鉄ナノ粒子表面構造制御による新規強磁性材料の創成

Fabrication of Novel Ferromagnetic Materials by Modification of Surface of Iron Nanoparticles

11110

研究代表者 東北大学多元物質科学研究所 助教 中 谷 昌 史 Masafumi Nakaya

In order to fabricate the high performance permanent magnet, we had prepared the following materials as the precursor of nanocomposite magnet by using core-shell structure with Fe phase as soft phase and ϵ -Fe₂O₃ phase as hard phase. In order to prepare air-stable metallic Fe nanoparticles, iron-oxide nanoparticles as precursors were reduced in a hydrogen atmosphere and then their surfaces were oxidized under low concentration of oxygen. To obtain Fe₂O₃ phase, we treated iron oxide nanoparticles with silica shell at several temperature. The size of magnetic nanoparticles affects their magnetism. We had also controlled the particle size and crystal structure.

研究目的

高磁化の軟磁性相と高保磁力の硬磁性相が張り合わせられ、相互作用することで高磁化・高保磁力の強磁性を示すナノコンポジット磁石の開発が注目されている。しかしながら軟-硬磁性相制御が困難な点、結晶子径（粒径）多分散による低性能化などにより、高性能ナノコンポジット磁石開発には至っていない。そこで本研究では、コア： α -Fe/シェル： ϵ -Fe₂O₃相分離構造からなる高磁化・高保磁力のナノコンポジット磁石ナノ粒子の創成を目的とする。

研究概要

化石燃料の使用低減に向け、ハイブリッド自動車や電気自動車の普及が進むに伴い、高性能モーターが大量に必要となっている。一般的にモーターの永久磁石には希土類磁石が利用され、性能向上のためディスプロシウムが添加されている。しかしながら、ディスプロシウムは可採埋蔵量が有限である。そこで本研究で

は、非常に高い磁化を有する鉄と非常に高い保磁力を有するイプシロン酸化鉄からなるナノコンポジット磁石を単磁区サイズで調製し、希少元素を利用しない新しい強磁性材料の開発を行なう。本研究期間においては、その前駆体となる酸化鉄の調製、酸化鉄被覆 α -Feナノ粒子の調製、酸化鉄の ϵ 相への構造変態について行った。

1. ナノ粒子表面の構造制御

1.1 概要

ナノコンポジット磁石ナノ粒子創成のため、コアに α -Fe相、シェルに酸化鉄相を有するコアシェル構造を構築し、その後、シェル部を ϵ 相へ構造変態させることが適していると考えられる。そこで、まず前駆体となる α -Fe/Fe_xO_yナノ粒子の調製を行った。

1.2 実験

出発物質として、オレイルアミンとオレイン酸に保護された8.3nm Fe₃O₄ナノ粒子を調製した。ナノ粒子の調製は、我々の既報論文を基に行った^{1), 2)}。表面

図1 α -Feナノ粒子の耐酸化処理模式図 図2 $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子（上段）、 $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子（下段）のTEM像

酸化処理方法について図1に記載する。この粒子に熱処理時の融合を抑制するため、シリカ被覆を施した。シリカ被覆は、 Fe_3O_4 ナノ粒子にIGEPALを配位させ、TEOSを加えた後、アンモニア添加による加水分解で

シリカ被覆を行った。得られたシリカ被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子を水素雰囲気下において熱処理を行い、その後、大気に暴露すること無く、低濃度酸素雰囲気下において150～400℃において10分間処理することで、 α - $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ コアシェルナノ粒子を調製した。

1.3 結果・考察

調製した SiO_2 被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子ならびに400℃で酸化処理したナノ粒子の透過型電子顕微鏡（TEM）像を図2に示す。還元・酸化処理前において、粒子の顕著な凝集は確認されず、また粒子毎に SiO_2 被覆されており、複数個が同時に SiO_2 シェルに入っている粒子は確認されなかった（図2上段）。還元処理後、2% $-\text{O}_2/\text{N}_2$ 雰囲気において150～300℃で処理した場合には確認されなかったが、400℃で10分間処理したところ、図2下段挿入図で示すように粒子中、表面と内部とでコントラストが見られた。これは、表面が酸化されたことで、金属相よりも電子が透過しやすくなったため、コントラストがついたものと考えられる。これは低濃度酸素下、表面から酸化が進んだためと考えられる。

調製した粒子のX線回折（XRD）パターンを図3に示す。還元直後の粒子は α -Fe相のみが観察され、還元が十分に行われていることが確認された。300℃において酸化処理したのものには顕著な変化は確認されなかった。400℃で酸化処理したものは Fe_3O_4 相を示すパターンと還元直後のものよりも半値幅が広い α -Fe相を示すXRDパターンが確認された。300℃における酸化処理では、表面の酸化層が非常に薄いため、TEMならびにXRDでは観察されなかったと考えられる。400℃で処理された粒子のXRDでは観察パターンにおいて Fe_3O_4 相を示すパターンが確認されたことから、前述のTEM像において確認された表面の色の薄い部分が Fe_3O_4 相に酸化されているものと考えられる。

得られた α - $\text{Fe}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ ナノ粒子の大気下における耐酸化安定性について、飽和磁化（ M_s ）の経時変化に

図3 合成直後ならびに処理後の $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ ナノ粒子XRDパターン

図4 還元のみ、 300°C で表面酸化処理した粒子、 400°C にて表面酸化処理した粒子の飽和磁化の経時変化

より評価した(図4)。還元処理のみ施した粒子： α -Feナノ粒子は、調製の翌日に M_s が約40%も低下した。これに対し、 300°C 、 400°C で酸化処理した粒子は調製後、80日経過時においても飽和磁化の減少は確認されなかった。還元のみ施した粒子は、大気下に暴露した瞬間から酸化が始まり、内部まで酸化鉄に変化したためと考えられる。そのため、出発物質として用いてい

る $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2$ ナノ粒子の M_s と近似値にまで低下したと推察される。つづいて、 300°C 、 400°C で表面を酸化処理した粒子： α -Fe/ Fe_3O_4 ナノ粒子においては、これは、表面に形成された酸化鉄層が、大気中の酸素が内部に浸透するのを防いだため、酸化が進まなかったためと考えられる。また、 300°C で酸化処理したサンプルが 400°C で処理したサンプルの M_s よりも高い値を示したのは、 300°C で処理した酸化皮膜の厚さが非常に薄く、内部 α -Feの体積が 400°C で処理したものよりも大きくなったためと考えられる。このことより、温度によりその酸化皮膜厚が制御できることが示唆された。

以上より、 Fe_3O_4 ナノ粒子を出発物質とし、還元・酸化処理を連続的に行うことで、大気下において酸化されない α -Feナノ粒子の調製に成功した。また、その耐酸化膜を温度により制御する事にも成功した。金属相/酸化物相比は磁気特性制御に重要であるため、この手法は耐酸化を付与しつつ磁気特性制御を可能にできるものと期待される^{3), 4)}。

2. 酸化鉄相の構造制御

2.1 概要

ε - Fe_2O_3 は酸化物でありながら非常に大きな保磁力を有することが知られており、実用化に向けての研究が盛んに行われている。しかしながら、既製の酸化鉄相を ε 相へ結晶構造変態する技術は非常に難しく、その報告例も極めて少ない。 ε 相の形成は、Ohkoshiらの報告⁵⁾が有名であり、単相 ε - Fe_2O_3 ナノ粒子が得られることが知られている。しかし、サイズや形状を制御することが難しい。他の相を有する酸化鉄ナノ粒子であれば、粒径・形状制御が可能であるため、これらの粒子を用い、 ε 構造へ変態させることが可能となれば、 ε - Fe_2O_3 ナノ粒子の磁気特性制御も可能になると考えられる。そこで、酸化鉄ナノ粒子を ε 相へ構造変態させる方法についてその条件を探索した。

2.2 実験

前述で用いたシリカ被覆8 nm Fe_3O_4 ナノ粒子をマッフル炉へ入れ、 $900\sim 1300^\circ\text{C}$ の範囲で昇温速度を変化させ、構造変態を行った。また、シリカ被覆厚が構造変態の進度に与える影響についても評価した。

2.3 結果・考察

1200°C で200時間処理した粒子のTEM像を図5に示

す。またそのXRDパターンを図6に示す。TEM像から処理後、 SiO_2 層は融合し、その内部に存在する粒子の粒径は8~40nmのものが観察され、一部融合しているものと考えられる。続いてその結晶構造を見ると、 ϵ 相を示すパターンと、 α 相を示すパターンが混在しているのが観察された。 α 相は ϵ 相形成温度よりも高い温度において形成される。処理温度が高く、またその時間が長かったため、 α 相が形成し始めたものと考えられる。また、低い温度(900℃)でも、 SiO_2 被覆厚を薄くするもしくは SiO_2 被覆を無くし、処理を行い、粒子の融合をすすめると α 相のみが形成されることを確認していることから、粒径増大も α 相形成の一因と考えられる。

熱処理後の粒子の室温における磁気特性測定(M - H 曲線)について図7に示す。保磁力は13.1kOeであることが確認された。これは、形成された ϵ 相の保磁力が非常に高いことを示している。粒径が小さいことから、室温の影響を受けていることが考えられ、既報最大値よりも小さいものと考えられる。また、0磁場近傍において極端に磁化が減少していることから、2相混在が示唆され、XRDパターンにおいて確認された α - Fe_2O_3 相、もしくは処理工程から残存の可能性が考えられる γ - Fe_2O_3 が影響を与えているものと考えられる。

以上より、熱処理によって、単相では無いものの高い保磁力を有する ϵ 相形成に成功した。 α 相形成の原因と考えられる粒子融合ならびに温度制御により、単相 ϵ - Fe_2O_3 ナノ粒子調製が可能と考えられる。

3. 酸化鉄ナノ粒子の粒径制御

3.1 概要

磁性ナノ粒子は、そのサイズにより大きく磁気特性が変化する。フェロ磁性、フェリ磁性とも30nm以下では超常磁性となるため、必要な性能が得られない。また、本研究に限らず、金属鉄ナノ粒子を調製もしくはベースにする際、酸化されやすい鉄ナノ粒子を最初から調製するのでは無く、酸化鉄ナノ粒子を出発物質とし、必要なときに還元処理することが適している。そこで、本項では30nm以上の粒径を有する酸化鉄ナノ粒子の調製を行った。目的の酸化鉄相は、フェリ磁性においても30nm以上では自発磁化のため凝集しやすく、扱いにくいいため、常磁性を示すウスタイト相： FeO を構造に有する酸化鉄ナノ粒子の調製を行った。

図5 1200℃, 200時間熱熱処理後のナノ粒子TEM像

図6 1200℃, 200時間熱熱処理後のナノ粒子のXRDパターン

図7 熱処理後のナノ粒子の磁気特性。(室温)

3.2 実験

3.2.1 5～20nmの粒径を有するFe₃O₄ナノ粒子の調製

第1章、第2章で利用した8.2nmナノ粒子の合成法を基に、温度、時間を変化させ、それらが粒径に与える影響について評価した。

3.2.2 30nmの粒径を有するFeOナノ粒子の調製

粒子は一般的な有機溶媒を用いず、配位子中に塩を溶解させ、熱分解により調製した。配位子中に鉄前駆体を溶解させ、90～130℃において減圧処理を行った。その後、250～350℃において熱処理を行い、FeOナノ

図8 FeOナノ粒子実験スキーム

図9 反応時間・温度を変化させ得られたFe₃O₄ナノ粒子のTEM像

粒子を得た。図8にその合成スキームを示す。

3.3 結果・考察

3.2.1により調製したナノ粒子のTEM像を図9に示す。反応時間が3時間で一定の場合、200℃、250℃、280℃、300℃と反応温度が上昇するに従い、粒径が5.3nm、8.2nm、13.0nm、20.4nmと大きくなることが確認された。温度上昇に伴い、溶質溶解度が増大し、過飽和になりにくくなったため、核生成が抑えられ、粒成長が促進されたものと考えられる。280℃に反応温度を固定した場合、過飽和の状態は一定であるため、時間の経過とともに粒成長が進んだため、粒径増大が確認されたものと考えられる。しかしながら、この方法においては、平均粒径20nmが上限であり、30nm以上の粒径に成長しなかった。これは、不純物(水分子、低沸点溶媒等)が突沸し、核生成を引き起こすためと考えられた。そこで、反応前に減圧加熱処理を加えた。

図8に示した方法において、反応温度を320℃、反応時間を30分間とし、調製されたFeOナノ粒子のTEM像を図11に示す。得られた粒子は、平均粒径82.0nm、形状が立方体であることが確認された。これは、事前処理である減圧・加熱処理により不純物が取り除かれたため、低温領域(反応の早い段階)における核生成が抑制されたためと考えられる。得られた粒子のXRDパターンを図12に示す(反応時間:30分)。XRDパターンにはウスタイト相(=FeO)を示すXRDパターンのみ観察された。これは、使用したオ

図10 82.0nm FeOナノ粒子のTEM像

図11 反応温度320℃，反応時間30分，3時間，12時間で調整されたナノ粒子のXRDパターン

図12 反応温度320℃，反応時間30分，3時間，12時間で調整されたナノ粒子の磁気特性

表1 反応時間と粒子の特性の相関関係

reaction time	structure	magnetism
30 min	FeO	para
3 h	FeO + Fe ₃ O ₄	ferri
12 h	Fe ₃ O ₄	ferri

レイルアミンが穏やかにFe³⁺をFe²⁺へ還元したため、FeO相が得られたものと考えられる。この粒子を室温で大気下において保管した場合、乾燥状態ならびに溶液中においても1ヶ月間、FeO相が維持され、不均化(4FeO → Fe + Fe₃O₄)および酸化は確認されなかった。

反応温度を320℃に保ったまま、反応時間を3時間、12時間と増加させていくと、粒径に大きな違いはなかったが、Fe₃O₄相が得られた(図12, 表1)。これは、反応中に生じたと考えられる水分子がFeOを酸化したためと考えられる。これらの粒子の磁気特性測定結果を図13に示す。反応時間30分のサンプルでは、常磁性を示し、3時間、12時間と反応時間が延びるにつれ、フェリ磁性を示し、飽和磁化が大きくなることが確認された。これは、磁気特性からも、結晶構造が変化していくことが裏付けされたものと言える。

以上より、減圧・加熱の事前処理により、平均粒径が82nmのFeOナノ粒子を得ることに成功した。またその結晶構造は反応時間により制御可能であることも確認された。加えて、鉄の前駆体の濃度を1.0～5.0mmolと変化させることで、結晶構造をFeO相に保ったまま粒径を50nm～200nmの範囲で制御することにも成功している (manuscript in preparation)。

まとめ

本研究において、最終目標は高性能永久磁石の創成である。今回は、その基礎材料となる

- ・ α -Fe/Fe₃O₄ナノ粒子の調製
- ・ ϵ 相への構造変態条件
- ・ FeOナノ粒子の粒径制御

に成功した。現在、これらの成果を組合せ、 α -Fe：軟磁性相と ϵ -Fe₂O₃相からなるナノコンポジット磁石の創成を行っている。これにより、希少元素を一切用いない高性能永久磁石構築のための材料開発を可能に出来るものと考えられる。

参考文献

- 1) Masafumi Nakaya, Yuko Tsuchiya, Kenchi Ito, Yasunori Oumi, Tsuneji Sano, Toshiharu Teranishi, *Novel Synthesis of FePt Nanoparticles and Magnetic Properties of Their Self-assembled Superlattices*, *Chemistry Letters* 2004, 33, 130-131.
- 2) Masafumi Nakaya, Masayuki Kanehara, Toshiharu

- Teranishi, *One-Pot Synthesis of Large FePt Nanoparticles from Metal Salts and Their Stability*, *Langmuir* **2006**, 22, 3485-3487.
- 3) Jeff W. M. Bulte, Dara L. Kraitchman, *Iron oxide MR contrast agents for molecular and cellular imaging*, *nmR Biomedicine* **2004**, 17, 484- 499.
- 4) Dale L. Huber, *Synthesis, Properties, and Applications of Iron Nanoparticles*, *Small* **2005**, 1, 482-501.
- 5) Jian Jin, Kazuhito Hashimoto, Shin-ichi. Ohkoshi, *Formation of spherical and rod-shaped ϵ -Fe₂O₃ nanocrystals with a large coercive field*, *Journal of Materials Chemistry* **2005**, 15, 1067-1071.
- 発表論文等
- [1] Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Air-Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles", *Journal of Chemistry and Chemical Engineering* **2013**, 7, 1050-1053.
- [2] Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Wüstite Nanoparticles by Solventless Synthetic Procedure", *Chemistry Letters* **2013**, 42, 863-865.
- [3] Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Iron Oxide Nanoparticles and Control of their Structure, International Conference on Fine Particle Magnetism 2013 (2013.6.27) (口頭発表).
- [4] 中谷昌史, 西田 怜, 村松 淳司, 酸化鉄ナノ粒子の調製と構造制御, ナノ学会第11回大会 (2013.6.7)
- [5] 中谷昌史, 西田 怜, 村松 淳司, 酸化鉄ナノ粒子の結晶構造制御とその磁気特性, 日本化学会春季年会 (2013.3.24).
- [6] 中谷昌史, 磁性ナノ粒子の合成とその構造制御, 東北支部化学教育協議会 (2012, 9.15-16.) (依頼講演)
- [7] Ryo Nishida, Masafumi Nakaya, Atsushi Muramatsu, Synthesis of the passivated α -Fe nanoparticles and its stability, International Association of Colloid and Interface Scientists (IACIS2012), (2012.5.13-5.18).