

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2014～2016

課題番号：26709018

研究課題名(和文) スピナノクラスターハイブリッド材料の創製と超広帯域電磁波吸収の発現

研究課題名(英文) Development of spin-nanocluster hybrid materials for ultra-wide-band electromagnetic wave absorber

研究代表者

小川 智之(Ogawa, Tomoyuki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50372305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 17,400,000円

研究成果の概要(和文)：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ハイブリッド材料の構築を目指した。

化学的手法と物理的手法の組み合わせにより、バルク値に匹敵する高飽和磁化純Feナノ粒子、および、Fe-Co合金ナノ粒子の合成に成功し、独自に構築した共凝集法を用いて、酸化鉄ナノ粒子とのハイブリッド材料の作製に成功した。

研究成果の概要(英文)：New spin-nanocluster hybrid materials are developed by nano-structure control of three-dimensional self-organization of spin-nanoclusters, which consist of Fe-based spin-nano-clusters with high saturation magnetization and enable to absorb electromagnetic wave for ultra-wide-band.

By combining chemical and physical methods, Fe nanoparticles and Fe-Co alloy nanoparticles has been successfully synthesized, whose saturation magnetization is almost similar to their bulk values. And their hybrid structure of Fe nanoparticles and Fe-oxide nanoparticles has been also successfully fabricated by uniquely developed coagulation method.

研究分野：磁性ナノ材料

キーワード：スピナノクラスター ハイブリッド材料 電磁波吸収

### 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、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ている。特に、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る。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って、人体の発熱の影響が危惧され、また、心臓ペースメーカー等の電気・電子機器の誤動作を引き起こす可能性がある。現状では無人状態で電力伝送が行われているものの、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る。一方、GHz帯域で駆動することで高速高密度化を実現する電子デバイスでは、同一基板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、新たな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る。

### 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利活用したナノ組織制御技術の構築を通して、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ハイブリッド材料(図1参照)の構築を目指した。化学的手法を駆使しスピナノクラスター集合体特有のナノスケールの局所的な内部磁場の不均一性を誘導することで、超広帯域にわたり磁気共鳴を発現させ磁気損失の獲得を狙った。

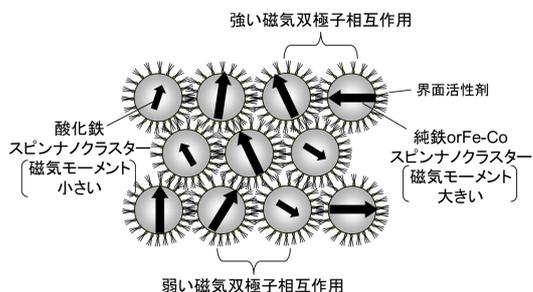


図1 スピナノクラスターハイブリッド材料の模式図。

### 3. 研究の方法

(1)低周波帯域における磁気損失機構に関する理論的基礎検討

鉄基スピナノクラスター集合体における低周波帯域の損失を発現する機構について、(i)磁化反転損失、(ii)うず電流損失、(iii)磁気共鳴損失の3つの因子を考慮した場合の半定量的な理論的基礎検討を行った。

(2)高飽和磁化を有する純Feナノ粒子、Fe-Coナノ粒子の化学合成

本研究のスピナノクラスターハイブリッド材料では、ナノスケールの局所的な内部磁場の不均一性を誘導する一手法として、高飽和磁化を有する純Feスピナノクラスターと低飽和磁化を有する酸化鉄スピナノクラスターのハイブリッド化を想定している。また、これまで合成を行ってきた純Feナノ粒子は、粒径10nm程度かつ粒径ばらつき20%以下の均一粒径であるものの、飽和磁化はバルク値(220emu/g)に比べ20~30%程度小さい。これは純Feナノ粒子が短距離秩序の結晶性を有する極微細の結晶粒であることに由来する。本研究では、純Feナノ粒子の飽和磁化を高めるため、長距離秩序の結晶性を有するbcc純Feナノ粒子の実現を試みた。従来のFeペンタカルボニルとオレイルアミンとの反応前駆体を原材料とし、加熱した溶媒中に注入することで純Feナノ粒子の合成を行った。その後、得られた純Feナノ粒子に対し、減圧処理を行った後、水素ガス雰囲気中で最適な温度、時間、ガス流量で熱処理を行った。

一方、高飽和磁化材料の一つとして、Fe-Co合金に着目し、高飽和磁化Fe-Co合金ナノ粒子のナノ粒子生成過程と改良合成法の構築を試みた。従来のFe-Co合金ナノ粒子合成では、未反応鉄原料の存在によりナノ粒子合金組成にずれを引き起こし、飽和磁化がバルク値(240emu/g)に達することが困難であった。本研究では、反応溶液内に残存する反応前駆体量を赤外分光法(FT-IR)によって定量化する手法を用いてFe原料とCo原料の前駆体の熱分解量を評価することで混合前駆体の熱分解過程を明らかにするとともに、明らかとなった熱分解過程が粒子の化学組成の均一性と飽和磁化に与える影響に関して詳細に調べた。

(3)純Feスピナノクラスター/酸化鉄スピナノクラスターハイブリッド材料の作製とその低周波交流磁化率特性

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を主相とする酸化鉄ナノ粒子について、異なる二種類の前駆体、鉄ペンタカルボニル、あるいは、鉄オレエートを用いて合成を試みた。合成した酸化鉄ナノ粒子と純Feナノ粒子のそれぞれについて一定濃度でトルエン中に分散した溶液を所望比率で混合した後、エタノールを適量添加し遠心分離することで純Feナノ粒子/酸化鉄ナノ粒子ハイ

ブリッド材料を得た。得られたハイブリッド材料に対し、10Hz～10kHz 低周波帯域における交流磁化率特性を調べた。

#### 4. 研究成果

(1) 低周波帯域における磁気損失機構に関する理論的基礎検討

鉄基スピナノクラスター集合体における低周波帯域の損失を発現する機構について、(i)磁化反転損失、(ii)うず電流損失、(iii)磁気共鳴損失の3つの因子を考慮した場合の半定量的な理論的基礎検討を行った。不活性雰囲気中における四端子法を用いた電気抵抗測定より、純 Fe ナノ粒子集合体における電気抵抗値はバルク Fe 金属に比べ2桁程度大きいことが分かった。また、着目している周波数帯域は kHz 帯域と低周波であるため、(ii)うず電流損失 ( $f^2/$ 、 $f$ : 周波数、 $\rho$ : 電気抵抗率) は極めて小さいことが分かった。また、(iii)磁気共鳴損失については、kHz 以下の低周波帯域で発現させるためには、Kittel の式 ( $f = H_k^{\text{eff}}/2$ 、 $\gamma$ : ジャイロ磁気定数、 $H_k^{\text{eff}}$ : 異方性磁界) に基づき磁気共鳴に必要な異方性磁界を計算すると、地磁気以下の非常に極小さい内部磁界が集合体内部で必要であることが分かる。一方、(i)磁化反転損失として、Neel の磁化反転過程を仮定し、純 Fe あるいは酸化鉄の場合の結晶磁気異方性エネルギー ( $K = 5.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ )、および、観測されるブロッキング周波数を 1～1kHz 帯域、特性緩和周波数 ( $f_0 = 10^9 \text{ Hz}$ ) を用いて球状スピナノクラスターの粒径を試算した結果、12～14nm となることが分かった。ただし、このモデルは1つの孤立したスピナノクラスターの場合のみを考慮しており、複数のスピナノクラスターが存在する集合体ではスピナノクラスター間で働く磁気双極子相互作用等の付加的な異方性磁界も存在するため、より詳細な磁化反転損失を議論するためには、Neel の磁化反転過程において磁気双極子相互を考慮する必要があると考えられる。

(2) 高飽和磁化を有する純 Fe ナノ粒子、Fe-Co ナノ粒子の化学合成

図2に、合成直後、減圧処理、水素ガス中熱処理を行った純 Fe ナノ粒子の X 線回折結果 (XRD) を示す。これより、合成直後、減圧処理後の純 Fe ナノ粒子ではブロードな回折線が1本のみ観測されているのに対し、水素ガス中熱処理ではバルク純 Fe と同様の bcc 相の (110)、(200)、(211) の3本の回折線が明瞭に観測されており、得られた格子定数 (0.287nm) はバルク値とほぼ一致していることが分かる。これは水素処理によって結晶の長距離秩序化が促進されていることを示唆している。また、図2に示す透過型電子顕微鏡 (TEM) 像から得られた粒径は 11.1nm と水素ガス中熱処理前後においてほぼ変化しておらず、粒子凝集が全くないことが分かった。

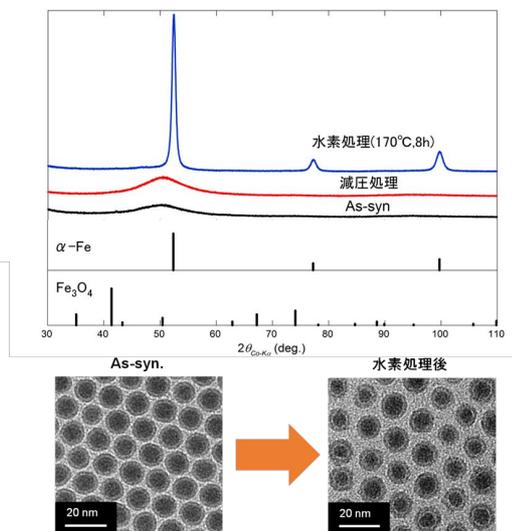


図2 合成直後、減圧処理、水素ガス中熱処理を行った純 Fe ナノ粒子の XRD 結果、および、TEM 像。

XRD の結果と合わせると、水素熱処理により純 Fe 粒子内の Fe 原子の拡散が促され、結晶が長距離秩序化されたものと考えられる。また、磁気特性の結果から、得られた純 Fe ナノ粒子は 210emu/g 程度の飽和磁化を有することが分かった。

図3に、Fe-Co 合金ナノ粒子の合成に用いた原料前駆体 ( $\text{Fe}(\text{CO})_5$  および  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ) を含む反応溶液の各反応時間における FTIR スペクトルを示す。これより、反応時間の経過とともに吸収量が減少していることが分かる。これは原料が熱分解していることを示唆する。また、熱分解終了時間は、前駆体の種類や混合比によって大きく異なることが明らかとなった。より詳細に検討するため、図3の吸収強度から反応溶液中に残存する各前駆体量を反応時間に対して評価すると、図4のようになる。これより、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解は  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  と混合することにより促進さ、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  の混合比が高いほど分解も早くなった。一方で、 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  の熱分解は  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  と混合することで抑制されており、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の混合比が高いほど反応速度は遅くなる傾向がみられた。さらに、混合前駆体の熱分解過程において、ある反応時間以降で  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解速度が急激に低下する現象が観測されたが、この反応時間は  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  の残留量が0になる時間と一致していた。このことから  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  の分解速度が  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  存在下で促進されることは明らかとなった。このように混合前駆体の熱分解に相互作用が生じた理由は、熱分解時に heterometal カルボニルが選択的に形成されたためであると推察している。

図5に、熱処理前後の  $\text{Fe}_{70}\text{Co}_{30}$  ナノ粒子の TEM 像および EDX による Fe ならびに Co ナノ粒子の同視野における元素マッピング像を示す。これより、平均粒径および一次粒子径はそれぞれ 26nm および 5nm と見積

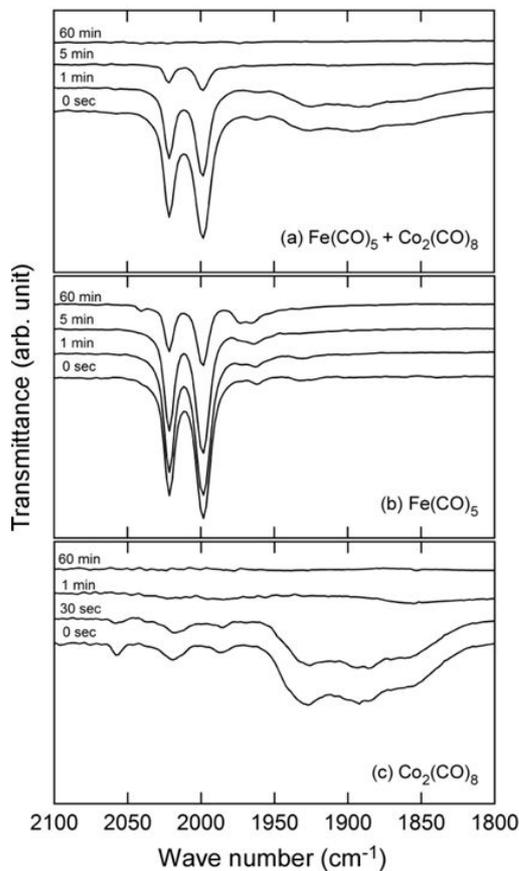


図3 Fe(CO)<sub>5</sub>およびCo<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>を含む反応溶液の各反応時間におけるFTIRスペクトル。

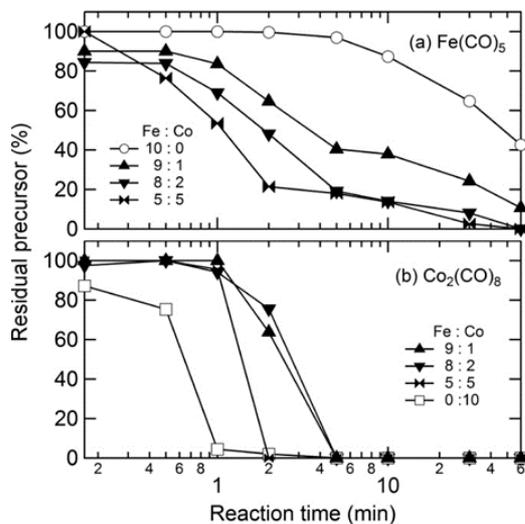


図4 図3のIR吸収強度から見積もった反応溶液中に残存する各前駆体量の反応時間依存性。

もられ、熱処理後の平均粒径は22nmと見積もられた。また、Fe、Co元素は粒子内に均一に観測されており、混合前駆体の適用により均一化学組成でFe-Co合金ナノ粒子を合成できることが分かった。さらに、磁気測定の結果から、Fe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>ナノ粒子の飽和磁化は合成直後で130emu/g、熱処理後において

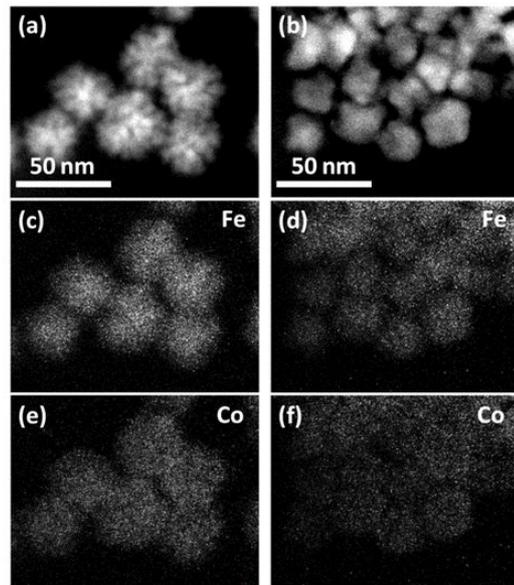


図5 熱処理前後のFe<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>ナノ粒子のTEM像およびEDXによるFe、Co元素マッピング像。

232emu/gであることが分かり、バルク値(240emu/g)に匹敵する値となっている。

(3)純Feスピナノクラスター/酸化鉄スピナノクラスターハイブリッド材料の作製とその低周波交流磁化率特性

図6に、合成した酸化鉄ナノ粒子、純Feナノ粒子、および、それらを混合した酸化鉄ナノ粒子/純Feナノ粒子ハイブリッド材料のTEM像を示す。これより、酸化鉄ナノ粒子、および、純Feナノ粒子の平均粒径は、それぞれ、8nm、および、12nm程度である。また、今回独自に構築した共凝集法によりハイブリッド化ができており、図中印で囲った粒子が純Feナノ粒子を示している。一方、磁化曲線の結果から、合成した酸化鉄ナノ粒子、純Feナノ粒子、および、それらハイブリッド材料の飽和磁化は、それぞれ、51emu/g、120emu/g、60emu/gとなっており、これらの値から、酸化鉄ナノ粒子と純Feナノ粒子の体積混合比率は酸化鉄ナノ粒子：純Feナノ粒子=88：12となっていることが分かる。これは、図6に示したハイブリッド材料のTEM像の体積比率と概ね一致する。

図7に、酸化鉄ナノ粒子、純Feナノ粒子、および、それら混合比率を二種類変化したハイブリッド材料の磁化率の周波数依存性から得られた磁気損失(tanδ)を示す。これより、材料の種類、混合比率に依存しないで周波数依存性は同じような傾向を示していることが分かる。これは今回測定した10Hz~10kHzではいずれの試料も磁気損失が非常に小さく、測定感度以下であることを意味している。今後、より系統的にナノ粒子の粒径や混合比率を変化させ磁気損失発現の有無

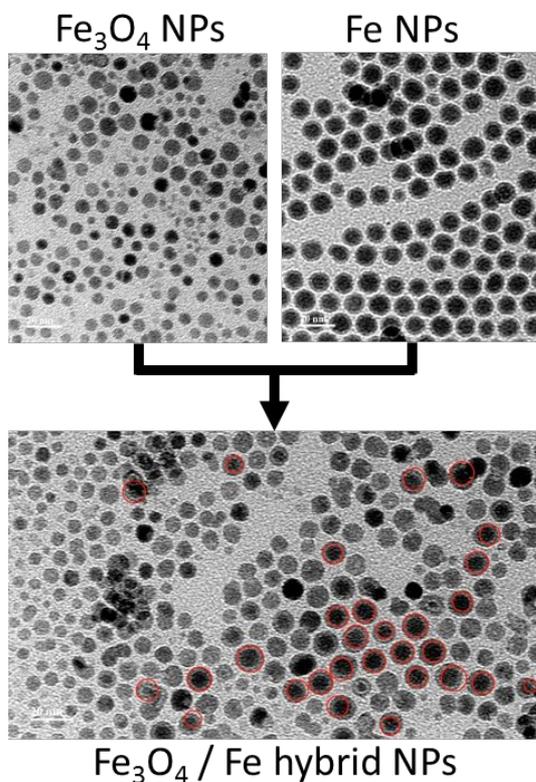


図6 酸化鉄ナノ粒子、純 Fe ナノ粒子、および、それらを混合したハイブリッド材料の TEM 像.

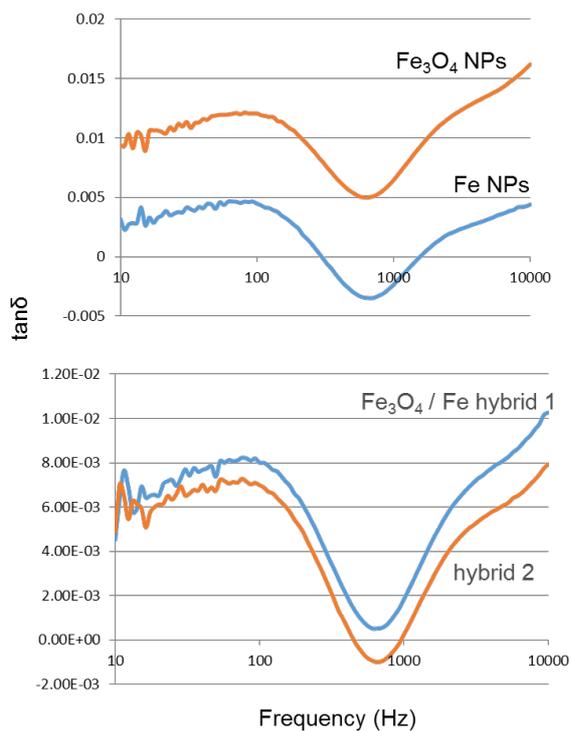


図7 酸化鉄ナノ粒子、純 Fe ナノ粒子、および、それらを混合したハイブリッド材料の磁気損失の周波数依存性.

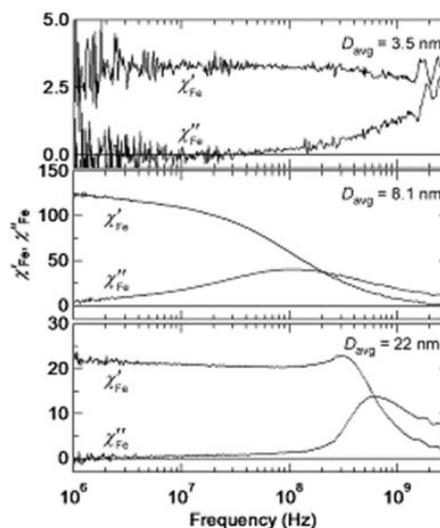


図8 粒径を 3.5nm、8.1nm、22nm と変化させた時の純 Fe ナノ粒子集合体の磁化率の周波数依存性.

を確認する必要がある。

一方、純 Fe ナノ粒子集合体では、高周波帯域において非常に大きい磁気損失が期待できる。図8に、粒径を 3.5nm、8.1nm、22nm と変化させた時の磁化率の周波数依存性を示す。これより、虚数成分が極大となる周波数で定義される磁気共鳴周波数は 0.1GHz から 3GHz 以上まで変化することがわかる。これらの磁気共鳴は、純 Fe の結晶磁気異方性磁界に加え、超常磁性による熱磁界や強力な磁気双極相互作用磁界の競合により発現することで説明できる。

### 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 11 件)

1. H. Kobayashi, K. Fujiwara, N. Kobayashi, T. Ogawa, M. Sakai, M. Tsujimoto, O. Seri, S. Mori and N. Ikeda, "Stability of cluster glass state in nano order sized YbFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> powders", Journal of Physics and Chemistry of Solids, 査読有, **103**, 103-108, (2017). doi: 10.1016/j.jpcs.2016.12.014
2. M. Kin, H. Kura, and T. Ogawa, "Core loss and magnetic susceptibility of superparamagnetic Fe nanoparticle assembly", AIP Advances, 査読有, **6**, 125013-1-125013-7 (2016). doi: 10.1063/1.4972059
3. Y. Hayashi, S. Hashi, H. Kura, T. Yanai, T. Ogawa, K. Ishiyama, M. Nakano and H. Fukunaga, "Electrochemical fabrication of nanocomposite films containing magnetic metal nanoparticles", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, **54**, 075201-1-075201-4 (2015). doi: 10.7567/JJAP.54.075201
4. M. Kin, H. Kura, M. Tanaka, Y. Hayashi, J. Hasaegawa and T. Ogawa, "Improvement of saturation magnetization in Fe nanoparticles

- by post-annealing in hydrogen”, Journal of Applied Physics, 査読有, **117**, 17E714-1-17E714-3 (2015). doi: 10.1063/1.4919050
5. K. Hiroi, H. Kura, T. Ogawa, M. Takahashi and T. Sato, “Magnetic ordered states induced by interparticle magnetostatic interaction in  $\alpha$ -Fe/Au mixed nanoparticle assembly”, Journal of Physics: Condensed Matter, 査読有, **26**, 176001-1-176001-7 (2014). doi: 10.1088/0953-8984/26/17/176001
  6. H. Kura, K. Hata, T. Oikawa, M. Takahashi, and T. Ogawa, “Effect of induced uniaxial magnetic anisotropy on ferromagnetic resonance frequency of Fe-Co alloy nanoparticle/polystyrene nanocomposite”, Scripta Materialia, 査読有, **76**, 65-68 (2014). doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.12.018
  7. T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa and K. Hata, “Fast magnetic response in gigahertz-band for columnar-structured Fe nanoparticle assembly”, Journal of Applied Physics, 査読有, **115**, 17A512-1-17A512-3 (2014). doi: 10.1063/1.4863940

〔学会発表〕(計 21 件)

1. M. Tobise, T. Ogawa and S. Saito, “Rotational hysteresis loss analysis for randomly oriented  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> nanoparticles assembly” (invited), 2016 International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2016), Tainan, Taiwan, 1<sup>st</sup> – 5<sup>th</sup> Aug. 2016.
2. M. Kin, H. Kura, H. Watanabe, Y. Hayashi, T. Ogawa, “Core loss properties of chemically synthesized Fe nanoparticle assembly”, 2016 Joint MMM-Intermag Conference, San Diego, USA, 11 - 15 January 2016.
3. T. Ogawa and H. Kura, “Size control and reaction dynamics of monodisperse Fe nanoparticles synthesized by thermolysis of Fe(CO)<sub>5</sub> with slow injection for high frequency soft magnetic materials”, 2016 Joint MMM-Intermag Conference, San Diego, USA, 11 - 15 January 2016.
4. T. Ogawa, Y. Ogata, R. Gallage, N. Kobayashi, N. Hayashi, Y. Kusano, S. Yamamoto, K. Kohara, M. Doi, M. Takano, and M. Takahashi, “Challenge to the Synthesis of  $\alpha$ -Fe<sub>16</sub>N<sub>2</sub> Compound Nanoparticle with High Saturation Magnetization for Rare Earth Free New Permanent Magnetic Material”【優秀論文賞記念講演】, 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年 9 月 13 ~ 16 日 (名古屋国際会議場、名古屋).
5. M. Kin, H. Kura, M. Tanaka, Y. Hayashi, J. Hasegawa and T. Ogawa, “Improvement of saturation

- magnetization of Fe nanoparticles by post-annealing in a hydrogen gas atmosphere”, 59<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2014), Honolulu, USA, 3 - 7 November 2014.
6. T. Ogawa, H. Kura, R. Tate, T. Oikawa, K. Hata, “Modified Snoek’s limit for columnar structure of Fe-based nanoparticle assembly”, 59<sup>th</sup> Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM 2014), Honolulu, USA, 3 - 7 November 2014.
  7. T. Ogawa and H. Kura, “Effect of columnar structure on magnetic response in GHz-band for Fe-based nanoparticle assembly”, 2014 IEEE International Conference on Microwave Magnetism (2014 IEEE ICMM), Sendai International Center, Japan, 29 June -2 July, 2014.

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)  
 名称: 磁性体超微粒子及びその製造方法  
 発明者: 小川智之、他 4 名  
 権利者: 東北大学、他 1 機関  
 種類: 特許  
 番号: 特願 2014-152737  
 出願年月日: 2014 年 7 月 28 日  
 国内外の別: 国内

取得状況 (計 8 件)

名称: FERROMAGNETIC PARTICLES AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ANISOTROPIC MAGNET, BONDED MAGNET AND COMPACTED MAGNET  
 発明者: 小川智之、他 5 名  
 権利者: 東北大学、他 1 機関  
 種類: 特許  
 番号: US 9,378, 876 B2  
 取得年月日: 2016 年 6 月 28 日  
 国内外の別: 海外 (米国)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小川 智之 (OGAWA TOMOYUKI)  
 東北大学・大学院工学研究科・助教  
 研究者番号: 50372305