

研究終了報告書

「ナノシートの配列制御に基づく革新的ソフトマテリアルの創成」

研究期間:2020 年 12 月～2024 年 3 月

研究者:佐野 航季

1. 研究のねらい

二次元物質であるナノシートは、様々な分野での応用が期待されるビルディングブロックであり、今日に至るまでに種々の高機能ナノシートが合成されてきた。一方で、ナノシートの集合構造における配列制御は利用できる手法が限定されることから、ランダム配向構造と一軸配向構造以外のナノシート配列構造をボトムアップ手法により作製することは困難である。もし、ナノシートを自在に配列した集合構造を構築できれば、ナノシート単体の機能向上だけでなく、階層構造とのカップリングによる革新的な機能実現の可能性も拓ける。事実、ある種の魚や貝などは生体ナノシートの複雑な配列構造を利用して、高度な力学機能や光学機能を実現している。しかしながら、自在配列実現のためには、ナノシートの相対配置(ナノシート間距離)と配向(ナノシートの向き)を精密に制御する必要があり、これは現在のナノテクノロジーを以てしても容易ではない。本研究では、このようにナノシート合成と機能実現との間に大きく横たわる壁を打破すべく、「ナノシートの配列を自在制御できる基盤技術の確立と、ナノシートの新規配列構造に基づいた革新的機能を有するソフトマテリアルの創成」を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、酸化チタンナノシート(厚さ 0.75 nm、横サイズが数 μm)と酸化グラフェンナノシート(厚さ約 1 nm、横サイズが約 10 μm)を基盤的な二次元物質として利用した。どちらのナノシートも表面に高密度の負電荷を帯びるため水中で安定に分散する。水中において、ナノシートの間には静電斥力とファンデルワールス引力が働いており、これら二つの力が長距離で競合することで、ナノシートは水中で一定間隔を保った長周期(ラメラ)構造を自発的に形成する。水分散液中の余剰イオンを除去することでナノシート間に働く静電斥力を増大すると、ナノシート間距離は数百 nm にまで拡張され、動的フォトニック結晶として鮮やかな構造色を示すようになる。ここでナノシートに強磁場を印加すると、非接触でその配向を制御可能である。例えば、酸化チタンナノシートのラメラドメインは水中でランダム配向しているが、これに 10 テスラの磁場を印加することで、ナノシートは磁場に対して垂直に配向し、一軸配向構造を形成する。

この一軸配向構造に対して化学刺激を第二の刺激として与えると、拡散方向に波状の配列構造を形成することを見出した。得られた波構造は「巨視的な波構造に由来する数百 μm 程度の周期性」と「ナノシートのラメラ構造に由来する数百 nm 程度の周期性」を同時に示す、二次元的周期性を有する新しいタイプのナノシート配列構造である(研究テーマ A)。さらに、酸化チタンナノシートの一軸配向構造に対してナノシートの面内方向に一方向・両方向の回転を与えることでそれぞれ、二次元的周期性および三次元的周期性を有するナノシート配列構造を構築することにも成功した。酸化チタンナノシートの動的フォトニック結晶に対して強磁場中で

温度グラジエントを与えたところ、異なる 2 つの周期を有するナノシートの配列構造が形成され、元々は 1 つだった構造色の反射ピークが短波長側と長波長側の 2 つのピークに分裂し、2 つの色が重ね合わさった構造色へと変化することも見出した(研究テーマ B)。また、「酸化グラフェン表面の対カチオン」を精密に制御することで、温度応答性ポリマーを利用することなく酸化グラフェン自体に温度応答性を付与することに成功しており、温度に応答した酸化グラフェンナノシートの配列変化によって水分散液は可逆的なゾル-ゲル転移を示す(研究テーマ C)。さらに、酸化グラフェンナノシートの水分散液に対してイオン交換樹脂を添加するだけで簡単に動的フォトニック結晶を作製できることも見出し、磁場印加によって酸化グラフェンナノシートの配列制御をすることで構造色の自在変調も達成した(研究テーマ D)。

(2) 詳細

研究テーマ A 「二次元的・三次元的周期性を有するナノシート配列構造の開発」

生体では、タンパク質などの動的ビルディングブロックが自己組織化によって秩序構造を形成し、協働することによって個々の単純な動きが巨視的で複雑な動きへと繋がる。今まで、分子機械や自己駆動粒子などの動的ビルディングブロックが人工的に合成されてきたが、これらの協働による巨視的機能の実現は依然困難である。本テーマでは、酸化チタンナノシートのランダム配向構造(図 1a)に強磁場を印加して実現した一軸配向構造(図 1b)に対して化学的刺激(イオンの拡散)を与えると、数十億枚ものナノシートが協働する結果、時空間的な秩序を持つ巨視的な波運動が発生することを見出した(図 1)。この波運動は、水中にてナノシート間に働く静電斥力とファンデルワールス引力のバランスが、イオンの拡散によって変化することで実現される。また、この波は繊毛運動のように伝播し、均一な速度で一方向に微粒子を輸送することもできる。得られた構造に注目すると、この波構造は「巨視的な波構造に由来する数百 μm 程度の周期性」と「ナノシートのラメラ構造に由来する数百 nm 程度の周期性」を同時に示しており、これは二次元的周期性を有する新しいタイプのナノシート配列構造である。

さらに、酸化チタンナノシートの一軸配向構造に対してナノシートの面内方向に一方向回転を与えることで二次元的周期性を有するナノシート配列構造の実現に至っている。右回転と左回転で形成される二次元周期的配列は直交することから、両方の回転を与えたところ、波の重ね合せによって「三次元的周期性を有するナノシート配列構造」の構築にも成功した。

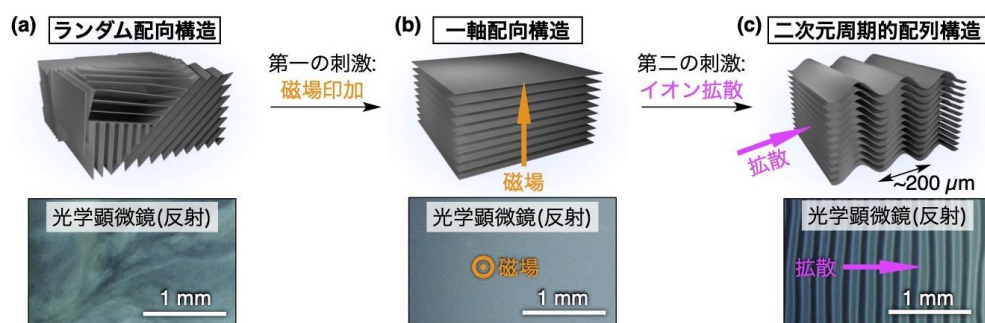


図 1. (a) ナノシートのランダム配向構造、(b) 磁場印加による一軸配向構造、および (c) イオンの拡散による二次元的周期性を有するナノシートの配列構造。

研究テーマ B 「温度グラジエントを利用したナノシート配列制御による構造色ピークの分裂」

構造色はフォトニック結晶と呼ばれる数百 nm 程度の周期構造などに由来する色であり、多くの生物や植物が利用している発色原理である。その発色原理は色素や顔料とは異なるために、優れた耐褪色性や色可変性などの特性を示し、次世代色材として注目されている。しかしながら、1 種類のビルディングブロックを利用して 1 ステップで作製したフォトニック結晶の構造色は基本的に 1 つの周期間隔に対応する単一の反射ピークを示すため、構造色の反射スペクトルを自在に設計・制御することは困難である。今までに、構造色の反射ピークのワイド化、シャープ化、ピーク位置の制御などが実現されてきており、色の複雑性や拡張性を付与できる「ピーク数の制御」が次なる課題の 1 つである。本テーマでは、酸化チタンナノシートが水中で周期的に配列した動的フォトニック結晶に対して磁場中で温度グラジエントを与えたところ、2 つの周期を有するナノシート配列構造が形成されることを見出した。これにより、元々は 1 つだった構造色の反射ピークは短波長側と長波長側の 2 つのピークへと分裂し、2 つの色が重ね合わさった構造色へと変化した(図 2)。さらに、この動的フォトニック結晶を温度グラジエントおよび均一温度で処理することで構造色を可逆変化させることにも成功した。本戦略は構造色の自在デザインのための新たな指針となり、次世代色材の創成に繋がることが期待される。

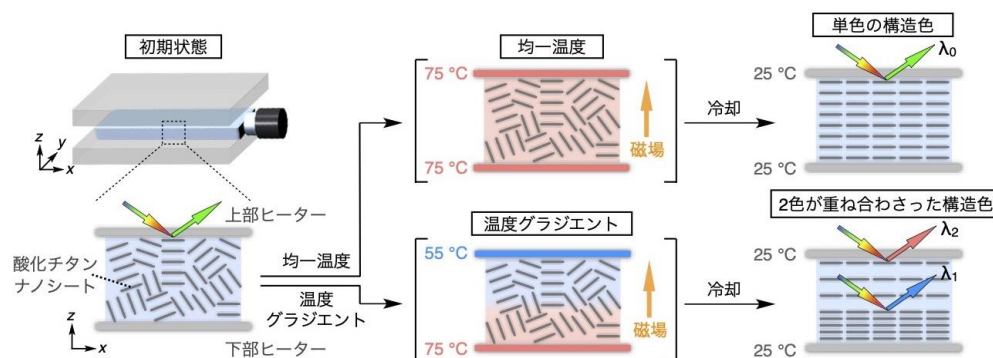


図 2. 酸化チタンナノシートの水分散液に対して、磁場中で均一温度(上)と温度グラジエント(下)で処理することで実現したナノシート配列とその際の構造色の違いについての概念図。

研究テーマ C 「ナノシートの対カチオン制御による温度応答性の付与と配列制御の実現」

酸化グラフェンはグラファイトを酸化・剥離することで水に分散した状態で得られるナノシートであり、高い力学強度や加工容易性などのために有用なビルディングブロックとして注目されている。特に、温度応答性を示す酸化グラフェンは多様な応用が期待されるが、その作製方法は温度応答性ポリマーを酸化グラフェンの表面に修飾することに限定されていた。本テーマでは、今まで着目されてこなかった「酸化グラフェン表面の対カチオン」を精密に制御することで、温度応答性ポリマーを利用することなく酸化グラフェン自体に温度応答性を付与することに成功した(図 3a)。得られたナノシートの水分散液は、温度に応答してナノシートが自己組織化および再分散することによって配列構造を動的に変化させる結果、可逆的なゾル-ゲル転移を示した(図 3b)。さらに、この水分散液は、三次元形状がデザイン可能なハイドロゲルを作製するための「インク」としても利用できることが明らかになった。

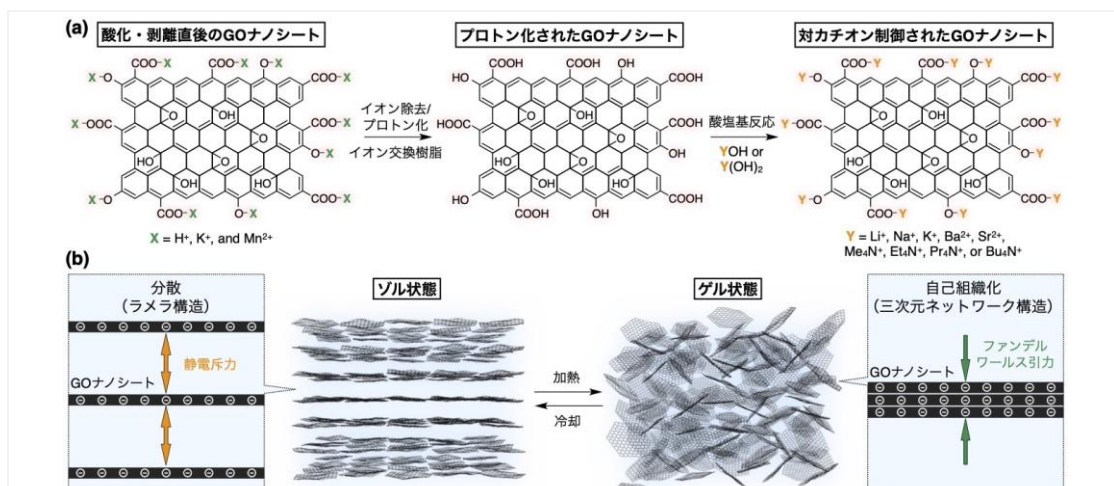


図 3. (a) 酸化グラフェンナノシートの対カチオンを制御するための二段階反応、および (b) 温度応答性酸化グラフェンナノシートの配列変化によるゾル-ゲル転移の概念図。

研究テーマ D 「酸化グラフェンナノシートの磁場配列制御によるフォトニック機能の制御」

酸化グラフェンナノシートの水分散液にイオン交換樹脂を添加すると、系の余剰イオンが取り除かれる結果、ナノシート間距離は数百 nm にまで拡張され、動的フォトニック結晶として鮮やかな構造色を示すことを見出した。強磁場は非接触・非破壊でナノシートの配向を制御可能という利点を有することから、得られたフォトニック結晶の磁場応答性挙動を体系的に調査した。その結果、酸化グラフェンナノシートは、磁場に対してシート面を垂直にして配向する酸化チタンナノシートとは異なり、磁場に対してシート面を平行にして配向することが明らかになった。構造色の反射波長はナノシート濃度によって自在に調整可能であり、磁場の印加時間・強度を増加させることで構造色ピークも増大することも見出している。また、回転磁場に替わる新手法を開発することで、ナノシートの配列制御によって構造色の質の向上に成功した。さらに、磁場の向きを制御することによって、構造色の可逆なスイッチングも達成した。

3. 今後の展開

本研究では、強磁場、化学的刺激、機械的刺激、熱的刺激といった様々な外部刺激を巧みに利用することによってナノシートの配列制御に成功し、新規ナノシート配列構造に基づく機能性ソフトマテリアルの作製に成功した。今後の展開としては、利用可能な外部刺激の拡張および、逐次印加だけでなく同時印加も含めた外部刺激の印加方法を探索することで、ナノシート配列の自在デザインが可能な戦略の発展を引き続き目指したい。また、本研究において利用したナノシートは主に酸化チタンナノシートと酸化グラフェンナノシートであるが、本研究で確立した「ナノシート配列制御のための基盤技術」は他の種類の機能性ナノシートや異方性ナノコロイドなどにも適用可能だと考えられる。そのため、他のナノシートや異方性ナノコロイドを利用することで、さらに高度な機能性ソフトマテリアルの創成も目指したい。本研究では、ナノシートの配列構造を高分子ネットワークで固定化する基盤技術も開拓しているが、この構造固定技術をさらに発展させることでさらなる応用展開への道も大きく拓けると期待される。

4. 自己評価

本研究では、強磁場、化学的刺激、機械的刺激、熱的刺激といった複数の外部刺激を効果的に利用することで、新しいナノシート配列構造を実現し、多様な機能性ソフトマテリアルの創成に成功した。例えば、酸化チタンナノシートを利用することで、「強磁場 + 化学的刺激による二次元的周期性を有する新規ナノシート配列構造の構築」や「強磁場 + 力学的刺激による三次元的周期性を有する新規ナノシート配列構造の構築」、「強磁場 + グラジエントな熱的刺激による 2 つの周期性を同時に有する新規ナノシート配列構造の構築」を達成している。さらに、酸化グラフェンナノシートを利用することで、「対カチオン制御というナノシート自体に機能を付与可能な新戦略を確立」や「強磁場によるナノシートの配列制御とそのフォトニック機能の変調」にも成功しており、当初の目標以上の成果にも繋がった。本研究で確立した「ナノシート配列制御のための基盤技術」は、ナノシートだけでなく他の異方性ナノコロイドにも適用可能だと考えられ、基礎研究・産業応用における多くの分野に波及効果があると期待される。今後は、利用可能な外部刺激の拡大と印加方法の発展によって配列制御技術を拡張するとともに、配列構造の固定化技術も更に探索することで、実社会での利用にも耐え得る機能性ソフトマテリアルを実現し、産業利用の可能性も開拓したいと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数:6件

1. **Koki Sano**, Xiang Wang, Zhifang Sun, Satoshi Aya, Fumito Araoka, Yasuo Ebina, Takayoshi Sasaki, Yasuhiro Ishida, and Takuzo Aida, “Propagating wave in a fluid by coherent motion of 2D colloids”, *Nature Communications*, 12, 6771 (2021).

酸化チタンナノシートを水中にて一方向に配列させて化学的刺激を与えると、数十億枚ものナノシートが協働的に動き、時空間的な秩序を示す巨視的な波運動が発生することを見出した。この波運動は、水中にてナノシート間に働く静電斥力とファンデルワールス引力のバランスが、イオンの拡散によって変化することで実現される。この波は繊毛運動のように伝播し、均一な速度で一方向に微粒子を輸送することもできる。

2. Yi-Yang Zhan, Daisuke Ogawa, **Koki Sano**, Xiang Wang, Fumito Araoka, Nobuyuki Sakai, Takayoshi Sasaki, and Yasuhiro Ishida, “Reconfigurable photonic crystal reversibly exhibiting single and double structural colors”, *Angewandte Chemie International Edition*, 62, e202311451 (2023).

酸化チタンナノシートの動的フォトニック結晶に対して強磁場中で温度グラジエントを与えたところ、異なる2つの周期を有するナノシートの配列構造が形成され、元々は1つだった構造色の反射ピークが短波長側と長波長側の2つのピークに分裂し、2つの色が重ね合わさった構造色へと変化することを見出した。さらに、この動的フォトニック結晶を温度グラジエントおよび均一温度で処理することによって、構造色を可逆変化させることにも成功した。

3. Shoma Kondo, Tomoki Nishimura, Yuta Nishina, and **Koki Sano**, “Counteraction engineering of graphene-oxide nanosheets for imparting a thermoresponsive ability”, *ACS*

Applied Materials & Interfaces, 15, 37837–37844 (2023).

「酸化グラフェン表面の対カチオン」を精密に制御することで、温度応答性ポリマーを利用することなく酸化グラフェン自体に温度応答性を付与することに成功した。得られた温度応答性酸化グラフェンナノシートの水分散液は、温度に応答してナノシートが自己組織化および再分散することで可逆的なゾル-ゲル転移を示す。この水分散液は、三次元形状がデザイン可能なハイドロゲルを作製するための「インク」としても利用可能である。

(2) 特許出願

研究期間全出願件数:0 件(特許公開前のものは件数にのみ含む)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- ・ 化学工学会第 53 回秋季大会において招待講演(2022 年 9 月)
- ・ 第 72 回高分子討論会において招待講演(2023 年 9 月)

受賞

- ・ 理化学研究所より桜舞賞を受賞(2022 年 3 月)
- ・ 日本化学会東海支部より日本化学会東海支部奨励賞を受賞(2023 年 11 月)
- ・ 国王立化学会・日本化学会より第 18 回 PCCP Prize を受賞(2024 年 3 月)