

平成22年4月9日現在

研究種目：若手研究（B）
研究期間：2008～2009
課題番号：20760505
研究課題名（和文） 強磁場湿式めっきによる鉄属遷移金属の形態制御ナノロッド膜の形成
研究課題名（英文） Formation of nano-rod films of iron-group transition metals via wet plating in a strong magnetic field
研究代表者
八木 俊介 (YAGI SHUNSUKE)
京都大学・工学研究科・助教
研究者番号：60452273

研究成果の概要（和文）：本研究により、強磁性体鉄属金属ならびにその合金ナノ粒子の電気化学的成形法を確立した。このプロセスを強磁場下で行うことにより、その形状を球状からロッドあるいはワイヤ状に変化させることができた。このプロセスはナノオーダーで形状を制御する新しい手法として期待できる。

研究成果の概要（英文）：An electrochemical formation process of ferromagnetic iron-group metal or alloy nanoparticles was established through the present work. The shape of the iron-group metal or alloy nanoparticles was changed from sphere to rod or wire by conducting the synthesis process in a strong magnetic field. This process is expected as a novel shape-control method on a nanoscale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,600,000円	780,000円	3,380,000円
2009年度	800,000円	240,000円	1,040,000円
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000円	1,020,000円	4,420,000円

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属生産工学

キーワード：組織制御

1. 研究開始当初の背景

強磁性体金属ナノロッド膜は、高密度磁気記録媒体としての応用はもちろんのこと、局在表面プラズモン共鳴を利用するプラズモニクスの分野からも注目されており、現在、スパッタリング、蒸着法などの乾式法による作製に研究の主力が注がれている。

2. 研究の目的

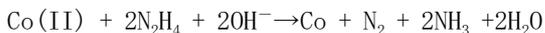
本研究は、液相還元法による金属ナノ粒子作製の研究と、強磁場中でのナノ粒子配列制御の研究に着想を得て、強磁場中で湿式めっきを行うことにより、基板上に析出する鉄族金属核の形状磁気異方性による磁場方向への優先成長と、基板上での規則配列化を利用し、金属ナノロッドが基板上に規則的に配列

した構造を有する膜の作製法に関する研究を行う。

3. 研究の方法

強磁場中で電気化学的に強磁性金属を析出させることにより、強磁性体金属ナノロッド膜を形成する。すなわち、本プロセスは(1)電析した鉄族金属核の規則配列化と、(2)電析した金属の磁場方向への優先成長を利用するものである。

例えばコバルトナノロッド膜を形成するための具体的な方法は以下の通りである。まず、金属塩溶液、還元剤溶液の2種類の溶液を用意し、これらを混合させることでコバルトナノ粒子核を合成する。金属塩溶液は塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 0.10 M、水酸化ナトリウム (NaOH) を 1.4 M 含む EG 溶液 27 mL である。核形成剤として塩化白金酸六水和物 ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を加える場合は、この溶液にあらかじめ加えておく。一方で、還元剤溶液はヒドラジン-水和物 ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) を 1.0 M、 NaOH を 0.6 M 含む EG 溶液である。これらの溶液は窒素バブリングにより脱気を行いながら 353 K に昇温させ混合し、反応を開始させる。この系におけるコバルトナノ粒子核の析出反応は以下であると考えられる。



単純にこの反応だけでは、コバルトナノ粒子しか合成できないが、この反応を強磁場中にて行うことにより、コバルトナノロッド膜を形成することができると期待される。

4. 研究成果

本研究により、強磁性体鉄属金属ならびにその合金ナノ粒子の形成法を確立した。具体的には、まず、水晶振動子マイクロバランス (Quartz Crystal Microbalance: QCM) 法と、サイクリックボルタンメトリー (Cyclic Voltammetry: CV) を組み合わせ、鉄属金属ナノ粒子、そしてその合金ナノ粒子の析出電位を測定した。この方法を用いれば、熱力学データに乏しい有機系溶媒中における金属の析出電位を直接知ることができる。さらに、溶媒の電位窓 (安定な電位領域) の近傍、あるいはその外の電位に金属の析出電位があった場合にも、その電位を精度良く測定することができる。例えば、図1は塩化コバルトエチレンジアミン溶液中で測定したサイ

クリックボルタモグラムである。点線はポテンショスタットを用いた通常のボルタモグラムであり、実線はQCMを用いて測定したコバルトの析出 (溶解) 重量変化から求めたボルタモグラムである。点線で示す通常のボルタモグラムでは、 $-1.0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 付近から EG の還元分解に起因すると思われる電流がみられる。この電流が大きいため、コバルトの析出電流を観察することが困難である。しかしながら、実線で示すQCMを併用して求めたボルタモグラムでは、コバルトの析出電流と溶解電流の情報のみが含まれているため、溶媒が分解する条件でも正確に酸化還元電位を推定することができる。このボルタモグラムについて詳しく見ていくと、還元電位方向に電位を走査させた場合、 -0.98 V よりも卑な電位でコバルトが析出し始めていることが分かる。電位を -1.3 V まで走査させ電極表面全体をコバルトで覆った後、酸化電位方向に電位を走査させると -0.85 V までコバルトの析出電流がみられた。さらに電位を酸化電位方向に走査させると、コバルトの溶解電流が観察された。このことより、本系でのコバルトの酸化還元電位はおおよそ $-0.85 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ であることがわかる。また、コバルトの析出反応に対する過電圧は、コバルトの表面よりも、もともと水晶振動子基板にスパッタリングされていた金の表面の方が大きく、コバルトの析出反応に対する触媒活性は、金よりもコバルトの方が高いことが明らかとなった。

このようにして、他の金属種についても析出電位と、反応溶液中における混成電位を測定し、ナノ粒子形成条件の最適化を行った。さらに、最適化を行った鉄属金属ナノ粒子の形成プロセスを、10T の強磁場中で行うこと

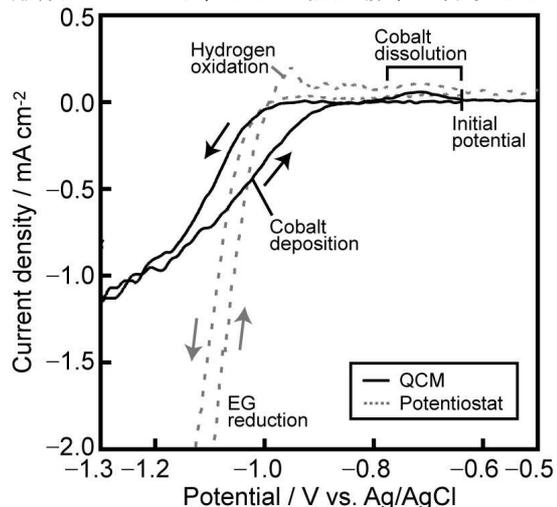


図1 0.050 M CoCl_2 、0.50 M N_2H_4 、1.0 M NaOH を含む EG 溶液中において測定したサイクリックボルタモグラム。初期電位は $-0.64 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ 、初期電位走査方向は還元電位方向、電位走査速度は 1 mV s^{-1} である。

により、通常球状で得られるナノ粒子の形状をロッド状に変化させることができた(図2)。そして、強磁場による形状制御の効果は、金属核の析出速度に大きく依存することが分かった。すなわち、アスペクト比の大きなナノワイヤを形成するためには、金属核の析出速度の小さな条件で反応を進行させることが重要であると考えられる。強磁場によるもう一つの効果として期待される、ナノロッドの規則配列化については今回うまく発現させることは出来なかったが、ナノサイズの鉄属遷移金属およびその合金の形状の制御には成功したと言える。

本研究の方法はナノサイズ金属の新しい形状制御法として今後大いに期待でき、2009年9月7日に国内で特許を出願した。

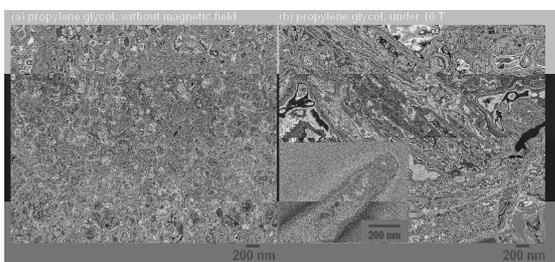


図 2. プロピレングリコールを主溶媒として用いて合成した(a)コバルトのナノ粒子と、(b)10Tの強磁場印加条件下で合成したコバルトナノロッドの電子顕微鏡像。

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4件)

1. S. Yagi, M. Kawamori, and E. Matsubara, "Electrochemical QCM Study of the Synthesis Process of Cobalt Nanoparticles via Electroless Deposition", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, E1-E3 (2010).
 2. M. D. L. Balela, S. Yagi, and E. Matsubara, "Room-Temperature Synthesis of Cobalt Nanoparticles by Electroless Deposition in Aqueous Solution", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 13, D4-D6 (2010).
 3. M. D. L. Balela, S. Yagi, Z. Lockman, A. Aziz, A. Jr. Amorsolo, and E. Matsubara, "Electroless Deposition of Ferromagnetic Cobalt Nanoparticles in Propylene Glycol", *J. Electrochem. Soc.*, 156, E139-E142 (2009).
 4. S. Yagi, H. Nakanishi, T. Ichitsubo, and E. Matsubara, "Oxidation-State Control of Nanoparticles Synthesized via Chemical Reduction Using Potential Diagrams", *J. Electrochem. Soc.*, 156, D321-D325 (2009).
- [学会発表] (計5件)
1. 河盛誠、八木俊介、市坪哲、松原英一郎、"非水溶媒を用いた金属ナノ粒子合成プロセスの EQCM 法による解析"、資源素材学会、第6回 学生および若手研究者研究発表会、2009年12月、京都
 2. Shunsuke Yagi, Hidetaka Nakanishi, Mary Donnabelle L. Balela, Tetsu Ichitsubo, and Eiichiro Matsubara, "Electrochemical Consideration of the Synthesis of Nanoparticles by Electroless Deposition", The 216th ECS Meeting, October 4 to 9, 2009, Vienna, Austria
 3. 河盛誠、八木俊介、市坪哲、松原英一郎、"液相還元法による Co-Ni 合金ナノ粒子の作製"、電気化学秋季大会、2009年9月、東京
 4. 八木俊介、Mary Donnabelle L. Balela、河盛誠、市坪哲、松原英一郎、"鉄族金属ナノ粒子の液相合成と強磁場による形状制御"、資源素材学会秋季大会、2009年9月、北海道
 5. S. Yagi, H. Nakanishi, E. Matsubara, S. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Hosoya, and Y. Matsuba, "Formation of Cu Nanoparticles from Aqueous CuO Suspension by Liquid-Phase Reduction", The 59th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, September 7 to 12, 2008, Seville, Spain

〔産業財産権〕

○出願状況（計 1 件）

名称：強磁性金属ナノ構造体の製造方法、強磁性金属ナノファイバーならびにそれを用いたはんだ、シート材および磁気記録媒体

発明者：八木俊介、松原英一郎

権利者：国立大学法人京都大学

種類：特許

番号：特願 2009-205679

出願年月日：平成 21 年 9 月 7 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

八木 俊介 (YAGI SHUNSUKE)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：60452273

(2) 研究分担者

無し

(3) 連携研究者

無し