

アミンを反応溶媒とする

強磁性ナノ粒子表面での疎水性シリカシェル層の形成

Formation of hydrophobic silica shell on the surface of ferromagnetic nanoparticles in amine as reaction solvent

山内 紀子・車田 研一

福島工業高等専門学校物質工学科

Noriko Yamauchi and Ken-ichi Kurumada

Fukushima National College of Technology, Department of Chemistry and Biochemistry

(2013年9月17日受理)

An efficient method to form a nanometer-thick shell of organic silica enveloping a magnetite nanoparticle with the diameter of approximately 10 nm is addressed. The shell was found spontaneously formed dispersed in diethylamine, which worked as Lewis-basic catalyst for the polycondensation of silanol or hydroxyl groups. The transition of the coated magnetite to hematite due to further oxidation could be prevented even after being heated at 400 °C for an hour in air. Oxygen did not permeate into the shell as evidenced by the absence of micropores as revealed from the adsorption behavior of nitrogen at 77K.

Key words: magnetite nanoparticle, organic silica, nanometer-thick shell, diethylamine

1. はじめに

外部磁場応答性をもつ代表的なナノ粒子であるマグネタイト (Fe_3O_4) ナノ粒子は、酸化されてヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) に転移すると、磁場応答性を失う。また、マグネタイトナノ粒子を有機溶媒中や樹脂中へ分散させる場合には、粒子表面を疎水化することが必要になる。本研究では、疎水性官能基をもつシランカップリング剤を用い、マグネタイトナノ粒子の表面に可能なかぎり薄い疎水性の有機シリカシェルを自発形成させる手法を検討した。有機シリカシェルの形成により、粒子表面に疎水基が導入できるとともに、酸化によるマグネタイトの磁気特性の消失を抑制できると考えられる。

シランカップリング剤の一般的な構造を Fig.1 に示す。シランカップリング剤は、ケイ素を介してアルコキシ基 (通常、メトキシ基またはエトキシ基) と有機鎖をもつ。アルコキシ基は加水分解によりヒドロキシ基となり、これがマグネタイトナノ粒子表面のヒドロキシ基と脱水縮合反応することによって、シランカップリング剤由来の有機鎖 (疎水基)

をナノ粒子表面に導入できる。ここで、Fig.1に示す三官能性シランカップリング剤を用いた場合、シランカップリング剤間での脱水縮合反応も起こり、粒子表面上に結合したシランカップリング剤は疎水性の有機シリカシェル層となると考えられる。

シランカップリング剤の加水分解・脱水縮合反応は、一般的に水溶媒中やエタノール溶媒中で行われることが多く、アルコキシ基の加水分解を促進させるために、アンモニアなどの塩基性触媒が添加されることも多い。これまで、シランカップリング剤を用いてナノ粒子表面を改質した研究は多く報告されている¹⁾⁻¹¹⁾。Liら¹⁾は、塩基性触媒としてアンモニ

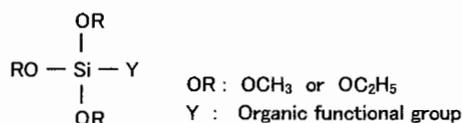


Fig.1 Chemical structure of trifunctional silane coupling agent.

アを添加したエタノール溶媒中で、マグネタイトナノ粒子表面にシランカップリング剤からなるナノスケールの厚さのシェルを形成した。シランカップリング剤としては、有機鎖の末端にアミノ基をもつアミノプロピルトリメトキシシランを用いた。アミノプロピルトリメトキシシランからなるシェルの形成によって、粒子表面にアミノ基が導入できるとともに、加熱によるマグネタイト (Fe_3O_4) からヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) への相転移をある程度抑制できることを示した。

著者らも²⁾、シランカップリング剤としてフェニルトリエトキシシラン等を用いてマグネタイトナノ粒子の表面処理をすることにより、粒子表面が疎水化され、メチルイソブチルケトン中やトルエン中での粒子の分散安定性が向上することを報告している。ここで、本研究の特徴は、シランカップリング反応の溶媒としてジエチルアミンを用いたことにある。シランカップリング剤によるシェル形成前のマグネタイトナノ粒子は表面に親水性のヒドロキシ基を持つため、水やエタノールに分散する。しかし、フェニル基やアルキル基のような無極性官能基を有するシランカップリング剤を用いた場合、粒子表面のヒドロキシ基がシランカップリング剤と縮合し、粒子表面にシランカップリング剤由来の疎水基が導入されていくにつれ、水中やエタノール中での粒子の分散安定性は低下していくと考えられる。個々のナノ粒子表面への有機シリカシェル形成のためには、有機シリカシェル形成の途中およびシェル形成後においても、粒子の分散安定性が維持されるような反応溶媒の選定が必須である。そこで、反応溶媒として水やエタノールよりも極性が低く、なおかつルイス塩基性触媒としての作用も兼ね具えたジエチルアミンを用いた。さらにジエチルアミンは、シランカップリング剤の加水分解に必要な水と相溶であり、表面改質前のマグネタイトナノ粒子も分散できるため、本反応の溶媒として適切であると考えた。

今回は、シランカップリング剤としてヘキサルトリメトキシシラン (HTMS) を用い、ジエチルアミン中でのマグネタイトナノ粒子表面への有機シリカシェル層の形成を試みた。HTMS の構造式を Fig.2

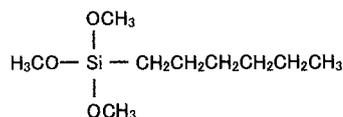


Fig.2 Chemical formula of hexyltrimethoxysilane (HTMS).

に示す。HTMS 処理によるマグネタイトナノ粒子の疎水化の程度を評価するとともに、有機シリカシェル層によるマグネタイトの加熱下での酸化耐性の変化を検討した。

2. 実験

2.1 マグネタイトナノ粒子懸濁液の作製

マグネタイトナノ粒子の作製には共沈法を用いた¹²⁾。マグネタイトナノ粒子の原料物質となるFe源には、塩化鉄 (II) (FeCl_2 , 高純度化学研究所, 純度99.9%), および塩化鉄 (III) 無水 (FeCl_3 , 和光純薬工業株式会社) を使用した。2.52 gの FeCl_2 と6.48 gの FeCl_3 (Fe^{2+} と Fe^{3+} のモル比1:2) に、蒸留水200 mlと1 Mアンモニア水 (関東化学株式会社) を160 ml加えて混合し、マグネタイトナノ粒子を形成した。

2.2 マグネタイトナノ粒子表面への疎水性シリカシェルの形成

分散媒を蒸留水へ置換した後のマグネタイトナノ粒子懸濁液の下部に磁石を置き粒子を沈降させ、上澄みを除いてマグネタイトペーストとした。ジエチルアミン (和光純薬工業株式会社) 150 gにマグネタイトペースト (マグネタイト:水の重量比 = 1:4) 6 gを加え、15分間超音波で分散させた。つづいてヘキサルトリメトキシシラン (HTMS, 信越シリコーン (KBM-3063)) を3 g添加して30分間超音波で分散後した後、24時間振とうした。遠心分離により溶媒を除去した後、メチルイソブチルケトン、ついでエタノールで洗浄し、乾燥させて粉末試料を得た。なお、HTMSの加水分解に必要な水は、マグネタイトペースト中に含まれる量で充分であることから、別途添加していない。

2.3 評価方法

マグネタイトナノ粒子および HTMS 処理後のマグネタイトナノ粒子の観察には、透過電子顕微鏡 (TEM) (日立, HF-2000) を用いた。また、粉末試料塗布層に対する水の接触角を測定した。粉末試料の巨視的な強磁性の保護は永久磁石を用いて確認した。マグネタイトナノ粒子の磁場応答性は、粉末試料の永久磁石への反応性によって評価した。さらに、X 線回折 (XRD) (島津製作所, XRD-6000) を用いて、結晶構造を特定した。HTMS 処理後のマグネタイトナノ粒子の表面状態は、自動比表面積/細孔分布測定装置 (日本バル, BELSORP-miniII) を用いた窒素ガス吸脱着法 (77K) によって評価した。

3. 結果と考察

マグネタイトナノ粒子の TEM 像, HTMS 処理後のマグネタイトナノ粒子の TEM 像を, それぞれ Fig.3(a), 3(b)に示す。マグネタイトナノ粒子は, 等方的で不定形な形態をしており, 平均粒径は 10 nm 程度であった。HTMS 処理後の TEM 像からも, 粒径 10 nm 程度のマグネタイトナノ粒子が観察された。TEM 像から HTMS 由来の有機シリカシェルをはっきりと確認することはできなかったが, 後述する他の評価方法による結果から, マグネタイトナノ粒子表面には有機シリカシェルが形成されていることが示された。なお, TEM 像より観察されるマグネタイトナノ粒子の形態および粒子間隔が HTMS 処理前後で変わらないことより, 有機シリカシェルの厚みは, マグネタイトナノ粒子の粒径 10 nm と比べてはるかに小さいと考えられる。

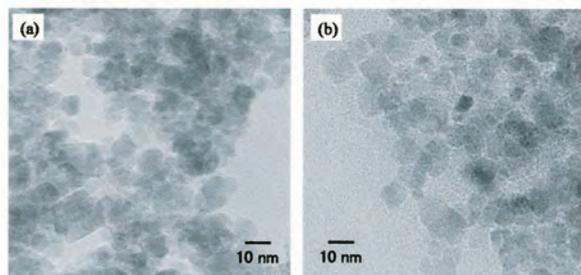


Fig.3 TEM images of (a) as-prepared magnetite nanoparticle and (b) magnetite nanoparticle surface-modified with HTMS.

Fig.4 に, HTMS 処理後のマグネタイトナノ粒子の粉末試料塗布層に対する水滴の側面像を示す。接触角が 90°近いことから, HTMS 処理マグネタイトナノ粒子の表面は疎水的であることがわかる。なお, HTMS 処理をしていないマグネタイトナノ粒子を用いて同様の実験を行ったところ, 粉末試料塗布層中に水が即時に浸み込むほど親水的であったため, 接触角を測定できなかった。HTMS 処理をすることにより, 親水性表面をもつマグネタイトナノ粒子が疎水化されたことがわかった。

つづいて, HTMS 処理後のマグネタイトナノ粒子の酸化耐性への影響を検討した。Fig.5 に, 空気中で 400°C, 1 時間加熱した後の粉末試料 ((a) HTMS 処理前, (b) HTMS 処理後) に磁石を近づけたときの様子を示す。HTMS 処理前の試料は磁石にまったく応答しない。対照的に, HTMS 処理後の試料は, 磁石によってガラス瓶の壁に引き寄せられた。



Fig.4 Sideways view of a water droplet on the densely smeared layer of the magnetite nanoparticle surface-modified with HTMS.

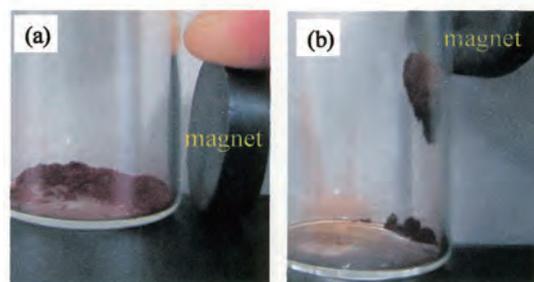


Fig.5 Samples after heating of (a) non-treated iron oxide powder after being heated for an hour at 400 °C in air and (b) surface-treated sample with HTMS after the heat treatment at the same condition as the above.

Fig.6 に、HTMS 処理前 ((a) 加熱前, (b) 加熱後), HTMS 処理後 ((c) 加熱前, (d) 加熱後) の粉末試料の XRD パターンを示す。加熱条件は、いずれも空气中で 400°C, 1 時間とした。HTMS による表面処理を施さない場合, 400°C で 1 時間, 空气中で加熱することにより, マグネタイト (Fe_3O_4) はヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) へ完全に転移した (a→b)。対照的に, 表面処理を施した場合はマグネタイトの結晶構造は保持された (c→d)。このことは, マグネタイトナノ粒子表面に酸素分子が透過しないほど緻密な有機シリカシェルが形成されたことを示唆する。

Fig.7 に、HTMS 処理マグネタイトナノ粒子 (加熱前) の窒素吸着等温線を示す。低相対圧領域での吸着のふるまいから、HTMS 処理マグネタイトナノ粒子の表面には細孔 (マイクロ孔) がなく、緻密であることがわかる。BET 比表面積より求めた換算粒径は、20 nm 程度となった。これは、TEM 像中のマグネタイトナノ粒子の粒径よりわずかに大きい値であることから、マグネタイトナノ粒子表面でのナノスケールのシェルの形成を示唆する。さらに、吸着 - 脱着ヒステリシスがみられることから、この試

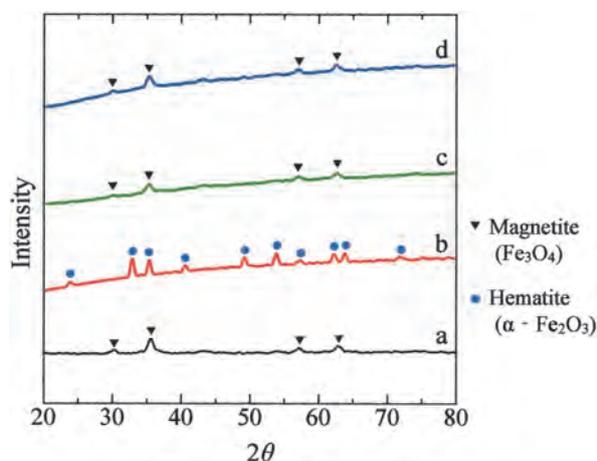


Fig.6 XRD patterns for samples of (a) as-prepared iron oxide nanoparticle before heat-treatment in air at 400 °C for an hour, (b) iron oxide nanoparticle after the heat-treatment, (c) iron oxide nanoparticle surface-modified with HTMS before the heat-treatment and (d) iron oxide nanoparticle surface-modified with HTMS after the heat-treatment.

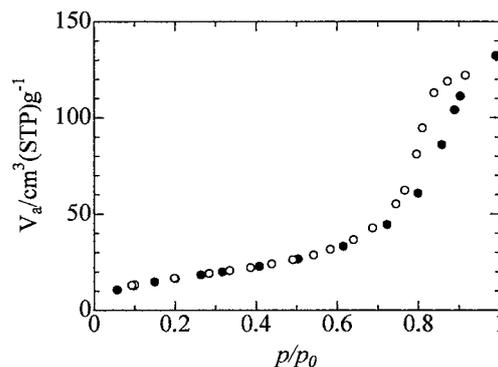


Fig.7 Nitrogen adsorption / desorption isotherm of the magnetite nanoparticle surface-modified with HTMS at 77K.

料にメソ孔があることがわかる。このメソ孔は、ナノ粒子間の空隙に対応すると考えられることから、個々のマグネタイトナノ粒子の表面に、ナノスケールの有機シリカシェル層が形成されていることがわかった。また、マイクロ孔がない有機シリカシェルが酸素を遮蔽するため、それが内包するマグネタイトナノ粒子の酸化によるヘマタイトへの転移が妨げられると推測される。

4. まとめ

ジエチルアミン中でシランカップリング反応を行うことにより、強磁性ナノ粒子 (マグネタイトナノ粒子) の表面に、ナノスケールの厚さの有機シリカシェルを形成することができた。有機シリカシェルで被覆されたマグネタイトナノ粒子 (の粉末試料) に対する水の接触角が 90° 近くあることから、粒子表面が疎水化されたことが示された。さらに、有機シリカシェルは、マグネタイトのヘマタイトへの転化による強磁性の消失を妨げることがわかった。

謝 辞

本研究は2011-2013年度科研費若手研究 (B) (23760652) の助成を受けたものである。実験に際し多大な援助を賜った東北大学大学院工学研究科 今野幹男教授, 長尾大輔准教授に深謝する。

文 献

- 1) Y.-S. Li, J. S. Church and A. L. Woodhead : *J. Mag. Mater.*, 324, 1543 (2012)
- 2) 山内紀子, 武藤美樹, 車田研一 : 福島工業高等専門学校研究紀要, 53, 23 (2012)
- 3) M. Iijima, M. Tsukada and H. Kamiya : *J. Colloid Interface Sci.*, 305, 315 (2007)
- 4) M. Sabzi, S. M. Mirabedini, J. Zohuriaan-Mehr and M. Atai : *Prog. Org. Coat.*, 65, 222 (2009)
- 5) X. Liu, J. Xing, Y. Guan, G. Shan and H. Liu : *Colloids Surf. A*, 238, 127 (2004)
- 6) Z. Zhang, A. E. Berns, S. Willbold and J. Buitenhuis : *J. Colloid Interface Sci.*, 310, 446 (2007)
- 7) A. A. Atia, A. M. Donia and W. A. Al-Amrani : *Chemical Engineering Journal*, 150, 55 (2009)
- 8) N. Yamauchi, D. Nagao and M. Konno : *colloid Polym. Sci.*, 288, 55 (2010)
- 9) M. Najafi, Y. Yousefi and A. A. Rafati : *Sep. Purif. Technol.*, 85, 193 (2012)
- 10) P. Yang, A. Zhang, M. Ando and N. Murase : *Colloids Surf. A*, 397, 92 (2012)
- 11) J. Zhao, M. Milanova, M. M. C. G. Warmoeskerken and V. Dutschk : *Colloids Surf. A*, 413, 273 (2012)
- 12) R. Massart: *IEEE Trans. Magn.*, MAG-17, 1247 (1981)