

板状ビスマスナノ粒子を分散させた PMMA 複合体の強磁場下での作製 Preparation of bismuth nano-plates dispersed PMMA composite under high magnetic field

産総研 北村直之, 福味幸平
東北大・金研 高橋弘紀, 茂木 巖, 淡路 智, 渡辺和雄
N. Kitamura¹, K. Fukumi¹, K. Takahashi², I. Mogi², S. Awaji², K. Watanabe²
¹National Institute of Advanced Industrial Science and Technology
²Institute for Materials Research, Tohoku University

1. はじめに

近年、高分子やカーボンナノチューブなどの大きな磁気異方性を有する物質の磁気配向現象が盛んに研究されている[1-2]。磁気異方性を有する導電性粒子を母材中で配向・固定させることができれば、電気的・光学的異方性を利用した光学素子、磁気センサー、導電膜などへの展開が期待できる。磁気異方性を有する粒子の中でも、金属ビスマスは大きな磁気異方性を有する金属であり、近年、ナノ粒子やナノリボンなど多彩な形状の粒子が作製されている[3]。我々は、ナノリボン等の作製に成功している Wang らの polyol 合成[3]を参考にして、球状や板状ナノ粒子の合成に成功した。しかしながら、このようなビスマスナノ粒子は結晶状態であることが確認されているものの、その磁気特性が報告されていない。数 100nm オーダーのビスマス粒子であれば、室温中において数 T の磁場下で配向状態が観測されると考えられる[4]。本研究では、板状ビスマスナノ粒子を PMMA 中に分散固化した複合体を強磁場中で作製し、X 線回折による配向挙動を観察した。

2. 実験方法

ビスマスナノ粒子は、Wang らの合成方法と同様に塩化ビスマス(BiCl_3)をエチレングリコール中で加熱することにより作製した。テンプレートにはポリビニルピロリドン(PVP)を用いた。添加剤を調整することによって、Fig.1 の SEM 写真に見られるような六角形に近い板状ナノプレートを 90% 程度の収率で得ることができた。粒子サイズは約 900nm 厚さ 50nm 程度であることが分かった。結

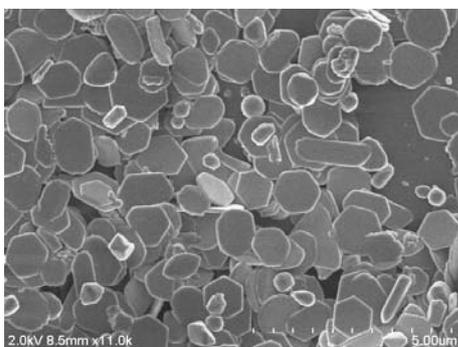


Fig.1 High resolution SEM images of bismuth nano-plates having a hexagonal-shape, which were prepared by the polyol process described in ref. 3.

晶性についての確認は行っていないが、配向時の XRD ピーク強度変化の様子から単結晶であると考えている。

約 1.5mg のナノプレートを過酸化ベンゾイルで一部を重合させたメタクリル酸メチルのモノマー-ポリマーシロップ 2ml 中に超音波を用いて分散させた。磁場印加中にナノプレートが沈殿しない粘度になるよう重合度の割合を調整した。Fig.2 に示すように、ガラス瓶に密封した液はマグネット(6T-CSM)に設置された恒温槽中に設置

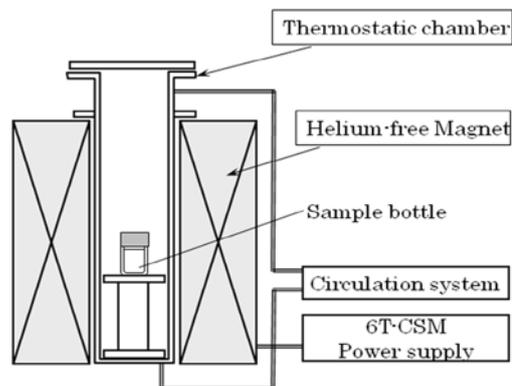


Fig.2 Schematic diagram of preparation of bismuth nano-plates/PMMA composite under high magnetic field.

し、60°Cで 8~10 時間保持して完全に重合させた。5T までの磁場を鉛直上方に印加し、いくつかの磁場下で複合体を作製した。作製した複合体中の板状ビスマスナノ粒子の配向状態は、X 線回折装置 (Rigaku, Ultima IV: 40kV-40mA, Cu-K α)を用いて観察した。ガラス瓶中で固化された複合体は円柱状であり、軸方向が磁場印加方向となる。軸方向に試料を切断し、X 線入射方向が軸と垂直になる配置で回折パターンを取った。

3. 実験結果と考察

Fig.3 に 5T で作製したビスマスナノ粒子を含まない PMMA 母体を、磁場印加方向(円柱軸方向)に対して平行および垂直の方向に切断した試料の XRD パターンを示す。小角側から続く非晶質特有の幅広いパターンであるが、ポリマー鎖の磁場配向と考えられる構造の異方性が観察された。複合体においても同様のポリマ

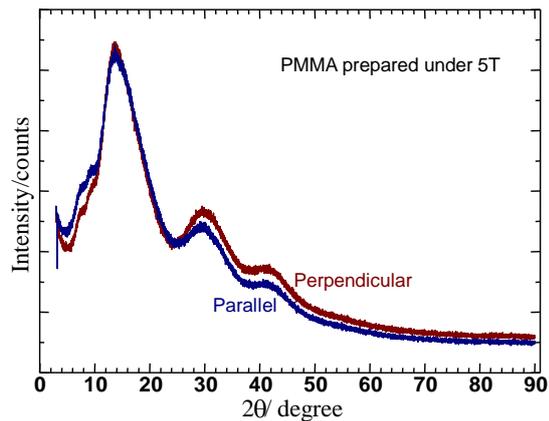


Fig.3 XRD patterns of the PMMA sample polymerized under 5T. Parallel and perpendicular mean the direction of applied magnetic field against sample surface.

一の配向があると考えられるため、複合体と PMMA 母体の回折パターンとの差を取った。Fig.4 に 5T までの磁場で作製した板状ビスマスナノ粒子/PMMA 複合体の回折パターンを示す。図中に示すように、すべての回折ピークがウルツ鉱型ビスマス結晶のピークに帰属された。(110), (214)および(220)のピーク強度は印加磁場の増加とともに大きくなる傾向にあった。それ以外のピーク強度はおおむね減少する傾向にあった。

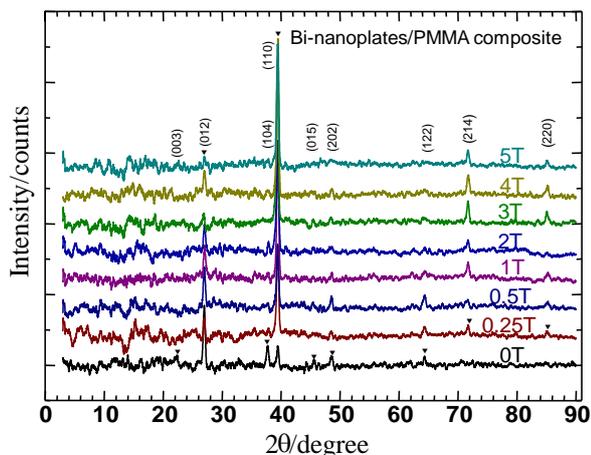


Fig.4 XRD patterns of bismuth nano-plates/PMMA composites prepared under several magnetic fields. Cylindrical sample was cut along the direction of applied field. The measurement was performed in the geometric arrangement that the direction of x-ray beam is perpendicular to the cylindrical axis of sample.

(012), (104), (110)および(214)のピークは比較的ピークが明瞭であったので、ピーク強度の磁場依存性を調べた。Fig.5 にその結果を示す。どのピーク強度も約 2T でほぼ一定になる挙動を示した。強度のばらつきは重合時に一部発泡したことによる擾乱が原因と考えられた。今後は擾乱の少ない作製方法の工夫が必要となる。昨年の球状ナノ粒子の結果[5]と比較すると異方性磁化率は 10^{-5} のオーダーと予想される。

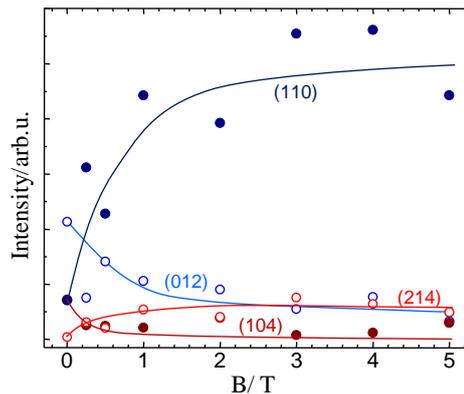


Fig.5 Dependence of the intensity of (012), (104), (110) and (214) peaks on applied magnetic field.

4. まとめ

板状ビスマスナノ粒子を分散させた PMMA 複合体を強磁場で作製した。XRD パターンの(110), (012), (104)や(214)のピーク強度は概ね 2T 程度で飽和していることが分かった。粒子質量は昨年度報告した球状ナノ粒子とほぼ同等であるが、飽和する磁場が若干小さい可能性がある。今後、昨年度行った X 線回折のその場観察も用いて、ナノプレートの異方性磁化率を正確に解析する予定である。

参考文献

- [1] M. Fujiwara et al., J. Phys. Chem. B, **103** (1999) 2627.
- [2] S. Mamada et al., Polymer Prep. Jpn., **51** (2002) 726.
- [3] Y. Wang and K. S. Kim, Nanotechnology **19** (2008) 265303.
- [4] T. Kohama and K. Iwai, J. Phys.: Conf. Ser. **156** (2009) 012003.
- [5] 北村他、2010 年度 (H22 年度) 年次報告書