

氏 名	フジムラ タクヤ 藤村 卓也
所 属	都市環境科学研究科 都市環境科学専攻 分子応用化学域
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	都市環境博 第 153 号
学位授与の日付	平成 27 年 3 月 25 日
課程・論文の別	学位規則第 4 条第 1 項該当
学位論文題名	Nanostructure Control and Photochemistry in Inorganic Nano-sheet Materials(無機ナノシート材料におけるナノ構造制御と光化学)
論文審査委員	主査 准教授 高木 慎介 委員 教 授 春田 正毅 委員 教 授 宍戸 哲也 委員 特任教授 井上 晴夫

### 【論文の内容の要旨】

光合成の初期課程において重要な役割を果たす光捕集系は、適切な性質を持った分子がナノレベルにおいてその集合構造が制御され、高い機能性を発現している。これに代表される様に、分子の集合構造を制御する事は、より高度な機能性発現に向け非常に重要であると考えられる。当研究室では無機ナノシートである粘土鉱物をホスト材料として用い、ゲスト分子として多価カチオン性色素を用いてきた。現在までの検討により、ホスト表面の平均負電荷間距離とゲスト分子内の正電荷間距離が $\pm 0.2 \text{ nm}$  以内で一致した時、ゲスト分子が粘土ナノシート表面に無会合吸着し、その平均分子間距離が約  $2.4 \text{ nm}$  と高密度の集合構造を構築する事を見いだしている（サイズマッチング則）。本研究ではこの分子集合構造の知見を飛躍的に発展させるべく、(1)二次元平面内の展開：配列させるゲスト材料の新たな展開として、金ナノ粒子を配列させる事、(2)三次元への展開：二次元平面内において制御された構造を三次元へと拡張すべく、色素・ナノシート複合体の積層構造を構築する事を目指した。

本論文では 1 章で研究背景と研究目的を、2 章から 4 章までは金ナノ粒子の配列操作について、5 章、6 章では色素・ナノシート複合体の積層構造の構築について述べる。

#### (1) 二次元平面内の展開(金ナノ粒子配列操作)

2 章では粘土上の均一な負電荷を利用した、金ナノ粒子の配列を試みた。粘土上の負電荷に金前駆体を吸着させ、還元剤を加える事で金ナノ粒子を粘土表面に生成させた(化学的還元法)。スターラーで攪拌しながら上述の操作を行なった場合、TEM 観察時に粒径のばらつ

きや金ナノ粒子の凝集が観測された。これは前駆体の吸着や還元剤添加時の不均一性が原因であると考察し、これらのプロセスにおいて理想的な混合方法と考えられるストップフロー法を用いた。これにより金ナノ粒子の凝集をある程度抑制し、比較的分散性の良い金ナノ粒子を得る事に成功した(平均粒径 = 3.0 nm)。しかしながら依然として凝集した金ナノ粒子が観測された。これを解決するため、3 章では粘土表面をカチオン性ポルフィリンで修飾し、立体的に金ナノ粒子の凝集を抑制しようと試みた。この方法により、金ナノ粒子の凝集はほとんど抑制され、非常に小さい粒子径の金ナノ粒子(平均粒子径 = 1.3 nm)を得る事に成功したが、配列には至らなかった。そこで 4 章では光反応を用いた金ナノ粒子生成について検討した。具体的なメカニズムを以下に述べる。①粘土上に吸着したポルフィリンの吸収波長に相当する 450 nm 光によりポルフィリンを励起、②電子供与体であるトリエチルアミン(TEA)からの電子移動によりポルフィリンアニオンラジカルを生成、③ポルフィリンアニオンラジカルによる金前駆体の還元、金ナノ粒子の生成を期待した。この方法を使用した場合、粘土上に配列したポルフィリン自身が還元剤の役割を果たし、金ナノ粒子生成の核となるため、析出する金ナノ粒子はポルフィリンの吸着構造を反映し、配列すると考えられる。この方法により、微細な金ナノ粒子を非常に高密度状態で粘土ナノシート状に生成する事に成功した(平均粒子径 = 1.5 nm)。また生成した金ナノ粒子の平均中心間距離は 2.3 nm と、ポルフィリン分子の中心間距離(2.4 nm)とほぼ同様であり、金ナノ粒子の集合構造は、色素分子の集合構造を反映していると考えられる。以上のように、本章では新規ゲスト材料として無機ナノ粒子である金ナノ粒子を選択し、化学的還元反応と光増感反応による金ナノ粒子の生成および集合構造の構築を検討した。金ナノ粒子の集合構造構築に向け、有機分子の集合構造を鋳型とする新たな手法を提案した。

## 2)三次元への展開(積層構造の構築)

5 章では三次元構造の作成と粘土ナノシート層間における色素の光化学的挙動について述べる。ガラス基板上に膜状の粘土ナノシート積層体を作成後、カチオン性ポルフィリンをインターカレートし、ポルフィリン-粘土ナノシート複合体膜を作成した。得られた複合体膜は可視域で十分に透明であり、通常の分光学的検討が可能であった。複合体膜の評価は UV-Vis 吸収スペクトル、蛍光スペクトル、蛍光量子収率測定、XRD パターン、導波路直線二色性スペクトル、AFM 測定から行なった。これらの結果からポルフィリン分子は粘土のカチオン交換容量に対し 35%まで無会合状態でインターカレートされ、その構造は粘土シートとポルフィリン分子が交互に積層された構造であると考察した。飽和状態における平均分子間距離は 2.9 nm と算出され、またポルフィリンは高密度吸着状態にも関わらずその光活性を維持していた。6 章では複合体膜の応用例について検討した。特定のカチオン性金属ポルフィリンは、相対湿度に応答して可逆的な色調変化が観測された。これは相対湿度の変化に応答した粘土ナノシート層間距離の変化に伴い、ポルフィリンの meso 位置換基の平面化構造に変化が生じたためと考えられる。以上のように、本章では粘土ナノシートを積層させ、二次元平面内における集合構造を三次元方向へと拡張した。またこの複合体膜

は相対湿度によりその層間距離が変化し、色調が可逆に変化するという興味深い物性を見いだした。