

「分子複合系の構築と機能」
平成12年度採択研究代表者

中西 八郎

(東北大学多元物質科学研究所 教授)

「有機ナノ結晶の作製・物性評価と多元ナノ構造への展開」

1. 研究実施の概要

本研究プロジェクトのねらいは、精密にサイズ・その分布・形状・内部構造が制御された有機ナノ結晶とそれをベースとした新規な「多元物質からなるナノ構造体」などの新物質の創製と安定供給のための手法確立、それらの構造・基礎物性の解明を通して、有機ナノ結晶の個性を明確にし、さらに有機ナノ結晶およびその多元ナノ構造体に特有の機能応用を例証することにある。これまでの研究では、金属や希土類などと有機との複合ナノ構造体の作製やそれらの光学特性の評価等を行い、ハイブリッド化ナノ構造による特有の物性発現が存在し得ることが分かってきた。平成15年度では、実用化に向けた有機ナノ結晶の大量作製と回収法に関する研究及び多元ナノ構造体の作製と評価に関する研究を中心に実施した。

2. 研究実施内容

①顔料系ナノ結晶の大量作製とその回収方法の検討

有機溶媒に溶けにくい色素顔料を再沈法により、簡便且つ高効率に作製するためには、良溶媒の選択と装置のセットアップを行うことが必要である。そこで、顔料系を高濃度に溶解可能な溶媒を模索した結果、NMPなどのアミド系溶媒が最も良好であることが分かり、同溶液を二層ポンプ式自動注入装置により、貧溶媒である水に注入することを試みた。このことにより、例えば、キナクリドンの場合、通常の再沈法に比べて、1000倍スケールという高効率（毎分200mg）で、ナノ結晶を作製できることが判明した。しかも、電子顕微鏡観察や動的光散乱測定から、作製されたナノ結晶は約50nmという微小サイズのものであることが確認された。

再沈法により作製された顔料ナノ結晶は、水分散液中に存在する。ナノ結晶の回収方法としては、濾過法が一般に用いられるが、目詰まりを起こすため、長時間と多大なエネルギーを要することは課題とされてきている。そこで、回収法の開発のきっかけになることを狙って、分散液中におけるナノ結晶表面に帯電する電荷バランスを不安定化させるべく、系内にイオン性液体を投入した。その結果、10mlの水に対して、イオン性液体を数滴滴下した後、数分攪拌するだけで、全ての有機ナノ結晶がイオン性液体に取り込まれること

が分かった。この状態からナノ結晶のみを回収することには至っていないが、短時間で高濃度に濃縮されたことは間違いなく、今後同濃縮液体の光学特性等を調査する予定である。

②単一ナノ結晶分光・形状測定による光学特性の解析

ポリジアセチレンナノ結晶をシードとするポリスチレンの懸濁重合によって得られたナノ粒子を、一粒ごとその大きさ・形状と分光スペクトルを同時に測定することにより、ナノ結晶の中に含むポリマーナノ粒子の作製を実験的に直接検証し、本手法により90%以上の高い確率でナノ結晶をカプセル化することが可能であることを明らかにした。また、単一ナノ結晶分光に基づく詳細な実験から、ペリレンナノ結晶の発光スペクトルとサイズ・形状の関係を“定量的”に明らかにし、エキシマー発光のピーク位置がサイズの減少とともに短波長シフトする現象に対して、ピーク波長とサイズの間の経験的な関係式ならびに、比表面積の増大に伴う結晶格子エネルギーの不安定化に基づいたモデルを提案した。

③様々な多元（複合型）ナノ構造体の作製

共沈法を用いた金属ナノ粒子と有機ナノ結晶からなるハイブリッドナノ粒子の作製とそれに伴う光学特性に関するこれまでの研究に引き続き、金属と導電性高分子からなるCore-shell型複合ナノ結晶を作製し、その光学特性評価を行った。具体的には、銀、金ナノ粒子とポリチオフェンを用いた系においてハイブリッド化ナノ粒子の生成を確認した。特に銀ナノ粒子とポリチオフェンを用いた系においては、ハイブリッド化時に用いる銀ナノ粒子水分散液が、分散安定剤を多く含む場合、銀ナノ粒子のプラズモンピークが残存するが、分散安定剤を最小限しか含まない系においては、プラズモンピークの減少が確認され、最終的に消失した。このことは、金属-有機物質間で電子状態が混成した影響である可能性が高く以前の結果を支持していると同時に、ハイブリッド化の為に金属ナノ粒子の表面がピュアである必要性が高いことを示している。現在、金属表面状態の制御を行い、ハイブリッド化への影響を検討中である。

④「液・晶」系の磁場配向制御と光硬化性ポリマーによる固定化

15年度の前半では、「液・晶」系であるペリレンナノ結晶分散系について磁場配向に関する詳細な検討を行なった。その結果、磁場配向に対して、DASTナノ結晶分散系と同様の配置依存性があるとともに、Voigt配置における2テスラの磁場下において、入射偏光角度の吸光度変化率がDASTナノ結晶分散系の場合に相当することを明らかにした。後半では、有機ナノ結晶分散系の異方的磁場配向を利用した偏光カラーフィルターの開発に向けて、同系の配向固定化を模索した。まず、既に磁場下における配向挙動について詳細に調べてあるDAST微結晶分散系について検討した。その結果、硬化性ポリマーであるラウリルアクリレートを貧溶媒とみなす再沈法により、DASTナノ結晶を同ポリマーに分散させることが可能であり、磁場下におけるDASTナノ結晶の配向挙動を分光学的に観測できた。さらに、光開始剤を添加した後、磁場下DAST微結晶の配向を維持した状態で、光照射して固定化させることに成功した。今後、同実験の最適化を行う予定である。

⑤多孔性ポリイミドナノ粒子の孔径制御とユウロピウムイオン含有ポリイミドナノ粒子の作製と機能評価

これまでの研究成果において多孔性ポリイミド粒子の作製に成功している。本年度は多孔性ポリイミド粒子の孔径制御を試みた。その結果、化学イミド化のためのピリジン/無水酢酸混合溶剤の多量添加、或いは、無水酢酸の比率増加により孔径を増大させることに成功した。一方、ポリアミド酸の良溶媒の種類を変えることにより、孔径の縮小も可能であることが示されつつある。今後、種々のサイズの孔径を持った多孔性ポリイミド粒子膜を作製し、絶縁特性等の評価を行う予定である。

また、有機・無機複合体であるユウロピウムイオン含有ポリイミドナノ粒子を、再沈法により作製し、その蛍光特性について検討を行った。具体的には、良溶媒に溶解させた硝酸ユウロピウム・ポリアミド酸混合溶液を貧溶媒に再沈澱させ、二段階イミド化により作製した。作製されたナノ粒子は、紫外光照射量の増加に伴い蛍光強度増強して、更に、熱処理を施すことによりその温度を感知・記憶して蛍光強度が現象・消失するという従来にない特異な発光挙動を示すことを見出した。これは、ナノ空間での紫外線照射量、温度センサーや画像記録媒体等、幅広い分野への応用が期待される材料であるといえる。現在、メカニズムを解明中である。

⑥超臨界再沈法による難溶性有機系赤色顔料のナノ結晶の作製

昨年度までに、フタロシアニンやキナクリドンといった難溶性有機物に超臨界再沈法を適用することで、数十nm程度の微小サイズで且つ結晶型が制御された結晶の作製に成功した。また、超臨界再沈法を実用化する上で不可欠となる溶解度の測定手法も確立してきた。本年度は、実用化に向け大量生産を視野に入れ、超臨界流体にこれらの有機結晶を飽和溶解させるための装置開発を行った。実際には高温高压用オートクレーブを設計・作製した。内部に設置したフィルターバスケット内に有機結晶を保持しつつ、底部に設けた攪拌子により超臨界流体と結晶の接触効率(抽出速度)を向上させることが可能となった。本装置を用いることで、有機微結晶を超臨界流体に飽和溶解させた高濃度溶液の連続供給が実現する。現在、本装置の仮運転を進行中である。

3. 研究実施体制

(1) 東北大多元研グループ

①研究分担グループ長名

中西八郎 (東北大学多元物質科学研究所、所長・教授)

② 研究項目

1) 様々な装置を使用した有機ナノ結晶の作製

2) 多元ナノ物質科学への展開

3) 有機ナノ結晶等の分散系「液・晶」系中での配向制御を担当

(2) 大阪大グループ

①研究分担グループ長名

朝日 剛 (大阪大学大学院工学研究科、助教授)

② 研究項目

単一有機ナノ結晶の分光測定

を担当

(3) 産総研グループ

①研究分担グループ長名

松田宏雄 (独立行政法人 産業技術総合研究所、グループリーダー)

② 研究項目

有機ナノ結晶の方位制御と固定化

を担当

(4) 日産化学グループ

①研究分担グループ長名

仁平貴康 (日産化学工業電子材料研究所、主任研究員)

② 研究項目

ポリイミドナノ粒子の作製とサイズ制御

(5) 東北大工グループ

①研究分担グループ長名

新井邦夫 (東北大学大学院工学研究科、教授)

② 研究項目

超臨界流体を用いた難溶性有機色素ナノ結晶の作製法の開発

を担当

4. 主な研究成果の発表 (論文発表および特許出願)

(1) 論文発表

- "AC Electric-Field-Induced Orientation of Polar Organic Nano-crystal in Disperse System", T. Onodera, M. Yoshida, S. Okazoe, S. Fujita, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, and H. Nakanishi, *Inter. J. Nanosci.*, **1**, 737-741 (2002).
- "Fabrication and characterization of quinacridone nanocrystals by high-temperature and high-pressure crystallization method", B. Li, H. Kasai, H. Oikawa, S. Okada, K. Arai, and H. Nakanishi, *Inter. J. Nanosci.*, **1**, 587-592 (2002).
- "Crystal Size Dependence of Fluorescence Spectra from Perylene Nanocrystals Evaluated by Scanning Near-Field Optical Microspectroscopy", H. Oikawa, T. Mitsui, T. Onodera, H. Kasai, H. Nakanishi, and T. Sekiguchi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L111-113 (2003).

- "Mono-dispersed quinacridone nanocrystals prepared by high-temperature and high-pressure liquid crystallization method", B. Li, H. Kasai, H. Oikawa, S. Okada, K. Arai, and H. Nakanishi, *J. Nanosci. Nanotech.*, **3**, 365-367 (2003).
- "Monodispersed Polydiacetylene-polystyrene composite particles", Z. Wei, H. Miura, A. Masuhara, H. Kasai, S. Okada, and H. Nakanishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1213-1215 (2003).
- "Observation of Orientation of Suspended Polar Organic Nanocrystals in Magnetic Fields: The Effect of Magnetic Field Configuration", Y. Kaneko, T. Fukuda, T. Onodera, H. Kasai, S. Okada, H. Oikawa, H. Nakanishi, and H. Matsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, L1343-1345 (2003).
- "Preparation of Polyimide Ultrafine Particles", M. Suzuki, H. Kasai, H. Miura, S. Okada, H. Oikawa, T. Nihira, H. Fukuro, and H. Nakanishi, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **406**, 151-157 (2003).

(2) 特許出願

H15年度特許出願件数：4件（CREST研究期間累積件数：13件）