

層状複水酸化物/蛍光色素複合体薄膜の作製と

ガス検知材料への応用に関する研究

**Study on Preparation of Layered Double  
Hydroxide/Fluorescein Dyes Hybrid Thin Film and  
Application to Gas Detection Materials**

2017年3月

伊 達 勇 介

島根大学大学院総合理工学研究科



# 目 次

<b>第 1 章 序論</b>	…1
1.1 本研究の背景	…2
1.1.1 ガス検知材料への社会的なニーズ	…2
1.1.2 ガス検知方法について	…3
1.1.2.1 半導体式ガスセンサについて	…3
1.1.2.2 接触燃焼式ガスセンサについて	…5
1.1.2.3 電気化学式ガスセンサについて	…9
1.1.2.4 ガスクロマトグラフィ質量分析装置について	…11
1.1.2.5 化学センサについて	…13
1.1.3 無機層状化合物／発光性色素複合体について	…14
1.2 本研究の目的	…16
1.3 本論文の構成と概要	…16
参考文献	…17
<b>第 2 章 層状複水酸化物/フルオレセイン複合体薄膜の作製と発光特性評価</b>	…23
2.1 緒言	…24
2.2 実験方法	…25
2.2.1 実験試薬	…25
2.2.2 LDH 薄膜の作製	…25
2.2.3 LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体薄膜の作製	…27
2.2.4 評価	…27
2.2.4.1 X線回折法	…27

2.2.4.2	フーリエ変換型赤外分光分析法	…27
2.2.4.3	走査型電子顕微鏡観察, エネルギー分散X線分光分析	…27
2.2.4.4	紫外可視分光光度法	…28
2.2.4.5	蛍光分光分析法	…28
2.3	結果と考察	…28
2.3.1	LDH 薄膜の作製と評価	…28
2.3.2	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体薄膜の作製と評価	…35
2.4	結論	…44
	参考文献	…46

### 第3章 層状複水酸化物/フルオレセイン複合体薄膜の発光特性に与えるガス吸着の

	<b>影響</b>	…47
3.1	緒言	…48
3.2	実験方法	…48
3.2.1	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S複合体薄膜の作製	…48
3.2.2	評価	…48
3.2.2.1	X線回折法	…48
3.2.2.2	フーリエ変換型赤外分光分析法	…48
3.2.2.3	走査型電子顕微鏡観察, エネルギー分散型X線分析	…48
3.2.2.4	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S複合体薄膜の蛍光特性に与える湿度の影響	…49
3.2.2.5	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S複合体薄膜の蛍光特性に与える有機溶媒蒸気の影響	…49
3.3	結果と考察	…51
3.3.1	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体薄膜の評価	…51
3.3.2	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体薄膜の蛍光特性に与える湿度の影響	…51

3.3.3	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体薄膜の蛍光特性に与える有機溶媒系蒸気の影響	…60
3.4	結論	…68
	参考文献	…68
<b>第4章</b>	<b>層状複水酸化物/フルオレセイン複合体の発光特性に及ぼす界面活性剤中の</b>	
	<b>アルキル鎖長の影響</b>	…69
4.1	緒言	…70
4.2	実験方法	…70
4.2.1	炭酸イオン型LDH粉体の作製	…70
4.2.2	酢酸イオン型 LDH 粉体の作製	…70
4.2.3	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体粉体の作製	…71
4.2.4	LDH/AFD/C <sub>n</sub> S 複合体粉体の作製	…71
4.2.5	評価	…71
4.2.5.1	X線回折法	…71
4.2.5.2	フーリエ変換型赤外分光分析法	…71
4.2.5.3	走査型電子顕微鏡観察	…71
4.2.5.4	誘導結合プラズマ発光分光分析	…71
4.2.5.5	熱重量-示差熱分析	…72
4.2.5.6	LDH/AFD/C <sub>4</sub> S複合体の発光特性評価	…72
4.2.5.7	LDH/AFD/C <sub>n</sub> S複合体の蛍光スペクトル測定	…72
4.2.5.8	元素分析	…72
4.2.5.9	紫外可視分光法	…72
4.3	結果と考察	…72
4.3.1	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> LDH 粉体の作製と評価	…72

4.3.2 AcO-LDH 粉体の作製と評価	…73
4.3.3 LDH/AFD/C <sub>4</sub> S 複合体の作製と評価	…78
4.4 結論	…92
参考文献	…97
<b>第5章 総括</b>	…99
5.1 総括	…100
<b>第6章 研究業績（本論文に関連するもの）</b>	…103
<b>第7章 研究業績（本論文に関連するもの以外）</b>	…107
<b>第8章 謝辞</b>	…126



# 第 1 章

## 序 論



## 1.1 本研究の背景

### 1.1.1 ガス検知材料への社会的なニーズ

わが国では生命を脅かす可能性がある疾患の早期発見・早期治療の重要性に鑑み、35歳以上の成人男女に定期健康診断の受診を推奨しているが、時間的、身体的、経済的に負担が大きいため、受診率はまだ十分とは言えない。早期発見・早期治療を実現するための方策のひとつとして、誰もが手軽に行うことの出来る簡易診断技術の確立が求められている。様々な簡易診断法<sup>1-5)</sup>が研究・提案される中、近年呼気中の化学物質の種類や量と疾患との相関関係<sup>6,7)</sup>が知られるようになり、呼気を分析することによる簡易診断法（呼気診断法）に注目が集まっている。このように注目されている呼気中成分と各種疾患との関係性については古くから認識がなされ、その重要性について議論されてきた。ヒトの呼気成分のほとんどは大気中に含まれる窒素である。残りの部分も、消費しきれなかった酸素と代謝産物である二酸化炭素と水蒸気で、その大部分を占めている。一方、微量成分としてメタンや水素、揮発性有機化合物（VOC）なども含まれており、ガス成分としては100種類以上の成分が含まれているとされる<sup>8)</sup>。これらの微量成分の濃度と種類は様々な疾患への罹患状態に対して極めて高い因果関係を示している。1974年にDubowskiは、1960年から1973年にかけて発表された約60編の呼気成分と疾患に関する論文のレビューにおいて、呼気成分の分析は非常に有用性の高い診断技法となり得ることを指摘している<sup>9)</sup>。また、Manolisは1983年に発表した「呼気分析の診断的可能性」においても同様に呼気分析が迅速・非侵襲な優れた診断方法であると述べている<sup>10)</sup>。

呼気成分の分析については1950年代から多くの研究がなされている。角田、海津は、腎不全患者の呼気中成分について分析を行ない、硫化水素やエチルメルカプタンなどの揮発性硫化物がその口臭の原因物質であることを報告している<sup>11,12)</sup>、また、Simenhoffらは尿毒症患者の呼気中にはジメチルアミンやトリメチルアミンが存在することを報告している<sup>13)</sup>。Barnettらは、糖尿病患者の呼気にアセトンが含まれることを<sup>14-20)</sup>、Chenらは、肝硬変患者の

呼気にメルカプタンやジメチルサルファイドが検知されることを報告している<sup>21-24)</sup>。ここま  
で紹介した研究成果をまとめると、いくつかの疾患と呼気中成分との関係は Table 1 のように  
なる。

### 1.1.2 ガス検知方法について

呼気診断を実施するデバイスには、ガス分子の検知において、1) 温湿度の影響を受けにく  
く、2) 選択的かつ高感度にガス検知が可能であることが求められる。また、呼気診断による  
疾病の早期診断を実現するためには、3) 装置および測定システムが簡便であることも必要で  
ある。一般的なガス分子の検知方法として、半導体式、接触燃焼式、電気化学式（固体電解  
質型、電解液式型など）、ガスクロマトグラフィ質量分析法などが挙げられる。上記の分析  
法は基本的には環境分析に用いられるものであり、これを呼気分析用に転用している場合が  
ほとんどである。本項では各種のガス検知方法について、その特徴と呼気診断用デバイスと  
しての可能性について概観する。

#### 1.1.2.1 半導体式ガスセンサ

1930年代から1950年代にかけて Brauer, Gray, Bardeen, Bielanski らに代表される様々な  
研究者によって、金属酸化物表面に水分や VOC などが接触した際に、その材料の電気伝導  
度が増加することが報告された<sup>25-28)</sup>。この原理を利用して、ガス成分の検知材料へ応用する  
試みを行ったのが清山、田口らである<sup>29, 30)</sup>。現在、一般的に使用される半導体式ガスセンサ  
のほとんどはパラジウム (Pd) などの添加物を加えた酸化スズ焼結体であるが、これは  
Shaver らの報告によって酸化スズへの貴金属元素の添加が極めて有効と示されたためである  
<sup>31)</sup>。この方式を採用した半導体式ガス検知器は、低濃度ガスに対して比較的感度が高く、安  
価で長寿命といった特徴を有している。そのためガス漏れ警報器<sup>32)</sup>、一酸化炭素警報器<sup>33)</sup>、  
空気清浄器用ガス検知材料<sup>34)</sup>などとして各家庭に普及し、現在では我々の生活には欠かすこ  
との出来ないものとなっている。

上市されている半導体式ガスセンサの構造例を Figure 1.1 に示す<sup>35)</sup>。ガス検知材料である  
酸化スズ (SnO<sub>2</sub>) とヒータ材料がアルミナ基板に印刷・固定されている。センサとして使用

Table 1.1 生体ガスと疾患の関係性

Disease	Compounds
diabetes	acetone
renal disease	dimethyl- and trimethylamine
hepatic disease	mercaptans, ammonia
periodontal disease	volatile sulfide

する際は、通電によりヒータ材料が発熱し約 400°Cになる。センサ部が宙づりになっているのは、この熱が接触により逃げないようにしているためである。SnO<sub>2</sub>のガス検知の原理について Figure 1.2 により述べる<sup>35)</sup>。300~400 度程度に加熱された SnO<sub>2</sub> 粒子の表面には、上図に示すように酸素が吸着している。このとき SnO<sub>2</sub> 粒界にはポテンシャル障壁が形成される。これは式 1-1 に示すように SnO<sub>2</sub> の自由電子が電子親和力の高い酸素にトラップされるためである。結果として粒子間の電子移動が妨げられ電気抵抗が高い状態にある。



この状態の粒子表面に一酸化炭素のような還元性ガスが吸着すると、酸素と吸着ガスとの間で反応（式 1-2）が起こり O<sup>-</sup>が減少し空間電荷層の厚みが減少する。その結果、ポテンシ



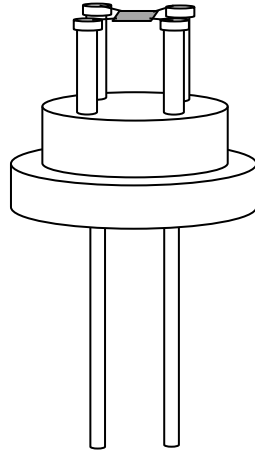
ャル障壁が低下し、電子の移動性が増加することで電気抵抗が減少する。これを電氣的に検知することで、ガスセンサとして動作する<sup>36,37)</sup>。

以上の理由から、ガス検知には原理的に雰囲気中の温湿度の影響を大きく受け、十分な感度を示すデバイス構築が困難になりやすい。さらに、ガス選択性の低さや動作温度が高温となることも半導体式ガス検知器の改善すべき課題である。現在は簡易ガスクロマトグラフと組み合わせることで湿度影響およびガス選択性の低さを改善した半導体センサガスクロマトグラフが上市されているが、この方式は装置の大型化により手軽さは犠牲になってしまう。

#### 1.1.2.2 接触燃焼式ガスセンサ

接触燃焼式ガスセンサの検知対象は可燃性ガスである。その実用化の歴史は半導体式センサよりも古く、1959 年頃に炭鉱内メタンガスによる爆発防止用に開発されたと言われている<sup>38,39)</sup>。基本的な動作原理は、センサ素子の触媒上で可燃性ガスを燃焼させ、その際の生成熱を通電抵抗値の上昇として出力させるというものである<sup>40,41)</sup>。

接触燃焼式ガスセンサの一般的な構造を Figure 1.3 に示す<sup>42,43)</sup>。センサ部は、2 組の白金線ヒータコイル周囲に、パラジウムや白金などの貴金属触媒を担持したアルミナ粉体および燃



半導体式ガスセンサ外観

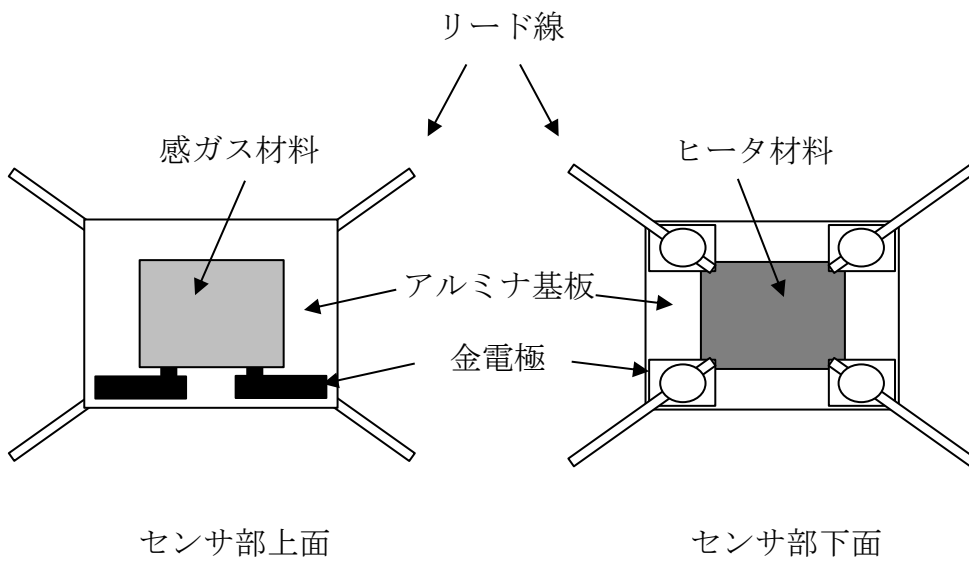


Figure 1.1 半導体式ガスセンサの構造例. 26)

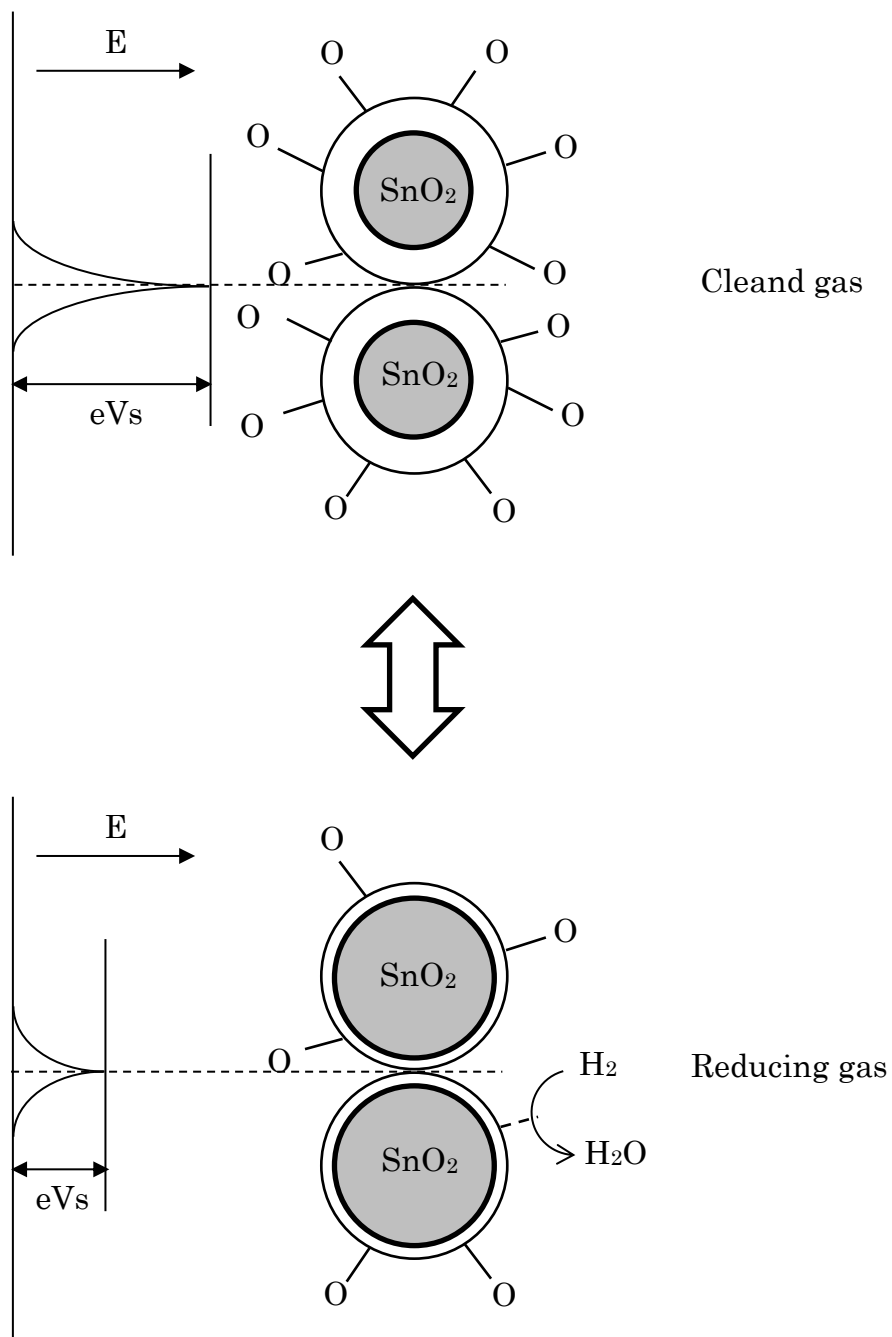


Figure 1.2 ガス検知メカニズムに関する模式図. <sup>26)</sup>

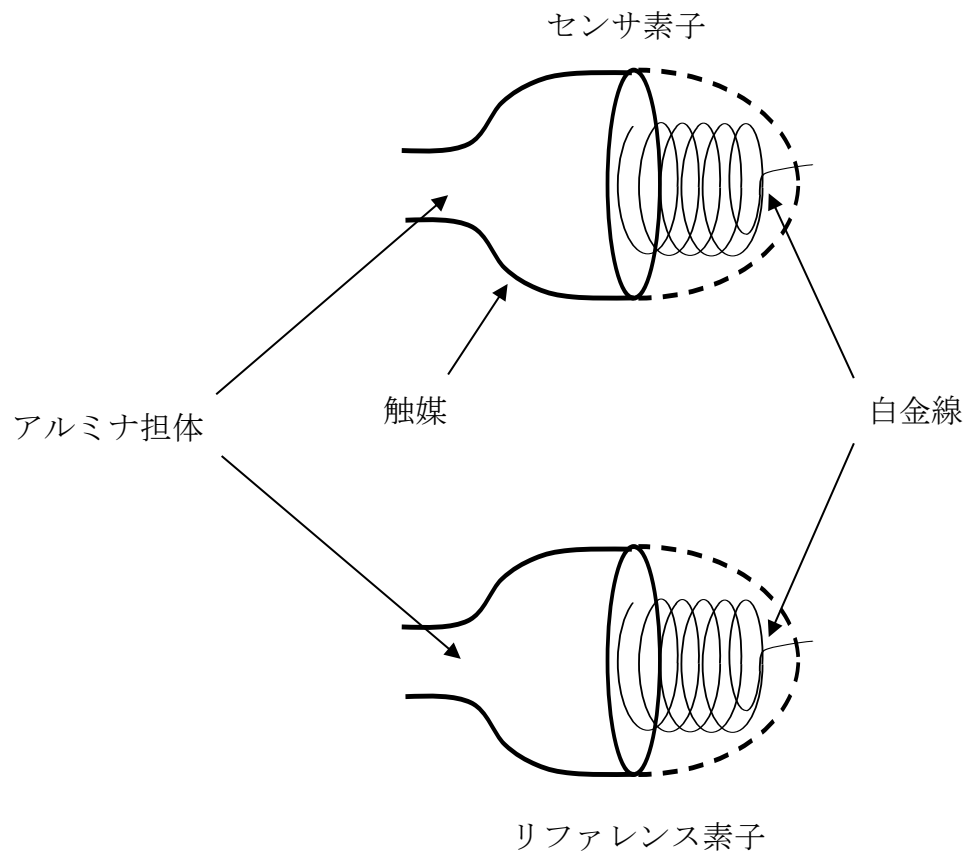


Figure 1.3 接触燃焼式ガスセンサの一般的な構造. (42, 43)

焼活性の低いアルミナ粉体をビーズ状にそれぞれ塗布・焼成し、これらをセンサ素子およびリファレンス素子として対で使用する。基本的にセンサ素子とリファレンス素子の違いは、燃焼用触媒としてアルミナに添加した貴金属触媒の有無のみである<sup>44)</sup>。

ここに可燃性ガスが接触したとき、センサ素子側では接触燃焼により素子温度が上昇し、それに伴いヒータコイルの抵抗値が増加する。一方、リファレンス素子では燃焼反応が起きないため抵抗値は変化しない。この抵抗値の差分はブリッジ回路により電圧変換して、ガス濃度に応じたセンサ出力として得られる。Figure 1.4 に接触燃焼式のブリッジ回路の基本構成を示す。センサ素子 (F1) およびリファレンス素子 (F2) の電気抵抗は等しいため、電位差 (E) は燃焼により生じた F1 の電気抵抗変化  $\Delta R_{F1}$  に比例する。また、 $\Delta R_{F1}$  は可燃性ガスの燃焼による温度変化 ( $\Delta T$ ) に比例するため、E は次式のように表される。

$$E = k_1 \cdot \Delta R_{F1} = k_2 \cdot \Delta T \quad \text{式 1-3}$$

式 1-3 において  $\Delta T$  は発熱量に比例するため、次式が得られる。

$$E = k_2 \cdot \Delta T = k_3 \cdot \Delta H = K \cdot C \cdot Q \quad \text{式 1-4}$$

ここで、 $\Delta H$  は可燃性ガスの接触燃焼による発熱量、K はセンサ素子の熱容量、触媒などによって決まる定数、C は可燃性ガスの濃度、Q は可燃性ガスの種類によって決まる燃焼熱である<sup>45)</sup>。

このような動作原理から接触燃焼式ガスセンサは、精度、再現性に優れ、また温度・湿度などの外乱要因を補償できるなど優れた利点を有する。しかしながら、燃焼性ガスを検知対象として開発された経緯からガス検知に対しては、検知下限が高くガス種による数百 ppm 程度が限界<sup>46)</sup>であり、呼気ガス中の希薄なガス種の分析には適用が難しいと考えられる。

### 1.1.2.3 電気化学式ガスセンサ

電気化学式ガスセンサは作業環境中の毒性ガスをモニタリングする目的に使用されることが多い。これはセンサが毒性ガスに対して特異的な感度を有し、連続的な測定を得意とするためである。また、その取扱いも簡単なことから、このような作業環境において広く利用されている<sup>47,48)</sup>。



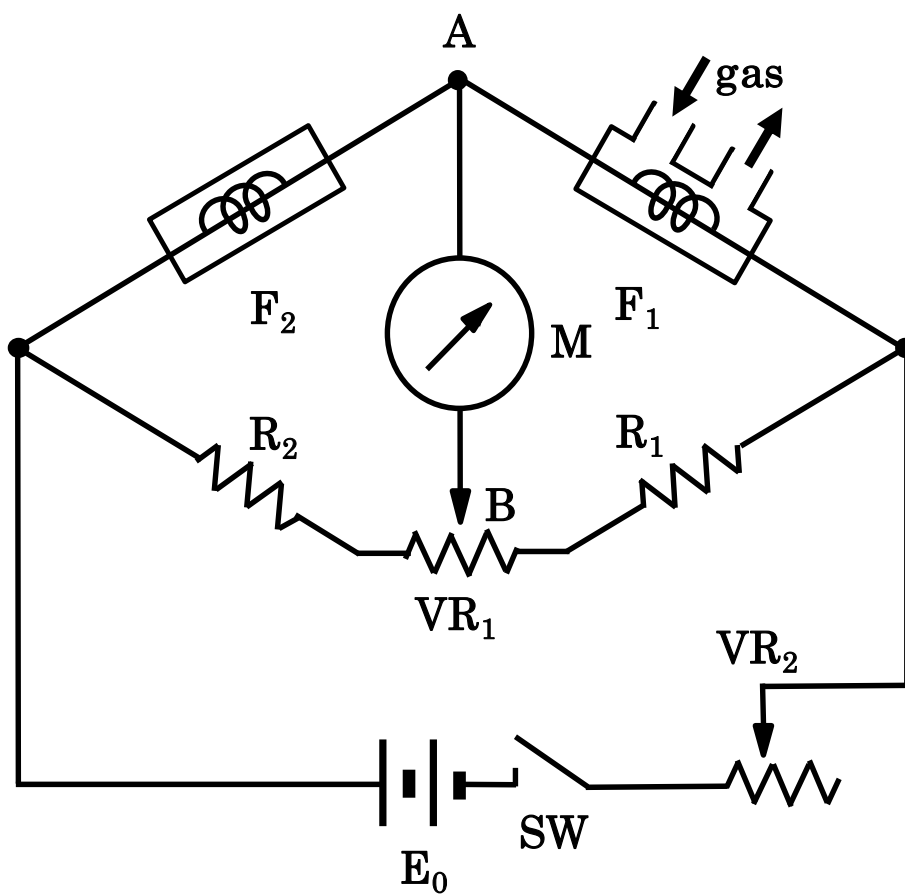


Figure 1.4 接触燃焼式のブリッジ回路の基本構成 (SW: Switch, M: Ammeter, F<sub>1</sub>: Sensor, F<sub>2</sub>: Reference, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: Fixed resistors, VR<sub>1</sub>, VR<sub>2</sub>: Variable resistors) . 45)

電気化学式ガスセンサは、各種イオンや溶存酸素などを電気分解して定量するポーラログラフ法に起源を持つ。1959年には Clark が気体透過膜と電極を組み合わせた隔膜ガルバニ電池式酸素センサを提案し<sup>49)</sup>、1974年には Blurton らが一酸化炭素を白金電極上で電気分解させる方式のセンサ<sup>50)</sup>を発表した。電気化学式ガスセンサには、いくつかの方法があるが主流は電流検出型であり、この検出方法に基づく隔膜ガルバニ電池式酸素センサは世界的に最も実績のある酸素検知センサとして利用されている。対象とするガスは、前述の酸素以外には一酸化炭素、硫化水素、二酸化窒素、アンモニアなどがある<sup>51)</sup>。電気化学式センサは、電気化学反応を利用して化学物質の種類や濃度を直接電気信号に変換できるため、感度や応答性に優れた方式である。しかし、その原理上、電気化学反応を生じにくい物質は測り難く、目的物の選択性については課題がある<sup>52)</sup>。実際、電気化学センサの対象とするガス種は多成分系ではなく単成分系であるため、多くの成分が混在する呼気成分の分析においては、不向きである。

#### 1.1.2.4 ガスクロマトグラフィ質量分析装置<sup>53-55)</sup>

ガスクロマトグラフ質量分析装置 (GC/MS) は、分析対象ガスが ppb や ppt といった極微量で含まれる場合、これらを一斉に分析することに対して非常に強力な分析方法である。その基本的な構成は多成分混合系から成分毎の分離を行うガスクロマトグラフィ (GC) 部分と分離された成分を特定するための質量分析計 (MS) の部分からなる。一般的な GC/MS の構成例を Figure 1.5 に示す。GC 部分では、分析対象物に含まれる多数の成分をキャピラリカラムなどの分離カラムにより単一の成分へと分離する。分離された成分は成分毎に MS 部に送られ電子衝撃法 (EI 法) や化学イオン化法 (CI 法) などの方法によりイオン化される。これらのイオン化された成分は電場・磁場により質量毎に分離され、その質量パターンから化合物を特定することができる。

GC/MS法を用いれば多成分を選択的に高感度かつ同時に検出できるため、呼気成分の詳細な分析に適するものである。ただし、GC/MSは装置が非常に高価で大掛かりであると同時に煩雑な前処理が必要となる場合が多く、また結果を得るまでに時間がかかるために、呼

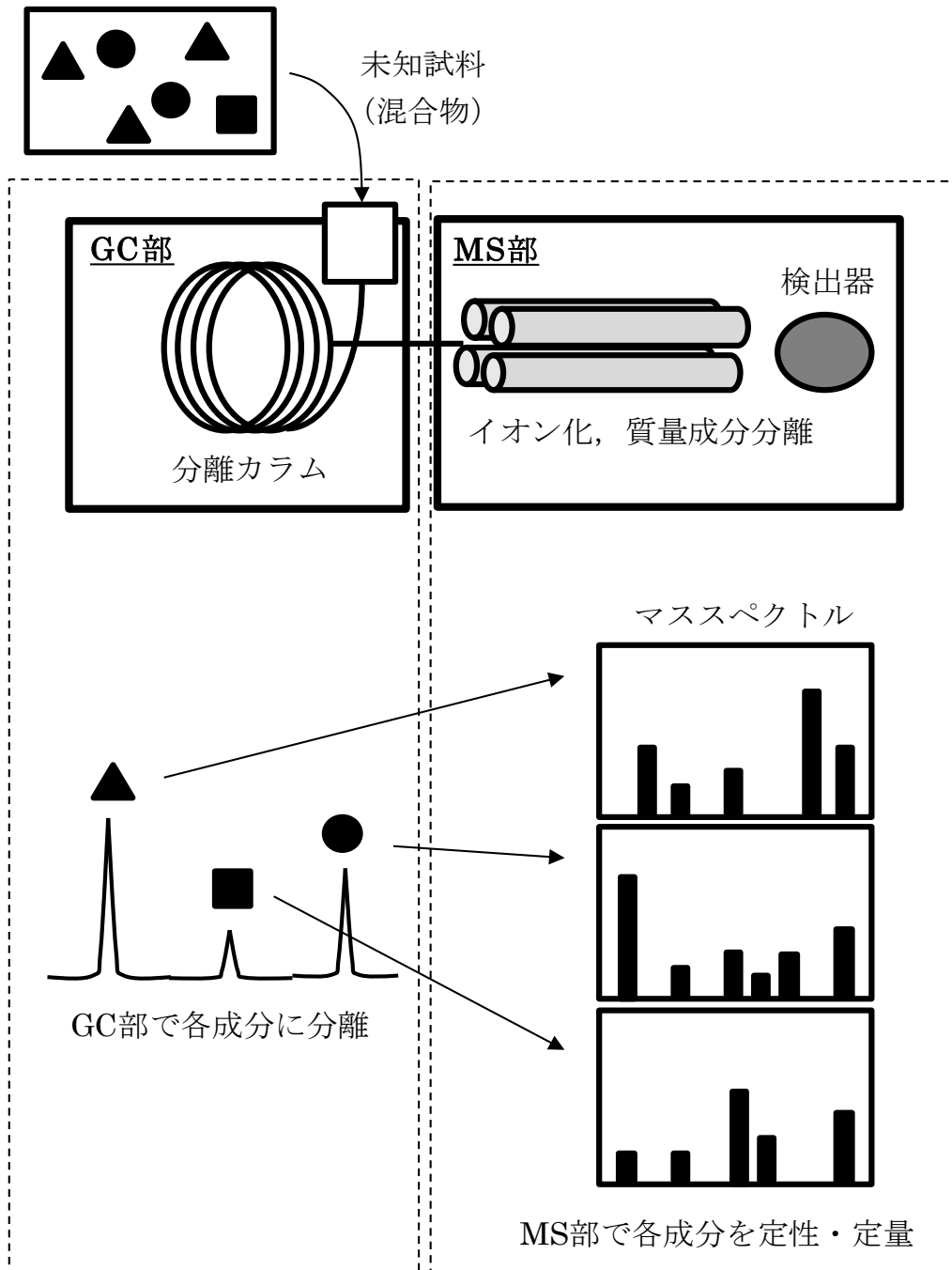


Figure 1.5 GC/MS の概念図.

気診断のような簡易診断法としての要求を満たすものではない。

#### 1.1.2.5 化学センサ

化学センサはイオンや分子の認識と信号変換と増幅能を兼ね備えており、一般的に溶液中のイオン・分子、空気中のガス分子などを試料の前処理をせず直接選択的に分析できる<sup>56)</sup>。イオンおよび分子の検知に使用されるセンサ部分の仕様に応じて、pH 電極、イオン電極など電位差測定法によるセンサ、1.1.2.3 で紹介した電気化学センサの一種である隔膜式電極による酸素/溶存酸素電極、一酸化炭素電極のガスセンサなどが存在する<sup>57)</sup>。また、イオン・分子検知の信号変換は、膜電位・酸化還元電位などの電気信号、光吸収・蛍光などの光信号、質量変化の出力を測定することによるものなど様々である<sup>56)</sup>。本項では、特に光信号を用いた場合について紹介する。

光信号として蛍光を利用した場合のセンサとしての特長は、高感度、高選択性などが挙げられる。吸光（比色）分析が入射光の減少分を検出するのに対し、蛍光分析では発光を検出する。これは暗条件をゼロ点としそこから増加分を検出することになるため非常に高感度な測定が可能となる。また、蛍光を出す分子種は比較的限られているため、蛍光分析は高い選択性を有する。測定対象成分が蛍光を発しない場合は、測定対象の分子に蛍光性の分子を結合させることで蛍光標識して使用することも可能である<sup>58)</sup>。蛍光物質の濃度と蛍光強度は比例関係にあるため、蛍光物質の濃度の調整によってさらなる高感度を引き出すことも可能である。しかし、蛍光物質はある程度まで濃度が高い場合や固体状態では蛍光強度が減少もしくは消光によりほとんど蛍光を示さなくなる。これは蛍光分子が会合した状態にあるため分子間の相互作用によって消光する（濃度消光）などのためである。この現象は蛍光色素の粒子密度が増加することで、イオン間距離が短くなり交差失活および励起エネルギー移動に伴い無放射失活速度が増加するためである<sup>59)</sup>。固体状態では濃度を薄くしたとしても水溶液のような均一かつ希薄な分散状態を作り出せないために有機蛍光色素分子による会合を回避することはできない。そのため、固体発光を得るためには、有機蛍光色素分子の同士の空間的な距離を十分に確保することが必要である。この問題の解決に向けた取り組みとして、

様々な媒体への有機蛍光色素分子の固定化が試みられてきた。例えばゾルゲルガラスへ固定化させる場合、有機蛍光色素量を低下させても有機蛍光色素の偏析により会合体形成が促進され、有機蛍光色素単量体からの発光を得ることは難しい<sup>60-67)</sup>。また、高分子の主鎖に共有結合によって有機蛍光色素を導入することで会合抑制を試みた場合、主鎖構造の自由度が高いために十分な特性が得られていないことが報告されている<sup>68-76)</sup>。一方、無機ホスト材料としてモンモリロナイト<sup>77-79)</sup>、層状チタン酸<sup>80, 81)</sup>、層状複水酸化物<sup>82-84)</sup>などを使用して蛍光色素を複合化した際に、固体状態の試料から有機蛍光色素単量体由来する光ルミネセンス (Photoluminescence; PL) が観測されることが報告されている。笹井らはイオン交換性無機層状化合物の層間に陰イオン性フルオレセイン (anionic fluorescein dye; AFD) および界面活性剤である 1-butanedisulfonate (C<sub>4</sub>S) を共存させた複合材料が特定のガス分子の吸着に応じた発光 (蛍光) 応答を示すことを報告しており<sup>85, 86)</sup>、LDH/発光性色素複合体のガス検知材料としての可能性を示している。

### 1.1.3 無機層状化合物/発光性色素複合体について

層状複水酸化物 (layered double hydroxide: LDH) は、 $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}(A^{y-})_{xy} \cdot mH_2O$  で表される ( $M^{II}$  = 二価金属イオン,  $M^{III}$  = 三価金属イオン,  $A^{y-}$  =  $y$  価陰イオン) 粘土鉱物の一種である<sup>87)</sup>。LDHに関する研究は、世界的には 1940 年代に Frondel や Feitknecht らによって<sup>88, 89)</sup>、日本においては 1960 年代に宮田<sup>90, 91)</sup>らによって進められてきた。この LDH は構造中の二価および三価金属イオンの組み合わせによって様々なタイプが合成可能である。LDH の中でも一般的で、天然にも産出し低温での合成も容易なヒドロタルサイト様構造の模式図<sup>92)</sup>を Figure 1.6 に示す。水酸化物層はブルース石 ( $Mg(OH)_2$ ) を基本としており、この Mg の一部が Al に置換した形となっている。この基本層に挟まれた層空間内には電荷補償のための陰イオンと水分子が存在する。陰イオンは他の陰イオンに交換可能であることから、この機能を利用して様々な機能性有機化合物を層間中に導入することが出来る。そのため、LDH を複合材料のホスト材料として応用することも可能である。LDH をホスト材料として作製した

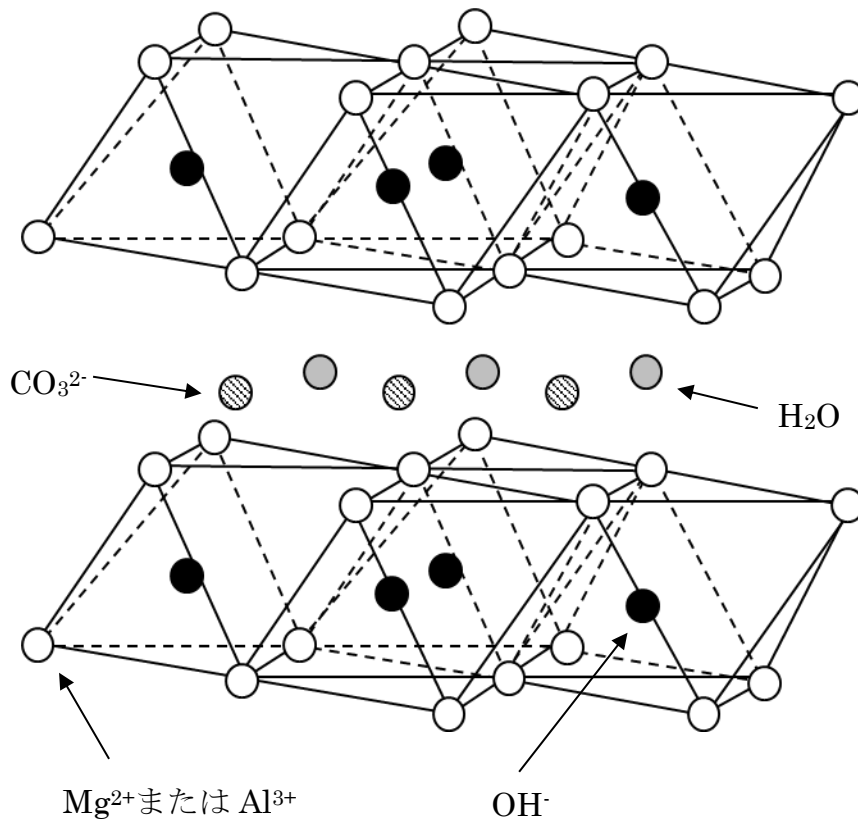


Figure 1.6 ハイドロタルサイトの模式図.

笹井らの報告にある LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末は、その層間にさらに有機蛍光色素分子である AFD と C<sub>4</sub>S を共存させた材料である<sup>85)</sup>。この複合体は層間内に存在する C<sub>4</sub>S によって AFD 同士の空間的な距離が十分に確保されているため固体発光が可能な材料となっている。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体はガス検知材料としての極めて高い可能性を持つ材料であるが、直接的にセンサ材料として使用するには試料が粉末状であることが問題となる。粉末状の試料はハンドリング性が悪く何らかの方法で材料の固定化を行うことが求められる。

## 1.2 本研究の目的

本研究では、簡易に呼気診断を行うことができるデバイスに必要不可欠となる特定の分子に対して高い選択性と感度を示す新規な素材の創製を目指し、古くから知られる“比色”・“比蛍光”分析試薬の固体化にとどまらず、定量センサ用素材として期待できる層状無機化合物／発光性色素複合体に注目した。この目的を達成するために、前項までに示したとおり、定量的な応答を示すことが笹井らにより報告されている LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末の材料化（膜化）、C<sub>4</sub>S および AFD 量の最適化、さらには層間に導入している界面活性剤のアルキル鎖長が発光特性に与える影響について詳細に研究した。

## 1.3 本論文の構成と概要

本論文は 8 章から構成され、各章の概要は以下のとおりである。

第 1 章には、本研究の目的である呼気診断用素材に注目し、それを創製するにいたった経緯と現在の動向を概説した。

第 2 章には、著者が呼気診断用素材として注目した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 系の簡便な薄膜化手法の確立と最適条件を明らかにした結果を紹介した。なお、この内容は関連論文 1 として Clay Science 誌に掲載されたものである。

第3章には、第2章で創製した薄膜の分子吸着に対する発光応答性を詳細に評価した結果を紹介した。なお、この内容は関連論文2として *Bulletin of Chemical Society of Japan* 誌に掲載されたものである。

第4章には、第2章および第3章で扱った LDH/AFD/C<sub>4</sub>S の C<sub>4</sub>S をアルキル鎖長の異なるアルキル硫酸陰イオンを用いた場合に、アルキル鎖長が発光特性に与える影響を粉末試料で評価した結果を紹介した。

第5章には、本論文の総括を示した。

第6章には、本論文に関連した研究業績として関連論文リスト、学会等発表リストおよび受賞暦を示した。

第7章には、著者のこれまでの本論文以外の研究業績を示した。

第8章には、本論文を作成するにあたりお世話になったさまざまな方に向けて謝辞を示した。

## 参考文献

- 1) H. Ito, K. Hasegawa, Y. Hasegawa, T. Nishimaki, K. Hosomichi, S. Kimura, M. Ohba, H. Yao, M. Onimaru, I. Inoue, and H. Inoue, Silver Nanoscale Hexagonal Column Chips for Detecting Cell-free DNA and Circulating Nucleosomes in Cancer Patients. *Scientific Reports*, 5, Article number: 10455 (2015).
- 2) Hirotsu T., Sonoda H., Uozumi T., Shinden Y., Mimori K., Maehara Y., Ueda N., Hamakawa M., A Highly Accurate Inclusive Cancer Screening Test Using *Caenorhabditis elegans* Scent Detection, *PLOS ONE*, 10(3): e0118699 (2015).
- 3) G. Yoshikawa, T. Akiyama, S. Gautsch, P. Vettiger and H. Rohrer, Nanomechanical Membrane-type Surface Stress Sensor, *Nano Lett.*, **11**(3), 1044-1048 (2011).
- 4) 大正製薬株式会社 HP, 健康チェッカー, <https://www.taisho-direct.jp/products/detail/1238?lu09>.
- 5) 株式会社リアルメイト HP, B型肝炎・C型肝炎・エイズ (H I V) ウイルスセルフチェック, <http://medical.proact.jp/product/hepatitis>.



- 6) 非侵襲的検体検査の最前線—唾液検査・呼気検査を中心に—, CMC 出版, 261pp (2015).
- 7) 下内章人, 呼気診断技術の現状と課題, 今後の展望, *応用物理*, **83**(1)l, 26-32 (2014).
- 8) ガスセンサを用いたヘルスケアセンシング技術の開発—呼気分析用医療機器に向けて—申ウソク, 伊藤敏雄, 伊豆典哉, *Synthesiology*, **8**(4), 214-222 (2015).
- 9) Dubowski, K. M.: Breath Analysis as a Technique in Clinical Chemistry, *Clin Chem*, **20**, 966-972 (1974).
- 10) Manolis, A.: The Diagnostic Potential of Breath Analysis, *Clin Chem*, **29**, 5-15 (1983).
- 11) 角田正健, 口臭患者呼気のガスクロマトグラフィによる分析, *日歯周誌*, **17**, 1-13 (1975).
- 12) 海津健樹, ガスクロによる口腔内揮発性硫化物の分析, *日歯周誌*, **18**, 1-12 (1976).
- 13) Simenhoff, M. L., Burke, J. F., Saukkonen, J. J. Ordinario, A. T., and Doty, R., Biochemical profile of uremic breath. *N. Engl. J. Med.* **297**, 132-135 (1977).
- 14) Barnett, D., Tassopoulos, C. N., and Fraser, T. R., Breath acetone and blood sugar measurements in diabetes. *Clin. Sci.* **37**, 570 (1969).
- 15) Crofford, O. B., Mallard, R. E., Winton, R. E., Rogers, N. L., Jackson, J. C., and Keller, U., Acetone in breath and blood. *Trans. Am. Clin. Climatol. Assoc.* **88**, 128-139, (1977).
- 16) Rooth, G., and Ostenson, S., Acetone in alveolar air and the control of diabetes. *Lancet ii*, 1102-1105 (1996).
- 17) Frerichs, F. T., Uber den plotzlichen Tod und uber das Coma bei Diabetes (diabetische Intoxication). *Z. KIm. Med.*, **6**, 1-53 (1883).
- 18) Barnett, D., Tassopoulos, C. N., and Fraser, T. R., Breath acetone and blood sugar measurements in diabetes. *Clin. Sci.*, **37**, 570 (1969).
- 19) Trotter, M.D., Sulway, M.J. and Trotter, E., The rapid determination of acetone in breath and plazma, *Clin. Chim. Acta*, **35**, 137-143 (1971).
- 20) Levey, S., Balchum, O.J., Medrano, V., and Jung, R., Studies of metabolic products in expired air. II. Acetone, *J. Lab. Clin. Med.*, **63**, 574-584 (1964).
- 21) Chen, S., Zieve, L., and Mahadevan, V., Mercaptans and dimethyl sulfide in the breath of patients with cirrhosis of the liver. Effect of feeding methionine. *J. Lab. Clin. Med.* **75**, 628-635 (1970).

- 22) Chen, S., Mahadevan, V. and Zieve, L., Mercaptans, Volatile fatty acids in the breath of patients with cirrhosis of the liver, *J. Lab. Clin. Med.*, **75**, 622-627 (1970).
- 23) Kaji, H., Hisamura, M., Saito, N., and Murao, M., Evaluation of volatile sulfur compounds in the expired alveolar gas in patients with liver cirrhosis. *Clin. Chim. Acta*, **85**, 279-284 (1978).
- 24) Hisamura, M., Quantitative analysis of methyl mercaptan and dimethyl sulfide in human expired alveolar gas and its clinical application: Study in normal subjects and patients with liver diseases., *Nippon Naika Gakkai Zasshi*, **68**, 1284-1292 (1979).
- 25) P. Brauer, *Ann. Phys.*, **25**, 609 (1936).
- 26) T. J. Gray, *Nature*, **162**, 260 (1948).
- 27) J. Bardeen, S. R. Morrison, *Physica*, **20**, 873 (1954).
- 28) A. Bielanski, J. Deren, J. Haber, *Nature*, **179**, 668 (1957).
- 29) T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, *Anal. Chem.*, **34**, 1502 (1962).
- 30) N. Taguchi, *Published Patent Application in Japan*, S37-47677, October (1962).
- 31) P. H. Shaver, *Appl. Phys. Letts.*, **11**, 255 (1967).
- 32) T. Seiyama, Chemical Sensors-Current State and Future Outlook, *Chemical Sensor Technology*, 1, Kodansha Ltd. and Elsevier, 1/13 (1988).
- 33) T. Takahata: Tin Dioxide Sensors-Development and Applications, *Chemical Sensor Technology*, 1, Kodansha Ltd. and Elsevier, 39/55 (1988).
- 34) 大藪, 木村, 松浦, 石坂, ガスセンサによる室内空気汚染検知 (I), 第32回SICE 学術講演会予稿集, 103E-7, 302/303 (1993).
- 35) セラミックス, 43, No. 5 (2008).
- 36) フィガロ技研株式会社 HP, <http://www.figaro.co.jp/technicalinfo/principle/mos-type.html>.
- 37) N. Yamazoe, K. Shimano, Basic approach to the transducer function of oxide semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, **160**, 1352-1362 (2011).
- 38) 有限会社オーエスティ技研 HP, <http://www.ostgiken.com/>
- 39) 株式会社ガステック HP, <http://www.gastec.co.jp/products/seihin/gass/c3.htm>
- 40) Takahashi, I., *機能材料*, **12**(5), 26 (2006).

- 41) 大森豊明, *センサ技術*, フジ・テクノシステム, 237-241 (1999).
- 42) 山崎弘郎, *計測と制御*, **25**(10), 19-26 (1986).
- 43) フィガロ技研株式会社 HP, ガスセンサとは, <http://www.figarco.co.jp/technicalinfo/principle/catalytic-type.html>
- 44) ガス警報器工業会 HP, *ガス警報器技術史*, [http://www.gkk.gr.jp/download/gkk\\_gijyutsushi.pdf](http://www.gkk.gr.jp/download/gkk_gijyutsushi.pdf)
- 45) 坂口正明, 坂口正一, 石川 明, 星原泉, *日本燃焼学会誌*, **51**(156), 129-133 (2009).
- 46) 高橋郁生, *マイクロメカトロニクス*, **53**(200), 177-183 (2009).
- 47) 磯部満夫, 最近の電気化学式ガスセンサ, *センサ技術*, **4**(13), 27-32 (1984).
- 48) J. Gilby, Electrochemical Sensors, *Sensor Review*, **14**(1), 30-32 (1994).
- 49) L. C. Clark Jr., Electrochemical Device for Chemical Analysis, *U. S. Pat.*, 2, 913, 386 (1959).
- 50) K. F. Blurton and J. M. Sedlak, The Electro-Oxidation of Carbon Monoxide on Platinum, *J. Electrochem. Soc.*, **121**(10), 1315-1317 (1974).
- 51) 石地徹, 電気化学式ガスセンサによる環境モニタリング, *電気学会論文誌E*, **118**(2), 76-79 (1998).
- 52) 渡辺 剛志, ダイヤモンド電極を用いた選択的センシングを指向した電極設計, *Readout Special issue October 2013*, 38-42 (2013).
- 53) 分析機器解説書作成小委員会, 分析機器の手引き (第 10 版) , 社団法人日本分析機器工業会 (*JAIMA*) , p.48 (2002).
- 54) 庄野利之, 脇田久伸, *入門機器分析化学*, 三共出版, 165-183 (1988).
- 55) 加藤正直, 内山一美, 鈴木秋弘, *基礎からわかる機器分析*, 森北出版株式会社, 68-79 (2010).
- 56) 梅沢喜夫, *ぶんせき*, **10**, 567-570 (2003).
- 57) 伊東哲, *ぶんせき*, **10**, 601-605 (2003).
- 58) 日本分光株式会社 HP, *分光蛍光光度計の基礎*, <https://www.jasco.co.jp/jpn/technique/internet-seminar/fp/fp2.html>.
- 59) N. Iyi, R. Sasai, T. Fujita, T. Deguchi, T. Sota, F.L. Arbeloa, K. Kitamura, *App. Clay Science*, **22**, 125-136 (2002).

- 60) Wlodarczyk, P., Komarneni, S., Roy, R., White, W. B., *J. Mater. Chem.*, **6**, 1967 (1996).
- 61) Gvishi, R., Ruland, G., Prasad, P. N., *Opt. Mater.*, **8**, 43 (1997).
- 62) Lam, K. S., Lo, D., *Appl. Phys. B: Laser Opt.*, **66**, 427 (1998).
- 63) Yariv, E., Reisfeld, R., *Opt. Mater.*, **13**, 49 (1999).
- 64) Schultheiss, S., Yariv, E., Reisfeld, R., Breuer, H. D., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **1**, 320 (2002).
- 65) Abbas, H., Tiwary, K. P., Singh, L. S. S., Zulfequar, M., Zaidi, Z. H., Husain, M., *J. Lumin.*, **114**, 162 (2005).
- 66) Saraidarov, T., Reisfeld, R., Kazes, M., Banin, U. *Opt. Lett.*, **31**, 356 (2006).
- 67) Grandi, S., Tomasi, C., Mustarelli, P., Clemente, F., Carbonaro, C. M., *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **41**, 57 (2007).
- 68) Taylor, J. R., Sibbett, W., Corminer, A., *J. Appl. Phys. Lett.*, **31**, 732 (1977).
- 69) Dyumaev, K. M., Manenkov, A. A., Maslyukov, A. P., Matyushin, G. A., Nechitailo, V. S., Prokhorov, A. M., *J. Opt. Soc. Am. B*, **9**, 143 (1992).
- 70) Rahn, M. D., King, T. A., *Appl. Opt.*, **34**, 8260 (1995).
- 71) Deshpande, A. V., Namdas, E. B., *Chem. Phys. Lett.*, **263**, 449 (1996).
- 72) He, G. S., Bhawalkar, J. D., Zhao, C. F., Park, C. K., Prasad, P. N., *Appl. Phys. Lett.*, **68**, 3549 (1996).
- 73) Costela, A., Garcia-Moreno, I., Sastre, R., Arbeloa, F. L., Arbeloa, T. L., Arbeloa, I. L., *Appl. Phys. B: Laser Opt.*, **73**, 19 (2001).
- 74) Fukuda, M., Kodama, K., Mito, K., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2**, **40**, L440 (2001).
- 75) Tyagi, A., del Agua, D., Penzkofer, A., Garcia, O., Sastre, R., Costela, A., Garcia-Moreno, I., *Chem. Phys.*, **342**, 201 (2007).
- 76) Dwivedi, Y., Rai, S. B., Thakur, S. N., *Spectrochim. Acta A*, **69**, 789 (2008).
- 77) R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, K. Takagi, H. Itoh, *Chem. Lett.*, **32**, 550–551 (2003).
- 78) R. Sasai, N. Iyi, T. Fujita, L.F. Arbeloa, V.M. Martinez, K. Takagi, H. Itoh, *Langmuir*, **20**, 4715–4719 (2004).
- 79) R. Sasai, T. Itoh, N. Iyi, K. Takagi, H. Itoh, *Chem. Lett.*, **34**, 1490–1491 (2005).
- 80) N. Tsurumachi, H. Okamoto, K. Ishii, H. Kohkami, S. Nakanishi, T. Ishii, N. Takahashi, C. Dou, P. Wena, Q. Fenga, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **243**, 1–6 (2012).

- 81) R. Sasai, N. Iyi, H. Kusumoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 562–568 (2011).
- 82) W. Shi, S. He, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Adv. Funct. Mater.*, **20**, 3856–3863 (2010).
- 83) W. Shi, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Chem.*, **20**, 3901–3909 (2010).
- 84) W. Shi, Z. Sun, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *J. Phys. Chem.*, **114**, 21070–21076 (2010).
- 85) Sasai, R., Miyanaga, H., Morita, M., *Clay science*, **17**, 35-40 (2013).
- 86) Sasai, R., Morita, M., *Sensors Actuators B*, **238**, 702-705 (2017).
- 87) H. F. W. Taylor, *Miner. Mag.*, **39**, 377–389 (1973).
- 88) C. Frondel, *Am. Mineral*, **26**, 295–315 (1941).
- 89) W. Feitknechtand, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta*, **25**, 131–137 (1942).
- 90) S. Miyata, T. Kumura, *Chem. Lett.*, **8**, 843–848 (1973).
- 91) S. Miyata, *Clays Clay Miner.*, **31**, 305–311 (1983).
- 92) 成田榮一, *粘土科学*, **46**, 207-218 (2007).

## 第 2 章

# 層状複水酸化物/フルオレセイン複合体薄膜の 作製と発光特性評価

## 2.1 緒言

笹井らは陰イオン交換性無機層状化合物である LDH の層間に AFD および界面活性剤である C<sub>4</sub>S を共存させた LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を作製し、この材料が特定のガス分子（水蒸気、アンモニア、窒素酸化物など）の吸着に応じた発光応答を示すことを報告している<sup>1,2)</sup>。この報告の材料、LDH/発光性色素複合体はガス検知デバイスへの応用が期待できるが、現在の水溶液プロセスによる複合体作製法では粉末試料しか作製できないことが大きな問題となっている。

したがってガス検知デバイス用材料として笹井らが報告した LDH/発光性色素複合体をガス検知デバイスへ応用するためには、ハンドリングの悪い粉末ではなく、何らかの方法でこの材料のバルク化や膜化が必要となる。通常、ガス物質は材料の表面でのみ検知されるため、バルク体の LDH では材料ロスが大きく、粉体が本来有している感度を十分に引き出すことが難しい。そのため、センシング材料として考えたときバルク化よりも薄膜化による固定化が適していると考えられる。既存の膜化研究では、粉末を何等かの溶剤に分散し目的とする基板に塗布・乾固させたものが多い。この方法では粒界による光散乱の抑制が難しく膜の透明性が確保できず、光学機能材料としての利用には向いていない。LDH の薄膜化に関して、原料元素を含む前駆体溶液をゾルゲル法により基板上に塗布・乾燥した試料を処理することで LDH を析出させようとする試みがある。片桐らはゾルゲル法により基板上に Al/Ti 比を変化させた Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> 薄膜を作製し、この薄膜を 97°C に加温した酢酸亜鉛水溶液に浸漬することで Zn-Al 系 LDH 薄膜が生成することを報告している<sup>3)</sup>。また、山口らは Zn および Al または Co および Al を含む前駆体ゲル膜を温水処理することで LDH 薄膜を得ることに成功している<sup>4,6)</sup>。さらに得られた薄膜に、陰イオン交換法によりスルホ基を有するアニオン性有機色素を容易に複合化できることを報告している。これらの他に Yang らは陽極酸化処理をしたアルミナ上に Zn/Al LDH 薄膜を直接成長させることを試みている<sup>7)</sup>。上記で述べた様々な手法で得られる LDH は総じて結晶性が低いことや、他分子の複合化が困難、薄膜化プロセス

が複雑などの問題点がある。LDH 薄膜の作製方法において、簡単なプロセスで成膜する方法として Okamoto らの方法がある。この方法はガラス基板上に炭酸型 Mg/Al LDH 懸濁液を用いてキャスト膜を作製する方法である<sup>8)</sup>。この方法で得られる LDH 薄膜は炭酸型であるため、目的とする LDH 複合体を得るためには、さらに数段階の陰イオン交換のプロセスが必要である。

そこで本章では、(1)ガラス基板上へ LDH 薄膜を簡便に形成できる新しい方法としてディップコート法を提案するとともに、(2)得られた易イオン交換性 LDH 薄膜への色素および界面活性剤を複合化し、笹井らの報告と同様の特性を示す膜を得るための複合化条件について最適化を行う。この目的を達成することで、良質な LDH 結晶からなる薄膜中に発光性色素を複合化できることとなり、その複合化の結果としてこの薄膜が笹井らが報告したガス検知能を示せばガス検知デバイス用素材とできることとなる。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 実験試薬

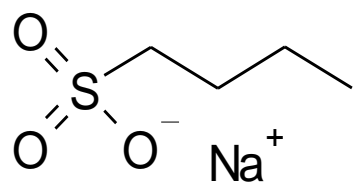
LDH結晶の合成原料として、硝酸マグネシウム6水和物 ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )、硝酸アルミニウム9水和物 ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) およびヘキサメチレンテトラミン (HMT:  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ ) を使用した。これらの試薬は、和光純薬工業(株)製を使用した。また、蛍光色素としてAFD (東京化成工業(株))、界面活性剤としてC<sub>4</sub>S (東京化成工業(株))を使用した(Scheme 2.1)。実験には、蒸留水を沸騰させたものを急冷することにより調製した脱炭酸水を用いた。

### 2.2.2 LDH 薄膜の作製

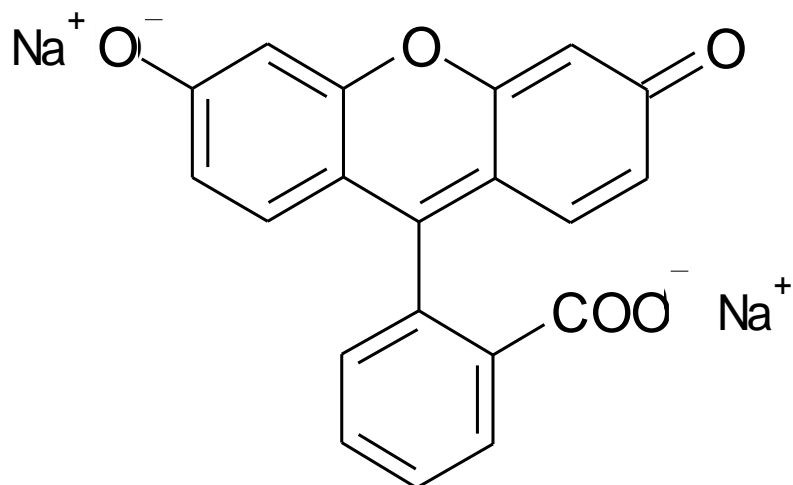
LDH を含む懸濁液は、既報<sup>10)</sup>に示された HMT を用いた均一沈殿法により以下のとおり作製した。PTFE 製の耐圧容器に 60 cm<sup>3</sup> の脱炭酸水を入れ、ここに硝酸マグネシウム6水和物、硝酸アルミニウム9水和物および HMT を、それぞれ 100, 50, 87.5~700 mmol/dm<sup>3</sup> となるよう溶解させ封入した。この PTFE 容器をステンレス製外筒容器内に設置・封止し、恒温乾燥



(a) Sodium 1-butanefulfonate



(b) Anionic fluorescein dye



Scheme 2.1 (a) sodium 1-butanefulfonate および(b) anionic fluorescein dye の構造式.

器中において 140°C で 24 時間加熱することでマグネシウム-アルミニウム型 LDH (MgAl LDH) を合成した。所定時間後、乾燥器から取り出し室温になるまで自然冷却した後、得られた LDH 懸濁液をスターラーで攪拌しながら、この懸濁液にディップコート法でガラス基板を複数回浸漬することでガラス基板上に LDH 薄膜を作製した。このとき、ガラス基板の引き上げ速度は 2.5 mm/sec とした。作製した薄膜は、100°C で 24 時間以上乾燥させた。ガラス基板上の LDH 量は、LDH 懸濁液への浸漬前後における基板の重量変化から計算した。

### 2.2.3 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製

2.2.2 で作製した LDH 薄膜への AFD および C<sub>4</sub>S の複合化は、これらを溶解させた水溶液へ LDH 薄膜を暗所で浸漬させることで行った。AFD および C<sub>4</sub>S の濃度は、基板上の LDH の質量から計算した陰イオン交換容量に対して (%AEC) , AFD は 0.025~7.50, C<sub>4</sub>S は 200~2000 %AEC となるように調製した。LDH 薄膜の浸漬は暗所室温で 24 時間行った。浸漬後の LDH 薄膜を室温下で真空乾燥することで、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を得た。

### 2.2.4 評価

#### 2.2.4.1 X 線回折法

作製したすべての試料の X 線回折 (XRD) パターンは、粉末 X 線回折装置 (MiniFlex 600 半導体検出器 D/teX Ultra 付, RIGAKU) により測定した。X 線としては、Ni フィルターにより CuK<sub>α</sub> 線を除去した CuK<sub>α</sub> 線を使用した (加速電圧: 10 kV, 加速電流: 15 mA) 。

#### 2.2.4.2 フーリエ変換型赤外分光分析法

フーリエ変換型赤外分光分析 (FT-IR) は、日本分光 (株) 製 FT/IR-4100 を使用して、KBr 錠剤法により室温下で測定した。

#### 2.2.4.3 走査型電子顕微鏡観察, エネルギー分散 X 線分光分析

LDH 薄膜の試料表面における状態観察および元素分析をエネルギー分散 X 線分光分析 (EDS; EX-54025JMH, JEOL) 機能付き走査型電子顕微鏡 (SEM; JSM-6610, JEOL) により行った。試料はあらかじめ、Au コーティング (JFC-1600 (JEOL)) を行ったものを使用した。SEM 観察における加速電圧を 10 kV, EDX では 15 kV として測定した。

#### 2.2.4.4 紫外可視分光光度法

LDH/AFD/C<sub>4</sub>S に含まれる AFD 量は、2.2.3 で複合体を作製する際に使用した水溶液中に浸漬処理後に残存した AFD 量から計算した。水溶液中の AFD 量は紫外可視スペクトル (UV-Vis) の 495 nm におけるピーク強度から検量線法により決定した。UV-Vis スペクトルは、室温で UV-Vis 分光光度計 (V-550, 日本分光 (株)) により測定した。

#### 2.2.4.5 蛍光分光分析法

LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL 特性は、蛍光分光光度計 (FL; FP-8500, 日本分光 (株)) により評価した。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光スペクトルは、励起波長  $\lambda_{ex} = 200.0 \sim 580.0$  nm, 蛍光波長  $\lambda_{em} = 210.0 \sim 700.0$  nm の範囲で測定した。

### 2.3 結果と考察

#### 2.3.1 LDH 薄膜の作製と評価

HMT 濃度を 87.5~700 mmol/dm<sup>3</sup> としてガラス基板上に作製した LDH 薄膜の XRD 測定結果を Figure 2.1 に示す。いずれの濃度でも硝酸イオン型 LDH (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH) の 003 および 006 回折線に由来するピークが 10 および 20 度付近に確認された。すべての条件において LDH からの回折線は 00 $l$  面に由来するピークのみが観察されたことから、平板結晶である LDH がガラス基板上に平行に堆積しているものと考えられる。87.5 および 700 mmol/dm<sup>3</sup> で作製した試料の回折強度は他の条件のものに比べ弱く、33°付近に夾雑物のピークも認められた。一方、175, 350 mmol/dm<sup>3</sup> の条件で作製した場合、ピーク強度も十分に高く半値幅も小さいことから、結晶性の高い LDH が生成したと考えられる。

HMT 濃度を 87.5~700 mmol/dm<sup>3</sup> として作製した LDH 薄膜の SEM 写真を Figure 2.2 に示す。いずれの濃度でも LDH に由来すると考えられる六角板状の結晶が観測された。87.5 mmol/dm<sup>3</sup> で作製したものは、花弁状に LDH の平板結晶が重なった粒子が観測された。低 HMT では、核生成よりも結晶成長が優位に働くことが明らかになった。175 mmol/dm<sup>3</sup> では、数  $\mu$ m サイズの典型的な LDH の六角板状結晶が観測された。さらに HMT 濃度を 350, 700

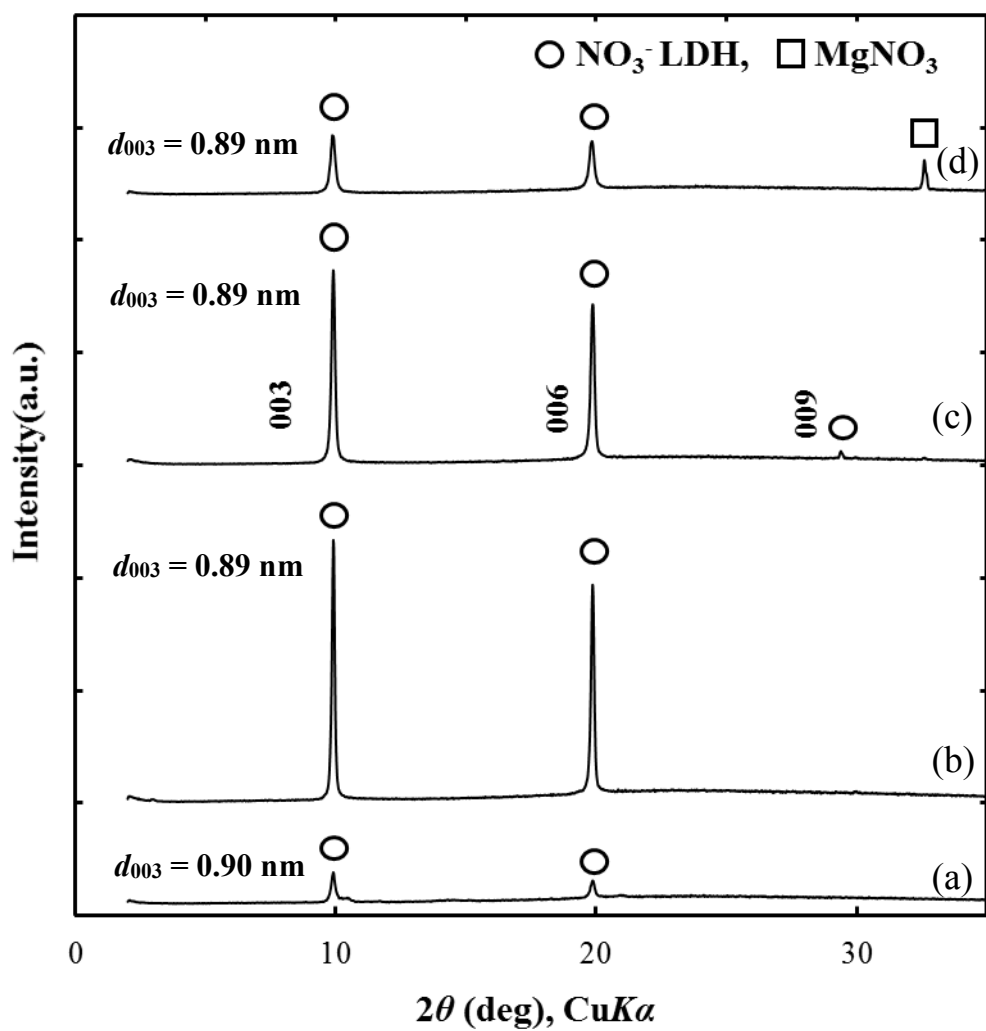


Figure 2.1 HMTの濃度を  $87.5 \sim 700 \text{ mmol/dm}^3$  として作製した LDH 薄膜の XRD パターン.

(a)  $87.5$ , (b)  $175$ , (c)  $350$  および (d)  $700 \text{ mmol/dm}^3$ .

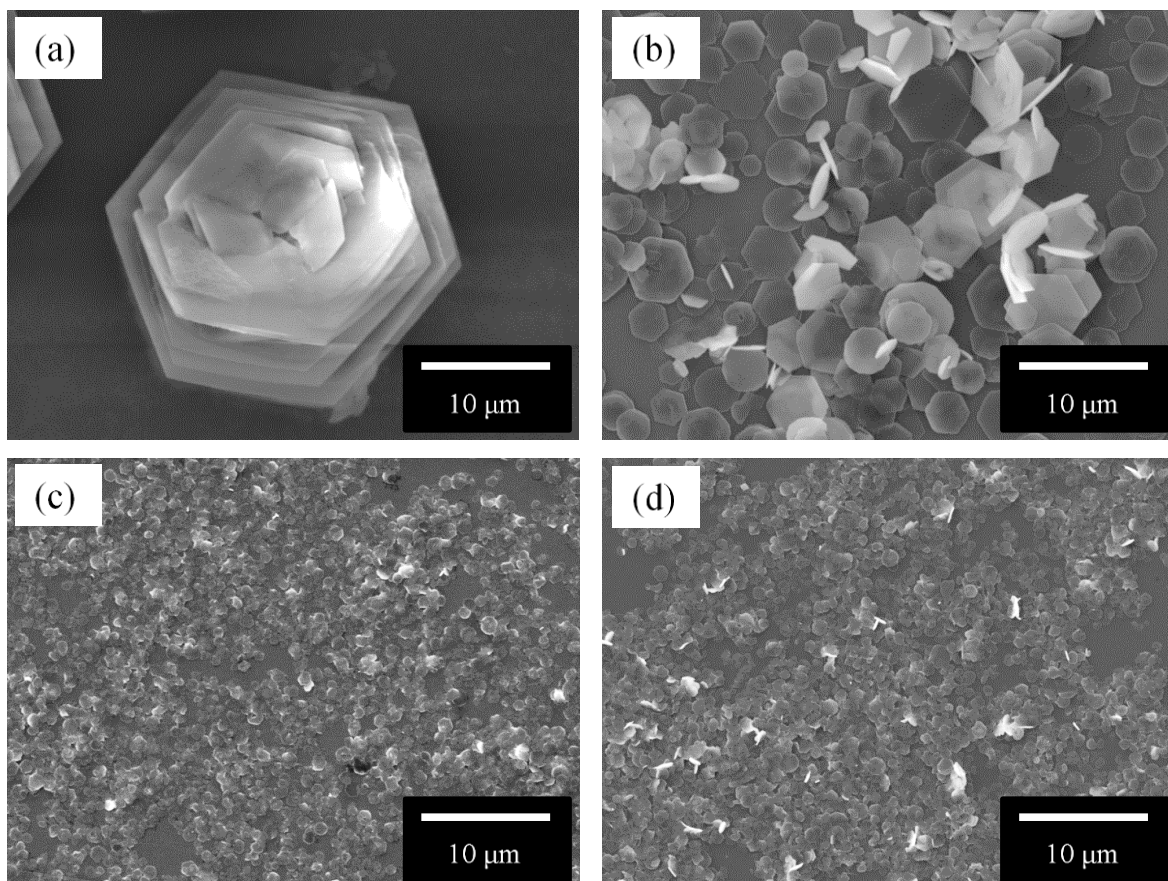


Figure 2.2 HMT の濃度を  $87.5\sim 700\text{ mmol/dm}^3$  として作製した LDH 薄膜の SEM 写真. (a) 87.5, (b) 175, (c) 350 および (d)  $700\text{ mmol/dm}^3$ .

mmol/dm<sup>3</sup>と増やすと、LDH 結晶の粒子サイズの低下が観測された。これは HMT 濃度が増加すると、核生成が優勢となるためと考えられる。これは水溶液中において HMT の加水分解により生成する NH<sub>3</sub> の増加が pH の上昇を引き起こし、両性金属である Al を含む LDH の結晶成長を抑制したと考えられる。XRD 測定の結果および SEM 観察の結果から、LDH 合成の最適 HMT 濃度は 175 mmol/dm<sup>3</sup> であると結論付けた。

Figure 2.3 に LDH 懸濁液へのガラス基板の浸漬回数を 1~3 回まで変えて作製した LDH 薄膜の XRD パターンを示す。また、挿入図には LDH 懸濁液へのガラス基板の浸漬回数と得られた LDH 薄膜の 003 回折線強度の関係をプロットした。不純物のピークは認められず、LDH に由来するピークのみが観測された。また、浸漬回数が増加するに従って回折強度の増加が認められた。挿入図において回折強度は浸漬回数に応じて概ね直線的に増加していることが分かる。これは浸漬回数を変えることで、ガラス基板上に堆積させる NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH の結晶量を調節可能であることを示唆している。

この浸漬回数と体積 LDH 量の関係は SEM 観察の結果からも明らかである (Figure 2.4)。1 回の浸漬だけでは基板であるガラス部分が見て取れるが、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH の六角板状結晶は浸漬回数が増えるに従って増加し 3 回の浸漬によってガラス基板のほぼ全面が LDH 結晶に覆われている様子が観察できた。この結果から LDH 薄膜を作製する際の浸漬回数は 3 回とした。また、これらの LDH 結晶の EDS 分析を行った結果、Mg/Al はモル比で概ね 2 であった。したがって仕込み比通りの LDH が合成できたことが明らかになった。

Figure 2.5 に作製した LDH 薄膜の FT-IR スペクトルを示す。LDH の基本骨格に由来する O-H 振動が 3500 cm<sup>-1</sup> 付近、層間水の変角振動が 1620 cm<sup>-1</sup> に認められた。また、1384 cm<sup>-1</sup> に LDH の層間に存在する NO<sub>3</sub><sup>-</sup> に帰属されるピークが観測された。これらの FT-IR の結果は、XRD パターンの結果同様、ガラス基板上の LDH が NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 結晶であることを示すものである。通常、均一沈殿法により作製した LDH 粉体は炭酸イオン型となるのが一般的である。また、LDH に対する炭酸イオンの親和性が極めて高いため、その層間イオンをイオン交換反応によって単純に置換することは困難とされている。そのため、LDH と機能性分子による複

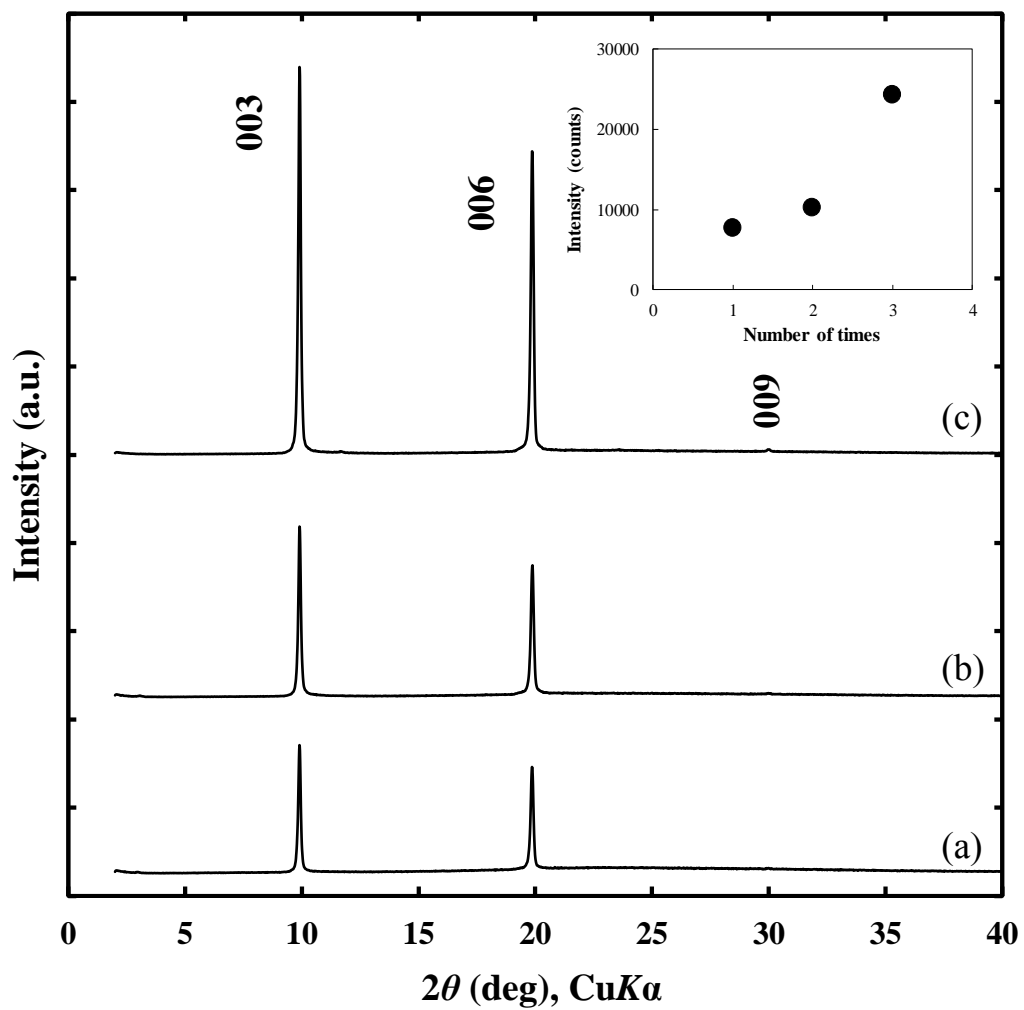


Figure 2.3 ガラス基板の上に作製したヒドロタルサイト型 Mg-Al LDH 薄膜の XRD パターン。  $\text{NO}_3^-$ -LDH 懸濁液への浸漬回数(a) 1回, (b) 2回, (c) 3回。

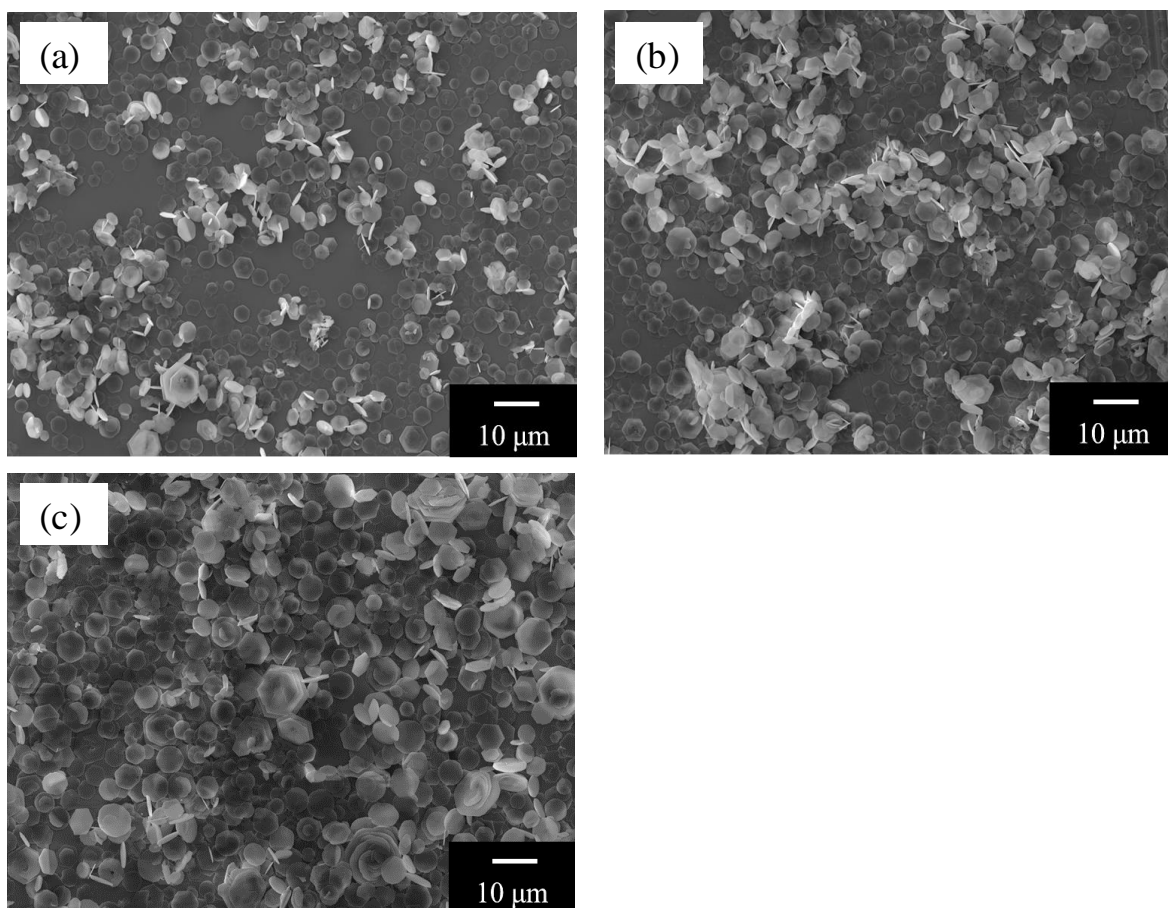


Figure 2.4 ガラス基板上に作製した hidroタルサイト型 Mg-Al LDH 薄膜の SEM 観察結果.  $\text{NO}_3^-$ -LDH 懸濁液への浸漬回数(a) 1回, (b) 2回, (c) 3回.



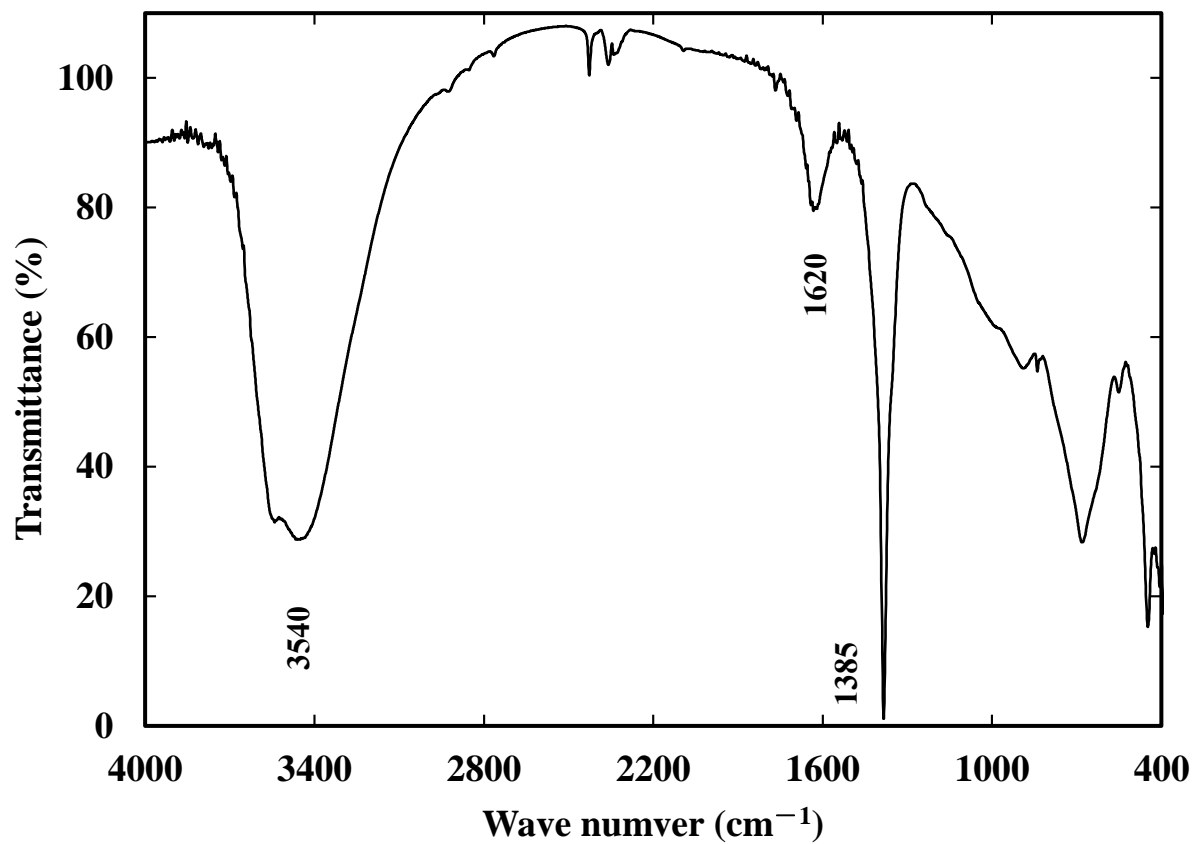


Figure 2.5 ガラス基板上に作製した hidroタルサイト型 Mg-Al LDH 薄膜の FT-IR スペクトル.

合体を作製する場合、炭酸イオン型 LDH から一旦、イオン交換が起きやすい塩化物イオン型、硝酸イオン型、酢酸イオン型などの易置換性の LDH を作製し、その後、機能性分子との複合化を行わなければならない。一方、本研究により得られた薄膜は XRD パターン、FT-IR スペクトルからも明らかなように硝酸イオン型 LDH 薄膜である。硝酸イオン型 LDH であれば、界面活性剤や蛍光色素などと直接イオン交換が可能であることから、複合体を作製する上でのメリットは非常に大きい。

以上の結果から、LDH の懸濁液にガラス基板を浸漬させるという非常に簡便な方法により、結晶性の高い  $\text{NO}_3^-$ -LDH 結晶が基板に対しておおよそ平行に担持された薄膜が作製可能となった。

### 2.3.2 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製と評価

0.025 %AEC の AFD および様々な濃度に調製した C<sub>4</sub>S (200~2000 %AEC) を含む水溶液に、2.3.1 で作製した LDH 薄膜を浸漬させて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターンを Figure 2.6 に示す。LDH の層構造に由来するピークは、低角側に大きくシフトした。このとき LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の  $d_{003}$  値は約 1.60 nm であった。この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターンおよび  $d_{003}$  値は、笹井らの報告した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末のものとはほぼ一致した<sup>1)</sup>。しかしながら、C<sub>4</sub>S の濃度が 400 %AEC 以下の場合、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜のピーク以外にも  $\text{CO}_3^{2-}$ -LDH に由来するピークが認められた。XRD の結果から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を作製する際の C<sub>4</sub>S の濃度は 800 %AEC 以上が必要であることが明らかとなった。そこで、C<sub>4</sub>S の濃度を 800 %AEC または 2000 %AEC に固定して、笹井らの報告において十分な発光強度が得られた条件での複合化を行ったが、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜では十分な発光強度が得られなかった。そこで AFD 濃度を 0.25~7.50 %AEC として LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を作製した。C<sub>4</sub>S の濃度を 800 %AEC、AFD 濃度を 0.25~7.50 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターンを Figure 2.7 に示す。それぞれの条件によって、回折強度が異なるが AFD の濃度に関係なくすべての条件におい

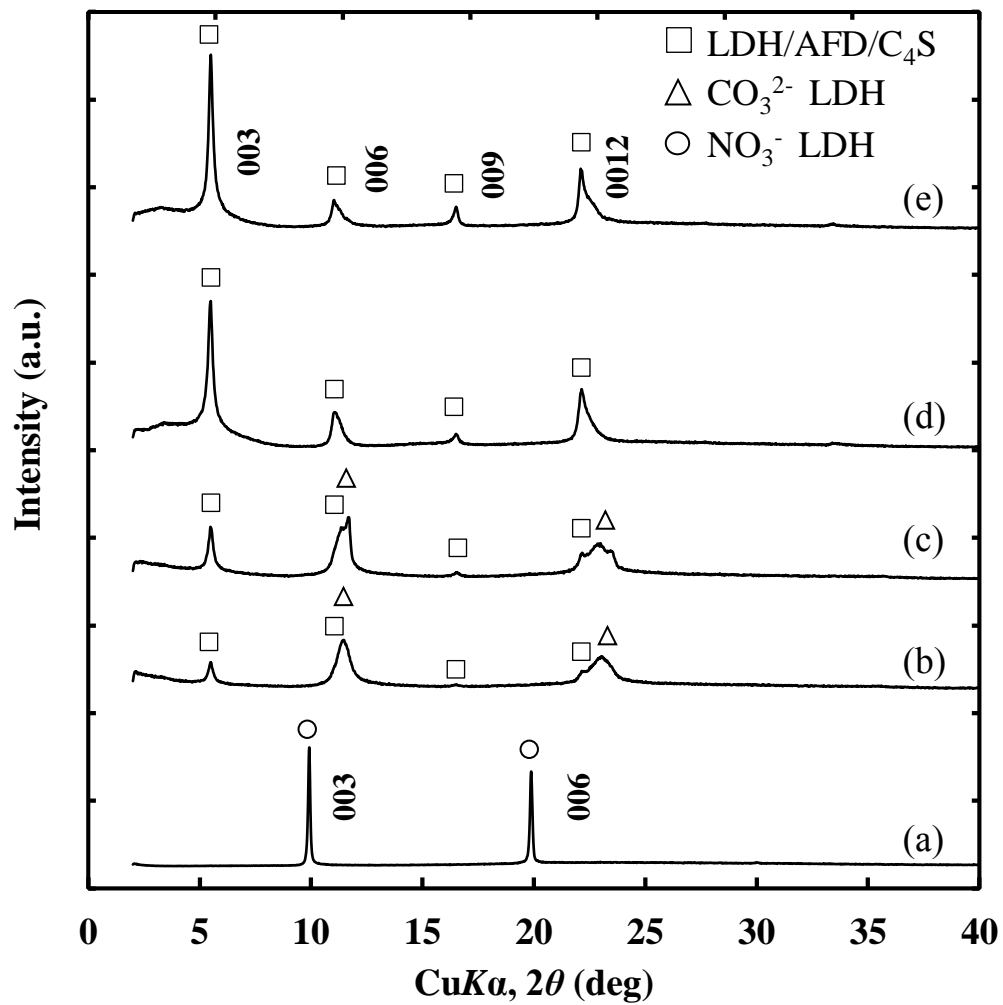


Figure 2.6 C<sub>4</sub>S 濃度を変化させて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターン. AFD の添加量は 0.025 %AEC, (a) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH, C<sub>4</sub>S 濃度は, (b) 200, (c) 400, (d) 800, (e) 2000 %AEC.

て LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜に由来するピークが認められた。しかしながら、これらの LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜には夾雑物として CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH が含まれることが分かった。次に C<sub>4</sub>S の濃度を 2000 %AEC, AFD 濃度を 0.25~7.50 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターンを Figure 2.8 に示す。すべての条件で CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH などの不純物を含まない LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製が可能であることがわかった。Figure 2.7 および Figure 2.8 で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜中に取り込まれた AFD 量を紫外可視分光光度法により決定し、水溶液中への AFD 添加量との関係をプロットした (Figure 2.9) その結果、LDH の層間中に取り込まれた AFD 量は、C<sub>4</sub>S の添加量に関係なく、水溶液中への AFD の添加量に応じて直線的に増加することが明らかとなった。Figure 2.7 および Figure 2.8 では C<sub>4</sub>S の添加量が 800 %AEC または 2000 %AEC の違いがあるのみで、AFD の添加量は同じである。このとき、両者の LDH において AFD の取り込み量についても大きな違いはないことから、不純物として生成した CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH は C<sub>4</sub>S の添加量にのみに依存することがわかった。C<sub>4</sub>S は水溶液中で pH 4.7~6.8 程度の弱酸性を示す。C<sub>4</sub>S の添加量によって水溶液の pH は異なっていると予想されることから、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH の生成には pH が重要な役割を果たしていることが示唆された。

Figure 2.7 および Figure 2.8 で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜について、AFD による発光の有無を確認するため 3次元蛍光スペクトル (Excitation-Emission Matrix : EEM) を測定した。結果を Figure 2.10 および Figure 2.11 に示す。EEM スペクトルは縦軸を励起波長とし、この波長を連続的に変化させて、その際に観測される蛍光強度をプロットしたものである。AFD 濃度が 0.25 %AEC の場合、約 500 nm の光で励起したときに AFD のジアニオン体由来の蛍光が最も強く 530 nm 付近に観測された。このピーク波長は水溶液中に存在する AFD イオンから観測される蛍光波長よりも長波長シフトしていた。この原因は、AFD が LDH と静電相互作用しているためである。Figure 2.10 に示した C<sub>4</sub>S 800 %AEC の場合、530 nm の蛍光強度は AFD 濃度が高くなると減少していき、6.35 %AEC でそのほとんどが消光した。Figure 2.12 に PL および蛍光励起 (PLE : photoluminescence emission) スペクトルおよび AFD 濃度

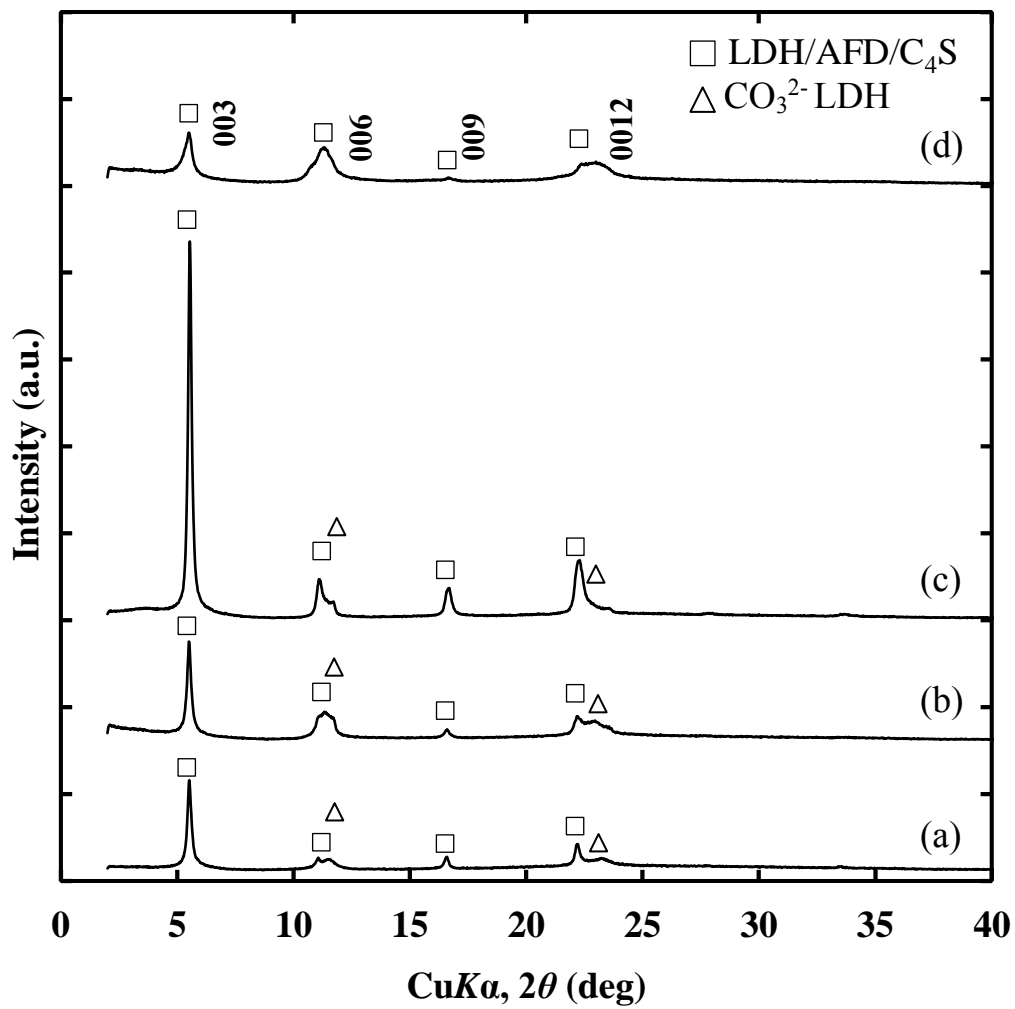


Figure 2.7 AFD 濃度を変化させて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターン. C<sub>4</sub>S の添加量は 800 %AEC, AFD は(a) 0.25, (b) 3.75, (c) 6.35, (d) 7.50 %AEC.

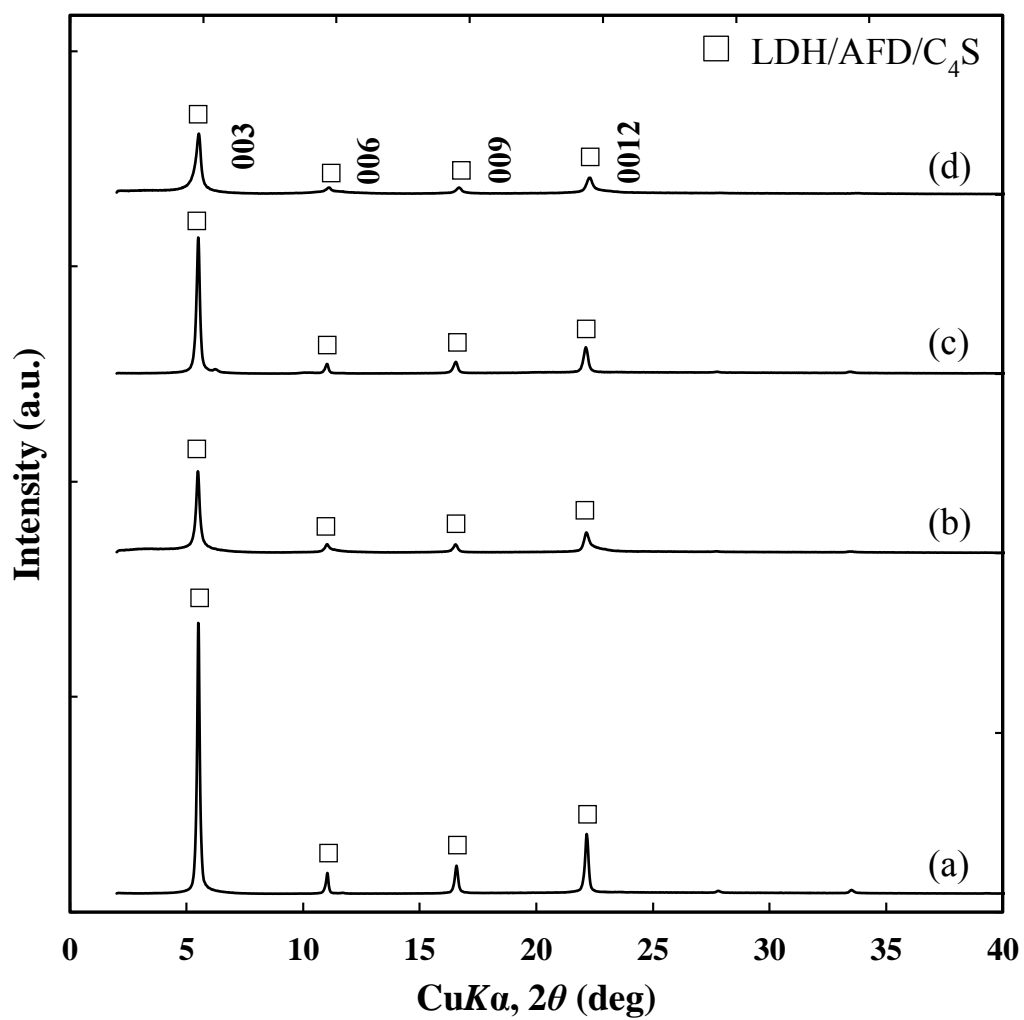


Figure 2.8 AFD 濃度を変化させて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターン. C<sub>4</sub>S の添加量は 2000 %AEC, AFD は(a) 0.25, (b) 3.75, (c) 6.35, (d) 7.50 %AEC.

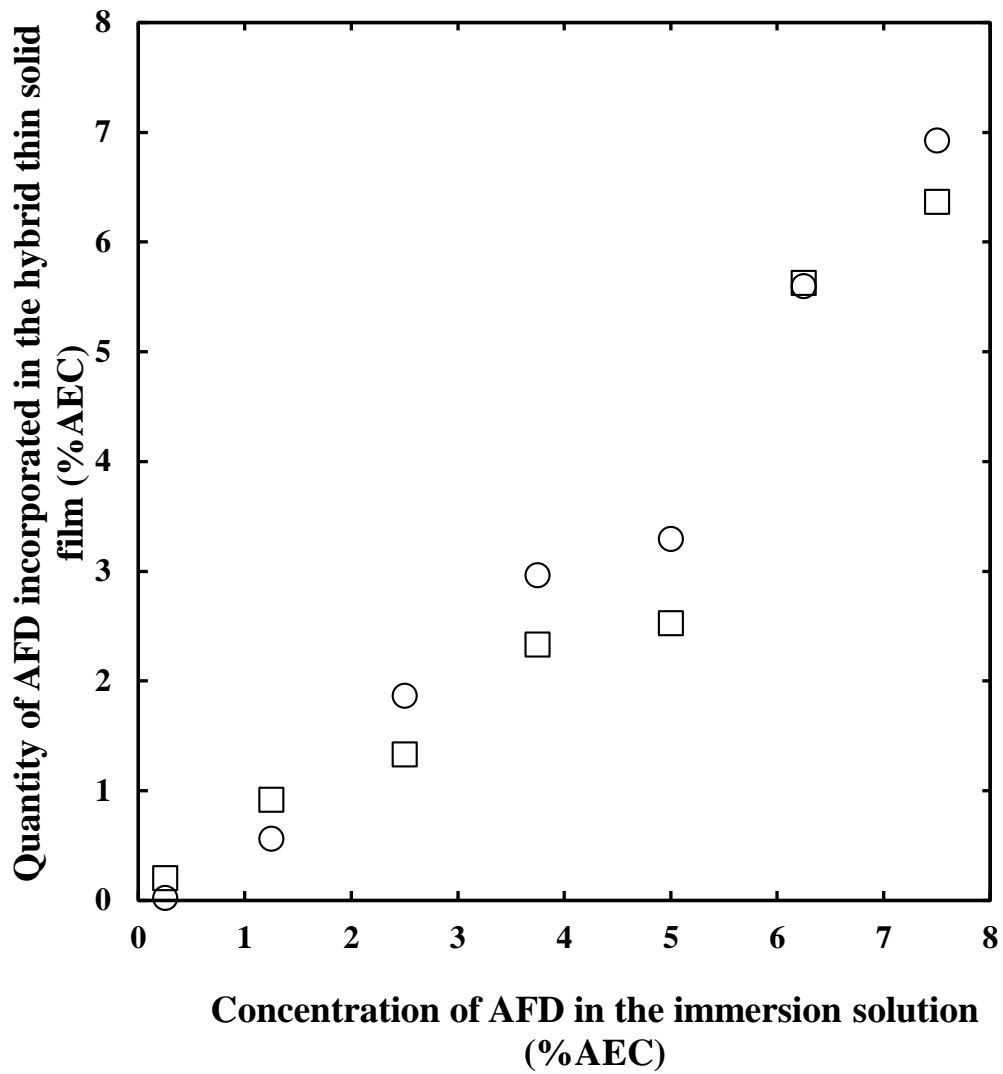


Figure 2.9 C<sub>4</sub>S 濃度を 800 (○) および 2000 %AEC (□) として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜に取り込まれた AFD 量.

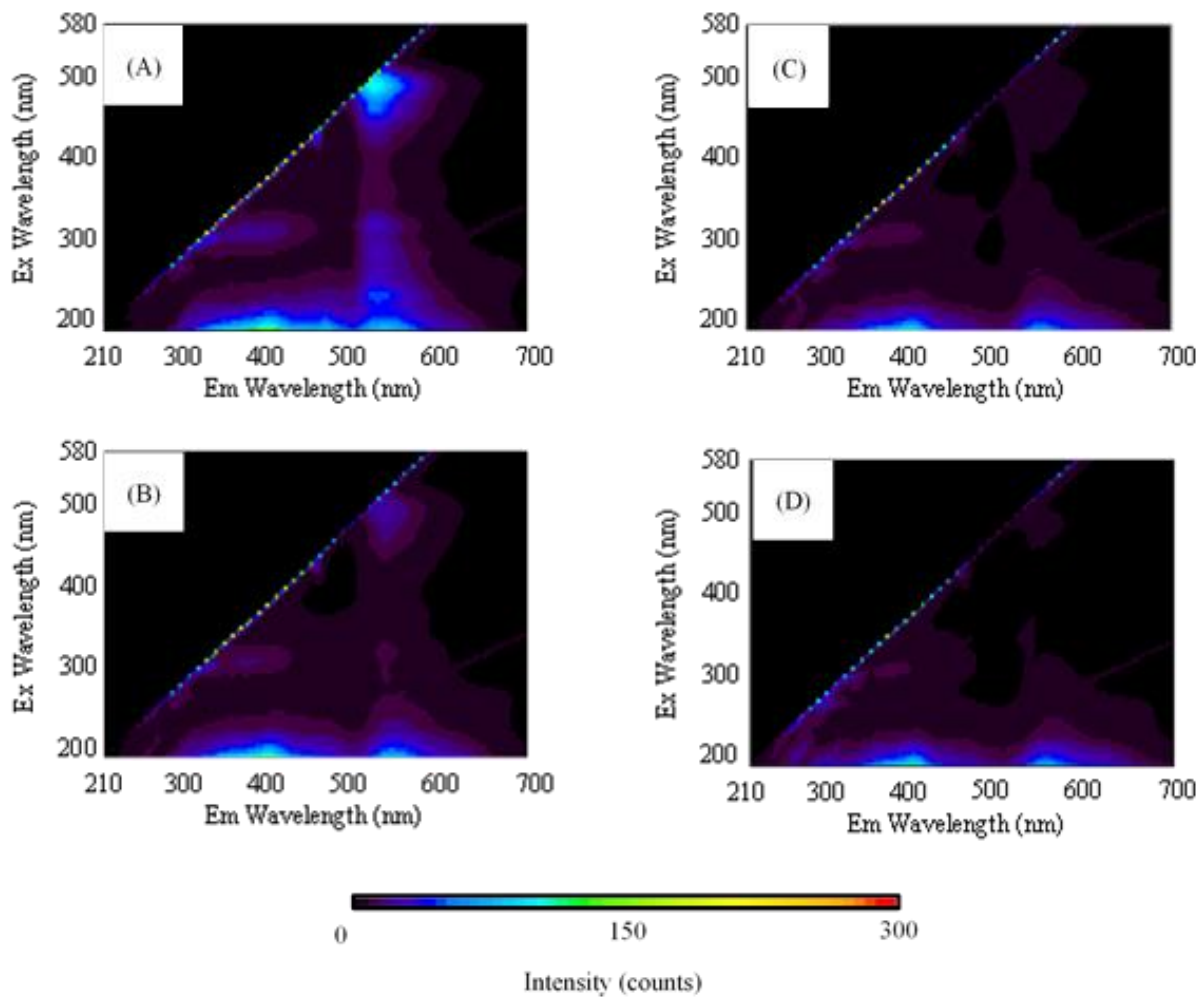


Figure 2.10 C<sub>4</sub>S の添加量を 800 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の EEM スペクトル。AFD 添加量は、(A) 0.25, (B) 3.75, (C) 6.35, (D) 7.50 %AEC.



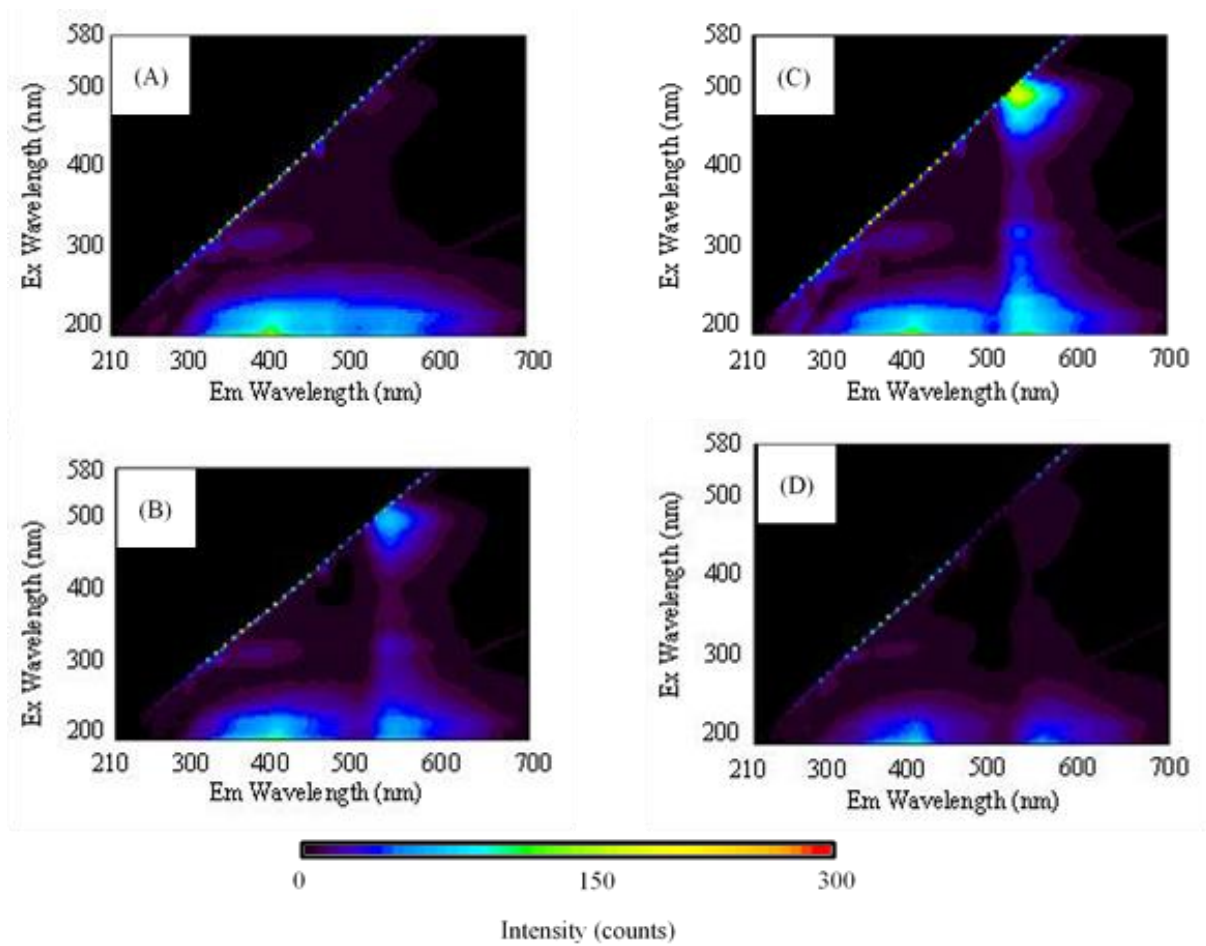


Figure 2.11 C<sub>4</sub>Sの添加量を2000 %AECとして作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体薄膜のEEMスペクトル。AFD添加量は、(A) 0.25, (B) 3.75, (C) 6.35, (D) 7.50 %AEC.

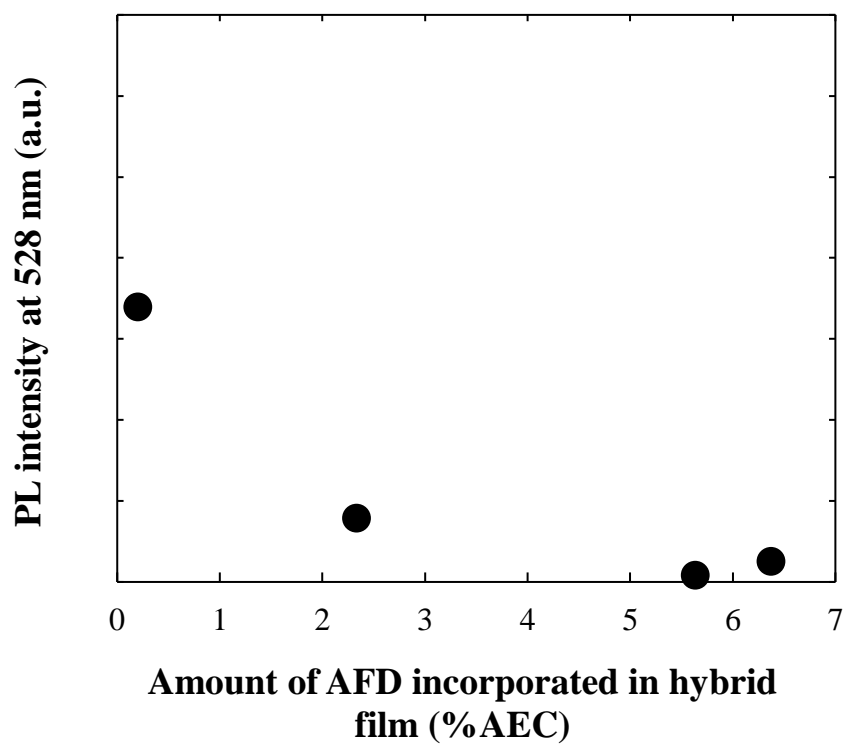
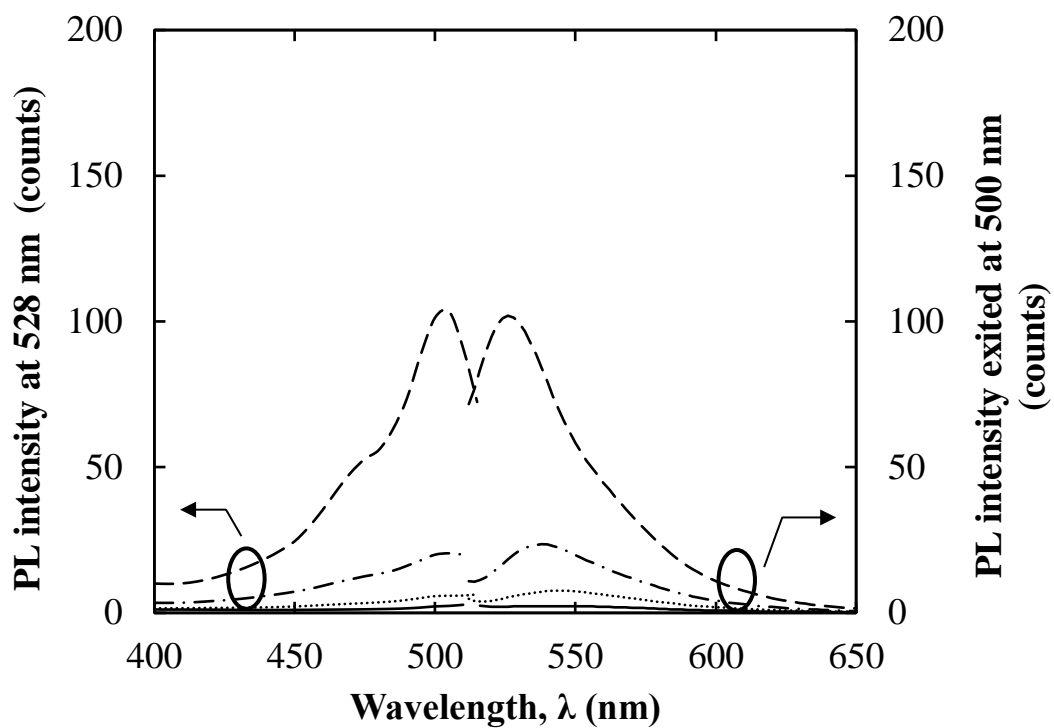


Figure 2.12 C<sub>4</sub>S 濃度を 800 %AEC, AFD 濃度を 0.25 (破線), 3.75 (鎖線), 6.35 (実線), 7.50 (点線) %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL および PLE スペクトル (上) および 528 nm における蛍光強度変化 (下) .

と 528 nm における蛍光強度の関係をプロットした結果を示す。すべての PL および PLE スペクトルには鏡像関係が成り立っていることから、蛍光を示す AFD は薄膜中で単量体として存在することが分かる。Figure 2.12 から明らかであるが、C<sub>4</sub>S を 800 %AEC とした場合 0.25 %AEC の AFD 水溶液を用いて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が最も強い蛍光を示している。これは層空間内において C<sub>4</sub>S により AFD の分子間相互作用が効果的に抑制されているためである。しかし、AFD が増加すると PL 強度は著しく低下し AFD が 6.35 %AEC 以上になると完全に消光した (Figure 2.12)。この消光は、C<sub>4</sub>S に対する AFD 量が相対的に増加したことで、C<sub>4</sub>S による会合抑制の効果が失われ、AFD の会合が進行したためと考えられる。実際、Figure 2.12 の上図において AFD の添加量が 3.75 %AEC 以上のとき、蛍光極大を示す波長は約 10 nm 長波長側にシフトしており、AFD が H 会合体を形成していることを示している。したがって C<sub>4</sub>S 濃度が 800 %AEC では、0.25 %AEC 程度の AFD 水溶液による複合化が限界であると考えられる。

Figure 2.13 に C<sub>4</sub>S を 2000 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の EEM スペクトルを示す。Figure 2.12 では AFD 濃度が 0.25 %AEC で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が最も強い蛍光を示していたが、C<sub>4</sub>S が 2000 %AEC では 6.35 %AEC となった。また、消光は 7.35 %AEC 以上で確認された。Figure 2.12 と同様に PL・PLE スペクトルおよび AFD 濃度と 528 nm における蛍光強度の関係をプロットした。結果を Figure 2.13 に示す。図から蛍光強度は AFD 溶液の濃度が高くなるにつれて 6.35 %AEC までは直線的に増加した。このときの蛍光強度は Figure 2.12 に比べ、最大で 2 倍程度まで増加した。Figure 2.9 の結果から、C<sub>4</sub>S 濃度が 800 または 2000 %AEC であっても取り込まれる AFD 量に違いがなかったことから、2000 %AEC の方が 800 %AEC よりも LDH の層空間内に存在する C<sub>4</sub>S 濃度が高く、より効果的に AFD の会合体形成が抑制されたためと考えられる。

## 2.4 結論

本章で用いた薄膜作製法が、非常に簡便に易イオン交換性として知られる硝酸イオン型

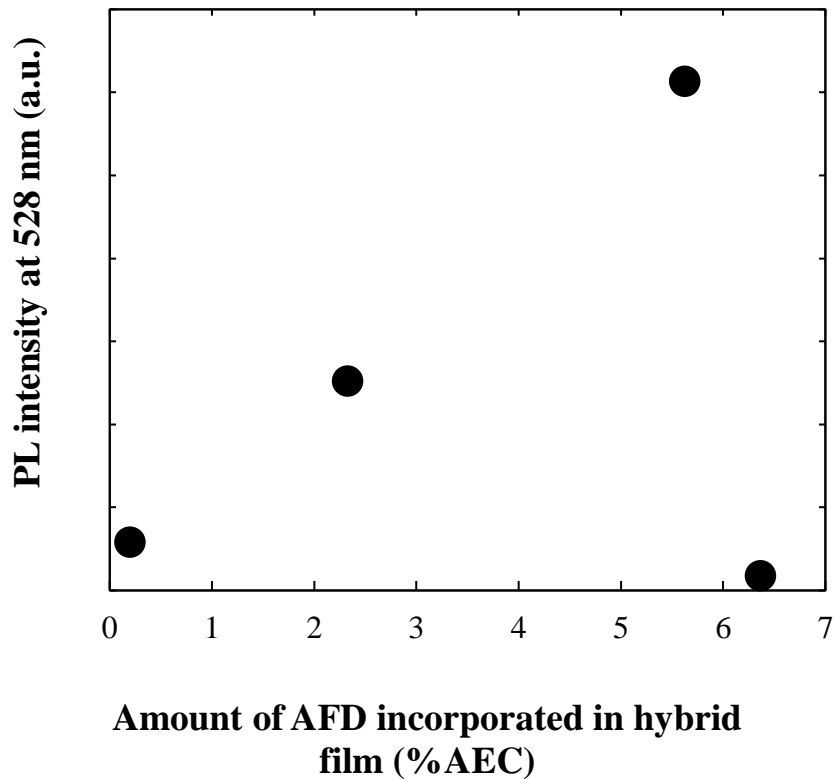
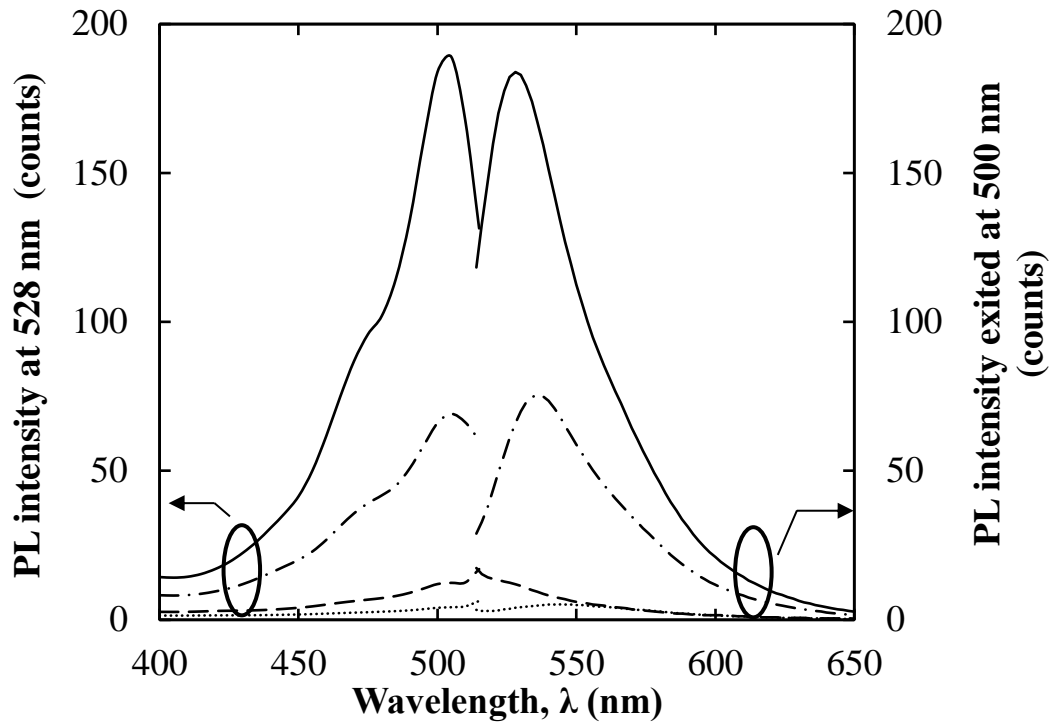


Figure 2.13 C<sub>4</sub>S 濃度を 800 %AEC, AFD 濃度を 0.25 (破線), 3.75 (鎖線), 6.35 (実線), 7.50 (点線) %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL および PLE スペクトル (上) および 528 nm における蛍光強度変化 (下) .

LDH 薄膜を作製できる有用な方法であることを明らかにした。この硝酸イオン型 LDH 薄膜を用いて AFD および C<sub>4</sub>S との複合体薄膜を作製したところ、C<sub>4</sub>S を 2000 %AEC, AFD を 6.35 %AEC の条件で浸漬処理することで、ジアニオン体の AFD の単量体からの発光を高輝度で示す薄膜が作製できることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) Sasai, R., Miyanaga, H., Morita, M., *Clay science*, **17**, 35-40 (2013).
- 2) Sasai, R., Morita, M., *Sensors Actuators B*, **238**, 702-705 (2017).
- 3) K. Katagiri, Y. Goto, M. Nozawa, K. Koumoto, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **117**, 356-358 (2009).
- 4) N. Yamaguchi, T. Nakamura, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago, *Chem. Lett.*, **35**, 174–175 (2006).
- 5) N. Yamaguchi, T. Nakamura, K. Tadanaga, A. Matsuda, T. Minami, M. Tatsumisago, *Cryst. Growth Design*, **6**(7), 1726–1729 (2006).
- 6) K. Tadanaga, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **40**(2/3), 281–285 (2006).
- 7) F. Yang, B. Y. Xie, J. Z. Sun, J. K. Jin, M. Wang, *Materials Letters*, **62**, 1302–1304 (2008).
- 8) K. Okamoto, T. Sasaki, T. Fujita, N. Iyi, *J. Mater. Chem.*, **16**, 1608–1616 (2006).
- 9) N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Lett.*, **33**, 1122-1123 (2004).

## 第3章

# 層状複水酸化物/フルオレセイン複合体薄膜の 発光特性に与えるガス吸着の影響

## 3.1 緒言

前章では蛍光応答変化を利用したガス検知材料の開発を目指し、新たな手法により作製した LDH 薄膜を AFD および C<sub>4</sub>S の混合水溶液に浸漬することで、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を得ることができることを明らかにした。本章では、本研究の最終目標である呼気診断用素材の開発を踏まえ、前章で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を様々な相対湿度条件に置いた場合の発光特性の応答について明らかにすることを目的とした。加えて本章では、数種の有機溶剤雰囲気下で LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の発光応答性についても明らかにすることを目的とした。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製

本章で用いた LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜は第 2 章で紹介した方法を用い、最適条件のうち最も輝度の高い発光を示す条件 (AFD:6.35 %AEC, C<sub>4</sub>S:2000 %AEC) で作製したり。

### 3.2.2 評価

#### 3.2.2.1 X 線回折法

作製したすべての試料の X 線回折 (XRD) パターンは、粉末 X 線回折装置 (MiniFlex 600 半導体検出器 D/teX Ultra 付, RIGAKU) により測定した。Ni フィルターにより K<sub>β</sub> を除去した CuK<sub>α</sub> 線 (30 kV, 15 mA) を入射 X 線として用いた。

#### 3.2.2.2 フーリエ変換型赤外分光分析法

フーリエ変換型赤外分光分析 (FT-IR) は、日本分光 (株) 製 FT/IR-4100 を用い、KBr 錠剤法により室温下で測定した。

#### 3.2.2.3 走査型電子顕微鏡観察, エネルギー分散型 X 線分析

LDH 薄膜の試料表面観察は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS; EX-54025JMH, JEOL) 機能付き走査型電子顕微鏡 (SEM ; JSM-6610, JEOL) により行った。試料が絶縁体であること

を踏まえ、試料にあらかじめ Au コーティング (JFC-1600 (JEOL)) を施した。SEM 観察における加速電圧を 10 kV, EDX では 15 kV として測定した。

#### 3.2.2.4 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜への相対湿度の影響評価

LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜は重量変化が無くなるまで、乾燥 N<sub>2</sub> ガスにより乾燥させた。その後、N<sub>2</sub> ガスを 200 mL/min 流通させながら 0%~90% RH となるよう調整し、重量変化を磁気浮遊天秤 (BELSORP, MSB to II) により測定した。また、0%~100% RH に調整した窒素ガス雰囲気下における試料の PL スペクトルを励起光  $\lambda_{ex} = 450 \text{ nm}$  (バンドパスフィルター付 MAX-303 Xe ランプ, ASAHI スペクトル) として UV-Vis 半導体検出器 (USB4000, Ocean Optics Inc.) により測定した (Figure 3.1)。

また、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の結晶構造と水分量関係を明らかにするために、XRD 測定を行った。蒸留水を LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜上に噴霧し高湿潤状態を疑似的に作りだし、 $d_{003}$  回折線の時間変化を連続的に測定した。測定は 1 分毎に行い結晶の構造変化を追跡した。回折線に変化が認められなくなった後 (相対湿度: 約 40%)、乾燥窒素 (N<sub>2</sub>) ガスを吹き付けて強制的に試料を乾燥させながら XRD 測定を行った。

#### 3.2.2.5 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光特性に与える有機溶媒蒸気の影響

LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を様々な有機溶媒の蒸気に暴露した際の蛍光スペクトルを自作の装置システムにより測定した (Figure 3.1)。PL スペクトルは励起光を  $\lambda_{ex} = 365 \text{ nm}$  (LLS365 ランプ, Ocean Optics Inc.) として UV-Vis 半導体検出器 (USB4000, Ocean Optics Inc.) により測定した。溶媒としてメタノール (比誘電率: 32.7, 蒸気圧: 13.0 kPa), エタノール (24.6, 5.6 kPa), 1-プロパノール (20.3, 2.0 kPa), *n*-ヘキサン (2.0, 16.3 kPa), ベンゼン (2.3, 10 kPa), トルエン (2.4, 2.9 kPa), クロロホルム (4.9, 21.3 kPa) を使用した。すべての有機溶媒は、購入したものを精製せずそのまま使用した。



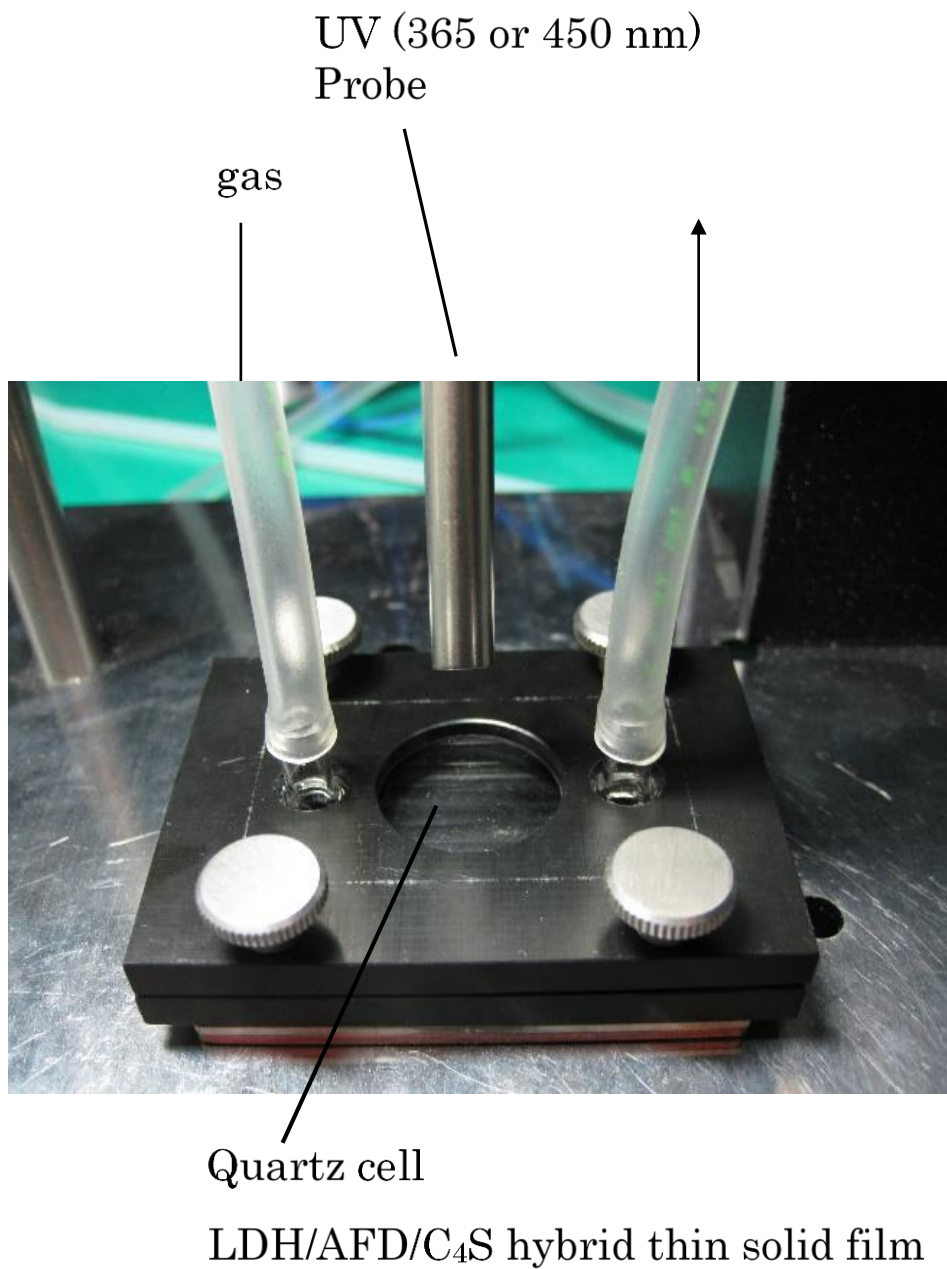


Figure 3.1 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL スペクトルによる水蒸気応答性評価に用いたガス流通式石英セルの外観と装置構成.

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の評価

Figure 3.2 にガラス基板上に作製した NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH 薄膜および LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の XRD パターンを示す。すべてのピークは NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-LDH または LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体に帰属され、夾雑物は認められなかった。また、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の面間隔  $d_{003} = 1.61 \text{ nm}$  であった。また Figure 3.3 に示す LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の FT-IR スペクトルにおいて、 $1385 \text{ cm}^{-1}$  に示す硝酸イオンのピーク強度は C<sub>4</sub>S とのイオン交換により減少し、新たに C<sub>n</sub>S の S=O 結合に特徴的なピーク ( $1176$  および  $1049 \text{ cm}^{-1}$ ) およびアルキル鎖中のメチレンに相当するピークが ( $2870$  および  $2960 \text{ cm}^{-1}$ ) 認められた。Figure 3.4 に LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の SEM 写真および外観写真を示す。図から LDH に典型的な六角板状結晶が生成していることが分かる。LDH の結晶は約  $2\sim 6 \mu\text{m}$  程度の大きさであった。また、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の外観写真から、この薄膜はある程度の透明性を有していることが見て取れる。以上の結果より、第2章で作製した薄膜と同等な LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が作製できていることを確認した。

LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の湿度応答性を簡易的に評価した。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光状態の乾湿による違いを Figure 3.5 に示す。図から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の発光強度が乾湿に応じて明確に変化することが明らかとなった。この現象は、Figure 3.6 に示すように蛍光スペクトルでも明確に確認できた。この結果は、笹井らが報告した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 粉末と同様の変化であったことから<sup>2)</sup>、乾燥条件では LDH の層空間内に AFD の多くがノニオンであるため発光せず、相対湿度が 90% のときはほとんどの AFD がジアニオンとして存在し、このジアニオンの単量体由来の発光が観測されたものと考えられた。以上の結果から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜は、大気中の水分量に応じた蛍光応答性を有する可能性が示唆された。

#### 3.3.2 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光特性に与える湿度の影響

前項で、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が乾湿に応じた発光特性を示すことが明らかとなった。

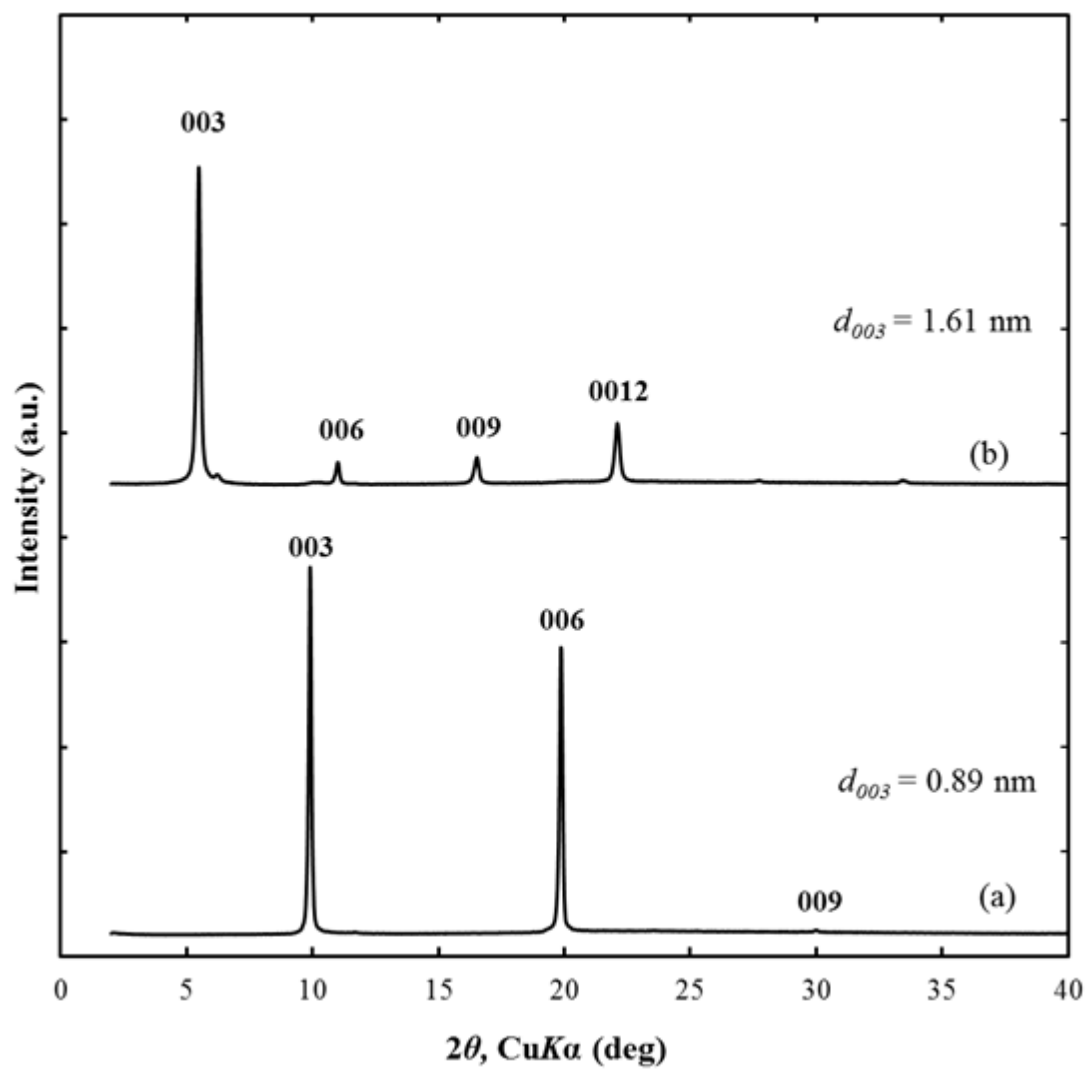


Figure 3.2 ガラス基板の上に作製した(a)  $\text{NO}_3^-$ -LDH thin film および(b) LDH/AFD/ $\text{C}_4\text{S}$  複合体薄膜の XRD パターン.

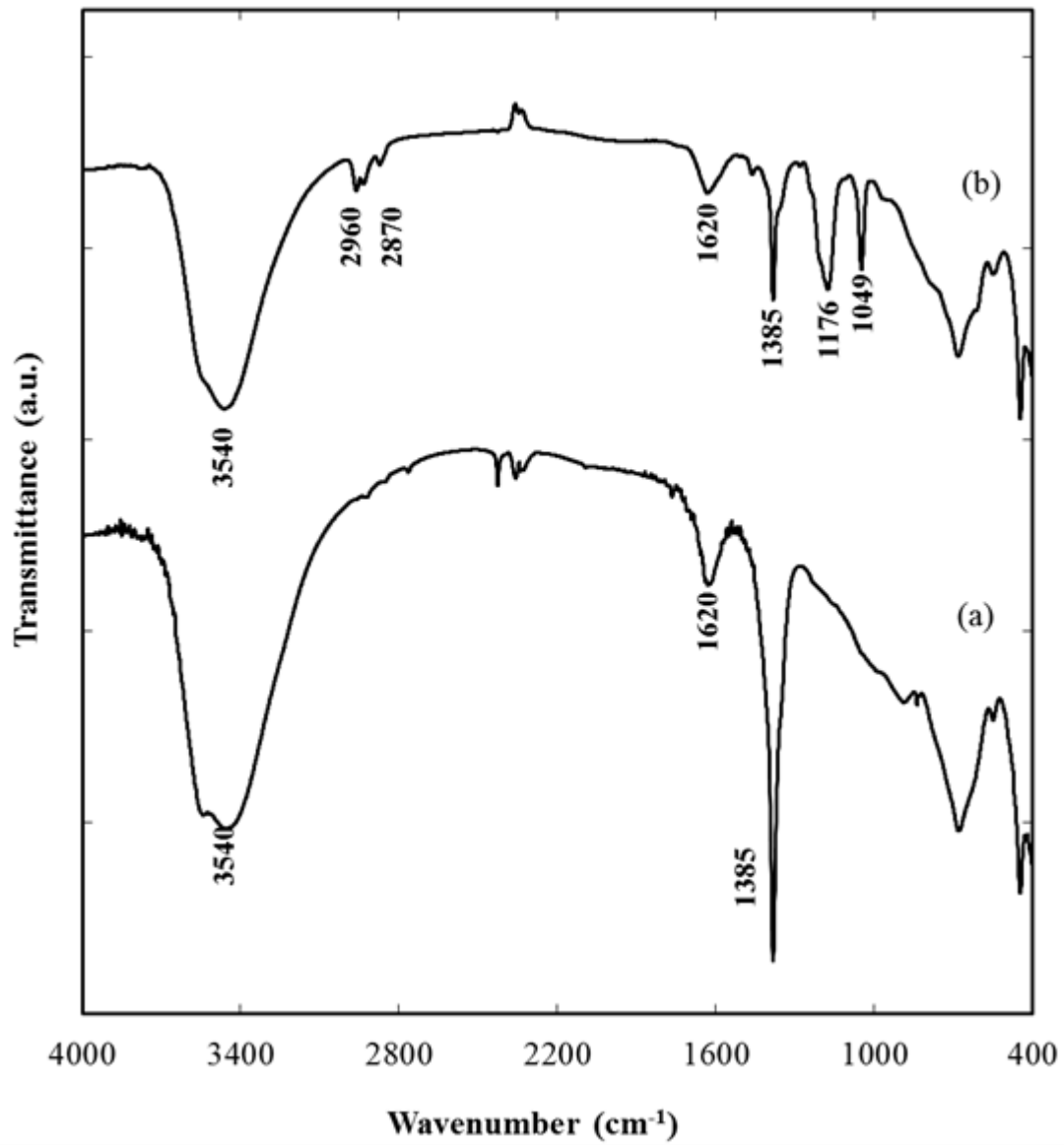


Figure 3.3 ガラス基板上に作製した(a)  $\text{NO}_3^-$ -LDH thin film および(b) LDH/AFD/ $\text{C}_4\text{S}$  複合体薄膜の FT-IR スペクトル.

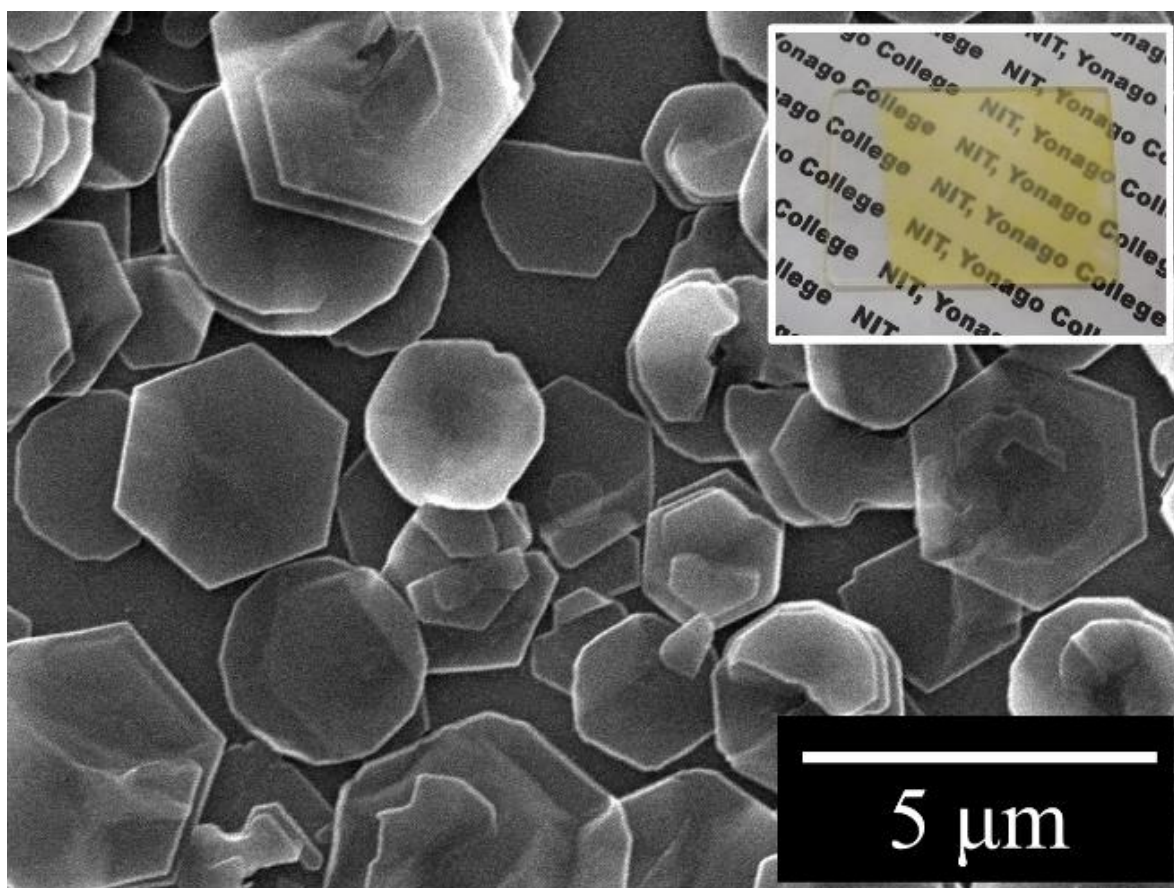


Figure 3.4 LDH/AFD/C4S 複合体薄膜の SEM 写真および外観写真.

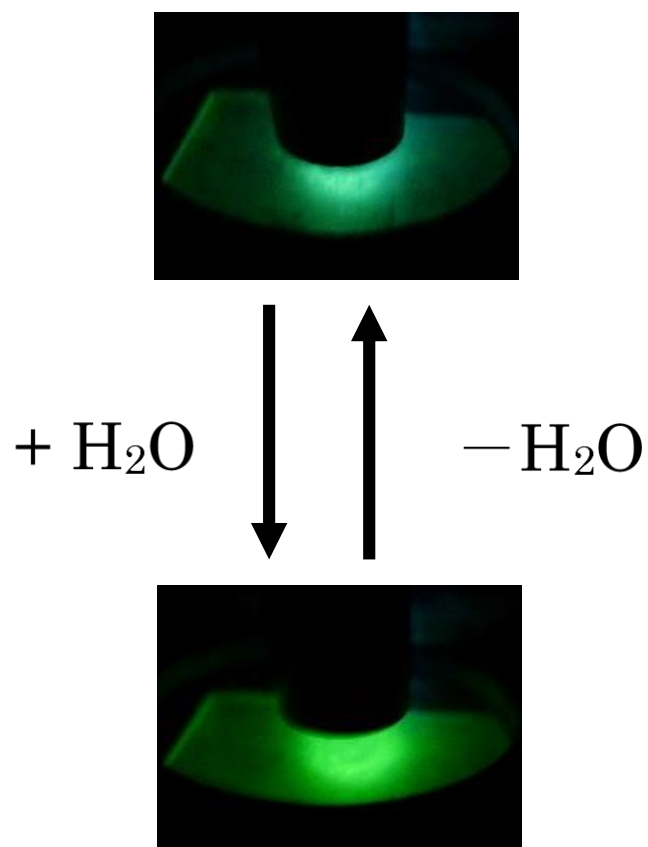


Figure 3.5 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の乾燥状態（上）および湿潤 N<sub>2</sub> 環境下（下）において 365 nm の紫外光を照射した際の外観写真.

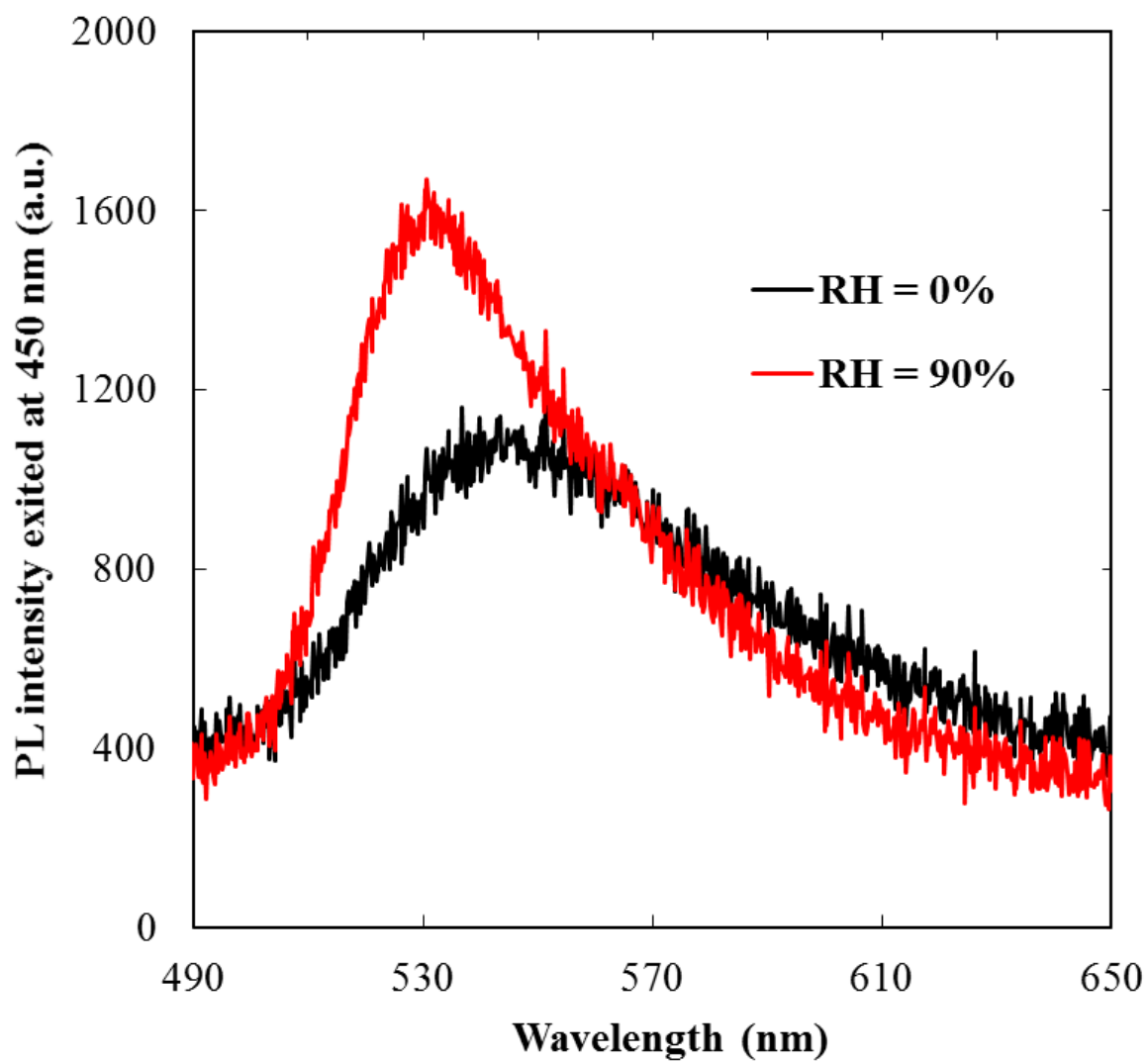


Figure 3.6 窒素流通下における相対湿度 0 %(-)および 90 %(-)の際の LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL スペクトル (励起光 450 nm) .

この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の湿度に対する蛍光応答性を詳細に評価するため、0~90% の相対湿度範囲における、試料への水分吸着量と 530 nm における蛍光強度の変化を測定した結果を Figure 3.7 に示す。図から LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜への水分の吸着過程は、大きく分けて 3 段階あることがわかった。まず 10% までの段階で、急速に水分子の吸着が起き、それと同時に蛍光強度も最大となった。この PL 強度の増加は、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜中に発光性を有するジアニオン体の AFD 量が増加したためと考えられる。Figure 3.8 に示すように水溶液中で AFD はその溶液の pH 変化に応じて分子構造を変化させ、その結果として発光強度が増減する。このような水溶液中で観測される変化が LDH 中でも、相対湿度を変えた場合に観測されることが笹井らによって報告されている。このことを踏まえると、Figure 3.7 において 0% RH のときに AFD が蛍光を示さない理由は、AFD がノニオン状態にあるためであると考えられる。ここに水分が付加され RH が 10% となることで顕著に蛍光強度が増加している。このことは LDH の層空間内に存在する AFD が水分によって安定化され、そのほとんどがジアニオン状態に変化したためである。次に、RH が 20%~60% の範囲において LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜に吸着した水分量にあまり変化が見られないことが分かる。そのため PL 強度もこの範囲内での変化はほとんど認められない。しかし、この湿度範囲で観測された PL 強度の平均値は、RH = 10% の蛍光強度よりも低下している。PL 強度が低下したということは、一定数の AFD がジアニオン状態からモノアニオンもしくはノニオン状態に移行したということである。蛍光強度が低下したにも関わらず、湿度が 10% から 20% に増加した際に水分の吸着量自体にはほとんど変化が認められない。このことから吸着した水分子量が増えたことにより、LDH の層空間内で水分子を含めた C<sub>4</sub>S と AFD の再配列が起こるとともに、AFD のジアニオンの一部がノニオンもしくはモノアニオンに変化したために、蛍光強度が低下したものと考えられる。さらに湿度が 60% 以上になると、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜へ毛管凝縮により更に水分子が吸着したと考えられる。これは LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の層間に水分が十分に充填したことで、LDH の層表面にも水分の吸着が始まったことを示唆している。しかし、このとき PL 強度にはほとんど変化しなかった。これは 60% 以上で起こ



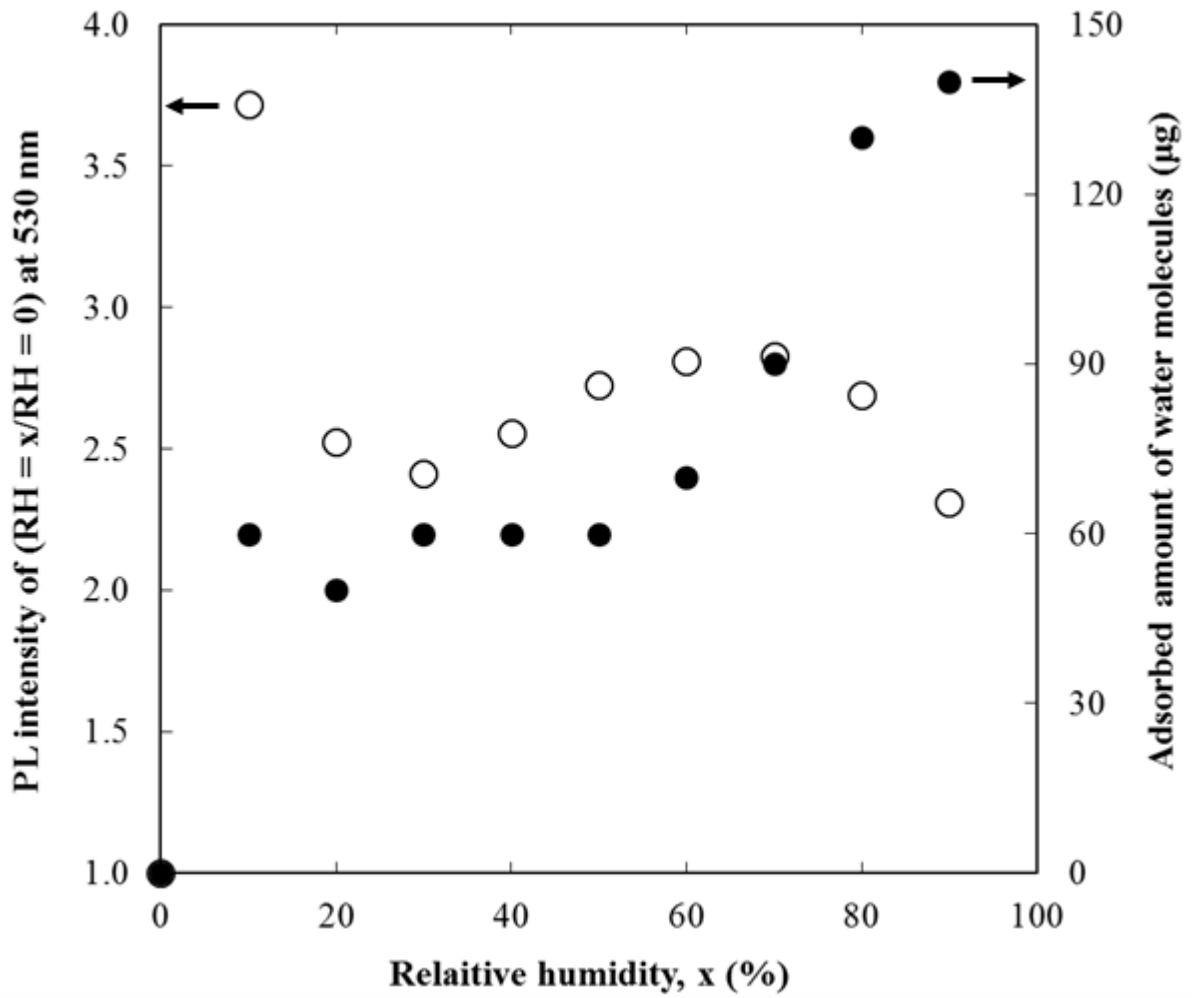


Figure 3.7 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜への水分吸着量と PL 強度の関係.

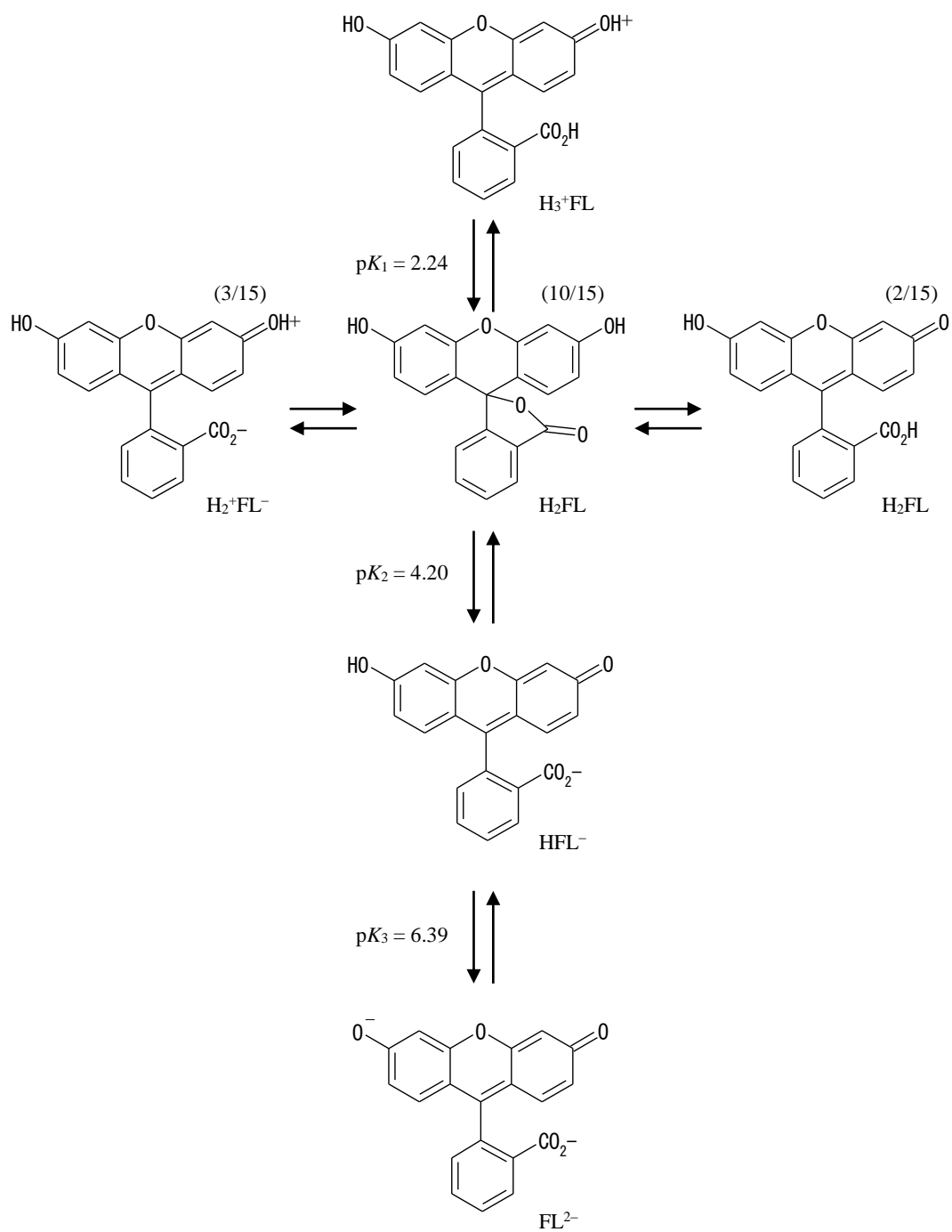


Figure 3.8 フルオレセインの酸解離指数と分子種の構造式. <sup>3)</sup>

る水分子の吸着は AFD に影響を与えるものではなかったと考えられる。

水分量による LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の結晶相の違いを明らかにするため、様々な湿度環境下で XRD 測定を行った。高湿度状態は霧吹きによって試料表面への水分の散布（湿潤状態）、中湿度状態は水分の自然乾燥（室内湿度）、低湿度状態は N<sub>2</sub> ガスの吹付けにより再現した。また、測定には同一試料を用いて一連の変化を連続的に測定した。測定結果を Figure 3.9 に示す。乾燥が進むにつれて 003 面由来の回折線の位置は変わらないものの強度が低下することがわかった。このことは、この複合体薄膜の積層構造の規則性が水分子の吸着量の減少に伴い低下することを示すものである。一方で層間隙は C<sub>4</sub>S の分子サイズで決まるため、Figure 3.9 のように変化しなかったと考えられる。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が Figure 3.9 の(a) 高湿潤状態あるいは(b)湿潤状態にあるとき、これらの XRD パターンにはほとんど違いが認められない。一転して LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が乾燥状態になると、その強度は Figure 3.9 (c)に示すように顕著に低下した。これは乾燥 N<sub>2</sub> を吹き付けた結果、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の層間水が脱離したためであり、Figure 3.7 における RH = 0% の段階に相当していると考えられる。このように層間水が脱離した状態に少量の水が吸着する場合、水分はフルオレセインに局在化しジアニオン状態への誘起を優先するのではないかと考えられる。そのため RH = 10% のときに観測される蛍光が最も強くなると考えられる。

### 3.3.3 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光特性に与える有機溶媒系蒸気の影響

様々なアルコール気流中における LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL スペクトルを Figure 3.10 に示す。図から約 50% の相対湿度下に置かれた LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を各種アルコール蒸気に暴露すると、アルコールの種類によらず蛍光強度の増大が観測された。この結果は、この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜にアルコール分子が吸着することにより、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜中に存在するモノアニオン体やノニオン体の AFD がジアニオン体に転換されたことを示す。さらにこの蛍光強度の増大率 ( $I^{\text{Alcohol}}/I^{\text{humid}}$ ) は Figure 3.11 に示すように、アルコールのアルキル基の炭素数に依存し、エタノールで増大率が最大となり、その後低下する傾向が観測された。この傾向は、アルキル基の炭素数の増大により低下する比誘電率（水：81.0、

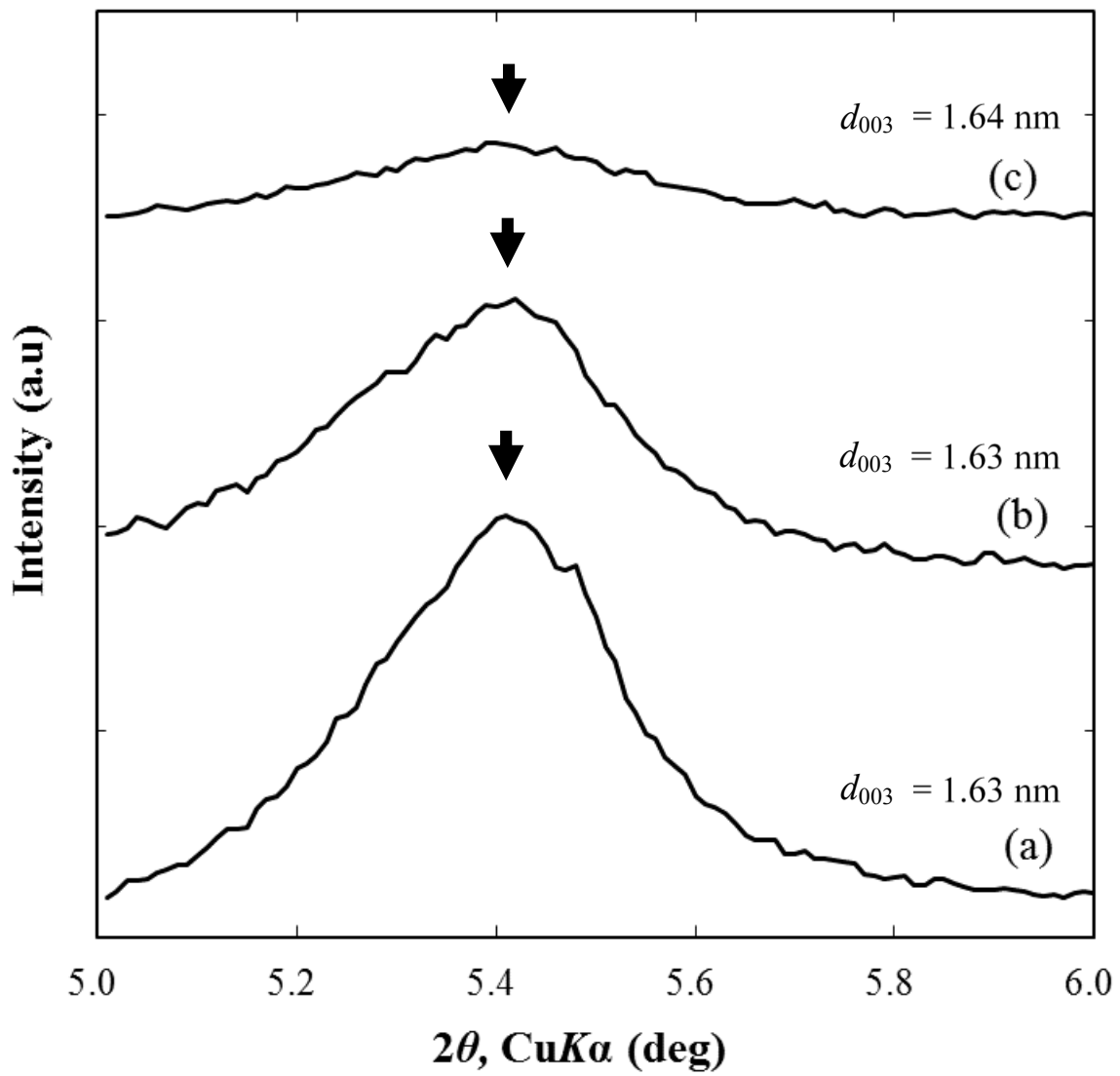


Figure 3.9 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の(a) 湿潤状態, (b) 室内湿度, (c) 乾燥 N<sub>2</sub> による強制乾燥状態における XRD パターン.

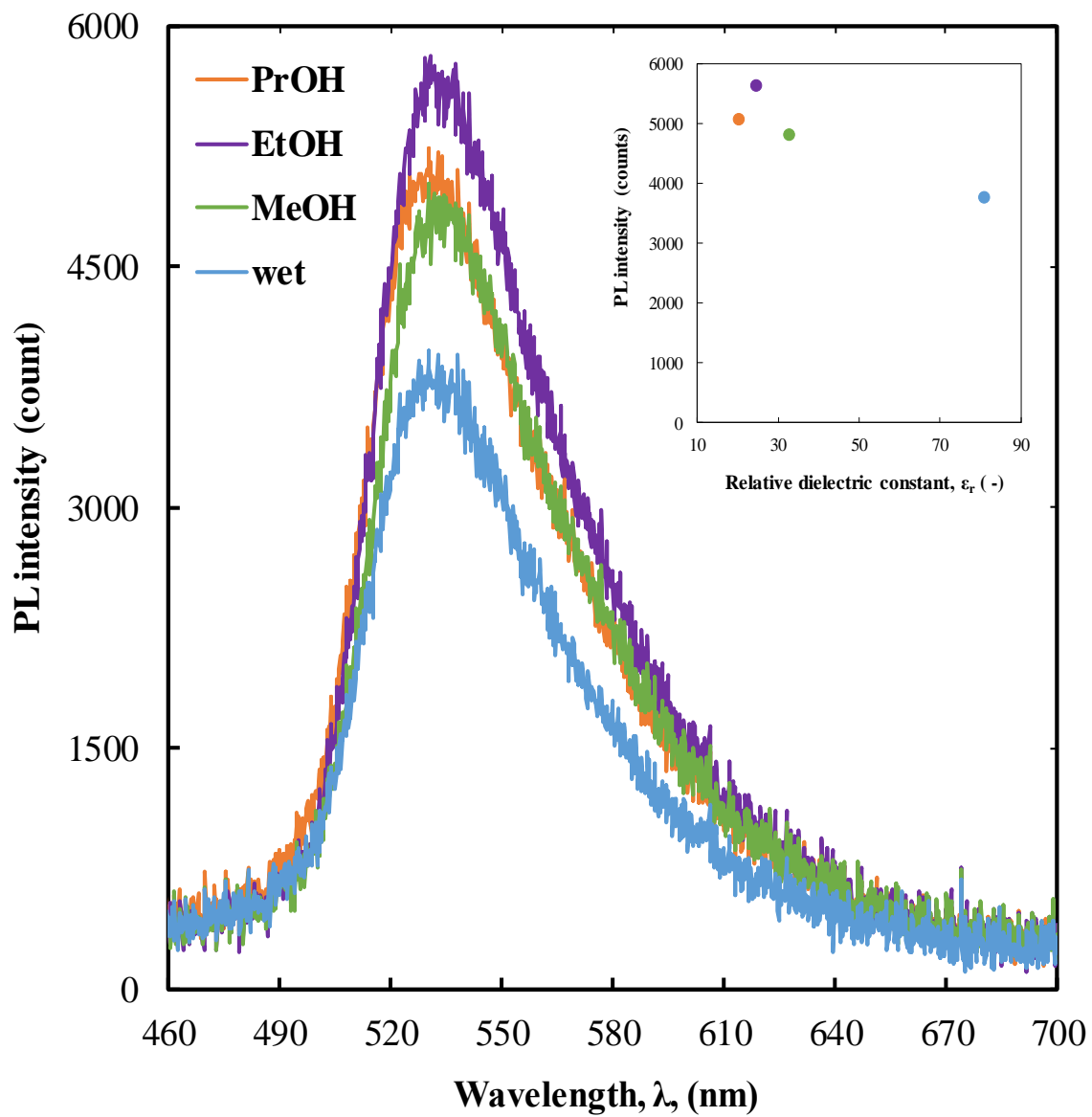


Figure 3.10 様々なアルコール蒸気中に暴露した際の LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL スペクトル。

MeOH : 32.7, EtOH : 24.6, 1-PrOH : 20.3) と関連していると考えられるが、詳細は不明である。今後、層間に取り込まれた各種アルコールの量と発光増大率などを詳細に測定する必要があると考えている。

Figure 3.12に LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を代表的な低極性および無極性 VOCs であるクロロホルム、トルエン、ベンゼン、ヘキサンに暴露した場合の蛍光スペクトルを示す。VOCs の種類によらず相対湿度約 50%におかれた LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光強度の顕著な消光(消光率:約 35%)が観測された。Figure 3.13 に評価に用いた各溶媒の構造式を示す。それぞれの溶媒分子を比較すると、直鎖状、四面体あるいは環状、ベンゼン環への官能基の有無などの違いが存在する。しかしながら、Figure 3.12 の結果において観測されるすべてのスペクトルの形状、強度は同じであった。このことは PL 強度の低下が構造の違いや官能基の違いを反映せず、無極性か極性かどうかだけで決定されていることを示唆している。これらの無極性、低極性分子が LDH 層空間内に侵入することで、空間内に残存する水分は完全に排除されたと考えられる。この状態は Figure 3.7における RH = 0%と同等の状態になっていると考えられる。つまり、LDH の層空間内に存在する AFD はラクトン体として安定化し PL を抑制しているものと考えられる。さらに、蛍光強度の消光とともに、蛍光ピーク波長の短波長シフトが観測された。この結果は、LDH 層間に各 VOCs 分子が吸着した結果、層間の極性が低下したことを示すものであり、前述の考察を支持するものでもある。また、このピーク波長の短波長シフトは、分子の極性の違いをピーク波長シフトで検知できることを示すものであり、この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が発光強度の変化とピーク波長シフトの両者について統計処理を施すことにより、様々な分子を選択的に検知できる可能性を有する材料であることを示唆するものである。今後は、さらに多くの種類の分子吸着に対する発光応答性を精査し、この材料の検知材料としての可能性を調査する必要がある。

この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜における蛍光応答性の繰り返し応答性について評価した。センシング材料としての応用を指向する上で、材料には繰り返し応答性を有することが要求される。繰り返し応答性評価は、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜にアルコール蒸気または無極性

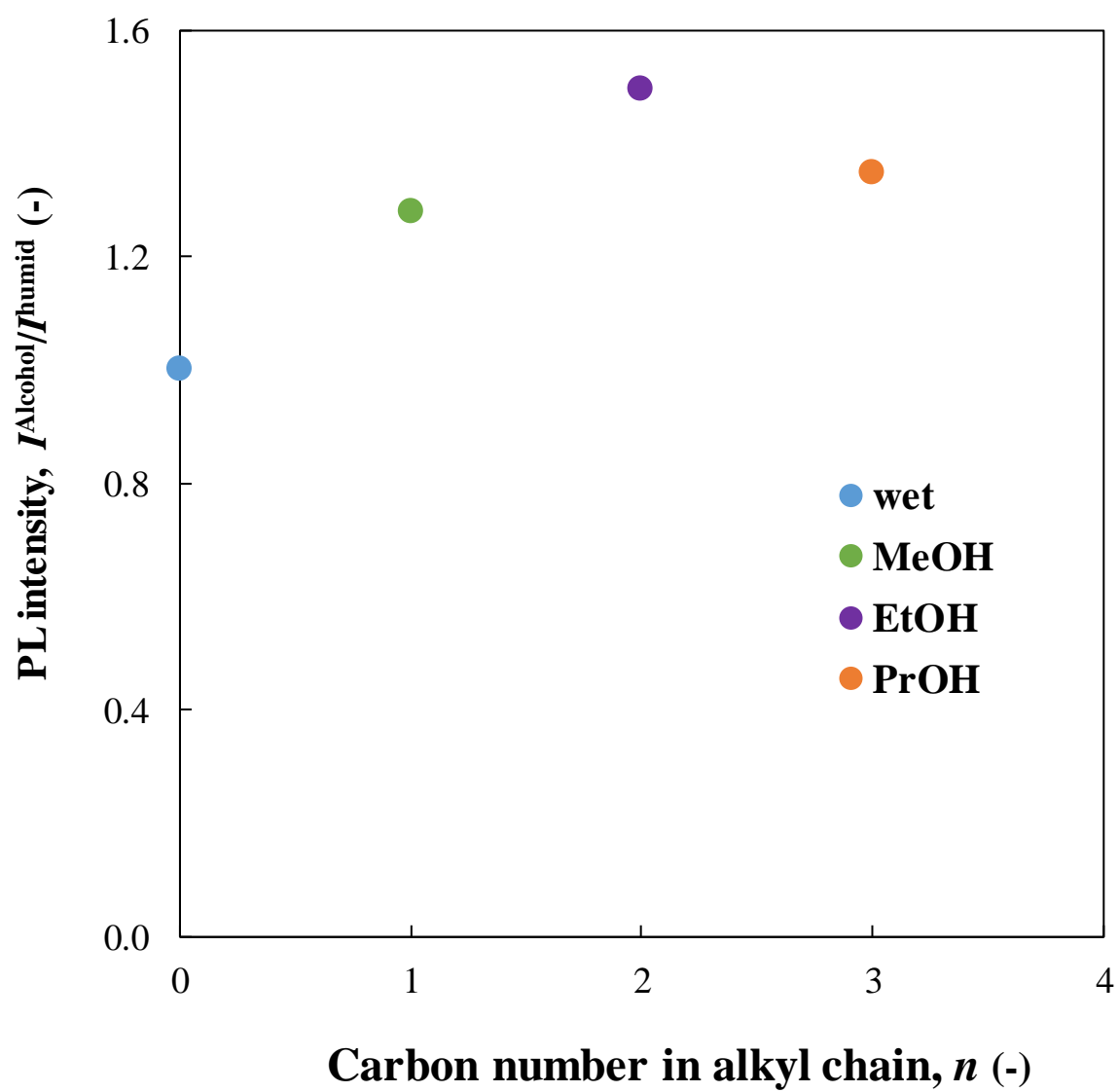


Figure 3.11 様々なアルコール蒸気中に暴露した際の LDH/AFD/C4S 複合体薄膜の PL スペクトル。

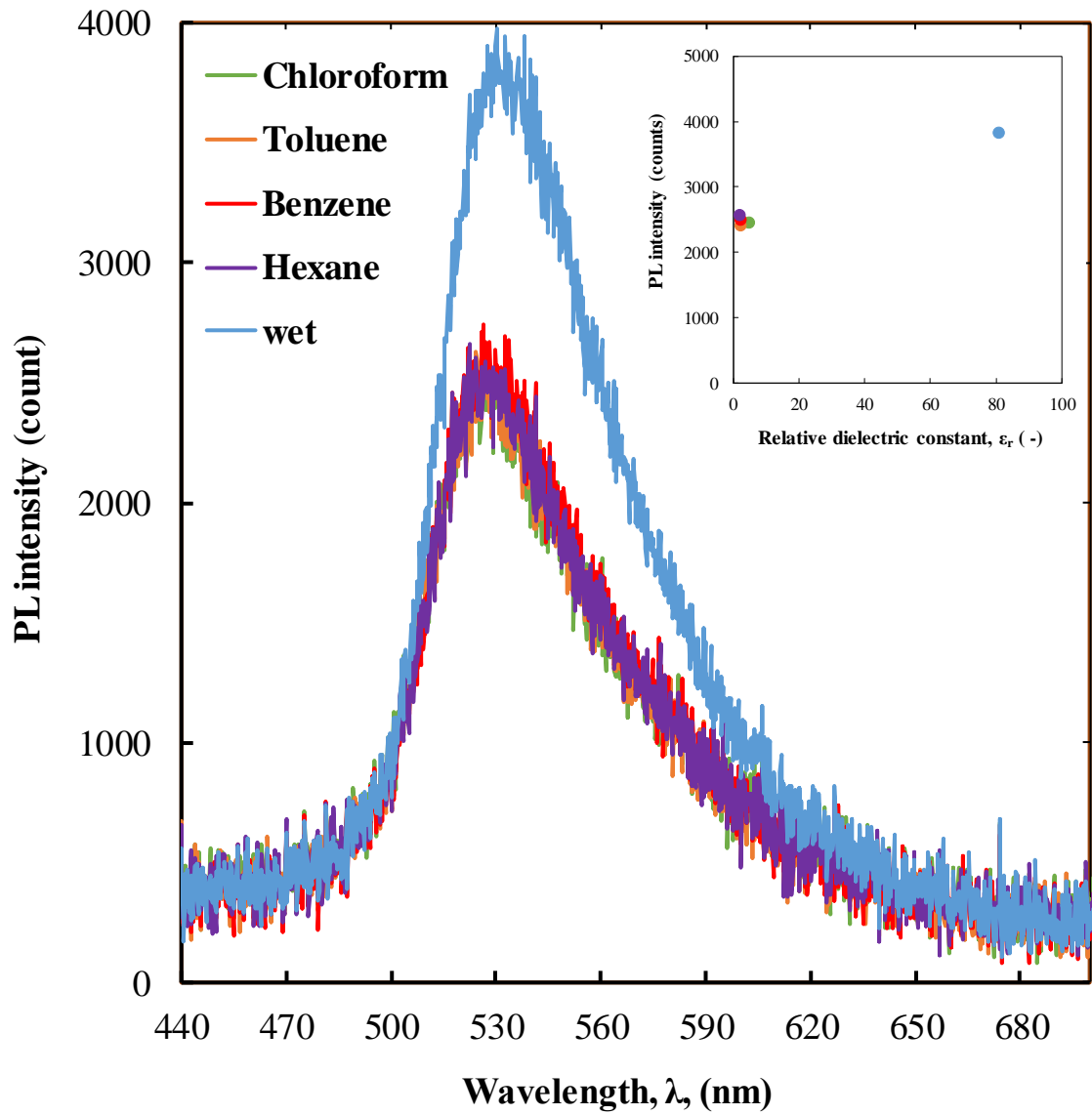
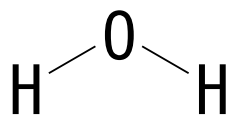
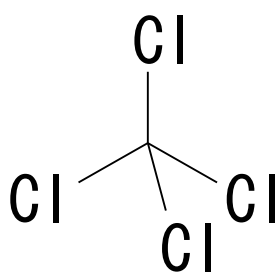


Figure 3.12 様々な無極性および低極性有機溶媒蒸気中に暴露した際の LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の PL スペクトル。

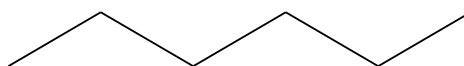




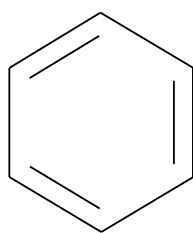
(a) water



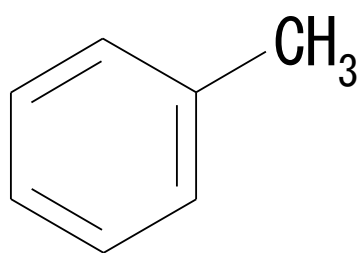
(b) chloroform



(c) n-hexane



(d) benzene



(e) toluene

Figure 3.13 各分子の分子構造図.

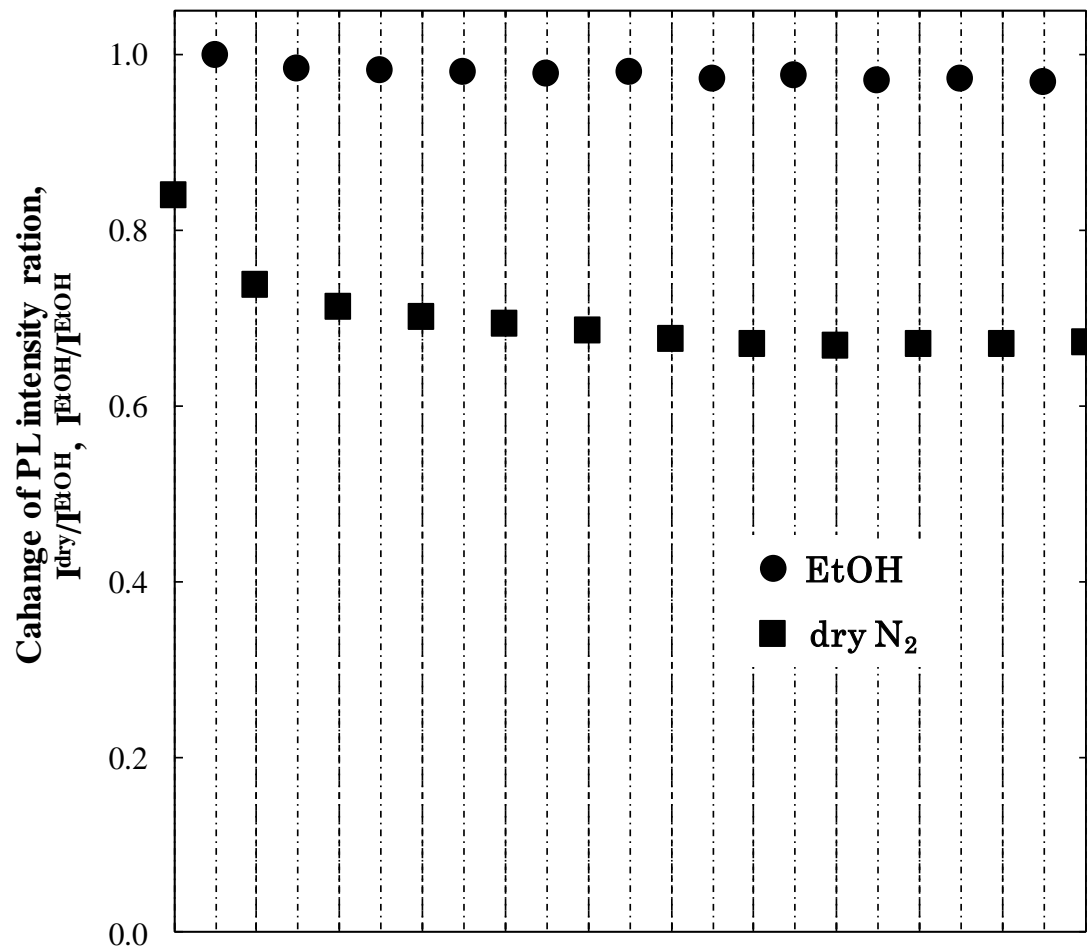


Figure 3.14 エタノール蒸気中および乾燥 N<sub>2</sub> に暴露した際の LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光強度変化.

あるいは低極性溶媒を吸着させた後、乾燥 N<sub>2</sub> ガスをセル内に流通させ蛍光スペクトルの時間変化を確認した。Figure 3.14 に示すとおり、アルコール蒸気の吸脱着操作に対して、この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の発光は可逆的に応答することが明らかとなった。

### 3.4 結論

本章では、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の発光応答について、相対湿度、アルコール分子および無極性／低極性 VOCs を対象とした実験を行った。その結果、この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜が低相対湿度（10%）を閾値として発光増強することが明らかになり、その発光増強機構が層内に存在するジアニオン体の AFD とノニオン体もしくはモノアニオン体との存在比が変化するためであることを明らかにした。アルコール分子については、水分子の吸着以上の増強効果が認められた。これに関しては、アルコール分子の疎水性が影響していると考えられるが、吸着量の影響など今後研究を進めることで解明できると考えている。さらに無極性／低極性 VOCs では明確な発光消光とピーク波長の短波長シフトが観測された。これは層間の極性低下に伴うものであると考えられた。また、この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の分子吸着に伴う発光変化が可逆的なものであることも明らかとなった。以上の結果から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜 が発光強度変化と波長シフトの両方を利用することで、分子検知を選択的かつ安定に行うことの出来る材料としての可能性を有していることが明らかとなった。

### 参考文献

- 1) Yusuke Date, Yoichi Kagawa, Ryo Sasai, Kohki Kohno, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Kaoru Aoki, Kohei Oda, *Clay science*, 19(4), 85-90 (2015).
- 2) R. Sasai, M. Morita, *Sens. Actuators, B*, 238, 702 (2017).

## 第4章

# 層状複水酸化物/フルオレセイン複合体の 発光特性に及ぼす界面活性剤中の アルキル鎖長の影響

## 4.1 緒言

笹井らは LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の発光応答性が層間に吸着される水の量や状態に大きく影響されることを報告している<sup>1,2)</sup>。このことは、LDH 層間に存在する AFD の周辺環境の極性を変えることで、発光応答性に変化を生じさせることが出来ることを容易に示唆する。そこで本章では、LDH と AFD からなる複合体に加える両親媒性分子としてアルキル鎖長の異なるアルキルスルホン酸アニオン (C<sub>n</sub>S : n = 4 ~ 12) を用い、LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の作製条件の最適化を行うことを目的とする。また得られた LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の発光特性に対するアルキル鎖長の影響を評価することも目的とした。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1 炭酸イオン型 LDH 粉体の作製

炭酸イオン型 LDH 粉体は、HMT を用いて均一沈殿法により作製した<sup>3,4)</sup>。LDH は所定量の硝酸マグネシウム 6 水和物 (Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O; 和光純薬工業, 99.0 %) および硝酸アルミニウム 9 水和物 (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O; 和光純薬工業, 99.0 %) をイオン交換水に溶解させた。この水溶液に別に調製した 175 mmol/dm<sup>3</sup> の HMT (和光純薬工業, 99.0 %) 水溶液を沈殿ができないようにゆっくり加え、全体量が 1 dm<sup>3</sup> となるように調製した。そこから水溶液 70 mL をテフロン製内筒耐圧容器に封入し、140 °C、24 時間水熱処理を行うことで炭酸イオン型 LDH を合成した。放冷後、洗浄、吸引濾過後、100°C で乾燥を行い、Mg/Al = 2 の炭酸イオン型 Mg-Al 系 LDH (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>Mg/Al(2)LDH) 粉末を得た。

### 4.2.2 酢酸イオン型 LDH 粉体の作製

2.1 で得られた CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>Mg/Al(2)LDH 0.2 g およびメタノール 100 mL を三口フラスコに入れ、攪拌することで LDH 粉末を均一に分散させた。窒素流通下で酢酸 (CH<sub>3</sub>COOH; 和光純薬工業, 99.7 %) (75~900 % vs. AEC (陰イオン交換容量)) を加えて 3 時間攪拌することで酢酸イオン型 LDH の合成を行った。その後、メタノールで洗浄し、吸引濾過、真空乾燥することで

酢酸イオン型 LDH (AcO-LDH(2)) 粉体を得た。

#### 4.2.3 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉体の作製

4.2.2 で AcO-LDH(2)を合成する過程において、酢酸を加えて一定時間攪拌した後、続けて C<sub>4</sub>S（東京化成工業, 98.0%）を(200~750%AEC, AFD（東京化成工業）を 0.0625~0.05%AEC を加え、20 時間攪拌することで LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を合成した。その後、メタノールで洗浄し、吸引濾過、真空乾燥することで LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を得た。

#### 4.2.4 LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体粉体の作製

C<sub>4</sub>S および AFD の添加量を 4.2.3 で最適化した量とし、その他を同条件として LDH /AFD/C<sub>n</sub>S 複合体粉末を作製した。界面活性剤はアルキル鎖長が  $n = 6, 8, 10, 12$  のものを使用した。

#### 4.2.5 評価

##### 4.2.5.1 X線回折法

作製したすべての試料の X線回折（XRD）パターンは、粉末 X線回折装置（MiniFlex 600 半導体検出器 D/teX Ultra 付, RIGAKU）により、Ni フィルターにより CuK<sub>α</sub>を取り除いた CuK<sub>α</sub>線（30 kV, 15 mA）で測定した。

##### 4.2.5.2 フーリエ変換型赤外分光分析法

フーリエ変換型赤外分光分析（FT-IR）は、日本分光（株）製 FT/IR-4100 を使用し、KBr 錠剤法により測定した。

##### 4.2.5.3 走査型電子顕微鏡観察

LDH 薄膜の試料表面における状態観察を走査型電子顕微鏡（SEM ; JSM-6610, JEOL）により行った。試料はあらかじめ、Au コーティング（JFC-1600 (JEOL)）を行ったものを使用した。SEM 観察における加速電圧を 10 kV, EDX では 15 kV として測定した。

##### 4.2.5.4 誘導結合プラズマ発光分光分析

4.2.1 の操作で得られた CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>Mg/Al(2)LDH 粉体を構成する Mg と Al 元素の組成比を決定するために、ICP 発光分光分析装置（ICP-AES; SPS-3520UV, エスアイアイ・ナノテクノロジー

一) を用いて測定を行った。

#### 4.2.5.5 熱重量-示差熱分析

得られた  $\text{CO}_3^{2-}\text{Mg}/\text{Al}(2)\text{LDH}$  の層間に含まれる水の脱水温度を測定するため、示差熱重量同時測定装置 (TG-DTA; TG/DTA7300, 日立ハイテクサイエンス) を行った。

#### 4.2.5.6 LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$ 複合体の発光特性評価

LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$  複合体粉末は水の吸着に伴い色調, 発光が変化する。得られた複合体粉末を湿度 100 % の環境で 24 時間放置した後, その色調を観察した。また, 紫外線ランプ (365 nm) を用いて発光の有無について評価した。この試料を 100 °C で 24 時間乾燥し, 色調を観察し同様に評価した。

#### 4.2.5.7 LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$ 複合体の蛍光スペクトル測定

4.2.3 で作製した LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$  複合体粉末の蛍光特性は, 蛍光分光光度計 (FL ; FP-8500, JASCO) により 3 次元蛍光スペクトル (Excitation-Emission Matrix : EEM) を測定することにより評価した。測定条件は, 励起波長 200.0~580.0 nm, 蛍光測定範囲 210.0~700.0 nm, 走査速度 1000 nm/min, 励起光データ取込間隔 5 nm, 蛍光取込間隔 2 nm とした。

#### 4.2.5.8 元素分析

作製した LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$  複合体中に含まれる  $\text{C}_n\text{S}$  量を決定するために, 全自動元素分析装置 (CHNS/O ; 2400 II, PerkinElmer) により複合体に含まれる炭素, 水素, 窒素, 硫黄量を測定した。

#### 4.2.5.9 紫外可視分光法

作製した LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$  複合体中に含まれる AFD 量を決定するために, 複合化処理に用いた水溶液の吸光度を紫外可視分光光度計 (UV-Vis ; V-650, JASCO) により測定した。水溶液中の残留 AFD 濃度は, 検量線法により算出した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 $\text{CO}_3^{2-}\text{LDH}$ 粉体の作製と評価

作製した LDH の XRD 測定結果を Figure 4.1 に示す。得られた回折パターンは  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の回折パターンと一致した<sup>5)</sup>。また、 $2\theta = 12^\circ$  および  $24^\circ$  付近に見られるピークは LDH の (003) および (006) 回折線に相当するピークである。(003) 回折線から求められる  $d$  値は約 0.75 nm であり、 $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の 0.76 nm とほぼ一致した<sup>5)</sup>。

Figure 4.2 に  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の SEM 写真を示す。図より、作製した LDH は最大 10  $\mu\text{m}$  程度の粒子であり、その粒子形状は LDH に典型的な六角板状であった。Figure 4.1 および Figure 4.2 の結果から、 $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の生成が確認できた。また、合成した LDH の ICP-AES 測定の結果から Mg と Al のモル比は概ね Mg/Al = 2 であり、このことから目的とする  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH が合成できたことが裏付けられた。これらの結果から LDH の組成は、 $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  と決定できた。

Figure 4.3 に  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の TG-DTA 曲線を示す。 $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の典型的な TG-DTA 曲線が得られた。温度  $200^\circ\text{C}$  付近の吸熱反応では、LDH の層間水および炭酸イオンの脱離が起こったことが予想される。また、 $280^\circ\text{C}$  付近、 $420^\circ\text{C}$  付近では、基本層の Al に結合している OH 基の縮合脱水が始まり、続いて残りの OH 基の縮合脱水が起こったと考えられる<sup>6)</sup>。このことから今回の合成により目的の  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH が得られたことを確認した。

### 4.3.2 AcO-LDH 粉体の作製と評価

4.3.1 で作製した  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH を原料として、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を作製するための中間体である AcO-LDH の作製条件について検討を行った。Figure 4.4 に酢酸濃度を変えて合成した AcO-LDH の XRD パターンを示す。図より、いずれの条件でも陰イオン交換反応によって、 $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の (003) の回折線は酢酸イオン型へ変化することで低角側にシフトしており、 $d$  値は 0.75 nm から 1.25 nm へと増加している。これは全ての条件において、炭酸イオン型 LDH 内の炭酸イオンが酢酸イオン置き換わり、酢酸イオン型 LDH が生成しているが分かる。酢酸添加量が増加するに従い置換量も増加し、900 %AEC 程度の添加でほぼすべての LDH が AcO-LDH となった。しかし、酢酸の添加量がイオン交換容量に対して 150 %AEC 程度では、ほとんど酢酸イオンへの置換は進行しておらず、その大部分が  $\text{CO}_3^{2-}$



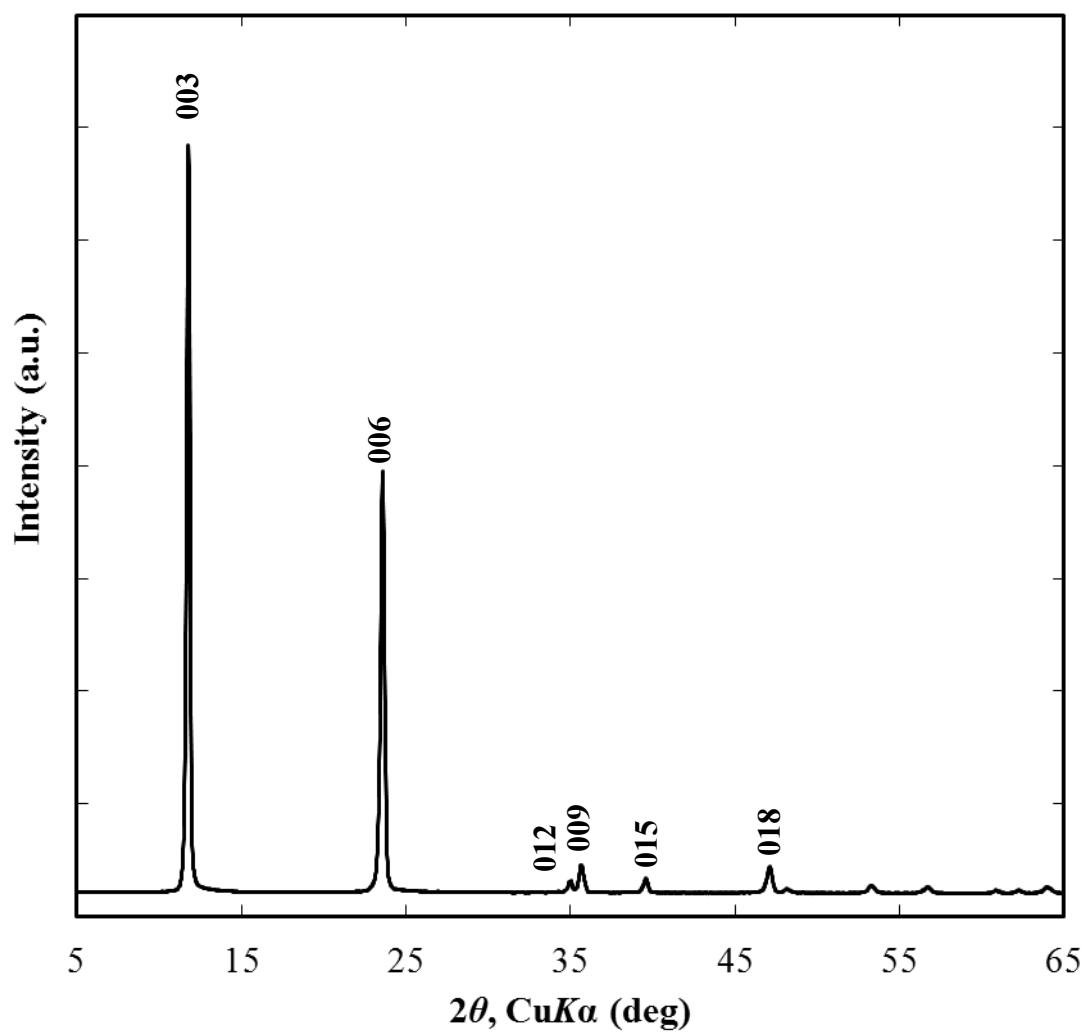


Figure 4.1 HMT を使用した均一沈殿法によって合成した  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の XRD パターン.

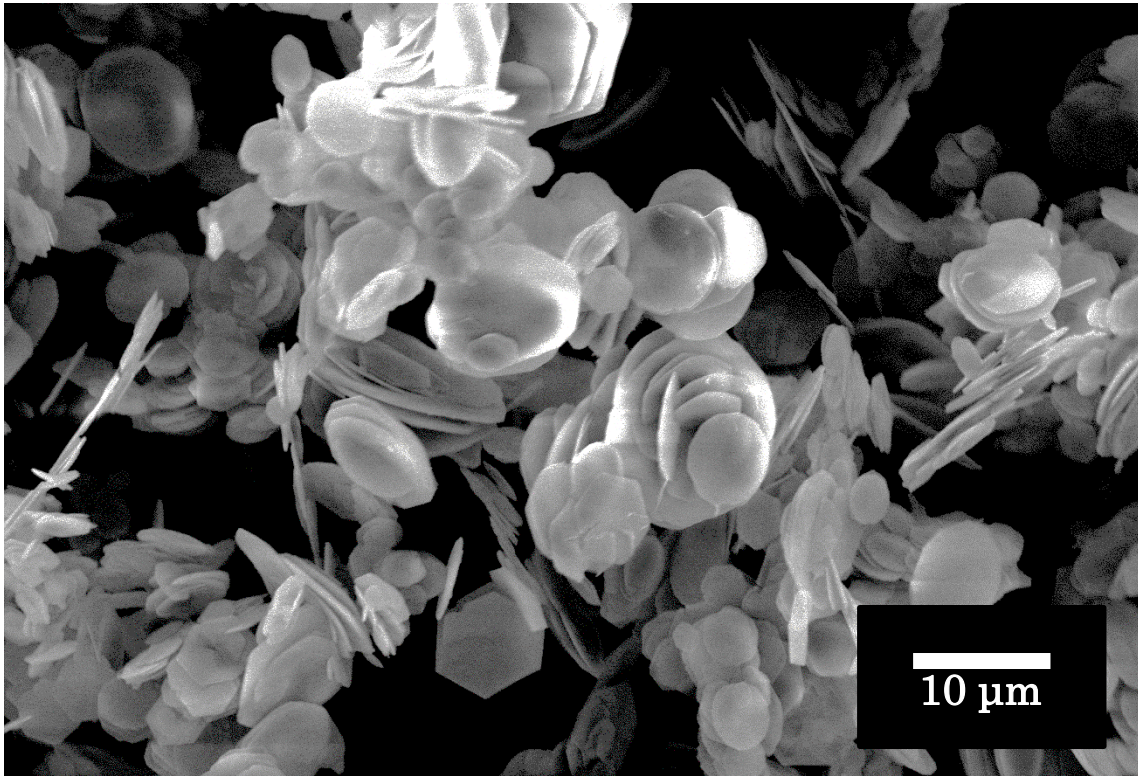


Figure 4.2 HMT を使用した均一沈殿法によって合成した  $\text{CO}_3^{2-}$  Mg/Al(2)LDH の SEM 写真.

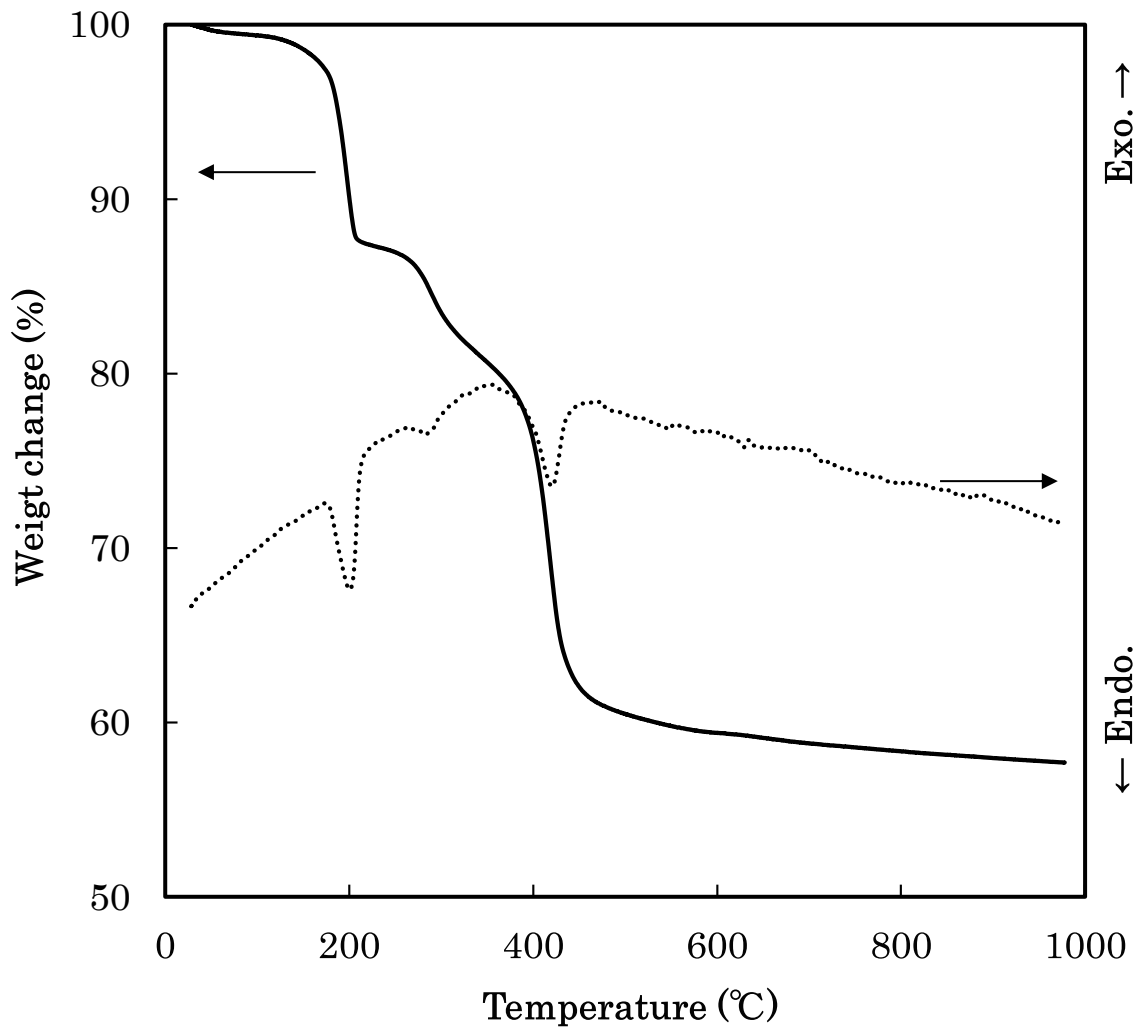


Figure 4.3 HMT を使用した均一沈殿法によって合成した  $\text{CO}_3^{2-}\text{Mg}/\text{Al}(2)\text{LDH}$  の TG-DTA 測定結果. TG 曲線 ; 実線, DTA 曲線 ; 点線.

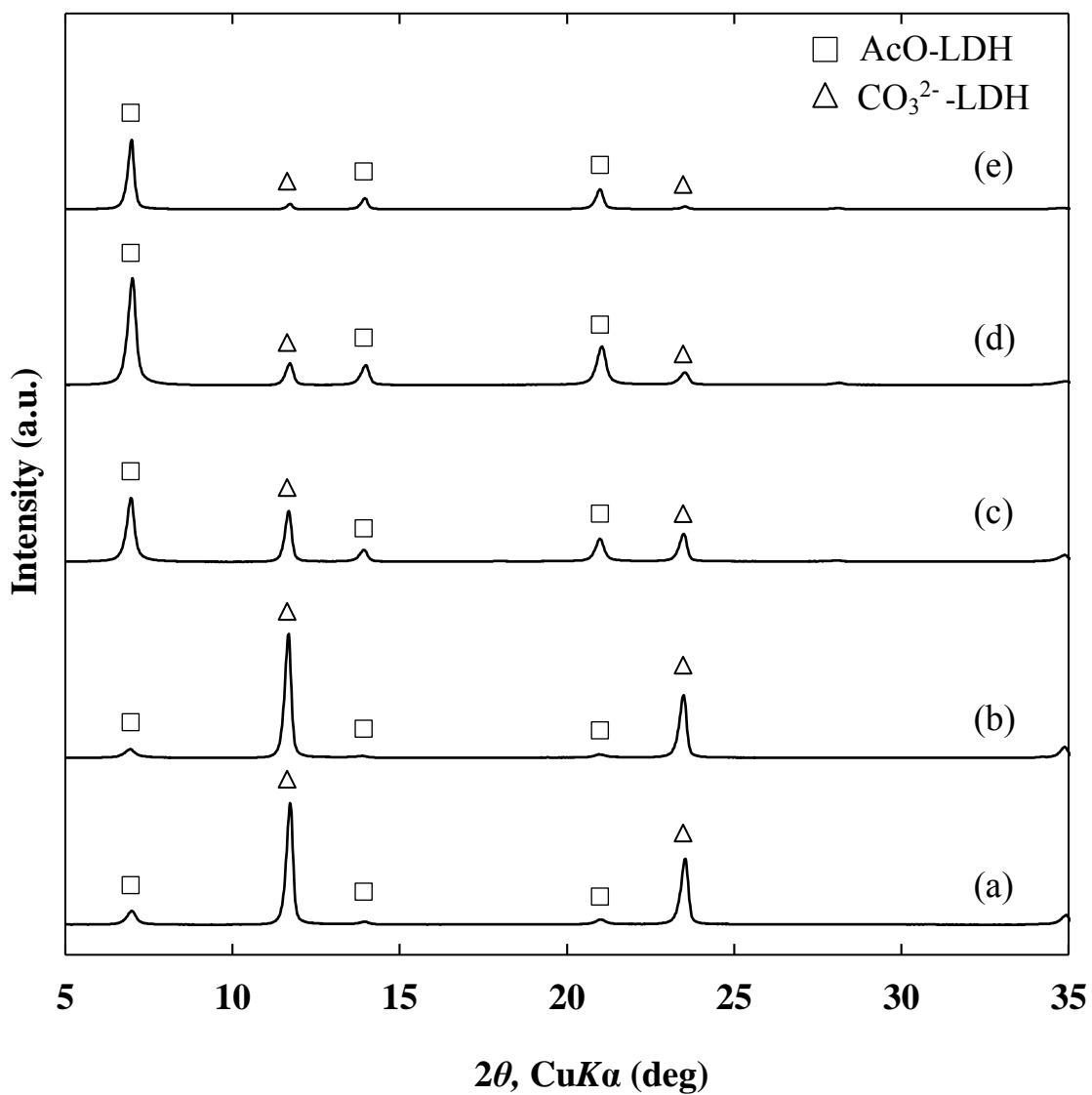


Figure 4.4 酢酸濃度を変化させて作製した AcO-LDH の XRD パターン. (a) 75, (b) 150, (c) 300, (d) 600 および(e) 900 %AEC.

LDH のままであった。また、酢酸の添加量を 900 %AEC 以上に増加させることは、LDH の溶解を引き起こす可能性も考えられるため、酢酸の添加量は以降の実験において 900 %AEC とした。次に、層間に導入する C<sub>4</sub>S および AFD の添加量について最適化を行った。

#### 4.3.3 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の作製と評価

Figure 4.5 に AFD 添加量を 0.0125 %AEC に固定し、C<sub>4</sub>S の添加量のみを変化させて合成した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の XRD 測定結果を示す。図より C<sub>4</sub>S の添加量にかかわらず AFD および C<sub>4</sub>S との複合化にともなって(003)面に相当する *d* 値が 1.25 nm から 1.60 nm へと増加していた。これはすべての作製条件において、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が生成したことを意味している。しかしながら、C<sub>4</sub>S の添加量が 100 %AEC である場合、酢酸との濃度勾配が小さため置換が起こりにくく、原料である AcO-LDH が多く残り LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体との混合物となった。Figure 4.5 の結果からは、すべての条件で複合体が生成しており、C<sub>4</sub>S の添加量について最適化が困難である。そこで、各複合体について EEM スペクトルを測定することで蛍光強度の比較を行った。

Figure 4.6 に LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の EEM スペクトルを示す。また、Figure 4.7 には EEM スペクトルから励起波長が 500 nm における蛍光スペクトルのみを抽出し再プロットした。Figure 4.6 から明らかなように、C<sub>4</sub>S の添加量を 500 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の蛍光強度が最も強い事が分かる。また、Figure 4.7 において励起スペクトルおよび蛍光スペクトルは互いに対称になっており、鏡像関係が保たれていることが分かる。これらのスペクトル形状は AFD 水溶液のもの一致しており、酸性物質である C<sub>4</sub>S を過剰に添加しても AFD の蛍光スペクトルに及ぼす影響はほとんど無いと考えられる。以上の結果から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を作製する上での C<sub>4</sub>S の添加量を 500 %AEC とした。C<sub>4</sub>S の添加量を 500 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体について、水分に対する応答性の有無を確認した。応答性の有無については、水分の吸脱着時における外観変化、365 nm における蛍光強度の変化、EEM スペクトルにより評価した。結果を Figure 4.8 に示す。水分の吸着は LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を水蒸気 100 %の環境に 24 時間暴露させることで行った。また、水分

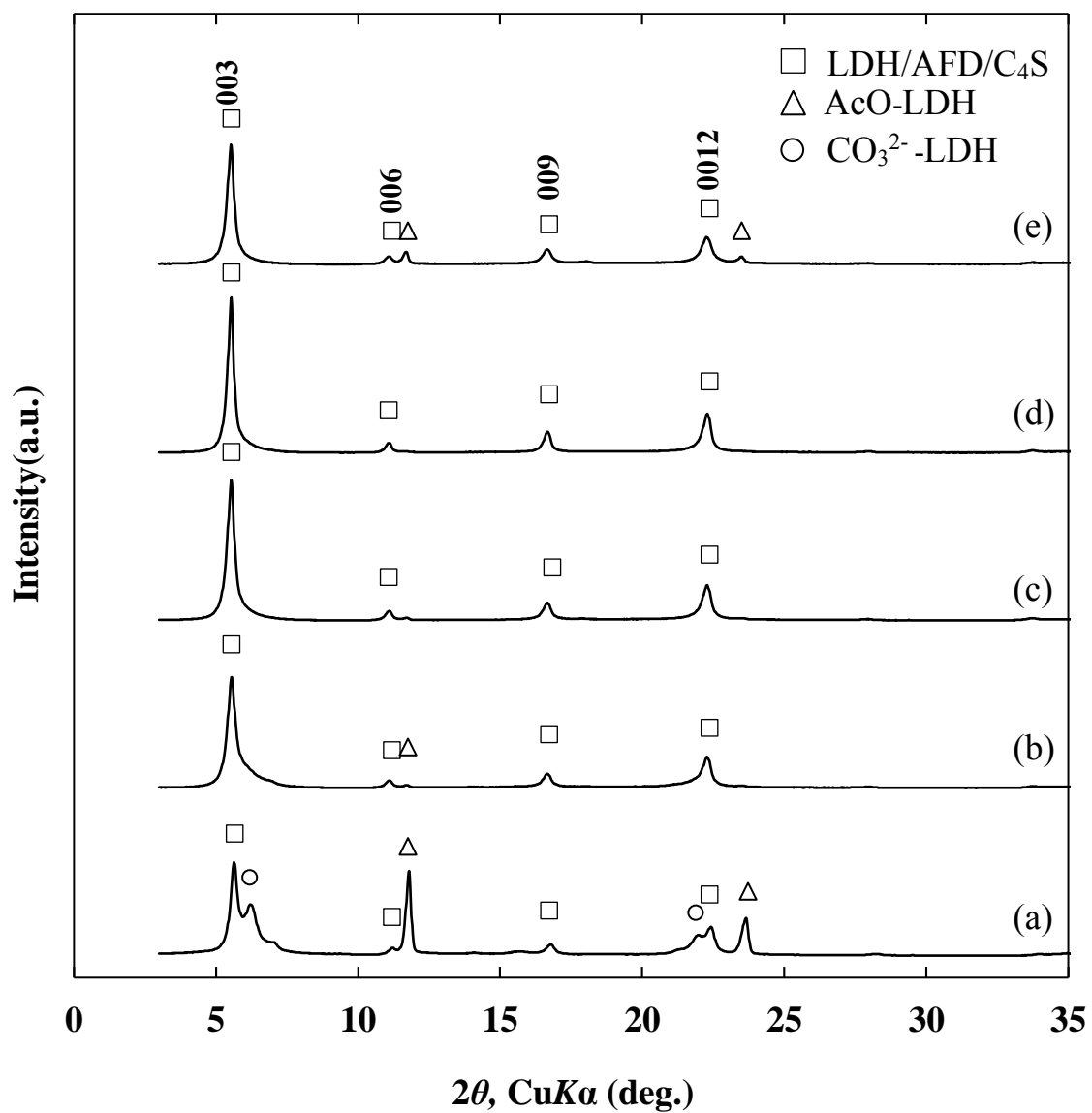


Figure 4.5 AFD を 0.0125 %AEC, C<sub>4</sub>S を(a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 500 および(e) 750 %AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末の XRD パターン.

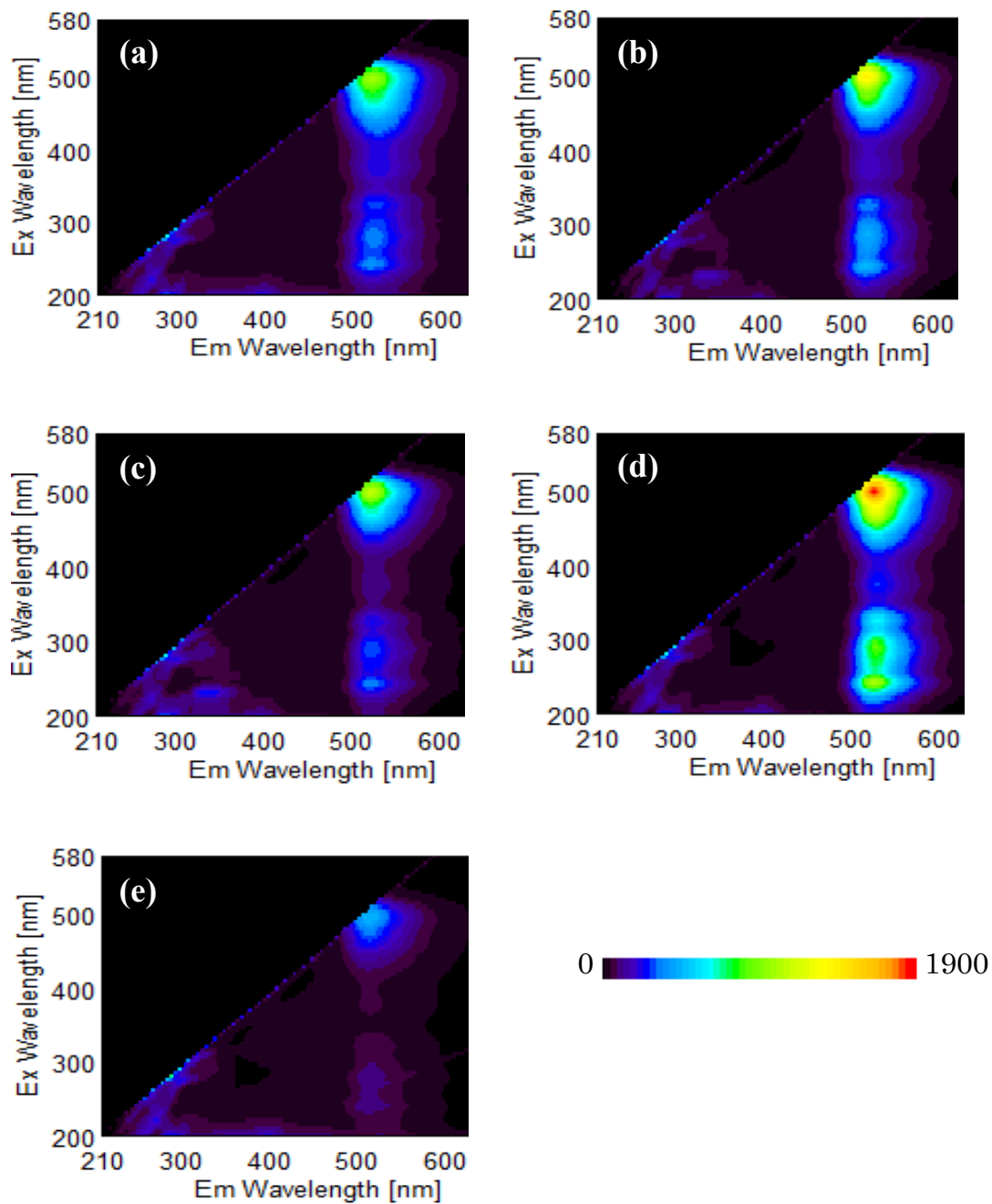


Figure 4.6 AFD を 0.0125 %AEC, C<sub>4</sub>S を(a) 100, (b) 200, (c) 400, (d) 500 および(e) 750%AEC として作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末の EEM スペクトル。

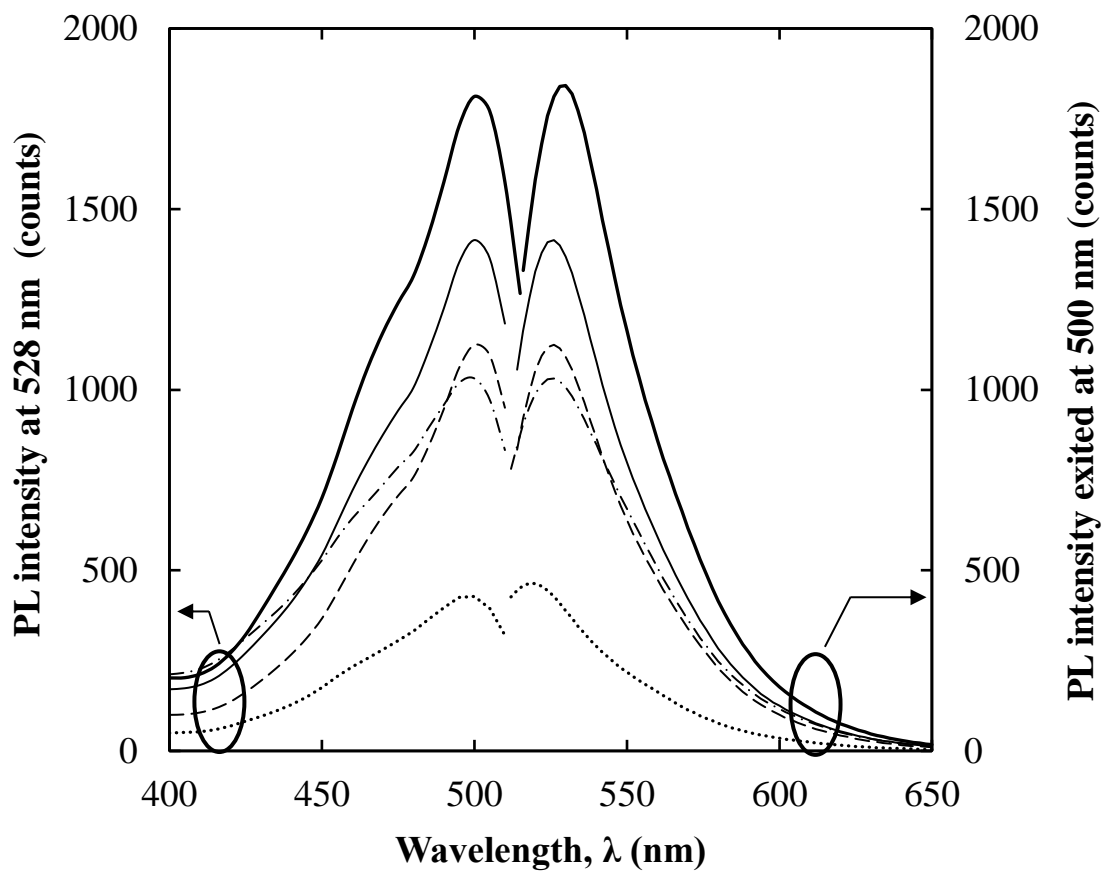


Figure 4.7 AFDを0.0125%AEC, C<sub>4</sub>Sを100(鎖線), 200(実線), 400(破線), 500(太線)および75%AEC(点線)として作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体粉末のPLおよびPLEスペクトル.



の脱着は 100°Cにおいて 24 時間の乾燥させることで行った。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体に対して水分が吸着することで外観は白色から黄色に変化し、365 nm の紫外光に対して強い蛍光を示すことが確認された。この蛍光の増強は EEM スペクトルにおいてもはっきりと観測された。水分の吸着による LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末の黄色への変化は、3 章で述べた AFD の構造変化に起因する。すなわち、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体中の AFD が水分の存在下において、ノニオンあるいはモノアニオンの状態からジアニオン状態へ変化したことを意味している。これまでに最適化した条件で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が水分の吸脱着に対して応答性を有することが確認されたことから、蛍光強度の増強を目的として AFD の添加量について検討を行った。

AFD の添加量を変化させて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の XRD 測定の結果を Figure 4.9 に示す。図から LDH の (003) 面に相当するピークの *d* 値は、AFD の添加量にかかわらず約 1.61 nm であった。しかしながら、C<sub>4</sub>S の添加量の最適化を行ったときと同様に、X 線回折パターンから最適量を決定できないため、365 nm における試料の外観観察を行った。

Figure 4.10 に 365 nm の紫外光を照射した際の試料の外観写真を示す。いずれの条件でも合成した試料からは AFD に由来する蛍光が観察されたことから、より詳細に蛍光特性を評価するために LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の EEM スペクトルを測定した。結果を Figure 4.11 に示す。また、Figure 4.12 には EEM スペクトルから励起波長が 500 nm における蛍光スペクトルのみを抽出し再プロットした。Figure 4.11 および Figure 4.12 から AFD の添加量を 0.05 %AEC としたときに最も蛍光強度が高くなることが分かる。AFD の添加量が増加すると発光強度も増加する傾向にあるため、AFD を更に添加することも考えられる。しかし、AFD の添加量が一定以上増加すると、第 2 章で述べたように C<sub>4</sub>S が効果的に会合抑制できる AFD 量の限界量を超えてしまい、蛍光体が濃度消光により失活する可能性も考えられる。また現状でも十分な発光強度を示すことから、AFD の添加量は 0.05 %AEC とした。以上の結果から、LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体を作製する条件として、次の条件を得た。① 中間体である AcO-LDH を作製する際の CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-LDH に対する AcO の添加量は 900 %AEC、② AcO-LDH に対する C<sub>4</sub>S の

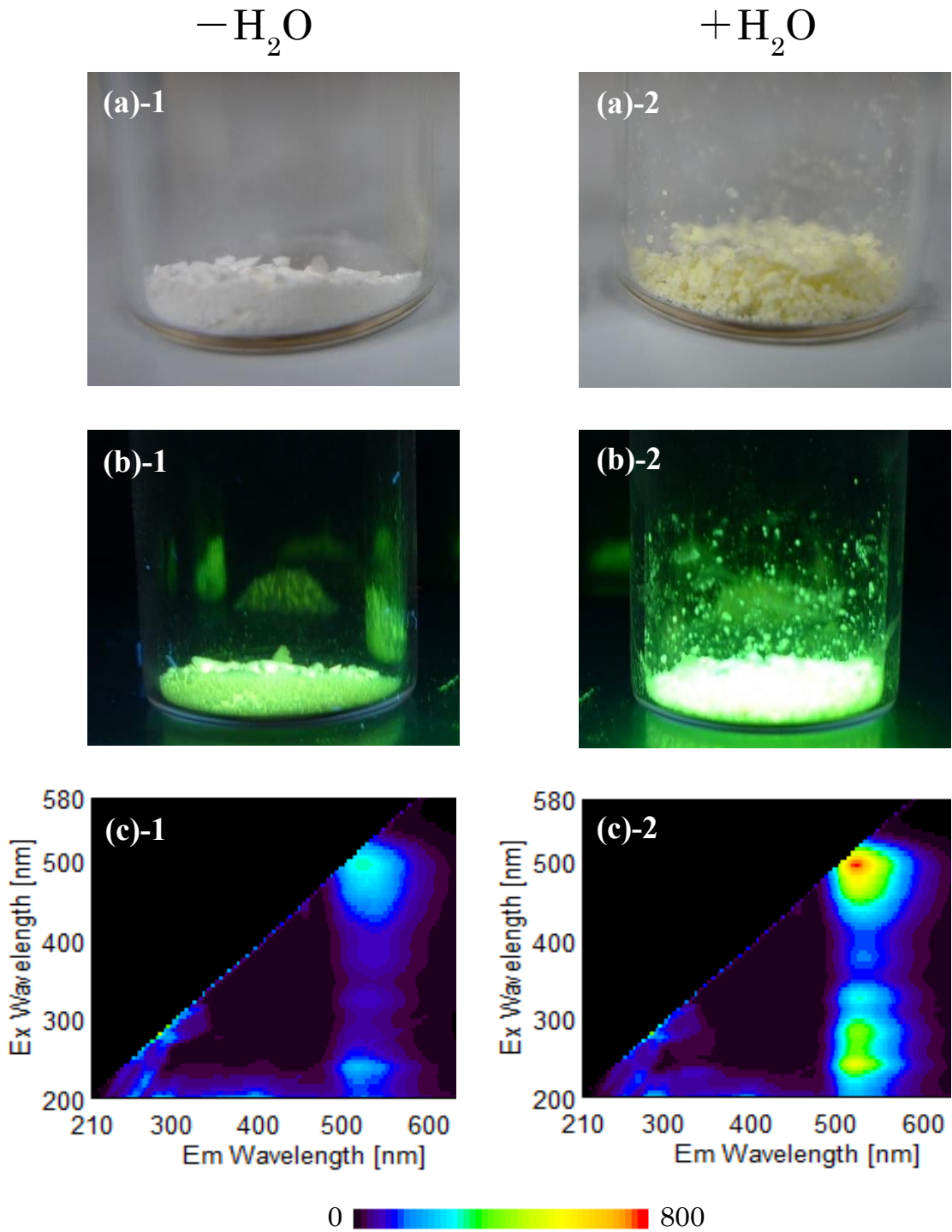


Figure 4.8 AFDを0.0125%AEC, C<sub>4</sub>Sを500%AECとして作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体粉末の水分の吸着時(右)および脱着時(左)における変化。(a)外観写真, (b)365nmの紫外光下における外観写真, (c)EEMスペクトル。

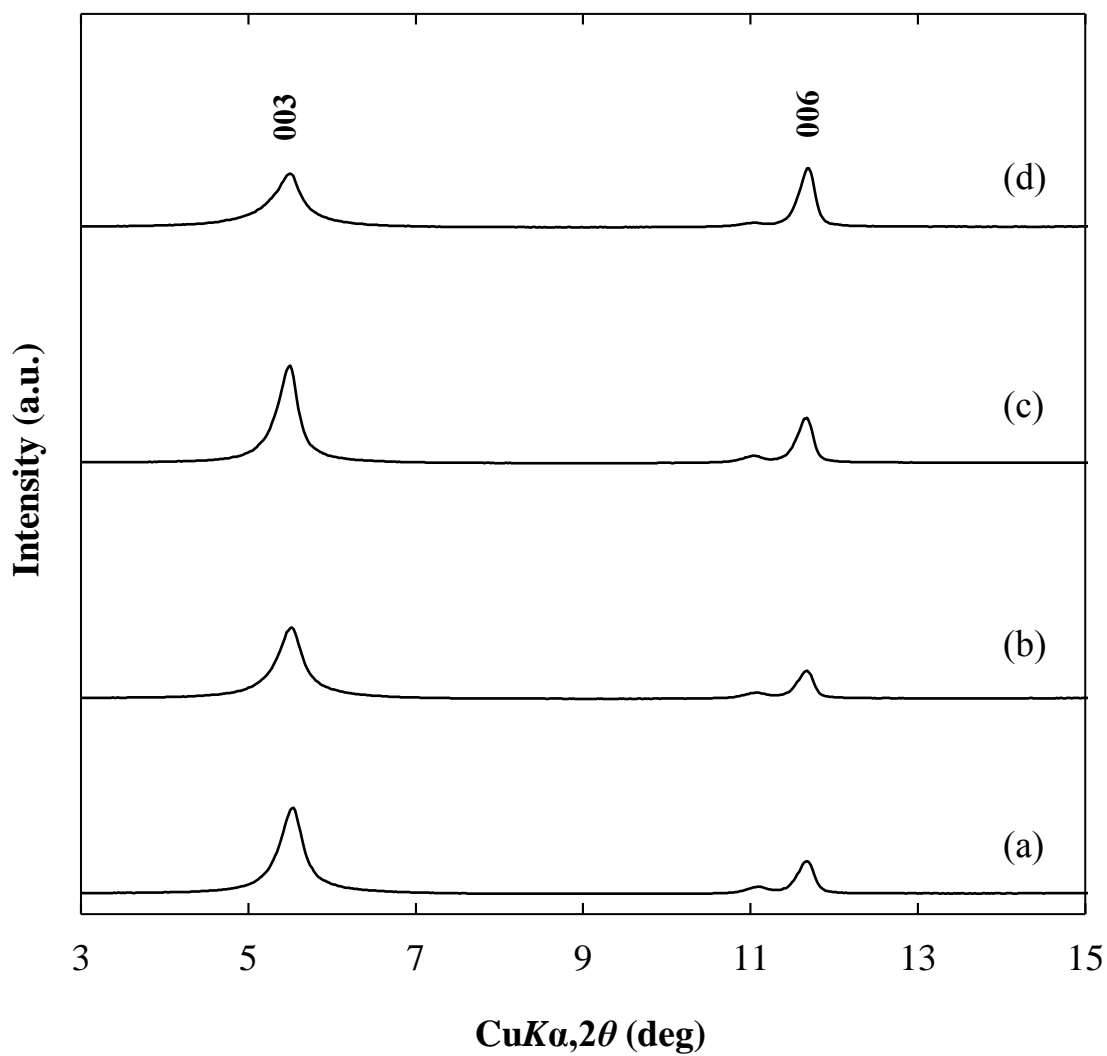


Figure 4.9 C<sub>4</sub>Sを500%AEC, AFDを(a)0.00625, (b)0.0125, (c)0.025, (d)0.05%AECとして作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体粉末のXRDパターン.

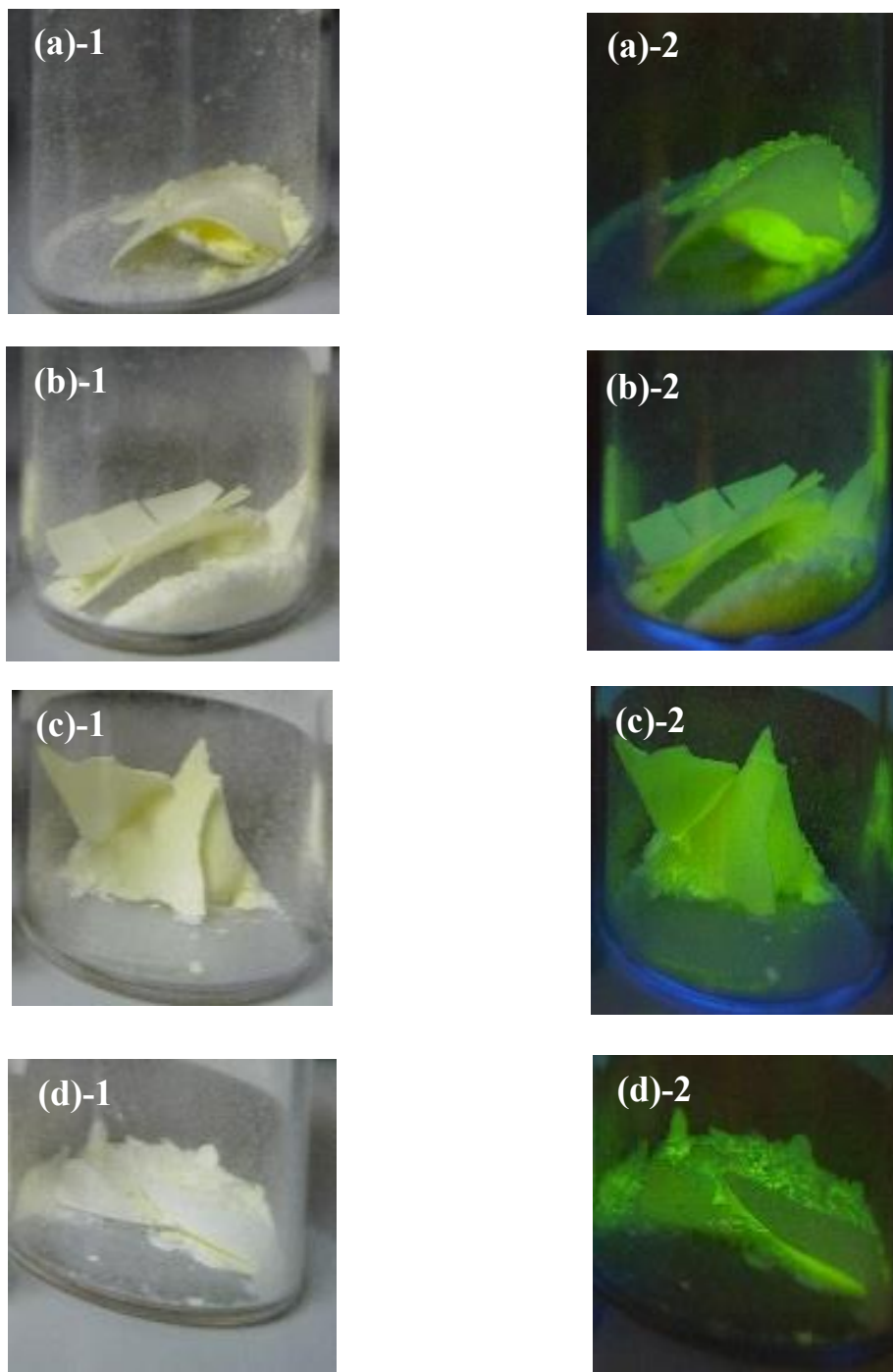


Figure 4.10 C<sub>4</sub>S を 500 %AEC, AFD を(a) 0.00625, (b) 0.0125, (c) 0.025, (d) 0.05 %AEC とし  
て作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体粉末の外観 (左) および 365 nm 紫外光下における外観写真  
(右) .

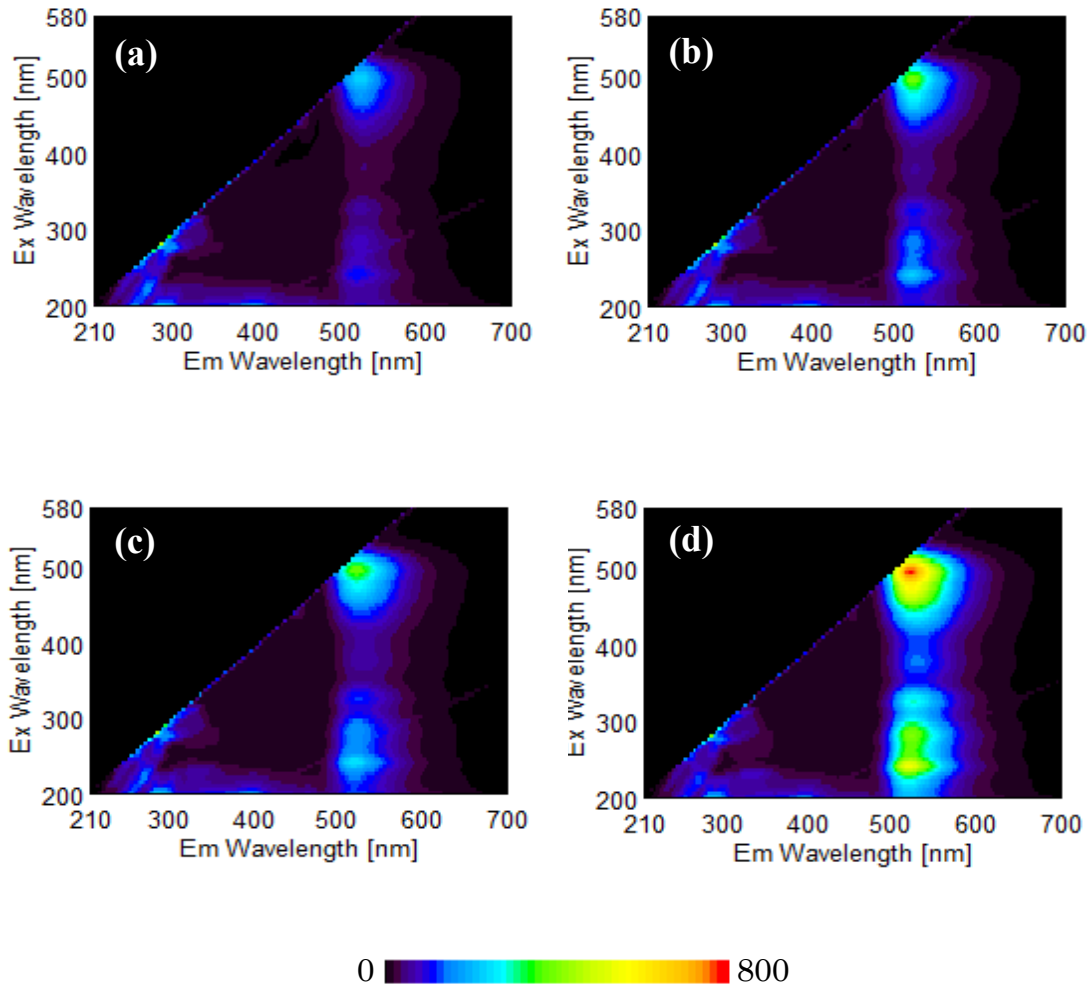


Figure 4.11 C<sub>4</sub>Sを50%AEC, AFDを(a)0.00625, (b)0.0125, (c)0.025, (d)0.05%AECとして作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体粉末のEEMスペクトル.

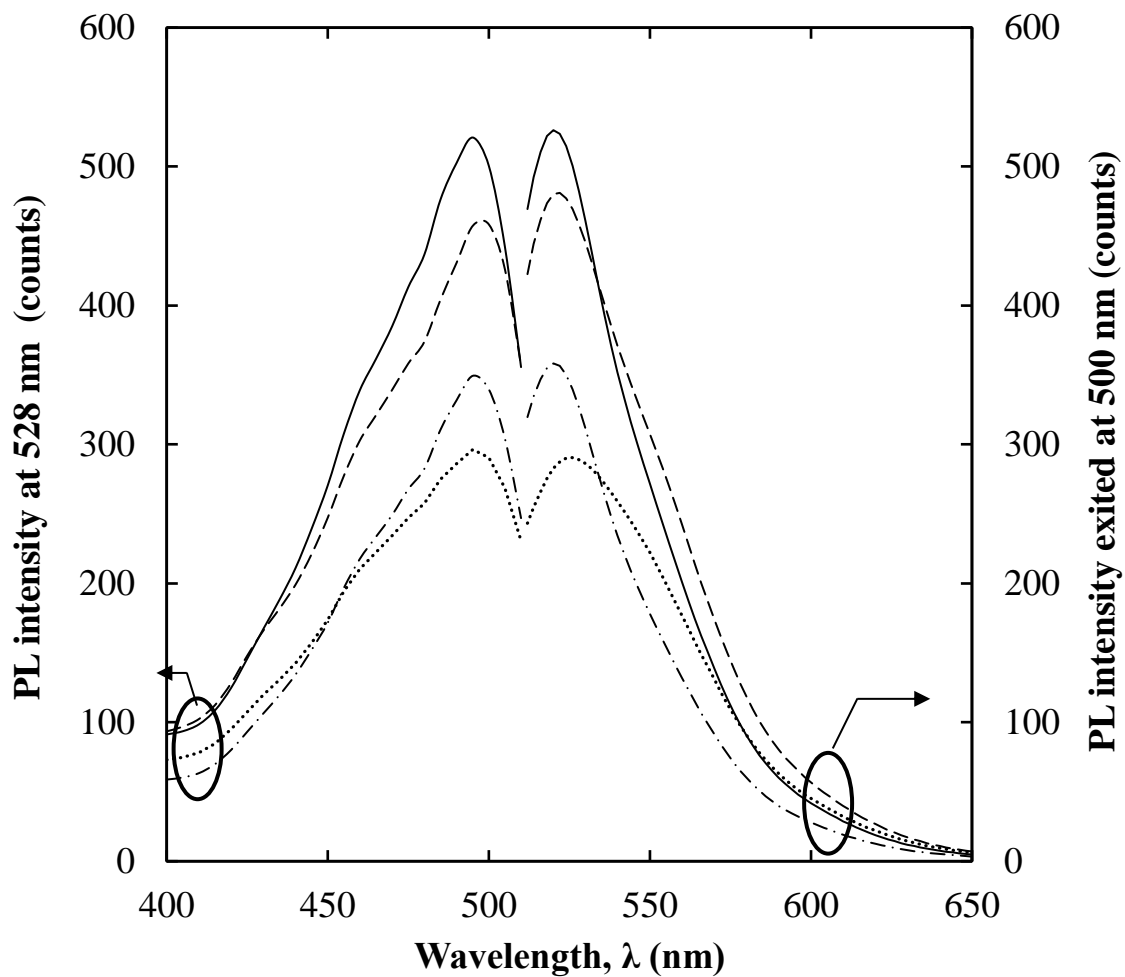


Figure 4.12 C<sub>4</sub>Sを500%AEC, AFDを0.00625(点線), 0.0125(破線), 0.025(鎖線)および0.05(実線)%AECとして作製したLDH/AFD/C<sub>4</sub>S複合体粉末のPLおよびPLEスペクトル.

添加量は 500 %AEC, ③ AcO-LDH に対する AFD の添加量は 0.05 %AEC とする.

上記の条件を基に作製した LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体 ( $n = 4 \sim 12$ ) の XRD パターンを Figure 4.13 に示す. 図からアルキル鎖長に関係なく, いずれの合成条件においても LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体に由来するパターンが認められたことから, アルキル鎖長の異なる C<sub>n</sub>S を用いても C<sub>4</sub>S のときと同様に LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体が合成できることが明らかとなった. 各回折パターンにおいて層の積層構造に由来する(00 $l$ )面に由来するピークのみが観察された. この(00 $l$ )回折線は, アルキル鎖の  $n$  数が増加するごとに低角へとシフトしており,  $d$  値は C<sub>4</sub>S を用いた場合の 1.57 nm から C<sub>12</sub>S を用いることで 2.40 nm まで増加した. アルキル鎖長と層間の関係を明らかとするため, Figure 4.13 で得られた各 C<sub>n</sub>S を用いた際に得られた面間隔  $d_{003}$  値から LDH 基本層の厚みである 0.48 nm<sup>3)</sup>を引くことで層間距離を算出した. 結果を Figure 4.14 に示す. 図において層間距離  $L$  はアルキル鎖の  $n$  数の増加に合わせて概ね直線的に増加していることが分かる. この層間距離の増加分は,  $n$  数が増えることによるエチレン基の増加分 (約 0.25 nm) に相当している. このことは LDH 層間に存在する C<sub>n</sub>S の配置やアルキル鎖の角度が鎖長の増加に影響を受けず一定であることを示している.

LDH 層間への C<sub>n</sub>S の挿入については, FT-IR による確認も行った. Figure 4.15 に LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の FT-IR スペクトルを示す. 比較として CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> LDH のスペクトルを合わせて示す. 原料である CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> LDH では 1350 cm<sup>-1</sup> 付近の炭酸に由来するピークが認められるが LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体では観測されない. これは層間の炭酸イオンが C<sub>n</sub>S および AFD に置換されたことを示唆している. 実際, LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体では, 2850 cm<sup>-1</sup> および 2920 cm<sup>-1</sup> 付近にはアルキル鎖中のメチレングループに由来する CH<sub>2</sub> 振動, 1190 cm<sup>-1</sup> および 1050 cm<sup>-1</sup> 付近には C<sub>n</sub>S 中のスルホン酸基 (S = O) に由来するピークが認められる<sup>2)</sup>. また, スルホン酸基のピーク強度は一定であるが, メチレングループのピーク強度は顕著に増加した. これはアルキル鎖の  $n$  数の増えることによって C<sub>n</sub>S 中のメチレン基が増加することに対応している. また, Figure 4.15 に見られる 1190 cm<sup>-1</sup> および 1050 cm<sup>-1</sup> の S = O 振動ピークは単独で観測されることから S = O 結合が等価に存在していることを示唆している. つまり, LDH 層間中の

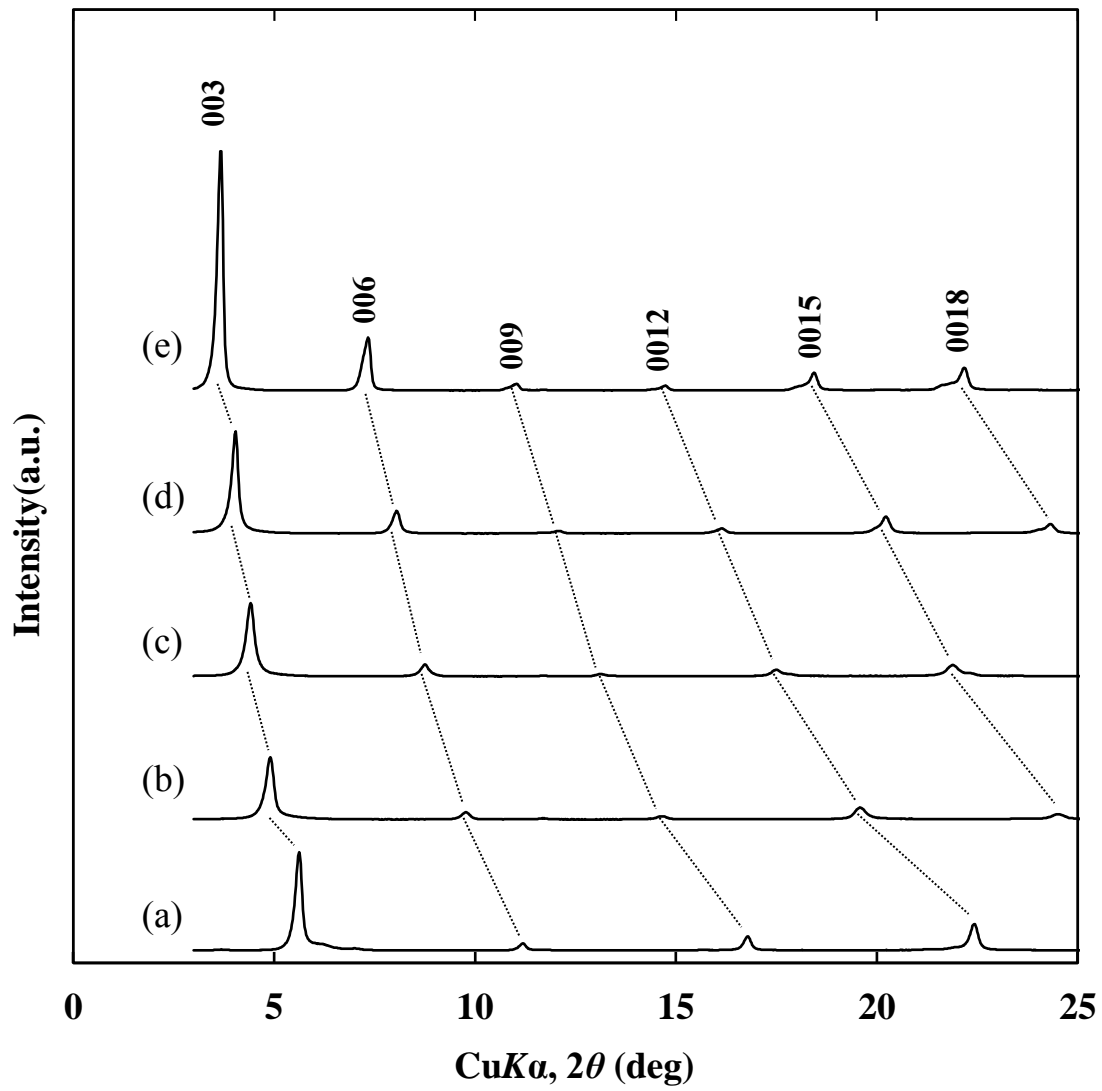


Figure 4.13 LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の XRD パターン.  $n =$  (a) 4, (b) 6, (c) 8, (d) 10 および (e) 12.



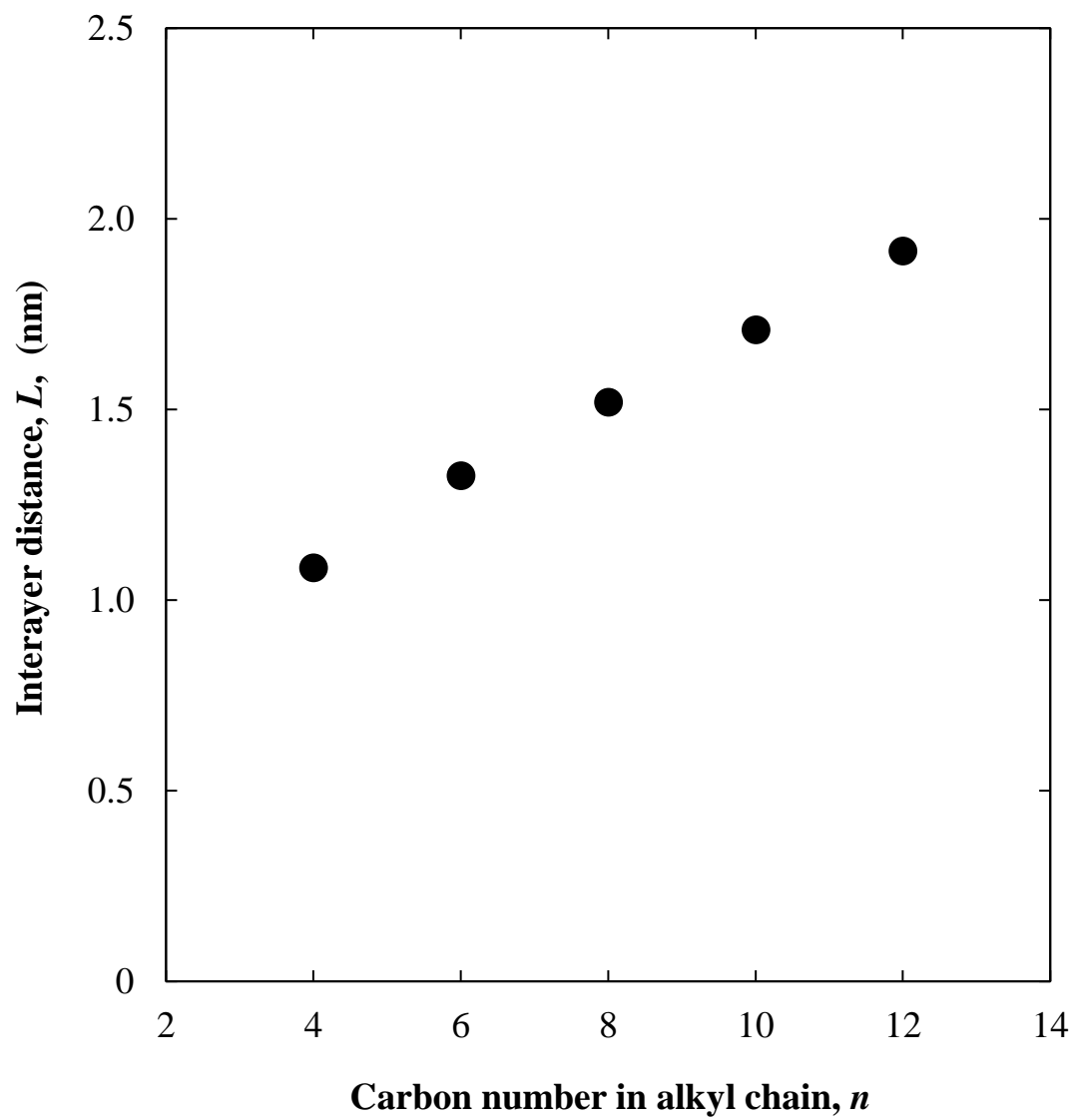


Figure 4.14 LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体に導入した C<sub>n</sub>S のアルキル鎖長 ( $n$ ) と層間 ( $L$ ) の関係.

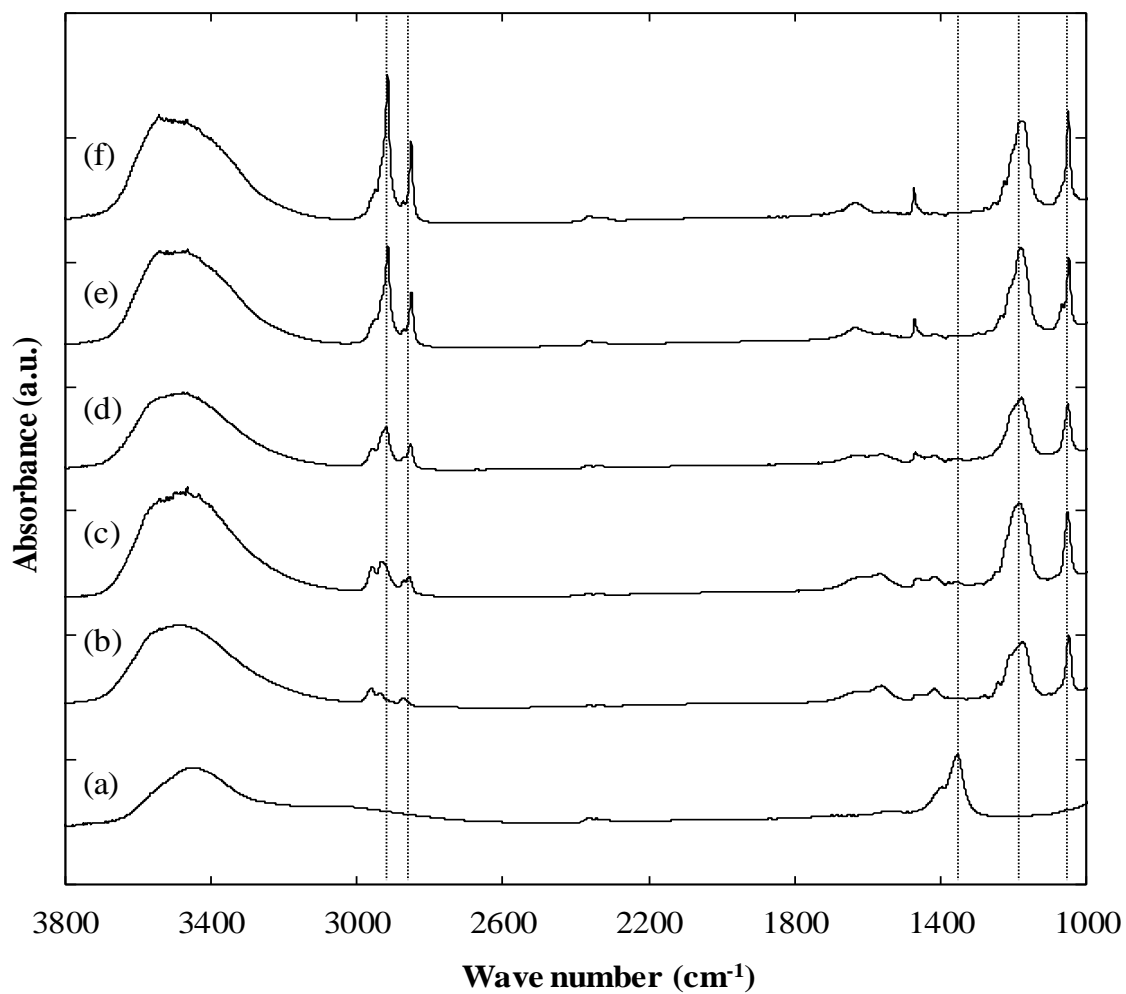


Figure 4.15  $\text{CO}_3^{2-}$  LDH および LDH/AFD/ $\text{C}_n\text{S}$  複合体の FT-IR スペクトル. (a)  $\text{CO}_3^{2-}$  LDH,  $n =$   
 (b) 4, (c) 6, (d) 8, (e) 10 および (f) 12

C<sub>n</sub>S に含まれる S = O 結合はいずれも等価であり，LDH 基本層に対してスルホン基はその等価な 3 点で接していることを示している<sup>8, 10</sup>。また，LDH の層間において界面活性剤は分子同士の反発作用を最小とするため逆平行に配向することが知られている<sup>11</sup>。以上の結果から，LDH 層間における C<sub>n</sub>S の配向状態を見積もると，単分子層で 55°の配向角を持つことが計算される。C<sub>n</sub>S の配向状態について概念図を Figure 4.16 に示す。

得られた LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体について蛍光特性の評価を行った。LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の EEM スペクトルを Figure 4.17 に示す。Figure 4.18 には EEM スペクトルから励起波長が 500 nm における蛍光スペクトルのみを抽出し再プロットした。これらの図から LDH/AFD/C<sub>6</sub>S 複合体が最も強い蛍光強度を示していることが分かる。このアルキル鎖が  $n = 6$  以上になると AFD からの蛍光は顕著に低下している。そして  $n = 12$  になると蛍光はほとんど観測されなくなった。これは LDH/AFD/C<sub>12</sub>S 複合体中の AFD が消光したことを意味している。AFD に対する C<sub>n</sub>S の影響について検証するため，CHNS および UV-Vis により LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体中の AFD および C<sub>n</sub>S 量を測定した。これらの結果とアルキル鎖長の関係を Figure 4.19 に示す。図から LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体中に組み込まれた AFD の量は，アルキル鎖長に関係なく一定であることが分かる。これは AFD の消光が AFD の導入量とは関係ないことを示している。そのため，C<sub>12</sub>S で見られた AFD の消光は，界面活性剤側に原因があると予想される。つまり，界面活性剤中の疎水性基であるアルキル鎖が長くなりすぎたために LDH の層空間内が強い疎水性場となり，AFD の発光に必要な水分が失われてしまったためと考えられる。

#### 4.4 結論

本章では，CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>Mg/Al(2)LDH を原料とし，複合体を作製するための中間体である AcO-LDH(2)の合成条件の最適化，LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体を作製するための C<sub>n</sub>S および AFD の添加量に関する最適化を行った。これらの条件を基に作製した LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体についても材料特性の評価を行った。

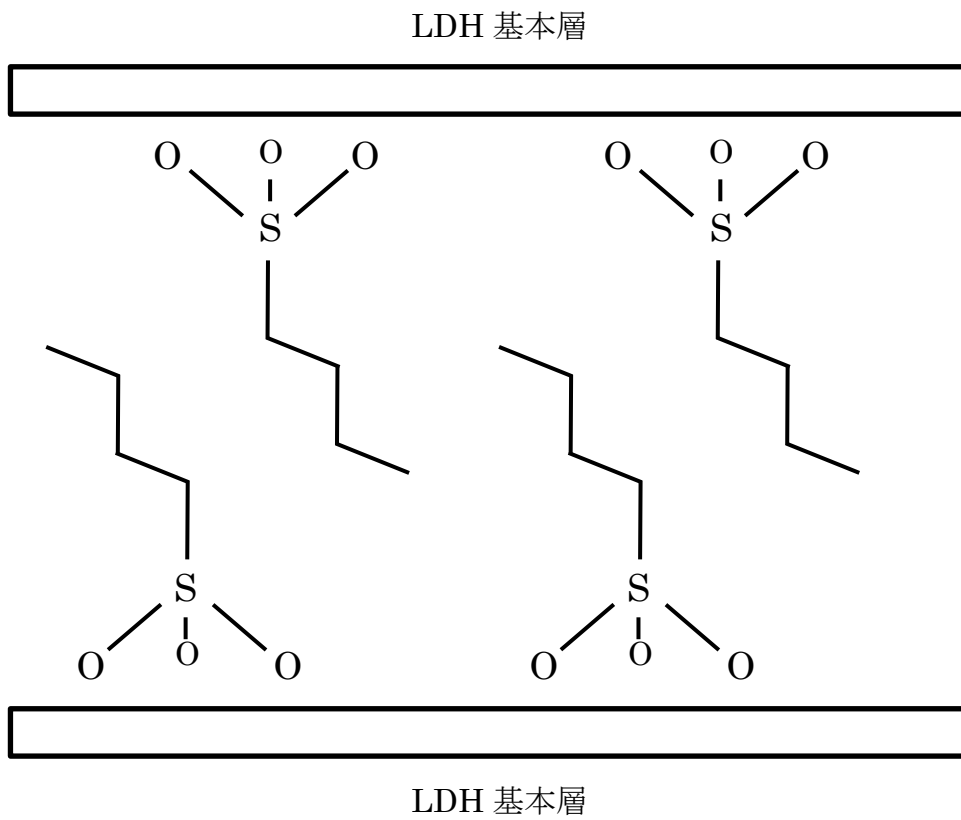


Figure 4.16 LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の構造モデル

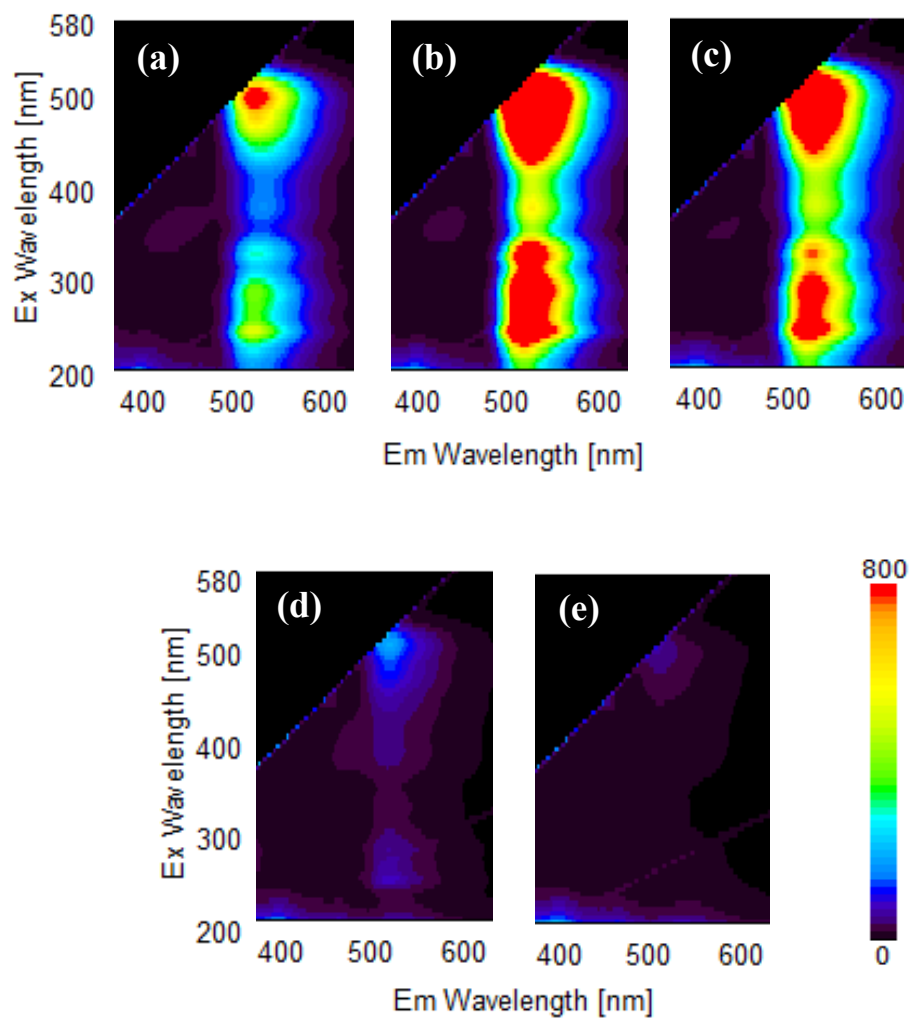


Figure 4.17 LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の EEM スペクトル.  $n = (a) 4, (b) 6, (c) 8, (d) 10$  および  $(e) 12$ .

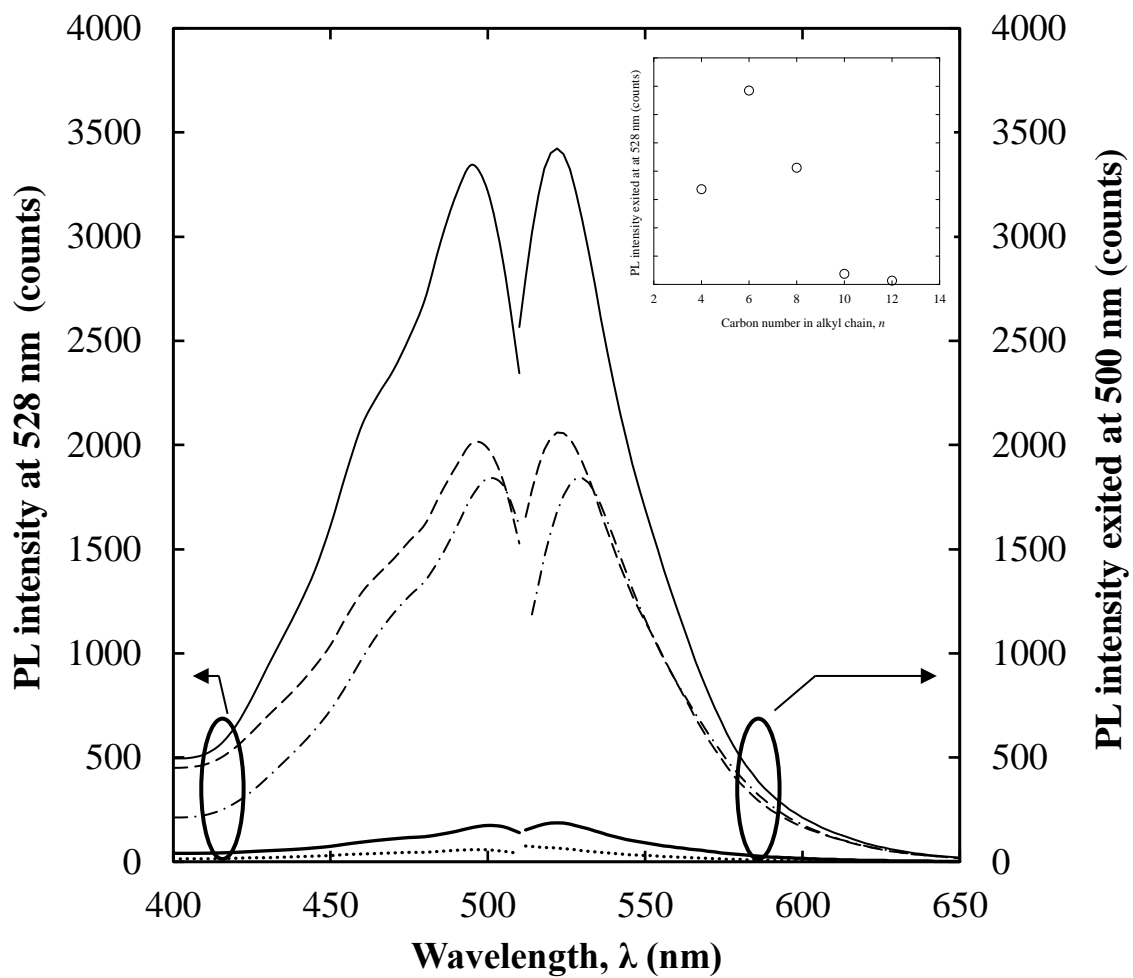


Figure 4.18 LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の PL および PLE スペクトル.  $n = 4$  (鎖線),  $6$  (実線),  $8$  (破線),  $10$  (太線) および  $12$  (点線).

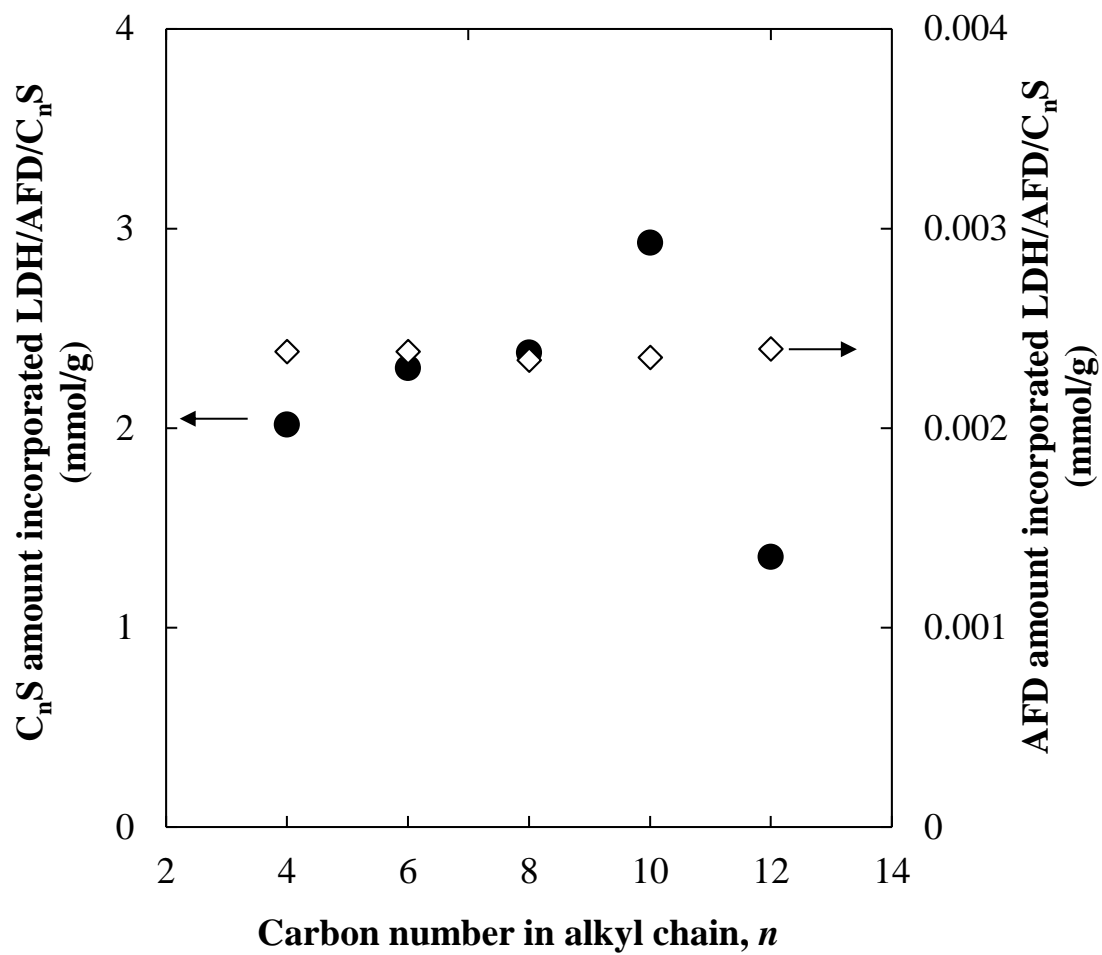


Figure 4.19 LDH/AFD/ $C_nS$  複合体中の AFD および  $C_nS$  量とアルキル鎖長の関係.

C<sub>4</sub>S および AFD の添加量を変化させることで、これらの含有量の異なる LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が作製できることが明らかとなった。さらに、C<sub>4</sub>S と AFD の含有量に応じた蛍光特性を示す LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が得られるため、C<sub>4</sub>S や AFD の量を最適化することで AFD の発光特性を最大限に引き出すことが可能であることも明らかになった。最適条件で作製した LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体では、アルキル鎖長が長くなるにつれて LDH の層間が拡張することが確認できた。また、このアルキル鎖長の違いによって蛍光特性に変化が現れることが明らかとなった。

## 参考文献

- 1) Sasai, R., Morita, M., Luminous Relative Humidity Sensing by Anionic Fluorescein Dyes Incorporated into Layered Double Hydroxide/1-Butanesulfonate Hybrid Materials, *Sensors Actuators B*, 238, 702-705 (2017).
- 2) Sasai, R., Miyanaga, H., Morita, M., Preparation and characterization of highly photoluminescent hybrid solids from anionic fluorescein dye, surfactant, and layered double hydroxide. *Clay science*, 17, 35-40 (2013).
- 3) K. Okamoto, N. Iyi, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.*, 37, 23-31 (2007).
- 4) N. Iyi, T. Matsumoto, Y. Kaneko, K. Kitamura, *Chem. Lett.*, 33, 1122-1123 (2004).
- 5) M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaim, *J. Phys. Chem.*, 100, 8527-8534 (1996).
- 6) 宮田 茂男, *石膏と石灰*, 333-339 (1983).
- 7) Z. Tamura, T. Morioka, M. Maeda, A. Tsuji, *BUNSEKI KAGAKU*, 43, pp. 339-346 (1994).
- 8) Xu, Z.P. and Brateman, P.S., High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxides and resulting morphological changes. *Journal of Materials Chemistry*, 13, 26-273 (2003).
- 9) Xu, Z.P. and Brateman, P.S., Competitive intercalation of sulfonates into layered double hydroxides(LDHs): the key role of hydrophobic interaction. *Journal of Physical Chemistry C*, 111, 4021-4026 (2007).



- 10) Xu, Z.P., Walker, T, L., Liu, K.L., Cooper, H.M., Lu, G.Q.M. and Bartlett, P.F., Layered double hydroxide nanoparticles as cellular delivery vectors of supercoiled plasmid DNA. *International Journal of Nanomedicine*, 2, 163-174 (2007).
- 11) Xu, Z.P. and Brateman, P.S., High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxide and resulting morphological changes, *Journal of Materials Chemistry*, 13 (2), 268-273 (2003).

## 第 5 章

### 総括

## 5.1 総括

本論文では、呼気診断のために簡便かつ高感度でガス中の特定分子を選択的に検知できる素材となる新規な発光応答性材料の創製と分試験知能の評価を目的とした研究について、各章にまとめた。それぞれの章では以下のとおりである。

第 1 章では、ガス検知材料への社会的なニーズと半導体センサに関する研究を概観した後、無機層状化合物／発光性色素複合体を利用したセンシング材料に関する研究と本研究の目的および意義、論文の概要について述べた。

第 2 章では、簡便で結晶性に優れる LDH 薄膜を作製するための新規な薄膜作製法の開発と、それによって得られた LDH 薄膜に AFD および C<sub>4</sub>S を複合化させた LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製法について検討した。ディップコート法を利用した LDH 薄膜作製法について検討を行った結果、作製した薄膜中の LDH は結晶性が十分に高いことが示された。また、この薄膜は機能性分子との複合化に有用な硝酸イオン型 LDH 薄膜であった。そのため、本章で用いた薄膜作製法は、非常に簡便なシステムで易イオン交換性の LDH 薄膜作製できる有用な方法であることが明らかとなった。作製した硝酸イオン型 LDH をホスト材料として、その層間に AFD および C<sub>4</sub>S を挿入した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の作製を試みた。LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の作製条件を最適化するため、C<sub>4</sub>S 濃度を 800 または 2000 %AEC に固定して、AFD 濃度を変えた複合体を合成した。これらの LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光スペクトルを測定した結果、C<sub>4</sub>S 濃度を 2000 %AEC、AFD を 6.35 %AEC として作製した場合に最も強い蛍光を示した。各試料から得られた蛍光スペクトルにおいて、その蛍光強度の強弱は AFD に対する C<sub>4</sub>S の濃度に依存していることが明らかとなった。これは LDH 層空間内に存在する C<sub>4</sub>S が効果的に AFD の会合を抑制するためと考えられる。第 2 章の結果から、蛍光を示す LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を既存の方法に比べて極めて簡便な方法によって作製することが可能となった。

第 3 章では、前章で作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体についてセンシング材料として応用するための基礎的な検討を行った。評価は LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体に対して各種のガスを吸着させた際の蛍光特性を評価することで行った。まず、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体を湿度環境の異なる雰囲気曝露した際の PL 特性変化を評価した。その結果、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜への水分の吸着課程は、大きく分けて 3 段階に分かれることが示された。発光に与える影響が最も強いのは水分吸着の初期段階で、0% RH 環境下では AFD がノニオン状態にあるため蛍光を示さないが、ここに水分が付加され RH が 10%となることで顕著に蛍光強度が増加し、全湿度環境下の中で最も蛍光強度が高くなることが分かった。このことは LDH の層空間内に存在する AFD が水分によって安定化され、そのほとんどがジアニオン状態に変化したことを示唆している。

続いて、いくつかの有機溶媒から蒸気を発生させ、これらの有機溶媒蒸気環境下における PL 特性を測定することで PL 応答性を評価した。アルコール雰囲気下における複合体からの PL 強度は、水分吸着時よりも更に増加した。これは水蒸気に暴露したときよりもジアニオン状態にある AFD が増加したことを意味している。また、アルキル鎖長の異なるアルコール分子を個別に検知できる可能性が示唆された。これは疎水性基の影響が強くなり、比誘電率が変化したためと考えられる。しかしながら、クロロホルム、トルエン、ベンゼン、ヘキサンなどに代表される無極性もしくは低極性溶媒については、分子毎に蛍光スペクトルに違いは認められなかった。これは LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光応答性の発現機構が検知対象とする分子種の極性（比誘電率）に依存しているためである。さらに、蛍光強度の消光とともに、蛍光ピーク波長の短波長シフトが観測された。この結果は、LDH 層間に各 VOCs 分子が吸着した結果、層間の極性が低下したことを示すものである。このピーク波長の短波長シフトは、分子の極性の違いをピーク波長シフトで検知できることを示すものである。この LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜における蛍光応答性の繰り返し応答性についても評価した。センシング材料としての応用を指向する上で、材料には繰り返し応答性を有することが要求される。評価の結果、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光応答性は、各種の蒸気の吸脱着に対して

可逆的であることが確認された。以上の結果から、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜 はアルコール分子や湿度に対するセンシング材料として十分な性能を有すると結論付けられる。

第4章では、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体の発光特性に大きな影響を与えると予想される界面活性剤のアルキル鎖長の影響について評価した。また本章では LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体を作製する際の間mediateである酢酸型 LDH の作製条件の最適下および C<sub>4</sub>S および AFD の添加量についての最適化の後、LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体 ( $n=4\sim 12$ ) を合成し、アルキル鎖長が発光特性に及ぼす影響を評価した。

C<sub>4</sub>S および AFD の添加量を変化させることで、これらの含有量の異なる LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が作製できることが明らかとなった。さらに、C<sub>4</sub>S と AFD の含有量に応じた蛍光特性を示す LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体が得られるため、C<sub>4</sub>S や AFD の量を最適化することで AFD の発光特性を最大限に引き出すことが可能であることも明らかになった。条件を変えて作製した LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体のうち、C<sub>4</sub>S を 500 %AEC、AFD を 0.05 %AEC として作製したものが最も強い蛍光強度を示した。この条件を基に LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体を作製した。アルキル鎖長が長くなるにつれて、エチレン基の増加分だけ LDH の層間が拡張し、その層間は最大で 2.40 nm まで増加することが分かった。LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の蛍光特性を評価した結果、アルキル鎖が  $n = 6$  である LDH/AFD/C<sub>6</sub>S 複合体が最も強い蛍光強度を示すことが明らかとなった。アルキル鎖が  $n = 6$  以上になると AFD からの蛍光は顕著に低下し、 $n = 12$  になると蛍光はほとんど観測されなくなることが示された。

本研究によって、従来に報告例の無い極めてシンプルなプロセスによって結晶性にすぐれかつ易陰イオン交換性の硝酸型 LDH 薄膜を作製することが可能となった。作製した硝酸型 LDH 薄膜から LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜を作製できることを示した。また、LDH/AFD/C<sub>4</sub>S 複合体薄膜の蛍光特性から各種のガスを個別に検知でき、かつ繰り返し応用性を有することを明らかにした。LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体の蛍光特性を評価することで、蛍光特性を最大限に引き出すための設計指針を提示し、LDH/AFD/C<sub>n</sub>S 複合体がガス検知材料として優れた材料であることを示した。

## 第 6 章

### 研究業績

(本論文に関連するもの)

## 各章における研究業績リスト

### 第2章

#### 論文発表

- 1) Yusuke Date, Yoichi Kagawa, Ryo Sasai, Kohki Kohno, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Kaoru Aoki, Kohei Oda, Preparation and characterization of layered double hydroxide/anionic fluorescein dye hybrid thin solid films with luminous properties, *Clay science*, **19**(4), 85-90 (2015).

#### 国際会議

- 1) Sasai, R.; Naito, A.; Yamamoto, S.; Date, Y.; Aoki, K.; Oda, K, "Researches and Development of Layered Inorganic/Luminous Dyes Hybrid Molecular Sensing Materials", *The 15th IUMRS-ICA2014*, (2014).

#### 学会発表等

- 1) 伊達勇介, 加川庸一, 笹井亮, 日野英彦, 藤井貴敏, 青木薫, 小田耕平, "硝酸イオン型 Mg-Al 系 LDH を用いた蛍光薄膜材料の作製", 日本化学会第 95 春季年会, 3A7-40 (2015).
- 2) 長澤政儀, 伊達勇介, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, "ゾルゲル法により作製した層状複水酸化物薄膜への発光色素および界面活性剤の挿入", 2014 日本化学会中国四国支部会, p.104 (2014).
- 3) 加川庸一, 伊達勇介, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, "発光色素/Mg - Al 型層状複水酸化物複合薄膜の作製と発光特性評価", 2014 日本化学会中国四国支部会, p.105, 2014.
- 4) 伊達勇介, 加川庸一, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, "Mg/Al 系層状複水酸化物薄膜の作製と界面活性剤および色素の複合化", 日本化学会「低次元系光機能材料研究会」サマーセミナー, p.37 (2014).
- 5) 伊達勇介, "Mg/Al 型層状複水酸化物薄膜の作製と発光応答", 島根大学研究機構戦略的研究推進センター萌芽研究部門研究プロジェクト「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」層状化合物を用いた機能性空間創製に関する討論会, p.5 (2014).

- 6) 伊達勇介, 河野光輝, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, “層状複水酸化物薄膜への色素および界面活性剤の挿入”, 日本化学会第 94 春季年会, 3E5-36 (2014).
- 7) 伊達勇介, 河野光輝, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, “ゾル-ゲル法により作製した Mg-Al 系層状複水酸化物薄膜への界面活性剤および色素の挿入”, 日本セラミックス協会第 52 回セラミックス基礎科学討論会, p.156 (2014).
- 8) 金川尚人, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, “層状複水酸化物粉体の合成と色素のインターカレーション”, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米, p.307 (2014).
- 9) 河野光輝, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, “層状複水酸化物薄膜の合成と色素のインターカレーション”, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米, p.308 (2014).

### 第 3 章

#### 論文発表

- 1) Yusuke Date, Yume Matsui, Yoichi Kagawa, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Moemi Suzuki, Kaoru Aoki, Ryo Sasai, Influence of gas adsorption on the luminous properties of layered double hydroxide/anionic fluorescein dye hybrid thin solid films, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, in press.

#### 学会発表等

- 1) 伊達勇介, 松井結女, 加川庸一, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “ガス吸着に伴う Mg/Al 系層状複水酸化物/フルオレセイン色素複合体薄膜の発光特性変化”, 日本化学会第 96 春季年会, 3D3-41 (2016).
- 2) 松井結女, 加川庸一, 伊達勇介, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “Mg/Al 系層状複水酸化物/フルオレセイン色素複合体薄膜の作製とガスに対する発光特性変化”, 第 21 回高専シンポジウム in 丸亀, Pa-025 (2016).
- 3) 松井結女, 加川庸一, 伊達勇介, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “層状複水酸化物/フルオレセイン色素複合体薄膜の作製とガスに対する発光応答評価”, 島



根大学戦略的研究推進センター萌芽研究部門「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」島根大学—信州大学—米子工業高等専門学校合同空間材料創出セミナー, p.5 (2015).

- 4) 松井結女, 加川庸一, 伊達勇介, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “層状複水酸化物とフルオレセイン色素からなる複合体薄膜の作製とガス応答性評価”, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.157 (2015).

## 第4章

### 学会発表等

- 1) 伊達勇介, 遠藤未来, 笹井亮, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, 藤村卓也, “Mg-Al 系層状複水酸化物複合体の発光特性に及ぼす界面活性剤の鎖長の影響”, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.143 (2015).
- 2) 遠藤未来, 伊達勇介, 笹井亮, 青木薫, 小田耕平, “発光色素/Mg-Al 型層状複水酸化物複合体の発光特性に与える界面活性剤の影響”, 第 20 回高専シンポジウム in 函館, I-13 (2015).

### 受賞歴

- 1) 一般財団法人日本粘土学会平成 28 年度論文賞

Yusuke Date, Yoichi Kagawa, Ryo Sasai, Kohki Kohno, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Kaoru Aoki, Kohei Oda, Preparation and characterization of layered double hydroxide/anionic fluorescein dye hybrid thin solid films with luminous properties, *Clay science*, **19**(4), 85-90 (2015).

## 第7章

### 研究業績

(本論文に関連するもの以外)

## 研究業績リスト

### 層状複水酸化物およびチタン酸ナノシートに関する研究リスト

#### 学会発表等

- 1) 原 美咲, 伊達勇介, 藤井貴敏, 須崎萌実, 日野英壺, 藤村卓也, 青木 薫, 笹井 亮, “層状複水酸化物による水質汚濁物質の除去”, 2016年日本化学会中国四国支部大会 香川大会, 2B05 (2016).
- 2) 田口 舞, 西田知央, 伊達勇介, 藤井貴敏, 須崎萌実, 日野 英壺, 藤村卓也, 青木 薫, 笹井 亮, “イオン検知能を有する層状複水酸化物/ビスンコニン酸複合体の作製と評価”, 2016年日本化学会中国四国支部大会 香川大会, 1P36 (2016).
- 3) 北本昌也, 伊達勇介, 藤井貴敏, 須崎萌実, 日野 英壺, 藤村卓也, 青木 薫, 笹井 亮, “チタン酸ナノシート/アルキルトリメチルアンモニウム/ローダミン色素複合体の作製と特性評価”, 2016年日本化学会中国四国支部大会 香川大会, 1P26 (2016).
- 4) 笹井亮, 西田智央, 伊達勇介, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “Cu(I)イオン検知能を有する層状複水酸化物/キレート色素複合体の創製”, 日本化学会第96春季年会, 3D3-01 (2016).
- 5) 小原大輝, 伊達勇介, 笹井 亮, 新井栄作, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木 薫, “Tb<sup>3+</sup>ドープ Ni/Al 系層状複水酸化物の合成と特性評価”, 第21回高専シンポジウム in 丸亀, E-27 (2016).
- 6) 西田知央, 伊達勇介, 笹井 亮, 日野英壺, 藤井貴敏, 藤村卓也, 青木 薫, “Mg/Al 系層状複水酸化物/ビスンコニン酸複合体の合成とイオン検知特性評価”, 第21回高専シンポジウム in 丸亀, E-28 (2016).
- 7) 田守 徹, 伊達勇介, Wasusate Soontornchaiyakul, 笹井 亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木 薫, “チタン酸ナノシート/アルキルアンモニウム/ローダミン色素複合体薄膜の

- 作製と発光挙動”，第 21 回高専シンポジウム in 丸亀，E-29 (2016).
- 8) 細田千尋，小原大輝，伊達勇介，笹井亮，日野英彦，藤井貴敏，新井栄作，藤村卓也，青木 薫，“ $Tb^{3+}$ をドーブした Mg/Al 系層状複水酸化物の合成と特性評価”，第 21 回高専シンポジウム in 丸亀，Pa-028 (2016).
- 9) 細田千尋，小原大輝，伊達勇介，笹井亮，日野英彦，藤井貴敏，新井栄作，藤村卓也，青木薫，“希土類元素をドーブした Mg/Al 系層状複水酸化物の作製と特性評価”，島根大学戦略的研究推進センター萌芽研究部門「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」島根大学—信州大学—米子工業高等専門学校合同空間材料創出セミナー，p.5 (2015).
- 10) 小原大輝，伊達勇介，笹井亮，日野英彦，藤井貴敏，青木薫，小田耕平，“希土類元素をドーブした Ni/Al 系層状複水酸化物の作製と特性評価”，島根大学戦略的研究推進センター萌芽研究部門「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」島根大学—信州大学—米子工業高等専門学校合同空間材料創出セミナー，p.5 (2015).
- 11) 西田知央，伊達勇介，笹井亮，日野英彦，藤井貴敏，藤村卓也，青木薫，“Mg/Al 系層状複水酸化物へのビシニコニン酸の導入とイオン検知特性評価”，島根大学戦略的研究推進センター萌芽研究部門「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」島根大学—信州大学—米子工業高等専門学校合同空間材料創出セミナー，p.5 (2015).
- 12) 田守徹，伊達勇介，Wasusate Soontornchaiyakul，笹井亮，藤村卓也，日野英彦，藤井貴敏，青木薫，“ローダミン色素およびアルキルアンモニウムを複合化させたチタン酸ナノシート薄膜の作製と発光特性評価”，島根大学戦略的研究推進センター萌芽研究部門「多機能ナノ/メソ空間材料創出プロジェクト」島根大学—信州大学—米子工業高等専門学校合同空間材料創出セミナー，p.5 (2015).
- 13) 小原大輝，伊達勇介，笹井亮，新井栄作，藤村卓也，日野英彦，藤井貴敏，青木薫，“ $Tb^{3+}$ をドーブした Ni/Al 系層状複水酸化物の合成と特性評価”，2015 日本化学会中国四国支部大会，p.141 (2015).
- 14) 細田千尋，小原大輝，伊達勇介，笹井亮，新井栄作，藤村卓也，日野英彦，藤井貴敏，

青木薫, “Tb<sup>3+</sup>ドープ Mg/Al 系層状複水酸化物の合成と特性評価”, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.273 (2015).

15) 西田知央, 伊達勇介, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “層状複水酸化物/ビスシンコニン酸複合体の合成とイオン検知特性評価”, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.158 (2015).

16) 田守徹, 伊達勇介, Wasusate Soontornchaiyakul, 笹井亮, 藤村卓也, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, “チタン酸ナノシート/アルキルアンモニウム/ローダミン色素複合体薄膜の作製と発光特性評価”, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.160 (2015).

17) 小原大輝, 伊達勇介, 笹井亮, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, 小田耕平, “希土類元素を構造中に含む層状複水酸化物の合成と評価”, 日本化学会第 95 春季年会, 3A7-38 (2015).

## 水環境に関する研究リスト

### 発表論文

1) Takatoshi FUJII, Yoshihiro AKIYAMA, Yoichi NAKANO, Kaoru AOKI, Yusuke DATE, Ryoma MIYAKAWA, Hitomi YANO, Eiichi HINO, Yuzo FUJII, Tetsuji OKUDA, Wataru NISHIJIMA, Relationship between Sediment Characteristics and Microbial Community Structure in Tidal Flats of AkiNada, *Journal of Water and Environment Technology*, 14(4) 273-281 (2016).

2) 中野陽一, 日高良和, 杉本憲司, 神庭裕也, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英壺, 青木薫, 末広雄二, 貯水池における液薄膜型曝気装置を活用した水質改善, *用水と廃水*, 56(8), pp.578583 (2014).

### 研究紀要

1) 私達の周りの水環境, 伊達勇介, 米子工業高等専門学校 研究報告集, No.51, pp.9-10 (2016).

### 国際会議

1) Takatoshi FUJII, Akira UMEHARA, Yusuke DATE, Eiichi HINO, Moemi SUZAKI, Kaoru AOKI,

Yoichi NAKANO, Yuzo FUJII, Wataru NISHIJIMA, Assessment of the Long Term Variability of Sedimentary Environment in Lake Nakaumi by Water Quality and Biological Indicators, *Water and Environment Technology Conference 2016 (2016)*.

- 2) Takatoshi FUJII, Yoshihiro AKIYAMA, Yoichi NAKANO, Kaoru AOKI, Yusuke DATE, Ryoma MIYAKAWA, Hitomi YANO, Eiichi HINO, Yuzo FUJII, Tetsuji OKUDA, Wataru NISHIJIMA, Relationship between Soil Characteristics and Microbial Community Structure in Tidal Flats of AkiNada, *Water and Environment Technology Conference 2015 (2015)*.

#### 学会発表等

- 1) Kanae Nakanishi, Kaoru Aoki, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Yusuke Date, Moemi Suzaki, Yoichi Nakano, Planar distribution of *Zostera marina* leaves drifted in the east central sea area of Geiyo islands and microsatellite analysis, 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.197 (2016).
- 2) リアダオハー, 須崎萌実, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英壺, 中野陽一, 青木薫, Study on dissolved oxygen concentration of masonry seawall gap water in coastal areas., 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.211 (2016).
- 3) 鷺見直人, 須崎萌実, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英壺, 中野陽一, 青木薫, Effects of sand capping on surface of dredging hole in Lake Nakaumi, 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.56 (2016).
- 4) 森脇凌, 藤井貴敏, 須崎萌実, 伊達勇介, 日野英壺, 中野陽一, 青木薫, Assessment of the long term variability of water quality in Lake Nakaumi and some inlet streams, 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.55 (2016).
- 5) 山口広太郎, 藤井貴敏, 須崎萌実, 伊達勇介, 日野英壺, 中野陽一, 青木薫, Relationship between soil quality and macrobenthic community in littoral zone of Lake Nakaumi., 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.55 (2016).
- 6) 高塚郁也, 藤井貴敏, 須崎萌実, 伊達勇介, 日野英壺, 中野陽一, 青木薫, Relationship

between physical characteristic of sediments and microbial community structure in bottom of Lake Nakaumi., 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.54 (2016).

- 7) 赤澤太希, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英彦, 須崎萌実, 青木薫, Applicability of *Corbicula japonica* to clean up of Nakaumi lake water, 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.54 (2016).
- 8) 渡邊一貴, 日野英彦, 藤井貴敏, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 中海底泥の溶出成分分析, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, Pa-08 (2016).
- 9) 岡野勝也, 日野英彦, 藤井貴敏, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 中海流入河川におけるCODの長期変動, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-07 (2016).
- 10) 北村和也, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海におけるプランクトンの分布と異常増殖, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-14 (2016).
- 11) 阿部和弥, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海沿岸部および湖底における底生生物の分布, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-9 (2016).
- 12) 高塚郁也, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 農業集落排水が流入河川の浮遊微生物叢に及ぼす影響評価, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-10 (2016).
- 13) 宮川龍馬, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 製鋼スラグ混合土壌中の微生物叢の変化, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-13 (2016).
- 14) 宮平学人, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海流入河川における降水量と栄養塩類濃度の関係, 第21回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, Pa-079 (2016).
- 15) 高塚郁也, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 農業集落排水が流入河川の浮遊微生物叢に及ぼす影響評価, 平成27年度技術シーズ連携研究開発支援事業「海水浄化用層状複水酸化物カラムの創製と新規循環浄化システムの構築」 水処理材料・技術公開セミナー (2016).

- 16) 赤澤太希, 藤井貴敏, 伊達勇介, 須崎萌実, 日野英彦, 青木薫, 湖底耕耘による底質環境改善効果の検証, 平成27年度技術シーズ連携研究開発支援事業「海水浄化用層状複水酸化物カラムの創製と新規循環浄化システムの構築」 水処理材料・技術公開セミナー (2016).
- 17) 藤井貴敏, 伊達勇介, 須崎萌実, 青木薫, 日野英彦, 中野陽一, 山口剛士, 幡本将史, 中海米子湾浄化試験による底質環境の遷移に関する研究, 第19回日本水環境学会シンポジウム講演集, pp.234-235 (2016).
- 18) 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, ベントスを指標とした中海底質の長期変動解析, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.156 (2015).
- 19) 渡邊一貴, 日野英彦, 藤井貴敏, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 中海底泥の溶出成分分析, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.269 (2015).
- 20) 阿部和弥, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海沿岸部および湖底における底生生物の分布, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.157 (2015).
- 21) 宮川龍馬, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 製鋼スラグ混合土壌中の微生物叢の変化, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.156 (2015).
- 22) 北村和也, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海におけるプランクトンの分布と異常増殖について, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.155 (2015).
- 23) 高塚郁也, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 農業集落排水が流入河川の浮遊微生物叢に及ぼす影響評価, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.155 (2015).
- 24) 宮平学人, 藤井貴敏, 日野英彦, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 西嶋渉, 中海流入河川における降水量と栄養塩濃, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.154 (2015).
- 25) 岡野勝也, 日野英彦, 藤井貴敏, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 中海流入河川におけるCODの長期変動, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.154 (2015).



- 26) 柳楽紫帆, 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 農業集落排水が底生微生物叢におよぼす影響評価, 第 20 回高専シンポジウム in 函館要旨集, D-8 (2015).
- 27) 大江達也, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英壺, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 宍道湖・中海における底生生物の分布, 第 20 回高専シンポジウム in 函館要旨集, D-9 (2015).
- 28) 藤井貴敏, 伊達勇介, 中野陽一, 日野英壺, 青木薫, 石炭灰造粒物を敷設した中海浚渫溝における多毛類コロニーの出現, 日本沿岸域学会平成 27 年度全国大会要旨集, 9-5 (2015).
- 29) 山本民次, 桑原智之・岡田佳祐・中原駿介・中野陽一・藤井貴敏・伊達勇介・青木薫・小田耕平・樋野和俊・安野孝生, 中海窪地修復のための石炭灰造粒物の施工の効果について, 日本沿岸域学会平成 27 年度全国大会要旨集, 6-5 (2015).
- 30) 富田拓也, 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 加茂川における水質変化と農業集落排水の影響評価, 2014 日本化学会中国四国支部会要旨集, p.61 (2014).
- 31) 宮川龍馬, 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 広島県の干潟における土壌の物理的性質と微生物叢との関係性の解明, 2014 日本化学会中国四国支部会要旨集, p.62 (2014).
- 32) 河野朋広, 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 宍道湖・中海におけるプランクトンの分布, 2014 日本化学会中国四国支部会要旨集, p.61 (2014).
- 33) 大脇秀捷, 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 青木薫, 中野陽一, 西嶋渉, 中海流入河川の水質・底質分析, 2014 日本化学会中国四国支部会要旨集, p.62 (2014).
- 34) 山根創, 村上大恭, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 日野英壺, 西嶋渉, 中海の水質に関する研究, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.243 (2014).
- 35) 村上大恭, 山根創, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 日野英壺, 西嶋渉, 中海周辺河川の水質に関する研究, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.244 (2014).

- 36) 増田萌, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 日野英壺, 西嶋渉, 広島県の干潟における微生物群集構造の解析, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.245 (2014).
- 37) 宮川龍馬, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 日野英壺, 西嶋渉, 高濃度汚濁排水が流入河川微生物群集構造に及ぼす影響評価, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.246 (2014).
- 38) パンパスウスクサワソ, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 中野陽一, 青木薫, 日野英壺, 西嶋渉, 農業集落排水が流入河川の水質に及ぼす影響評価, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.247 (2014).
- 39) 神庭佑也, 中野陽一, 青木薫, 小田耕平, 藤井貴敏, 伊達勇介, 日野英壺, 杉本憲二, 池田好明, 藤里哲彦, 末広雄二, 竹内茂生, 工業用水ダムにおける液薄膜式曝気槽地を活用した水質改善試験, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.248 (2014).
- 40) 坪井亮宏, 藤井貴敏, 日野英壺, 青木薫, 小田耕平, 中野陽一, 伊達勇介, 杉本憲二, アマモ群落間における種子移動機構の解明, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.249 (2014).
- 41) 伊達勇介, 日野英壺, 藤井貴敏, 中野陽一, 山根創, 神庭佑也, Phengpaseuth Souksavanh, 小田耕平, 青木薫, 中海周辺河川における水質の長期変動, 第 16 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, pp.39-40 (2013).
- 42) 藤井貴敏, 日野英壺, 伊達勇介, 中野陽一, 秋山吉寛, 奥田哲士, 中井智司, 青木薫, 小田耕平, 西嶋渉, 製鋼スラグと浚渫土の混合材による干潟造成時の底質微生物叢解析, 第 16 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, pp.13-14 (2013).
- 43) 日野英壺, 大谷文雄, 伊達勇介, 藤井貴敏, 中野陽一, 山根創, 神庭佑也, Phengpaseuth Souksavanh, 小田耕平, 青木薫, 中海における水質の長期変動, 第 16 回日本水環境学会シンポジウム要旨集, pp.41-42 (2013).
- 44) 大塚翼, 日野英壺, 大谷文雄, 日野恵, 伊達勇介, 森山和也, 牧田仁, 藤井貴敏, 小田

耕平, 青木薫, 中海と周辺河川の水質の長期変動, 第18回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.285 (2013).

45) 森山和也, 牧田仁, 大塚翼, 日野英壺, 日野恵, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, 中海周辺河川の水質, 第18回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.448 (2013).

46) 牧田仁, 森山和也, 大塚翼, 日野英壺, 日野恵, 藤井貴敏, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, 中海の水質の定点観測, 第18回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.284 (2013).

## 無機材料に関する研究リスト

### 論文発表

- 1) N. Nishimiya, Y. Date, Y. Kojima, T. Toyama, Hydrogen Sorption by Porous Materials Composed of One to Three Elements Selected from Boron, Carbon and Nitrogen, *J. Alloys Compd.*, 580, S305-S308 (2013).
- 2) Kaoru Aoki, Yusuke Date, Yoshimasa Miyagishi, Satoshi Sakamoto and Kohei Oda, High Temperature Corrosion of Refractories in Simulated Incinerator Ash under Hydrogen Chloride Gas *Journal of the Technical Association of Refractories*, Vol23, No.1, pp.20-21 (2003).
- 3) 青木薫, 伊達勇介, 小田耕平, 宮岸佳正, 坂本敏, 塩化水素雰囲気下での焼却炉模擬灰による耐火物の高温腐食, 耐火物技術協会, Vol.54, No.5, pp.249-251 (2002).

### 研究紀要

- 1) 青木薫, 伊達勇介, 藤井貴敏, 杉川舞, 西井ひとみ, 小田耕平, 超音波霧化を用いた無電解 Ni-P めっき, *米子工業高等専門学校研究報告集*, No.47, pp.33-35 (2012).
- 2) 鈴木好明, 伊達勇介, 菊井一樹, 木村勝典, レーザエネルギー応用による金属材料の高機能化に関する研究, *鳥取県産業技術センター研究報告*, No.11, pp.39-40 (2009).
- 3) 三島栄, 伊達勇介, 連続鋳造によるアルミニウム材の品質向上に関する研究系アルミニウム合金の機械的特性, *鳥取県産業技術センター研究報告*, No.11, pp.14-17 (2009).

### 学会発表等

- 1) 藤山淳平, 伊達勇介, 藤井貴敏, 須崎萌実, 日野英彦, 青木薫, 高温水蒸気中における繊維状炭化ケイ素の腐食挙動, 2016 日本化学会中国四国支部大会, p.43 (2016).
- 2) 岡本康介, 伊達勇介, 藤井貴敏, 須崎萌実, 日野英彦, 青木薫, 中西真, 高田潤, 微生物の生産した鉄酸化物系材料によるリン酸イオンの吸着, 2016 日本化学会中国四国支部大会, p.114 (2016).
- 3) Hazuki Kiyokawa, Kaoru Aoki, Yusuke Date, Eiichi Hino, Takatoshi Fujii, Moemi Suzaki, Naoki Watanabe, Properties of rubber asphalt prepared with recycling materials, 2016 年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.191 (2016).
- 4) 青木薫, 伊達勇介, 日野英彦, 藤井貴敏, 中野陽一, 吉岡竜幸, TiN 粉体のソルボサーマル反応, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.161 (2015).
- 5) 来福ななみ, 伊達勇介, 日野英彦, 藤井貴敏, 青木薫, 窒化炭素化合物の作製と発光特性評価, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.53 (2015).
- 6) 田中理子, 鈴木泰地, 伊達勇介, 日野英彦, 藤井貴敏, 青木薫, NO<sub>2</sub> ガス雰囲気下におけるセメントペーストの腐食, 2015 日本化学会中国四国支部大会, p.161 (2015).
- 7) 青木薫, 伊達勇介, 藤井貴敏, 日野英彦, 小田耕平, イオン液体 BmImBF<sub>4</sub> による石英ガラスの腐食, 日本材料学会九州支部第 2 回学術講演会, B15 (2015).
- 8) 矢倉勇喜, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物を添加した MgO-C れんがの特性, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.305 (2014).
- 9) 祇園直毅, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, CN 化合物の生成とその性質, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.323 (2014).
- 10) 高田拳, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, コンクリートの酸性ガスによる腐食に関する研究, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.324 (2014).
- 11) 安田一平, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 二重管式光触媒マイクロリアクタを用いた有機塩素化合物の分解, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.381 (2014).
- 12) 来福至, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, TiN を出発物質とする色材の開発, 第 19 回高専

- シンポジウム in 久留米要旨集, p.396 (2014).
- 13) 來福至, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, TiN を出発物質とする色材の開発, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.48 (2013).
  - 14) 安田一平, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, 二重管式マイクロリアクタを用いた有機塩素化合物の分解, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.295 (2013).
  - 15) 角襟香, 青木薫, 松永こころ, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物電極による水の電気分解, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.333 (2013).
  - 16) 小鉄将太, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, イオン液体による石英ガラスの腐食と強度変化, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.336 (2013).
  - 17) ヤジドゥルハフィズ・ビン・アハマド・ヤジッド, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物による重金属イオンの吸着, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.55 (2013).
  - 18) 松永こころ, 角襟香, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物電極によるアンモニア水の電気分解, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.332 (2013).
  - 19) 永井玲於奈, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, BCN 化合物を添加した MgO-C 煉瓦の特性, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.331 (2013).
  - 20) 角襟香, 伊達勇介, 小田耕平, 村田和加恵, 青木薫, BCN 化合物電極による水の電気分解, 2011 日本化学会西日本大会要旨集, p.211 (2011).
  - 21) 安田一平, 伊達勇介, 小田耕平, 村田和加恵, 青木薫, 光触媒マイクロリアクタを用いた有機塩素化合物の分解, 2011 日本化学会西日本大会要旨集, p.60 (2011).
  - 22) 角襟香, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 多孔質 BCN 化合物電極の作製と電気分解特性, 第 16 回高専シンポジウム in 米子要旨集, p.198 (2011).
  - 23) 大西亜美, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, Si 単結晶基板への CN 化合物の蒸着, 第 16 回高専シンポジウム in 米子要旨集, p.197 (2011).
  - 24) 松浦尚人, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 球状 CN 化合物の生成と性質, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.92 (2010).

- 25) 井田達也, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, フッ素を含むイオン液体等によるガラスの腐食, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.91 (2010).
- 26) 武良雅子, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 金属表面の無機ケイ素化合物による被覆と耐食性, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.90 (2010).
- 27) 杉川舞, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, スプレーガンを用いた噴霧めっき法の開発, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.89 (2010).
- 28) 大江翔太, 青木薫, 小田耕平, 金田脩平, 松下慶寿, 伊達勇介, 光触媒マイクロリアクタの開発, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.88 (2010).
- 29) 狩野勇太, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, TiN を出発物質とする色材の開発, 第 15 回高専シンポジウム in いわき要旨集, p.87 (2010).
- 30) 今岡睦明, 玉井博康, 伊達勇介, 野嶋賢吾, 中間層形成による炭化物薄膜の密着性向上, 表面技術協会第 122 回講演大会要旨集 (2010).
- 31) 伊達勇介, 焼却灰の有効利用に関する研究, 鳥取環境ビジネス交流会 (2009).
- 32) 青木薫, 蔦川弘貴, 井田達也, 小田耕平, 伊達勇介, イオン液体によるガラスの腐食, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.307 (2009).
- 33) 門脇達也, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, ホウ酸メラミンからの高比表面積 BN の合成, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.302 (2009).
- 34) 田中美穂, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, メラミン熱分解により生成した CN 化合物の物性と薄膜形成, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.301 (2009).
- 35) 蔦川弘貴, 小田耕平, 青木薫, 武藤浩行, 伊達勇介, 電気泳動法による BCN 電極の作製と電気二重層容量, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.131 (2009).
- 36) 笹間美由希, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 窒化チタン粉体のソルボサーマル反応と着色現象, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.120 (2009).
- 37) 武良雅子, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 金属表面の無機ケイ素化合物による被覆と耐食性, 第 14 回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.117 (2009).

- 38) 藤井貴敏, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 超音波霧化を用いた噴霧めっき法の開発, 第14回高専シンポジウム in 高知要旨集, p.116 (2009).
- 39) 伊藤有紀, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 高比表面積 BN 前駆体の合成と評価, 第13回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.254 (2008).
- 40) 中村有里, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, リン酸メラミンから生じる PCN 化合物の諸特性, 第13回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.63 (2008).
- 41) 山本慶, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物の多孔質化の試み, 第13回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.62 (2008).
- 42) 伊達勇介, 熱分解法を利用した高機能材料の開発, 平成19年度中国四国地方公設試験研究機関共同研究 (環境分野). (2008).
- 43) 伊達勇介, 武藤浩行, 蔦川弘貴, 青木薫, 小田耕平, 電気泳動による BCN 化合物電極の作製, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, p.183 (2008).
- 44) 小田耕平, 伊藤有紀, 青木薫, 伊達勇介, ホウ酸メラミンを出発物質とする高比表面積 BN 前駆体の合成, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, p.210 (2008).
- 45) 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, メラミンの熱分解生成物の分離と精製およびその加圧下における特性, 日本化学会講演予稿集, p.602 (2008).
- 46) 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, ソルボサーマル反応による窒化チタンの表面改質, 日本化学会講演予稿集, p.603 (2008).
- 47) 伊達勇介, 武藤浩行 (豊橋技科大), 青木薫, 小谷重勝, 山本慶, 小田耕平, BCN 化合物の電気二重層容量に対する比表面積の影響, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, p.172 (2008).
- 48) 平木康浩, 小西利明, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, TiN 粉体を出発物質とした Ti-O-N 系可視光応答型光触媒の作成, 第12回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.112 (2007).
- 49) 奥村友惟, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, PCN 化合物の誘電率の周波数と特性, 第12回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.106 (2007).

- 50) 田中大樹, 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, ホウ酸メラミンを出発物質とする BCN 化合物の電気二重層容量測定, 第 12 回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.105 (2007).
- 51) 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 単純混合系の熱分解における BCN 化合物の合成法, 第 12 回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.100 (2007).
- 52) 谷本稔, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 竹本利治, 繊維屑を用いたエアフィルターの作成, 第 12 回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.96 (2007).
- 53) 木村尚子, 小田耕平, 青木薫, 内田真努香, 由木隆, 伊達勇介, 水熱反応によるクリソタイトの無害化, 第 12 回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.42 (2007).
- 54) 山本慶, 青木薫, 小田耕平, 井中幸忠, 進藤景介, 遠藤陽子, 伊達勇介, 過硫酸塩を用いた豚尿排水の脱色についての検討, 第 12 回高専シンポジウム in 沼津要旨集, p.40 (2007).
- 55) 青木薫, 田中大樹, 小田耕平, 伊達勇介, BCN 化合物の電極材料としての特性, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, p.182 (2007).
- 56) 青木薫, 伊達勇介, 小田耕平, メラミンおよびメラミンオキソ酸錯体の熱分解による無機化合物の合成, 日本化学会講演予稿集, p.656 (2007).
- 57) 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 廃メラミン樹脂を利用した BCN 化合物の合成, 日本化学会講演予稿集, p.657 (2007).
- 58) 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 日本セラミックス協会年会講演予稿集, メラミンの熱分解を利用した CN 化合物の合成, p.176 (2007).
- 59) 伊達勇介, イオン液体とリサイクル, 鳥取県産業技術センター主催平成 19 年度第 1 回地域環境リサイクル技術研究会 (2007).
- 60) 安達ひとみ, 青木薫, 小田耕平, 生田知章, 伊達勇介, マグネシウム合金の耐食性に及ぼす窒化の影響, 第 11 回高専シンポジウム in 長岡要旨集, p.104 (2006).
- 61) 小森皆美, 青木薫, 小田耕平, 田中晋, 伊達勇介, リン酸メラミンを出発物質とする PCN 化合物の物性, 第 11 回高専シンポジウム in 長岡要旨集, p.103 (2006).
- 62) 伊達勇介, 廃メラミン樹脂を用いた B-C-N 化合物の合成と応用, 平成 17 年度中国四国



地方公設試験研究機関共同研究 (環境分野).第 2 回推進協議会 (2006).

- 63) 青木薫, 小田耕平, 伊達勇介, 高比表面積窒化ほう素の油分吸着特性, 日本化学会講演予稿集,p.704 (2006).
- 64) 伊達勇介, 希少性元素のリサイクル動向, 鳥取県産業技術センター主催平成 18 年度第 1 回地域環境リサイクル技術研究会 (2006).
- 65) 伊達勇介, 廃メラミン樹脂を用いた B-C-N 化合物の合成と応用, 平成 17 年度中国四国地方公設試験研究機関共同研究 (環境分野).第 1 回推進協議会 (2005).
- 66) 伊達勇介, 西宮伸幸, 青木薫, 小田耕平, 齋藤英純, B-C-N 三元系材料の合成と水素吸着特性, 水素エネルギー協会大会講演予稿集, p.195 (2004).
- 67) 伊達勇介, 西宮伸幸, 小田耕平, 青木薫, B-C-N 三元系材料の合成と水素吸着特性, 中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集, p.196 (2004).
- 68) 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 塩化水素ガスおよび熔融塩による耐火物の高温腐食, 日本化学会中国四国・同九州支部合同大会講演要旨集,p.253 (2000).

## その他の研究リスト

### 論文発表

- 1) 伊達勇介, 藤井雄三, 藤井貴敏, 日野英壺, 原美咲, 加川庸一, 磯山美華, 福間康文, 小田耕平, 青木薫, 氷温技術を用いたワイン醸造 その 1 氷温乾燥および氷温減圧乾燥によるブドウの高糖度化, *氷温科学*, Vol.17, pp.16-20 (2015).
- 2) 藤井貴敏, 藤井雄三, 伊達勇介, 日野英壺, 嘉村茅夏, 磯山美華, 福間康文, 小田耕平, 青木薫, 氷温水処理した炊飯米の物性と食味 ～保温と冷凍の影響～, *氷温科学*, Vol.17, pp.11-15 (2015).

### 研究紀要

- 1) 日野英壺, 青木薫, 伊達勇介, 実験廃液を利用した学生実験テーマの検討, *米子工業高等専門学校研究報告集*, No.47, pp.36-38 (2012).

- 2) 青木 薫, 日野英壺, 伊達勇介, 村田和加恵, 前原 勝樹, 東北地方太平洋沖地震と福島第一原子力発電所事故に対する学生の問題意識～第5学年環境科学の試験解答をもとに～, *米子工業高等専門学校研究報告集*, No.47, pp.39-43 (2012).
- 3) 福谷武司, 伊達勇介, 中野陽, 鳥取県産業技術センターオンラインホームページ作成システムの開発, *鳥取県産業技術センター研究報告*, No.11, pp.31-34 (2009).

#### 学会発表等

- 1) 竹内彩結実, 松葉隆司, 伊達勇介, 藤井貴敏, 日野英壺, 須崎萌実, 青木薫, 大峯正人, トクナガクロヌカカの生態と遺伝子情報, 2016年日本化学会中国四国支部大会講演要旨集, p.237 (2016).
- 2) 伊達勇介, 様々な分野への氷温の応用, 第4回低温・氷温研究会要旨集, p.1 (2016).
- 3) 原美咲, 伊達勇介, 日野英壺, 藤井貴敏, 福間康文, 青木薫, 氷温下でのブドウの減圧乾燥と各種の変化, 第4回低温・氷温研究会要旨集, p.2 (2016).
- 4) 栗政明弘, 宮野佳子, 矢倉はるな, 稲賀すみれ, 菅原一孔, 笹間俊彦, 青木 薫, 森 雅彦, 伊達勇介, 藤井貴敏, 石原政彦, 木村秀一朗, 左野喜實, 林原伸治, 能美晶子, 渡辺友恵, 向永真也, 三石帆波, 青木悠記子, 川尻由美, 中山幸治, 星川和夫, 養藤 繁, 大峯正人, 古川秀生, 岩崎裕子, 産官学地域連携による鳥取県弓ヶ浜半島トクナガクロヌカカ(干拓虫)刺咬健康被害の調査とその対策, 第70回日本衛生動物学会西日本支部大会 (2015).
- 5) 青木悠記子, 三石帆波, 向永真也, 渡辺友恵, 川尻由美, 中山幸治, 栗政明弘, 伊達勇介, 藤井貴敏, 青木薫, 米子市弓浜地区におけるトクナガクロヌカカの防除について, 第27回日本環境動物昆虫学会, B-10 (2015).
- 6) 森雅彦, 伊達勇介, 藤井貴敏, 栗政明弘, 養藤繁, 大峯正人, 青木薫, トクナガクロヌカカの発生期間と習性, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.60 (2015).
- 7) 原美咲, 伊達勇介, 日野英壺, 藤井貴敏, 福間康文, 青木薫, 氷温下でのブドウの減圧乾燥と各種の変化, 2015日本化学会中国四国支部大会, p.61 (2015).

- 8) 森雅彦, 青木薫, 伊達勇介, 藤井貴敏, 栗政明弘, 養藤繁, トクナガクロヌカカの発生期間と習性, 第 21 回高専シンポジウム in 丸亀要旨集, D-11 (2015).
- 9) 磯山美華, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 福間康文, 日野英壺, 調理と製造への氷温処適用に関する新しい試み, 第二回低温・氷研究会要旨集, p.3 (2014).
- 10) 磯山美華, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 福間康文, 日野英壺, 炊飯前に氷温処理を行った米の食味向上に関する検討, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.345 (2014).
- 11) 磯山直美, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, チューリップ色素による染色, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.344 (2014).
- 12) 米澤恵, 小田耕平, 青木薫, 伊達勇介, 竹の有効利用法の検討, 第 19 回高専シンポジウム in 久留米要旨集, p.346 (2014).
- 13) 嘉村茅夏, 福間康文, 日野英壺, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, 炊飯前の米に対し氷温処理を行った場合の食味向上に関する検討, 第一回低温・氷研究会要旨集, p.8 (2013).
- 14) 嘉村茅夏, 福間康文, 日野英壺, 小田耕平, 伊達勇介, 青木薫, 炊飯前の米に対し氷温処理を行った場合の食味向上に関する検討, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.438 (2013).
- 15) 香川莉穂, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, フェニルエチルレゾルシノールの変色と酸素分圧の関係, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.348 (2013).
- 16) 檜谷明日香, 伊達勇介, 小田耕平, 青木薫, チューリップ色素による染色, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.350 (2013).
- 17) 松崎悠己, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 竹の維管束と蒸散, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.351 (2013).
- 18) 福本友法, 伊達勇介, 青木薫, 小田耕平, 木粉と粘土を用いた微生物担体の作製, 第 18 回高専シンポジウム in 仙台要旨集, p.439 (2013).
- 19) 來福至, 青木薫, 伊達勇介, 小田耕平, 村田和加恵, 松葉隆司, ブドウ球菌由来の酵素によるアゾ色素の脱色, 2011 日本化学会西日本大会要旨集, p.218 (2011).

## 受賞歴

- 1) 原美咲, 加川庸一, 福間康文, 伊達勇介, 日野英壺, 藤井貴敏, 青木薫, 小田耕平, 温乾燥を用いたブドウの高糖度化と醸造, 第三回低温・氷温研究会優秀賞 (2016) .
- 2) 嘉村茅夏, 福間康文, 日野英壺, 小田耕平, 伊達勇介, 青木 薫, 炊飯前の米に対し氷温処理を行った場合の食味向上に関する検討, 第一回低温・氷温研究会優秀賞 (2014) .

## 競争的資金の獲得状況

- 1) 平成28年度米子湾における水質浄化実証実験支援補助金
- 2) 平成28年度鳥取県リサイクル技術・製品実用化事業
- 3) 平成27年度鳥取県環境学術研究等振興事業 (地域部門)
- 4) 2012年度耐火物研究助成金
- 5) 平成22年度戦略基盤技術高度化支援事業
- 6) 平成21年度戦略的基盤技術高度化支援事業

## 第 8 章

## 謝 辭

## 謝辞

本研究を遂行するに当たり終始御懇切なご指導，ご教示を賜りました島根大学大学院総合理工学研究科 笹井亮准教授に深く感謝の意を表します。

また，本論文をご精読頂き有用なコメントを頂きました島根大学大学院総合理工学研究科 広光一郎教授，小俣光司教授，山田容士教授に厚くお礼申し上げます。

貴重なご助言ならびにご教示を賜りました島根大学大学院総合理工学研究科 藤村卓也助教に厚くお礼申し上げます

本研究を行うに当たり終始暖かいご指導とご鞭撻を賜りました米子工業高等専門学校 物質工学科 小田耕平名誉教授，青木薫教授に心より感謝いたします。先生方には公私に渡り多くの叱咤激励を頂き，心より御礼申し上げます。

本研究にあたりご協力頂きました米子工業高等専門学校 物質工学科 藤井貴敏助教，須崎萌実助教，同技術教育支援センター 日野英壺専門職員に厚く感謝いたします。

米子工業高等専門学校 物質工学科小田・青木・伊達・藤井研究室に在籍された加川庸一氏，松井結女氏，遠藤未来氏，河野光輝氏をはじめ多くの学生諸君に深く感謝いたします。

最後に，長い間温かく見守り支えてくれた家族に深く感謝いたします。