シリカ層で被覆されたマグネタイトナノ粒子の還元

井上孝徳・玉田芳紀・山本真平・那須三郎・小野輝男

京都大学化学研究所, 京都府宇治市五ヶ庄 (〒611-0011)

Reduction in SiO₂-coated Magnetite Nanoparticles

T. Inoue, Y. Tamada, S. Yamamoto, S. Nasu, and T. Ono

Institute for Chemical Research, Kyoto University, Uji 611-0011, Japan

Metallic iron (Fe) nanoparticles have been synthesized by reducing SiO₂-coated magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles. The Fe₃O₄ nanoparticles with an average diameter of about 10 nm were prepared by thermal decomposition of the iron-oleate complex, and were subsequently coated with SiO₂. The SiO₂-coated Fe₃O₄ nanoparticles were annealed at various temperatures for 2 hr in flowing H₂ gas to convert them to Fe nanoparticles. The Fe₃O₄ nanoparticles with 3- and 5-nm SiO₂ coatings were completely reduced to Fe nanoparticles at 800°C. However, under these conditions, coalescence of thus-formed Fe nanoparticles was also observed. The Mössbauer spectrum of the Fe nanoparticles prepared by annealing at 800°C revealed that about 84% of the nanoparticles were ferromagnetic α -Fe at room temperature. Approximately 16% of the Fe nanoparticles were paramagnetic due to superparamagnetic-like behavior at room temperature.

Key words: reduction, core/shell structure, Fe nanoparticles

1. はじめに

磁性ナノ粒子は、単磁区状態の出現、保磁力増大、および超常磁性などの興味ある磁気特性を示すことが知られている¹⁾。また、応用的な観点では磁気記録に用いられる磁気テープ、生物学的検出に用いる磁気共鳴画像 (MRI)、およびドラッグデリバリーシステムへの新規輸送物質など様々な用途への応用を目的として盛んに研究が行われている^{2,3)}。近年、磁性ナノ粒子材料の更なる高機能化のために、磁性ナノ粒子のコアを異種材料のシェルで被覆したコア/シェル構造を有する材料が注目されている。このコア/シェル構造は、構造的に安定であるとともに、適当なシェル層を選んでやることにより、様々なナノサイズ複合材料を作製することができるためである。例えば、表面を有機物で被覆させることによって、特異的な結合が可能となるため、超常磁性ナノ粒子を用いた細胞分離や MRI の増感剤等の生体・医療分野における応用が盛んに研究されている⁴⁻⁶⁾。一方、シェル被覆による磁気特性の制御も盛んに研究されており、Co ナノ粒子を反強磁性の CoO で被覆し強磁性・反強磁性交換結合により Co ナノ粒子の磁化の熱的安定性を高める効果や⁷⁾、FePt ナノ粒子を Au で被覆することによりブロッキング温度が半分程度に減少したという現象が報告されている⁸⁾。このように磁性ナノ粒子をコアとするコア/シェル構造では、シェル材がコアである磁性ナノ粒子の磁気特性に大きな影響を与えることが分かる。また、反応性の高いナノ粒子コアの酸化や腐食を防ぐために、保護層として酸化物や貴金属のシェル層を被覆することも報告されている⁹⁾。

鉄(α -Fe)は大きな飽和磁化(218 emu/g)を有し、そのナノ粒子は磁気記録媒体や変圧器といった様々なアプリケーションが期待されている¹⁾。しかし鉄ナノ粒子は反応性が極めて高いことから、大気中で容易に酸化される問題がある。一般的鉄ナノ粒子の液相合成方法としては、熱分解法や超音波合成法、還元法等が知られている¹⁰⁻¹²⁾。熱分解法や

還元法は、原料となる有機金属錯体を高沸点有機溶媒中で熱分解又は還元することにより、ナノ粒子を合成する手法であるが、超音波合成法と比較して粒径分布の小さなナノ粒子を得ることができる。熱分解法により合成されたナノ粒子は、10 K という低温ではあるが 132~173 emu/g 程度の飽和磁化値が報告されている¹⁰⁾。また、還元法で合成された鉄ナノ粒子の室温における飽和磁化は 150 emu/g であることが報告されている¹¹⁾。一方、超音波合成法で合成されたナノ粒子の飽和磁化は室温で 80 emu/g と低い値である¹²⁾。このように報告されている鉄ナノ粒子の飽和磁化値は文献により大きく異なっており、更にこれまで室温でバルク状態に匹敵する高い飽和磁化を有する鉄ナノ粒子の合成例は報告されていない。鉄ナノ粒子の反応性が極めて高いため、大気中の酸素や水分のみならず合成段階に存在する微量の溶存酸素や水分と反応して酸化物を生成することが原因であると考えられており、このことは実用化に向けた大きな障害となっている。本研究では、耐酸化性鉄ナノ粒子を得ることを目的として、シリカ(SiO₂)層で被覆された鉄ナノ粒子の合成を試みた。鉄ナノ粒子の表面を均質かつ緻密にシリカ層で被覆することにより、鉄ナノ粒子の高い反応性が抑制され、大気中での安定性が向上することが期待される。シリカ層で被覆された鉄ナノ粒子の合成スキームを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 Synthetic strategy

溶液法により合成したマグネタイト(Fe₃O₄)ナノ粒子をシリカ層で被覆した後、水素還元を行うことにより、シリカ層で被覆された鉄ナノ粒子の合成を試みる手法である。本合成方法の特徴は、反応性の高い鉄ナノ粒子にシリカ層

を被覆するのではなく、安定性が高く取り扱いが容易なマグネタイトナノ粒子にシリカ層を被覆し還元することにより、シリカ層で被覆された鉄ナノ粒子の合成を行う点にある。この方法では、反応性の高い状態にある鉄ナノ粒子を取り扱う必要がないため作製のプロセスが簡便であり、工業化等の合成のスケールアップを行う上で極めて有利であると考えられる。

2. 試料作製および分析方法

シリカ層で被覆されたマグネタイトナノ粒子は、Park らの方法¹³⁾を用いて合成したマグネタイトナノ粒子の表面を Yi らの方法¹⁴⁾を用いてシリカ層で被覆することにより、調製した。以下に合成の概要を示す。塩化鉄(III)六水和物(10.8 g), オレイン酸ナトリウム(36.5 g), エタノール(80 ml), 蒸留水(60 ml), およびヘキサン(140 ml)からなる溶液を 70°C で 4 時間反応させる事により、マグネタイトナノ粒子合成の原料となるオレイン酸鉄を合成した。続いて、オレイン酸鉄(36 g), オレイン酸(5.7 g), および 1-オクタデセン(200 ml)からなる溶液を、大気中、320 °C で 30 分加熱する事により、マグネタイトナノ粒子を合成した。この合成法では、平均粒径 10 nm 程度のナノ粒子を得ることが出来た。

マグネタイトナノ粒子および界面活性剤の Igepal-CO520 をシクロヘキサンに溶解させ 30 分攪拌した。続いて、加水分解触媒であるアンモニア水溶液(25%)を加えて 30 分攪拌し、最後にテトラエトキシオルソシリケート(TEOS)を加え 24 時間反応させることによりシリカ層被覆マグネタイトナノ粒子を調製した。

その後、H₂(100%)の還元雰囲気下、種々の温度で 2 時間熱処理を行うことにより、鉄ナノ粒子への還元を試みた。

試料の形態観察は透過型電子顕微鏡(TEM, 日本電子製; JEM-1010D)により行った。結晶構造解析には Cu-K α 線を用いた X 線回折装置(XRD, 理学電気製; RINT 2500)を使用した。また、磁気特性の評価には SQUID(Quantum Design; MPMS XL) 又は PPMS(Quantum Design)を使用した。

3. 実験結果及び考察

3.1 厚さの異なるシリカ層で被覆されたナノ粒子における還元および考察

Fig. 2(a)に、原料となるマグネタイトナノ粒子の典型的な TEM 写真を示す。平均粒径は約 10 nm であった。Fig. 2(b)-(d)に TEOS の量を変化させる事により調製したシリカ層の厚さが異なる試料の TEM 像を示す。個々のマグネタイトナノ粒子が凝集することなく、厚さが約 3 nm, 5 nm および 8 nm 程度のシリカ層によって被覆されている事が観察できる。これらのシリカ層で被覆されたマグネタイトナノ粒子を種々の温度で 2 時間水素還元を行うことにより、Fe ナノ粒子を合成することを試みた。

シリカ層の膜厚が 3 nm の試料の XRD 測定結果を Fig. 3 に示す。600 °C での 2 時間水素還元では、還元前後で XRD 測定結果に全く変化が見られなかった。しかし 650 °C での水素還元を試みたところ、 α -Fe が生成していることが分かった。しかし、副生成物としてファイアライト(Fe₂SiO₄)も生成していることが観測された。さらに 800 °C での水素還元を試みた結果、800 °C の XRD スペクトルでは α -Fe に帰属されるピークのみが観測されており、 α -Fe まで還元されていると考えられる。しかし、 α -Fe の(110)ピークの半値幅から Scherrer 式を用いて見積もられるナノ粒子の平均

Fig. 2 TEM images of magnetite nanoparticles (a) before SiO₂ coating, and after SiO₂ coatings with (b) 3 nm, (c) 5 nm, and (d) 8 nm.

Fig. 3 XRD patterns of magnetite nanoparticles with 3-nm SiO₂ coating before and after annealing at 650 °C and 800 °C.

粒径は約 76 nm となり、生成した α -Fe 粒子同士の焼結が起きていることが明らかとなった。

ナノ粒子同士が焼結した原因として、焼結保護材としての役割も有するシリカ層が薄過ぎたため、熱処理中に破壊されたことが考えられる。そこで、Fig. 2(c)に示すシリカ層の厚さを 5 nm とした試料を用いて、同様の還元操作を行なった。その還元前後の XRD 測定結果を Fig. 4 に示す。2 θ =43 ° および 51 ° 付近に帰属が不明な不純物ピークがわずかに観測されているが、シリカ層の厚さが 3 nm の試料と同様に 800 °C でマグネタイトはほぼ完全に α -Fe に還元されている事が分かる。しかし、 α -Fe の(110)ピークでの半値幅から Scherrer 式を用いて見積もられるナノ粒子の平均粒径は約 65 nm となり、シリカ層の膜厚が 5 nm の試料でも生成した鉄ナノ粒子同士の焼結が起きている事が分かった。そこで、Fig. 2(d)に示す更にシリカ層の厚い (8 nm) 試料を用いて同様の還元操作を行うことにより、鉄ナノ粒子の焼結を防ぐことを試みた。その XRD 測定結果を Fig. 5 に示す。

シリカ層が 3 nm および 5 nm の試料では 800 °C で鉄ナノ粒子の生成および焼結が観測されたのに対して、シリカ層が 8 nm の試料では、Fig. 5 に示すように 800 °C の還元操作後の XRD パターンは還元前とほぼ同じであり、 α -Fe が生成していないことが分かる。そこで、900 °C で還元を試みたところ α -Fe のピークが確認されたが、それと同時に

原料のマグネタイトナノ粒子, および結晶化したシリカ層に由来するピークが観測された. また, α -Fe の(110)ピークの半値幅から Scherrer 式を用いて見積もられたナノ粒子の平均粒径は約 46 nm となり, 生成した鉄粒子同士の焼結が起きていることが分かる. シリカ層が十分に厚い(8 nm)と思われる試料でも生成した鉄ナノ粒子同士が焼結してしまった原因として, シリカ層の結晶化時にシリカ層が破壊された可能性が考えられる. 以上の結果から, 鉄粒子同士の焼結を防ぐためには, シリカ層の結晶化温度を超えない 800 °C 以下で十分にシリカ層が厚いナノ粒子で行なわなければならないことが分かった.

Fig. 4 XRD patterns of magnetite nanoparticles with 5-nm SiO₂ coating before and after annealing at 800 °C.

Fig. 5 XRD patterns of magnetite nanoparticles with 8-nm SiO₂ coating before and after annealing at 800 °C and 900 °C.

3.2 ナノ粒子の磁気特性の評価

続いて, シリカ層が結晶化せず完全に鉄まで還元されていると考えられる, 厚さ 5 nm のシリカ層で被覆されたマグネタイトナノ粒子を 800 °C で還元した試料の磁気特性を評価した結果を Fig. 6 に示す. ここで, 重さは SiO₂ 層を含むナノ粒子全体で規格化した. 還元後では飽和磁化が還元前の 2 倍程度に増加していることが分かった.

そこで, 試料のよりミクロな磁気特性に関する情報を得ることを目的として, メスバウアースペクトル測定を行った結果を Fig. 7 に示す. また, Table 1 に見積もられたメスバウアースペクトルのパラメータを示す. 測定されたメスバウアースペクトルは, site1 および site2 の 2 つの成分

を用いてうまく再現できることが分かった. Table 1 に示すように, site1 の Isomer Shift の値は, 0 であり内部磁場 (Hyperfine Field) の値も α -Fe の示す 33 T と一致することから, site1 は α -Fe 成分と帰属された. 即ち, 84% の鉄は室温強磁性を示す α -Fe を形成していることが判った. 一方, site2 の成分も Isomer Shift 値がほぼ 0 である単一吸収線を示し, 同様に金属状態の Fe 成分であることを示している. このような状態の Fe として, 室温常磁性である fcc 構造の γ -Fe, 鉄シリサイド化合物, XRD で観測されないアモルファス鉄, あるいは室温で超常磁性状態にある α -Fe ナノ粒子が考えられる. γ -Fe は 907 °C 以上で安定な相であり, 800 °C 程度の熱処理では形成されないと考えられる. また鉄シリサイド化合物は XRD パターンで観測されていないことや, FeSi では Isomer Shift が 0.24 mm/s, 四重極子分裂が 0.52 mm/s の二重線である. 加えて, Fe(CO)₅ を用いて作製されたアモルファス鉄のメスバウアースペクトルは, 295 K でも内部磁場の分裂した強磁性スペクトルを示すことが報告されている¹⁵⁾. これらの理由から, 観測された単一吸収線, すなわち site2 は室温で超常磁性を示している α -Fe 成分であると解釈することが出来る. また, 熱擾乱によるナノ粒子の磁化の緩和時間(τ)は以下の式で表される.

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$$

ここで, τ_0 は特性緩和時間, K は磁気異方性定数, V は粒子 1 個の体積, k_B はボルツマン定数, T は温度である. メスバウアー法では, τ が ^{57}Fe の核スピン緩和時間(約 1×10^{-9} sec)より短い場合, α -Fe は超常磁性的に観測され, Hyperfine Field が 0 となる. 磁気異方性 $K=4.72 \times 10^5$ erg/cc, $\tau_0=10^{-10}$ sec¹⁶⁾を仮定すると, 300 K における α -Fe の超常磁性臨界サイズは約 8 nm となる. TEM 写真で評価したマグネタイトナノ粒子の平均粒径は 10 nm であるので, 8 nm より小さな粒径のナノ粒子が焼結することなく生成した α -Fe ナノ粒子であると考えられる.

Fig. 6 Hysteresis loops of magnetite nanoparticles with 5-nm SiO₂ coating before and after annealing at 800 °C. Inset shows hysteresis loops at low fields.

Fig. 7 Mössbauer spectrum at 300K of magnetite nanoparticles with 5-nm SiO₂ coating annealed at 800 °C.

Table 1 Mössbauer analysis results at room temperature of magnetite nanoparticles with 5-nm SiO₂ coating annealed at 800 °C. Values of isomer shift (IS) are relative to α -Fe at room temperature.

Site	Isomer Shift (mm/s)	Hyperfine Field (T)	Quadrupole Splitting (mm/s)	Full Width at Half Maximum (mm/s)	Yield (%)
1	0	33	0	0.28	84
2	0	0	0	0.49	16

4. まとめと今後の展望

異なる厚さの SiO₂ 層で被覆された平均粒径 10 nm のマグネタイトナノ粒子を様々な反応温度で水素還元を行うことにより、シリカ層で被覆された鉄ナノ粒子の合成を試みた。また、熱処理後の試料の構造および磁気特性を詳細に評価し、下記のことを明らかにした。

1. 被覆シリカ層が 3 nm および 5 nm の試料では、650 °C で還元を行うとファイアライトが生成するが、800 °C で還元を行うと完全に鉄に還元できる事が分かった。しかし、生成した鉄ナノ粒子は焼結していることが分かった。
2. 被覆シリカ層が 8 nm の場合は 800 °C でも還元が進行しない事が分かった。900 °C での還元では、シリカ層の結晶化と α -Fe 相の生成が同時に観測された。また、

生成した鉄ナノ粒子は焼結していることが分かった。

3. シリカ層 5 nm の試料を 800 °C で還元した試料のメスバウアー測定の結果、約 84% は室温強磁性を示す焼結した α -Fe であり、約 16% は室温超常磁性を示す焼結していない α -Fe ナノ粒子であることが分かった。

以上、本研究により、シリカ層で被覆されたマグネタイトナノ粒子の還元条件が明らかにすることが出来た。また、シリカ被覆が破壊される温度になるまで還元が起こらなかったことから、本法では生成する鉄ナノ粒子の粒径を完全に制御することは困難であることが分かった。今後は、低温でのメスバウアースペクトルによる、より詳細な考察を行なうとともに、得られた知見に基づいて、ナノ粒子の焼結を防ぐ為に他の焼結保護材で被覆する方法を試みる予定である。

References

- 1) D. L. Huber: *Small*, **1**, 482(1999).
- 2) J.I. Martin, J. Nogues, K. Liu, J.L. Vicent and I. K. Schulle: *J. Magn. Magn. Mater.*, **256**, 449(2003)
- 3) D. K. Kim, Y. Zhang, J. Kehr, T. Klason, B. Bjelke and M. Muhammed: *J. Magn. Magn. Mater.*, **225**, 256(2001)
- 4) C. C. Berry and A. S. G. Curtis: *J. Phys. D.*, **36**, R198(2004)
- 5) D. Wang, J. He, N. Posenzweig and Z. Rosenzweig: *Nano Lett.*, **4**, 409(2004)
- 6) W. Lee, M. G. Kim, J. Choi, J. Park, S. J. Ko, S. J. Oh and J. Cheon: *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16090(2005)
- 7) V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord and J. Nogues: *Nature*, **423**, 850(2003)
- 8) P. Presa, M. Multigner, M. P. Morales, T. Rueda, E. F. Pinel and A. Hernando: *J. Magn. Magn. Mater.*, **316**, e753(2007)
- 9) S. J. Cho, S. M. Kauzlarich, J. Olamit, K. Lai, F. Grandjean, L. Rebhoun and G. J. Long: *J. Appl. Phys.*, **95**, 6804(2004)
- 10) D. Farrell, S. A. Majetich and J. P. Wilcoxon: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 11022(2003)
- 11) T. Ogawa, M. Takahashi: *Magne*, **1**, 594(2006)
- 12) G. Kataby, Y. Koltypin, A. Ulman, I. Felner and A. Gedanken: *Appl. Surf. Sci.*, **201**, 191(2002)
- 13) J. Park, K. An, Y. Hwang, J. G. Park, H. J. Noh, J. Y. Kim, J. H. Park, N. M. Hwang and T. Hyeon: *Nature Mater.*, **3**, 891(2004).
- 14) D. K. Yi, S. S. Lee, C. Papefthymiou and J. Y. Ying: *Chem. Mater.*, **18**, 614(2006).
- 15) G. J. Long, D. Hautot, Q. A. Pankhurst, D. Vandormael, F. Grandjean, J. P. Gaspard, V. Briois, T. Hyeon and K. S. Suslick: *Phys. Rev. B*, **57**, 10716(1998)
- 16) L. Bessais, L. Ben Jaffel, J. L. Dormann: *Phys. Rev. B*, **45**, 7805(1992)

2007 年 12 月 20 日受理, 2008 年 3 月 14 日採録