

令和 4 年 6 月 14 日現在

機関番号：84431

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2019～2021

課題番号：19K23595

研究課題名（和文）分子鋳型法によるキラルプラズモニック材料の創製

研究課題名（英文）Creation of chiral plasmonic materials using molecular templates

研究代表者

中川 充（Nakagawa, Makoto）

地方独立行政法人大阪産業技術研究所・森之宮センター・研究員

研究者番号：60848274

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）：キラルな形状を有する金ナノ構造体の化学合成技術について検討を行った。先行研究で見出した、分子集合体を鋳型とするらせん状金ナノワイヤーの合成法において、合成条件を詳細に検討することで種々の直径および長さを有するらせん状金ナノワイヤーの合成に成功した。金ナノワイヤーの直径および長さの変化は光学特性に影響し、金ナノワイヤーのらせん構造に起因する特異なキラル異方性を一部増強させることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在、サイズや形状の揃った金属ナノ構造体の合成法は多く報告されているものの、複雑な形状を有する金属ナノ構造体の合成法は限られている。特に、キラルな形状を有する金属ナノ構造体はメタマテリアルや不斉合成触媒といった高機能材料への応用が期待されており、簡便な合成法が求められている。本研究により見出されたキラルな金属ナノ構造体の合成法は、操作の簡便さと作製可能な構造の多様さを両立した手法であり、ナノ材料の機能開拓および実用化への貢献が期待できる。

研究成果の概要（英文）：In this work, chemical synthesis methods for chiral gold nanostructures were investigated. The previously reported synthesis method of chiral helical gold nanowires using molecular assemblies as templates was improved, and chiral helical gold nanowires with various diameters and lengths were fabricated. Optical properties of the helical gold nanowires were controlled by tuning their diameters and lengths. In particular, the chiral anisotropy was found to be enhanced in a specific wavelength region due to structural changes of the gold nanowires.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：ナノ粒子 金ナノワイヤー 自己組織化 ナノチューブ ハイドロゲル ソフトテンプレート法 キラリティ らせん構造

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、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

ナノ材料はバルク材料にはない特異な電気、光学、触媒的性質を示すが、それらはサイズや形状に大きく依存するため、ナノ材料の作製にはナノレベルの形態制御技術が求められる。原料を溶液中で反応させ、超微細構造を作製する湿式化学合成法は、ナノ材料の生産性に優れており、直径 10 nm 以下の超微粒子の作製が可能で、合成条件により粒径をある程度制御できるといった、ナノ材料の量産化や超微細構造の作製に有利な特徴が数多くある。しかしながら、湿式化学合成は作製できるナノ構造に制限があり、複雑な形態制御が困難である。例えば、湿式化学合成における無機ナノ粒子(ナノ結晶)の作製法は、主にキラルでない結晶合成および結晶成長を利用しているため、キラル選択的な無機ナノ構造の作製は基本的に不可能である。特に、不斉合成触媒や高感度キラルセンサーに利用可能性のあるキラルプラズモニック材料(キラルな金ナノ構造体など)の作製が困難であることは重要な課題である。本課題の解決には「高生産性」と、「キラル選択性を含む高い形態制御能力」を両立するナノ材料の作製法を開発する必要がある。

### 2. 研究の目的

本研究では、高い生産性を湿式化学合成法により様々な金ナノ構造体を設計し、多様な光学特性を示すキラルプラズモニック材料を作製することを目的とする。そのために、「分子鋳型を用いた二重らせん金ナノワイヤーの湿式化学合成法(M. Nakagawa et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 140, 4991 (2018))」を改良し、高生産性と、キラル選択性を含む高い形態制御能力を両立した、多様なキラルプラズモニック材料の作製法へと発展させる。特に、ナノワイヤーの光学特性の制御に重要な、らせんピッチ、ワイヤーの直径および長さの制御について検討する。

### 3. 研究の方法

前述の二重らせん金ナノワイヤーの合成法は、(1)分子鋳型の調製、(2)金ナノワイヤーの合成という二段階の工程からなる。具体的には、有機分子が溶液中で自己組織化により形成する、ねじれたリボン状の分子集合体(分子鋳型)に沿って、極細の金ナノワイヤー(直径: 3 nm)を合成する手法である(図1)。そこで、(1)分子鋳型の調製、(2)金ナノワイヤーの合成について、それぞれ詳細に条件を検討した。

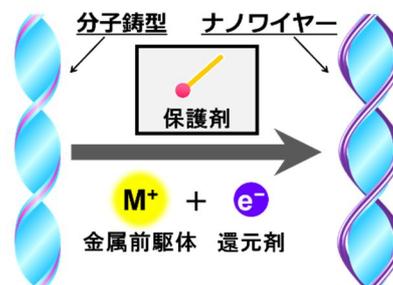


図1. 分子鋳型を用いた二重らせん金ナノワイヤーの湿式化学合成法。

### 4. 研究成果

#### (1) 分子鋳型の調製における鏡像異性体過剰率の影響

先行研究において、*R* 体の分子を用いた場合は右巻き、*S* 体の分子を用いた場合は左巻きにねじれたリボン状分子集合体を得られ、そのらせんピッチは約 170 nm でほぼ均一であった。本研究では *R* 体および *S* 体の分子を混合して用い、鏡像異性体過剰率 (*ee*) を調節して分子集合体のナノ構造に及ぼす影響を検討した。なお、予備実験において、*ee*=100 - 80% のときはねじれたリボン状、*ee*=40% のときはチューブ状、*ee*=0% のときは平板状の分子集合体が主に得られ、それらを鋳型とすることでらせん状および直線状の金ナノワイヤーを合成できることを明らかになっていた。

チューブ状分子集合体は、リボン状や平板状分子集合体が混在した状態ではしか調製できなかったため、調製条件を検討した。*ee* をより細かく制御して分子集合体を調製したところ、*ee*=33% のとき、チューブ状の分子集合体が高割合で得られることがわかった。しかしながら、平板状などの他の構造体が若干混在しており、完全な選択性を有する調製条件は見いだせなかった。また、チューブや平板状分子集合体のほかに、ヘリカルリボン状やコイル状の分子集合体も観察された。これらの分子集合体はチューブ状分子集合体がねじれないテープ状分子集合体がロールアップして形成されることを示唆しており、実際に、チューブ状分子集合体を鋳型にすることでらせん状金ナノワイヤーを合成できた(図2)。

次に、チューブ状分子集合体内に存在するらせん構造の制御について検討した。各条件から得られたチューブ状分子集合体を鋳型としてらせん状金ナノワイヤーを合成し、らせんの外径およびピッチを比較したところ、調製条件とらせん構造の相関はほとんどみられなかった。一方、らせんのピッチと外径についてはある程度相関があり、外径が大きくなるほどらせんピッチが大きくなる傾向がみられた。また、興味深いことに、らせん構造の内部と外部の両方が金ナノワイヤーの鋳型として作用し、それぞれ異なるピッチのらせん状金ナノワイヤー

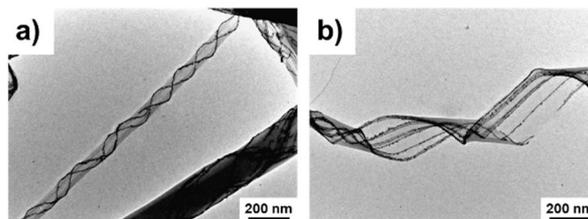


図2. (a)チューブ状分子集合体を鋳型として合成した金ナノワイヤー、(b)ヘリカルリボン状分子集合体を鋳型として合成した金ナノワイヤーのTEM像。

を形成したチューブ状分子集合体が観察された。すなわち、本研究で調製したチューブ状分子集合体について内側と外側で異なるらせん構造を有していることは明らかであり、ナノチューブを形成する際の自己組織化のメカニズムを解明するのに有用な情報が得られた。

### (2) 金ナノワイヤー合成における還元剤濃度が及ぼす影響

金ナノロッドや金ナノワイヤーはアスペクト比によって吸光帯が変化することが知られている。そこで、らせん状金ナノワイヤーについても同様に光学特性を制御できると考え、アスペクト比を調節する方法を検討した。はじめに、金前駆体の還元速度を調節することで金ナノワイヤーの直径を増加させることを試みた。

金前駆体濃度を一定とし、還元剤濃度を低下させた種々の試料を調製した、21日間反応させて経時変化を観察した。2日静置した試料からは直径約3-4 nmの金ナノワイヤーがそれぞれ得られた。ワイヤーの直径について、[還元剤]/[金前駆体]（モル比）による大きな変化はみられなかったが、ワイヤーの長さには変化が見られた。[還元剤]/[金前駆体]が1より大きい場合、1 μm程度の長さを有する金ナノワイヤーが多く得られたが、[還元剤]/[金前駆体]=0.5のときは長さ500 nm未満の短い金ナノワイヤーのみが得られた（図3）。

次に、21日間静置した試料について観察した。[還元剤]/[金前駆体]が1より大きい場合、2日静置した場合と比較してワイヤーの直径および長さにはほとんど変化はみられなかった。[還元剤]/[金前駆体]=0.5の場合もワイヤーの長さにはほとんど変化はみられなかったが、ワイヤー径が7 nmまで増加した（図4）。還元剤濃度を調節することで、アスペクト比の異なる金ナノワイヤーを合成することに成功した。

アスペクト比の異なる金ナノワイヤーについて高分解能TEM観察を行ったところ、高アスペクト比の金ナノワイヤーからはAuの(111)面に由来する格子縞のみが観察されたのに対し、低アスペクト比の金ナノワイヤーからは(111)のほか(200)、(311)など、他の結晶面に由来する格子縞が多数観察された。以上の結果から、還元速度が速い場合に促進される異方成長と、遅い場合に生じる等方成長が段階的に進行するという、金ナノワイヤーの形成メカニズムが推測された。

さらに、アスペクト比の異なる金ナノワイヤーの分散液について、吸光スペクトルおよび円偏光二色性スペクトルを測定し比較した。高アスペクト比の金ナノワイヤーは金ナノ構造体の長軸側の表面プラズモン共鳴に由来すると考えられる近中赤外領域の強いブロードな吸収帯を示した。一方、低アスペクト比の金ナノワイヤーでは近赤外領域の約1350 nmに吸収ピークを示し、アスペクト比の低下に伴うブルーシフトが観測された。円偏光二色性については装置の性能や溶媒の特性上、波長が200-850 nmの領域しか測定できなかったが、アスペクト比の変化による円偏光シグナルの顕著な変化が見られた。より具体的には、アスペクト比の低下に伴い可視光領域の異方性因子（吸光度に対する楕円率）が増加し、近赤外領域付近については正・負のシグナルが逆転した。これらの変化は前述の吸収帯のブルーシフトによって引き起こされたと考えている。

### (3) まとめ

本研究により、様々ならせん構造、ワイヤー径、ワイヤー長さの制御が可能な、らせん状金ナノワイヤーの合成法を見出すことができた。らせん状金ナノワイヤーはキラルな構造に由来する特異な光学特性を有しており、本手法を用いてナノ構造を制御することで、光学特性をチューニングできることを明らかにした。また、従来の湿式化学合成では困難な、キラルプラズモニック材料の合成および光学特性の制御を達成することで、今後のキラルプラズモニック材料の大量合成技術や産業化につながる重要な知見を得られたと考えている。

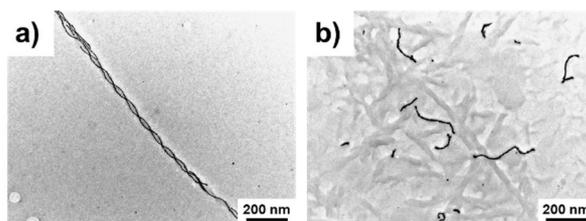


図3. 金ナノワイヤーの長さの比較: (a) [還元剤]/[金前駆体]=2.5で合成した金ナノワイヤー、(b) [還元剤]/[金前駆体]=0.5で合成した金ナノワイヤーのTEM像。

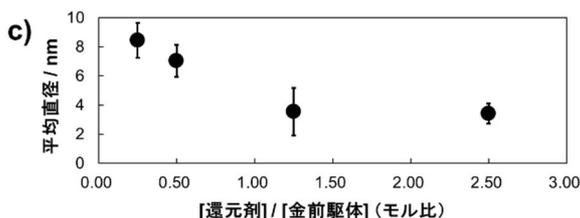
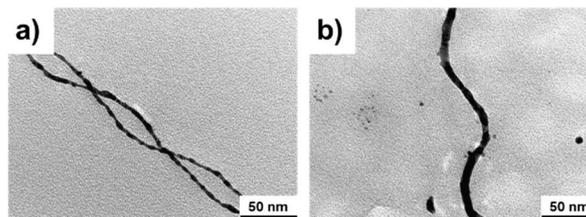


図4. 金ナノワイヤーの直径の比較: (a) [還元剤]/[金前駆体]=2.5で合成した金ナノワイヤー、(b) [還元剤]/[金前駆体]=0.5で合成した金ナノワイヤーのTEM像。(c) 金ナノワイヤー合成時の[還元剤]/[金前駆体]に対する直径の比較。エラーバーは標準偏差。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 中川 充、河合武司	4. 巻 56
2. 論文標題 ソフトテンプレート法による貴金属ナノワイヤーの合成および形態制御	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 日本接着学会誌	6. 最初と最後の頁 248-253
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5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 2件）

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 中川 充
2. 発表標題 分子鋳型法によるらせん状金ナノワイヤーの合成および形態制御
3. 学会等名 ナノテクノロジープラットフォーム利用成果発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makoto Nakagawa, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Supramolecular Templates for Chiral Gold Nanostructures
3. 学会等名 CEMS International Symposium on Supramolecular Chemistry and Functional Materials 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中川充, 河合武司
2. 発表標題 分子鑄型法によるキラルな金ナノワイヤーの合成および形態制御
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Makoto Nakagawa, Naoji Tokai, Rie Kakehashi, Hiroki Kurata, Takeshi Kawai
2. 発表標題 Tuning the structure and chiroptical properties of helical gold nanowires synthesized using supramolecular templates
3. 学会等名 The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem2021) (国際学会)
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
---------	---------