

有機金属錯体溶液のレーザプロセッシングによる 金属ナノ粒子の合成法研究

大阪市立大学 理学部 化学科
教授 八ッ橋 知幸
(平成 29 年度 一般研究開発助成 AF-2017224)

キーワード：フェムト秒レーザ、酸化鉄ナノ粒子、粒径制御

1. 研究の目的と背景

近年、液体に浸漬した金属片にレーザを集光してナノ粒子を作製する「液中レーザアブレーション」が盛んに研究されている¹⁾。一方、我々は液体にフェムト秒レーザを集光して生じる高密度活性種（ヒドロキシルラジカル、電子他）と分子との化学反応によってナノ粒子を作製してきた。この手法は原料選択の幅が広く、液中レーザアブレーションでは困難であったナノ粒子の表面特性や元素組成の制御が可能な新たなレーザプロセッシングである。これまでに直径 10 nm 以下の親水性炭素ナノ粒子が作製できること²⁾、親水性と疎水性炭素粒子の作り分け³⁾、環境汚染物質である有機塩素化合物を、塩素を含まない疎水性炭素粒子として水中から分離できること⁴⁾、高密度にフッ素を含むにも関わらず水に分散する炭素ナノ粒子が作製できることなど⁵⁾を報告した。

本研究は、温熱療法などに用いられる酸化鉄ナノ粒子に注目した。鉄ナノ粒子の超常磁性や生物学的適合性などの特徴を発揮するには、粒子の大きさ、組成、そして表面の状態などが重要になる。液中レーザアブレーション（有機溶媒中に浸漬した鉄の薄片にパルスレーザを照射）でも磁性ナノ粒子を作製できる⁶⁾。しかし、粒径が比較的大きいこと、粒子が炭素を含むこと、そして溶媒に由来する炭素凝集体が多く生成することが課題として挙げられる。一方、通常の化学的手法による合成法では、粒子径や分散性を制御するために界面活性剤などの添加が必要となるが、これらの添加剤はナノ粒子内部や表面に不純物として残留する可能性がある。本研究は金属そのものではなく有機金属錯体を原料とする新たな金属ナノ粒子のレーザプロセッシングによって上に挙げた従来法での問題点を解決することを目的とした。

2. 実験方法

原料に用いた有機金属錯体のフェロセン ($\text{Fe}^{\text{II}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 、以下 FeCp と略す) と鉄(III)アセチルアセトナート ($\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ 、以下 FeAc と略す) の構造を図 1 に示す。有機溶媒であるノルマルヘキサン (C_6H_{14} 、以下ヘキサンと記す)、水、そしてヘキサンと水を混合したものを溶媒に用いた。ただし、FeAc はヘキサンにも水にも溶解する

が FeCp はヘキサンにしか溶解しない。フェムト秒レーザパルス（波長 0.8 μm 、パルス幅 40 fs、エネルギー 0.4 mJ、繰り返し 1 kHz）を合成石英製の光学セルに入れた溶液に集光照射した。作製した粒子の形態を透過型電子顕微鏡（TEM）により観測し、粒径分布を解析した。さらに制限視野回折（SAED）や超高分解能観測により結晶構造を、エネルギー分散型 X 線分析（EDS）により元素分布を測定した。

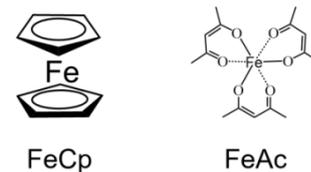


図 1 酸化鉄ナノ粒子の原料に用いた有機金属錯体

3. 研究成果

3.1 炭素を含まない酸化鉄ナノ粒子の作製⁷⁾

本研究では有機金属錯体溶液のレーザプロセッシングによって酸化鉄および純鉄ナノ粒子を作製できること、炭素を含まない酸化鉄を作製するには溶媒の選択が重要であることを明らかにした。成果は ChemPhysChem 誌に発表し（参考文献 7、謝辞明記）、「フェロセン分子の中心にある鉄原子が鉄ナノ粒子を形成し、脱離した配位子は炭素凝集体として分離される」を表したイラストが Inside front cover に選出された（図 2）。

原料に FeCp、溶媒にヘキサンを用いた。生成したナノ粒子の TEM 像（図 3 a）からコントラストの高い球状粒子と不定形の凝集体が生じたことがわかる。照射 30 分で平均粒径は一定となり（図 3 b）、120 分照射後の平均粒径は 33 ± 18 nm であった（図 3 c）。紫外ナノ秒レーザ（波長 355 nm、パルス幅 8 ns、エネルギー 45 mJ、繰り返し 10 Hz）を照射しても鉄ナノ粒子が生成した。90 分照射ではフェムト秒レーザと同様に平均粒径は約 30 nm であったが、120 分照射で平均粒径は 47 ± 28 nm に増大した。さらに、粒径分布も広く、直径が最大で 200 nm の粒子も生成した。紫外ナノ秒と近赤外フェムト秒レーザのいずれを用いても平均粒径は 30 nm 以上であり、原料濃度を高くすると粒径がさらに増大した。図 3 a から明らかのように炭素凝

集合が多く生成したが、TEM-EDSにより得られた元素分布像(図4)から、生成した酸化鉄ナノ粒子に炭素は含まれていないことが分かった。さらに SAED および超高分解能観測による格子縞の測定によって、酸化鉄 (Fe_3O_4) だけではなく純鉄 (bcc) も生成したことがわかった。

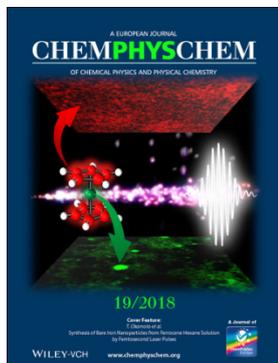


図2 ChemPhysChem 誌に掲載されたイラスト

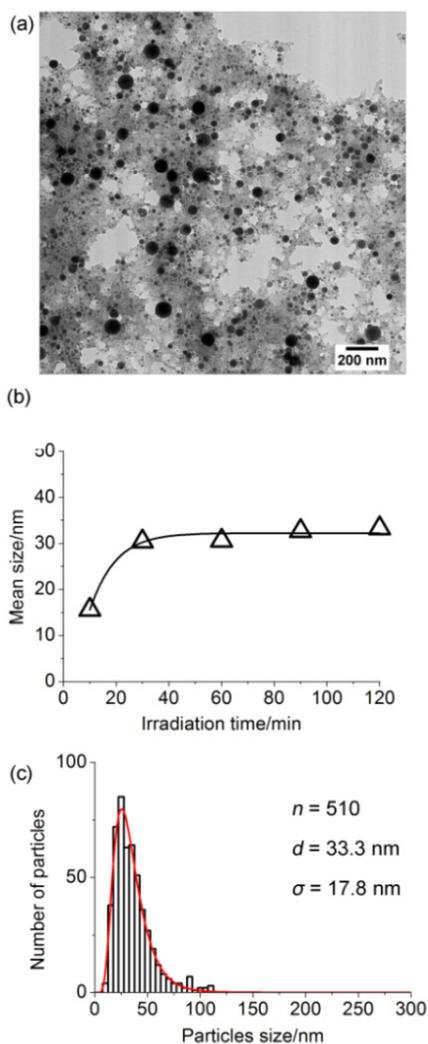


図3 (a) 120分照射後のTEM像, (b) 平均粒径の照射時間依存性, (c) 120分照射後の粒径分布

過去にはFeCpを原料とし、ベンゼンなどの芳香族化合物を溶媒に用いた粒子作製の報告があるが、得られた鉄粒子は炭素を含むものであった。これは、レーザー照射によってFeCpのみならず溶媒も同時に分解し、鉄と炭素が混在した状態から炭化鉄ナノ粒子が形成されたためと考えられる。一方、ヘキサンのような脂肪族炭化水素系の溶媒を用いると溶媒由来の炭素は発生しない。そのため本研究で得られた酸化鉄ナノ粒子に炭素が含まれなかったと結論した。ただし、FeCpから脱離した配位子はレーザーによって分解され、融合を経て炭素凝集体を形成する。

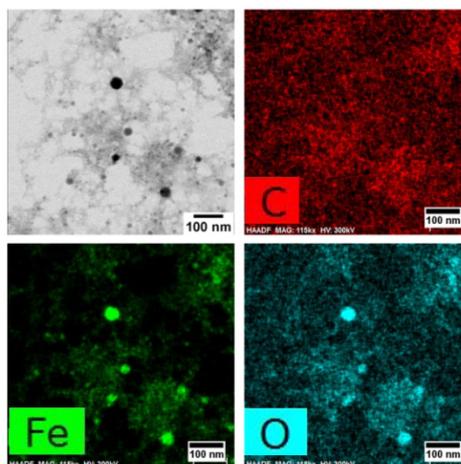


図4 TEM像とEDSによる元素分布像

3.2 配位子を利用するシングルナノメートルサイズ酸化鉄ナノ粒子の作製⁸⁾

本研究では有機金属錯体溶液のレーザープロセッシングにおいて、用いる錯体の配位子や溶媒によって酸化鉄粒子の粒径と炭素凝集体生成の制御が可能であることを示した。成果はChemistry Letters誌に発表した(参考文献8, 謝辞明記)。

FeAcヘキサン溶液から生じた球状粒子(図5a, レーザー照射終了10分後に採取した試料)の平均粒径は $7.6 \pm 3.4 \text{ nm}$ であった。FeAcを用いることでFeCpヘキサン溶液の場合と比べて平均粒径は約1/4になった。生じた球状粒子は凝集体に覆われていたが、TEM-EDSにより球状粒子は酸化鉄、凝集体は炭素で構成されていることがわかった。一方、レーザー照射直後の試料には炭素凝集体が観測されない。そのため生成した鉄ナノ粒子がヘキサンを分解する触媒として働き、炭素凝集体を生じさせるものと推測した。

そこで、水を溶媒に用いて同様にレーザー照射を行ったところ炭素凝集体が生じないだけでなく、平均粒径がさらに小さい $5.7 \pm 3.2 \text{ nm}$ の分散した球状粒子を得ることができた(図5b)。FeCpはシクロペンタジエニル(C_5H_5)を、FeAcはアセチルアセトナート($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2$)を配位子にもつ(図1)。前者はベンゼン(C_6H_6)と同様にレーザー照射によって炭素凝集体となる。一方、負の電荷をもつ後者は酸化鉄ナノ粒子に配位して表面を覆い、ナノ粒子同士の凝集

を防いで粒子径の増大を抑えられると考えられる。つまり、有機金属錯体は鉄源になるだけでなく、配位子が粒子を保護し、粒径の増大を抑えるキャッピング剤としても有効に働くことが分かった。

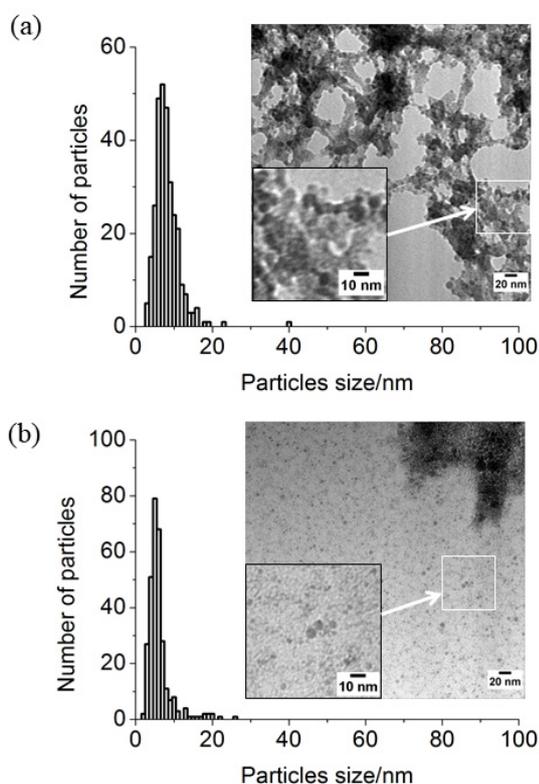


図5 FeAc から作製した粒子の TEM 像と粒径分布 (a) ヘキサン溶液, (b)水溶液

3・3 原料濃度や反応時間に粒径が依存しない酸化鉄ナノ粒子の作製⁹⁾

本研究では有機金属錯体溶液のレーザプロセッシングにおいて、互いに混合しない有機溶媒と水の混合溶液を用いることで原料濃度や反応時間によらずシングルナノメートルサイズの酸化鉄ナノ粒子の作製に成功した。成果は *Chemical Physics Letters* 誌に発表し（参考文献9，謝辞明記），2020年4月22日に大阪市立大学からプレスリリース「原料濃度や反応時間によらず大きさが一定の酸化鉄ナノ粒子の簡便な合成法の開発に成功」を行った（謝辞明記）。また，2020年5月1日発行の化学工業日報6面に記事「粒径均一な鉄ナノ粒子 大阪市立大が簡便合成」が掲載された。

粒子の生成量を増やすためには原料濃度を高くすることと、反応時間を長くすることが必要である。しかし、単一の溶媒を用いる限り粒子の融合を防ぐことは困難である。そこで、水には溶解せず、ヘキサンのみに溶解する FeCp を原料に用い、互いに交じり合わない水とヘキサンを攪拌して不均一にした状態にレーザを照射した。比較の

ため異なる実験条件（条件1：攪拌なしヘキサン溶液，条件2：攪拌ありヘキサン溶液，条件3：ヘキサンと水の混合溶液）において原料濃度（1 mM と 10 mM）と反応時間（5～20分）が酸化鉄ナノ粒子の粒径に与える影響を調べた。異なる日に複数回実験することで再現性を担保した。

TEM 像を元に作成した粒径分布(10分照射)を図6に、平均粒子径（10分と20分照射）を図7に示す。薄いフェロセンヘキサン溶液（1.0 mM）を用いた場合、攪拌によって平均粒子径が31%減少したが、濃度を10倍濃くした場合（10 mM）は攪拌による平均粒子径の減少はほぼ見られなかった。一方、混合溶液を用いた場合は、ヘキサン層に粒子は見られず、全て水層に分散した状態であった。さらにフェロセン濃度ならびにレーザ照射時間にかかわらず平均粒子径は約7 nmであり、フェロセンのヘキサン溶液（攪拌なし）に比べて平均粒子径は64%減少した（10 mMの場合）。

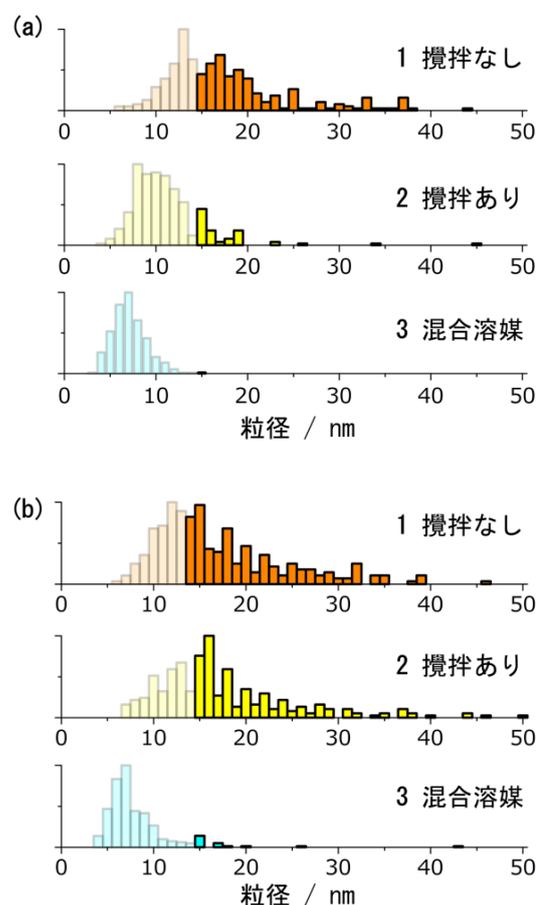


図6 10分照射後の粒径分布 試料濃度は(a)1 mM, (b) 10 mM

ここで、平均粒子径の増減だけでなく、大きな粒子の割合がどれだけ変わったかにも注目した。図6では粒径が15 nm以上の部分を濃い色で示している。原料濃度が低い場合（1.0 mM）は、攪拌によって大きな粒子の割合が減少したこと、混合溶液ではその割合がさらに減少したこと

が分かる。そこで、粒径が 15 nm 以上の粒子の割合を P_L と新たに定義して比較した結果を図 8 に示す。薄いフェロセンヘキサン溶液 (1.0 mM) を用いた場合、攪拌によって P_L は約 40% から約 15% まで減少した。しかし、濃いフェロセンヘキサン溶液 (10 mM) での P_L は約 60% と大きく、また攪拌によって減少させることは出来なかった。つまり、原料濃度が高い場合には粒子の融合、すなわち粒径の増大を防ぐことができないことを示している。一方、混合溶液を用いた場合の P_L は原料濃度にかかわらず 5% 未満であり、粒子の融合がほぼ起こらないことを示している。

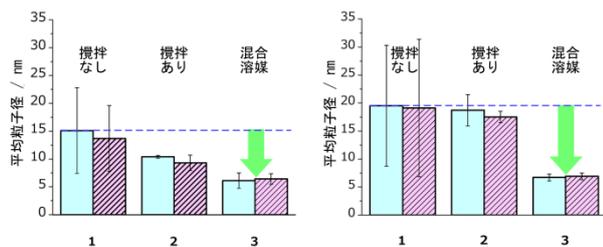


図 7 平均粒子径の比較 試料濃度は (左) 1 mM, (右) 10 mM 青は 10 分反応, 赤は 20 分反応。

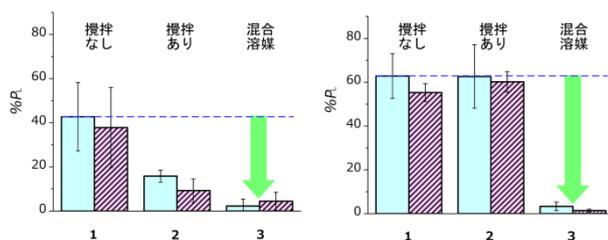


図 8 粒径が 15 nm 以上の粒子の割合 試料濃度は (左) 1 mM, (右) 10 mM 青は 10 分反応, 赤は 20 分反応。

光学顕微鏡を用いて混合溶液を観察したところ、マイクロメートルサイズのヘキサン液滴が水中に生じることが分かった。つまり、鉄ナノ粒子の原料であるフェロセンはヘキサンだけに溶解するため、原料はマイクロメートルサイズのヘキサン液滴に閉じ込められていることになる。レーザー照射によって液滴中の一部の原料のみが鉄ナノ粒子になると考えられるが、生じた粒子が融合して大きくなるには再度液滴がレーザーに晒される必要がある。しかし、レーザーが照射されている体積はごく小さく、攪拌されているために液滴が常時レーザーに晒されているわけではない。そのため、ヘキサン液滴内で生じた粒子同士が融合する確率は小さくなる。さらに、粒子が水層に移動すると、粒子が融合によって大きくなる確率は激減する。その結果、混合溶液を用いることで粒子の成長が抑制でき、粒径が 10 nm 以下に保たれたと考えられる。さらに、粒径分布も狭いため粒径を揃えるための遠心分離操作などの後処置も不要である。

水層の TEM 像には炭素凝集体はほとんどみられなかつ

たが、ヘキサン中にはわずかな炭素凝集体が観察された。つまり、混合溶液を攪拌しながらレーザーを照射することで、脱離した配位子ならびにわずかに生じた炭素凝集体をヘキサン層に分離できると考えられる。いずれにせよ、混合溶液を用いることで課題であった炭素凝集体の除去も可能になった。

4. 結論

本研究は有機金属錯体溶液のレーザープロセッシングによって炭素を含まない酸化鉄ナノ粒子や純鉄ナノ粒子を生成できること、最適な錯体の種類や溶媒、あるいは互いに混合しない溶液を用いる事で粒径の制御が可能であることを示した。

今回の成果は、今後のさまざまなナノ粒子生成法の開発、特に添加剤を用いることのないナノ粒子の粒径制御の実現のための設計・開発に大きく寄与すると考えられる。温熱療法に最適な酸化鉄粒子のサイズは条件にもよるが 12 nm 程度と見積もられている。本手法を用い、さらにレーザーの照射条件を最適化することで望みの粒径の粒子を選択的に得られると期待できる。

謝辞

本研究 (成果は参考文献 7, 8, 9 に発表) は公益財団法人天田財団 一般研究開発助成 (レーザープロセッシング) のご支援を受けて行われました。関係者を代表いたしまして心より感謝申し上げます。

参考文献

- 1) D. Zhang, B. Gökce, S. Barcikowski, Chem. Rev. 117 (2017) 3990–4103.
- 2) T. Yatsuhashi, N. Uchida, K. Nishikawa, Chem. Lett. 41 (2012) 722–724.
- 3) T. Hamaguchi, T. Okamoto, K. Mitamura, K. Matsukawa, T. Yatsuhashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. 88 (2015) 251–261.
- 4) T. Okamoto, E. Miyasaka, K. Mitamura, K. Matsukawa, T. Yatsuhashi, J. Photochem. Photobiol. A 344 (2017) 178–183.
- 5) T. Okamoto, K. Mitamura, T. Hamaguchi, K. Matsukawa, T. Yatsuhashi, ChemPhysChem 18 (2017) 1007–1011.
- 6) V. Amendola, P. Riello, M. Meneghetti, J. Phys. Chem. 115 (2011) 5140–5146.
- 7) T. Okamoto, T. Nakamura, R. Kihara, T. Asahi, K. Sakota, T. Yatsuhashi, ChemPhysChem 19 (2018) 2480–2485.
- 8) T. Okamoto, T. Nakamura, O. Y. Tahara, M. Miyata, K. Sakota, T. Yatsuhashi, Chem. Lett. 49 (2020) 75–78.
- 9) Y. Horikawa, T. Okamoto, T. Nakamura, O. Y. Tahara, M. Miyata, S. Ikeda, K. Sakota, T. Yatsuhashi, Chem. Phys. Lett. 750 (2020) 137504.