

令和元年6月13日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05905

研究課題名(和文)高分子ナノワイヤー中での金属ナノ粒子直接形成による複合機能化

研究課題名(英文) Creation of functional hybrid nanowires by direct formation of metal nanoparticles in polymer nanowires

研究代表者

佃 諭志 (Tsukuda, Satoshi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00451633

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、「単一粒子の飛跡に沿って高分子ナノワイヤーを形成する手法「単一粒子ナノ加工法」を基盤とし、高分子ナノワイヤーと金属ナノ粒子を融合させ、高分子では発現が難しい機能の付与や、高分子・金属の特性を組み合わせた機能性ナノ材料の創製を目的とした。ハイブリッド化の手法として「担持」のような従来手法とは異なり、反応性の側鎖基を有する高分子ナノワイヤーを金属ナノ粒子形成のプラットフォームとして使用し、表面処理や添加剤を必要しない有機無機複合ナノワイヤーの形成法を新たに構築し、刺激感応性スマート材料と高温耐熱性触媒繊維を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機無機複合機能材料を作製する手法として、高分子ナノワイヤーを金属ナノ粒子形成のプラットフォームとして使用した新規手法を開発した。この手法の特徴は、粒子形成と保護を同時に行うため、ナノ粒子本来の性能を保持した個々の粒子を分散状態で高密度に集積した機能性ナノワイヤーの形成を可能とし、触媒特性の飛躍的な向上や、高感度のセンサー材料を得ることができた。本研究の基盤となる単一粒子ナノ加工法は、均一な高分子ナノワイヤーを容易に作製でき、汎用性が高いため高分子材料の選択肢が多い。この技術を基盤とする本成果は、多種の複合ナノ繊維材料へと展開できることから、他分野にわたる波及効果が今後も期待できる。

研究成果の概要(英文)：The single particle nanofabrication technique (SPNT) is useful technique to fabricate the uniform polymer nanowires using the high energy ion beam. This study aimed to create functional nanomaterials combining both polymer nanowires fabricated by SPNT and metal nanoparticles. We also suggest new method to form organic-inorganic composite nanowires, which polymer nanowires having reactive side groups are used as a platform for metal nanoparticle formation, and stimuli-sensitive smart materials and catalytic nanowires were successfully fabricated. The hybrid nanowires combined Au nanoparticles and gel nanowires exhibited reversible absorption peak shift responded to external stimuli. polycarbosilane nanowires decorated with Pd nanoparticles realized high catalytic activity for the CO oxidation.

研究分野：量子ビーム科学

キーワード：ハイブリッド 高分子ナノワイヤー 金属ナノ粒子 イオンビーム 局在表面プラズモン共鳴 触媒

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

放射線の一種であるイオンビーム、特に高エネルギーのイオンビームにおいては、たった一つの粒子(単一イオン)においても飛跡に沿ったイオントラックと呼ばれる円柱状の局所領域に高密度にエネルギー付与を行うことができる。この単一イオン飛跡に沿った高分子の架橋反応を利用した1次元ナノ構造体(高分子ナノワイヤー)形成法を「単一粒子ナノ加工法」(Single Particle Nanofabrication Technique; SPNT)と呼ぶ。<sup>1)</sup>「エレクトロスピンニング」「テンプレート法」等の高分子ナノワイヤー、ナノチューブ作製法とは異なり、反応場自身がナノ空間であるため多種の高分子材料を容易にナノ構造化でき、これまで「刺激応答性」「耐熱性」「酵素分解」「電導性」等の機能を有するナノワイヤーの形成を報告している。また、ビーム加工技術の特徴としてサイズ制御された「均質」なナノワイヤーを単離した状態で作製可能である。ビーム技術の枠組みから、一見、既存のビーム加工技術(リソグラフィやFIB)と同様に思われがちであるが、これらの技術がビームの収束により加工を達成しているのに対し、ビームの最小構成単位である単一のイオンを利用しているため、想定される最大の分解能である個々の粒子での加工を実現できる。

### 2. 研究の目的

本研究では、「汎用性」「単離性」「制御性」を特徴とする「単一粒子ナノ加工法」を基盤とし、高分子ナノワイヤーと金属ナノ粒子を融合させ、高分子では発現が難しい機能の付与や、高分子-金属の特性を組み合わせた機能性ナノ材料の創製を目的とした。ハイブリッド化の手法として「担持」のような従来手法とは異なり、反応性の側鎖基を有する高分子ナノワイヤーを金属ナノ粒子形成のプラットフォームとして使用し、表面処理や添加剤を必要しない有機無機複合ナノワイヤーの形成法を新たに提案する課題である。研究期間内では、「高分子」「金属ナノ粒子」の組み合わせから、以下の2種材料を開発した。

#### (1) スマートナノ材料 -刺激感応性ゲルによる粒子局在表面プラズモン制御-

**Au** ナノ粒子は、局在表面プラズモン共鳴(LSPR)により可視光領域に強い吸収を持つことが知られており、粒子の凝集状態に依存して吸収波長がシフトする。単一粒子ナノ加工法より作製したゲルナノワイヤーと**Au** ナノ粒子のハイブリッド化を検討し、ナノゲルの膨潤-収縮挙動により、金ナノ粒子の局在共鳴プラズモン共鳴を制御できるスマート材料の開発を行った。

#### (2) 高温耐熱性触媒繊維材料 -高温耐熱性高分子ワイヤーと触媒粒子の融合-

触媒利用環境は、多くの場合高温での動作が想定されているため、200℃近辺で分解してしまう高分子は、担持体の候補からまず除外される。単一粒子ナノ加工法により作製したポリカルボシラン(PCS)のナノワイヤーは、1000℃以上の高温においてもその形状を維持し、高い耐熱性を有する。このPCSナノワイヤーとPd等の触媒ナノ粒子のハイブリッド化した高効率触媒繊維材料の開発を行った。

### 3. 研究の方法

#### (1) 単一粒子ナノ加工法による高分子ナノワイヤーの作製

各種高分子を溶解させた溶液からスピニング法を用いてSiとガラス基板上に塗布することで高分子薄膜を作製した。この薄膜に490 MeV Osイオンビームを真空中で均一照射し、高分子ナノワイヤーを作製した。照射後の試料を適切な溶媒で現像処理することで基板上にナノワイヤーのみを単離した。

#### (2) ナノワイヤー上での金属ナノ粒子合成

##### ①ポリビニルピロリドン(PVP)ナノワイヤー上でのAuナノ粒子合成

PVPナノワイヤーを形成した基板を塩化金酸を溶かした溶液に浸漬し、紫外光還元処理を5~40分行い、Auナノ粒子合成を行った。反応後、リンス処理を行い未反応の塩化金酸の除去を行った。

##### ②PCSナノワイヤー上でのPdナノ粒子合成

フラスコ内にPCSナノワイヤーとパラジウムアセチルアセトナート(Pd(acac)<sub>2</sub>)を10 mg加え、フラスコ内を窒素雰囲気置換した。その後、オイルバス中で180℃まで加熱を行い、ガス化したPd(acac)<sub>2</sub>がフラスコ内に充満した状態で30分間放置しPdナノ粒子を合成した。

#### (3) 材料評価

単一粒子ナノ加工法で基板上に作製した高分子ナノワイヤーの観察はAFMを用いて行った。ナノワイヤー上に形成した各種金属ナノ粒子の観察は、SEM及びTEMを用いて直接観察した。またTEM像から形成された金属ナノ粒子のサイズ、粒度分布、数をそれぞれ測定した。

スマート材料であるAu/PVPナノワイヤーのゲル膨潤に伴う光学特性を評価するため、光学吸収スペクトル測定を行った。紫外可視分光光度計(V-650, JASCO)を用い、金ナノ粒子の合成時間を変えてガラス基板上に作製したAu/PVPナノワイヤーの光学吸収スペクトルを大気中、水中条件下で、それぞれ測定した。

Pd/PCSナノワイヤーのCOの酸化触媒能を以下の手法で評価した。Pd/PCSナノワイヤーを作製したSi基板をガラス管に詰めた後、CO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>混合ガスを50 ml/minの流量で流した。CO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>流のそれぞれの流量は、5、10、35 ml/minとした。ガスを流した状態で200℃まで加熱を行い、各温度におけるCOとCO<sub>2</sub>の濃度を測定した。濃度は、赤外線分光装置(Spectrum One, Perkin Elmer Co.,Ltd)で測定したピーク強度から検量線を用い算出した。

#### 4. 研究成果

##### ①刺激応答性スマート材料

##### (1-1) PVP ナノワイヤー上での Au ナノ粒子形成

図1に塩化金酸溶液中で UV 照射を各時間行った後の PVP ゲルナノワイヤーの SEM 像を示す。図1で示すように Au ナノ粒子を PVP ナノワイヤー上に形成することに成功した。照射時間の増加に従い、形成される粒子数が増加した(図1(a)から(f))。10分の照射時で、PVP ナノワイヤー上をほぼ覆う Au ナノ粒子が形成された(図1(c))。また、10分未満の照射条件では、形成された Au ナノ粒子は、すべてナノワイヤー上に観察されており、Au ナノ粒子の形成が、PVP ナノワイヤー上で選択的に起きることが明らかとなった。照射時間が15分以降では、PVP ナノワイヤー以外の Si 基板にも Au ナノ粒子が観察され、その数は照射時間15、20、40分になるに従い増加した(図1(d)から(f))。Au ナノ粒子の形成が PVP ナノワイヤー上で選択的に起こることから PVP の架橋網目構造体で構成されているナノワイヤーが Au ナノ粒子の形成、固定化に寄与することが示唆される。TEM 観察から算出した平均粒子径は、5分の照射時で 9.2 nm から 15分の照射時間で 17.5 nm まで増加した。粒度分布も5分から15分に照射時間が増加するに従い広がる傾向があった。

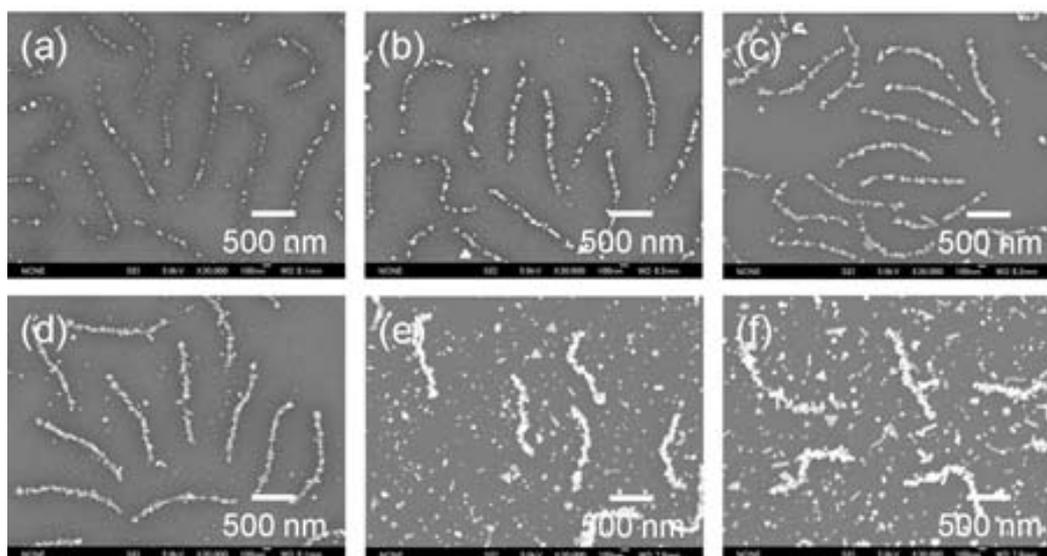


図1. Au/PVP ナノワイヤーの SEM 像。Au ナノ粒子の合成は、塩化金酸 0.6 mM を含むメタノール溶液中で UV 光をそれぞれ(a) 5, (b) 7.5, (c) 10, (d) 15, (e) 20, (f) 40 分照射することで行った。

Au ナノ粒子の形成に対する架橋網目構造の寄与を検証するために、PVP 薄膜に 10, 30, 50 C/cm<sup>2</sup> の線量で 75 keV の電子線照射を行い作製した PVP パターン上で、ナノワイヤーの場合と同様に Au ナノ粒子形成を行った。図2で示すように、PVP パターン上の Au ナノ粒子の数は、高線量で作製した PVP パターンほど増加した。一般に、ゲル内部に形成される架橋点密度は、放射線量の増加と共に増加し、ゲルの網目のサイズは減少する。そのため、図2の結果より小さいメッシュサイズを有する PVP ゲルが Au ナノ粒子の核形成を促進すると理解できる。PVP の架橋の G 値 ( $G(x)=3.9$ )<sup>2)</sup> から架橋点密度を算出し、単純な立方体モデルを仮定した場合、推定される架橋網目構造のメッシュサイズは、線量 10、30、50  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の電子線照射の場合で、それぞれ 3.8、2.7、2.3 nm であった。10  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$  の照射量では Au ナノ粒子の数密度が急激に減少するため、3.8 nm 未満のメッシュサイズが Au ナノ粒子の形成を促進するのに有効なサイズであると考えられる。

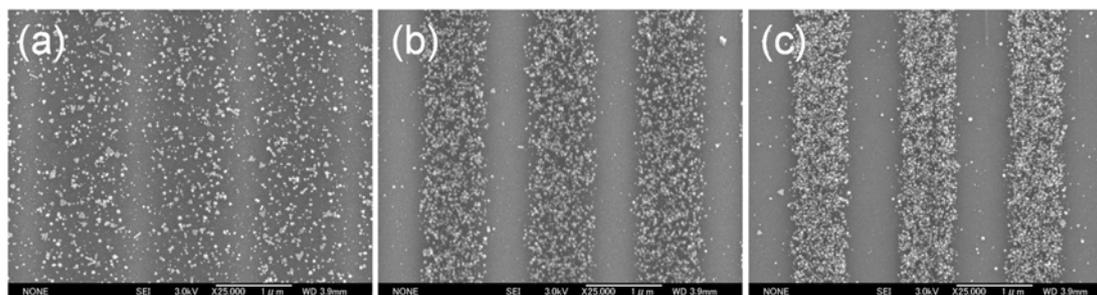


図2. PVP ゲルパターン上に形成された Au ナノ粒子の SEM 像。PVP パターンは、Si 基板上に作製した PVP 薄膜へ、(a) 10, (b) 30, (c) 50 C/cm<sup>2</sup> 電子線をそれぞれ照射することで行った。塩化金酸を含むメタノール溶液中で、UV 照射を 30 分行うことで、Au ナノ粒子を形成した。

## ②Au/PVP ナノワイヤーの光学特性

図3にはガラス基板上に作製したAu/PVP ナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトルを示す。図3(a)に示すように可視光領域にAu ナノ粒子のLSPRに起因した吸収ピークが観察された。光還元時間の増加と共に形成される粒子数も増加するので、吸光度は著しく増加した。また、還元時間が増加するに従い吸収ピークは、長波長シフトした図3(b)。金ナノ粒子のLSPRの吸収波長が粒子のサイズ増加に依存して長波長シフトすることが知られており、UV照射時間の増加に従いAu ナノ粒子のサイズが増加する傾向と良く一致する。吸収波長の長波長シフトがAu ナノ粒子の粒子間距離に依存したプラズモンのカップリングによっても起こることが報告されている。<sup>3)</sup>本手法で作製したAu/PVP ナノワイヤーでは、Au ナノ粒子の形成はPVP ナノワイヤー上に集中し、その数は還元時間と共に増加する。そのため、ナノワイヤー上に形成されたAu ナノ粒子においても、数密度が高くなるにつれ粒子間でのプラズモンカップリングが誘起されることが推測される。以上から、図3で観察された光還元時間の増加に伴う光吸収スペクトルの長波長シフトが、粒子のサイズと粒子間距離の両方に起因していると結論した。

図4は、光還元時間20分で作製したAu/PVP ナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトルを空气中及び水中で測定した結果を示す。空气中で測定したスペクトル(図4の赤線)では、そのピーク波長は589 nmであった。続いて同じ試料を水中で測定したところ、吸収ピークは559 nm(図4の青い線)に短波長シフトした。その後、試料を水から取り出し十分に乾燥した後、大気中で紫外可視吸収スペクトルを再度測定した結果、LSPRのピーク波長は、水に浸す前のスペクトルと同様に587 nmに現れた(図4の緑色の線)。この吸収ピークのシフトは、空气中と水中で3サイクルにわたって可逆的にシフトした。

この大気中から水中での周囲環境変化により起きる短波長シフトは、PVPゲルナノワイヤーが水中で水を内部に取り込み膨潤した時に起きる体積の増加により、Auナノ粒子の粒子間距離が増加、それに伴うプラズモンカップリングの減少によって説明することができる。Auナノディスクの粒子間距離とプラズモンカップリングによるLSPRピークシフトが、指数関数で近似できることが報告されている。<sup>3)</sup>このスケールリング則に従えば、本実験で観察されたLSPRの短波長シフトが起きる条件は、直径20 nm Auナノ粒子で粒子間距離が4~5 nmに広がった場合に起きると推定される。PVPナノワイヤーの半径方向の膨潤率は、5.7と非常に高いため、PVPナノワイヤーが水で膨潤したときの隣接したAuナノ粒子間距離が4 nmを超える。PVPゲルナノワイヤーの膨潤-収縮は可逆的に起きるため、Au/PVPナノワイヤーがゲルの膨潤を介してLSPR吸収波長を簡単かつ可逆的に制御できることを提案する。

## (2) 高温耐熱性触媒繊維

### ①PCS ナノワイヤー上でのPd ナノ粒子形成

PCSナノワイヤーとPdナノ粒子のハイブリッド化は、昇華性のPd(acac)<sub>2</sub>を前駆体とし、PCSナノワイヤーをテンプレートとした直接形成法で行った。図5のTEM像で示すように、PCSナノワイヤー上に選択的にPdナノ粒子が形成され、さらに個々の粒子が凝集せずに分散状態で、かつ高密度に保持されている。また、その粒径分布は図5(c)に示すように、非常に狭い分布であり、サイズは、約2nmであった。

PCSナノワイヤーをテンプレートとしたPdナノ粒子の形成は、PCSナノワイヤー上に多数存在するSi-H基が還元サイトとして働くことで進行すると予測される。このSi-H結合のPdナノ粒子形成への寄与を評価するため、PCSナノワイヤーとPd/PCSナノワイヤーのFT-IRスペクトルの測定を行った。図6で示したようにPCSナノワイヤーでは、2100 cm<sup>-1</sup>にSi-H伸縮の

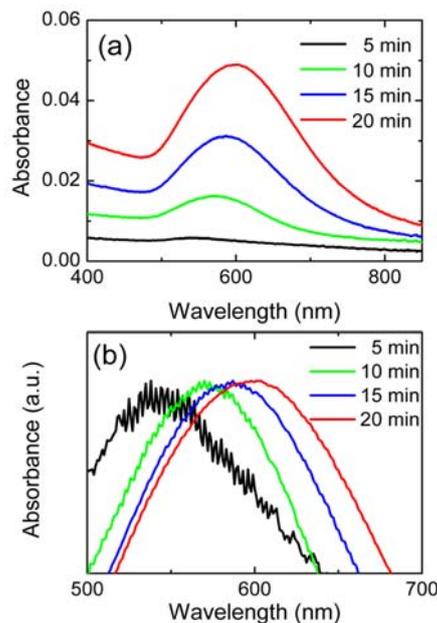


図3 Au/PVP ナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトル。Au ナノ粒子の形成は、5-20分のUV照射で行った。

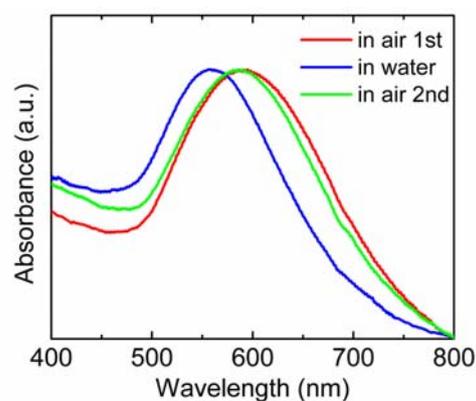


図4. 大気中、水中で測定したAu/PVP ナノワイヤーの紫外可視吸収スペクトル。

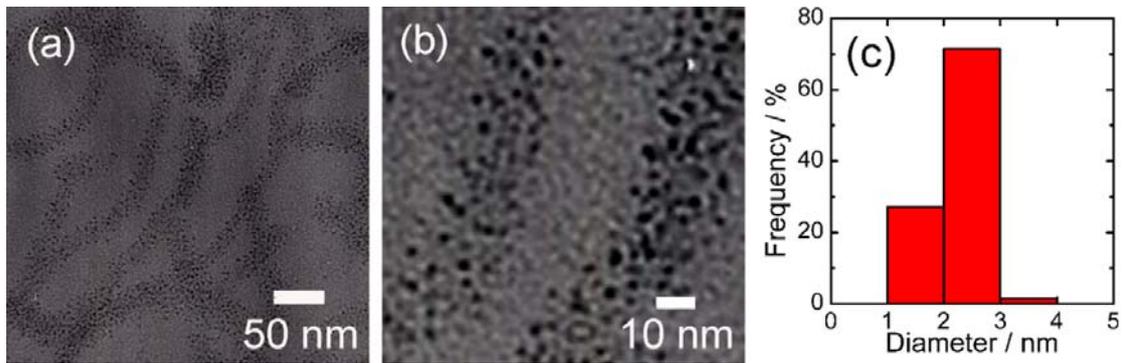


図 5. (a,b) Pd/PCS ナノワイヤーの TEM 像と (c) Pd ナノ粒子の粒度分布。PCS ナノワイヤーは、490 MeV Os イオンビーム照射をフルエンス  $1.0 \times 10^9$  ions/cm<sup>2</sup> で行い形成した。(c)のサイズ分布は、TEM 像から PCS ナノワイヤー上に形成された Pd ナノ粒子のサイズを測定し決定した。

振動に起因したピークが顕著に観察された。一方で、Pd ナノ粒子を形成した Pd/PCS ナノワイヤーでは、Si-H のピーク強度が劇的に減少した。この結果は、PCS ナノワイヤーの Si-H 基が、Pd イオンの還元剤として作用していることを明確に示している。PCS ナノワイヤー上には、多数の Si-H 基が存在するため、ガス化した Pd(acac)<sub>2</sub> と接触した時に Pd イオンが還元され、選択的に Pd ナノワイヤー上で粒子成長が進行する。さらに内部の 3次元架橋網目構造により過度な成長が抑制されるためサイズが小さいナノ粒子が均一に、お互いが凝集せず、高密度に担持されたナノワイヤー状複合触媒を得ることを可能としている。

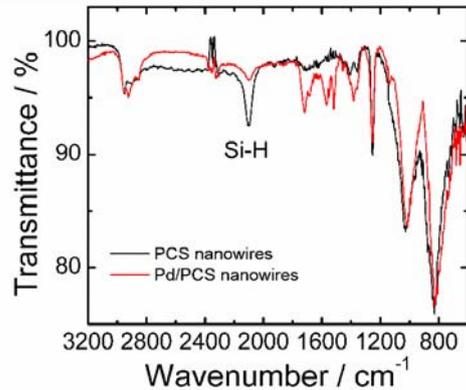
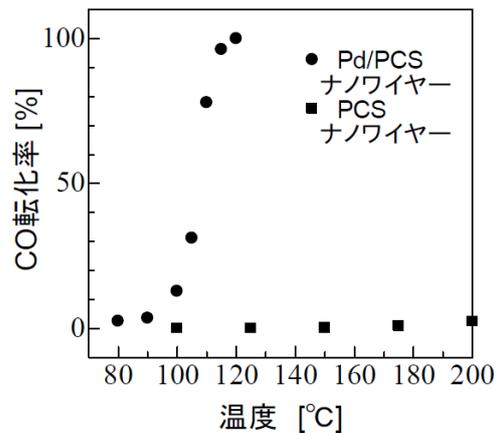


図 6. PCS と Pd/PCS ナノワイヤーの FT-IR スペクトル。PCS ナノワイヤーの形成は、490 MeV Os イオンビームをフルエンス  $5.0 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> で照射することで作製した。

#### ②Pd/PCS ナノワイヤーの CO 酸化触媒評価上

作製した Pd/PCS 複合ナノワイヤーの触媒特性を一酸化炭素の酸化反応で評価を行った。Si 基板に Pd/PCS ナノワイヤーを作製したサンプルをガラス管に入れ、CO、O<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>の混合ガスを流しながら、温度を $\sim 200$  °C の範囲で制御し、アウトガスである CO、CO<sub>2</sub>のモニタリングを FT-IR で定量的に行い、CO から CO<sub>2</sub>の転化率を算出した。図 7 に示すように、Pd ナノ粒子を担持していない PCS ナノワイヤー (図 7 中(■)) では、CO の酸化反応は起こらず、 $\sim 200$  °C までの温度範囲で CO の転化率は、ほぼ 0%であった。これに対し、Pd/PCS ナノワイヤー (図 7 中(●)) では、90 °C 付近から急激に CO<sub>2</sub> が検出され始め、120 °C では完全に CO<sub>2</sub> に酸化され、複合ナノワイヤーが触媒として機能していることが示された。



高分子と触媒粒子のコンポジットの多くの場合、分散性を高めるため保護剤として高分子が使用される。この場合、表面に付着した保護剤が、活性な触媒表面を覆ってしまうため、触媒活性が低くなるため、保護剤を除去する加熱処理等が必要となる。本研究で用いた Pd/PCS ナノワイヤーの場合、120 °C で転化率が 100%に達し、高分子を担持体として用いたにもかかわらず、低い温度から活性を示す。凝集を抑制するための保護剤を用いず、ワイヤー上で直接 Pd ナノ粒子合成を行ったため、活性な表面が露出した状態で存在していることが推察される。また、担持された粒子のサイズも触媒活性に影響し、粒径が小さくなるほどより低い温度で CO の浄化反応が開始される。本研究の乾式法で作製された Pd ナノ粒子は平均粒径が約 2 nm と非常に小さく、分散性も高いため、低い温度で触媒活性を示した要因であると考えられる。

図 7. PCS と Pd/PCS ナノワイヤー存在下での CO の CO<sub>2</sub> への転化率。PCS ナノワイヤーの形成は、490 MeV Os イオンビームをフルエンス  $3.0 \times 10^{10}$  ions/cm<sup>2</sup> で照射することで作製した。

<引用文献>

- (1) S. Seki, K. Maeda, S. Tagawa, H. Kudoh, M. Sugimoto, Y. Morita, and H. Shibata, *Adv. Mater.* 13, (2001) 1663.
- (2) M. Omichi, H. Marui, V. S. Padalkar, A. Horio, S. Tsukuda, M. Sugimoto, and S. Seki, *Langmuir* 31, (2015) 11692.
- (3) P. K. Jain, W. Huang, and M. A. El-Sayed, *Nano Lett.* 7, (2007) 2080.

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

1. S. Tsukuda, A. Idesaki, M. Sugimoto, S. Seki, and T. Omata, Catalytic CO oxidation of palladium nanoparticles formed by one-step synthesis on polycarbosilane nanowires, *Mater. Res. Express*, 査読有, 5, (2018) 085003, DOI: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad122>.
2. S. Tsukuda, S. Seki, M Omichi, M. Sugimoto, A. Idesaki, S. Seki, T. Omata, Fabrication of Au nanoparticles on poly(vinylpyrrolidone) nanowires exhibiting reversible frequency change of localized surface plasmon resonance, *AIP Adv.* 査読有, 8, (2018) 015314. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.5001553>
3. S. Tsukuda, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Omata, Formation of Au nanoparticle arrays on hydrogel two-dimensional patterns based on poly(vinylpyrrolidone), 査読有, *Jpn. J. App. Phys.*, 56, (2017) 06GG06. DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GG06>
4. S. Tsukuda, M Omichi, M. Sugimoto, A. Idesaki, V. S. Padalkar, S. Seki, Anisotropic Swelling of Hydrogel Nanowires Based on Poly(vinylpyrrolidone) Fabricated by Single Particle Nanofabrication Technique, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* 査読有, 54 (2016)1950-156. DOI: <https://doi.org/10.1002/polb.24100>

[学会発表] (計 7 件)

1. 佃 諭志, 関 修平, 杉本 雅樹, 小俣 孝久, ゲルナノワイヤー上での Au ナノ粒子形成と LSPR 制御, 第 64 回応用物理学学会春季学術講演会, 2017.
2. S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki, Formation of Metal Nanoparticles on Polymer Nanowires Fabricated by Single Particle Nanofabrication Technique, 5th Advanced Functional Materials and Devices (AFMD), 2016.
3. S. Tsukuda, K. Okamoto, H. Yamamoto, T. Kozawa, T. Omata, Formation of Au nanoparticle arrays on hydrogel 2-D patterns based on poly(vinylpyrrolidone), 29th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2016), 2016.

[その他]

ホームページ等

研究室 HP: <http://www2.tagen.tohoku.ac.jp/lab/omata/>

Researchmap: <https://researchmap.jp/read0138543/>

6. 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：篠田 弘造

ローマ字氏名：Shinoda Kozo

所属研究機関名：東北大学

部局名：多元物質科学研究所

職名：准教授

研究者番号 (8 桁)：10311549

研究分担者氏名：杉本 雅樹

ローマ字氏名：Sugimoto Masaki

所属研究機関名：量子科学技術研究開発機構

部局名：量子ビーム科学研究部門

職名：上席研究員

研究者番号 (8 桁)：90354943

※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。