

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810116

研究課題名(和文) 単一イオン照射法による機能性融合ナノマテリアルの創製

研究課題名(英文) Fabrication of functional nanomaterials by single particle nanofabrication technique

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：単一粒子ナノ加工法は、高エネルギーの単一イオン飛跡に沿った高分子の架橋反応を利用し、高分子ナノワイヤーを容易に作製する手法である。高分子選択により、精密にサイズ制御された多種の高分子材料を1次元ナノ構造化することが可能である。本研究では、上記手法で形成した高分子ナノワイヤーに無機粒子を融合させることにより、高分子では発現が困難である機能の付与、また高分子が有する特性と無機粒子の特性を融合させた新規機能発現を目指し、高分子に金属塩を混ぜ込んだ複合膜より直接ハイブリッド化する粒子内包型と、高分子ナノワイヤー形成後、表面に粒子を析出させる表面修飾型の2種のハイブリッド化手法の開発に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Ion beam can achieve high energy deposition within limited cylindrical area (ion track) along an ion trajectory. Ion beam irradiation to polymer thin films cause crosslinking reaction within the each ion track and give 1-D nanogels (nanowires). Several kinds of nanowires were fabricated using this technique called as "single particle nanofabrication technique (SPNT)". In this study, we tried to fabricate hybrid nanowires combined both metal nanoparticles and polymer nanowires using SPNT. The size and number of particles and wires were controlled by changing several parameters. The optical and catalytic properties of hybrid nanowires were measured and evaluated.

研究分野：放射線化学

キーワード：イオンビーム ハイブリッド ナノワイヤー 高分子 金属ナノ粒子

1. 研究開始当初の背景

ビームを利用した微細加工技術は、リソグラフィに代表されるようにトップダウン型の技術として分類され、自由度の高い微細な加工を達成することができる。反面、加工領域がビームの収束度合に依存する。放射線の一種であるイオンビーム、特に高エネルギーの「単一のイオン」においては、その飛跡に沿ったイオントラックと呼ばれる局所領域に高エネルギーを付与することが可能であり、高分子などを照射対象として選択することにより、このエネルギー付与場を十分に反応場として利用することができるため、ビームを収束するという概念を完全に排除ことができ、想定される最大の分解能である個々の粒子での加工を達成することができる。

国内外での単一イオンと高分子を利用した研究例として、単一イオンの飛跡に沿った存在飛跡を損傷減少として捉え、化学的エッチング処理と組み合わせ、微細な穴があいた膜(イオン穿孔膜、Ion Track Membrane)を作成する、またはこの膜を鋳型として用い、金属ナノロッドを作成する手法が開発されている。1) J. Vetter et. al., *Nucl. Instrum. Methods* B79 (1993) 691-694. 2) M. E. T. Molares et. al., *Adv. Mater.* 13 (2001) 62-65.

一方で、イオントラック内での高分子の架橋反応を利用し 1 次元の高分子ナノ構造体(ナノワイヤー)を直接形成する手法を「単一粒子ナノ加工法(Single Particle Nanofabrication Technique: SPNT)」と呼ぶ(S. Seki, et. al., *Adv. Mater.*, 13 (2001), 1663)。単一粒子ナノ加工法の最大の特徴は、反応場自身がナノスケールであるため、架橋反応を起こすという原則があるが、対象とする高分子を容易にナノ構造化することができる点にある。高分子を選択することにより、精密にサイズ制御された導電性、光学特性、外場刺激応答性などを有する 1 次元ナノ構造体を容易に作製することが可能である。

2. 研究の目的

有機無機ハイブリッド化

単一粒子ナノ加工法を利用することにより、精密にサイズ制御された導電性、光学特性、膨潤特性、外場刺激応答性などを有する高分子 1 次元ナノ構造体を容易に作製することができる。本研究課題は、上記手法で作成した高分子ナノワイヤーに金属ナノ粒子を融合させることにより、触媒、磁性などの高分子単体では発現が困難である機能の付与、また高分子が有する特性と無機粒子の特性を融合させた新規機能発現を目指す研究課題である。すでに単一粒子ナノ加工法の多

様性、材料選択性汎用性は、上述したように幅広い高分子ナノワイヤーを提供する。これに様々な種類の金属ナノ粒子を融合できれば、多彩な材料選択、組み合わせを可能とした機能性ナノ材料設計が実現でき、環境適応型触媒、機能分子アクチュエーター、細胞認識センサー等の開発を行い、医・薬学、環境、産業分野など多岐に渡る貢献度が期待できる。本研究では、これらの要素技術となるハイブリッド化の手法を 1) イオン照射の際にナノワイヤー形成と粒子形成を同時に行う粒子内包型のハイブリッド化手法と 2) ナノワイヤーを形成と金属粒子形成を 2 段階に分けて行う手法からそれぞれ検討を行い、粒子の種類、サイズや数の制御、及び形成されたハイブリッドナノワイヤーの特性評価を行った。

3. 研究の方法

・ハイブリッドナノ構造体の作製と制御

高分子ナノ材料への無機粒子融合化は以下の 2 手法により行った。

1. 粒子内包型ハイブリッド化

ポリビニルピロリドン(PVP)と無機粒子前駆体材料(金属塩や金属アルコキッド)を共溶解させた溶液からスピンコート法を利用し、有機無機複合膜を作製する。これらの膜に単一イオン照射法を利用し、1 次元ナノ構造体形成と同時に粒子形成させ、無機粒子を内包した高分子ナノハイブリッド構造体を形成する。また、ナノワイヤー中での架橋反応を制御する手法として、追加の電子線照射を行った。

2. 表面修飾型ハイブリッド化

単一粒子ナノ加工法で作成した PVP ナノワイヤーを、 AgNO_3 、 HAuCl_4 等の金属塩を含む溶液中に浸した後、UV、線照射や化学的還元反応を行い、金属ナノ粒子をナノワイヤーに析出、固定化を行った。

上記の手法において、ハイブリッド化させる無機粒子のサイズ、数、分散度等の制御を、無機前駆体の濃度、保護剤の濃度、UV 照射量、反応時間などの各種パラメーターを変化させることにより試みた。

・材料評価

形成されたハイブリッドナノワイヤーの観察は、AFM, SEM, TEM を利用した直接観察により行い、同時に添加する金属アルコキッド及び金属塩の混合比、反応時間、照射条件による制御し、これらの変化量に伴う、粒子サイズ・量の定量評価を行った。

また、PVP-Au ハイブリッドナノワイヤーの光学特性の評価を、紫外可視分光光度計を用いて吸収特性評価を行い、さらには、Pd を担持したナノワイヤーの触媒特性評価を行った。

4. 研究成果

(1) 粒子内包型ハイブリッド化

PVP と Pt ナノ粒子の前駆体となる H_2PtCl_6 の共溶解液より作製した複合膜へイオンビーム照射を行った。単一粒子飛跡に沿ったエネルギー付与場において、高分子の架橋反応と還元反応が同時に引き起こされることにより、Pt ナノ粒子を内部に取り込んだ PVP ナノワイヤーの形成が確認された(図 1)。TEM 像より内部に固定化された Pt ナノ粒子も観察され、ナノワイヤー内部の架橋 3 次元ネットワーク構造がナノ粒子を強く束縛していることが示唆された。また、内包する Pt ナノ粒子のサイズ、粒子数は、薄膜形成時の H_2PtCl_6 の添加量に依存して増加した。

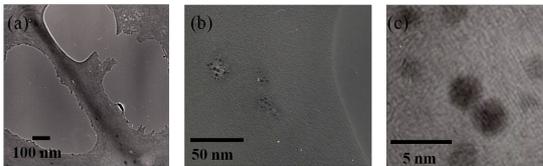


図 1. Pt ナノ粒子内包 PVP ナノワイヤーの TEM 像

一方で、 H_2PtCl_6 の添加量は、ハイブリッドナノワイヤーの形状、特にワイヤー径に影響し、 H_2PtCl_6 の添加量の増加に従い、ワイヤー断面半径が減少した(図 2)。形状も H_2PtCl_6 添加量が 0.05 wt% の場合は、連続的な形状を保持しているが、0.375 wt% においては部分的な切断が生じ、不連続な形状として AFM で観察された。単一粒子ナノ加工法においては、入射粒子の飛跡を中心とした局所領域には、付与されたエネルギーによりラジカルを含む中間活性種が高密度に生成する。これら中間活性種は、PVP 同士の架橋反応を引き起こし、架橋点を形成するが、金属イオンが存在する有機無機複合膜中では、生じた中間活性種が金属イオンの還元で使用される分、PVP 同士の架橋反応が阻害され、結果として PVP の架橋効率が減少し、形成されるワイヤー半

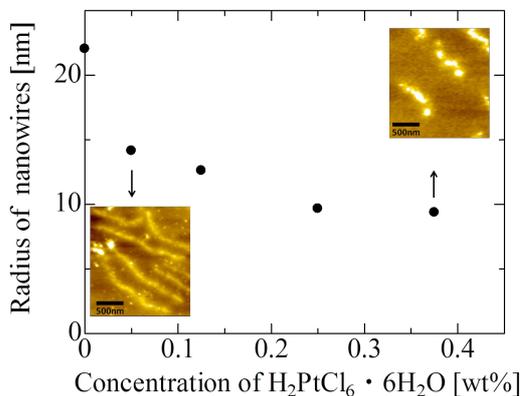


図 2. PVP/Pt ハイブリッドナノワイヤー形成における H_2PtCl_6 添加量に対するワイヤー径依存性

径の減少が引き起こされたと示唆される。

金属塩の添加によるワイヤー径の減少、及び付随して起きるワイヤーの切断を防ぐ手法として、イオンビーム照射と電子線照射を組み合わせる手法を検討した。金属塩を添加した有機無機複合膜では、PVP の架橋効率が低下するためにイオン照射によって導入される架橋点が減少するので、イオンビーム照射後にさらに電子線を照射することにより、電子線由来の架橋反応を誘起させ構造内部に新たな架橋点を導入し、構造を補強する手法である。図 3 に示したように、電子線の照射線量の増加と共に径の値も増加する結果が顕著に表れた。このワイヤー径の増大は、電子線によりワイヤー内部及び、周辺部に新たな架橋点を形成することで、1) ナノワイヤー内部の網目構造を補強し、未反応高分子鎖の溶出を抑えたこと 2) 生成した金属粒子を網目構造によりしっかりと補足し、ワイヤー外へ放出するのを防ぐことにより、径の向上につながったと考察される。

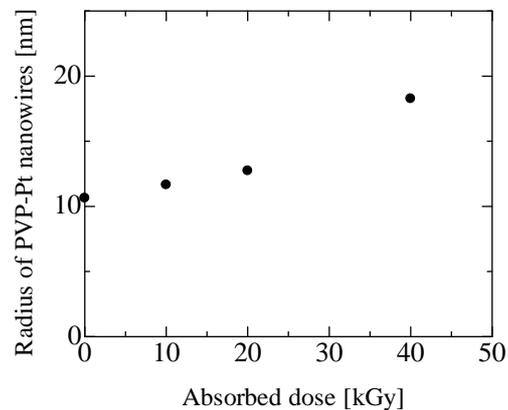


図 3. ワイヤー断面半径の電子線照射線量依存性

(2) 表面修飾型ハイブリッド化

PVP ナノワイヤーを、硝酸銀を溶かした水溶液中で熱還元処理を行い PVP ナノワイヤー表面での銀ナノ粒子形成を行った。図 4 に示すように、PVP ナノワイヤー上に Ag ナノ粒子が形成されていることが SEM 観察により確認され、液中での還元反応により容易に PVP/Ag ハイブリッド化が可能であることが明らかとなった。また、Ag ナノ粒子の形成は、PVP ワイヤー上から優先的に起きていることが観察される。上記ナノワイヤーは、金属ナノ粒子の保護剤としても広く利用されている PVP の架橋構造体で構成されているため、密に存在する PVP 高分子鎖が Ag ナノ粒子の保護剤として作用し、選択的にワイヤー上に Ag 粒子を析出、固定化することに成功したことが示唆される。さらに、反応時間が 10, 30, 60 分と増加するに従い、ナノワイヤー表面に析

出するナノ粒子数が増加した。また、析出する銀ナノ粒子の平均粒径も同様に還元時間より制御可能である。

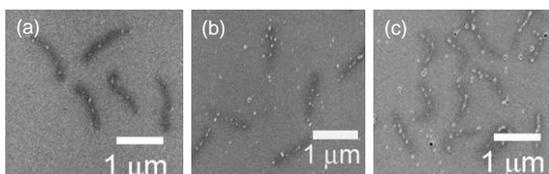


図 4. PVP ナノワイヤー表面に析出した Ag ナノ粒子の SEM 像。PVP ナノワイヤーを形成した後、硝酸銀水溶液中で (a)10, (b)30, (c)60 分間反応を行った。

また、塩化金酸溶液中での UV 還元処理により PVP ナノワイヤー上に Au ナノ粒子を形成することにも成功した。ガラス基板上に作製した PVP-Au ハイブリッドナノワイヤーの可視紫外吸収スペクトル測定を行った結果、図 5 に示すように金ナノ粒子の局在共鳴プラズモン吸収に起因した吸収帯が観察され、UV 処理時間に依存した粒径、凝集状態の変化に伴う長波長シフトも観察された。

さらには、Pd ナノ粒子を担持させたハイブリッドナノワイヤーの触媒特性評価も行い、CO を CO₂ へ転換する酸化触媒として十分機能することも確認された。

以上のように、単一粒子ナノ加工法を基盤とした 2 種のハイブリッド化手法による高分子と数種の金属ナノ粒子のハイブリッド化に成功し、粒子のサイズ制御法も確立した。本研究成果によるハイブリッドナノ材料は、任意な組み合わせを可能とする点より、他分野への応用展開が期待される。

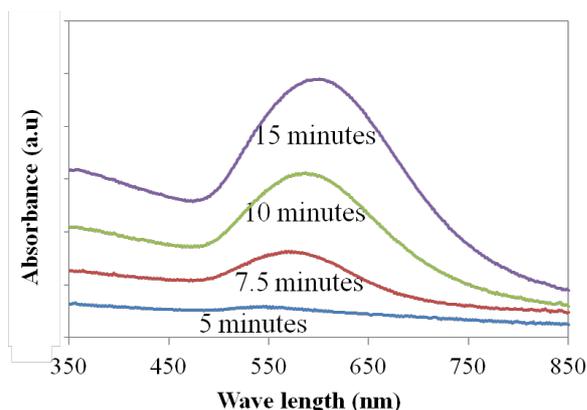


図 5. PVP-Au ナノワイヤーの可視紫外吸収スペクトル。PVP ナノワイヤーを形成した後、塩化金酸溶液中で UV 還元処理を行った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

Satoshi Tsukuda, Ryouta Takahasi, Shu

Seki, Masaki Sugimoto, Akira Idesaki, Masahito Yoshikawa, and Shun-Ichiro Tanaka, Fabrication of Pt Nanoparticle Incorporated Polymer Nanowires by High Energy Ion and Electron Beam Irradiation, *Radiat. Phys. Chem.*, 査読有 in press, doi: 10.1016/j.radphyschem.2015.05.029

M. Omichi, A. Asano, S. Tsukuda, K. Takano, M. Sugimoto, A. Saeki, D. sakamaki, A. Onoda, T. Hayashi, S. Seki, Fabrication of enzyme- degradable and size-controlled protein nanowires using single particle nano-fabrication technique, *Nature Communications*, 査読有, 5, (2014), 3718, doi:10.1038/ncomms4718

M. Omichi, W. Choi, S. Tsukuda, M. Sugimoto, S. Seki, Spatial point analysis of ion track patterns using common polymer films by atomic forced microscopy, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, 査読有, 27, (2014) 561-564, doi: 10.2494/photopolymer.27.561

〔学会発表〕(計 12 件)

S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, S.-I. Tanaka, Formation and Control of Au Nanoparticles on Surface of Polymer Nanowires Fabricated by Single Particle Nano-Fabrication Technique, *6th International Symposium on Functional Materials (ISFM2014)*, 4-7, August 2014, Singapore

S. Tsukuda, S. Seki, M. Sugimoto, M. Yoshikawa, S.-I. Tanaka, Formation of hybrid nanowires based on Poly(vinylpyrrolidone) including metal nanoparticles by single particle nano-fabrication technique, *The 11th meeting of the ionizing radiation and polymers symposium (IRaP 2014)*, 5-9, October, 2014, Jeju island, Korea

〔その他〕

ホームページ等

研究評価データベース

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/view-personal.php?pserial=2619>

6. 研究組織

(1)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