

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月5日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2009～2012

課題番号：21241023

研究課題名（和文）サイズ・形状・粒子間距離を制御した磁気ナノ結晶多粒子系の機能特性

研究課題名（英文）Morphology-controlled hybrid nanocrystals: single particle and cooperative phenomena.

研究代表者

名嘉 節（NAKA TAKASHI）

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員

研究者番号：30344089

研究成果の概要（和文）：ナノ粒子あるいはクラスターと呼ばれる大きさが十万分の1ミリメートルの微結晶を合成する独自の技術を用い、サイズ、形状、表面等を制御した無機ナノ結晶・クラスターとそれを埋め込んだ構造体が示す特異な性質を調べた。表面に脂肪酸などが結合した場合や、磁気ナノ結晶（クラスター）が埋め込まれた構造体の場合には、構造や磁気、光学的な性質が大きく変調されることを見出し、その発現機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

We conducted comprehensive studies of crystallographic and electronic properties on organic-inorganic hybrid nanoparticles (HNPs), and nano-structured materials consisted of the HNPs. Spectroscopic and crystallographic investigations revealed their anomalous properties result in surface-core and inter-particle interactions in the HNPs.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	10,400,000	3,120,000	13,520,000
2010年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2011年度	6,200,000	1,860,000	8,060,000
2012年度	6,000,000	1,800,000	7,800,000
年度			
総計	36,100,000	10,830,000	46,930,000

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（ $\text{CeO}_2$ ）や $\text{BaTiO}_3$ 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。酸化物ナノ結晶の機能特性は、サイズだけではなく表出する結晶面（粒形：morphology）に強く依

存するために、金属酸化物結晶のナノレベルのサイズ効果は明らかになっていなかった。つまり、サイズと粒形の両方を制御した試料を用いた系統的な物性等が研究されていなかった。

2008年3月まで申請者の所属していた東北大の阿尻雅文教授（連携研究者）の研究室では、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きた。すでに、張（中国科学院放射光施設准教授）、阿尻、名嘉（代表者）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ている。この方法は、テラ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。超臨界水熱場に表面修飾分子を導入し、晶析と表面修飾を同時に完了させる方法を *in-situ* 表面修飾法と呼ぶ。この方法によりサイズと粒形を制御した磁気ナノ結晶を合成し、結晶、電子および磁気構造などの1粒子特性を明らかにすることが本申請課題の一つの目的である。

一方、磁気ナノ結晶のバルク集合体に関しては、その応用（高周波軟磁性や硬磁性材料等）に関する可能性が指摘されているため現在盛んに研究されている。上記のように、結晶構造・表面構造・電子構造などの1粒子特性を踏まえて、ナノ結晶集合体の“独自”の特性（協力現象）を特定することがはじめて可能になる。申請者等は、これまでに表面修飾分子の大きさを変えることにより磁気ナノ結晶間の距離を静的に制御できることを見出している。また、2-3GPa の高圧力下で物性測定できる技術・装置を開発しており、ダイナミックに粒子間距離を制御しながら物性評価することが可能である。それにより、磁気ナノ結晶集合体の物性理解および制御技術分野にブレークスルーをもたらすことをめざした。

## 2. 研究の目的

### (1)酸化物磁気ナノ結晶のサイズ効果・形状効果

粒径・粒形をコントロールした酸化物磁気ナノ粒子の結晶構造、価数、磁性等を評価する。セリア(CeO<sub>2</sub>)やコバルト酸化物の場合、数~数十 nm の臨界粒径で価数が変化することが見出されている。一方、強磁性体であるマグネタイトは粒径が臨界直径数百~数十 nm で超常磁性に変化し、数 nm 以下では磁化が急激に減少する。表層（シェル）と内部（コア）の状態を含め結晶構造および電子状態（価数、磁性、誘電性）に関する実験的な研究から、このようなドラスティックな変化を起こすサイズ・形状効果の機構を明らかにする。同時に、超臨界水熱場中での酸化物表面と有機分子の相互作用（化学結合）の影響で、臨界径近傍では、表層の状態変化が内部（コア）へも及ぶようなドラスティックな現象が起きる可能性がある。ナノ粒子のサイズ効果と同時に表面修飾有機分子の影響を明らかにすることで、表層（シェル）と内部（コ

ア）の磁気的な相関を明らかにする。

### (2)静的・動的コントロールによるナノ結晶集合体の粒子間距離効果

酸化物磁気ナノ結晶の1粒子特性を踏まえ、磁気ナノ結晶をユニットとする集合体の協力現象を検討する。粒径数 nm の強磁性結晶の場合、1個で数千ボア磁子の巨大な磁気モーメントを有するが、粒子間には数十ガウスという小さな双極子磁場しか働かない。通常の結晶中では、数ボア磁子の電子の磁気モーメント間に交換相互作用による内部磁場が数十から数百キロガウスも働くことと対照的である。したがって、磁気ナノ結晶集合体の協力現象は表面修飾分子長や圧力を変化させることで急激に変化させることが可能であると考えられる。

## 3. 研究の方法

(1) 超臨界水熱場での *in-situ* 表面修飾法を用いた有機-無機ハイブリッドナノ結晶合成  
ステンレス製回分式および流通式反応装置を用いて合成した。

(2) 結晶および表面構造評価

実験室系および放射光（Spring-8:ビームライン BL15XU と BL02B2）の粉末回折(XRD)装置を用いたX線構造回折測定を行い、リートフェルト構造解析プログラム RIETAN-PFにより構造を精密化した。ナノ結晶の粒径および結晶面評価には日立社製 H-7100 型透過型電子顕微鏡(TEM)を用いた。表面修飾分子と無機結晶表面の結合状態、結合分子量を評価するために、フーリエ変換赤外分光光度計（日本分光社製 FT-IR）および予算で購入した熱重量-示差熱同時測定装置（島津社製 TG-DTA）を用いた。

(3) 磁気・光学特性評価

常圧下の磁化測定は QUANTUM Design 社の超伝導量子干渉磁束計(MPMS)、磁気抵抗および比熱測定は QUANTUM Design 社の物性測定システム(MPMS)を用いた。可視光および紫外域の光学特性測定には日本分光社製紫外・可視分光光度計(UV-Vis)を用いた。

(4) 高圧磁気評価装置の開発と特性評価

申請者がこれまで開発してきた Faraday 式磁力計を磁場勾配発生可能な超伝導磁石と組み合わせ、極低温(0.5ケルビン)、高磁場(12テスラ)、高圧(2-3ギガパスカル)の磁力計を開発した。

(5) 極低温圧力下の磁気・輸送特性評価

0.25ケルビンまでの極低温の交流磁化および高精度の輸送特性は、アムステルダム大学の Van der Waals-Zeeman 研究所の Oxford 社 Heliox システムに、申請者らが開発してきた小型のピストンシリンダー型高圧発生セルを装着して行った。

#### 4. 研究成果

##### ①セリアナノ結晶の形状・サイズ・表面修飾量とコア結晶の電子状態との相関

セリア  $\text{CeO}_2$  では、セリウム  $\text{Ce}$  の動的な価数変化  $\text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+}$  が生じやすいために優れた電荷輸送能と酸素吸蔵能を示すことが知られている。このような特性に寄与する静的・動的な価数変化は結晶界面を介して生じることから、大きな比表面積を持つナノ構造体の合成やその特性評価は重要な研究課題となっている。静的な価数変化の例として、セリアにおいて結晶サイズ  $D$  が数ナノメートルより小さくなると価数変化  $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  が生じやすくなり、 $D$  の減少に伴い格子定数  $a$  が急激に大きくなる現象が知られている。しかし、格子定数  $a$  の結晶サイズ  $D$  依存性は異なる研究結果で比較するとその違いは大きく、セリウムの価数および  $a$  などの結晶構造は単純に  $D$  のみの関数として考えることはできない。この事実、セリアナノ結晶の価数状態は  $D$  の他にその表面状態を特徴づける因子（表出結晶面(morphology)の違い、結晶面の終端構造や吸着分子の種類や密度等）にも依存すると理解されるべきであろう。そのためにはこれらの因子が独立に制御されたセリアナノ結晶を合成するか、あるいは、サイズおよび表出表面にも適度な分布があるサンプルにおいて、ひとつのナノ結晶を選び出して  $D$ 、 $a$  および表出表面などの構造や物性を評価する必要があるが、両者とも現時点では実現するのは困難である。

我々は、上記の因子の中で表出結晶面に着目し、セリアで観測されている”サイズ効果”に対して有機物（オレイン酸）による表面修飾が与える影響を調べた。超・亜臨界水熱合成法と in-situ 表面修飾法を組み合わせ、結晶表面に結合する有機物の量を調整すると、サイズと表出結晶面(morphology)を変化させたセリア微結晶が合成できる。結晶成長中の微結晶の表面と鎖状の有機分子が水熱中で相互作用することにより、morphology 制御が実現していると考えられている。この方法ではサイズ  $D$  と表出結晶面は完全に独立に制御できないが、得られたナノ結晶試料の表出結晶面は、表面に結合した有機分子結合量  $R_{sm} = W_{mod} / (W_{mod} + W_{oxide})$  に対して、定性的に図1のような特徴的な履歴を示す。サイズは  $R_{sm}$  の増加に伴い単調に減少するが、表出表面（図1では(111)と(001)面の面積比  $M_s$  を  $R_{sm}$  の関数で表現している）は、 $R_{sm}$  が小さい領域では(111)面が、 $R_{sm}$  の増加に伴い(001)面になり、 $R_{sm}$  の大きい領域では(111)と(001)面が

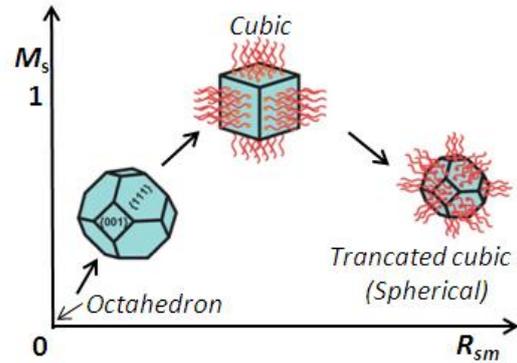


図1 結晶形状の表面修飾量に対する変化（縦軸は不安定な表出結晶面の面積比  $M_s$  で、横軸は表面修飾分子量  $R_{sm}$ ）

共存する（実際には  $R_{sm}$  が大きい時にはより不安定な他の結晶面も表出している可能性は否定できない）。オレイン酸により表面修飾したセリアナノ結晶および表面修飾しないナノ結晶試料に関して、格子定数  $a$ 、結晶サイズ  $D$ 、結合したオレイン酸結合量  $R_{sm}$  と同時に、セリウムイオンの価数を X 線吸収分光、電子エネルギー損失分光(TEM-EELS)、磁化測定により独立に求めた。TEM-EELS 測定時のビーム幅  $D_B$  は数 nm（つまり  $D_B \sim D$ ）であり、測定領域にほぼ 1 ～ 数粒子が存在している測定条件である。

主な実験結果を、以下にまとめる。(1)表面修飾しないナノ結晶は  $D = 3.5\text{nm}$  まで価数変化は起きないが、(2)表面修飾したナノ結晶では  $7\text{nm}$  以下で顕著になる。このとき、表面修飾量  $R_{sm}$  は  $\sim 50\%$  である。(3)  $D = 4\text{nm}$ 、 $R_{sm} \sim 80\%$  のときセリウムの平均価数はほぼ 3 価となるが、結晶は立方晶を保持する。セリアナノ結晶の価数変化（サイズ効果）は、表出結晶面やそこに結合する有機分子被覆率に強く依存することが示唆される。

##### ②金属酸化物ナノ結晶構造体の形成と機能特性

有機-無機ハイブリッドナノ材料は、有機分子が有する柔軟性や加工性に加え無機物質の機能を付与できるため盛んに研究されている。無機ナノ粒子の観点より、有機分子により、その結晶面や粒子径が制御され、同時に光学特性、磁気特性、触媒能など物理化学的機能が制御される。一方で、有機分子を修飾すると上述した性質に加え、熱安定性、機械的強度、溶媒分散性といった機能が付与できる。有機分子の中でも高分子、とりわけ親水性高分子や高分子電解質を修飾すれば、生体材料への応用や、表面電荷を利用した材料創製も期待できる。しかし、一般的に高分子を無機ナノ粒子へ修飾するためには、いく

つかの反応過程を経なければならない。従って、簡便かつ短時間で高分子をナノ粒子へ修飾できる手法の開発が必要である。

そのため本研究では、in-situ 表面修飾有機分子を高分子、生体親和性分子へと発展させた。超臨界水中では、無機ナノ粒子の核形成、結晶成長が促進され、一方で、有機分子は溶解する。これらの現象が同時に起こり、無機ナノ粒子へ有機分子が修飾される。これまで、低分子修飾ナノ粒子合成の報告例はあるが、高分子修飾はなかった。超臨界水熱法による親水性高分子修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成と評価を行った。 $\text{CeO}_2$  は、三元触媒、燃料電池、紫外線遮蔽材などに利用され、さらにナノサイズにすると、それらの機能が向上することが知られている。親水性高分子は (polyvinyl alcohol: PVA, polyacryl acid: PAA) を用いた。

水酸化セリウム  $\text{Ce}(\text{OH})_4$ 、PVA (あるいは PAA) および蒸留水を高温高压用ステンレス容器に入れた。この容器を電気炉において、 $400^\circ\text{C}$ 、38 MPa で 10 分間反応させた。水浴に沈め、反応を停止した。水およびメタノールで遠心分離、デカンテーションを数回繰り返し洗浄した後、大気中で乾燥させた。

XRD 測定より、得られた生成物は、いずれも立方晶に属する  $\text{CaF}_2$  構造 (空間群:  $Fm\bar{3}m$ ) を示し、格子定数はバルク結晶に近い値を示した。TEM により生成物の形状を観測したところ、高分子修飾ナノ粒子は立方八面体、未修飾ナノ粒子は、先端が切断された八面体であった。XRD 回折パターンと TEM 像からそれぞれ求められた粒子径は近い値を示し、20nm ほどであった。

FT-IR 分光測定によりナノ粒子表面の高分子の状態を評価したところ、PVA は水酸基 (-OH) を、PAA はカルボキシル基 (-COOH) を、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の Ce 原子とそれぞれ配位結合していることが示唆された。TG 分析によって、高分子の吸着状態と修飾量を評価した結果、高分子は化学結合により  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子に修飾されていることが確認され (図 2)、FT-IR の結果を補足した。また、一粒子当たりの高分子修飾量は、分子量が小さい高分子ほど多かった。pH3~11 の間で Z 電位測定をしたところ、未修飾ナノ粒子の等電点よりも低 pH 側へシフトした。これは、ナノ粒子表面の親水性高分子の官能基 (-OH や -COOH) の効果と考えられ、水中においても化学結合が保持されていることが示唆された。

このナノ粒子の光物性を UV-vis 分光測定によって評価した。このナノ粒子は、20nm ほどの大きさにもかかわらず、バルク結晶と比較してバンドギャップが広がっていることを示した。これは、高分子が  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子表面へ修飾されたことによる効果と考えられ、表面修飾により光物性が制御されたことを

# CrystEngComm

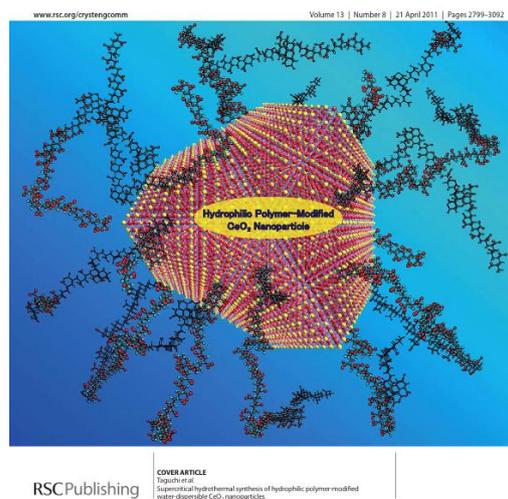


図 2 CrystEngComm 誌の inside front cover に採用された高分子修飾セリアナノ結晶の図

示唆している。

### ③ 強磁性金属微結晶が埋め込まれた半金属・絶縁体マトリックスの特異な物性の発現

ホイスラー型結晶の  $\text{Fe}_2\text{VAl}$  は、大きな熱電能、強磁性、巨大磁気抵抗が観測されていることから、その機能特性が精力的に研究されてきた。 $\text{Fe}_2\text{VAl}$  では伝導電子数が  $\sim 0.01$  個/Fe と少ない半金属である。置換系  $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$  や  $\text{Fe}_2\text{VAl}_{1-\delta}$  は、 $x > 0$  や  $\delta > 0$  で強磁性を示すが、まだ臨界点  $x_c$ 、 $\delta_c$  の存在は実験で確かめられていなかった。本研究では、(i)  $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$  が半金属 (半導体) マトリックス中に自発的に強磁性クラスターを形成し、その濃度は置換量  $x$  により制御されることを見出した。また、(ii) 強磁性の臨界濃度が  $x_c \sim 0.5$  であり、熱電能や磁気抵抗は  $x \sim x_c$  で増大することを明らかにした。つまり、 $x < x_c$  では金属 (強磁性) ナノ結晶が半導体中に埋め込まれたような状態が自発的に発現しており、クラスター間の電子トンネル現象で電気伝導が生じていることになる。個々のクラスターの磁化の方向の違いによりこのトンネル電流が制御されるために、巨大磁気抵抗が生じている。磁化および電気抵抗の加圧下での実験からは、(iii) 強磁性は圧力により抑制 (転移温度および磁化ともに減少) され、双極子-双極子相互作用では、磁気クラスター集合体の磁性は理解できない。

### ④ スピネル型コバルト酸化物ナノ結晶反強磁性体のナノサイズ効果

酸化物の結晶サイズがナノレベルになる

と価数や結晶相など電子・格子状態が顕著に変化することが明らかになってきている。このことは、結晶サイズが圧力や元素置換などのように、物性を制御する手段になりえることを示している。これまで強磁性のサイズ効果(超常磁性)は精力的に研究されてきたが、反強磁性体のサイズ効果はあまり研究されていない。我々は、超臨界水熱合成により  $\text{Co}_3\text{O}_4$  や  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  などのスピネル型コバルト酸化物ナノ結晶を得ることができた。スピネル型酸化物の陽イオンサイトは、ダイヤモンドと等価な構造をもつ A サイトと、4 面体構造が 3 次元的に連結した B サイトの 2 つが存在する。 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  はその A サイトに  $S=3/2$  の  $\text{Co}^{3+}$  イオンが存在し、反強磁性的な磁気転移を  $T=7\text{K}$  で示す。常磁性ワイス温度は  $100\text{K}$  程度であるが、結晶学的な磁気フラストレーションの効果により、磁気転移温度は  $1/10$  程度に抑えられている。本研究では、結晶サイズが  $4\text{--}8$  ナノメートルの  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  結晶の結晶構造や磁性の精密な実験により、バルクとは対照的に強磁性的なクラスターがナノ結晶中に生じることを見出した。

放射光を用いた粉末 X 線回折による精密な構造解析からは、A-, B サイトへの Co と Al イオンの配置構造  $(\text{Co}_{1-\alpha}\text{Al}_\alpha)[\text{Al}_{2-\beta}\text{Co}_\beta]\text{O}_4$  は、 $\alpha=0.6$ ,  $\beta=0$  であることが分かった。 $T=30$  以下の温度領域では強磁性成分が生じ、個々のナノ結晶中に  $2\text{--}3$  個の磁気クラスターが存在することを明らかにした。ほぼ同じ磁気状態を持つ  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ナノ結晶の場合は、ネール点以下の温度領域で自発磁化が生じていた。また、比較対象のバルク物質として  $(\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x)[\text{Al}_2]\text{O}_4$  を合成して磁気特性を精査したが、強磁性クラスターは観測されないことから、磁気クラスターはサイズ効果により発現していると考えられる。

## 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 26 件)

- ① T. Naka, K. Sato, M. Taguchi, N. Shirakawa, T. Nakane, F. Ishikawa, Yuh Yamada, Y. Takaesu, T. Nakama, and A. Matsushita, “Characteristics of a granular electronic system in Heusler-type  $\text{Fe}_{2+x}\text{V}_{1-x}\text{Al}$ ”, J. Phys. Cond. Mater. Accepted. 査読有
- ② Minori Taguchi, Takayuki Nakane, Kenjiro Hashi, Shinobu Ohki, Tadashi Shimizu, Yoshio Sakka, Akiyuki Matsushita, Hiroya Abe, Toshitaka Funazukuri and Takashi Naka, “Reaction temperature variations on the crystallographic state of spinel cobalt aluminate”, Dalton Trans., **42** (2013) 7167–7176.

DOI:10.1039/c3dt32828g. 査読有.

- ③ Takanari Togashi, Seiichi Takami, Kazuyoshi Kawakami, Hideki Yamamoto, Takashi Naka, Koichi Sato, Keietsu Abe and Tadafumi Adschiri, “Continuous hydrothermal synthesis of 3,4-dihydroxyhydrocinnamic acid-modified magnetite nanoparticles with stealth-functionality against immunological response”, J. Mater. Chem., **22** (2012) 9041–9045.

DOI:10.1039/c2jm30325f. 査読有.

- ④ Minori Taguchi, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Takayuki Nakane, Koichi Sato and Takashi Naka, “Synthesis of surface-modified monoclinic  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles using supercritical water”, CrystEngComm, **14** (2012) 2132–2138. DOI:10.1039/c2ce06409j. 査読有.

- ⑤ Minori Taguchi, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Takayuki Nakane, Koichi Sato and Takashi Naka, “Simple and rapid synthesis of  $\text{ZrO}_2$  nanoparticles from  $\text{Zr}(\text{OEt})_4$  and  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  using a hydrothermal method”, CrystEngComm, **14** (2012) 2117–2123. DOI:10.1039/c2ce06408a 査読有.

- ⑥ J. Zhang, T. Naka, S. Ohara, K. Kaneko, T. Trevethan, A. Shluger, and T. Adschiri, “Surface ligand assisted valence change in ceria nanocrystals”, Phys. Rev. B, **84** (2011) 045411 [1–9]. DOI:10.1103/PhysRevB.84.045411 査読有.

- ⑦ T. Togashi, T. Naka, S. Asahina, K. Sato, S. Takami, T. Adschiri, “Surfactant-assisted one-pot synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticle clusters with tunable cluster size and magnetic field sensitivity”, Dalton Trans. **40**, 1073–1078 (2011). DOI:10.1039/c0dt01280g 査読有.

- ⑧ Minori Taguchi, Seiichi Takami, Tadafumi Adschiri, Takayuki Nakane, Koichi Sato and Takashi Naka, “Supercritical hydrothermal synthesis of hydrophilic polymer-modified waterdispersible  $\text{CeO}_2$  nanoparticles”, Cryst. Eng. Comm. **13**, 2841–2848 (2011). DOI:10.1039/c0ce00467g 査読有.

- ⑨ Toshihiko Arita, Yu Ueda, Kimitaka Minami, Takashi Naka, and Tadafumi Adschiri, “Dispersion of Fatty Acid Surface Modified Ceria Nanocrystals in Various Organic Solvents”, Ind. Eng. Chem. Res. **49**, 1947–1952 (2010). DOI: 10.1021/ie901319c 査読有.

⑩ D. Rangappa, T. Naka, S. Ohara, and T. Adschiri, "Preparation of Ba-Hexaferrite Nanocrystals by an Organic Ligand-Assisted Supercritical Water Process", Cryst. Growth Des., **10**, 11-15, (2010). DOI:10.1021/cg900941p 査読有.

⑪ 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  $\text{Co}_3\text{O}_4$  antiferromagnetic nanocrystals", Phys. Rev. B, **79**, 144411 [1-5] (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.79.144411 査読有.

⑫ M. Taguchi, S. Takami, T. Naka, T. Adschiri, "Growth Mechanism and Surface Chemical Characteristics of Dicarboxylic Acid-Modified  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals Produced in Supercritical Water: Tailor-Made Water-Soluble  $\text{CeO}_2$  Nanocrystals", Cryst. Growth Des., **9**, 5297-5303 (2009). DOI: 10.1021/cg900809b 査読有.

[学会発表] (計 22 件)

①佐藤康一, 名嘉節, 中根茂行, 田口実, Dinesh Rangappa, 阿尻雅文: "不定比性スピネル型( $\text{CoAl}$ ) $_{304}$  ナノ結晶の構造特性と自発的な磁気不均一性の発現" 第 51 回セラミックス基礎科学討論会(2013 年 1 月 9-10 日、仙台国際センター)。

②名嘉節・佐藤康一・田口実・張静・大原智・金子賢治・阿尻雅文, 依頼公演「セリアのサイズ効果と表面修飾による価数転移」, セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム(2012 年 9 月 20 日、名古屋大)。

③M. Taguchi, T. Nakane, K. Sato, Y. Sakka, T. Naka: "Synthesis of Spinel  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  using Hydrothermal Method" 6th International Conference on the Science and Technology for Advanced Materials (2012 年 6 月 26-28 日、横浜メルパルク)

④名嘉節, 張静, 田口実, 佐藤康一, 中根茂行, 大原智, 金子賢治, 阿尻雅文: "セリアナノ結晶の超・亜臨界水中の in-situ 表面修飾と価数転移" 第 52 回高圧討論会(2011 年 11 月 9-11 日、沖縄キリスト教学院)。

⑤田口実, 高見誠一, 阿尻雅文, 中根茂行, 佐藤康一, 名嘉節: "超臨界水を利用した親水性高分子修飾  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子の合成" 日本化学会第 90 回春季年会(2010 年 3 月 26-29 日、近畿大学)。

⑥ T. Naka, T. Mousavand, K. Satou, T. Nakane, M. Taguchi, S. Takami, T. Adschiri, "Crystallographic and magnetic states of Cobalt Oxide Nanocrystals Synthesized in Sub- and Supercritical Water" Joint AIRAPT22 & HPCJ-50(2009 年 7 月 26-31 日、東京)。

[その他]

ホームページ等: 構築中

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

名嘉節 (NAKA Takahi)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・主席研究員

研究者番号: 3 0 3 4 4 0 8 9

### (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・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・MANA 研究者

研究者番号: 4 0 3 5 4 3 0 2

上床 美也 (UWATOKO Yoshiya)

東京大学・物性研究所・教授

研究者番号: 4 0 2 1 3 5 2 4

大沼 正人 (Ohnuma Masato)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主席研究員

研究者番号: 9 0 3 5 4 2 0 8

北條 大介 (HOJO Daisuke)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・助教

研究者番号: 3 0 5 1 1 9 1 9

間宮 広明 (MAMIYA Hiroaki)

独立行政法人物質・材料研究機構・量子ビームユニット・主幹研究員

研究者番号: 3 0 3 5 4 3 5 1

富樫 貴成 (TOGASHI Takanari)

山形大学・理学部・特任研究員

研究者番号: 8 0 5 1 0 1 2 2

松下 明行 (MATSUSHITA Akiyuki)

独立行政法人物質・材料研究機構・環境再生材料ユニット・グループリーダー

研究者番号: 3 0 3 4 3 8 5 9

### (3) 連携研究者

阿尻 雅文 (Tadafumi Adschiri)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・教授

研究者番号: 6 0 1 8 2 9 9 5

### (4) 研究協力者 (国外)

Anne de Visser (Anne de Visser)

アムステルダム大学・Van der Waals-Zeeman 研究所・准教授

張 静 (ZHANG Jing)

中国科学院・放射光施設・准教授