板状 α - Fe_2O_3 粒子のテトラエチレングリコール中加熱によるスピネル型酸化鉄粒子の合成と特性評価^{*1}

岸 本 幹 雄¹ 浅 井 佳^{2,*2} 堀内あかり^{1,*3}
柳 原 英 人¹ 長 崎 幸 夫² 喜 多 英 治¹

¹筑波大学数理物質科学研究科電子・物理工学専攻

²筑波大学数理物質科学研究科物性・分子工学専攻

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 77, No. 8 (2013), pp. 307–310

© 2013 The Japan Institute of Metals and Materials

Characterization of Spinel-Structured Iron Oxide Particles Synthesized by Heating α - Fe_2O_3 Platelets in Tetra-Ethylene Glycol

Mikio Kishimoto¹, Kei Asai^{2,*2}, Akari Horiuchi^{1,*3},
Hideto Yanagihara¹, Yukio Nagasaki² and Eiji Kita¹

¹Institute of Applied Physics, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573

²Department of Materials Science, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, Tsukuba 305-8573

Platelet particles of α - Fe_2O_3 30–50 nm in size were heated in tetra-ethylene glycol to obtain spinel-structured iron oxide particles, which were confirmed by X-ray diffraction. With heating, 100 nm platelets were formed, and the proportion of the 100 nm platelets increased in comparison to 30–50 nm platelets with increasing duration of heating. In all the samples, irrespective of the heating time used during synthesis, the coercive force, which was considered to be dependent on the shape anisotropy of the platelet particles, remained nearly constant at 12.7–13.5 kA/m (160–170 Oe). The saturation magnetization initially increased and then decreased with the heating time and the maximum value observed was 80.5 Am²/kg (80.5 emu/g). The reduction and oxidation were considered to occur simultaneously during the synthesis. [doi:10.2320/jinstmet.J2013018]

(Received March 15, 2013; Accepted April 24, 2013; Published August 1, 2013)

Keywords: nanoparticles, spinel-structured iron oxides, α - Fe_2O_3 , coercive force, polyhydric alcohol

1. は じ め に

酸化鉄磁性粒子は医療・生命科学分野や磁性流体、高密度磁気記録媒体など幅広い用途で使用されており、その磁気特性は詳細に調べられている。酸化鉄磁性粒子の新しい応用分野として、癌細胞が正常細胞に比べて熱に弱いことを利用する癌の温熱あるいは焼灼治療への応用が注目されている。この治療法では、強磁性あるいはフェリ磁性のナノ粒子を生体内に導入して、外部から高周波磁界を印加してヒステリシス損失による発熱を利用して癌細胞を壊死させるものである¹⁻⁴。これは生体内の癌患部に集積させた磁性粒子に高周波磁場を印加するために、非接触で開腹等の外科手術を必要としない特長を持つ。スピネル型の酸化鉄磁性粒子は、その化学的安定性のためこの用途に特に適していると考えられる。

スピネル型の酸化鉄磁性粒子の合成法としては、共沈法⁵⁻⁷やゾルーゲル法⁸⁻¹⁰、水熱処理法^{11,12}など多くの方法が

知られている。われわれは以前、癌の温熱および焼灼治療への応用を目的として、板状の α - FeOOH 粒子を原料に用いて水素還元法により合成した板状の γ - Fe_2O_3 粒子について報告した^{13,14}。この合成では、 SiO_2 で表面コートした α - FeOOH 粒子を加熱脱水して α - Fe_2O_3 とした後、水素還元により Fe_3O_4 とし、さらに空气中酸化して γ - Fe_2O_3 を得た。この気相還元法は、磁気テープ用の磁性粒子の合成法として一般的に知られている方法である¹⁵。この方法で得られた γ - Fe_2O_3 の粒子サイズは 30–100 nm で、保磁力は 8.0–15.9 kA/m (100–200 Oe)、飽和磁化は 40–80 Am²/g (40–80 emu/g) の範囲の値を示した。この合成方法においては加熱工程における粒子の焼結を防止するために、板状の α - FeOOH 粒子への SiO_2 コートは必須となる。一方、非磁性の SiO_2 は、 γ - Fe_2O_3 や Fe_3O_4 の飽和磁化を減少させる原因となる。

磁性粒子の新しい合成法として、金属塩の溶液を出発原料に用い、還元剤として多価アルコールを用いて還元することにより、鉄¹⁶や鉄ベースの合金粒子^{17,18}が得られることが知られている。この方法で得られた粒子の形状は、球状あるいは立方状であることが報告されている。

本研究においては、還元剤に多価アルコールを用いる液相

^{*1} Mater. Trans. **54** (2013) 222–224 に掲載

^{*2} 筑波大学大学院生、現在：㈱ADEKA (Graduate Student, Tsukuba University, Present address: ADEKA Corporation)

^{*3} 筑波大学大学院生 (Graduate Student, Tsukuba University)

還元法により, SiO_2 コートなしの板状の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子からスピネル型の酸化鉄粒子を合成することを試みた. 多価アルコール中での還元時間を変えることにより得られた粒子の粒子形状, 結晶構造および磁気特性の変化を調べた結果について報告する.

2. 実験方法

出発原料となる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子は以下の方法で作製した. 45 g の NaOH と 90 g のエタノールアミンを 1100 g の水に, 30 g の $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を 150 g の水に溶解した. 冷凍庫を使って, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を約 -2°C に, NaOH とエタノールアミンの混合溶液を約 -6°C の凍らない範囲の温度にまで冷却した. NaOH とエタノールアミンの混合水溶液を攪拌しながら $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の水溶液を混合し, 30 分間攪拌した. このとき水で冷却しながら混合液の温度を約 -3°C に保持した. この共沈反応により得られた水酸化鉄の懸濁液を室温で約 1 日間放置した. その後上澄み液を除去し, 沈殿物のみをオートクレーブに仕込み 130°C で 2 時間水熱処理を行った. なおエタノールアミンは, 水熱処理により水酸化鉄を板形の $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子に結晶成長させる上で必須である. また $\alpha\text{-FeOOH}$ の粒子サイズは, 共沈反応時の温度に著しく依存し, この温度が低いほど粒子サイズは小さくなる. このようにして得られた $\alpha\text{-FeOOH}$ は, 水洗, ろ過, 乾燥後, 空气中 250°C で約 10 分間加熱脱水して $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ とした.

この $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ をスピネル型の酸化鉄粒子にするための還元剤として, 多価アルコールであるテトラエチレングリコールを用いた. 0.4 g の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の粒子を, 100 g のテトラエチレングリコール中に超音波分散機を用いて分散した. この分散液をステンレス製の密閉容器に入れ, 空气中でテトラエチレングリコールの沸点以下の 290°C で 2~32 時間加熱した.

加熱に伴う粒子形状の変化を透過型電子顕微鏡 (TEM) により, 結晶構造の変化を X 線回折 (XRD), 磁気特性の変化を最大印可磁界 1035 kA/m (13000 Oe) で試料振動型磁力計 (VSM) を用いて測定した.

3. 実験結果および考察

3.1 形状観察

Fig. 1(a) に原料に用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の TEM 写真を示す. 粒子サイズは 30~504 nm で, $\alpha\text{-FeOOH}$ の加熱脱水時に生成した孔を有する板状形であることがわかる. Fig. 1(b)~1(f) に, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子をテトラエチレングリコール中で 2~32 時間加熱して得られた粒子の TEM 写真を示す. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を 2 時間加熱して得られた粒子 (Fig. 1(b)) は, 元の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子に比べて粒子の外形が少し丸みを帯びているが, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子とほぼ同じ 30~50 nm の粒子サイズを有し, 粒子内部に孔が存在している. 4 時間加熱すると, サイズが 100 nm 程度のほぼ円形の粒子が現れる (Fig. 1(c)). この円形粒子は加熱時間が長くなるにしたがい増加し

(Fig. 1(d)~(f)), 面内方向に結晶成長した円板状粒子であると考えられる. Fig. 1(g) に, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を 32 時間加熱して得られた粒子の走査型電子顕微鏡写真を示す. サイズが

Fig. 1 TEM images of the precursor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ platelets (a) and particles obtained by heating the precursor in tetra-ethylene glycol for 2 h (b), 4 h (c), 8 h (d), 16 h (e), and 32 h (f). The SEM image of the particles obtained by heating the precursor in tetra-ethylene glycol for 32 h (g) is also furnished.

30~100 nm の板状粒子が数層積層していることがわかる。

3.2 結晶構造解析

Fig. 2 に、原料の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子とこの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子を 2~32 時間加熱して得られた粒子の XRD 回折図を示す。2 時間加熱で得られた粒子の回折ピークは、大部分が Fe_3O_4 あるいは $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ によるスピネル型構造を有する物質によるもので、僅かに $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピークが観察される。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による回折ピークの強度は加熱時間が増加するに伴い増加し、8 時間加熱で最大となる。しかしその後加熱時間が 16 時間、32 時間と長くなると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ による回折ピーク強度は減少し、ほとんど観測されなくなった。

3.3 磁気特性の変化

Fig. 3 および Fig. 4 に加熱時間に伴う保磁力および飽和磁化の変化を示す。保磁力は、加熱時間にかかわらず 12.7~13.5 kA/m (160~170 Oe) でほぼ一定である。一方飽和磁化は、2 時間加熱で得られた粒子は 58.8 Am²/kg (58.8 emu/g) を示し、その後加熱時間の増加と共に減少して、8 時間加熱により 45.4 Am²/kg (45.5 emu/g) となった。しかし加熱時間を 16 時間まで増加させると飽和磁化は再び増加し、最大値の 80.5 Am²/kg (80.5 emu/g) を示した。さらに加熱時間が増加して、32 時間加熱すると飽和磁化は僅かに減少した。

この加熱時間に伴う飽和磁化の変化は Fig. 2 に示した XRD の変化に対応しており、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の存在量が少なくなるほど、飽和磁化も大きい値を示す。

この還元剤にテトラエチレングリコールを用いた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子の還元反応では、酸化と還元が並行して起こり、以下のような反応が起こっていると予想している。2 時間加熱により、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_3O_4 に還元されるが、還元が不十分なた

め $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が残存しており、このときの飽和磁化は約 60 Am²/kg (60 emu/g) である。還元時間が 8 時間まで増加すると、分散液中において酸化が還元より優先的に起こり還元反応で生成していた Fe_3O_4 が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にまで再酸化され、その結果飽和磁化は減少する。16 時間まで還元時間が増加すると、分散液中の酸素がほぼ消費されて還元反応が優先的になり、飽和磁化は再び増加し、16 時間加熱で最大値の約 80 Am²/kg (80 emu/g) の値を示す。さらに 32 時間まで加熱すると還元反応はほぼ飽和しているためそれ以上進行せず、分散液中の残存酸素により酸化され、飽和磁化は僅かに減少する。

飽和磁化はこのように加熱時間により顕著な変化を示すが、保磁力は 12.7~13.5 kA/m (160~170 Oe) であり飽和磁化ほど顕著な変化を示さず、加熱時間が 16 時間までは加熱時間とともに少し増加する。この還元反応により粒子サイズは 30~50 nm から 100 nm 程度まで増加し、100 nm サイズの粒子の存在量は加熱時間とともに増加する。この保磁力の増加は、面内方向に成長した板状のスピネル型酸化鉄粒子の形状磁気異方性の発現によるものと考えられる。さらに 32

Fig. 3 Relationship between coercive force and heating time.

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of the precursor $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ platelets and the particles obtained by heating the precursor in tetra-ethylene glycol for 2-32 h.

Fig. 4 Relationship between saturation magnetization and heating time.

時間まで加熱すると保磁力は僅かに減少するが、これは粒子体積の増加による多磁区粒子の生成によるものと考えられる。

還元剤にテトラエチレングリコールを用いた板状 α - Fe_2O_3 粒子の還元反応はまだ不明な点が多く、今後さらなる検討を行い、この還元反応を解明したい。

4. ま と め

板状 α - Fe_2O_3 粒子をテトラエチレングリコール中で加熱還元することにより、スピネル型の酸化鉄粒子を合成した。加熱時間の増加に伴い、粒子サイズは 30~50 nm から 100 nm 程度まで増加したが、粒子は板状形状を維持していた。加熱時間にかかわらず保磁力は 12.7~13.5 kA/m (160~170 Oe) とほぼ一定値を示し、板状粒子の形状磁気異方性に基づいていることが考えられた。飽和磁化は加熱時間と共に最初は増加し、その後減少して再び増加し、最大 80.5 Am²/kg (80.5 emu/g) を示した。還元と酸化が並行して進行していることが考えられた。

本研究は、文部科学省科学研究費補助金 No. 23300185, No. 23300362 および筑波大学革新的研究プログラムからの助成により実施された。

文 献

- 1) L.-M. Lacroix, R. B. Malaki, J. Carrey, S. Lachaize, M. Respaud, G. F. Goya and B. Chaudet: *J. Appl. Phys.* **105** (2009) 023911-1-4.
- 2) B. Mehdaoui, A. Meffre, L.-M. Lacroix, S. Lachaize, M. Gougeon, M. Repaud and B. Chaudret: *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) L49-L52.
- 3) M. Jeun, S. Bae, A. Tomitake, Y. Takemura, K. H. Park, S. H. Paek and K.-W. Chung: *Appl. Phys. Lett.* **95** (2009) 082501-1-3.
- 4) E. Kita, S. Hashimoto, T. Kayano, M. Minagawa, H. Yanagihara, M. Kishimoto, K. Yamada, T. Oda, N. Ohkuchi, T. Takagi, T. Kanamori, Y. Ikehata and I. Nagano: *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09B321-1-3.
- 5) J.-P. Fortin, C. Wilhelm, J. Servais, C. Menagera, J.-C. Bacri and F. Gazeau: *J. Am. Chem. Soc.* **129** (2007) 2628-2635.
- 6) K. Nishio, M. Ikeda, N. Gokoh, S. Tsubouchi, H. Narimatsu, Y. Mochizuki, S. Sakamoto, A. Sandhu, M. Abe and H. Honda: *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2408-2410.
- 7) K. Okawa, M. Sekine, M. Maeda, M. Tada and M. Abe: *J. Appl. Phys.* **99** (2006) 08H102-1-3.
- 8) S. W. Lee, S. Bae, Y. Takemura, I.-B. Shim, T. M. Kim, H. J. Lee, S. Zurn and C. S. Kim: *J. Magn. Magn. Mater.* **310** (2007) 2868-2870.
- 9) J. Xu, H. Yang, W. Fu, K. Du, Y. Sui, J. Chen, Y. Zeng, M. Li and G. Zou: *J. Magn. Magn. Mater.* **309** (2007) 307-310.
- 10) S. Yong An, I.-B. Shim and C. S. Kim: *J. Appl. Phys.* **97** (2005) 10Q909-1-3.
- 11) E. Kita, H. Yanagihara, S. Hashimoto, K. Yamada, T. Oda, M. Kishimoto and A. Tasaki: *IEEE Trans. Magn.* **44** (2008) 4452-4454.
- 12) N. Matsushita, K. Nakagawa, T. Taniguchi, H. Handa, M. Tada, M. Abe and M. Yoshimura: *J. Appl. Phys.* **103** (2008) 07A317-1-3.
- 13) M. Kishimoto, M. Minagawa, H. Yanagihara, T. Oda, N. Ohkuchi and E. Kita: *J. Magn. Magn. Mater.* **324** (2012) 1285-1289.
- 14) M. Kishimoto, T. Oda, Y. Ohara, R. Miyamoto, Y. Akashi, H. Yanagihara, N. Ohkuchi and E. Kita: *Mater. Trans.* **53** (2012) 1711-1715.
- 15) A. A. van der Giessen: *Rev. Phys. Appl.* **9** (1974) 869-876.
- 16) R. J. Joseyphus, D. Kodama, T. Matsumoto, Y. Sato, B. Jeyadevan and K. Tohji: *J. Mag. Mag. Mater.* **310** (2007) 2393-2395.
- 17) D. Kodama, K. Shinoda, R. Kasuya, K. Tohji and M. Dio: *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09A320-1-3.
- 18) D. Kodama, K. Shinoda, K. Sato, Y. Konno, R. J. Joseyphus, K. Motomiya, H. Takahashi, T. Matsumoto, Y. Sato, K. Tohji and B. Jeyadevan: *Adv. Mater.* **18** (2006) 3154-3159.