

化学的手法により合成した Fe ナノ粒子の生成過程、生成相と飽和磁化の相関

○小川智之
(東北大院工)

Correlation between growth dynamics, phase and saturation magnetization of Fe nanoparticles synthesized by chemical route

○T. Ogawa
(Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

新たな磁気デバイス用材料のひとつとして、高飽和磁化を有する磁性ナノ粒子の集合体の研究・開発が盛んに行われている。例えば、化学的に合成された Fe ナノ粒子は高飽和磁化を有しており、そのポリマーとの複合材料は粒子間で働く強い双極子相互作用磁界(3kOe 以上)を起源とした高周波駆動デバイス用材料として注目されており、我々の研究グループでも精力的に研究を行ってきた。これまでの我々の研究から、合成した Fe ナノ粒子の飽和磁化は温度や反応時間等の合成条件に非常に敏感であり、特に、界面活性剤の役割が重要であることを見出してきた。本研究では、種々の界面活性剤を用いて合成した Fe ナノ粒子について、Fe 原材料の熱分解過程の知見を交えながら、飽和磁化および結晶構造との関係を議論する。

実験方法

Fe ナノ粒子表面への物理・化学吸着力の指標として界面活性剤の分子構造を反映した極性を表す親水新油バランス (HLB) 値を用い、比較的強く吸着する界面活性剤としてオレイルアミン (OlAm; HLB = 9.3)、弱く吸着する界面活性剤としてトリベンジルアミン(TBeAm; HLB = 2.3)、トリオクチルアミン (TOcAm; HLB = 1.3) を選択した。これらの界面活性剤を含んだ溶媒中で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ を熱分解することによって Fe ナノ粒子を得た。得られた Fe ナノ粒子に対し、X 線回折(XRD)、X 線吸収微細構造解析(XAFS)、透過型電子顕微鏡観察(TEM)、飽和磁化の評価を行った。また、フーリエ変換型赤外吸収(FT-IR)スペクトルを用いて $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解過程を評価した。

実験結果

TBeAmおよびTOcAmを用いた場合、飽和磁化は最大で200emu/g程度であり、バルク値(220emu/g)に匹敵する値となっていることが分かった。また、OlAmを用いた場合では160emu/gと20%程度小さい。XRDおよびXAFSの結果から、飽和磁化が大きいFeナノ粒子ではバルクFeと同様のbcc相を長周期で構成しているのに対し、飽和磁化が小さいFeナノ粒子では格子が伸張し歪み、かつ、短周期の構造であることが分かった。以上の結果から、飽和磁化と結晶相との間に相関があり、これはFe原子間で働く交換相互作用に起因するものと考えられる。一方、図1に示すFT-IRの結果から、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の分解は界面活性剤種に依存し、TBeAmやTOcAmでは $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解が緩やかであることが分かる。以上の結果から、緩やかな $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解はFeナノ粒子生成時に緩やかなFe原子の供給につながり、結果として、長周期のbcc相の形成を促し、飽和磁化の大きなFeナノ粒子となることが推察される。

本研究の一部は日本学術振興会科学研究費補助金 基盤研究(B) 23360132、若手研究 (A) 26709018によって支援されている。

参考文献

- 1) M. Kamata *et al.*, IEEE Trans. Magn. **48**, No.11, 3944 (2012).
- 2) H. Kura *et al.*, J. Phys. Chem. C **114**, 5835 (2010).
- 3) T. Ogawa *et al.*, J. Magn. **16**(3), 308 (2011).

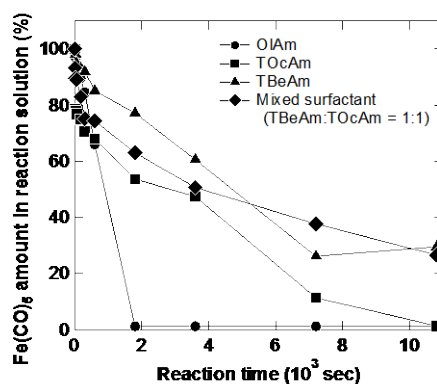


Fig.1 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ amount vs. reaction time for synthesis of Fe NPs using various kinds of surfactant.

水素ガス中低温熱処理による Fe ナノ粒子の飽和磁化改善

金甫根、藏裕彰、田中雅明、林靖、長谷川順、小川智之*
((株) デンソー、*東北大院工)

Improvement of saturation magnetization of Fe nanoparticles
by low-temperature post-annealing in a hydrogen atmosphere

M. Kin, H. Kura, M. Tanaka, Y. Hayashi, J. Hasegawa, T. Ogawa*
(DENSO CORPORATION, *Eng. Tohoku Univ.)

はじめに

Fe ナノ粒子は他の磁性ナノ粒子と比べ高い飽和磁化を有するため、基礎的な研究だけでなく新規軟磁性材料などへの応用に向けた研究も盛んに行われている。Fe ナノ粒子の合成法の一つとして、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解法が知られている。その方法を改良した $\text{Fe}(\text{CO})_5$ とオレイルアミンを反応させた前駆体(反応前駆体)を熱分解させる方法は、Fe ナノ粒子の粒径を 10 nm 以下の範囲で制御することに優れている¹⁾。しかしながら、反応前駆体の熱分解法で得られた Fe ナノ粒子(6.5 nm)の飽和磁化は 300 K で $155 \text{ emu/g}_{\text{net}}$ であり、バルクの $\alpha\text{-Fe}$ の値の 71%に留まっている²⁾。その原因は得られたナノ粒子の結晶構造が $\alpha\text{-Fe}$ に比べて歪んでいることだと考えられている。本研究では Fe ナノ粒子の歪みを緩和し飽和磁化を向上させるため、水素雰囲気中で熱処理することを試みた。

実験方法

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ とオレイルアミンを反応させた前駆体を溶媒中で熱分解することによって Fe ナノ粒子を合成した。合成後、ナノ粒子を洗浄し永久磁石で回収した。回収したナノ粒子を減圧乾燥($\sim 10^{-2}$ Torr)により粉末状とした。その後、水素ガス中において 200 °C で 4 時間熱処理を行った。X 線回折装置(XRD)、透過型電子顕微鏡(TEM)、試料振動型磁力計(VSM)を用いて、Fe ナノ粒子の結晶構造、粒径、磁気履歴曲線を評価した。

実験結果

合成直後と水素ガス中熱処理後の Fe ナノ粒子の XRD の結果を Fig.1 に示す。合成直後は $\alpha\text{-Fe}$ のピーク位置に比べて低角側に回折線が確認され、格子が広がるように歪んでいることがわかる。一方、水素ガス中熱処理後は $\alpha\text{-Fe}$ のピーク位置とほぼ同じ位置に回折線が確認された。合成直後および水素ガス中熱処理後の Fe ナノ粒子の飽和磁化の大きさは、Fig.2 に示す磁気履歴曲線からそれぞれ $86 \text{ emu/g}_{\text{net}}$, $188 \text{ emu/g}_{\text{net}}$ であった。水素ガス中熱処理後に飽和磁化が大きく向上した原因は、Fe ナノ粒子の結晶構造が $\alpha\text{-Fe}$ に近づいたためだと考えられる。また、合成直後と水素ガス中熱処理後の TEM 像より、Fe ナノ粒子の平均粒径が 6.5nm であり、熱処理前後でナノ粒子の粒径に変化がないことがわかった。これは界面活性剤が脱離・分解しないで粒子表面に配位しているためと考えられる。以上の結果より、低温の水素ガス中で熱処理を行うことで、10nm 以下の高飽和磁化の Fe ナノ粒子を得ることができた。

参考文献

1) T. Ogawa et. al., J. Magn. Soc. Jpn., 36, 202 (2012)

2) M. Kamata et. al., J. Magn. Soc. Jpn., 36, 309 (2012)

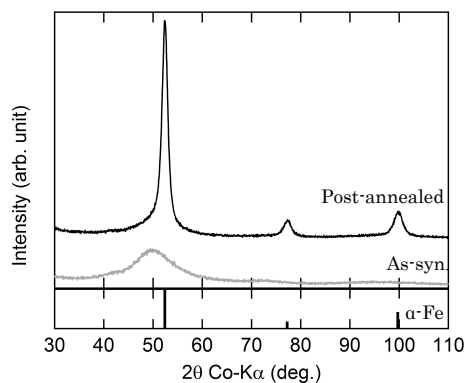


Fig.1 XRD patterns of Fe nanoparticles

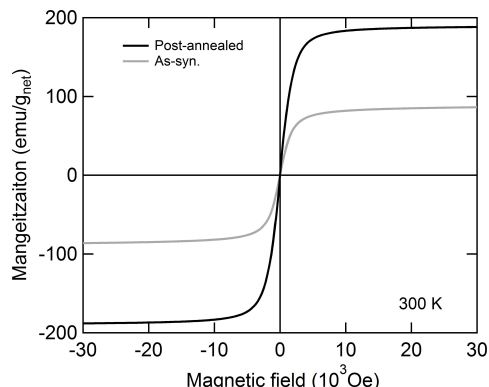


Fig.2 M-H curves of Fe nanoparticles

電界により誘導される磁気相転移の観測に向けた

 α -Fe / MgO ナノ粒子集合体の作製

石山敦之、佐藤徹哉
(慶應義塾大学)

Preparation of α -Fe / MgO Nanoparticle Assembly for Observation of Magnetic Phase Transition induced by Electric Field

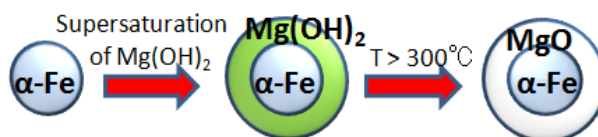
A.Ishiyama, T.Sato
(Keio Univ.)

はじめに

強磁性ナノ粒子の集合体は超常磁性、スーパースピングラス磁性、超強磁性といったバルクにはない特有の磁気秩序を示す。これらの磁気秩序はナノ粒子間の磁気双極子相互作用エネルギー E_{dip} とナノ粒子の磁気異方性エネルギー E_a の比 E_{dip}/E_a を秩序パラメータとして相転移を起こすと考えられている[1]。本研究では電界を用いてナノ粒子の E_a を変調し、超常磁性 \leftrightarrow スーパースピングラス磁性間、スーパースピングラス磁性 \leftrightarrow 超強磁性間の磁気相転移を起こすことのできる α -Fe / MgO ナノ粒子の作製を目指す。

実験方法

α -Fe / MgO ナノ粒子の作製を以下の方法で目指した (Scheme.1)。まずベンジルエーテル中で $\text{Fe}(\text{CO})_5$ の熱分解を用いて α -Fe ナノ粒子を作製した。ここに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を分散させたオクチルエーテルを少量加え、加熱によりオクチルエーテルを蒸発させるという工程を繰り返すことで α -Fe ナノ粒子上に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を析出させ、 α -Fe / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ粒子を作製した。その後マッフル炉で α -Fe / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ナノ粒子を熱処理することで $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水反応を促し α -Fe / MgO ナノ粒子の作製を目指す。



Scheme.1 Synthesis of α -Fe / MgO nanoparticles .

結果

Fig.1 に熱処理前後の試料の X 線回折の結果を示す。熱処理前の試料では α -Fe のピークが観測され、熱処理後の試料では Fe_3O_4 のピークが観測された。大気中で 600°C で熱処理をしても γ - Fe_2O_3 のピークが観測されなかったことは、ナノ粒子の表面に MgO が存在し、酸化防止膜の役割を果たしていることを示唆している。今後は試料を真空中で熱処理することで α -Fe の Fe_3O_4 への酸化を防ぎ、 α -Fe / MgO ナノ粒子を作製する。講演では作製した α -Fe / MgO ナノ粒子集合体の特性についての議論を行なう。

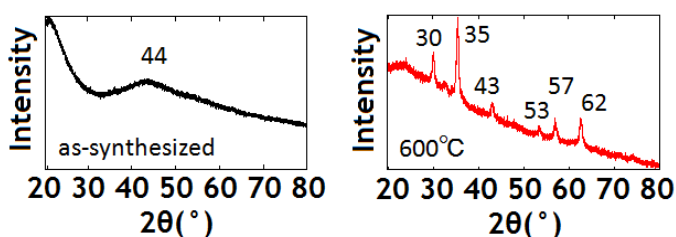


Fig.1 XRD profiles of the nanoparticles
(black : before calcinated, red : after calcinated).

参考文献

[1] K. Hiroi, *et al.*, J. Phys. : Condens. Matter **26**, 176001 (2014).

磁性金属ナノ粒子含有多層カーボンナノチューブの CaH_2 を用いた低温合成

山本真平¹、リース・セインベルグ²、辻本将彦¹、小林洋治²、高野幹夫^{1,3}、陰山洋²
 (¹京大物質-細胞統合システム拠点、²京大院工、³岡山大学)

CaH₂-assisted low temperature synthesis of metallic magnetic nanoparticle-loaded multiwalled carbon tubes
 S. Yamamoto¹, L. Seinberg², M. Tsujimoto¹, Y. Kobayashi², M. Takano^{1,3}, H. Kageyama²
 (¹iCeMS, Kyoto Univ., ²Eng. Kyoto Univ. ³Okayama Univ.)

はじめに

カーボンナノチューブ(CNT)は、その優れた物理・化学的性質により、大きな注目を集めている。これまでに様々な合成方法が開発されており、中でも有機金属塩を不活性ガス雰囲気下で熱分解することにより CNT を得る手法(熱分解法)は、その簡便さ故に大量生産に適した手法である。熱分解法で得られる CNT は金属ナノ粒子を含んでおり、CNT および金属ナノ粒子に由来する多機能性を活かした応用も期待されている¹⁾。しかし、CNT 生成の触媒として働く金属ナノ粒子を形成する際に必要となる有機物配位子の還元能力が乏しいため、一般に 800°C 以上の高い反応温度が必要であり²⁾、構造制御が困難となる問題があった。本研究では、固相反応における強力な還元剤として注目されている水素化カルシウム(CaH_2)³⁻⁵⁾を添加することにより、CNT 生成温度の低下を試みた結果⁶⁾を報告する。

実験方法

不活性ガス雰囲気下、 CaH_2 とステアリン酸ニッケル(II)(またはステアリン酸鉄(III))を重量比 1:2 で混合・パイレックスガラス管に封入し、400, 450 および 500°C で所定時間熱処理を行った。その後、反応副生成物である CaO や未反応の CaH_2 を洗浄・除去することにより、ニッケル(または鉄)ナノ粒子がドーパされた多層カーボンナノチューブ(MWCNT)を得た。

結果及び考察

Fig.1 に、ステアリン酸ニッケル(II)を 400, 450 および 500°C で 24 時間熱処理することにより得られた試料の透過型電子顕微鏡(TEM)像を示す。いずれの温度においてもニッケルナノ粒子がドーパされた MWCNT の生成が観測されており、 CaH_2 の添加により CNT 生成温度が従来の半分程度にまで低下したことがわかる。当日はステアリン酸鉄(III)を原料とする系と併せて、ニッケル(または鉄)ナノ粒子がドーパされた MWCNT の構造制御・磁気特性についても報告する予定である。

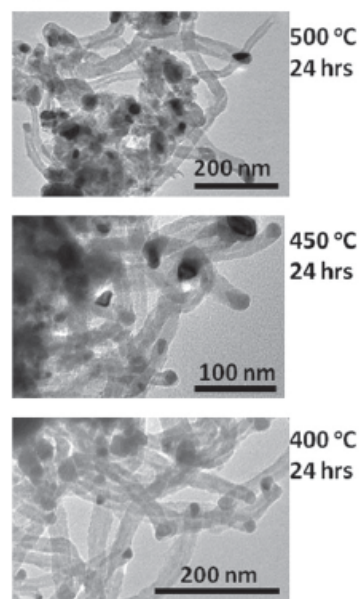


Fig.1 TEM images of the samples prepared with nickel(II) stearate at 500, 450 and 400 °C for 24 h.

参考文献

- 1) A. Masotti and A. Caporali, *Int. J. Mol. Sci.*, **2013**, *14*, 24619.
- 2) F. Geng *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 844.
- 3) S. Yamamoto *et al.*, *Chem. Mater.*, **2011**, *23*, 1564.
- 4) L. Seinberg *et al.*, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 8237
- 5) K. Kohara *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2563.
- 6) L. Seinberg *et al.*, *Chem. Commun.*, **2014**, *50*, 6866.