

令和 6 年 6 月 25 日現在

機関番号：32678

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2020～2023

課題番号：20K05272

研究課題名（和文）マイクロ流路によるコアシェル型PBAナノ粒子の結晶成長制御とヘテロ接着界面の観測

研究課題名（英文）Morphology control of PBA core-shell nanoparticles and the TEM observation of Nano-hetero surfaces

研究代表者

糸井 充穂（Itoi, Miho）

東京都市大学・理工学部・教授

研究者番号：40422448

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,400,000円

研究成果の概要（和文）：電荷移動スピン転移（Charge Transfer Coupled Spin Transition: CTCST）を起こすプルシアンブルー類似体（Prussian Blue Analogue: PBA）をベースとしたコア・シェル型PBAナノ粒子の物性機能を構造面から理解するため、CTCSTを起こすCoFe-PBAの粒径サイズ効果によるその構造・物性および圧力効果を明らかにした。また、コア・シェル型ナノ粒子の異種PBAの接着面を電子顕微鏡を用いて直接観測し、PBAが接着した界面で格子のミスマッチにより生じる内部圧力や歪みが与える効果を調査した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PBAは比較的低コストで容易に合成ができ、用いる金属イオンの組み合わせによって様々な物性を示すために、幅広い分野での用途が期待されている材料である。一方で、PBAは金属や酸化物に比べ柔らかく、結晶水含有に関連してランダムな格子欠陥が入りやすい特徴がある。今回我々が調査した粒径サイズ効果、圧力効果および局所構造に関する研究成果は、機能材料としてPBAのロバスト性を構造面から評価できる点で有用である。今後もPBAの構造物性に関するデータを蓄積する必要がある。

研究成果の概要（英文）：To understand the physical properties and material functions of Prussian Blue Analogue (PBA) core-shell nanoparticles, we examined the particle size effect of CoFe-PBA, which forms the core of the core-shell nanoparticles and exhibits a charge transfer coupled spin transition (CTCST) with a significant volume change. This investigation focused on structure, physical properties, and the effects of applied pressure. Additionally, the adhesion surfaces of different PBAs in the core-shell nanoparticles were directly observed using electron microscopy to study the effects of internal pressure and strain caused by lattice mismatch at the interfaces where PBAs are bonded.

研究分野：固体物性

キーワード：ナノ粒子 光誘起相転移 構造解析 圧力下構造解析

1. 研究開始当初の背景

複数の物性がハイブリッドしたコアシェル型プルシアブルー類似体(Prussian Blue Analogue: PBA)ナノ粒子は、デザイン性が高く、PBA が有する光学・磁気効果を生かしたポテンシャル材料として注目を集めているが、期待された物性機能が十分に発揮できていない問題が生じている。柔軟な結晶構造を有する PBA がヘテロ接合界面を形成するとき、接合界面は格子の不整合により化学的かつ局所物理的圧力を受け、界面の歪みや圧力がコアまたはシェルの格子に伝播し、機能効率が低下すると予測された。これらの問題を解決するためには、PBA ナノ粒子の構造や内部圧力に関する詳細なデータ、コアシェル型ナノ粒子の結晶育成に関する基礎的なデータが必要であった。

2. 研究の目的

本研究は、電荷移動スピン転移 (Charge Transfer Coupled Spin Transition : CTCST) を起こすプルシアブルー類似体の準安定相における結晶構造と物性の粒径サイズ効果および、光誘起 CTCST を示す PBA をコア部分に用いたコアシェル型 PBA ナノ粒子のヘテロ界面における局所構造を調査し、光誘起 CTCST の磁性転移および体積変化を利用した、コアシェル型 PBA ナノ粒子の機能性を評価する。また コアシェル型 PBA ナノ粒子の合成法を見直し、シェル PBA の結晶成長過程を追跡することで、構造と機能性の関係を明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

放射光粉末 X 線回折実験 (CRISTAL beamline, SOLEIL France) のデータをもとに、 $K_{0.3}Co[Fe(CN)_6]_{0.7x}H_2O$ の温度制御によって出現する準安定相および光誘起相の構造を調査した。また、放射光圧力下粉末 X 線回折実験 (PSICHE beamline, SOLEIL, France) で得られたデータ解析から、 $K_{0.3}Co[Fe(CN)_6]_{0.7x}H_2O$ の圧力下構造を明らかにした。実験室系の高圧力下 X 線回折の予備実験は東京大学物性研究所で試行した。 ^{39}K および ^{59}Co -NMR 測定は、東北大学金属材料研究所にて実施した。

PBA およびコアシェル型ナノ粒子の局所構造解析は、東京大学物性研究所の低温 TEM 装置を用いて、原子像を撮影し、独自のプログラムを用いて画像解析を行った。コアシェル型 PBA ナノ粒子の結晶成長の観察は、東京都市大学ナノ技術学際研究センター所蔵の SEM を用い、撮影した画像から結晶の粒径を確認した。

4. 研究成果

(1) KCoFe-PBA における電荷移動スピン転移の粒径サイズ効果

プルシアブルー類似体 $K_{0.3}Co[Fe(CN)_6]_{0.7x}H_2O$ (KCoFe-PBA) は、Co-Fe 間で電荷が移動し、 $Fe^{III} (S = 1/2) - Co^{II} (S = 3/2)$ (高温相(HT)スピン状態) $\rightleftharpoons Fe^{II} (S = 0) - Co^{III} (S = 0)$ (低温(LT)相スピン状態)に変化をする CTCST を起こす。CTCST による体積変化は大きく、 $\Delta V/V \sim 9\%$ である [1,2]。KCoFe-PBA では温度及び光制御によって複数の準安定相が出現する(Quench 相、IM 相、LT 相、光誘起 LT 相、光誘起 IM 相)。温度を ~ 1 K/min の sweep 速度で変化させると、CTCST が観測され非対称なヒステリシスを有する中間相(IM相)に到達する(図1)。我々は、135 nm と 500 nm 程の粒径を持つ KCoFe-PBA を用い、CTCST と光誘起 CTCST のサイズ効果を調査した。135 nm の試料は、500 nm の試料で発見された HT と LT (低温) の混合状態からなる IM 相の低温相状態のドメインサイズ(100~200nm)に対応するように設計した [3,4]。

135 nm の試料では、CTCST による磁化の変化は小さく、全温度領域で IM 相および LT 相どちらも高温相スピン状態が支配的になり(図1(a))、500 nm の試料で観測される PXRD パターンよりもピークの広がりが大きく、多相的な振る舞いが示唆された。500 nm の IM 相および LT 相(90 K)に 690 nm の光(35mW)を照射すると、短い時間で単一な光誘起高温相状態に変化する。一方 135 nm の試料では部分的な光誘起相転移が起きるが、長時間光照射をしても単一な相になることはなかった。これらの結果は、低温で $Co^{III}-Fe^{II}$ 格子に拘束された、限られた数の $Co^{II}-Fe^{III}$ 対からなる HT ドメインまたはクラスターが、異なるサイズを持ち、支配的な $Co^{III}-Fe^{II}$ 相とは異なる弾性ひずみによって不均一な多重

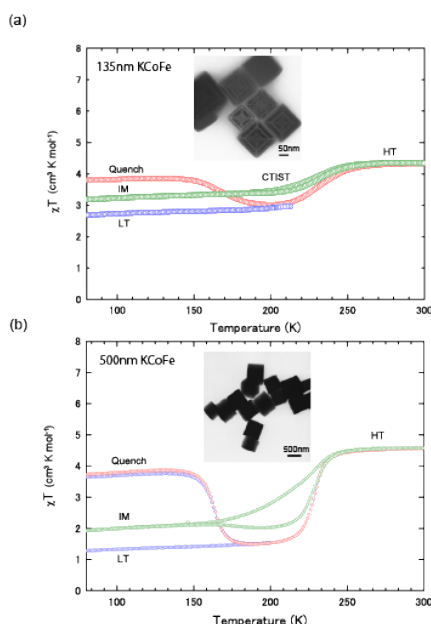


図 1 $K_{0.3}Co[Fe(CN)_6]_{0.7x}H_2O$ の χT vs T グラフ。温度制御によって Quench (Q) 相、LT 相、IM 相が出現する。IM 相では電荷移動スピン転移によるヒステリシスが観測される。(a) 135nm 粒径サイズ、(b)500 nm 粒径サイズ

態を生み出しているためと考えられた。

^{59}Co -NMR 測定から、 KCoFe-PBA の IM 相における $\text{Co}^{\text{II}}\text{-Fe}^{\text{III}}/\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ の混合状態と Co-Fe クラスター磁気状態を調べ、IM 相の phase segregation によってもたらされる物性を調査した。5 K で大きく広がったスペクトルが観測され、この広がりには四重極相互作用のためと考えられた。スペクトルの広がりから見積もった四重極周波数は 7 MHz 程度であった。スペクトルの形状と強度は温度により大きく変化した。縦緩和時間 T_1 から、複数の緩和成分が存在すること、20 K 付近に異常があることが明らかになった。この物質の 16 K 付近では、低温相スピン状態の格子中にある残留した高温相のスピン状態がクラスターガラス状態になる可能性が議論されており、今後は 20 K 付近の T_1 の異常との関連を微視的な観点から明らかにする予定である。

(2) プルシアンブルー類似体の低温 TEM 測定とその画像解析

$\text{RbMnFe}(\text{CN})_6$ (RbMnFe-PBA) および $\text{RbCoFe-PBA}@ \text{RbNiCr-PBA}$ の低温 TEM 測定および画像解析を行った。 RbMnFe-PBA では電荷移動転移(charge transfer phase transition:CTPT) によって MnFe のスピン状態が $\text{Mn}^{\text{II}}(S=5/2)\text{-Fe}^{\text{III}}(S=1/2) \rightleftharpoons \text{Mn}^{\text{III}}(S=2)\text{-Fe}^{\text{II}}(S=0)$ に変化し、その際に結晶構造は $F\bar{4}3m$ (HT 相) から $I\bar{4}m2$ (LT 相) に変化する[5,6]。低温 TEM 測定によって得られた画像から原子位置を抽出し、転移前後の Mn-Fe 距離、角度を求め、CTPT 前後でのこれらの分布の移り変わりを調査した。

$\text{RbCoFe-PBA}@ \text{KNiCr-PBA}$ の低温 TEM 測定から局所構造観察を試みた。 NiCr-PBA は電子線の照射によってアモルファスになりやすく、さらに 200 K 以下の低温ではコアの RbCoFe-PBA も電子線に不安定になり瞬時にダメージを受けるため、原子配列の観測は 210 K 以上で測定した。210 K における TEM 写真を図 2 に示す。コア領域では Co-Fe の原子の並びが観測された。シェルとコア ($\text{Rb}_{0.5}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.8}\cdot x\text{H}_2\text{O}$) の境界では不規則な凹凸を確認した。

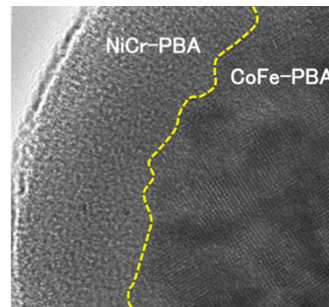


図 2. $\text{RbCoFe}@ \text{KNiCr-PBA}$ の 210K における TEM 像。(Magnification 1500k で撮影) NiCr-PBA と CoFe-PBA の接着面を点線で表した。

(3) プルシアンブルー類似体および有機試料を用いた圧力実験の試行

① KCoFe-PBA の圧力下構造解析

$\text{K}_{0.3}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.7}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ (粒径 135 nm) の圧力誘起電荷移動スピン転移による構造変化および圧力による格子歪みを確認するため、Diamond Anvil Cell (DAC)を用いた放射光粉末 X 線回折実験(7 GPa まで)によって得られたデータを解析し、圧力下における KCoFe-PBA の構造を調べた(図 3)。印加圧力は Au 粉末 (圧力校正物質) からのピークシフトから求め、圧力媒体はシリコンオイルを使用した。圧力を印加して行くと 0.2 GPa から 0.4 GPa の間で圧力誘起 CTCST による構造変化が確認された。圧力誘起 CTCST では空間群は変わることはなく $Fm\bar{3}m$ のままであると考えられた。圧力誘起 CTCST 以後は $\text{Co}^{\text{III}}\text{-Fe}^{\text{II}}$ (低温相スピン状態) の格子となり、更なる圧力による格子の Cubic からのずれ (歪み角 : rhombohedral angle α_R) は d_{200} と d_{400} ピークより見積もることができる[7]。CTCST が完了すると、高压相は菱面体歪みを起こし、歪み角は圧力とともに増加することが明らかになった。

② 実験室系 X 線回折装置を用いた圧力下 X 線構造解析の予備実験

実験室系の X 線回折装置で DAC を用いた圧力構造解析の予備実験として、プルシアンブルー類似体よりも柔らかい構造を持つ有機導体 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ の単結晶を用い圧力下 X 線構造解析を実施したところ、8 GPa までの $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ の結晶構造を求めることができた。圧力下構造解析の結果をもとに DFT 計算を行い、 $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ の圧力下の電子相関を明らかにした。

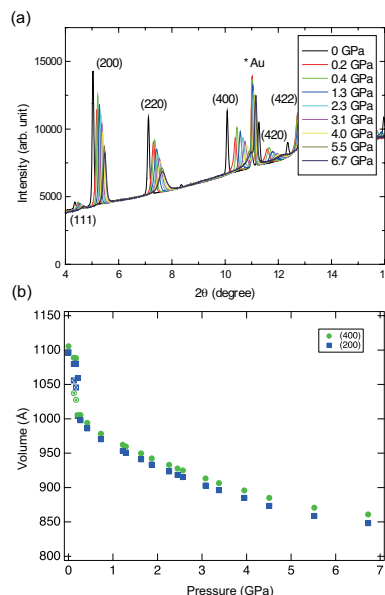


図 3. (a) $\text{K}_{0.3}\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.7}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ の各圧力下における粉末 X 線回折パターン。0.2 GPa~0.4GPa の間で圧力誘起 CTCST が起きる。(b) 単位格子体積の圧力変化。

(成果) M. Itoi, K. Yoshimi, H. Ma, T. Misawa, T. Tsumuraya, D. Bhoi, T. Komatsu, H. Mori, Y. Uwatoko, H. Seo. arXiv:2403.13816 [Cond-mat.mtrl-sci]

(4) コアシェル型プルシアンブルーの作成

コアシェル型 PBA ナノ粒子は one-pot で合成するため、結晶成長速度によっては局所的なド

メイン形成やアモルファス化が起こる場合があると考えられる。電荷移動相転移を起こす RbCoFe-PBA をベースに、電子線に比較的強い PBA をシェルとして育成させる合成を見直した。シェルの育成を複数段階に分け、各段階で結晶を電子顕微鏡を用いてナノ粒子を観測、画像解析から粒径を調査し、50 nm の厚みまでのシェルをコア上に育成できるようにした。マイクロ流路を用いたコアシェル型サンプルの作成は継続して合成法を探索している。

参考文献

- [1] C. Chong, M. Itoi, K. Boukheddaden, E. Codjovi, A. Rotaru, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, I. Maurin, D. Chernyshov, M. Castro., *Phys. Rev. B* 84, 144102 (2011).
- [2] M. Itoi, I. Maurin, F. Varret, F. A. Frye, D. R. Talham, D. Chernyshov, K. Boukheddaden., *Phys. Rev. B* 88, 094104 (2013).
- [3] M. J. Andrus, Y. M. Calm, E. S. Knowles, M. F. Dumont, K. A. Abboud, M. W. Meisel, D. R. Talham, *Polyhedron* 64, 289 (2013).
- [4] M. Itoi, I. Maurin, K. Boukheddaden, M. J. Andrus, D. R. Talham, E. Elkaim, Y. Uwatoko., *J. Appl. Phys.* 131, 085110 (2022).
- [5] S. Ohkoshi, H. Tokoro, M. Utsunomiya, M. Mizuno, M. Abe, K. Hashimoto, *J. Phys. Chem. B*, 106, 2423 (2002).
- [6] Y. Moritomo, K. Kato, A. Kuriki, M. Takata, M. Sakata, H. Tokoro, S. Ohkoshi, K. Hashimoto., *J. Phys. Soc. Jpn.* 71, 2078 (2002).
- [7] A. Bleuzen, J.-D. Cafun, A. Bachschmidt, M. Verdaguer, P. Munsch, F. Baudelet, and J.-P. Itié, *J. Phys. Chem. C* 112, 17709 (2008)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Itoi Miho, Maurin Isabelle, Boukheddaden Kamel, Andrus Matthew J., Talham Daniel R., Elkaim Erik, Uwatoko Yoshiya	4. 巻 131
2. 論文標題 Sub-micrometer particle size effects on metastable phases for a photoswitchable Co ₂ Fe Prussian blue analog	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 085110-1--11
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0074165	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Maurin Isabelle, Itoi Miho, Cain John M., Talham Daniel R., Gacoin Thierry, Boukheddaden Kamel, Itoi Jean-Paul	4. 巻 129
2. 論文標題 High-pressure behavior of heteroepitaxial core-shell particles made of Prussian blue analogs	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 235106-1--10
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0049223	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 糸井充穂, MA H., 上床美也, 森初果, 小松徳太郎
2. 発表標題 (TMTTF)2PF6の高圧力下单結晶X線構造解析
3. 学会等名 日本物理学会2022年秋季大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 糸井充穂, MA Hanming, BH01 Dilip, 吉見一慶, 三澤貴宏, 小松徳太郎, 圓谷貴夫, 妹尾仁嗣, 妹尾仁嗣, 森初果, 上床美也
2. 発表標題 X線構造解析と第一原理有効模型解析に基づいたTMTTF2PF6の高圧下電子状態
3. 学会等名 日本物理学会第78回年次大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 系井充穂
2. 発表標題 電荷移動相転移を示すKCoFeプルシアンブルー類似体のNMR測定
3. 学会等名 強磁場NMR研究会：20T超定常磁場を用いたNMRによる物性研究
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	小松 徳太郎 (Komatsu Tokutaro) (50280938)	日本大学・医学部・准教授 (32665)	
研究分担者	小林 夏野 (Kobayashi Kaya) (60424090)	北海道大学・電子科学研究所・教授 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
米国	University of Florida			
フランス	Ecole Polytechnique	UVSQ GEMaC	Synchrotron SOLEIL	