

▶ 無機化学ディビジョン

ナノシート集積膜を用いた 水解離触媒の開発

Molecularly Thin Nanosheet Films as Water Dissociation Catalysts

カチオン交換膜とアニオン交換膜を貼り合わせて作るバイポーラー膜 (BPM) は、水を H^+ と OH^- に解離して供給できる膜である。系内部に明確な pH 勾配を形成し、半反応ごとに異なる条件で最適化された環境も実現できるため、燃料電池、 CO_2 回収など、次世代の電気化学エネルギー変換技術において近年急速に注目を集めている。しかし、この BPM のエネルギー変換技術応用には、水解離反応に必要な過電圧を下げるのが大きな課題とされてきた。こうした中で、最近カチオン交換膜とアニオン交換膜の間に適切な触媒を担持させることで、その過

電圧を大きく下げることができることが報告され¹⁾、BPM に関する研究が一気に発展し始めている。

筆者らは、こうした BPM の触媒として酸化チタンナノシートを高密度に敷き詰めた単層膜を界面に挿入することで、水の水離を劇的に促進できることを発見した (図 1)²⁾。ナノシート BPM は、触媒活性点の数こそ少ないが、膜内部にプロトン濃度差に由来する極めて強い電場を生成していると予想され、高い重量規格化電流密度を示した。こうしたナノシート BPM を水解離触媒として有効に活用するためには、自発集積転写法を用いた稠密配列膜³⁾の活用が非常に重要であり、ナノシート間の空隙の抑制により性能が大きく向上することが確認できている。今後、ナノシート自体の設計を通じて、

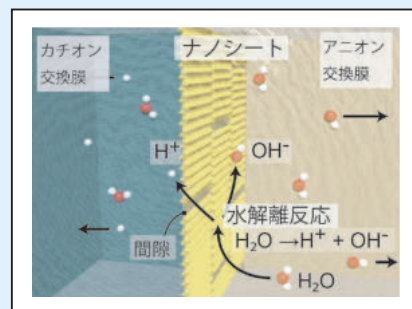


図 1 ナノシート BPM の模式図

さらなる高機能 BPM の開発が期待される。

- 1) S. Z. Oener et al., *Science* **2020**, 369, 1099.
- 2) E. Yamamoto et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 1427.
- 3) S. Yue et al., *Small* **2024**, 20, 2403915.

山本瑛祐 名古屋大学未来材料・システム研究所

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 錯体化学・有機金属化学ディビジョン

12 族金属錯体の可視光吸収を実現する 合理的分子設計—空軌道の制御と利用— Rational Molecular Design for Achieving Visible Light Absorption in Group 12 Metal Complexes: Control and Utilization of Empty Orbitals

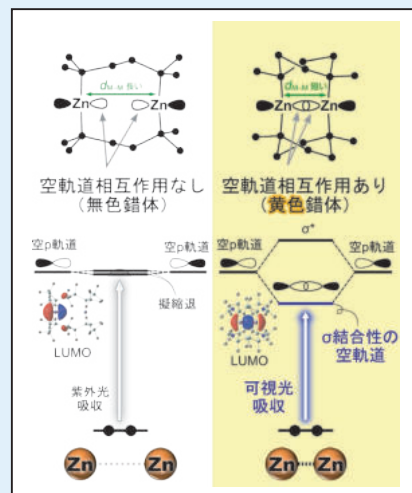
12 族元素の Zn を中心金属とする二価錯体は、 d^{10} 電子配置とその安定な d 軌道エネルギー準位により可視光吸収性に乏しく、一般に無色化合物を与える。そのため、可視光応答性を持たせるには、従来、色素配位子の導入が必要であった。

筆者らは、Zn の電子で占有された d 軌道ではなく、空の p 軌道に着目し、Zn 二原子間に低エネルギーな σ 結合性の空軌道を形成させることにより、可視光を吸収し黄色を呈する Zn 二核錯体を開発した (図)^{1,2)}。この可視光吸収は、Zn 二原子間距離 (d_{Zn-Zn}) を短く制御する分子設計により達成されるものであり、 d_{Zn-Zn}

が長い Zn 二核錯体では空軌道相互作用が生じず、可視光吸収を示さない。さらに、中心金属を同族の Cd に置換した場合にも、同様の原理に基づく可視光吸収が可能であることを示しており³⁾、これらの結果は、色素配位子に依存しない 12 族金属錯体の可視光応答性発現に向けた、新たな分子設計指針を提示するものである。

12 族金属錯体の可視光機能開拓は依然として萌芽的段階にあるが、安価で低毒性な Zn を基盤とした可視光機能性材料の創出は、持続可能な開発に貢献するものと期待される。

- 1) Y. Wada et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202310571.
- 2) Y. Wada et al., *ChemPlusChem* **2024**, 89, e202400306.
- 3) Y. Wada et al., *Eur. J. Inorg. Chem.* **2025**, 28, e202400666.



和田啓幹 東京大学生産技術研究所

© 2025 The Chemical Society of Japan

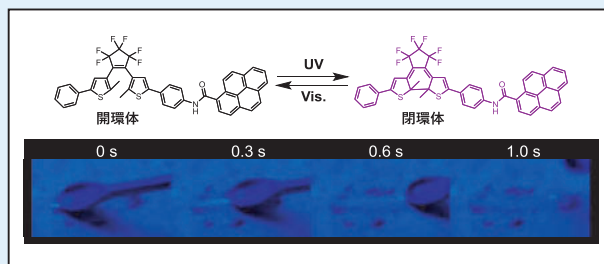
▶ 有機結晶ディビジョン

光応答性分子結晶を用いた、 機械刺激応答性動的発光材料の設計 Construction of Dynamic Mechano- responsive Luminescence Materials using Photoresponsive Molecular Crystals

近年、機械刺激に応答する発光材料が注目されており、応力センサーや光記録、セキュリティデバイスなどへの応用が期待されている。特に、相互作用や配座の変化で発光色が変わる「メカノクロミック発光材料」¹⁾と、極性結晶の破壊により瞬間的に発光する「トリボルミネッセンス材料」²⁾がよく知られている。前者は色変化が保持され記録性を示す一方、後者は瞬間的な発光によりリアルタイムでの応力検知が可能だが、純粋な有機分子では設計が難しい。

筆者らは、リアルタイムで力学的情報を可視化する新たな材料を開発するため、フォトクロミック分子であるジア

リールエテンに蛍光分子を連結した誘導体を合成し、機械刺激応答性の動的発光を実現した³⁾。図に示す分子は、紫外光照射で無色の開環体から紫色の閉環体へ、可視光照射で開環体に戻る可逆的なフォトクロミズムを示した。この結晶を紫外光下ですり潰すと瞬間的に青緑色に発光し、約1秒で消光した。この現象は、機械刺激によってピレン間相互作用がより強くなった状態からの発光が、同時に励起光で生成した閉環体へのエネルギー移動で速やかに消光するという機構で説明できる。さらに、消光までにかかる時間は発光種や閉環体の生成量に依存し、機械刺激強度や励起光条件によって調整できるため、動的な



情報暗号化などへの応用も可能である。今後は発光色の多様化や応力の定量化が期待される。

- 1) S. Ito, *CrystEngComm* **2022**, 24, 1112.
- 2) Z. Li et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 5605.
- 3) R. Nishimura et al., *Adv. Optical Mater.* **2024**, 12, 2400143.

西村 涼 立教大学理学部化学科

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 触媒化学ディビジョン

格子酸素欠陥を有する金属酸化物 Metal Oxides with Lattice Oxygen Defects

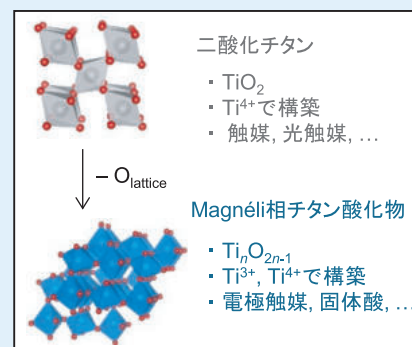
金属酸化物の結晶内に格子酸素欠陥 (V_O) を導入することで、物理化学的特性や表面特性を調整し、機能性材料として応用することができる。 V_O の密度がわずかであれば点欠陥となり、密度が上昇すると Wadsley 欠陥やせん断面になる。

酸化チタンの物理化学特性は、 V_O の種類や位置、密度、分布によって多彩に変化する。水素で還元された TiO_2 は V_O を有し、可視光応答型光触媒になる¹⁾。水素還元を 800 °C 以上にすると、せん断面をもつ Magnéli 相チタン酸化物 (Ti_nO_{2n-1} , $4 \leq n \leq 9$) が生じる。Magnéli 相チタン酸化物は、 TiO_2 よりはるかに高い電気伝導性を示し、優れた電極触媒になる²⁾。さらに還元が進むことで生成する

Ti_3O_5 や Ti_2O_3 は、 TiO_2 や Magnéli 相チタン酸化物とはまた異なる特性を示す。

Magnéli 相チタン酸化物などの水素還元による合成には高温が必要で粒子成長が起こりやすく、比表面積の大きい微粒子を必要とする触媒などの用途には不向きであった。最近では、高分子など水素以外の還元剤やプラズマを用いる方法など新たな合成法が開発され、微粒子の合成が達成された²⁾。筆者らも、 TiH_2 を還元剤に用いる微粒子の合成法を開発し、ユニークな固体酸触媒となることを見いだした³⁾。今後は、微粒子が必要とされる用途での Magnéli 相チタン酸化物などの応用開発がさらに進むと予想している。

酸化チタン以外にも V_O を有する金属酸化物は多く、自在な合成と応用により新規特性の発見が期待される。



- 1) X. Chen et al., *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 1861.
- 2) S. A. Ekanayake et al., *Chem. Sci.* **2025**, 16, 2980.
- 3) M. Nagao et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 2539.

大友亮一 北海道大学大学院地球環境科学研究院

© 2025 The Chemical Society of Japan