

連携記事

鉄酸化物ナノ粒子の合成、構造および形態制御

Synthesis, Structure and Modification of Iron Oxide Nanoparticles

石川達雄

Tatsuo Ishikawa

神戸親和女子大学
発達教育学部 教授

1 はじめに

地球は鉄の惑星と呼ばれるように地殻中にも鉄酸化物が多く存在し、生体、環境、資源などで重要な役割をしている。このため、鉄酸化物に関わる分野は広く、生物学、医学、薬学、地質学、土壌学、触媒工学、電子工学、腐食工学、環境工学、考古学などに及んでいる^{1,2)}。また、産業に於いても、電子材料、触媒、顔料など広く利用されている。図1に鉄酸化物が関係する代表的な分野を示すが、現在でも広がっている。材料と用いる場合、多量存在し容易に利用できるばかりでなく、環境に調和して安全であることが求められる。鉄酸化物はこれらを満たしてくれる数少ない資源である。鉄酸化物はコロイド粒子(ナノ粒子)またはそれらの集合体として生成することが多い。本稿では、種々の鉄酸化物粒子の生成機構、構造、調製法を解説したあと、最近注目されている応用例を紹介する。

2 ナノ粒子の生成と構造

2.1 鉄酸化物の構造

表1に種々の鉄酸化物すなわち酸化鉄、オキシ水酸化鉄および水酸化鉄の構造と性質をまとめた。殆どが鉱物として存在し、それらの結晶構造は詳しく調べられている。それらの構造の中で α -、 β -、 γ -FeOOHおよび後で述べるferrihydriteの構造を図2に示す。この他 α -Fe₂O₃はcorundum構造、Fe₃O₄と γ -Fe₂O₃はspinel構造である。いずれもFe³⁺を中心にO²⁻またはOH⁻が配位した正八面体が最小単位で、オキシ水酸化鉄では八面体が綾で結合した2量体が綾で繋がってc軸方向に伸びている。このため、結晶は熟成によりc軸方向に成長する性質がある。それ以外の結晶は等方的に成長する傾向がある。 β -FeOOHはトンネル構造でトンネル内にはハロゲン化物イオンと水分子が存在し、水素結合がない。粒子形は結晶構造を反映し、熟成が進むと酸化物は八面体に、オキシ水酸化鉄は板状または棒状になり易い。しかし、あとで述べるように、粒子形態は生成条件に敏感であり、様々な方法で制御することができる。鉄酸化物の色は、赤色から黒色まで様々で、同一酸化物でも結晶性、粒子サイズ、不純物などによって変化する。鉄酸化物の重要な性質である磁気的性質は、室温では γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄および δ -FeOOHはフェリ磁性を示し、それ以外は反強磁性を示す。なお、 α -Fe₂O₃は弱い強磁性、Fe(OH)₃は超常磁性を示すことが知られている。Fe(OH)₃はFe³⁺の水溶液にアルカリを加えると沈殿するもので、X線的に非晶質で構造と組成は明らかでないが、幾つかの構造が提案されている。Fe³⁺にOH⁻、H₂Oが6配位した八面体の4量体が電気的中性になる最小単位でferrihydrite [Fe₄(OH)₁₂(H₂O)₄]と呼ばれる。

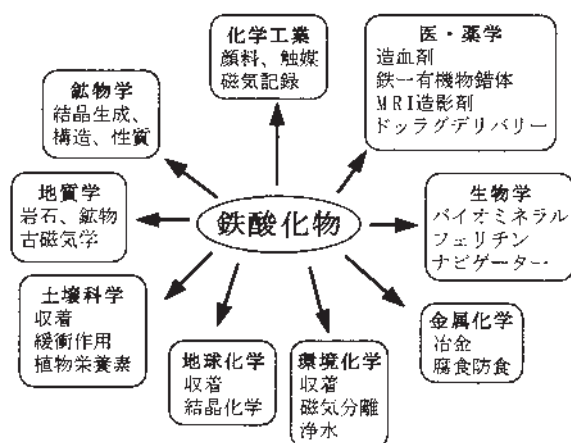


図1 鉄酸化物が関わる分野

2.2 生成過程

鉄酸化物の生成は、Fe (II) の酸化と加水分解、Fe (III) の加水分解から始まり、上で述べたように生成した6配位錯体イオンが重合して成長し粒子になる。図3のように各種酸化物間の転移により様々な酸化物が生成する³⁻⁵⁾。Fe (II) 塩の水溶液に過剰のアルカリを加えると白色のFe (OH)₂が生成する。アルカリが不十分だと配位の強い陰イオンが取り込まれ塩基性塩が生じる。水酸化物の層中のFe (II) が酸化されFe (III) が生成すると層がプラス電荷を持つようになり、電荷を中和するため層間にCl⁻、SO₄²⁻などの陰イオンが取り込まれ層状化合物であるgreen rustが生成する。このような物質は一般に金属複水酸化物 (layered double hydroxide、LDH) と呼ばれ、粘土化合物と同じように層間の力が弱く、剥離してナノシートを調製したり、層間にイオンや有機物をインターカレートして、新しい機能性材料が作られている。水中の重金属イオン、アニオンおよび有機物をgreen rustの層内および層間に取り込み酸化したあと、磁気分離して除去することができる。 α -Fe₂O₃は鉄酸化物中では最も安定で、いずれの鉄酸化物も空気中で高温加熱すると α -Fe₂O₃

粒子になることから、ベンガラと呼ばれる赤色顔料として広く使われている。古くは、柿右衛門の赤絵磁器は有名で、粒子サイズは50-150nmの球状に近い α -Fe₂O₃粒子が使われていた⁶⁾。

3 合成法

各鉄酸化物の代表的な合成法を紹介する。ここでは鉄塩水溶液を用いた方法について述べる。溶液反応では固相反応にくらべ均一な粒子が得られるばかりでなく、粒子の形態と組成の制御も容易である。また、固相反応と異なり高温を必要としない場合が多い。気相反応は多量合成が可能であるが、適用できる物質が限られる。溶液法ではイオン濃度、pH、温度などの合成条件によって得られる粒子の形態、結晶性などが変わるので、条件を変えながら合成を行ってみる必要がある。

3.1 α -FeOOH

Fe (III) 水溶液にNaOHなどのアルカリを加えてpH13以

表 1 鉄酸化物の構造と性質

phase	mineral	crystal structure	colour	particle shape	magnetic property
α -Fe ₂ O ₃	haematite	trigonal	red	octahedron, plate	weakly ferromag, antiferromag
γ -Fe ₂ O ₃	maghemite	cubic	brown	octahedron	ferrimaga
Fe ₃ O ₄	magnetite	cubic	black	octahedron	ferrimaga
FeO	wustite	cubic	black	plate	antiferromag
α -FeOOH	goethite	orthorhombic	yellow	thin plate, needle	antiferromag
β -FeOOH	akaganite	tetragonal	yellow	rectangular rod	antiferromag
γ -FeOOH	lepidocrocite	orthorhombic	orange	thin plate	antiferromag
Fe(OH) ₂		hexagonal	white	plate	paramag
Fe(OH) ₃		amorphous	brown		

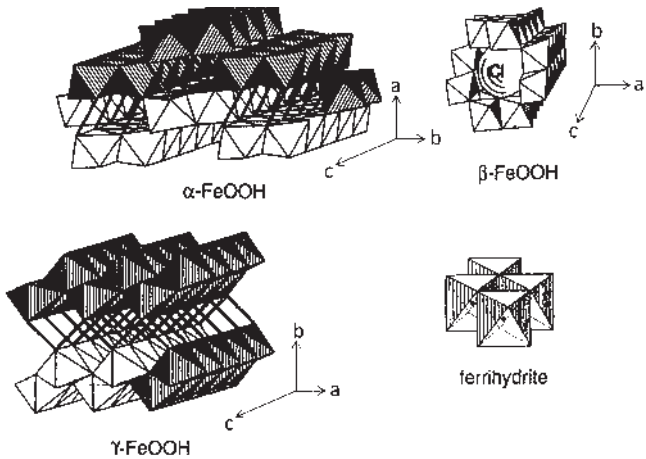


図2 鉄酸化物の構造

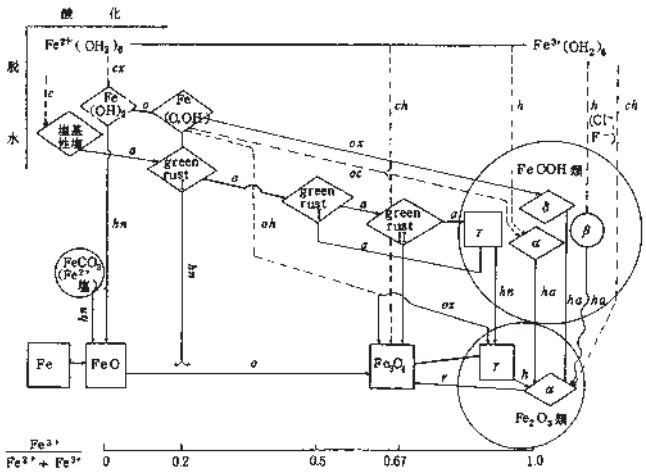


図3 鉄酸化物の生成過程と構造転移
菱形は酸素の六方最密充填、正方形は酸素の立方最密充填、円は他の構造を示す
細線ートポクティック転移、破線ー非トポクティック転移、点線ー溶液からの生成、太線は同一の構造、hー加熱、aー空气中、nー窒素または真空中、cーアルカリ性、oー酸化、rー還元、xー過剰

上にすると褐色のゲル状沈殿が生成する。この沈殿は一般には $\text{Fe}(\text{OH})_3$ で示されるが、既に述べたように結晶性は低く、組成も決まっていない。この無定形沈殿を高アルカリ中で熟成すると、結晶化した $\alpha\text{-FeOOH}$ 粒子が得られる。結晶化に伴い褐色から明るい黄土色にかわる。例えば、室温では5日以上、80℃では5時間以上で結晶化し終わる。得られる粒子は針状または薄板状になり易い。図4に硝酸鉄(Ⅲ)にNaOHを加えて生成した沈殿を熟成したときの生成物のpHと温度の関係を示した⁷⁾。pHが低くなると、50℃以上では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が混じる。無定形沈殿に液体窒素を注ぎ凍結して結晶化を止めると数nmの微細な粒子が得られる。上で述べたように、これらの粒子は鉄酸化物の最小粒子である ferrihydrite である。

3.2 $\beta\text{-FeOOH}$

$\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の生成にはハロゲン化物イオンが必要である。 FeCl_3 水溶液を加熱して加水分解すると生成するが、加熱温度が高くなると生成した $\beta\text{-FeOOH}$ が溶解して安定な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が再結晶し易い。得られる粒子は大きさの揃った紡錘形である。大きな粒子が必要な場合は尿素による均一沈殿法が用いられる⁸⁾。 $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子中には用いた塩のハロゲン化イオン例えば FeCl_3 では Cl^- が必ず含まれ、洗浄しても除けない。 Cl^- はトンネル中に含まれ結晶を安定化しており、無理に取り除くと不安定になる。例えば、 Cl^- を少なくすると耐熱性が低下する⁹⁾。しかし、 Cl^- の存在状態はまだ明らかでない。

3.3 $\gamma\text{-FeOOH}$

$\gamma\text{-FeOOH}$ は $\text{Fe}(\text{II})$ の塩からのみ生成する。 $\text{Fe}(\text{II})$ 塩の溶液にアンモニア水などのアルカリを加えながら pH4.0-6.5 に保ち、室温で空気酸化すると得られる。pHと温度が高くなるとより安定な $\alpha\text{-FeOOH}$ と Fe_3O_4 が混じる。また、反応

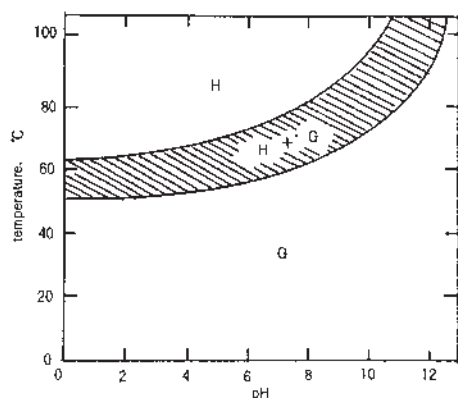


図4 水酸化鉄ゲルの熟成生成物と温度およびpHの関係
Hは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、Gは $\alpha\text{-FeOOH}$ を示す

時間が長くなると溶解析出し $\alpha\text{-FeOOH}$ に転移する。短時間で結晶性粒子を多量合成できる亜硝酸ナトリウムで酸化する方法が便利である¹⁰⁾。しかし、酸素が混入すると窒素酸化物が発生するので換気に注意する必要がある。

3.4 $\delta\text{-FeOOH}$

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ を H_2O_2 水で急激に酸化することによって $\delta\text{-FeOOH}$ が得られる¹¹⁾。得られる粒子は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 粒子の形態を保持している。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ は非常に酸化され易いので、熟成し大きな粒子を得るためには、酸素のない雰囲気で行う必要がある。酸化は30% H_2O_2 を加えるため激しく反応するので噴きこぼれないように注意する必要がある。 $\delta\text{-FeOOH}$ は150℃付近では $\alpha\text{-FeOOH}$ に転移するので乾燥温度は低い方がよい。

3.5 Fe_3O_4

Fe_3O_4 は $\delta\text{-FeOOH}$ とは異なり $\text{Fe}(\text{OH})_2$ を徐々に酸化すると生成する。0.24M FeSO_4 水溶液にNaOH水溶液をモル比 $2\text{OH}/\text{Fe} = 1.0$ になるように加え、70℃以上で空気酸化すると得られる¹²⁾。酸化時間が長くなると、 $\text{Fe}(\text{II})$ が酸化され $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-FeOOH}$ および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する。

3.6 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

図4のように、熱力学的に安定な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は高温、低pHで生成するので、鉄塩水溶液を低pH、高温で加水分解すると $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が得られる。低いpHで FeCl_3 水溶液を加熱加水分解を行うと、大きさと形が揃った単分散 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が得られる。この方法は単分散微粒子の合成法の一つで forced hydrolysis と呼ばれる¹³⁾。その例を図5に示す。(a)～(d)は球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子で、熟成初期には微細な粒子が生成し、熟成とともに $\beta\text{-FeOOH}$ が溶解し球状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 粒子が生成する。同様に高濃度溶液の熟成でも $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子が生成するが、熟成とともに立方状粒子が得られる。高濃度では時間がかかるが大きい粒子が得られる¹⁴⁾。加水分解法による単分散粒子の合成は大量合成には向かない欠点があるが、水酸化鉄ゲルを熟成して単分散粒子を得る方法(ゲルゾル法)が開発されている¹⁵⁾。この方法も $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子の生成と溶解を経るため、 FeCl_3 に限られることと時間がかかることに難点がある。筆者らはマイクロウェーブ加熱を用いて反応時間を短縮させている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に限らず、加水分解法で得られる単分散粒子の殆どが下で述べるように微細な一次粒子が集合したものであり、多孔性になっていることを十分考慮する必要がある。ナノ粒子の高機能化のためには単分散化は益々重要になる。

4 粒子形態制御と機能化

鉄酸化物粒子の構造を変えることにより、新しい機能を持たせることができる。ここでは、粒子形態と構造を変える方法について紹介する。一般に、鉄酸化物は鉄塩水溶液から調製され、微粒子の状態で得られる。この粒子生成過程は、複雑でまだ十分にわかっていない。加水分解された Fe^{2+} または Fe^{3+} の正八面体が $-\text{O}-$ と $-\text{OH}-$ で架橋して重合し、多核錯体を形成する。これがさらに集合して胚 (embryo) が形成される。この胚がある臨界の大きさ以上になると、さらに成長して核 (nucleus) になるが、臨界の大きさ以下の胚は一旦できても分解してイオンに戻る。生成した核は成長してある大きさの粒子 (一次粒子) になる。このようにしてできた一次粒子が成長して結晶になる過程には2つある。一次粒子が凝集して集合体ができ、熟成により集合体内で結晶化が進み結晶性粒子が生成する。もう一つの過程は、一次粒子の表面へ溶質イオンが拡散して析出し、結晶性粒子ができる。前者の例は、鉄イオンのように加水分解がおり易い遷移金属の酸化物粒子が生成する場合で、後者の例は NaCl 、 BaSO_4 などのイオン結晶粒子の生成がある。このように鉄酸化物粒子の生成過程は複雑であるため、生成する粒子の組成と構造は生成条件に敏感である。たとえば、 Fe^{2+} または Fe^{3+} イオンの濃度、アニオンの種類、pH、温度、反応時間、反応速度など

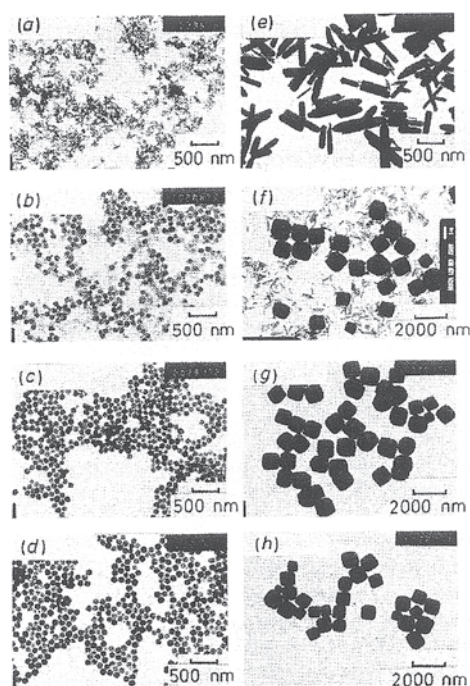


図5 FeCl_3 水溶液を加熱分解して得られた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の球状粒子 (a~d) および立方状粒子 (e~h) のTEM写真
反応時間は (a) 5時間、(b) 1日、(c) 2日、(d) 14日、(e) 5時間、(f) 6日、(g) 10日、(h) 20日である

様々な因子がある。ここでは、オキシ水酸化鉄粒子の構造と形態制御について述べる。生成過程に影響する因子を調整することにより、得られる粒子の構造と性質を制御することができる。もっとも手軽にできる方法は、生成過程に影響する物質を添加することである。添加物質としては、とくに鉄イオンと結合するもの、粒子中に取り込まれ易いもの、粒子表面に吸着し易いものがある。キレート剤、界面活性物質、金属イオンなどが用いられる。

4.1 キレート剤の添加

$\beta\text{-FeOOH}$ に対するいろいろなカルボン酸イオンの影響を調べた例を述べる¹⁶⁾。酒石酸を添加すると生成物粒子が小さくなり、粒子成長が妨げられる。一方、乳酸を加えると粒子が著しく大きくなる。このようなカルボン酸による違いは、 Fe^{3+} に対する配位力の差による。酒石酸は粒子中に多く取り込まれ、乳酸は僅かにしか含まれない。粒子中に取り込まれたカルボン酸が粒子の結晶化を妨げるため、多孔性の多結晶粒子が生成する。細孔の大きさはカルボン酸を変えることによって制御できる。カルボン酸のような配位力の強い物質は粒子中に取り込まれ、粒子の内部構造に影響を与えるが、配位力が弱いアミンを添加すると粒子形態のみを変えることができる。たとえば、トリエタノールアミンを用いて $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子を調製すると、図6のように添加量の増加とともに粒子サイズが小さくなる¹⁷⁾。しかし、カルボン酸と異なりアミンは生成粒子中に含まれない。 $\gamma\text{-FeOOH}$ 粒子の生成に塩基としてpKaの異なるアミンを使ったところ、図7のXRDパターンから分るように、pKaが低いと $\alpha\text{-FeOOH}$ が生成するが、pKaが高くなるにつれ $\gamma\text{-FeOOH}$ のみが生成するようになる¹⁸⁾。また、アミンが吸着する結晶面の成長が妨げられ、特定結晶面が発達した板状粒子が得られる。

α -および $\gamma\text{-FeOOH}$ 粒子についても、カルボン酸の影響

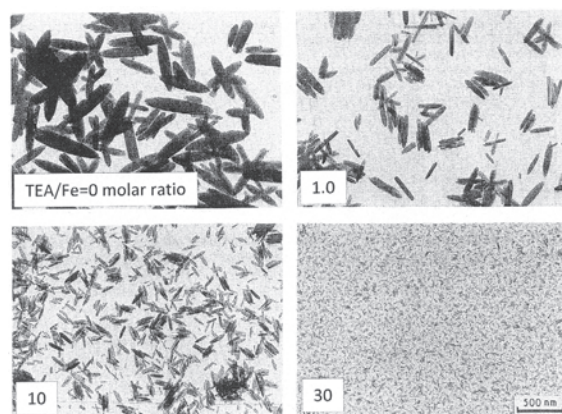


図6 トリエタノールアミン存在下で生成した $\beta\text{-FeOOH}$ 粒子のTEM写真

が調べられており、いずれも結晶化を妨害し、添加量が多くなると非晶質粒子が生成する¹⁹⁻²¹⁾。

4.2 金属イオンの添加

鉄酸化物の鉄原子を他の金属原子で置き換えることにより、複合金属酸化物粒子が得られ、様々な材料に使われている。また、この金属置換は、土壤の重金属汚染、廃液からの重金属の除去などに関係する。さらに、鉄鋼の耐食性向上合金元素の働き、すなわち鉄酸化物からなるさび層の構造に及ぼす合金元素の影響が重要である。このように、鉄酸化物の生成に及ぼす金属イオンの影響はいろいろな分野で研究されている。その例をいくつか紹介する。

α -FeOOH 粒子生成への Ni (II) の影響を調べたところ、Ni/Fe = 0.1 原子比までは粒子中に取り込まれ、それ以上添加すると Ni (OH)₂ 粒子が生成した²²⁾。一方、Cu (II) を添加すると僅かな量で非晶質化した²³⁾。これは Cu (II) の Yahn-Teller 効果よると考えられている。Ti (IV) を添加して生成した粒子は、 α -FeOOH 結晶を Ti (IV) を含む超微粒子の層が覆っている二重構造をもつことがわかった²⁴⁾。このような構造は、他の鉄酸化物粒子では見られない。

Fe₃O₄ 微粒子は空気中では不安定で酸化され、表面から γ -Fe₂O₃ に変わるので、純粋な微粒子が得られない。しかし、Ni (II)、Co (II) などを添加して合成すると耐酸化性の粒子が得られる。図8は Co (II) 添加 Fe₃O₄ 粒子の空気中で測定した TG 曲線である^{25,26)}。Co/Fe $\geq$ 0.05 (原子比) では、酸化による質量増加 (5.3 ~ 8.5mass%) が 300℃ 以上で起こる。破線は市販 Fe₃O₄ の TG で、2mass% の質量増を示す。Fe₃O₄ の酸化による質量増加量の理論値は 3.5mass% であり、Co (II) 添加粒子の質量減はこれよりかなり大きい。このことは、粒子中に Fe (II) が多く含まれていることを示す。このように、耐酸化性の発現は、粒子表面が緻密な Co (II) の酸化物がフェライトで覆われているためと思われる。な

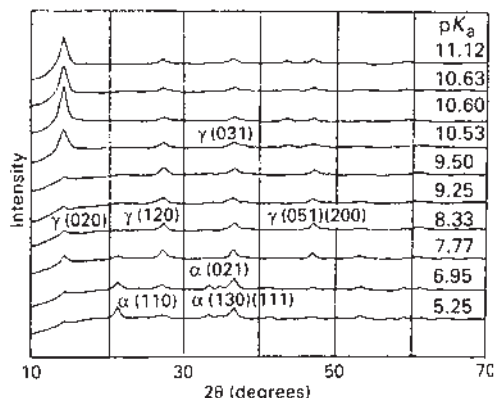


図7 pKaの異なるアミン存在下で生成した γ -FeOOHのXRDパターン

お、過剰な Fe (II) は Fe₃O₄ 結晶の B サイトの Fe (III) の一部と置き換わっていることが、メスバウアー分光によって確かめられた。耐酸化性 Fe₃O₄ 粒子の最大電導度は $1.0 \times 10^{-2} \text{Scm}^{-1}$ で、単結晶の文献値 $3 \times 10^2 \text{Scm}^{-1}$ より小さいが、市販 Fe₃O₄ の $8.3 \times 10^{-6} \text{Scm}^{-1}$ よりもかなり大きい。微粒子間の接触抵抗を考えると、金属添加 Fe₃O₄ 粒子はかなり大きい電導度を示すと言える。

金属酸化物粒子の一般的な調製法として金属塩水溶液の加水分解がある。この方法は汎用性が高く比較的簡単な方法であるが、微細なナノ粒子の調製には適さない。分離、洗浄、乾燥時に粒子成長が起こるためである。これを防ぐため、いろいろなマトリックス中や、添加剤を加えて調製が行われる。しかし、不純物の残存が問題となる。そこで、粒子成長をできるだけ防ぐ方法として、液体窒素による凍結法がある。加水分解で生成したゲル状沈殿を直ちに液体窒素を注ぎ凍結させる。これにより、粒子成長を止めるばかりでなく、解凍後の粒子の分離・洗浄が容易になる。この方法で調製した Fe-Ti 複合物ナノ粒子について紹介する²⁷⁾。Fe (III) と Ti (IV) の硫酸塩の水溶液に、アンモニア水を加えて生成した沈殿を液体窒素で凍結して得られる粒子は、3-4nm のナノ粒子である。この粒子の XRD パターンには $d = 0.15$ と 0.26nm に二つのブロードなピークを示す。このピークは4つの正八面体がシート状に綾で繋がった状態 (図2参照) に相当する。また、この結晶は 2-line ferrihydrite と呼ばれる。一般に、Fe (OH)₃ とされる非晶質物質はこのような構造をしている場合が多く、自然界でもよく見られる。これらのナ

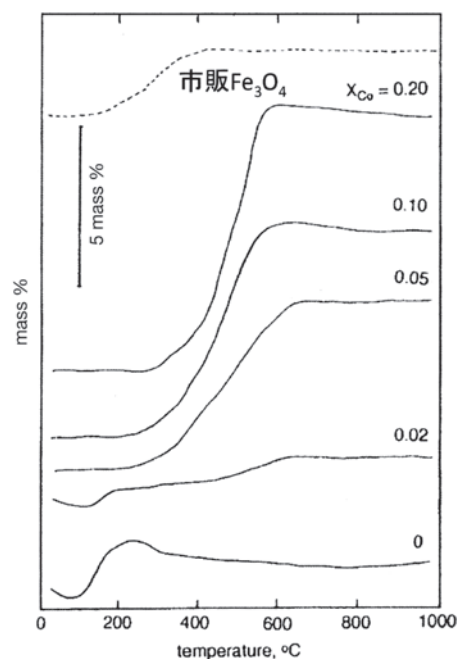


図8 Co (II) 添加 Fe₃O₄ 粒子の空気中での TG 曲線
点線は市販 Fe₃O₄ 粒子である

ノ粒子のメスバウアースペクトルは、図9のようになる。Ti (IV) を含まない添加粒子では、77Kまではdoublet吸収帯が現れ、およそ10nm以下のナノ粒子で見られる超常磁性を示す。30K以下では、sextet帯が現れる。Ti (IV) 量が多くなるにつれ、sextet帯が現れる温度が低下し、10Kでもdoublet帯のみになる。これは、磁気ドメインの微細化かTiとFeの磁気相互作用によるものと考えられ、均一な複合酸化粒子が生成することがわかる。

4.3 マイクロ孔ヘマトイト粒子

ヘマトイト (α -Fe₂O₃) 粒子は顔料として広く利用されている。これまで、様々な形態をした粒子が合成され、その単分散化も行われている。詳しいことは、文献^{15,28)}を参照して頂くことにして、ここでは、多孔性 α -Fe₂O₃粒子の調製とその吸着機能を紹介する。FeOOH類を加熱すると、200–300℃で脱水し α -Fe₂O₃粒子に転移する²⁹⁾。水が脱離する際にできる細孔は、2nm以下のスリット状細孔で、かなり均一な孔径を持つ。しかし、得られる α -Fe₂O₃粒子は、元のFeOOH粒子の形態が保持されるため針状、板状粒子になり易く、多孔性度(細孔表面積/外表面積)が低い。そこで、多孔性度を上げるため嵩張った14面体 δ -FeOOH粒子を合成し加熱処理したところ、およそ0.8nmの均一なスリット状細孔が発達した14面体 α -Fe₂O₃粒子(図10)が得られた²⁹⁻³¹⁾。この粒子は優れた選択吸着性を示した。他の金属イオンを添加することにより、磁性をもたせ、磁気移動、固定が可能な吸着剤、触媒などに利用できる³²⁾。

5 磁性ナノ粒子の利用

鉄酸化物は磁気記録用粉体や磁石原料として有用であるが、最近では外部磁場による制御が可能であるため、薬物送達システム(drug delivery system)、フォトニック結晶などの応用が検討されている。

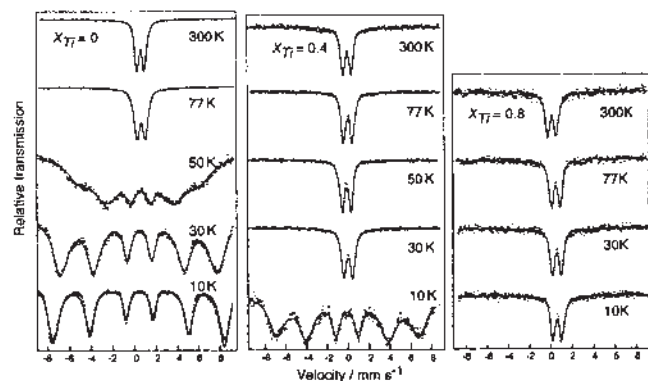


図9 Ti (IV) 添加非晶質酸化鉄粒子のメスバウアースペクトル
 X_{Ti} は原子比 Ti / (Fe+Ti) である

5.1 MRI造影剤

医療に大きな進歩をもたらしたイメージング法の一つに磁気共鳴映像法(Magnetic Resonance Imaging, MRI)がある。磁性ナノ粒子は外部磁場により磁化され誘導磁場生じ、粒子周囲の水分子のプロトンのスピンスピン緩和時間を短くし、その結果MR像を暗くするため、造影剤として働く。微細なナノ粒子はタンパク質などの生体基本物質とほぼ同じサイズであり、生理活性な分子と組み合わせることにより生体分子の反応すなわち生化学反応を分子レベルで調べることができる分子認識MRIに使用できる。このためには、生体親和性があり、コロイド分散安定性が高く、超常磁性と高い飽和磁化をもつ微細な単分散粒子が求められている。このためには粒子合成法の改善と表面改質が必要である^{33,34)}。

5.2 フォトニック結晶

シリカなどの単分散球形粒子のゾルを脱塩すると、粒子間に静電的斥力が働き、3次元配列する。この状態はコロイド結晶と呼ばれ、微粒子は無色であっても、結晶構造の周期の2倍程度の波長の光を強くブラッグ回折するため玉虫色の発色を示す。このコロイド結晶は人口オパールなどの装飾品として利用されている。これをフォトニック結晶と呼び、圧力、電場などの外部場によって粒子間距離が変わり発光色の波長が変化するため、光学素子として注目されている^{35,36)}。約10nmのFe₃O₄粒子を核としたポリアクリル酸またはシリカの単分散球形粒子は磁場応答性のフォトニック結晶になり、“rainbow rust”と呼ばれている³⁷⁾。アクリル酸粒子表面の電荷による反発とFe₃O₄核の引力のバランスで粒子間距離が一定になっている。磁場の強さを変えるとFe₃O₄核の引力が変化するため、粒子間距離が変化し紫色から赤色まで同調可能である。フラットパネルディスプレイへの応用が期待される。

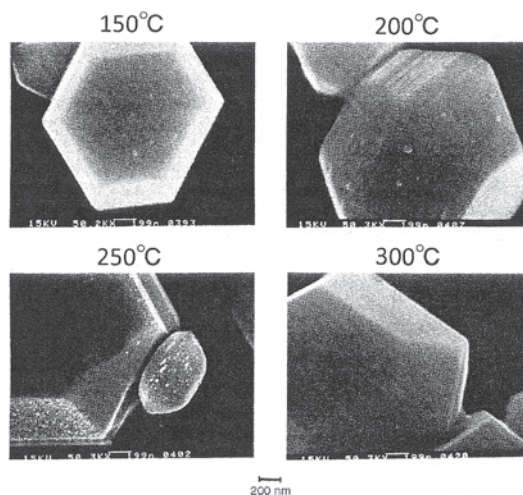


図10 δ -FeOOH粒子から得られたマイクロ孔 α -Fe₂O₃粒子のSEM写真

6 おわりに

鉄酸化物は自然界に多く存在し、他の重金属酸化物と異なり人体に対する害は殆どなく、安心して使える数少ない環境調和型材料である。今後も新しい機能を持つ鉄酸化物粒子が開発され、電子工学、医療などへの応用がさらに広がるものと思われる。

参考文献

- 1) R.M.Cornell and U.Schwertmann : The Iron Oxides ; Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses, VCH, Weiheim, (1996)
- 2) U.Schwertmann and R.M.Cornell : Iron Oxides in the Laboratory ; Preparation and Characterization, VCH, Weiheim, (1991)
- 3) A.L.Mackay : Reactivity of Solids, ed.by J.H.de Boer, Elsevier, (1961), 571.
- 4) 石川達雄 : 材料と環境, 46 (1997), 411.
- 5) J.-P.Jolivet : Metal Oxide Chemistry and Synthesis, Wiley & Sons, New York, (2000)
- 6) 勝木宏昭, 金子健二 : 化学と工業, 61 (2008), 1142.
- 7) J.H.A.van der Woude, P.Verhees and P.L.de Bruyn : Colloids Surfaces, 8 (1983), 79.
- 8) E.R.Nightingale Jr.and R.E.Benck : Anal.Chem., 32 (1960), 566.
- 9) T.Ishikawa and K.Inouye : Bull.Chem.Soc.Jpn., 48 (1975), 1580.
- 10) O.Baudish and W.H.Albrecht : J.Amer.Chem.Soc., 54 (1932), 943.
- 11) T.Ishikawa, W.Y.Cai and K.Kandori : J.Chem.Soc. Faraday Trans., 88 (1992), 1173.
- 12) M.Kiyama : Bull.Chem.Soc.Jpn., 47 (1974), 1646.
- 13) E.Matijevic and P.Schneider : J.Colloid Interface Sci., 63 (1978), 509.
- 14) K.Kandori, Y.Kawashima and T.Ishikawa : J.Chem. Soc.Faraday Trans., 87 (1991), 2241.
- 15) T.Sugimoto : Monodispersed Particles, Elsevier, Amsterdam, (2001)
- 16) T.Ishikawa, S.Kataoka and K.Kandori : J.Mater.Sci., 28 (1993), 2693.
- 17) T.Ishikawa, T.Takeda and K.Kandori : J.Mater.Sci., 27 (1992), 4531.
- 18) T.Ishikawa, H.Nishimori, A.Yasukawa and K.Kandori : J.Mater.Sci.Lett., 12 (1993), 1359.
- 19) K.Kandori, S.Uchida, S.Kataoka and T.Ishikawa : J.Mater.Sci., 27 (1992), 719.
- 20) K.Kandori, M.Fukuoka and T.Ishikawa : J.Mater. Sci., 26 (1991), 3313.
- 21) T.Ishikawa, H.Nishimori, I.Abe and K.Kandori, Colloid Surfaces, 71 (1993), 141.
- 22) T.Ishikawa, A.Nagashima and K.Kandori : J.Mater. Sci., 26 (1991), 6231.
- 23) K.Inouye, S.Ishii, K.Kaneko and T.Ishikawa : Z.anorg.allg.Chem., 319 (1972), 86.
- 24) T.Ishikawa, H.Yamashita, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and F.Yuse : J.Mater.Chem., 10 (2000), 543.
- 25) T.Ishikawa, H.Nakazaki, A.Yasukawa, K.Kandori and M.Seto : Mater.Res.Bull., 33 (1998), 1609.
- 26) T.Ishikawa, H.Nakazaki, A.Yasukawa, K.Kandori and M.Seto : Corrosion Sci., 41 (1999), 1665.
- 27) T.Ishikawa, T.Ueno, A.Yasukawa, K.Kandori, T.Nakayama and T.Tsubota : J.Mater.Chem., 12 (2002), 2416.
- 28) K.Kandori : Encyclopedia of Surface and Colloid Science, ed.by A.Hubbert, Marcel Dekker, New York, (2002), 2905.
- 29) T.Ishikawa and K.Inouye : Bull.Chem.Soc.Jpn., 45 (1972), 2350.
- 30) T.Ishikawa, W.Y.Cai and K.Kandori : Langmuir, 9 (1993), 1125.
- 31) T.Ishikawa : Fine Particles Science and Technology, ed.by E.Pelizzetti, Kluwer Academic Publishers, Netherlands, (1996), 171.
- 32) T.Ishikawa, W.Sakata, A.Yasukawa and K.Kandori : Colloids Surfaces, 136 (1998), 183.
- 33) 丸山厚 監訳 : ナノバイオテクノロジー, NTS, 17 章, (2008), 286.
- 34) A.K.Gupta and M.Gupta : Biomaterials, 26 (2005), 3395.
- 35) J.Joannopoulos, R.Meade and J.Winn : Photonic Crystals, Princeton University Press, Princeton, NJ, (1995)
- 36) K.Sakoda : Optical Properties of Photonic Crystals, 2nd ed., Springer Series in Optical Science, Springer, New York (2005)
- 37) P.Rigby : Materials Today, 10 (2007), 13.

(2009年1月13日受付)