

化学的に合成した Fe ナノ粒子の熱処理による効果 Effect of Thermal Treatment for Fe and Fe oxide Nanoparticles Prepared by Chemical Reduction

大庭卓也^a、沼田廣樹^a、佐々木一師^a、宮本尚裕^a、柳原尚久^b
Takuya OHBA^a, Hiroki NUMATA^a, Hitoshi SASAKI^a, Naohiro MIYAMOTO^a, Naohisa YANAGIHARA^a

^a島根大学・総合理工学部・物質科学科、690-8504 松江市西川津町 1060

^b帝京大学・理工学部・バイオサイエンス学科、320-8551 宇都宮市豊郷台 1-1

^a Department of Materials Science, Shimane University, 1060 Nishikawatsu, Matsue 690-8504, JAPAN

^b Department of Bioscience, 1-1 Toyosatodai, Utsunomiya 320-8551, JAPAN

NaBH₄ による遷移金属イオンの還元反応を利用して合成した、Fe ナノ粒子の熱処理による効果を調べ、ナノ粒子の生成を確かめた。生成したナノ粒子はビームライン BL02B2 で測定を行い、Rietveld 法、およびプロファイルフィッティング法で解析を行った。生成物の同定の結果、Fe、Co(hcp)、Co(fcc) および酸化鉄 Fe₃O₄ が生成し、~nm 程度の粒径を持つナノ粒子であることがわかった。

Fe nano-particles were prepared by a chemical reduction of Fe compounds by NaBH₄ in aqueous solution in order to produce the homogenous particle. Prepared samples were measured at beam line BL02B2. Collected data were analyzed by Rietveld method and Profile-fitting method. Fe, Co(hcp), Co(fcc) and Fe₃O₄ nanoparticles were identified with nm size.

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⁽¹⁻²⁾。さらに遷移金属イオンの水素化ホウ素ナトリウム (NaBH₄) 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⁽³⁻⁷⁾。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、NaBH₄ 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。さらに磁性の基礎的研究という観点からは、磁化の大きさが原子間距離の影響があることも示唆されており、ナノ粒子の格子定数がバルクのそれとどのように違うかなども興味ある点である。

実験

本研究では酢酸コバルトと硫酸アンモニウム鉄 (III) 12 水和物を用いた。30 °C に保たれ

た化合物の水溶液に、NaBH₄ 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 mmφ のキャピラリーにつめ、BL02B2 の粉末回折用のビームラインで測定を行った。温度による影響を調べるために温度を 400K、650K、900K での回折図形の測定を行った。用いた波長は 0.5Å である。

実験結果および考察

Fig. 1 に室温での回折図形を示す。明確な結晶を示すピークは見られない。

この試料の温度依存性を調べるために温度を上げて測定した結果を Fig. 2 に示す。650 K で bcc の Fe の反射が成長している様子が観察され、Fe ナノ粒子の成長している様子がわかる。さらに温度を上げ、900 K になると酸化物と考えられる反射が多数現れている。

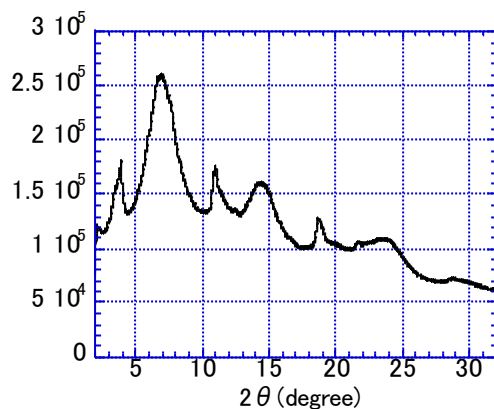


Fig. 1. Diffraction pattern observed at room temperature.

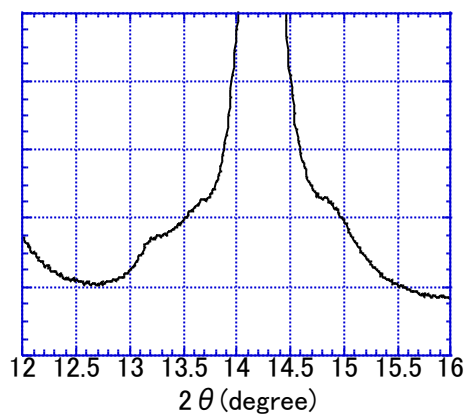


Fig. 3. Diffraction pattern around 14° measured at 650 K.

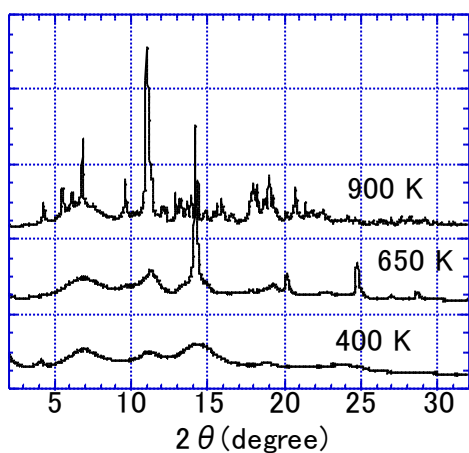


Fig. 2. Diffraction patterns at various temperatures. (110), (200), (211) and (220) reflections of body-centered Fe grow at 650 K. Higher temperature treatment produced oxide.

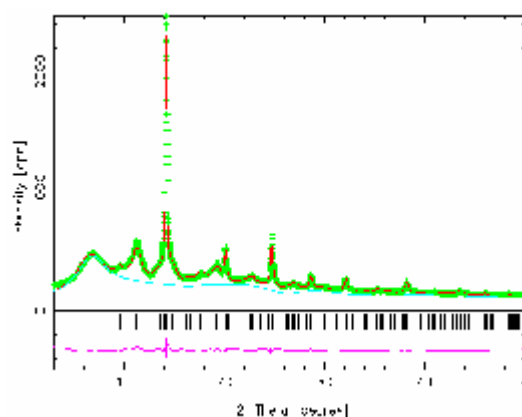


Fig. 4. Result of Rietveld analysis with the data collected at 650 K.

650 K での回折図形を詳細に調べてみると、Fig. 3 に示すように Fe のシャープな反射の裾野に別の反射がみられる。これは hcp 構造を持つ Co、および fcc の Co の反射であることがわかった。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: Fe₃O₄: Co(hcp): Co(hcp) = 61.5: 7.0: 27.8: 3.7 の体積比となった。これらのことより室温では Fe のナノ粒子が生成していると考えられる。さらに、半値幅から Scherrer の式により評価した室温での粒子径は Fe: Fe₃O₄: Co(hcp): Co(hcp) = 1.30(8):1.40(1):1.86(7):1.92(2) nm となった。

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. Charlds 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.

キーワード

Fe nanoparticle, chemical reduction, NaBH₄, X-ray diffraction, Rietveld, profile fitting,