

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 31 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21310063

研究課題名（和文）直線状の極細金ナノワイヤーの合成・分離法とその配列・配線技術の開発

研究課題名（英文）Development of fabrication, fractionation and wiring techniques of straight ultrathin Au nanowires

研究代表者

河合 武司（KAWAI TAKESHI）

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号：10224718

研究成果の概要（和文）：

本研究では、新規に開発した末端にアミノ基を持つ両親媒性化合物(C18AA)の選択的な吸着能およびソフトテンプレート能を利用して、極細金ナノワイヤーと dendritic 状金ナノワイヤーを合成した。シード成長法を dendritic 状ワイヤーを用いて確立し、その方法を極細金ナノワイヤーに適用して新規形態のニューロン状ナノワイヤーも合成も行った。また、C18AA の特性を活かした金ナノ粒子の可逆的な相間移動法、表面の結晶構造の違いによる分離法、および金ナノワイヤーの分離法も確立した。この分離技術はナノマテリアルの触媒分野に有用な技術である。さらに、新たに開発した C18AA によるナノマテリアルのシード成長法はナノマテリアルの形態制御だけでなく、任意の場所からのナノ結晶を成長させるナノ配線技術への発展が大いに期待される。

研究成果の概要（英文）：

In this project, we synthesized a novel amphiphilic compound bearing with terminal amine groups (C18AA) and fabricated straight ultrathin Au nanowires and dendritic Au nanowires by the use of the capping property and soft template function of C18AA. We also demonstrate that the seeded growth method in the presence of C18AA enables the fabrication of novel neuron-shaped Au nanostructures consisting of two DNWs dangling from both ends of an ultrathin Au NW. The successive growth of Au from open surfaces provides a possible application for a bottom-up technique to achieve nanoconnections from Au nanomaterials to another nanomaterial or substrate, such as electrodes. Therefore, the seeded growth method using C18AA could be used in a wide range of applications to produce complicated nanostructures. Further, the reversible transfer of Au nanoparticles between water and chloroform phases by pH change was demonstrated by C18AA, and the phase transfer method were found to be very effective for the fractionation of Au nanoparticles according to their crystal facet distinction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	11,000,000	3,300,000	14,300,000
2010 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011 年度	2,100,000	630,000	2,730,000
年度			
年度			
総計	15,200,000	4,560,000	19,760,000

研究分野：複合新領域

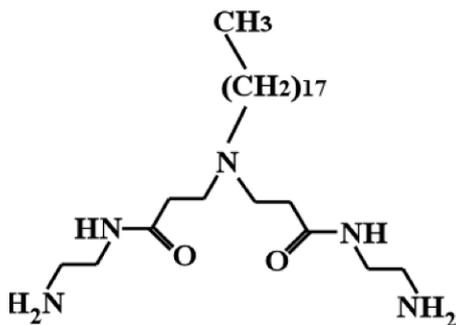
科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ構造科学

キーワード：金、ナノワイヤー、ソフトテンプレート、界面活性剤

## 1. 研究開始当初の背景

ナノサイズの物質は、原子や分子、バルクの状態と異なる性質を示すことから、現在、盛んに研究が行われている。ナノ素材の中でも金属・半導体ナノワイヤーは微細加工技術の進歩が著しい電子デバイス分野においてたいへん興味深い材料である。これらのナノワイヤー作製法としては、電子線リソグラフィ、SPM 法などの高額な装置や高度な技術を要するドライプロセスがいくつか報告されているが、現状では数十 nm オーダーの太さが限界である。一方、ウェットプロセスによるワイヤー合成も金については数多く報告されているが、直線状でないものがほとんどである。ラメラ相などの界面活性剤集合体や DNA などのソフトテンプレートを用いる方法も有効と考えられるが、今のところ幅が数十 nm と太いものや非直線状のものが多く、ナノ素材として利用できる段階までには至っていない。すなわち、幅数 nm のナノワイヤー合成法の確立は、たいへんチャレンジングな課題である。

ごく最近、オレイルアミンを用いた直線状の金ナノワイヤー(幅 2-3nm、長さ数百 nm)の合成が報告された。しかし、この方法では銀を種粒子に用いているために、純粋な金ワイヤーとは言い難い。一方、我々は、新規両親媒性化合物の長鎖アミドアミン誘導体(C18AA)のゲルを鋳型に用いて、金ナノワイヤー(幅 2-3nm、長さ数百 nm)の合成に成功している。我々の方法では、種粒子(銀)の使用は不必要なため、得られたワイヤーの組成は金のみである。



ナノワイヤーの長さは現時点では最長数百 nm である。このナノワイヤーの実用化を考えた場合、基盤技術としてより長いワイヤーの合成法とその配線技術の開発が不可欠である。そこで、ゲルの三次元ネットワーク構造を強化することでマイクロメートルを超えるナノワイヤーの合成を試みる。さらに、ナノワイヤーを任意の場所から任意の場所まで成長させる方法は未開拓な領域であるが、CVD 法で触媒を基点にカーボンナノチューブなどを成長させる研究がある。一方、

ウェットプロセス法では、金ナノワイヤーは太く且つ曲がっているが、パラジウムからワイヤーを成長させることに成功している。そこで配線技術としては、金属ナノワイヤーを核として新たに金ナノワイヤーを成長させる方法が有効であると考えた。

もう一つの問題点は、金ナノワイヤーを合成する場合(我々の方法および他研究者の方法)、現状ではワイヤー以外にナノ粒子の生成が避けられない。したがって、ナノワイヤーを単離することが必要である。一つの方法として遠心分離がある。ナノロッドなどの分離には有効であるが、ナノワイヤーのように細長いと、互いに絡まり合い、且つ完全な分離は困難である。

最近我々は、C18AA を用いてナノマテリアルを様々な溶媒系に移動させる相間移動技術を開発した。この方法を金ナノ粒子に応用すると、結晶面が異なる金ナノ粒子を分離できることが明らかとなりつつある。そこで、(111)面が選択的に成長した金ナノワイヤー[側面は(111)面以外の結晶面]に C18AA を作用させば、ナノ粒子とナノワイヤーを分離できる可能性があることがわかってきた。

## 2. 研究の目的

C18AA の機能・特徴を利用して、直線状の金ナノワイヤーの合成法・単離法を確立するとともに、望みの場所に配向・配線できる技術を開発する。

具体的な各研究目標の要点は以下の通りである。

- ① 長さが数  $\mu\text{m}$  の直線的な金ナノワイヤーの合成法の確立
- ② 結晶面によるナノマテリアルの分離法の開発
- ③ ②を利用したナノワイヤーの単離
- ④ 金ナノワイヤーの配列および配線技術の基礎研究

## 3. 研究の方法

(1) 末端アミン型長鎖アミド誘導体の合成  
(N-(2-Amino-ethyl)-3-{{2-(2-aminoethyl carbamoyl)-ethyl]-dodecylamino}propionamide; C12AA, N-(2-Amino-ethyl)-3-{{2-(2-aminoethylcarbamoyl)-ethyl]-tetradecylamino}propionamide; C14AA, N-(2-Amino-ethyl)-3-{{2-(2-amino-ethylcarbamoyl)-ethyl]-hexadecyldeacyl-amino}propionamide; C14AA, (N-(2-Amino-ethyl)-3-{{2-(2-amino-ethylcarbamoyl)-ethyl]-octadecylamino}propionamide; C18AA)の合成は以下の方法で行った。n-ヘキサンで再結晶した、ドデシルアミン 2.0 g、テトラデシルアミン 2.35g、ヘキサデシルアミン 2.65 g あるいはオクタデシルアミン 3.0 g をメタノール 15 mL に溶解した後、アクリル酸メチル (MA)15 g を加え

3日間攪拌して中間体エステルを得た。エバポレーションにより未反応のMAを除去した中間体エステルをメタノール20 mLに溶解し、18 gの無水エチレンジアミン(EDA)を加え一週間攪拌して粗生成物を得た。エバポレーションにより未反応のEDAを除去し、それぞれC12AA、C14AA、C16AAおよびC18AAを得た。

#### (2) 極細金ナノワイヤーの合成

極細金ナノワイヤーの合成は、以下の方法で試みた。10 gの2wt% C18AA-トルエンゲルを作製し、それを加熱溶解させた状態で塩化金酸・四水和物( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.02 gと混合、強振することによりゲル中に塩化金酸を一部抽出させた。それを、放冷し、再度ゲル化させたものをホットスターラー上で8時間加熱( $55^\circ\text{C}$ 、 $70^\circ\text{C}$ 、 $85^\circ\text{C}$ )した。また、塩化金酸を還元剤の $\text{LiEt}_3\text{BH}$ によって還元した系でも作製を試みた。

#### (3) 金ナノワイヤーの相間移動

得られた極細金ナノワイヤーはトルエン中に分散しているので、相間移動操作により水相への移動を検討した。さらに、金ナノ粒子が混在した系であるので、この相間移動操作により粒子とワイヤーの分離についても検討した。具体的な操作としては、極細金ナノワイヤーのトルエン分散溶液(5 mL)に水(5 mL)を加えた後、1日静置した。さらに、トルエン相を除去した後に、トルエン(5 mL)あるいはクロロホルム(5 mL)を加えて相間移動を行った。

#### (4) デンドリマー状金ナノワイヤーの合成

デンドリマー状ナノワイヤーの合成は、C18AA水溶液(0.5, 2.0, 10.0wt%) 4.0gに1wt%  $\text{HAuCl}_4$ 水溶液 1.0 gを加えた後に、 $55^\circ\text{C}$ で8時間加熱して行なった。ここで、0.5wt%、2.0wt%、および10.0wt% C18AA水溶液の $[\text{C18AA}]/[\text{HAuCl}_4]$ は、それぞれ1.67、6.67、33.5である。

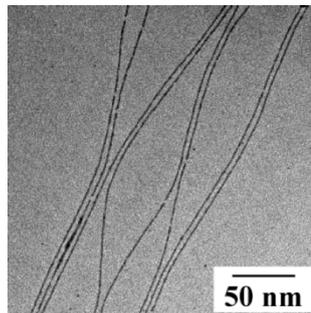
### 4. 研究成果

#### (1) 長さが数 $\mu\text{m}$ の直線的な金ナノワイヤーの合成法の確立

##### ① 金ナノワイヤーの合成

塩化金酸を含むゲルを $55^\circ\text{C}$ で8時間ほど加熱すると赤紫色の溶液が得られた。溶液中に存在する金ナノ結晶をTEM観察すると、副生成物の球状の粒子(平均直径: 6.3 nm)と太さが2~5 nmの極細金ナノワイヤーが得られた。同条件で $\text{LiEt}_3\text{BH}$ を加えたところ、溶液の色はダークレッドへと変化し、下図のような太さが2 nmで長さが数 $\mu\text{m}$ の極細金ナノワイヤーの作製に成功した。 $\text{LiEt}_3\text{BH}$ を用いな

いで作製した極細金ナノワイヤーの直径が2-5 nmであったのに対し、 $\text{LiEt}_3\text{BH}$ を用いた系では、2 nmで均一であった。

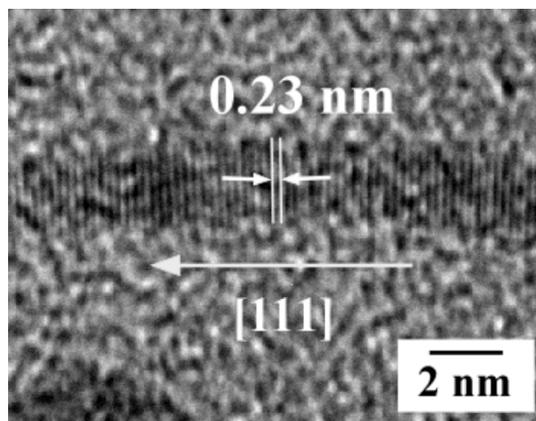


ここで、直径が2 nmの均一なナノワイヤーが得られたのは、還元剤添加によりサイズや構造が均一な核が得られたためと考えられる。もう一つの要因としては、C18AAによる加熱還元ではC18AAのアミノ基が酸化し、ナノワイヤーのテンプレートであるゲルネットワーク構造が一部崩壊するが、還元剤の使用によってテンプレート構造が維持されたためと考えられる。

##### ② 金ナノワイヤーの成長機構

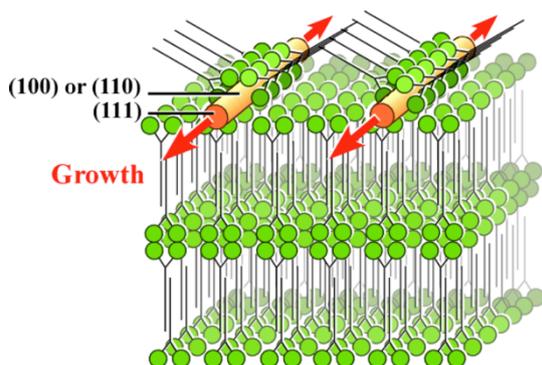
高分解能TEM観察を行ったところ、図に示すように格子面間隔0.23 nmの金の(111)面が観察された。ナノワイヤーの成長方向と(111)面が同一方向であることから、金の(111)面が選択的に成長していることがわかった。これは、C18AAの吸着力の弱い(111)面が選択的に成長したためと考えられる。

一般的にアミノ基は金に対する選択的な吸着能を持つが、アルコールやチオールではそのような性質を持たないと考えられている。そこで、極細金ナノワイヤーの合成におけるC18AAの末端アミンによる選択的な吸着能の有用性を調べるため、末端の官能基をアルコール(C18AOH)およびチオール(C18ASH)に変化させて実験を行った。C18AOH、C18ASHのラメラ構造を持つトルエンゲルを用いて、塩化金酸を還元したとこ



る球状の粒子しか得られなかった。このことから、極細金ナノワイヤーを合成するためには、アミノ基による選択的な吸着能が必要であることがわかった。

これらの結果から、極細金ナノワイヤーを合成するためには、ソフトテンプレートとしてラメラ構造が存在し、金表面に対して選択的に吸着するアミノ基を有していることが重要であることがわかった。下図には、金ナノワイヤーの成長機構を模式的に示した。



### ③ 金ナノワイヤーの室温合成

反応温度(25°C, 40°C, 70°C, 85°C)を変化させたところ、25°Cと85°Cでは直線状のナノワイヤーは得られなかったが、40°Cと70°Cでは、ナノワイヤーの合成が確認された。このことから、C18AAを用いた系では、ナノワイヤーを合成するには、40°C~70°Cの必要がある。

さらに、長鎖アルキル鎖が短い、C12AA、C14AA および C16AA を用いて極細金ナノワイヤーの作製を行った。その結果、C18AA と同様な太さが 2 nm で長さが数 μm の極細金ナノワイヤーが得られることがわかった。しかし、C18AA とは異なる、生成温度領域が変化した。下表から明らかなように、極細金ナノワイヤーが生成する温度はCnAAのアルキル鎖が短いほど低温であり、C12AAでは室温25°Cでも合成できることがわかった。

	25°C	40°C	55°C	70°C	85°C
C12AA	○	○	○	×	×
C14AA	○	○	○	○	×
C16AA	×	○	○	○	×
C18AA	×	○	○	○	×

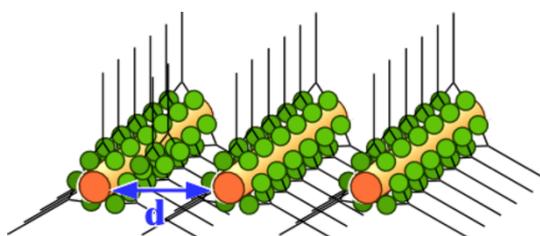
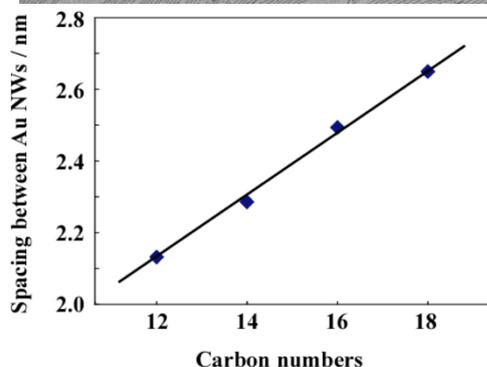
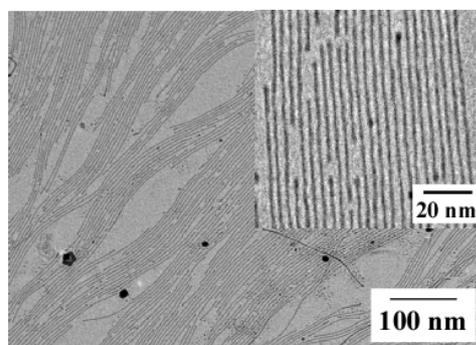
○ : ultrathin Au NWs and NPs      × : NPs

また、ナノワイヤーの生成と反応溶液の関係を調べたところ、ナノワイヤーの合成には溶液に流動性があり、CnAAの微結晶が存在することが必要条件であることが明らかとなった。

### ④ 金ナノワイヤーの配列制御

極細金ナノワイヤー分散溶液を遠心分離により余分な CnAA を除去した後に、TEM のメッシュ状にキャストして乾燥させると、下図のような周期構造を持つナノワイヤーの配列が得られた。

この周期間隔を測定し、その平均値を次図に示す。ここで、周期間隔は模式図の d のことである。アルキル鎖長が長くなるにつれ、僅かではあるが周期間隔も広がっていることがわかる。ここで、間隔の平均値が、XRDにより算出した間隔よりも小さくなっているのは、極細金ナノワイヤーの表面が多角形構造であるためCnAAが真横ではなく少し斜めを向いているからと考えられる。これらのことから、CnAAのアルキル鎖の長さを変化させることにより、極細金ナノワイヤーの周期配列の間隔を精密に制御できることを明らかとした。



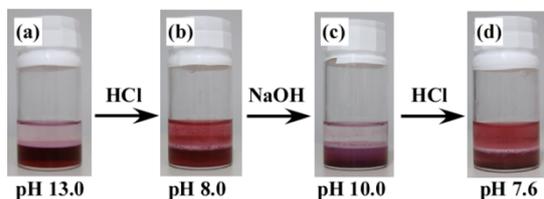
### (2) 結晶面によるナノマテリアルの分離法の開発

#### ① 金ナノ粒子の可逆的な相間移動

まず金ナノ粒子を水/トルエン相間で相間移動させる際の C18AA 濃度について最適下

を行った。C18AA 濃度が低いと金ナノ粒子は、pH 変化により凝集体を形成しやすいので、C18AA の最適濃度を決めた。1wt% C18AA-クロロホルムを用いると、pH 変化により金ナノ粒子が沈殿した。これは、C18AA の金ナノ粒子への吸着量が少ないためと考えられる。一方、3wt% C18AA-クロロホルムでは沈殿物は見られなかったが、溶液が乳化した。2wt%-C18AA を用いると沈殿が少なく、溶液が乳化しなかったので、2wt%を最適条件とした。

2wt% C18AA-クロロホルムに金ナノ粒子分散水溶液を加えた後、1M NaOH aq. を加え pH を 13.0 にすると、金ナノ粒子は水相(上相)からクロロホルム相(下相)へと移動した(図 a)。これは、C18AA が金ナノ粒子に疎水基を外側に向けて吸着して金ナノ粒子が疎水性になったためである。次に、1M HCl aq. を加え pH を 8.0 にすると金ナノ粒子の一部分が再び水相へと移動した(図 b)。この移動は、末端アミンがプロトン化した C18AA が金表面で bilayer 構造を形成したためと考えられる。さらに、1M NaOH aq. を加え pH を 10.0 にすることで金ナノ粒子が再びクロロホルム相に移動することがわかった(図 c)。これらのことから、金ナノ粒子の表面に C18AA を修飾することで、金ナノ粒子を水相-有機相間を pH 変化により可逆的に移動できることがわかった。さらに、金ナノ粒子が移動する pH を調べたところ pH 9 近辺を境に可逆的に移動することがわかった。



そこで、C18AA のアミノ基がプロトン化する pH の値を中和滴定により調べたところ、pH が 10 の辺りから pH の低下が小さくなった。さらに、C18AOH の中和滴定の結果より第三級アミンのプロトン化は pH8 以下で起こることから、pH10 近辺の pH 低下は C18AA の末端の第 1 級アミンがプロトン化によることがわかった。したがって、pH 変化による金ナノ粒子の移動は末端アミンのプロトン化脱プロトン化により起こったと考えられる。さらに、C18AA の末端アミンがある程度プロトン化した後に金ナノ粒子が移動していることもわかった。

## ② 金ナノ粒子の相間移動率

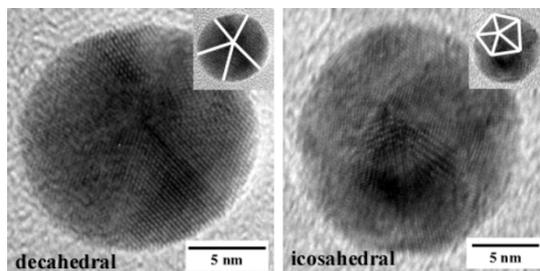
溶液中での金ナノ粒子の状態を調べるため、UV-vis スペクトルを測定した結果、金ナ

ノ粒子由来の表面プラズモンバンドが、水相の粒子では 526nm、クロロホルム相の粒子では 528nm に観察された。このことから、溶液中で金ナノ粒子は分散状態であると考えられる。さらに、水相とクロロホルム相の pH によるピーク強度変化から、金ナノ粒子の存在量を調べた結果、水相からクロロホルム相への金ナノ粒子の移動率は 100%であったが、クロロホルム相から水相のそれは約 17%であった。他のサンプルを用いても相間移動率は、水相からクロロホルム相へは 100%で、その逆は 20%前後であった。これらの結果は、クロロホルム相から水相に移動しやすい粒子と移動しにくい粒子が存在していることを示唆している。

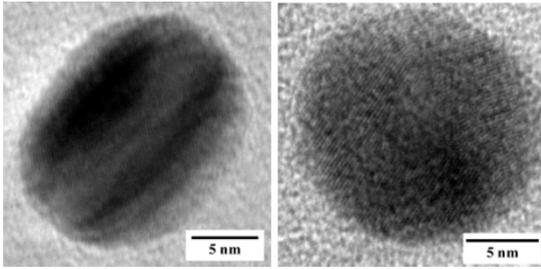
そこで、水相に移動した粒子とクロロホルム相に移動した粒子を用いて再び相間移動を試みた。その結果、水相に存在する粒子を用いた場合には、大部分の粒子が移動した。UV-vis スペクトルを測定したところ相間移動率は、92%であった。一方、クロロホルム相に存在する粒子を用いた場合には金ナノ粒子は常にクロロホルム相に存在し、金ナノ粒子は水相に移動しなかった。さらに、UV-vis スペクトルから相間移動率を算出したところ 0%であった。これらの結果から、相間移動操作により水相に移動する粒子としない粒子が存在することが明らかとなった。

## ③ 結晶面の構造解析

クロロホルム相から水相に移動する粒子としない粒子があることが明らかとなった。そこで、高分解能 TEM により水相とクロロホルム相の粒子をそれぞれ観察した。まず、粒径について比較したところ、水相の粒子では 15.9 nm、クロロホルム相の粒子では 15.6nm であり、粒径の違いは見られなかった。さらに、結晶構造について評価を行ったところ、下図のように、クロロホルム相では(111)面を多く持つ十面体、二十面体構造の粒子が多く観察された。



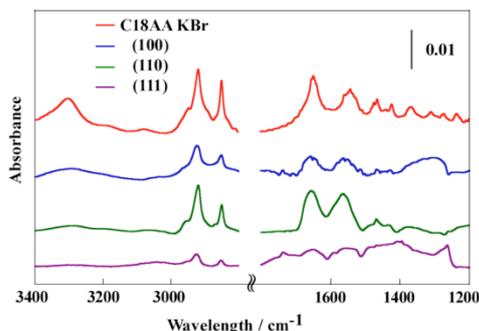
一方、水相の粒子では、(111)面で覆われた十面体、二十面体構造の粒子はほとんど観察されなかった。



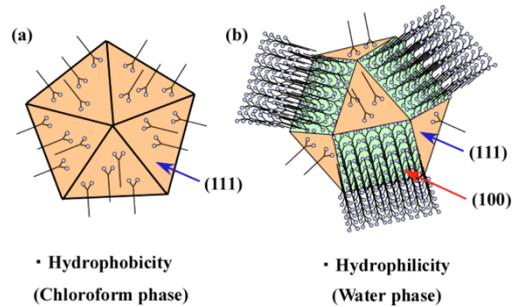
さらに、XRD により、水相とクロロホルム相の金ナノ粒子の(111)面と(200)面のピーク強度比  $I_{111}/I_{200}$  を比較したところ、水相では 3.53、クロロホルム相では 3.88 であった。この強度比の増加は、ナノ粒子の(111)面の割合の増加を示している。これまでに、 $I_{111}/I_{200}$  が約 10% 異なるときはナノ粒子の結晶構造が異なることが報告されている。さらに、粒径が大きい場合は全ての表面が(111)面で覆われた icosahedral、一方小さい場合は(111)面と(100)面から成る truncated icosahedral であることも報告されている。我々の結果も、強度比が 10% 程度異なることから、両相の金ナノ粒子の結晶構造が異なり、(111)面の割合が違ふと考えられる。これらの結果から、水相とクロロホルム相の粒子の結晶構造は異なり、水相に存在する金ナノ粒子は(111)面の割合が少ない構造で、一方クロロホルム相では(111)面の割合が多い decahedral 構造および icosahedral 構造の粒子であると考えられる。

### ③ 結晶面による金ナノ粒子の分離

アミン系の化合物は、金の(100)面や(110)面に比べ、(111)面に対する吸着能が低いことが知られている。そこで、C18AA の金の結晶面ごとの吸着のしやすさについて調べるために、C18AA を金の(111)、(100)、(110)の単結晶に吸着した後に IR スペクトルを測定した。その結果、(100)面と(110)面では、2920  $\text{cm}^{-1}$  と 2850  $\text{cm}^{-1}$  付近にメチレン基の対称および逆対称伸縮振動がみられたことから C18AA が吸着していることが確認された。しかし、(111)面のピーク強度は(100)面(110)面に比べ弱いことから、C18AA は金の(111)面に対する吸着能が弱いことが明らかとなった。



このことから、次のようなことが考えられる。まず(100)面と(110)面では、C18AA の吸着密度が高いために C18AA は bilayer 構造を形成できる。このため、これらの面は親水性となる。一方、(111)面では C18AA の吸着密度が低く、bilayer 構造を形成できず単分子層となるため疎水性になると考えられる。その結果、(111)面の割合が少ない粒子は親水性(図右)、多い粒子は疎水性(図左)となり、クロロホルム相から水相に移動する粒子としない粒子が存在したものと考えられる。すなわち、相間移動操作により(111)面の多い粒子と少ない粒子の分離ができたと考えられる。



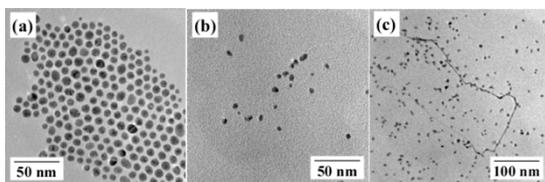
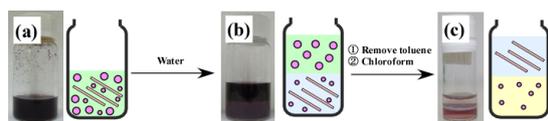
このことから、この相間移動法により、金の(111)面を多く持つ粒子と少ない粒子とを分離できることもわかった。これは、C18AA が金の(111)面に吸着しにくく(100)面や(110)面に選択的に吸着する能力を持っているためである。このような結晶構造の違いによる分離の報告はこれまでにないことから、ナノマテリアルの新たな分離法として期待できる。

### (3) C18AA の選択的吸着能を利用したナノワイヤーの単離

C18AA のオルガノゲルをソフトテンプレートに用いて極細金ナノワイヤーを合成すると、副生成物として球状の粒子(平均直径: 6.3nm)を含んでいた。(111)面が選択的に成長したナノワイヤーは、サイド部分が(100)面あるいは(110)面であり、球状の粒子に比べ(111)面の割合が少ないので、前節の相間移動操作を利用することにより、球状の粒子と直線状のナノワイヤーが分離できると考えられる。

金ナノワイヤー分散トルエン溶液に水を加えた後、1日静置すると水相とトルエン相の両相が赤紫色へと変化した。

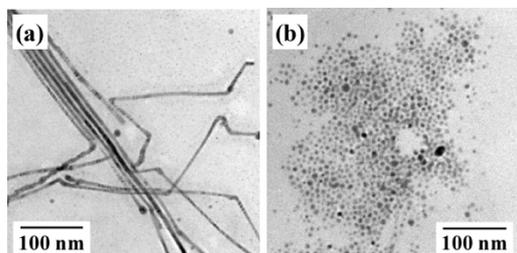
この溶液中のナノマテリアルを TEM により評価したところ、トルエン相では球状の粒子のみが観察され(下図 a)、水相には直線状のナノワイヤーと球状の粒子のみが存在していることがわかった(下図 b,c)。このことから、C18AA を用いることにより水相に分散した極細金ナノワイヤーの作製が可能であることもわかった。



さらに、この相間移動後の粒子の平均直径を調べたところ、トルエン相の粒子では約7.7nm、一方水相では4.9nmであった。相間移動前後の各相の粒子径分布を見ると、相間移動を行うことにより水相には小さい粒子が移動し、トルエン相にはサイズの大きな粒子が残っていることがわかる。

一般的に、粒子のサイズが異なるとその結晶構造も変化することが知られている。そこで、水相とトルエン相の金ナノ粒子を高分解能TEMにより評価したところ、トルエン相では全ての面が(111)面で覆われた十面体、二十面体構造の粒子が多く観察された。一方、水相では(111)面の多い十面体、二十面体構造の粒子はほとんど観察されず、truncated octahedralのような(111)面と(100)面からなる粒子が大部分であった。このことは、水相とトルエン相の粒子では、結晶構造が異なり、トルエン相の粒子の方が(111)面が多いことを示している。つまり、相間移動操作により、(111)面が多くサイズの大きな粒子をトルエン相に、一方(111)面が少なくサイズが小さい粒子を水相へと移動できることがわかった。

さらに水相中に存在する金ナノ粒子とナノワイヤーを分離するために、トルエン相を除去した後に、再びトルエンを加えた。しかしながら、水相からトルエン相にナノマテリアルの移動が見られなかった。そこで、トルエンではなくクロロホルムを加えた後、1日ほど静置すると、クロロホルム相も赤紫色となり、水相は非常に薄い赤紫色となった。そこで、両相をTEMにより評価したところクロロホルム相では粒子のみが観察されたが、



水相ではワイヤーと非常に少量の粒子が観察された(下図)。さらに、水相とクロロホルム相の溶液を10倍に希釈した後に、UV-visスペクトルを測定したところ、クロロホルム相では、526nmに金ナノ粒子由来の表面プラ

ズモンバンドが観察されたが、水相では、観察されなかった。これは、水相に存在するナノ粒子の量が非常に少ないことを示している。

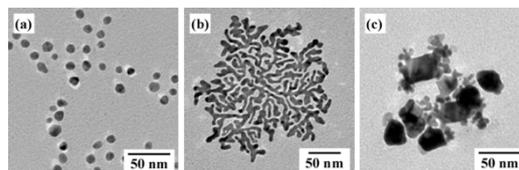
トルエンではなくクロロホルムを用いることで、更なる分離が可能であったのは次のような理由と考えられる。まず、トルエンはC18AAの貧溶媒であり、一方クロロホルムは良溶媒である。そのため、ナノワイヤー分散水溶液中にトルエンを加えた場合には、水相中のC18AA濃度の減少が小さいため相間移動が起こらない。一方、良溶媒であるクロロホルムを加えることで水相中のC18AA濃度が減少し、Au表面に吸着したC18AAも減少すると考えられる。(100)面、(110)面上のC18AAも減少しbilayer構造を形成しにくくなるので、ナノワイヤーよりも(100)面、(110)面の割合の少ない球状の粒子がクロロホルム相に移動したものと考えられる。そのため、球状の粒子とナノワイヤーの更なる分離ができたものと考えられる。

以上を纏めると、C18AAを用いた相間移動法を、極細金ナノワイヤーの水相への移動と結晶構造の異なるナノ粒子と極細金ナノワイヤーの分離に応用した。極細金ナノワイヤー分散トルエン溶液に水を加えると大きい粒子(平均粒径:7.7nm)はトルエン相に残り、小さい粒子(平均粒径:4.9nm)と極細金ナノワイヤーが水相へと移動し、さらにトルエンの代わりにクロロホルムを用いることにより、水相に存在する粒子と極細金ナノワイヤーの分離に成功した。

#### (4) 金ナノワイヤーの配列および配線技術の基礎研究

##### ① デンドリマー状ナノワイヤーの合成

デンドリマー状金ナノワイヤー合成へのC18AA濃度の影響を調べた。C18AAの濃度が0.5wt%では球状粒子のみが、10.0wt%では非常に短いナノワイヤーと粒子が、2wt%では太さが4-7nmで直径が100-200nmに成長したデンドリマー状のナノワイヤーが得られた(下図)。



ここで、C18AAとHAuCl<sub>4</sub>のモル比([C18AA]/[HAuCl<sub>4</sub>])は、0.5、2.0、10.0wt%では、それぞれ1.67、6.67、33.5である。そこで、C18AAの濃度が2wt%のときに、デンドリマー状ナノワイヤーの合成ができた、6.67の値に固定

して実験を行った。ここで使用する C18AA の濃度を 0.5wt% および 10wt% にするために、使用する塩化金酸の濃度を変化した。その結果、ナノワイヤーの合成ができなかった C18AA の濃度が 0.5wt%、10.0wt% の時も [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] を 6.67 にすることにより dendritic 状に成長したナノワイヤーが得られることがわかった。さらに、合成温度による影響を調べたところ、室温(26°C)から 70°C のいずれの温度においても dendritic 状に成長したナノワイヤーが得られることがわかった。これらのことから、dendritic 状のナノワイヤーを合成するためには、合成温度や C18AA の濃度を制御することよりも [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] を 6.67 近辺に制御することの方が重要であることが明らかとなった。

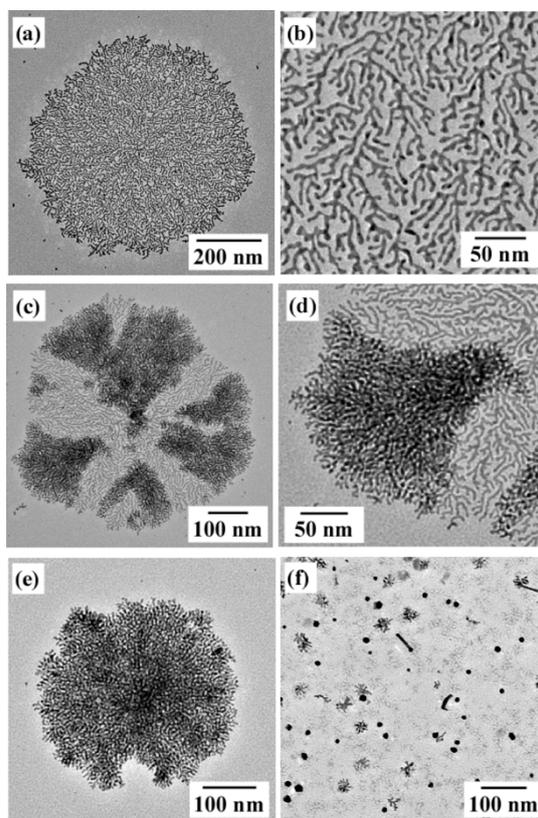
2D dendritic 状ナノワイヤーを高分解能 TEM により観察したところ、格子面間隔が 0.24nm の金の(111)面が観察された。これは、dendritic 状ナノワイヤーは、金の(111)面が選択的に成長することにより得られていることを示している。さらに、dendritic 状ナノワイヤーを XRD により評価したところ、38.3°、44.4°、64.6°、77.6°、81.5° にそれぞれ、金の(111)、(200)、(220)、(311)、(222)に由来するピークが観察され、dendritic 状ナノワイヤーは金の FCC 構造であることがわかった。また、(111)面のピーク強度が最も強く、(111)面が選択的に成長していることと一致した。

## ② 2段階成長法の確立

任意の場所からの選択的な成長技術は形態制御だけでなく、ナノワイヤーをナノ配線等に応用する場合の有用な技術と考えられる。その基礎として、2段階成長法の確立を目指した。そこで 2D dendritic 状ナノワイヤー(100 nm - 200 nm)をシードとして 2段階成長を試みた。成長溶液は、[C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 6.67 としたところ、直径 400 - 700 nm の 2次元 dendritic 状ナノワイヤーが得られた(図 a,b)。2D dendritic 状ナノワイヤーのサイズの増大は、シードとして用いた dendritic 状ナノワイヤーの端の部分の(111)面から新たに dendritic 状のナノワイヤーが成長したためと考えられる。さらに興味深いことに、[C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] を減少させていくと dendritic 状ナノワイヤーが部分的に 2次元から 3次元へと変化していくことがわかった。[C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 3.3 では、部分的に 3次元に変化したナノワイヤーが得られ(図 c,d)、さらに小さい [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 2.7 では完全に 3次元となった(図 e)。しかしながら、その比をさらに下げて [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] = 2.3 とすると、ナノワイヤーの構造が崩壊し球状粒子や非常

に小さい dendritic 状ナノワイヤーへと変化してしまった(図 f)。この 2次元から 3次元への変化は、C18AA の濃度が低下するにつれ 2次元の dendritic 状ナノワイヤーの端の(111)面からの成長だけでなく、内部に存在する立体構造的に塩化金酸の供給が起りやすい折れ曲がった部分からの成長が起こったためと考えられる。

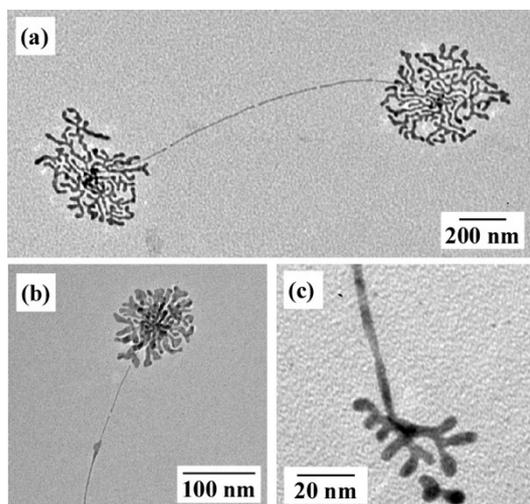
これらのことから、2次元の dendritic 状ナノワイヤーをシードとして用いることにより、[C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] の比を変化することにより、サイズの大きな 2次元の dendritic 状のナノワイヤーの生成あるいは 2次元から 3次元への形態制御が可能であることが明らかとなった。



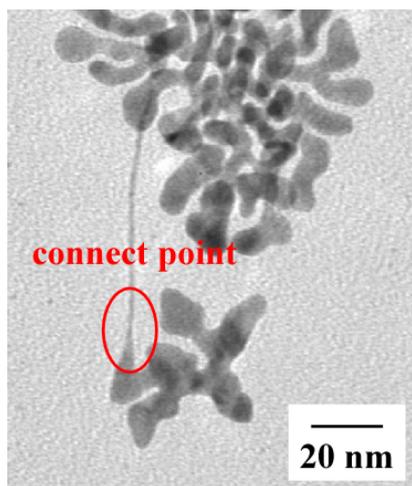
## ③ 2段階成長法の応用

極細金ナノワイヤー(直径:2-5nm)をシードとして用い水溶液中で新たな成長を試みた。dendritic 状ナノワイヤーは、水溶液中で得られるためシード溶液として極細金ナノワイヤー水分散系を用いた。極細金ナノワイヤー水溶液(1.0 g)に 0.5wt% C18AA 水溶液を加えたところ極細金ナノワイヤーの形態に変化が見られなかった。この時の [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] は約 1.67 であった。次に [C18AA] / [HAuCl<sub>4</sub>] = ~6.67 とし 2wt% C18AA 水溶液を用いて成長させたところ極細金ナノワイヤーの両端部分から選択的に dendritic

状のナノワイヤーが成長することがわかった(次図)。このことから、デンドリマー状ナノワイヤーを成長させるためには、デンドリマー状ナノワイヤーが合成できるモル比にすることが必要であると考えられる。また、極細金ナノワイヤーの両端からデンドリマー状ナノワイヤーが成長したのは、両端部分が C18AA の吸着力の弱い(111)面であるため選択的に成長したと考えられる。



さらに、直径が 5nm 程度の直線状ナノワイヤーから成長させた場合は、デンドリマー状ナノワイヤーの直径が 4-7nm 程度であるので成長部分が確認できないが、直径 2nm のナノワイヤーから成長させた場合、下図のように接合部分が徐々に太くなっているために接合部分の確認にも成功した。



直線状ナノワイヤーの両端の(111)面からデンドリマー状ナノワイヤーの成長に成功したことは、複雑な構造のナノマテリアルを合成する際に有用な技術になると考えられる。さらに、ナノワイヤーをナノ配線等へ応

用する場合には任意の場所から成長させる技術が望まれる。今回のように(111)面からの成長といった特定の場所からナノワイヤーを成長させた報告は非常に少なく、この技術の発展によりナノワイヤーの配線技術に大いに貢献できるものと考えられる。

#### (5) まとめ

本プロジェクトでは、末端にアミン基を持つ長鎖アミドアミン誘導を用いて、様々な形態を持つ金ナノ結晶の作製に成功した。具体的には C18AA オルガノゲルのラメラ構造をテンプレートに用いた極細金ナノワイヤーの合成、デンドリマー状金ナノワイヤーおよび極細金ナノワイヤーをシードに用いた新規形態のニューロン状ナノワイヤーである。また、C18AA を用いた金ナノ粒子の可逆的な相間移動と表面の結晶構造の違いによる分離、および2段階の分離操作により金ナノワイヤーの単離にも成功した。結晶表面の相違による分離技術はナノマテリアルの触媒分野に対しても大きく貢献するものと考えられる。さらに、C18AA によるナノマテリアルの2段階成長法は、ナノマテリアルの形態制御だけでなく、任意の場所からのナノ結晶を成長させるナノ配線技術への発展が大いに期待される。

したがって、

- ① 長さが数  $\mu\text{m}$  の直線的な金ナノワイヤーの合成法の確立
  - ② 結晶面によるナノマテリアルの分離法の開発
  - ③ ②を利用したナノワイヤーの単離
  - ④ 金ナノワイヤーの配列および配線技術の基礎研究
- の当初の目標をほぼ達成できたと考えられる。

#### 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 13 件)

- ① Yoshiro Imura, Hiroko Nakazawa, Emi Matsushita, Clara Morita, Takeshi Kondo, Takeshi Kawai, Characterization of Colloidal Crystal Film of Polystyrene Particles at the Air-Suspension Interface. *J. Colloid Interface Sci.*, **Vol. 336**, No.2, 607-611 (2009).
- ② Yoshiro Imura, Keisuke Matsue, Hiroki Sugimoto, Reizo Ito, Takeshi Kondo, Takeshi Kawai, Ambidextrous Gel Property and pH-Responsive Sol-Gel Transition of Low Molecular Mass Gelator Based on a Long-Chain Amide Derivative, *Chem. Lett.*, **Vol. 38**, 778-779 (2009).
- ③ Takeshi Kondo, Sangchul Lee, Kensuke

Honda, Takeshi Kawai, Conductive Diamond Hollow Fiber Membranes, *Electrochemistry Communications*, **Vol.11**, 1688-1691 (2009).

④ Yoshiro Imura, Masamichi Kawakami, Clara Morita, Takeshi Kawai, Network of polystyrene particle strings fabricated using glass slides with hydrophobic and hydrophilic periodical patterns. *Colloid and Surfaces A*, **Vol.358**, 153-157 (2010).

⑤ Yoshiro Imura, Masanori Kato, Takeshi Kondo, Takeshi Kawai, Strings of Metal Half-Shells Fabricated Using Colloidal Particle Monolayer as a Template. *Langmuir*, **Vol. 26**, No.13, 11314-11318 (2010).

⑥ Clara Morita, Hiroki Sugimoto, Keisuke Matsue, Takeshi Kondo, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Change in Viscosity Behavior of a Normal Organogelator to a Heat-Induced Gelator for a Long-chain Amidoamine Derivative. *Chem. Commun.*, **Vol. 46**, No.42, 7969-7971 (2010).

⑦ Yoshiro Imura, Clara Morita, Hiroshi Endo, Takeshi Kondo, Takeshi Kawai, Reversible Phase Transfer and Fractionation of Au Nanoparticles by pH Change. *Chem. Commun.*, **Vol. 46**, No.48, 9206-9208 (2010).

⑧ Yoshiro Imura, Hiromitsu Tanuma, Hiroki Sugimoto, Reizo Ito, Hiroshi Endo, Clara Morita, Takeshi Kawai, Water-Dispersible Ultrathin Au Nanowire Prepared Using a Lamellar Template of a Long-Chain Amidoamine Derivative. *Chem. Commun.*, **Vol. 47**, No.22, 6380-6382 (2011).

⑨ Clara Morita, Tetsuya Aoyama, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Novel thermo- responsive coloring phenomena in water/surfactant/oil emulsions. *Chem. Commun.*, **Vol. 47**, No.42, 11760-11762 (2011).

⑩ Clara Morita, Hiroki Sugimoto, Yoshiro Imura, Takeshi Kawai, Double-stimuli responsive O/W emulsion gel based on a novel amidoamine surfactant, *Journal of Oleo Science*, **Vol. 60**, No.11, 557-562 (2011).

⑪ Takahiro Ishisone, Hiroshi Endo, Takeshi Kawai, Reversible Dispersion and Aggregation of Ag<sub>2</sub>S Nanoparticles Capped with Azobenzene-Derivatized Alkanethiols. *J. Nanosci. Nanotech.* **Vol. 12**, No.1, 648-655 (2012).

⑫ Yuichi Taniguchi, Hiroshi Endo, Takeshi Kawai, Fabrication of Metal Half-Shells Using Colloidal Particle Monolayer and Their Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *J. Nanosci. Nanotech.* **Vol. 12**, No.1, 451-457 (2012).

⑬ Yoshiro Imura, Clara Morita, Takeshi Kawai, Fractionation of Au nanomaterials using selective adsorption of a long-chain amidoamine derivative. *Chem. Lett.*, No.6, 603-605 (2012).

[学会発表] (計 21 件)

① Takeshi Kawai, Yoshiro Imura, Takeshi Kondo, Straight Ultrathin Gold Nanowires Prepared in Surfactant Organogels, Gold 2009, 2009/7/26-30, Hidelberg,

② Yoshiro IMURA, Clara MORITA, Takeshi KONDO, Takeshi KAWAI, Reversible phase transfer and fractionation of Au nanoparticles by pH change, 23rd Conference on the Europaen Colloid and Intercae Society, 2009/9/7-11, Turkey,

③ 伊村芳郎・森田くらら・田沼広光・河合武司, 長鎖アミドアミン誘導体を用いたナノマテリアルの可逆的な相間移動と分離, 日本油化学会第 48 回年会, 2009 年 9 月 11 日, 名工大

④ 田沼広光・伊藤悠紀・伊村芳郎・河合武司, 長鎖アミドアミン誘導体を用いた極細金ナノワイヤーの室温合成 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

⑤ 北條智史, 伊村芳郎, 河合武司, 極薄シリカで被覆した金ナノワイヤーの作製, 19th MRS Academic Symposium, 2009 年 12 月 8 日, 横浜港プラザ

⑥ 伊村芳郎, 森田くらら, 河合武司, ナノマテリアルの可逆的な相間移動と表面構造の違いによる分離, 日本化学会第 90 回春季年会, 2010 年 3 月 26 日-29 日, 近畿大学

⑦ Takeshi Kawai, Yoshiro Imura, Clara Morita, Hiroshi Endo, Low Molecular Weight Organogelator of a Long-Chain Amidoamine Derivative Acts as Heat-Induced Gel and Soft Template for Ultrathin Gold Nanowires 2010 ECIS, 2010 年 9 月 8 日 Prague

⑧ 遠藤洋史, 田沼広光, 伊藤悠紀, 河合武司 アミドアミン誘導体超分子ゲル界面での極細ナノワイヤー形成と構造制御, 第 59 回高分子討論会, 平成 22 年 9 月 15 日, 北海道大学

⑨ 伊村芳郎, 森田くらら, 田沼広光, 遠藤洋史, 河合武司, 長鎖アミドアミン誘導体による金ナノフラワーの合成, 日本油化学会第 49 回年会, 平成 22 年 9 月 16 日, 北海道大学

⑩ Takeshi Kawai, Clara Morita, Yoshiro Imura Hiroshi Endo, Low Molecular Weight Organogelator of a Long-Chain Amidoamine Derivative Acts as Heat-Induced Gel and Soft Template for Ultrathin Gold Nanowires, NCSS2010, 2010 年 9 月 21 日, Tokyo

⑪ Y. Imura, C. Morita, H. Endo and T. Kawai, Reversible phase transfer and fractionation of nano-materials by difference of crystal facet. NCSS2010, 2010 年 9 月 21 日, Tokyo

⑫ 伊村芳郎, 森田くらら, 河合武司, pH 変化による金ナノマテリアルの可逆的な相間移動と表面構造の違いによる分離, 2010 年色材研究発表会, 2010 年 11 月 5 日, タワーホ

ール船堀

⑬ Takeshi Kawai, Low molecular weight organogelator of a long-chain amidoamine derivative acts as a heat-induced gel and soft template for ultrathin gold nanowire. Pacifichem 2010, 2010/12/17, Hawaii

⑭ Hiromitsu Tanuma, Hiroshi Endo, Takeshi Kawai, Reversible phase transfer and fractionation of Au nano-materials by pH change. Pacifichem 2010, 2010/12/17, Hawaii

⑮ 前澤亜由美・伊村芳郎・森田くらら・遠藤洋史・河合武司、長鎖アミドアミン誘導体による樹枝状 Au ナノワイヤーの合成とサイズ制御、日本化学会第 91 回春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学

⑯伊村芳郎・伊藤悠紀・森田くらら・遠藤洋史・河合武司、金ナノワイヤー両端からの選択的な貴金属成長、日本化学会第 91 回春季年会、2011 年 3 月 26 日、神奈川大学

⑰辻本桂、伊村芳郎、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体を用いた Pd および Pt ナノワイヤーの作製と触媒能、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 8 日、京都大学

⑱伊村芳郎、前澤亜由美、森田くらら、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミン誘導体によるデンドリマー状金ナノワイヤーの合成、第 63 回コロイドおよび界面化学討論会、2011 年 9 月 8 日、京都大学

⑲伊藤直幸、遠藤洋史、河合武司、LB 法を用いたヤヌス金ナノ粒子の作製、2011 年度色材研究発表会、2011 年 11 月 16 日、タワーホール船堀

⑳猿橋友斗、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体を用いた直線状金ナノワイヤーの作製と配向制御、2011 年度色材研究発表会、2011 年 11 月 16 日、タワーホール船堀

㉑伊村芳郎、森田くらら、遠藤洋史、河合武司、長鎖アミドアミン誘導体によるニューロン状およびデンドリマー状金ナノワイヤーの合成、日本化学会第 92 回春季年会、慶應義塾大学、2012 年 3 月 26 日

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

河合 武司 (カワイ タケシ)

東京理科大学・工学部・教授

研究者番号: 10224718