

令和元年6月3日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K18967

研究課題名(和文)表面酸化層の無い金属鉄ナノ粒子の水溶液中合成法の開発と応用

研究課題名(英文) Aqueous phase synthesis method of Fe metal nanoparticles and its application for commercial materials

研究代表者

高橋 英志 (TAKAHASHI, Hideyuki)

東北大学・環境科学研究科・准教授

研究者番号：90312652

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,900,000円

研究成果の概要(和文)：水溶液中の鉄錯体種の存在状態を、錯生成定数を用いた計算と機器分析を用いて予測し、計算結果に基づいた条件制御(pHや濃度)を行うことで、水酸化物を形成することなく水溶液中で安定な鉄錯体を形成可能であることを明らかとした。本条件により生成した鉄錯体種の還元速度は、錯生成定数を介して電位により制御可能であり、結果として酸化被膜の形成を抑制した鉄ナノ粒子を合成可能であることを明らかとした。合成した金属鉄ナノ粒子は融点より十分に低い450℃で融解することを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

鉄は錆びやすい金属の一つである。従って、酸化層の無い鉄材料を水中で合成することは通常は困難である。一方、我々は、本研究を通して、常温の水溶液中で、簡単簡便に“酸化被膜の無い鉄ナノ粒子”を合成することに成功した。合成された材料は低温で焼結可能であることから、産業界の様々な材料へ応用可能な低温焼結材料を形成できる新しい手法の開発となると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Condition of iron complexes were estimated by using critical stability constants and also instrumental analysis. Based on the results of calculations, stable iron complex can be generated in aqueous solution. Reduction potential of these iron complex can be controlled by controlling the potential, in other word relationship between iron ion and critical stability constants of complex species. As a results, metallic Fe nano-particles without oxidized layer can be synthesized by using this method. Synthesized materials were sintered at around 450 degree C, which is lower than the melting point of Fe.

研究分野：材料科学

キーワード：鉄ナノ粒子 酸化抑制 水溶液中合成 低温焼結材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

産業界で最も利用されている金属元素である鉄のナノ材料が出来れば、その高い表面エネルギーを応用し、融点より十分低い低温で構造材(ビルや橋、工場、車など)を接合することが可能なため、産業構造を変えるような材料となりうる。しかしながら、鉄(Fe)のナノ粒子は実用化できていない。これは、Feは酸化しやすい、つまり還元析出させると表面酸化物層が形成し容易に内部まで酸化される、ためである。

一方、申請者らは計算科学と機器分析を用いて原料溶液中の錯形成反応と還元析出反応速度を制御することで、鉄と同様に容易に酸化する銅ナノ粒子などを、水溶液中で表面酸化物無しで合成することに成功している。本手法を応用し、鉄ナノ粒子が合成可能となれば、産業界で広範囲に使用されている鉄製の構造用材料を、金属鉄の融点より十分低い温度(200-300 程度)で接合可能な、応用範囲の広い新規材料となると予想できる。

その為には前人未到の“酸化物層の無い金属鉄ナノ粒子の水溶液中合成法の開発”が必須となる。

2. 研究の目的

以上を鑑み、本研究では、水溶液中での鉄錯体の状態を計算科学で制御すると共に、析出表面の還元状態を錯形成で維持することで、表面酸化物層の無い金属鉄ナノ粒子の水溶液中合成法の開発に挑戦する。更に、合成した鉄ナノ粒子の高い表面エネルギーを利用し、低温焼結で構造材(金属間接合材料や欠陥部位の補修・充填剤など)として応用することを試みた。

3. 研究の方法

本研究では、水溶液中での鉄錯体の状態を計算科学で制御すると共に、析出した瞬間に表面の還元状態を錯形成で維持することで、表面酸化物層の無い金属鉄ナノ粒子の水溶液中合成法の開発に挑戦する。更に、合成した鉄ナノ粒子の高い表面エネルギーを利用し、低温焼結で構造材(欠陥部位の補修・充填剤や部品の接着用材料)として応用することを、以下の要素技術(1)から(3)のステップで進展させた。

- (1) 鉄錯体の制御：水溶液中における鉄錯体の存在状態の pH 依存性を、錯生成定数を用いた計算と機器分析(ESI-TOF-MS)にて制御する。
- (2) 鉄錯体の還元と酸化被膜形成の抑制：還元反応速度を電位により制御し、酸化被膜の形成を抑制する手法を開発する。
- (3) 合成鉄ナノ粒子の特性評価：焼結特性及び物性を評価し、構造材への応用を検討する。

4. 研究成果

< 計算予測 >

アミノポリカルボン酸において配位力が最も弱いグリシンを錯化剤として用いた場合について、pHと鉄イオンの存在状態の相関を数値計算により求めた結果をFig.1(a)およびFig.1(b)に示す。なお、グリシンの分子式は $C_2H_5NO_2$ であり、HL型であることから配位子 $L=C_2H_4NO_2^-$ である。

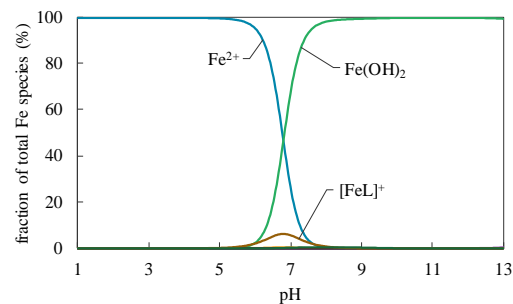


Fig.1 (a) Fe^{2+} :Glycine(HL)=1:1 の場合の計算結果

Fig.1(a)に示す Fe^{2+} :グリシン HL=1:1 の場合、 $6 < pH < 8$ の領域でわずかに $[(Fe^{2+})(C_2H_4NO_2^-)]$ 錯体を形成するものの、 $pH > 6$ の領域で水酸化鉄 $Fe(OH)_2$ が形成される。すなわち、アルカリ水溶液中で鉄イオンが水酸化鉄として析出することがわかる。一方、Fig.1(b)に示す Fe^{2+} :グリシン HL=1:300 の場合、 $3 < pH < 8$ の領域では $[(Fe^{2+})(C_2H_4NO_2^-)]$ 錯体が存在しうが、 $7 < pH < 10$ 付近の領域では $[(Fe^{2+})(C_2H_4NO_2^-)]_2^+$ 錯体が主要錯体であり、 $pH > 10$ の領域で水酸化鉄 $Fe(OH)_2$ へと変換することがわかる。すなわち、鉄に対して 300 倍のグリシンを添加すれば、 $pH < 10$ の領域に

において水酸化鉄の生成を抑制することが可能であることがわかる。しかしながら、少量の鉄粒子を合成するために極めて多量のグリシンの添加が必要であり、環境負荷が大きくかつ経済性が悪い。また、大量合成を行うために鉄イオン濃度を増加させた場合、必要となるグリシンの量も増加し水への溶解度を簡単に超えるため、産業化には不向きであることが推測される。したがって、グリシンは金属鉄ナノ粒子を合成するための錯化剤として不適であると予想される。

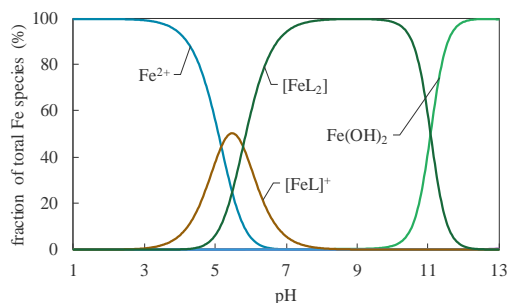


Fig.1 (b) $\text{Fe}^{2+}:\text{Glycine}(\text{HL})=1:300$ の場合の計算結果

< 配位子の選定 >

同様の計算予測を、グリシン、IDA、NTA、EDTA、DTPA、TTHA 等に対して行った。これらの配位子を用いた場合、アルカリ水溶液中において水酸化鉄よりも安定な錯体を形成させることが可能であることが明らかとなった。しかしながら、グリシンは鉄との錯形成に過剰量を必要とすること、DTPA および TTHA は非常に高価であることを考慮すると、鉄ナノ粒子の低環境負荷・低コスト合成法を構築するためには、IDA、NTA および EDTA が錯化剤として適切であると予想された。そこで、これらの三種類の錯化剤を用いて、実際に鉄錯体形成の可否（すなわち鉄水酸化物形成の抑制）と、その条件を用いた鉄ナノ粒子合成を試みた。

< 溶液中の鉄錯体の安定性 >

pH9 で鉄錯体が錯形成した水溶液の様子を Fig.2 に示す。錯化剤に IDA を用いた場合、 $\text{Fe}^{2+}:\text{IDA}=1:3$ においては鉄イオンの一部が水酸化鉄として析出した。一方で $\text{Fe}^{2+}:\text{IDA}=1:4$ においては赤色の錯体を形成し、鉄イオンを水溶液中に留めることに成功した。また、錯化剤に NTA を用いた場合、 $\text{Fe}^{2+}:\text{NTA}=1:2$ においては鉄イオンの一部が水酸化鉄として析出した一方で、 $\text{Fe}^{2+}:\text{NTA}=1:3$ においては黄色の錯体を形成し、鉄イオンを水溶液中に留めることに成功した。そして、錯化剤に EDTA を用いた場合、 $\text{Fe}^{2+}:\text{EDTA}=1:1$ においては鉄イオンの一部が水酸化鉄として析出したのに対し、 $\text{Fe}^{2+}:\text{EDTA}=1:2$ においては赤色の錯体を形成し、鉄イオンを水溶液中に留めることに成功した。錯化剤により錯形成に必要な濃度比が異なるのは、配位力の強い錯化剤ほどアミノ基やカルボキシル基などの配位基を多く有するために、少量で金属イオンと安定な錯体を形成したためだと推測される。

以上より、錯化剤に IDA、NTA、EDTA を用いた場合に、実際のアルカリ水溶液中において鉄錯体を形成することで水酸化鉄の生成を抑え、鉄イオンを水溶液中に留めることが可能であることが明らかとなった。

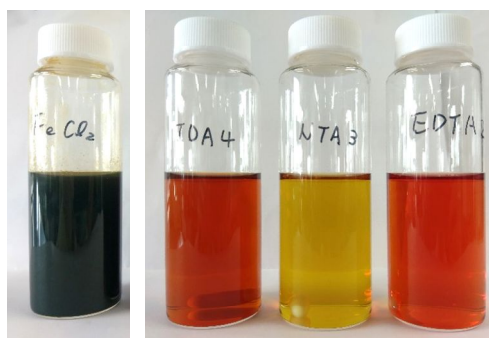


Fig. 2 The difference of the solution state by the complexing reagent (Non-complexing, IDA, NTA, EDTA)

< 鉄ナノ粒子の合成 >

前項において明らかとなった錯形成条件において、還元剤 NaBH_4 を投入して鉄錯体溶液を還元することで得られた粒子の XRD 結果を Fig.3 に示す。錯化剤に IDA および NTA を用いて錯形成した場合、金属鉄 (ICDD No.006-0696) のメインピークである $2\theta=45^\circ$ 付近にブロードなピークを有する粒子を得ることができた。また、 NaBH_4 が瞬時に分解することで爆発的かつ不均質な合成となる酸性条件の場合と違い、還元反応は遅延的かつ緩やかであり、鉄錯体水溶液と還

元剤水溶液が完全に混ざり合ってから進行するため、安全かつ均質な鉄粒子の合成が可能となった。一方で、錯化剤にエチレンジアミン四酢酸 EDTA を用いた場合には、錯体を還元することができず粒子を得ることができなかった。これは、EDTA は配位力が強い試薬であり、還元が困難な錯体を形成したためであると推測される。以上より、EDTA よりも配位力の弱い試薬を錯化剤として用いた場合に、アルカリ水溶液中において鉄粒子を合成することが可能であることが明らかとなった。

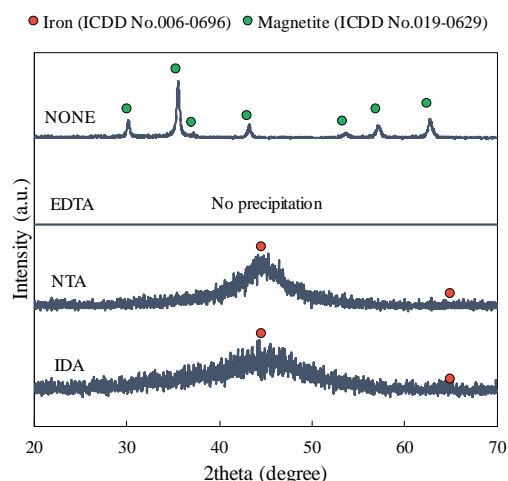


Fig. 3 XRD profile of synthesized particles

< 鉄ナノ粒子の粒子径制御 >

錯化剤をより総電荷量の小さいクエン酸へと変更することで、一次粒子への鉄イオンの供給を阻害すること、表面電荷の変化により凝集を抑制すること、により粒子成長の抑制を試みた。SEM 画像を Fig.4 に示す。

上述の手法において IDA 濃度 0.04M および NTA 濃度 0.03M で合成した鉄粒子は、平均粒子径がそれぞれ 450nm、380nm であった。また前項において錯化剤濃度を増加させて IDA および NTA の濃度を 0.1M として合成した鉄粒子は、平均粒子径がそれぞれ 280nm、230nm であった。それらに対し、錯化剤にクエン酸を用いて粒子合成を試みた結果、クエン酸濃度 0.1M の場合に平均粒子径 147nm の鉄粒子を合成することができた。即ち、総電荷量が IDA や NTA よりも負であるクエン酸を用いることで、より粒子径の小さい鉄粒子を合成することに成功したと言える。また、比較的低濃度であるクエン酸 0.05M の場合においても平均粒子径が 178nm であり、IDA 0.1M の場合や NTA 0.1M の場合と比較し粒子径を低減できている。これは、粒子表面の吸着サイトに対して、脱プロトン化したクエン酸の複数のカルボキシル基が結合して作用した結果として吸着力が増加し、比表面積が大きい粒子（粒子径の小さい粒子）の表面を低濃度でも十分に被覆することが可能となったためだと予想される。

以上より、総電荷量がより負となる錯化剤を用いることで試薬のコストの増加や収率の低下を抑えつつ、一次粒子の成長の阻害と、表面電荷による反発力を利用した凝集の抑制により、鉄粒子の粒子径を低減可能であることが明らかとなった。

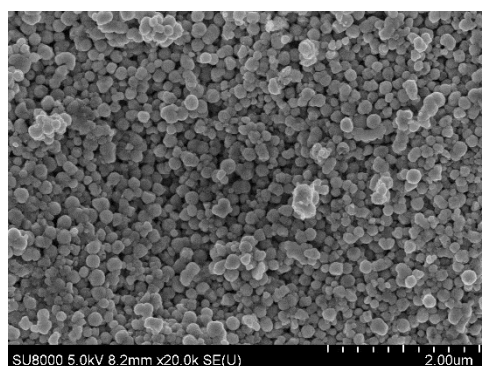


Fig.4 SEM image of synthesis particles

以上の手法により、常温程度の水溶液中において、金属状態の、粒子径が比較的均一な、鉄ナノ粒子を合成する事に成功したと判断できる。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Li Mingjie, Shun yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, Bandgap engineering of NiWO₄/CdS solid Z-scheme system via an ion-exchange reaction. Applied Catalysis B: Environmental, 241 (2019) 284-291 査読有

T. Nakamoto, Y. Terui, S. Tsuchida, R. Seki, Y. Ueyama, S. Yokoyama, H. Takahashi, and K. Tohji, Oxidation-Reduction Potential Control for One Step Synthesis of Cu-Pt Core-Shell Nanoparticles, ECS Transactions, Volume 85, issue 13, 1517-1524, (2018) 査読有

〔学会発表〕(計11件)

Aqueous phase synthesis method of metal/alloy nanoparticles by controlling the metal complexes, 高橋英志, 化学系学協会東北大会(招待講演)2018年9月, 秋田

アスコルビン酸水溶液中における Cu ナノワイヤのアスペクト比制御、及川大輝, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 資源・素材 2018 (福岡) 2018年9月, 福岡

エステル化反応を用いた金属ドーブ ZnO ナノ粒子の合成と透明導電膜への応用, 遠藤拓也, 横山俊, 本宮憲一, 高橋英志, 田路和幸, 資源・素材 2018 (福岡) 2018年9月, 福岡

Aqueous phase synthesis method of Fe metal nanoparticles and its application for commercial materials, Hideyuki Takahashi, 233rd ECS Meeting, 2018年5月, シアトル(米国)

Oxidation-Reduction Potential Control for One Step Synthesis of Cu-Pt Core-Shell Nanoparticles, T. Nakamoto, S. Tsuchida, R. Seki, Y. Ueyama, S. Yokoyama, H. Takahashi, K. Tohji, 233rd ECS Meeting, 2018年5月, シアトル(米国)

Development of aqueous phase Fe nanoparticle synthesis method and its application for bonding material, Katsuya Ushita, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, SQU - Chemistry Conference 2017, Green and Sustainable Chemistry, 2017年11月, マスカット(オマーン)

Relationship Between the Condition and Activity of NiS and/or Ni Co-Catalyst on CdS Photo-Catalysts Surface, Morihiro Iwama, Kozo Shinoda, Shun Yokoyama, Hideyuki Takahashi, Kazuyuki Tohji, SQU - Chemistry Conference 2017, Green and Sustainable Chemistry, 2017年11月, マスカット(オマーン)

水溶液中での鉄錯体制御による金属鉄ナノ粒子合成法の開発, 牛田勝也, 横山俊, 高橋英志, 田路和幸, 資源・素材 2017 (札幌), 2017年9月, 札幌 【資源素材学会 若手ポスター賞受賞】

Ni/CdS 系光触媒における Ni 助触媒の存在状態と光触媒活性の相関, 岩間守弘, 横山俊, 篠田弘造, 高橋英志, 田路和幸, 資源・素材 2017 (札幌), 2017年9月, 札幌 【資源素材学会 若手ポスター賞受賞】

Ni/CdS 系光触媒表面上に存在する Ni 助触媒の状態と光触媒活性の相関, 岩間守弘, 横山俊, 篠田弘造, 高橋英志, 田路和幸, 平成 29 年度 資源・素材学会東北支部春季大会, 2017年6月, 仙台

錯体構造制御を利用した鉄ナノ粒子の水溶液中合成法の開発, 牛田勝也, 高橋英志, 横山俊, 田路和幸, 平成 29 年度 資源・素材学会東北支部春季大会, 2017年6月, 仙台

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:

権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等
<https://web.tohoku.ac.jp/nano-eco/>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：なし

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号（8桁）：

(2)研究協力者

研究協力者氏名：なし

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。