

令和 5 年 6 月 19 日現在

機関番号：15501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05403

研究課題名(和文)粘土層間のフレキシブルさを利用したクロミズム材料の開発

研究課題名(英文)Chromic material consisting of clay-organic molecule

研究代表者

鈴木 康孝 (Suzuki, Yasutaka)

山口大学・大学院創成科学研究科 准教授

研究者番号：30634753

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)：本研究は、物質のフレキシビリティに着目した研究を行なった。特にナノシートは、原子レベルの厚みとそれに比べて1000倍以上のサイズの広がりを持つ物質であるため、形状に依存した柔らかさを有する材料である。この材料を巧みに利用することで、外場応答性のソフトな材料を開発した。ナノシートが多数スタッキングした硬い固体材料中で生じるナノシートの外部との物質のやりとりを利用したセンシング材料、コロイド中のナノシートに外部から物質が投入されることで生じるナノシートの形態変化も新たに発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノシート-有機化合物ハイブリッド材料は、有機化合物が潜在的に持つ電子的性質を最大限引き出しうる材料であることに加え、無機化合物が持つ加工性・安定性・耐久性を併せ持つ。そのため、センシング材料、発光材料、人工光合成材料などのさまざまな電子・光機能性材料への応用が期待されている。本研究でもたらされた知見は、クロミズム材料のみならず、層間環境の機能への影響が大きい上述の機能性材料の特性改善にも有用となる。したがって、ハイブリッド材料開発の学理の発展に寄与するのに加え、将来的には高機能なデバイスの創造にもつながり、持続可能な社会の実現への貢献が可能である。

研究成果の概要(英文)：This study focused on the flexibility of the material. In particular, nanosheets are materials with shape-dependent softness because they have atomic-level thickness and a lateral size more than 1000 times greater than their thickness. By utilizing this material, we developed a soft material that is responsive to external fields. We have also discovered new sensing materials that utilize the exchange of matter with the outside of nanosheets that occurs in a hard solid material with many stacked nanosheets, and nanosheet morphology changes caused by external input of matter to nanosheets in colloids.

研究分野：物理化学

キーワード：ナノシート 無機-有機複合材料 レーザー分光

### 1. 研究開始当初の背景

粘土鉱物は無機層状化合物の一種で、その層間には有機物を取り込ませることが可能である。我々の研究グループは、粘土層間の環境が外部刺激によって容易に変化させられるフレキシブルな場であることに着目し、粘土-有機化合物ハイブリッドに取り込まれた有機化合物の光機能を外部刺激によりスイッチできる材料

を創出した(J. Phys. Chem. C, 2016, Appl. Clay Sci., 2017)。粘土鉱物の層間に取り込まれた有機化合物が特異的な性質を示すことは古くから知られており、有機化合物の仕込み量を変えるという「静的」な手法により光機能性を制御する研究例は数多い。一方、粘土鉱物の層間環境を外部刺激により「動的」に制御し、取り込まれた有機化合物の光学特性をスイッチングすることを世界に先駆け実現したのは我々のグループである。

有機化合物を基盤とするクロミズム材料は、ジアリールエテンに代表されるフォトクロミック分子がよく知られているが、これらの材料では有機化合物内の化学結合の組み換えにより性質がスイッチングする。一方我々の系で有機化合物は、層間環境、すなわち分子周辺の環境の変化に伴い性質を変化させているため、性質のスイッチングに際して結合の組み換えは生じない。したがって、一般的な有機化合物を基盤とするクロミズム材料に比べて、飛躍的に高いスイッチング耐性を持っている。

### 2. 研究の目的

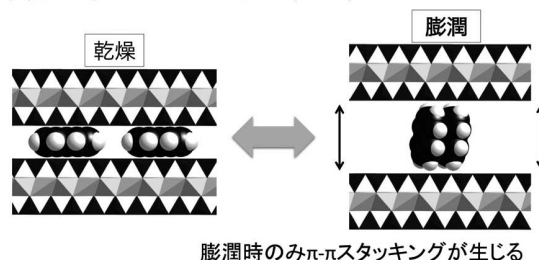
研究当初は、ホスト材料としては、粘土鉱物に焦点を当てた研究を行なった。研究の進展とともに、粘土鉱物以外のナノシートも利用して研究を進展させてきた。ナノシートは、原子レベルの厚みとそれに比べて1000倍以上のサイズの広がりを持つ物質であるため、形状に依存した柔らかさを有する材料である。この材料のソフトさを巧みに利用することで、外場応答性のソフトな材料の開発を目指した。

### 3. 研究の方法

粘土鉱物の層間に存在する水は、①粘土の層表面や交換性イオンに配位している配位水と、②バルク水に大別できる。粘土鉱物を脱水すると、層や交換性イオンとは何の相互作用も持たないバルク水が先に抜け、配位水のみが残った状態を作れること、残った配位水は、プロトン供与性を有することが1970年代に報告されている(レビュー: Yariv, Inter. Rev. Phys. Chem., 1992, 11, 345.)。そこで、pH指示薬を層間に導入したハイブリッドを作製し、加熱に伴う脱水により劇的に色が変わる材料を開発することを目指した。

有機物を含まない粘土では、バルク水の脱離は、常温から120°Cの範囲で連続的に生じる事が知られている。しかしながら、有機物を取り込んだハイブリッドにおける脱水挙動は研究例がない。そこで、層間へのpH指示薬の導入量を系統的に変化させた試料を用い、pH指示薬の導入量とハイブリッドの状態での脱水挙動との関係を熱重量分析(TG)測定により明らかにする。脱水のプロセスに伴って、取り込まれたpH指示薬が感じるpHは温度の上昇に伴って連続的に変化する材料が得られると考えられる。

無機ナノシートの層間隔の変化に伴い、層間に取り込まれた有機化合物にもたらされる周辺環境の変化の一例

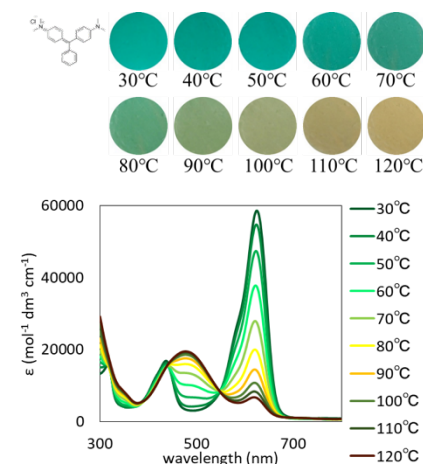


膨潤時のみ $\pi$ - $\pi$ スタッキングが生じる

#### 4. 研究成果

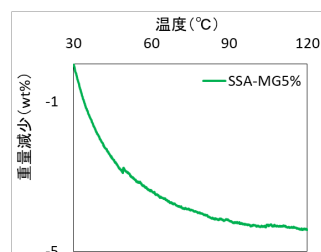
##### ・温度の変化に応答するクロミズム材料

ここでは、一例として色素としてマラカイトグリーン、粘土鉱物として合成サポナイトを用いて作成したハイブリッドの温度による色調変化を示している。120℃まで加熱すると色素の色が緑色から茶色へと徐々に変化する様子が見られた。120℃まで加熱したハイブリッド膜を室温、大気中で放冷すると色が元に戻った。また、130℃以上に加熱してもこれ以上の色調変化は観察できなかった。200℃で30分間、250℃で15分間加熱するとハイブリッド膜はいずれも白色を示し、室温大気中で放冷しても白色のままであった。

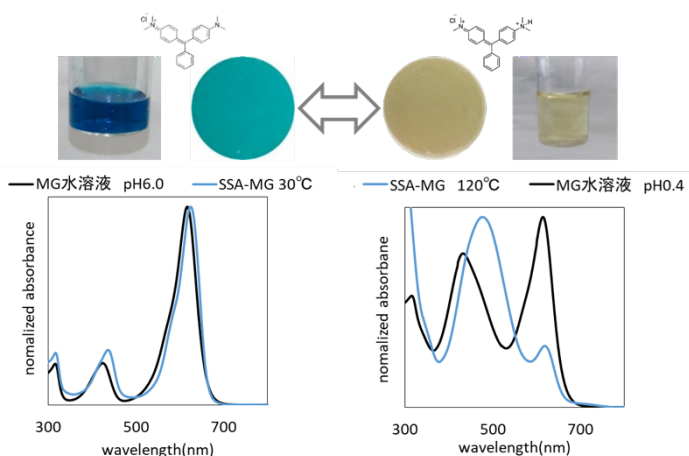


加熱温度が高すぎると層間の分子は分解していると考えられる。この変化を吸収スペクトルを使ってモニターした。30℃でモル吸光係数が大きかった625nmのピークは加熱に伴い減少し、80～90℃の間で480nmの新しいピークと大きさが逆転した。120℃では625nmのピークは480nmの新しいピークの1/3のモル吸光係数にまで減少した。吸収スペクトルの変化は写真の色からは認識できない30～70℃の間でも連続的に起こっており、625nmと480nmのピークの大きさの割合が写真の色に反映されている。吸収スペクトルの変化は、加熱に伴う脱水に起因すると考えられる。

加熱による変化として、粘土鉱物は脱水による重量減少が起こることが知られている。ハイブリッドでも同様の重量変化が起こるのかを確認するために、TG測定を行った。図に作成直後のSSA-MGハイブリッドの重量変化率を示す。SSA-MGハイブリッド粉末は120℃に加熱した際、連続的な重量減少を起し、30℃のハイブリッド粉末に対して%の重量減少が起こった。ハイブリッドにおいても、SSAのみの粉末試料と同様に脱水していると考えられる。



溶液の状態のマラカイトグリーンの吸収スペクトル測定を行なった。結果を右図に示す。中性の水溶液と30℃のハイブリッド膜でそれぞれ617、425、316nmと625、437、317nmに吸収帯があった。SSA-MGハイブリッド膜のすべての波長は、水溶液に比べて12



nm以内のレッドシフトをしていた。この現象は粘土鉱物と有機化合物からなるハイブリッド膜に典型的な挙動である。この二つのスペクトルは吸収波長、吸光度ともに同じような値を示す非常によく似た形状であり、中性の水溶液と30℃のハイブリッド膜は同じ色をしているといえる。図において、酸性の水溶液と120℃のハイブリッド膜でそれぞれ615、433、316nmと

619、477 nm に吸収帯があった。この二つの吸収スペクトルは吸収波長、吸光度ともに同じような傾向があるため、酸性の水溶液と 120°C のハイブリッド膜は似た色をしているといえる。このことから、120°C の SSA-MG ハイブリッドの層間にある MG 分子は、pH 0.4 の水溶液中にある MG 分子と同じ色を示しているといえる。

以上のように本研究では、粘土層間に取り込まれた pH 指示薬は温度上昇に伴いプロトン化することを明らかにした。そのメカニズムは、温度上昇による粘土層間からの脱水で、粘土の酸サイトが露わになることで、層間の有機物へプロトンが付加していることが解明した。プロトン付加反応は連続的に進行し、層間から脱水するほど色調変化は大きくなり、120°C における SSA 層間は水溶液に置き換えると pH0 に近い酸の強度であることも明らかになった。また、関連した研究として、コロイド中のナノシートに有機物が吸着したプロセスを顕微鏡観察することで、ナノシートの形態が大きく変化すること、コロイド中のナノシートの積層数を明らかにする方法を明らかにした。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計11件（うち査読付論文 11件／うち国際共著 1件／うちオープンアクセス 0件）

|  |                                 |
|--|---------------------------------|
| 1. 著者名<br>Seki Tomohiro, Hoshino Norihisa, Suzuki Yasutaka, Hayashi Shotaro  | 4. 巻<br>23                      |
| 2. 論文標題<br>Functional flexible molecular crystals: intrinsic and mechanoresponsive properties  | 5. 発行年<br>2021年                 |
| 3. 雑誌名<br>CrystEngComm   | 6. 最初と最後の頁<br>5686 ~ 5696       |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/D1CE00388G   | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Yasutaka Suzuki, Takashi Nagashita, Akira Ikeda, Katsuhiko Ishii, Toshiaki Iwai, Teruyuki Nakato, Jun Kawamata.  | 4. 巻<br>-                       |
| 2. 論文標題<br>Formation of a giant anisotropically ordered assembled structure of inorganic nanosheets through optically induced stream.  | 5. 発行年<br>2022年                 |
| 3. 雑誌名<br>Langmuir   | 6. 最初と最後の頁<br>-                 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acs.langmuir.2c00528   | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Takezaki Minami, Kawakami Ryosuke, Onishi Shozo, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Imamura Takeshi, Hadano Shingo, Watanabe Shigeru, Niko Yosuke                      | 4. 巻<br>2021                    |
| 2. 論文標題<br>Integrated Fluorescent Nanoprobe Design for High Speed In Vivo Two Photon Microscopic Imaging of Deep Brain Vasculature in Mice                                   | 5. 発行年<br>2021年                 |
| 3. 雑誌名<br>Advanced Functional Materials  | 6. 最初と最後の頁<br>2010698 ~ 2010698 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1002/adfm.202010698   | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |
| 1. 著者名<br>Furukawa Shunsuke, Wu Jianyun, Koyama Masaya, Hayashi Keisuke, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Saito Masaichi, Akutagawa Tomoyuki | 4. 巻<br>12                      |
| 2. 論文標題<br>Ferroelectric columnar assemblies from the bowl-to-bowl inversion of aromatic cores   | 5. 発行年<br>2021年                 |
| 3. 雑誌名<br>Nature Communications  | 6. 最初と最後の頁<br>768               |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1038/s41467-021-21019-4   | 査読の有無<br>有                      |
| オープンアクセス<br>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<br>-                       |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Abe Haruka, Kobayashi Takahiro, Hoshino Norihisa, Takeda Takashi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Akutagawa Tomoyuki                        | 4. 巻<br>23                |
| 2. 論文標題<br>Dynamic structural reconstruction of (guanidinium) <sup>+</sup> 2(benzene-1,4-disulfonate) <sup>2-</sup> host crystal by guest adsorption | 5. 発行年<br>2021年           |
| 3. 雑誌名<br>CrystEngComm   | 6. 最初と最後の頁<br>1149 ~ 1157 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1039/DOCE01616K   | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Sarkar Surajit, Deb Barnali, Dey Bapi, Suklabaidya Sudip, Chakraborty Santanu, Bhattacharjee Debajyoti, Majumdar Swapan, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Hussain Syed Arshad | 4. 巻<br>144                   |
| 2. 論文標題<br>Self-standing films of tetraindolyl derivative and saponite clay mineral with reversible colour switching properties   | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Physics and Chemistry of Solids  | 6. 最初と最後の頁<br>109487 ~ 109487 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.jpccs.2020.109487   | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する                  |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Higashi Yuki, Suzuki Yasutaka, Nakato Teruyuki, Tominaga Makoto, Breu Josef, Iwai Toshiaki, Kawamata Jun | 4. 巻<br>3                 |
| 2. 論文標題<br>Optical manipulation of a single clay nanosheet hybridized with a porphyrin derivative                  | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>OSA Continuum  | 6. 最初と最後の頁<br>1545 ~ 1545 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1364/OSAC.393652  | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|  |                           |
|--|---------------------------|
| 1. 著者名<br>Onishi Shozo, Suzuki Yasutaka, Ano Hikari, Kawamata Jun                | 4. 巻<br>93                |
| 2. 論文標題<br>Water-Soluble Red-Fluorescent Dyes for Two-Photon Deep-Tissue Imaging | 5. 発行年<br>2020年           |
| 3. 雑誌名<br>Bulletin of the Chemical Society of Japan                              | 6. 最初と最後の頁<br>1226 ~ 1233 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1246/bcsj.20200090                                | 査読の有無<br>有                |
| オープンアクセス<br>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<br>-                 |

|   |                               |
|---|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Koide Taro, Iwamori Shohei, Koga Satoshi, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Hisaeda Yoshio                     | 4. 巻<br>183                   |
| 2. 論文標題<br>Synthesis of 2,6,9-substituted xanthen-3-one and solvent effect on structural and photophysical properties | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>Dyes and Pigments   | 6. 最初と最後の頁<br>108667 ~ 108667 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1016/j.dyepig.2020.108667  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. 著者名<br>Moritomo H., Onishi S., Makino Y., Matsumoto K., Suzuki Y., Kawamata J.  | 4. 巻<br>10                    |
| 2. 論文標題<br>Multi-photon fluorescence microscopy imaging of mitochondria in living cells excited by Yb-doped femtosecond fiber laser utilizing two- and three-photon competitive absorption | 5. 発行年<br>2020年               |
| 3. 雑誌名<br>AIP Advances   | 6. 最初と最後の頁<br>095219 ~ 095219 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1063/5.0004953  | 査読の有無<br>有                    |
| オープンアクセス<br>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<br>-                     |

|  |                             |
|--|-----------------------------|
| 1. 著者名<br>Matsuura Hitomi, Kawakami Ryosuke, Isoe Maki, Hoshihara Masaharu, Minami Yuya, Yatsuzuka Kazuki, Tsuda Teruko, Murakami Masamoto, Suzuki Yasutaka, Kawamata Jun, Imamura Takeshi, Hadano Shingo, Watanabe Shigeru, Niko Yosuke | 4. 巻<br>14                  |
| 2. 論文標題<br>NIR-III-Excitable Dye-Loaded Nanoemulsions for Two-Photon Microscopy Imaging of Capillary Blood Vessels in the Entire Hippocampal CA1 Region of Living Mice   | 5. 発行年<br>2022年             |
| 3. 雑誌名<br>ACS Applied Materials & Interfaces   | 6. 最初と最後の頁<br>40481 ~ 40490 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子)<br>10.1021/acsami.2c03299   | 査読の有無<br>有                  |
| オープンアクセス<br>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<br>-                   |

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>原田拓海、鈴木康孝、毛利恵美子、中戸晃之、川俣純    |
| 2. 発表標題<br>ニオブ酸ナノシートへのカチオン吸着過程の光学顕微鏡観察 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会 第102春季年会(2022)        |
| 4. 発表年<br>2022年                        |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Takumi Harada, Masahiro Yahara, Yasutaka Suzuki, Jun Kawamata   |
| 2. 発表標題<br>Selective absorption of organic molecule on the optically manipulating single layered fluorohectorite |
| 3. 学会等名<br>Pacifichem 2021 (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>星原雅治、鈴木康孝、谷誠治、川俣純                   |
| 2. 発表標題<br>ペイボクロミズムを示す合成サボナイト-フタロシアニン誘導体ハイブリッド |
| 3. 学会等名<br>第64回粘土科学討論会                         |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>原田拓海、矢原正寛、鈴木康孝、川俣純                  |
| 2. 発表標題<br>コロイド状態にある粘土ナノシート中の特定の一枚のみへの有機化合物の吸着 |
| 3. 学会等名<br>日本化学会「低次元系光機能材料研究会」第10回サマーセミナー-2021 |
| 4. 発表年<br>2021年                                |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>鈴木康孝、中尾脩二、池田暉、川俣純       |
| 2. 発表標題<br>酸化グラフェンの光マニピュレーション      |
| 3. 学会等名<br>第17回バイオオプティクス研究会 (招待講演) |
| 4. 発表年<br>2021年                    |



|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>鈴木康孝、塩崎文香、谷誠治、川俣純             |
| 2. 発表標題<br>スメクタイト層間での環境変化を利用したクロミズム材料の創出 |
| 3. 学会等名<br>第63回粘土科学討論会                   |
| 4. 発表年<br>2019年                          |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Yasutaka Suzuki, Ayaka Shiosaki, Mana Nagase, Seiji Tani, Jun Kawamata |
| 2. 発表標題<br>Thermochromic response of smectite organic dye hybrid materials        |
| 3. 学会等名<br>Euroclay 2019  |
| 4. 発表年<br>2019年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|           | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)                        | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号)                       | 備考 |
|-----------|--|---|----|
| 研究<br>分担者 | 守友 博紀<br><br>(Moritomo Hiroki)<br><br>(30803548) | 津山工業高等専門学校・総合理工学科・講師<br><br><br><br>(55301) |    |

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 |
|---------|---------|