

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21241

研究課題名(和文) ヤヌスナノシートで安定化したエマルションの新奇な液-液界面の反応場としての可能性

研究課題名(英文) Possibility of emulsions stabilized with Janus nanosheets as novel reaction fields with liquid-liquid interfaces

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) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：六ニオブ酸カリウム三水和物が、2種類の反応性の異なる層間(層間Iと層間II)が積層方向で交互に存在するユニークな層状構造を有することを利用し、層間Iの層表面をフェニルホスホン酸で、層間IIの層表面をリン酸でそれぞれ修飾した後剥離することにより、水分散性ヤヌスナノシートを作製した。得られた水分散性ナノシートは水-トルエン二相系でoil-in-water型エマルションを形成した。ヤヌスナノシートで形成したエマルションでon water reactionを行なったところ、液-液界面が優れた反応場であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エマルションは、水と油(有機溶媒)が分散している状態で、一般に界面活性剤を用いて安定化させている。本研究は、ナノシートの表面と裏面に異なる官能基を固定化したヤヌスナノシートを水に分散するように設計し、これを用いて水中に有機溶媒であるトルエンが分散しているエマルションを安定化させた。このエマルションの水とトルエンが直接接触している界面が、界面で起こる反応の優れた反応場であることを示した。

研究成果の概要(英文)：By using the unique layered structure of potassium hexaniobate trihydrate with two types of interlayers with different reactivities, interlayers I and II, which are alternately appear in its stacking direction, water-dispersible Janus nanosheets were prepared via surface modification of interlayers I and II with phenylphosphonic acid and phosphoric acid, respectively, and subsequent exfoliation. The resultant Janus nanosheets formed an oil-in-water emulsion in a biphasic water-toluene system. An "on water reaction" performed in the emulsion formed with Janus nanosheets demonstrated that the liquid-liquid interface of the emulsion is a superior reaction field.

研究分野：ハイブリッド材料化学

キーワード：ヤヌス材料 ナノシート 界面活性 グラフト反応 インターカレーション

1. 研究開始当初の背景

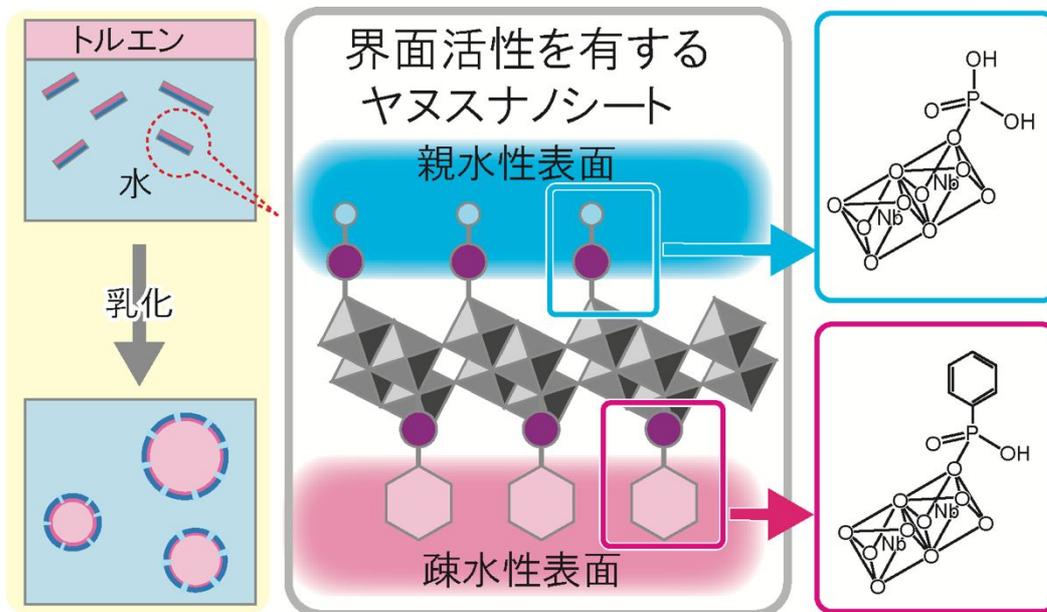
ヤヌス材料は、1つの粒子、ファイバー、シート等に2つの異なる化学的性質が存在する材料であり、近年大きな注目を集めている。[1,2]特にヤヌスナノシートは、異方性が非常に大きいことから特に注目を集めてきた。研究代表者等は、層状六ニオブ酸カリウム三水和物 ($K_4Nb_6O_{17} \cdot 3H_2O$) 構造中で、反応性の高い層間 I と反応性の低い層間 II が積層方向で交互に出現することを利用して、層間 I の層表面と層間 II の層表面をそれぞれ異なる有機ホスホン酸で修飾し、その後剥離することで、ヤヌスナノシートを作製することに成功している。[3]しかしながら、作製したヤヌスナノシートは疎水性が強く、水に分散させることはできなかった。

ヤヌスナノシートは、これまで2種類のケイ素アルコキッドを用いたゾル-ゲル法やグラフェン等のナノシートの選択的修飾により作製されてきた。[1,2]これらのナノシートにおいて、片面が親油性、もう片面が親水性である場合は、2次元構造を有する界面活性剤として働き、エマルションを安定化することが報告されている。[4-9]しかしながら界面活性剤としてのキャラクターゼーションや生成するエマルションの特徴の解明は未だ不十分である。

水と有機溶媒の界面で進行する on water reaction は、水の存在により反応を早く進行させることができることから、注目を集めている。[10]界面を形成させるためには、たとえ不混和な2液を攪拌することが必要である。しかしながら、より安定な液-液界面が形成できれば on water reaction の応用範囲がさらに広がると考えられる。

2. 研究の目的

水分散性ヤヌスナノシートを用いてエマルションを形成させると、ヤヌスナノシートは均一な形ではないため、通常の界面活性剤と異なり、形成するエマルションではヤヌスナノシートが界面を全て覆うことはできないと考えられ、一部の界面では2液が直接接触していると考えられる。そこで本研究では、水分散性ヤヌスナノシートを作製し、まずエマルションを形成させて、ヤヌスナノシートの2次元界面活性剤としての特徴を明らかにする。次いで、ヤヌスナノシートで安定化させたエマルションを用いて on water reaction を行い、直接2液が接している界面の存在とその新奇な界面の反応性を明らかにする。本報告書では、水分散性ヤヌスナノシートの作製とそれを用いて安定化させた oil in water (o/w) エマルションの特徴について述べる。



3. 研究の方法

以前報告した、層状六ニオブ酸カリウム三水和物からの水に分散しないヤヌスナノシートの合成[1]と同様のルートを用い、表面修飾剤をより親水的なフェニルホスホン酸と有機基を持たないリン酸とすることで、水分散性ヤヌスナノシートを作製した。まず層間 I のカリウムイオンをバルキーなジオクタシルジメチルアンモニウムイオンで交換した後、フェニルホスホン酸と反応させ、フェニルホスホン酸基を層間 I の層表面に固定化した。次いで未修飾の層間 II のカリウムイオンをジオクタシルジメチルアンモニウムイオンより小さいドデシルアンモニウムイオンで交換し、その後リン酸と反応させることにより、層間 II の層表面へのリン酸基の固定化を行った。得られた生成物 100 mg を 100 mL の水に分散した後、2時間超音波処理を行い、ヤヌスナノシートの水分散液を得た。超音波処理前の生成物は、マジック回転角回転を用いた ^{31}P 固体高分解能核磁気共鳴分光分析、ICP 発光分光分析で分析した。ヤヌスナノシートは、透過型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡を用いて分析した。表面張力の測定は、Wilhelmy 法で行った。

得られた水分散性ヤヌスナノシートを用い、o/w エマルションを作製した。ヤヌスナノシート

水分散液 10 mL にトルエン 0.2 mL を加え、ホモジェナイザーを用いて乳化させた。得られたエマルションは、光学顕微鏡を用いて観察した。

4. 研究成果

剥離前の生成物に対して各種分析を行った。³¹P 固体高分解能核磁気共鳴分光分析では、固定化されたフェニルホスホン酸基とリン酸基に帰属可能なシグナルが観測された。また、ICP 発光分光分析による組成分析の結果から、層間 I のグラフト可能なサイトの 95% にフェニルホスホン酸基が結合していることがわかった。これに対し、リン酸基は主に層間 II の層表面にグラフトされており（グラフト可能なサイトの 70-75%）、ごく一部は層間 I に存在する可能性があることが推定された（最大グラフト可能なサイトの 5%）。

剥離後の分散液にレーザー光を照射したところ、チンダル現象を示していた。分散しているナノシートを透過型電子顕微鏡で分析したところ、700-800 nm 程度のラテラルサイズのナノシート像が観察された。また、電子線回折のスポットは、*b* 軸入射の[Nb₆O₁₇]⁴⁻層に帰属された。原子間力顕微鏡で調査したナノシートの厚みは 1.9 nm であり、これは単層剥離したナノシートに対応する値であった。以上から、得られたヤヌスナノシートは水中で単層ナノシートとして存在し、層状六ニオブ酸カリウム三水和物の構造に由来する結晶性を有していることがわかった。

ヤヌスナノシートの界面活性を調査するため、ヤヌスナノシート水分散液の表面張力を調査した。ヤヌスナノシートを添加すると徐々に表面張力は減少し、20000 秒後には 59.5 mN m⁻¹ となったことから、ヤヌスナノシートは界面活性を示すことが明らかとなった。ヤヌスナノシートの測定では、通常の界面活性剤と比べると表面張力の減少に多大の時間を要していた。これは、通常の界面活性剤と比べてヤヌスナノシートの質量が非常に大きいためと考えられる。

次に調製した o/w エマルションの液滴の経時変化を光学顕微鏡で観察したところ、特徴的な現象を二つ見出した。一つは、合一した後の液滴の形状が球形ではなく、楕円球状であったことである。形状はゆっくりと球形に向かい変化したが、3600 秒後も完全な球形とはならず、球形度は 0.91 であった。これは合一後すぐに球形となる通常の界面活性剤とは大きく異なる挙動であった。もう一つは、大きい液滴と小さい液滴が近接している場所で観察された、小さい液滴のサイズの減少と大きな液滴の成長であり、これはオストワルド熟成が進行していると解釈できる。熟成速度を計算すると、 $9.2 \times 10^{-22} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ となった。この値は、通常の界面活性剤が形成するエマルションでの値より遥かに大きい値である。

以上の結果から、ヤヌスナノシートで安定化したエマルションは、通常の界面活性剤で安定化したエマルションとは異なる特徴を示すことが明らかとなった。ヤヌスナノシートは、厚みは均一であるが、面の形状はシート毎に異なることから、これらの特徴が観察されたのは、ヤヌスナノシートが水とトルエンの界面で隙間なく単層を形成することが難しいためであると推定される。合一後の球形への変化が非常にゆっくりであったことは、おそらくヤヌスナノシートが一部で重なり合っており、変形しにくくなっているためと推定できる。一方、オストワルド熟成が早く進行したことは、界面の一部ではヤヌスナノシートが存在せず、直接水とトルエンが接触しているためと推定される。

5. 結論

層状六ニオブ酸カリウム三水和物の特異な構造を利用して、フェニルホスホン酸基とリン酸基を固定化した水分散性ヤヌスナノシートを作製した。得られたヤヌスナノシートは単層剥離して水中に分散していた。ヤヌスナノシートは界面活性を示し、表面張力は 20000 秒後には 59.5 mN m⁻¹ まで低下した。また、ヤヌスナノシートは水-トルエン系の o/w エマルションを安定化させた。液滴の経時変化を観察したところ、合一した液滴がすぐに球形にならないこととオストワルド熟成が早く進行することが明らかとなった。早いオストワルド熟成は、水とトルエンが直接接触している界面が存在するためと推定できる。したがって、ヤヌスナノシートで安定化したエマルションは新奇な反応場となり得るポテンシャルがあり、on water reaction の反応場としての可能性を有していると考えられる。

参考文献

1. M. Lattuada and T. A. Hatton, *Nano Today*, **2011**, *6*, 286-308.
2. Y. Sheng, X. Yang, N. Yana and Y. Zhu, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 6254-6262.
3. R. Suzuki, M. Sudo, M. Hirano, N. Idota, M. Kunitake, T. Nihimi and Y. Sugahara, *Chem. Commun.*, **2018**, *54*, 5756-5759; R. Suzuki, M. Sudo, M. Hirano, N. Idota, M. Kunitake, T. Nishimi and Y. Sugahara, in *Functional Materials [On line]*, ed. E. R. Sahu, IntechOpen, London, **2019**, Ch. 3.
4. D. Xue, X. Song and F. Liang, *RSC Adv.*, **2017**, *7*, 25450-25454.
5. X. Ji, Q. Zhang, F. Liang, Q. Chen, X. Qu, C. Zhang, Q. Wang and J. Li, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 5706-5709.
6. Q. B. Meng, P. Yang, T. Feng, X. Ji, Q. Zhang, D. Liu, S. Wu, F. Liang, Z. Zheng and X. Song, *J. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *507*, 74-82.
7. X. Zhang, H. Ren and A. He, *Nanoscale*, **2018**, *10*, 19351-19359.
8. D. Luo, F. Zhang, H. Zheng, Z. Ren, L. Jiang and Z. Ren, *Chem. Commun.*, **2019**, *55*,

1318-1321.

9. S. Zhao, L. Li, H. Zhang, B. Qian, J. Luo, Z. Deng, S. Shi, T. P. Russellcde and Z. Yu, *Mater. Chem. Front.*, **2020**, *4*, 910-917.
10. A. Chanda and V. V. Fokin, *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 725-748.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Ryoko Suzuki, Tomoki Nagai, Emika Onitsuka, Naokazu Idota, Masashi Kunitake, Nishimi Taisei, Yoshiyuki Sugahara	4. 巻 51
2. 論文標題 Preparation of water-dispersible Janus nanosheets from K4Nb6O17·3H2O and their behaviour as a two-dimensional surfactant on air/water and water-toluene interfaces	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 3625 ~ 3635
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1dt03647e	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究分担者	國武 雅司 (Kunitake Masashi) (40205109)	熊本大学・産業ナノマテリアル研究所・教授 (17401)	

	氏名 （ローマ字氏名） （研究者番号）	所属研究機関・部局・職 （機関番号）	備考
研究協力者	鈴木 涼子 (Suzuki Ryoko)	早稲田大学・各務記念材料技術研究所・客員次席研究員 (32689)	
研究協力者	鬼束 優香 (Onitsuka Emika)	熊本大学・技術部 (17401)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------