

## 対カチオン制御によって温度応答性酸化グラフェンを開発 ～機能性ソフトマテリアルの設計に新たな指針を提示～

### 【発表概要】

信州大学学術研究院繊維学系の佐野航季助教（科学技術振興機構さきがけ研究者）と信州大学総合理工学研究科繊維学専攻の近藤翔麻大学院生（修士課程1年）らの共同研究グループは、酸化グラフェン（GO）ナノシート<sup>[1]</sup>の表面に存在する負電荷と対になる陽イオン（対（たい）カチオン<sup>[2]</sup>）の種類を制御することによって、温度応答性高分子<sup>[3]</sup>を利用することなく温度応答性GOナノシートを開発することに成功しました。

温度応答性GOナノシートは様々な機能性ソフトマテリアルを作製するための基盤となる物質として利用されますが、GOナノシートに温度応答性を付与するためには温度応答性高分子の利用が必要不可欠でした。今回、共同研究グループは、GOナノシート表面に存在するカルボキシ基などの酸性官能基の対カチオンを自在に制御する簡便な方法を確認し、様々な対カチオンにおける温度応答挙動を精査したところ、特定の対カチオンを有するGOナノシートが温度応答性を示すことを見出しました。得られた温度応答性GOナノシートの水分散液は、温度に応答してGOナノシートが自己集合／解離することで可逆的なゾル-ゲル転移<sup>[4]</sup>を示すことが明らかになりました（図1）。さらに、この水分散液をインクとして利用することで、三次元形状がデザイン可能なハイドロゲル<sup>[4]</sup>を作製することにも成功しました。本戦略は機能性ソフトマテリアルの新たな設計指針として広く用いられることが期待されます。

本研究成果は、2023年7月24日（現地時間）に米国化学会の学術誌「ACS Applied Materials & Interfaces」に掲載され、同誌のSupplementary Coverにも選ばれました。

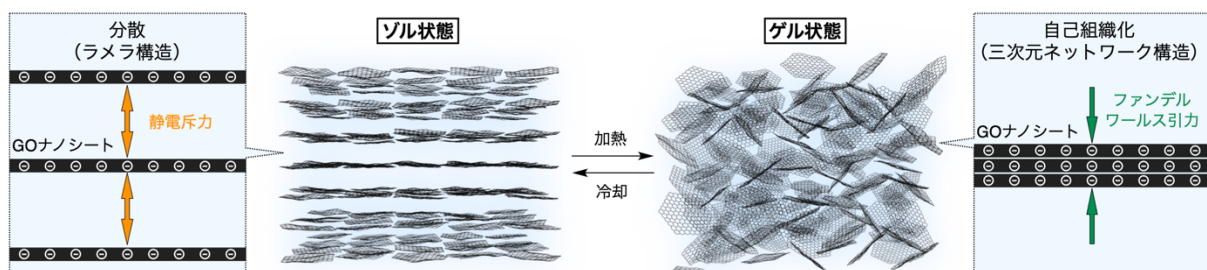


図1. 温度応答性GOナノシートのゾル-ゲル転移の概念図

## 【研究の背景】

GO ナノシートはグラファイトを酸化・剥離することによって得られる二次元ナノシートであり、多様な分野での応用が期待される次世代ナノ材料です。GO ナノシートは、厚さが約 1 ナノメートル (nm ; nm は 10 億分の 1 メートル) に対して横幅が約 10 マイクロメートル ( $\mu\text{m}$  ;  $\mu\text{m}$  は 100 万分の 1 メートル) にも及び、その表面はカルボキシ基などの酸性官能基に由来する負電荷を帯びるため、水中で安定に分散します。特に、温度応答性を示す GO ナノシートは、スマートメンブレン、ソフトアクチュエータ、リサイクルシステムなど様々な機能性ソフトマテリアルを作製するための基盤となる物質として利用されています。しかしながら、GO ナノシートに温度応答性を付与するためには、ポリ (*N*-イソプロピルアクリルアミド) に代表される温度応答性高分子を GO 表面に修飾する必要があります。もし、温度応答性高分子を利用せずに、簡便な方法で GO ナノシート自体に温度応答性を付与することができれば、機能性ソフトマテリアルの設計戦略が大きく拡大されると考えられます。

## 【研究の内容と成果】

本研究では、以上の目標を達成するために、今まで積極的に利用されてこなかった「GO ナノシート表面に存在する酸性官能基の対カチオン」に着目しました。一般に、剥離直後のナノシートの対カチオンは剥離プロセスで利用する剥離剤などに由来し、他の対カチオンへと変換するのは困難です。今回、共同研究グループは、「1. イオン交換樹脂を利用することで、酸化・剥離プロセスで生じる残存イオンを取り除くとともに、GO ナノシートの対イオンを全てプロトンへと置き換える」、「2. プロトン化された GO ナノシートに対して、置き換えたい対カチオンの水酸化物を加えて酸塩基反応を進行させる」という二段階の操作で望みの対カチオンへと変換する簡便な手法を確立し、特定の対カチオン ( $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ) を有する GO ナノシートの合成に成功しました (図 2a)。得られた GO ナノシート水分散液の温度応答性挙動を確認するために温度を 20 °C から 80 °C に上昇したところ、対カチオンとして  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  を有する GO ナノシートのみがゾル状態からゲル状態へと転移することが分かりました (図 2b)。再び 20 °C まで冷却するとゲル状態からゾル状態へと変化し、可逆な温度応答性を示すことも確認されました。

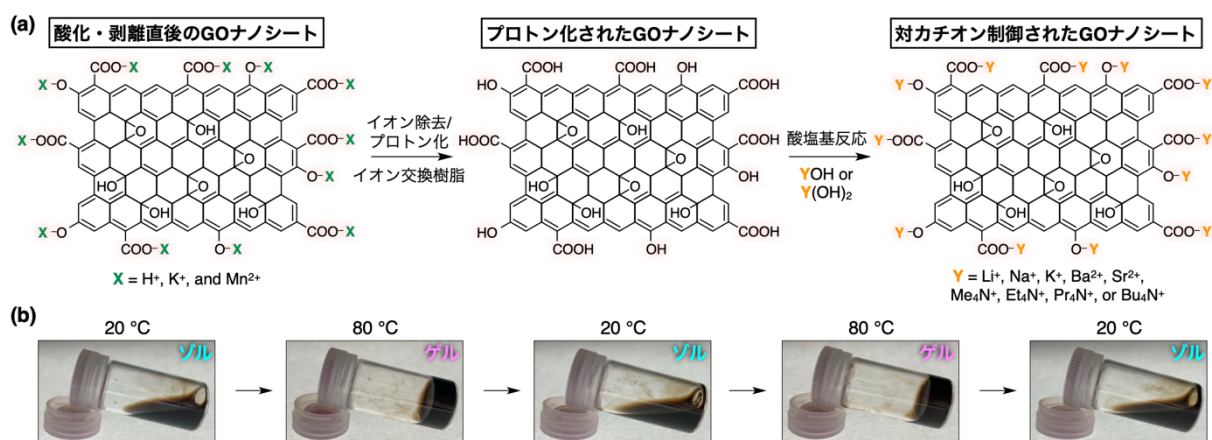


図 2. (a) GO ナノシートの対カチオンを制御するための二段階反応と (b) 対カチオンとして  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  を有する GO ナノシート水分散液の温度応答性ゾル-ゲル転移の写真

次に、種々の測定によって対カチオンとして  $\text{Bu}_4\text{N}^+$  を有する GO ナノシートの集合構造の解析を行いました。その結果、低温状態では 15 nm 程度の一定間隔を保った液晶性ラメラ構造<sup>⑤</sup>を形成するのに対して、高温状態ではナノシートが面と面を向き合わせて自己集合した等方的な三次元的ネットワーク構造へと変化することが示唆されました(図1)。この構造変化の理由としては、低温状態では GO ナノシート間に働く静電斥力<sup>⑥</sup>が十分に大きいため一定間隔を保って水中に分散しているものの、高温状態では静電斥力が減少して競合するファンデルワールス引力<sup>⑦</sup>が支配的になったためにナノシートが自己集合したものと考えられます。

最後に、今回得られた温度応答性 GO ナノシートの水分散液をインクとして利用することで、三次元形状がデザイン可能なハイドロゲルの作製にも成功しました(図3)。GO ナノシートのインクは室温ではゾル状態のためガラス管から簡単に押し出すことができ、任意の二次元形状を手動で描くことができます。ここで、この操作を高温のプレート上で行うと、インクはゾル状態からゲル状態へと即座に転移し、描かれた形状がプレート上にハイドロゲルとして固定されます。この操作を繰り返し行い、ゲルを積み重ねることによって、ハイドロゲルの三次元形状をデザインすることが可能となりました。

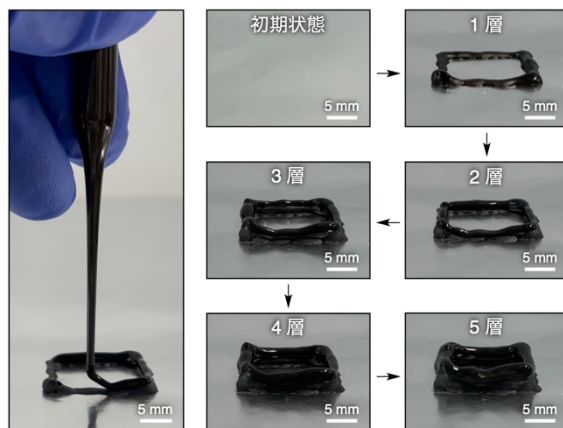


図3. 温度応答性 GO ナノシートの水分散液をインクとして利用した、三次元形状をデザイン可能なハイドロゲル

#### 【今後の展開】

本研究では、目的の対カチオンを有する GO ナノシートを簡便に合成する手法を確立し、温度応答性高分子を利用することなく温度応答性 GO ナノシートを作製することに成功しました。得られた温度応答性 GO ナノシートは、スマートメンブレン、ソフトアクチュエータ、リサイクルシステムなど様々な機能性ソフトマテリアルを作製するための有用なビルディングブロックとして利用されることが期待されます。また、本研究で提案する「対カチオン制御」という新戦略は、温度応答性高分子を利用することなく簡便に温度応答性を付与できる可能性を示すものであり、温度応答性ビルディングブロックの新たな設計指針になると考えられます。

## 【論文情報】

タイトル： Counteraction Engineering of Graphene-Oxide Nanosheets for Imparting a Thermoresponsive Ability

著者： Shoma Kondo, Tomoki Nishimura, Yuta Nishina, and Koki Sano\*

掲載誌： *ACS Applied Materials & Interfaces*

DOI： 10.1021/acsami.3c07820

## 【共同研究グループ】

信州大学 総合理工学研究科 繊維学専攻 大学院生 近藤 翔麻

信州大学 学術研究院繊維学系 助教 西村 智貴

岡山大学 異分野融合先端研究コア 研究教授 仁科 勇太

信州大学 学術研究院繊維学系 助教 佐野 航季

## 【研究支援】

本研究は、科学技術振興機構（JST）戦略的創造研究推進事業さきがけ（JPMJPR20A6）、日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金（JP22H02057、JP22H04548）などの支援を受けて実施されました。

## 【用語説明】

### [1] 酸化グラフェン（GO）ナノシート

層状構造を有するグラファイトの酸化・剥離によって得られる二次元ナノシートであり、厚さが約 1 nm、横幅が約 10  $\mu\text{m}$  にも及ぶ。その表面はカルボキシ基などの酸性官能基に由来する負電荷を帯びており、水中にて安定に分散する。

### [2] 対カチオン

着目するアニオン（陰イオン）に対して、対になっているカチオン（陽イオン）のこと。本研究では、GO ナノシートの表面に存在するカルボキシ基などの酸性官能基に由来するアニオンの対カチオンを様々な種類（ $\text{H}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Me}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Et}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Pr}_4\text{N}^+$ ,  $\text{Bu}_4\text{N}^+$ ）に変換した。

### [3] 温度応答性高分子

ある温度を境にして性質を変化させる高分子のこと。例えば、典型的な温度応答性高分子であるポリ（*N*-イソプロピルアクリルアミド）は、約 32  $^{\circ}\text{C}$  以下では水和しており水に溶解するが、約 32  $^{\circ}\text{C}$  以上では脱水和に伴って凝集・沈澱を起こす。

### [4] ハイドロゲル、ゾル-ゲル転移

水に良くなじむ高分子やコロイド粒子などが三次元的なネットワーク構造を形成することで、系全体が流動性を失って、固体状になったものをハイドロゲルと呼ぶ。系が流動性を有するゾル状態とゲル状態の転移のことをゾル-ゲル転移と呼ぶ。

[5] ラメラ構造

層状の物質が交互に並んでいる構造のこと。

[6] 静電斥力

同種の電荷を持つ物質の間に働く電気的な反発力のこと。

[7] ファンデルワールス引力

原子・分子などの間に働く力の一種。1対の原子間・分子間に働く力は弱いですが、多数の原子から構成されるコロイド粒子の間に働くファンデルワールス引力は比較的強い。

**【お問合せ先】**

<研究に関すること>

信州大学 学術研究院繊維学系

助教 佐野 航季

E-mail: koki\_sano[at]shinshu-u.ac.jp

<報道に関すること>

信州大学 繊維学部 広報室

TEL: 0268-21-5305

E-mail: tex\_koho[at]shinshu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404 FAX: 03-5214-8432

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

岡山大学 広報課

TEL: 086-251-8415 FAX: 086-251-7294

E-mail: www-adm[at]adm.okayama-u.ac.jp

<JST 事業に関すること>

科学技術振興機構 戦略研究推進部 グリーンイノベーショングループ

安藤 裕輔

TEL: 03-3512-3526 FAX: 03-3222-2066

E-mail: presto[at]jst.go.jp

※上記の[at]は@に置き換えてください。