

平成21年 6月26日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19310063

研究課題名（和文） 形状制御された有機-無機ハイブリッドナノ結晶のサイズ効果

研究課題名（英文） Size-effects in morphology controlled hybrid nanocrystals

研究代表者

名嘉 節 (NAKA Takashi)

独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・首席研究員

研究者番号：30344089

研究成果の概要：亜臨界および超臨界水熱合成法を用いて合成された酸化物ナノ結晶は、結晶性が高く有機分子による *in-situ* 表面修飾により表出する結晶面や粒形をコントロールすることができる。このように結晶形状制御された試料を用い、これまで明らかになっていない有機-無機（主に酸化物）ハイブリッドナノ結晶の構造およびその電子状態のサイズおよび表出表面 (morphology) 効果を明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	8,700,000	2,610,000	11,310,000
2008年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,100,000	4,230,000	18,330,000

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：クラスター・微粒子

1. 研究開始当初の背景

酸化物結晶のサイズ効果は、金属ナノ粒子と比較してほとんど調べられていない。恒川等による酸化物ナノ結晶のサイズ効果に関する先駆的な研究では、金属ナノ粒子と異なりセリア (CeO₂) や BaTiO₃ などの酸化物ナノ粒子はサイズの減少に伴い格子定数は増大することが明らかになっている。特に、相転移を伴う酸化物ナノ結晶の物性は、サイズだけではなく表出する結晶面や粒形に強く依存する。したがって、いまだにナノレベルの酸化物結晶の物性が明らかになっていない理由は、サイズと粒形の両方を制御した粒子が得られなかったことによる。

共同研究を行っている東北大阿尻研究室では、超臨界水熱場を用い単に酸化物ナノ結晶ばかりではなく、その表面に有機分子を化学修飾した有機-無機ハイブリッドナノ結晶を合成する技術を開発している。超臨界水熱ナノ粒子合成法と *in-situ* 表面修飾法を組み合わせることにより、最近、張等は、世界で初めて表出する結晶面を制御したセリアナノ結晶を合成することに成功した。この方法は、テーラーメイドナノ粒子合成法と呼ばれ、酸化物結晶のサイズと粒形の両方を制御できるという優れた技術である。この方法は、臨界点(374°C, 22.1MPa)の近傍で水の物性（密度、誘電率、溶解度など）が大きく変化すること

を巧みに利用している。有機物とナノ粒子の原料である金属塩を超臨界水中で反応させると、表面に有機物が化学結合した酸化ナノ粒子が合成できる。このようなナノ粒子は溶媒中に完全分散するという応用上非常に重要な特質がある。

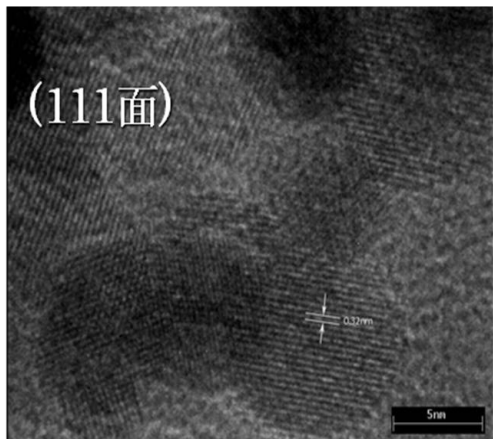
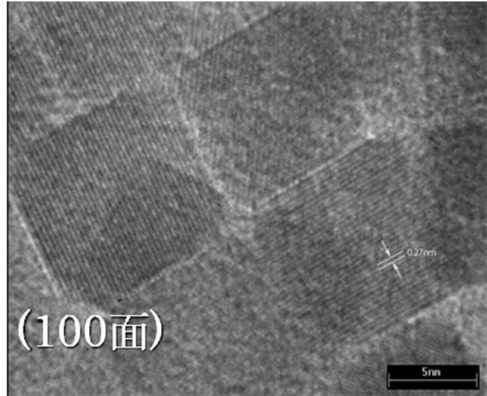


図1 in-situ 表面修飾法により形状（表出結晶面）制御された CeO_2 ナノ結晶の HR-TEM 像。上は表面修飾剤有で、下は無の場合。右下は 5nm を示すものさし

2. 研究の目的

このように、超臨界水熱合成により作製されたサイズと粒形を制御した有機-無機ハイブリッドナノ結晶を用い結晶構造と物性に対するナノサイズ効果を明らかにすることが本研究の目的である。それにより、ナノ結晶の物性理解にブレークスルーをもたらすと同時に、高圧熱水中での酸化物表面と有機分子の反応や結合機構に関する基礎的な解明につながると考える。

3. 研究の方法

(1) 有機-無機ハイブリッドナノ結晶のサイズおよび粒形制御法の精緻化

セリアナノ粒子で成功したテラーメードナノ粒子合成法を用いて、下記の物質のナノ粒子を合成した。

イオン結晶： CeO_2 , ZrO_2 （強弾性）

磁性体： Co_3O_4 （反強磁性）、 CoO （反強磁性）、 Fe_3O_4 （強磁性）、 Fe_2O_3 （強磁性）

誘電体： BaTiO_3 （強誘電性）

回分式超臨界水熱合成は、ナノ結晶合成条件の探索および少量合成に適した合成法である。張らのテラーメードナノ結晶合成法はこの方法を用いているが、セリア以外の上記物質のナノ結晶合成条件を精緻に求めた。表面修飾剤はヘキサ酸などの炭素数の異なるカルボン酸を用いて、形状およびサイズをコントロールしたナノ結晶を合成した。

表面修飾有機分子を金属塩溶液と混合後に回分式反応管に封入し、電気炉で高温高压状態に保持する。室温へクエンチした後ナノ結晶を遠心分離等で回収し乾燥した。合成過程では、反応時に有機分子を導入すると、活性の高い面にも結合するため、表出する面の選択度をコントロールできる。結晶サイズの制御は、温度・圧力をコントロールし、溶媒である水の溶解度などの物性を変化させることによっても制御できる。

(2) 酸化物ナノ結晶の構造評価

構造と粒形を評価する。高分解能 TEM (HR-TEM) により表出面を同定する。熱天秤および示差熱分析計(TG-DSC)で表面に結合している有機物の量と結合エネルギーを見積もり、結晶サイズと粒径との相関を明らかにした。フーリエ変換赤外分光 (FT-IR) により結合有機分子同定および結合状態を評価した。

(3) 酸化物ナノ結晶のサイズ・粒形効果(物性)

酸化物で最もよく調べられているセリアの場合、結晶構造のサイズ効果は 10nm 以下から顕著になる。粒形をそろえたサイズが 2-15nm のセリアナノ結晶の結晶構造を評価し、恒川らの実験とシミュレーション結果を検証・比較検討した。また、Ce の価数のサイズ効果も同様に、10nm 以下から 3 価が出現し始めるため、Ce の 4f 電子に関連する磁気モーメントを SQUID 測定で求め、定量的な Ce イオンの価数を評価を行った。その際、熱天秤で見積もったナノ粒子（コア結晶）の質量を用いた。また、微視的な方法として X 線吸収分光(XAS)による検証を行い、サイズおよび表面修飾分子量に対する Ce イオンの価数の変化を求めた。

(4) セリア以外の物質における物性のサイズ効果

反強磁性体のサイズ効果をスピネル型結晶構造をもつ Co_3O_4 （転移温度が約 30K）でサイズ効果を調べた。結晶相およびサイズ等を表面修飾剤として導入した有機分子によ

り制御することを試みた。

(5) 有機分子による結晶表面の結合状態とその効果（結晶構造、電子状態）の解明

有機-無機ハイブリッドナノ結晶では、無機結晶表面に有機分子が化学結合的に安定な結合を有している。実験結果により見出された有機分子の表面結合量に対する結晶構造・物性変化の出現を、スラブモデルで検証した。

4. 研究成果

(1) 酸化物ナノ結晶のサイズと表出結晶面の制御

超臨界および亜臨界水熱合成と in-situ 表面修飾法を組み合わせることにより、 CeO_2 、 Co_3O_4 、 CoO 、 Fe_3O_4 、 BaTiO_3 、 CoAl_2O_4 のナノ結晶化に成功した。 CeO_2 では、上記合成法に加え温度圧力などを制御することにより、表面修飾剤を導入しない条件下で、結晶サイズを 2-15nm に制御することができた。表面修飾分子の有無による結晶形状や物性変化を測定することが可能となった。 Co 酸化物は修飾用の有機分子種と反応温度を組み合わせることにより、生成物である無機相を CoO か

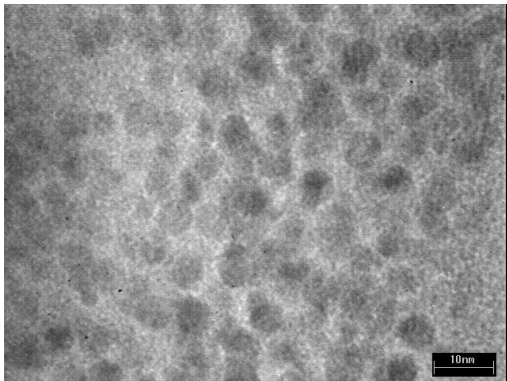


図2 (上)超臨界水熱合成した CoAl_2O_4 ナノ結晶の TEM 像。(右下) 有機溶媒中に分散したナノ結晶分散液。(左下) 乾燥状態の”コバルトブルー” ナノ結晶

Co_3O_4 にコントロールすることができた。

BaTiO_3 の場合は、出発物質である Ba と Ti 酸化物の溶解度を調整することにより単相化できることを明らかにした。また、正方晶と立方晶を含んだ数ナノメートルのナノ結晶を合成することに成功した。コバルトブルー（顔料）として知られている CoAl_2O_4 のナノ結晶化とその溶媒への高分散性を世界で初めて達成した（図2）。

(2) ナノ結晶の価数変化と表面修飾の相関

セリア(CeO_2)ナノ結晶のサイズ効果に関して、上述したように物性研究に耐えうるレベルの試料が得られた。恒川等により見出されているような、結晶サイズの減少に伴い格子定数が増大する傾向は、表面修飾の有無により大きく異なっている。格子定数がサイズの減少に伴い増大する試料は、同時に Ce イオンの価数の変化が起きていることを XAS, SQUID および EELS 測定により明らかにした。これまで、いくつかの格子定数や価数のサイズ依存性が報告され、定量的に異なる振る舞いの原因が大きな議論点となっていた。これは、表出表面の状態と結晶内部の電子状態に強い相関があることを明確に示しており、酸化状態が表面修飾分子によりコントロールできることを世界で初めて示した結果である。下記に示すように、同様な価数変化は他の酸化物ナノ結晶でも観測されている。

(3) 反強磁性体 Co_3O_4 のサイズおよび磁場効果

1930年代から理論的に指定されていた反強磁性体のナノサイズ効果は、これまで NiO などの転移温度が室温よりはるかに高い物質で研究されていたために、上記 CeO_2 のようにサイズの減少に伴い電子状態（酸化状態等）が変化する可能性を無視していた。 Co_3O_4 の場合は、転移温度が 32K と低温であり、常磁性状態でも室温以下である。したがって、 NiO で危惧されていたような高温での結晶成長によるサイズ増大は起こらない。また、モルミリングによる粉碎試料を用いていたため結晶中に欠陥が多く、サイズの分布も 40%以上と大きかった。本研究で合成に成功したような結晶性が高く形状をそろえたナノ結晶の合成が望まれていた。

形状を立方体あるいは直方体に保ったままサイズをコントロールした反強磁性ナノ結晶 Co_3O_4 に関して、磁化および格子定数の測定を行った。100nm 結晶はバルクとほぼ同じ格子定数を持つが、磁化率の振る舞いもバルクと同様反強磁性的である。一方、25nm 結晶は、バルクと同じ磁気転移点 32K で強磁性成分が現れることが分かった（図3）。同時に、約 10K に磁化の極大が現れる。格子定数はバルクと比べ 0.8%増加しており、それ

と同時に、常磁性磁気モーメントが7%以上も増大している。

バルク試料と同様に、室温以下で比較的小さな強磁性成分が観測されたが、サイズの減少に伴い残留磁化 M_r の大きさは増大している。詳細な磁化の磁場依存性を測定することにより、 M_r はバルクの反強磁性転移温度 $T_N=32\text{K}$ と $T_I=10\text{K}$ で異常を示している。常磁性成分の磁化率 χ は反強磁性転移温度で極大を示す。5テスラまでの外部磁場に対する転移温度 T_N と T_I への効果は対照的である。 T_N は磁場に対して一定であるのに対して、 T_I は減少し3テスラ以上では観測できる最低温度の2K以下になっている。

以上の結果はサイズ現象に伴い、バルクとは異なる磁気状態が出現していることを明確に示唆しており、Kodama 等が理論で提唱している副格子数の増大に関連している可能性がある。今後、微視的な磁気プローブを用いた検証に取り組むためにグラムオーダーの試料の増量に取り組む必要がある。

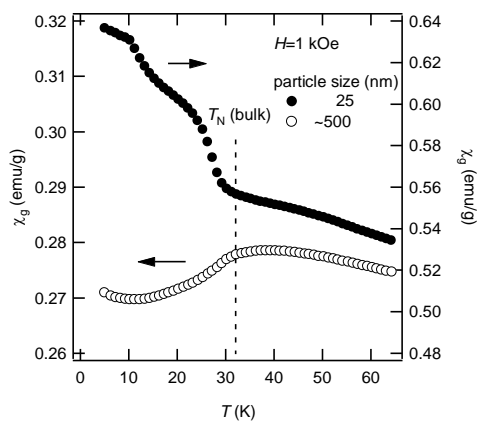


図3 Co_3O_4 ナノ結晶の磁化の温度変化。白丸(黒丸)は粒径が100nm(25nm)のデータ

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 6 件)

- ① T. Mousavand, T. Naka, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, S. Takami, T. Nakane, A. Matsushita, T. Adschiri, "Crystal size and magnetic field effects in Co_3O_4 antiferromagnetic nanocrystals", *Physical Review B*, 79, 144411 (1-5) (2009) 査読有.
- ② S. Ohara, T. Mousavand, T. Sasaki, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, "Continuous production of fine zinc oxide nanorods by hydrothermal synthesis in supercritical water", *Journal of Materials Science*, 43, 2393-2396 (2008). 査読有

- ③ M. Atashfaraz, M. Shariary-Niassar, S. Ohara, K. Minami, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, "Effect of titanium dioxide solubility on the formation of BaTiO_3 nanoparticles in supercritical water", *Fluid Phase Equilibria*, 257, 233-237 (2007). 査読有
- ④ D. Rangappa, T. Naka, A. Kondo, M. Ishii, T. Kobayashi, T. Adschiri, "Transparent CoAl_2O_4 Hybrid Nano Pigment by Organic Ligand-Assisted Supercritical Water", *Journal of the American Chemical Society*, 129, 4426-4429 (2007). 査読有
- ⑤ T. Mousavand, J. Zhang, S. Ohara, M. Umetsu, T. Naka, T. Adschiri, "Organic-ligand-assisted supercritical hydrothermal synthesis of titanium oxide nanocrystals leading to perfectly dispersed titanium oxide nanoparticle in organic phase", *Journal of Nanoparticle Research*, 9, 1067-1071 (2007). 査読有
- ⑥ T. Mousavand, S. Ohara, M. Umetsu, J. Zhang, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri, "Hydrothermal synthesis and in situ surface modification of boehmite nanoparticles in supercritical water", *The Journal of Supercritical Fluids*, 40, 397-401 (2007). 査読有

[学会発表] (計 8 件)

- ① 名嘉 節, T. Mousavand, 中根茂行, 佐藤康一, 伊藤正寛, 阿尻雅史, 「スピネル型酸化物 Co_3O_4 ナノ結晶のサイズ効果」, 日本物理学会年会, 2009年3月28日(立教大学, 東京池袋キャンパス).
- ② T. Naka, T. Mousavand, D. Rangappa, K. Sato, S. Ohara, M. Umetsu, T. Nakane, T. Adschiri, "Cobalt Spinel Oxide Nanocrystals Synthesis under Sub-and Supercritical Hydrothermal Condition", IUMRS-ICA2008, 2008年12月11日(名古屋国際会議場, 名古屋市).
- ③ 伊藤正寛, 名嘉 節, 張静, 金子賢治, 川添良幸, 阿尻雅文, 「有機分子修飾セリアナノ粒子の物性変化の関する第一原理計算」, 化学工学会第40回秋季大会, 仙台, (2008.9.24-2008.9.26).
- ④ 樋高英嗣, 小原和也, 李紅, 名嘉 節, 北條大介, 南 公隆, 有田稔彦, 高見誠一, 阿尻雅文, 「超臨界水熱合成による金属・合金ナノ粒子の合成」, 化学工学会第40回秋季大会, 日本, 仙台, (2008.9.24-2008.9.26).

- ⑤ 名嘉 節, 張 静, 阿尻 雅文, 「超臨界水熱場を用いたセリアナノ粒子の合成と価数転移」, 第 48 回高圧討論会, 倉吉市, (2007. 11. 21-2007. 11. 23).
- ⑥ 名嘉 節, 「超臨界セリアナノキューブの結晶および電子構造特性」, 平成 19 年度化学系学協会東北大会, 2007 年 9 月 21 日 (山形大学).
- ⑦ 南 公隆, 上田 裕, 張 静, 大原 智, 名嘉 節, 阿尻 雅文, 「超臨界水熱合成による有機無機ハイブリッドナノ微粒子の創生と完全分散」, 化学工学会第 39 回 秋 季 大 会 , 北 海 道, (2007. 9. 13-2007. 9. 15)
- ⑧ 名嘉 節, 阿尻 雅文, 大原 智, 「形状制御された有機-無機複合ナノ粒子の超臨界水熱合成とサイズ効果」, 第 39 回 化 学 工 学 会 秋 季 大 会 , 札 幌 市, (2007. 9. 13-2007. 9. 15).

[図書] (計 1 件)

- ① 名嘉 節, 有田稔彦, 阿尻雅史, 「第 2 章 3 節 超臨界合成法によるサイズおよび粒形制御」, 『エレクトロニクス・光材料用途におけるナノ粒子の表面処理、分散凝集制御と活用術』, pp. 43-48 (情報技術協会、2007 年刊) .

6. 研究組織

(1) 研究代表者

名嘉 節 (NAKA TAKASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・材料ラボ・主席研究員
研究者番号：30344089

(2) 研究分担者

中根 茂行 (NAKANE TAKAYUKI)
独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料研究センター・主任研究員
大沼 繁弘 (ONUMA SHIGEHIRO)
財団法人電気磁気材料研究所・主任研究員
研究者番号：50142633
南 公隆 (MINAMI KIMITAKA)
国立大学法人東北大学・原子分子材料高等研究機構・助教
研究者番号：80415794
佐藤 康一 (SATO KOICHI)
国立大学法人東北大学・多元物質科学研究所・産学官連携研究員
研究者番号：90399387

(3) 連携研究者

なし