

令和 5 年 10 月 23 日現在

機関番号：17104

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05667

研究課題名(和文) 粘土と静電反発する色素とのハイブリッド化による新奇な発光材料の開発

研究課題名(英文) Development of novel photofunctional materials through hybridization of negatively charged colloidal clay particles and anionic dyes

研究代表者

中戸 晃之 (Teruyuki, Nakato)

九州工業大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：10237315

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：負電荷を帯びた粘土粒子のコロイド中で、アニオン性色素が水溶液中とは異なる分光学的性質や光化学反応を示すことを明らかにした。粘土コロイド中でのアニオン性キサンテン色素の吸収スペクトルと発光スペクトルおよび発光強度が、粘土濃度に依存して変化した。色素種、粘土鉱物種による違いも見いだした。その原因として、ともに負電荷をもつ色素分子と粘土粒子との間に、何らかの引力的相互作用が働いていることが示唆された。また、粘土コロイド中でのアニオン性アゾベンゼンの光異性化の反応速度が、水溶液中とは異なることも見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、粘土コロイドが多様なアニオン性色素のさまざまな光過程に、普遍的に影響を及ぼすことを実験的に明らかにした。これまでの粘土-色素相互作用の研究では、粘土はアニオン性色素の物性に影響を与えないことが暗黙の了解であったが、本研究はこれを覆したものである。粘土-色素相互作用、あるいはより一般化して粘土-有機相互作用の描像を変革し、粘土-色素相互作用にもとづく新素材開発の戦略を根底から変え得る学術的意義を有する。

研究成果の概要(英文)： In colloids of negatively charged clay particles, anionic dyes showed spectroscopic properties and photochemical reactions different from those in homogeneous aqueous solutions. Spectroscopic behavior of anionic xanthene dyes in clay colloids were affected by the coexisting clay particles; spectral shapes and emission intensity depended on the clay concentration. The spectroscopic behavior also depended on the dye species and clay mineral species. Presence of certain attractive interactions between the dye molecules and the clay particles, both of which are negatively charged, was suggested. Influence of colloidal clay particles was also found for photoisomerization of an anionic.

研究分野：無機材料化学、コロイド科学、光化学

キーワード：粘土 コロイド アニオン色素 吸収スペクトル 発光スペクトル キサンテン アゾベンゼン

1. 研究開始当初の背景

粘土は、紫外～可視域で無色透明で光散乱が少なく、水中で安定なコロイドを形成し、薄膜などに成形できる。よって粘土は、色素など光機能分子の理想的な固定化媒体と目されてきた。一方、色素の用途の一つに発光があり、レーザー発振やセンサーなど多くの分野で用いられている。しかし共通の課題として、色素が高効率・高強度で発光する固体材料がほとんどないことがある。一般に、色素を固体にすると、分子の凝集による相互作用増大によって発光効率が低下（濃度消光）するからである。近年、分子を凝集させると発光効率が向上する色素も開発されているが、種類は限られている。このような背景から、粘土に発光色素を固定化させる材料開発が数多く行われてきた。粘土に発光色素を吸着させると、色素の分子運動が抑制され、熱運動による無輻射失活が低減する。これにより、粘土-色素ハイブリッドにおいて、発光の長寿命化や効率向上が達成される。

しかし、粘土には色素の固定化媒体として大きな制約がある。それは、カチオン性色素に対してしか使えないことである。なぜなら、粘土への色素の吸着は、負電荷を帯びている粘土粒子との静電引力によって起こるからである。発光材料として期待される色素にはアニオン性のものも多い。これらを粘土とハイブリッド化させるには、吸着用官能基を有機合成によって付加する、界面活性剤と共吸着させるなどの方法があるが、いずれも煩雑で、吸着に至る過程で色素のすぐれた物性が失われることも多い。

2. 研究の目的

このような背景から、本研究では、アニオン性の発光色素を粘土とハイブリッド化させ、さらに固体材料として用いる新たな戦略を提示することを当初の目的とした。粘土粒子に同符号の電荷をもつ分子を安定に保持させる方法は存在しないため、まずは、粘土粒子コロイドのゲル化を利用して打破することをめざした。具体的には、粘土粒子コロイドがゲル化する性質を利用して、粘土コロイドの物理ゲルにアニオン性発光色素を包埋させる方法を検討した。ゲル環境によって色素の発光効率の増大をはかる。アニオン性色素はコロイド中の粘土粒子と静電反発するが、コロイド自体をゲル化させれば粘土に対して色素を固定化できる。ゲルは、色素分子の運動を制限するので、溶液と比べて発光効率の増大が期待できる。

しかし研究を進める中で、ある種のアニオン性色素が、発光強度だけでなく、吸収・発光スペクトルの形状をも、粘土コロイド中で変化させることがわかった。この結果は、アニオン性色素の分光学的挙動に及ぼす粘土コロイドの効果が、当初予想した発光強度の増大のような単純なものではないことを意味する。それに伴い、アニオン性色素の光物性に対する粘土コロイドの影響は、分光学的挙動のような光物理過程だけでなく、光化学過程にも及ぶ可能性も考えなくてはならない。

以上より、本研究の最終的な目的は、アニオン性色素の光物性に及ぼす粘土コロイドの影響を、光物理過程と光化学過程の両面から検討することとした。光物理過程としてはアニオン性キサンテン色素の光吸収・発光を、光化学過程としてはアニオン性アゾベンゼンの光異性化を、それぞれ取り上げ、これらの光過程に対する粘土コロイドの影響を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) アニオン性キサンテン色素の分光学的挙動に及ぼす粘土コロイドの影響

アニオン性色素として、分子構造の類似したエオシン B (以下 EB と表記) とローズベンガル (以下 RB と表記) の 2 種類を用いた (図 1)。粘土コロイドは、合成ヘクトライト (商品名ラポナイト XLG) と合成サポナイト (商品名スメクトン A) の 2 種類の粘土から調製した。ホウ酸緩衝液 (pH9.1) に粘土粉末を加えてコロイドを調製し、色素を加えた。分光学的挙動の評価は、一般的な可視吸収スペクトル、蛍光スペクトルによって行った。

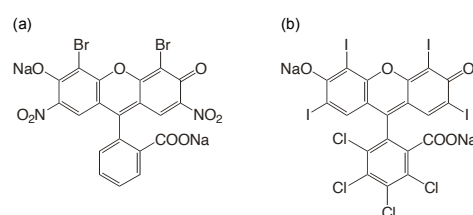


図 1. (a)エオシン B (EB) と (b)ローズベンガル (RB) の構造.

(2) アニオン性アゾベンゼンの光異性化に及ぼす粘土コロイドの影響

Azobenzene-4,4'-dicarboxylate (以下 Az⁻ と表記) をアニオン性アゾベンゼンとして用いた。粘土コロイドは合成ヘクトライト (商品名ラポナイト XLG) から調製した。純水に粘土粉末を加えてコロイドを調製し、色素を加えた。アゾベンゼンの光異性化反応の評価は、一般的な可視吸収

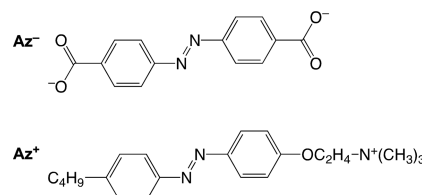


図 2. (a)エオシン B (EB) と (b)ローズベンガル (RB) の構造.

スペクトルによって行った。

4. 研究成果

(1) アニオン性キサンテン色素の分光学的挙動に及ぼす粘土コロイドの影響

図3に、合成ヘクトライトコロイド中のEBの可視吸収および蛍光スペクトルを示す。吸収スペクトルでは、粘土濃度が増大するに連れ、長波長側に肩が現れ、ピーク位置も長波長シフトしている。また、等吸収点が見られる。蛍光スペクトルでは、粘土濃度の増大にともない、ピーク位置の長波長シフトと、蛍光強度の増大が見られる。これらより、粘土コロイド中のEBは、水溶液中とは異なる分光学的挙動を示すことがわかる。

図4は、粘土濃度 20 g L^{-1} のコロイドに対して、超遠心分離による粘土の除去と再添加を繰り返したときの吸収、蛍光スペクトルの変化を示す。コロイド (b) から粘土を除去すると (c)、吸収と蛍光のピーク波長は短波長シフトして水溶液 (a) と近くなり、蛍光強度も水溶液と同レベルまで弱くなる。これに粘土を再度加えると (d)、吸収、蛍光のピーク波長は再度長波長シフトし、蛍光強度も増大する。再び超遠心分離を行って上澄み液のスペクトルを測ると (e)、水溶液と近いピーク波長に戻る。これらより、粘土コロイド中でのEBの吸収スペクトル、蛍光スペクトルの変化は粘土によるものであり、粘土の加除によって可逆的に起こることがわかる。

なお、1回目の超遠心分離後の上澄み液 (図4A(c)) 中のEB濃度は $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ で、初期濃度 $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ の半分以下であり、EBの過半が超遠心分離後に沈殿相に移行したことがわかる。この結果は、EBアニオンと粘土粒子との間に引力相互作用が働いていることを、間接的に示す。

粘土を合成ヘクトライトのままとし、色素をRBに変えて同様の実験を行ったところ、水溶液、粘土コロイドとも、同じ吸収、蛍光スペクトルを示した。また、RBのコロイドを超遠心分離して得た上澄み液は、もとの粘土コロイド (およびRB水溶液) とほぼ同じ吸収強度を示した。これらより、RBアニオンと粘土との間の引力相互作用は非常に弱く、そのために水溶液と粘土コロイドが同じ分光学的挙動を示すと解釈できる。構造が類似したRBとEB (図1) の間でも、粘土との相互作用には違いがあることを示している。

これに対して、粘土を合成ヘクトライトから合成サポナイトに変え、色素をEBとして同様の実験を行った場合は、合成ヘクトライトを用いた場合とほぼ同じ結果が得られた。ただし、サポナイトを用いたときの方が、粘土コロイド中でのスペクトルのピーク位置のシフトが、より強く現れる傾向がみられた。

以上より、アニオン色素には、粘土コロイド中で、粘土粒子と相互作用して水溶液とは異なる分光学的挙動を示すものがあること、色素アニオンと粘土粒子との相互作用の強さは色素や粘土鉱物の種類によって異なることを、実験的に明らかにした。

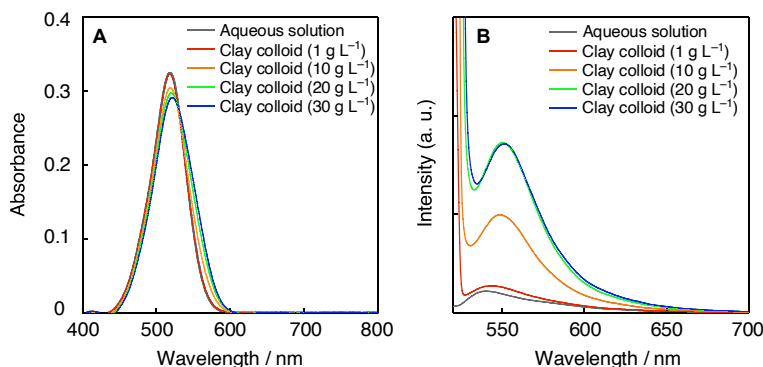


図3. 合成ヘクトライトコロイド (pH9.1) 中のEBの (A) 可視吸収、および (B) 蛍光スペクトル。EB濃度は $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。吸収スペクトルは、粘土粒子による散乱を差し引いたもの。

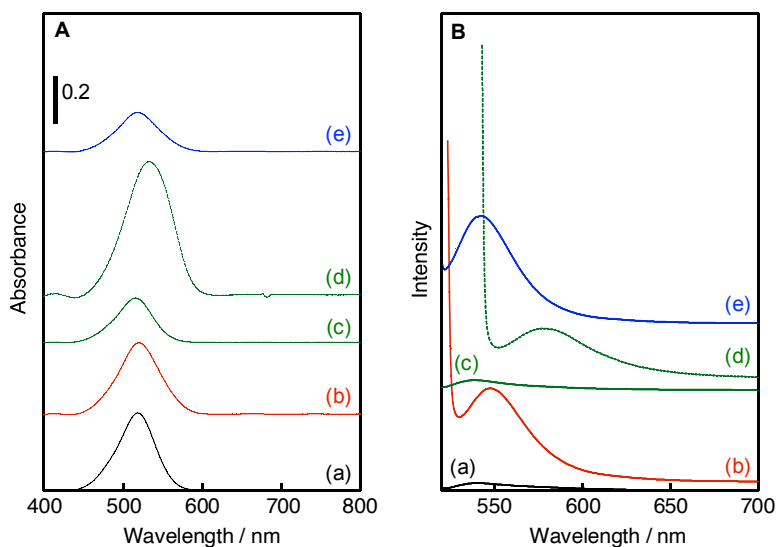


図4. (a) 水溶液、(b) 合成ヘクトライトのコロイド (20 g L^{-1})、(c) (b)を超遠心分離して得た上澄み液、(d) (c)に合成ヘクトライトを加えたコロイド、(20 g L^{-1})、(e) (d)を超遠心分離して得た上澄み液の (A) 可視吸収、および (B) 蛍光スペクトル。初期EB濃度は $7.0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 。吸収スペクトルは、粘土粒子による散乱を差し引いたもの。

(2) アニオン性アゾベンゼンの光異性化に及ぼす粘土コロイドの影響

図 5 に、水溶液中および粘土コロイド中での Az の光異性化反応の測定結果をまとめて示す。Az は、水溶液中でほぼ trans 体として存在し、紫外光照射により trans 体から cis 体へ異性化し、可視光照射および熱により trans 体へ戻る。これらの挙動は紫外可視吸収スペクトルによって観察でき、図 5A~F でも、trans 体の吸収が紫外光照射により減少し可視光照射で回復することが見て取れる。

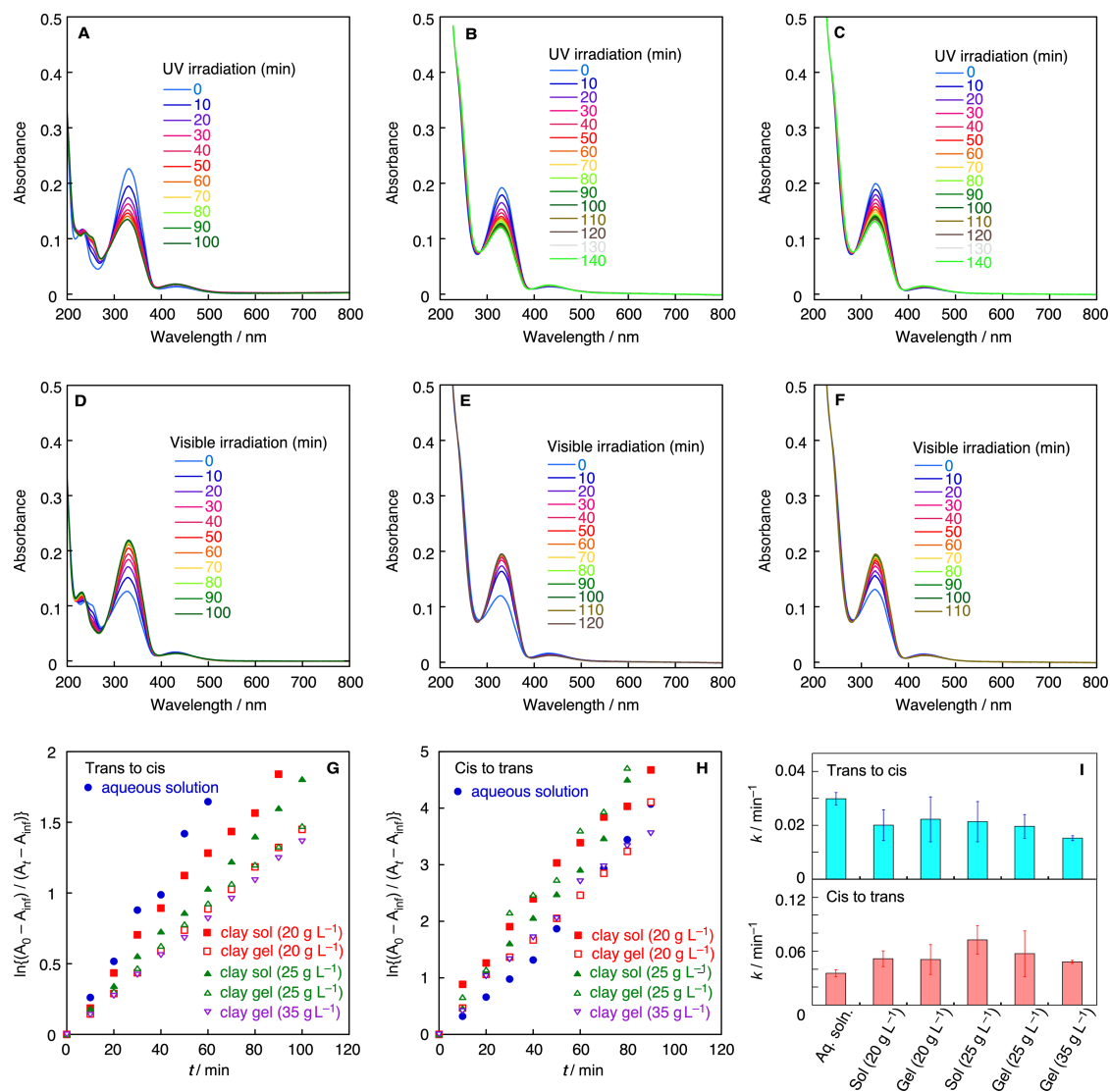


図 5. Az の紫外光照射による trans 体から cis 体へ光異性化と可視光照射による cis 体から trans 体への光異性化にともなう紫外可視吸収スペクトルの変化、吸収スペクトルより求めた経時変化、経時変化より求めた 1 次反応速度定数のまとめ。(A)紫外光照射に伴う Az 水溶液の吸収スペクトル変化、(B)紫外光照射に伴う粘土コロイド (20 g/L、ゾル状態) 中での Az の吸収スペクトル変化、(C)紫外光照射に伴う粘土コロイド (20 g/L、ゲル状態) 中での Az の吸収スペクトル変化、(D)可視光照射に伴う Az 水溶液の吸収スペクトル変化、(E)紫外光照射に伴う粘土コロイド (20 g/L、ゾル状態) 中での Az の吸収スペクトル変化、(F)紫外光照射に伴う粘土コロイド (20 g/L、ゲル状態) 中での Az の吸収スペクトル変化、(G)trans 体から cis 体への光異性化の経時変化 (1 次反応プロット)、(H)cis 体から trans 体への光異性化の経時変化 (1 次反応プロット)、(I)水溶液およびさまざまな濃度の粘土コロイド中でのアゾベンゼン光異性化の 1 次反応速度定数。

水溶液 (図 5A, D) と粘土コロイド (図 5B, C, E, F) との比較では、定性的にはほぼ同様のスペクトル変化で、いずれも 1 次反応になっているため、吸着による反応阻害のようなことは起こっていない。

しかし、反応速度定数 (図 5I) を見ると、粘土濃度や粘土コロイドの状態 (ゾル・ゲル) による違いが見られる。具体的には、trans 体から cis 体への異性化は、粘土コロイド中の方が水溶液

中より遅いが、cis 体から trans 体への反応は粘土コロイド中の方が速い。粘土濃度の影響については、濃度が低くても高くても反応が遅くなる。粘土コロイドの状態の影響については、ゲル状態の方が反応が遅い傾向があるが、例外もある (20 g/L 粘土コロイド中での trans 体から cis 体への異性化)。

これらより、負電荷を帯びている粘土粒子の水性コロイドが、アニオン性アゾベンゼンの光異性化に影響を与えることがわかった。

以上を要するに、アニオン性表面をもつ粘土粒子のコロイドが、アニオン性色素の分光学的挙動や光化学反応に影響を与えることを実証した。粘土の影響は、異なる分子構造のアニオン性色素に認められ、光物理過程である分光学的挙動と光化学過程である光反応のいずれでも観察された。また、分光学的挙動へのインパクトは、色素の分子構造や粘土鉱物種によって異なった。

すなわち、粘土コロイドが多様なアニオン性色素のさまざまな光過程に、普遍的に影響を及ぼすであろうことを実験的に明らかにした。これまでの粘土と色素との相互作用では想定されていなかった現象であり、粘土と色素との複合化を利用する今後の材料開発に、新たな観点を提供する成果であると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 5件）

| | |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名 Teruyuki Nakato,* Wataru Ishitobi, Miho Yabuuchi, Masaya Miyagawa, Emiko Mouri, and Yusuke Yamauchi | 4. 巻 37 |
| 2. 論文標題 Electrically Induced Alignment of Semiconductor Nanosheets in Niobate - Clay Binary Nanosheet Colloids toward Significantly Enhanced Photocatalysis | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Langmuir | 6. 最初と最後の頁 7789-7800 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.1c01051 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 Teruyuki Nakato,* Thipwipa Sirinakorn, Wataru Ishitobi, Emiko Mouri, and Makoto Ogawa | 4. 巻 94 |
| 2. 論文標題 Cooperative Electric Alignment of Colloidal Graphene Oxide Particles with Liquid Crystalline Niobate Nanosheets | 5. 発行年 2021年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 2871-2879 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20210314 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 該当する |
| 1. 著者名 T. Nakato, W. Ishitobi, E. Mouri | 4. 巻 26 |
| 2. 論文標題 Electric Alignment of Liquid Crystalline Binary Colloids of Micrometer-sized Niobate and Clay Nanosheets | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Clay Science | 6. 最初と最後の頁 17-24 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjclayscience.MS-21-13 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |
| 1. 著者名 Mouri Emiko, Kajiwara Kei, Kawasaki Shuhei, Shimizu Yusuke, Bando Hikaru, Sakai Hideki, Nakato Teruyuki | 4. 巻 12 |
| 2. 論文標題 Impacts of negatively charged colloidal clay particles on photoisomerization of both anionic and cationic azobenzene molecules | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 RSC Advances | 6. 最初と最後の頁 10855 ~ 10861 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra01020h | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------------|
| 1. 著者名 Nakato Teruyuki、Kawanami Yoshiki、Taninaka Keisuke、Mouri Emiko | 4. 巻 95 |
| 2. 論文標題 Negatively Charged Clay Particles Influence Spectroscopic Properties of Anionic Organic Dyes in Aqueous Colloids | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan | 6. 最初と最後の頁 1486 ~ 1490 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20220229 | 査読の有無 有 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

| | |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名 中戸 晃之 | 4. 巻 68 |
| 2. 論文標題 粘土鉱物による機能材料作製 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 化学と教育 | 6. 最初と最後の頁 364 ~ 367 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20665/kakyoshi.68.9_364 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

| | |
|---|---------------------|
| 1. 著者名 中戸 晃之 | 4. 巻 59 |
| 2. 論文標題 無機ナノシート液晶の発見と展開 | 5. 発行年 2020年 |
| 3. 雑誌名 粘土科学 | 6. 最初と最後の頁 46-51 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11362/jcssjnendokagaku.59.2_46 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である) | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 4件 / うち国際学会 3件)

| |
|--|
| 1. 発表者名 中戸晃之, 石飛 涉, 毛利恵美子 |
| 2. 発表標題 二オブ酸 - 粘土2成分系ナノシートコロイドの電場配向と光触媒応用 |
| 3. 学会等名 第64回粘土科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 渡部 剛, 石飛 渉, 毛利恵美子, 中戸晃之 |
| 2. 発表標題 ニオブ酸-粘土混合ナノシートコロイドの電場配向における周波数の影響 |
| 3. 学会等名 第64回粘土科学討論会 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 T. Nakato, W. Ishitobi, E. Mouri |
| 2. 発表標題 Photocatalytic decomposition controlled by liquid crystalline binary nanosheet colloids of niobate and clay in an electric field |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--------------------------------------|
| 1. 発表者名 中戸晃之, 石飛 渉, 毛利恵美子 |
| 2. 発表標題 ニオブ酸 粘土2成分系ナノシートコロイドの電場配向 |
| 3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 中戸晃之 |
| 2. 発表標題 コロイドプロセスによる無機ナノシートのソフト集積と機能発現 |
| 3. 学会等名 日本セラミックス協会第54回基礎科学部会セミナー (招待講演) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 E. Mouri, C. Ogami, T. Fukumoto, T. Nakato |
| 2. 発表標題 Structural Coloration Developed by Oxide Nanosheet Colloids |
| 3. 学会等名 Pacifichem 2021 (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名 中戸晃之, 川浪祥希, 谷中佳祐, 毛利恵美子 |
| 2. 発表標題 粘土コロイド中でのアニオン色素の分光学的挙動 |
| 3. 学会等名 第65回粘土科学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 渡部剛, 新宅真仁, 鈴木康孝, 毛利恵美子, 川俣純, 中戸晃之 |
| 2. 発表標題 粘土ナノシート液晶の電場配向における色素吸着の影響 |
| 3. 学会等名 第65回粘土科学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Nakato |
| 2. 発表標題 Photofunctions of Anionic Dyes in the Presence of Negatively Charged Colloidal Clay Particles |
| 3. 学会等名 5th Int. Conf. on Nanospace Materials (ICNM 2022) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 T. Watanabe, M. Shintaku, Y. Suzuki, E. Mouri, J. Kawamata, T. Nakato |
| 2. 発表標題 Effects of Dye Adsorption on Electric Alignment of Liquid Crystalline Clay Nanosheets |
| 3. 学会等名 5th Int. Conf. on Nanospace Materials (ICNM 2022) (招待講演) |
| 4. 発表年 2022年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 | | | |
|---------|----------------------|--|--|--|
| オーストラリア | クイーンズランド大学 | | | |
| タイ | ウィティヤシリメティー科学技術大学院大学 | | | |