# 金属アセチリド錯体の光および熱分解を用いた 金属ナノ粒子1次元配列の作成

# 分子科学研究所 西條純一, 西信之

#### ナノ粒子の1次元配列

 ナノ構造の基本要素
 ・伝導・光学特性・エネルギー移動などへの興味 フォトニック結晶としての光伝達,非線形光学効果, 量子ドット,単電子トランジスタ,表面プラズモンを 介したエネルギー移動等

主な作成法

- ・ナノ粒子間の相互作用による自己集積
- ・基板等の1次元構造への集積

・通常行われる基板等の1次元構造への集積の模式図

#### CNTなどのワイヤ上への集積



利点:粒径のそろった粒子の集合体が容易にできる

#### 問題点 ・ 欠陥・ 過剰 集積 が 起き やす い



#### 逆側からの発想: 元から1次元であるナノワイヤの ナノ粒子列への変換



(還元性の配位子)

・元が1次元であるため,確実に1次元化

・過剰集積部分や粒子のいない欠陥部分は存在しない

原料である錯体に要求される特質

# 金属イオンと、還元性を持つ配位子からなる → 金属ナノ粒子の析出のため

2. 異方的な結晶構造 → ナノワイヤ化するため

3. できれば配位子は重合してほしい → ワイヤ形状を強固に保つ

1,3はまさに金属アセチリド錯体(M-C=C-R)の特徴 異方性の強いアセチリド錯体は何かないか?

#### 実証に最適な錯体:金属フェニルアセチリド

#### 非常に異方的であると考えられている結晶構造





#### Ag-C≡C-Ph (左) and Cu-C≡C-Ph (右) (粉末X線より推定されている結晶構造) S. S. Y. Chui et al., *Chem. Eur. J.*, **2005**, 1739

## 作成直後のM-C≡C-Ph結晶





Ag-C≡C-Ph ナノロッド 100 nm × 1 μm

Cu-C≡C-Ph ナノワイヤ 30 nm × 数 µm

Ag-C≡C-Ph → 1次元配列の原料としては太く短いため, 再結晶によりナノワイヤ化を目指す

#### Ag-C = C-Phナノロッドの再結晶

Ag-C≡C-Ph: 溶媒に不溶で, 再結晶は出来ないといわれている → 可溶な錯体に変換・再重合することで再結晶



再結晶によりナノワイヤを作ることの利点:

再結晶条件により結晶サイズ=ワイヤ径を変えることができる

# 再結晶後のAg-C≡C-Ph結晶





希釈溶媒: EtOH 平均ワイヤ径: 39 nm 希釈溶媒:2-PrOH 平均ワイヤ径:70 nm

・再結晶によりナノワイヤ化 ・ワイヤ径は溶媒によりコントロール可能

# 再結晶溶媒とAg-C≡C-Phワイヤ径との関係



・極性の高い溶媒ほど細い傾向
・30-100 nm程度の間で制御可

#### ・Cu-C≡C-Phの場合



・四核錯体の溶解度が高く、液滴状の高濃度溶媒として分散後に
 急速に析出するため、ボール状のナノロッド集合体として析出
 → 現時点では再結晶せずそのままナノワイヤとして使用

# Ag-C≡C-Phナノワイヤの分解による ナノ粒子1次元集合体の作成



・熱・光のいずれでもナノ粒子の1次元集合体を作成可能

・粒子径は紫外光照射時間である程度の制御が可能

さらに高温での加熱



高温での加熱では分解後に有機物が融解するためナノ粒子が拡散してしまうが、光照射と組み合わせることで粒子を1次元配列として基板上に固定することが可能



析出しているのは確かに銀ナノ粒子

#### Ag-C = C-PhのUV 照射による電気伝導度の変化



・粒子の成長に伴い抵抗率は単調に減少

# Cu-C = C-Phナノワイヤの分解による ナノ粒子1次元集合体の作成



・光による分解は非常に進みにくい

(光伝導性でエネルギーが分散されることによると思われる)

・長時間の加熱では、粒子同士が融合していく (原子が銀より小さく軽いため動きやすいため)

#### Cu-C = C-Phの加熱による電気伝導度の変化



Ag-C≡C-Phの場合と異なり、抵抗率は二段階で落ち込む
 → 粒子の析出と融合

# ここまでのまとめ

ナノワイヤの分解により、欠陥や過剰集積のない
 1次元ナノ粒子集合体が作成可能なことを実証

- Ag-C = C-Ph
   ワイヤ径と粒子径を制御した1次元ナノ粒子列
   UV/熱を組み合わせ、ナノ粒子列を基板上に固定
- •Cu-C≡C-Ph

熱分解によりナノ粒子列を生成 ナノ粒子は1次元的に融合する傾向がある

# 拡張: 配位子を変えることでの構造の制御

・配位子が有機物:置換基などで修飾した配位子を用いることで, ワイヤーの形状を変えられるはず

・Ag-C≡C-Ph-招u:さらに径の細いワイヤ(15-20 nm前後)

•Ag-C≡C-Ph-Me<sub>3</sub>:さらに径の太いワイヤ(100-500 nm 前後)

Ag-C≡C-Ph-<sup>n</sup>Bu:溶媒に可溶なワイヤ(径は30-80 nm前後)

#### Ag-C = C-Ph-4-Me: 特異な形状

#### Ag-C = C-Ph-Meの再結晶によるヘリカルリボン生成



EtOH, 1-BuOHからの再結晶でらせん状にねじれたリボン
 らせんのピッチはリボン幅が広いほど長い

#### Ag-C≡C-Ph-Me: 再結晶溶媒を変えるとナノワイヤに



#### 1-PrOHから再結晶



・ピーク位置は全く変わらない

・ピーク位置は全く変わらない ・リボンは高角で顕著に弱く

#### 光照射によるナノ粒子集合体への変換



らせん形状を保ったまま, ナノ粒子の集合体へ変換可能

まとめ

Ag-C = C-Ph-Meは再結晶でヘリカルリボン状の構造に

- ・らせん構造を保ったままナノ粒子集合体へ変換可能
- ・再結晶溶媒によりワイヤ/ヘリカルリボンと外形が変化
- ・UV-VIS, XRDともワイヤ/リボンでほとんど変化はない
  - → 局所的な構造はワイヤ/リボンとも同じ