

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年9月2日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K13631

研究課題名(和文) 極薄酸化物層の超長周期秩序水和構造の形成と機能探索

研究課題名(英文) Formation of ultralong ordered hydration structure of molecularly thin oxide layers and its application

研究代表者

佐々木 高義 (Sasaki, Takayoshi)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・拠点長

研究者番号：70354404

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：層状チタン酸化物および層状ペルブスカイトニオブ酸化物の板状結晶がアミンや有機アンモニウムイオン水溶液中で巨大水和膨潤し、層間距離が数nm～100nm超まで大きく拡大することを見出した。次にこれら膨潤結晶を含む溶液を浸透することで単層剥離していく過程を明らかにした。さらに得られた単層ナノシートが水溶液中で平行に配列し、電解質濃度を低減させていくとその間隔は数百nmに達し、極めてユニークな超長周期配列が形成されることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機層状結晶が大きな水和膨潤現象を示すことは、一部の粘土鉱物を除いて知られていなかった。今回、層状遷移金属酸化物が水溶液中でその層間隔が100nmを超える極めて大きな膨潤反応を示すことを明らかにしたことは、現象そのものの特異性に加え、剥離ナノシート化していく過程を理解する上で学術的に大きな意義がある。さらに得られた酸化物ナノシートが可視光を干渉できるレベルの超長周期構造を形成することも基礎科学的に大変興味深い現象であるとともに、得られる構造色を活用した応用展開も期待される。

研究成果の概要(英文)：We showed that platelet crystals of layered metal oxides undergo accordion-like massive swelling in aqueous solutions of amines and organoammonium ions. The interlayer separation expanded to several nm to over 100 nm, depending on their concentration. These swollen crystals could be disintegrated into molecularly thin 2D oxide layers by applying some external force. The resulting oxide nanosheets formed a unique lamellar structure with a huge intersheet separation, which reached several hundreds nm after removing the electrolyte used for exfoliation.

研究分野：ナノマテリアル

キーワード：遷移金属層状酸化物 酸化物ナノシート 巨大水和膨潤 長周期配列 構造色

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 1. 研究開始当初の背景

グラフェンにより2次元ナノ物質の魅力が広く認知され、カルコゲナイドをはじめとした類似の2次元構造を持つナノ物質にも研究が急速な広がりを見せている。このような中で、酸化物ナノシートは組成、構造のバラエティーにおいて他の物質系を凌駕する素地を持っており、酸化物以外では実現できない誘電性や強磁性など特異な電子、磁気、光学物性を発揮するという重要な側面を有するため、“Beyond Graphene”の有力な物質群として注目を集めている。本研究者は90年代半ばより層状酸化物の水溶液中での膨潤反応を利用して、層1枚にまでバラバラに剥離するプロセスを活用し、これまでに多彩な機能を発揮する多くのナノシートの合成してきた

(Invited Review articles; Adv Mater 2010, Chem Rev 2014)。さらにこれらをビルディングブロックとしてナノレベルで精密に累積、複合化して、多様なナノ構造(ナノ薄膜、ナノ複合体等)を構築することにより、並外れた誘電性や光触媒性を発揮する機能性材料やデバイスを実現できることを示してきた(Invited Review articles; Adv Mater 2012, Acc Chem Res 2015)。本研究提案時においては、これらの機能開発研究(酸化物ナノシートだけでなく、グラフェンをはじめ2次元物質全般)は、そのほとんどがナノレベルでの集積構造をベースとしており、メソレンジでの配列制御に基づく機能発現の試みはほとんど皆無であると言って良い状況にあった。チタンやニオブ系酸化物ナノシートは高屈折率、高誘電性であり、これらを数十～数百nm間隔の超長周期で秩序配列することができれば、紫外～可視光との干渉や異方性の付与などにより、これまで実現されていない斬新な機能の実現が期待される。我々は本研究の提案の直前に、層状酸化物結晶がアミン水溶液中でアコーディオンのように100倍もの水和膨潤を示すこと(Nat Commun, 4, 1632, 2013; JACS, 136, 5491 2014)や強磁場下で液晶ラメラ構造(数十nm間隔)を形成すること(Nature, 517, 68, 2015)を見出し、上記の観点からの研究を開始するのに好適なシーズを手にしつつあった。

### 2. 研究の目的

本研究では、チタンならびにニオブ酸化物の極薄2次元結晶を水溶液中において数十～数百nmの巨大間隔で秩序配列させる新技術を確立し、得られるメソ構造体をベースとして新奇な機能性発現の可能性を探求することを目的とした。そのために層状金属酸化物の巨大水和膨潤結晶ならびにそれを単層剥離して得られる酸化物ナノシートを対象とし、溶液中での化学性の制御ならびに磁場印加などにより、分子レベルの薄さの2次元酸化物層の超長周期秩序配列を実現するプロセスを確立することを第一の目標とした。次にこのユニークなメソ構造をヒドロゲルとして固定化し、高屈折率、誘電性など酸化物独特の特異な電子、光学、機械的機能を持った酸化物ナノシートのメソ配列構造を設計し、特異なフォトニック結晶、異方性ソフトマテリアルなどの基盤となる斬新な機能の発現に挑戦することを目的として研究を開始した。

### 3. 研究の方法

本研究目的を達成するため、(1)フラックス法等を用いて育成したチタンならびにニオブ系層状酸化物結晶についてアミンなどを含む水溶液を様々な条件下で作用させ、その水和膨潤挙動について調べた。(2)該結晶を層1枚にまでバラバラに剥離して得られる酸化物ナノシートの単分散コロイド溶液について、そのコロイド性の制御、外場印加などによりメソレンジでの配列挙動を調べ、その制御法を確立することを検討した。(3)1～2で得られる巨大水和膨潤結晶およびメソラメラ構造体について、ヒドロゲル内に固定化するなどの処理を適宜行い、光学的特性をはじめとした各種機能を調べるという流れで研究を進めた。

#### 4. 研究成果

本研究の第一段階として、メソ秩序構造のビルディングブロックとして取り扱う極薄2次元酸化物の母相となる層状チタンならびにニオブ酸化物の単結晶サンプルをフラックス法により合成した。具体的には $\text{KMnO}_4$ または $\text{KCl}$ をフラックスとして共存させ原料を $1100^\circ\text{C}$ で加熱することにより $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ を、また $\text{K}_2\text{SO}_4$ 中で $1200^\circ\text{C}$ から徐冷することによって $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ を合成した。得られたサンプルはいずれも透明で板状の晶癖を呈し(図1)、粉末XRD測定から目的物の単一相であることが確認できた。

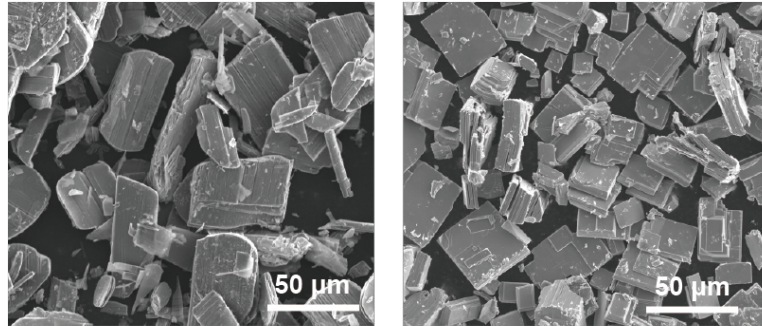


図1  $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}\text{O}_4$ (左)と $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (右)のSEM像

次にこれらのサンプルを酸水溶液に接触させたところ、層状構造を保持したままアルカリ金属イオンが抽出され、 $\text{H}_{1.07}\text{Ti}_{1.73}\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ および $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ で示される一種の固体酸に変換されることを確認した。得られたサンプルを水酸化4級アルキルアンモニウム(TMA, TEA, TPA, TBA)水溶液に浸漬したところ、イオン濃度に依存してサンプルの体積が数十倍にも顕著に膨張する様子が認められた(図2)。サンプルを光学顕微鏡で観察した結果、板状結晶が厚み方向にアコーディオンのように大きく伸長していることが確認され、その度合いは巨視的なサンプル体積の変化とよく対応していた。さらに膨張したサンプルについてX線小角散乱(SAXS)の測定を行なった結果、隣接する酸化物層の間隔がやはりイオン濃度に依存して数倍~数十倍に大きく拡大していることがわかった。特に希薄溶液中では100 nmに達する巨大な層間隔が観測された。この大きな膨潤は厚み1~2 nmの酸化物層がメソレンジの極めて大きな一定間隔で平行に配列した特異なラメラ構造が生成したことを意味していると言える。また興味深い特徴として、その膨潤度はイオンの種類、サイズには依存せず、その濃度により支配されることが分かった。またω-アミノ酸を用いても同等な大きな膨潤が誘起されることが分かった。この場合は溶液のpHは7付近で中性であり、水酸化4級アルキルアンモニウムなどの強塩基性溶液と比べて穏和な条件であるなど利点が考えられる。

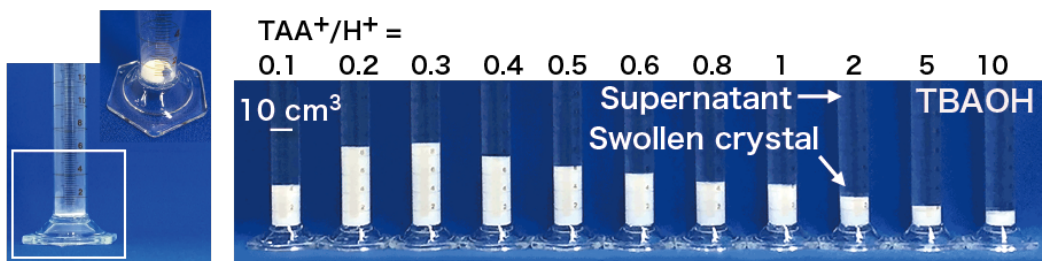


図2 様々な濃度のTBAOH水溶液中で膨潤反応した $\text{HCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10} \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ の様子

上記の4級アルキルアンモニウムイオンにより大きく水和膨潤させた結晶サンプルに機械的振盪を加えたところ、単層剥離が進行し、コロイド溶液化した。TMA, TEAで膨潤させた結晶からは横サイズが10  $\mu\text{m}$ 前後で、シャープなエッジを持つ大型のナノシートが得られるのに対して、

TPA, TBA膨潤サンプルからはサブミクロンサイズの不定形ナノシートが得られることが分かった(図3)。この傾向は層状チタン酸化物、層状ペロブスカイトの両方に共通していた。サイズの大きな四級アルキルアンモニウムイオン (TPA, TBA) による膨潤結晶の単層剥離時に見られる顕著なナノシート破断現象について詳しく検討し、酸化物層表面でこれらのイオンが隣接したイオンと親油基相互作用することにより機械的シアを高めるためとの推論に至った。この考察に基づき親油基相互作用を軽減するために水溶液中ではなく、DMSOなどの有機溶媒中で剥離を試みたところ、大型ナノシートが得られることが確認され、上記考察の妥当性が示された。膨潤試薬、溶媒により得られるナノシートのサイズ、形状が変化することは新しい知見であり、今後のナノシートの制御合成に役立つ重要な知見といえる。

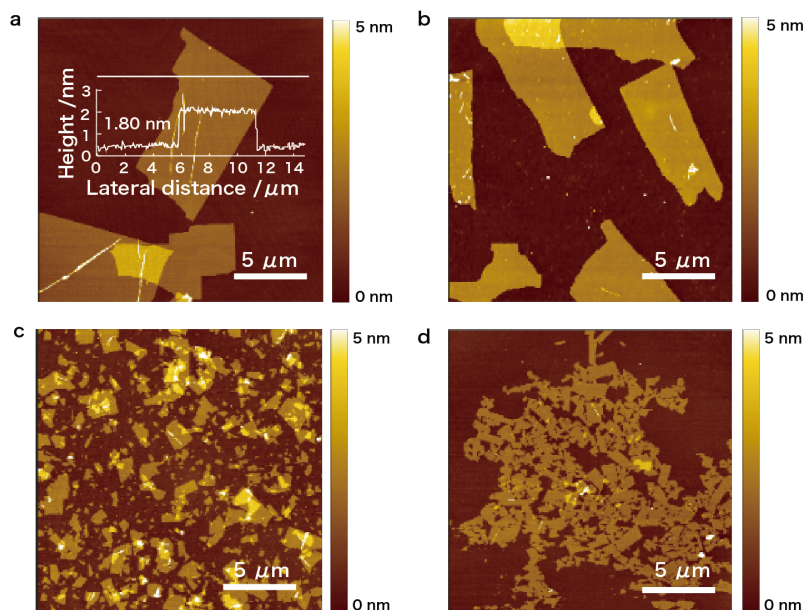


図3 a) TMA, b) TEA, c) TPA, d) TBAで剥離したナノシートのAFM像

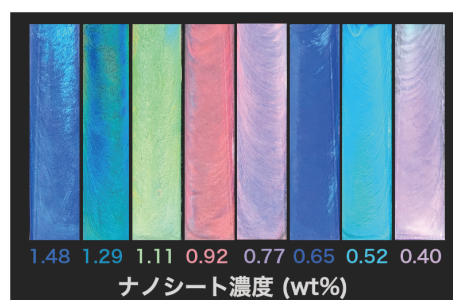


図4 ナノシート濃度による色調の変化 ( $\text{Ti}_{0.8}\text{O}_2^{0.8-}$ ナノシート)

得られた酸化物ナノシートの分散ゾルはラメラ液晶性を示し、特徴的な光学的外観を呈した。これはナノシートが溶液中で一定の間隔で平行に配列する性質を示すことを意味している。SAXS測定を行なった結果、ナノシート間隔は四級アルキルアンモニウムイオンに依存して数nm~数百nmの広い範囲で変化することがわかった。特に低濃度域では100 nmを超える驚異的な超長周期配列が実現された。これらの酸化物ナノシートは高い屈折率を持つことと相まって、ナノシートコロイド溶液は鮮やかな構造色を示した(図4)。これらのコロイド溶液に強磁場を印可すると酸化チタンナノシートは磁場に垂直に、ペロブスカイト型ナノシートは平行に配向することが確認された。この磁場配向性は極薄酸化物層(ナノシート)の超長周期配列と機能開発に関連して、重要な課題であるため、異なった組成、構造を持つ類縁のナノシート ( $\text{TiNbO}_5$ ,  $\text{Ti}_2\text{NbO}_7$ ,

Ti5NbO14) を合成し調べたところ、いずれも磁場に平行に整列することがわかった。

上記の検討を通じて得られた2種類の極薄酸化物質層のメソスケール構造である巨大水和膨潤結晶ならびにラメラ液晶にビニルモノマーを添加し、紫外光を照射したところ、酸化物質ナノシートの光触媒効果により生成するラジカルにより重合が促進され、ヒドロゲルが形成された(図5)。これらのゲルネットワーク中には巨大膨潤結晶またはナノシートラメラ構造がほぼそのままの形で内包されていることが確認された。ヒドロゲル中に内包されることにより膨潤結晶は安定性が著しく高まり、1M HCl水溶液中に浸漬しても膨潤状態を保つことができることがわかった。またナノシートラメラ構造が内包されたヒドロゲルでは極めて大きな機械的強度異方性が実現されることが明らかになった。また数百nm間隔で配列したラメラ液晶構造は上記のように構造色を示すが、これをそのままゲル化することが可能であり、得られたゲルに外力を加えて外形を圧縮、緩和させると、ナノシートの間隔が変化することに対応して構造色が可逆的に変化する様子も見られた。

また新しい層状ホストへの展開として、層状ゼオライトの挙動を調べた。MWW型構造を有する層状ゼオライトをTBAOH水溶液と接触させたところ、サンプルの嵩が大きく膨張する様子が認められ、SAXSで調べた結果、層間距離が反応前の2.5nmから、濃度に依存して5.3~6.2nmへと拡大していることが確認された。この大きな層間拡大はTBAイオンの侵入だけでは説明されず、酸化物質系と同様な巨大水和膨潤が誘起された結果であると結論された。この膨潤サンプルを振盪することにより、多孔質2次元ゼオライトナノシートが得られた。

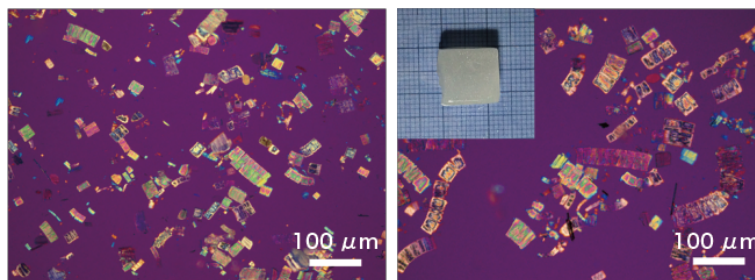


図5 TMAOH水溶液中(左)とDMAゲル(右)中の膨潤結晶

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Y. Song, N. Iyi, T. Hoshide, T. C. Ozawa, Y. Ebina, R. Ma, S. Yamamoto, N. Miyamoto, T. Sasaki, “Massive Hydration-driven Swelling of Layered Perovskite Niobate Crystals in Aqueous Solutions of Organo-ammonium Bases” Dalton Trans. 2018, 47, 3022-3028. (査読有)
- ② K. Sano, Y. O. Arazoe, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, T. Aida, “Extra-Large Mechanical Anisotropy of a Hydrogel with Maximized Electrostatic Repulsion between Cofacially Aligned 2D Electrolytes” Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 12508-12513. (査読有)
- ③ Z. Sun, Y. Yamauchi, F. Araoka, Y. S. Kim, J. Bergueiro, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, T. Aida, “An Anisotropic Hydrogel Actuator Enabling Earthworm-Like Directed Peristaltic Crawling” Angew. Chem. 2018, 130, 15998-16002. (査読有)
- ④ X. Wang, X. Li, S. Aya, F. Araoka, Y. Ishida, A. Kikkawa, M. Kriener, Y. Taguchi, Y. Ebina, T. Sasaki, S. Koshiya, K. Kimoto, T. Aida, “Reversible Switching of the Magnetic Orientation of Titanate Nanosheets by Photochemical Reduction and Autoxidation” J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 16396-16401. (査読有)
- ⑤ K. Sano, Y. S. Kim, Y. Ishida, Y. Ebina, T. Sasaki, T. Hikima, and T. Aida, “Photonic Water Dynamically Responsive to External Stimuli” Nat. Commun. 2016, 7, 12559. (査読有)

[学会発表] (計 15 件)

- ① Y. Song, N. Iyi, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki, “Swelling and Delamination Behaviors

- of Layered Transition Metal Oxide with a Series of Quaternary Ammonium Ions” The 2nd International Symposium on Chemistry of Nanomaterials, 2019
- ② ソン イェジ、井伊伸夫、海老名保男、馬仁志、佐々木高義、“Swelling and Delamination Behaviors of Layered Perovskite Niobate Crystals with a Series of Quaternary Ammonium Ions” 日本化学会第99春季年会, 2019
  - ③ T. Sasaki, “Swelling to Delamination of Layered Metal Oxides into 2D Nanosheets and Their Layer-by-Layer Reassembly into Functional Systems” 7th International Workshop on Layered Materials, (招待講演)(国際学会), 2018
  - ④ 五十嵐 尚紀、佐野 航季、海老名 保男、佐々木 高義、石田 康博、相田 卓三, “無機ナノシート間の静電反発力制御によるヒドロゲルの構造転移: 構成要素間の引力および反発力が支配する2種類のゲル化機構” 日本化学会 第98春季年会, 2018
  - ⑤ Y. Song, N. Iyi, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki, “Hydration-Driven Swelling and Exfoliation Behaviors of a Layered Perovskite Niobate in Four Tetraalkylammonium Hydroxide Solutions” Tsukuba Global Science Week 2017 (国際学会), 2017
  - ⑥ T. Sasaki, “2D Oxide Nanosheets: Synthesis, Assembly and Applications” Workshop on the Chemistry of 2D Materials (招待講演)(国際学会), 2017
  - ⑦ 五十嵐 尚紀、佐野 航季、海老名 保男、佐々木 高義、石田 康博、相田 卓三, “無機ナノシート間の静電反発力制御による可逆な反発ゲル-引力ゲル相転移挙動” 日本化学会秋季事業 第7回CSJ化学フェスタ2017, 2017
  - ⑧ 佐野 航季、海老名 保男、佐々木 高義、石田 康博、相田 卓三, “無機ナノシートの超巨大周期構造とその時空間パターン形成” 第66回高分子討論会, 2017
  - ⑨ 佐野 航季、海老名 保男、佐々木 高義、石田 康博、相田 卓三, “無機ナノシートからなる動的フォトニック構造体とその時空間パターン形成” 第68回コロイドおよび界面化学討論会, 2017
  - ⑩ 佐野 航季、海老名 保男、佐々木 高義、石田 康博、相田 卓三, “静電反発力を利用した超巨大周期構造からなる動的フォトニック構造体” 2017年日本液晶学会討論会, 2017
  - ⑪ 井上 和樹、井伊 伸夫、ソンイェジ、藤本 憲次郎、佐々木 高義、“アミノ酸の包接による層状ペロブスカイト酸化物結晶の巨大水和膨潤” 第67回コロイドおよび界面化学討論会, 2016年09月22日~2016年09月24日, 北海道教育大学旭川校(北海道、旭川市)
  - ⑫ Y. Song, N. Iyi, Y. Ebina, R. Ma, T. Sasaki, “Massive Hydration-Driven Swelling of a Layered Perovskite Niobate in Aqueous Solutions Containing Various Organoammonium Ions” Tsukuba Global Science Week, 2016年09月17日~2016年09月19日, つくば国際会議場(茨城県、つくば市)
  - ⑬ Z. SUN, Y. YAMAUCHI, Y. S. KIM, 佐々木 高義, 石田 康博, 相田 卓三, “Light-Powered Hydrogel Actuators Embedded with Anisotropic Electrostatics and Photothermal-Conversion Mechanisms” 第65回高分子討論会, 2016年09月14日~2016年09月16日, 神奈川大学 横浜キャンパス(神奈川県、横浜市)
  - ⑭ Y. Song, N. Iyi, Y. Ebina, R. Ma, N. Miyamoto, T. Sasaki, “Massive Hydration-Driven Swelling and Exfoliation of a Layered Perovskite Niobate in Aqueous Solutions Containing Quaternary Ammonium Hydroxides” RIKEN CEMS Topical Meeting 2016, 2016年09月07日~2016年09月08日, 理化学研究所 和光地区(埼玉県、和光市)
  - ⑮ T. Sasaki, “Artificial Layered Systems” Reconstructed with 2D Nanosheets and Function Design” VI. INTERNATIONAL WORKSHOP ON LAYERED MATERIALS (招待講演)(国際学会), 2016年09月05日~2016年09月09日, Kutna Hora, チェコ

[産業財産権]

○出願状況(計 1件)

名称: ナノシートを含むNMR測定用配向剤

発明者: 佐々木高義、内田紀之、海老名保男、リチャオチュ、孫志方、山口若樹、相田卓三、石田康博、上野堅登

権利者: 国立研究開発法人 物質・材料研究機構、国立研究開発法人 理化学研究所

種類: 特許

番号: 特願2017-105022号

取得年: 2017年

国内外の別: 国内

○取得状況(計 0件)

※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。