

平成30年6月15日現在

機関番号：14602

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04608

研究課題名(和文) マイクロ空間を利用した複合酸化物ナノ粒子の結晶成長メカニズムの解明

研究課題名(英文) Crystal growth mechanisms of mixed oxide nanoparticles

研究代表者

原田 雅史 (HARADA, MASAFUMI)

奈良女子大学・生活環境科学系・准教授

研究者番号：90314525

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：混合フェライトナノ粒子は混合する金属元素の組み合わせにより、多様な磁気特性が発現する。5種類の金属を用いて混合フェライトナノ粒子(MFe₂O₄, M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn)をマイクロ波照射により合成し、構造解析を行うとともに磁化を測定して各混合フェライトナノ粒子の磁気特性を比較した。さらに混合フェライトナノ粒子のスピンル構造内のカチオンの分布の仕方を定量的に調べ、結晶構造と磁気特性との関連について検討した。

研究成果の概要(英文)：Spinel ferrites are a class of compounds of general formula MFe₂O₄ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn), which are of great interest for their remarkable magnetic properties. Spinel ferrite nanoparticles have been synthesized by microwave irradiation, and their structural and magnetic properties have been investigated by using XRD, XPS, HRTEM, EELS, EXAFS, and SQUID measurements. Furthermore, since the particular properties of ferrite nanoparticles are strictly related to the distribution of cations between octahedral and tetrahedral sites in the spinel structure, EXAFS measurements have been used to determine quantitatively the distribution of cations in the nanoparticle.

研究分野：コロイド化学

キーワード：ナノ粒子、マイクロ波合成、複合酸化物ナノ粒子、混合フェライト、磁化曲線、結晶成長、X線吸収微細構造、構造解析

1. 研究開始当初の背景

(1) マイクロリアクターは、数 μm ~ 数百 μm の空間で化学反応を行う装置として知られている。マイクロリアクターには従来の大きな反応装置には見られない特徴があり、反応試験や物質合成の時間短縮のみならず新規の化学プロセスの研究開発に実用化されており大きな期待が寄せられている。マイクロリアクターやマイクロミキサーなどのマイクロ空間を利用した有機合成や生体関連物質の合成などの研究開発には長い歴史があるが、マイクロ空間が半導体やナノ粒子合成の反応場として利用されるようになったのは近年になってからである。本研究ではこの点に着目し、マイクロ波加熱とマイクロリアクター技術を組み合わせた協奏的な反応場を利用した効率的なナノ粒子の液相化学合成プロセスの開発を目指す。

(2) マイクロ波加熱を用いる水熱合成法やポリオール法などの液相化学合成法は、貴金属や酸化物ナノ粒子のサイズ、形状や分散性を容易に制御できる合成法として広く知られていて、すでに新規機能性を有するナノ粒子の研究開発に実用化され、大きな期待が寄せられている。そこで、マイクロ波加熱を利用して有機分子配位子(アミンやカルボン酸)で保護された粒子サイズや形状の揃った酸化物ナノ粒子 (CoO , NiO , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 等) を迅速に合成し、系統的に合成条件を変化させて、サイズや形状の異なるナノ粒子を合成する手法を確立することは重要である。さらに複合酸化物ナノ粒子 (例えば、スピネル型 MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) を効率的に合成し、HRTEM, XRD, XPS, EELS, in-situ EXAFS, in-situ SAXS 法を用いて複合酸化物ナノ粒子の構造 (粒径、形態、分散性) と粒子成長メカニズムを決定し、結晶構造と磁気特性との関連を解明する。

2. 研究の目的

(1) 高温加熱反応による貴金属ナノ粒子の合成と構造解析

マイクロリアクターを用いた液相中での高温加熱反応で、高分子に保護された貴金属ナノ粒子 (Pt , Pd , Rh , Ru 等) ならびに合金ナノ粒子 (Pt/Pd , Pt/Rh , Pt/Ru 等) を合成し、UV 測定、HRTEM 観察ならびに EXAFS 測定を用いて、得られた貴金属ナノ粒子の構造解析を行う。仕込みの金属濃度、加熱方法 (マルチモードのマイクロ波照射、シングルモードのマイクロ波照射)、用いる反応溶媒や反応温度の違いが、貴金属ナノ粒子の粒径や分散性に及ぼす影響を詳細に調べる。

(2) マイクロ波急速加熱による複合酸化物ナノ粒子の合成と磁気特性

オレイルアミン(OAm)、オレイン酸(OA)、トリオクチルホスフィンオキシド(TOPO)のような有機分子配位子に保護された酸化物

ナノ粒子 (CoO , NiO , Fe_3O_4 , Mn_3O_4 等) ならびに複合酸化物ナノ粒子 (スピネル型 MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) の合成を行い、得られた生成物の HRTEM 観察, XRD 測定, XPS 測定, EELS 測定, in-situ EXAFS 測定による構造解析と、振動試料型磁力計 (VSM) 測定あるいは SQUID 測定による磁性の評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 高温加熱反応による貴金属ナノ粒子の合成と構造解析

マイクロ波を照射することで金属イオン ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, PdCl_2 , $\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) の還元を行い、PVP に保護された Pt , Pd , Rh , Ru , Pt/Pd , Pt/Rh , Pt/Ru 合金ナノ粒子を合成した。エチレングリコールとグリセリンを溶媒として用いた場合の反応温度はそれぞれ 471 K, 523 K (溶媒の沸点に対応する) とした。マイクロ波照射は、出力 700W のマルチモードの合成装置または出力 275W のシングルモードの合成装置 (バッチ合成ならびにフロー合成) を用いた。特に PdCl_2 が出発原料の場合は少量の HCl を添加することで完全に溶媒に溶解させた。金属ナノ粒子の金属濃度は 10 mM とした。得られた金属ナノ粒子の粒径や分散性に及ぼす反応温度の影響を詳細に調べるために、UV 測定、TEM 観察ならびに EXAFS 測定を行った。

(2) マイクロ波急速加熱による複合酸化物ナノ粒子の合成と磁気特性

オレイルアミン、オレイン酸、トリオクチルホスフィンオキシドが溶解した 1-ドデカノール溶液に出発原料の金属錯体 (アセチルアセトナート塩) を添加後、マイクロ波を 20 分間 (あるいは 60 分間) 照射して、溶媒の沸点近傍 (250) で複合酸化物ナノ粒子 (混合フェライトナノ粒子 MFe_2O_4 , $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) を合成した。仕込みの金属組成比は $\text{M:Fe} = 1:2$ とした。マイクロ波照射は、出力 275W のシングルモードのマイクロ波合成装置を用いて行った。また、粉末 X 線回折 (XRD)、高分解能透過型電子顕微鏡 (HRTEM) 観察、電子線回折 (ED)、電子線エネルギー損失スペクトル (EELS) 測定および EXAFS 測定による構造解析と、VSM 測定あるいは SQUID 測定による磁性の評価を行った。なお、EXAFS 測定は、高エネルギー PF の BL-9C にて、M-K 吸収端 ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$) と Fe-K 吸収端を室温、透過法で行った。

4. 研究成果

(1) 高温加熱反応による貴金属ナノ粒子の合成と構造解析

モノメタル Pt , Pd , Rh , Ru ナノ粒子では、反応溶媒の沸騰条件下、10 min のマイクロ波照射により金属イオンは全て還元され、金

属 - 金属結合のみを有するナノ粒子が形成された。得られたナノ粒子のサイズや分散性は、エチレングリコールとグリセリン溶媒を用いた場合には大きく異なる傾向が見られた。

Pt/Rh(1/1)合金ナノ粒子の場合は、TEM 観察から、バッチ合成と比ベフロー合成では粒径が小さく、狭い粒径分布が得られた(Fig. 1)。また、Pt - L₃ と Rh - K EXAFS スペクトルの結果から粒子内部に Pt - Pt, Rh - Rh 結合以外に Pt - Rh 結合が存在することが示され合金化していることが分かった。それぞれの結合の配位数から、個々の粒子は cluster-in-cluster 構造をとることが明らかとなった。

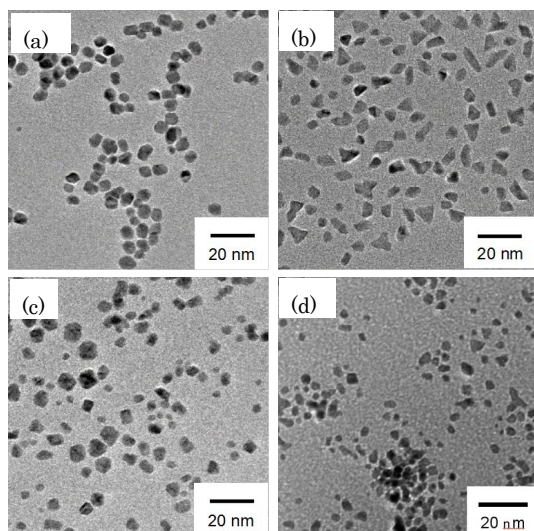


Fig.1. TEM images of (a) Pt, (b) Rh, and the corresponding Pt/Rh(1/1) bimetallic nanoparticles produced by (c) batch synthesis and (d) flow synthesis.

(2) マイクロ波急速加熱による複合酸化物ナノ粒子の合成と磁気特性

HRTEM 観察 (Fig. 2) から、合成して得られた CoFe_2O_4 ナノ粒子は平均粒径約 3.9 nm の均一な粒子であった。ED 測定と XRD 測定から、立方晶系 ($Fd\bar{3}m$) のスピネル構造を有し、結晶子径を算出すると 3.2 nm 程度であった。 CoFe_2O_4 ナノ粒子以外の混合フェライトナノ粒子の場合も粒子径は約 3~4 nm 程度で、スピネル構造を保持していた。Fig. 3 に合成して得られた混合フェライトナノ粒子の室温での VSM 測定の結果を示す。 ZnFe_2O_4 ナノ粒子の磁化曲線では、ほとんど磁化が現れなかったことから、反強磁性体であるか、または小さく現れた磁化から磁性をわずかに持っていることが考えられる。一方、 MnFe_2O_4 , CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 ナノ粒子は強磁性体の磁化曲線のような s 字型のループを描くが、バルクでは現れるヒステリシスや残留磁化を持たないナノ粒子特有の磁化曲線である。これより、これら混合フェライトはバルクでは強磁性体であるが、ナノ粒子になると外部から磁場がかけられると磁化が現

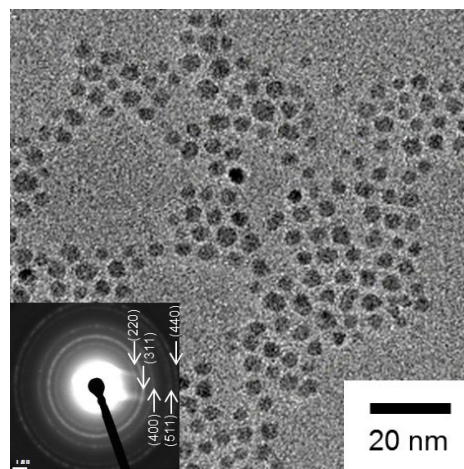


Fig.2. TEM image and electron diffraction pattern of CoFe_2O_4 nanoparticles prepared by single-mode MW irradiation.

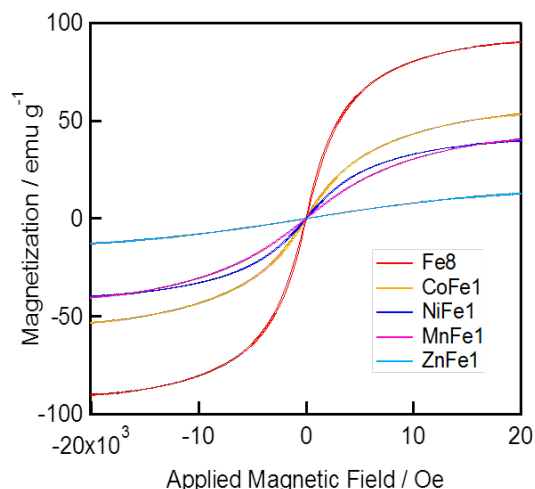


Fig.3. Magnetization curves at room temperature of MFe_2O_4 nanoparticles ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Fe}$).

れ、磁場が取り除かれると磁化が失われる超常磁性を示すと考えられる。超常磁性は磁場の感受性が非常に優れているが、磁気モーメントは常磁性的に振る舞うため、 $\pm 20\text{kOe}$ の印加磁場の範囲で行った VSM 測定からは磁化の飽和は観察されなかった。

さらに磁化の温度依存性を考察するために、 CoFe_2O_4 ナノ粒子の SQUID 測定 (Fig. 4) を行った。室温 (300K) では強磁性体の磁化曲線のような s 字型のループを描くが、バルクでは現れるヒステリシスや残留磁化を持たないナノ粒子特有の磁化曲線であり、VSM 測定の結果と一致した。一方、5K ではヒステリシスや残留磁化を有し、零磁場冷却 (ZFC) と磁場中冷却 (FC) における磁化の温度依存性で見られるブロッキング温度 (約 110K) に対応している。今後は Co 以外の混合フェライトナノ粒子の SQUID 測定を進める予定である。

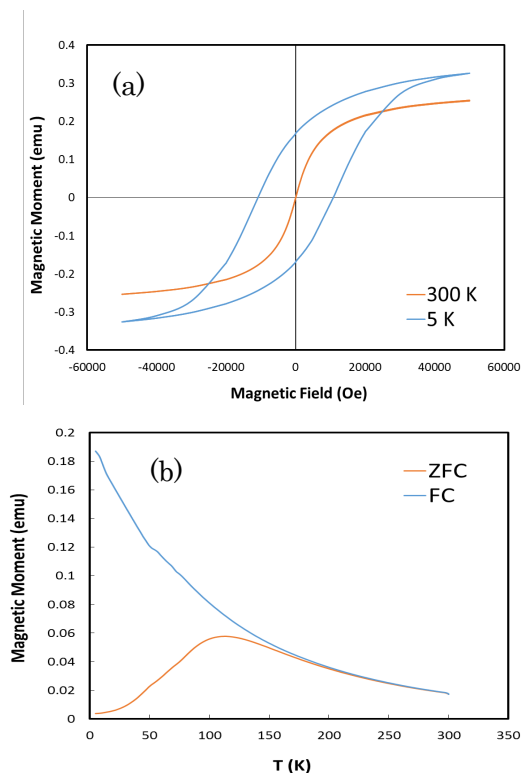


Fig.4. (a) Hysteresis loops at 5 K and 300 K and (b) temperature dependence of the magnetization curves in an applied field of 500 Oe of 4 nm CoFe_2O_4 nanoparticles.

次に、 CoFe_2O_4 ナノ粒子の Co-K ならびに Fe-K 吸収端でのフーリエ変換後のスペクトルを Fig. 5 に示す。Co-K 吸収端では、2.5 周辺に大きなピークが、また 3.2 周辺に肩ピークが現れた。これより Co^{2+} は A サイト（四面体）と B サイト（八面体）のどちらにも存在することが示唆された。また、Fe-K 吸収端においても、2.5 周辺のピークと 3.2 周辺のピークが観察されたことから、 Fe^{3+} が A サイトと B サイトのどちらにも存在することが分かった。このことから、混合スピネルであると推測された。そこで、詳細な構造を決定するために、EXAFS のカーブフィッティング法を用いて解析を行い、構造パラメータ（配位数、結合距離等）を算出した。そこで得られた構造パラメータを用いて反転度 x の値を推測したところ、Co-K 吸収端と Fe-K 吸収端ともに $x = 0.6$ となった。この結果は、バルクのコバルトフェライトについて報告された反転度とも一致した。同様に、他のフェライトナノ粒子の EXAFS スペクトルと磁化曲線の形状から、原子の配置の仕方（反転度）の異なる混合スピネル構造であることが明らかとなった。

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）

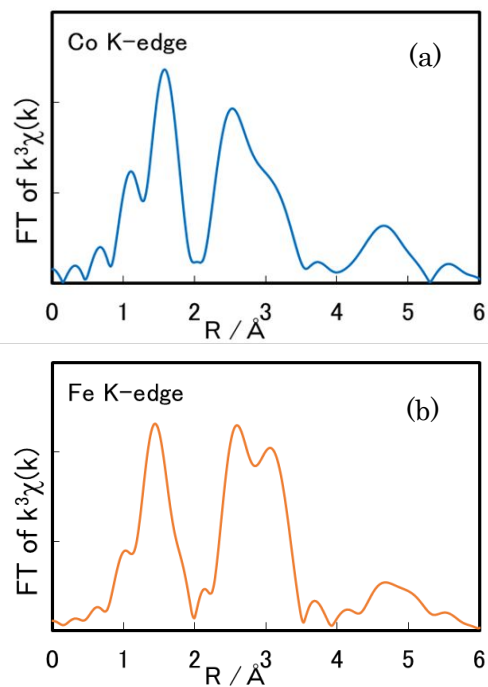


Fig.5. Fourier transforms of (a) Co K-edge and (b) Fe K-edge EXAFS spectra for CoFe_2O_4 nanoparticles.

〔雑誌論文〕(計2件)

C. Cong, S. Nakayama, S. Maenosono, and M. Harada

“Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Pt/Pd and Pt/Rh Bimetallic Nanoparticles in Polymer Solutions Prepared by Batch and Continuous-Flow Processing.”

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 57, pp. 179-190 (2018).

DOI: 10.1021/acs.iecr.7b03154

M. Harada and C. Cong

“Microwave-Assisted Polyol Synthesis of Polymer-Protected Monometallic Nanoparticles Prepared in Batch and Continuous-Flow Processing.”

Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 55, pp. 5634-5643 (2016).

DOI: 10.1021/acs.iecr.6b00991

〔学会発表〕(計7件)

桑 雅子, 原田雅史, 佐藤良太, 寺西利治, “複合フェライトナノ粒子の EXAFS 構造解析と磁気特性”, 第 20 回 XAFS 討論会, じばさんびる(姫路市), 2017 年 8 月

原田雅史, 桑 雅子, 中川あすみ, 佐藤良太, 寺西利治, “複合酸化物ナノ粒子の構造と磁気特性”, 2016 年度量子ビームサイエンスフェスタ(第 34 回 PF シンポジウム), つくば国際会議場(エポカルつくば), 2017 年 3 月

桑 雅子, 原田雅史, 佐藤良太, 寺西利治, “マイクロ波加熱を用いた酸化物ナノ粒子の迅速合成と構造解析”, 日本油化学会第 55 回年会, 奈良女子大学, 2016 年 9 月

M. Kuwa, M. Harada, R. Sato, and T. Teranishi
“Microwave-Assisted Synthesis of Transition-metal Oxide Nanoparticles.”
2nd International Conference of Polyol Mediated Synthesis (IC-PMS2016), Hikone, July 11-13 (2016).

桑 雅子, 原田雅史, 佐藤良太, 寺西利治,
“マイクロ波加熱を用いた酸化物ナノ粒子の迅速合成と構造解析”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月

中山彩也香, 池上梨沙, 原田雅史, “マイクロ波急速加熱による二元金属ナノ粒子の合成と構造解析”, 日本化学会第 96 春季年会, 同志社大学京田辺キャンパス, 2016 年 3 月

原田雅史, 中山彩也香, 池上梨沙, “マイクロ波加熱を用いた貴金属ナノ粒子の合成と構造解析”, 量子ビームサイエンスフェスタ(第 33 回 PF シンポジウム), つくば国際会議場(エポカルつくば), 2016 年 3 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

原田 雅史 (HARADA, Masafumi)
奈良女子大学・生活環境科学系・准教授
研究者番号: 9 0 3 1 4 5 2 5