

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750121

研究課題名(和文)鉄-酸化鉄相分離構造からなるナノコンポジット磁石ナノ粒子の調製とその磁気特性

研究課題名(英文)Preparation of phase segregated bcc-iron/iron-oxide nanoparticle and their magnetic properties

研究代表者

中谷 昌史(Nakaya, Masafumi)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80451681

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)： α -Fe相とイプシロン酸化鉄からなるコアシェルナノ粒子調製により、高磁化・高保磁力を有するナノコンポジット磁石の創製を目的とした。出発物質となる酸化鉄ナノ粒子の合成を行い、5～200nmの範囲での粒径制御に成功した。得られた粒子にシリカ被覆を行い、還元・部分酸化処理により、コア： α -Fe、シェル：マグネタイトを有するナノ粒子の調製に成功した。シェル部の酸化鉄層により長期間 α -Fe相の酸化を抑制出来ることが確認された。続いて、硬磁性相であるイプシロン相へ相変態させるため、シリカ被覆酸化鉄ナノ粒子を900～1200℃にて熱処理を行い、イプシロン相を形成させることに成功した。

研究成果の概要(英文)：In order to prepare 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 α -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. By using SiO₂ coated iron oxide nanoparticles as a precursor, we succeeded to obtain mono-phase α -Fe₂O₃ nanoparticles.

研究分野：ナノ材料

キーワード：ナノ粒子 酸化鉄 構造制御 ナノコンポジット磁石 鉄基機能性材料 強磁性

1. 研究開始当初の背景

モーター用磁石をはじめ広い分野でネオジム磁石が利用されている。これは、永久磁石の性能を表す最大エネルギー積： $(BH)_{\max}$ が大きく、今までは比較的安価に供給できたためである ($(BH)_{\max} = 440 \text{ kJ/m}^3$ 、理論値： 512 kJ/m^3)。しかし、ネオジム磁石は開発から 30 年以上が経過し、その性能は理論値に近づきつつある。今後、さらに高い性能を有する永久磁石が必要とされた場合に備え、新しい磁石の開発が試みられているが、成功に至っていない。加えて、ネオジム磁石には保磁力および熱安定性を高めるため、ディスプレイウム (Dy) が添加されている。Dy は可採埋蔵量が少なく、また Nd および Dy は産出国が偏っているため社会情勢に大きく影響を受けやすいレアアースである。そのため、枯渇や社会情勢により、ネオジム磁石の生産ができなくなることが危惧されている。このような事情から、ネオジム磁石の性能を超えるレアアースフリーの永久磁石の開発が強く求められている。

2. 研究の目的

本研究では、枯渇の心配が少なく高い磁化を有する α -Fe と高い保磁力を有する ϵ - Fe_2O_3 からなるナノコンポジット磁石 (α -Fe / ϵ - Fe_2O_3 コアシェルナノ粒子) を単磁区サイズで調製し、粒径・形状・容易軸配向制御を行うことで希少元素を利用しない新しい強磁性材料の開発を目的とする。

3. 研究の方法

α -Fe/ ϵ - Fe_2O_3 ナノコンポジット磁石ナノ粒子調製のため、1. 酸化鉄ナノ粒子の調製とその粒径制御、2. 熱処理時の粒子融合抑制のためのシリカコートならびに還元・酸化処理による α -Fe/ γ - Fe_2O_3 ナノ粒子調製 (α -Fe: コア、 γ - Fe_2O_3 : シェル)、3. 酸化鉄ナノ粒子を出発物質としたイプシロン相形成の順に粒子合成を行い、それらの構造解析、磁気特性測定を行った。

4. 研究成果

(1) 酸化鉄ナノ粒子の合成とその粒径制御
反応時間が 3 時間で一定の場合、 200°C 、 250°C 、 280°C 、 300°C と反応温度が上昇するに従い、粒径が 5.3 nm、8.2 nm、13.0 nm、20.4 nm と大きくなることが確認された。しかしながら、この方法においては、平均粒径 20 nm が上限であり、30 nm 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。

反応温度を 320°C 、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 1 に示す。得られた粒子は、平均粒径 82.0 nm、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

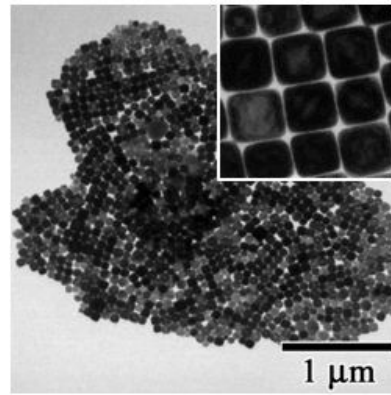


図 1 82.0 nm FeO ナノ粒子の TEM 像

表 1 反応時間と粒子の室温磁気特性相関

recation time	structure	magnetism
30 min	FeO	para
3 h	FeO + Fe_3O_4	ferri
12 h	Fe_3O_4	ferri

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 パターンから、単相のウスタイト相 (= FeO) が形成されたことが確認された。これは、使用したオレイルアミンが穏やかに Fe^{3+} を Fe^{2+} 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 ($4\text{FeO} \rightarrow \text{Fe} + \text{Fe}_3\text{O}_4$) および酸化は確認されなかった。

反応温度を 320°C 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無かったが、 Fe_3O_4 相が得られた。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を測定したところ、反応時間 30 分のサンプルでは、室温で常磁性を示し、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 (表 1)。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。

(2) 酸化鉄ナノ粒子のシリカ被覆と α -Fe/ Fe_3O_4 ナノ粒子調製

Fe_3O_4 ナノ粒子、ならびにその粒子を SiO_2 被覆したナノ粒子 ($\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$ ナノ粒子) の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像を図 2 に示す。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つ

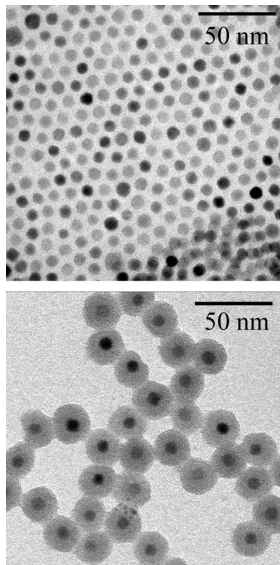


図2 8.2 nm Fe₃O₄ ナノ粒子 (上段) とそのシリカ被覆後 (下段) の TEM 像

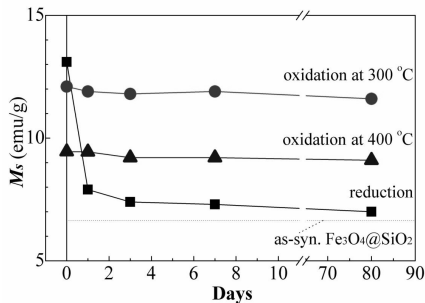


図3 還元のみ, 300 °C で表面酸化処理した粒子, 400 °C にて表面酸化処理した粒子の飽和磁化の経時変化。

た (図2 下段). Fe₃O₄@SiO₂ ナノ粒子を還元処理後, 2% -O₂/N₂ 雰囲気において 150 ~ 400 °C で処理したところ, 400 °C で 10 分間処理したのものには, 表面と内部とでコントラストが異なる粒子が観察された。これは, 表面が酸化されたことで, 金属相と電子が透過しやすい酸化相からなる構造となったため, 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) パターンから, 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 °C 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 °C で酸化処理したものは Fe₃O₄ 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 °C における酸化処理では, 表面の酸化層が非常に薄いためか, TEM ならびに XRD では観察されなかった。XRD パターンより, Fe₃O₄ 相を示すパターンが確認されたことから, 前述の TEM 像におけるコントラストの薄い表面

部分は Fe₃O₄ 相に酸化されているものと考えられる。

得られた α-Fe/Fe₃O₄ ナノ粒子の大気下における耐酸化安定性を, 飽和磁化 (M_s) の経時変化により評価した (図3)。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% 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 Fe₃O₄/ SiO₂ ナノ粒子の M_s と近い値にまで低下したと推察される。300 °C, 400 °C で表面を酸化処理した粒子: α-Fe/Fe₃O₄ ナノ粒子においては, 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。

(3) ε 相形成

得られた α-Fe/γ-Fe₂O₃ の酸化鉄層をイプシロン相へ変換する条件を探索するため, まずは条件がシンプルな ε-Fe₂O₃ ナノ粒子の形成条件の探索を行った。(1) で得られたナノ粒子をシリカ被覆し, 900 ~ 1200 °C の範囲で熱処理を行った。処理後に得られたサンプルは, イプシロン相への結晶構造変態が確認され, また室温にて強磁性を示すとともに, 大きな保磁力を有することが確認された。現在, この条件をベースに α 層と貼り合わされた酸化相をイプシロン相へ変換する条件の探索を行っている。これにより, 高磁化・高保磁力を有し, また希少元素を一切含まないナノコンポジット磁石の開発へつなげたい。

5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 10 件)

Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu "Size Control of Magnetite Nanoparticles in Excess Ligands as a Function of Reaction Temperature and Time", *Molecules*, 19, 11395-11403 (2014). doi: 10.3390/molecules190811395

Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, "Preparation of Air-Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles", *Journal of Chemistry and*

Chemical Engineering, 7, 1050-1053 (2013).
<http://www.davidpublishing.com/show.html?14550>

Masafumi Nakaya*, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu "Preparation of Wustite Nanoparticles by a Solventless Synthetic Procedure", *Chemistry Letters*, 42, 863-865 (2013).

doi: 10.1246/cl.130233

会第 10 回大会, 大阪 (2012.6.14- 16)

6 . 研究組織

(1)研究代表者

中谷 昌史 (NAKAYA MASFUMI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：80451681

[学会発表](計 25 件)

中谷昌史, 西田怜, 村松淳司, “酸化鉄ナノ粒子の結晶構造変態によるイプシロン相形成とその磁気特性”, 日本化学会第 95 春季年会, 船橋 (2015.3.26-29)

中谷昌史, 西田怜, 村松淳司, “不動態化 α -Fe ナノ粒子の粒径制御とその磁気特性”, ナノ学会第 12 回大会, 京都, (2014.5.22-24)

Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, “Preparation of Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles and their Oxidation Resistance”, IEEE International Magnetism Conference, Dresden, Germany (2014.5.4 - 8)

中谷昌史, 西田怜, 村松淳司, “酸化鉄層に保護された α -Fe ナノ粒子の大気下における耐酸化性”, 化学工学会 第 79 年会, 岐阜 (2014.3.18-20)

Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, “Preparation of Air-Stable Metallic Iron nanoparticles and their Oxidation Resistance”, 5th PCGMR-NCKU Symposium on "Nano-Technology /-Materials for Electronics and Others", Tainan, Taiwan (2013.12.11 - 13)

Masafumi Nakaya, “Preparation of Air-Stable Iron-Oxide-Coated Metallic Iron Nanoparticles with Tunable Size”, The 3rd Dalian University of Technology – Tohoku University Joint Symposium in Chemistry, Sendai (2013.12.18 - 19) (Invited)

Masafumi Nakaya, Ryo Nishida, Atsushi Muramatsu, “Preparation of Iron Oxide Nanoparticles and Control of their Structure”, 8th International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM2013), Perpignan, France (2013.6.24 - 27)

中谷昌史, “耐酸化処理された鉄ナノ粒子の調製とその安定性”, 日本薬学会九州支部主催特別講演会, 長崎 (2013.6.13) (招待講演)

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, 東京 (2013.6.6 - 8)

中谷昌史, “磁性ナノ粒子の合成とその構造制御”, 化学系学協会東北大会 (2012.9.15 - 16) (招待講演)

中谷昌史, 西田怜, 村松淳司, “鉄ナノ粒子の表面構造制御とその特性”, ナノ学