

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：84421

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2016

課題番号：26790023

研究課題名(和文) 光を用いた連結型金属ナノ構造体の創製

研究課題名(英文) Development and functionalities of 1-D metallic nanostructures

研究代表者

斉藤 大志 (SAITOH, MASASHI)

地方独立行政法人大阪市立工業研究所・電子材料研究部・研究員

研究者番号：70611317

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,200,000円

研究成果の概要(和文)：本申請研究の目的は、金属ナノ構造体を連結させ、高次元金属ナノ構造体を構築することである。高次元金属ナノ構造体、特に一次元状に伸長したワイヤ構造体においては、有機高分子様の粘性など、新奇機能の発現が予想される。本研究では、金ナノワイヤに着目し、その合成と構造評価について検討した。透過型電子顕微鏡観察および静的光散乱分析を併用することで、金ナノワイヤの詳細な構造を評価し、成長メカニズムおよびレオロジー特性発現機構について明らかにした。また、光を用いワイヤ間を連結することによる更なる伸長についても検討した。

研究成果の概要(英文)：We report that the systematic synthesis of gold nanowires (AuNWs), the kinetic control of their growth, and their rheological investigation were demonstrated. From the structural analysis, it was found that the length of AuNWs varies from nanometer to micrometer order and the structural parameters of AuNWs during their growth were successfully obtained. When the contour length of AuNWs increased to micrometer order, the AuNWs solution showed rheological behavior which was found to be responsible for entanglement between AuNWs. This study addresses the fundamental issue of how the mechanical properties of AuNWs are related to their morphology using new approaches such as static light scattering and rheological measurements.

研究分野：機能性材料化学

キーワード：ナノワイヤ 静的光散乱 レオロジー 金ナノワイヤ 光熱効果 みみず鎖モデル 絡み合い構造 動的粘弾性

1. 研究開始当初の背景

高アスペクト比を有する金属・半導体ナノワイヤ (NW) は、触媒能 (Pt-NW, Rh-NW, Cu-NW) や SERS (Ag-NW, Au-NW) などの特徴的な物性を示し、その性能はナノワイヤの構造に大きく依存することが知られている。しかし、研究開始当初、様々な NW についての合成例は多数報告されていたが、(1) NW の生成プロセスには未解明な部分があること、また、(2) ナノワイヤの構造評価の方法が、電子顕微鏡による直接観察に限られ、柔軟性といった一次元構造に特有な構造パラメータの評価が困難なこと、このため、(3) 構造と物性の相関関係解明が未踏の研究領域であること、といったことが判明していた。また、予備実験から金ナノワイヤ (AuNW) が簡便に合成できることも見出していたため、(1) ~ (3) の課題に取り組むため、AuNW 合成の改良と、新たな構造評価法の開発、AuNW の伸長に伴う一次元構造に特有な特性発現の機構解明について取り組むという着想に到った。

2. 研究の目的

本研究では、合成法が良く知られている AuNW に着目し、合成法を改良することで、長さの異なる AuNW を作り分ける合成法を確立する。また、透過型電子顕微鏡 (TEM) と静的光散乱法を併用することで、合成した AuNW の長さや柔軟性といった構造パラメータのアンサンブル平均を評価する手法を確立する。さらに、構造と物性の相関関係解明への取り組みとして、AuNW の成長に伴うレオロジー特性発現機構の解明について取り組む。

3. 研究の方法

AuNW は、液相還元法で簡便に合成することができる。本研究では、さらに、還元時間を変えることで、AuNW の長さ制御について検討する。また、金ナノワイヤの更なる伸長を目的に、光を用いた金ナノワイヤの連結についても検討する。

合成した AuNW の構造評価は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と静的光散乱法を併用することで行う。静的光散乱は高分子の形状を評価する方法として用いられてきたが、最近、ナノワイヤの構造評価にも適用可能であることが報告されている。本研究では、静的光散乱のデータをみみず鎖モデルを用いて解析することにより、金ナノワイヤの長さ、長さ分散、持続長、といった構造パラメータのアンサンブル平均を評価する。さらに、レオメータを用いた金ナノワイヤ分散液の静的・動的粘弾性測定を行い、静的光散乱より得られた構造パラメータとの比較を行うことで、金ナノワイヤのレオロジー特性発現機構解明に迫る。

4. 研究成果

(1) 金ナノワイヤの合成

テトラクロロ金 (III) 酸三水和物 (100 mg)

をヘキサミン (6.7 mL) とオレイルアミン (3.9 mL) の混合溶液に溶解し、還元剤としてトリイソプロピルシラン (1.5 mL) を添加した。その後、反応溶液を 40°C で一定時間静置することで金ナノワイヤが得られた。この時、静置する時間 (90、180、360 分) を変えた際のナノワイヤの透過型電子顕微鏡像を図 1 に示す。電子顕微鏡観察より、金ナノワイヤは分岐のない一本鎖の構造で、その直径はワイヤの伸長に依らず一定の値 (1.6 nm) であった。その一方、鎖長分布より平均鎖長は、0.43 μm (90 分)、3.1 μm (180 分)、5.0 μm (360 分) と見積もられ、反応液の静置時間を変えることで鎖長を制御できる事が明らかとなった。また、電子顕微鏡観察より、伸長に伴いワイヤ内の絡み合いに加え、ワイヤ間での絡み合いによる構造体の形成が見て取れた。このような高次な構造体の形成は、ワイヤの柔軟な構造や、ワイヤ表面のオレイルアミン分子を介した相互作用の存在を示唆している。

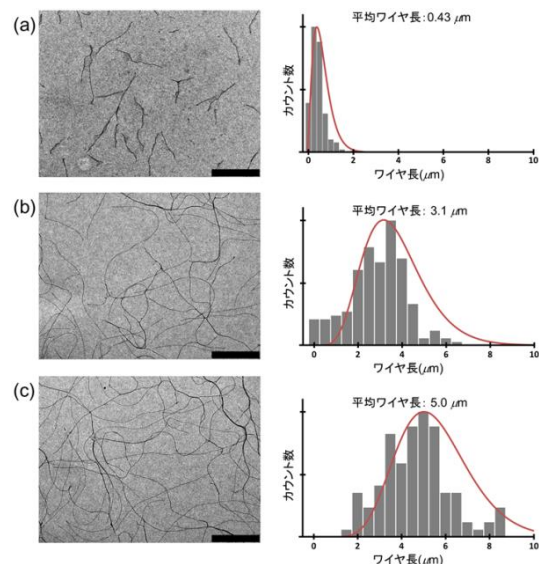


図 1 金ナノワイヤの透過型電子顕微鏡像 (スケールバー: 500 nm) と鎖長分布 (a) 90 分、(b) 180 分、(c) 360 分

(2) 光を用いた金ナノワイヤの連結

金属ナノ粒子は局在表面プラズモン共鳴に対応する波長の光を吸収し、光熱効果による熱が発生することが知られている。(Pyatenko, A. J. Phys. Chem. C 2009, 113, 9078.)。本研究では、金ナノワイヤでも同様の光熱効果が生じるという作業仮説の元、実験を行った。TEM グリッド上の AuNW に対して、キセノンランプ光 (強度: 3.3 Jm^{-2}) を照射し、光照射前後でのナノサイズ領域における AuNW の形状変化について TEM 観察より評価した。図 2 示す様に、光照射後、AuNW が交錯した部分でワイヤ間の融着が観測された (図 2 矢印部位)。これは、光熱効果によって金ナノワイヤが融解し、ワイヤ同士が連結したことを示唆している。一方、交錯していない領

域ではワイヤの融着は見られず、この原因については、鋭意研究を遂行中である。

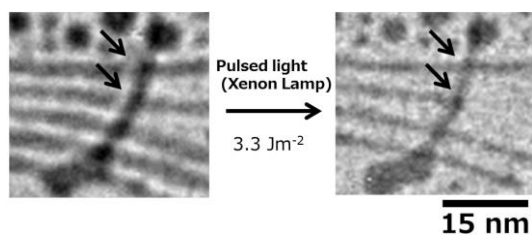


図2 光熱効果による金ナノワイヤの融解

(3) 静的光散乱を用いた金ナノワイヤの構造解析

光は散乱体に当たることによって散乱される。静的光散乱法では、散乱光強度の角度依存性を解析することによって、散乱体のサイズや形状を調べることが可能である(図3)。解析には、散乱体の幾何学形状に応じた様々な関数式が用いられる。静的光散乱は高分子の形状を評価する方法として用いられてきたが、最近、ナノワイヤの構造評価にも適用可能であることが報告されている(Cadernartiri, L. et al. JACS 2012, 134, 9327.)。本研究では、DNA やアクチンフィラメントなどの構造解析に用いられる、みみず鎖モデル(図3)を用い、金ナノワイヤの長さ、長さ分散、持続長といった構造パラメータを評価した。

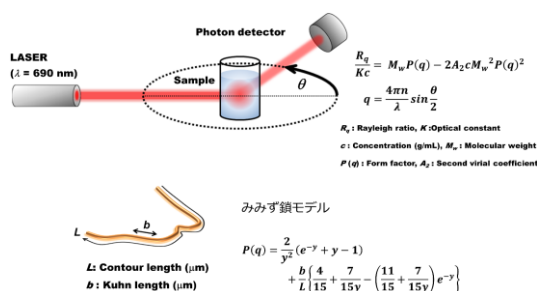


図3 静的光散乱法による金ナノワイヤの構造解析(測定法の概略と、みみず鎖モデルおよび関数式)

測定は、各反応時間で合成した長さの異なる AuNW のトルエン分散液(濃度: 10^{-7} – 10^{-5} g mL^{-1})を別途作成し行った。典型的な静的光散乱測定の結果として、反応時間30分における測定結果を図4に示す。縦軸は、濃度無限希釈に外挿したレイリー比で、散乱光強度に対応する。横軸は、散乱光の散乱角度に対応する値である。散乱体のみみず鎖モデルを仮定し、関数式として Sharp-Bloomfield の式を用いたフィッティングにより、各反応時間における AuNW の構造パラメータを算出することに成功した(表1)。表1より、まず、反応時間と共にワイヤ長(Ln)は伸長し、300分で最大値(6.4 μm)になり、その後は僅かに減少していることが見て取れる。さらに、ワイヤの柔軟性を評価するための指標として定義した、ワイヤ長を持続長(p)で除した値(Ln/p)は、ワイヤ長と同様、反応時間

と共に増大後に僅かに減少する傾向を示した。高分子でも、重合の進行に伴い、静的光散乱から見積もられる鎖長が減少することが知られており、これは、高分子鎖のフォールディングによる排除体積の効果によるものとされている。このため、高分子化学とのアナロジーから、AuNW の場合でも、ワイヤの伸長に伴うワイヤのフォールディングが生じていることが示唆された。TEM でもワイヤのフォールディング構造が観測されており、直接的な観測と矛盾のない結果である。

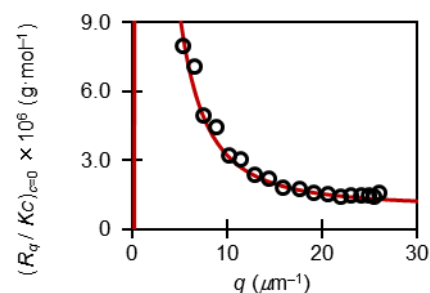


図4 AuNW 溶液(反応時間: 300分)の静的光散乱測定の結果

表1 AuNW の構造パラメータ

反応時間(分)	ワイヤ長(μm)	ワイヤ長/持続長
90	0.96	5.8
120	2.8	16
150	3.1	18
180	3.9	17
210	4.9	26
240	4.9	21
270	5.1	24
300	6.4	29
360	5.6	21

(4) 金ナノワイヤ成長メカニズムの解析

ナノワイヤの成長については、「Attachment モデル」や「Seed モデル」が知られている(Xia, Y. et al. Adv. Mater. 2003, 15, 353.)。金ナノワイヤにおいても同様のメカニズムが作用していると仮定し、電子顕微鏡観察と静的光散乱法を用いた成長メカニズムの解析を行った。金ナノワイヤの電子顕微鏡観察より、ナノワイヤは反応時間と共に一軸方向に伸長することが明らかになった。また、静的光散乱の結果より算出した構造パラメータを用いた伸長速度や長さ分散の評価に加え、分光法やX線散乱測定なども併用することで、金ナノワイヤが「Attachment モデル」により成長していることを強く示唆する結果が得られた。

(5) 金ナノワイヤ分散液のレオロジー特性評価

金ナノワイヤのレオロジー特性評価として分散液の粘度および動的粘弾性測定を行った。ワイヤ長の異なる金ナノワイヤの分散

溶液（溶媒：4-tert-ブチルトルエン、濃度：金含有量が 30 wt%）を作成し、回転式レオメーターを用いて測定した。静置時間が 90 分（鎖長：0.43 μm ）の試料の粘度は低く測定範囲外であった。一方、180 分（鎖長：3.1 μm ）、360 分（鎖長：5.1 μm ）の試料では、鎖長の違いに応じて異なる粘性を示した。各分散液における粘度のせん断速度依存性（フローカーブ）を図 5a に示す。

静置時間が 180 分（鎖長：3.1 μm ）の試料では、粘度がせん断速度に依らず一定で、典型的なニュートン性流体の挙動を示した。これに対し、静置時間が 360 分（鎖長：5.1 μm ）の試料では、粘度がせん断速度の増加に伴い減少し、非ニュートン性流体の挙動を示した。このような粘性を反映し、特に静置時間が 360 分（鎖長：5.1 μm ）の金ナノワイヤ分散液は、粘調な見た目がゲル状の様相を示した（図 5a 右写真）。

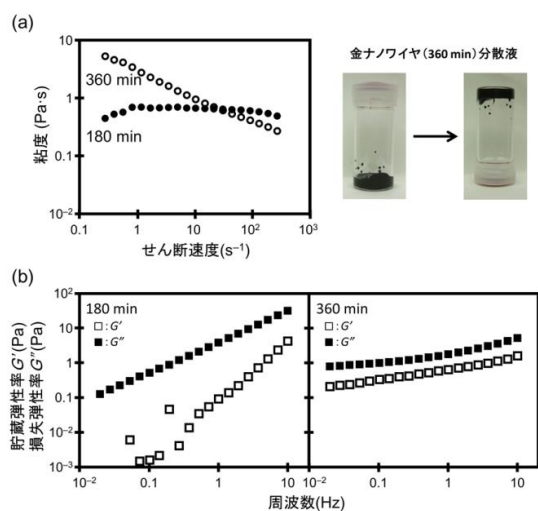


図 5 金ナノワイヤ分散液のレオロジー特性。(a)フローカーブ、(b)動的粘弾性測定データ

このような非ニュートン的な挙動の要因として金ナノワイヤ同士の絡み合いの効果が予想されるため、動的粘弾性測定を行った。図 5b より、貯蔵弾性率 (G') と損失弾性率 (G'') の周波数依存性は、ワイヤ鎖長に応じて大きく異なるという結果が得られた。さらに、マクスウェルモデルを用いた解析から、360 分（鎖長：5.1 μm ）の試料では、複数の緩和過程があることが分かった。ひも状構造体に応力を印加した際、ひも状構造体自身の緩和（ラウス緩和）と、ひも同士の絡み合いに起因する緩和（レプテーション緩和）が知られている。つまり、360 分（鎖長：5.1 μm ）の試料で複数の緩和過程が見られたのは、ワイヤの伸長に伴いワイヤ自身の絡み合い（ラウス緩和）に加え、ワイヤ間の絡み合い（レプテーション緩和）の効果が生じたためであると考えられる。実際に電子顕微鏡観察よりワイヤ内やワイヤ間での絡み合いによる高次構造の形成が見られたことも、絡み合い構

造の形成がレオロジー特性発現の要因である事を強く示唆している。

(6) まとめ

金ナノワイヤを合成し、合成条件を変えることでその鎖長を制御できること、鎖長が最大で 6 μm に達する事を明らかにした。また、照射によるワイヤの連結も確認した。また、金ナノワイヤの伸長機構は、ナノ粒子同士の衝突と、構造の再構成を繰り返しながら進行していく「Attachment モデル」で説明できることも明らかにした。このことは、ナノ粒子の濃度やサイズを変えることで、ナノワイヤの鎖長や径を自在に変えることが可能であること、同様の合成法を元に金属種を変えることで様々な種類の金属ナノワイヤを合成できることを意味している。また、金ナノワイヤのレオロジー特性評価として、鎖長の異なる金ナノワイヤ分散液の粘度および動的粘弾性測定を行った。その結果、分散液のレオロジー挙動は、高分子やひも状ミセルと同様の評価方法や構造モデルを用いて解析できることが分かった。

本研究では、金属ナノワイヤの構造評価法を開発し、レオロジー特性などのマクロ物性とどのように関係しているのかの一端を解明することができた。本成果は、金属ナノワイヤを基幹材料とする研究開発の進展と、新たな材料設計への指針に資するものと考えられる。

5. 主な発表論文等

（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 2 件）

① M. Saitoh, Y. Kashiwagi, M. Chigane, "Structural analysis of micrometer-long gold nanowires using a wormlike chain model and their rheological properties", *Soft Mater*, 2017, 13, 3927-3935 (査読有) DOI:10.1039/C7SM00284J

② 斉藤 大志

金ナノワイヤ分散液のレオロジー挙動
Colloid & Interface Communication, 42 巻、
2017, pp. 22-23 (査読無)
URL :
<https://colloid.csj.jp/newsletter/vol-42-no-1%E7%9B%AE%E6%AC%A1/>

〔学会発表〕（計 6 件）

① 斉藤 大志、柏木 行康、千金 正也
ナノワイヤのみみず鎖モデルを用いた構造解析とその分散液のレオロジー特性
第 64 回 レオロジー討論会
2016 年 10 月 29 日
大阪大学（大阪府・吹田市）

② SAITOH, Masashi、KASHIWAGI, Yukiyasu、

CHIGANE, Masaya
Synthesis of Micrometer Long Gold
Nanowire: Investigation of the Synthesis
Parameters and Structural Analyses by
Transmission Electron Microscopy and
Static Light Scattering
2nd International Conference on Polyol
Mediated Synthesis (ICPMS)
2016年7月12日
滋賀県立大学(滋賀県・彦根市)

③ 齊藤 大志、柏木 行康、松川 公洋
金ナノワイヤのみみず鎖モデルを用いた構
造解析とそのレオロジー特性
第63回 レオロジー討論会
2015年9月23日
神戸大学(兵庫県・神戸市)

④ 齊藤 大志、柏木 行康、松川 公洋
電子顕微鏡および光散乱法による金ナノワ
イヤの構造解析
第66回コロイドおよび界面化学討論会
2015年9月12日
鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

⑤ SAITOH, Masashi
Structural and Rheological Investigation
of Gold Nanowires with Worm-like Chain
Conformation
GOLD Conference 2015
2015年7月27日
カーディフ市(英国)

⑥ 齊藤 大志
電子顕微鏡および光散乱法による金ナノワ
イヤ成長過程の構造分析
第95回 日本化学会春季年会
2015年3月28日
日本大学(千葉県・船橋市)

[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]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

齊藤 大志 (SAITOH, Masashi)
大阪市立工業研究所
電子材料研究部・研究員
研究者番号: 70611317