

平成 22 年 6 月 17 日現在

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2009

課題番号：20750181

研究課題名（和文） 表面開始重合により高分子修飾した
無機ナノファイバーの基板上への位置選択的固定化に関する研究研究課題名（英文） Selective immobilization of inorganic nanofiber modified by
the polymer grafted with surface initiator on the substrate

研究代表者

山本和弥 (YAMAMOTO KAZUYA)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・講師

研究者番号：10437759

研究成果の概要（和文）：無機のナノファイバーであるイモゴライトの構造制御、および高分子による表面修飾を行うことで、ナノファイバーの凝集構造状態の制御を行った。構造制御はマイクロ波を利用した合成法により、表面修飾はファイバー表面に高分子開始剤を吸着させた後高分子のグラフト化により行った。また、イモゴライトを固定化する基板を高分子薄膜をベースとして作成し、モデル実験を行った。

研究成果の概要（英文）：Controlled aggregation structure of inorganic nanofiber "imogolite" by structure control of imogolite or surface modification with polymer. Microwave irradiation method to polymerize imogolite achieved the structure control of nanofiber, and imogolite surface was modified by polymer grafting method with surface initiator. Moreover, The substrates for imogolite immobilization were prepared using polymer thin films.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・高分子・繊維材料

キーワード：高分子系複合材料

1. 研究開始当初の背景

革新的な材料創製を目的とした「ナノ材料」がここ数十年来のキーワードに挙げられている。中でも「カーボンナノチューブ (CNT)」に代表される特徴的な構造を有する「ナノファイバー・ナノチューブ」は画期的な機能を発現する材料として非常に高い注目を集め、日々研究が進められて

いる。

本研究でナノ材料としてアルミニウムシリケートナノファイバーの「イモゴライト」を使用する。イモゴライトは 1962 年に青峰・吉永により発見された粘土鉱物である。(Fig. 1)

ファイバーの直径が約 2 nm、長さが数百 nm から数 μm あり、高いアスペクト比を有

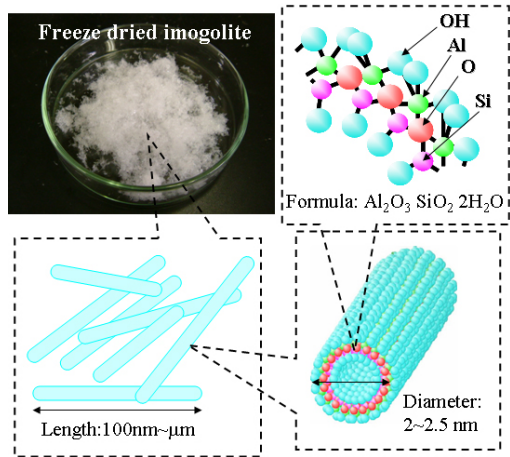


Fig. 1 イモゴライトの模式図

している。また、イモゴライトは CNT に無い透明性、吸脱水特性、高表面活性等の特性を有し、化学合成も非常に簡便である。また、合成物は天然物とほぼ同じであり、環境への負荷も非常に小さいという優位性を持つ。しかしこれまで材料としての応用展開が進んでいないのが現状である。原因として、比表面積が大きく、強固な分子間相互作用により大きな会合体を形成し、ナノファイバーの構造形態制御が困難な点が挙げられる。

上記の点の改善を目的とし、これまでイモゴライトの表面改質が行われてきた。しかし、表面改質によりイモゴライトの凝集構造を精密に制御した例は無く、イモゴライトの表面・界面の精密構造制御は、イモゴライトをポリマーハイブリッド材料のフィラーのみならず、新規なナノ材料として応用が可能となる。更に凝集構造を制御したイモゴライトを規則的に配列することができれば、光・電子機能性を付与にすることで、ナノワイヤーやナノ導線として活用が可能となる。これらの様にイモゴライトの精密構造制御、規則配列の達成により、更なるナノ材料への展開が期待される。

2. 研究の目的

本研究では無機のナノファイバーであるイモゴライトの精密構造制御、よるび規則配列の手法について検討することを目的としている。

3. 研究の方法

上記の目的を達成するために、本研究では以下の方法を行う。

(1)イモゴライトナノファイバーの形態を精密制御した例はほとんどない為、本研究では材料の基盤となるイモゴライト合成の制御を行いファイバー長及び長さ分布をコントロールしたイモゴライトをマイクロ波照射合成法により達成する。

(2)形態を制御したナノファイバーを用いてイモゴライト表面の物性改質を行う。表面改質はイモゴライト表面からポリマーをグラフトさせることで行い、より精密な制御を可能とする為、リビング重合表面開始剤をイモゴライト表面に吸着し、その表面から高分子鎖をグラフトすることで達成する。

(3)イモゴライトを規則的に配列させるための基盤として、ナノオーダーの規則構造を有する高分子基板の調製を行い、その基板を利用し、ポリスチレンのナノ粒子を用いたモデル実験を行った。

4. 研究成果

(1)イモゴライトナノファイバー形態の精密制御：イモゴライトナノファイバーをマイクロ波溶液合成法によりファイバー長のそろったイモゴライトを得た。反応溶液は、塩化アルミニウムとテトラエトキシシランを所定量混合し水溶液の pH 調整することで得た。

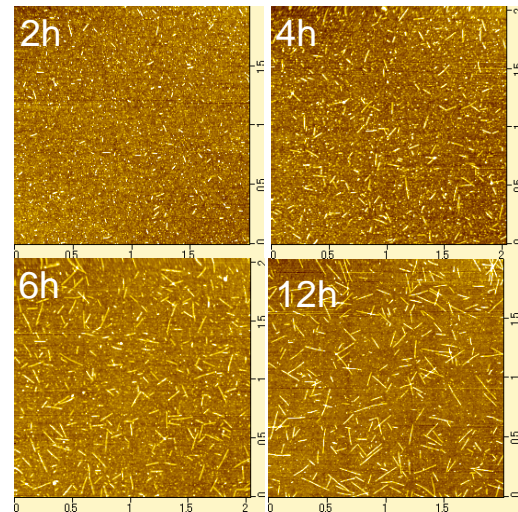


Fig. 2 各マイクロ波照射時間における合成イモゴライトのAFM像模式図

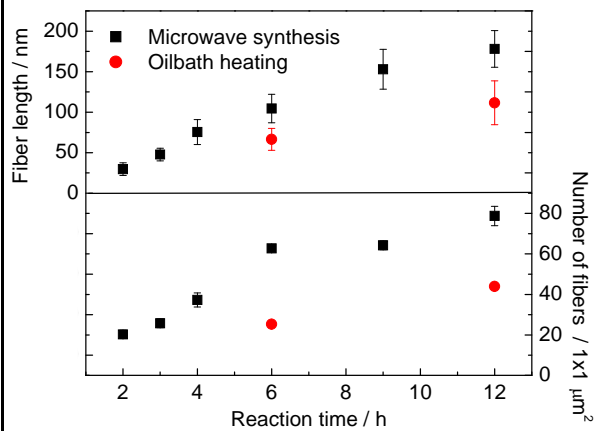
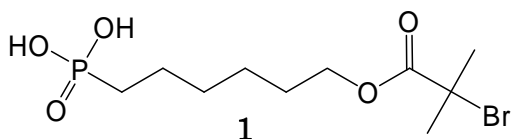


Fig. 3 各マイクロ波照射時間における合成イモゴライトの繊維長、および単位面積当たりのイモゴライトファイバーの数

反応溶液をマイクロ波反応器内で、所定出力照射しイモゴライトの合成を行った。

Fig. 2に各マイクロ波照射時間におけるイモゴライトのAFM像を示す。反応時間の増加に従ってイモゴライトのファイバー長が大きくなっている事が確認できる。またファイバーの長さ分布についても、これまでの合成法と比べて分布が小さくなっている事が確認された。更に、基板単位面積当たりのイモゴライトのファイバー本数を計測したところ、時間とともに本数の増加が確認され、また、同じ反応時間においてこれまでの重合法と比較しても、多くのイモゴライトの生成が明らかとなった。(Fig. 3)以上の結果から、マイクロ波照射合成法により、効率的に構造制御されたイモゴライト入手の可能性が示唆された。

(2)イモゴライト表面への高分子鎖修飾：イモゴライトの表面物性制御を行うため、高分子鎖を用いた表面修飾を行った。イモゴライト表面はリン酸基と特異的な相互作用を形成する為、リン酸基を有する高分子表面開始剤を合成し、開始剤をイモゴライト表面に吸着させた後、高分子を重合することで表面修飾を達成した。化合物1に今回使用した表面開始剤を示す。



イモゴライト水溶液と表面開始剤のエタノール溶液を混合することで、イモゴライト表面に開始剤を吸着させ遠心分離により試料を回収した。開始剤吸着の確認をIR測定、TG測定より行った。イモゴライト1mgに対し、開始剤が1.6mg程度吸着している事が確認された。更に、開始剤吸着イモゴライトをMMAモノマー、CuBr、スバルテイン/アニソール中に分散させ、90℃に加熱することでイモゴライト表面からの高分子重合反応を試みた。重合反応後イモゴライト成分のみを回

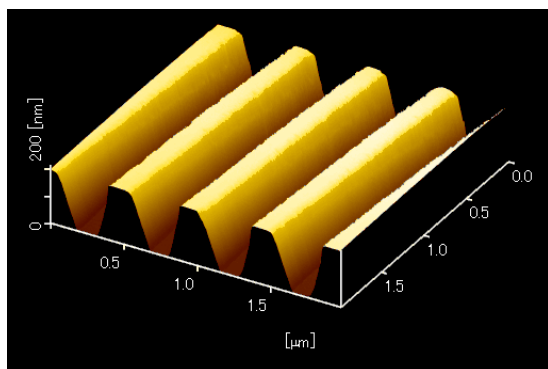


Fig. 4 規則構造を転写したPMMA薄膜のAFM像

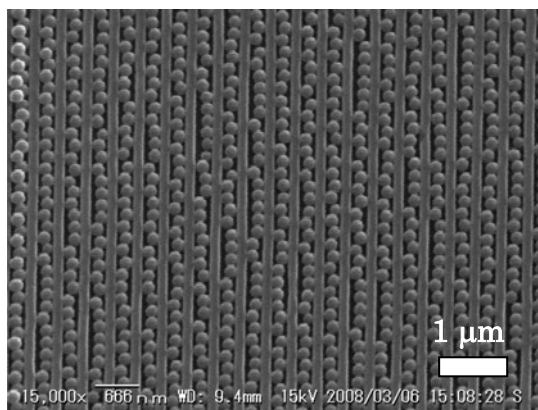


Fig. 5 PMMA基板上に固定化したPSナノ粒子の電子顕微鏡像

収し、IR測定を行ったところ、PMMA高分子鎖に起因する吸収が確認されたことから、イモゴライト表面からの高分子鎖修飾が明らかとなった。但し、今回は高分子の分子量制御まで至らなかったことから、イモゴライト表面の精密制御は達成できなかった。

(3)高分子薄膜を用いた規則的配列用基板の調製：シリコンウエハー基板上に汎用高分子であるPMMAをスピコートしPMMA薄膜を調製した。規則配列の土台となるようPMMA薄膜に特徴的な形状を有する鋳型をナノインプリンターでプレスすることで、形状を転写し、物理的に規則的な構造をPMMA薄膜上に作製した。Fig. 4に規則構造を転写したPMMA薄膜のAFM像を示す。AFM像より、幅200nm程度の凹凸が確認され、PMMA基板上に鋳型構造の転写により規則構造が形成されている事が確認された。

続いて、調製した構造体を利用して、対象物が規則配列可能かどうか形状が均一であるポリスチレンナノ粒子を利用しモデル実験を行った。ポリスチレン粒子は直径200nmであった。ポリスチレン粒子の懸濁液をPMMA基板上に滴下し、乾燥させた後に十分に洗浄した基板の観察を行った。Fig. 5にポリスチレン懸濁液を規則構造を有するPMMA薄膜上に滴下した後の基板表面の走査型電子顕微鏡像を示す。顕微鏡像よりポリスチレンナノ粒子がPMMA薄膜上の凹部に入り込み規則配列している事が確認された。以上の結果から、基板に物理的にナノ構造を形成することで、被固定化媒体を規則的に配列・固定化が可能であることが明らかとなった。今回、物理的な手法のみによりポリスチレンナノ粒子の配列を試みたが、基板表面を構造のみならず、化学的な表面物性の塗り分け等を行うことで、より詳細な選択的固定化が可能であると推測される。またイモゴライトに関して、イモゴライトの構造制御、表面の精密な物性制御を施した後、上記の物理的、

化学的に処理を行った基板を利用することで、イモゴライト自身の選択的固定化の可能性が期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計4件)

① 山本 和弥、大塚 英幸、高原 淳、山田 憲二、マイクロ波合成による無機ナノファイバー・ナノ粒子の合成と特性評価、日本化学会第89春季年会、2009/3、日本大学

② 山本 和弥、池田 古都美、村上 智章、早川 善久、山田 憲二、マイクロ波照射による遷移金属ドーパ酸化チタンナノ粒子の合成と特性解析、第46回化学関連支部合同大会、2009/7、北九州

③ Kazuya Yamamoto, Kensuke Matsuki, Takahiro Yamamoto, Yuki Maitoko, Tatsuhiko Sonoda, Hirokazu Yamane, Shigenori Matsushima, Hiroyuki Nakamura, Kenji Yamada, Plasma Treatment of Semiconductor Electrode for the Improvement of Dye-sensitized Solar Cell, The 19th International Symposium on Plasma Chemistry, 2009/7, Germany

④ 山本 和弥、池田 古都美、早川 善久、山田 憲二、マイクロ波を用いた遷移金属ドーパ酸化チタンナノ粒子の合成と特性評価、日本化学会第90春季年会、2010/3、近畿大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

山本 和弥 (Yamamoto Kazuya)

北九州工業高等専門学校・物質化学工学科・講師

研究者番号：10437759