

研究課題名

サブナノクラスターの機能を活用した新物質の創製を目指す実験と大規模計算との協同

研究代表者名

九州大学・理学研究院・寺寄 亨

研究分担者名

東北大学・金属材料研究所・川添良幸、水関博志
豊田工業大学・クラスター研究室・安松久登、市橋正彦

1. はじめに

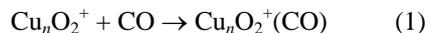
バルクでは不活性な金も数 nm 程度の粒径の微粒子になると CO 酸化などの触媒活性を示すことが近年明らかになってきた。サイズ 30 以下の金クラスターでも触媒活性が報告されており、物理化学的な研究から、クラスターサイズと荷電状態が触媒活性発現に関して重要な因子となっていることが見出されている。金と同族元素である銅でも同様の現象が観測されることが期待され、これを検証し、触媒活性発現機構を解明するために銅クラスターへの酸素吸着、一酸化炭素吸着、CO 酸化反応を体系的に研究した。

2. 研究経過

実験は豊田工大・クラスター研の金属クラスター反応解析装置を用いて行なった。ここで得られた実験結果を解釈するために、東北大・金研のスーパーコンピュータを利用して量子力学計算を行なった。実験では、高真空下で生成した Cu_nO_2^+ および Cu_nO_2^- を CO と反応させ、質量分析法を用いて生成物を同定し、反応断面積を求めた。一方、計算では、密度汎関数法(Gaussian03)を用いて Cu_n^+ , Cu_n^- , Cu_nO_2^+ , Cu_nO_2^- などの構造を求め、反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー探索を行なった。基底関数としては 6-311G+(d,p) を用い、交換・相関汎関数には BPW91 を用いた。

3. 研究成果

正イオン Cu_n^+ ($n \geq 9$) では O_2 前吸着による CO の吸着促進が観測され、協同的な共吸着が起こることがわかった。



一方、負イオンでは共吸着した O_2 と CO とが反応して CO_2 となり、この CO_2 がクラスターから脱離して Cu_nO^- が生成することが見出された。

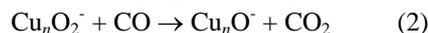


図 1 に示すようにこの反応は特に 5 量体、9 量体において顕著に進行する。これは銅クラスターが酸化触媒としてはたらく可能性を示唆する結果である。密度汎関数法を用いた計算によると、 Cu_5 は荷電状態によらず X 型の平面構造が最安定構造である。しかしながら、 Cu_5 では O_2 が吸着すると 3 角両錐構造になり、このクラスター上で O_2 と CO が反応して、比較的低い活性化エネルギー障壁で発熱的に CO_2 が生成する。一方、 Cu_5^+ では O_2 が吸着しても平面構造のままであり、CO との反応による CO_2 の生成も吸熱的に進行する。

サイズおよび荷電状態を適切に調整することによって、銅クラスター上で O による CO の酸化を効率よく進行させることができる。これは各反応段階において、反応中間体を安定化できるような銅クラスターの幾何・電子構造が変化するためである。クラスター触媒の高活性の要因としてクラスターの幾何・電子構造の柔軟性が大きく起因している。

4. まとめ

実験と計算とが協同して研究を進めた結果、CO 酸化反応において特定の銅クラスターが高活性である要因が明らかとなった。今後は反応座標に沿ったポテンシャルエネルギー面の違いをより詳細に調べ、サイズ依存性の要因を明らかにする予定である。また、実験では赤外分光法を用いて、各反応過程における吸着分子の幾何構造変化および銅クラスターの電子構造変化を追跡していくことを計画している。

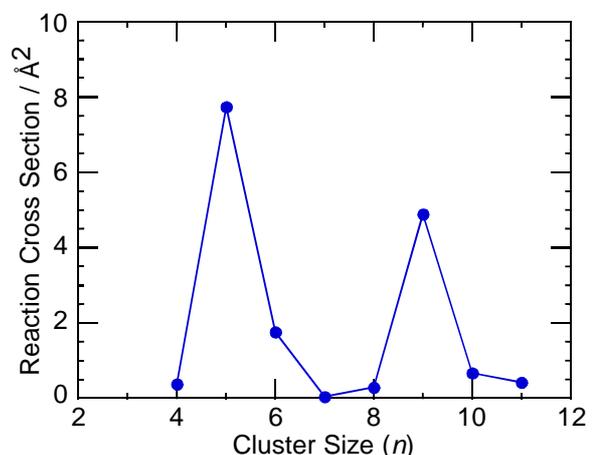


図 1. Cu_nO_2^- と CO との反応断面積。衝突エネルギーは 0.2 eV。

研究課題名 近赤外線吸収特性を有する金属ナノ粒子の微細構造解析

研究代表者名
大阪府立大学大学院・工学研究科・興津健二

研究分担者名
東北大学・金属材料研究所・千星 聡

1. はじめに

棒状に形状制御された金ナノ粒子（以下、金ナノロッド）は、近赤外線吸収プローブ、イオンセンシング、表面増強ラマン spektroskopie、次世代ドラッグデリバリーシステム等の様々な近赤外線吸収材料への応用が期待されている。特に近年、金ナノロッドからなる高密度多重光記録材料の実用化が示唆され、高品質な金ナノロッドを大量合成できる手法の開発が望まれている。本研究では、超音波を利用する金ナノロッド 1 ステップ新規合成法の開発を行うと共に、金ナノロッドのサイズとアスペクト比の制御、ならびに近赤外線吸収特性の制御について検討した。さらに合成した金ナノロッドの微細構造解析を行うことで金ナノロッド生成機構について検討した。

2. 研究経過

アスペクト比やサイズ、近赤外線吸収特性の制御された金ナノロッドを合成するために、超音波 1 ステップ新規合成法を開発することを試みた。超音波照射はアルゴン雰囲気下で行った。硝酸銀、アスコルビン酸等の原料濃度が金イオンの還元速度や金ナノ粒子の生成速度ならびに近赤外線吸収ピーク波長に与える影響を調べた。金イオンの還元過程や金ナノ粒子の生成過程は紫外可視近赤外線吸収スペクトルの経時変化を測定することで解析した。生成した金ナノ粒子は透過型電子顕微鏡（TEM）により、サイズとアスペクト比を求めた。さらに TEM により微細構造解析も行った。

3. 研究成果

溶液に高出力の超音波を照射すると高温高圧の微小気泡が生成し、溶液中に含まれている水や界面活性剤が熱分解されることが報告されている。本実験系では比較的高濃度の界面活性剤を含んでいるが、超音波照射により金イオンの還元反応が進行したことから、超音波照射により金イオンを還元できる還元種が生成していることが示唆された。塩化金酸濃度が金ナノロッドの生成に与える影響を調べた結果、初期濃度が高くなるにつれて、金ナノロッドに基づく近赤外線領域の吸収ピークが長波長側にシフトすることが確認された。紫外可視近赤外線吸収スペクトルの解析から、生成する金ナノロッドのアスペクト比が初期濃度に影響を受けていることが確認された。硝酸銀濃度の影響についても検討した結果、硝酸銀濃度が増加すると共に近赤外線吸収ピーク波長が長波長側にシフトすることが確認された。一方、アスコルビン酸濃度の影響について検討した結果、アスコルビン酸濃度が高すぎると近赤外線吸収ピーク波長は短波長側へシフトすることが確認された。金イオンの還元速度が生成する金ナノロッドのサイズとアスペクト比に影響を与えることが示唆された。以上の結果より、超音波法により金ナノロッドのサイズとアスペクト比ならびに近赤外線吸収特性を制御できることが分かった。合成した金ナノロッドに対して TEM による微細構造解析を行った結果、金ナノロッドの長軸方向への結晶成長方向が[100]であることを確認することができた。このことから溶液中で生成した金ナノ粒子のある一定の面に形状制御剤が優先的に吸着し、選択的な結晶成長が起こったものと考えられた。一方、従来合成法を用いて合成された金ナノロッドは表面に銀原子層が存在することが誘導結合プラズマ（ICP）発光分析によって示唆されている。ICP 発光分析では銀原子層が金ナノロッド表面に存在することを厳密に評価できないため、本実験系では TEM による微細構造解析について検討した。合成した金ナノロッドに対して微細構造解析を行ったが、現在のところ銀原子層の存在は明確に確認することができなかった。

4. まとめ

金ナノロッドのアスペクト比が高くなると近赤外線吸収ピーク波長が長波長側へシフトすることが分かった。添加物の濃度を変えると金ナノロッドのサイズとアスペクト比に影響を受けることが確認された。金ナノロッドの結晶成長方向は[100]であった。金ナノロッド表面の銀原子層の存在は現在のところ確認できておらず、この点は今後の課題である。

研究課題名

新奇ダブルペロブスカイト酸化物の合成と磁性評価

研究代表者名

東京工業大学・大学院理工学研究科・大友 明

研究分担者名

東京大学・大学院工学系研究科・川崎 雅司, 東京大学・大学院工学系研究科・塚崎 敦
東京大学・大学院理学系研究科・福村 知昭

1. はじめに

$A_2B'B''O_6$ (A: アルカリ土類または希土類金属, B: 遷移金属) と表わされるダブルペロブスカイト酸化物は, 2つの異なる遷移金属イオンが B サイトを岩塩型構造の配置で占有した超周期構造を有する. 例えば Sr_2FeMoO_6 のように, 高いキュリー温度 (T_C) とハーフメタルのバンド構造に由来する強磁性 (フェリ磁性) 金属状態を示す顕著な物性が注目されており, スピントロニクス応用の観点で重要な電子材料と言える. ダブルペロブスカイト酸化物は, 基礎研究の観点でも興味深い材料である. なかでも, La_2CrFeO_6 (LCFO) は古くから強磁性体と理論的に予想されているが, 実験的に実証されていない. なぜなら, 通常の固相合成によって得られる LCFO は B サイトの周期的配列を示さないからである. Fe と Cr イオンの形式電荷はともに +3 価でありイオン半径もほぼ同じであるため, これらのイオンは B サイトをランダムに占有する. $LaCrO_3$ と $LaFeO_3$ を一層ごとに交互に積層した人工超格子が作製されたことがあるが, オーダー度合いや飽和磁化等の定量性に疑問点があり, 完全にオーダーした LCFO の磁気的な基底状態がフェリ磁気的なのか強磁気的なのかまたはそのいずれでもないのか, 未だに議論が続いている.

本研究では, 最近我々が確立した高品質ダブルペロブスカイト酸化物のエピタキシャル薄膜成長方法を用いて LCFO を合成し, 定量的な物性評価を行うことによって, その磁性の起源を明らかにすることを目的とした. その際に人工超格子作製法は用いずに, 自発的に B サイトがオーダーする可能性について検討した. また, ケミカル・ドーピングによる金属伝導発現の可能性についても検討した.

2. 研究経過

これまでに合成されたダブルペロブスカイト酸化物は, 可能な元素の組み合わせで数万に上る膨大な候補のうち僅か 5%程度でしかない. 通常の固相合成でバルク合成可能な強磁性体に限ると 10 種にも満たない. B サイトの周期的配列構造を得るには高圧・高温・強還元雰囲気といった極限環境が必要なことが多いためである. 最近我々は, 非平衡薄膜成長法を適用すると極めて高い結晶性を有するダブルペロブスカイト酸化物が合成可能であることを見出した. パルスレーザー堆積法 (PLD) を用いた本手法では, 基板格子に薄膜格子を強制させるエピタキシャル歪みの導入, 赤外レーザーによる高温基板加熱, 酸素分圧の精密制御が可能のため, バルク合成で必要とされる極限環境に近い合成条件を実現できると考えた.

我々は, LCFO の無秩序相の焼結体をターゲットに用い, PLD 法により (111) $SrTiO_3$ 基板上に LCFO 薄膜のエピタキシャル成長を行った. 原子間力顕微鏡, 電子線マイクロプローブ分析および X 線回折装置を用いて構造・組成評価を行った. また, 磁気特性測定システムにより得られた薄膜のマクロな磁気特性を評価した. オーダー度合いについては, 放射光施設で高輝度 X 線を用いて測定した回折パターンをモデル構造のシミュレーション結果と比較して定量的に評価した. また, 導電性発現による磁気特性の変化を調べるためコンビナトリアル手法を適用して, 一枚の基板上に A サイト組成が La から Sr まで変化した薄膜を堆積し微小四端子プローブによって導電率の A サイト組成依存性を調べた.

3. 研究成果

これまで PLD 法を用いたダブルペロブスカイト薄膜合成では試みられていなかった 1000°C 付近の

高温で成長を行ったところ、ダブルペロブスカイト構造を有する LCFO 薄膜を作製することに成功した。X 線回折パターンは明瞭な超格子反射を示し、オーダー度合いは最高で 90% に達した。磁化は 45 K 以下で急激に上昇し、磁場依存性は図 1 に示すような明瞭なヒステリシスカーブを描いた。5 K における式量当たりの飽和磁化は、理想的なダブルペロブスカイト構造にもっとも近い試料で最大の $\sim 2\mu_B$ であった。このことから、 Cr^{3+} と Fe^{3+} の局在スピンは反平行に整列していると考えられる ($3d^3 3d^5$; $S = -1/2 + 5/2 = 1$)。したがって、LCFO の磁氣的基底状態はフェリ磁性であると結論される。また、LCFO の飽和磁化はオーダー度合いや酸化状態に強く依存することが明らかになった (図 1 の挿入図)。さらに、La サイトを Sr で置換した薄膜において導電性の発現を確認したが、室温以下では半導体的であった。

すでに述べたように、2 つの異なる遷移金属イオンの価数とイオン半径の差が大きいほど B サイトがオーダーしやすい。LCFO では、いずれも近い値をとるためダブルペロブスカイトにはなりにくいと考えられてきた。したがって、LCFO で自発的な秩序相形成を見出したことは、他の $3d$ 遷移金属の組み合わせでも秩序相を得るための合成ルートを開拓できる可能性を強く示唆している。

4. まとめ

PLD 法による高温エピタキシャル成長によって、ダブルペロブスカイト構造を有する秩序相 $\text{La}_2\text{CrFeO}_6$ の合成に成功した。この化合物に対して、遷移金属の e_g 軌道と酸素の $p\sigma$ 軌道の $pd\sigma$ 混成を介した超交換相互作用は強磁性的であると予測されていたが、局所スピンモーメントが反平行にカップリングしたフェリ磁性を示すことを実験的に明らかにした。

【謝辞】高輝度放射光 X 線回折測定とシミュレーション解析をしていただいた奥山氏 (理研)、熊井氏 (産総研)、有馬氏 (東北大)、十倉氏 (東大・理研) に深く感謝いたします。

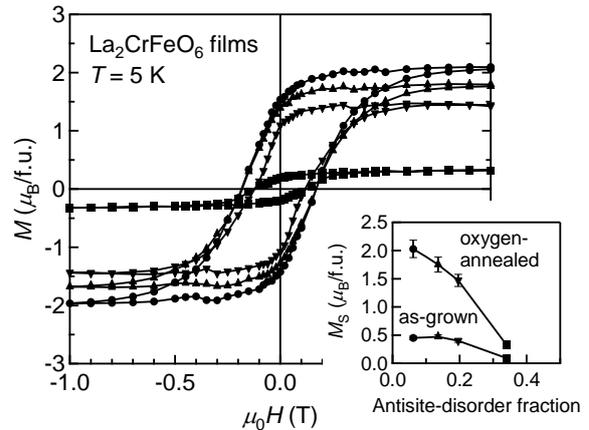


Fig. 1. Magnetization hysteresis curves taken at 5 K for samples oxygen-annealed at 400°C. Inset shows saturation magnetization (M_s : magnetization at 5 K under 1 T) for as-grown and annealed samples as a function of antisite-disorder (AS) fraction (the degree of Fe/Cr order corresponds to $1-AS/2$).