

【研究論文】

【平成28～29年度 県単研究】

ナノ粒子の合成と機能性薄膜への応用

石井 克治

機械電子情報技術部

粒子径や形態の制御性に優れ、大量合成に向いている液相合成法によって、マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコで調製し、形態観察、磁気特性評価および収量計測を行った。粒子は球状であり、粒子径は平均12.1nm、最大16.2nm、最小8.4nmであった。磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe)から、飽和磁化が66 emu/g、保磁力が1.6 Oeであることを示した。また1回の合成で得られた粒子の総質量は14.7グラムであった。

キーワード: ナノ粒子, 液相合成, 磁気特性, 収量

1 緒言

粒子径がナノメートル(nm)サイズであるナノ粒子は、従来のバルクとは異なる特異な物性を示すため、磁性体や半導体などの電子材料分野で産業利用に向け、研究が活発に行われている。例えば磁性ナノ粒子は、粒子径がナノメートルサイズになると多磁区構造から、単磁区構造となり、急激に保磁力は大きくなる。また、さらに、粒子径が小さくなると、粒子の持つ磁気異方性エネルギーが熱エネルギーよりも小さくなるため、保磁力が急激に小さくなる(この状態を超常磁性という)ことが知られており、電子部品への応用に向けた開発が期待されている^{1) 2)}。一方で、磁性ナノ粒子を応用した電子部品の試作には、数グラム以上の粒子が必要であり、製品開発には、ナノ粒子を数グラム以上調製する技術が必須となる。そこで本研究では、粒子径や形態の制御性に優れ、大量合成に向いている液相合成法によって³⁾、マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコで調製し、形態観察、磁気特性の評価および収量計測を行った。

2 実験方法

2.1 ナノ粒子の調製

マグネタイトナノ粒子は、中谷らより報告されている液相における錯体熱分解法により調製した⁴⁾。この合成手法では、試薬として、有機金属錯体である、鉄アセチルアセトナート($\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3$ 関東化学(株))、また、長鎖アルキル鎖を有する保護配位子である、オレイン酸($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 東京化成工

業(株))、およびオレイルアミン($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_8\text{NH}_2$ Sigma-Aldrich)を用いる。保護配位子の存在下において、有機金属錯体を高温で反応をさせるため、個々の粒子の表面に保護配位子が配位することによって、粒子凝集を防ぐことができる。

既報では、100mLフラスコにより、鉄アセチルアセトナート1.18グラム、オレイン酸6.7mL、オレイルアミン10.0mL用いて、合成を行ったため、十分な収量の粒子が得られなかった⁵⁾。そこで、本研究では、反応容器を30倍の容量である3リットルフラスコにスケールアップし、また、用いる試薬の量を、約54倍にして合成を行った。

図1にマグネタイトナノ粒子の調製フロー(a)と合成装置(b)を示す。まず3リットル容量の丸底三口フラスコ中に、鉄アセチルアセトナートを63.57グラム、オレイン酸を360mL、オレイルアミンを540mL入れた。次にフラスコに熱電対、還流管を取り付け、100 Paまで減圧し、窒素置換を一回行った。その後、再び100 Paまで減圧し、溶液を攪拌しながら、9.7°C/minで130°Cまで昇温し、1時間保持した。その後、窒素雰囲気下にした後、5.0°C/minで300°Cまで昇温し、6時間保持することで、反応させた。なお、100 Pa減圧下における130°C 1時間保持を行わずに、窒素雰囲気下で室温から300°Cまで4.6°C/minで昇温した場合、約180°C以上の温度で、非常に激しい突沸や大量の気泡が発生し、反応液が、還流管や還流管に接続したトラップ容器(ナスフラスコ)にまで吹き上がった。その結果、反応液の大部分がトラップ容器に流れ込んでしまい、意図した合成反応が進行できなくなったため、減圧下 130°Cでの1時間保持を省略せずに行うことが肝要である。300°Cで6時間保持し、合

成反応が終了した後、溶液を攪拌したまま室温まで自然放冷した。室温まで放冷後の反応生成物を図2に示す。反応生成物は、エタノール,および少量のヘキサンを加え,遠心洗浄を行った後,得られた粒子をヘキサン中に分散させた。ヘキサン分散液の溶媒を乾燥させて,粉末粒子を作製し,結晶構造解析,磁気特性評価や収量計測に用いた。

(a)

・鉄アセチルアセトナート 63.57g
 ・オレイン酸 360mL
 ・オレイルアミン 540mL

・減圧(100Pa)、窒素置換

・減圧(100Pa)下で
 130°Cまで昇温、1時間保持

・窒素雰囲気
 300°Cまで昇温、6時間反応

・放冷

・遠心・洗浄

・Hexaneに再分散

・マグネタイトナノ粒子

(b)



図1 ナノ粒子の調製フロー(a)と合成装置(b)



図2 ナノ粒子合成反応後の生成物

2.2 形態観察, 結晶構造解析

ナノ粒子の粒子径, 形態は透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope; TEM, (株)日立ハイテクノロジー製 H-7650) で加速電圧100kV, エミッション電流20 μ Aで観察した。観察試料は, 得られた粒子をヘキサン中に分散させた溶液を用いて, 作製した。TEM観察用支持膜付グリッド(日本電子(株)製, グリッドメッシュは銅製, 150メッシュ)に, 希釈したヘキサン分散液を滴下, 乾燥させて観察試料を作製した。ナノ粒子の結晶構造は, X線回折(X-Ray Diffraction; XRD, (株)リガク製SmartLab)を用いて, 表1に示す測定条件で解析を行った。なお, 銅(Cu)ターゲットを用い, Cu K α 線を回折に用いた場合, 鉄系試料では蛍光X線に伴うバックグラウンドノイズが大きくなってしまったため, 蛍光X線によるバックグラウンドノイズを低減するために, 検出器設定ではエネルギーモードを蛍光X線低減モードとし, 受光側には散乱防止筒を取り付けて測定を行った。

表1 X線回折 測定条件

ターゲット	銅(Cu)
管電圧	45 kV
管電流	200 mA
測定方法	連続
スキャンスピード	5 deg/min
サンプリング幅	0.02 deg
測定角度範囲	20 ~ 80 deg

2.3 磁気特性評価

磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe)は、振動試料型磁力計(Vibrating Sample Magnetometer;VSM, (株)玉川製作所 製 TM-VSM211483-HGC)を使用した。ゼロ磁場近傍の磁場精度を高めるために、磁場発生においては、強磁場領域は電磁石、弱磁場領域は補助コイルを用いて行い、プロット法により、ゼロ磁場近傍の磁場掃引速度を十分低速にして測定を行った。

3 実験結果及び考察

3.1 形態観察, 結晶構造解析

図3に、調製したナノ粒子のTEM像を示す。粒子は球状であり、粒子径は平均12.1 nm,最大16.2 nm, 最小8.4 nm, また標準偏差1.1 nmであった。図4に、X線回折のプロファイルを示す。観測された回折ピークは、マグネタイト Fe_3O_4 (ICDD PDF-2 Release2015RDBデータのNo.01-076-7165)に帰属された。

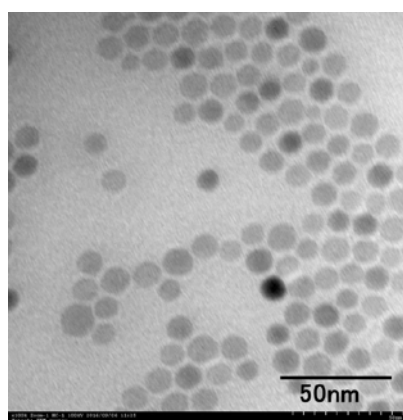


図3 調製したナノ粒子のTEM像
(倍率 100000 倍)

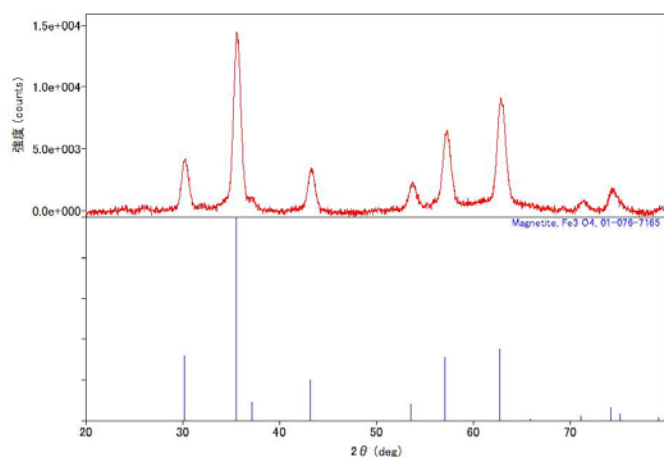


図4 調製したナノ粒子のX線回折プロファイル

3.2 磁気特性評価, 収量計測

図5(a)に、室温における磁化曲線(最大印加外部磁場10 kOe), (b)にゼロ磁場近傍を拡大した磁化曲線を示す。飽和磁化は 66 emu/gであり、先行文献の値^{6) 7)}と同等であった。バルクのマグネタイトの値 92 emu/g⁸⁾と比較して、小さな値となっているのは、ナノ粒子では粒子径が非常に小さく、バルクと比較して表面に位置する原子の割合が増大するためと考えられる⁶⁾。保磁力の値は1.6 Oeであり、先行文献の値と同等の値であった⁷⁾。バルクのマグネタイトの保磁力 10~100 Oe⁹⁾と比較して、小さく、優れた値であった。なお、磁化曲線の測定における外部磁場印加方向は、図6に示す円板状試料(厚さ約0.5mm, 直径約3mm, 質量7.5mg)の面内水平方向とした。また、図7に得られたナノ粒子の写真を示す。ナノ粒子は総質量14.7 グラム得ることができた。

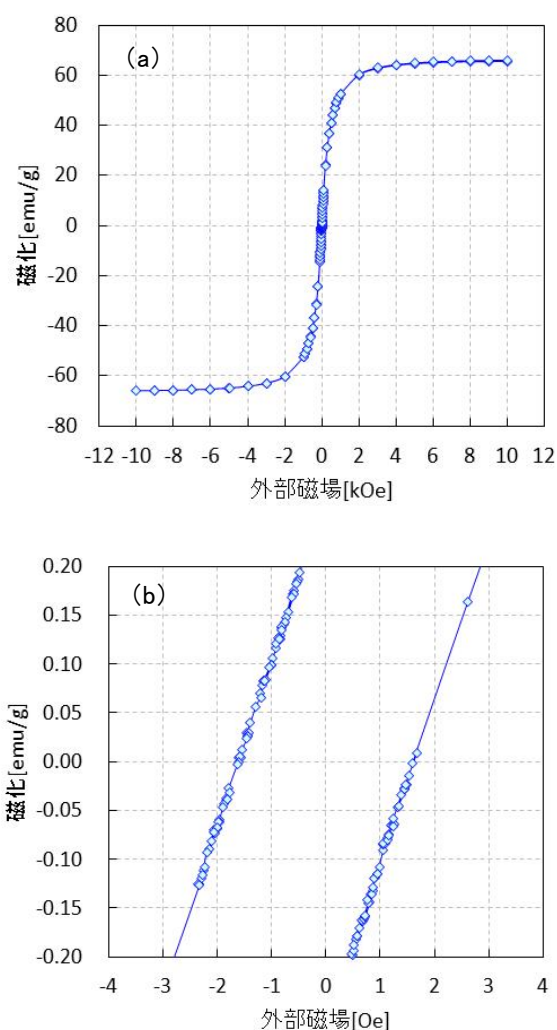


図5 室温における磁化曲線(a)と
ゼロ磁場近傍を拡大した磁化曲線(b)

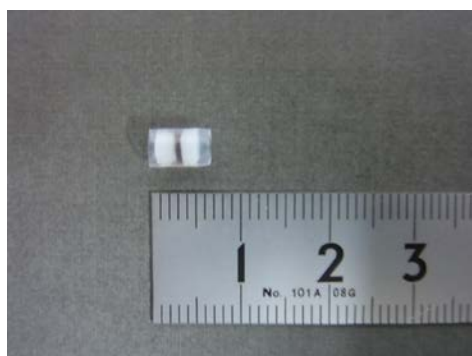


図 6 磁化曲線の測定試料



図 7 得られたナノ粒子(総量)

曲線(最大印加外部磁場10 kOe)から, 飽和磁化が66 emu/g, 保磁力が1.6 Oeであることを示した。また得られた粒子の総質量は14.7グラムであった。

今後は, マグネタイトナノ粒子を応用した電子部品に関する研究を進める予定である。

謝辞

マグネタイトナノ粒子の液相合成に関して, ご指導いただいた東北大学 多元物質科学研究所 村松研究室の皆様へ深謝申し上げます。

参考文献

- 1) 寺西利治. ナノコロイド 合成・物性・機能. 近代科学社, 2014, p. 222-232
- 2) 廣田泰丈, 羯磨賢一, 廣岡正剛, 八田貴幸, 特開2011-119661号
- 3) 小泉光恵, 目義雄, 中條澄, 新原皓一. ナノマテリアルの技術. シーエムシー出版, 2007, p.13-15
- 4) Nakaya, M.; Nishida, R ; Muramatsu, A . Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure. Chem. Lett. 2013, 42, p. 863-865.
- 5) 石井克治, 平成28年度宮城県産業技術総合センター研究報告 No.14, 2016, p.62-64
- 6) 戸田俊行, 機能性ナノ粒子の合成と磁性材料への展開, 広島大学博士学位論文, 2009-03-23, p.8-10.
- 7) 岩崎智宏, 特願2009-550513号
- 8) 川西健次, 櫻井良文, 近角聡信. 磁気工学ハンドブック. 朝倉書店, 1998, p.347
- 9) “DOWAエレクトロニクス株式会社 機能材料事業 キャリア粉” DOWAエレクトロニクス株式会社HP, http://www.dowa-electronics.co.jp/function/carrier_powder.html

4 結言

マグネタイトナノ粒子を3リットルフラスコを用いて調製し,形態観察,磁気特性評価,および収量計測を行った。粒子は球状であり, 粒子径は平均12.1 nm,最大16.2 nm, 最小8.4 nmであった。磁化