

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25288087

研究課題名(和文)有機無機ハイブリッドデンドリマー：自己集積型ナノ粒子孤立内包ハイブリッド超格子

研究課題名(英文)Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer: Nanoparticle-Incorporated Hybrid Superlattices with Self-Stacking Ability

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、単分散性に優れた磁性・半導体ナノ粒子と液晶性有機デンドロンとを共有結合的にハイブリッド化することにより、ナノ粒子をコアとした“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を構築した。得られたハイブリッド材料について、その自己組織構造の相転移を誘起し、メタマテリアルとしての人工機能のON-OFFに繋がる材料開発を行った。その結果、CdSナノ粒子をコアとする“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”は自己組織構造由来の蛍光特性を示すことが明らかとなり、超格子構造の形成がメタマテリアル特性のON-OFF制御に極めて有益である事を見出すことができた。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we focused our attention on introduction of self-organization ability into inorganic NPs by the surface dense modification of organic dendrons. As the dendrons, we synthesized phenetyl ether-type dendrons with an amino-group at the apex. These dendrons 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 CO₂H-modified monodisperse Fe₃O₄ and CdS NPs were synthesized using 12-dodecanethiol (DT) and 16-mercaptohexadecanoic acid (MHA). SAXS measurement revealed that the dendron modified NPs exhibited to show thermotropic cubic liquid crystal phases in wide range of temperatures. As a result, emission-quenching behavior of the dendron modified CdS NPs was controlled by control of the self-organized structure. Such behavior can be applicable for the development of NP-based novel-type of metamaterials.

研究分野：化学

キーワード：ナノ粒子 液晶 メタマテリアル 自己組織化 量子ドット 磁性粒子

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や、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。研究代表者はこれまでに、あらたな機能性材料として“有機無機ハイブリッド液晶”を開発してきた。この材料は、無機物にない流動性を有しつつ有機物単独では為し得ない高い光屈折率を示し、“相反機能発現材料”の代表例となった。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に着想した。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からなる電磁回路が挙げられる。このようなメタマテリアル開発では、球状ナノ粒子をナノレベルで如何に適切に規則配列させるかが重要な鍵であり、現状では、リソグラフなどのトップダウンアプローチが採用されている。トップダウンアプローチの技術革新はめざましく、現在では、サブミクロンから数十ナノレベルでの規則構造であれば、ある程度構築可能となりつつある。しかしながら波長限界などの問題から、十数ナノからシングルナノレベルでナノ粒子を精密に規則配列・集積するための手法としては原理的に適用不可能である。そこで研究代表者は、これまでの有機無機ハイブリッド材料開発で培ってきた知見を元に、あらたに、“有機無機ハイブリッドデンドリマー”として、球状ナノ粒子に自己組織性・自己集積能を付与することに着目し、ナノ粒子が十数ナノからシングルナノレベルの間隔で精密に配列・集積し、超格子構造を形成する解決的手法の開発に取り組んできた。具体的にはこれまでに、球状金ナノ粒子表面に自己組織性有機デンドロン分子を精密化学修飾することにより、デンドロンの自己組織性を金ナノ粒子に転写する手法を開拓した。この手法によれば、ナノ粒子にデンドロン由来の液晶性が付与されることでナノ粒子が自発的に二次元配列・三次元集積構造を形成するのみならず、温度変化によりカラムナー超格子からキュービック構造へと自己組織構造変化を誘起することが可能である。そこで研究代表者は、半導体的性質を示す CdS、強誘電性を示す BaTiO₃ や NaNbO₃、強磁性を示す Fe₃O₄ ナノ粒子に着目し、その精密デンドロン修飾による自己組織性の付与を第一の目

標とする。次いでこれらの液晶性デンドロン修飾ナノ粒子を、先に見出したデンドロン修飾金ナノ粒子と適切に混合することで、メタマテリアル特性を示す液晶性ナノ粒子孤立内包ハイブリッド超格子を構築することを第二の目標とする。さらに、得られる超格子の熱可逆的構造転移に取り組む。このような材料はメタマテリアルとしての人工機能 ON-OFF に繋がり、ナノ粒子の未来材料としての可能性を拓くものになる。本研究では、半導体・強誘電体・磁性ナノ粒子表面へ液晶性デンドロンを精密に導入することで、ナノ粒子をコアとする“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を合成する手法を確立する。この際、液晶性・超格子構造形成能の発現に必要なデンドロンの分子構造・世代・ナノ粒子表面への導入量を明らかにする。ついで、サイズの異なるデンドロン修飾半導体・磁性粒子が自己集積し、様々な超格子構造を形成する条件、すなわち、ハイブリッド粒子の粒径比・混合比などを探索する。さらに、液晶性デンドロンの熱的な構造可逆性が超格子構造変化に与える効果を温度可変小角 X 線散乱測定や電子密度マップの構築などにより精査する。

2. 研究の目的

機能性ナノ粒子をコアとした“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を厳密にサイズ制御しつつ構築するためには、厳密な粒径・分子量制御が必須である。このため、初年度は重点的に無機ナノ粒子および有機デンドロンをそれぞれ精密に合成することを目的とする。この際、ナノ粒子にはカルボキシル基、デンドロンにはアミノ基を導入することで、アミド結合を介した共有結合により磁性・半導体・強誘電体ナノ粒子をコアとした“有機無機ハイブリッドデンドリマー”をサイズ制御しつつ合成する。さらに、バイモダルな“有機無機ハイブリッドデンドリマー”からメタマテリアル特性を示す液晶性有機無機ハイブリッドを得るための混合比・粒径比などの条件探索をおこなう。この際、デンドロンの構造可逆性を活かすことでナノ粒子の自己集積構造を制御し、スイッチ・光変調機能などのメタマテリアル特性の ON-OFF 制御を試みる。

3. 研究の方法

本課題では、機能性単分散無機ナノ粒子表面に有機デンドロンを精密化学修飾することで、無機ナノ粒子の優れた光線吸収・回折能や半導体・磁氣的性質と有機デンドロンの構造可逆性とを兼ね揃える“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を構築する。基盤となる技術として研究代表者は、表面カルボキシル基を有する単分散球状金ナノ粒子とアミノ基を有する液晶性有機デンドロンとのアミド化により、“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を開発してきた。

この手法に依れば、有機デンドロンを“外部コロナ”として粒子表面に最密充填でき、その結果、それぞれの粒子は完全に孤立しつつ二次元配列・三次元集積した構造を自発的に形成する。なおかつ、この際形成される構造の粒子間距離は、12.5 あるいは 14 nm となる。従来のボトムアップ的手法による表面修飾ナノ粒子の規則配列・粒子間距離制御は、長いものでもせいぜい 5 nm 程度であることから、本手法は、トップダウン・ボトムアップどちらの手法を用いても困難とされる十数ナノサイズの領域におけるナノ粒子二次元配列・三次元集積のための解決的手段となる。そこで本研究課題では、これまでの研究で培ってきた知見を元に、以下に示す計画により半導体・強誘電性・磁性ナノ粒子へと展開する。

(1) 表面官能基修飾半導体・強誘電体・磁性無機ナノ粒子の合成

研究代表者は主に錯体熱分解法により、表面カルボキシル基修飾 Fe₃O₄ ナノ粒子および CdS ナノ粒子について合成可能であることは既に確認済みであり、段階的なサイズ制御に関する技術確立に注力する。

(2) 液晶性有機デンドロンの合成とナノ粒子表面への段階的修飾法開拓

ナノ粒子表面を嵩高く疎水化し、流動性・液晶性を与えるために、アミノ基を有する液晶性有機デンドロンを合成する。一方で、半導体性および強磁性を示す表面 CO₂H 基修飾ナノ粒子へ合成したデンドロンをアミド化により導入する。この際、ナノ粒子表面上の CO₂H 基導入量を制御することでデンドロンの修飾量を段階的に制御する。得られた有機無機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。

(3) 導電性・半導体ハイブリッドナノ粒子からなる複合超格子の構築その相転移誘起

液晶性を示す半導体・導電性・強誘電・磁性ナノ粒子内包自己組織性デンドロンを混合し、メタマテリアルとしての特性を示す超格子構造の構築を行う。デンドロンの液晶性を活用し、超格子構造の相転移を誘起することで、複合超格子構造のダイナミックな変換を行う。このように相転移を活用することでスイッチ・光変調機能などのメタマテリアル特性の ON-OFF 制御が可能な有機無機ハイブリッド材料を開発する。

(4) ハイブリッド超格子の自己集積構造解析
本研究により得られる構造可逆性ハイブリッド超格子の三次元自己集積構造を解析するためには、温度可変条件における微小角入射小角 X 線散乱 (GI-SAXS) 測定が最適である。既に代表者は、一部のハイブリッド粒子について、基板上でモノドメインの液晶性超格子構造を形成するという知見を得ている。これらの知見を活用し、精密な構造解析を行う。

4. 研究成果

本研究では、単分散性に優れた磁性・半導体・強誘電性ナノ粒子と液晶性有機デンドロンとを共有結合的にハイブリッド化することにより、ナノ粒子をコアとした“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を構築する事を第一の目的とした。その手法としてまず、ナノ粒子の粒径とデンドロンの世代を制御することで、様々なサイズの“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を合成する。次いで、パイモダルな粒径からなる“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”を混合することで複合超格子を構築し、メタマテリアル特性を示す有機無機ハイブリッド材料を得ることを第二の目的とした。さらには、得られた“液晶性ナノ粒子孤立内包ハイブリッド超格子”構造の相転移を誘起し、メタマテリアルとしての人工機能の ON-OFF に繋がる材料開発を行うことを最終的な目標とした。本課題では、アミノ基を有する液晶性有機デンドロンと表面カルボキシル基を有する無機ナノ粒子とのアミド化が鍵となる。そのため、単分散性に優れた表面カルボキシル基修飾半導体および磁性ナノ粒子の合成法確立は不可避である。そこで本研究では、研究協力者と連携し、主に錯体熱分解法によりその合成に取り組んだ。この際、CdS ナノ粒子、Fe₃O₄ ナノ粒子に着目し、これらの合成を行ったところ、当初の目的通り、単分散性に優れたナノ粒子を得ることができた。この際、それぞれの粒子表面上にカルボキシル基を導入する手法を確立し、その導入量を段階的に制御できる手法を確立した。さらに、アミノ基を有するデンドロンの表面修飾法および修飾量の段階的な制御法を開発することができた。CdS ナノ粒子をコアとする“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”は自己組織構造由来の蛍光特性を示すことが明らかとなり、超格子構造の形成がメタマテリアル特性の ON-OFF 制御に極めて有益である事を見出すことができた。これらの知見は、今後、メタマテリアルを設計する上で極めて有益な知見となると考えられる。

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)

[雑誌論文](計 5 件)

Kiyoshi Kanie, Jun Yabuki, Masafumi Nakaya, Kenichi Hayashida, Osamu Watanabe, Masaki Matsubara, Atsushi Muramatsu, Size- and Shape-controlled Pseudo-polymer Particles: Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Monodispersed -Fe₂O₃ Particles, Chemistry Letters, 査読有, 45, 2016, 119-121. DOI: 10.1246/cl.150985

蟹江澄志, 宮崎 淳, 松原正樹, 村松淳司, Xiangbing Zeng, Goran Ungar, 単分散

球状金ナノ粒子をコアとする液晶性有機無機ハイブリッド dendrimer の開発とレオロジー特性評価, ナノ学会誌, 査読有, 14, 2016, 37-43. <http://www.ac-square.co.jp/nano/journal.html>

Masaki Matsubara, Atsushi Miyazaki, Xiangbing Zeng, Atsushi Muramatsu, Goran Ungar, and Kiyoshi Kanie, Rheology of Thermotropic Liquid-Crystalline Dendron-Modified Gold Nanoparticles, Molecular Crystals and Liquid Crystals, 査読有, 617, 2015, 50-57. DOI: 10.1080/15421406.2015.1075818

蟹江澄志, 単分散球状金ナノ粒子をコアとする液晶性有機無機ハイブリッド dendrimer, ファインケミカルズ, 査読有, 44, 2015, 37-43. https://www.cmcbooks.co.jp/products/detail.php?product_id=4866

Kiyoshi Kanie, Yuki Seino, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Hydrothermal synthesis of BaZrO₃ fine particles controlled in size and shape and fluorescence behavior by europium doping, New Journal of Chemistry, 55, 2014, 147-153. DOI: 10.1039/C4NJ00443D

[学会発表](計 14 件)

Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a Monodispersed Nano-Core: Liquid-Crystalline Self-Organizing Behavior and the Structure-Derived Functions, Advances in Materials & Processing Technologies Conference (招待講演)(国際学会), 2015 年 12 月 14 日, Madrid (Spain)

蟹江澄志, 単分散金属酸化物ナノ粒子の形態制御液相精密合成法の開拓と多元ハイブリッド材料創製への展開, 日本金属学会東北支部講演会(招待講演), 2015 年 12 月 07 日, 山形大学(山形県・山形市)

Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Jun Yabuki, Atsushi Muramatsu, Warren Stevenson, Xiangbing Zeng, Goran Ungar, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a CdS Nano-Core: Photoluminescence Behavior of the Liquid-Crystalline Self-Organized Assembly, The Western Pacific Colloids Meeting 2015, 2015 年 11 月 15 日, Siem Reap (Cambodia)

Kiyoshi Kanie, Small-angle Synchrotron Radiation Measurements of Hybrid Materials with Nano-level Self-organized Structures, TAGEN Mini-symposium on "Current Status and Future Prospects for Chemistry and Material Science with Novel Light Sources" (招待講演), 2015 年 11 月 09 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Nanoparticles, BIT's 5th Annual World Congress of Nano Science and Technology- 2015 (招待講演)(国際学会) 2015 年 09 月 24 日, Xi'an (China)

Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer: Liquid-Crystalline Self-Organizing Behavior and the Structure-Derived Functions, The International Conference of Colloid and Interface Science (招待講演)(国際学会), 2015 年 07 月 22 日, Taipei (Taiwan)

Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Jun Yabuki, Atsushi Muramatsu, Warren Stevenson, Xiangbing Zeng, Goran Ungar, Organic-inorganic Hybrid Dendrimer with a CdS Nano-core: Photoluminescence Behavior of the Self-organized Liquid-crystalline Assembly, Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials, 2015 年 3 月 12 日, Sitges (Spain)

蟹江澄志, 松原正樹, 矢吹純, 中谷昌史, 村松淳司, 単分散球状 CdS ナノ粒子をコアとする液晶性有機無機ハイブリッド dendrimer: 自己組織性集積体の蛍光特性評価, 2014 年日本液晶学会討論会, 2014 年 9 月 9 日, くにびきメッセ, (島根県・松江市)

蟹江澄志, 松原正樹, 矢吹純, 中谷昌史, 村松淳司, Xiangbing Zeng, Warren Stevenson, Goran Ungar, 単分散球状ナノ粒子をコアとする液晶性有機無機ハイブリッド dendrimer, 第 65 回コロイドおよび界面化学討論会, 2014 年 9 月 4 日, 東京理科大学(東京都・新宿区)

Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Jun Yabuki, Masafumi Nakaya, X. Zeng, W. Stevenson, G. Ungar, Atsushi Muramatsu, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a CdS Nanoparticle: Photoluminescence Behavior, The 18th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices, 2014 年 7 月 24 日, 東北大学(宮城県・仙台市)

Kiyoshi Kanie, Masaki Matsubara, Jun Yabuki, Masafumi Nakaya, Xiangbing Zeng, Warren Stevenson, Goran Ungar, Atsushi Muramatsu, Liquid-Crystalline Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a CdS Nano-Core: Photoluminescence Behavior of the Self-Organized Assembly, 25th International Liquid Crystal Conference, 2014 年 7 月 2 日, Dublin (Ireland)

蟹江澄志, 金属酸化物ナノ粒子の液相精密合成法の開拓と多元ハイブリッド材料創製への展開, 日本金属学会 2014 年 春期講演大会(受賞講演), 2014 年 3 月 22 日, 東京工業大学(東京都・大田区)

Kiyoshi Kanie, Nanoparticle-Based

Liquid-Crystalline Superlattice:
Self-Assembling Nanoparticles with
Dendrimeric Outer Corona, International
Symposium for the 70th Anniversary of the
Tohoku Branch of the Chemical Society of
Japan, (招待講演), 2013年9月29日, 東北
大学(宮城県・仙台市)

Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline
Self-Assembling Nanoparticles with
Dendrimeric Outer Corona, SPIE
Optics+Photonics Liquid Crystal XVII, (招
待講演), 2013年8月26日, San Diego (USA)

〔図書〕(計 1件)

蟹江澄志, 情報機構, ナノ粒子の表面修
飾と分析評価技術, 2016, 3-15, 218-221.

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