

NIMS NOW

2013

No. 10

December



2013年
NIMSが
社会に与えた
インパクト



2013年 NIMSが 社会に与えた インパクト



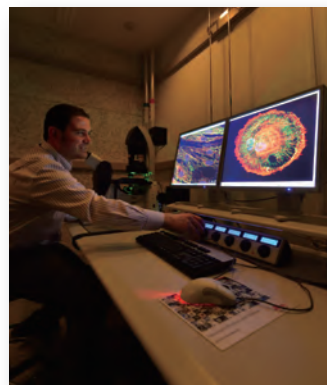
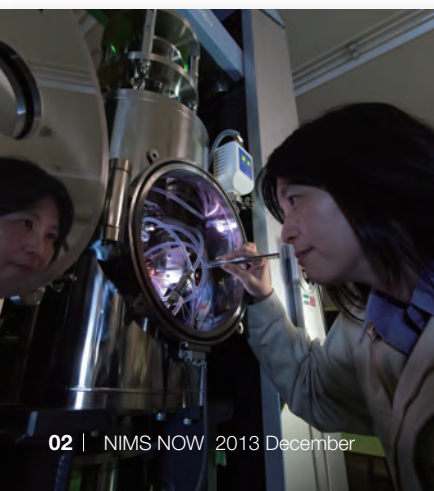
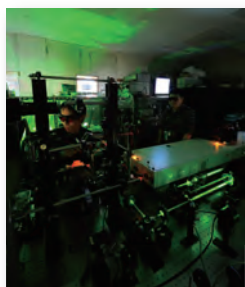
私たちが社会に対して、研究の成果を還元するにはいろいろなやり方があります。学会などに論文を発表したり、さまざまなイベントに出展したりすることもそうです。

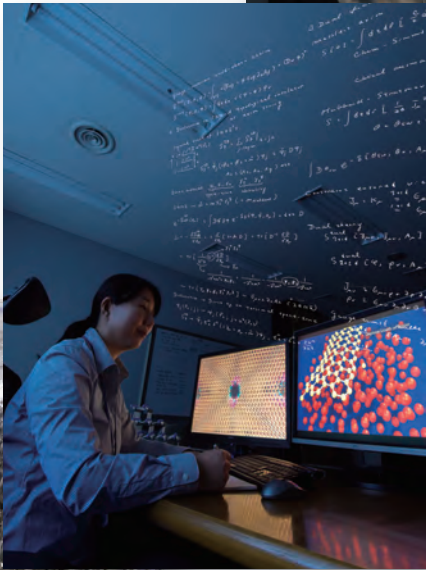
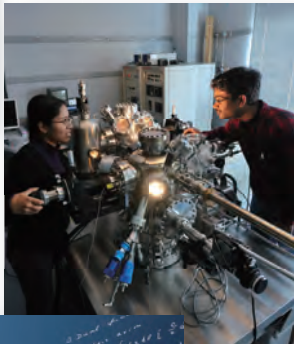
そうした中、マスメディアを通じて研究成果を発表するプレスリリースは、より多くの方に成果を届けることのできる重要な手段であると私たちは捉えています。

基礎研究の新機軸が発見されたとき、何年にも亘る地道な研究がまとまったとき、研究成果が製品として実用化されたときなどに、その成果は発表されます。それは、いわばNIMSの研究が凝集されたものだといえるでしょう。

今回は、2013年にプレスリリースした研究の中から反響の大きかったものを選び、担当研究者のインタビューも交えて紹介します。

ここから最新のNIMSが目指すものが見えてくるのではないのでしょうか。





NIMSが2013年におこなった主なプレスリリース(発表順)

- 一次元有機分子鎖の作製に成功
- 水素の大量製造を可能にする光触媒の理論設計に成功
- ナノ細孔を持つフラーレン結晶
- 水中の希薄な水銀イオンを高感度で検出する方法を開発
- ポリマーがカーボンナノチューブを可溶化する過程のリアルタイム観測に初めて成功
- 患者が手で押さえるだけで薬が放出される新しいドラッグデリバリーシステム
- リチウムイオン電池用シリコン電極の1粒子の充電による膨張の観察に成功
- 水による層状結晶のきわめて珍しい巨大膨潤現象を発見
- 2次元有機材料 厚さ 3.5 ナノメートルのチオフェンナノシートを世界で初めて合成
- 骨との結合が3倍速くなるコーティング法を開発
- アルツハイマー病関連ペプチドを自在に操って、多彩な機能をもつナノワイヤーの作製に初めて成功
- 空間反転対称性がある強磁性体でスキルミオン(磁気渦構造体)を観測
- 原料ガスを高効率でダイヤモンドに変換する新合成技術
- 優れた光安定性、フルカラー発光するアントラセン液体を開発
- 抗癌活性を有する“ナノファイバーメッシュ”を作製
- アルミニウム表面酸化の動的過程を解明
- グラフェンの伝導電子のスピンの状態を解明
- 室温でゼロ抵抗電流を運ぶ量子物質の理論設計に成功
- 光を当てただけで何度でも望む場所を加工できるヒドロゲルを開発
- 光学純度を容易に決定できる新しいキラルセンシング技術の開発に成功
- 次世代金属・空気二次電池のための高性能可逆酸化物電極触媒の開発に初めて成功
- 世界最高性能の量子ドットもつれ光子源の開発
～遠距離量子通信の実用化に向けて大きく前進
- 京コンピュータを用いてリチウムイオン電池電解液の還元反応機構を解明
～リチウムイオン電池の性能と安全性向上に向けた計算機材料設計の道を拓く
- 電子スピンの渦「スキルミオン」のサイズと渦の向きを自在に制御
- 光電子分光法による固液界面での電気化学反応のその場追跡に世界で初めて成功
～燃料電池や蓄電池のための高性能材料設計への貢献に期待
- 安定した特性を有する新元素構成による酸化膜半導体の開発に成功
～高精細フラットパネルの安定的な生産が可能な新元素構成酸化膜
- 約半世紀前に理論的に可能と予想された強誘電構造相転移を金属物質中に発見
- 色素増感太陽電池の色素吸着構造を分子レベルで解明
- 資源開発のための高性能オイル吸着材の開発
～工業用高分子をナノ多孔化する新製法を発見
- ガラス基板上で配向を自在に制御したペロブスカイト酸化物結晶薄膜の成長に成功
～2次元ナノシートを用いることで、単結晶基板が不要な高品位薄膜配向制御を実現
- 単元素準結晶の3次元構造の作製に成功
～準結晶の安定性の解明や準周期性を反映した新物性の発見に期待
- 粘土鉱物による二酸化炭素の『呼吸現象』を発見
～効率的な二酸化炭素の分離膜等への応用に期待
- InGaNの多重中間準位を活用した太陽電池の高効率化の原理を実証
- 強固な3次元張り子構造をもったグラフェン構造体の創製に世界で初めて成功
～吹き鉛技法から着想を得た「ケミカル風船法」の開発
- 酸化グラフェンのバンドギャップをその場で自在に制御
～新規炭素系材料を用いた高性能ナノスケール素子に向けて

※NIMSのウェブサイトで、プレスリリースされた研究成果をすべて読むことができます。
<http://www.nims.go.jp/news/press/>

理論主導による光触媒の開発に成功 — 太陽光を利用して水から水素を取り出す技術の促進に期待 —

環境・エネルギー材料部門 環境再生材料ユニット
触媒機能材料グループ
梅澤直人

環境・エネルギー材料部門 環境再生材料ユニット
ユニット長
葉金花

計算での模擬実験を材料探索に 利用する

酸化チタンに代表される光触媒¹⁾は、防汚・抗菌などの環境浄化を目的とした商品に広く応用されていますが、次世代エネルギー源である水素を大量に製造できる程の強い光分解反応は実現されていません。これまでの光触媒の開発は、明確な設計指針の無いまま研究者の直感に基づいて進められてきたため、系統的に光触媒活性を向上させることが困難でした。そこで近年、計算機を用いた模擬実験を駆使し、有望な材料をあらかじめ割り出すことで材料探索の負担を軽減する試みがなされています。今回、我々の研究グループでは、可視光照射下において高い水分解能を発揮する光触媒の理論設計に成功しました。

理論を用い、チタン酸ストロンチウムに なにをドーピングするか？

チタン酸ストロンチウム (SrTiO₃) は照射下

での高い安定性や光還元力の強さから、太陽光のみを利用した水素製造を可能にする光触媒として期待されています。しかし、その光吸収端は紫外光領域に位置しており、太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用できていません。そこでクロム (Cr) などの遷移金属²⁾をSrTiO₃中にドーピング³⁾することで吸収端を可視光領域に調整する研究が行われてきました。近年は他の元素を遷移金属と共にドーピングすることで、光触媒活性を更に向上させる研究が盛んにおこなわれています。

SrTiO₃にCrをドーピングした場合、その水素発生効率はCrが3価 (Cr³⁺) のときに高くなることが知られています。これは、Crが4価 (Cr⁴⁺) の場合には電子捕獲によって光触媒反応が阻害されることが原因です (図1)。そこで本研究では、Crと共に他の元素をドーピングすることでフェルミ準位⁴⁾を引き上げ、Cr³⁺を安定化する方法を試みました。密度汎関数理論⁵⁾に基づく電子状態計算を用いて、SrTiO₃中のSrをLa, Yで、TiをTa, Sb, Nbで、OをFで置換したときのフェルミ準位の位置を電荷中性の条件から見積もり、Crと共に

ドーピング³⁾した場合に最も光触媒活性の高くなる組み合わせを検討しました。その結果、SrTiO₃中に伝導電子を生成する能力の高いLaをドーピングした場合に、フェルミ準位の大幅な上昇が見込まれ、Cr³⁺の濃度が高くなることが予測されました (図2 a)。

私たちの実験から、LaとCrを共ドーピングしたSrTiO₃は、他の元素を共ドーピングした場合よりも可視光照射下での水素発生効率が高いことが確認され、理論予測の正当性が実証されました (図2 b)。

- 1) 光触媒：光を照射することにより触媒作用を示す材料。本研究では、太陽光に多く含まれる可視光を照射することで得られる触媒作用を利用して水を分解している。
- 2) 遷移金属：周期表で第3族から第11族の間に存在する元素の総称。
- 3) ドーピング、共ドーピング：母体となる材料 (本研究ではSrTiO₃) の格子位置の元素を外から与えた他の元素 (ドーパント、本研究ではCrやLa) で置換する操作。2種類の元素を置換する場合を特に共ドーピングと呼ぶ。
- 4) フェルミ準位：電子の存在確率が1/2になるエネルギーの値。SrTiO₃のような半導体の場合には、エネルギー準位の存在しない禁制帯中に位置し、異種元素をドーピングすることでその位置を制御することができる。
- 5) 密度汎関数理論：分子や固体などの電子系の全エネルギーを電子密度から計算できることを保証する厳密な理論。実際の計算には何らかの近似が必要になる。

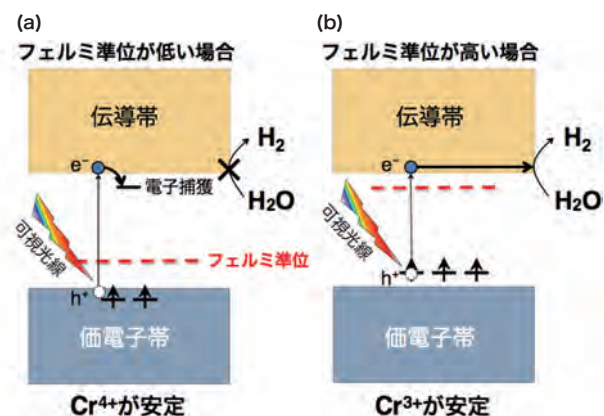


図1 フェルミ準位の位置がCrの価数と光触媒活性に与える影響。
(a)フェルミ準位が低い場合には、4価のCrに起因する非占有準位に光励起電子が捕獲されるために活性が低下する。
(b)フェルミ準位が高い場合には、3価のCrが支配的となり、電子捕獲が抑制されるために水分解反応が促進される。

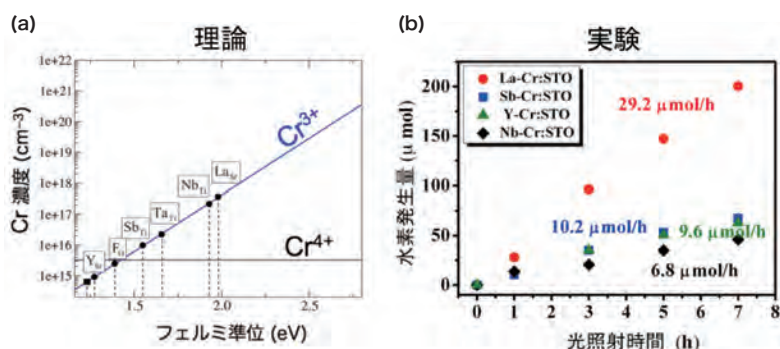


図2 水素発生効率の理論予測と検証実験

(a)各種元素をドーピングした場合のフェルミ準位の位置とCr³⁺濃度の関係。光触媒活性を促進するCr³⁺の濃度は、SrをLaで置換した場合に最も高くなるのが理論的に予測された。
(b)Crと各種元素 (La, Sb, Y, または Nb) をSrTiO₃中に共ドーピングした試料による可視光照射下での水分解水素発生実験。LaとCrを共ドーピングした場合に活性が最も高い事が実験的に確認され、理論の正当性が実証された。

INTERVIEW

梅澤直人さん インタビュー

人工光合成という、大きな夢に向かい、理論計算のアプローチで挑んでいる梅澤さん。そのバックグラウンドには、次世代に負の遺産を残さないという強い気持ちがありました。



——可視光で高い水分解能を発揮する光触媒の理論設計に成功されたそうですね。

もともと私は、理論専門で材料分野の開発に携わっているので、常々社会への貢献ということについて考えています。プロジェクトリーダーの葉さんたちの要請になんとか応えたいと努力した結果だと思っています。

——理論計算に興味を持ったきっかけは？

若い頃から環境エネルギー問題には関心を持っていたのですが、理論研究に対する好奇心を優先して、学生時代には計算科学を専攻し、第一原理計算を勉強しました。プロの理論屋になって、環境問題などの解決に貢献できる道が開けている事に気がつき、光触媒の研究を始めました。今回の研究では、そうしたことがうまくかみ合っただけの成果をあげることができたのだと思います。

——計算科学の役割はどんどん大きくなってきていますね。

こんどの例はうまくいったもののひとつですが、光触媒をとってみても、まだまだいろんな側面を調べて、精度の高い設計をしていかなければなりません。表面での化学反応について精査するとか、光を吸収して励起された電子が運ばれる経路を細かく割り出すとか、さまざまな課題があります。今回はひとつの側面、つまりドーパントを改良するという範囲内で材料設計を実施しました。ドーパントに何を選んだらよいか、フェルミ準位とクロムの価数という特定の側面だけに着目して、活性を改善する条件を理論的に予測しました。実際につくってみたらうまくいった、ということなのです。いずれにせよ、今まで知られていない光触媒を予測するのは、とても難しいことです。

——これからも、光触媒の研究に専念なさいますか。

光触媒現象は大変複雑で、理論的なアプローチが困難です。しかし、難しいからこそ挑戦しがいがあるのでぜひ続けていきたいと思っています。特に、光触媒応用の究極の課題である人工光合成を高効率で実現するためのブレークスルーを見出すことを最優先課題とし、将来的に機会があれば、太陽電池や熱電材料なども対象にしていきたいと考えています。なんとしても、現在直面しているエネルギー問題の解決に貢献したいからです。

——学位はどんなテーマで取得されたのですか？

電子状態計算手法の開発です。既存の計算手法では扱う事が難しい対象を解析するための計算手法を新たに開発するというものです。博士課程では手計算と数値計算用のプログラムを書く作業に明けくれており、材料の研究とはほど遠いものでした。しかし、残念ながらそのような基礎研究ではなかなか職が得られず、しかたなく材料の研究を始めました。当初は研究テーマが大きく変わったことで苦悩の日々を送っていました。興味をもって材料の研究に取り組めるようになるまで2年かかりました。でも、こうした葛藤があったらよかったと思っています。自分が興味をもっている研究対象の外側

にもっと面白い世界が広がっている可能性があることに気づかされました。特に若い時期には自分の専門外の仕事に取り組んで、研究者としての幅を広げることが重要だと思います。

——これからの研究についてお聞かせください。

もちろん、材料を中心にした研究をすすめていきたいと思っています。これまでの材料開発は、実験によるトライ・アンド・エラーの手さぐり探索が中心でした。一種の絨緞爆撃のようなもので、たいへん時間がかかりました。それを理論計算によって、探索領域をせばめるための指針を与えることができれば、スピードのある開発が可能になるでしょう。実験と理論の連携は、極めて重要です。

——夢や目標はなんでしょう。

太陽光を利用して二酸化炭素と水から燃料を生成する人工光合成反応を高効率で実現し、再生可能エネルギーの要となる技術を確認することです。そのためには、理論と実験が一体となってブレークスルーを見出す事が不可欠だと思います。次の世代に負の遺産を残さないという意味で、私の息子が成人する15年後ぐらいまでに成就するのが目標ですね。



Profile

うめざわ なおと 博士(理学)。2003年東京大学大学院理学系研究科物理学専攻博士課程修了。同年4月 南カルフォルニア大学ポスドク研究員、04年NIMS 特別研究員。08年同主任研究員、現在に至る。07年カルフォルニア大学サンタバーバラ校訪問研究員。第29回応用物理学会論文賞受賞(2007年)。研究分野は第一原理計算を用いた材料設計。

水中の微量な水銀の高感度検出法を開発

MANA- ナノシステム分野 ナノシステム構築ユニット
ナノシステム光学グループ グループリーダー
長尾忠昭

検出が困難な水中の微量な水銀

水銀は対処法の難しい汚染物質です。身近なところでは、乾電池、蛍光灯、体温計などの廃棄物からも排出されます。室温では容易に揮発し、蒸気として大気中に拡散されます。

水中では水銀は原子 (Hg^0) やイオン (Hg^{2+}) の形で溶解し、一部有機水銀となったものが水俣病の原因となりました。

微量な水銀汚染の検出方法として、ガスクロマトグラフィーなどがあり、ppb (十億分の1)、ppt (一兆分の1) レベルで検出が可能です。高価な専用装置が必要でした。水銀と反応する試薬の色で見分ける比色分析法もありますが、感度はppm (百万分の1) のレベルに留まり、精度の面で問題があります。

簡便な赤外吸収分光装置を使うため、新材料を開発

私たちは、安価・簡便でより高感度な検出法として、赤外吸収分光装置を検討しました。赤外線分光は物質の原子・分子振動を高感度に計測できますが、水中の計測に対しては水自身の振動

スペクトルが邪魔をするため使用が困難でした。

そこで新たに、ナノスケールの間隙(ナノギャップ)を持たせた金ナノ構造の表面に、水銀イオンを選択的に吸着できるリンカー分子(DNA)アプタマーをコートした材料を開発しました(図1 (a) (c))。このナノギャップに電磁場を強く集中させることで、水からのバックグラウンドスペクトルを大幅に低減でき、さらに分子振動のスペクトルを増強できます。

現実の環境水「霞ヶ浦の湖水」を用いた実験

今回の実験では、環境水として霞ヶ浦の水を用いました(図1 (b))。採取した水の汚泥を簡単に過した後に、36.8ppbから36.8pptまでの、微量の塩化水銀(II)溶液を注入し、それぞれ全反射の光入射条件で赤外吸収分光測定を行いました。

金のナノギャップの中でDNAアプタマーが水銀イオンを取り込むと、DNAアプタマーの構造が変化して、増強された赤外スペクトル中の 1400cm^{-1} の振動数にピークが生じます(図2)。もちろん、スペクトル中には、霞ヶ浦に存在する

生体由来のアミノ酸やたんぱく質によるスペクトルも同時に計測されていますが、水銀由来のスペクトルと良く分離しているため影響は殆どありませんでした。

分子振動を持たないイオンを計測可能に

赤外吸収分光法では分子振動を測定しますが、今回、分子振動を持たない水中の金属イオンでも、特別な前処理なしの環境水を市販の安価なフーリエ赤外分光装置を用いて検出できました。

同じように光を用いて水を分析する手法^{*}と比べても、私たちの方法は1~2桁程度優れた結果を示しています。

本研究では、広く普及している赤外分光法が、水中に溶けた微量の金属イオンの計測にも十分応用可能なポテンシャルを持つこと示しました。さらには、DNAアプタマーの塩基配列を変えることで、アミノ酸やタンパク質の検出も同レベルの感度で計測可能であることを確認しています。

この研究は赤外光を用いたセンシングの可能性を広げる重要な成果であり、水質管理や生体材料のモニタリングにおいて役立つと期待されます。

^{*}表面プラズモンセンシング法や表面増強ラマン散乱法がある

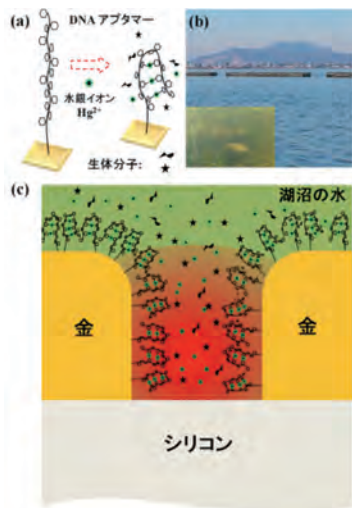


図1 (a) 表面コーティング材料(DNAアプタマー)の模式図。水銀イオンだけが選択的に吸着し、生体分子は吸着しない。(b) 環境水を採取した霞ヶ浦。(c) 表面コーティング材料で覆われた金表面のナノスケール間隙の模式図

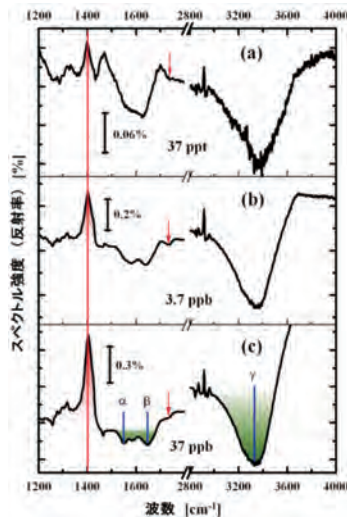


図2 霞ヶ浦の水の中の塩化水銀(II)の濃度を36.8ppbから36.8pptまで変化させ測定した、赤外吸収スペクトル。赤色のスペクトルは水銀イオンによるスペクトル。緑色のスペクトルは霞ヶ浦の水の中の生物由来のアミノ酸やタンパク質などの生体分子の吸収スペクトル

INTERVIEW

長尾忠昭さん インタビュー

人には見えないものを見る、今回の研究成果の根本にはそうした考えがあると長尾さんは語られました。一方、アイデアだけではなく、実環境で使える材料でなければ、との思いも今回の成果につながっています。

——霞ヶ浦の水を使って、微量の水銀を検出できる手法を開発されました。

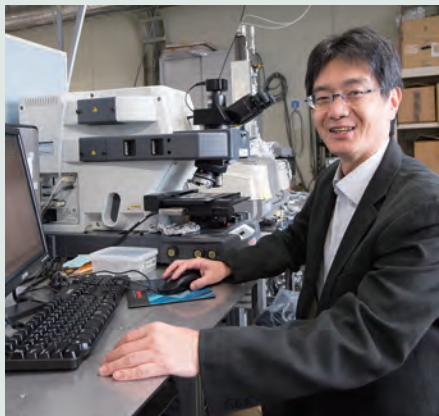
霞ヶ浦の水に水銀が入っているわけではないですよ。現実存在する、バクテリアやそのほかもろもろのものが混じっている水を使うことが重要だったのです。そこにありえないほどの微量な水銀を混じらせて、検出できるかどうかを検証しました。霞ヶ浦の水を使ったのは、よく家族で釣りに行っていたからで、やはり実際の水を使いたと思ったのです。アイデアとして研究室で実証できても、実際に使えなかったらダメだ、と思いました。

——水銀を特に検出できるターゲットにした理由はありますか。

水銀汚染の問題は2年ほど前から念頭にはありました。日本というよりも世界的な問題としてです。例えば最近ではインドや中国の石炭発電所からの水銀放出が問題視されています。日本も原発の代わりに石炭発電を増やしています。今回の成果を出したら、海外の方から大気中の水銀検出はすすんでいるが、水中のものは珍しい、ぜひ開発を継続して欲しい、といわれました。

——学生の頃の研究テーマはなんでしょう。

学生時代は薄膜や超高真空物理を専門にしていました。そのときの先生（早稲田大学の



大島忠平先生)の指導方針が、とにかく人には見えないものを見るのだ、と。そのための一番の近道は、自分たちで装置を作ること。電子エネルギー損失分光装置の試作や、固体表面のフォノンを計ることなどをやっていたのですが、装置開発を主にやっていました。そのときは真空中で、今は水中です。もちろん水と真空中ではぜんぜん違うのですが、測るエネルギーの帯域はエレクトロンポルトからミリエレクトロンポルト、波長で言うとマイクロメートル程度の波長の光に対応した、低いエネルギーの現象という観点からは、今に至るまで同じテーマです。

——分子の振動、波長で何かを見る、測るといふことをされていた。

そうです。大学院卒業後は東大の電子物性の研究室に助手として就職しまして、電子状態、電気伝導などの研究を手伝いました。大学までは原子の波、振動、就職してからは電子の波と、両方を研究する機会がありました。うまく分野を変えられ、新しい発想ができるようになりました。そのあたりが自分のバックグラウンドのコア部分です。

——NIMSには2004年にはいられました。

NIMSには最初、バイオをやるディレクター候補として入りました。原子ワイヤの光共振器構造などを半導体の上で作る、電子の波であるプラズモンを赤外線分光で測りました。バイオ計測法にも力を入れました。シリコン表面に金を成長させ、光でモニタしながらナノレベルのギャップ(間隔)をつくり、ギャップサイズをコントロールできるようにしました。そのギャップで起こる電場増強効果で、バイオ関係、たとえばたんぱく質を測ろうとしています。

——その赤外線共振器構造と金のナノ構造をコントロールするのを組み合わせたのが、今回の成果でしょうか。



はい。原子レベルの共振器がまずあって、それを、DNAのサイズに合わせてもう少し大きな共振器でやることにトライして。それは共振器やアンテナというきれいな形ではなく、ランダムですが、ランダムの中にギャップサイズや膜の厚さをチューニングすると、いい性質が出たのです。そのようなシステムの水中での構造制御をやった人はあまりおらず、赤外線を使った測定だと水の吸収が大きくなり、ふつう見るできないのですが、金のギャップ間にピンポイントで電場を持ってくると、ギャップの中にあるものを選択的に見ることができると。実際にやってみるとすごく選択的にシグナルが出て、これはいいぞ、と。

——他の検出方法より、検出限界が1-2桁優れているともあります。なぜでしょう。

水銀をイオンのレベルで検出できることができるからです。実は、イオンを振動分光で測るとするのは常識外です。なぜならイオンは原子ひとつです。ひとつだと分子振動の様な振動が生じず、とても測れない。ただ、これが分子(アブタマー)にトラップされると分子側の振動数が変動します。それを計測するのです。ちょっと発想を変えないといけません。たんぱく質の場合はたんぱく質そのものを金の増強効果でみることはできますが、金属イオンを見るときはそれだけではダメなのです。

——将来の夢はなんでしょう。

先ほども少し触れましたが、バイオ関連のほうにも夢があります。たとえば血液中の病原酵素を測るとか、あるいはポリマーを使って金属ナノ構造を埋め込んで、センサーにするとか。血液は本当にいろんなものが混じっているのです。その中の何かを選択的に測ることは相当難しいのです。どの様なリンカー分子を使うかが成否のカギとなります。将来的にはリンカー分子に頼らずに、物理的な方法オンリーで検出・測定できるようにしたいですね。

Profile

ながお ただあき 博士(理学)。1994年早稲田大学大学院中退、早稲田大学各務記念材料技術研究所助手、東京大学理学部助手、東北大学金属材料研究所助教授を経て2004年からNIMS。

水溶液中でアコーディオンのように伸び縮みする層状結晶

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)
主任研究者
佐々木 高義

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)
馬 仁志

国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 (MANA)
耿 鳳霞

層と層の間が大きく広がり、バラバラになる

無機層状結晶とは、原子が横方向に強い結合でつながってできた層が積み重なった、ちょうどミルフィーユのような構造を持っています。そのため層と層の間に分子やイオンを取り込む「インターカレーション」と呼ばれる反応性を示し、それによって特性が大きく変化したり、有機物との複合体が得られたりすることから、多くの研究がおこなわれています。

この反応において、特定のアミン化合物が含まれた水溶液を反応させると、アミンと一緒に大量の水が層と層の間に取り込まれる場合があります。その結果、層と層の間隔が大きく広がり、その間に働く力が弱くなるため、多くの場合1枚ずつバラバラに剥離されていき、原子数個分の厚みの極端に薄い2次元結晶が生成します。

ナノシートと呼ばれるこの2次元物質は、これまでの材料には見られない新しい機能や反応性を示すことから大変注目されています。その代表

例がグラファイトの層1枚で構成されるグラフェンで、2010年にノーベル物理学賞が与えられています。このように層状結晶の膨潤現象はこれら2次元物質を合成する上で極めて重要な反応といえます。

謎が多い水の挙動の理解もすすむか

最近私たちは、アミノアルコールと呼ばれる化合物を微量含む水溶液中で、板状の層状結晶が100倍に及ぶ長さまで1~2秒でアコーディオンのように伸張するという興味深い現象を見いだしました。

ひものように伸びた結晶は分割されることなく、安定に存在し、酸を加えることにより、やはり数秒で元の状態に戻ることがわかりました。

実験に用いた結晶はチタンと酸素からなる厚さ1ナノメートル弱の層が約3000枚積み重なってできていますが、その間隔を均一に100倍にも膨らませる大量の水が極めて短時間で出入りし、その過程で層がバラバラになることなく、一体として振る舞います。バラバラに剥離していく

通常のアミンの場合と異なり、なぜこの驚異的な膨潤状態が安定に保たれるのかが興味を持たれるところですが、理論計算により、反応に使ったアミノアルコールが起点となって、水分子の強靱な水素結合ネットワークが誘起されて、層と層の間の水が特殊な状態を有していることが示されました。

今回得られたデータは、未解明の部分が多い層状物質の膨潤・剥離現象に関する理解を増進し、グラフェンやナノシートなどの2次元物質の高品位合成につながっていくと期待されます。

また生命現象や触媒反応などの重要な鍵とされながら、未だ謎が多い狭い空間に閉じ込められた水の特異な挙動の理解に光を当てることになる可能性を秘めています。

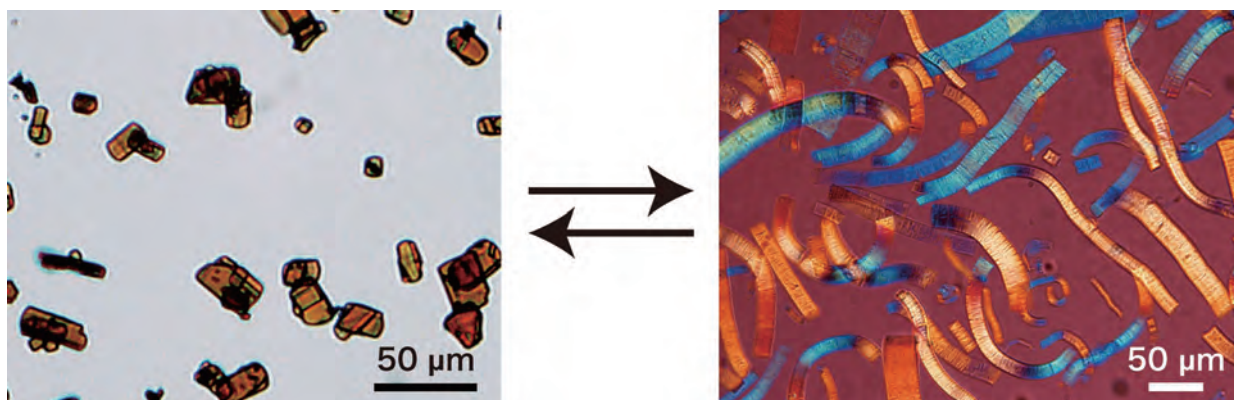


図1 層状チタン酸化物の板状結晶(左)とアミノアルコール水溶液中で大きく膨潤した状態(右:偏光顕微鏡写真)

INTERVIEW

佐々木 高義さん インタビュー

層状物質の研究を30年間されていた佐々木さんでも、層状物質が水の中では100倍にも膨れ上がるというのは驚きの発見でした。このような発見の積み重ねが研究の喜びであり、開発に結びついていると語られています。



——うすい板のような形をした物質が、水の中で100倍にまでふくれあがるというのは、アツと驚く発見ですね。

基礎科学の成果ではあるのですが、皆さんから「そんなにふくらむの」といわれて、かなりの反響がありました。

——水というのは、面白いはたらきをする物質なのですね。

そうですね。私も学生の頃から、水はさまざまな反応の中でクリティカルな役割を果たしていることは学んできました。ただそれに対して、定量的な理解が完全にすすんでいるわけではありません。そういう意味で水というのは永遠の研究対象ともいえるのだと思います。私たちは層状物質を一枚一枚ばらばらにしていく過程の中で、こういった水のはたらきにぶつかったというわけです。

——層状化合物の研究に携わられたきっかけは？

NIMSの前身の無機材質研究所にはいつかこれ30年になりますが、その際リーダーから層状物質を研究テーマとして与えられました。配属されたグループでは当時チタン酸化

物を題材にしていまして、ひとつはトンネル構造の研究、もうひとつが層状物質の研究でした。層状をやれ、といわれて、層状のチタン酸化物のあいだにいろんなものを出入りさせて、構造や特性がどう変わるかを調べていました。それは非常に地道な研究だったのですが、いろんなものを反応させる中で、ある条件で牛乳みたいなものになる、層状物質が大きくふくれて、最終的にナノシートになることを見いだしました。層状物質が剥離して膨潤し、こんな状態になってしまうことは、やはり驚きでしたね。

——研究者として、そうしたなかで印象的なことはありますか。

もちろん、層状物質がとんでもなく膨潤して、その究極の形として剥離することがわかったことは印象深いことですが、コバルトの層状化合物を剥離しようとして、剥離はしなかったのですが、ある条件で超伝導体になることを見つけたときにも興奮しました。こうした積み重ねがナノシートの研究開発に結びついて、ちいさいながら、いろいろなところで研究者としての喜びを味わっています。

——ところでこの層状物質、材料としてはこれ

から使えそうなのでしょうか。

ひとつ面白いと思っているのは、この膨潤結晶をそのままヒドロゲル化して固定化することです。層状物質が膨潤するのは溶液（水）のなかのみです。したがって水から出してみると乾いてしまいます。そこで予めポリマーのもとになる物質（モノマー）を少量溶液の中に加えておき、膨潤させた後、重合させ、ポリマーのネットワークを形成させることで膨潤状態を安定に取り出せる可能性があると考えています。それが可能になれば思ってもみないような応用が現れるかもしれません。また、水の中の現象のため、ふくらませる試薬をかえていくと膨潤の安定性を変化させることができることがわかったので、バラバラにするプロセスをコントロールしてより高品質の二次元物質をつくるのが可能になるかもしれません。夢は大きく持っていきたいとおもっています。

——これからも一層研究にご精進ください。ありがとうございました。

まだまだ調べることはいっぱいあります。これからも層状物質に軸足を置いて、トレンドなことだけでなく、地道な研究も続けていきたいと思っています。



Profile

ささき たかよし 理学博士。1980年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了。同年、無機材質研究所（現、NIMS）入所。現在、NIMSフェロー、MANA主任研究者。

温熱療法と化学療法を同時におこなえるナノファイバーメッシュを開発

MANA- ナノライフ分野 生体機能材料ユニット
複合化生体材料グループ
荻原充宏

温熱療法と化学療法を同時に おこなえる材料の開発

上皮性の悪性腫瘍のひとつである扁平上皮癌^{※1}は、重層扁平上皮に覆われた粘膜、および皮膚などで認められるがんです。治療方法としては現在、がんの進行度によって手術、放射線療法、化学療法が三本柱となっています。

近年、がん細胞が正常な細胞と比べて熱に弱いことを利用した温熱療法(ハイパーサーミア^{※2})が注目されており、さらに温熱療法は薬効の向上や疼痛緩和などにも効果があるため、化学療法などとの併用に高い期待が寄せられています。

今回私たちは、上皮性悪性腫瘍の治療のため、温熱療法と化学療法を同時に行うことができ、かつ、患部に直接貼れるメッシュ状の材料を開発しました(図1)。

ナノファイバーメッシュを がん細胞上において効果を測定

温度応答性の高分子を電解紡糸法^{※3}によってナノファイバー状に加工し、不織布を作製しました(図2)。この際、ファイバー内には磁性ナノ粒子を包含させました。これにより、交流磁場をファイバーに当てることにより、内部の磁性ナノ粒子を自己発熱させ、ファイバーを加熱すること

に成功しました。

また、自己発熱で生じた熱に応答して、温度応答性高分子が脱水和するため、内部の水とともに内部の抗がん剤を外部に放出させることができます。

ヒトメラノーマ細胞株を用いてこのファイバーの抗がん活性を調べたところ、交流磁場を加えることによってがん細胞増殖が大幅に抑制できることが明らかとなりました。

磁性粒子入りファイバーおよび抗がん剤投与をそれぞれ単独におこなった場合と比べ、両方を含むナノファイバーを細胞に添加したときにもっとも高い殺傷能力(70%)を示しました(図3a)。

また、初期および後期のアポトーシスを調べるため、Annexin VおよびTUNEL染色をそれぞれ行った結果、抗がん剤と磁性粒子を含むナノファイバーメッシュを加えた際に蛍光が見られました(図3b)。これはがん細胞がアポトーシスしていることを示しています。つまり、ナノファイバーメッシュをがん細胞上に乗せ、交流磁場を加えることでがん細胞を効果的にアポトーシス^{※4}させることができたのです。

任意にがんを効率的に消滅させる

治療技術の進歩に伴って、最近ではがん細胞

が粘膜内だけにとどまる場合は、内視鏡による治療などがおこなえるようになってきています。すなわち、ハンドリングがしやすく、かつ、それ自身が抗がん活性を有するメッシュ状の材料の開発は、がん患者の生存率の向上のみならず、低侵襲治療法の提供にもつながると考えられます。

この材料の想定される治療法としては、内視鏡でがんを取り除いた後、患部にこのメッシュを直接貼り、外から任意のタイミングで磁場をかけることで、がんを効率的に消滅させることが考えられます。また本材料は、抗がん剤や磁性粒子以外にも様々な物質の内包が容易におこなえるため、生体透過性の高い近赤外応答材料や、その他の薬物との併用、さらには生分解性などを付与することでより機能的なファイバーメッシュの開発につながると考えられます。

- ※1 扁平上皮がん: 上皮性の悪性腫瘍のひとつで、口腔・舌・咽頭・食道・声帯・気管・気管支・喉頭・肛門・女性の外陰部・陰・子宮頸部・子宮腔部などの重層扁平上皮に覆われた粘膜、および皮膚などで認められる。
- ※2 ハイパーサーミア: 通常は40～45℃程度の温度を使ったがんに対する温熱療法を意味するが、がん治療以外でも薬効果の向上や疼痛緩和などを目的としても使用される。
- ※3 電解紡糸法: 高分子溶液をノズルから極細化して電極に向けて噴出させ、電極上で捕集することにより紡糸する技術。
- ※4 アポトーシス: 多細胞生物を構成する細胞の死に方的一种であり、細胞内外の環境の悪化による細胞死であるネクローシスに対して、個体をより良い状態に保つために積極的に引き起こされる、細胞の自殺すなわちプログラムされた細胞死のことである。

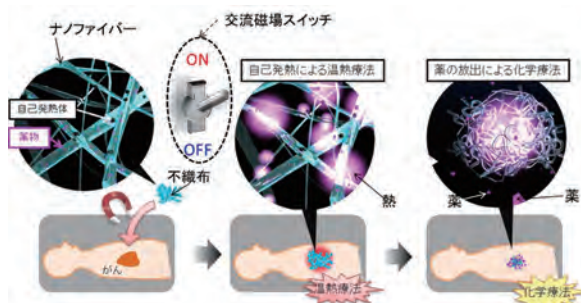


図1 自己発熱/抗がん剤放出機能を有するナノファイバーメッシュを用いたがん治療

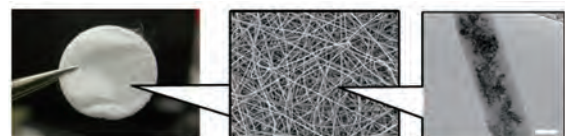


図2 (a) ナノファイバーメッシュのSEM(中央)およびTEM(左; bar 200nm)写真

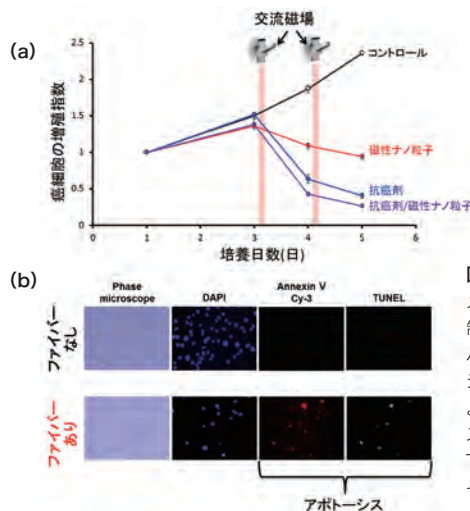


図3 (a) ナノファイバーメッシュの癌細胞増殖抑制実験。(b) ナノファイバーメッシュのアポトーシス誘導実験。初期および後期のアポトーシスをAnnexin VおよびTUNEL染色によってそれぞれ評価した。

プレスリリース名: 抗癌活性を有する“ナノファイバーメッシュ”を作製
温熱療法と化学療法を同時に実現させ上皮性癌細胞の自然死誘導に成功

プレスリリース日: 2013年6月14日
URL: <http://www.nims.go.jp/news/press/2013/06/p201306140.html>

INTERVIEW

荻原充宏さん インタビュー

高分子研究をメディカル分野にどのように役立たせることができるのか。その大きなテーマを追い続けている荻原さんに、今回の成果に至った経緯、将来の夢などをお聞きました。



——今回発表されたファイバーの素材ですが、従来のポリマー（高分子）とは違うものなのでしょうか。

スマートポリマーというのですが、周辺環境に反応して、自分自身の性質も変えていくような、そのような高分子材料を使っています。たとえば、温度やph、磁場や電場にも反応するようなものですね。そのポリマーを原料として加工し、ファイバーや粒子などにしていると考えていただければわかりやすいと思います。

——そのスマートポリマーをナノファイバーにするというのはよくあることなのでしょうか。

いや、あまりないのです。それが今回のオリジナルな部分だと思います。出来上がったファイバーは大きくて手で持て、一本は500ナノ位ですね。そのファイバーは高分子が何百本も集まったものです。高分子は数ナノの大きさですが、それが集まって、一本のファイバー、繊維になっている。そのファイバーを作る際に、磁場に反応して発熱するナノ粒子と、抗がん剤を入れておく。その際、高分子同士が一直線なのか、分岐しているのか、高分子の「手」の部分の5ナノにするのか、2ナノにするのかによってずいぶん違います。

——高分子、磁場、薬剤、いろいろな要素がつまっていますね。

そういう意味ではNIMSにいたからできた研

究と思っています。ひとつの研究のアイデアを実現しようとするとき、たとえば医科大などでは材料を探してきて行うことが多いのです。一方、NIMSではまさに材料研究をやっているのです。その材料をイチから作ることができる。すでにあるものではなく、全部自分で作れる。それに、僕らの専門は高分子材料で、磁性粒子は専門外なのですが、NIMSは金属もセラミックスも非常に強いので、そこのハードルをなくせました。あとは、MANAの環境も大きく、世界トップレベルの研究者が身近にいて、いろんなアドバイスをいただきました。

——一番苦労されたところは？

テクニカルには、ファイバーの中から磁性粒子は出てこれないけど抗がん剤は出てくる、そのナノサイズの格子の大きさの設計で苦労しました。磁性粒子はサイズが決まっているので、うまく閉じ込められるメッシュ構造を高分子側に持たせました。こういうことが「ナノアーキテクトニクス」なんでしょうね。

ゴールが論文だと、最後の薬剤の放出温度が43度でも42度でもさほど問題はないのですが、私は前職が大阪大学での人への臨床研究で、その経験からも論文をゴールにはしたくなかったのです。臨床の現場で使えるレベルの精度を出したかった。それが一番苦労した部分ですね。ファイバーの太さ、薬剤がリリースされる温度の設計、リリースされる量、すべて

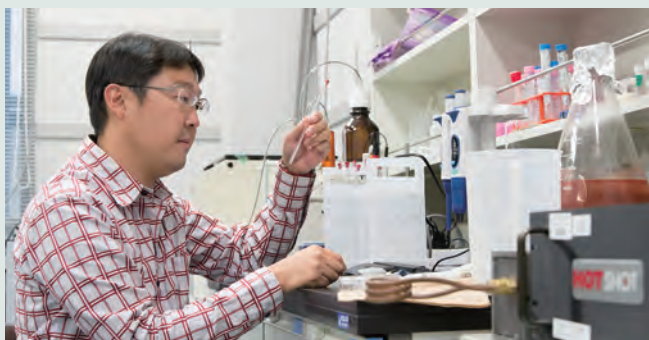
臨床を意識して精密に設計したものです。今回プレスリリースして、じかに患者さんたちの声が届きました。その反響を得て、ここからがスタートなんだ、とすごく思いましたね。

——今回の研究は外科の先生から話があったのでしょうか。

もともとスマートポリマーを医療に応用するというテーマは学生時代からのものでした。今回の研究では、共同研究をさせていただいている外科の先生から、絆創膏のようなものがあつたらいいね、薬をしみこませておいたらいいのでは、というアイデアがありました。私たち、NIMS、特にMANAではナノ材料にフォーカスしていて、ただのフィルムよりもナノファイバーにして、薬剤をリリースし、しかもお医者さんがそのタイミングをはかれ、さらに温熱療法もできたら、という組み合わせを考えます。そういう組み合わせはこのスマートポリマーの最も得意とするところで、そこに関しては非常にスムーズにいったと思います。

——将来の夢はなんでしょう。

私たちがフォーカスしているのは、低インフラ地域での医療です。たとえばアフリカなど、途上国のマラリア検査など、炎天下の中、電気も水もなくてもできる診断システムも研究しています。さらにそうした条件ではコストの問題も非常に大きい。スマートポリマーなら指の摩擦で熱も出るし、太陽光も利用できる。電気も水もなくても駆動する材料、私たちはマテリアルセラピーと呼んでいます。そういうものを目指したいです。極端に言えば高分子だけでがんが治療できるとか、心筋梗塞が治るとか。アイデアとしては、たとえば形状記憶のポリマーを使って、外部から力をあたえて細胞の成長をコントロールするなどということもあります。大きいテーマで、50年後くらいの話ですが(笑)。夢としてはそこですね。



Profile

えばら みつひろ 博士（工学）。2004年早稲田大学大学院理工学研究科博士課程を修了。米国ワシントン大学バイオエンジニアリング学部博士研究員、ビル&メリンダゲイツ財団博士研究員を経て、2007年大阪大学医学部附属病院にて特任助教。2009年より現職。

NIMS NEWS

1 NIMS 研究者が つくば奨励賞を受賞

11月26日、NIMS中核機能部門 材料創製・加工ステーションの鳥塚史郎ステーション長と国際ナノアーキテクトニクス研究拠点(MANA)の吉川元起MANA独立研究者がつくば奨励賞を受賞しました。

つくば奨励賞は、茨城県内において、科学技術に関する研究に携わり、その研究結果が実用化されるなどの成果を収めた者、若しくは若手研究者であって、今後飛躍的な研究成果が期待できる者を対象としており、今年で23回目となります。

鳥塚ステーション長は、「鋼のナノ組織化を用いた高強度精密ねじの量産化を世界で初めて実現—CO₂排出量50%削減に成功—」と題する研

究でつくば奨励賞(実用化研究部門)を受賞しました。本研究の成果である高強度ねじは、高強度精密部品を必要としている情報家電や医療などの幅広い分野で用いられることが期待されています。

吉川MANA独立研究者は、「超高感度ナノメカニカル膜型表面応力センサー(MSS)の開発」で同賞若手研究者部門を受賞しました。このMSS

の開発では、二十年近く数10%の向上にとどまっていたナノメカニカルセンサーの感度を一気に100倍以上に高めることに成功しました。授賞式は、第10回江崎玲於奈賞の授賞式と同時につくば市のつくば国際会議場にて行われ、受賞者は受賞記念の講演をおこないました。



表彰式で江崎玲於奈氏(左)と握手を交わす鳥塚ステーション長(右)



受賞後の記念撮影 吉川MANA研究者(中央)

2 耐熱超合金の開発で 山崎貞一賞を受賞

11月22日、NIMS環境エネルギー材料部門の原田広史特命研究員、川岸京子主任研究員、横川忠晴元主幹研究員の3名が、一般財団法人材料科学技術振興財団 山崎貞一賞を受賞しました。山崎貞一賞は、新材料に関して、実用化につながる優れた創造的業績をあげた人を対象とし、今年が13回目となります。

原田特命研究員らは、ニッケルを主成分とする耐熱性で世界記録を誇る超合金を開発し、高温タービン材料として最新型ジェット機のエンジン

やガスタービンなどへの実用化につなげました。このタービンを用いると、燃料を従来よりも高い温度で燃焼させることができるため、CO₂の排出量を削減することができます。

贈呈式は東京上野の日本学士院で行われ、白

川英樹選考委員長による受賞理由の紹介のあと、受賞者全員に賞状、金メダルおよび賞金が贈呈されました。さらに受賞者を代表して原田特命研究員がこれまでの研究内容について発表をおこないました。



贈呈式で賞状を受ける原田広史特命研究員



表彰を受ける3人の研究員(中央から原田広史、川岸京子、横川忠晴。一番左は白川英樹選考委員長)

3 NIMS 研究者が 学校で授業

11月21日、埼玉県立熊谷女子高校において、企画部門企画調整室河西純一室長(研究職)が授業をおこないました。授業はスーパーサイエンスハイスクール事業の一環として、同校の特別授業として行われ、2年生全員(約360名)を対象に、3回に分けて開催されました。

授業は、「資源問題から地球環境問題を考え、その課題解決事例を考えてみよう」と題され、1972年に発行された『成長の限界』に示された未来予測の意味と一緒に考えることから始められました。2000年(=循環型社会元年)に制定された循環型社会形成推進基本法や、その後整備された個別製品のリサイクル法の実際と課題、資源問題や環境問題を考え、判断するために必要となる基準としての「ものさし」の必要性を理解し、3gのプラチナ製指輪と、700kgの鋼板製自動車車体が地球環境にとっては同程度の重さであることなどを紹介しました。

地球を直径1mの球体とすると、資源を含めた生活圏(地殻)の厚さが0.5~3mmであるとの俯瞰や、人類が埋蔵量の数倍もの資源(金や銀)を掘り出してしまっていること、それらは手元にある携帯電話にも使われていること、など資源問題を実感できる話に熱心に聞き入っていました。

また11月25日には、つくば市立竹園東中学校において、MANAナノマテリアル分野超分子ユニット有賀克彦ユニット長と、同ユニットのラプタヤンポストドク研究員、赤松允顕研究業務員らが授業をおこないました。

この授業はラヂオつくば放送の番組「サイエンスQ」の一環として開催され、竹園東中の生徒とつくばインターナショナルスクールの生徒と一緒に授業を受けました。

有賀ユニット長が「未来を変える新しいナノテク」と題し、ナノテクノロジーの世界を二ヶ国語で説明すると、生徒たちは始めこそ難しい内容に戸惑っていたものの、次第に引き込まれ、「ナノの研究は地球の外から野球のボールを操るようなもの」というスケールの説明には、目を丸くしていました。

また、生徒らは赤松研究業務員が実演した「超分子材料で特定元素を暗闇で光らせて発見する実験」に大きな歓声をあげ、ラプタヤンポストドク研究員の講演後には積極的に英語で質問する生徒も見られました。



埼玉県立熊谷女子高校の授業の様子



市立竹園東中学校での授業の様子