

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 5 日現在

機関番号：32660

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22116

研究課題名(和文)極細金属ナノワイヤーの高次構造制御と機能開拓

研究課題名(英文)Controlling higher-order structure and improving functions of ultrathin metal nanowires

研究代表者

河合 武司(Kawai, Takeshi)

東京理科大学・工学部工業化学科・教授

研究者番号：10224718

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 5,000,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属ナノワイヤーのチャレンジングな課題として、簡便な合成法の開発とナノワイヤーの二次構造制御について検討した。長鎖アミン誘導体(C18AA)とD体の12ヒドロキシルステアリン酸(HSA)とのらせん状分子集合体を鋳型として、太さ3 nmの右巻き二重らせん金ナノワイヤー(AuNWs)の合成法を確立した。また分子集合体やAuNWsの構造は、C18AAの鎖長には依存しないこと、長鎖へのアミド基や二重結合の導入によって制御できること、D体とL体のHSAの混合比を変えると大きく変化することを実証した。さらに、テンプレートをを用いないC18AA水溶液中でのAuNWs合成法も確立した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

らせん状ナノワイヤーの作製はトップダウン法が主流であるが、直径3 nm以下のらせん構造を作製するのは現状では不可能である。またボトムアップ法ではらせん状にナノ粒子が配列したものはあるが、テンプレートを除くとばらばらになる欠点がある。本研究で開発したらせん状金ナノワイヤーはテンプレートを除いても形状が崩れないため、キラル光学特性の発現は保持される。したがって、光メタマテリアルやナノマシンなどの次世代ナノ材料の開発を飛躍的に加速させることが期待できる。さらに本研究は有機分子の自己組織化と無機ナノ結晶の形態制御を融合させた学際分野創成の端緒となる。

研究成果の概要(英文)：We developed a facile synthesis method of ultrathin nanowires and investigated the control of their secondary structure as challenging issues for noble metal nanowires. We established the synthesis method of right-handed double-helical gold nanowires (AuNWs) with a thickness of 3 nm using a helical molecular assembled template consisting of a long-chain amine derivative (C18AA) and a D-12-hydroxyl stearate (D-HSA). We also demonstrated that the structure of molecular assemblies and AuNWs (1) is independent of the chain length of C18AA, (2) is controllable by introducing amide groups or double bonds to the long chains, and (3) is changed significantly by tuning the mixing ratio of D-HSA and L-HSA. Furthermore, we also discovered a template-free synthesis method of ultrathin AuNWs in C18AA aqueous solution.

研究分野：コロイドおよび界面化学

キーワード：ナノワイヤー キラリティー ソフトテンプレート

### 1. 研究開始当初の背景

ポリペプチドや DAN もナノワイヤーの一種であるが、その機能発現には二次構造の制御(らせん構造や $\alpha$ ヘリックスなど)が重要な鍵を担っている。一方、無機ナノワイヤーの研究は現在精力的に行われているが、次のチャレンジングな課題は高機能化を目指した二次構造の自在制御技術の開拓である。特にらせん状金属ナノワイヤーは特異な光学特性(キラル型光メタマテリアル特性)を示すため、高い関心を集めている。その作製法は主にトップダウン法が報告されているが、① 複雑な多段階プロセス、② 特殊装置や熟練技術の要求、③ 大量合成が困難、④ 太さが 10nm 以上などの問題がある。これらの解決策としては化学的なボトムアップ法があるが、二次構造制御されたナノワイヤーの合成例はほとんどない。すなわち、二次構造制御されたナノワイヤーは未開拓な研究分野として残されていた。

### 2. 研究の目的

我々が開発した両親媒性化合物(C18AA: 図1参照)が、多様な分子集合体を形成し、高温で固まるエマルジョン、特定の温度で発色するエマルジョンなどの機能を発現することを報告してきた。また、それらの分子集合体を鋳型として、直線状の金ナノワイヤー (AuNWs、太さ:2-3 nm、長さ:数 $\mu$ m) や貴金属ナノワイヤーが容易に作製できることも証明した。C18AA が貴金属ナノワイヤーの非常に優れたテンプレートであることを明らかとしたが、C18AA だけのテンプレートでは形態制御、すなわち二次構造制御に限界があり、伸縮性や円偏光二色性などの構造に起因する材料特性は発揮しなかった。そこで、キラルティー導入と金ナノワイヤー合成を別々の分子に担わせる役割分担戦略を提案し、キラル源としては D 体の 12-ヒドロキシステアリン酸 (HSA)を用いて、様々な条件で検討を重ねた結果、右巻きの2重らせん状の金ナノワイヤーの作製に成功した。また、L 体の HSA を用いると左巻きのワイヤーができること、右巻きと左巻きでは円二色性スペクトルが反転することも見出した。しかし、キラル光学特性の主因であるピッチ制御については未開拓である。そこで、C18AA の誘導体(図1)および HSA の D 体と L 体の混合比によってピッチの制御を達成することを目的とした。また、らせん状金ナノワイヤー(らせん状 AuNWs) にアキラルな有機物を吸着させることによってキラル転写ができるかについても検討した。さらに、テンプレートを用いない水溶液系における AuNWs 合成にも挑戦した。

### 3. 研究の方法

C18AA の誘導体(図1)および L 体の HSA は合成したものを用いた。らせん状金ナノワイヤーは少量のトルエンに溶解させた D-HSA に C18AA 誘導体の LiCl 水溶液を加えることで調製したハイ

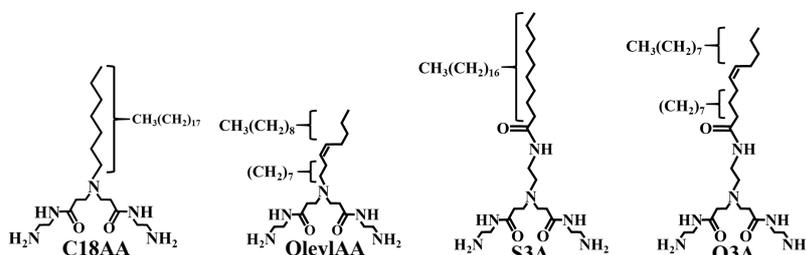


図1 長鎖アミドアミン誘導体の分子構造

ドロゲル中で、金前駆体として用いた Li[HAuCl<sub>4</sub>]を L-アスコルビン酸により還元することで合成した。テンプレートをを用いない極細金ナノワイヤーの合成は、少量のトルエンと HAuCl<sub>4</sub>を加えた C18AA 水溶液に還元剤のアスコルビン酸を加えて行った。キラル AuNWs への有機物の被覆は遠心分離で鋳型の分子集合体を取り除いてらせん状 AuNWs を単離した後に、チオール基を持つ 4-メルカプトピリジン(4MPy)を加えて行った。AuNWs の構造は透過型原子顕微鏡観察、円偏光特性は CD スペクトル測定、また 4MPy の金表面への吸着はラマンスペクトル測定からそれぞれ評価した。

### 4. 研究成果

C18AA 誘導体によるピッチ制御:

C18AA のアルキル鎖に不飽和結合を導入した OleylAA を HSA と混合して AuNWs の鋳型を作製した。OleylAA 系でも C18AA 系と同様に右巻きのねじれを有するナノファイバーが形成することがわかった。ナノファイバーのピッチは C18AA 系の 170 nm よりも約 20 nm 短く、その直径は約 2 倍の 51 nm であった。ナノファイバーの組成を調べたところ、C18AA 系では[HSA]/[C18AA]=4 であったが OleylAA 系では[HSA]/[OleylAA]=6 であった。また C18AA 系のナノファイバーがねじれたりボン状で

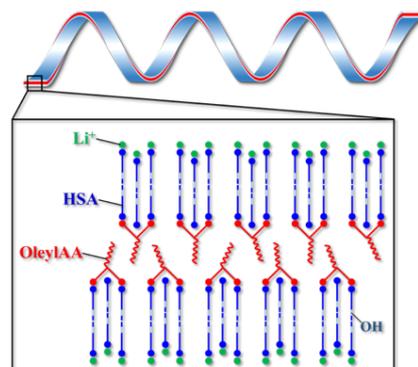


図2 OleylAA 系のナノファイバー構造の模式図

あるのに対して、OleylAA 系ではコイル状であったことから、ナノファイバーは図2に示すような OleylAA の2層が HAS の2層に挟まれた構造と予想した。ここで、OleylAA 1分子当たり HSA が3分子結合したのは、OleylAA 系では不飽和結合により疎水部が嵩高くなったためと考えられる。したがって、C18AA のアルキル鎖への不飽和結合の導入は、ナノファイバーのねじれのピッチを減少させ、直径を増大させる効果があることが明らかとなった。また、OleylAA 系ハイドロゲル中で Au 前駆体を還元することにより、右巻きのらせん構造を有するピッチ 150 nm の AuNWs が得られた (図3)。したがって、C18AA 系の 170 nm よりもピッチが短い AuNWs の合成に成功した。

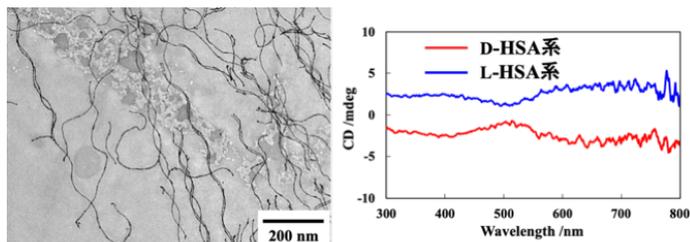


図3 AuNWs および CD スペクトル

さらに、D-HSA を L-HSA に変えて同様の実験を行ったところ、左巻きのナノファイバーと AuNWs が得られた。D-HSA の右巻き AuNWs と L-HSA の左巻き AuNWs の CD スペクトルを測定したところ、図3右に示すように、600~700 nm に対称的なピークが見られた。このピーク位置は C18AA 系で得られたものより短波長側に現れた。その理由の詳細については不明であるが、AuNWs のピッチと関連するものと推察している。すなわち、らせん状 AuNWs のピッチによってキラル光学特性が制御できる可能性を見出した。

さらに、C18AA および OleylAA のアルキル鎖にアミド基を導入した S3A, O3A を合成し、同様の検討を行った。S3A または O3A と HSA の混合物は、C18AA および OleylAA 系とは異なり、白濁した粘性液体であった。TEM 観察の結果、この粘性液体は形状が不均一ならせん状ナノファイバーから構成されていることがわかった。一方、水-エタノール混合溶媒をゲル化溶媒として調製を試みたところ、C18AA および OleylAA 系と同様に形状が均一ならせん状ナノファイバーから構成されている半透明のゲルが生成した。さらに、このナノファイバーは C18AA 系よりもねじれのピッチが増大していた。したがって、C18AA のアルキル鎖へのアミド基の導入は、ナノファイバーのねじれのピッチを増大させることを明らかにした。

各ナノファイバーのピッチについて、図4に纏めた。ピッチは2重結合の導入により約 20 nm 短く、またアミド基の導入により約 10 nm 増大することを明らかとした。ナノファイバーのねじれは、HSA の OH 基間の水素結合によるねじれ力と C18AA 誘導体間の分子間相互作用による抵抗とのバランスで決定される。後者の C18AA 誘導体間の相互作用力が2重結合の導入によって弱くなり、逆にアミド基の導入によって強くなることから、ピッチの増減を説明することができる。なお、S3A および O3A 系ではエタノールが存在するために C18AA 系の合成条件では AuNWs は生成しなかった。S3A と O3A 系の AuNWs 合成は今後の課題として残った。鋳型の作製には成功しているため、AuNWs 合成条件について検討しピッチの異なるらせん状 AuNWs の合成を行う予定である。

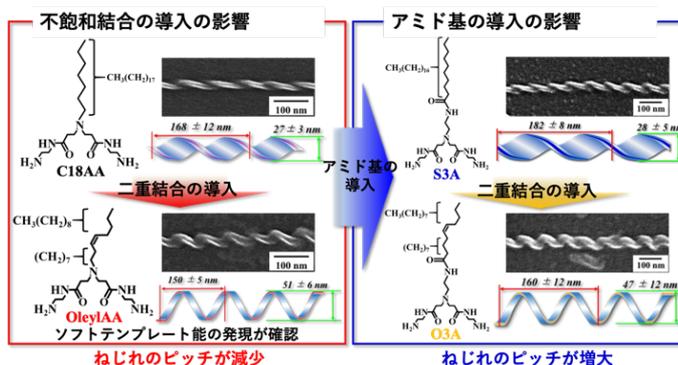


図4 C18AA 誘導体で形成するナノファイバー

D-HSA と L-HSA 混合によるピッチ制御：  
D-HSA と L-HSA を様々な比で混合し、ナノファイバーの形態制御およびそれらをテンプレートとした AuNWs の形態制御を試みた。D 体の鏡像体過剰率  $ee$  を 100, 80, 60, 40, 20, 0% として、ナノファイバーを作製した。その結果、ナノリボンの他に、チューブ状の分子集合体や板状の分子集合体が観察された。例えば、 $ee = 80\%$  ではねじれたナノリボンのみが生成したのに対し、 $ee = 40\%$  ではチューブ状の分子集合体、 $ee = 0\%$  では板状の分子集合体が選択的に生成した。

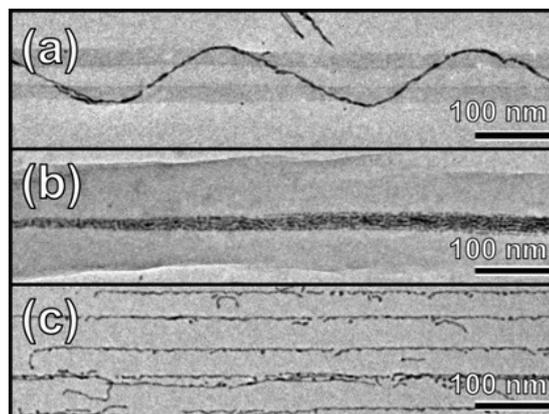


図5 鏡像体過剰率による AuNWs の形態変化

これらの分子集合体を鋳型に AuNWs の合成を行ったところ、HSA の ee が 40% 付近のとき、リボン状分子集合体のらせん構造がナノチューブを形成し、チューブ表面でらせん状 Au NWs が生成した (図 5a)。このときまた、一部のチューブ内では直線状 Au NWs が形成した (図 5b)。D-HSA と L-HSA を等量含むラセミ体 (ee=0%) を用いると板状分子集合体が生成し、分子集合体に沿ってアキラルな直線状 Au NWs が形成した (図 5c)。また、いずれの AuNWs も D-HSA が過剰な場合は右巻き、L-HSA が過剰な場合は左巻きのらせん構造を有していた。以上のように HSA の ee を調節することで分子集合体の形態が制御でき、それらを鋳型とした様々な形状の Au NWs を合成することに成功した。

キラル AuNWs から有機化合物へのキラル転写：

D-HSA および L-HSA を用いて右巻きおよび左巻きのらせん状 AuNWs を合成した後、それぞれの AuNWs をチオール基を持つ 4-メルカプトピリジン(4MPy)で被覆させた。それぞれの CD スペクトルを測定した結果、図 6 左から明らかなように 4MPy 被覆前後で CD スペクトルが異なった。4MPy 被覆前後の差スペクトル (図 6 右) から、250 nm ピークが右巻きと左巻き AuNWs で反転していることがわかった。このピークは 4MPy の吸収に帰属されることから、円偏光スペクトルの増強が確認された。この増強領域は 2nm 以下の金クラスターの先行研究におけるチオール由来の CD スペクトルのピーク領域と類似する。このことは、この円偏光の増強が、曲率の高い金表面におけるチオールと金の特異な結合のキラルな配列によるものであることを示唆している。特異な原子結合はラマンスペクトルの低波長領域において確認した。なお、TEM 像および XRD スペクトル測定から、この円偏光の増強が構造由来でないことも見出した。以上のことから、AuNWs のキラリティーを有機物に転写できることが実証した。

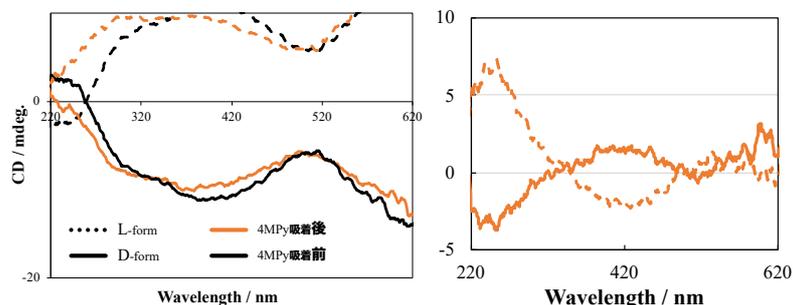


図 6 吸着前後の 4MPy の (左) CD スペクトルおよび (右) 差スペクトル

鋳型を用いない AuNWs の水相合成：

鋳型を用いない溶液中での AuNWs の合成例は、特定の金結晶面に吸着するオレイルアミン系だけである。オレイルアミンは水に溶けないため、極細金ナノワイヤーは主に有機溶媒中で合成され、環境に優しい水相での合成はほとんど報告されていない。そこで、金への特異的な吸着能を持ち、水中で紐状集合体を形成する長鎖アミン誘導体 C18AA を利用して、水相での極細金ナノワイヤーの合成について検討した。その結果、トルエンを少量可溶化させた C18AA 水溶液を用いると水中で極細 AuNWs が合成できることを発見した (図 7 a)。AuNWs 合成の最適条件は C18AA:トルエン:HAuCl<sub>4</sub>:アスコルビン酸のモル比が 20:60:1:3 で、HR-TEM 観察から金ナノワイヤーの長軸方向に [111]面が優先的に成長していることがわかった。このことは C18AA が金 (111)面に吸着しにくい特性と一致した。さらに cryo-TEM 観察と乾燥状態の TEM 観察との比較から、水中でナノワイヤーは反応時間 3 日程度ではばらばらに分散しているが、7 日程度では互いに平行配列してバンドル化することがわかった。また、この配列様式は有機溶媒中で合成された極細金ナノワイヤーとは異なることも明らかとした。

トルエンの代わりメチルシクロヘキサンを可溶化させると、図 7b のように、折れ曲がりがある AuNWs が生成した。すなわち、溶剤を選択することによって、AuNWs の 2 次構造を変えることが可能であることが明らかとなった。

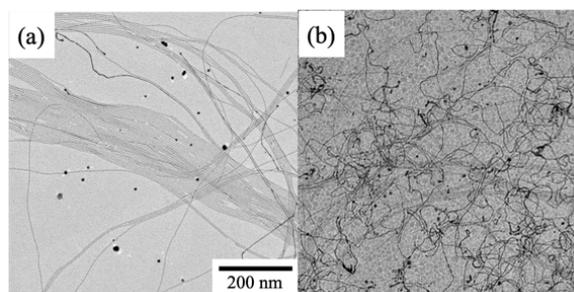


図 7 (a)トルエンと(b)メチルシクロヘキサン可溶化系の AuNWs

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Frederic Delbecq, Guillaume Adenier, Yuki Ogue, Takeshi Kawai	4. 巻 302
2. 論文標題 Gelation Properties of Various Long Chain Amidoamines: Prediction of Solvent Gelation via Machine Learning using Hansen Solubility Parameters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 112587
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molliq.2020.112587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Muneharu Minakawa, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai	4. 巻 10
2. 論文標題 Synthesis of Water-Dispersible, Plate-like Perovskites and their Core-Shell Nanocrystals	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 5972-5977
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0RA00657B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Muneharu Minakawa, Makoto Nakagawa, Ke-Hsuan Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai	4. 巻 93
2. 論文標題 Controlling helical pitch of chiral supramolecular nanofibers composed of two amphiphiles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1150-1154
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200143	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Naoya Miyajima, Yung-Chen Wang, Makoto Nakagawa, Hiroki Kurata, Yoshiro Imura, Ke-Hsuan Wang, Takeshi Kawai	4. 巻 93
2. 論文標題 Water-phase synthesis of ultrathin Au nanowires with a two-dimensional parallel array structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1372-1377
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200183	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 皆川宗晴, 河合 武司	4. 巻 5
2. 論文標題 長鎖アミドアミン誘導体による極細貴金属ナノワイヤー合成	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Accounts of Materials&Science Research	6. 最初と最後の頁 107-114
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 Takeshi Kawai
2. 発表標題 Chirality-Controlled Synthesis of Double-Helical Au Nanowires
3. 学会等名 Chirality 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Muneharu Minakawa, Kehsuan Wang, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Synthesis of plate-like halide perovskite@Pd or Au nanocrystals
3. 学会等名 ECIS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Naoya Miyajima, Yoshiro Imura, KeHsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Synthesis and bundle structures of ultrathin Au nanowires in water
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Haruna Saito, Yoshiro Imura, KeHsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Improving Catalytic Activity of Alumina-supported Gold Nanoflowers by UV-Ozone Treatment
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Siyang Cui, Yoshiro Imura, KeHsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Halide effects on the formation of gold micro- and nanostructures
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Motoki Maniwa, Yoshiro Imura, KeHsuan Wang, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Size Control and Catalytic Performance of Gold Nanoflowers Supported on Alumina
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 川崎 友希江・ワン カーシェン・伊村 芳郎・河合 武司
2. 発表標題 ハイドロゲル中で合成した二重らせん金ナノワイヤー構造に及ぼす添加物の影響
3. 学会等名 第10回 CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川崎 友希江・ワン カーシェン・伊村芳郎・河合 武司
2. 発表標題 ハイドロゲルを利用したらせん状金ナノ粒子配列の作製
3. 学会等名 日本油化学会 第59回年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中川 充、懸橋 理枝、東海 直治、倉田 博基、河合 武司
2. 発表標題 分子集合体を鋳型としたキラルな金ナノ構造体の合成および形態制御
3. 学会等名 第71回 コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 吉祥 亮汰、ワン カーシェン、伊村 芳郎、河合 武司
2. 発表標題 Ag-Au合金網目状ナノワイヤーの水相合成とそのSERS特性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 飯田 一葵、伊村 芳郎、ワン カーシェン、河合 武司
2. 発表標題 水および有機溶媒に分散性を持つ白金ナノワイヤーの調製と触媒特性
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------