

科学研究費助成事業（特別推進研究）公表用資料
〔平成28年度研究進捗評価用〕

平成25年度採択分

平成28年 5月31日現在

研究課題名（和文）**物理的摂動を用いる巨視スケールにおよぶ
構造異方性の制御と特異物性発現**

研究課題名（英文）**Physically Perturbed Assembly for
Tailoring High-Performance Soft Materials
with Controlled Macroscopic Structural
Anisotropy**



課題番号：25000005

研究代表者

相田 卓三 (AIDA TAKUZO)

東京大学・大学院工学系研究科・教授

研究の概要：本プロジェクトでは、生体内の組織化に学び、「物理的摂動の存在下での組織構造の形成」に焦点をあて、分子スケールからナノ・メゾスケールを超え、巨視スケールにいたる高度に制御された階層的異方構造からなるソフトマテリアルを設計するとともに、その異方性に由来する格別な物性・機能の開拓を目指す。

研究分野：超分子化学

キーワード：巨視的スケール、物理的摂動、複合材料、異方性

1. 研究開始当初の背景

超分子化学の目覚ましい発展により、ナノスケールまでの分子組織化は今や化学の一般的ツールになっている。しかし、ナノからメゾのスケールを超え、巨視スケールにいたる組織化構造を『分子の構造的特徴』と結びつけることはできない。これはボトムアップ材料設計の **Missing Link** であり、発展目覚ましい超分子化学の応用展開を妨げる一因となっている。

2. 研究の目的

本研究プロジェクトでは、生体内の組織化に学び、物理的摂動を用いて分子スケールからナノ・メゾスケールを超え、巨視スケールにいたる高度に制御された階層的異方構造からなるソフトマテリアルを設計する。またその異方性に由来する格別な物性・機能の開拓をめざす。具体的には次の三つの項目に関して研究を展開していく。

3. 研究の方法

以下に記す3つの課題を設定し、研究を推進していく。

(1) 『**高速電場応答強誘電性カラムナードメイン**』の開拓とメモリー素子としての初の実験的検証：コア・シェル型極性カラムを電極に対して全て垂直に配向させることができ、かつ、印加電場のスイッチングに応答してカラムの極性を高速に反転可能な強誘電性カラム

ナノ液晶の開拓を行う。

(2) 『**イオン性無機ナノシート間の二次元静電反発**』によるアクアマテリアルの異方的力学特性：イオン性無機ナノシートのサイズ、電荷密度、濃度、対イオン、高分子電解質などの外部添加イオンなどがナノシートの磁束に対する配向度やアクアマテリアルの力学特性に与える影響を調べる。

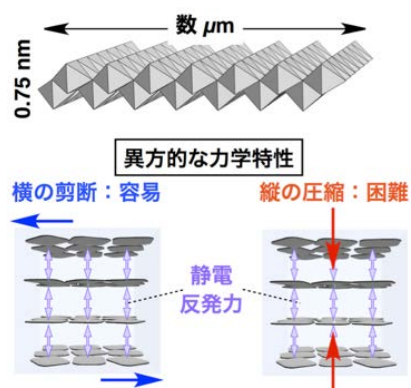
(3) **グラフェン高濃度分散系を用いる『構造異方的ソフトナノカーボン』の創製と物性開拓**：研究代表者らは既に「安価なグラファイトを効率よく剥離させ、欠陥の無いグラフェンの高濃度 (80 mg/mL) 分散系を得る」ことを実現している。これを利用し、様々な条件下 (濃度・温度) でのイオン性グラフェンの電場勾配・磁束応答性を検討する。

4. これまでの成果

[1] **イオン性無機ナノシート間の静電反発による異方的な力学特性材料**

既往の無機ナノシートは全て磁場に対し平行配向するが、酸化チタンナノシートが磁場に対して垂直配向することを見いだした。酸化チタンナノシートが有する高密度の負電荷によるシート間の静電反発力がこの特異な配向の鍵である。この特異な配向を内部に閉じ込めたアクアマテリアルを作製したところ、シート間の大きな静電反発力を反映した極めて特異な異方的力学特性を示した。すなわち、横方向の剪断には著しく変形しやすく、一方、縦方向の圧縮には高い弾性を示

す。これは、構造材料の力学特性を「コンポーネント間の反発力」で制御した初の例であり、「コンポーネント間の引力」を重視してきた従来の材料設計に一石を投じる。
(*Nature* 2015)



[2] 異方的アクチュエータ

上述のアクアマテリアルの三次元編目の一部を熱応答性ポリマーで構築したヒドロゲルが、加熱/冷却によって迅速な変形を示すことを見出した。その伸縮速度(70%/秒)は、既報のゲルアクチュエータの中でも最速の部類である。さらに、斜めに配向したナノシートを内包したL字型ヒドロゲルを使うと、加熱冷却で一方向に歩行し続けるアクチュエータを作ることができた。アクチュエータの骨組みを用い、等方的である熱エネルギーから一方向性の異方的運動を作り出した初の例である。(Nature Mat. 2015)

[3] 超高速・超軽量・超高感度湿度変化応答性を有する薄膜アクチュエータ

これまで溶媒に不溶な粉末としてしか得ることが出来なかった炭素・窒素原子からなるグラフェン様二次元ポリマー「グラフィティックカーボンナイトライド(以下GCN)」について、我々は偶然、基板上にGCNが平行に配向した均一な薄膜を作成することに成功した。この薄膜は、湿度計では検出できないほど小さな湿度変化に応答して屈伸運動を起こし、高速加熱することでジャンプしたりガラスビーズを弾き飛ばしたり出来る。さらに薄膜の一部に金を蒸着し重心を偏らせたものは、湿度の揺らぎをエネルギー源として一方向に歩き続ける。環境中に作られる小さな揺らぎをエネルギー源として駆動するこの薄膜は、材料科学に新たな可能性をもたらすことが期待される。(Nature Mat. 2016)

5. 今後の計画

(1) 強誘電性カラムナー液晶に関する研究については、すでにこれまでの100倍の高速電場応答を実現する手がかりをつかんでいる。残りの期間を利用して高速電場応答性の強誘電性カラムナー液晶を完成させ、デバイ

スとしての応用を検討する。

(2) グラファイトの剥離で用いた多価イオン液体オリゴマーの電気化学的応用を検討し、基礎・応用の両面を深めていく予定である。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む)

【発表論文】

(1) Hiroki Arazoe, Daigo Miyajima, Kouki Akaike, Fumito Araoka, Emiko Sato, Takaaki Hikima, Masuki Kawamoto, and Takuzo Aida, An autonomous actuator driven by fluctuations in ambient humidity, *Nature Mat.* 2016 in press.

(2) Shuo Chen, Yoshimitsu Itoh, Takuya Masuda, Seishi Shimizu, Jun Zhao, Jing Ma, Shugo Nakamura, Kou Okuro, Hidenori Noguchi, Kohei Uosaki, and Takuzo Aida, Subnanoscale Hydrophobic Modulation of Salt Bridges in Aqueous Media, *Science* 348, 555–559, 2015.

(3) Jiheong Kang, Daigo Miyajima, Tadashi Mori, Yoshihisa Inoue, Yoshimitsu Itoh, and Takuzo Aida, A Rational Strategy for the Realization of Chain-Growth Supramolecular Polymerization, *Science* 347, 646–651, 2015.

(4) Mingjie Liu, Yasuhiro Ishida, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Takaaki Hikima, Masaki Takata, and Takuzo Aida, An Anisotropic Hydrogel with Electrostatic Repulsion between Cofacially Aligned Nanosheets, *Nature* 517, 68–72, 2015.

(5) Younsoo Kim, Mingjie Liu, Yasuhiro Ishida, Yasuo Ebina, Minoru Osada, Takayoshi Sasaki, Takaaki Hikima, Masaaki Takata, and Takuzo Aida, Thermoresponsive Actuation Enabled by Permittivity Switching in an Electrostatically Anisotropic Hydrogel, *Nature Mat.* 14, 1002–1007, 2015.

(6) Michio Matsumoto, Yusuke Saito, Chiyong Park, Takanori Fukushima, and Takuzo Aida, Ultrahigh-Throughput Exfoliation of Graphite into Pristine ‘Single-Layer’ Graphene using Microwaves and Molecularly Engineered Ionic Liquids, *Nature Chem.* 7, 730–736, 2015.

他 19 報

【受賞】

(1) アメリカ化学会 Arthur K. Doolittle 賞, 2013

(2) van't Hoff Award Lecture, 2013

(3) 江崎玲於奈賞, 2015

ホームページ等

<http://macro.chem.t.u-tokyo.ac.jp/>