

平成 22 年 4 月 10 日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20810019  
 研究課題名（和文） マルチバイオ分析や極微スピン回路への応用を志向した新規磁性材料の創製  
 研究課題名（英文） Synthesis of Novel Magnetic Materials for Multi-Bio Assay and Nanomagnetic Circuit  
 研究代表者  
 副島 哲朗（SOEJIMA TETSURO）  
 九州大学・大学院工学研究院・特任助教  
 研究者番号：40512695

## 研究成果の概要（和文）：

本研究では、これまでマクロなレベルでのみ認識されていた散逸構造という物理現象による自己集合現象が、ナノ・分子レベルといった極微の世界でも存在していることを証明した。また、単一のナノ結晶の構造形成において、結晶成長とエッチングを同時に適用することによって、それぞれの手法を単独で適用したときには得られない、ユニークな形状を有するナノ結晶が得られた。

## 研究成果の概要（英文）：

We report herein the emergence of nanoscale dissipative structures at the aqueous-organic interface and the development of one-pot build-and-etch (nanocarving) strategy for the fabrication of complex metal nanoarchitecture.

## 交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,320,000	396,000	1,716,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,520,000	756,000	3,276,000

研究分野：無機合成化学

科研費の分科・細目：化学・ナノ材料，ナノバイオサイエンス

キーワード：金ナノ結晶・ナノワイヤー・散逸構造・エッチング・無機合成

## 1. 研究開始当初の背景

磁性ナノ材料は、バルクとは異なり、単磁区構造による大きな保磁力や、絶えず磁化の方向が変わる超常磁性といった特性を有しており、磁気共鳴画像（MRI）造影剤などのバイオイメージング材料など、幅広い分野でナノテクノロジーの基幹材料として注目を集めて

いる。これらの応用を実現するためには、サイズや構造が制御された無機磁性ナノ粒子の合成法の開拓が非常に重要となる。

## 2. 研究の目的

本課題においては、精密に構造制御した磁

性材料の創製法の開発を試みたが、磁性材料の合成が非常に困難であった。そこで、別材料でのバイオ分析システムの構築を目指して、非常に強い表面プラズモン共鳴を示す金ナノ材料に注目した。金ナノ結晶は、その形状によってバイオイメージングに関わる光学的特性が著しく変化することが知られている。しかしながら、既存の合成法では、ロッドやキューブといった単純な形状の金ナノ結晶の合成しか報告されていない。そこで、これまでにない形状を有する金ナノ結晶の、合成法の開発を目的として研究を行った。

### 3. 研究の方法

(1) これまでは、平衡系において、分子集合体や固体材料をテンプレートとして用いてゆっくりと結晶成長させることで、ロッドなど特異な形状の金ナノ結晶の合成が達成されてきた。本研究では、水/有機溶媒界面で、非平衡系において形成される散逸構造を利用し、異方的構造を有する金ナノ材料の合成を行った。

(2) 液相合成においては、通常、ナノ結晶は原子からのボトムアップによって得られる。一方、結晶を削る、すなわちエッチングプロセスもナノ材料の形状制御法として魅力的である。本研究では、この結晶成長とエッチングを、同じ反応系で同時に進行させる手法を新たに開発し、その手法による金ナノ結晶の形状制御を行った。

### 4. 研究成果

(1) の項目については、これまでマクロなサイズでしか報告されていなかった散逸構造が、ナノや分子レベルでも存在することを世界で初めて明らかにすると共に、この散逸構造を利用することで、既存の平衡系における材料合成法では得られない特徴的な構造を有するナノ結晶を合成できることを発見した。具体的には、金錯体 ( $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ ) 水溶液と四級アンモニウムカチオン (tetrabutylammonium hexafluorophosphate, TBAPF<sub>6</sub>) のクロロホルム溶液を接触後、すぐに光還元を行うと、非常に発達した金ナノワイヤーが得られた (図1)。

一方、金錯体水溶液と TBAPF<sub>6</sub>/クロロホルム溶液を接触後に、十分に攪拌を行った後、さらに 30 分程度静置して平衡とした溶液に対して光還元を行うと、数 10 nm 程度の金ナノ粒子が凝集した構造体を得られた。この結果は、金ナノワイヤーの形成に非平衡系におけるプロセスが関与していることを示唆している。

これら金ナノワイヤー構造体は、クロロホルムをジクロロメタンなど他の有機溶媒や、

TBAPF<sub>6</sub> 以外の脂溶性四級アンモニウム化合物 (tetrahexylammonium hexafluorophosphate, THAPF<sub>6</sub> など) を用いても、一般的に得られることが分かった。このような一般性は、物理現象である散逸構造の特徴を反映していると言える。

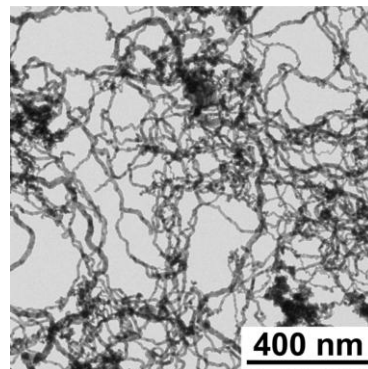


図1 非平衡系において特異的に得られる金ナノワイヤーの TEM 写真

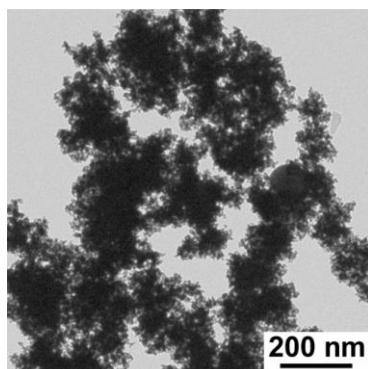


図2 平衡系において得られる金ナノ粒子凝集体の TEM 写真

さらに、得られた金ナノワイヤーについて詳細な TEM 解析を行ったところ、金ナノワイヤーの内部に、直径数 nm 程度の中空構造が存在していることが分かった。このような構造体は、通常の平衡系における金ナノワイヤーの合成では得られないものであり、散逸ナノ構造を用いることで、これまでにない複雑な構造を有するナノ結晶を形成できる可能性が見出された。

(2) の項目については、結晶の成長とエッチングを原子の自己集合と解離現象であると捉え、これまでそれぞれ独立してナノ材料の合成法として利用されていた手法を、意図的に同時に進行させるナノ彫刻法を開発した。

具体的には、水中、水溶性高分子であるポリビニルピロリドン (PVP) と臭化物イオン

(NaBr) の共存下、金錯体 ( $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ ) の光還元を行った。その結果、花冠状に成長した単結晶性の金ナノシートが得られた(図3)。この花弁状金ナノシートは、隣り合う花びら同士の間隔は1 nm(金原子5層分程度の間隔)と非常に極微な構造を有していた。

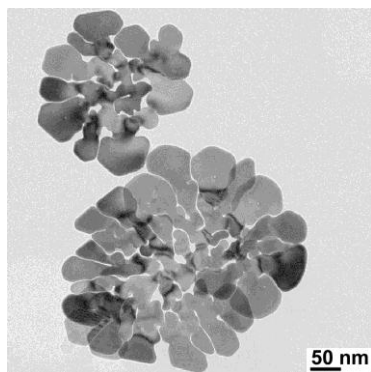


図3 ナノ彫刻法によって得られる花冠状金ナノシートのTEM写真

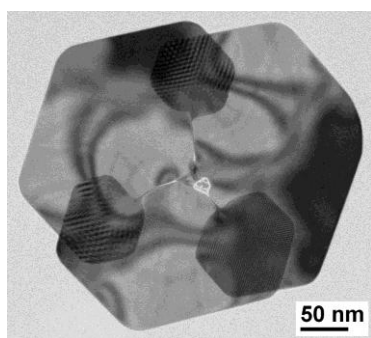


図4 ナノ彫刻法によって得られる金ナノプロペラのTEM写真

これら花冠状金ナノシートの形成メカニズム解明のために種々の実験を行った結果、これら構造体は、金イオンの光還元によるナノシート形成と同時に、溶存酸素による金結晶のエッチングプロセスが進行することによって得られることが分かった。さらに、花冠状金ナノシートのうちいくつかは、図4に示すようなプロペラの形状であった。このように、ナノ彫刻法を用いることによって、非常にユニークな構造を有する金ナノ材料を合成することに成功した。

これまで示したように、本研究の成果によって、これまで報告例のない複雑な形状を有する金ナノ構造体を得ることに成功した。これらの金ナノ材料について、表面プラズモン共鳴を利用したバイオセンサーの開発が期待できる。なお、上記の研究成果について、外国雑誌や国内新聞等によって数回報道された

## 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3件)

- ① Tetsuro Soejima, Nobuo Kimizuka, One-Pot Room Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water, Journal of the American Chemical Society, 査読有, 131 巻, 2009, 14407-14412.
- ② Tetsuro Soejima, Toshio Hasegawa, Masa-aki Morikawa, Nobuo Kimizuka, Photoinduced Outgrowth of Gold Nanotadpoles in Aqueous Bilayer Dispersions, Chemistry Letters, 査読有, 38 巻, 2009, 688-689.
- ③ Tetsuro Soejima, Nobuo Kimizuka, Holey Gold Nanowires Formed by Photoconversion of Dissipative Nanostructures Emerged at the Aqueous-Organic Interface, Small, 査読有, 5 巻, 2009, 2043-2047.

[学会発表] (計5件)

- ① 副島哲朗, 君塚信夫, 水-有機溶媒界面における金錯体の散逸ナノ構造形成と光還元による一次元金ナノ結晶の合成, ナノ学会第7回大会, 2009年5月11日, 東京大学本郷キャンパス
- ② 井上みづほ, 副島哲朗, 森川全章, 金仁華, 君塚信夫, ZnO ナノコーラル構造の低温合成とその表面への色素吸着特性, 第58回高分子討論会, 2009年9月16日, 熊本大学黒髪キャンパス
- ③ 副島哲朗, 金仁華, 君塚信夫, 水中におけるアナタース/ルチル接合型TiO<sub>2</sub>ナノコーラル構造の低温合成とその特性, 第62回コロイドおよび界面化学討論会, 2009年9月17日, 岡山理科大学
- ④ Tetsuro Soejima, Nobuo Kimizuka, Holey Gold Nanowires Formed via Dissipative Self-Organization at the Water/Organic Interface, 大学間連携第3回国際シンポジウム, 2010年1月7-8日, 名古屋大学
- ⑤ 副島哲朗, 金仁華, 君塚信夫, 金属酸化物からなる珊瑚状ナノ薄膜の低温水相合成法とその機能, 日本化学会第90春季年会, 2010年3月28日, 近畿大学本部キャンパス

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

名称: マンガン酸化物ナノワイヤ被覆型構造

物及びその製造方法

発明者：金仁華，君塚信夫，副島哲朗

権利者：国立大学法人九州大学，財団法人川

村理化学研究所

種類：特願

番号：2010-053068

出願年月日：2010年3月10日

国内外の別：国内

○取得状況（計 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20090522/index.html>

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20090911/index.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

副島 哲朗 (SOEJIMA TETSURO)

九州大学・大学院工学研究院・特任助教

研究者番号：40512695

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：