



国立大学法人京都大学

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

ニッケルナノ粒子の放射光メスバウアー吸収分光測定に成功

- 先端ナノ材料の機能発現メカニズムの解明に期待 -

概要

京都大学原子炉実験所の増田亮研究員、小林康浩助教、北尾真司准教授、黒葛真行研究員、齋藤真器名助教、瀬戸誠教授、および京都大学大学院理学研究科の細井浩平氏*、小林浩和連携准教授、北川宏教授、高輝度光科学研究センターの依田芳卓主幹研究員、日本原子力研究開発機構の三井隆也主任研究員からなる研究グループは、室温で強磁性^{*1}を示す磁性元素として地球上で2番目に多いニッケル(Ni)について、「放射光メスバウアー吸収分光法」^{*2}と呼ばれる先端的計測手法を大幅に高度化することで、通常のニッケル金属とは異なる結晶構造をもつニッケルナノ粒子の磁性の測定に成功しました。この成果は、さまざまな応用が期待されるニッケルナノ粒子の研究に進展をもたらすのみならず、ニッケルを構成元素とする多くの磁性材料や触媒材料における機能発現のメカニズムを詳細に調べられることを示したものであり、ナノテクノロジーなどを駆使した先端的な機能性材料の開発を促進するものと期待されます。

本研究の一部は科学研究費補助金・基盤研究S「同位体特定による局所状態解明のための先進的メスバウアー分光法開発」の補助を受け、大型放射光施設 SPring-8 の利用課題として行われました。

本研究成果は2016年2月17日(グリニッジ標準時)に、英国科学誌「Scientific Reports」にオンライン掲載されました。

(*現九州大学大学院工学研究院)

1. 背景

室温で強磁性を示す元素は、鉄、ニッケル、コバルト、ガドリニウムのたった4つしかありませんが、この中でニッケルは、鉄に続いて2番目に多く地殻に含まれており、さまざまな磁性材料の原料として利用されています。また、優れた触媒材料として知られるパラジウムや白金と同じ10族元素であるため、希少な白金やパラジウムの代替材料^{*3}としても注目を集めている元素です。この他、電池材料や水素貯蔵材料にもニッケルは含まれており、非常に応用範囲の広い元素だといえます。これら材料の機能発現にニッケル元素がどのような役割を果たすのかを調べる有力な手法として、 γ 線を物質に照射して、その核共鳴吸収スペクトルを測定することで、共鳴に寄与した特定元素周辺の物質状態を探る「メスバウアー分光法」^{*2}が知られており、ニッケルを含んだ機能材料の研究にも適用されてきました。ところが、従来のメスバウアー分光法では、 γ 線源に用いる放射性同位体を原子核反応で作りださねばならず、多大な労力と費用がかかっていました。また、放射性同位体からの γ 線は白熱電球の光のように周囲に満遍なく放射される性質があるため、試料が少量の場合、 γ 線を照射できる面積が少なくなってしまう、測定が困難な状況にありました。一方、ニッケルをナノ粒子化して、バルク(塊)のニッケルと全く異なる物質現象を発現させることで新しい高機能材料を創出させるための研究が近年盛んに進められていま

す。このような先端ナノ材料の開発においては、候補物質の機能発現のメカニズムを解明して、高性能化を図った後に大量生産に向けた技術開発が行われます。ところが、多くの場合、開発の初期段階で得られる候補物質は少量であり、その微量な試料の材料特性を調べられる手法が必要不可欠となっています。このため、レーザーのように微量試料をピンポイントで測定できる指向性の強い放射光を光源に用いたニッケルのメスバウアー分光法の実用化に大きな期待がもたれていました。

2. 研究手法・成果

今回、SPring-8^{*4}のシンクロトロン放射光を利用してニッケルのメスバウアースペクトルを観測できる測定システムを新たに構築しました(図1)。この測定システムでは、最初に放射光を試料に照射して、その中に含まれるニッケル元素の同位体^{*5}(⁶¹Ni:核共鳴エネルギーは67.4キロ電子ボルト)に核共鳴吸収させます。次に、試料を透過したX線をエネルギー基準物質(⁶¹Ni同位体を含み、狭いエネルギー幅で共鳴する物質)に照射します。このエネルギー基準物質の速度を調節して動かすと、光のドップラー効果^{*6}を利用して、基準物質に含まれる⁶¹Ni同位体に核共鳴吸収される入射X線のエネルギーを変えることができます。一方、放射光がエネルギー基準物質に核共鳴吸収されると、それに伴い二次的に発生するX線や電子が不特定な方向に散乱されます。これらの散乱強度とエネルギー基準物質の速度の相関を記録すれば、試料側のメスバウアー吸収スペクトルを観測できます。この装置では、高い測定効率を得るために、真空チャンバー内に電子とX線を同時に測定する検出器とエネルギー基準物質を封入し、それらを可能な限り接近させ、大きな検出立体角を確保した上で散乱信号を測定しています。図2(a)には、放射光で測定されたバルクのニッケルのスペクトルを示します。線幅の広がり、ニッケル原子の磁石の強さ(磁気モーメント^{*7}の大きさ)に比例しており、スペクトルの解析から求められた磁気モーメントの大きさは $0.6\mu_B$ でした。次に、ニッケルナノ粒子(粒径:約40nm)についての測定を行いました。このナノ粒子は化学還元法^{*8}で作製されたもので、現段階では大量に製作することが難しい材料です。また、バルクのニッケルが面心立方構造^{*9}であるのに対し、六方晶^{*9}の結晶構造を持ち、表面は有機物でコーティング^{*10}されています。六方晶のニッケルナノ粒子は、バイオ材料から水素を発生させる触媒として開発が進められている材料です。本実験では、僅か0.1グラム(従来法で実験を行うのに必要な試料量の1/10以下)のナノ粒子に放射光をピンポイントで照射することにより、統計性の良いスペクトルを得ることに成功しました(図2(b))。スペクトルの解析から求められたニッケルナノ粒子の磁気モーメントの大きさは $0.3\mu_B$ で、バルクのニッケルの半分以下にまで低下していることが分かりました。ニッケルナノ粒子の磁気モーメントが低下する原因としては、結晶構造が異なることに加えて、試料作製の過程で混入した炭素による影響が予想されます。このため、理論計算と実験結果を比較した結果、今回測定を行ったナノ粒子では、ニッケルに対して10%程度の炭素が入り込んでいることを突き止めました。

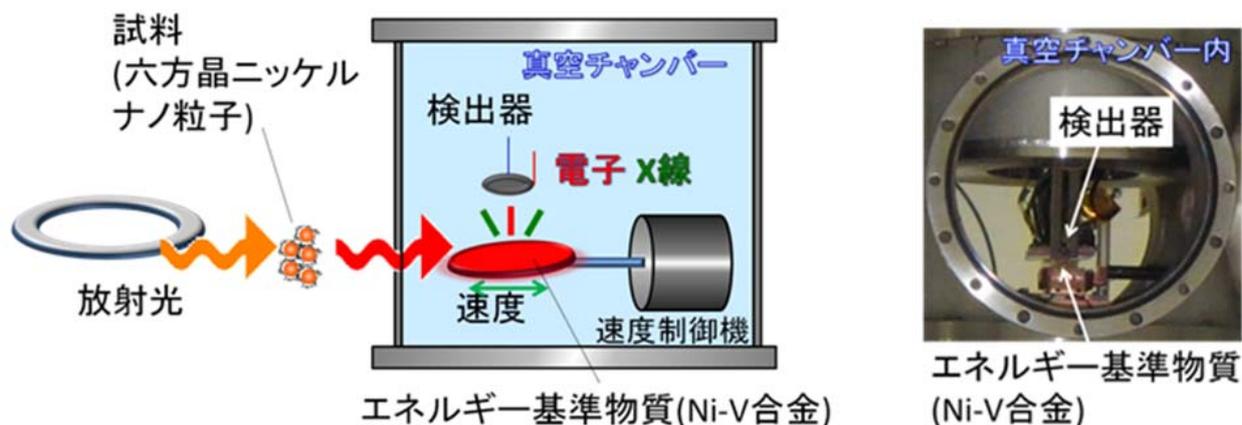


図1 放射光メスbauer吸収分光法の測定システム概念図(左)、真空チャンバー内に配置した検出器(右上)とエネルギー基準物質 $^{61}\text{Ni}_{86}\text{V}_{16}$ の外観写真

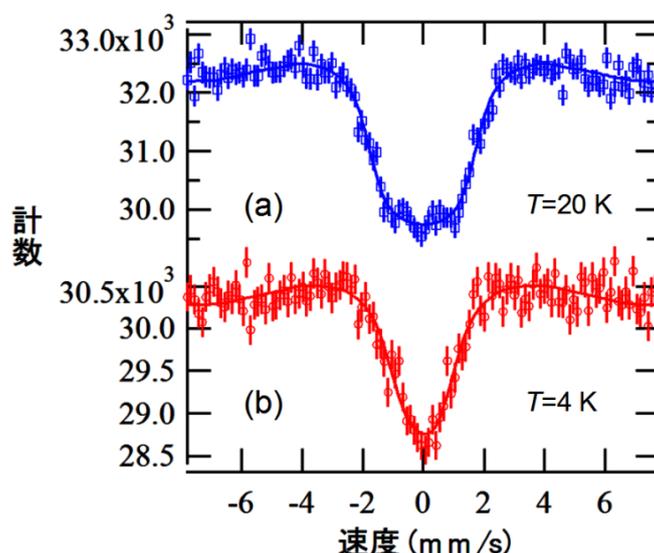


図2 放射光を用いて測定したニッケル金属(バルク)のメスbauerスペクトル(a)とニッケルナノ粒子のメスbauerスペクトル(b)。吸収線の幅がニッケルの磁力の強さに比例します。これらの試料は、安価な市販のニッケルで作製されており、高価な同位体富化^{*11}は行っていません。横軸の速度は、 $1\text{mm/s}=0.225\ \mu\text{eV}$ でエネルギーに変換できます。

3. 波及効果

磁性材料・触媒・電極材料・水素貯蔵材料など、様々な物質の原料として用いられているニッケルのメスbauer分光測定が比較的容易にできるようになったことで、これら材料の機能発現のメカニズムが解明され、その高性能化につながることを期待できます。また、高指向性の放射光とニッケル元素の共鳴現象を利用した手法なので、少量の試料で測定ができ、有機物などでコーティングされていても、内部のニッケルだけを特定して評価できるという特徴があります。このため、組成や構造が複雑で材料評価が難しいハイブリッドナノ材料研究の強力なツールになることが期待されます。

4. 今後の予定

今後、ニッケルの放射光メスバウアー吸収分光法を駆使して、ニッケルナノ粒子を高分子材料に分散することで高い触媒活性を示す先端ナノ材料の機能発現メカニズムを解明していく予定です。

<論文タイトルと著者>

⁶¹Ni synchrotron radiation-based Mössbauer spectroscopy of nickel-based nanoparticles with hexagonal structure
Ryo Masuda, Yasuhiro Kobayashi, Shinji Kitao, Masayuki Kurokuzu, Makina Saito, Yoshitaka Yoda, Takaya Mitsui, Kohei Hosoi, Hirokazu Kobayashi, Hiroshi Kitagawa, and Makoto Seto
Scientific Reports 誌に掲載予定

<用語解説>

*1 強磁性

鉄やニッケルでは構成原子が磁気モーメント*7を持ちますが、外部から磁場をかけると、それらが同じ方向に整列します。その磁場を取り去っても磁気モーメントが揃ったままでいられる物質を強磁性体といいます。

*2 放射光メスバウアー分光法

シンクロトロン放射光を利用したメスバウアー分光法の一つです。メスバウアー分光法は、1959年に R. L. Mössbauer が発見したメスバウアー効果 (1961年ノーベル賞。γ線やX線が原子核にエネルギーを失うことなく共鳴吸収される現象) に基づく測定法で、材料に含まれる特定の元素が示す価数や磁性などを調べることができます。従来のメスバウアー分光法では、放射性同位体 (線源) から放射されるγ線が利用されています。線源から放出されるγ線のエネルギーは、そのままでは固定されますが、線源を振動させて速度を変えることでエネルギーを変化させることができます。そのγ線を試料に照射して透過強度を測定すると吸収スペクトルを観測でき、解析から物質の電子・磁気状態に関する情報が得られます。特に、鉄について調べるメスバウアー分光法が有名で、物理・化学・生命・宇宙などの広い科学分野で利用されています。一方、放射性同位体からのγ線は、満遍なく全方向に放射されるため、レーザーのような指向性は全くありません。また、測定対象の元素が変わると、それに合わせて線源となる放射性同位体を個別に用意しなくてはなりません。これらはメスバウアー分光法の発展の大きな障害になっていました。放射光メスバウアー吸収分光法では、放射性同位体の代わりに指向性の強いシンクロトロン放射光を利用することでその問題を解決しています。シンクロトロン放射光は、広いエネルギー領域のX線を含んでいるため、調べたい元素に適したエネルギーのX線を選びだして利用することにより、多くの元素を対象としたメスバウアー分光法の実験が可能になります。

*3 代替材料

レアアースやパラジウム・白金などの希少かつ高価な原料を用いず、有機物や鉄・ニッケルなど安価な原料を用いて、高価な原料を用いた物質と同等以上の働きをする物質のこと。資源の乏しい日本では、「元素戦略」として代替材料の開発が強力に進められています。ナノ粒子化もそのような代替材料開発の手段の一つであり、材料表面の露出面を大きくすることで反応性を高めたり、サイズが小さくなることでバルクの材料では現れない特異な機能が発現したりします。

***4 SPring-8**

日本最大の放射光施設で、ESRF(フランス)・APS(アメリカ)と共に世界3大放射光施設として知られています。ESRF や APS と比較しても高エネルギー領域のシンクロトロン放射光を発生する性能が高く、今回利用したニッケル用の 67 キロ電子ボルトのエネルギーの X 線を生成するのに適しています。SPring-8 は共同利用施設であり、国内外の様々な分野の研究者に利用されています。

***5 同位体**

同じ原子番号を持つ元素の原子のうち、原子核に含まれる中性子の数（つまりその原子の質量数）が異なる原子のことを同位体と呼びます。同位体は種類ごとに自然界で一定の割合（天然存在比）で存在します。同位体には放射性のものもありますが、今回用いた ^{61}Ni は自然のニッケルに約 1% だけ含まれており、放射性の無い（放射線を出さない）安全な同位体です。

***6 光のドップラー効果**

光は波の性質を持つため、救急車の音でよく知られている音のドップラー効果と似た現象が起こります。静止した観測者に対して光が相対的に運動すると観測される光の波長（エネルギー）は実験室で測定されるものとずれます。これを光のドップラー効果と呼びます。

***7 磁気モーメント**

磁石の強さと向きを表すベクトル量です。大きさを表す単位には μ_B （ボーア磁子）が用いられます。

***8 化学還元法**

ナノ粒子にしたい元素のイオン溶液をつくり、それを化学的に還元して元素の塊(コロイド)を作ることによってナノ粒子を作製する方法です。

***9 面心立方構造、六方晶構造**

いずれも結晶を構成する原子の配列構造の一種です。面心立方構造は、原子が立方体の頂点と各面の中心に配置するもので、塩化ナトリウム（塩）やニッケルがその例です。一方、六方晶構造は、原子が六角柱のように配置する構造を持つもので、水晶（石英）、緑柱石、方解石がその例です。

***10 有機物でコーティング**

ナノ粒子には、ナノ粒子同士の凝集を抑えるためや、酸素と反応して劣化するのを防ぐなどの理由で、積極的にコーティングが行われる場合があります。この時、コーティング物質によってナノ粒子の性質が変化することがあり、それを評価することは実用材料の開発にとって大変重要な問題となっています。ところが、表面をコーティングしたナノ粒子の物性測定を行う場合には、コーティング物質からの信号とナノ粒子からの信号が入り混じるために、内包するナノ粒子の物性測定が困難になることがあります。メスbauer分光法では、物質中で γ 線と共鳴した特定元素の信号だけを測定するので、コーティング物質に影響されることなくナノ粒子の物性を調べることができます。

*11 同位体富化

メスバウアー分光法の測定効率を高めるため、 γ 線を共鳴吸収できる特定の同位体だけで試料を作製することがよく行われます。このように特定の同位体の含有率を増やすことを同位体富化と呼びます。ところが、同位体富化に用いる原料は高額で、ニッケルのメスバウアー分光用の同位体 (^{61}Ni :約 90%) の場合、1 グラムあたり数百万円します(同位体の濃縮を行わない市販のニッケルは 1 グラム当たり数十円です)。今回の実験では、同位体富化を行わずにニッケルナノ粒子のスペクトル測定に成功しています。これは、安価なニッケルで作製される実用材料の評価・分析を行う上での放射光メスバウアー分光法の大きなアドバンテージを実証するものです。