

令和元年6月16日現在

機関番号：17601

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14473

研究課題名(和文) 無機ナノシートで制御する層状微細構造を利用した新しい光機能材料の開発

研究課題名(英文) Development of photo-functional materials using layered fine nanostructures controlled by inorganic nanosheet

研究代表者

鍋谷 悠 (Nabetani, Yu)

宮崎大学・工学部・准教授

研究者番号：50457826

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、アゾベンゼンとナノシートの層状複合体を作製することにより、ナノシートの表面構造を利用して微細構造を制御する手法を開発した。また、ガス吸着測定により層状複体内に空隙構造が形成されていることを初めて見出した。この空隙構造が光メカニカル機能の発現に大きくかかわっていると考えられる。さらにアゾベンゼンのシス-トランス光異性化反応により、その空隙を制御できることを明らかにし、光で分子の吸脱着を制御できる新しい分子吸着複合材料の可能性を示した。無機ナノシートの表面構造を積極的に利用して複合体の微細構造化を誘起し、分子系に新しい機能を発現させることに成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、表面構造の異なるナノシートと光応答性分子の複合体を作製することにより、複合体の微細構造化を促して新しい機能を発現させるという新たな機能発現法に関する成果を得た。ナノシートの表面を分子集合体の機能発現の場として利用するという従来の分子機能材料開発とは異なる観点で機能発現できるため、新しい機能発現手法として機能材料化学や有機結晶化学、ナノ層状材料化学の分野への貢献が大きい。また、ナノシートスライド運動に基づく光駆動するアクチュエーター・人工筋肉システムへの応用だけでなく、水素社会の実現に必要な不可欠な光で吸脱着制御可能な分子吸着材料の開発につながり、社会的意義も非常に大きい。

研究成果の概要(英文)：In this study, the fine nanostructure of organic/inorganic layered hybrids have been successfully controlled by combining a polyfluoroalkyl azobenzene derivative and inorganic nanosheets with different surface structures. The resulting layered hybrid was analyzed by the nitrogen gas adsorption/desorption experiments to understand the nanostructure, which may be closely related to the mechanism of their morphology changes by photochemical reactions. Interestingly, it was revealed that some void structures, which play an important role for photo-induced morphology change, exist in the layered hybrid. Furthermore, the void structure changes in the hybrids have been successfully induced by photochemical reactions. Therefore, the molecular adsorption/desorption may be controlled by fabricating the layered hybrids composed of the azobenzene and nanosheets. It is considered that the novel functional materials may be developed by constructing a fine nanostructure on the nanosheet surface.

研究分野：光化学、機能物質化学、有機/無機ハイブリッド

キーワード：層状化合物 アゾベンゼン フォトクロミズム ニオブ酸 人工筋肉 分子吸着材料

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

(1) 分子材料は、現代社会を支える極めて重要な材料の1つである。将来、この社会を持続・発展させていくためには、従来の分子設計に基づく材料開発に加えて、機能のさらなる向上・新機能発現が見込まれる全く新しいアプローチでの機能材料開発が急務であり、日本が分子材料開発において世界をリードするためのキーテクノロジーになると考えられる。フォトクロミック化合物を用いた光機能材料は多くの報告例があり、例えば池田らによる液晶性アゾベンゼンポリマーフィルム系や入江らによるジアリールエテン単結晶系において、光反応により非常に大きな形態変形現象が誘起できることが示され、分子材料の新たな光機能として光メカニカル機能が注目されている。

(2) 我々のグループでは、分子内に炭化フッ素鎖をもつ独自に開発した多フッ素化界面活性剤型光応答性分子と層状化合物を組み合わせた有機/無機複合体系を構築することで、光機能性ナノシート積層薄膜や光機能性ナノスクロール複合体の作製に成功し、積層ナノシートが与える層状包接環境と分子集合体の相互作用を利用した新しい光機能性分子複合材料の開発に取り組んできた。その一例として、多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体(以下、アゾベンゼン)と層状化合物のニオブ酸ナノシートとを組み合わせた系において、アゾベンゼンの光異性化反応によって積層したニオブ酸ナノシートが大きくスライド運動してマイクロメートルスケールの形態変化やナノスクロールの伸縮運動が可逆的に誘起できることを初めて見出し、筋収縮におけるタンパク質繊維の滑り運動との類似性から、これら層状複合体系を新しい人工筋肉材料のモデルユニットとして世界に先駆けて報告し、有機/無機複合体系の新たな光機能材料として期待している。

### 2. 研究の目的

アゾベンゼンと無機ナノシートの複合体は、アゾベンゼン部位の光異性化反応により層間伸縮運動やナノシートのスライド運動を誘起することができ、有機/無機複合体系の光メカニカル機能材料として注目されている。本研究では、光メカニカル機能の向上と新機能の発現を目指して、以下の2項目を主な目的とした。

#### (1) 無機ナノシート/アゾベンゼン層状複合体の微細構造制御技術の確立

光メカニカル機能発現には複合体内の微細構造が重要である。インターカレーション分子は、ナノシートの影響を受けて微細構造化すると考えられ、表面構造の異なるナノシートとアゾベンゼンを複合化して微細構造の異なる複合体を作製して微細構造制御技術を確立する。

#### (2) 層状複合体の分子吸着特性の評価と空隙構造の解析

微細構造の異なる層状複合体内の空隙構造をガス吸着測定により解析すると共に、アゾベンゼン部位の光異性化反応で分子の吸脱着を制御できる分子吸着複合材料作製を目指して、反応による分子吸着特性を解析し、ナノシートを反応場とする新しい光機能分子材料の開発を検討する。

### 3. 研究の方法

本研究では、数種の層状化合物を用いてアゾベンゼンと複合化して、層状複合体の微細構造の制御方法を検討すると共に、分子吸着場となる空隙構造を解析した。具体的には、以下の2項目の方法により研究を進めた。

(1) ナノシートの表面電荷密度と表面凹凸構造の異なるナノシートとして、ニオブ酸およびモンモリロナイトに加えて、チタン酸、チタンニオブ酸を合成し、アゾベンゼンとゲスト-ゲストイオン交換法により複合化した。また、作製した複合体のナノ構造を解析すると共に、光反応による層間伸縮運動や複合体全体の形態変化を観測した。

(2) 作製した層状複合体について窒素ガス吸着測定を行い、複合体の比表面積とガス吸着量を求めて空隙構造を解析した。特に、ナノシート積層構造やナノスクロール構造をもつニオブ酸とニオブ酸と異なる微細構造をもつモンモリロナイト複合体の空隙構造を中心に解析し、アゾベンゼンの光異性化反応によって空隙構造がどのように変化するかを明らかにして、光で吸脱着制御できる分子吸着複合材料開発の可能性を検討した。

### 4. 研究成果

本研究では、異なる表面構造をもつナノシートとアゾベンゼンの複合化することによって、層状複合体の微細構造を制御する手法を確立すると共に、光反応時に層状複合体に誘起される層間伸縮運動や光屈曲運動を明らかにすると共に、複体内空隙構造の光挙動を解析することで、光で吸脱着制御できる分子吸着複合材料開発に向けた基礎的研究として重要な結果を得た。特に、ナノシートの表面構造と光機能の関係および層状複合体が有する空隙ナノ構造、光反応による空隙構造の変化に関する成果について以下に示す。

(1) 異なる表面構造をもつナノシートとアゾベンゼンの複合化

アゾベンゼンとの複合化によりナノシートのスライド運動や層間伸縮運動が観測できているニオブ酸に加えて、ニオブ酸と異なる表面構造をもつナノシートとして、粘土鉱物のモンモリロナイト、チタン酸、チタンニオブ酸を合成し、アゾベンゼンとの複合化を行った。モンモリロナイトは水分散性が非常に高いので、これまでに報告した合成サポナイトと同様にモンモリロナイト分散液とアゾベンゼン水溶液を混合することにより複合化した。一方、チタン酸およびチタンニオブ酸については、それぞれテトラブチルアンモニウムヒドロキシドおよびメチルピオローゲンをインターカレーションして前駆体を作製した後、アゾベンゼンをインターカレーションさせるゲスト-ゲストイオン交換法によってアゾベンゼンとの複合化を行った。作製した複合体のX線回折(XRD)パターンを測定したところ、モンモリロナイト、チタンニオブ酸、チタン酸、ニオブ酸の順に層間距離に対応する底面間隔が 3.50 nm, 3.61 nm, 3.68 nm, 4.05nm と大きくなることが明らかになった。これはインターカレーションするアゾベンゼンがナノシートの影響を受けて異なる微細構造をナノシート間で形成していることを示している。中でもアゾベンゼン分子は、カチオン性分子であるためナノシート表面の負電荷に大きく影響を受けると考えられ、ナノシートの表面電荷密度と層間距離を比較すると、ナノシートの表面電荷密度が高くなるにつれて複合体の層間距離が大きくなることが明らかになった。すなわち、ナノシートの表面電荷密度を制御することにより、複合体の微細構造を制御することに成功した。

一方、それぞれの複合体を光反応させて、その層間距離の変化を追跡した。その一例として、図1にチタンニオブ酸複合体の光反応によるXRDパターン変化を示す。紫外光照射と共に層間距離を示す反射ピークが高角側へシフトし、可視光を照射することで逆に低角側へシフトした。これは、チタンニオブ酸複合体の層状空間が紫外光および可視光照射で縮小および拡大することを示している。また繰り返し光照射することで、ピークシフトも繰り返させることが明らかになり、層状空間を可逆的に制御できることを見出した。また、その層間伸縮率は、2.0%となり、同様に解析したチタン酸(5.2%)、ニオブ酸(6.9%)と比較すると層間伸縮率についてもナノシートの表面電荷密度と相関があり、表面電荷密度が高い層状空間をアゾベンゼン分子系に与えることで高い層間伸縮率を達成できること明らかにした。以上のことより、ナノシートの表面電荷密度を制御することで、複合体の微細構造を制御することに成功した。

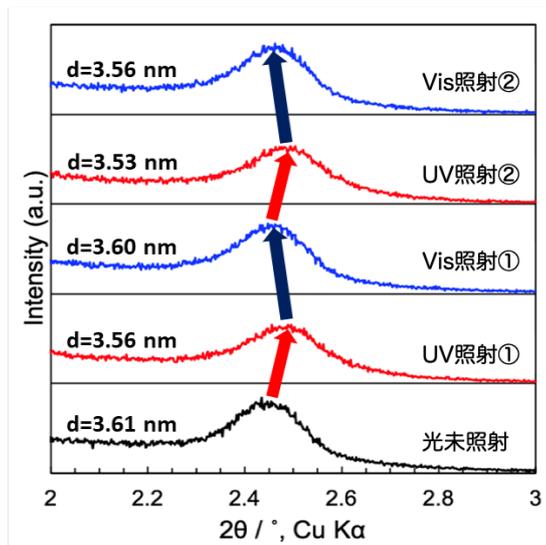


図1. チタンニオブ酸複合体の光反応によるXRDパターン変化

(2) 層状複合体のガス吸着測定によるナノ構造解析

上記で得られた大きな層間伸縮運動を示すニオブ酸系に注目し、ニオブ酸複合体のナノ構造をガス吸着測定により解析した。これまでの研究においてアゾベンゼンのインターカレーション時の攪拌を制御することにより、積層ナノシート型複合体とナノスクロール型複合体を選択的に合成できることを見出している。これら複合体は、光反応により大きく層間伸縮運動を示すと共に、ナノシートのスライド運動やナノスクロールの伸縮運動を示し、複合体の微細構造が運動機能の発現に密接に関係していると考えられる。これら層状複合体を作製し、XRDパターンを測定した。層間距離に対応する反射ピークから底面間隔dがナノシート積層体で3.54nm、ナノスクロールで3.36nmとなり、C3F-Azo-C6Hのインターカレーションにより十分に層間が拡大していることが明らかになった。また、それぞれのTG測定によってインターカレーションしたC3F-Azo-C6Hの吸着量を見積もると、ナノシート積層体およびナノスクロールの1分子当たりの吸着占有面積は、それぞれ 27Å<sup>2</sup> および 32Å<sup>2</sup> となり、従来のナノシートキャストフィルムから作製した層状複合体と同様に、ナノシート上に高密度に分子が吸着していることが明らかになった。このインターカレーションの各段階で得られる層状複合体について窒素ガス吸着の測定を行った。図2にニオブ酸複合体の吸着

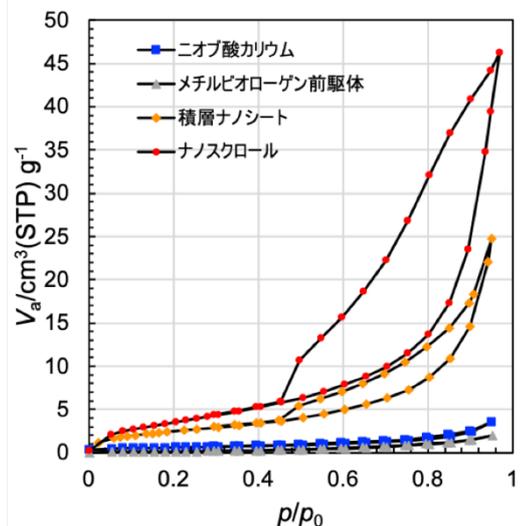


図2. ニオブ酸複合体の吸着等温曲線の変化

等温曲線を示す。メチルピオローゲンがインターカレーションした前駆体では、吸着量は大きく変化しなかったが、C3F-Azo-C6H のインターカレーションにより吸着量が増加した。これは C3F-Azo-C6H のインターカレーションによって層間が拡大すると共に、層状複合体内に空隙構造が形成されたと考えられる。さらに長時間の攪拌によりナノスクロール化すると、吸着量がナノシート積層体と比較して大きく増加したことから、ナノスクロール化によって層状複合体内に中空構造が形成され、それによってさらに吸着量が増加したと考えられる。以上のことより、アゾベンゼンがインターカレーションした層状複合体には空隙構造が形成されていることが明らかになった。こうした空隙の形成により光反応に伴うコンフォメーション変化を空隙構造内に蓄積し、蓄積された分子レベルのストレスを一度に解放してナノシートのスライド運動やナノスクロールの伸縮運動を誘起していると考えられる。以上のことより、層状複合体が空隙構造をもつことを見出し、空隙構造が光メカニカル機能発現に重要であることを示唆する結果を得た。

### (3) 光反応による層状複合体の空隙構造制御

アゾベンゼンとナノシートからなる層状複合体は、空隙構造をもつことから光反応でその空隙構造を制御できれば、光で吸脱着を制御できる分子吸着材料の開発が期待できる。本研究では、モンモリロナイト複合体を作製し、光反応による空隙構造の変化をガス吸着測定により解析した。モンモリロナイト複合体の吸着等温曲線を測定したところ、複合体のガス吸着量は、原料であるモンモリロナイトと比べて大幅に増加した。これはモンモリロナイト層間へ C3F-Azo-C6H がインターカレーションすることにより層間に空隙が生じたためであると考えられる。この複合体に紫外光および可視光を照射して光反応させた後、吸着等温曲線の測定を行った。光反応によるガス吸着量と比表面積の変化を図3に示す。モンモリロナイト複合体作製直後の状態は、安定した構造でないのでは、直接比較することが難しいが、紫外光照射後、可視光照射、さらに紫外光照射して光反応することによって、可視光でガス吸着量が増加するとともに比表面積が減少し、紫外光でガス吸着量が増加、比表面積が減少した。これは紫外光により層間距離が拡大し、可視光で縮小することと関係していると考えられ、層間が拡大することにより空隙が大きくなりガス吸着量が増加したと考えられる。以上より、アゾベンゼンとナノシートを複合化して、空隙構造をもつ層状複合体を作製することにより光反応で分子吸着場なる空隙構造を可逆的に制御できることを明らかにした。

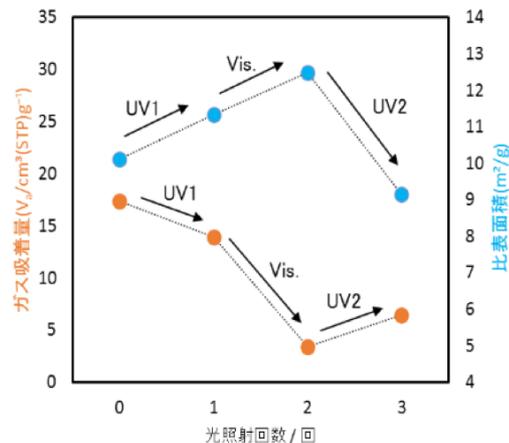


図3. 光反応に伴う層状複合体のガス吸着量と比表面積の変化

研究機関全体を通して、アゾベンゼンとナノシートの層状複合体を作製することにより、ナノシートの表面構造を利用して微細構造を制御する手法を開発した。また、ガス吸着測定により層状複合体内に空隙構造が形成されていることを初めて見出した。この空隙構造が光メカニカル機能の発現に大きくかかわっていると考えられる。さらにアゾベンゼンのシストランス光異性化反応により、その空隙を制御できることを明らかにし、光で分子の吸脱着を制御できる新しい分子吸着複合材料の可能性を示した。無機ナノシートの表面構造を積極的に利用して複合体の微細構造化を誘起し、分子が機能を引き出すという全く新しい方法での機能発現である。複合体特有の構造を構築して分子系だけでは実現できない機能を発現させることができる点で、機能材料開発におけるそのインパクトは大きい。今後、無機ナノシートを機能発現の場とする新しいアプローチの光機能分子材料開発が期待される。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 1 件)

- ①鍋谷 悠、田中 文平、北川 広大、白上 努、「新規多フッ素化アルキルアゾベンゼン/ニオブ酸複合体の光層状空間制御」、日本化学会第 99 回春季年会、2019 年
- ②Yu Nabetani, Kazuki Koganemaru, Tsutomu Shiragami, Syed Zahid Hassan, Hiroshi Tachibana, Haruo Inoue、「Photoreactivity of layered hybrids prepared under pH-controlled condition」、10th Asian Photochemistry Conference、2018 年
- ③松田 健太郎、松本 仁、白上 努、鍋谷 悠、「層状複合体の分子吸着特性とナノ構造解析」、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年
- ④田辺 春樹、松本 仁、白上 努、鍋谷 悠、「多フッ素化アルキルアゾベンゼン/チタン酸層状複合体の作製と光応答」、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年
- ⑤柴崎 映見、松本 仁、白上 努、鍋谷 悠、「多フッ素化界面活性剤を用いたチタン酸ナノスクロール合成」、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年

- ⑥小金丸 和暉、松本 仁、白上 努、鍋谷 悠、「ナノ構造制御されたアゾベンゼン/ニオブ酸複合体の光反応性の検討」、第 8 回 CSJ 化学フェスタ 2018、2018 年
- ⑦鍋谷 悠、「分子系層状包接環境を利用した光機能発現」、第 8 回九州若手セラミックフォーラム&第 48 回窯業基礎九州懇話会(招待講演)、2018 年
- ⑧松田 健太郎、松本 仁、白上 努、鍋谷 悠、「光応答メカニカル機能を示す層状複合体の微細構造の解析」、2018 年光化学討論会、2018 年
- ⑨川崎 遼太、鍋谷 悠、白上 努、「粘土ナノシート上に吸着したカチオン性 Ge-ポルフィリン錯体の蛍光特性」、第 30 回配位化合物の光化学討論会、2018 年
- ⑩川崎 遼太、鍋谷 悠、白上 努、「粘土ナノシートに吸着したカチオン性 Ge-ポルフィリン錯体の光電子移動反応」、第 29 回配位化合物の光化学討論会、2017 年
- ⑪鍋谷 悠、HASSAN, Syed Zahid、松田 健太郎、白上 努、立花 宏、井上 晴夫、「多フッ素化アルキルアゾベンゼン誘導体によるニオブ酸ナノスクロールの合成と光反応」、2017 年光化学討論会、2017 年

## 6. 研究組織

### (1) 研究協力者

研究協力者氏名：白上 努

ローマ字氏名：(SHIRAGAMI, Tsutomu)

研究協力者氏名：井上 晴夫

ローマ字氏名：(INOUE, Haruo)

研究協力者氏名：ザイド ザヒード ハッサン

ローマ字氏名：(Syed Zahid Hassan)

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。