研究論文

CaH₂還元によるSiO₂被覆Feナノ粒子の合成と磁気特性

松本 章宏^{1*}, 杉浦 俊彦², 小橋 眞³, 山本 真平⁴

¹産業技術総合研究所磁性粉末冶金研究センター, 〒463-8560 名古屋市守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98.

²名古屋大学大学院工学研究科, 【(現)トヨタ車体(株), 〒448-8666 刈谷市一里山町金山 100.】

³名古屋大学大学院工学研究科物質プロセス工学専攻, 〒464-8603 名古屋市千種区不老町 1.

⁴産業技術総合研究所磁性粉末冶金研究センター 【(現)三恵技研工業(株), 〒372-0825 伊勢崎市戸谷塚町 1069-1.】

Preparation and Magnetic Property of Nano-sized Iron Powder Particles Covered with Silica Film by Calcium Hydride Reduction Method

Akihiro MATSUMOTO^{1*}, Toshihiko SUGIURA², Makoto KOBASHI³ and Shinpei YAMAMOTO⁴

¹Magnetic Powder Metallurgy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 2266-98 Anagahora Shimoshidami Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.

²Graduated School of Engineering, Nagoya University

【Present Address: Toyota Auto Body Co. Ltd., 100 Kanayama Ichiriyama-cho, Kariya 448-8666, Japan】.

³Dept. Materials Processing Engineering, Graduated School of Engineering, Nagoya University, 1 Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan.

⁴Magnetic Powder Metallurgy Research Center, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, 【Present Address: Sankei Giken Kogyo Co. Ltd., 1069-1 Toyazukamachi, Isesaki 372-0825, Japan】.

Received May 9, 2019; Revised July 9, 2019; Accepted July 17, 2019

ABSTRACT

Well-defined SiO₂-coated Fe nanoparticles with various SiO₂ thickness from 1.2 to 27.8 nm have been successfully prepared by controlling the amount of tetraethyl orthosilicate and by the subsequent reduction of SiO₂-coated Fe₃O₄ nanoparticles with CaH₂. The saturated magnetization of the SiO₂-coated Fe nanoparticles increased with decreasing SiO₂ thickness. The saturated magnetization of the SiO₂-coated Fe nanoparticles with SiO₂ thickness of 2.7 nm or more have slightly decreased by 192 hr and did not change above 192 hr throughout atmospheric exposure, whereas that with SiO₂ thickness of 1.2 nm steeply decreased in 24 hr and continued to decrease above 24 hr.

KEY WORDS

SiO₂-coating, iron, nanoparticle, CaH₂ reduction, saturated magnetization, oxidation

1 緒 言

金属鉄 (α -Fe) の室温における飽和磁化 (M_s) は極めて大きく (218 emu/g), そのナノ粒子には様々な応用が期待されている¹⁾. しかし, 比表面積が大きいナノ粒子は反応性が極めて高く, 大気中で容易に酸化されるため, その優れた磁気特性を生かしきれていないという問題があった. このため, 金属Feナノ粒子の応用範囲は酸化鉄ナノ粒子に比べて限られたものとなっている. したがって, 金属鉄ナノ粒子に耐酸化性を付与することが重要である. これまでに, 井上らは溶液法により合成したマグネタイト (Fe₃O₄) ナノ粒子をSiO₂層で被覆した後に, 水素還元を行うことによって, SiO₂

層で被覆された金属Feナノ粒子の合成が可能であることを報告した²⁾. しかし, 水素気流中でのSiO₂層被覆Fe₃O₄粒子の還元に必要な温度は800°C程度の高温が必要であり, このような高温下では被覆したSiO₂同士が焼結したり, SiO₂とFe粒子とが反応して鉄ケイ酸塩化合物などの副生成物が生成するなどの問題が生じた. これに対して, 山本らは, 水素化カルシウム (CaH₂) や水素化ナトリウム (NaH) のようなアルカリ・アルカリ土類金属水素化物を還元剤として用いる手法に着目した. 金属水素化物を還元剤として用いる最大の利点は, “低温での強い還元力” が得られる点である. 実際にSiO₂層で被覆されたFe₃O₄粒子の還元を500°Cで実現でき, SiO₂同士の焼結や副生成物の形成を抑止できることを明らかにした^{3,4)}. CaH₂を用いた低温還元により, 耐酸化性

* Corresponding author, E-mail: akihiro-matsumoto@aist.go.jp

が改善された金属鉄ナノ粒子の合成は可能となったが、 SiO_2 が Fe 粒子を覆うことにより、質量当たりの飽和磁化の値は低下することになる。そこで本研究では、様々な SiO_2 層厚さを有する SiO_2 被覆 Fe ナノ粒子を合成し、大気中における安定性と飽和磁化との関係を明らかにすることを目的として行った。

2 実験方法

2.1 Fe_3O_4 ナノ粒子の合成

ステアリン酸鉄 (III) 9 g, オレイン酸 6.34 g を秤量し、フラスコに投入後、マイクロピペットを用いてトリ n オクチルアミン 200 ml を滴下した。フラスコ内の溶液中に N_2 ガスバブルを 1 l/min の速度で流しながら昇温攪拌し、603 K にて 1 hr 保持した後空冷し、遠心分離により合成物の回収を行った。合成した Fe_3O_4 ナノ粒子は、クロロホルム中に分散させ保存した。

2.2 様々な SiO_2 層厚さを有するシリカ被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子の合成

SiO_2 被覆により形成する SiO_2 層の厚さは SiO_2 被覆反応時間とオルトケイ酸テトラエチル (TEOS) の滴下量によって決定される⁵⁾。ここでは、 SiO_2 被覆反応時間を 168 h に設定し TEOS の滴下量により SiO_2 層厚さの制御を行った。なお、本研究では粒径がそろった単分散の粒子が得られやすい逆ミセル法^{6,7)}を用いた。具体的には、 Fe_3O_4 ナノ粒子分散クロロホルム (Fe_3O_4 ナノ粒子 120 mg) 50 ml を分散させた疎水性有機溶剤 (シクロヘキサン 2050 ml) 中にアルカリ水溶液 (アンモニア水溶液 28%, 17.5 ml) と逆ミセル用の界面活性剤 IGEPAL-CO520 (poly (oxyethylene)nonylphenyl ether 2.4 g) を加え、塩基性の水層をもつ逆ミセルを形成させたところに TEOS を加えてゾルゲル反応させることにより、 Fe_3O_4 ナノ粒子表面に SiO_2 層を被覆させた。TEOS 添加量として 10 ml, 5 ml, 1 ml, 0.5 ml, 0.2 ml, 0.08 ml, 0.04 ml 加え、6000 r.p.m. で 168 hr 攪拌した。攪拌終了後、反応液にエタ

ノールを 500 ml 加え粒子の沈殿を促した。その後遠心分離機を用いて遠心分離を繰り返して沈殿粉末を回収した。323 K の乾燥炉を用いて回収粉末を 72 hr 乾燥させた後、真空デシケーター中に保存した。

2.3 CaH_2 還元による SiO_2 被覆 Fe ナノ粒子の合成

Ar 雰囲気中に制御したグローブボックス中で、 SiO_2 被覆 Fe ナノ粒子 120 mg と CaH_2 640 mg を乳鉢中で十分に攪拌した後、ガラス管 (長さ 150 mm × 外径 10 mm × 肉厚 2 mm) に簡易封入した。グローブボックスから取り出した後、ガラス管内を真空引きして、バーナー加熱によりガラス管を閉じた。真空封入したガラス管を電気炉にて熱処理を行った。熱処理は 300 K/hr で昇温し 773 K で 12 hr 保持することにより行った。熱処理後のガラス管には未反応の CaH_2 と反応副生成物である CaO が存在するため、これらの不純物の除去を行った³⁾。

2.4 SiO_2 被覆ナノ粒子の構造および特性評価

SiO_2 層の厚さの測定を行うために、 SiO_2 被覆ナノ粒子の TEM 観察を行った。 SiO_2 被覆ナノ粒子の CaH_2 還元前後の構造を調べるために、XRD による結晶構造解析を行った。還元後粒子を大気中に長時間曝した後に VSM 測定を行い、飽和磁化値の経時変化を求めた。

3 実験結果および考察

Fig. 1 に反応時間を 168 hr に固定して各 TEOS 滴下量で合成した SiO_2 被覆 Fe_3O_4 ナノ粒子の TEM 像を示す。また、Fig. 1 から計測した SiO_2 層厚さを Table 1 に示す。TEOS 滴下量が増すにつれて、 SiO_2 層厚さは増加した。Table 1 に示した SiO_2 層厚さから算出した SiO_2 体積を縦軸に、TEOS 滴下量を横軸にして整理したグラフを Fig. 2 に示す。 SiO_2 層体積と TEOS 滴下量にはおおよその直線関係が得られた。滴下した TEOS が加水分解・縮合を繰り返すことで SiO_2 層を形成すること及び SiO_2 被覆反応が終了していることを裏付けている。

Fig. 3 に SiO_2 層厚さ 8.2 nm の粒子の還元前後の TEM 像を

Fig. 1 TEM images of the SiO_2 -coated Fe_3O_4 particles synthesized with the amount of TEOS. (a) 10 ml (b) 5 ml (c) 1 ml (d) 0.5 ml (e) 0.2 ml (f) 0.08 ml (g) 0.04 ml.

Table 1 SiO₂ layer thickness with various amount of TEOS.

Amount of TEOS (ml)	SiO ₂ layer thickness (nm)
10	27.8
5	18.6
1	13.2
0.5	8.2
0.2	3.7
0.08	2.7
0.04	1.2

Fig. 2 The relationship between volume of SiO₂ layer and the amount of TEOS.

Fig. 3 TEM images of the nanoparticles (TEOS 0.5 ml). (a) before reduction, (b) after reduction.

示す。還元後ではSiO₂層とコアの間に空隙が生じていることが分かる。これはFe₃O₄が還元され酸素原子を放出したことによる体積収縮であると考えられ、還元が進行したことを示唆している。また還元後でも粒子の大きさ、形状は均一で粒子同士の焼結は見られなかった。

Fig. 4に酸化鉄ナノ粒子、SiO₂被覆後粒子、還元後粒子のXRD解析結果を示す。酸化鉄ナノ粒子では逆スピネル構造のFe₃O₄に由来するピークが観測された。SiO₂被覆後粒子ではアモルファス状態のSiO₂に帰属するブロードなピーク(2θ = 25°近傍)と逆スピネル構造のFe₃O₄に由来するピークが観測された。一方還元後のXRDパターンはアモルファスSiO₂帰属のピークが残存しているものの、Fe₃O₄に帰属するピークが完全に消失しており、bcc構造のFeに由来するピークが観測された。このことからアモルファスSiO₂構造を保

Fig. 4 XRD patterns of as-synthesized, SiO₂-coated and reduced nanoparticles. (a) as-synthesized particles, (b) after SiO₂ coating, (c) after CaH₂ reduction.

Fig. 5 Hysteresis loops of the various nanoparticles (TEOS 0.5 ml).

持したままFe₃O₄が還元されFeが生成したことが分かる。

Fig. 5にVSM測定によって得られたFe₃O₄粒子及びSiO₂層厚さ8.2 nm粒子の還元前後のヒステリシスループを示す。Fe₃O₄ナノ粒子の飽和磁化は55.1 emu/g, SiO₂被覆Fe₃O₄ナノ粒子の飽和磁化は20.0 emu/g, SiO₂被覆Feナノ粒子の飽和磁化は56.2 emu/gであった。SiO₂層は磁性体ではないためSiO₂被覆を行った後、飽和磁化の値は低下した。

Fig. 6にSiO₂層の厚さを変えたSiO₂被覆Feナノ粒子の飽和磁化の値を示す。図では、実験値と理論値を比較して示した。飽和磁化の理論値は次式で与えられる。

$$M_s = 218 \times \frac{m_{Fe}}{m_{SiO_2} + m_{Fe}} \quad (1)$$

ここで218はFeの飽和磁化の値(単位: emu/g), m_{Fe} はFeの質量, m_{SiO_2} はSiO₂の質量である。SiO₂層厚さ及びアモルファスSiO₂の密度として2.11 Mg/m³を用いて m_{SiO_2} を算出した。なお、アモルファスSiO₂の密度2.11 Mg/m³は、Fe₃O₄ナノ粒

Fig. 6 The relationship between the magnetic saturation of SiO₂-coated Fe nanoparticles and thickness of SiO₂ layer. (a) theoretical value, (b) experimental value.

子を含まない状態で、逆ミセル法により合成した SiO₂ 粒子を、「ファインセラミックス粉末の粒子密度測定方法 (JIS R 1620)」により測定した値である。アモルファス SiO₂ の密度として、作製方法により多少ばらつきはあるが、2.2 Mg/m³ とされており⁸⁾、本研究で作製したアモルファス SiO₂ もこれに近い値が得られた。また Fe₃O₄ ナノ粒子の直径及び Fe₃O₄ の密度である 5.17 Mg/m³ を用いて Fe₃O₄ 質量の $m_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ を求めた。Fe₃O₄ から Fe に還元される際には酸素原子が放出されるため、Fe の原子量 55.85、O の原子量 16 を用いて m_{Fe} は以下のように表される。

$$m_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \frac{167.55}{231.55} \quad (2)$$

Fig. 6 を見ると、SiO₂ 層が薄くなるほど質量当たりの飽和磁化の値は向上していることがわかる。これは SiO₂ 層が薄くなり全体質量に占める Fe 質量の割合が増大したためである。実験値と理論値はおおよそ一致したが、全体的に実験値は理論値より低い傾向を示した。特に、SiO₂ 層厚さ 1.2 nm の還元後粒子に関しては、理論値 181.2 emu/g と比較して、実験値では 161.6 emu/g と 10% ほど小さい値となっていた。これは SiO₂ 層が薄いために、Fe の酸化が速やかに進行した可能性を示している。

次に還元後粒子を大気中に長時間曝露した際の飽和磁化の値の経時変化を Fig. 7 に示す。SiO₂ 層厚さ 8.2 nm, 3.7 nm, 2.7 nm の粒子の飽和磁化の値は緩やかに低下し、192 hr 以降はほとんど変化しなかった。一方、SiO₂ 層厚さ 1.2 nm の粒子の飽和磁化の値は 24 hr 経過時点で 118.0 emu/g まで急激に低下するとともに、24 hr 以上でも緩やかに低下し続けた。これは SiO₂ 層厚さが薄く酸素が SiO₂ の細孔を通過しやすいことや、SiO₂ 被覆が不十分でコアが大気中に晒されている粒子が存在していたことが原因と推察される。

先に、本研究で合成したアモルファス SiO₂ の密度は 2.11 Mg/m³ と測定された。吉岡は、1.7~2.2 Mg/m³ の密度を

Fig. 7 The relationship between magnetic saturation and exposure time in air for SiO₂-coated Fe particles.

有するアモルファスシリカの pore model を作成し、空隙（細孔）分布と pore 体積の関係を調べ⁹⁾、さらに既報¹⁰⁾ のシミュレーション結果や XRD による解析結果などと比較することにより、このモデルの妥当性が確認されたとしている。吉岡の空隙（細孔）分布図によれば、2.11 Mg/m³ の場合、0.1~0.4 nm と考えられる。ここで、酸素分子径は 0.346 nm である¹¹⁾。細孔は一つ一つの大きさが完全に同一でなくバラツキがあるため、アモルファス細孔の中でも酸素分子が通過可能な孔と通過不可能な孔が存在すると考えられる。そのため SiO₂ 層厚さが増大するほど酸素分子が通り抜けることが出来る細孔ルートが減少するため Fe の再酸化に寄与する酸素は少なくなると考えられる。

山本らは高分解 TEM 像をフーリエ変換して得られた電子線回折像を解析することによって、CaH₂ 還元により得られた Fe の表層が再酸化されることにより酸化物 (FeO) が形成することを確認している³⁾。ただ、FeO は準安定相であり、さらに長期間の大気暴露により、より安定な酸化物である Fe₃O₄ や γ-Fe₂O₃ に相変化していくものと推察される。

さて、山本らは Fe ナノ粒子の MRI の造影剤など生体医療分野への適用を目指し、生体安全性に関して調べた³⁾。具体的には、COOH 基含有シランカップリング剤により SiO₂ 被覆 Fe ナノ粒子を表面修飾し、2 種類の細胞を用いて細胞毒性を調べた。市販されている MRI の造影剤の一つである SPIO (Superparamagnetic Iron Oxide) 製剤と比較したところ、SPIO 製剤の使用濃度である 0.5 mM までの濃度領域における細胞毒性がほぼ同等であることを明らかにしている。市販 SPIO 製剤で用いられる磁性粒子は、γ-Fe₂O₃ (あるいは FeO と Fe₂O₃ の混合物) である¹²⁾。MRI による画像診断では、磁性粒子の飽和磁化値が高い方が、病理細胞と正常細胞とのコントラストを強調できることが知られている¹³⁾、これまでも Fe あるいは Fe/Fe 酸化物のコアシェル構造を有するナノ粒子の MRI 造影剤への適用が検討されてきた¹⁴⁻¹⁶⁾。C. G. Hadjipanayis らは、10 nm の Fe 粒子の表面に薄く形成した FeO の表面に、bis-carbonyl-terminated poly(ethylene glycol)

(cPFG)で修飾した粒子を合成したところ、明瞭なT2緩和の短縮効果が得られたとしている¹⁶⁾。Feナノ粒子の特徴として、磁気ヒステリシスが観察され、保持力約500Oeが得られたとしている。本研究で得られたSiO₂被覆Feナノ粒子も、約600Oeの保磁力が得られている (Fig. 5)。このような特徴は、Fe表面にFe酸化物を構成するという組織構造に由来する可能性がある。現在市販されている γ -Fe₂O₃は超常磁性を示すことを特徴としており、Feナノ粒子が示す保磁力は、実用に際して、磁気凝集などを生じるおそれがあるかもしれないため、今後の検討課題である。また、先に述べたようにアモルファスSiO₂層には細孔が開いているため、Feのさらなる酸化や溶出の可能性も否定しきれないため、この点も検討が必要である。

Feナノ粒子の大きな特徴は、高いMsを有することである。本研究で合成したSiO₂被覆Feナノ粒子の飽和磁化値は110 emu/gを達成しており、 γ -Fe₂O₃の飽和磁化値76 emu/gよりも高いことから、依然としてMRI用の造影剤として可能性を有していると考えられる。

4 結 言

Fe₃O₄ナノ粒子に対してTEOS量を変えてSiO₂被覆を行い、CaH₂による還元を行うことによって、SiO₂被覆Feナノ粒子の合成を試みた。得られた粒子の大気暴露試験を行った結果、以下の知見を得た。

- (1) TEOS量を変化させることによりSiO₂層厚さを1.2 nmから27.8 nmまで制御することができた。TEOS滴下量とSiO₂層体積には直線関係 (両対数) が得られた。
- (2) SiO₂層厚さが8.2 nm, 3.7 nm, 2.7 nm, 1.2 nmと薄くなるにしたがって、還元直後の粒子の飽和磁化の値は56.2 emu/g, 114.4 emu/g, 133.1 emu/g, 161.6 emu/gと上昇した。
- (3) 還元後粒子を大気中に曝露した際に、SiO₂層厚さ8.2 nm, 3.7 nm, 2.7 nm粒子の飽和磁化の値は緩やかに低下し192 hr以降はほとんど変化しなかった。しかしSiO₂厚さ1.2 nm粒子の飽和磁化の値は24 hr経過時点で161.6 emu/gから118.0 emu/gまで急激に低下し、24 hr以降も緩やかに低下し続けた。

文 献

- 1) D. L. Huber: *Small*, **1** (2005) 482-501.
- 2) T. Inoue, Y. Tamada, S. Yamamoto, S. Nasu, T. Ono: *J. Magn. Soc. Jpn.*, **32** (2008) 321-324.
- 3) S. Yamamoto, L. Seinberg, H. Kageyama: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **64** (2017) 147-154.
- 4) S. Yamamoto, G. Ruwan, Y. Tamada, K. Kohara, Y. Kusano, T. Sasano, K. Ohno, Y. Tsujii, H. Kageyama, M. Takano: *Chem. Mater.*, **23** (2011) 1564-1569.
- 5) H. L. Ding, Y. X. Zhang, S. Wang, J. M. Xu, S. C. Xu, G. H. Li: *Chemistry of Materials*, **24** (2012) 4572-4580.
- 6) T. Kawai: *Shikizai*, **71** (1998) 449-457.
- 7) A. Narita, Y. Chujyo: *Kobunshi Ronbunshu*, **65** (2008) 321-333.
- 8) H. Kawazoe: *Hishoushitsu Sirika Zairyo Handbook*, REALIZE INC., (1999) 92.
- 9) T. Yoshioka: *Adsorption News*, **24** (2010) 6-13.
- 10) B. P. Feuston, S. H. Garofalini: *J. Chem. Phys.*, **89** (1988) 5818-5824.
- 11) W. Inao, K. Igawa: *Journal of TOSOH Research*, **32** (1988) 105-112.
- 12) T. Takahara, K. Ohgi: *Kaiteiban MRI Ouyoujizai*, Medical View, (2004) 145.
- 13) Q. A. Pankhurst, J. Conolly, S. K. Jones, J. Dobson: *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **36** (2003) R167-R181.
- 14) A. J. McGrath, C. Dolan, S. Cheong, D. A. J. Herman, B. Naysmith, F. Zong, P. Galvosas, K. J. Farrand, I. G. Hermans, M. Brimble, D. E. Williams, J. Jin, R. D. Tilley: *J. Magn. Mater.*, **439** (2017) 251-258.
- 15) M. Branca, M. Marciello, D. C. Pradines, M. Respaud, M. P. Morales, R. Serra, M. J. Casanove, C. Amiens: *J. Magn. Mater.*, **377** (2015) 348-353.
- 16) C. G. Hadjipanayis, M. J. Bonder, S. Balalrishnam, X. Wang, H. Mao, G. C. Hadjipanayis: *Small*, **4** (2008) 1925-1929.