

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 26 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(A) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25249108

研究課題名(和文)超臨界法によるナノ粒子ポリマー創成

研究課題名(英文)Creation of polymerized nanoparticles by supercritical methods

研究代表者

阿尻 雅文(Adschiri, Tadafumi)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号：60182995

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 31,800,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界水熱反応により合成した酸化セリウムナノ粒子をシリコン基板上に堆積させる際に、基板にナノ粒子との親和性を有する官能基を付与することで、ナノ粒子の単層膜を形成することに成功した。また、多層積層した構造も、溶媒中アニールなど高分子薄膜を作成する際の手法を用いることで、より規則配列した構造が形成されることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：We have successfully prepared monolayer-deposited CeO<sub>2</sub> nanoparticle film on Si substrate. CeO<sub>2</sub> nanoparticles were synthesized by supercritical hydrothermal synthesis. Si substrate was chemically modified to have functional group that has high affinity with CeO<sub>2</sub> nanoparticles. In case of multiple layer of CeO<sub>2</sub> nanoparticles, annealing in solvent resulted in the better organized structure, which is similar to organic molecular thin films.

研究分野：化学工学

キーワード：材料合成プロセス

### 1. 研究開始当初の背景

超臨界水熱合成法は、申請者により提案開発された無機ナノ粒子合成法であり、国内外で研究が進められているのみならず、すでに実用化もされている我が国発のナノ粒子合成技術である。数年前、この特殊反応場では、有機分子と無機分子とが高濃度下でも均一相を形成し、融合反応を生じること(Adv. Mater., 19, 2007, 203)、さらに生成する有機分子が高密度に強結合したナノ粒子は、あたかも分子のように溶媒や高分子に高濃度で分散させること(分子様ナノ粒子 Adv. Mater. Res. 13 Springer, 2009, 247)を見出している。分子様ナノ粒子合成に関する研究については、申請者らのク「ループ」を除き、国内外においても未だ「研究例」がなく、世界を大きくリードしている。

最近の理論物理の研究によれば、異種ナノ粒子アセンブリーにより新規機能が予測されている。例えば、新規誘電体と金属(あるいは、負の透磁率と負の誘電率)や強磁性体と反強磁性体のナノ粒子を配列できれば、負の屈折率や新規な電磁気特性が発現する等、いわゆる「メタマテリアル」の創製も期待されている。しかし、ナノクラスター系の物性物理研究は、その構造形成の困難さから、基礎研究レベルにおいて漸く始まった程度で、ナノ粒子の高分子重合のような大量合成手法の開発については皆無である。

分子様ナノ粒子の研究を進める中、有機修飾基としてジカルボン酸やジアミン等の2官能の有機分子を用いたところ、表面にカルボン酸やアミンを提示したナノ粒子を合成することもできた。また、これらの粒子を用いて異種ナノ粒子アセンブリーを行うこともできた。

これらの結果は、分子様ナノ粒子をモノマーとみなし有機分子モノマーと融合させ、あるいは複数種のナノ粒子同士のナノ粒子ポリマー合成できることを示唆している。ナノ粒子をモノマーとして扱うナノ粒子有機合成には、ナノ粒子を溶解(分散)しうる溶媒を選択する必要があるが、これまでの研究において、その選定も可能となった。

以上、分子様ナノ粒子をモノマーとして扱う基盤ができたことで、ナノ粒子ポリマーを創成する基盤ができた。物理で予見されているナノ粒子相互作用(光学・磁性・熱的)による新規機能発現も期待でき、新たな学術創成へと展開できると考えた。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、ナノ粒子表面に提示される官能基制御により、ナノ粒子をモノマーとして扱う様々なプロセスの開発を行い、有機合成の専門家と協同し、新規ナノ粒子ポリマーのように、ナノ粒子を分子のように取り扱い、様々な構造の合成を目指す。3次元ナノ粒子ポリマーの超結晶構造形成には、官能基密度(相互作用)制御と反応場に振動・せん

断等の外場の付与が重要であることを見出しており、構造形成をとまなう高分子化、ないし、薄膜化を検討する。また、既に見出している超臨界場ナノ粒子合成 in-situ 重合反応についても、機構解明を進めるとともに、異種分子ナノクラスター結晶創成について検討する。

こうして合成したナノ粒子複合構造については、その新規物性・機能発現を評価し、メタマテリアル特性を含めた電磁気、光学特性、熱ハンドリング特性を評価して、特異な性質を発現する新材料の創製を図る。本報告書では、特に基板上的ナノ粒子単層膜の形成を目指した結果を述べる。

### 3. 研究の方法

デカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子の合成は、以下の手順で行った。0.1 Mの水酸化セリウム懸濁溶液をオートクレーブ中に入れ、これにデカン酸を加える。このオートクレーブを150℃、20分の条件で加熱後、400℃、10分の条件で加熱することで合成した。得られた生成物は未反応のデカン酸も含まれているため、トルエンなどを用いてデカン酸を除いた。最後に、シクロヘキサン中に分散後、凍結乾燥を行い粉末状のデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子を得た。

続いて、このデカン酸修飾酸化セリウムを配列させるための基板の準備を行った。Si(100)基板を30分オゾン酸化することで水酸基終端されたSi(100)面を調製した。続いて、ナノ粒子が結合する官能基を形成するため、エタノールとアンモニア水の混合溶液中に3-アミノプロピルトリエトキシシランを溶解させ、ここに基板を5~6時間浸漬させた。エタノールで基板を洗浄後、130℃で2時間加熱した。この基板を3,4-dihydroxyhydrocinnamic acid (DHCA)を含むN,N-dimethylformamide中に置くことにより、基板表面にDHCAが固定化され、ナノ粒子と配位結合することが可能なカテコール構造を有する基板を調製した。

DHCAが固定化されたSi基板上にデカン酸修飾酸化セリウムナノ粒子を結合させるため、シクロヘキサン中にセリウムナノ粒子を分散させ、この分散溶液中に基板を浸漬した。この後、全体を0.3気圧まで減圧することで、粒子の濃度を徐々に高くしていった。また、基板は重力と反対方向にSi基板研磨面が向く置き方、ないし、重力の方向を向く2通りの置き方を試みた。さらに、高い配向度を持ったナノ粒子薄膜を形成するため、ナノ粒子析出後の基板をTHF中で40℃、5時間の条件でアニールした。

### 4. 研究成果

ナノ粒子を吸着させたのちに、その厚みをエリプソメトリーで評価したところ、26 nmであることが明らかとなった。用いたナノ粒子のサイズが5.9 nmであるため、約4層程

度のナノ粒子膜が形成されたことが明らかとなった。その原子間力顕微鏡像を観察したところ、その表面には大きな疎密構造があり、アイランド成長をしていることが明らかとなった。

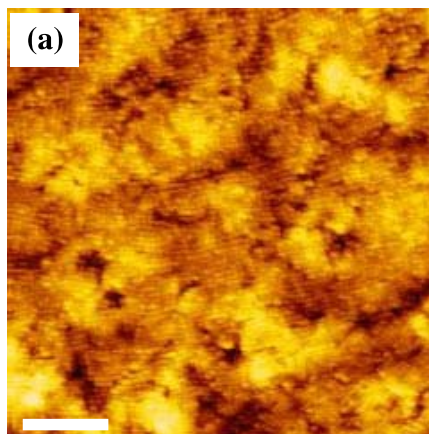


図 1 ナノ粒子堆積膜の原子間力顕微鏡像 (スケールバーは 200 nm)

そこで、さらに平坦なナノ粒子薄膜構造を形成するために、溶媒中のアニーリングを行った。40°CのTHF中で5時間保持したところ、ナノ粒子は図2に示すようにより規則的な構造を示すことが明らかとなった。

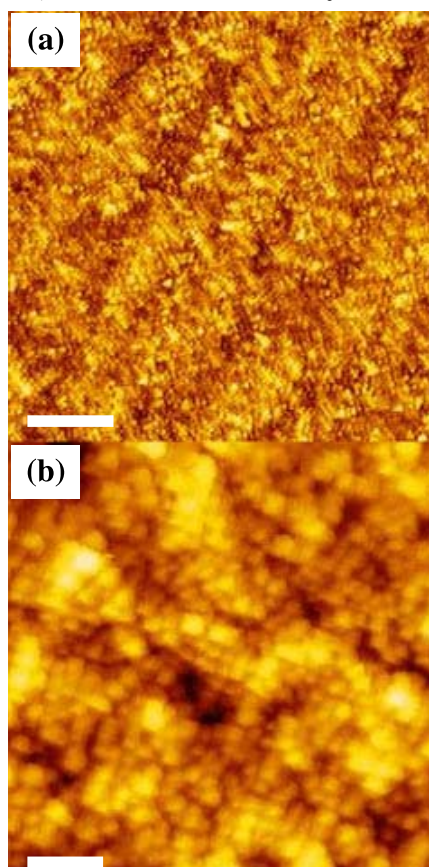


図 2 ナノ粒子堆積膜の原子間力顕微鏡像 (スケールバーは(a)200 nm, (b) 50 nm)

このように、溶媒中アニーリングを行うことで、平滑かつ規則構造化したナノ粒子薄膜が形成されることを確認した。しかし、観察

された構造は積層構造であり、良く配列された単層膜は形成されなかった。これは、なな粒子が重力により基板上に堆積したためと考える。そこで、基板の研磨面を重力方向に向け基板を浸漬することで、基板表面のDHCAとナノ粒子の親和性のみで基板上に堆積させることを試みた。結果を図3に示す。

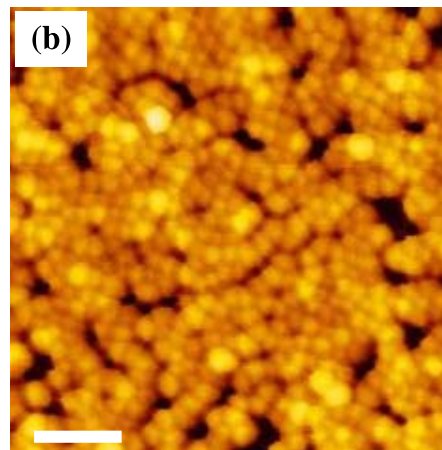


図 3 基板を下向きにおいて形成したナノ粒子堆積膜の原子間力顕微鏡像 (スケールバーは 50 nm)

この堆積構造を基板水平方向から透過電子顕微鏡像を用いて観察した結果を図4に示す。

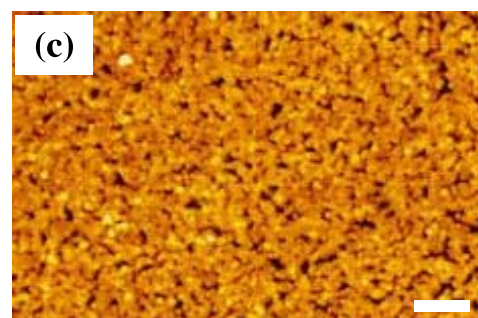


図 4 基板の平滑面をナノ粒子堆積膜の原子間力顕微鏡像 (スケールバーは 20 nm)

このように、ナノ粒子は単層の膜を形成しており、平滑面を下向きにしてナノ粒子を堆積することで、基板上のナノ粒子の単層膜を形成できることが明らかとなった。これまで、有機分子薄膜などの形成が広く研究されてきたが、本研究では、溶媒中アニールなどその手法を取り入れることで、構造化したナノ粒子薄膜を形成することに成功し、さらに基板とナノ粒子との親和性を活用することで、単層膜を形成することにも成功した。今後、この構造を活用した様々なデバイスの形成が期待できる。

(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28件)

- ① N. Aoki, A. Sato, H. Sasaki, AA. Litwinowicz, G. Seong, T. Aida, Hojo, S. Takami, T. Adschiri, Kinetics study to identify reaction-controlled conditions for supercritical hydrothermal nanoparticle synthesis with flow-type reactors, 査読有, J. Suoercrit. fluid., 110, 2016, DOI: 10.1016/j.supflu.2015.11.015D.
- ② Hojo, KZ. Suzuki, S. Mizukami, T. Adschiri, Magneto-optical Kerr effect characterization of a uniform nanocrystalline  $Fe_3O_4$  monolayer fabricated on a silicon substrate functionalized with catechol groups, 査読有, J. Mater. Chem. C, 4, 2016, DOI: 10.1039/c5tc04310g
- ③ Huynh, M. T. T., Nakayama, T. Kawamoto, A., Nguyen, S. T., Suzuki, T., Suematsu, H., Niihara, K., Cho, H.-B., Choa, Y.-H., Fabrication of stacked-cup carbon nanotube/polymer nanocomposite films with linear controlled percolation routes, 査読有, Mater. Chem. Phys. 171, 2016, DOI:10.1016/j.matchemphys.2016.01.027
- ④ G. Seong, T. Adschiri, The reductive supercritical hydrothermal process, a novel synthesis method for cobalt nanoparticles: synthesis and investigation on the reaction mechanism, 査読有, Dalton Transaction, 43, 2014 DOI: 10.1039/c4dt00666f
- ⑤ M. Miyagawa, W. Ichinose and M. Yamaguchi, Equilibrium Shift in Solution: Molecular Shape Recognition and Precipitation of a Synthetic double Helix Using Helicene-Grafted Silica Nanoparticles, 査読有, Chem. Eur. J., 20, 2014 DOI: 10.1002/chem.201303486
- ⑥ D. Hojo, T. Togashi, T. Adschiri, Self-Assembly and Reassembly Phenomena of Organic-Inorganic Hybrid Nanocrystals in Highly Ordered Nanocrystalline Multi/Monolayer, 査読有, Jpn. J. Appl. Phys. 52 2013 DOI:org/10.7567/JJAP.52.11011

[学会発表] (計30件)

- ① T. Adschiri, Supercritical Route for Functional Nano Particles, The World Engineering Conference and Convention (WECC2015), December 2, 2015 Kyoto International Conference Center,

(Kyoto)

- ② T. Adschiri, Continuous Production of Ceramic Nano Crystals using Supercritical Aqueous Solution, 13<sup>th</sup> International Ceramics Congress June10, 2014, Montecatini Terme (Italy)
- ③ T. Adschiri, Supercritical Route for Super Hybrid Materials, WCCE9 A PCCh2013, 9<sup>th</sup> World Congress of Chemical Engineering incorporating 15<sup>th</sup> Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, August19, 2013 Seoul (Korea)

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

ホームページ等

[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri\\_lab/](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/ajiri_lab/)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

阿尻 雅文 (ADSCHIRI, Tadafumi)  
東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授  
研究者番号: 60182995

### (2) 研究分担者

山口 雅彦 (YAMAGUCHI, Masahiko)  
東北大学・薬学研究科 (研究院)・教授  
研究者番号: 30158117

中山 忠親 (NAKAYAMA, Tadachika)  
長岡技術科学大学・工学 (系) 研究科 (研究院)・准教授  
研究者番号: 10324849

高見 誠一 (TAKAMI, Seiichi)  
東北大学・多元物質科学研究所・准教授  
研究者番号: 40311550

青木 画奈 (AOKI, Kana)  
神戸大学・自然科学系先端融合研究環重点研究部・准教授  
研究者番号: 903302254

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号: