

平成 29 年 6 月 2 日現在

機関番号：15301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2016

課題番号：26630319

研究課題名(和文) 表面構造緩和を活用した非磁性ナノ粒子への磁性付与

研究課題名(英文) Induced magnetization on non-magnetic nanoparticles by surface structural relaxations

研究代表者

藤井 達生 (FUJII, Tatsuo)

岡山大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：10222259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：我々はバルクでは、磁化をほとんど示さないLaFeO₃が、ナノ粒子化により非常に大きな磁化を持つことを見出した。これは、ナノ粒子化により、結晶の並進対称性が消失するとともに構造緩和が生じ、強磁性的相互作用が発現したためだと考えられる。そこで本研究では、LaFeO₃ナノ粒子の構造及び磁気特性を系統的に評価することで、ナノ粒子化によるLaFeO₃の巨大磁化発現機構を解明することを目的としている。その第一歩として、塩添加噴霧熱分解法を用いることで、均一な粒子径分布を持つLaFeO₃ナノ粒子の合成条件を確立し、ナノ粒子の合成条件と構造、磁性との相関を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In recent years, applications of magnetic nanoparticles in various fields are expected. We found that LaFeO₃ nanoparticles having almost no magnetization in bulk form showed large magnetization at low temperatures. Therefore, it should be worth to clarify the mechanism of the induced magnetization systematically to evaluate the relationship between the crystal structure and magnetic properties of LaFeO₃ nanoparticles. As a first step, we tried to prepare LaFeO₃ nanoparticles with a uniform particle size distribution by using salt-assisted spray pyrolysis. The salt-assisted spray pyrolysis has been expected to synthesize complex oxide nanoparticles with single nanometric sizes.

研究分野：無機材料化学

キーワード：反強磁性体 ペロブスカイト ナノ粒子 誘起強磁性 噴霧熱分解 塩添加

1. 研究開始当初の背景

ナノ粒子は、医療、触媒、電子材料などの様々な分野で注目されているが、材料としての実用化を考えた場合、その分離・回収の効率化は重要である。そこで、ナノ粒子のハンドリング性向上のためにナノ粒子に磁性を付与することが提案されており、多くの場合は、目的とするナノ材料を磁性材料と複合化することで、ナノ粒子に磁性を付与している。しかし、材料の複合化は、目的とするナノ材料の体積分率を低下させることであり、単位体積当たりで考えると目的とするナノ粒子の機能性の低下を生む。その解決策の一つとして、ナノ粒子そのものに磁性を付与する手法が検討されている。また、これまでの磁性ナノ粒子の材料開発は、単純にバルク磁性体をナノ粒子化することであり、磁化を示さない反強磁性体に注目し、そのナノ粒子化により新規磁性ナノ粒子として応用された例はほとんどない。

一方、我々はバルクではほとんど磁化を示さない LaFeO_3 がナノ粒子化されることにより、非常に大きな磁化を示すことを見出している。その代表的な結果を、Fig.1 に LaFeO_3 ナノ粒子とバルク結晶の磁化曲線の比較の形で示す。すなわち酸化物磁性体の磁気構造は、磁性イオン同士の結合距離や結合角などの結晶構造的な因子に影響を受けるため、結晶構造パラメータを制御することで、その磁気構造を大きく変化できるものと期待できる。しかも、ナノ粒子化により、粒子に占める表面の割合が高くなってくると、結晶の磁気構造自体もバルクとは異なってくる可能性が高い。そこで本研究では、 LaFeO_3 ナノ粒子の結晶構造と磁気特性との関連性についてより系統的な評価をし、巨大磁化発現機構を解明することを最終的な目標とし、その第一歩として均一な粒子径かつ様々な粒子径を持つ微結晶 LaFeO_3 ナノ粒子の作製とその特性評価を行うことを目指した。

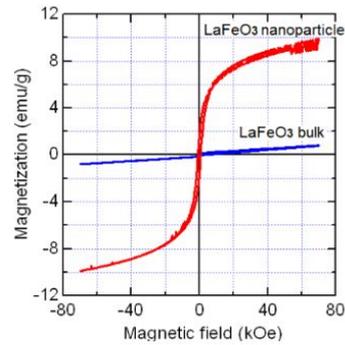


Fig.1 極低温(5 K)における LaFeO_3 ナノ粒子とバルク体の磁化曲線の比較。

2. 研究の目的

本研究では噴霧熱分解法をベースとして目的物質を作製した。噴霧熱分解法とは目的生成物の構成金属からなる硝酸塩、酢酸塩などの溶液を、超音波などで微小な液滴に変化させて、高温帯へ供給することによって、目的生成物を得る方法である。このプロセスでは、多様な制御パラメータ、連続的な定常操作が可能なることから、再現性が比較的高く、均一な粒子径をもった試料の作製に期待ができる。しかし、Fig.2 に噴霧熱分解法で作製した LaFeO_3 粒子の SEM 像を示すが、数十 nm の一次粒子が凝集、焼結して単分散体の作製が困難であった。そこで噴霧熱分解法の原料溶液にフラックス塩を添加することで、一次粒子同士の凝集の阻害や、粒成長の抑制に効果が期待できる塩添加噴霧熱分解を採用し、粒子径を制御した均一な LaFeO_3 ナノ粒子の作製とその特性評価を試みた。

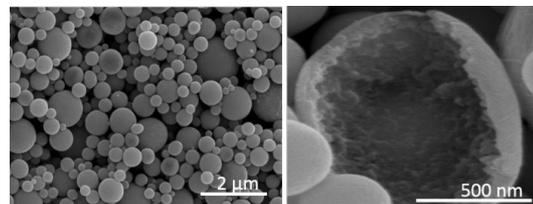


Fig.2 噴霧熱分解法で作製した LaFeO_3 粒子の SEM 像。

3. 研究の方法

Fig.3 に実験のフローチャートを示す。噴霧溶

液として、まずフラックス塩として働く KNO_3 , NaNO_3 を共晶組成である 51:49 の割合で混合した濃度 0.75 M のフラックス塩溶液を調製し、そこに $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 1:1 の割合で混合した水溶液を加え、濃度 0.05M の試料溶液を得た。試料溶液を超音波噴霧器によって霧化し、縦型管状炉に下方から送り込むことによって熱分解を行い、管状炉上方より粉末試料を回収した。さらに回収した粉末試料は、純水または pH5 に調整した酢酸で洗浄、フラックス塩を除去し、遠心分離によって LaFeO_3 ナノ粒子を得た。得られた LaFeO_3 ナノ粒子に対して、粉末 X 線回折 (XRD) により相同定、結晶子サイズの算出、走査型電子顕微鏡 (SEM) 及び透過型電子顕微鏡 (TEM) により微細構造観察、超伝導量子干渉磁束計 (SQUID) により磁気特性評価、Mössbauer 分光法により磁気構造評価を行った。

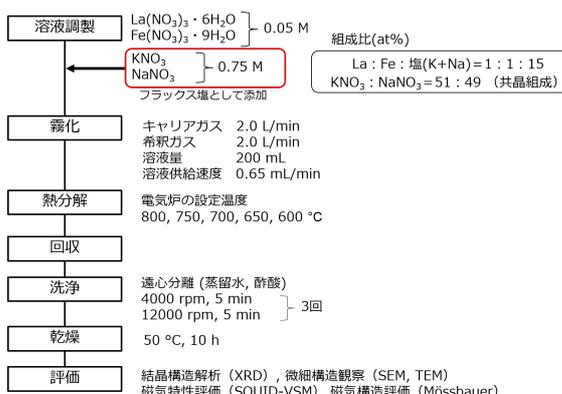


Fig.3 塩添加噴霧熱分解法による実験フローチャート

4. 研究成果

Fig.4 に塩添加噴霧熱分解法を用い、電気炉設定温度 750, 800 °C で作製した試料の X 線回折パターンを示す。塩添加噴霧熱分解法においても LaFeO_3 が作製できており、噴霧熱分解法と同様に結晶化が進行していることが分かった。また、X 線回折パターンよりシェラーの式を用いて算出した結晶子サイズは、噴霧熱分解法で作製した試料では 38 nm 程度であったが、塩添加噴霧熱分解法で作製

した試料は 750, 800 °C それぞれ 15, 17 nm 程度であった。Fig.5 にこれらの試料の TEM 像と電子線回折像と平均粒子径を示す。TEM 像の画像分析及び、XRD 回折パターンからシェラーの式で算出した結晶子サイズはほぼ一致しており、粒径が 15~17 nm 程度の LaFeO_3 ナノ粒子の作製に成功した。また TEM 像から、噴霧熱分解法と比較すると粒子同士の凝集と焼結が抑制されていることが分かった。さらに電子線回折像から、ペロブスカイト型構造の LaFeO_3 由来の回折パターンが確認され、 LaFeO_3 ナノ粒子が作製できていることが確認された。

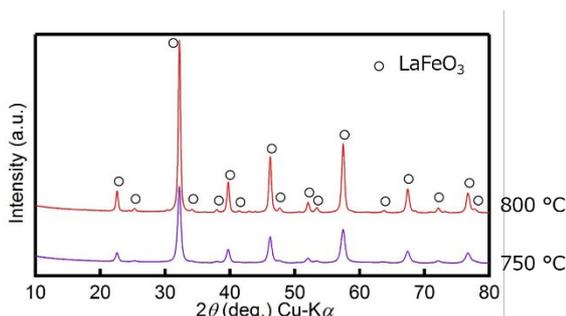


Fig. 4 塩添加噴霧熱分解法で作製した LaFeO_3 粒子の XRD 回折パターン

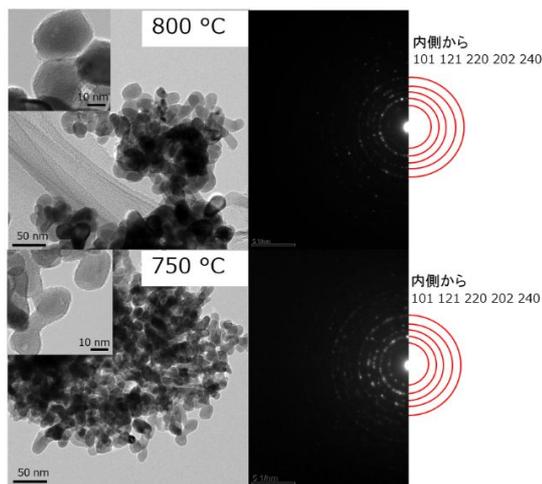


Fig.5 塩添加噴霧熱分解法で作製した LaFeO_3 粒子の TEM 像と電子線回折パターン

次にこれらの試料に対して SQUID-VSM で磁気特性の評価を行った。Fig.6 に各温度で作製した試料についての室温 (300 K) および極低温 (5 K) における磁化曲線を示す。粒径約 15

nm のナノ粒子が生成しているにもかかわらず、両試料とも超常磁性を示すブロッキング転移は確認されなかった。また、室温での LaFeO₃ のバルクの結晶は反強磁性であるが、DM 相互作用によりわずかな自発磁化 (~0.1 emu/g) を持つ。それに対応して、得られたナノ粒子においてもごく弱い飽和磁化が出現しており、バルク結晶と同様の傾角反強磁性が発現していた。

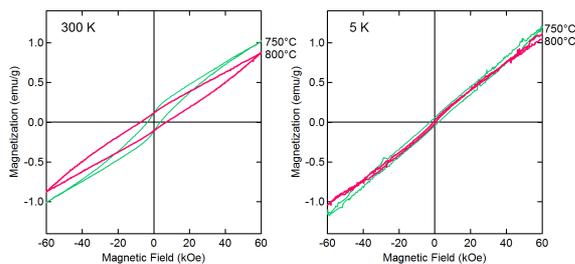


Fig. 6 各温度で作製した試料の室温および低温磁化曲線

粒径 15 nm の LaFeO₃ ナノ粒子が得られたにもかかわらず、超常磁性ではなくバルクと同様の傾角反強磁性であったのかを熱揺らぎ磁気余効の式 (1) から考察すると、室温で超常磁性を示すのに必要なナノ結晶のサイズは 9.4 nm 以下であると算出された。本方法で作製したナノ粒子は、バルクに匹敵する非常に大きな結晶磁気異方性、すなわち高い結晶性を有していると言える。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{vK_u}{kT}\right) \dots (1)$$

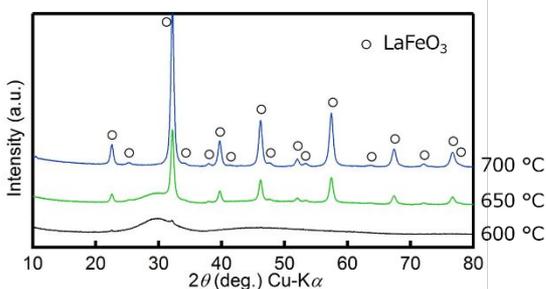


Fig. 7 低温熱処理条件下で作製した LaFeO₃ 粒子の XRD パターン

そこで、より低温で作製することで LaFeO₃ のさらなる微粒子化を図った。電気炉設定温度は 600, 650, 700 °C とした。Fig. 7 に作製し

た試料の X 線回折パターンを示す。600 °C においても LaFeO₃ 相のピークがブロードながら確認され、650 °C 以上の温度では LaFeO₃ の結晶化が大きく進行したことが確認できた。

Fig. 8 にこれらの試料の TEM 像と電子線回折像を示す。TEM 像の画像解析及び XRD 回折パターンからシェラーの式で算出した結晶子サイズより、熱処理温度の低下とともに一次粒子径は単調に減少し、600 °C においては粒径 8 nm の LaFeO₃ ナノ粒子が作製できていることが分かった。しかし、600 °C の電子線回折はハローパターンのみ確認され、アモルファスであった。650 °C においても 600 °C と同様にハローパターンが確認されるものの、650 °C 以上ではペロブスカイト型構造の LaFeO₃ 由来の回折パターンが確認されたことから、熱処理温度を低下させることで、さらに微粒子化された LaFeO₃ ナノ粒子が作製できたと考えられる。

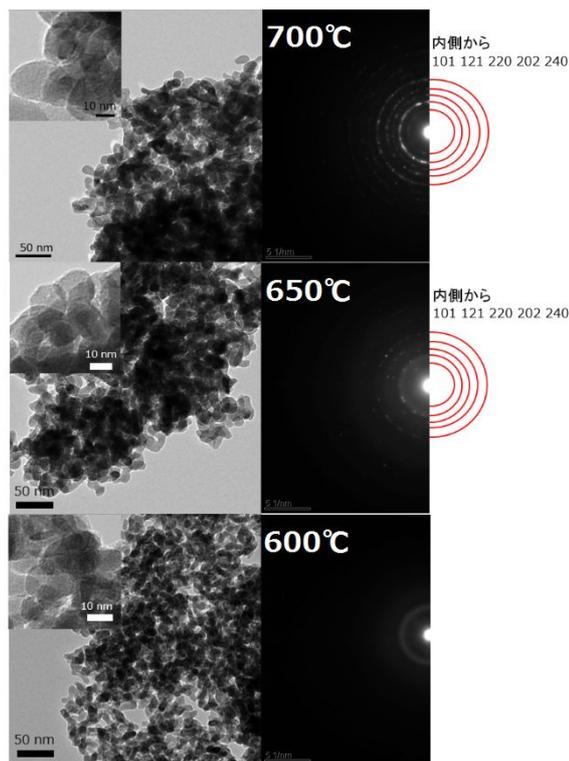


Fig. 8 低温熱処理条件下で作製した LaFeO₃ 粒子の TEM 像と電子線回折パターン

次に作製した LaFeO₃ ナノ粒子に対して磁

気特性の評価を行った。Fig. 9 に各熱処理温度における磁化温度曲線を示す。磁化温度曲線より 600, 650 °C の試料では超常磁性を示すブロッキング温度が確認された。しかし 650°C 以上では、高温領域でゼロ磁場冷却曲線(ZFC)と磁場中冷却曲線(FC)が不一致であり、バルクと同様の傾角反強磁性が発現していると考えられる。

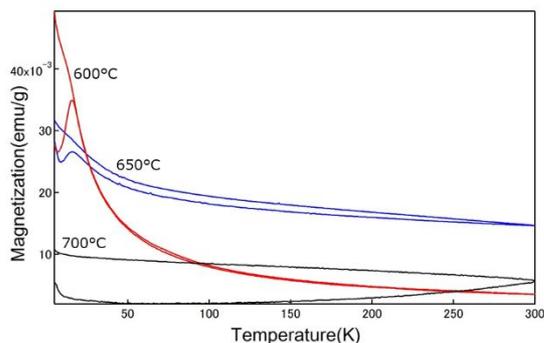


Fig. 9 各温度で作製した試料の磁化温度曲線

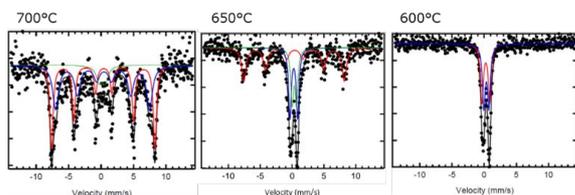


Fig. 10 各温度で作製した試料の室温 Mössbauer スペクトル

また Fig.10 に各熱処理温度における室温の Mössbauer スペクトルを示す。700 °C の試料では、反強磁性由来の 6 本の磁気分裂ピークが確認された。650 °C の試料ではそれに加え、超常磁性由来のダブルットピークが確認され、650 °C の試料に含まれる非晶質成分が、超常磁性の発現に寄与していると考えられる。600 °C の試料でも超常磁性由来のダブルットピークのみ確認され、超常磁性であった磁化温度曲線の結果と一致していた。

最後に Fig.11 に各熱処理温度における低温 (5 K) と室温(300 K)での飽和磁化曲線を示す。室温での飽和磁化曲線では、600 °C では磁気ヒステリシスが観測されず室温で常磁性であったが、650 °C、700 °C では磁気ヒス

テリシスが観測され、バルクの状態と同様の傾角反強磁性が生じていると考えられる。また極低温(5 K)での飽和磁化曲線は、磁化温度曲線で超常磁性が発現していた 600, 650 °C の試料では、700 °C の試料と比較して、それぞれ 4 倍、2 倍の磁化の増大が確認された。これはペロブスカイト型構造の長距離秩序が失われ、変化したことで磁性イオン間の交換相互作用も変化し強磁性が発現したものと考えられる。

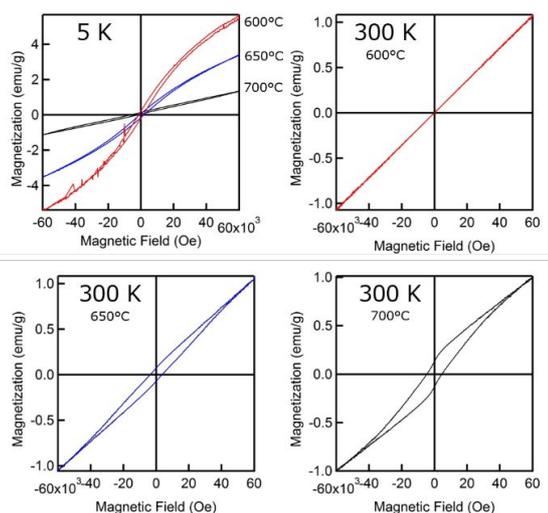


Fig. 11 各温度で作製した LaFeO₃ ナノ粒子の低温(5 K)及び室温(300 K)における磁化曲線

以上のように、本研究では塩添加噴霧熱分解法を用いて、比較的均一で粒子径を制御した LaFeO₃ ナノ粒子の作製に成功した。作製した試料の磁気特性を評価したところ、微細化されたナノ結晶が作製できているにもかかわらず、バルクと同様の傾角反強磁性を示した。しかし、より小さな粒径を持ち、アモルファス構造であったナノ粒子では超常磁性を示した。このナノ粒子は、低温で飽和磁化が大きく増大しており、ペロブスカイト型構造から構造を変化させることで強磁性を発現させることに成功した。すなわち、ナノ粒子化することで結晶の構造緩和がもたらされ、反強磁性体に磁化が誘起されたと考えられる。

5 . 主な発表論文等

〔学会発表〕(計 4 件)

- (1) 安藤大生、竹村大樹、中西真、狩野旬、藤井達生、塩添加噴霧熱分解法による LaFeO_3 超微粒子の作製、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 1 月 12 日-13 日、岡山コンベンションセンター(岡山市)。
- (2) 竹村大樹、藤井達生、狩野旬、中西真、塩添加噴霧熱分解法による LaFeO_3 ナノ粒子の作製、粉体粉末冶金協会平成 28 年度秋季大会、2016 年 11 月 9 日-11 日、東北大学(仙台市)。
- (3) D. Takemura, T. Fujii, J. Kano, M. Nakanishi, Synthesis and Magnetic properties of LaFeO_3 nanoparticles, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, 2015 年 12 月 15 日-20 日, ホノルル(米国)。
- (4) 竹村大樹、藤井達生、狩野旬、中西真、 LaFeO_3 ナノ粒子の作製、第 21 回ヤングセラミスト・ミーティング in 中四国、2014 年 11 月 15 日、島根大学(松江市)。

6 . 研究組織

(1)研究代表者

藤井 達生 (FUJII, Tatsuo)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：10222259

(2)研究分担者

狩野 旬 (KANO, Jun)

岡山大学・大学院自然科学研究科・准教授

研究者番号：50375408

中西 真 (NAKANISHI, Makoto)

岡山大学・大学院自然科学研究科・助教

研究者番号：10284085

(3)研究協力者

竹村 大樹 (TAKEMURA, Daiki)

安藤 大生 (ANDOU, Daiki)