

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K19026

研究課題名(和文)自律的ナノ配列機能をプログラムした無機ナノブロックの精緻な構造および表面分子設計

研究課題名(英文)Structural and surface design of inorganic nanoblocks programmed with autonomous nano-array functions

研究代表者

関野 徹 (Sekino, Tohru)

大阪大学・産業科学研究所・教授

研究者番号：20226658

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)：水熱法でチタン酸バリウムナノキューブ(BTNCs)を合成し、多様な官能基を持つ分子修飾と配位子交換プロトコルを構築した。合成直後のBTNCsおよび末端にCH<sub>3</sub>基を持つMDBを修飾した場合は疎水性を、官能基置換により末端にK<sup>+</sup>またはH<sup>+</sup>を付与した場合はいずれも親水性BTNCsを得た。光学的バンドギャップは、BT(3.2eV程度)より低下し、MDB担持で2.1eV、PDBやDHBA修飾BTNCは2eVと3.2eV前後に複数の吸収端を持ち、前者は有機配分子からBTへの界面電荷移動によるものと考察された。以上、ナノスケールでの形態特異性とビルディングブロック機能を持つ新たなナノ材料創成の基礎を得た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

均一形状のナノ構造体(ナノブロック：ナノキューブ・多面体等)をビルディングブロックとし、自律的に多彩な連結、集合構造を形成する機能を持つナノ材料を創発することを目的とした研究を実施し、サイズの揃ったBTNCsを得ると共に、リガンド交換法を用いる事で多彩な有機分子で修飾させる基礎を得た。この結果、修飾有機分子との相互作用により物理化学的・光学的性質を制御できること、有機分子同士の化学反応(縮合反応等)により、NCs自体を連結させる機能を付与させる「自律的ナノ構造化プログラム機能」を持つ材料創製の基礎を得ることができた。

研究成果の概要(英文)：Barium titanate nanocubes (BTNCs) were synthesized by hydrothermal method and molecular modification with various functional groups and ligand exchange protocols were established. Hydrophobic properties were confirmed for as-synthesized BTNCs and MDB-modified BTNCs that had CH<sub>3</sub> end-groups, while hydrophilic BTNCs were obtained in both cases when K<sup>+</sup> or H<sup>+</sup> was added at the end-groups by ligand exchange substitution. The optical band gap was lower than that of BT (around 3.2 eV), 2.1 eV for MDB-modification, and PDB- and DHBA-modified BTNCs had multiple absorption edges around 2 eV and 3.2 eV, the former considered to be due to interfacial charge transfer from the organic molecules to the BT. In summary, we have obtained the basis for the creation of new nanomaterials with nanoscale morphological specificity which have function as for building blocks.

研究分野：セラミックス材料学、ナノ材料工学

キーワード：無機ナノブロック ナノキューブ 無機-有機ハイブリッド チタン酸バリウム リガンド交換 分子修飾 親水疎水制御 自律的配列機能

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子や多面体をビルディングブロックとした研究、例えば金ナノ粒子に DNA を付加し核酸の選択的反応性を用いた自己組織化パターンニングなどが報告されている。一方、数十 nm 程度のチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ : BT) ナノキューブ水熱合成法、自己組織化配列なども報告されているが、機能性ナノ粒子間に数~10nm 程度の「厚さ」の有機層が存在し物性発現に無視できず、また均一ナノ構造体をブロックとしてマクロスケールまで周期・配列制御して構造化した報告は無い。近年提案者らは精緻にコントロールした水熱合成法で、表面に有機分子修飾された BT ナノキューブ合成と、反応条件と分子選択で「リガンド交換」により様々な有機分子(短分子)へと変換できること、さらに「官能基置換」により多彩な反応性や溶媒との相容性を持つ表面有機分子へと変換できるとの予備的な知見を得た。以上より無機粒子の緻密化、自己組織化、配列化への学術上・応用上のニーズ、自律的組織配列を司る化学的機構解明への学術的探求心、さらに成果創出後の展開が期待されるナノスケールでパターンニングを自ら行う機能を「プログラム」したナノビルディングブロック創製とマクロ構造体・デバイスへの展開へ向けた指導原理の提案を行うことが可能であると、本研究を計画した。これら知見の一方で、ナノキューブ表面に修飾された分子密度や結合種など基礎的事項は未解明である。更に、ナノキューブを Face-to-Face で結びつける = 分子に比較して「巨大な」ナノブロックを引導し結合を形成し、自在な配列を実現できるかの実証が必要である。更に、事前にマクロ構造化・パターンニングを自律的に「プログラム」する手法はナノ材料科学から実装などを見据えた工学、さらには応用研究への展開、即ち、ナノ構造デバイス設計や、ナノ領域発現機能の空間選択的形成に新たな方法論を提供できることから、研究の意義は大きい。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、均一形状のナノ構造体(ナノブロック: ナノキューブ・多面体等)をビルディングブロックとし、自律的に多彩な連結、集合構造を形成する機能を創発することを目的とした研究を行う。このため、無機ナノブロック表面へ、選択的結合を行う機能性有機分子(低分子系)を修飾担持し、表面分子官能基の相互作用に基づく化学反応により、ナノブロック同士を分子鎖長程度の間隔で Face-to-Face 結合させ、構造体を立体的に形成させることを目的とした挑戦的な研究を行う。このため、異なる分子種やナノブロック表面選択的に分子を修飾させ、反応選択性に基づいてナノブロックが自在な配列構造形成を誘導する「自律的ナノ構造化プログラム機能」を創発させることで、構造化プログラマブルな精緻な無機-有機ハイブリッドナノマテリアル設計の基礎指針の導出を試みる。具体的には予備検討例のあるチタン酸バリウムを導入の対象として選定し、多様な分子修飾法を展開することで、基礎的な設計指針と特徴的な機能創発の検討を行う。

### 3. 研究の方法

本研究開発では、主に以下の項目に区分して研究を推進する。

#### 【1】酸化物ナノブロックの合成と分子修飾

合成に成功している( $\text{BaTiO}_3$ : BT)を中心とし、酸化亜鉛( $\text{ZnO}$ )などの異なる結晶を選定し、金属塩や錯体を用いオレイン酸共存下水熱合成法によりナノキューブ、ナノ正八面体を得る。多様な有機分子(ジヒドロキシ安息香酸誘導体など)を pH 制御下でリガンド交換・官能基置換で異なる結合性分子を持つナノブロックを複数得る。電子顕微鏡による有機鎖形成の直接解析を想定し、分子中にチオールや金属配位子(マーカー)を導入する。

#### 【2】ヘテロ分子修飾ナノブロックの創製(プログラム機能の根源)

酸化物表面結晶構造に依存して結晶表面の反応活性点(OH 基)電荷密度分布差による有機分子の吸着性・結合性に差があることから、この僅かなエネルギー差を用いた同一ナノブロック(BT および  $\text{ZnO}$  ナノキューブを主に利用)の異なる結晶面へ2種類の異なる分子を選択担持する反応ルートを開拓する。反応系における化学ポテンシャルを無機または有機塩濃度、pH を連続的に制御できる循環フロー反応系を用いて制御し、分子担持反応を行う。

#### 【3】ナノブロックの構造・基礎物性解析

分光法(FT-IR, 紫外可視, ラマン, XPS, NMR)で分子修飾や無機ナノブロックとの電子相関解析し、構造形成の検証と特性を明確にする。電子顕微鏡(透過型(TEM/ED)、操作型(FE-SEM)、損失分光、組成分析)、プローブ顕微鏡(SPM)による実験に加え、理論計算で構造、表面近傍の有機分子担持および結合状態を評価し、分子種・プロセス・物性との相関構築を図る。

#### 【4】自律的配列化とその構造精査: 配列形成プログラム機能の検証

これまでの研究で合成したナノブロックを用い、溶液内で共存混合し、基板(誘電物性評価用ナノパターン電極を学内施設で自作)へのディップ法、液膜塗布(滴下、噴霧法等)により自己組織化配列させ、構造解析やブロック間結合の実証を前項3の手法で行う。直接的なナノブロック間の結合強度検証は、ナノインデンテーション法によるスクラッチ・引き離し法、電顕中の直接引張試験(学内共通設備を利用)で評価を行い、ナノブロック種・表面修飾分子種と特性との相関関係を導出する。以上の研究を総括し、ナノキューブの設計と配列化の指導原理を提起する。

#### 4. 研究成果

本研究では、多様な機能化や化学的性質、プロセッシング特性、親水性で BTNcs と他の分子との相互作用の発現などを考慮し、BTNcs 表面を 3,4-ジヒドロキシ安息香酸 (DHBA) 配位子で修飾することとし、これを世界で初めて実証した。

##### 表面修飾型 BaTiO<sub>3</sub> ナノキューブ (BTNcs) の水熱合成

BaTiO<sub>3</sub> ナノキューブ (BTNcs) は水酸化バリウム八水和物、チタン (IV) ビス (乳酸アンモニウム) 二水酸化物、NaOH 水溶液、OA、*t*-ブチルアミンを混合し調整した。混合溶液をオートクレーブで 220 °C で 72 時間加熱した後、室温で冷却した。水熱合成後、遠心分離機で生成物を分離し、酢酸水溶液 (5%)、沸騰水、アセトン、エタノールを用いて数回洗浄し、トルエンに分散させることで BTNcs を得た。

##### DHBA による BTNcs の表面官能基化 (BT-DHBA)

3,4-ジヒドロキシ安息香酸メチル (MDB) とエタノールを含む混合溶液に合成した BTNcs を分散させ、シクロヘキサン (50mL) に滴下添加した。トリエチルアミンを導入した後、混合物を室温で 2 時間攪拌し、リガンド交換反応を行った。MDB 修飾 BTNcs (BT-MDB) を遠心分離・洗浄の後、BT-MDB を超純水に分散させ、KOH 溶液を加え 1 時間攪拌し、MDB 配位子の脱メチル化を促進した。BT-MDB のエステル基はケン化反応によって KOH と反応させることで、ジヒドロキシ安息香酸カリウム (PDB) 修飾 BTNcs (BT-PDB) を得た。次いで、BT-PDB を HCl 溶液に分散させ 30 分間攪拌し、BT-PDB 末端基 (COO<sup>-</sup> K<sup>+</sup>) を HCl でプロトン化させ、3,4-ジヒドロキシ安息香酸修飾 BTNcs (BT-DHBA) を得た。

##### 表面官能基化 BTNcs の特性

Ti 系含水ゲルに OA を添加し、220 °C で 72 時間水熱処理することで、OA 配意した BTNcs が合成できた。BTNcs 上の OA をリガンド交換反応によって MDB とした後、リガンド交換した BT-MDB を KOH と HCl で分散させて脱メチル化を促進し、それぞれ BT-PDB と BT-DHBA を得た。図 1 に、合成した BTNcs に加え、表面機能化した BT-MDB、BT-PDB、BT-DHBA の電顕像を示す。BTNcs は、10 ~ 30 nm サイズの立方体であることが明確に判る。この合成した初期の BTNcs は OA 分子で表面が配位保護 (不動態化) されており、過去の報告<sup>[11]</sup>と同様に均一なサイズと形状を示した。このことは、BTNcs が 1 次元、2 次元、3 次元のマクロなバルク材料を設計するための「ビルディングブロック」として機能し得ることを示している。リガンド交換を行ったのちの各サンプルもすべて立方体形状が維持されていた。

##### 表面機能化 BTNcs の表面官能基の分光学的構造

BTNcs 表面における OA 分子 (配位子) の状態は FT-IR 分析により確認した。図 2(a) に、BTNcs、表面修飾 BTNcs、および対照試料としての MDB の市販試薬 (MDBChem.) の FT-IR スペクトルを示す。MDBChem を除くすべての試料スペクトルにおいて、523 cm<sup>-1</sup> 付近に BT の典型的な Ti-O 振動が検出された<sup>[15]</sup>。BTNcs では、2959、2925 および 2849 cm<sup>-1</sup> に強い吸収ピークが検出され、それぞれ OA 分子の C-H (C=C-H の場合)、CH<sub>2</sub> 非対称、および対称伸縮振動に対応<sup>[16]</sup>したものであることから、表面への OA 付与が示された。また、OA 分子の COO<sup>-</sup> グループに起因するピークは 1531 cm<sup>-1</sup> (非対称) と 1455 cm<sup>-1</sup> (対称) に認められた。XRD で検出された BaCO<sub>3</sub> 相の存在も、1419 cm<sup>-1</sup> のピークから確認された。

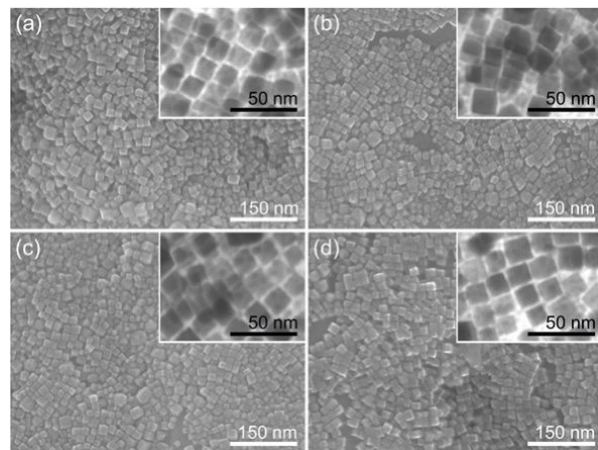


図 1 (a)BTNcs、(b)BT-MDB、(c)BT-PDB、(d)BT-DHBA の SEM および STEM-BT 像 (挿入図はこれらの試料の STEM-BF 像)。

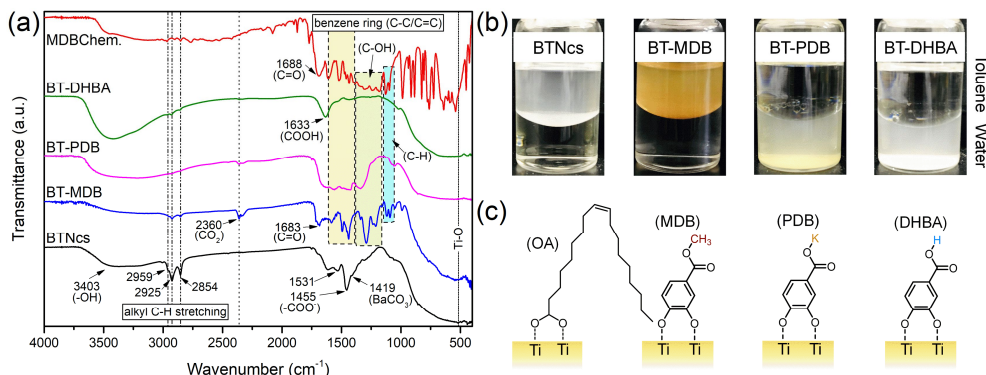


図 2 BTNcs、表面修飾 BTNcs 試料、および対照試料としての MDB 市販試薬 (MDBChem.) の FT-IR スペクトル、(b) BTNcs および表面機能化 BTNcs のトルエンおよび水中コロイド分散液の写真、および (c) BTNcs 上の表面機能化リガンドの模式図。

BTNcs と BT-MDB はトルエン（上層）相に分散し、BT-PDB と BT-DHBA は水（下層）相に観察された。これらは、BTNcs が表面 OA の存在により疎水性溶媒に分散できることを明確に示しており、FT-IR の結果と一致している。さらに、MDB の配位子交換反応後は、FT-IR 結果からは C-H ピークが著しく減少しているにもかかわらず、BT-MDB は疎水性溶媒中への分散を維持していた。BT-PDB 試料では、 $K^+$  イオンの存在が確認され、また、C 1s と O 1s のピークで  $COO^-$  基との相互作用を示す現象が観察された。 $RCOO^- K^+$  の存在は、MDB 中の  $CH_3$  と KOH との反応を意味し、 $COO^-$  基が BTNcs 表面の末端基として存在することを示唆している。BT-DHBA 試料では、 $K^+$  イオンと  $BaCO_3$  は検出されず、C 1s と O 1s のスペクトルで C-C、C-O、C=O 種のピークが確認された。BT-DHAB の FT-IR スペクトルでは、OH 伸縮が高い吸収ピークを示し、他の試料に比べて顕著に増加していた。この結果は、BT-DHBA 表面に  $COO^-$  基が存在することを明確に示しており、以下の式 (2) に示すように、BT-PDB からの HCl との反応を通じて、 $K^+$  イオンが  $H^+$  イオンと交換できることを示唆している。

### 表面機能化 BTNcs の光学特性

試料の光吸収特性を UV-Vis 拡散反射分光光度計で測定し、Kubelka-Munk 関数により変換した結果と合わせて図 3 に示す。MDBChem は 350 nm 以上の波長で光学的応答（吸収）を示さず、BTNcs は 350-650 nm の領域でわずかな光吸収性を示した（図 3(a)）。BTNcs の表面で MDB と配位子交換した後、BT-MDB は可視光領域（350-800nm）で最も高い吸光度を示し、オレンジ色の粉末に変化した（図 3）。 $COO^- K^+$  基を含む BT-PDB は、BT-MDB に比べて吸収率の低下につれて、粉末色が濃黄色に変化した。これは、2.27 eV と 3.25 eV で吸収にオンセットが生じる 2 つの主要な電子遷移の存在を表している（図 4(b)）。同様に、 $COOH$  を末端基として修飾した BT-DHBA では、同様の光子エネルギー位置に 2 つの主要な電子遷移が確認され、380-600 nm の領域に吸収があることが示された。

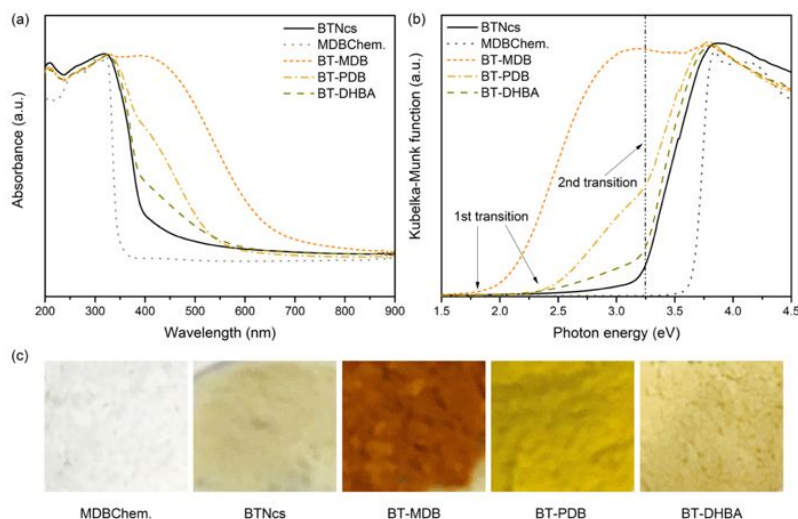


図 3 (a) MDBChem、BTNcs および表面修飾 BTNcs 試料の UV-Vis 拡散反射スペクトル、(b) 対応する Kubelka-Munk 関数スペクトル。(c) 5 種類の粉末試料写真。

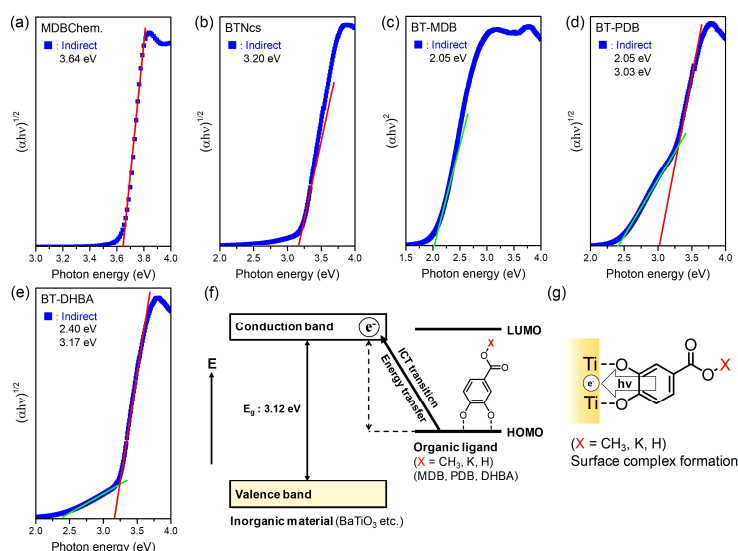


図 4 (a) MDBChem、(b) BTNcs、(c) BT-MDB、(d) BT-PDB、(e) BT-DHBA の間接遷移を仮定して計算したバンドギャップエネルギー、(f) 無機材料と有機配位子間の ICT 遷移、および、(g) ICT 遷移の表面錯体形成の模式図。

可視光領域での吸収、MDB 配位子の置換による表面配位子の変化、ワイドバンドギャップの BT 表面による 3.6eV の無色有機化合物から生じる異なるバンドギャップのシフトは、以下の事実に起因すると考えられる。即ち、無機 BT と有機配位子との直接的な表面結合による表面錯体の形成により、界面電荷移動 (ICT) が起こり、可視光領域の吸収率が増加した。図 4(f) に示すように、ICT 遷移の特徴の一つは、無機半導体のバンドギャップよりも低いエネルギーの光子を吸収する特徴と、有機化合物の HOMO と LUMO 間のエネルギーギャップにある。この特徴は、ICT 遷移に応じた光吸収の開始エネルギーが、無機半導体の伝導帯下部と有機化合物の HOMO とのエネルギー差に基づいて決定されることである (有機-無機 ICT 遷移)。逆に、無機半導体の価電子帯上部と有機化合物の LUMO 間で生じる (無機 有機 ICT 遷移) ことも知られている (図 4(f))。何れの遷移パスにしても、ICT 遷移は有機-無機界面の結合を意味し、その結果生じる可視光領域での吸収は、HOMO と LUMO 間のエネルギーギャップが各配位子によって異なることを示唆している。

以上の結果を総合すると、本研究では BT への有機修飾とそれに続く化学処理を行うことで、BTNcs の OA 表面から MDB へのリガンド交換が設計通りに進行していると結論することができる。更に、BTNcs は、KOH および HCl の化学処理により、COOH 基を含む配位子を持つハイブリッド体へと変換された。これらの結果は、DHBA 官能基化 BTNcs を用いたコロイド状ナノ構造体の表面官能基を制御する本研究の設計戦略が、新しい物理的・光化学的機能調整材料の開発に有用であることを示している。

### まとめと今後の展開

本研究は、カテコールベースの構造におけるナノ粒子の特性および機能性に対する末端基の効果に関して、興味深い多くの効果をもたらした。

また、異なる官能基修飾した BTNcs 間で分子による直接的な縮合反応を用いた Ncs 結合について検証し、選択的な分子反応性を用いたナノキューブの自在な配列および結合を形成させる可能性を示す結果を得た。更に今後は分子架橋接合の直接的検証や、ナノキューブ組成の制御によりリガンド配位子駆動型の自己組織化配列・結合の形成確認ならびにその機序解明を行うことで、ナノ構造化ライブラリー構築が可能であると考えられる。

こうした制御されたナノ粒子の表面官能基化は、さまざまな電子材料、触媒、生物学的応用に向けた、新しい特性調整可能な機能性酸化材料の開発、特に有機低分子同士の化学結合を介したビルディングブロックとしての機能性ナノキューブの自在な配列化をもたらす極めて重要な要素として展開可能であると期待される。

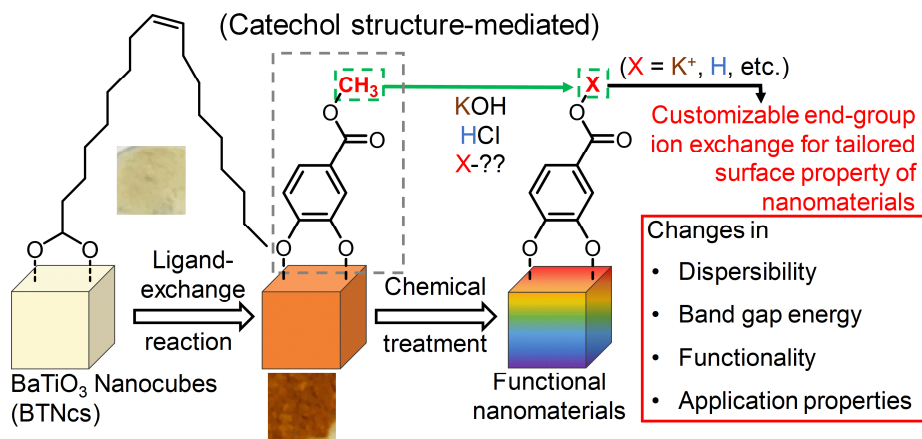


図 本研究の総括的模式図

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 0件）

1. 著者名 Cho Yonghyun, Goto Tomoyo, Cho Sunghun, Sekino Tohru	4. 巻 5
2. 論文標題 BaTiO <sub>3</sub> Nanocubes Functionalized by Catechol-Based Organic Molecules via Ligand-Exchange and Chemical Reactions: Implications for Closed Packing of Nanoblocks	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1056 ~ 1067
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acsnm.1c03717	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 Tohru Sekino
2. 発表標題 Nanostructured Inorganic Materials for Multifunctional Application
3. 学会等名 The 12th imec - Handai International Symposium（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tohru Sekino
2. 発表標題 Tuning of Chemical Structures of Titanate Nanotubes for Visible-light Responsible Photochemical Functions
3. 学会等名 Thermec 2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 関野 徹
2. 発表標題 酸化ナノマテリアルの多様な構造制御による光物理化学機能の創発とその応用展開
3. 学会等名 第55回粉体工学に関する講演討論会（招待講演）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yonghyun Cho, Yoshifumi Kondo, Hyunsu Park, Hisataka Nishida, Sunghun Cho, Tomoyo Goto, Tohru Sekino
2. 発表標題 Surface Modification of Low-Dimensional Nanostructured Oxides for Controlling Various Physical-Chemical Functions
3. 学会等名 The 7th International Conference on the Characterization and Control of Interfaces for High Quality Advanced Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Tohru Sekino
2. 発表標題 Structure and Function Tuning of Low-dimensional Nanostructured Titania for Visible-responsible Photochemical Application
3. 学会等名 2022 Academic Exchange Workshop on Materials Science (The 24th Academic Exchange Seminar between Shanghai Jiao Tong University and Osaka University) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yonghyun CHO, Tomoyo GOTO, Sung Hun CHO, Tohru SEKINO
2. 発表標題 Surface Functionalization of BaTiO3 Nanocubes by Organic Molecules for Self-organized Densification and their Propertie
3. 学会等名 SANKEN Symposium (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔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	趙 成訓 (Cho Sunghun)  (50776135)	大阪大学・産業科学研究所・助教   (14401)	

6. 研究組織（つづき）

	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	後藤 知代  (Goto Tomoyo)  (60643682)	大阪大学・高等共創研究院・准教授    (14401)	

	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	趙 容現  (Cho Yonghyun)		
研究協力者	韓 到衡  (Han Do Hyung)		
研究協力者	朴 現洙  (Park Hyun-Su)		
研究協力者	近藤 吉史  (Kondo Yoshifumi)  (10982118)		

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1件

国際研究集会 2023 Korea Japan International Workshop on Nanocomposites and related Application (2023 KJ-IWNA)	開催年 2023年～2023年
---	--------------------

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