

ナノの花びら：光と空気を利用 水中でナノサイズの金の“花びら”や“プロペラ”を作製する、 環境に優しい“ナノ彫刻”技術を開発

【発表概要】

九州大学 大学院工学研究院の君塚 信夫 主幹教授、副島 哲朗 特任助教らは、金ナノ結晶の成長とエッチング（切削）を同時に進行させる新しい技術（ナノ彫刻法）を開発し、花冠状やプロペラ状など、ユニークかつ複雑な形状を持つプレート状金ナノ結晶（以下「金ナノプレート」）の合成に成功しました。このナノ彫刻法を用いることで、これまで合成が不可能であった複雑な形状の金属ナノ結晶を得ることができ、高活性触媒や高感度バイオセンサーの開発が加速するものと期待されます。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究（CREST）の研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」における研究課題「自己組織化に基づくナノインターフェースの統合構築技術」の一環として行われました。

【発表内容】

金ナノ結晶はナノテクノロジーにおける基幹材料であり、ナノ粒子を中心として高活性触媒、バイオセンシングやイメージングなどに広く応用されています。これら金ナノ材料の性質は、その形状に大きく依存するため、金ナノ材料の形状を制御するための手法開発は大変重要な課題とされ、世界中で活発な研究が進められています。今回、金イオンを光によって還元させ金ナノプレートを成長させる反応と、ナノプレートを空気から水に溶解した酸素（溶存酸素）で酸化して溶解させる（エッチング）プロセスを同時に進行させる、「ナノ彫刻法」という新しい合成手法を開発しました。

従来、金ナノ結晶の合成は、金（ Au^{3+} ）イオンを還元して、0価の金（ Au^0 ）結晶を得る還元反応であり、金イオンの還元析出を界面活性剤などの保護剤を用いて制御することにより、そのサイズや形態を制御する手法がとられています。本研究は、**金ナノ結晶の形成を、①金イオンの還元による析出（集合反応）と②酸化による溶解（解離反応）の2つのプロセスからなる“化学反応を伴う自己組織化現象”と捉え、界面活性剤や有機溶媒を用いずに、水中で光による還元と空气中的酸素を利用した酸化溶解を同時に行う、環境に優しい合成プロセスを開発したものです。**

これにより、**世界ではじめて花びら（花冠）やプロペラ状の形を持つ単結晶の金ナノプレートを合成することに成功しました。**花状の金ナノプレートにおいては、隣り合う花びらの間隔が金原子5個分という、驚くべきシャープな切れ目（クレバス）が作製されており、**ナノ彫刻法は原子レベルの極微界面構造を作り出すための有効な手法となる**ことが明らかになりました。

本研究成果に関する原著論文は、米国化学会誌「*Journal of the American Chemical Society*」で掲載されるに先立ち、オンライン速報版で近日中に公開されます。

<研究の背景>

金は安定な金属であり、空気中の酸素とも反応しないために、美しい金色の金属光沢が永久的に保たれます(例:金メダル、ツタンカーメンのマスク)。一方、金結晶をナノサイズ(1 nm = 10⁻⁹ m)にまで小さくすると、

- 表面プラズモン共鳴により、金色ではなく赤、青、紫、緑の様々な色を示す
- 触媒としての機能を示す

など、バルク(金塊のような目に見えるサイズ)の金とは著しく異なる物性を示すようになります(図1 枠内)。これまでに、棒(ロッド)、ひも(ワイヤー)、立方体(キューブ)、皿(プレート)状など、様々な形状を有する金ナノ結晶が合成され(図1 枠内)、これらは高い活性を有する触媒や、その光学特性を利用したバイオセンサーやイメージング材料など、多方面に応用されています。

現在では、より複雑な構造を有する金ナノ結晶の合成手法の開発が世界中で進められています。近年、“枝分かれ状”、“星状”、“中空型ワイヤー”、“多孔性シート”などの金ナノ結晶が合成されています(図1 枠外)、未だこのような複雑系のナノ結晶を合成するための一般的な指針は得られておらず、この研究領域は発展途上にあります。

金属結晶を酸化反応により切削(エッチング)する手法は、複雑な形態の金属結晶を合成するための有効な方法と期待されます。例えば予め合成された金ナノロッドにエッチング反応を施して長さを短くした報告があります(図2)。複数の金属成分からなるナノ結晶のうち、一方の成分をエッチングにより除去して孔を空けた例もありますが、多くの反応ステップを要するなど、実用的な方法論とはなり得ていません。同じ反応溶液で還元反応と酸化溶解反応(エッチング)の両方を行うことは、より簡便な方法ですが、通常、これらの反応は別々の結晶に対して起こり、ひとつの結晶が成長(還元)し、他の結晶は溶解(酸化)してしまいます。すなわち、エッチング反応を導入しても、複雑な形状を有する金ナノ単結晶を簡便に得ることは実現されていませんでした。

<研究の内容>

従来、金ナノ結晶の合成は、金イオン(Au³⁺イオン)を還元して(電子を与えて)金原子(Au⁰)とする反応により行われます。この還元反応において、界面活性剤や高分子などの化学物質を共存させておくと、反応条件(還元の方法、温度や溶媒など)に依存して“ナノ粒子”、“ナノロッド”、“ナノプレート”などの比較的単純な構造を有するナノ結晶が得られます(図1 枠内)。このように、従来、還元反応のみに着目した研究が進められてきました。

一方、本研究では、**金ナノ結晶の形成を①金イオンの還元による析出(集合反応)と、②酸化による溶解(解離反応)の2つのプロセス、すなわち“酸化還元反応を伴う自己組織化”という新しい切り口で捉えました(図3)**。水中におけるAu(OH)₄⁻イオンの光還元による金ナノ結晶の形成反応と同時に、金ナノ結晶の酸化溶解反応を大気中から水に溶解している酸素(溶存酸素)を用いて行うことが特徴です(図4)。実際には、反応初期にはAu(OH)₄⁻イオンの光還元によるナノプレートの生成が優勢に起こり、反応の後半では後者のエッチング反応が優先的に進みます。これにより、花冠状(図5, 6)やプロペラ状(図7)など、高度で複雑な形状を有する金ナノ材料が簡単に得られました(ナノ彫刻法と命名)。金イオンの還元、金ナノプレートの酸化エッチング反応を促進するために、高分子保護剤であるポリビニルピロリドン(PVP)ならびに臭化ナトリウム(NaBr)を添加していますが、本合成プロセスは、**ピーカーと光源(超高压水銀灯)以外の特別な装置は要らず、水を溶媒とし、界面活性剤や有機溶媒を用いない、環境に優しい手法**といえます。

具体的には、Au(OH)₄⁻、NaBr、ポリビニルピロリドン(PVP)を水に溶かし、これに光を照射するだけの簡便な手法です。金ナノ結晶のナノ彫刻プロセスは、2つのプロセスに大きく分けることができます(図3, 4)。

1. $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ イオンの光還元による金結晶の核形成ならびに金ナノプレートの成長 (Br^- イオンの単分子層ならびにPVPが金ナノプレートの表面に吸着してナノプレート構造を安定化します：図4右)。三角形や六角形の金ナノプレートが形成されます。

ここで、反応初期には金ナノプレートの生成反応(1)が優先的に進み、水中における $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ イオンの濃度が低くなると、次のエッチング反応(2)が優先的に起こり始めます。

2. 水中の溶存酸素による金結晶の酸化(エッチング)。酸化反応により $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^+$ もしくは Au^{3+} イオンとなりますが、これらのイオンは水中に溶解している臭素イオンと臭素錯体(AuBr_2^- や AuBr_4^-)を形成することによって、水に溶解します(図8)。この反応により、金プレートに切れ目(クレバス)が入ります(図5、6)。

これらの反応プロセスにおいて、 Br^- イオンは(1)金ナノプレートの安定化と(2)エッチング反応の両方に関与しますが、これにより、還元反応(集合)と酸化反応(解離)が独立した反応プロセスではなく、相互に影響しあって進行する“協奏的”なプロセスとなっています(図3、4)。このことは、花冠状やプロペラ状など、従来知られていない特殊な形状の金ナノプレート(図5~7)が自発的に形成される(自己組織化される)ためのポイントと考えられます。

このようにして得られた金ナノ結晶は、最大で300nm程度の直径を有する花状の構造を有しています。また、驚くべき事に、隣り合う花びらの間隔はわずか1nmであり、これは金原子5原子分の長さに相当します(図6B)。すなわち、ナノ彫刻によって従来の合成手法では不可能であった、原子レベルの加工が行えることを示しています。花冠の形(花びらの数)はエッチングに関与するNaBrの濃度を変えると、容易に制御することができます(図6A)。また興味深いことに、花状ナノ結晶の他、プロペラの形をした金ナノ結晶も形成されました(図7)。これは、エッチングにより切れ目が入った後、金ナノプレートの成長が側方に進むことによって、立体的な構造が得られたことを示しています。このような3次元構造を有する金のナノプロペラ構造は、これまでに合成例がありませんでした。

<今後の展開>

本成果では、①ナノ彫刻法という新しい金属ナノ結晶と、②花冠状金ナノプレート、それぞれの結晶合成技術について大きな波及効果が期待できます。

① ナノ彫刻法

金属イオンの還元反応による金属ナノ結晶の合成と、金属ナノ結晶の酸化溶解反応をひとつの反応系(フラスコ内)で起こさせることによって、複雑な形状を有する金属ナノ結晶を合成する新しい方法論。本研究により、金属イオンの還元反応(金属ナノ結晶の成長)と金ナノ結晶の酸化溶解反応(エッチング)が協奏的に起こり、反応初期においては還元反応が優先的に進んでナノ結晶が得られるが、しだいに酸化溶解反応が進み、結晶に極微細な切れ目(クレバス)が生じることによって複雑なナノ結晶構造が得られることが明らかとなりました。このナノ彫刻法の原理は、様々な金属ナノ結晶の合成に応用できると考えられ、これまでの合成法では不可能であった、複雑系のナノ構造を創り出すための一般的な方法論になるものと期待されます。金属ナノ材料は、その形状に依存して特性が顕著に変化することから、ナノ彫刻によって、新規な物性を持つ新しい金属ナノ材料が生み出される可能性があります。

② 花冠状金ナノプレート

切れ目（クレバス、エッジ）部分が高いエネルギーを有する表面であることから、高い触媒活性を示す可能性があります。金ナノ結晶は、一酸化炭素の酸化反応などを触媒することが知られていますが、切れ目を増やすことで、より高い活性を示すことが期待されます。

また、表面増強ラマン分光法（SERS）は、金属表面に吸着した分子の構造情報を得る強力な手法であり、DNA の識別などにも利用されています。この SERS において、分析対象の分子を金などの表面（基板）に吸着させて分析を行います。また、ある 2 つの結晶表面が近づくと、その近接部分において強烈な電磁場増強（ホットスポット）が起こり、この作用は目的物質の検出感度を大幅に増大させることが知られています。今回得られた花状金ナノ材料において、花びら同士は 1 nm という極微の距離間隔で近接しているため、多数のホットスポットが存在するものと期待されます。したがって、本手法で得られた花状金ナノ材料を SERS 分析の基板として利用すれば、これまで不可能であった極微量分子の構造分析や同定が行えるものと期待されます。

<掲載雑誌名および論文名>

論文名： “One-Pot Room-Temperature Synthesis of Single-Crystalline Gold Nanocorolla in Water”
(水中における単結晶金ナノ花冠のワンポット・室温合成)

著者： Tetsuro Soejima and Nobuo Kimizuka
(副島 哲朗、君塚 信夫)

掲載雑誌名： *Journal of the American Chemical Society* (アメリカ化学会誌)
(出版社 The American Chemical Society、邦訳：アメリカ化学会)

<用語解説>

【ナノテクノロジー】 ナノメートル (nm、n は 10 億分の 1) のスケールで物質の構造を制御することにより、ナノサイズに特有の現象を発現させ、これを利用した新たな機能を創出する技術の総称です。情報技術や環境、バイオ、材料など、広い範囲で技術革新をもたらすものと期待されています。特に、IT 技術の中心を担う半導体技術や記録技術、光技術など、従来技術の延長では 5～10 年後に集積度や性能の限界を迎えると予想され、ナノテクノロジーがブレークスルーをもたらすものと期待されています。このため、原子・分子レベルでの制御に基づくナノマテリアル開発とその機能設計は重要な課題とされています。

【触媒】 それ自身は特に変化せず、特定の化学反応の速度を速める物質のことを指します。金ナノ結晶の場合、有毒ガスである一酸化炭素 (CO) や、アルコールの酸化反応において非常に高い触媒活性を示すことが知られています。

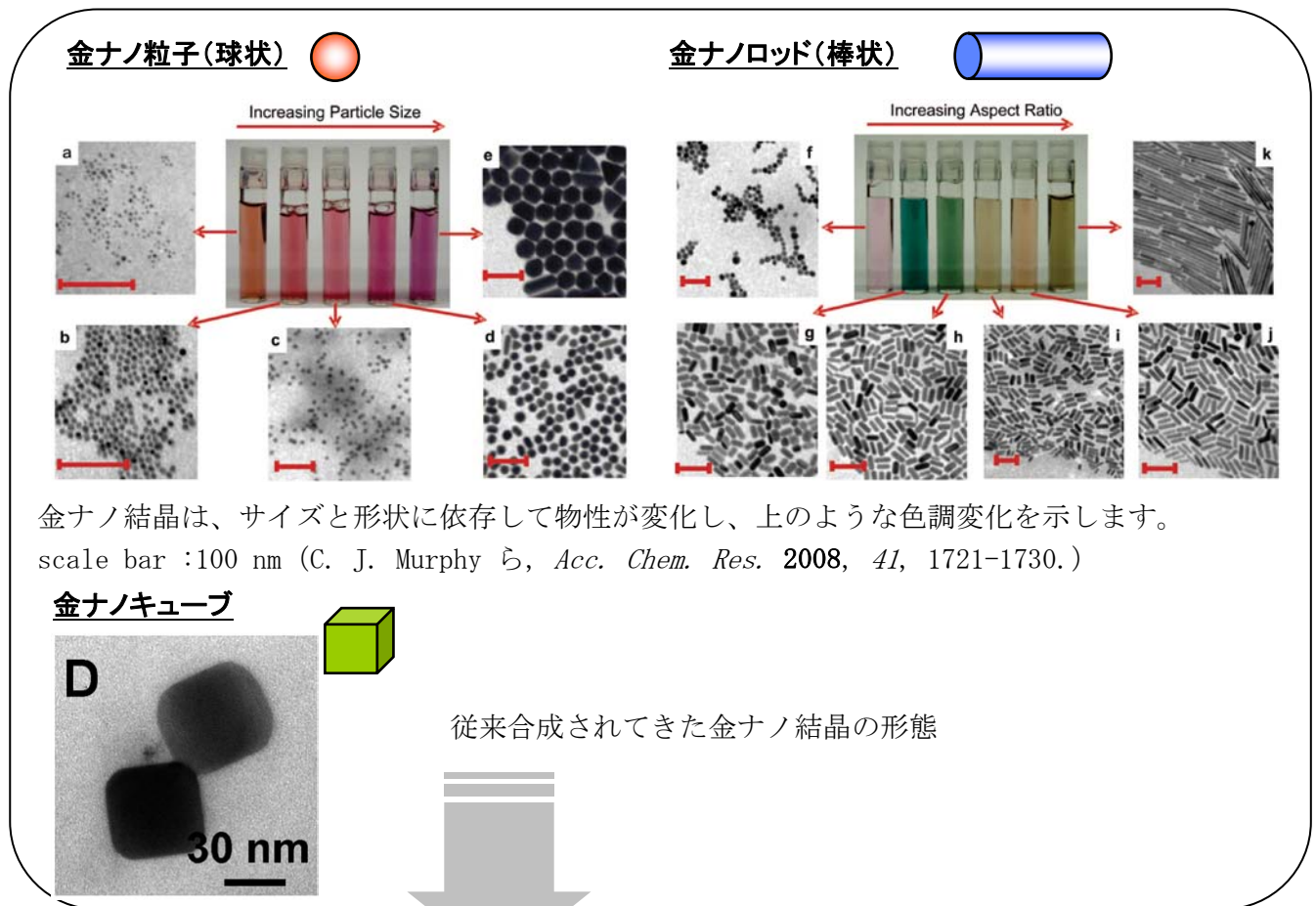
【金イオン】 金イオンには Au^{3+} 、 Au^+ という 2 種類が存在し、今回は Au^{3+} を出発原料として使いました。通常は、これに塩化物イオン (Cl^-) などが結合した AuCl_4^- 錯体として水に溶けています。今回の研究では、溶液の pH を上げることによって、 $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ 錯体に変換しています。この錯体は、光によって容易に還元され、金ナノ結晶が得られることが、私たちのこれまでの研究によって明らかにされています。

【還元反応・酸化反応】 対象としている化学種に電子を与える反応 (例： $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}^0$: e^- は電子を指します) を還元反応、逆に電子を取り去る反応 (例： $\text{Au}^0 \rightarrow \text{Au}^+ + \text{e}^-$) を酸化反応と呼びます。

【ポリビニルピロリドン (PVP)】 水溶性高分子の 1 つで (図 4 右)、金属ナノ粒子の保護剤として広く用

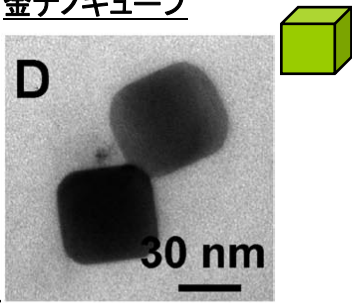
いられています。PVPは金ナノプレート結晶の成長を促進することが知られています。

<参考図>



金ナノ結晶は、サイズと形状に依存して物性が変化し、上のような色調変化を示します。
 scale bar :100 nm (C. J. Murphy ら, *Acc. Chem. Res.* 2008, 41, 1721-1730.)

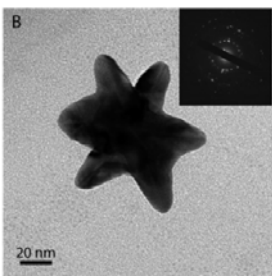
金ナノキューブ



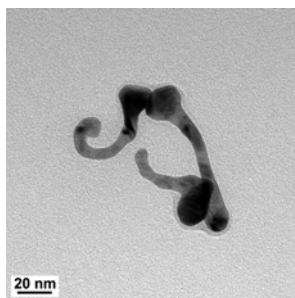
従来合成されてきた金ナノ結晶の形態

現在:より複雑な金ナノ結晶の構造を創る技術の開発・探求

星状



おたまじゃくし状



空洞を有するナノワイヤー

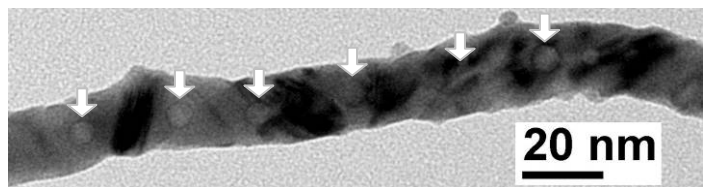
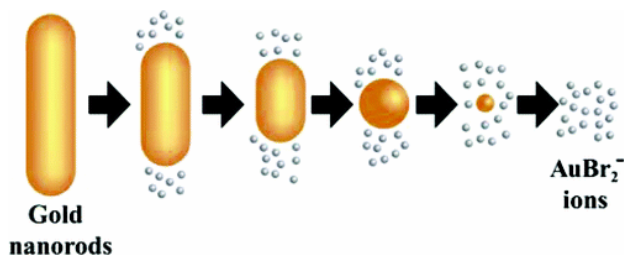


図1. (上)サイズや形状に異存した金ナノ材料の特性変化
 (下)近年になって合成された複雑形状を有する金ナノ結晶の例



従来の報告：還元反応（金ナノ結晶の合成）とエッチング反応が独立に研究されている。事前に合成された金ナノロッドをエッチング反応により削ることはできるが、複雑な形状の金ナノ結晶を合成することはできない。また、合成（還元反応）とエッチング（酸化溶解）の、多段階のプロセスを要するなどの問題がある。

図2. あらかじめ合成された金ナノロッドの酸化溶解反応（エッチング）の例（模式図）

(G. D. Stucky ら, *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 5352.)

従来、金属ナノ結晶に関する研究においては、還元反応によるナノ結晶の成長と、金ナノ結晶の酸化溶解反応がそれぞれ個別に研究されてきました（図2）。本研究では、成長（析出）反応と酸化溶解反応を、集合と解離プロセス、すなわち酸化還元反応を伴う自己組織化現象の素過程と捉え、これらと同じ反応溶液中で行わせました（図3、4）。その結果、両反応が互いに影響を及ぼしつつ（協奏的に）進行すること、すなわちナノプレート結晶の成長（還元反応）に続いて酸化溶解反応が起こり、花冠状やプロペラ状など、ユニークな構造を有する金ナノ結晶がワンポットに（連続的に、ひとつの反応容器で）得られることを明らかにしました（図5～7）。

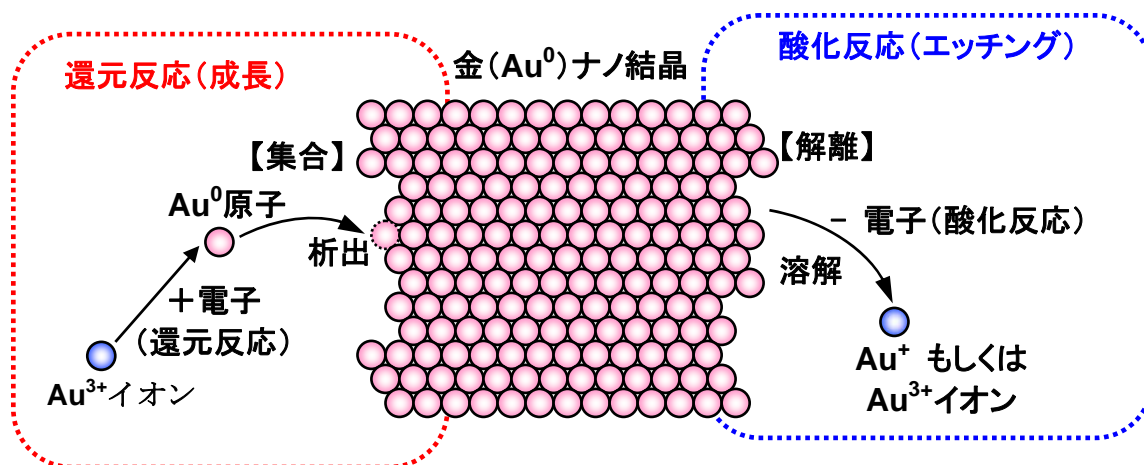


図3. 金ナノ結晶の成長(Au^{3+} イオンの還元・析出反応)と酸化溶解反応

Au^{3+} の還元反応（析出）による Au 結晶の合成と酸化溶解反応を共存させることによって、化学反応を伴いながら原子が集合－解離する“自己組織化”現象と捉えることができる。

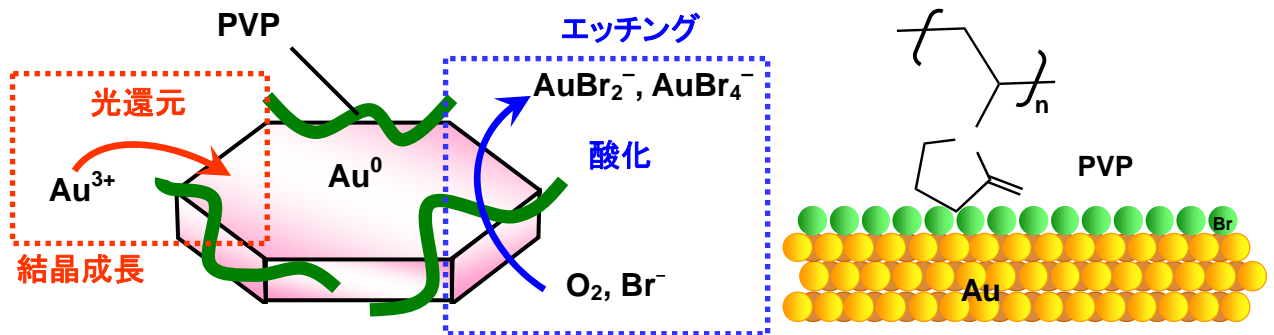


図4. (左) ナノ彫刻法による金(Au)ナノ結晶の合成(模式図)
 (右) 金ナノシート表面におけるBrの吸着単分子層の形成とPVPの吸着模式図

今回開発されたナノ彫刻法においては、以下の各プロセスが協奏的に起こり、反応時間の経過に伴って還元反応、酸化反応がそれぞれ優先的に起こることが分かりました。

- ① $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ イオンの光還元による Au^0 種の生成とその集合によるナノプレート結晶の成長
- ② PVP および Br^- イオンの吸着・保護効果によるナノプレート状結晶の安定化
- ③ 水中に溶けている酸素 (O_2) と Br^- イオンによる Au^0 の酸化溶解反応 (図8)

この過程から、形成されたナノプレートがエッチングされることによって花冠状、プロペラ状など、特異な形状を有する金ナノ構造体が得られました。

このように、ナノ彫刻法は、ナノ結晶界面における動的な集合-解離プロセスを自己組織化現象として捉え、これらを協奏的に行わせるという、新しい発想に基づく方法論です。今後、様々な金属ナノ結晶に応用を進めることによって、今までにない新しい“複雑系”ナノ結晶の開発に結びつくものと期待されます。

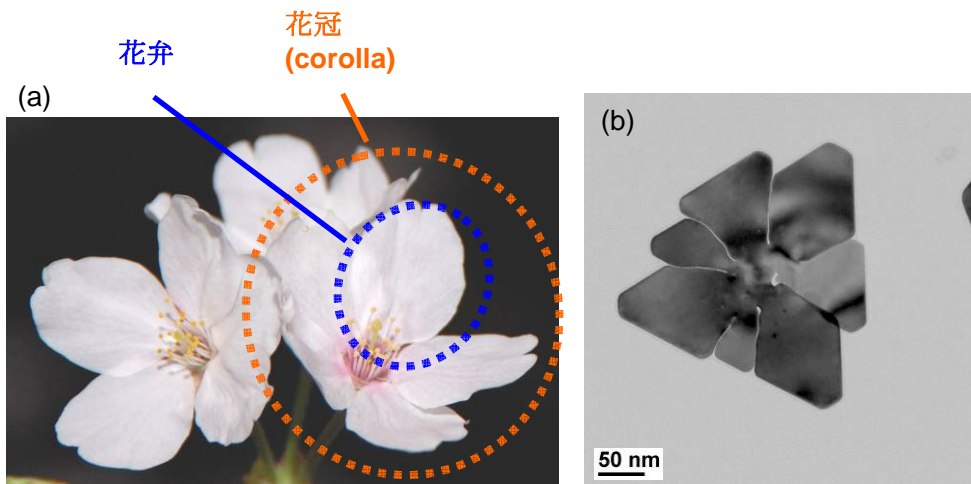
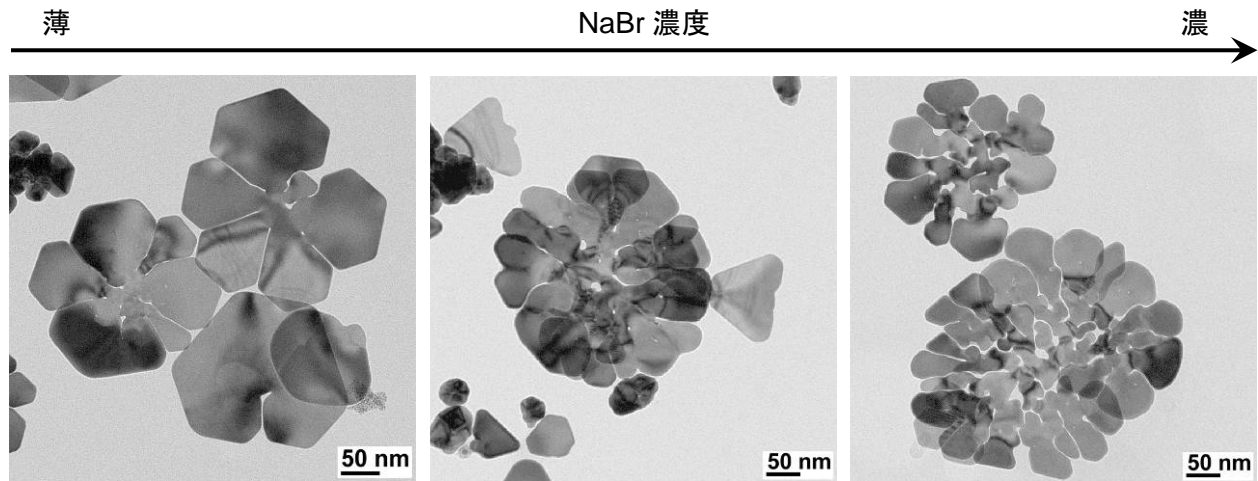


図5. (右)花冠と花卉 右:花冠状の金ナノ結晶(Nanocorolla)

A



B

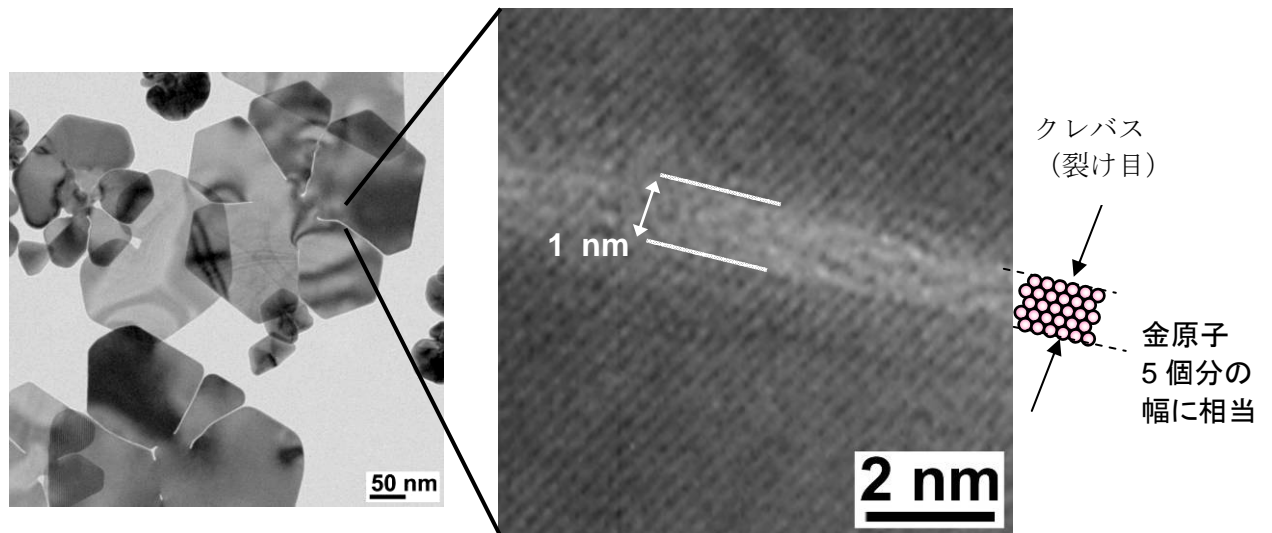


図6. ナノ彫刻によって得られた花冠状金ナノプレートならびにクレバスの電子顕微鏡写真

- (A) ナノ彫刻法によって得られる花冠状金ナノプレート。NaBr 濃度が高くなると、エッチング箇所が増えるためにナノ結晶への切れ込みが多くなり、より複雑な形状が得られます。
- (B) 隣り合う花弁の間隔は1 nm。これは“金原子5個分”に相当するもので、ナノ彫刻によって原子レベルの極微界面が形成されることが分ります。このような界面は、高いエネルギーをもち、触媒機能や SERS におけるホットスポットを与えるものと期待されます。

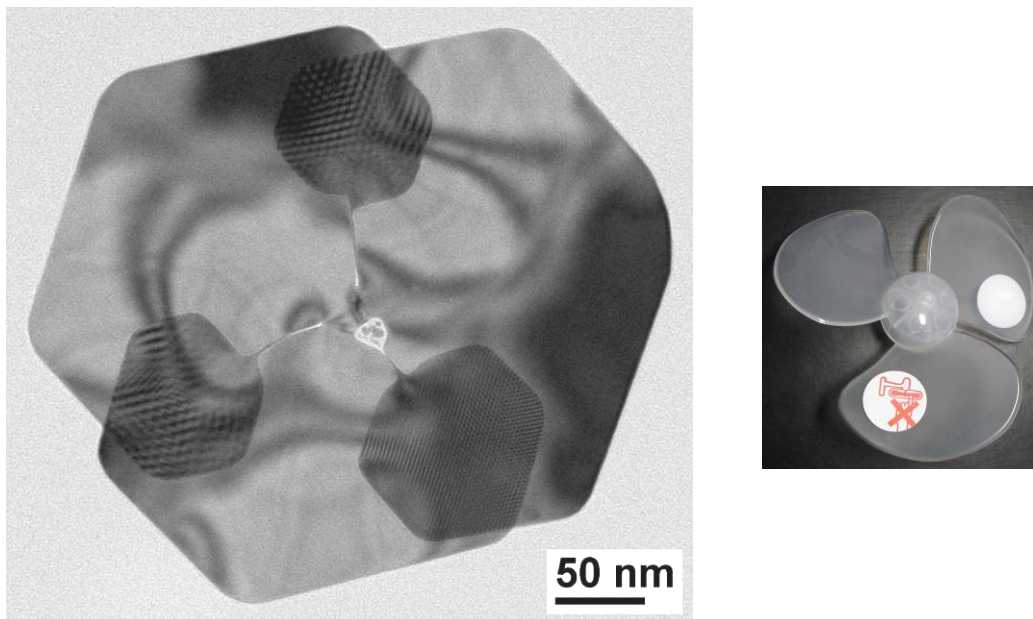


図7. ナノ彫刻によって得られるプロペラ状の金ナノプレート（単結晶）

花冠状金ナノプレートの他、図7に示すようなプロペラ状金ナノプレートも得られます。

花卉同士が重なりあっている箇所に縞模様が見えますが、これはモアレ縞と呼ばれ、このプロペラ全体が1つの単結晶としてできていることを示します。プロペラのような3次元構造は、エッチングが進行した後、エッジ部位に $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ イオンの光還元による金原子の成長が引き続いて起こるために形成されます。このことは、ナノ彫刻において、酸化溶解反応と還元反応（結晶成長）が協奏的に（同時に）進行していることを示しています。

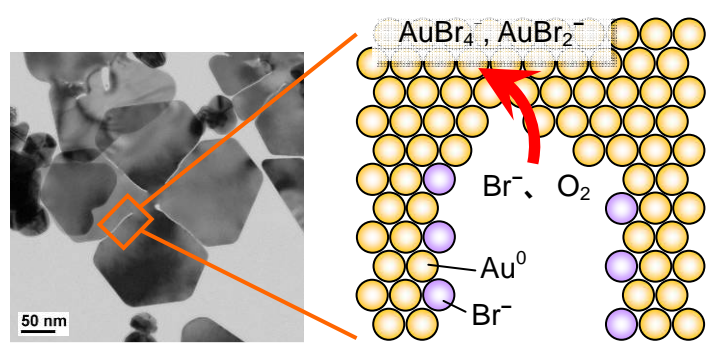


図8. 酸化溶解反応(エッチング)の模式図
(金ナノプレートの表面に吸着した Br^- イオンは省略)

花冠状およびプロペラ状ナノ結晶における裂け目構造は、金ナノプレートの端から溶存酸素 (O_2) による酸化溶解反応が進行し、 Au 結晶が $\text{Au}^{\text{I}}\text{Br}_2^-$ や $\text{Au}^{\text{III}}\text{Br}_4^-$ イオンしてエッチングされるために形成されます。切れ目の間隔が原子レベル (1 nm) の狭さであることは、不安定なエッジ面の面積をなるべく減らそうとして、表面の原子が動くためと考えられます。すなわち、表面・界面において、原子はかなり自由に動き回ることができ、独特な形状の金ナノ結晶が自然に（自己組織的に）形成されます。

<お問い合わせ先>

【研究に関すること】

君塚 信夫 (キミヅカ ノブオ)

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 主幹教授

Tel : 092-802-2832 Fax : 092-802-2838

E-mail : n-kimi@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

副島 哲朗 (ソエジマ テツロウ)

九州大学 大学院工学研究院 応用化学部門 特任助教

Tel : 092-802-2834 Fax : 092-802-2838

E-mail : t-soe@mail.cstm.kyushu-u.ac.jp

【JSTの事業に関すること】

廣田 勝巳 (ヒロタ カツミ)

科学技術振興機構 イノベーション推進本部 研究領域総合運営部

〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル

Tel : 03-3512-3524 Fax : 03-3222-2064

E-mail : crest@jst.go.jp

【報道担当】

深堀 成吾 (フカホリ セイゴ)

九州大学 広報室 広報係長

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

Tel : 092-642-2106 Fax : 092-642-2113

E-mail : koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

科学技術振興機構 広報ポータル部

〒102-8666 東京都千代田区四番町5 番地3

Tel : 03-5214-8404 Fax : 03-5214-8432

E-mail : jstkoho@jst.go.jp