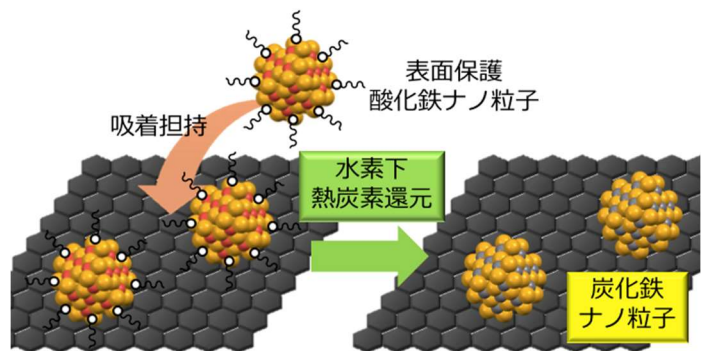


1. 氏名	脇坂 聖憲
2. 所属機関	東北大学理学研究科
3. 研究題目	多孔性グラファイトを担体に用いた炭化鉄ナノ粒子のサイズ制御合成と強磁性相互作用の解明
4. 研究の目的:	<p>炭化鉄は金属性とセラミック性を併せ持つ非常に興味深い物質である。強磁性体として磁石になることが知られているが、炭化鉄ナノ粒子の磁性は依然としてよく分かっていない。炭化鉄ナノ粒子の磁性を明らかにできれば、超高密度磁気記憶素子として、付加価値の高い次世代のナノテク材料として活用する道が開ける。</p> <p>一方で筆者らはこれまでに、水素下熱炭素還元法 (Carbothermal Hydrogen Reduction) による新しい金属炭化物微粒子合成法を開発した (<i>Small</i>, 2021 巻, pp.2008127, 2021 年; <i>Nanoscale</i>, 12 巻, pp.15814, 2020 年)。これは水素下で行う熱炭素還元であり、カーボン担体上の前駆体を 500°C以下の温和な条件で炭化できる優れた特徴を持つ。この炭化温度の低温下により、凝集を抑制した分散性の高いナノ粒子やクラスターの合成が可能となる。</p> <p>本研究は、水素下熱炭素還元法を用い、サイズをナノスケールで系統的に制御した炭化鉄ナノ粒子を合成する。凝集を防ぐための担体として、高比表面積な多孔性グラファイトを用いる。さらに、分散担持して合成した炭化鉄ナノ粒子の磁気特性を解明する。</p>

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

①【酸化鉄ナノ粒子の担持】炭化鉄ナノ粒子の前駆体として、長鎖有機配位子で表面保護されている酸化鉄ナノ粒子 (粒径 5 nm) を用いた。この分散液を脱水ヘキサン 20mL で希釈し、濾過で凝集体を取り除いた。超音波を用いて脱水ヘキサン 20mL に分散した多孔性グラファイトの分散液に滴下し、室温で 5 分間攪拌することで吸着担持した。吸引濾過、ヘキサン洗浄、真空乾燥により、担持した酸化鉄ナノ粒子の粉末サンプルを得た。



②【水素下熱炭素還元】担持した酸化鉄ナノ粒子の粉末を石英ボートに乗せ、電気環状炉に入れた。水素気流下で室温から 500°Cまで 30 分かけて昇温し、500°Cで 1 時間保持した。その後、40°C以下になるまで水素気流下で放冷し、アルゴンガスで置換後に取り出した。

③【炭化鉄ナノ粒子のキャラクタライズ】水素下熱炭素還元を施す前と後のサンプルの粉末 X 線回折を測定した。

④【磁気測定】SQUID 磁束系を用いて、水素下熱炭素還元を施す前と後のサンプルの室温及び低温 (1.9 K) における磁化磁場ヒステリシスループ、および磁場中冷却/ゼロ磁場冷却磁化曲線を測定した。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

水素下熱炭素還元前の粉末 X 線では、面心立方格子である Fe_3O_4 ナノ粒子 (5 nm) の 311 面に由来する回折ピークが現れる (図1)。一方、還元後ではこのピークが消失したことから、還元できていることを確認した。磁気測定により、還元前の磁場磁化ループは 300 K で急峻な立ち上がりのフェリ磁性を示し、ヒステリシスは観測されなかったことから超常磁性である。還元後においても磁化は急峻に立ち上がり、ヒステリシスが観測されないことから超常磁性である。一方、金属鉄あるいは炭化鉄に還元されているため強磁性と考えられる。それに対し、1.9 K では還元前後共にヒステリシスが観測された。保磁力 (H_c) は還元前は 440 Oe で

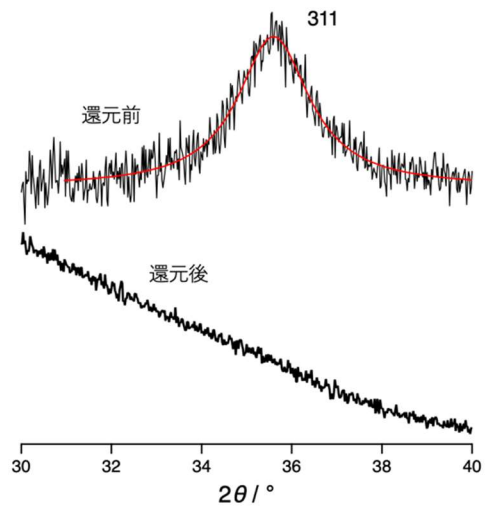


図1. 水素下熱炭素還元前後の粉末 X 線回折パターン.

あったが、還元後は 990 Oe に向上した。磁場中冷却/ゼロ磁場冷却磁化曲線では、還元前は 60 K で磁場中冷却曲線とゼロ磁場冷却曲線が分かれたのに対し、還元後は 160 K で分かれた。したがって、磁石として働く上限温度であるブロッキング温度 (T_B) は、還元前は 60 K、還元後は

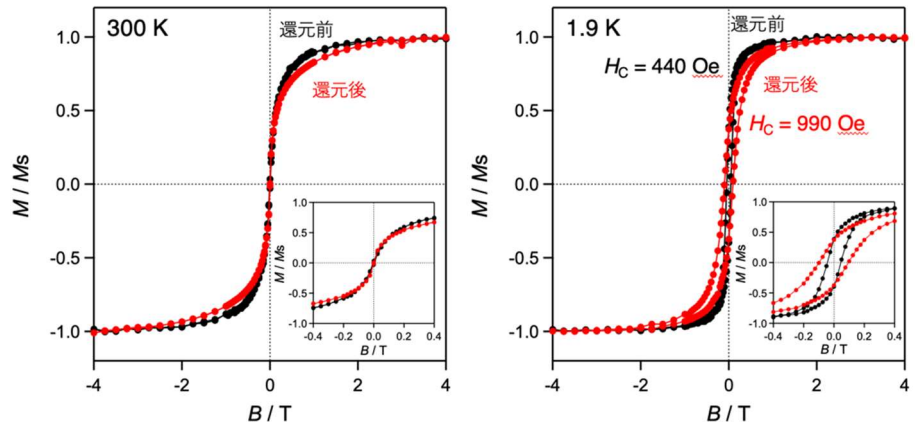


図2. 水素下熱炭素還元前後の 300 K と 1.9 K における磁場磁化ループ。

160 K であることが明らかになった。還元によりブロッキング温度も向上することが分かった。

まとめとして、5 nm の磁性酸化鉄ナノ粒子を多孔性グラファイトに担持することに成功し、水素化熱炭素還元法により還元することで、保磁力とブロッキング温度が共に向上することを明らかにした。今後

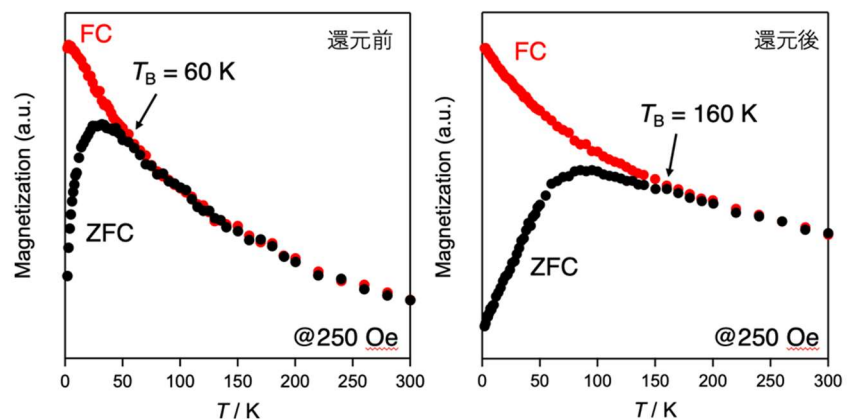


図3. 水素下熱炭素還元前後の磁場中冷却曲線 (FC) とゼロ磁場冷却曲線 (ZFC).

は、X 線吸収微細構造によって還元後の鉄原子周りの局所構造を明らかにし、さらにナノ粒子のサイズ依存性を明らかにすることで、磁気メカニズムを解明する。

7. 成果の価値

7.1_学術的価値:

グラファイト担体に担持した炭化鉄ナノ粒子の磁気メカニズムが明らかにすることで、サブナノサイズ領域の炭化鉄クラスターの室温磁性を解明する大きな手掛かりになる。今回の研究で、5 nm 程度のサイズでは室温で超常磁性が現れることが明らかになった。この結果は、炭化鉄とグラファイト担体の相互作用が重要であることを支持する、重要な知見である。

7.2.社会的価値:

国会図書館の全情報を角砂糖サイズに収めると言われるように、超高密度記憶素子の開発はナノテクノロジー研究の悲願である。ナノ磁石開発の最重要課題は、超常磁性の克服である。サブナノサイズで室温で磁石となる炭化鉄クラスターはこの壁を突破するブレイクスルーになると期待され、今回の研究で、グラファイト担体との相互作用が重要であることが支持された。担体や基盤との相互作用をうまく使うことで、超常磁性の問題を解決できると考えられる。

7.3_研究成果:

Masanori Wakizaka, Mohammad Rasel Mian, Hiroaki Iguchi, Shinya Takaishi, Masahiro Yamashita
Ni(III) Mott-Hubbard-like State Containing High-Spin Ni(II) in a Semiconductive Bromide-Bridged Ni-Chain Compound
錯体化学第 72 回討論会, 1B-07, 福岡市, 9 月, 2022 年. (口頭発表)