

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 12 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23350098

研究課題名(和文) ナノビルディングユニットの精密合成とその自己集合による各種次元組織体の構築

研究課題名(英文) Fine Synthesis of Nanobuilding Units and Construction of Multidimensional Structures through Their Self-Assembly

研究代表者

大久保 達也 (OKUBO, Tatsuya)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：40203731

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 15,500,000円、(間接経費) 4,650,000円

研究成果の概要(和文)：我々は以前、50nm以下のサイズ領域で粒子径の制御が可能な単分散球状シリカナノ粒子をグラムオーダーで合成する手法を確立した。この粒子はコロイド分散液として得られ、ボトムアッププロセスによる材料開発における優れたナノビルディングユニット(NBU)となり得る。本研究では、単分散球状シリカナノ粒子のさらに簡便な合成法を開発するとともに、粒子の組成、形状、内部構造などを多様化し、種々のNBUを得ることに成功した。さらに、液相中でNBU間に働く相互作用を制御し、NBUを一次元から三次元の各種次元へと自己集合させる方法を確立した。

研究成果の概要(英文)：We have established a gram-scale synthesis of monodispersed silica nanospheres, the diameter of which can be controlled below 50 nm size region. These nanospheres as colloidal dispersion can serve as excellent nanobuilding units (NBUs) in the bottom-up materials synthesis. In this study, we have developed more facile synthetic method of monodispersed silica nanospheres. Furthermore, novel NBUs having a variety of composition, shape, and interior structures are synthesized. The NBUs are self-assembled into one-, two-, or three-dimensional structures by the fine tuning of interparticle interactions operated in liquid phases.

研究分野：材料化学

科研費の分科・細目：無機工業材料

キーワード：ナノ材料 自己組織化 表面・界面物性 複合材料・物性 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

ボトムアッププロセスで合成されるナノ構造体の多くは、分析装置によってのみ検出される「ナノ物質」である。本研究で用いる NBU はグラムオーダーで合成することが容易である。目で見て、手で触ることができる「True Nano」材料に関する研究である点に、本研究の大きな特徴がある。

我々は、サイズが 10 nm と非常に小さく、かつ極めて単分散性の高い球状シリカナノ粒子のグラムオーダーでの合成と、その三次元規則配列化に成功した (*J. Am. Chem. Soc.* 2006)。球状シリカナノ粒子の粒径は、原料組成比等により数ナノメートルから数十ナノメートルまで段階的な制御が可能である。また、三次元規則配列過程の詳細な検討から、ナノ粒子表面にアミノ酸が配向吸着しているため、液中では粒子間に強い静電反発力があるため、液中では粒子間に強い静電反発力があるため、乾燥最終段階では表面アミノ酸間の特異な相互作用により規則的に配列することがわかった (*Chem. Mater.* 2009)。さらに、乾燥プロセスの制御による規則的な二次元配列 (単粒子層薄膜形成) や、両親媒性高分子の添加による液相での一次元配列 (直線状の粒子連結) (*J. Am. Chem. Soc.* 2009) にも成功した。ナノ領域でありながら、サイズと形状が揃い、簡便な操作で高分散状態から配列状態への制御が可能であり、容易にグラムオーダーで合成できる素材は他に存在しない。

トップダウン型のものづくり技術は今日の科学技術を支えているが、精密加工の精度においてまもなく物理的な限界に到達することが指摘されている。次世代のナノシステムを創り上げるためには、分子レベルからナノ構造を組み上げるボトムアッププロセスを実用可能な領域まで精密化し、トップダウンプロセスとの融合をはかることが急務である。現在、多くの研究者が新規ボトムアッププロセスの開発に向けて研究を開始しているが、未だ実用に結びつくような材料は得られていない。以上の背景のもと、本研究では、我々が開発し発展させている新規ナノ素材を NBU として、簡便かつ高精度なボトムアッププロセスを構築し、多成分の NBU から各種次元のナノ粒子集積体を創製する。

2. 研究の目的

我々が独自に開発してきた単分散球状シリカナノ粒子や、本研究で開発する様々なナノ粒子系を NBU に用い、これらを一次元から三次元までの様々な次元において自在に集積するボトムアッププロセスを開発する。これにより、従来技術では成し得なかった新規機能の創出を目指す。この目的に向けて、以下の二項目に重点的に取り組む。

(1) NBU の合成法の開発

サイズ、組成、形状、内部構造を多様化する。

(2) NBU の各種次元配列制御

NBU と有機機能分子あるいは生体分子などの物質系との協奏的相互作用を利用して、配列構造や次元を制御する。

3. 研究の方法

(1) NBU の合成法の開発

シリカ系ナノ粒子の形態制御を基本とし、その表面機能化やコア - シェル型粒子の作製に取り組む。

(2) NBU の次元制御配列

すでに成果が得られている液相におけるシリカナノ粒子の一次元数珠状配列に関して機構解明を行う。この知見を元に、シリカナノ粒子や本研究で作製する新規 NBU から、液相において一次元あるいは高次の NBU 組織体を作製する。

4. 研究成果

(1) NBU の合成法の開発

汎用触媒を用いた単分散球状シリカナノ粒子

オルトケイ酸テトラエチル (TEOS) (油相) と触媒を含む水相からなる液相二相反応系を利用して、サイズ単分散性にすぐれた球状シリカナノ粒子を得た。既報では TEOS の加水分解触媒にアミノ酸を用いてきたが、これをアンモニアや単純な第一級アミンに代えてシリカナノ粒子を得ることができた。触媒量を変化させることで粒子径を 20 nm 以下の領域で厳密に制御することが可能である。

メソポーラスシリカナノ粒子

上記の反応系に界面活性剤を共存させることで、粒子径 50 nm 以下のメソポーラスシリカナノ粒子を合成した。一次粒子となる球状シリカナノ粒子が集合することにより、メソポーラス構造を有する二次粒子を形成していた。

中空メソポーラスシリカナノ粒子

酸化鉄ナノ粒子をハードテンプレートとして周囲にメソポーラスシリカを合成し、後に酸性条件下でヘキサメチルジシロキサンと共に処理することで、酸化鉄粒子の除去と有機修飾を同時に行った。プロセス中に粒子の回収を含まず、一貫して液相中での合成が可能であるため、最終的に得られる粒子は溶媒中で優れた分散性を示す。

コア - シェルナノ粒子

銀ナノ粒子の周囲にメソポーラスシリカの皮殻を有するコア - シェルナノ粒子を合成した。合成プロセスにおいて、銀イオンの還元でグルコースを、シリカの合成にアミノ酸を用いており、既報と比べて環境負荷の低い方法となっている。この粒子は優れた抗菌作用を示す。

有機シリカ中空ナノ粒子

単分散球状シリカナノ粒子をハードテンプレートとして周囲に有機シリカを形成させ、シリカと有機シリカの溶解度の差を利用してテンプレートのみを溶解させることで中空有機シリカナノ粒子を得た。有機シリカ

がテンプレート上で単粒子層を形成するため、シェル厚みの均一性にすぐれ、粒子間細孔を持つポーラス材料となる。

(2) NBU の次元制御配列

単分散シリカナノ粒子の一次元集合機構の解明

シリカナノ粒子は、ポリエチレンオキシド (PEO) とポリプロピレンオキシド (PPO) からなる PEO-PPO-PEO 型のブロックコポリマーの存在下、ある適切な pH において一次元状に自己集合する。鎖長の異なる種々の PEO-PPO-PEO を用いて、シリカナノ粒子が一次元に集合する pH (pH_{1D}) を調べたところ、ポリマーの疎水性が高いほど pH_{1D} が上昇することを見出した。粒子へのポリマーの吸着量や粒子のゼータ電位などをあわせて評価した結果、一次元集合体が出現する適切な条件は、粒子間に働く静電斥力と、吸着ポリマーによる立体斥力、吸着ポリマーによる疎水性相互作用がバランスするときであることを明らかにした。

多様な金属酸化物ナノ粒子の一次元配列
ブロックコポリマーを利用して、アミノ酸を用いて合成した従来のシリカ NBU だけでなく、項目(1) - で合成した粒子、あるいは酸化チタンや酸化スズのナノ粒子から一次元配列体を作製することに成功した。さらに、一次元配列には粒子間に働く引力と斥力のバランスが重要であるという(2) - の知見を元に、粒子間にはたらく静電的な相互作用をアミノ酸とアルコールを用いて制御し、ポリマーの非存在下において無機ナノ粒子の一次元配列を達成した。この現象を応用し、酸化チタン粒子の合成と配列を同時に進行させることでロッド状の酸化チタンナノ粒子を合成した。

シリカナノ粒子の二次元、三次元配列

シリカナノ粒子のコロイド分散液に、ポリオキシエチレン部位を側鎖に有するタイプの両親媒性ブロックコポリマーを添加することで、シリカナノ粒子が二次元のリング状に配列した組織体を得た。あるいは、PPO-PEO-PPO 型のブロックコポリマーを添加して水熱処理を行うことで、シリカナノ粒子が三次元のベシクル状に集合した組織体を得た。この組織体は他の物質を合成するためのナノリアクターとして有用である。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文](計 12 件)

Junzheng Wang, John K. Katahara, Akihito Kumamoto, Tetsuya Tohei, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, “Synthesis of String-Bean-Like Anisotropic Titania Nanoparticles with Basic Amino Acids”, *RSC Adv.*, **4**, 9233-9234 (2014). (査読有)
DOI: 10.1039/C3RA47170E

Natsume Koike, Takaaki Ikuno, Tatsuya Okubo, Atsushi Shimojima, “Synthesis of Monodisperse Organosilica Nanoparticles with Hollow Interiors and Porous Shells Using Silica Nanospheres as Templates”, *Chem. Commun.*, **49**, 4998-5000 (2013). (査読有)

DOI: 10.1039/C3CC41904E

Junzheng Wang, Suminto Winardi, Ayae Sugawara-Narutaki, Akihito Kumamoto, Tetsuya Tohei, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, “Chain-Like Nanostructures from Anisotropic Self-Assembly of Semiconducting Metal Oxide Nanoparticles with a Block Copolymer”, *Chem. Commun.*, **48**, 11115-11117 (2012). (査読有)

DOI: 10.1039/C2CC36210D

Shujun Zhou, Takeshi Sakamoto, Junzheng Wang, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, “One-Dimensional Assembly of Silica Nanospheres: Effects of Nonionic Block Copolymers”, *Langmuir*, **28**, 13181-13188 (2012). (査読有)

DOI: 10.1021/la302443f

Junzheng Wang, Ayae Sugawara-Narutaki, Masashi Fukao, Toshiyuki Yokoi, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, “Two-Phase Synthesis of Monodisperse Silica Nanospheres with Amines or Ammonia Catalyst and Their Controlled Self-Assembly”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **3**, 1538-1544 (2011). (査読有)

DOI: 10.1021/am200104m

他 7 件

[学会発表](計 29 件)

Atsushi Shimojima, Takaaki Ikuno, Natsume Koike, Ayae Sugawara-Narutaki, Tatsuya Okubo, “Synthesis of Well-Dispersed Organo-Silica Nanoparticles with Hollow Interiors by Hard Templating”, 8th International Mesoporous Materials Symposium (IMMS2013), 兵庫, 2013 年 5 月 22 日.

Junzheng Wang, Ayae Sugawara-Narutaki, Atsushi Shimojima, Tatsuya Okubo, “Block Copolymer-Mediated Anisotropic Self-Assembly of Semiconducting Metal Oxide Nanoparticles”, 2012 AIChE Annual Meeting, Pittsburgh, USA, 2012 年 10 月 31 日.

Tatsuya Okubo, “Anisotropic Assembly of Isotropic Nanoparticles by Macrooperation”, 化学工学会第 77 年会, 東京, 2012 年 3 月 15 日. (招待講演)

下嶋敦, “球状シリカナノ粒子の合成と自己集合”, 粉体粉末冶金協会平成 23 年度秋季大会, 大阪, 2011 年 10 月 26 日. (招待講演)

鳴瀧彩絵, 下嶋敦, 大久保達也, “球状シリカナノ粒子の液相における一次元自己集合とその応用”, 日本セラミックス協会第24秋季シンポジウム, 札幌, 2011年9月9日. (招待講演)

他 24 件

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称：金属酸化物構造体の製造方法
発明者：大久保達也, 鳴瀧彩絵, 周叔君
権利者：同上
種類：特許
番号：特開 2014-97557
出願年月日：2012 年 11 月 15 日
国内外の別：国内

名称：中空の有機シリカ構造体の製造方法
発明者：大久保達也, 下嶋敦, 小池夏萌
権利者：同上
種類：特許
番号：特願 2012-277289
出願年月日：2012 年 12 月 19 日
国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

大久保 達也 (OKUBO, Tatsuya)
東京大学・大学院工学系研究科・教授
研究者番号：40203731

(2)連携研究者

下嶋 敦 (SHIMOJIMA, Atsushi)
早稲田大学・先進理工学部・准教授
研究者番号：90424803

鳴瀧 彩絵 (NARUTAKI, Ayae)
名古屋大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：10508203