制御が可能であることを初めて明らかにしたものであり、その学術的意義は極めて大きい。また本手法は色素のみならず様々な機能分子に応用することが可能であり、マクロスコピックレベルの異方性をもつハイブリッド材料を構築するための新手法として期待され、応用面からも高く評価できる。

第4章では、層状チタン酸塩 $\text{Cs}_x\text{Ti}_{2-x/4}\square_{x/4}\text{O}_4$ および $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 層間への2種類のシアニン色素のインターカレーションと、得られた層間化合物での可視光誘起電子移動反応について検討している。シアニン色素は両ホストの層間でJ会合体を形成し、用いる色素・ホストによりその微構造が異なることが、可視吸収スペクトルより示されている。また ESR スペクトルおよび蛍光スペクトル測定から、光励起された層間の色素会合体から半導体性の層状チタン酸塩への電子移動反応を確認している。電子移動で生成した電荷分離状態は最長で 246 分の長い寿命を有していた。安定な可視光誘起電荷分離状態の実現は光エネルギー貯蔵・変換システムへの応用で重要なステップである。本系は層状結晶を利用することで、このような応用のための新規材料・モデルとして有用な複合体を創製できることを示したユニークな成果である。

第5章から第7章では層状結晶の剥離・分散を利用した層状結晶のマクロ形態制御と、得られた特異な形態のホストを利用したシアニン色素のマクロスコピックな組織化について述べている。

第5章では、層状チタン酸塩 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の剥離・再構築による自己保持性透明配向薄膜の作製と、得られた薄膜へのシアニン色素のインターカレーションを検討している。電荷密度の大きい層状結晶は層間の結合が強固であるため一般的に剥離は困難とされていたが、本章では超音波処理や水熱処理がこのような層状結晶の剥離に有効であることを明らかにしている。また得られた薄膜が形態を保ったまま色素をインターカレートすること、さらに取り込まれた色素が基板面と水平に配向していることを明らかにしている。以上、本章では層状結晶剥離のための新規な手法を提案した点に重要な意義がある。加えて、色素のマクロ配向が可能な薄膜を調製し、詳細な光化学的なキャラクタリゼーションが可能であることを示した点は高く評価できる。

第6章では、層状ニオブ酸塩 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ の剥離によるリオトロピック液晶の形成と液晶状態の層状結晶を利用したシアニン色素の組織化について述べている。クロスニコル下での明瞭な光学テクスチャを観察することで、ナノシート分散ゾルの液晶性を見いだしている。液晶は重力・剪断応力・界面張力によりマクロ配向した。さらに、 $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17}$ 単結晶を出発物質として用いることで非常に大きいナノシート（最大 $100\ \mu\text{m}$ ）を得、その後これを超音波処理することで幅広い範囲でのナノシートの粒径制御に成功している。得

られた様々な粒径・濃度のナノシートゾルの液晶性を比較検討し、ナノシートの粒径が大きいほど、また濃度が高いほど、液晶相の形成が容易であることを見いだしている。この結果は、排除体積効果に基いた理論的予測を種々の粒径の無機層状物質で系統的に実証した初めての例であり、その学術的意義はきわめて大きい。また本検討はナノシートの粒径に着目し、その制御を初めて実現したものであり、ナノシート化学の進展に新たな視点を与える独創的成果として高く評価できる。さらには、この液晶ゾルにシアニン色素を添加することで色素がナノシート上に固定され、液晶のマクロ配向を反映した色素配向が誘起されることを、明らかにしている。このように、本系は全く新しい色素の固定化媒体としても期待され、応用面からも高く評価できる。

第7章では、層状ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ とモンモリロナイトが混合したナノシートコロイド液晶ゾルによるシアニン色素の組織化について述べている。色素の移動を調べることで、色素がモンモリロナイトに選択的に吸着されることを示している。さらに乾燥したゾルの XRD 結果から、2種のナノシートのミクロ相分離を示している。これらの結果から、混合ナノシートゾルが、液晶性と不均一な吸着場を有する新しい反応場・組織化媒体として応用できることを提案している。このようにナノシートの混合という新しい視点で、秩序構造の構築と応用展開を提案した意義深い成果である。

第8章では、本論文で得られた結果を総括している。

以上、本論文は様々な層状結晶に吸着したシアニン色素の会合・配向状態の検討から、ゲスト-ゲストおよびゲスト-ホスト相互作用を相補的に利用した色素の配向・会合の制御が可能となることを明らかにしている。特に面内異方的な色素配列の制御が可能であることを示したのは先駆的成果として特筆すべき内容である。さらに、層状結晶の剥離・分散を利用することで、上記のようなナノスコピックな色素の組織化に加え、マクロスコピックな制御およびコロイド化学的な物性の制御が可能であることを示している。これらの成果は、層状結晶の特徴を利用した機能性無機有機ナノ複合材料を構築するための新しい指針を提示し、新しい機能を有するナノ材料の創製と新分野開拓に大きく貢献するものである。よって本論文は博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2004年1月

審査員	(主査)	早稲田大学教授	工学博士 (早稲田大学)	黒田 一幸
		早稲田大学教授	工学博士 (早稲田大学)	逢坂 哲彌
		早稲田大学教授	工学博士 (早稲田大学)	菅原 義之
		早稲田大学助教授	博士 (工学)	小川 誠
		東京農工大学助教授	博士 (工学)	中戸 晃之