

水をキレイにする化学

— SDGs 解決に挑む信大クリスタル® —

信州大学先鋭材料研究所所長 手嶋勝弥

1. はじめに

2015年に国連サミットで採択された「持続可能で多様性と包摂性のある社会」¹⁾を実現するための国際目標をご存じだろうか。Sustainable Development Goals17 (SDGs17) のことであり、2030年までに達成すべき17の目標である。SDGs17という言葉は最近社会に広く浸透し始めているため、読者の皆さんも耳馴染みあるだろう(図-1)。この6番目の目標に水・衛生が掲げられ、「安全な水とトイレを世界中に」を目指している。すべての人々に水と衛生へのアクセス、ならびに持続可能な管理の確保を実現するために、豊かさの促進・不平等への取り組み・気候変動への対処等の視点に立ち、水・衛生が果たす重要な役割を共有している。もう少し具体的に紹介する。目標6は、2030年までに実現を目指す6つのターゲット(6.1~6.5, 6.a)、2020年までに実現を目指す1つのターゲット(6.6)および長期的な展望で実現を目指す1つのターゲット(6.b)から成る²⁾。

(6.1) すべての人々の、安全で安価な飲料水の普遍的かつ平等なアクセスを達成する。

(6.2) すべての人々の、適切かつ平等な下水施設・衛生施設へのアクセスを達成し、野外での排泄をなくす。女性および女兒、ならびに脆弱な立場にある人々のニーズに特に注意を向ける。

(6.3) 汚染の減少、有害な化学物質や物質の投棄削減と最小限の排出、未処理の下水割合半減、およびリサイクルと安全な再利用を世界全体で大幅に増加させることにより、水質を改善する。

(6.4) 全セクターにおいて水の利用効率を大幅に改善し、淡水の持続可能な採取および供給を確保し水不足に対処するとともに、水不足に悩む人々の数を大幅に減少させる。



図-1 持続可能で多様性と包摂性のある社会を実現するための国際目標17(Sustainable Development Goals 17: SDGs17)¹⁾

(6.5) 国境を超えた適切な協力を含む、あらゆるレベルでの統合的な水資源管理を実施する。

(6.6) 山地、森林、湿地、河川、帯水層、湖沼などの水に関連する生態系の保護・回復を行う。

(6.a) 集水、海水淡水化、水の効率的利用、廃水処理、リサイクル・再利用技術など、開発途上国における水と衛生分野での活動や計画を対象とした国際協力とキャパシティ・ビルディング支援を拡大する。

(6.b) 水と衛生に関わる分野の管理向上への地域コミュニティの参加を支援・強化する。

2015年の国連の報告書には、安全な飲料水を継続的に利用できない人々が世界全体で約6.6億人いると記載されている。また、トイレ等の基本的な衛生施設を継続して利用できない人口は約24億人いると報告された^{3,4)}。別の指標を例にあげると、WHO/UNICEFは2017年、安全に管理された飲料水を利用できない人口は世界全体で約22億人いると報告した^{5,6)}。そのうち約1.4億人は河川や湖

沼等の未処理の表面水 (Surface Water) を直接飲用している。SDGs が採択された2015年から、安全に管理された水という定義が導入された。なお、地球は水の惑星といわれるものの、我々が日々の暮らしに使用できる水はわずか0.01%程度に留まる。わが国では水道の蛇口をひねると安心・安全な飲料水を得られる。しかし、世界を見渡すとこのような国は9か国程度しかないと報告されている(そのまま飲めるが注意が必要な国:21か国)⁴⁾。

このような背景や今後想定される世界人口の爆発的増加に鑑みると、海水の淡水化技術や未利用水源・各種汚染水源の浄水化技術(再利用技術)等は、きわめて重要なエンジニアリングアプローチである。上述のとおり、わが国では安心・安全な水に誰でも簡単にアクセスするため、水問題に対する意識が乏しいかもしれない。しかし、食物の輸入大国であることを考慮すると、実は大量の水輸入国に位置づけられる(バーチャルウォーターの概念)。最近急増する自然災害や異常気象、さらには新型ウィルスの脅威

等の視点に立っても、安心・安全な水の確保はきわめて重要な問題であると実感する。

信州大学手嶋・是津研究室では、フラックス法およびその展開技術による結晶育成や表面制御を研究主題とし、この分野で世界を先導している。特に、環境・エネルギー・バイオデバイス応用を強力に推進する。そのひとつとして、水をキレイにする化学というテーマに対し、先鋭結晶材料を活用して独自の解を提案している。本稿では、安心・安全な水を供給するための浄水用結晶材料（信大クリスタル[®]）を概説するとともに、最近注力している国内・海外での浄水活動を紹介する。

2. 信大クリスタル[®] とフラックス法

信大クリスタル[®]（商標登録6194538号）とは、フラックス法（およびその関連技術）により育成された結晶および関連材料のことである。信州大学として、この信大クリスタル（図-2）のブランディング活動を推進している。

さて、本稿の読者の皆さんは、この「フラックス法」という言葉に耳馴染みがほとんどないのではないだろうか。フラックスといえば、一般に流束という意味で用いられることが多いと推測する。当研究室では、フラックス＝融剤（あるいは溶媒）という意味で用い、フラックス中でさまざまな結晶材料を育成する。自然界に目を向けると、多様な結晶や鉱物が存在する。つまり、我々が暮らす地球では、さまざまな結晶や鉱物が生まれている。この自然界で結晶や鉱物が産するプロセスを研究室（実験室）に持ち込んだ技術がフラックス法である。

ここで、フラックス法を具体的に紹介する⁷⁾。フラックス法は、溶液からの結晶育成技術の一種であり、融解するフラックスのなかで溶質を結晶化させる。過飽和状態を制御することで結晶を育成できる。フラックスには、一般に塩（酸化物やハロゲン化物等）や金属等が用いられる。百数十から千数百 $^{\circ}\text{C}$ の間で結晶育成温度を変化させられるため、多岐に渡る結晶種を育成できる。図-3に、一般的な状態図の一例として、結晶-フラックスの共晶型擬2成分系状態図を示す。この状態図を見ると、フラックス法の原理や特長を理解できる。先述のとおり、結晶（溶質、図中A、融点 T_A ）をフ



図-2 信大クリスタル[®] のロゴ(2019年度版)

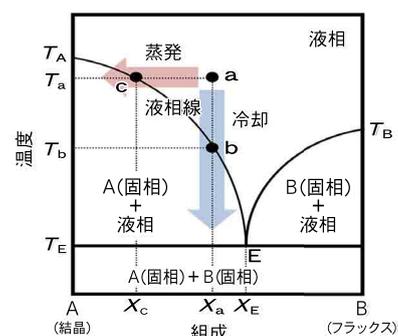


図-3 結晶-フラックスの共晶型擬2成分系状態図

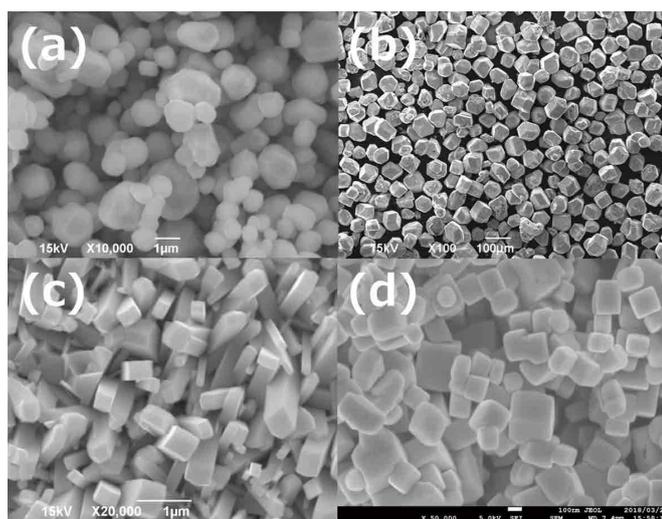


図-4 フラックス育成した結晶粒子[(a) リチウムイオン二次電池用正極活性物質 $\text{LiNi}_{1/2}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 結晶粒子⁹⁾, (b) 全固体電池用固体電解質 $\text{Li}_5\text{La}_3\text{Nb}_2\text{O}_{12}$ 結晶粒子¹⁰⁾, (c) 可視光応答型光触媒 Ta_3N_5 結晶層¹¹⁾, (d) 可視光応答型光触媒 BaTaO_3 結晶粒子¹²⁾]

ラックス（図中B、 T_B ）に溶解し、その過飽和状態を制御することで、目的結晶を溶液中に晶出させる。 X_a 組成の混合物を温度 T_a まで加熱すると、点aの液相になる。このとき、フラックス成分が蒸発する温度であれば、温度を保持したままフラックスを蒸発させ（横矢印：赤色）、溶質濃度が増大して点cに達すると、結晶Aが成長し始める。あるいは、点aの液相をゆっくりと冷却（縦矢印：青色）し、 T_b （点b）に達すると結晶が成長し始める。この成長は共晶温度 T_E まで続く。前者（横矢印）をフラックス蒸発法、後者（縦矢印）をフラックス徐冷法（冷却法）と呼ぶ。いずれも厳密には、点bやcをわずかに越えた時点から結晶が成長する。この液相線 $[T_a$ （や T_b ）と T_E を結ぶ曲線]をわずかに越える過剰な溶解状態（過飽和状態）を経て、その状態から結晶成分（溶質）を析出することで平衡状態に達するためである。このように、結晶成長

にフラックスを用いる最大の特長は、結晶Aから共晶組成 X_E の範囲でAの溶解温度を低減でき、目的物質をその融点よりもはるかに低い温度で育成できることである。結晶AとフラックスBの組合せは無限であり、フラックス法ではさまざまな結晶を育成できる。このような状態図が存在すれば誰でも簡単に目的結晶を育成できる。フラックス種、温度、濃度等の結晶育成条件（我々はレシピと呼ぶ）を設定できるためである。しかし、最近話題の化合物や新物質の場合、状態図が存在することはきわめて稀であり、研究者・実験者の経験や勘に頼っているのが現状である。最近、筆者の研究室では、この状況を打破するために、分子動力学法や密度汎関数理論計算などの計算科学を活用した状態図の作成に注力している。詳細は既報を参考にされたい⁸⁾。そのほか、フラックス法の特長は、自形（結晶面）の発達した結晶を育成できること、

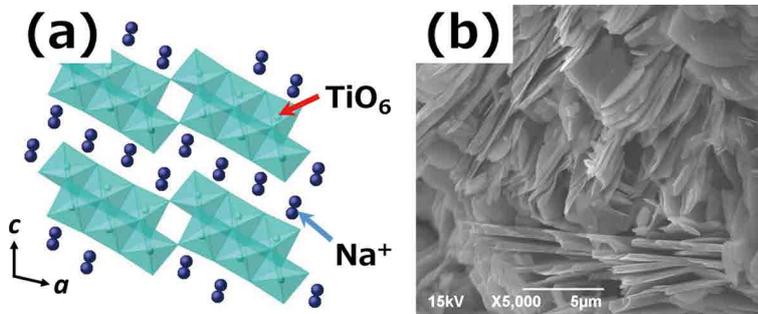


図-5 (a) $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の結晶構造と (b) NaNO_3 フラックスから育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶



写真-1 (左) 携帯型浄水ボトル NaTiO (下段左: カートリッジ, 右: 結晶/活性炭複合体, スケールバー 1mm) と (右) プレスリリースの様子 (2018年10月24日@東京)



図-6 ティーバッグ型浄水メディア NaTiO

結晶に熱歪みや欠陥が入りにくいこと、準安定相の結晶を育成できること、多形転移する物質の目的相を得られること等、多数存在する。また、実験操作が容易で、装置が簡便であること等も、フラックス育成結晶を社会実装するためには重要な特長である。なお、これらの特長に鑑み、フラックス法は環境調和プロセスであるといえる。

当研究室では、300 を超える結晶育成レシピを保有し、SDGs 課題解決の一助を目指してさまざまな信大クリスタルを育成している。一例として、図-4 に、リチウムイオン二次電池 (LIB) 用正極活物質および固体電解質、ならびにソーラー水素製造用可視光応答型光触媒の結晶材料を示す⁹⁻¹²⁾。酸化物、(酸) 窒化物、

(酸) 硫化物、(酸) フッ化物あるいは更なる混合陰イオン化合物等、さまざまな組成を育成できる。ちなみに、LIB 用結晶材料は、既にラボスケールでの少量製造も開始し、有償サンプルとして世界に展開している。

3. 陽イオン吸着材 NaTiO : 浄水デバイス用結晶材料と携帯型浄水ボトルの大学発社会実装

実は、当研究室の社会実装第1号のフラックス育成結晶は、この NaTiO (ナティオ) である。NaTiO とは、層状化合物の一種の $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶およびそれを活用した浄水デバイスの呼称である。結晶がもつイオン交換性能により、水中に溶解す

る(重) 金属イオンを除去することで水をキレイにする。例えば、水中に溶解する鉛イオンやカドミウムイオン等が人体に有害であることはよく知られている。最近では2014年に発生したアメリカ・ミシガン州フリント市の鉛イオン汚染問題が記憶に新しい。また、日本でも水道配管に鉛が使用されている地域は未だ多く残存する。

図-5に、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ の結晶構造とフラックス育成した結晶粒子の SEM 像を示す¹³⁾。 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ は単斜晶系 (空間群 $P2_1/m$) に属す結晶構造 (図-5 a) をもつ。3つの TiO_6 八面体が稜共有する基本単位であり、これが頂点や稜を共有してさらに連なり、主骨格となる負帯電シート構造を作る。このシート間に Na^+ が存在し、電荷を補償することで安定な層状構造を形成する。この Na^+ は他の陽イオンと容易に入れ替わることができる。当研究室では、このようなユニークな結晶構造をもつ $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶を NaNO_3 フラックスから育成できることを見いだした (図-5 b)。ここでは詳細は言及しないが、特に結晶育成レシピを最適化することで、まるでミルフィーユ形状のような $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶を得た。図-5のように、マイクロおよびマクロ構造とも特長な層状となるため、優れた(重) 金属イオン吸着性能を実現できた。例えば、フラックス育成した $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ 結晶粒子は、浄水器デバイス用材料指標となる吸着性能評価において、水中に溶解する9種の(重) 金属イオン (Pb^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} および Ni^{2+}) を高効率にイオン交換 (除去) できた。また、連続通水試験において、5000 l 通水後も Pb^{2+} を80%以上除去できた。これらの値は、浄水器用カートリッジに求められる性能基準を十分に達成した。市場で用いられている無機イオン交換体やイオン交換樹脂よりも優れた性能を示していた。

この当研究室で生まれた成果を材料メーカーやハウス (浄水器) メーカーとともに深化させ、材料自体や結晶製造方法の安全性評価をクリアし、結晶材料の量産化にも成功した (クロスライセンス実施中)¹⁴⁾。浄水器 (や水・食品関連) における世界的認証機関の米国衛生基金 (National Sanitation Foundation : NSF) の認証も3種 (結晶単体、結晶造粒体および結晶/活性炭複合体) で受けている。この結果をもとに、ハウスメーカーとともに携帯

型浄水ボトル NaTiO を新規に設計¹⁵⁾ し、2018年12月25日から販売を開始した。これに先立ち、2018年10月24日、ハウスメーカーとともに、このNaTiOボトルのプレスリリースを実施した(写真-1)。なお、このカートリッジはフラックス育成結晶と活性炭から成る成形体である。現在、ハウスメーカーにてNaTiOをブランド化し、スパウトイン型やアンダーシンク型など、さまざまな浄水器への搭載を推し進めている。さらに、当研究室が主導し、超簡易型浄水デバイスのティーバッグ型NaTiOを設計・試作・モニタテストし、2020年度の製品化を目指している(図-6)。また、材料メーカーは、結晶材料と活性炭を組み合わせ、他社浄水器への搭載も開始している。当研究室から生まれたフラックス育成結晶材料が国内で幅広く浸透し始めている。

4. 陰イオン吸着材の創製とアフリカでの応用展開

当研究室は、JST-COI プロジェクト(信大アクア・イノベーション拠点)に参画し、無機イオン吸着材のアフリカ展開を強力に推進している。特に、飲料水のフッ素汚染の激しいタンザニアにて現地政府機関や大学等と協働し、陰イオン吸着材の社会実装を目指している。アフリカ・タンザニアの水事情についてはJICAの報告書など、詳細なレポート¹⁶⁾を参考にされたい。具体的には、2018・2019年にタンザニア・アルーシャ州(メルー山の麓、キリマンジャロ近郊)を数回訪問し、この地域の水状況(水源)を調査するとともに、当研究室がもつ浄水材料の特長を紹介した(Tanzania-Japan Arusha Fresh Water Project Seminar: 2019年2月28日)。アルーシャ州は、WHO基準値(1.5ppm)の10倍以上の高いフッ化物イオン濃度を示す水源が多数存在する。ちなみに、世界一フッ化物イオン濃度が高いといわれる湖が同州の国立公園内にある。なお、高濃度のフッ素(フッ化物イオン)に汚染された水を飲用し続けると、さまざまなフッ素症[斑状歯、骨フッ素症(骨の奇形)あるいは奇形フッ素症(関節強直)]を引き起こすことが知られている。また、タンザニア・SAKURA女子中学校にも数回訪問し、水をキレイにする化学を講義するとともに、生徒と浄水材料を活用した同実験を実施し、水浄化の重要性を説いてきた(写真-2)。2020年2月、タンザニア・ア



写真-2 タンザニア・SAKURA女子中学校での水をキレイにする化学の実験風景(左: 浄水マテリアル実験, 右: プロトタイプ浄水器試験)



写真-3 タンザニア・レマンダ村の水汲み場でのフッ素濃度測定の様子

ルーシャ州でもフッ素汚染が特に問題視されているレマンダ村を訪問し、共通水汲み場のフッ素汚染状況を確認するとともに、村民に浄水デバイスNaTiOボトルやタンクを紹介した(写真-3)。このレマンダ村は、15~20ppmというきわめて高いフッ化物イオン濃度を示す水源を飲用している。なお、このフッ素汚染は、タンザニア全土に広がるきわめて重要な課題である。同村では、カドミウム汚染も確認され、同様の課題に位置付けられている。なお、アフリカ全土に目を向けても、安全な水へのアクセスはとても重要な課題となっている。

上述のとおり、フラックス法ではさまざまな結晶材料を創製できる。前段では、陽イオンを効率的に除去する結晶材料NaTiOを紹介した。ここでは、陰イオン、特にフッ化物イオンを除去できるイオン交換体の研究開発を概説する。陽イオン交換性を示す無機材料は多数存在するが、陰イオン交換性を示す無機化合物は限定される。当研究室では、層状複水酸化物(LDH)に注目し、フッ化物イオン除去用結晶材料を創製している。LDHは、ホスト層の金属水酸化物とゲスト層の陰イオンや水分子が交互に積層した構造をもつ。これら陰イオンと水分子は、ホスト層に存在するOH基と水素結合や静電引力を介して相互作用し、その層間内に留まる。

その結果、LDHに存在する陰イオンは、条件によって、水中に溶解する他の陰イオンと交換される。図-7に、当研究室で作製したNi-Co系LDH結晶粒子 $\{[Ni^{2+}_xCo^{3+}_y(OH)_2][Cl^-]_{x/n} \cdot yH_2O\}$ をその結晶構造とともに示す¹⁷⁾。このNi-Co系LDH結晶粒子の作製には、その母構造を維持したまま反応が進行するトポクテック反応を用いた。まず、フラックス法で前駆体結晶 $NaNi_{0.7}Co_{0.3}O_2$ を育成し、引き続き、酸化的加水分解処理と還元処理を施すことで目的LDH結晶粒子を得た。このLDH結晶粒子は、フッ化物イオン、硝酸・亜硝酸イオンあるいはヒ酸・亜ヒ酸イオン等に対し、優れた吸着性能を発現した。特に、フッ化物イオン吸着性能を詳細に評価したところ、初期フッ化物イオン濃度8~20ppmからWHO基準値の1.5ppm以下まで、その濃度を容易に低減できた。このLDH結晶粒子は簡単・安価に再生でき、繰り返し使用できることも明らかにした。現在、タンザニア向けフッ化物イオン吸着材として、コストや製造面を考慮したMg-Al系LDH結晶粒子を開発し¹⁸⁾、Ni-Co系やNi-Fe系LDHs結晶粒子と同等性能を獲得できている。現在、LDH製造企業と協働を開始し、アフリカ展開を目指した開発に注力している。今後の報告を楽しみに待たれたい。

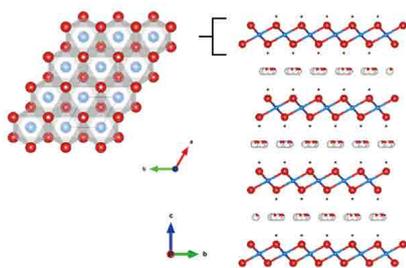


図-7 Ni-Co系LDH結晶粒子とその結晶構造(ただし、結晶構造の層間陰イオンはOH⁻)



図-8 信大クリスタル[®] が拓くミライ

5. おわりに

本稿では、水をキレイにする化学に解を提供するフラックス結晶材料の創製と応用を概説し、SDGs17のうち特に目標6(水問題)への取り組みを紹介した。フラックス法では、結晶材料がもつ超空間構造や表面・界面状態を制御でき、優れた機能をもつ材料を創製できることを特長とする。今回は、飲料水に影響を及ぼす陽イオンと陰イオンの両イオンの除去に焦点をあて、無機イオン交換体の創製と応用という視点から、当研究室独自のフラックス育成結晶を紹介した。陽イオン交換体結晶 NaTiO₃ は、当研究室初の社会実装材料であり、国内では水浄化材料として幅広い展開を推し進めている。一方、陰イオン交換体結晶については、フッ化物イオン除去に関して優れた特性をもつ結晶材料を見いだすに至った。陰イオン吸着材関連企業との協働体制も確立でき、アフリカ・タンザニアに向けた浄水デバイス設計も始まっている。現地の政府・大学・研究所等との強力な連携も開始し、2020年度の信大-タンザニアアクアPJの進展が大いに期待される。大学の研究室/研究所として、引き続き、世界視野の社会貢献に努める。当研究室のフラックス関連研究は基礎研究だけでなく社会実装も実現し、次なる高みの研究ステージに移行したとを感じる。フラッ

クス育成結晶研究の観点から、モノづくり日本の復権に向けたアプローチも開始した。最近注目を集める機械学習等のデータ科学や計算科学も取り入れ、マテリアル&プロセスサイエンスに注力するマテリアライズにも取り組んでいる。現在の水処理材料やLIB材料等は、第二弾の研究開発も着々と進行している。信州大学では信大クリスタル[®]のブランディングも注力しており、信大クリスタル[®]が拓くミライに大いに期待する(図-8)。当研究室は今後も、フラックス育成結晶の基礎研究だけでなく、材料フロンティアに挑戦し続け、次世代のフラックスサイエンス&テクノロジーを追究する。

謝辞

本研究は、2002年から2014年度までの大石・手嶋研究室および2015年度からの手嶋・是津研究室に在籍した教職員・学生の貢献による。携帯型浄水ボトル開発は、上川秀哉氏(トクラス株)の多大なる支援の成果である。また、本研究の一部は、MEXT-地域イノベーション・エコシステム形成プログラム、JST-COI事業の援助のもと実施した。ここに謝意を表す。

【参考文献】

- 1) The United Nations, Sustainable Development Goals (<https://www.un.org/sustainabledevelopment/>), その他例えば; 外務省 JAPAN SDGs Action Platform (<https://www.mofa.go.jp/mofaj/gaiko/oda/sdgs/about/index.html>) (いずれのURLも2020年3月末現在)
- 2) 例えば; 国際連合広報センター(http://www.un.org/ja/news_press/features_backgrounders/27696), グローバル・コンパクト・ネットワーク・ジャパン(<http://www.ungcnj.org/sdgs/goals/goal06.html>) (いずれのURLも2020年3月末現在)
- 3) The Millennium Development Goals Report 2015
- 4) 平成30年版日本の水資源の現況 本編(PDF版), 第7章 水資源に関する国際的な取組み, 国土交通省水管理・国土保全局水資源部
- 5) Unicef; The WHO/UNICEF JMP report, Progress on household drinking water, sanitation and hygiene, 2000-2017, special focus on inequalities (June 2019). (<https://data.unicef.org/resources/progress-drinking-water-sanitation-hygiene-2019/#>) (URLは2020年3月末現在)
- 6) (公助) 日本ユニセフ協会 (https://www.unicef.or.jp/about_unicef/about_act01_03_water.html) (URLは2020年3月末現在)
- 7) 大石修治, 穴戸統悦, 手嶋勝弥, “フラックス結晶育成のはなし”, 日刊工業新聞社(2010).
- 8) N. Zettsu, H. Shiiba, H. Onodera, K. Nemoto, T. Kimijima, K. Yubuta, M. Nakayama, K. Teshima, Sci. Rep., 8, 96 (2018).
- 9) T. Kimijima, N. Zettsu, K. Yubuta, K. Hirata, K. Kami, K. Teshima, J. Mater. Chem. A, 4, 7289 (2016).
- 10) Y. Mizuno, H. Wagata, H. Onodera, K. Yubuta, T. Shishido, S. Oishi, K. Teshima, Cryst. Growth Des., 13, 479 (2013).
- 11) S. Suzuki, H. Wagata, M. Komatsu, T. Minegishi, K. Domen, S. Oishi, K. Teshima, J. Mater. Chem. A, 3, 13946 (2015).
- 12) Y. Luo, S. Suzuki, Z. Wang, K. Yubuta, J. J. M. Vequizo, A. Yamakata, H. Shiiba, T. Hisatomi, K. Domen, K. Teshima, ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 22264 (2019).
- 13) 鈴木清香, 清原瑞穂, 白崎明美, 我田元, 高見澤美穂, 上川秀哉, 手嶋勝弥, 大石修治, J. Flux Growth, 7, 10 (2012).
- 14) 手嶋勝弥, 上川秀哉, ろ過材料及び浄化装置, 特許第5551483号(特許証)
- 15) (a) 飲料容器, 登録第1631807号(意匠登録証); (b) 浄水カートリッジ, 登録第1631808号(意匠登録証)
- 16) タンザニア国地方村落を対象とした簡易浄化装置による水供給事業の普及・実証事業業務完了報告書, POLY-GLU SOCIAL BUSINESS株式会社, 国際協力機構(JICA), 2019年2月
- 17) T. Sudare, S. Tamura, F. Hayashi, K. Teshima, Inorg. Chem., 58, 15710 (2019).
- 18) T. Sudare, A. Zenzai, S. Tamura, M. Kiyama, F. Hayashi, K. Teshima, CrystEngComm, 21, 7211 (2019).