

研 究 報 告 書

「集積型金属錯体ナノ粒子を利用したスピン依存単電子デバイスの構築」

研究期間：平成18年10月～平成23年3月

研究者：山田 真実

1. 研究のねらい

本研究では、金属ナノ粒子の前駆体として、新たに「自己集積型金属錯体」を導入した新規アプローチを考案した。集積型金属錯体は、異種金属イオンと特定の架橋配位子といったビルディングブロックを溶液中で攪拌するのみで、自発的に組成・構造が均一に組み上がる有機-無機複合材料である。集積型金属錯体のバルク結晶体を、界面技術でナノ粒子化し、それらの金属イオン部位を還元・有機配位子を除去することで、種々金属元素から構成される複合金属ナノ粒子を合成する基礎手法を確立する。集積型金属錯体としては、合成汎用性が高いプルシアンブルー類似体(M1-CN-M2)を用いる。前駆体の錯体ナノ粒子の段階で、あらかじめ異種の金属イオンが均一に有機配位子で連結されているため、親和性のあまり良くない金属元素でも、組成が一定に保持された複合金属ナノ粒子の合成が期待できる。更に、その複合金属(酸化物)ナノ材料作成法を活用した新規磁性ドット、磁性超薄膜およびグラニューラ構造膜の作製を行い、化学的プロセスを主軸とした高性能磁性材料への展開と、スピン依存単電子デバイスの開発にも挑戦する。

2. 研究成果

○前駆体自己集積型金属錯体ナノ粒子の調製と雰囲気制御下での加熱材料変換

全研究期間を通じて自己集積型金属錯体ナノ粒子(M₁-CN-M₂あるいはM₁₁M₁₂-CN-M₂₁M₂₂)の調製・精製を行い、結晶構造制御、化学組成制御、粒子径制御、粒子形状制御、前駆体ナノ粒子としての磁性特性、大量合成法を検討した。また本研究のキーとなる材料変換(金属化、金属酸化物化など)を種々の材料変換処理手法で検討し、その分解メカニズム、変換後の組成や構造の詳細を追った。

化学調製法によるナノ粒子径制御

従来から著者らが開発していた自己集積型金属錯体ナノ粒子の逆ミセル調製法において、逆ミセル中の水滴半径を変化させることにより、4～30 nmの範囲で粒子サイズ制御可能であることが明らかとなった。さらにエッチング手法である、バルク結晶体を長鎖一級アミンにより有機溶媒中へ適宜抽出することによっても、種々の錯体ナノ粒子のグラム単位の合成が行えることがわかった。

中でもステアリルアミン(SA)保護 Fe-CN-Co 錯体ナノ粒子の水素および大気下のTGA分析を行い、熱分解挙動を追った。500℃以上水素雰囲気下焼成で、表面保護剤およびCN架橋組成と同一の均一なFeCo粒子合金に変換されることがXRD回折パターンにより明らかとなった。窒素、大気および水素雰囲気下でのTGA測定と、TGA-Massに匹敵する測定法として、真空下による昇温脱離質量分光(TDS-MS)を行った。TDS-MSおよびTGAによるFe-CN-Coの熱分解温度は、両測定法でほぼ一致しており、SAが～300℃で分解、CN基が300～400℃、400～500℃で二段階分解することが明らかとなった。

希土類金属を用いたプルシアンブルー型ナノ粒子の形態制御

希土類系プルシアンブルー類似体ナノ粒子(Fe-CN-Ln : Ln = Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu)を導入した際の合成パラメータ変化による金属組成と物理構造制御を試みた。また、希土類にLn = Smを用いたFe-CN-Sm錯体粒子の結晶成長メカニズムについて、詳細に検討を行った。基本合成スキームとして、0.45 M CH₃CO₂H、および5.7 mM Ln(NO₃)₃水/エタノール混合溶液35 mL(2 : 5 = v/v)に、0.1 M (Et₄N)₃[Fe(CN)₆]メタノール溶液2 mLを反応温度25℃

にて、2.5h混合後、エタノール、ヘキサンによる精製・遠心分離操作を経て、サブミクロンサイズの生成物Fe-CN-Ln錯体粒子を得た。Fe-CN-Ln錯体粒子は、TEM観察から Yを除く希土類種の元素番号の増加に従って、ランタニド収縮に起因すると思われる粒子径の減少が確認された。また、形状は六角形(Ln = La~Nd)、星型(Ln = Sm~Tb)、ロッド形状(Ln = Dy~Lu)となり、金属組成に依存した物理構造変化が観測されることがわかった(図 1 左)。

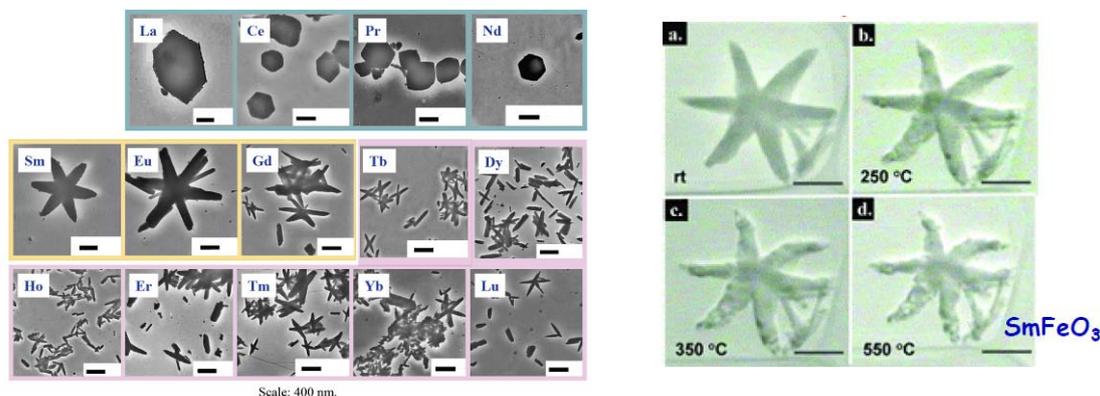


図 1 Fe-CN-Ln 錯体ナノ粒子の TEM 像(左)と Fe-CN-Sm ナノ粒子の加熱 TEM 像(右)

特に自己集積型金属錯体プルシアンブルー類似体(Fe-CN-Sm)については、基本合成スキームに従って調製した後、詳細を検討した。Fe-CN-Sm錯体粒子においては、反応温度を(0, 25, 38, 50, 63, 75°C)、保護剤として $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SH}$ の 5 種類を適用し、反応温度および保護剤効果を調べた。Fe-CN-Sm錯体粒子の結晶成長観察として、溶液濃度 1/10 倍の希釈系にて、保護剤に $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ 、反応温度 25 °C で反応時間変化による HRTEM 観察を行なった。

Fe-CN-Sm錯体粒子の温度変化合成では、470 nm から 230 nm の範囲でサイズ制御が可能であった。Fe-CN-Sm錯体粒子の表面保護剤変化では、カルボン酸基やアミノ基、チオール基といった、保護剤官能基の金属イオンへの配位変化に伴い、より求核的な官能基をもつ保護剤ほど、粒子形状は球形になる結果が得られ、酢酸を用いたときのみ、星型形状を有することがわかった。星型形状 Fe-CN-Sm錯体粒子の結晶成長メカニズムとして、HRTEM 像から、反応直後に球形の核が生成後、一次方向の球形凝集体からロッド形状へと成長し、そのロッド形状粒子の集合体が六角形粒子を中心核として結合した結果、最終的に星型形状が形成することがわかった。すなわち、星型形状は Fe-CN-Sm の単結晶構造ではなく、特異的な粒子凝集過程による多結晶構造であることが明らかとなった。得られた星型 Fe-CN-Sm を大気雰囲気下で焼成すると、750°C 以上で前駆体である星型形状の外形を有したペロブスカイト形 FeSmO_3 複合酸化物に変換された。350~750°C までは、前駆体の多結晶構造に由来するアモルファス多孔質構造を有し、Kr 吸着による BET 測定から、 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ の高い比表面積を有することがわかった(図 1 右)。

三元系錯体ナノ粒子の調製

Fe-CN-Co錯体ナノ粒子に新たに第三成分($M_1 = \text{Cr}$ もしくは $M_2 = \text{Ag, Cu, Mn, Ni, Zn}$)を導入した三元系錯体ナノ粒子(Fe/Cr-CN-Co , $\text{Fe-CN-Co}/M_2$)の合成を行い、続いて水素下還元焼成による変換反応を検討した。

Co および M_2 ($M_2 = \text{Ag, Cu, Mn, Ni, Zn}$) 硝酸塩 各々 5.625 mmol を水 (30 ml) に溶解後、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (7.5 mmol) / H_2O (24 ml) 水溶液に 10 分混合し、遠心分離によって Fe-CN-Co/ M_2 バルク結晶を単離した。別途、 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ および $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ 各々 3.25 mmol を水 (24 ml) に溶解後、Co 硝酸塩 (11.25 mmol) / H_2O (30 ml) に混合し、Fe/Cr-CN-Co バルク結晶を得た。各々のバルク結晶 0.2 g にオレイルアミン(OA) (0.486 mmol) / トルエン (3 ml) 溶液を加えて有機層に抽出、セライト濾過後に溶媒留去した。得られた粉体の生成物を水素雰囲気下 ($\text{H}_2/\text{N}_2 = 0.1$) 10°C / min にて 500°C まで昇

温し、還元変換反応を行った。化合物はXRD, TEM, HRTEM, SQUID, FT-IR, UV-Vis, EDX, TGA, ラマン分光にて評価を行った。

錯体ナノ粒子のXRDパターンは、全てプルシアンブルー類似体由来のfcc構造を示した。TEM像からは18 - 28 nm程度の粒子が観察され、EDX組成分析では、ほぼ原料組成比に一致した構成元素が含まれたことから、OA保護-三元系錯体ナノ粒子の合成を確認した。還元焼成後のXRDパターンでは、錯体由来のfcc構造は消失し、第三成分の金属種によってそれぞれ異なる回折ピークを示した。還元焼成によって、第三成分の金属相($M_2 = \text{Ag}, \text{Cu}$)、酸化物相($M_2 = \text{Mn}$)およびカーバイド相($M_2 = \text{Zn}$)とFeCo合金相、FeCo M_2 合金相($M_2 = \text{Cr}, \text{Ni}$)の形成が示唆された。

HRTEM像では、粒子表面に0.33 nmのグラファイトカーボン(GC)(002)面に一致する被覆層が観察されたことから、三元系錯体ナノ粒子の還元分解反応においても、OAを炭素源としたGC被覆構造が自発的に構築されることが明らかとなった。また、SQUID測定から、還元焼成後の生成物は全て室温強磁性を示した。

○固体材料変換

メソスコピック領域において、特異的な構造が形成された多元系金属、および金属酸化物は、構造的に付与される機能が期待されることに加え、形状保持性を確認する観点から、さらには物性評価(マクロ性)の観点からも重要である。

有機鋳型を用いた錯体ナノ粒子の集積と材料変換

本研究では、有機鋳型(セルロース)を用いたFe-CN-Coセルロース前駆体を作り、還元・酸化雰囲気下の加熱焼成により、各々FeCo合金繊維、FeCo酸化物繊維(~10 mm幅)に変換できることを明らかにした。Fe-CN-Coのセルロース内部への導入量は、導入プロセスの段階で比例的に制御でき、SEM観察およびXRD測定によって、繊維内部は、FeCoの微結晶(10~50 nm)で構成されることがわかった。これは、前駆体Fe-CN-Coの段階で数nmの微結晶としてセルロース内部に取り込まれていることに由来している。焼成温度が高温(~800°C)になると、FeCo合金繊維の際にはFeCo結晶サイズが熱融合により増大するが、FeCo酸化物繊維については、温度依存性はほとんど見られなかった。

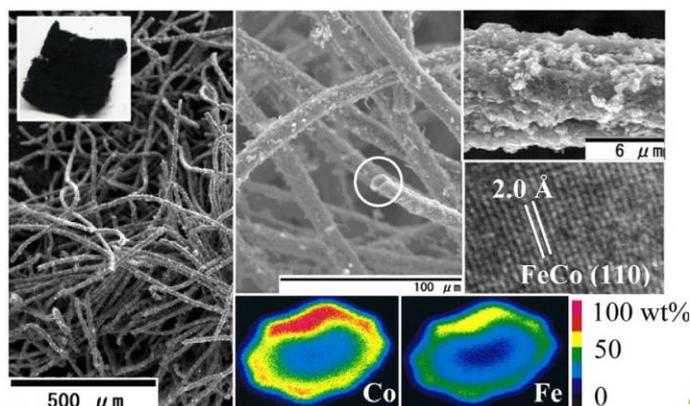


図2 セルロース繊維を鋳型としたFe-CN-Co錯体ナノ粒子の材料変換

スピコート製膜

Fe-CN-M錯体ナノ粒子分散液をスピコート法により薄膜化し、低温ガスプラズマ(H_2, O_2)照射によるFe系磁性粒子薄膜への変換反応を合成したFe-CN-M錯体ナノ粒子の平均粒径は、TEM観察によりca. 6.8 nm ($M = \text{Fe}$), 22.1 nm ($M = \text{Co}$)であった。錯体ナノ粒子のスピコート薄膜では、溶液濃度、回転速度をパラメータとして変化させることによって膜厚制御が可能であり、溶液濃度を高く、また、回転速度を遅くすることで膜厚は増大した。膜厚と最大吸収波長での吸収強度はほぼ比例関係にあり、吸収強度から膜厚が推測できることがわかった。

Fe-CN-Feナノ粒子のトルエン分散液をガラス基板上にスピコート法により、Fe-CN-Feナノ粒

子薄膜を作製した。得られた薄膜に、 O_2 低温ガスプラズマ(圧力: 45 ± 5 Pa, 出力: 170~200 W)を一定時間($t = 5 \sim 60$ min)照射した。生成物はTEM, AFM, FT-IR, XPS, 磁気円二色性(MCD)等で物性評価をした。

プラズマ照射後($t = 30$ min)のFe-CN-Feナノ粒子薄膜AFM像では、表面粗さ(R_a)が小さく高い平滑性を有した粒子集合膜が確認された。FT-IRおよびXPSスペクトルでは、Fe-CN-Feナノ粒子由来のCN基(2082 cm^{-1})は消失し、 $Fe2p_{3/2}$ の結合エネルギーが709.7 eVから710.4 eV(Fe_2O_3)に変化した。以上からFe-CN-Feナノ粒子薄膜は、 O_2 ガスプラズマの反応活性種により、 Fe_2O_3 酸化物ナノ粒子薄膜に変換されることが明らかとなった。

同様の方法にて H_2 低温ガスプラズマ(圧力: 45 ± 5 Pa, 出力: 170~200 W, 基板温度 150°C)照射を行った。生成物はTEM, AFM, FT-IR, XPS, 磁気光学特性としてFaraday Rotation (FR)で物性評価をした。 H_2 プラズマ照射後のFe-CN-Fe NP薄膜のFT-IRおよびXPSスペクトルでは、錯体由来のCN基(2082 cm^{-1})は消失し、結合エネルギーが709.7 eV($Fe2p_{3/2}$)/779.4 eV($Co2p_{3/2}$)から707.1 eV/779.0 eVと低エネルギー側にシフトした。以上から H_2 ガスプラズマにより、通常の熱分解温度(360°C)以下でFe-CN-Feナノ粒子の還元反応が進行し、粒子径 5nm、膜厚 100nm程度のFe系磁性ナノ粒子集合膜に変換することが明らかとなった。FRスペクトルから、得られた薄膜は磁気光学特性を示し、照射時間の増加に伴い、磁気光学特性が向上したが、これは金属成分のFeが照射時間と共に増大することによって由来している。AFMによる表面モルフォロジーでは、Feナノ粒子がドメイン構造を作り、照射時間に伴い、ドメインサイズが減少した(図3左)。

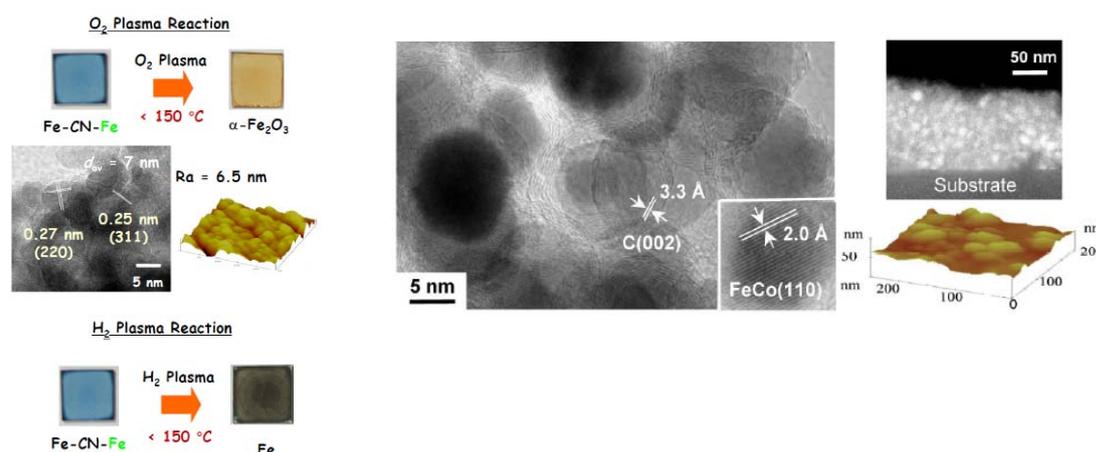


図3 錯体ナノ粒子のプラズマ材料変換(左)と還元雰囲気下加熱焼成により材料変換されたカーボン被覆 FeCo ナノ粒子(右)

Fe-CN-Co/Feナノ粒子においても詳細を検討した。得られた粉体およびFe-CN-Co/Feナノ粒子スピコート膜(Fe/Co=1.0)を水素雰囲気下($H_2/N_2 = 0.1$)にて $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で 500°C まで昇温し、還元分解反応を行った。生成物はTEM, HRTEM, XRD, FT-IR, UV-Vis, EDXおよび超伝導量子干渉計(SQUID)で評価した。TEM像によりFe/Co比に依存せず平均粒子径(d_{av})がほぼ 10 nmの球形Fe-CN-Co/Feナノ粒子が確認された。XRDパターンは全てプルシアンブルー類似体由来のfcc構造を有し、EDXから求めた錯体粒子中の金属組成は、合成溶液の原料比にほぼ一致した。還元焼成後のXRDパターンでは、bcc構造を有するFeCo合金相が確認され、算出した格子定数とEDXによる組成分析により、錯体前駆体の金属比を反映したFeCo合金ナノ粒子へ変換されることが明らかとなった。得られたFeCoナノ粒子はTEM像から $d_{av} = 11\text{ nm} \sim 19\text{ nm}$ の比較的サイズ単一性が高い球形粒子で、Fe/Co比の増加により粒子径は減少した。HRTEM像では、FeCoナノ粒子表面に平行なグラファイト(002)面間隔 0.33 nm に一致する格子縞が確認され、還元分解反応に伴いOAを炭素源としたグラファイト被覆構造が触媒的に構築されることがわかった(図3右)。

SQUID測定からFeCoナノ粒子は室温強磁性を示し、Co導入により $120\text{--}170\text{ emu/g(FeCo)}$ の高い飽和磁化を示した。また、Fe-CN-Co/Feスピコート膜を還元焼成することにより、膜厚 100 nm程度のFeCo磁性粒子薄膜が得られた(図4)。

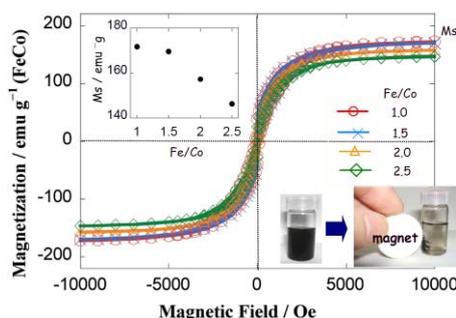


図4 Fe-CN-Co/Fe ナノ粒子の還元焼成後の磁化率

3. 今後の展開

錯体ナノ粒子の調製を継続的に行い評価する。また低欠陥性膜として錯体ナノ粒子 LB 膜(積層膜)を変換することにより均一なナノ厚み薄膜の作成指針と磁性特性が見出されつつあり、これを推し進めていき、ウェット型スピン依存単電子デバイスの構築を目指す。

4. 自己評価

本研究における提案内容は、従来、気相法をベースとしたPhysicsの観点から展開・議論されてきた内容である。しかしながら、これにナノ粒子材料を基調とした化学的なアプローチでの挑戦であった。種々の金属種の組み合わせで、千に上る錯体ナノ粒子の調製を終え、4元、5元系の金属の展開までには至らなかったが、雰囲気制御下で加熱のみならずプラズマ照射による材料変換を行い、精密に組成構造制御されたナノ粒子の変換メカニズム、あるいは磁性特性など新しい指針を打ち出すことができた。テンプレート法を用いてユニークな形態構造制御ができることも示すことができた。磁気抵抗測定など実際の単電子デバイスとしての有用性を示すには至らなかったが、新しいカーボングラニューラー膜の調製と磁性特性を見出すなど新しい発見もあった。また構造特性としてLB膜法(化学的な製膜法)の利点の手がかりも見え始めた。当初の計画目標にあった一段階手前に到達したと感じている。今後の更なる検討によって化学調製法によるスピン依存単電子デバイスが達成されるものと考えている。最後に女性研究者として、筆者も一年間のライフイベント延長を行っていただいた。多くのライフイベントを持つ若手女性研究者にこのような制度を与えていただいたことに感謝するとともに、継続的に行われることを期待する。

5. 研究総括の見解

集積型の金属錯体であるプルシアンブルー型の結晶体は、異種の金属元素が有機配位子であるCNを介して規則的に配列した構造を有しており、これを適切な条件下で加熱処理することにより、一定の組成を有する様々な複合金属ナノ粒子が再現性よく合成できることを見出した。これらのナノ粒子が、構造特有の物性を発現する可能性があることを確認しており、研究のさらなる展開が期待される。

6. 主要な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Mami Yamada, Shinji Okumura, and Kohta Takahashi "Synthesis and Film Formation of Magnetic FeCo Nanoparticles with Graphitic Carbon Shells" <i>J. Phys. Chem. Lett.</i> , 2010 , <i>1</i> , 2042-2045.
2. Mami Yamada and Shin-ya Yonekura "Nanometric Metal-Organic-Framework of Ln[Fe(CN)6]: Morphological Analysis and Thermal Conversion Dynamics by Direct TEM Observation"

	<i>J. Phys. Chem. C</i> , 2009 , <i>113</i> , 21531–21537.
3.	Mami Yamada, Naoto Ohnishi, Makoto Watanabe, and Yasuko Hino "Prussian Blue Nanoparticles Protected by Water-Soluble pi-Conjugated Polymer PEDOT-S: Synthesis and Multiple-Color pH-Sensing with Redox Reaction" <i>Chem. Commun.</i> , 2009 , <i>46</i> , 7203–7205
4.	Mami Yamada, Tomohiro Tsuji, Mikio Miyake and Toshiyuki Miyazawa "Fabrication of a Tubular FeCo Bimetallic Nanostructure Using a Cellulose-Cobalt Hexacyanoferrate Composite as a Precursor" <i>Chem. Commun.</i> , 2009 , <i>46</i> , 1538–1540
5.	Masaya Arai, Mikio Miyake, and Mami Yamada "Metal (II) Hexacyanochromate (III) MCr (M = Co, Cu, Fe) Coordination Nanoparticles Stabilized by Alkyl Surface Coordination Ligand: Downsizing Effect on Their Crystal Structure and Magnetic Properties" <i>J. Phys. Chem. C</i> , 2008 , <i>112</i> , 1953–1962

(2)特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 山 田 真 実

発明の名称: グラファイト被覆金属ナノ粒子の製造方法及びグラファイト被覆金属ナノ粒子の薄膜化方法

出 願 人: JST

出 願 日: 2009/05/08

(3)招待講演等

【国内】

1. "集積型金属錯体ナノ粒子の合成と物性-複合金属ナノ材料前駆体としての活用"
2010年3月27日『日本化学会第90春季大会 ATP講演』(大阪)
2. "有機シェル-無機コア複合ナノ粒子構造体の構築と物性"
2010年2月25日『阪大産研ナノテクセンター主催 第一回若手セミナー』(大阪)
3. "有機シェル-無機コア複合ナノ粒子構造体の創製-物性と応用"
2010年2月24日『東京工業大学 COE 学術講演』(東京)
4. "集積型金属錯体のナノ粒子材料化-物性と応用"
2010年1月21日
『超分子研究会-精密無機化学を基盤とする超分子金属錯体』(神奈川)
5. "集積型金属錯体ナノ粒子-新しい有機-無機複合材料としての魅力"
2009年8月26日『第3回超分子若手懇談会』(東京)

【国際】

1. Mami Yamada
"Organic-Shell Inorganic-Core Hybrid Nanoparticles with Advanced Functions"
The 1st Joint Seminar between Spain and Japan on Nanomaterials Science, Mar. 12, 2010, Spain.