

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 21 日現在

機関番号：32689

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2012～2016

課題番号：24102002

研究課題名（和文）遷移金属酸化物ナノ粒子を利用した元素ブロックの創製

研究課題名（英文）Preparation of Element-blocks by Utilizing Transition Metal Oxide Nanoparticles

研究代表者

菅原 義之（SUGAHARA, Yoshiyuki）

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50196698

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,100,000円

研究成果の概要（和文）：新材料として期待される元素ブロック高分子材料においてモノマーとして位置づけられる、多彩な元素群で構成される元素ブロックの新しい合成戦略として、遷移金属酸化物ナノ構造を用いた元素ブロックの合成手法を発展させた。チタニアナノ粒子の作製手法とチタニアナノ粒子の表面修飾による元素ブロックへの変換に関する研究を展開するとともに、酸化物ナノシートのグラフト反応による元素ブロックへの変換についても研究を実施した。

研究成果の概要（英文）：As a new strategy for the preparation of element-blocks, which are monomers of new materials, element-block polymers, and composed of groups of a variety of elements, synthetic methods for transition-metal-oxide-based element-blocks have been developed. The preparation of titania nanoparticles and the conversion of titania nanoparticles into element-blocks by surface modification have been achieved. The conversion of oxide nanosheets into element-blocks via graft reactions has also been studied.

研究分野：無機合成化学、無機ナノ材料、無機高分子

キーワード：元素ブロック 遷移金属酸化物 表面修飾 ナノ粒子 ナノシート

### 1. 研究開始当初の背景

有機-無機ハイブリッド材料は、現在活発に研究開発が行われている。また、炭素以外の元素を骨格とする無機高分子も大きく発展しており、シリコン等多くの実用化例がある。こうした状況の中で、元素の特性を活用する新しい材料として、多彩な元素群で構成される“元素ブロック”とそれを連結した“元素ブロック高分子”が提案された。[1]

元素ブロック高分子材料の創出において、モノマーとして位置づけられる、多彩な元素群で構成される元素ブロックの設計指針の確立並びに作製手法の開発は重要な意義を持つ。元素ブロックの合成には様々なアプローチが可能であり、分子を用いる手法としては、例えば適切な官能基を導入したカゴ型構造などのクラスター構造の合成があげられる。一方、無機ナノ構造から出発しても、元素ブロックを作製することが可能である。この手法は、結晶性無機ナノ構造を用いることにより、その結晶構造に由来する機能を活用できることが利点となるが、有機官能基を無機ナノ構造表面に導入する手法の開発が必須となる。

遷移金属酸化物は遷移金属イオンの電子配置、遷移金属イオンの結晶構造中での配列、遷移金属イオン間の相互作用などに由来する様々な性質を示す。特に、遷移金属酸化物ナノ構造は、量子サイズ効果によりバルクの酸化物とは異なる性質を示すことや適切な分散媒を用いることにより透光性を示すことから盛んに研究されている。従って、遷移金属酸化物ナノ粒子を出発物質として元素ブロックを作製することは極めて興味深い。また、同じ無機ナノ構造である遷移金属酸化物系ナノシートの表面修飾による元素ブロック作製は、元素ブロックの多様性を示す上で重要な展開である。

### 2. 研究の目的

こうした背景から、遷移金属酸化物ナノ粒子の作製とその表面修飾による元素ブロックへの変換及び得られる元素ブロックの応用について検討することを本研究の目的とし、遷移金属酸化物系ナノシートの表面修飾による元素ブロックの作製についても研究対象とした。遷移金属酸化物ナノ粒子としては二酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )を取り上げ、酸化剤を用いた新規  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子作製手法の探索と、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の表面処理による高屈折率元素ブロック作製をターゲットとした。また、遷移金属酸化物系ナノシートの表面修飾による元素ブロックの作製については、有機化合物との高い反応性が知られている 2 層構造を有する H 型イオン交換性層状ペロブスカイト ( $\text{HLaNb}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (HLaNb)) と  $[\text{Nb}_6\text{O}_{17}]^{4-}$  シートと水和状態の異なる  $\text{K}^+$  イオンから構成されており、 $\text{K}^+$  イオンが水和されているため反応性が高い層間(層間 I)と  $\text{K}^+$  イオンが水和されていないため反応性が低い層間(層間 II)が積層方向に交互に存在している層状六ニオブ酸 ( $\text{K}_4\text{Nb}_6\text{O}_{17} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (KNb)) を用い、ナノシート型元素ブロック作製のための表面修飾手法の開発を

ターゲットとした。

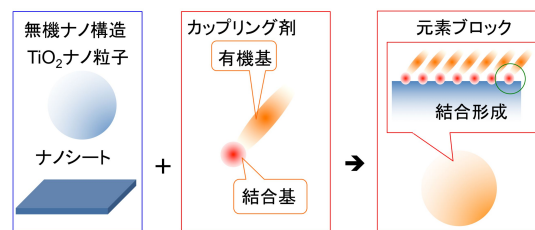


図1 本研究の概要

### 3. 研究の方法

$\text{TiO}_2$  ナノ粒子の作製は、Urea Hydrogen Peroxide (UHP) と四塩化チタンを原料として  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  を用いたソルボサーマル条件下で行った。無機ナノ粒子としては、ルチル型  $\text{TiO}_2$  の水分散液とメタノール分散液を用いた。無機ナノシート型元素ブロックの作製には、HLaNb あるいは KNb の層間化合物あるいはグラフト型有機誘導体を中間体として用いた。表面修飾剤としては、リン系カップリング剤として有機ホスホン酸やリン酸エステルを、アルコールとしてフルオロアルコールを用いた。

### 4. 研究成果

(1) 酸化剤を用いた四塩化チタンからの  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の作製

X 線回折分析とラマン分光分析の結果から、生成物はアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  であることが明らかとなった。透過型電子顕微鏡の観察結果から、生成物の粒径は約 5 nm であり、X 線回折線のブロードニングやラマン分光分析結果もナノ粒子の生成を支持していた。IR 及び固体 NMR の結果から、UHP に含まれている尿素が  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子表面に存在していることが明らかとなり、これが高い水への分散性をもたらしていると考えられた。これらの結果は酸素量を限定することにより、元素ブロックの骨格となる酸化物ナノ粒子を合成する手法の有効性を示すものである。

(2) ルチル型  $\text{TiO}_2$  の表面処理によるナノ粒子型元素ブロックの作製

$\text{TiO}_2$  ナノ粒子の水分散液を用い元素ブロックを作製する手法として、分散媒を *N*-メチルホルムアミド(NMF)に交換し、*n*-オクチルホスホン酸による処理を行った。IR 及び固体 NMR の結果から、*n*-オクチルホスホン酸基が表面にグラフトされていることがわかった。また、分散媒置換やホスホン酸での表面修飾を通して、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子が大きな凝集体を形成することはなかった。

四塩化チタンとジイソプロピルエーテルから非水ゾル-ゲル法で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子は、表面に  $\text{Ti-Cl}$  基や  $\text{Ti-O}^i\text{Pr}$  基を有しているため、通常の  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子より高い反応性を有すると考えられる。[2]そこで、非水ゾル-ゲル法で作製した  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  分散液を用い、*n*-オクチルホスホン酸のグラフト反応を行った。IR 及び固体 NMR の結果から、グラフト反応は室温で進行することから、 $\text{TiO}_2$  ナノ粒子の表面状態の制御が元素ブロック作製に有効であることが明らかとなった。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のメタノール分散液を用い、メタノール中でリン酸オレイルによる表面修飾を達成した。IR 及び固体 NMR の結果は、リン酸オレイル基が表面にグラフトされていることを示していた。動的光散乱法により粒径を測定したところ、メジアン径は 16.1 nm であり、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子のメタノール分散液の値から若干増加していた。

TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の水分散液を用い水層と有機層の界面を反応場とする液-液二相系の表面修飾反応に着目し、反応中の相間移動によりナノ粒子の凝集を抑えた均一な表面修飾を試みた。TiO<sub>2</sub> 水分散液にリン酸オレイルを溶解させたトルエンを加えて水/トルエンの液-液界面を形成させ、室温で攪拌した。反応開始 8 時間後には水相は透明になり、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子はトルエン相に完全に移動した。IR 及び固体 NMR の結果から、リン酸オレイル基が表面にグラフトされていることがわかった。リン酸オレイルはモノエステルとジエステルの混合物であるが、モノエステルが選択的に表面にグラフトされていることがわかった。

これらの元素ブロックを応用するために、A03 班松川と連携し、TiO<sub>2</sub> ナノ粒子型元素ブロックを分散させたポリマーフィルムの透過率や屈折率を測定し、散乱が大きなフィルムについては A01 班渡辺と連携して透過率を測定した。その結果、いずれも高い透過率を示すとともに、添加量に対応する屈折率の増加が観測されており、高屈折率元素ブロックが作製されたことがわかった。

ポリマー鎖を TiO<sub>2</sub> ナノ粒子にグラフトさせるために、表面開始原子移動ラジカル重合 (SI-ATRP) 開始基をもつ有機ホスホン酸をイソデシルリン酸と共に TiO<sub>2</sub> ナノ粒子表面にグラフトさせた後、SI-ATRP によるポリメチルメタクリレート (PMMA) 鎖の生長を行った。反応時間とともに鎖長は増加し、サイズ排除クロマトグラフィーで求めた分子量分布が狭いことから、リビング重合が進行したことがわかった。

A03 班松川と連携し、この元素ブロックを分散したメタクリル酸メチルのバルク重合を行なったところ、5 mm 厚の透明なバルク体の作製に成功した。最大添加量 (6.3 vol%) のサンプルで、屈折率は PMMA から 0.074 増加した。

(3) ナノシートの表面処理による 2 次元構造を有する元素ブロックの作製

HLaNb の表面にデカノールを修飾した有機誘導体と 1H, 1H, 2H, 2H-ペルフルオロデカノールとの反応により、フルオロアルキル基を表面にグラフトした。IR 及び固体 NMR の結果からグラフト反応の進行が確認された。これをアセトニトリル中で超音波処理することにより、剥離させてナノシート型元素ブロックを作製した。ナノシート型元素ブロックの疎水的性質を明らかにするため、A03 班の西野、松川と連携し、ナノシート型元素ブロックをエポキシ樹脂中に分散させた。自立膜を作製し、水の吸収速度を測定したところ、エポキシ樹脂単体と比べて水の吸収速度が大きく低下していた。

代表的温度応答性高分子である Poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) は、下

限臨界溶液温度 (LCST) で相転移を起こし、LCST より低温では親水性を、高温では疎水性を示すことが知られている。そこで、HLaNb の表面から PNIPAAm 鎖を SI-ATRP 法により生長させ、さらに生成物を剥離させることで温度応答性有機-無機ハイブリッドナノシートを作製した。HLaNb の表面にデカノールを修飾した有機誘導体を中間体として、ATRP 開始基を有するホスホン酸と反応させた後、*N*-isopropylacrylamide とビニルピロリドンを共重合することで P(NIPAAm-*co*-VP) 修飾体を得て、これを水に分散することにより分散液を得た。AFM による観察より、生成物は厚さ 25 nm 程度のナノシート構造を有していることがわかった。得られた分散液の透過率の温度依存性を測定したところ、34 から透過率が減少し、濁った状態となった。これはポリマー鎖が疎水性となりナノシート同士が凝集していることを示しているが、より大きな凝集体の形成による沈殿の生成は認められなかった。懸濁液を冷却すると透過率は上昇し、加熱前の状態に戻った。本プロセスはヒステリシスを示していたが、これは冷却過程でのナノシートの拡散の影響と考えられる。

層状六ニオブ酸カリウム KNb の構造の特徴を活かし、単層構造と二層構造の二種類のナノシート型元素ブロックの作製を行った。両方の層間の K<sup>+</sup>イオンがドデシルアンモニウムイオンと交換されている層間化合物を中間体に用いると、X 線回折分析、IR、及び固体 NMR の結果から、層間 I, II 両方でグラフト反応が進行して有機誘導体が生成したことがわかった。一方、層間 I の K<sup>+</sup>イオンだけがジオクタデシルジメチルアンモニウムイオンと交換されている層間化合物を中間体として用いると、X 線回折分析、IR、及び固体 NMR の結果から、層間 I の層表面だけが修飾された有機誘導体が生成したと推定された。これらの有機誘導体をアセトニトリル中で超音波処理し、ナノシート分散液を得た。透過型電子顕微鏡観察より、いずれの試料でもコントラストの弱いシート構造が観察され、それらの電子回折像は、[Nb<sub>6</sub>O<sub>17</sub>]<sup>4-</sup> 構造に帰属できた。さらに、AFM においても同様にシート構造が観察され、その厚さは、層間 I, II を PPA で修飾した有機誘導体では単層構造ナノシートに相当する値 (約 2.1 nm) であり、層間 I を PPA で修飾した有機誘導体では、二層構造ナノシートに相当する値 (約 2.9 nm) であった。ナノシート型元素ブロックの分散性を調査するため、A03 班の松川と連携し、ナノシート型元素ブロックをエポキシ樹脂中に分散させたところ、いずれのナノシート型元素ブロックもエポキシ樹脂中に良好に分散し、元素ブロックの構造の違いによる分散性の違いは認められなかった。

#### 引用文献

- Y. Chujo and K. Tanaka, Bull. Chem. Soc. Jpn., 88, 2015, 633-643.  
A. Aboulaich, O. Lorret, B. Boury, P. H. Mutin, Chem. Mater., 21, 2009, 2577-2579.

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 19件)

Zapico Julian, Shirai Marie, Sugiura Ryo, Idota Naokazu, Fueno Hiroyuki, Tanaka Kazuyoshi, Sugahara Yoshiyuki. Borophosphonate cages as element-blocks: ab initio calculation of the electronic structure of a simple borophosphonate,  $[\text{HPO}_3\text{BH}]_4$ , and synthesis of two novel borophosphonate cages with polymerizable groups. Chem. Lett.

査読有、Vol. 46、No. 2、2017、181-184  
DOI: 10.1246/cl.160913

Takahashi Shiori, Hotta Shuhei, Watanabe Akira, Idota Naokazu, Matsukawa Kimihiro, Sugahara Yoshiyuki. Modification of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles with oleyl phosphate via phase transfer in the toluene water system and application of modified nanoparticles to cyclo-olefin-polymer-based organic inorganic hybrid films exhibiting high refractive indices. ACS Appl. Mater Interfaces.

査読有、Vol. 9、No. 2、2017、1907-1912  
DOI: 10.1021/acsami.6b13208

Maeda Satoshi, Fujita Masato, Idota Naokazu, Matsukawa Kimihiro, Sugahara Yoshiyuki. Preparation of transparent bulk  $\text{TiO}_2$ /PMMA hybrids with improved refractive indices via an in situ polymerization process using  $\text{TiO}_2$  nanoparticles bearing PMMA chains grown by surface-initiated atom transfer radical polymerization. ACS Appl. Mater Interfaces.

査読有、Vol. 8、No. 50、2016、34762-34769  
DOI: 10.1021/acsami.6b10427

Ohshita Hironori, Ito Machi, Idota Naokazu, Mehdi Ahmad, Boury Bruno, Sugahara Yoshiyuki. Intercalation of *n*-alkylamines and alkylene diamines into carboxyl functionalized lamellar-type silsesquioxane. J. Ceram. Soc. Jpn.

査読有、Vol. 124、No. 10、2016、1090-1093  
DOI: 10.2109/jcersj2.16161

Idota Naokazu, Fukuda Satoshi, Tsukahara Takehiko, Sugahara Yoshiyuki. Preparation of thermoresponsive nanosheets exhibiting phase transitions in water via surface modification of

layered perovskite nanosheets with poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAAm).

Chem. Lett.

査読有、Vol. 44、No. 2、2015、203-205  
DOI: 10.1246/cl.140956

Toihara Nagisa, Yoneyama Yoriyoshi, Shimada Akira, Tahara Seiichi, Sugahara Yoshiyuki. Intercalation of triethylphosphine oxide bearing a phosphoryl group into Dion-Jacobson-type ion-exchangeable layered perovskites.

Dalton Trans.

査読有、Vol. 44、No. 7、2015、3002-3008  
DOI: 10.1039/C4DT02230K

Fujita Masato, Idota Naokazu, Matsukawa Kimihiro, Sugahara Yoshiyuki. Preparation of oleyl phosphate-modified  $\text{TiO}_2$ /poly(methyl methacrylate) hybrid thin films for investigation of their optical properties.

J. Nanomater.

査読有、Article ID 297197、2015  
DOI: 10.1155/2015/297197

Asai Yuta, Ariake Yusuke, Saito Hitomi, Idota Naokazu, Matsukawa Kimihiro, Nishino Takashi, Sugahara Yoshiyuki. Layered perovskite nanosheets bearing fluoroalkoxy groups: their preparation and application in epoxy-based hybrids.

RSC Adv.

査読有 Vol. 4、No. 51、2014、26932-26939.  
DOI: 10.1039/C4RA01777C

Kimura Nanako, Kato Yumi, Suzuki Ryoko, Shimada Akira, Tahara Seiichi, Nakato Teruyuki, Matsukawa Kimihiro, Hubert P. Mutin, Sugahara Yoshiyuki. Single- and double-layered organically modified nanosheets by selective interlayer grafting and exfoliation of layered potassium hexaniobate.

Langmuir

査読有、Vol. 30、No. 4、2014、1169-1175  
DOI: 10.1021/la404223x

Kobayashi Manabu, Saito Hitomi, Boury Bruno, Matsukawa Kimihiro, Sugahara Yoshiyuki. Epoxy-based hybrids using  $\text{TiO}_2$  nanoparticles prepared via a non-hydrolytic sol-gel route.

Appl. Organomet. Chem.

査読有、Vol. 27、No. 11、2013、673-677  
DOI: 10.1002/aoc.3027

Watanabe Naoko, Kaneko Taichi, Uchimaruru Yuko, Yanagida Sayaka, Yasumori Atsuro, Sugahara Yoshiyuki. Preparation of water-dispersible TiO<sub>2</sub> nanoparticles from titanium tetrachloride using urea hydrogen peroxide as an oxygen donor.

CrystEngComm.

査読有、Vol.15、No.48、2013、10533-10540

DOI: 10.1039/C3CE41561A

Kaneko Taichi, Kamochi Yoshitaka, Yamamoto Hiroyuki, Matsukawa Kimihiro, Sugahara Yoshiyuki. Preparation of epoxy-based hybrid films from an aqueous TiO<sub>2</sub> dispersion via solvent exchange and surface modification with *n*-octylphosphonic acid.

Compos. Interfaces.

査読有、Vol. 19 No. 9、2012、593-601

DOI: 10.1080/15685543.2012.762876

〔学会発表〕(計 75件)

菅原義之、Preparation of cellulose diacetate/niobate nanosheets bearing covalent bonds at the interface and their mechanical properties, 9th International Conference on Green Composites, 2016年11月3日、神戸大学 百年記念館

杉浦遼、層状 FeOCl からのイミダゾリウム塩を固定化したナノシートの作製、日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム、2016年9月9日、広島大学 東広島キャンパス

金田康平、C-ON 結合を有する TiO<sub>2</sub> ナノ粒子を用いた自己修復ポリマーの作製、第 34 回無機高分子研究討論会、2015年11月6日、東京理科大学記念講堂

比嘉彩人、TiO<sub>2</sub> 表面に対するメタクリロイル基の固定化、第 3 回 JACI/GSC シンポジウム、2014年5月23日、東京国際フォーラム

〔図書〕(計 2件)

井戸田 直和、菅原 義之 他、情報機構、ナノ粒子の表面修飾と分析評価技術、2015、425頁 275-283、

菅原義之、井戸田直和 他、シーエムシー出版、元素ブロック高分子 有機-無機ハイブリッド材料の新概念、2015、270頁 65-72、

〔その他〕

ホームページ等

<http://waseda-sugahara-lab.jp/>

アウトリーチ活動

平成 25 年度

10年後の君達の未来と化学@京都、京都工芸繊維大学、2013年8月7日

平成 26 年度

10年後の君達の未来と化学@京都、京都工芸繊維大学、2014年8月6日

平成 27 年度

10年後の君達の未来と化学@京都、京都工芸繊維大学、2015年8月6日

平成 28 年度

10年後の君達の未来と化学@京都、京都工芸繊維大学、2016年8月5日

6. 研究組織

(1)研究代表者

菅原 義之 (SUGAHARA, Yoshiyuki)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：50196698

(2)研究分担者

井戸田 直和 (IDOTA, Naokazu)

早稲田大学・理工学術院研究所・助教

研究者番号：60451796

(平成 25 年度より研究分担者)

(3)研究協力者

Prof. Bruno BOURY

Institut Charles Gerhardt de Montpellier (フランス)・Professor

Dr. Hubert MUTIN

Institut Charles Gerhardt de Montpellier (フランス)・CNRS Director

斉藤 ひとみ (SAITO, Hitomi)

早稲田大学理工学術院・助手

(平成 24 年度研究協力者)