

令和 3 年 5 月 31 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01466

研究課題名（和文）鉄基スピナノクラスター集合体における巨大磁気損失の発現と電磁波吸収材料への展開

研究課題名（英文）Fabrication of Fe-based spin-nano-cluster assembly and its giant magnetic loss and application to electromagnetic wave absorber

研究代表者

小川 智之（OGAWA, Tomoyuki）

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：50372305

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,800,000円

研究成果の概要（和文）：高飽和磁化を有する鉄基スピナノクラスターを構成要素とし、超広帯域にわたり電磁波吸収の可能性を秘めたこれまでにない新たなスピナノクラスター材料を化学的手法を駆使し実験的に実証した。粒径11.1nmの純鉄ナノ粒子、および、粒径4.6nmの酸化鉄ナノ粒子の共凝集体化することで、磁気損失の指標となる複素磁化率の虚数部の極大を示すプロッキング温度を極低温から最大223Kまで高温化し、室温近傍での巨大な磁気損失の発現獲得の道筋を付けた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

kHz帯域における従来の電磁波吸収原理は主に導体表面における表皮効果に基づいており、電磁波強度を1/100まで低減するためには数百 μm ～数mmの厚膜・厚板が必要となる。本研究で創製される新しいスピナノクラスターハイブリッド材料は高効率電磁波吸収、軽量化につながる点に社会的意義がある。また、磁性材料を活用して電磁波遮蔽する手法が考案されているが、高透磁率材料で対象部品・デバイスを完全に覆わない限り完全遮蔽は出来ない。一方、本研究のハイブリッド材料における電磁波吸収は、磁気損失を主導原理としており、漏洩電磁波を熱として吸収し、完全抑制できる可能性を秘めている点に学術的意義がある。

研究成果の概要（英文）： In order to possibly apply to electromagnetic wave absorber for ultra-wide band, high saturation magnetization Fe-based spin-nano-cluster material was experimentally verified via uniquely developed chemical route. Coagulated Fe nanoparticles with magnetite nanoparticles with the average diameter of 11.1 nm and 4.6nm, respectively, showed higher blocking temperature, where the imaginary part of complex magnetic susceptibility and magnetic loss took the maximum, resulting in 223K at maximum. Thus, the hybrid material would pave the way for achieving a giant magnetic loss at around room temperature.

研究分野：磁性ナノ材料

キーワード：磁性ナノ粒子 ハイブリッド材料 共凝集 磁化のプロッキング現象

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

限りある資源を有効活用しながら、かつ、持続可能な環境・社会の実現を目指し、ハイブリッドカー・電気自動車(EV)の普及や通信情報の高速高密度化による電力需要の増大に対し柔軟に対応するため、極低消費電力型の電子デバイス・電気機器、それらの高密度実装、および、種々の電源の分散化(スマートグリッド)や非接触給電化の実用化が積極的に行われきた。例えば、現状のEVに搭載されている非接触給電装置は商用周波数帯域から数百kHz帯域で駆動し、数kW~数十kWクラスの高電力伝送が可能となっていた。しかしながら、電力伝送過程で発生する機器近傍の強い交流電磁波による人体への影響や心臓ペースメーカー等の電気・電子機器の誤動作が危惧されてきた。将来的には非接触式走行中自動充電システムも提案されており、kHz帯域の強力な電磁波の漏洩を抑制する軽量かつ高損失な新たな電磁波吸収材料を適用することが対策の一つとして期待されていた。一方、kHz帯域あるいはGHz帯域で駆動することで高速高密度化を実現する電気・電子デバイスでは、同一基板・機器内のデバイス間の電磁波干渉による誤作動(EMC)の問題が明るみになって久しく、その対策が急務となっている。現状ではフィルタ回路やコンデンサに加え、フェライトビーズがEMC抑制部品として検討が進められているものの、完全な解決には至っておらず、また、kHz帯域に対応可能な電磁波吸収材料はほとんどなく、新たな原理に基づく電磁波吸収材料も視野に入れた研究展開が必要な時期となっていた。

2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、本研究では、高飽和磁化を有する鉄基スピナノクラスター(純鉄ナノ粒子、窒化鉄)を構成要素とし、ナノ粒子の三次元自己組織化を積極的に活用したナノ組織制御技術の構築と電磁波吸収特性の主導原理となる磁気損失機構の解明を通して、サブkHzからGHz帯域までの超広帯域にわたり電磁波吸収を可能とするこれまでにない新たなスピナノクラスター材料を提案した(図1参照)。化学的手法を駆使しスピナノクラスター特有の有効磁気異方性エネルギーを変調することで、超広帯域にわたり巨大磁気損失の獲得を狙った。

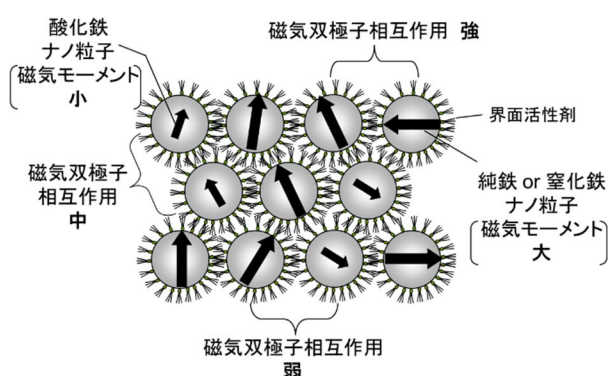


図1. 鉄基スピナノクラスターハイブリッド材料の模式図。

3. 研究の方法

(1) 純鉄、酸化鉄、窒化鉄ナノ粒子の化学合成

上記のナノサイズ粒子ハイブリッド材料の実現には、異種材料で粒径が同程度のナノ粒子の合成が必要不可欠となった。純鉄、および、酸化鉄の鉄基ナノ粒子材料は、一定温度の無極性溶媒中で界面活性剤を含む鉄原料を熱分解あるいは還元して析出させる化学的手法を用いて合成を行った。合成反応後、極性溶媒と遠心分離法を用いて反応溶液の洗浄を数回繰り返し、無極性溶媒中にナノ粒子分散溶液を得た。純鉄ナノ粒子の合成・洗浄・分散プロセスは、酸化抑制のためのグローブボックス内で行った。

一方、窒化鉄ナノ粒子は、上記の化学的手法で得た純鉄ナノ粒子を原料として、真空加熱による界面活性剤の一部除去、200 以下の低温還元熱処理による再結晶化、ならびに、低温窒化処理によって得た。

(2) 異種ナノ粒子共凝集体の作製

ナノ粒子凝集組織が上記のハイブリッド材料のように均一組織になるためには、均一分散させた純鉄、酸化鉄、あるいは、それらを混合したナノ粒子分散溶液が必須であった。本研究では、まず、溶媒に対して各ナノ粒子が分散する限界濃度(分散限界重量)を把握し、次に、分散している純鉄 酸化鉄ナノ粒子を短時間で集合体化させる手法として、極性の強い溶媒の添加と遠心分離法を用いた急速共凝集法を構築した。

(3) 構造、ならびに、磁気特性評価

上記で得た各種ナノ粒子について、Co-K 線を用いたX線回折(XRD)を用いて結晶構造解析、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて粒径や共凝集組織、ならびに、超電導量子干渉磁力計(AC-SQUID)を用いて飽和磁化や交流磁化率などの磁気特性を評価した。

4. 研究成果

(1) 純鉄、酸化鉄、窒化鉄ナノ粒子の化学合成

図2に合成した(a)純鉄ナノ粒子、(b)酸化鉄ナノ粒子のTEM像を示す。平均粒径はそれぞれ、

(a) 11.1 ± 1.1 nm、(b) 4.6 ± 0.7 nm であることが分かった。また、合成条件を修正することにより、純鉄ナノ粒子の平均粒径と同程度の 10.2 nm の平均粒径を有する酸化鉄ナノ粒子を得ることも可能である。これらの粒子の XRD の結果から、純鉄ナノ粒子では体心立方構造(bcc)、酸化鉄ナノ粒子では逆スピネル構造となっており、合成したナノ粒子は所望の結晶構造(相)となっていることが確認できた。以上の純鉄ナノ粒子、および、酸化鉄ナノ粒子を用いて、異種ナノ粒子共凝集体の作製とその交流磁化率の温度依存性を詳細に調べた。

一方、図 2 (a) の純鉄ナノ粒子を原料とし、低温還元熱処理、および、低温窒化処理後の粒子の TEM 像をそれぞれ図 2 (c)、(d) に示す。これより、低温還元および窒化処理後においても粒子凝集することなく、界面活性剤に覆われた粒子が得られたことが分かった。また、XRD の結果から、図 2 (c) に示す粒子では、長距離秩序を有する bcc 相が得られており、さらに、図 2 (d) に示す粒子では、準安定窒化鉄 (γ - Fe_{16}N_2) 相と純鉄 bcc 相が共存する複合相が生成されており、詳細な Rietveld 解析から、準安定窒化鉄相が体積分率で約 70% 程度であることが分かった。得られた準安定窒化鉄ナノ粒子の飽和磁化は 205 emu/g となっており、原料に用いた純鉄ナノ粒子の飽和磁化 (120 emu/g 程度) と比べ、70% 以上大きくなっている。将来的には、準安定窒化鉄相単相のナノ粒子を用いて、共凝集体の純鉄の代わりに準安定窒化鉄を用いることで、高周波領域まで磁気損失特性の向上が期待される。

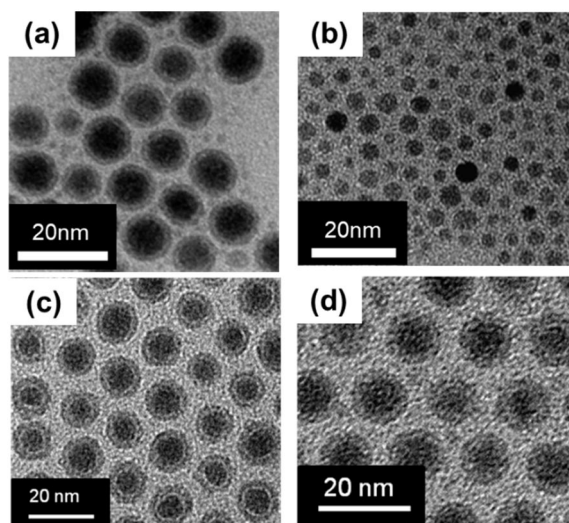


図 2 . (a)純鉄、(b)酸化鉄、(c)低温還元処理後の粒子、(d)窒化処理後の粒子の TEM 像。

(2) 異種ナノ粒子共凝集体のナノ組織

共凝集体を作製する前段階において、純鉄、酸化鉄ナノ粒子の一定量溶媒中への均一分散を示す粒子量濃度を詳細に調べた。その結果、図 2 (a) で示した純鉄ナノ粒子の場合、溶媒 1ml 当たり 2.0~2.3mg であることが分かった。また、図 2 (b) で示した酸化鉄ナノ粒子の場合、非常に良好な分散状態を示し、少なくとも溶媒 1ml 当たり 450mg であることが分かった。これは、酸化鉄ナノ粒子の粒径が非常に小さく、粒子表面を覆う界面活性剤による分散力の向上によるものと考えている。次に、純鉄および酸化鉄ナノ粒子の総重量を一定にし、2 種類のナノ粒子の混合比率を系統的に変化させた際の溶媒への分散限界重量を調べた結果、溶媒 1ml 当たり 2.3mg 程度となり、これは純鉄ナノ粒子の分散限界重量と同程度であることが分かり、混合粉末の溶媒中への分散は純鉄ナノ粒子量で決まることを見出した。

得られた分散条件をもとに、図 2 (a) および (b) のナノ粒子を共凝集体化した純鉄 - 酸化鉄ナノ粒子ハイブリッド材料の断面 TEM 観察像の結果から、極一部ではあるものの、配列した純鉄ナノ粒子の隙間に酸化鉄ナノ粒子が入り込んだハイブリッド構造となっている領域があることが分かった。これより、一部の局所領域であるものの図 1 に示すような当初予定していた異種ナノ粒子のハイブリッド構造を達成できた。

(3) 共凝集体の交流磁化率評価とブロッキング温度

材料の磁気損失は、交流磁化率の虚数部に強く反映され、特に、ナノ粒子系材料では極低温における磁化のブロッキング現象による交流磁化率の虚数部の極大化が知られている。本研究では、共凝集体の交流磁化率の温度依存性を詳細に調べ、ブロッキング現象の発現温度を調べた。図 2(a) の純鉄ナノ粒子と図 2 (b) の酸化鉄ナノ粒子を一定比率で混合し共凝集体化させたハイブリッド材料の交流磁化率虚数部の温度依存性を図 3 に示す。比較のため、純鉄ナノ粒子、酸化鉄ナノ粒子それぞれの場合についても示した。これより、強磁性 - 超常磁性転移を示す磁化のブロッキング温度は純鉄ナノ粒子で 145 K (図中矢印)、酸化鉄ナノ粒子で 25 K であるのに対し、純鉄 - 酸化鉄ナノ粒子ハイブリッド材料では、223 K と大幅に上昇し、室温付近でも磁化のブロッキング現象が発現できる可能性を見出した。ブロッキング温度の大幅な上昇は、純鉄ナノ粒子、および、酸化鉄ナノ粒子の温度依存性の単純和では説明できず、純鉄 - 酸化鉄ナノ粒子間で働く磁気双極子相互作用に起因するものと考えられる。今後、粒径の増大や粒子間距離の短距離化などで磁気双極子相互作用をさらに大きくすることによって、室温近傍までブロッキング温度を

上昇させ、室温近傍での磁気損失発現の獲得に繋がる可能性を示唆している。

磁性ナノ粒子の磁化のブロッキング現象と磁性ナノ粒子間で働く磁気双極子相互作用を積極活用した磁気損失材料は、世界的に見てもこれまでに報告例はほとんど見受けられず、本研究成果は、新たな主導原理を活用した電磁波吸収材料への応用の第一歩としてインパクトが大きいものと考えている。

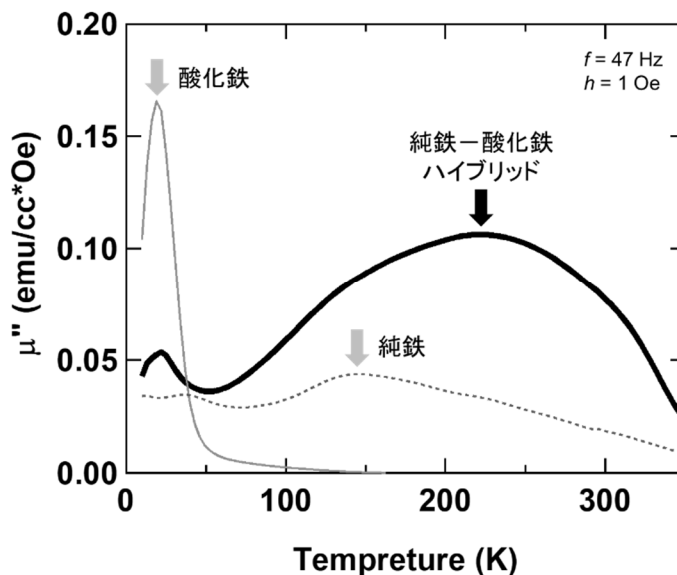


図3 . 純鉄、酸化鉄、および、純鉄 - 酸化鉄ナノ粒子ハイブリッド材料の交流磁化率虚数部の温度依存性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shibata Misaki, Kanetaka Hiroyasu, Furuya Maiko, Yokota Kotone, Ogawa Tomoyuki, Kawashita Masakazu	4. 巻 -
2. 論文標題 Cytotoxicity evaluation of iron nitride nanoparticles for biomedical applications	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Biomedical Materials Research Part A	6. 最初と最後の頁 37171-1-8
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/jbm.a.37171	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kubota Moe, Yokoi Taishi, Ogawa Tomoyuki, Saito Shin, Furuya Maiko, Yokota Kotone, Kanetaka Hiroyasu, Jeyadevan Balachandran, Kawashita Masakazu	4. 巻 47
2. 論文標題 In-vitro heat-generating and apatite-forming abilities of PMMA bone cement containing TiO ₂ and Fe ₃ O ₄	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 12292 ~ 12299
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2021.01.080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kubota Moe, Yokoi Taishi, Ogawa Tomoyuki, Saito Shin, Furuya Maiko, Yokota Kotone, Kanetaka Hiroyasu, Jeyadevan Balachandran, Kawashita Masakazu	4. 巻 3
2. 論文標題 Setting behaviour, mechanical properties and heat generation under alternate current magnetic fields of Fe ₃ O ₄ /TiO ₂ /PMMA composite bone cement	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 MEDICAL DEVICES & SENSORS	6. 最初と最後の頁 e10114-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/mds3.10114	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 S. Moriyama, Y. Morita, M Yoshihira, H. Kura, T. Ogawa, and H. Maki	4. 巻 126
2. 論文標題 Discrete quantum levels and Zeeman splitting in ultra-thin gold-nanowire quantum dots	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Applied Physics	6. 最初と最後の頁 044303-1-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5085230	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Shibata, T. Ogawa and M. Kawashita	4. 巻 45
2. 論文標題 Synthesis of iron nitride nanoparticles from magnetite nanoparticles of different sizes for application to magnetic hyperthermia	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Ceramics International	6. 最初と最後の頁 23707-23714
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ceramint.2019.08.086	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Y. Hayashi, T. Ogawa and K. Ishiyama	4. 巻 8
2. 論文標題 Preparation and characterization of SiO ₂ -coated submicron-sized L10 Fe-Pt particles	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 056416-1-5
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5006376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計13件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 小川智之
2. 発表標題 鉄基ナノ粒子柱状集合体の低温合成と静的・動的磁気特性
3. 学会等名 電気学会マグネティックス研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小川智之, 小坂奈月, 山口恭周, 斉藤伸
2. 発表標題 異なる粒径を有する鉄および酸化鉄ナノ粒子共凝集体の作製と磁気特性
3. 学会等名 第44回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2020年

1 . 発表者名 M. Shibata, H. Kanetaka, M. Furuya, K. Yokota, T. Ogawa and M. Kawashita
2 . 発表標題 Cytotoxicity of iron nitride nanoparticles for biomedical applications
3 . 学会等名 30th Annual Conference of the European Society for Biomaterials
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Kawashita, M. Kubota, T. Ogawa, S. Saito and B. Jeyadevan
2 . 発表標題 Development of bioactive PMMA cement for hyperthermia of metastatic bone tumor
3 . 学会等名 The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 M. Kawashita, M. Shibata, T. Ogawa, M. Furuya, K. Yokota, and H. Kanetaka
2 . 発表標題 Development of Iron Nitride as Thermal Seeds for Hyperthermia
3 . 学会等名 19th Asian BioCeramics Symposium (2019ABC)
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 小川智之, 五月女容之, 斉藤伸
2 . 発表標題 液相合成した鉄 酸化鉄ナノ粒子共凝集体における動的磁気特性の評価
3 . 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4 . 発表年 2019年

1. 発表者名 久保田 萌, 小川 智之, 斉藤 伸, パラチャンドラン ジャヤデワン, 川下 将一
2. 発表標題 転移性骨腫瘍ハイパーサーミア用マグネタイト含有生体活性骨セメントの発熱特性
3. 学会等名 第43回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Kobayashi, K. Fujiwara, R. Ikemasu, N. Kobayashi, T. Ogawa, M. Sakai, M. Tsujimoto, O. Seri, S. Mori and N. Ikeda
2. 発表標題 Coherence of electromagnetic ordering on nano sized YbFe ₂ O ₄ with controlled stoichiometry
3. 学会等名 The First International Symposium on Quantum Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Kawashita, E. Nagabuchi, T. Ogawa and M. Hiraoka
2. 発表標題 Development of yttrium-containing magnetic microspheres for intra-arterial hyperthermoradiotherapy
3. 学会等名 29th European Conference on Biomaterials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shibata, T. Ogawa and M. Kawashita
2. 発表標題 Synthesis of iron nitride for magnetic hyperthermia of cancer
3. 学会等名 29th European Conference on Biomaterials (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 M. Shibata, T. Ogawa, H. Kanetaka, M. Furuya, K. Yokota and M. Kawashita
2. 発表標題 Magnetic Property and Heat Generation Ability of Iron Nitrides
3. 学会等名 the 30th anniversary edition of the Symposium and Annual Meeting of the International Society for Ceramics in Medicine (BIOCERAMICS30) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小川智之、小林斉也、ルワン ガラゲ
2. 発表標題 強磁性窒化鉄系複合材料の作製とその磁気特性
3. 学会等名 第42回日本磁気学会学術講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 T. Ogawa
2. 発表標題 Low-temperature synthesis of high-Ms Iron-based nanoparticles and their nano-composite structure for highly functionalized magnetic device applications
3. 学会等名 International Union of Materials Research Societies; International Conference on Electronic Materials 2018 (IUMRS-ICEM2018) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担者	マクナミー キャシー (MCNAMEE Cathy) (40504551)	信州大学・学術研究院繊維学系・准教授 (13601)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	山本 真平 (YAMAMOTO Shinpei) (20362395)	国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員 (82626)	削除：2018年8月1日

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関