

令和元年6月6日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04190

研究課題名(和文) デンドロン修飾異種ナノ粒子の孤立かつ超規則配列に基づく革新的協奏機能

研究課題名(英文) Novel synergistic functions through isolated and hierarchically-alignment of dendron-modified plasmonic, magnetic, and photoluminescent nanoparticles

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) 12,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、複数の機能性ナノ粒子から“有機無機ハイブリッドデンドリマー”を合成し、異種ナノ粒子からなる“超配列自己集積構造”の構築を目的とした。次いで、プラズモン・スピン・エネルギー移動など、ナノ粒子特有の特性を隣接異種ナノ粒子との相互作用の ON-OFF 制御により制御することを検討した。具体的には、量子ドットへの紫外光照射により、隣接する金属・強磁性ナノ粒子のプラズモン共鳴・磁気特性を人工的に制御することなどを目的とした。その結果、デンドロン修飾量子ドットの光励起により、プラズモン共鳴シフトが観察され、メタマテリアル特性の発現が可能であることが見いだされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノ粒子は、表面プラズモン特性に由来した着色、量子効果に基づいた蛍光、磁気モーメントに基づく磁性など、材料として魅力的な性質を示す。これらの性質は、粒子のサイズに由来することから、性質をさらに制御することは困難である。本研究では、異種ナノ粒子間での相互作用の発現による性質の制御に着目し、革新機能材料を創成することに着目した。その結果、デンドロン修飾量子ドットの光励起により、デンドロン修飾金ナノ粒子のプラズモン共鳴シフトが観察され、メタマテリアル特性の発現が可能であることを見いだした。外場刺激により、ナノ粒子本来の性質をも制御可能である事を示し、ナノ粒子の新たな活用法を切り拓く成果となった。

研究成果の概要(英文)：In the present study, we focused our attention on introduction of self-assembling ability into inorganic functional NPs such as gold, quantum dot, and magnetite by the surface dense modification of organic dendrons to obtain hierarchically aligned NP-based self-organized structures. Then, we have investigated dynamic control of the original features of the gold, quantum dot, and magnetite NPs by the control of the NP-based self-organized structures. As a result, the plasmonic behavior of the dendron-modified gold NPs were successfully controlled by the irradiation of UV light to the dendron-modified quantum dots. The observation might be an efficient technique to introduce metamaterial-like properties into functional inorganic NPs.

研究分野：材料化学

キーワード：有機無機ハイブリッド ナノ粒子 デンドリマー 自己組織化 超格子 量子ドット 表面プラズモン磁性粒子

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

### 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、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材料や、全く新しい相乗機能・物性を発現する材料となることが期待されている。代表者が開発した“有機無機ハイブリッド液晶”は、無機物にない流動性と有機物単独では為し得ない光高屈折率を兼ね揃えた“相反機能発現材料”の代表例である。一方、代表者は、“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”として、液晶性有機デンドロンの自己組織性を球状ナノ粒子に転写する手法を開拓した。この手法によれば、デンドロン由来の自己組織性により、ナノ粒子が自発的に二次元・三次元組織構造を形成する。特に、得られるナノ粒子の配列・組織構造は、結晶相転移のようにカラム相からキュービック相へと動的に変化する。この点は、他に例のない特長である。さらにこの際、孤立したナノ粒子の粒子間距離は十数 nm となる。この領域は、トップダウン・ボトムアップ手法のどちらも極めて困難な領域であり、本手法の最大の特長である。一方で近年、自然界には存在しない人工的な物質として、メタマテリアルへの関心が高まっている。メタマテリアル開発では、ナノ粒子を如何に適切に孤立かつ規則配列させるかが重要である。しかしながら現状では、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おり、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構築可能である。実際に、電磁波に対して負の屈折率を示す構造も見出されている。しかしながら、レーザーの波長限界から、十数ナノからシングルナノレベルでのナノ粒子の規則配列・集積は原理的に不可能である。従って、ナノ粒子の量子効果に基づくメタマテリアル機能発現には、十数 nm オーダーでの配列制御が必要不可欠であり、代表者の技術はその解決的手法である。

### 2. 研究の目的

本研究ではまず、複数の機能性ナノ粒子から“有機無機ハイブリッドデンドリマー”を合成し、異種ナノ粒子からなる“超配列自己集積構造”の構築を目的とする。次いで、プラズモン・スピン・エネルギー移動など、ナノ粒子特有の特性を隣接異種ナノ粒子との相互作用の ON-OFF 制御により制御する。具体的には、量子ドットへの紫外光照射により生じた励起電子のホッピングやエネルギー移動により、隣接する金属・強磁性ナノ粒子のプラズモン共鳴・磁気特性を人工的に制御することなどを目的とする。

### 3. 研究の方法

本研究では、金属、量子ドット、および強磁性ナノ粒子表面に液晶性有機デンドロンを密に修飾することにより、機能性無機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”を構築する。ついで、“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”の積層化・自己組織性の活用により、異種ナノ粒子からなる液晶性“超配列自己集積構造”を構築する。得られた構造を小角 X 線散乱 (SAXS) 測定や電子密度マップ構築などにより評価すると共に、プラズモン・蛍光寿命・磁化率測定を可視・紫外光および磁場印加時に測定することで“超配列自己集積構造”とメタマテリアル特性の相関を評価する。この際、あらたな取り組みとして強磁性ナノ粒子の“磁気誘導加熱”現象に着目し、交流磁場下において液晶相転移を誘起し、メタマテリアル特性の ON-OFF 制御の可能性を検証する。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、金属、量子ドット、および強磁性ナノ粒子からなる“液晶性有機無機ハイブリッドデンドリマー”の超規則配列に伴う新規機能発現探索を行う。

#### (1) 液晶性有機デンドロンの合成と評価

本研究では、粒子間相互作用の増強を目的として様々な液晶性デンドロンを設計・合成する。

#### (2) デンドロン修飾強磁性ナノ粒子合成・評価

本課題では、単分散性に優れた表面カルボキシル基修飾強磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の合成法確立は不可避である。代表者は既に、錯体熱分解法による平均粒径 7 nm の単分散強磁性  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ナノ粒子の合成法および液晶性有機デンドロンの修飾法を確立している。本項目では引き続きデンドロン修飾強磁性ナノ粒子の合成を行う。

#### (3) デンドロン修飾量子ドットの合成と評価

本項目では、すでに合成法を確立している CdS 半導体ナノ粒子をコアとする“有機無機ハイブリッドデンドリマー”を異種ナノ粒子と混合のため、ルーチンワークとして量子ドットをコアとするハイブリッドデンドリマーを合成する。ついで、ナノ組織構造形成と蛍光挙動解析を行う。

#### (4) 異種ナノ粒子からなるハイブリッドデンドリマーの超配列集積構造制御

異種ナノ粒子からの“液晶性“超配列自己集積構造”調製手法として、LB 法による異種ナノ粒子交互積層の後の加熱に取り組む。

#### (5) 異種ナノ粒子からなるハイブリッドデンドリマーの超配列自己集積構造解析

本研究では、“超配列自己集積構造”に由来した機能発現を目指しており、異種ナノ粒子の規則配列に伴う構造の精密な解析が必要不可欠である。その手法として代表者は SAXS 測定 HR-TEM、およびトモグラフィ観察に着目し、解析を行う。

#### (6) 異種ナノ粒子ハイブリッドデンドリマーのメタマテリアル特性解析・制御

“超配列自己集積構造”に由来した機能探索を行うべく、紫外光照射・非照射時におけるプラ

ズモン共鳴スペクトル測定および磁化率・保磁力測定を行う。

#### 4. 研究成果

本研究ではまず、複数の機能性ナノ粒子から“有機無機ハイブリッドデンドリマー”を合成し、異種ナノ粒子からなる“超配列自己集積構造”の構築を目的とした。次いで、プラズモン・スピン・エネルギー移動など、ナノ粒子特有の特性を隣接異種ナノ粒子との相互作用の ON-OFF 制御について検討した。具体的には、量子ドットへの紫外光照射により生じた励起電子のホッピングやエネルギー移動により、隣接する金属・強磁性ナノ粒子のプラズモン共鳴・磁気特性を人工的に制御することなどを目的とした。本研究を遂行する上ではまず、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、すでに合成法を確立している CdS ナノ粒子に加え、あらたに、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子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、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ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。得られた成果は Chem に掲載されたのみならず、各種メディアにも取り上げられ、多くの反響を得るに至った。この際、CdS ナノ粒子からなる“有機無機ハイブリッドデンドリマー”は、ユニークな配列特性を示し、そのナノ組織構造については、SAXS のみならず HR-TEM によっても解析可能であることが示された。新たな解析につながる成果である。さらに、CdS および Au をコアにする“有機無機ハイブリッドデンドリマー”を混合し、CdS ナノ粒子の光励起に伴う Au ナノ粒子のプラズモン特性変化につき精査したところ、CdS ナノ粒子の光励起により、Au ナノ粒子のプラズモン特性が変化可能であることが見いだされた。まさにメタマテリアルとしての特性であり、今後、本概念に基づくナノ粒子本来の特性を外場により制御する技術開発となることが期待される。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 16 件)

- ① Shingo Tanaka, Fusao Hojo, Yoshitaka Takezawa, [Kiyoshi Kanie](#), and Atsushi Muramatsu, Highly Oriented Liquid Crystalline Epoxy Film: Robust High Thermal-Conductive Ability, ACS Omega, 査読有, 3, 2018, 3562-3570. DOI: 10.1021/acsomega.7b02088
- ② Masaki Matsubara, Warren Stevenson, Jun Yabuki, Xiangbing Zeng, Haoliang Dong, Kazunobu Kojima, Shigefusa F. Chichibu, Kaoru Tamada, Atsushi Muramatsu, Goran Ungar, and [Kiyoshi Kanie](#), A Low-Symmetry Cubic Liquid Crystal of Dendronized CdS Nanoparticles and Their Structure-dependent Photoluminescence, Chem, 査読有, 2, 2017, 860-876. DOI: 10.1016/j.chempr.2017.05.001
- ③ [Kiyoshi Kanie](#) and Atsushi Muramatsu, Liquid Phase Synthesis of Functional Inorganic Nanoparticles Controlled in Size and Shape and Application to Hybrid Materials by the Surface Modification, Journal of the Japanese Association for Crystal Growth, 査読有, 44, 2017, 66-73. DOI: 10.19009/jjacg.44.2\_66
- ④ [Kiyoshi Kanie](#), Yusuke Tsujikawa, and Atsushi Muramatsu, Direct Hydrothermal Synthesis of Size-Controlled Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocubes under Highly Condensed Conditions, Materials Transactions, 査読有, 58, 2017, 1014-1019. DOI: 10.2320/matertrans.M2017090
- ⑤ Shingo Tanaka, Fusao Hojo, Yoshitaka Takezawa, [Kiyoshi Kanie](#), and Atsushi Muramatsu, Formation of Liquid Crystalline Order and Its Effect on Thermal Conductivity of AlN/Liquid Crystalline Epoxy Composite, Polymer-Plastics Technology and Engineering, 査読有, 57, 2017, 269-275. DOI: 10.1080/03602559.2017.1324576
- ⑥ Jun Yabuki, Masaki Matsubara, Yoichi Takanishi, Atsushi Muramatsu, and [Kiyoshi Kanie](#), Lyotropic Liquid-Crystalline Pseudo-polymer Particles with an Iron Oxide Monodispersed Core Controlled in Size- and Shapes in Ionic Liquids, Chemistry Letters, 査読有, 46, 2017, 303-306. DOI: 10.1246/cl.161090
- ⑦ [Kiyoshi Kanie](#), Yuki Seino, Masaki Matsubara, and Atsushi Muramatsu, Size-Controlled Hydrothermal Synthesis of Monodispersed BaZrO<sub>3</sub> Sphere Particles by Seeding, Advanced Powder Technology, 査読有, 28, 2017, 55-60. DOI: 10.1016/j.appt.2016.07.020
- ⑧ [Kiyoshi Kanie](#), Jun Yabuki, Masafumi Nakaya, Kenichi Hayashida, Osamu Watanabe, Masaki Matsubara, and Atsushi Muramatsu, Size- and Shape-controlled Pseudo-polymer Particles: Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization on Monodispersed  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles, Chemistry Letters, 査読有, 45, 2016, 119-121. DOI: 10.1246/cl.150985

[学会発表] (計 53 件)

- ① Kiyoshi Kanie, Size- and Shape-controlled Liquid Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles and Application to Organic-inorganic Hybrid Liquid-crystalline Materials, France-Japan Workshop 2018 on Functional Nanomaterials and Soft Materials France (招待講演) (国際学会), 2018年11月12日, (France, Paris)
- ② 蟹江澄志, 機能性無機微粒子のサイズ・形態制御液相合成とハイブリッド材料への展開, 結晶成長国内会議 (招待講演), 2018年11月01日, 東北大学 (宮城県・仙台市)
- ③ Kiyoshi Kanie, Self-Organizing Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers with a Monodispersed Functional Nano Dot: The Liquid-Crystalline Dynamic Functions, A3 Foresight 2nd Symposium on Organic/inorganic Nanohybrid Platforms for Precision Tumor Imaging and Therapy (招待講演) (国際学会), 2018年7月13日, (Korea, Seoul)
- ④ Kiyoshi Kanie, Syunya Asami, Takehiro Yachi, Kazusa Ohsugi, Masaki Matsubara, and Atsushi Muramatsu, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticle: Synthesis and the Magnetic Properties, The 22th International Symposium on Advanced Display Materials and Devices (ADMD 2018) (国際学会), 2018年7月12日, (Korea, Jeju)
- ⑤ Kiyoshi Kanie, Syunya Asami, Kazusa Ohsugi, Masaki Matsubara, Masafumi Nakaya, and Atsushi Muramatsu, Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nano-Core: Synthesis and the Magnetic Properties, 27th International Liquid Crystal Conference (国際学会), 2018年7月24日, (Japan, Kyoto)
- ⑥ 蟹江澄志, 無機ナノ粒子のサイズ・形態制御液相合成に基づく機能材料開発, 第413回触媒科学研究所コロキウム (招待講演) (国際学会), 2018年4月16日, 北海道大学 (北海道, 札幌市)
- ⑦ Kiyoshi Kanie, Self-Assembling Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers with a Monodispersed Functional Nanoparticle-Core, International Congress on Pure & Applied Chemistry 2018 (招待講演) (国際学会), 2018年3月8日 (Siem Reap, Cambodia)
- ⑧ Kiyoshi Kanie, Size- and Shape-controlled Liquid Phase Synthesis of Inorganic Nanoparticles and Application to Organic-inorganic Hybrid Liquid-Crystalline Materials, The 2nd International Symposium on Current Progress in Functional Materials (招待講演) (国際学会), 2017年11月8日 (Bali, Indonesia)
- ⑨ Kiyoshi Kanie, Self-Assembling Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers: Structure-dependent Novel Functions, International Conference on Functional Nanomaterials & Nanotechnology (招待講演) (国際学会), 2017年10月11日 (Kathmandu, Nepal)
- ⑩ Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Self-Organizing Organic-Inorganic Hybrid Dendrimers with a Functional Nanoparticle-Core, The 17th IUPAC International Symposium on Macromolecular Complexes (招待講演) (国際学会), 2017年8月29日 (Tokyo, Japan)
- ⑪ Kiyoshi Kanie, Liquid-Crystalline Self-Organizing Organic-Inorganic Hybrid Dendrimer with a Monodispersed Nano-Core, Modern Technologies in Industrial Engineering (招待講演) (国際学会), 2017年6月15日 (Sibiu, Romania)
- ⑫ Kiyoshi Kanie, Size- and Shape-Controlled Inorganic Nanoparticles: Dynamic Function by the Introduction of Liquid Crystallinity, 17th RIES-Hokudai International Symposium (招待講演) (国際学会), 2016年12月13日 (Sapporo, Japan)
- ⑬ Kiyoshi Kanie, Organic-Inorganic Liquid-Crystalline Hybrid Dendrimer: Self-Organizing Behavior and the Structure-Derived Functions, The 20th International Symposium On Advanced Display Materials and Devices (招待講演) (国際学会), 2016年10月20日 (Shanghai, China)
- ⑭ Kiyoshi Kanie, Size- and Shape-controlled Colloidal Fluid of Surface-Modified Iron Oxide Magnetic Fine Particles: The Magnetorheological Property, The International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (招待講演) (国際学会), 2016年10月17日 (Osaka, Japan)
- ⑮ Kiyoshi Kanie, Size- and Shape-Controlled Inorganic Nanoparticles: Catalyst, Nano-ink, and Liquid Crystal, CWRU-TU 3rd Joint Workshop (招待講演) (国際学会), 2016年8月10日 (Sendai, Japan)

[図書] (計 4件)

- ① 蟹江澄志, 精密ナノ配列制御による量子ドット発光の可逆的制御, *パリティ*, 2018, 33, 42-45.
- ② 蟹江澄志, 粉体・ナノ粒子の表面処理・複合化技術ー基礎から応用までー, 第1章第3節 形状制御, *テクノシステム*, 2018年, pp. 37-43.
- ③ 蟹江澄志, 現代界面コロイド化学の基礎 原理・応用・測定ソリューション (第4版), 第4章第2節 微粒子の調製法, *日本化学会 編*, 2018年4月, pp. 183-187.
- ④ 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, 2016, 14, 37-43.

[その他]  
ホームページ等

<http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/muramatsu/html/>

※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。