

同時発表：
筑波研究学園都市記者会（資料配布）
文部科学記者会（資料配布）
科学記者会（資料配布）



水による層状結晶のきわめて珍しい巨大膨潤現象を発見

—ナノシート作製技術や生命現象における水の挙動解明に道を拓く可能性—

解禁日時：平成25年3月28日午前1時

平成25年3月25日

独立行政法人物質・材料研究機構

独立行政法人科学技術振興機構

概要

1. 独立行政法人物質・材料研究機構（理事長：潮田 資勝）国際ナノアーキテクニクス研究拠点（拠点長：青野 正和）の佐々木 高義主任研究者、馬 仁志 MANA 研究者、耿 鳳霞博士研究員らの研究グループは、無機層状結晶があたかも生きた細胞のように水溶液中で 100 倍に及ぶ大きさにまで数秒で伸び縮みするという極めて珍しい現象を発見した。
2. 無機層状結晶は水溶液中で層と層の間に様々なイオンや分子を取り込み、膨潤する反応性を示すことが知られているが、その膨潤度（層と層の間隔）は通常数割程度である。一部の限られた例として溶媒である水が大量に取り込まれて膨潤度が数倍にまで達することはあるが、その場合には層同士の間で働く力が弱くなり、溶液全体を振り混ぜる等の弱い外力を加えるだけで、結晶が薄片に分割されていく。そのため 10 倍を超える膨潤状態を安定に保持できることはほとんどなく、層状結晶の膨潤反応に関する学術的理解は極めて薄弱的なレベルにとどまっている。
3. 本研究では層状チタン酸化物¹⁾などの無機板状結晶が、アミノ基とヒドロキシ基を両端に持つ有機化合物の希薄水溶液を作用させると、層の重なり方向に 100 倍の長さまで 1~2 秒でアコーディオンのように伸びることを見いだした。驚くべきことにひものように伸びた結晶は分割されることなく、安定に存在し、酸を加えることにより、数秒で元の状態に戻ることが分かった。用いた層状結晶は厚さ 1 ナノメートル弱の層が 3000 枚前後積み重なった構造を有しているが、層と層の間隔を 100 倍にも膨らませる大量の水が瞬時に出入りし、かつその過程で層がバラバラにならず、一体として振る舞うことを意味している。この驚異的な現象は層と層の間に取り込まれる水が特殊な状態を有していることを暗示しており、実際理論計算により、希薄に存在する有機化合物が起点となって、水分子の強靱な水素結合ネットワークを誘起し、安定化することが示唆された。
4. 本研究成果は現在ホットなトピックスとなっている 2 次元物質（グラフェン²⁾、ナノシート³⁾）の合成プロセス（層状化合物の単層剥離）の理解の増進、制御性の向上につながり、高品位のナノシートを高収率で合成することに道を拓くことになることと期待される。また生命現象などの重要なファクターとされながら、いまだ謎が多い狭い空間に閉じこめられた水の特異な挙動の理解に光を当てることになることと期待される。
5. 本研究成果は、独立行政法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業チーム型研究（CREST）「ナノ科学を基盤とした革新的製造技術の創成」研究領域（研究統括：堀池 靖浩）における研究課題「無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料／製造プロセスの開発」（研究代表者：佐々木 高義）」の一環で得られたもので、英国科学雑誌「Nature Communications」オンライン版で日本時間平成 25 年 3 月 28 日 1:00（現地時間 27 日 16:00）に公開される。

研究の背景

最近、厚さが分子レベル（1 ナノメートル前後）、一方横方向にはその数百倍から数十万倍に及ぶ拡がりを有する 2 次元ナノ物質であるグラフェン（2010 年にノーベル物理学賞）やナノシートが、そのユニークな形状を反映して様々な優れた機能性を発揮するために、基礎、応用の両面から高い関心を集めている。このような究極的な極薄 2 次元形状を有する物質の合成は通常の方法では困難であり、そのほとんどすべてが層状化合物から、その構成基本単位に相当する層 1 枚を取り出すことで合成されている。

層状化合物は、構成原子が横方向に強い結合で連鎖して層を形成し、これが残り一方方向に比較的弱い力で積み重なった結晶構造を有している。そのため溶液中などの穏和な条件のもとで、層と層の間に様々なイオン、分子を取り込むという性質を示す。この反応により、取り込まれたイオンや分子の分だけ、層と層の間が広がる（膨潤；通常は数割程度）が、アミン類（特に 4 級アンモニウムイオン⁴⁾）を含む水溶液中ではアミンと同時に大量の水が取り込まれ、層間隔が数倍に達する大幅な膨潤が起こる場合がある。このような高い膨潤状態となると層と層の間に働く力が弱くなり、層同士がバラバラになっていくことから、これを利用して層 1 枚に相当する 2 次元物質、ナノシートを得ることができる。このように、層状結晶の層と層の間に大量の水が侵入する膨潤現象はナノシートを合成する重要な反応であるが、水中で起こる動的かつ不安定な反応でもあり、その詳細についてはほとんど分かっておらず、またこれを制御、調節する手段もなかった。

そのため、これらの問題を克服し、高品位ナノシートを高収率で制御して合成するために、層状結晶の膨潤反応の本質に関する理解を深化・増進することが強く望まれていた。

研究成果の内容

これまで本研究グループでは、様々な層状化合物を単層剥離することにより多彩なナノシートを合成し、その機能性評価とともに、これらを基本ブロックとして様々な有用材料を開発する等、本分野で先導的な研究を進めてきている。層状化合物を大きく水和膨潤させ、層 1 枚にまでバラバラに剥離する手段として、これまで 4 級アンモニウムイオンを含む水溶液を反応させるプロセスを用いてきたが、今回その膨潤反応を精密に制御することを目指して、様々な種類のアミン化合物、特に分子の形が対称でなく、周囲の水分子に非等方的な力を及ぼす可能性のあるアミンに着目して、その反応性を調べた結果、これまでにない驚異的な特徴を示す巨大膨潤現象を見いだした。

今回、研究の対象としたのは、厚さ 2~3 マイクロメートル、横サイズが 30 マイクロメートル前後の層状チタン酸化物の板状結晶である。この層状化合物を構成する酸化物層の間隔は 0.9 ナノメートルであることから、この板状結晶では約 3000 枚の層が積み重なっていることになる。このサンプルを 2-ジメチルアミノエタノール⁵⁾ という分子の両端にアミン基とヒドロキシ基を有する化合物の希薄水溶液中に浸漬したところ、サンプルの高が数十倍に膨らむことを見いだした（図 1）。その様子を光学顕微鏡で観察すると、板状結晶がその厚み方向に約 100 倍にまで大きくなり、1~2 秒で芋虫もしくはアコーディオンのように伸びる様子が見られた。ひものような外見に変化した結晶を様々な機器分析により調べた結果、この現象は層状結晶の層と層の間隔を均等に 100 倍にまで膨らませる大量の水が入り込んだ結果であることが確認された。また水溶液に塩酸を加えるとこの巨大な膨潤状態は瞬時に変化し、膨潤する前の板状結晶に戻った（図 2）。この膨潤現象は以下にまとめるように、これまでの膨潤反応をはるかに超える驚異的な特徴を有している。

- ・ 100 倍にも及ぶ巨大膨潤状態が安定に保たれ、ひものように伸びた結晶が一体として保持される。通常の膨潤は層間隔の拡大が大きくても数倍であり、これを超えると結晶が分割されていき、最終的には単一層、すなわちナノシートが生成することと比較して対照的な新現象である。
- ・ 層状結晶の層と層の間への大量の水の出入り（最大に膨潤した状態では含水量は 97% 超）が極めて高速でかつ可逆的に起こること。
- ・ 普遍性のある現象であり、層状チタン酸化物以外の層状結晶でも、また 2-ジメチルアミノエタノールだけでなく、同等な特徴（非対称な分子構造）を持ったアミンを使っても起こること。

膨潤した結晶では厚さ 1 ナノメートル弱の酸化物層が 90 ナノメートルに及ぶ水を間に含みながら 3000 枚も平行に並んでおり、この状態では遠く隔てられた酸化物層の間に働く力は無視できるほど小さくなっており、層と層の間に存在する水がこの巨大膨潤状態を安定に保つ役割を果たして

いると考えられる。そこで理論計算を行った結果、非対称分子である 2-ジメチルアミノエタノールがその周囲の水分子を一定方向に配列させ (図 3)、水分子同士が水素結合と呼ばれる結合を作ってネットワーク化していることが示された。このような特殊な水の状態が作り出されるため、結晶の外側の通常の水と異なり、安定に存在し、今回の興味深い巨大膨潤結晶を安定に保っているものと考えられる。

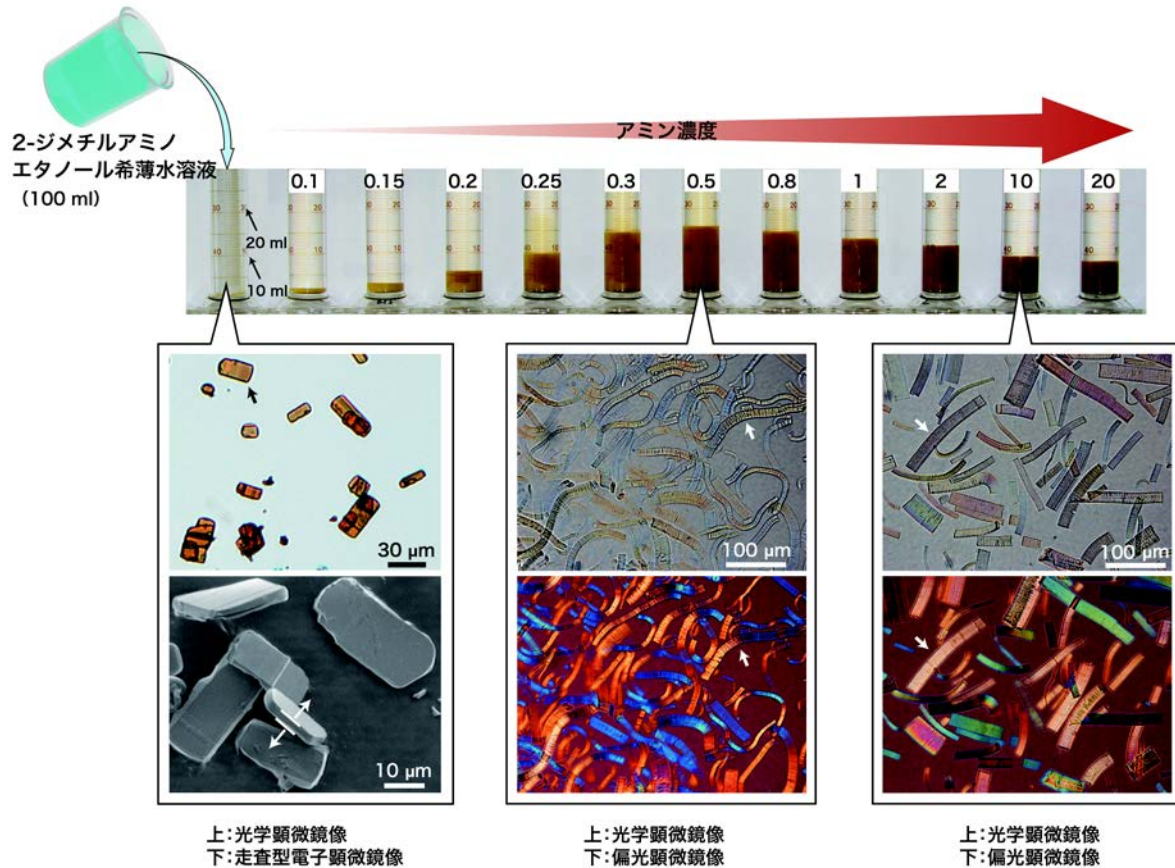


図 1 層状チタン酸化物結晶の巨大水和膨潤現象. 左の光学顕微鏡像中の矢印は出発板状結晶を例示。結晶は左下の電子顕微鏡像内に示した方向に膨潤し、右側の写真中の「ひも」状の結晶となる (中央、右の光学顕微鏡、偏光顕微鏡像中に矢印で例示)。「ひも」状に伸びた結晶の偏光顕微鏡像は方向に依存して均一な色調を呈し、結晶性が保たれていることを示している。またメスシリンダー上部の数値は濃度の割合を示す尺度であり、1が8.6ミリモル濃度を示している。

図上部の写真に示す通り、アミン濃度の尺度が0.5まではサンプルの嵩 (メスシリンダー下部の焦げ茶色の部分) が大きくなり、それ以上の濃度では少しずつ小さくなっていく。すなわち膨潤度が0.5で最大になることを示している。光学顕微鏡による観察ではこれに対応して、「ひも」状に伸びた結晶の長さが0.5で最長となり、その後徐々に短くなって、濃度尺度10では0.5の場合に比べて、平均的に約半分の長さになっていることが読み取れる。

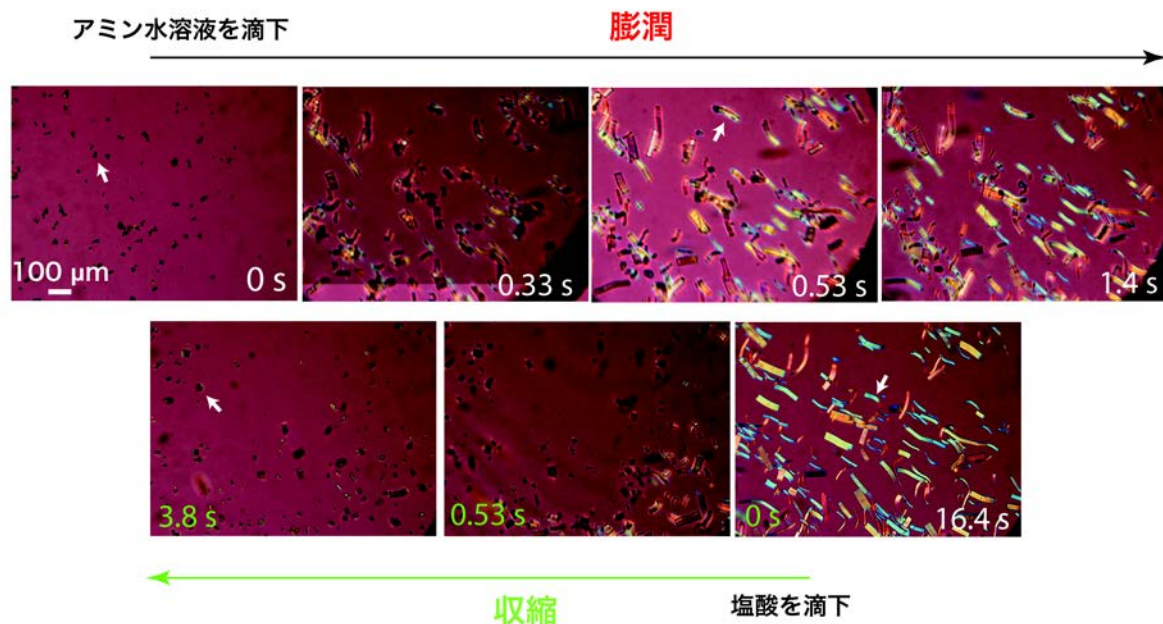


図2 層状結晶の膨潤・収縮の様子（偏光顕微鏡像⁶⁾）

最初の写真（0 s）中に出発結晶を矢印で例示。これにアミン溶液を作用すると、0.53 s 後の写真中に矢印で示したような過渡的な状態を経て、16.4 s 後の「ひも」状に伸びきった状態となる。これに酸水溶液を滴下すると、「ひも」状結晶は収縮し、3.8 s 後には矢印で示したような元の結晶に戻る。

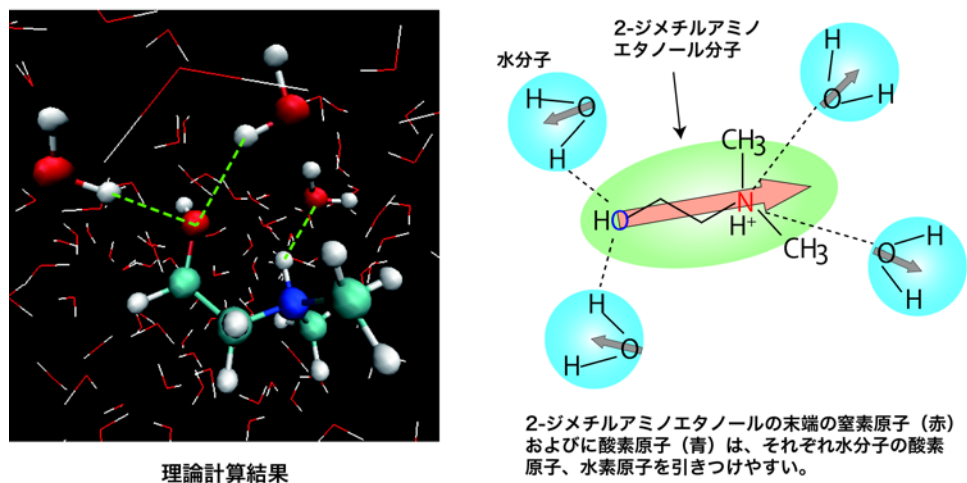


図3 2-ジメチルアミノエタノールと周囲の水分子との相互作用。矢印は分子内の電気的な偏り（双極子）を表している。

波及効果と今後の展開

本発見はこれまでその詳細がほとんど明らかになっていない層状結晶の膨潤現象の学術的理解を格段に進歩させ、膨潤度の調節、膨潤／剥離反応の高度な制御に道を拓くものであり、グラフェン、ナノシートなど、現在ホットな研究対象となっている2次元ナノ物質の高品質、高収率合成が可能となると期待される。

また本研究で見いだした巨大膨潤結晶は、層と層の間に大量の水を含んでおり、その含水率は97%にも達する。このような状態をヒドロゲルとして固定化できれば、生体関連や触媒等、多方面に役立つ新材料が得られる期待がある。また狭い空間に閉じ込められた水が生命現象や特異な化学反応に重要な役割を果たしていると推測されているが、本膨潤結晶は未だ謎に満ちているこれらの問題を調べる上で格好なモデルとなる可能性もある。

掲載論文

題目：Unusually Stable ~100-Fold Reversible and Instant Swelling of Inorganic Layered Materials

著者：Fengxia Geng, Renzhi Ma, Akira Nakamura, Kosho Akatsuka, Yasuo Ebina, Yusuke Yamauchi, Nobuyoshi Miyamoto, Yoshitaka Tateyama, and Takayoshi Sasaki

雑誌：Nature Communications (2013) (巻・号・ページは現時点では未定)

問い合わせ先：

<研究内容に関すること>

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

佐々木 高義 (ささき たかよし)

TEL: 029-860-4313 (ダイヤルイン)、FAX: 029-860-4950

E-mail: sasaki.takayoshi@nims.go.jp

独立行政法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

馬 仁志 (ま るんじ)

TEL: 029-860-4124 (ダイヤルイン)、FAX: 029-860-4950

E-mail: ma.renzhi@nims.go.jp

<JSTの事業に関すること>

独立行政法人科学技術振興機構

戦略研究推進部

古川 雅士 (ふるかわ まさし)

〒102-0076 東京都千代田区五番町7 K's 五番町

TEL: 03-3512-3531、FAX: 03-3222-2066

E-mail: crest@jst.go.jp

<報道に関すること>

独立行政法人物質・材料研究機構 企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL: 029-859-2026、FAX: 029-859-2017

独立行政法人科学技術振興機構 広報課

〒102-8666 東京都千代田区四番町5番地3

TEL: 03-5214-8404、FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkocho@jst.go.jp

【用語説明】

1) 層状チタン酸化物

チタンと酸素が連鎖して形成される厚さ 1 ナノメートル弱の層が積み重なった構造を持った化合物。本研究ではチタンの一部を鉄で置き換えた組成式 $K_{0.8}Ti_{1.2}Fe_{0.8}O_4$ で示される化合物を用いて実験を行った。

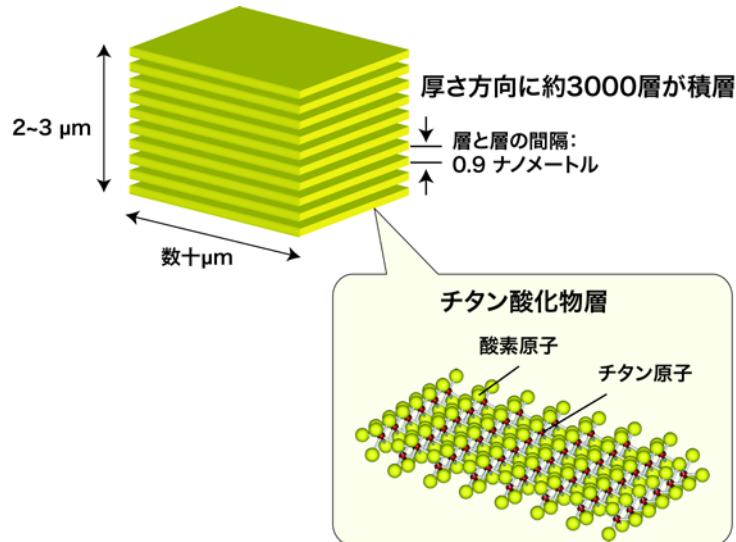


図 層状チタン酸化物結晶の模式図

2) グラフェン

炭素原子が六角網目状につながったシート状物質。GeimとNovselovによりグラファイト結晶から薄片を剥がしとる操作を繰り返すことにより単離され、高速電子伝導などすばらしい機能性や新しい物理現象を示すことが報告されて、一大研究フィーバーを巻き起こした。2010年のノーベル物理学賞を受賞。

3) ナノシート

層状化合物をソフト化学的な処理により結晶構造の基本最小単位である層 1 枚にまで剥離することにより得られる、厚さが分子レベルの 2 次元物質。セラミックス材料のグラフェン版ともいえる。

4) 4 級アンモニウムイオン

窒素原子の周りに 4 つのアルキル基が結合した有機イオンであり、その中のテトラブチルアンモニウムイオン ($(C_4H_9)_4N^+$) は様々な層状化合物を大きく水和膨潤させ、剥離に導くのに、有効な試薬であることが分かっている。

5) 2-ジメチルアミノエタノール

分子式 $HO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2$ で示される有機化合物。分子の両端にヒドロキシ基 (-OH) とアミノ基 (- $N(CH_3)_2$) を持ち、水溶液中ではアミノ基に水素イオンが付加して、正電荷を帯びる。これが層状チタン酸化物の層と層の間に取り込まれる駆動力であり、同時に大量の水も呼び込む。

6) 偏光顕微鏡写真

光学顕微鏡の一種であり、観察に偏光 (光の振動面が一方向のみの光) を用いることにより、結晶構造や分子構造を反映した色調の像を与える。図 1 中の写真で伸びた結晶が一本の中で同じで、かつ伸びた向きに依存した色調を呈していることは、サンプルが結晶状態を保持したまま、均質に膨潤していることを示している。