

Title	オリエンテッドアタッチメントによる結晶成長の解明とナノ材料合成への応用
Sub Title	Clarification of crystal growth through oriented attachment and its application for development of nanomaterials
Author	今井, 宏明(Imai, Hiroaki)
Publisher	
Publication year	2018
Jtitle	科学研究費補助金研究成果報告書 (2017.)
JaLC DOI	
Abstract	<p>本研究では、多様な物質系を用いてナノスケールの矩形ユニット粒子のオリエンテッドアタッチメント現象を検討した。第1には、既存の酸化マンガン矩形ブロックにおいて、安定化分子や集積条件を最適化し、位置や配列を任意に制御した多様なオリエンテッドアタッチメントの方法を開発した。第2には、アナターゼ型酸化チタン・水酸アパタイト・カルサイト型炭酸カルシウムの矩形ナノブロックの合成と配列に取り組み、多様な物質系におけるオリエンテッドアタッチメント現象を確認した。これらの結果より、ナノユニットを自在に連結させるオリエンテッドアタッチメントの技術的基盤の確立に成功した。</p> <p>We studied oriented attachment of various nanoscale rectangular blocks in liquid media as non-classical routes for fabrication techniques of nanoscale functional materials. First, we developed the controllability of oriented attachment for manganese oxide rectangular nanoblocks through changing the stabilizing agents, deposition rate, and the surface shape of the substrate. Second, we studied oriented attachment of rectangular nanoblocks composed of titanium dioxide, hydroxylapatite, and calcite. Finally, we provided new findings on oriented attachment for understanding and application of the non-classical crystal growth.</p>
Notes	研究種目：挑戦的萌芽研究 研究期間：2015～2017 課題番号：15K14129 研究分野：材料化学
Genre	Research Paper
URL	https://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=KAKEN_15K14129seika

慶應義塾大学学術情報リポジトリ(KOARA)に掲載されているコンテンツの著作権は、それぞれの著作者、学会または出版社/発行者に帰属し、その権利は著作権法によって保護されています。引用にあたっては、著作権法を遵守してご利用ください。

The copyrights of content available on the Keio Associated Repository of Academic resources (KOARA) belong to the respective authors, academic societies, or publishers/issuers, and these rights are protected by the Japanese Copyright Act. When quoting the content, please follow the Japanese copyright act.

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：32612

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14129

研究課題名(和文)オリエンテッドアタッチメントによる結晶成長の解明とナノ材料合成への応用

研究課題名(英文)Clarification of crystal growth through oriented attachment and its application for development of nanomaterials

研究代表者

今井 宏明 (Imai, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部(矢上)・教授

研究者番号：70255595

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、多様な物質系を用いてナノスケールの矩形ユニット粒子のオリエンテッドアタッチメント現象を検討した。第1には、既存の酸化マンガン矩形ブロックにおいて、安定化分子や集積条件を最適化し、位置や配列を任意に制御した多様なオリエンテッドアタッチメントの方法を開発した。第2には、アナターゼ型二酸化チタン・水酸アパタイト・カルサイト型炭酸カルシウムの矩形ナノブロックの合成と配列に取り組み、多様な物質系におけるオリエンテッドアタッチメント現象を確認した。これらの結果より、ナノユニットを自在に連結させるオリエンテッドアタッチメントの技術的基盤の確立に成功した。

研究成果の概要(英文)：We studied oriented attachment of various nanoscale rectangular blocks in liquid media as non-classical routes for fabrication techniques of nanoscale functional materials. First, we developed the controllability of oriented attachment for manganese oxide rectangular nanoblocks through changing the stabilizing agents, deposition rate, and the surface shape of the substrate. Second, we studied oriented attachment of rectangular nanoblocks composed of titanium dioxide, hydroxylapatite, and calcite. Finally, we provided new findings on oriented attachment for understanding and application of the non-classical crystal growth.

研究分野：材料化学

キーワード：結晶成長 自己組織化 自己集合 ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

既存の結晶材料の合成プロセスは、過飽和・過冷却条件におけるイオン・分子の集積をベースとする古典的理論に基づいている。しかし、このような理論をベースとしたプロセスでは、拡散や均一核生成などの要因から、成長速度や形態が制限される場合が多い。また、バイオミネラルの形成過程や水処理におけるスケールの形成などにおいて、古典的理論では説明できない現象も数多く存在する。これらの現象を理解するため、数ナノメートルの小さな結晶ユニットが配向して連結する「オリエンテッドアタッチメント」による結晶成長プロセスが提案されている。しかし、オリエンテッドアタッチメントの理論的な解明は不十分であり、工学的な応用への試みはほとんど見られない。それは、ナノユニットが集積する物質系が限定的で特殊な環境であり、制御が困難だったためである。もし、多様な材料系でナノユニットが合成され、自在に結合の場所や方位を制御できるならば、オリエンテッドアタッチメントは、従来型の固相法・液相法・気相法などにかわる新規な材料プロセスとなることが期待される。

2. 研究の目的

本研究では、多様な物質系・媒質系においてナノスケールの矩形結晶ユニットのオリエンテッドアタッチメント現象を検討し、ナノユニットを自在に連結させる技術の基礎的な知見を得ることを目的とする。ここでは、様々な条件の最適化から、多様な物質系における任意のサイズ・形状・サイトにおけるオリエンテッドアタッチメントを調査し、結晶材料合成プロセスの発展のベースとなる手法の確立を目指す。

3. 研究の方法

本研究課題では、ナノスケールの結晶ユニットのオリエンテッドアタッチメントに関して、(1)既知の物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化、(2)新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントによる結晶成長制御法の開発、(3)新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化、について検討を進めた。

(1) 既知の物質系 (Mn_3O_4) におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化

ここでは、研究代表者が既に見出しているオリエンテッドアタッチメント可能な Mn_3O_4 矩形ブロックの安定化や集積手法を進展させ、位置や配列を任意に制御して多様な形状を構築して、多様なオリエンテッドアタッチメントを誘起するプロセスの確立を試みた。特に、結晶格子が連結したオリエンテッドアタッチメント (1-a) を目指し、最適化された熱処理条件によって安定化分子を除去し、ユニット間の微細構造を観察した。また、結晶面の特異性を利用して安定化分子を疎水性から親水性に変更し、オリエンテッドアタ

チメントの方位の制御 (1-b) を試みた。さらに、集積速度の変化 (1-c) や基板形状 (1-d) がナノブロックの集積状態に与える影響を調査し、高度な秩序性の構築を検討した。

(2) 新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントによる結晶成長制御法の開発

ここでは、 Mn_3O_4 以外の物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの可能性を検討した。酸化物として TiO_2 (2-a) リン酸塩として水酸アパタイト (2-b) 炭酸塩として、カルサイト型 $CaCO_3$ (2-c) の矩形ブロックを合成し、それらの集積制御を試みた。

(3) 新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化

(2)において、カルサイト型 $CaCO_3$ 矩形ブロックは、バイオミネラルの基本単位であり、多様なオリエンテッドアタッチメントの可能性をもつことが示唆された。そこで、カルサイトの集積条件とオリエンテッドアタッチメント現象について詳細に検討した。特に、環境変化にともなう接合後の開裂と再結合現象 (3-a) および、二・三次元配列を生み出すオリエンテッドアタッチメント手法 (3-b) について、さまざまな調査と考察をおこなった。

4. 研究成果

(1) 既知の物質系 (Mn_3O_4) におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化

これまでに実績のある Mn_3O_4 矩形ブロック (長辺約 20 nm、短辺約 10 nm) に関して、修飾分子や集積環境の変化がオリエンテッドアタッチメントに与える影響を検討し、高度な制御を達成した。 Mn_3O_4 異方性矩形ナノブロックはオレイン酸によって疎水性表面をもち、広い a 面を連結させて a 軸方向に一次元や二次元配列を形成することが知られている。ここでは、空气中 400℃ の熱処理によって安定化分子であるオレイン酸を除去することで、矩形ナノブロック間で結晶格子が連結して結晶学的なオリエンテッドアタッチメントが生じることを明らかにした (1-a、図 1)。

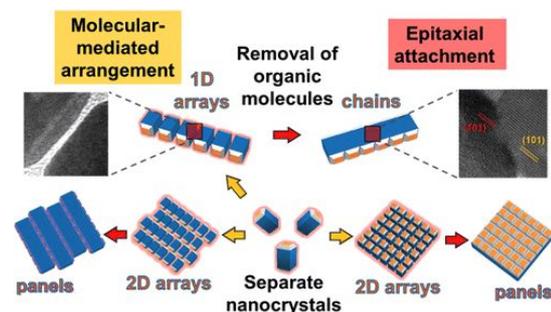


図 1 Mn_3O_4 矩形ナノブロックの一次元・二次元集積と安定化分子の除去による結晶格子の接合をともなうオリエンテッドアタッチメントの模式図。

また、 Mn_3O_4 異方性矩形ナノブロックの c 面のみを親水性分子へと交換して親水化することで、c 軸方向の一次元に配列することに成功した (1-b、図 2)。すなわち、同種のナノブロックにおいて、媒質と吸着分子の最適化によって、a 軸と c 軸のそれぞれの方向に一次元配列させることが可能となった。

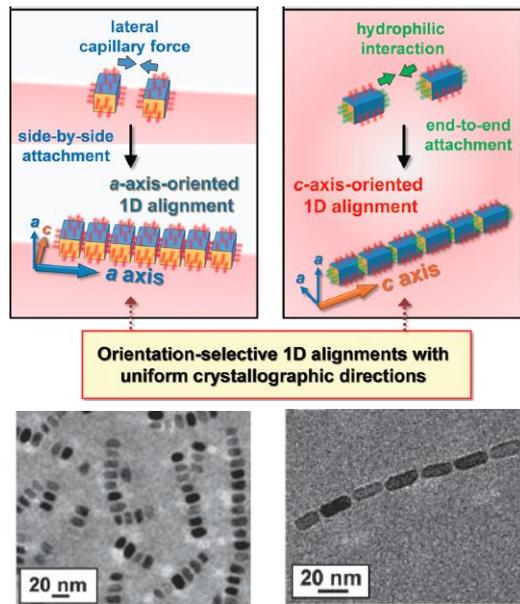


図 2 Mn_3O_4 矩形ナノブロック表面の分子交換による異なる方位の一次元集積の模式図。

Mn_3O_4 矩形ナノブロックの移流集積における蒸発速度 (= 集積速度) の関与を検討した。ナノブロックの配列環境の制御によって集積速度を小さくすることで、斜方格子における充填密度が変化し、最適な集積速度を用いることで稠密に充填した二次元配列が得られた (1-c、図 3)。

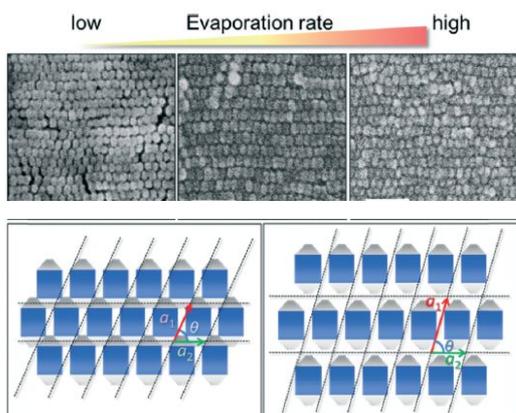


図 3 集積速度の変化に伴う Mn_3O_4 異方性矩形ナノブロックの配列状態の変化。

Mn_3O_4 矩形ナノブロックの移流集積における基板形状の影響を検討した。500 nm の幅と深さをもつ溝の存在によって、ブロックの方位を制御することが可能であった (1-d、図 4)。

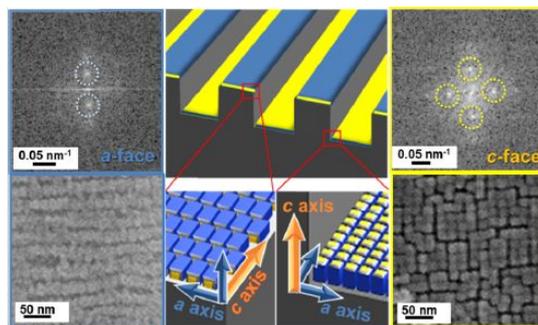


図 4 溝付き基板表面における Mn_3O_4 異方性矩形ナノブロックの配列状態の変化。

(2) 新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントによる結晶成長制御法の開発

ここでは、 Mn_3O_4 以外の物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの可能性を検討するために、酸化物として TiO_2 (2-a) リン酸塩として水酸アパタイト (HA) (2-b)、炭酸塩として、カルサイト (2-c) の矩形ブロックを合成し、それらの集積制御を試みた。

長辺約 20 nm 短辺約 10 nm のアナターゼ型二酸化チタンのナノブロックの合成に取り組み、その配列制御を試みた。エタノール媒質中でオレイン酸 (OA) およびオレイルアミンを添加剤とすることで矩形ナノブロックを合成し、媒質環境によって a 軸一次元配列および a 軸二次元配列に成功した (2-a、図 5)。さらに、UV 照射にともなってナノブロックが融合する新規な現象も見出された。

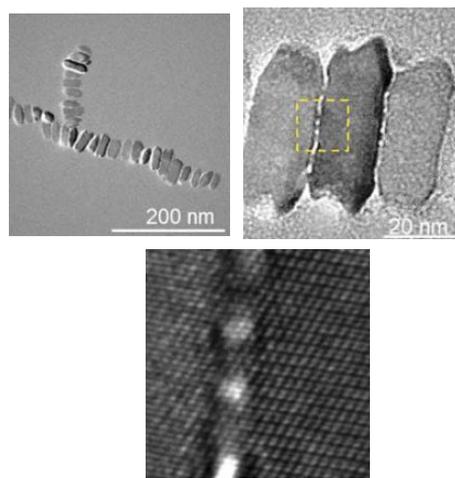


図 5 アナターゼ型 TiO_2 異方性矩形ナノブロックの一次元配列と紫外光照射による融合。

長辺約 50 nm 短辺約 20 nm の HA の異方性矩形ナノブロックを水熱合成し、OA およびテトラオクチルアンモニウム (TOA) を添加してトルエンあるいはエタノール中に分散させた。媒質および分子の選択によって、a 軸および c 軸方向の選択的なオリエンテッドアタッチメントによる一次元配列を実現した (2-b、図 6)。

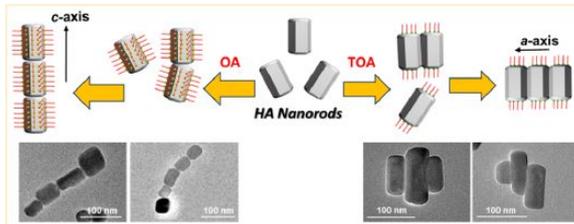


図 6 水酸アパタイト異方性矩形ナノブロック表面の分子交換による異なる方位の一次元集積の模式図。

カルサイト型 CaCO_3 ナノブロックを水酸化カルシウムの炭酸化によって合成し、pH 条件および衝突頻度の増加によって c 軸方向の一次元配列が生じることを見出した (2-c、図 7)。

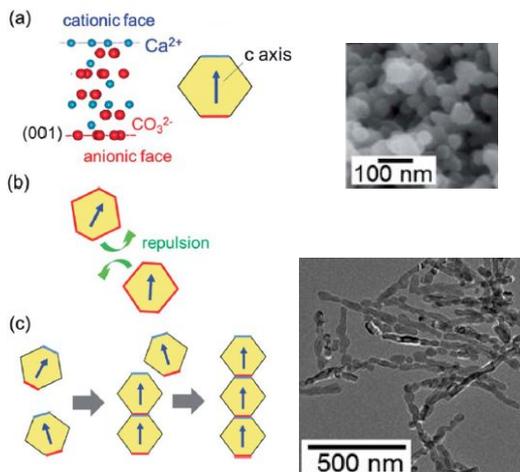


図 7 カルサイト型 CaCO_3 矩形ナノブロックの c 軸方向への一次元集積の模式図。

(3) 新規な物質系におけるオリエンテッドアタッチメントの高度化

バイオミネラルの基本単位であるカルサイト矩形ブロックについては、(2)において多様なオリエンテッドアタッチメントの可能性をもつことが示唆された。そこで、カルサイトの集積条件とオリエンテッドアタッチメント現象について詳細に検討した。

配列環境の制御によって、カルサイトナノブロックの三次元的な配向集積が生じることを明らかにするとともに、新たに {104} 面を介した配向集積と可逆的な開裂現象を見出した (3-a、図 8)。さらに、アルコール系媒質中では二次元配列が生じ、さらに、三次元の単結晶的な構造へと成長することを見出した (3-b、図 9)。

また、水酸化カルシウムの炭酸化によってカルサイト型 CaCO_3 が合成される過程で、微小なナノロッドが形成し、がオリエンテッドアタッチメントによって成長することを確認した。これは、バイオミネラルに多くみられる身近な無機結晶の水溶液中の形成・成長にお

いても、オリエンテッドアタッチメントが重要な役割をもつことを示唆している。

さらに、カルサイト型 CaCO_3 のナノロッドを有機媒質に分散させ、その媒質の蒸発にもなって基板上に移流集積させることで、ナノロッドの伸長方向がそろって配列した膜状構造の形成に成功した。さらに、配列時における強磁場の印可により、ナノロッドは完全に結晶方位をそろえて配列して単結晶類似の構造体を得られた。これは、オリエンテッドアタッチメント現象を利用した結晶成長技術の基盤となる重要な知見である

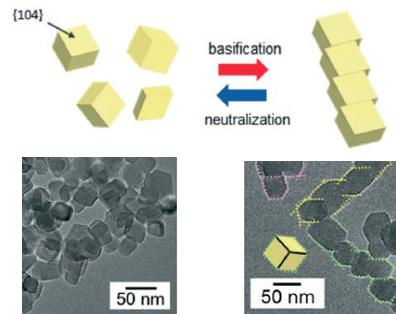


図 8 カルサイト型 CaCO_3 矩形ナノブロックの <104> 方向への集積と開裂の模式図。

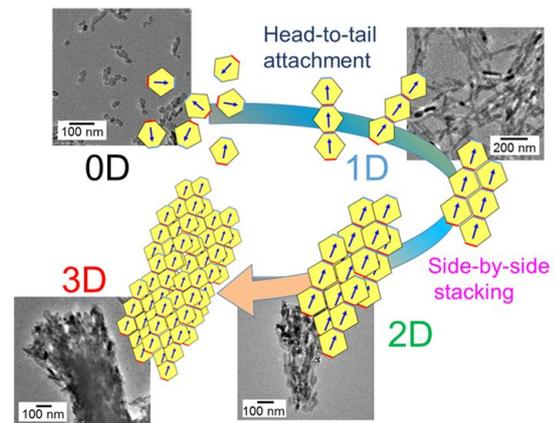


図 9 カルサイト型 CaCO_3 矩形ナノブロックの一次元・二次元・三次元集積の模式図。

以上のように、本研究では、酸化物・リン酸塩・炭酸塩系において矩形ナノブロックの合成条件を明らかにするとともに、媒質の環境設定によって配向した配列現象が普遍的に見出されることが示された。この成果によって、多様な物質系におけるオリエンテッドアタッチメント現象の理解を深めるとともに、材料合成プロセスとしてオリエンテッドアタッチメントを利用するための基盤技術が確立された。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 13 件)

Y. Nagai, Y. Oaki, H. Imai, Artificial Mineral Films Similar to Biogenic Calcareous Shells: Oriented Calcite Nanorods on a Self-Standing Polymer Sheet, *CrystEngComm*, 査読有, 20, 2018, 1656 - 1661
DOI: 10.1039/C7CE02143G

R. Matsumoto, Y. Nakagawa, K. Kato, Y. Oaki, H. Imai, Spatial Control of Crystallographic Direction in 2D Microarrays of Anisotropic Nanoblocks on Trenched Substrates, *Langmuir*, 査読有, 33, 2017, 13805 - 13810
DOI: 10.1021/acs.langmuir.7b03264

M. Takasaki, Y. Kezuka, M. Tajika, Y. Oaki, H. Imai, Evolution of Calcite Nanocrystals through Oriented Attachment and Fragmentation: Multi-Step Pathway Involving Bottom-Up and Break-Down Stages, *ACS Omega*, 査読有, 2, 2017, 8997 - 9001
DOI: 10.1021/acsomega.7b01487

M. Takasaki, Y. Oaki, H. Imai, Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals: Formation of Single-Crystalline Configurations as 3D Bundles via Lateral Stacking of 1D Chains, *Langmuir*, 査読有, 33, 2017, 1516 - 1520
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b04595

M. Takasaki, Y. Oaki, H. Imai, Switchable Oriented Attachment and Detachment of Calcite Nanocrystal, *CrystEngComm*, 査読有, 18, 2016, 8999 - 9002
DOI: 10.1039/C6CE02161A

R. Matsumoto, Y. Nakagawa, H. Kageyama, Y. Oaki, H. Imai, Evaporation-Driven Regularization of Crystallographically Ordered Arrangements of Truncated Nanoblocks: From 1D Chains to 2D Rhombic Superlattices, *CrystEngComm*, 査読有, 18, 2016, 6138 - 6142
DOI: 10.1039/C6CE01512C

M. Takasaki, Y. Kimura, Y. Yamazaki, Y. Oaki, H. Imai, 1D Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals: Formation of Single-Crystalline Rods through Collision, *RSC Advances*, 査読有, 6, 2016, 61346 - 61350
DOI: 10.1039/C6RA09452J

T. Hiraide, H. Kageyama, Y. Nakagawa, Y. Oaki, H. Imai, UV-induced Epitaxial Attachment of TiO_2 Nanocrystals in Molecularly Mediated 1D and 2D Alignments, *Chemical Communications*, 査読有, 52, 2016, 7545 - 7548

DOI: 10.1039/C6CC02001A

K. Nakamura, Y. Nakagawa, H. Kageyama, Y. Oaki, H. Imai, Orientation-Selective Alignments of Hydroxyapatite Nanoblocks through Epitaxial Attachment in a and c Directions, *Langmuir*, 査読有, 32, 2016, 4066 - 4070
DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00732

Y. Nakagawa, H. Kageyama, Y. Oaki, H. Imai, Orientation-Selective Alignments of Nanoblocks in a and c Directions of Tetragonal System through Molecularly Mediated Manipulation, *Chemical Communications*, 査読有, 52, 2016, 5597 - 5600
DOI: 10.1039/C5CC10644C

Y. Nakagawa, H. Kageyama, Y. Oaki, H. Imai, Formation of Monocrystalline 1D and 2D Architectures via Epitaxial Attachment: Bottom-Up Routes through Surfactant-Mediated Arrays of Oriented Nanocrystals, *Langmuir*, 査読有, 31, 2015, 6197 - 6201
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b00502

Y. Nakagawa, H. Kageyama, R. Matsumoto, Y. Oaki, H. Imai, Conductive polymer-mediated 2D and 3D arrays of Mn_3O_4 nanoblocks and mesoporous conductive polymers as their replicas, *Nanoscale*, 査読有, 7, 2015, 18471 - 18476
DOI: 10.1039/C5NR05912G

Y. Nakagawa, H. Kageyama, R. Matsumoto, Y. Oaki, H. Imai, Formation of Uniformly Sized Metal Oxide Nanocuboids in the Presence of Precursor Grains in an Apolar Medium, *CrystEngComm*, 査読有, 17, 2015, 7477-7481
DOI: 10.1039/C5CE01257K

[学会発表](計18件)

高崎美宏、鈴木達、緒明佑哉、今井宏明、
” CaCO_3 ナノロッドの集積による配向フィルム
の作製”日本セラミックス協会 2018
年年会、仙台、2018/3

高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、
“カルサイトナノ結晶の配向集積・開裂の制御による
1 ~ 3 次元階層構造体の構築・分解” 第7
回 CSJ 化学フェスタ、東京、2017/10

永井雄太、緒明佑哉、今井宏明、
“有機シート上における多段階成長によるバイオミ
ネラル類似カルサイト配向構造体の作製”

第7回 CSJ 化学フェスタ、東京、2017/10

高崎美宏、毛塚雄己、田近正彦、緒明佑哉、今井宏明、 “水酸化カルシウムの炭酸化における凝集と開裂過程を含むカルサイトナノ結晶の形成” 日本セラミックス協会第30回秋季シンポジウム、兵庫、2017/9

M. Takasaki, Y. Oaki, H. Imai, “Control of oriented attachment of calcite nanocrystals for formation of various single-crystalline configurations” Crystal Growth & Assembly, Gordon Research Conference, Maine, USA 2017/6

高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、 “カルサイトナノ結晶の配向集積成長による1次元・3次元構造体の構築” 日本セラミックス協会2017年年会、東京、2017/3

築山慧之、高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、 “サマリウムをドーピングした二酸化セリウムナノキューブの合成と規則配列構造の形成” 日本セラミックス協会2017年年会、東京、2017/3

平出智之、景山宏之、緒明佑哉、今井宏明、 “二酸化チタン矩形ナノブロックによる秩序構造体の作製” 第55回セラミックス基礎科学討論会、岡山、2017/1

M. Takasaki, Y. Oaki, H. Imai, “pH-Sensitive Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals” The 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics, Daejeon, Korea, 2016/11

平出智之、景山宏之、緒明佑哉、今井宏明、 “TiO₂ 矩形ナノブロックを用いた秩序構造体の作成および紫外線光照射による融合” 第6回CSJフェスタ2016、東京、2016/11/

高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、 “方位選択・可逆的なカルサイトナノ結晶の配向集積” 第6回CSJフェスタ2016、東京、2016/11

松本里穂、中川義隆、加藤一実、緒明佑哉、今井宏明、 “デザインされた異方性ナノブロックによる秩序配列材料の構築と機能開拓” 第6回CSJフェスタ2016、東京、2016/11

松本里穂、加藤一実、緒明佑哉、今井宏明、 “Mn₃O₄ 矩形ナノブロックによる空間的に制御された配列構造の形成” 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム、広島、2016/9

H. Imai, “Characterization of Biogenic Arrayed Nanocrystals and Fabrication of Their Mimetics Through Classical and Nonclassical Routes”

Gordon Research Conferences - 2016 Meeting - Biomineralization, Girona, Spain, 2016/8

H. Imai, Y. Nakagawa, R. Matsumoto, Y. Oaki, “Oriented Assembly of Anisotropic Nanoblocks for Direction-Controlled 1D, 2D, 3D Microarrays” 13th International Conference on Ceramic Processing Science (ICCPS-13), Nara, Japan, 2016/5

M. Takasaki, Y. Oaki, H. Imai, “Crystal Growth through Oriented Attachment of Calcite Nanocrystals” 2nd International Symposium on Frontiers in Materials Science, Tokyo, Japan, 2015/11

高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、 “カルサイトナノ結晶の配向集積” 第5回CSJ化学フェスタ、東京、2015/10

高崎美宏、緒明佑哉、今井宏明、 “ナノブロックの集積によるカルサイト結晶の成長” 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム、富山、2015/09

6. 研究組織

(1) 研究代表者

今井 宏明 (IMAI, Hiroaki)

慶應義塾大学・理工学部・教授

研究者番号：70255595