

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月17日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2010～2012

課題番号：22685019

研究課題名（和文） 液晶性有機無機ハイブリッド超格子：電磁波制御メタマテリアルの創製

研究課題名（英文） Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Superlattice: Development of Light-Controllable Metamaterials

研究代表者

蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：60302767

研究成果の概要（和文）：本研究では、ナノ粒子と有機 dendron 分子とを共有結合的にハイブリッド化することにより、“液晶性有機無機ハイブリッド超格子”を構築した。具体的には、単分散球状無機ナノ粒子および有機 dendron とから得られる“有機無機ハイブリッド dendron”の自己組織構造およびその可逆的構造変化特性に対し、精密な解析を行った。さらに半導体無機ナノ粒子に適用したところ、光変調機能などのメタマテリアル特性の ON-OFF 制御が可能なデバイスの創成につながる重要な知見を得た。

研究成果の概要（英文）：

Nanoparticle (NP)-based periodic structure formation has attracted a considerable attention as metamaterials. Among organic soft materials, liquid-crystalline (LC) organic dendron is one of the most representatives to form spherical dendrimer-like structures by the self-assembling property. Thus, we focused our attention on introduction of such self-organization ability into inorganic NPs. As dendrons, we synthesized phenethyl ether-type dendrons G1-G3 with an amino-group at the apex. G1-G3 themselves show thermotropic LC phases. The dendrons are attached as the outer corona, through amidation, to the carboxylic groups at the surface of the inner aliphatic corona encapsulating the NP. Purpose-designed CO<sub>2</sub>H-modified monodisperse gold NPs A1-A3 were synthesized using 12-dodecanethiol (DT) and 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA). SAXS measurement revealed that G2-modified A2 showed an LC hexagonal columnar phase at 130 °C and formed a simple cubic (SC) LC phase at 150 °C. The dendron-modified gold NPs G/A can be regarded as organic-inorganic hybrid dendrimers with thermotropic LC behaviour. The technique also applied to CdS NPs., and emission-quenching behavior by control of the self-organized structure was observed. Such behavior can be applicable for the development of NP-based novel-type of metamaterials.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2011年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2012年度	3,500,000	1,050,000	4,550,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	2,470,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・機能材料・デバイス

キーワード：ナノ粒子，液晶，メタマテリアル，デバイス，自己組織化

### 1. 研究開始当初の背景

有機無機ハイブリッド材料は、ナノ・分子原子レベルでの有機-無機界面制御に着目した複合機能材料である。このような材料は、有機物と無機物の相反する機能、例えば有機物の柔軟性と無機物の高耐久性をオンデマンドに発現するような材料の開発、全く新しい相乗機能・物性の発現・創出に繋がることが期待されている。そのため、従来主流であった単純混合・混練による複合材料開発研究は、有機無機ヘテロ界面を深く意識した研究、すなわち精密に界面制御しつつ有機無機ハイブリッド材料をデザイン・創製しようとする研究にシフトしつつある。研究代表者は、これまでに取り組んできた基礎的研究において、針状の単分散  $\text{TiO}_2$  ナノ粒子とアミノ基を有する有機液晶とのハイブリッド化により、あらたな機能性マテリアルとして“有機無機ハイブリッド液晶”を開発してきた。本研究は、有機無機ヘテロ界面を深く意識することでナノ粒子のサーモトロピック液晶化に成功したはじめての例である。さらに本系を拡張し、単分散酸化鉄ナノ粒子とリン酸基を有する有機液晶とのハイブリッドから、サーモトロピックネマチックあるいはキュービック液晶性を示す“有機無機ハイブリッド液晶”の開発にも成功した。いずれも単独では自己集合性や配向性のない静的なナノ粒子に対して動的な性質を与えることを可能にした唯一の先駆的な研究である。一方で近年、自然界には存在しない優れた特性を示す人工的な物質・複合材料として、理論的計算により機能を予測するメタマテリアルへの関心が高まっている。そこで研究代表者は有機無機ハイブリッド材料の設計段階において、メタマテリアルの概念を導入し、理論的計算によりあらたな機能を発現することが示唆されている構造を“有機無機ハイブリッド液晶化”により構築することを目的とした。理論的計算により機能発現が予測されているメタマテリアルの例としては、コンデンサー・トランジスタ的役割を示す磁性あるいは強誘電性ナノ粒子が挙げられる。このようなナノ粒子を適切に配列することができれば、その性質を活かしたアイソレータやフィルターなどの自然界では得られない機能、すなわち光に対する等価回路のような特性を付与できることが提案されている。メタマテリアルとしての特性発現のためには、ナノ粒子からなる超格子構造の構築が必須である。超格子を構築する手法としては、ごく最近、粒径の二極化した正電荷・負電荷を帯びた2種類の単分散球状ナノ粒子を混合することで、イオン結晶的な超格子構造の構築法が報

告された。一方、有機材料の視点からみた超格子形成としては、様々な自己組織構造を形成する有機デンドロン分子が挙げられる。有機デンドロンは、繰り返し単位のある樹状構造からなる高分子であり、その世代に応じてヘキサゴナルカラムナー液晶相やキュービック液晶相を示す。さらに、液晶性を示しつつ準結晶的秩序を有する自己組織構造も共同研究者により見出され、超格子構造の可逆的な変換・制御に繋がる知見が得られている。

### 2. 研究の目的

本研究では、超格子を形成するナノ粒子と有機デンドロンとのハイブリッド化によりナノ粒子に液晶性を付与し、“液晶性有機無機ハイブリッド超格子”を構築することを第一の目的とする。さらに、ナノ粒子にデンドロンの動的な性質を付与することにより、超格子構造が熱可逆的に変化する材料を創製することを第二の目的とする。このような材料はメタマテリアルとしての人工機能のON-OFFに繋がり、ナノ粒子の次世代材料としての可能性を開拓するものになる。

### 3. 研究の方法

本研究では、“液晶性有機無機ハイブリッド超格子”を開発するため、まず、ナノ粒子-デンドロンハイブリッド粒子の合成法および精製法を開発する。ついで、ナノ粒子にサーモトロピック液晶性を付与するために必要となるデンドロンの分子構造・世代を明らかにする。さらに、デンドロン修飾導電性・半導体粒子が自発的に種々の超格子構造を形成する条件を探索する。この際、メタマテリアル系機能の発現を念頭に複合超格子構造の構築を試み、超格子構造形成に必要なハイブリッド粒子の粒径比・混合比などを明らかにする。また、ハイブリッド化した有機デンドロンの熱的な膨潤・収縮および構造可逆性が超格子構造変化に与える効果を精査する。一方で、デンドロンの分子量・世代を制御することで分子量超精密制御ハイブリッド粒子を調製する。このような粒子は、あらたなコロイド理想粒子となる。具体的には、まず、研究代表者らの独自の技術である“ゲルゾル法”をはじめとした単分散粒子合成法を活用しつつ無機ナノ粒子を合成する。ついで、ナノ粒子表面を疎水化し、流動性・液晶性を与えるために、粒子表面との反応性部位を有する有機デンドロンを合成する。具体的にはアミノ基、リン酸基、アルコキシシリル基などを有するデンドロン分子を合成する。合成した分子の精製は、分取ゲル浸透ク

ロマトグラフィーにより行う。なお、得られる dendron 型構造は、アルキル基を球表面に密に導入するうえで有利である。さらに、ハイブリッド化の方法として、まず、導電性および半導体性を示す表面カルボキシル基修飾ナノ粒子とアミノ基を有する dendron とを縮合剤存在下でのアミド化により共有結合的にハイブリッド化する。この際、ナノ粒子の表面 dendron 処理に必要な反応温度・時間・仕込み比などを dendron の世代やナノ粒子の粒径に応じて最適化する。得られたハイブリッドナノ粒子の粒径を厳密に制御するため、分取 GPC を用いて分画し、単分散性を高める。得られたハイブリッド粒子の液晶性を示差走査熱量分析、動的粘弾性測定、超小角 X 線散乱、偏光顕微鏡等を用いて詳細に検討する。得られた導電性・半導体ハイブリッドナノ粒子に関する知見をもとに、種々粒径の異なるハイブリッド粒子を調製し、複合超格子構造からなる液晶性ハイブリッドを調製する。さらに、dendron の特性を活かし、ナノ粒子に熱的な膨潤・収縮性の付与を検討する。また、その性質を活用した液晶相転移を実現することで光スイッチ・光変調機能などのメタマテリアル特性の ON-OFF 制御が可能なデバイスの創成につながるハイブリッド材料を開発する。

#### 4. 研究成果

本研究では、まず、表面をカルボキシル基で修飾した粒径の異なる単分散球状金ナノ粒子を合成し、末端にアミノ基を有する有機 dendron 分子とハイブリッド化することにより、有機 dendron 修飾金ナノ粒子からなる超格子構造の形成と制御を試みた。粒径の異なる金ナノ粒子の合成は、Zheng らの手法を参考に反応溶媒を変えることで行った。それぞれ粒径は  $6.8 \pm 0.7$  nm,  $3.5 \pm 0.5$  nm であった。一方、合成した末端にアミノ基を有する有機 dendron 分子は単独でサーモトロピック液晶状態を形成した。金ナノ粒子と dendron とのハイブリッド化は、アミド化により行った。反応の進行は、FT-IR 測定により確認した。合成した有機 dendron 修飾ハイブリッドナノ粒子の諸物性を小角 X 線散乱、DSC などにより評価した。得られたハイブリッドナノ粒子は TEM グリッド上で粒子間距離 14.2 nm の六方晶構造を形成した。また、小角 X 線散乱および DSC 測定の結果、室温から 150°C 付近までの温度範囲で超格子構造からなる液晶相を形成することが明らかとなった。さらに高温側では液晶相転移が誘起され、単純立方格子構造からなる液晶構造を形成する事が明らかとなった。つづいて、得られた成果を元に、新たに半導体ナノ粒子

である CdS ナノ粒子の表面 dendron 修飾により CdS ナノ粒子をコアとした dendron 型構造を合成し、その自己組織構造形成および構造形成に由来するフォトルミネッセンス (PL) 特性を明らかにすることを目的とした。具体的には、表面をカルボキシル基で修飾した単分散球状 CdS ナノ粒子を調製し、末端にアミノ基を有する第二世代 dendron とハイブリッド化することにより、有機 dendron 修飾 CdS ナノ粒子からなる自己組織構造の形成を試みた。さらに、自己組織構造を形成した際のフォトルミネッセンスの挙動を調べた。合成した第二世代 dendron の液晶挙動を精査したところ、単独でサーモトロピック液晶状態を形成することが明らかとなった。一方で、カルボキシル基修飾 CdS ナノ粒子の粒径は  $3.9 \pm 0.4$ ,  $3.9 \pm 0.3$ ,  $3.8 \pm 0.3$  nm であった。カルボキシル基修飾 CdS ナノ粒子への dendron による表面修飾はアミド化により行った。透過型電子顕微鏡観察の結果、得られたハイブリッド粒子は、TEM グリッド上で六方晶構造を形成し、粒子間距離は約 9 nm であった。さらに、小角 X 線散乱測定の結果、得られたハイブリッド粒子は 150°C でキュービック液晶構造を形成した。一方 PL 挙動を調べた結果、自己組織構造を形成するハイブリッドナノ粒子は、自己組織構造を形成していないアモルファス状態において UV 照射により PL が観察された。これに対して、観察された PL は、150°C でのアニールし、自己組織構造を形成した際には PL が消光した。このことは、自己組織構造の形成が発光-消光を制御する上で重要であり、メタマテリアル特性を制御する上での極めて重要な知見を得ることができた。すなわち、本研究の遂行により、今後、光変調機能などのメタマテリアル特性の ON-OFF 制御が可能なデバイスの創成につながる重要な知見を得ることができた。

#### 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)

〔雑誌論文〕(計 6 件)

① 蟹江澄志, 無機粒子への液晶性の付与によるナノ組織構造形成と制御, C&I Commun, 査読無, 37, 2012, 24-27.

② Atsushi Sugie, Hansoo Song, Takafumi Horie, Naoto Ohmura, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori, Synthesis of Thiol-capped Gold Nanoparticle with a Flow System using Organosilane as a Reducing Agent, Tetrahedron Letters, 査読有, 53, 2012, 4457-4459.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.tetlet.2012>

③ Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, XiangbingZeng, Feng Liu, Goran Ungar, Hiroshi Nakamura, Atsushi Muramatsu, Simple Cubic Packing of Gold Nanoparticles through Rational Design of Their Dendrimeric Corona, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 134, 2012, 808-811. DOI: 10.1021/ja2095816

④ Atsushi Sugie, Kenta Kumazawa, Tomomi Hatta, Kiyoshi Kanie, Atsushi Muramatsu, Atsunori Mori, Cross Coupling on Gold Nanoparticles. Effect of Reinforced Affinity of Organic Group with Bipedal Thiol, Chemistry Letters, 査読有, 40, 2011, 1450-1451. <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2011.1450>

⑤ Takeshi Kimijima, Takafumi Sasaki, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, and Atsushi Muramatsu, Photocatalytic Activity of Ni-loaded TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Precisely Controlled in Size and Shape, Chemistry Letters, 査読有, 39, 2010, 1080-1081.

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.2010.1080>

⑥ One-step Solvothermal Synthesis of Cubic-shaped ITO Nanoparticles Precisely Controlled in Size and Shape and their Electrical Resistivity, Takafumi Sasaki, Yosuke Endo, Masafumi Nakaya, Kiyoshi Kanie, Akira Nagatomi, Koji Tanoue, Ryoichi Nakamura, and Atsushi Muramatsu, Journal of Materials Chemistry, 査読有, 20, 2010, 8153-8157. DOI: 10.1039/C0JM01338B

[学会発表] (計16件)

① Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Xiangbing, Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, A. Muramatsu, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer: Self-Assembled Liquid-Crystalline Gold Nanoparticle with Dendrimeric Corona, Third International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2013年3月5日, Sorrento, Italy

② Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Xiangbing, Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu, Liquid-Crystalline Self-Assembling Gold Nanoparticle with Dendrimeric Corona, 5th International Symposium on Functional Materials, 2012年12月18日, Perth, Australia

③ 蟹江澄志, 先端エレクトロニクス材料開発のためのナノ粒子: 合成から表面修飾による組織構造制御まで, 日本化学会コロイドおよび界面化学部会 先端エレクトロニク

ス材料のためのコロイド界面化学, 2012年11月22日, 東京

④ 蟹江澄志, ナノ粒子のサイズ・形態制御合成と表面修飾による自己組織構造構築, 公益社団法人科学技術交流財団 第2回「ナノ物質の高度集積

化技術による新規機能性微粒子と革新的複合材料の創製」, 2012年10月19日, 名古屋

⑤ 蟹江澄志, 有機無機ハイブリッドデンドリマー: ナノ粒子表面デンドロン修飾による自己組織構造制御, セラミックス協会 第25回秋季シンポジウム, 2012年9月20日, 名古屋大学

⑥ Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, XiangbingZeng, Feng Liu, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer: Self-Assembling Gold Nanoparticle with Dendrimeric Corona, 24th International Liquid Crystal Conference, ILCC2012, 2012年08月20日, Mainz, Germany

⑦ Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Xiangbing, Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu, Self-Assembling Liquid-Crystalline Gold Nanoparticle with Dendrimeric Corona, Advanced Display Materials & Devices (ADMD2012), 2012年6月28日, 済州, 韓国

⑧ Masaki Matsubara, Kiyoshi Kanie, Xiangbing, Zeng, Feng Liu, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu, Liquid-crystalline Organic-inorganic Hybrid Dendrimer: Dendron-promoted Self-organization of Gold Nanosphere, 25th European Colloid and Interface Society, 2011年9月6日, ベルリン, ドイツ

⑨ 蟹江澄志, 有機無機ハイブリッドナノ粒子が形成する液晶秩序, 日本液晶学会ソフトウェアフォーラム/高分子学会九州支部有機材料研究会, 2011年08月11日, 福岡

⑩ Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Liquid-Crystalline Hybrid Nanoparticles, Pacificchem 2010, 2010年12月18日, Hawaii, USA

⑪ Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers: Self-Organized Structures of Dendron-Modified Gold Nanospheres, 10th International Symposium on Advanced Organic Photonics & 1st International Symposium on Super-hybrid Materials, 2010年9月27日, 東京

⑫ Kiyoshi Kanie, Formation and Control of Self-Organized Organic-Inorganic Hybrid Nanostructures by Introduction of Thermotropic Liquid-Crystallinity into Functional Nanoparticles, International

Conference on Nanoscopic Colloid and Surface Science 2010, 2010年9月23日, 千葉

⑬ Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Hybrid Liquid Crystals: Nanoparticle-based Thermotropic Liquid-crystalline Materials, SPIE Optics+Photonics, Liquid Crystals XIV, 2010年8月1日, San Diego, USA

⑭ Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers: Self-Assembling Dendron-Induced Self-Organized Au Nano-Core Arrays, 23rd International Liquid Crystal Conference, 2010年7月10日, 済州, 韓国

⑮ 蟹江澄志, 有機無機ハイブリッド液晶: サイズ・形態制御ナノ粒子液晶化によるナノ組織構造制御, 日本化学会新領域研究グループ「低次元無機 - 有機複合系の光化学」第3回 研究講演会, 2010年7月9日, 東京

⑯ Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles, 2010 the 14th INTERNATIONAL SYMPOSIUM On Advanced Display Materials and Devices, 2010年6月24日, Taegu, Korea

[図書] (計1件)

① 蟹江澄志, シーエムシー出版, 液晶-構造制御と機能化の最前線-2010, 103-110.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

蟹江 澄志 (KANIE KIYOSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号: 60302767