

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 30 日現在

機関番号：82626

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2011～2012

課題番号：23850020

研究課題名（和文）同心球構造を有するハイブリッドナノ粒子の作製と閉じた空間空隙材料としての応用

研究課題名（英文）Preparation of hybrid nanoparticles with concentric spherical nanostructures and its application as closed porous materials

研究代表者

浦田 千尋（URATA CHIHIRO）

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：40612180

研究成果の概要（和文）：アルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシランによるゾル-ゲル反応により、ナノオーダーの規則的な層状構造を有するハイブリッド膜、および、同心球構造を有するハイブリッドナノ粒子を作製した。驚いたことに、本層状膜は優れた動的はっ油性を示した。また、ゲスト分子(防錆剤)を導入したハイブリッド構造体を金属板に被覆することで、基材の耐食性が著しく向上した。本研究のコンセプトである、閉じた空間空隙材料としての特性を確認することができた。

研究成果の概要（英文）：Layered organic-inorganic hybrid films and nanoparticles with concentric spherical nanostructures were prepared through a sol-gel reaction of alkyltrialkoxysilanes and tetraalkoxysilanes. Surprisingly, the hybrid films exhibited dynamic oleophobicity. By introducing guest molecules like corrosion inhibitors into the nanostructured hybrid materials and subsequently coating the hybrid materials onto metal substrates, the corrosion resistances of the metal substrates were observed to significantly improve. These results demonstrate the effectiveness of nanomaterials with closed pore systems in such applications.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,500,000	750,000	3,250,000

研究分野：無機工業材料

科研費の分科・細目：研究活動スタート支援

キーワード：有機-無機ハイブリッド、層状構造体、防食、閉じた空間、はっ水／はっ油処理

1. 研究開始当初の背景

“閉じた”ナノ空間空隙を有するホスト材料は、材料外部と隔絶した内部空間を有しており、導入したゲスト分子を外界環境から保護することが可能である。このような空間に閉じ込められた分子は、“開いた”空間におけ

る状態と比較して、外界とのアクセスが遮断されているため高い安定性を有する他、新規機能を発現することが知られている。これまでに、“閉じた”空間空隙材料として、粘土等の層状化合物や中空粒子等が利用されてきた。例えば、層状化合物はその層間に比較

的大きな分子規則正しく大量に導入可能であるが、層の外縁と外界がアクセス可能であるため、密閉性に関して不完全である。一方で、中空粒子は外殻の存在により内部のゲスト分子と外部とのアクセスを完全に遮断できるが、一度、外殻が崩壊してしまうと、ゲスト分子が外界に曝されてしまい、耐久性に問題がある。層状構造および中空構造の利点を併せ持ち、両者の欠点を補う構造として、同心球構造が挙げられる。同心球構造では、内部空間が幾層にもわたる殻で被覆されているため、高い密閉性を有する他、最外殻が崩壊しても導入したゲスト分子の放出を表層に留めることができ、“閉じた”空間空隙材料として理想的な構造を有している。

これまでに、両親媒性分子と無機種との協奏的な自己集合反応により、同心球構造体の作製が報告(Science, T. J. Pinnavaia et al. (1996), Nature, C. J. Brinker et al. (1999).)されているものの、“閉じた”空間空隙材料として利用した報告はない。また、従来法では、合成できる組成範囲が非常に限定、さらに、構造制御性(粒径等)が低い等の問題があり、合理的な設計手法は提案されていない。

研究代表者はこれまで、ゾル-ゲル法をベースとして、ハイブリッド型メソ構造体の作製とその機能発現(Chem. Lett. (2007), J. Mater. Chem. (2011)), および分散状メソポーラスナノ粒子の合成(J. Nanosci. Nanotechnol. 2008, Chem. Commun., 2009, J. Am. Chem. Soc., 2013)に従事し、“開いた”空間空隙材料の可能性を追求してきた。これらの“開いた”空間空隙材料は、ゲスト分子の導入-放出や、ホスト内外のアクセスが必要な反応(触媒反応等)には適することは明確である。しかし、導入したゲスト分子を外界と隔離したい場合には都合が悪い。例えば、有機蛍光色素を“開いた”構造体に導入すると、酸素が原因となり徐々に蛍光色素が変質し、蛍光特性が低下することが知られており、長期的な利用には向いていない。よって、“閉じた”空間空隙材料の創製は基礎・応用の両面で重要であるが、“閉じた”空間空隙材料に関する研究例は“開いた”空間空隙材料と比較してはるかに少ない。本物質系の展開や設計手法の確立のため、本研究の着想に至った。

2. 研究の目的

そこで本研究では、同心球構造体ナノ粒子の新規作製手法の開発および同心球構造体の“閉じた”空間空隙材料としての可能性を追求することを主たる研究目的とする。まず、比較的作製が容易な層状構造を有する有機-無機ハイブリッドの作製、および、本ハイブリッド膜へのゲスト分子を導入し、その閉じ

た空間内部におけるゲスト分子の機能性を調査する。本調査により、コンセプトの確認を達成する。その後、ハイブリッドナノ粒子を作製し、本研究を完遂する。

3. 研究の方法

(1) 層状構造を有する有機-無機ハイブリッドの作製

まず、銅板上へ同心球構造の類縁構造である層状構造を有する有機-無機ハイブリッドを作製し、層状構造の閉じた空間空隙材料としての特性を調査した。ここで、溶液調製、成膜条件は、下嶋らの方法(Langmuir 18, 1144, 2002)を参考とした。具体的には、アルキルトリアルコキシシランとテトラアルコキシシラン、トリアゾール系防錆剤(防錆剤)をエタノールおよび僅かの弱酸を含む溶液中で混合し、前駆溶液とした。その後、前駆溶液に混合し、共加水分解/共縮重合反応を促進させ、銅板上へスピンコートし、ハイブリッド膜(層状膜P)を得た。比較として、防錆剤を含まない層状膜(層状膜N)やシリカ膜を銅板上へ被覆した。本皮膜の防食膜としての評価、つまり、層状構造体の閉じた空間空隙材料としての特性は、試料の塩水噴霧暴露試験および塩水浸漬試験による、防錆効果により評価した。

(2) 有機-無機ハイブリッド膜の濡れ特性

予想外なことに、①の実験で作製した、有機-無機ハイブリッド皮膜が優れたはっ水/はっ油性を示すことを発見したため、本特性に関して詳細に調査した。有機-無機ハイブリッド膜の合成方法は①と同じであるが、この際にアルキルトリアルコキシシランのアルキル鎖長を変えることで、はっ水/はっ油性のアルキル鎖長依存性を調査した。

(3) 同心球構造を有する有機-無機ハイブリッドナノ粒子の作製

同心球構造を有する有機-無機ハイブリッドナノ粒子は、①の前駆溶液を水中に添加し、粒子を析出させた。

4. 研究成果

(1) 層状構造を有する有機-無機ハイブリッドの作製

成膜/乾燥後、いずれの試料も透明性を有しており、防錆剤の有無は、層状構造にほとんど影響しないことがXRDパターンより示された。図1(a-c)に示すように、未コートの銅板や、シリカコートの銅板は塩水噴霧試験2時間以内に発錆し、層状膜Nの場合は、100時間以内に発錆が確認された。一方で、防錆剤を含む層状膜Pの場合は、2000時間以上の塩水試験後も発錆が確認されなかった(図1d)。さらに、層状膜Nおよび層状膜Pに

について、試料表面をカットし、塩水に浸漬すると、層状膜Nの場合は、カットライン上に明瞭な発錆が認められた(図2a)。一方で、層状膜Pの場合は、カット後、塩水に24時間以上浸漬しても、カットライン上の金属光沢は維持したままであった。このような層状膜Pの優れた防錆作用は、層状構造が内包した防錆剤分子の膜内部への漏出を阻害したため、塩水噴霧環境下にも関わらず、長時間防錆効果を発現したと考えられる。さらに、層状膜P表面が優れたはつ水性を示し、塩水を流し続けたことも、耐食性が向上した一因であると考えられる。また、クロスカット後も層状膜Pが優れた防錆作用を示した理由としては、カットした断面より、徐々に防錆剤が漏出し、それが金属表面を吸着/保護することで、発錆を防いだと考えられる。

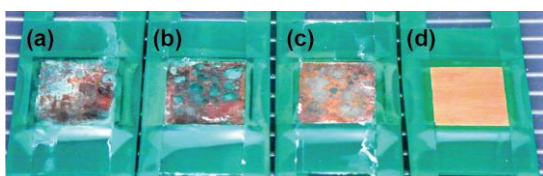


図1 塩水噴霧試験 2000 時間後の各種試料が被覆された試料表面の外観。(a:未被覆、b:シリカ膜、c:層状膜N、d:層状膜P)

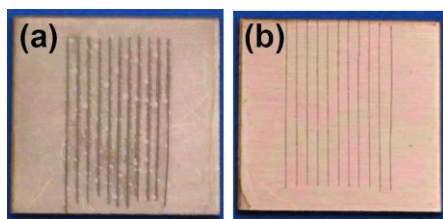


図2 カット後、塩水浸漬 24 時間後の試料表面の外観。(a:層状膜N、b:層状膜P)

(2) 有機-無機ハイブリッド膜の濡れ特性

①の結果より、層状膜のはつ水性、特に優れた動的はつ水性を発見したため、本ハイブリッド膜の濡れ特性を包括的に調査した。

図3に示すように、塗膜の外観はアルキル鎖長(n)に依存し、 $n=3-12$ では透明、 $n=14, 16$ では半透明な塗膜が得られた。 $n=18$ では前駆溶液中に沈殿が生じたため、均一な塗膜は得られなかった。また、図4aからも明らかかなように、 $n=3-12$ で作製した塗膜表面は極めて平滑($R_{rms} < 1 \text{ nm}$)であることが、原子間力顕微鏡および走査型電子顕微鏡観察により確認された。一方、 $n=14, 16$ では、塗膜表面に多数の亀裂や凹凸が観察された(図4b)。この表面の不均一性が透明性低下の原因であると考えられる。得られた塗膜上の水滴、油滴(n -ヘキサデカン、 n -ドデカン、 n -デカン)に対する静的接触角(θ_s)はそれぞれ、 $90-109^\circ$ 、 $31-43^\circ$ 、 $21-35^\circ$ 、 $13-29^\circ$

となり、図5に示すように、アルキル鎖長の増加に伴い θ_s 値は増加傾向を示した。これは、アルキル鎖長が長くなるに従い、表面エネルギーの低い CH_3 基が塗膜表面により多く露出していることを示唆している。一方、 $n=3-10$ で作製した塗膜は優れた動的はつ油性を示し、いずれの油滴($5 \mu\text{L}$)も基板を僅か $\sim 5^\circ$ 傾けるだけで表面を滑落した。これに対し、 $n \geq 12$ では鎖長の増加に伴い転落角が増加した(図6)。一般に、アルカンチオールやアルキルシラン等の自己組織化単分子膜では、アルキル鎖長の増加に伴い、その配座は $all-trans$ が支配的となり官能基の運動性が抑制される。本系においても、 $n \geq 12$ では同様の分子配向が支配的となり、動的はつ油性が低下したものと推測される。特に $n \geq 14$ では、表面欠陥による“ピン留め効果”も相まって動的はつ油性が一段と低下したと考えられる。

さらに、 $n=1$ の場合にのみ、耐熱性に優れたはつ水/はつ油膜が得られた。本膜は 350°C で24時間以上加熱しても、その濡れ特性が変化しないことを確認した(図7)。さらに、 250°C に加熱した油浴中においても、30時間以上はつ油性を維持した。

通常、はつ油処理には、表面エネルギーの小さな有機フッ素化合物の利用が不可欠とされてきたが、機フッ素化合物は製造・廃棄にコストがかかるだけでなく、人体・地球環境への高い残留性が問題視されている(特に、パーフルオロオクタン酸等の長鎖有機フッ素化合物)。さらに、有機フッ素化合物は過熱すると、有毒ガスを発生する。本皮膜の成膜には、有機フッ素化合物を全く用いないため、環境負荷の低い皮膜として期待できる。

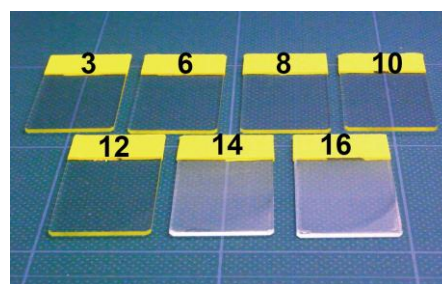


図3 ガラス板上に被覆されたハイブリッド膜の外観(ガラス板上の数字はアルキル鎖長(n)を表す。)

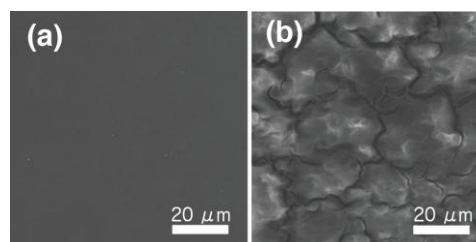


図4 ガラス板上に被覆されたハイブリッド膜のSEM像 (a: $n=10$, b: $n=16$)

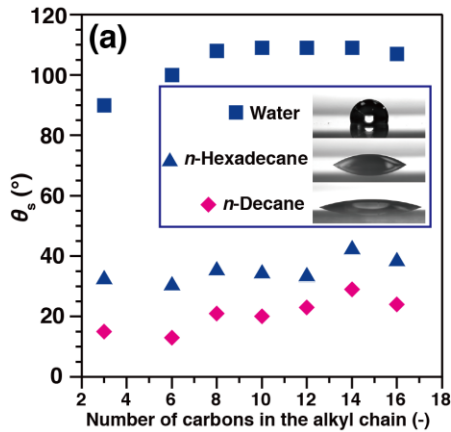


図5 ハイブリッド膜表面の各液滴に対する静的接触角の値。(図中の挿絵は $n=10$ 表面上の水、 n -ヘキサデカン、 n -デカンの外観。)

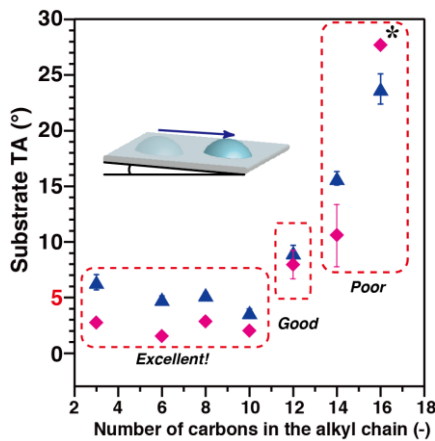


図6 ハイブリッド膜表面の n -ヘキサデカンおよび n -デカンに対する転落角の値。

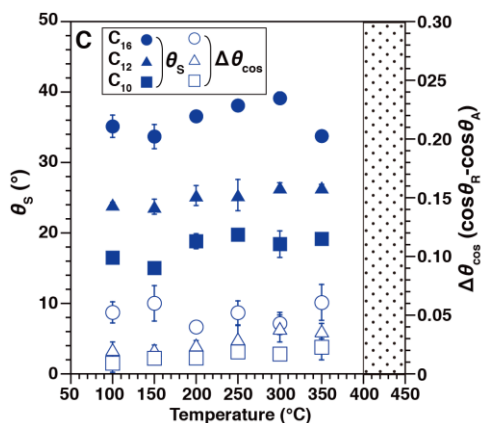


図7 メチルトリアルコキシシランを用いて作製したハイブリッド膜の空气中加熱後(24時間)の各溶液(n -ヘキサデカン、 n -ドデカン、 n -デカン)に対する静的接触角の値。

(3) 同心球構造を有する有機-無機ハイブ

リッドナノ粒子の作製

水中に①および②で調製した前駆溶液を滴下すると $n \geq 12$ の場合には白沈が生じ、アルキル鎖長が $n \leq 10$ の場合には、滴下した前駆溶液が油層として分離した。この油層を回収し、冷凍庫にて冷却すると、固化した。また、白沈温度は、アルキル鎖長の増加とともに増加した。これより、アルキル鎖の結晶化が粒子形成の駆動力であると考えられる。次に、室温で白沈した、長鎖アルキル鎖 ($n \geq 12$) 由来の試料回収し、XRD 測定すると、いずれも、周期約 3nm 層構造に由来するピークの出現を確認し、同心球構造ナノ粒子の形成が示唆された。これらの粒子の透過型電子顕微鏡像により、数 μm の粗大粒子とともに、約 100 nm の球状粒子を確認した。しかしながら、粒子中の有機組成が多いため、観察とともに、粒子が崩壊し、層状構造を直接観察することができなかった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 5 件)

① Chihiro Urata, Benjamin Mashed, Dalton F. Cheng and Atsushi Hozumi, Chemical Communications, 49, 2013, 3318-3320.

DOI: 10.1039/c3cc41087k

② Chihiro Urata, Benjamin Mashed, Dalton F. Cheng and Atsushi Hozumi, Langmuir, 28, 2012, 17681-17689.

DOI: 10.1021/la303829p

③ Joonsik Park, Chihiro Urata, Benjamin Mashed, Dalton F. Cheng and Atsushi Hozumi, Green Chemistry, 15, 2013, 100-104.

DOI: 10.1039/c2gc36415h

④ Chihiro Urata, Dalton F. Cheng, Benjamin Mashed and Atsushi Hozumi, RSC Advances, 2, 2012, 9805-9808.

DOI: 10.1039/c2ra21360e

[学会発表] (計 6 件)

① Chihiro Urata, Environmental Friendly Polymethylsilsesquioxane Coating with Excellent Thermal-Liquid Repellency and Thermoresponsive Properties, The Third International Conference on Multifunctional Hybrid and Nanomaterials (Hybrid Materials 2013), 2013年3月1日、Hilton Sorrent (イタリア)

② 浦田 千尋, 長鎖有機フッ素化合物に依存しない低環境負荷はつ油処理技術、第127回講演大会、2013年3月18日、日本工業大学宮代キャンパス (埼玉県)

③ 浦田 千尋, 非フッ素系有機-無機ハイブ

リッド塗膜のはつ油特性、第 21 回ポリマー材料フォーラム、2012 年 11 月 01 日、北九州国際会議場（福岡県）

④ Chihiro Urata, Unroughened non-perfluorinated and inadhesive coatings toward nonpolar liquids, ACS sprig 2012 National meeting and exposition, 2012 年 3 月 29 日、コンベンションセンター（アメリカ）

⑤ 穂積篤（浦田千尋）、汎用元素を用いた動的はつ水／はつ油性表面の創製、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 26 日、慶応義塾大学日吉キャンパス（神奈川県）。

⑥ 浦田千尋、フッ素化合物を用いない新しいはつ油処理技術、表面技術協会 第 125 回講演大会、2012 年 3 月 14 日、東京都市大学世田谷キャンパス、（東京都）

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：有機-無機ハイブリッド皮膜とその製造方法

発明者：穂積 篤、浦田 千尋

権利者：独立行政法人 産業技術総合研究所

種類：特許出願

番号：2012-053015

出願年月日：2012 年 03 月 09 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

浦田 千尋 (URATA CHIHIRO)

独立行政法人産業技術総合研究所・サステナブルマテリアル研究部門・研究員

研究者番号：40612180