

## Invention and Characterization of Nanoparticles of Fe and Fe Oxide Compounds

大庭 卓也<sup>a</sup>, 沼田 廣樹<sup>a</sup>, 柳田 記伸<sup>a</sup>, 佐々木一師<sup>a</sup>, 宮本 尚裕<sup>a</sup>, 柳原 尚久<sup>b</sup>  
<sup>a</sup> 島根大学・総合理工学部・物質科学科, <sup>b</sup> 帝京大学・理工学部・バイオサイエンス学科

### 序論

化学的合成法によりAgやCuのナノ結晶物質をポリマー中に分散させることに、著者の一人は成功している<sup>(1-2)</sup>。さらに遷移金属イオンの水素化ホウ素ナトリウム (NaBH<sub>4</sub>) による還元反応が、アモルファス金属やナノ結晶物質の作製に利用されている<sup>(3-7)</sup>。このようなナノ粒子、特に磁性物質のナノ粒子作製は、高密度の磁気記録材料をフィルム上へ均一に最適なサイズや分布で塗布するのに有用と考えられる。磁性材料としての鉄や鉄酸化物、コバルトのナノ粒子の作製は、特に重要と考えられる。本研究では鉄あるいは鉄酸化物、コバルトなどの磁性体ナノ粒子を、化学的合成法を応用し、溶液から作製することを試みた。溶液からのナノ粒子作製の利点は、均一かつ良質なナノ粒子の作製が期待されることである。基礎研究の観点に立てば、NaBH<sub>4</sub>による遷移金属イオンの還元反応への理解が深まることが期待される。さらに磁性の研究という観点からは、例えば鉄窒化物などでは、

表1 化合物の一覧とモル比

- ・硝酸コバルト(Ⅱ) [1]
- ・酢酸コバルト(Ⅱ) [1]
- ・塩化鉄(Ⅲ) [1]
- ・硫酸鉄(Ⅱ)7H<sub>2</sub>O [1]
- ・硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)12H<sub>2</sub>O [1]
- ・酢酸コバルト(Ⅱ) [0.5] + 塩化鉄(Ⅲ) [0.5]
- ・酢酸コバルト(Ⅱ) [0.5]  
+ 硫酸鉄(Ⅱ)7H<sub>2</sub>O [0.5]
- ・酢酸コバルト(Ⅱ) [0.5]  
+ 硫酸アンモニウム(Ⅲ)12H<sub>2</sub>O [0.5]
- ・硝酸コバルト(Ⅱ) [0.5] + 塩化鉄(Ⅲ) [0.5]
- ・硝酸コバルト(Ⅱ) [0.5]  
+ 硫酸鉄(Ⅱ)7H<sub>2</sub>O [0.5]
- ・硝酸コバルト(Ⅱ) [0.5]  
+ 硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ)12H<sub>2</sub>O [0.5]

磁化の大きさが原子間距離の影響があることが示唆されており、ナノ粒子の格子定数がバルクのそれとどのように違い、また、磁気的な性質に違いが現れるか、なども興味ある点である。

### 実験

表1に本研究で用いた2価および3価の鉄化合物、ならびに2価のコバルト化合物を記す。ナノ粒子作製時にはこれらの化合物を単独、あるいは混合して用い、3倍モルのNaBH<sub>4</sub>と反応させた。その際に用いた化合物のNaBH<sub>4</sub>に対するモル比を表1の[ ]内の数字で表す。以下に作製法を記す。30℃に保たれた化合物の水溶液に、NaBH<sub>4</sub>水溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、さらに1時間溶液の攪拌を継続し、還元反応を完了した。反応溶液を室温に戻し、溶液が中性になるまで蒸留水で十分に洗浄し、デカンテーションを繰り返した。溶液をろ過、あるいは遠心分離後、沈殿物を精製し、真空乾燥した。得られた物質を0.3 mm φのキャピラリーにつめ、SPring-8のBL02B2の粉末回折用のビームラインで測定を行った。用いた波長は0.5 Åである。

### 実験結果および考察

この報告書では以下の化合物から作製された物質についての結果を記す。

- (a) 酢酸コバルト(Ⅱ); (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co · 4H<sub>2</sub>O
- (b) 酢酸コバルト(Ⅱ) + 硫酸鉄(Ⅱ);  
(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co · 4H<sub>2</sub>O + FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O
- (c) 酢酸コバルト(Ⅱ) + 硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ); (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co · 4H<sub>2</sub>O  
+ FeNH<sub>4</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O

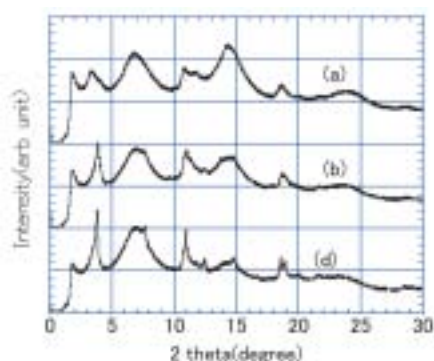


図1 (a)、(b)、(d) の回折図形

(d) 酢酸コバルト(II) + 塩化鉄(III);



図1に(a)、(b)、(d)の回折図形を示す。非常にブロードな反射がみられる。これらの反射はどのような物質からのものか、まだ特定されていない。しかし、(a)の14°付近にブロードに見られる反射は、通常、蒸着法やスパッタリングによって作製すると作製が困難であるといわれているhcpのCoの可能性がある。図2にhcpを仮定し、パターンフィッティングの予備的解析を行った結果を

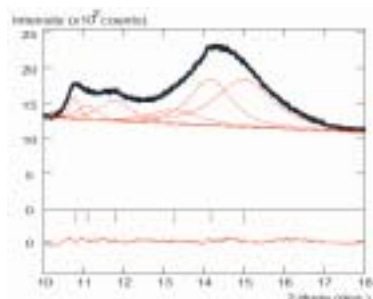


図2 (a) の回折図形のパターンフィッティング。14° 付近の反射はhcp Coの反射に対応する位置にある。

示す。11° 付近に現れているのは、不純物からの反射であり、現在はまだ特定されていない。このCoからの反射の半値幅から求めた結晶粒径は約20Å程度と大変に小さな粒子サイズとなる。図3は(c)からの回折図形を示している。図1と違いシャープなbccのFeの回折図形が得られている。さらにfcc Coからの反射とみられるものもあり、それらを含め、全体をリートベルト法によりフィッティングした解析の結果、FeとCoの体積比

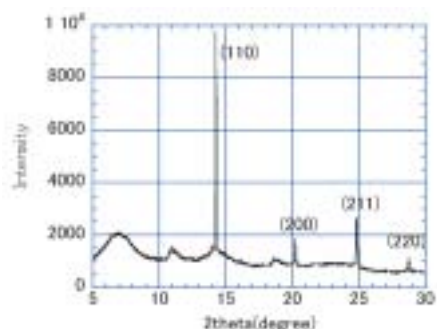


図3 (c) の回折図形。bcc Feによって指数付けした

が約97.8 : 2.2となった。また、Feの格子定数は2.8477(1) Åとなり、この値はバルクのFeよりもやや小さくなっている。さらに、Scherrerの式により評価したFeの粒子径は約331 Åとなった。

#### 今後の課題

ここで報告したのは予備的解析結果なので、さらに精密な解析を進める必要がある。一方で、本方法で生成が確認できたFeやCoナノ粒子作製法の最適条件を明らかにし、また、生成されたナノ粒子の物性測定を行い、バルクとの違いの有無、応用への可能性などを計画、検討していく。

#### 参考文献

- (1) N. Yanagihara, T. Tanaka and H. Okamoto, *Chemistry Letters*, (2001), 796.
- (2) N. Yanagihara, *Chemistry Letters*, (1998), 305.
- (3) R. D. Rieke, *Science*, **246**(1989), 1260.
- (4) D. W. Mackee, *J. Phys. Chem.*, **71**(1967), 841.
- (5) J. von Wontergham, S. Morup, C. J. W. Koch, S. W. Charlids and S. Wells, *Nature*, **322**(1986), 1986.
- (6) G. N. Glavee, K. J. Klabunde, C. M. Sorensen and G. C. Hadjipanayis, *Inorg. Chem.*, **34**(1995), 28.
- (7) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, *Science*, **287**(2000), 1989.