

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 Nanoparticles Produced 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^bTakuya 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

Fe ナノ粒子の合成を NaBH_4 による遷移金属イオンの還元反応を利用して試み、熱処理による影響を調べた。測定はビームライン BL02B2 で行い、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。熱処理温度の上昇とともに Fe の bcc の反射が成長していることから、室温で Fe ナノ粒子が生成していると考えられる。解析の結果 Fe の他に Co(hcp)、Co(fcc)および酸化鉄 Fe_3O_4 が生成しており、また、Fe の粒子径は 500K~600K にかけて急激に粒成長を起こすことがわかった。

Syntheses of Fe nano-particles were prepared by a chemical reduction of Fe compounds by NaBH_4 in aqueous solution. An effect of heat treatment was examined. Prepared samples were measured at beam line BL02B2. Collected data were analyzed by Rietveld method and Profile-fitting method. The analyses revealed that reflections of bcc Fe grow by the heat treatment and thus Fe nano-particles were produced at room temperature. In addition to Fe particles, Co(hcp), Co(fcc) and Fe_3O_4 nano-particles were identified.

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⁾。また、遷移金属イオンの水素化ホウ素ナトリウム (NaBH_4) 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、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。さらにナノ粒子の状態を確認するため熱処理による成長の様子を調べた。

実験

酢酸コバルトと硫酸アンモニウム鉄(Ⅲ) 12水和物を用い、30℃に保たれた化合物の水溶液に、 NaBH_4 水溶液をゆっくり滴下した。滴下終了後、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のビームラインで波長0.5Åで測定を行った。粒子の成長過程を調べるために室温、400K、500K、600K、650K、900Kでの回折図形の測定を行った。

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。この試料の熱処理の影響を調べるために温度を上げ測定した結果をFig. 2に示す。500 KでbccのFeの反射が成長してきている様子が観察される。この結果より室温でFeナノ粒子が生成しており、温度の上昇とともに成長していると考えられる。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。

室温のデータをリートベルト法により解析を行い、生成物の体積比を求めた。その結果、Fe: Fe_3O_4 : Co(hcp): Co(hcp) = 61.5: 7.0: 27.8: 3.7の体積比となり、室温では約6割がFeナノ粒子であると考えられる。さらに、profile fitting法から半値幅を求め、Feの粒子径の温度依存性をFig. 4に示す。500Kから600Kを境に急激に粒子が成長していく様子がわかる。

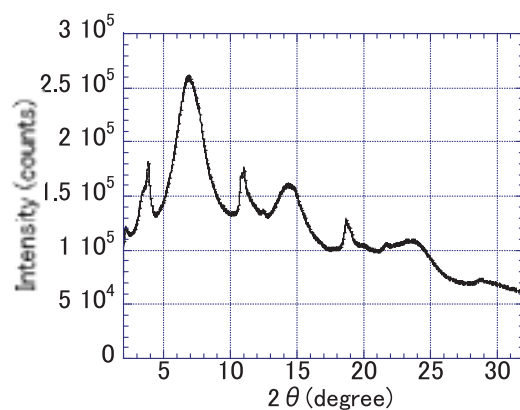


Fig. 1. Diffraction pattern observed at room temperature.

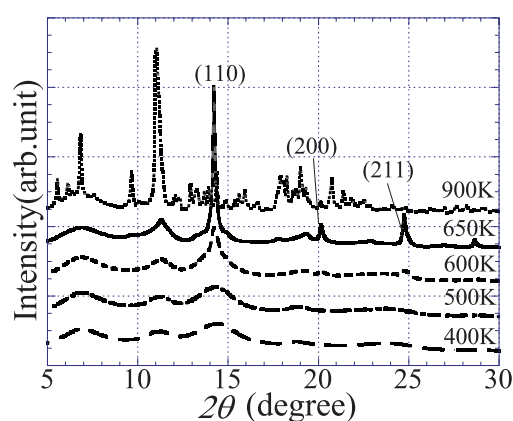


Fig. 2. Diffraction patterns at various temperatures. (110), (200), (211) and (220) reflections of body-centered Fe grow at 650 K. Higher temperature treatment produced oxide.

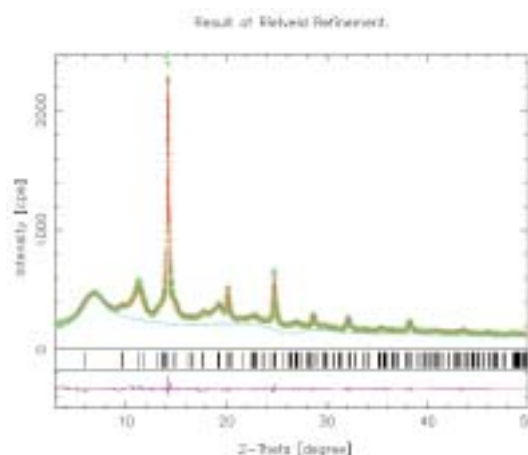


Fig. 3. Result of Rietveld analysis with the data collected at of 650 K.

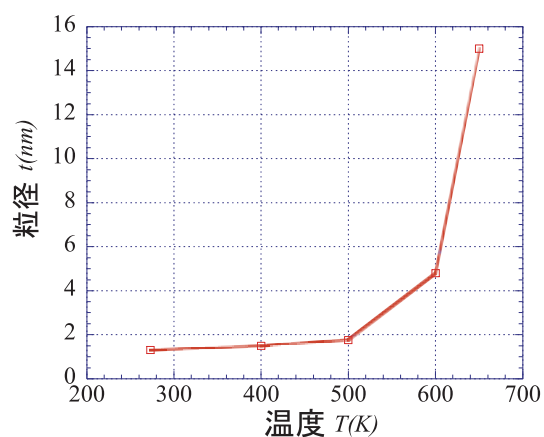


Fig. 4. Fe particle sizes on thermal treatment temperature. Rapid increase was observed around 600 K.

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.

論文発表状況

- [1]. 沼田廣樹, 大庭卓也, 柳原尚久, 第 43 回金属学会中国四国支部大会, 2003 年 9 月, 愛媛大学工学部
- [2]. 沼田廣樹, 大庭卓也, 柳原尚久, 第 133 回金属学会秋季大会, 2003 年 10 月, 北海道大学工学部

キーワード

Fe nanoparticle、chemical reduction、 NaBH_4 、X-ray diffraction、Rietveld、profile fitting、