

令和元年6月11日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H02413

研究課題名(和文) 界面構造設計による高密度ナノ流体・ナノ構造体機能制御

研究課題名(英文) Control of functional behavior of condensed nano-fluid and nano-structured materials based on interface structure design

研究代表者

神谷 秀博 (Kamiya, Hidehiro)

東京農工大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20183783

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 34,900,000円

研究成果の概要(和文)：高濃度ナノ流体の製造と媒体に寄らず高濃度分散可能な界面設計法の確立を目的に、様々な構造の界面構造設計用の有機分子(Ligand)の分子構造設計法を確立した。界面構造設計に必要な、界面へのLigandの吸脱着挙動や相互作用を評価する簡便目視法やNMR評価法を構築した。これらの手法により、極性、無極性溶媒、高分子に分散可能なLigand構造を発見し、最大38vol%の粒子濃度で透明性のある高分子複合材料を得た。得られた界面設計ナノ粒子の塗布・乾燥による製膜プロセス設計に必要な、成膜過程での配列構造評価・解析法を確立し、一次粒子構造と界面有機分子構造の組合せによる新たな配列影響因子を発見した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子の界面分子構造の設計法、構造の評価法の確立は、ナノ粒子の有する様々な機能を新素材、医薬品、反応触媒、更には食料生産など農業にも応用する際に不可欠となる、様々な媒体、液体、固体、更には生体中に分散・安定化させる基盤学理の確立という学術的意義がある。本研究で開発した界面構造設計用の有機分子の構造設計法と界面から実際のナノ粒子配列構造の評価解析法は、ナノ粒子の応用分野が極めて広い中で、付着・凝集や不規則集合現象が、ナノ粒子の応用の共通の大きな障壁となっていることから、この手法の開拓により機能性ナノ粒子を使った製品や農業分野も含む幅広い産業応用に向け大きな貢献をする点に社会的意義がある。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare highly solid concentrated nano-fluid in various sorbents and polymer, the molecular design method of ligand to control the interface structure on nanoparticles was established. Some advanced original characterization methods by using simple visual observation method and NMR were constructed. By using our new approach, the optimum ligand molecular structure for uniform dispersion of nanoparticles in various polar and nonpolar organic solvents and polymer was determined. Polymer composite materials with inorganic nanoparticles, which the maximum nanoparticles solid content in polymer was reached to 38 vol%, was prepared by using our developed ligand.

Furthermore, new characterization method for packing process analysis of interface modified nanoparticles during coating and drying method was developed. New influenced factor on the relationship between primary particles properties and interface organic structure was discovered by using our developed observation system.

研究分野：微粒子工学

キーワード：界面構造設計 ナノ流体 ナノ粒子 界面活性剤 吸脱着 界面構造解析 付着・凝集 塗布乾燥操作

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

無機系機能性ナノ粒子の高濃度分散液「ナノ流体」を、塗布等の操作で、積層コンデンサなどナノ積層体や、レーザー加工での限界幅である数 10 nm 以下のナノ細線を得るには、低濃度ナノ流体は、乾燥過程で粒子が局所的に集積し空隙が生じるため、均一分散液の高濃度化が必要である。100 nm 前後の粒子を用いて粒度分布を制御し、80%を超える高濃度分散液も報告されているが、100 nm 以上の粒子の含有は、ポリマー複合体の光学材料応用では透明度が低下、ナノ細線では、線幅の微細化の障害になる。また、溶媒中での分散は可能でも、複合化を目的とした高分子等添加による凝集が起こり目的の材料が得られない、分散制御する Ligand に起因する着色など実用上の課題があった。ナノ粒子濃度も 20 vol%程度が限度であり、目的とした機能の向上が達成できない、塗布・乾燥の操作では、乾燥過程で亀裂や変形が発生するなど、高濃度化に加え、ナノ粒子固有の塗布・乾燥プロセスの確立が必要であった。

### 2. 研究の目的

極性や物性の異なる様々な溶媒に、一次粒子径、数 nm の均一な機能性ナノ粒子を、50 vol% 以上の高濃度で均一分散した液体、「ナノ流体」を得るための、ナノ粒子界面分子構造設計法の確立を第一の目的とする。このナノ流体は、数 10 nm 以上の粒子を含まず、高固体濃度でも高い流動性を維持し、加温等の外部刺激により固定化でき、所望の形状に焼結等により緻密化できる機能も付与する。これらの機能により、数 10 nm 以下の線幅、膜厚のナノ回路、ナノ積層膜など複雑で微細なナノ構造体、あるいは、粒子間隙を機能性ポリマーで充填したナノ粒子高濃度分散高分子複合体等、高機能を有する材料製造プロセスを構築する。このプロセス構築に不可欠な分散・ゲル化、素材化、無欠陥・緻密化機能が発現可能なナノ粒子界面分子構造設計法を確立する。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノ粒子界面構造設計

金属およびその酸化物のナノ粒子を標的として有機溶媒中に分散安定化の上では、粒子表面を有機分子の“リガンド”で修飾することが効果的である。これまでにポリマー系の化合物を始めとして様々なリガンドがナノ粒子の安定分散のために用いられているものの、構造と機能の相関には依然として不明な部分も多く、リガンドの選定は経験的な手法によるところも多かった。そこで本研究では、リガンドを精密に設計・合成する手法を採り入れて、構造と機能の相関を解き明かすことに取り組んだ。リガンドを設計する上で、その構造は粒子表面に結合する“吸着基”と、分散性に寄与する鎖に分けられる。特に本研究では、吸着基としてホスホン酸およびアミンを用いる“多様性”分散能をターゲットとして開発に取り組んだ。

一般に、低極性溶媒中にナノ粒子を分散させるためには低極性の鎖を有するリガンドが、高極性溶媒中であれば高極性の鎖を有するリガンドが好ましい。ここで、低極性および高極性の構造を分子内に併せ持つリガンドであれば、単一の構造であっても多様な溶媒の極性に対応できるリガンドとなることが期待される。このような考えに基づいて、本研究ではアルキル鎖とオリゴエチレングリコールユニットを併せ持つホスホン酸・ならびにアミンの合成を実施した。ホスホン酸は酸化チタンを始めとする金属酸化物表面に強く吸着することが知られており、アミンでは金や銀などの単体へ高い親和性を示すことが広く報告されている。また、リガンドの構造を可能な限りシンプルなものにするために、低極性なアルキル鎖には分岐のない直鎖型を用いてジアステレオマーの発生を抑えることとした。

また、高極性のユニットとしては、カルボキシ基やヒドロキシ基など多くの選択肢があるものの、これらの構造は極性を稼ぐだけでなく粒子に対する吸着基となってしまうことが知られている。そこで粒子に対する反応性を抑えるため、エチレングリコールユニットをアルキル鎖と繋ぎ合わせることで目的とするリガンドを設計した。得られたホスホン酸系のリガンドについては、予め合成しておいたナノ粒子のコロイド溶液(分散液)に添加することで表面修飾を行い、遠心分離によって回収した修飾粒子を各種溶媒中に再分散させることでリガンドの分散能を評価した。アミン系のリガンドについては、銀ナノ粒子を用いて in-situ 合成法によって機能を評価した。この方法では、リガンドの共存下で銀イオンを還元し、粒子化させる。すなわち粒子合成と表面修飾を一段階で実施する手法である。粒子分散液の溶媒を留去し、得られた修飾粒子を各種有機溶媒中に分散させることでリガンドの分散性を評価した。

また、低分子量の Ligand を用いる方法に加え、カチオン性高分子であるポリエチレンイミン(PEI)と、各種溶剤に対して高い親和性を呈する機能性有機鎖を持つアニオン性界面活性剤を会合した化合物を新たな修飾剤として設計した。

#### (2) ナノ流体からのナノ構造体評価・設計法の確立

ナノ流体からの塗布法による構造体、塗膜成形を行い、ナノ構造体を乾燥、焼結等で構造体化する方法と、粒子間隙をポリマー充填して複合化する手法によるナノ構造体の製造に必要な、乾燥・溶媒除去、ポリマー充填等の過程で構造体が破損、欠陥導入などを起こさないプロセスのためのナノ構造体の充填構造評価法を検討した。

#### (3) 界面から構造体のマルチスケール構造評価法の確立

経験的試行では上記のアプローチは簡単には成功しないため、ナノ粒子の界面分子構造による液中分散から固化過程での粒子表面間相互作用や吸着状態の直接計測を、様々な方法での

計測評価法として確立し、分散性などとの比較から、界面分子構造を設計的に検討する手法の構築を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) Ligand による界面構造設計法

下記に示す逆合成的な手法に基づいて、対応するジプロモアルカンとオリゴエチレングリコールモノメチルエーテルを出発原料として合成計画を立案した。ジプロモアルカンの炭素数とオリゴメチレングリコールモノメチルエーテルの繰り返し回数については、それぞれ精密に制御することができる。また、オリゴエチレングリコールモノメチルエーテルについては、両末端がヒドロキシ基であるものであっても片側のみメチルエーテル化することが可能である。Williamson エーテル合成法によって、中程度の収率ではあるものの、対応するプロモアルキル-エチレングリコールメチルエーテルを数グラムのスケールで得ることに成功している。得られた中間体について、ホスホン酸についてはトリエチルホスファイトを用いる Michaelis-Arbuzov 反応ならびにこれに続く酸加水分解によって、アミンについては Gabriel 反応ならびにこれに続くヒドラジン加水分解によってそれぞれ合成した。

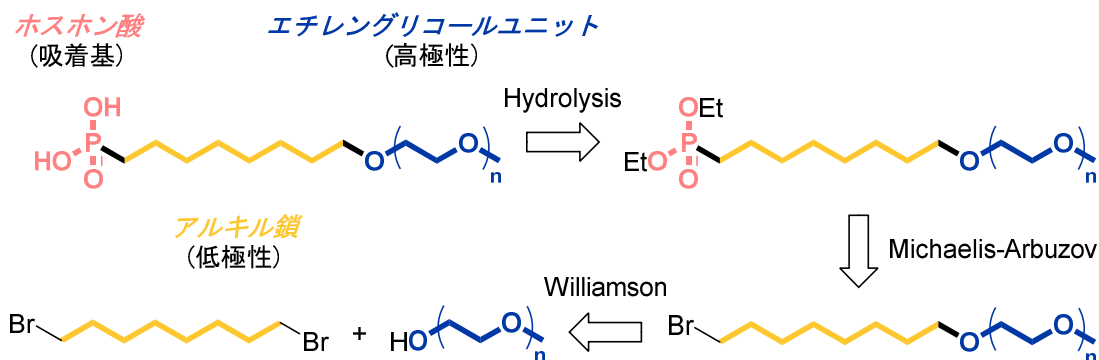


図1 逆合成解析に基づく分散剤の設計

全てのリガンドは、粒子の修飾に用いる前にカラムクロマトグラフィーによる分離精製を行い、<sup>1</sup>Hならびに<sup>13</sup>C-NMRによって構造・純度を確認している。ホスホン酸系のリガンドを用いて酸化チタンのナノ粒子をモデルとして分散性を評価したところ、リガンドの僅かな構造の変化がナノ粒子の溶媒中での分散性に極めて大きな影響を及ぼすことを見出した。例えばアルキル鎖における炭素数が2個増減しただけでもトルエン溶媒中における分散性は大きく異なることが確認されている。研究代表者らの知る限り、これだけ僅かなリガンド構造の変化がナノ粒子の溶媒分散性に大きな影響を与えている例は知られていない。エチレングリコールユニットの繰り返し回数もまた同様であり、リガンドの機能を構造によって緻密に制御できる可能性が示唆された。

このような研究成果に基づいてアルキル鎖の長さやエチレングリコールユニットの繰り返し回数を最適化したところ、単一の低分子リガンドにも関わらず、酸化チタンナノ粒子をトルエンやメタノールを含む様々な有機溶媒中に安定分散させることに成功した。酸化チタンのみならず酸化ジルコニウムについても同様のリガンドが機能を発揮することを確認した。

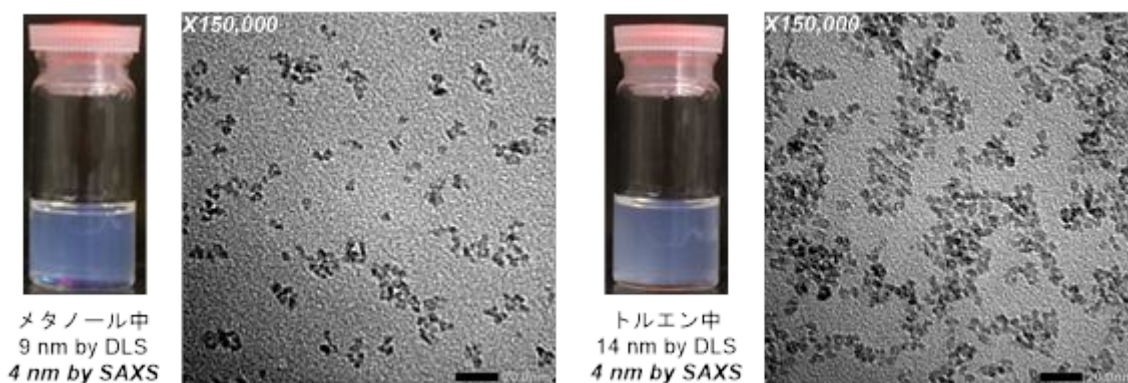


図2 分散しているナノ粒子の様子

これらの成果はWiley社の発行するChemistry A European Journal誌に本論文として掲載されるとともに、当該雑誌のCover Featureに選出されている。アミン系のリガンドについてはin-situ法によって銀ナノ粒子をモデルとして検証を行い、こちらの成果はアメリカ化学会のLangmuir誌に本論文として掲載されている。

また、別の界面構造設計法として、ポリエチレンイミン(PEI)と、各種溶剤に対して高い親

和性を呈する機能性有機鎖を持つアニオン性界面活性剤を会合した修飾剤は、各種材質の微粒子・ナノ粒子( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Si}$ )や界面設計プロセス(配位子交換法、ビーズミル解砕時の同時修飾)に適用可能であるうえ、図3に示すように、様々な極性の有機溶剤にこれらの微粒子・ナノ粒子を高度に分散できることを明らかにした。



図3 PEI 会合体で修飾した各種ナノ粒子の分散体 [引用: 発表論文 10]

### (2) ナノ構造体形成過程の解析と構造設計法

溶液に分散した粒子の塗布乾燥過程での充填現象を観察した。微細配線を想定すると細くて長い気液界面が塗布後に形成する。こうした乾燥場では、乾燥フラックスが大きく上昇することを見いだした。また、塗布乾燥膜の形成では亀裂の発生が大きな問題となる。その防止のためにポリマーを添加することが頻繁にあるが、粒子とポリマーの相性によってはポリマー添加が亀裂抑制にとって逆効果になることを明らかにした。加えて、粒子の充填構造は、ポリマー添加並びに分散液中の初期の粒子濃度に大きく左右されることを明らかにした(図 4a, b))。これらの粒子充填は、分散液と粒子膜の界面近傍で起こる。一旦粒子が充填されると、その充填構造が乾燥途中に変わることはほぼないことを実験的に明らかにした(図 4c-d)。

乾燥では、溶媒が蒸発する気液界面近傍で粒子の充填が起こる。これまでの研究では、気液界面に運ばれた粒子は全て粒子膜形成に寄与するとされてきた。しかし、気液界面に運ばれる粒子の一部は粒子濃縮層を形成するにとどまり、粒子膜形成に寄与しないことを世界で初めて明らかにした。濃縮層の形成は、粒子径が小さいほど顕著であった。

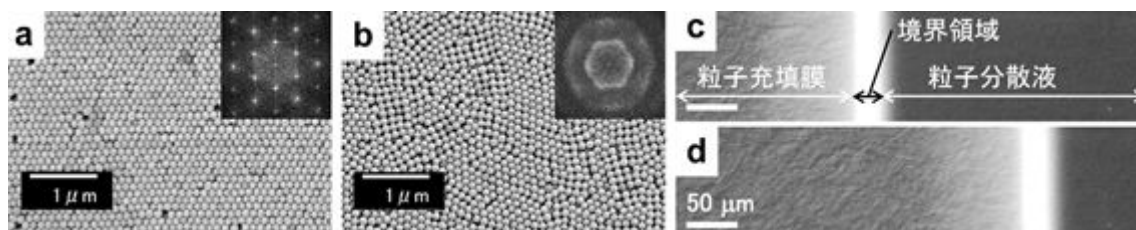


図4 (a, b) 粒子充填膜の電子顕微鏡像。溶液中の初期の粒子濃度が低いと規則的に充填される(a)が、初期体積分率が高い溶液では粒子がランダムに充填される(b)。 (c, d) 乾燥過程での粒子充填の光学顕微鏡像。粒子充填膜が形成されると同時に粒子の充填構造に由来する特有の「しわ模様」が現れる。(a)および(b)の右上挿入図は、電子顕微鏡画像のフーリエ変換像である。

粒子分散液の乾燥では、粒子が乾燥界面に捕捉されることが多い。こうした粒子の捕捉が乾燥速度に与える影響がどの程度であるかを理解することは工学として極めて重要である。球状の粒子であればほとんど乾燥速度に変化は見られなかったが、板状の粒子を用いた実験では、著しく乾燥速度が低下する例もあった。ナノ流体に用いる粒子のサイズだけではなく形の影響も、乾燥過程に影響を与えることを示唆する結果である。以上、ナノ流体に含まれるナノ粒子の充填現象に直接関わる現象を理解する上で、大きな進展があった。これらの成果は、5 報の学術論文と 18 件の学会発表にまとめている。

### (3) ナノ界面構造の解析法の開発

ナノ界面設計の研究を通じ、ナノ粒子材質によりどのような吸着基がどの程度の強度で吸着するのかを定性的に評価する必要があるとの考えに至り、独自に相溶性二相溶液系を用いた目視による簡便な吸着力評価手法を考案した。この手法は、Wiley 社の ChemistrySelect 誌に速報として掲載された。また、より詳細な Ligand の吸・脱着挙動評価法として、粒子表面に Ligand が吸着すると NMR のピークが Broad になる性質を用いた手法も様々な材質のナノ粒子に適用可能であることを示し、Ligand 構造とナノ粒子材質の組合せによる吸脱着挙動、吸着機構の評価法として確立した。従来から用いていたコロイドプローブ AFM 法などとの組合せにより、界面構造の詳細な解析法の体系化に成功している。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 20 件)

1. Sulfur-free surfactant for carbide nanoparticle characterization in steel using Asymmetric Flow Field-Flow Fractionation hyphenated Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, Daisuke Itabashi, Kazumi Mizukami, Shunsuke Taniguchi, Masayuki Nishifuji, Hidehiro Kamiya, *Anal. Sci.*, 掲載決定 (査読有)
2. Flow of condensed particles around a packing front visualized by drying colloidal suspensions on a tilted substrate, Takuho Mizuguchi and Susumu Inasawa, *Soft Matter*, 2019, 15, 4019-4025 (査読有)
3. Packing structures of colloidal silica particles formed by drying condensed suspensions, Hayato Miyazaki, Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Drying Technology*, published online, DOI: 10.1080/07373937.2019.1574813 (査読有)
4. Packing structures and formation of cracks in particulate films obtained by drying colloid-polymer suspensions, Shintaro Koga and Susumu Inasawa, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 563, 95-101 (査読有)
5. Radical Cation Diels-Alder Reactions by TiO<sub>2</sub> Photocatalysis., Nakayama, K.; Maeta, N.; Horiguchi, G.; Kamiya, H.; Okada, Y., *Org. Lett.* 2019, 21, 2246–2250. (査読有)
6. Understanding the Colloidal Stability of Nanoparticle-Ligand Complexes: Design, Synthesis, and Structure-Function Relationship Studies of Amphiphilic Small-Molecule Ligands. Okada, Y.; Ishikawa, K.; Maeta, N.; Kamiya, H., *Chem. Eur. J.* 2018, 24, 1853–1858. Highlighted as a Cover Feature. (査読有)
7. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis in Aromatic “Redox Tag”-Guided Intermolecular Formal [2 + 2] Cycloadditions.. Okada, Y.; Maeta, N.; Nakayama, K.; Kamiya, H., *J. Org. Chem.* 2018, 83, 4948–4962. Selected as a Featured Article. (査読有)
8. Direct Monitoring of Molecular Events at the Surface: One-Step Access to Flexibly Stable Colloidal Ag Nanoparticles. Maeta, N.; Kamiya, H.; Okada, Y., *Langmuir* 2018, 34, 5495–5504. (査読有)
9. Direct Ordering of Anchoring Events at the Surface of Iron Oxide Nanoparticles Enabled by A Stepwise Phase-Transfer Strategy., Okada, Y.; Asama, H.; Koike, N.; Yamashita, S.; Maeta, N.; Uesaka, A.; Kamiya, H., *ChemistrySelect* 2018, 3, 8458–8461. (査読有)
10. Toward Stable Operation of Coal Combustion Plants: The Use of Alumina Nanoparticles to Prevent Adhesion of Fly Ash., Horiguchi, G.; Fujii, R.; Yamauchi, Y.; Okabe, H.; Tsukada, M.; Okada, Y.; Kamiya, H., *Energy Fuels* 2018, 32, 13015–13020. Highlighted as a Supplementary Cover. (査読有)
11. A quantitative study of enhanced drying flux from a narrow liquid-air interface of colloidal suspensions during directional drying, Kohei Abe and Susumu Inasawa, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20, 8935 (査読有)
12. Characterization of Surface Interaction between Chitosan-modified Liposomes and Mucin Layer by Using CNT Probe AFM Method, M.Yamamoto, T.Tsuchiya, M. Iijima, H. Takeuchi, H.Kamiya, *Yakugaku zasshi: Journal of the Pharmaceutical Society of Japan*, 138, 1191-1199 (2018) (査読有)
13. Formation of fine and encapsulated mefenamic acid form I particles for dissolution improvement via electrospray method, Nurul Karimah Zolkepli, Noor Fitrah Abu Bakar, M Nazli Naim, Normizar Anuar, Nurul Fadhilah Kamalul Aripin, Mohd Rushdi Abu Bakar, I Wuled Lenggoro, Hidehiro Kamiya, *Particulate Science and Technology*, 36, 298-307 (2018) (査読有)
14. Motoyuki Iijima, Takaya Tsutsumi, Momoko Kataoka, Junichi Tatami, “Complex of polyethyleneimine and anionic surfactant with functional chain: a versatile surface modifier applicable to various particles, solvents, and surface modification processes”, *Colloids and Surfaces A*, 545 (2018) 110-116. (査読有)
15. Hydrophobic Magnetic Nanoparticle-Assisted One-Pot Liquid Phase Peptide Synthesis. Okada, Y.; Asama, H.; Wakamatsu, H.; Chiba, K.; Kamiya, H., *Eur. J. Org. Chem.* 2017, 5961–5965. Selected as a Very Important Paper and Highlighted as a Front Cover. (査読有)
16. Drying kinetics of water droplets stabilized by surfactant molecules or solid particles in a thin non-volatile oil layer, Hayato Miyazaki and Susumu Inasawa, *Soft Matter*, 2017, 13, 8990-8998 (査読有)
17. 高速回転ミキサーを用いた均一エマルジョン調製, 金澤賢次郎、神谷秀博、*化学工学論文集*, 43, 1-15 (2017) (査読有)
18. pH 応答性薬剤カプセルと粘膜の表面間力に対してカプセル内部の架橋が及ぼす影響のコ

- ロイドプローブ AFM 法による評価、山本昌弘、田嶋真一、飯島志行、市川秀喜、福森義信、神谷秀博、粉体工学会誌、54, 305-310 (2017) (査読有)
19. 医薬錠剤における表面吸着水の水素結合状態と粒子間結合力との関係、伊藤武利、神谷秀博、薬学雑誌、137, 1155-1160 (2017) (査読有)
20. Liquid penetration as a simple detection method for structural differences in particulate films prepared from slurries, Hayato Miyazaki, Yosuke Nomura, Hiroki Sugai, Motoyuki Iijima, Susumu Inasawa, Hidehiro Kamiya, Powder Technology, 303, 59-67 (2016) (査読有)

〔学会発表〕(計 50 件)

1. H. Kamiya, Nanomaterials and nanoparticles processing for aggregation and dispersion behavior control, 6 th International Roundtable on Nanotechnology ( IRN ) 2018, Koln (Invited)
  2. Kohei Abe and Susumu Inasawa, Enhanced Drying Flux from a Narrow Drying Interface: A Quantitative Study of Drying Flux and Film Formation Kinetics During Directional Drying of Colloidal Suspensions, International Symposium on Coating Science and Technology 2018,
- 他 48 件

〔図書〕(計 1 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

名称：酸化チタン材料及びその製造方法

発明者：岡田洋平，神谷秀博

権利者：東京農工大学

種類：特許

番号：特願 2017-103126

出願年：2017 年

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等 <http://web.tuat.ac.jp/~kamide/>

## 6 . 研究組織

### (1)研究分担者

研究分担者氏名：稲澤 晋

ローマ字氏名：INASAWA SUSUMU

所属研究機関名：東京農工大学

部局名：大学院工学研究院

職名：准教授

研究者番号(8桁)：30466776

研究分担者氏名：飯島 志行

ローマ字氏名：IIJIMA MOTOYUKI

所属研究機関名：横浜国立大学

部局名：大学院環境情報研究院

職名：准教授

研究者番号(8桁)：70513745

研究分担者氏名：岡田 洋平

ローマ字氏名：OKADA YOHEI

所属研究機関名：東京農工大学

部局名：大学院工学研究院

職名：助教

研究者番号(8桁)：80749268

### (2)研究協力者

研究協力者氏名：Sanjay Mathur

ローマ字氏名：Sanjay Mathur

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、研究者個人に帰属されます。