

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K13301

研究課題名(和文) 金属錯体ゲルによる新規ナノシート合成への挑戦

研究課題名(英文) Novel Synthesis Process of Nanosheet From Metallic Complex Gel

研究代表者

松下 伸広 (Matsushita, Nobuhiro)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号：90229469

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)： 新たな溶液プロセスとしてオレイン酸錯体ゲル水熱成長法(OGHT法)を開発し、特定結晶面が析出した酸化鉄ナノ粒子の作製に成功した。同法で作製した疑似的2次元体のフェライトナノプレートは磁気力顕微鏡(MFM)で観察したところ、磁化挙動がボルテックスとなっていることが示唆された。また、液液界面に配向した金属イオンにpH制御溶液を滴下して共沈させる新しいプロセスも開発した。最大で2 $\mu$ m近いコバルトフェライトシートやニッケルフェライトシートの合成に成功した。これらの遷移金属置換フェライトナノシートを80 $^{\circ}$ C以下の低温で簡便に作製可能とするプロセスは報告例が無く、画期的な成果である。

研究成果の概要(英文)： Novel solution process using oleic metallic complex gel(OGHT) was developed and iron oxide nanocrystal having specific crystal face was synthesized. Quasi two dimensional ferrite nanoplates were synthesized by this process and Magnetic Force Microscopy observation revealed that magnetic behavior of ferrite plate was a kind of vortex. Another novel solution process, a kind of co-precipitation of oriented ions at Liquid-Liquid interface was developed. Co- and Ni- substituted ferrite with the lateral size larger than 2 $\mu$ m was successfully synthesized. It is epoch-making result that transition metal substituted ferrite nanosheet could be synthesized easily at temperature lower than 80 $^{\circ}$ C.

研究分野：機能性無機材料を合成する低環境負荷溶液プロセスの開拓

キーワード：溶液プロセス 金属錯体ゲル 液液界面 酸化鉄ナノシート ソフトテンプレート

### 1. 研究開始当初の背景

材料のサイズが数 nm~百 nm 程度になると、バルク体と異なる物性や新機能が発現する例が多いことから、各材料を粒子・シート・メッシュ・ブロック等のナノ構造にする研究が積極的に進められてきた。ほぼ二次元という形状の特徴をもつナノシートに関しても、TiO<sub>2</sub>系ナノシートによる水分解、有機物分解、親水性・疎水性の制御を初めとして、応用展開まで試みられているものも少なからずあるが、能性ナノ粒子で非常に多くの合成例が報告されているのに比べると、ナノシートでの例は少ない。これはその合成プロセスが層状酸化物・水酸化物の剥離や元々2次元的に成長し易い構造の材料をテンプレート上に作製することに限定されてきたからである。

代表者である松下らのグループは、界面活性剤を用いた水熱合成法により、分散性の高いフェライトナノ粒子を合成する研究の中で、溶液混合時に析出した界面活性剤を多量に含む錯体を pH 調整してゲル化し、これを水熱処理することで、ナノシートが形成されることを見出した。このプロセスでは層状化合物を経由せずにナノシートを直接合成できると期待される。しかしながら、ナノシートの成長メカニズムそのものが殆ど分かっておらず、現在はアルカリ処理によりゲル化したオレイン酸-鉄イオン錯体が二次元成長の場となっていると推察しているに過ぎない。この新規なナノシート合成プロセスのメカニズムの解明と開拓が待ち望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究では層状化合物の剥離では無く、2次元的に成長し易い結晶系でもない材料のナノシート合成を可能にする新規且つ極めて独創的な溶液プロセスの開発に挑戦する。このプロセスが確立されれば、機能性ナノシートの大量合成が可能となり、数多くの応用展開が期待できる。

そこで以下の4テーマの研究を進める。

- ・ 界面活性剤を含んだ金属錯体ゲルによる種々のナノシート合成法の確立
- ・ ナノシートの配向面・形状の制御および大量合成のためのプロセス条件最適化
- ・ 凝集制御による単層シート作製と基板堆積のためのプロセスの確立
- ・ 異なるシートの複合化による機能性応用

### 3. 研究の方法

スピネルフェライト(マグヘマイト  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> あるいはマグネタイト Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)のナノプレート、ナノシートを作製するための条件最適化を行いながら、その形成メカニズムの解明を行う。これまでの我々の研究において、フェライト粒子を合成するための鉄イオン水溶液(Fe<sup>2+</sup> : Fe<sup>3+</sup> = 1 : 2)にオレイン酸塩を滴下すると、液面とピーカー縁が接する固液界面のところに油状になった鉄-オレイン酸錯体が付着すること、鉄イオン水溶液を一旦分離して残った油状の錯体に NH<sub>3</sub> 水溶液を滴下して pH を上げると鉄-オレイン酸錯体がゲル状に変わることが分かっている。本研究では、これを分離していた鉄イオン水溶液と再度混合したものを水熱処理後に洗浄・遠心分離・乾燥することにより、マグネタイトナノプレートを形成する。このマグネタイト(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ナノプレートの磁区構造と磁化反転機構を磁気力顕微鏡(MFM)によって明らかにするとともに、LLG 方程式に基づいたシミュレーション結果との比較を行う。また、このゲル状物質のみの水熱合成によりヘマタイト( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の組成を持つナノシート及びキューブ状のナノ粒子が得られることも明らかにする。

さらにはオレイル硫酸イオンの単分子層をソフトテンプレートとして、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)分解による溶液 pH 上昇を利用する合成法により Co<sup>2+</sup> イオンが置換されたスピネルフェライトシートの合成を目指す。これら作製したナノシート、ナノプレート

を基板上に配列した上で、その微細構造を SEM・TEM・AFM により、結晶構造を XRD や ラマン分光、表面の有機物の様子を FT-IR で それぞれ測定・観察・解析する。

#### 4. 研究成果

まずはオレイン酸-鉄錯体とアンモニア水との反応物を用いた新しい水熱合成法であるオレイン酸ゲル水熱成長法(OGHT 法)を開発し、これにより従来では達成出来なかった特定結晶面が析出した酸化鉄ナノ粒子の作製に成功した。マグネタイトやヘマタイトの形態制御は多数の報告例があるにもかかわらず、オレイン酸被覆水熱成長法(OMHT 法)によるマグネタイトナノ粒子は多面体状であった。本研究では OMHT 法の作製条件を検証する中でオレイン酸-鉄錯体がアンモニア水と反応しにくいことを発見し、オレイン酸-鉄錯体とアンモニア水を重点的に反応させた後に原料液を戻す合成法である OGHT 法を開発するに至った。出発原料を塩化鉄の二価および三価を用いたこのオレイン酸ゲル水熱成長法(OGHT)法により、非常に分散性の高い擬キューブ状のマグネタイトナノ粒子、プレート状マグネタイトやマグネタイトナノプレート、そして菱面体状のヘマタイトナノ粒子などを作製することに成功した。それぞれが形成されるメカニズムについては未だ不明な点が多いが、オレイン酸-鉄錯体とアンモニア水が反応することによる脱水縮合反応の促進が鍵となると考えられた。

水溶液の pH、合成温度、合成時間、ヘキサンの有機溶媒中でのソルボサーマル処理、有機溶媒と水溶液の体積比によって得られる酸化鉄ナノ結晶体の結晶相と形態が変化したが、その中でもマグネタイトナノプレートが形成されるには水溶液と有機溶媒からなる液液界面の存在が関わっていると示唆された。このナノプレートについては構造が疑似的には2次元とみなせる特異なもの

であることから、内部における磁化挙動も特徴的なものになると考えられた。そこで磁気力顕微鏡(MFM)による観察・評価を進めたところ、マグネタイトナノプレート(一部はマグヘマイトナノプレート)の中の磁化は3次元バルク体とは異なり、ボルテックスの挙動を示すことが示唆された。ただし、その挙動もナノプレートのサイズ、厚み、そして酸化度により大きな影響を受けることがわかった。この MFM による実際の磁化挙動とシミュレーションとの比較はナノシートの磁気特性を科学的に解明するのに非常に重要となることから、LLG 方程式でのシミュレーションを行い、静磁気的な条件からもボルテックスが形成されうることを明らかにした。

金属イオン置換したフェライトナノシートの合成については、当初検討していた金属オレイン錯体を用いた水熱合成法では錯体中の不純物によりシート状に形態制御することが困難であったことから、液液界面に界面活性剤を配向したソフトテンプレート上に金属イオンを配向させた上で pH 制御溶液を滴下して共沈させる新しいプロセスを開発した。まずは同プロセスにより数百 nm 程度のマグネタイトナノシートが作製可能であることを確認した上で、コバルトイオンやニッケルイオンで置換を行ったフェライトナノシートの合成に成功した。さらに最大で 2  $\mu\text{m}$  近い遷移金属置換フェライトナノシートの作製も可能となった。各条件の最適化を進めることによって、さらに高アスペクト比を有するフェライトナノシートを再現性良く作製するプロセスが確立できると考えられる。本研究ではコバルトフェライト及びニッケルフェライトナノシートを 80°C 以下という比較的低温で簡便に作製可能とするプロセスの確立に成功した初めての報告例であり画期的な成果である。

#### 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4件)

1. Yuuki Kamei, Kenichi Wakayama, Yuki Makinose, Yasushi Endo, Nobuhiro Matsushita: Syntheses of iron oxide nanoplates by hydrothermal treatment of iron-oleate precursor and their magnetization reversal, *Materials Science and Engineering B*, 査読有, 223, pp.7075, 2017  
<https://doi.org/10.1016/j.mseb.2017.06.005>
2. 亀井雄樹, 若山健一, 岸 哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 鉄 - オレート錯体を用いた大型磁性酸化鉄ナノシート合成の検討, 粉体および粉末冶金, 査読有, 64[7], pp.372-377, 2018.  
<https://doi.org/10.2497/jjspm.64.372>
3. Satoshi Mori, Takeshi Mitsuoka, Makoto Sonehara, Toshiro Sato, and Nobuhiro Matsushita: "High permeability and low loss of Ni-Zn-Fe ferrite/metal composite cores in high frequency region", *AIP Advances*, 査読有, 7, 056657, 2017.  
<https://doi.org/10.1063/1.4976945>
4. Sangmo Kim, Ken-ichi Katsumata, Kiyoshi Okada, Nobuhiro Matsushita: "Porous magnetite secondary particles prepared by surfactant-free solvothermal method with non-contact heat-assisted drug releasing property", *Advanced Powder Technology*, 査読有, Volume27 [2], pp.513-520, 2016.  
DOI: 10.1016/j.apt.2016.02.003

[学会発表](計20件)

1. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 気液界面における置換フェライトナノシートの作製, 第56回セラミックス基礎科学討論会, 2018年
2. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸 哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 置換フェライトナノシートの作製を可能にする新規溶液プロセス, 第33回日本セラミックス協会 関東支部研究発表講演会, 2017年
3. 亀井雄樹, 若山健一, 水島奈美, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 液液界面を利用した遷移金属置換フェライトナノシートの作製, 粉体粉末冶金協会平成29年度春季大会, 2017年
4. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸 哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 気液界面におけるソフトテンプレートを利用した置換フェライトナノシートの作製, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2017年
5. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 界面活性剤による界面を利用

して作製したフェライトナノシート, 粉体粉末冶金協会平成29年度秋季大会, 2017年

6. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: ソフトテンプレートを用いた置換フェライトナノシートの作製, 無機材料合同研究会, 2017年
7. 水島奈美, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 気液界面におけるソフトテンプレートを利用した置換フェライトナノシートの新規溶液プロセス, 電気学会 A 部門マグネティクス研究会, 2017年
8. 久保田雄太, 松下伸広, 岸哲生, 矢野哲司: 低環境負荷溶液プロセスによるナノセラミックス形態制御の試み, 紛体工学会 2016年度春期研究発表会, 2016/5/17-5/18, 京都リサーチパーク, 京都市
9. 若山健一, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 水熱合成法によるフェライトナノシートの作製, マグネティクス研究会, 2016/8-18-19, 山口大学, 宇部市
10. 若山健一, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 水熱合成法によるフェライトナノシートの作製, 無機材料合同研究会, 2016/9/2, 山梨大学, 甲府市
11. 松下伸広, 亀井雄樹, 岸哲生, 矢野哲司, 谷口貴章: 酸化鉄ナノシートの合成と特性評価, 招待, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016/9/7-9/9, 広島大学, 東広島市
12. 亀井雄樹, 若山健一, 遠藤 恭, 岸 哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 磁気力顕微鏡を用いた高アスペクト比  $Fe_{3-x}O_4$  ナノシートの磁区観察と磁化反転機構の解析, 電気学会 A 部門大会, 2016/9/5-6, 九州工業大学, 北九州市
13. 松下伸広, Solution-processed Ferrite Layers at Temperature below 100°C Applicable in Power and Signal Applications, MRS-ID Mtg.2016, 10/24-26, Bandung Inst. of Tech., Indonesia
14. 若山健一, 亀井雄樹, 岸 哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 溶液法によるナノフェライトの構造制御, 粉末冶金協会平成28年度秋季大会(第118回講演大会), 2016/11/9-11, 東北大学青葉山キャンパス, 仙台市
15. Y. Kamei, K. Wakayama, T. Kishi, T. Yano, N. Matsushita, Magnetic Domain Configuration of  $Fe_{3-x}O_4$  Nanoplates with High-Aspect-Ratio, The International Conference of Young Researchers on Advanced Materials (IUMRS-ICYRAM 2016), 12/11-12/15/2016, Indian Institute of Science, Bangalore, India
16. 亀井雄樹, 牧之瀬佑旗, 勝又健一, 松下伸広: 水熱合成法で作製したフェライトナノシートの構造解析と磁性評価, 粉体粉

未冶金協会平成27年度春季大会, 2015年5月26~28日, 東京都

17. 亀井雄樹, 若山健一, 牧之瀬佑旗, 松下伸広: 鉄-オレイン酸錯体を前駆体とした水熱法による酸化鉄ナノシートのMFM観察, 電気学会A部門マグネティックス研究会, 2015年9月24~25日, 米沢市
18. 若山健一, 亀井雄樹, 牧之瀬佑旗, 勝又健一, 松下伸広: フェライトナノシートを製作するための水熱合成プロセス, 平成27年電気学会基礎・材料・共通(A)部門大会, 2015年9月17~18日, 金沢市
19. 亀井雄樹, 牧之瀬佑旗, 若山健一, 勝又健一, 松下伸広: オレイル基修飾されたフェライトナノシートの分散挙動制御, 日本セラミックス協会第28回秋季シンポジウム, 2015年9月16~18日, 富山市
20. Yuki Kamei, Yuki Makinose, Ken-ichi Katsumata, NOBUHIRO MATSUSHITA: Structure and Magnetic Property of Spinel Ferrite Nanosheets Synthesized by Hydrothermal Method, ICMAT2015(国際学会), June 28-July 03, 2015, Singapore

〔その他〕

ホームページ等

[https://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key\\_rid=1000181745&lang=jp](https://search.star.titech.ac.jp/titech-ss/pursuer.act?event=outside&key_rid=1000181745&lang=jp)

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

松下 伸広 (MATSUSHITA, Nobuhiro)

東京工業大学・物質理工学院・准教授

研究者番号: 90229469

### (2)研究分担者

なし

### (3)連携研究者

なし

### (4)研究協力者

なし