

板状ヘマタイト粒子分散系の光反射特性に対する粒子径効果の比較

渡邊真由*・金原舜*・青島政之*

(2020年8月31日受理)

Comparison of Particle Size Effect on Light Reflection Properties of Platelet Hematite Particles Dispersion System

Mayu WATANABE*, Shun KINBARA* and Masayuki AOSHIMA*

(Accepted August 31, 2020)

1. はじめに

マグネタイト (Fe_3O_4) やマグヘマイト ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) などの強磁性コロイド粒子は一度凝集すると再分散しづらい。そのため、強磁性ナノ粒子表面を界面活性剤層で保護して安定性を高めた磁性流体がよく知られている。一方、ヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) のナノ粒子は磁氣的相互作用が弱いため特別な表面被覆処理を行わずして良好な分散安定性を有する。その代わりに、外部磁場にはほとんど応答できない。しかしながら、粒子径を約 $1\ \mu\text{m}$ 程度に近づけると、粒子の持つ磁化が十分大きくなるため、分散安定性を保ったまま外部磁場に対して応答可能となる (尾崎 1996)。

ヘマタイト粒子はその合成方法により、球状、棒状、キューブ状、ピーナッツ状、板状など様々な形態の制御が可能である (Waseda and Muramatsu 2004)。この粒子形態により、粒子分散系には異なる特徴が表れる。例えば、棒状、あるいはキューブ状ヘマタイト粒子は磁場をかけると自発的に規則的構造をもった緩い凝集体を形成する (青島ら 2010)。一方、板状ヘマタイト粒子は約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の直径を持つ平坦面を有するため、白色光を反射する特性を示す。また、面内方向に磁気モーメントを有するため、外部磁場により粒子は配向する。ところが、約 $100\ \text{nm}$ の程度の厚さしかもたないで粒子が光の方向に配向すると、その光は散乱される (長島・青島 2019)。

国際純正・応用化学連合 (IUPAC) によれば、形状にかかわらず、粒子径 $1\sim 100\ \text{nm}$ の粒子はナノ粒子 (nano particle)、粒子径 $100\ \text{nm}\sim 1\ \mu\text{m}$ の粒子は微粒子 (fine particle) と定義される。さらに、ナノ粒子と微粒子を合わせてコロイド粒子 (colloidal particle)、コロイド粒子より大きい粒子 ($1\ \mu\text{m}$) は粗大粒子 (coarse particle) と呼ばれる (近藤・鈴木, 1994)。板状ヘマタイト粒子は、約 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の大きさの平坦面を見れば粗大粒子に、約数 $100\ \text{nm}$ の厚さ方向から見れば微粒子に見えるという特徴を持つ。

*茨城大学教育学部物理化学研究室 (〒310-8512 水戸市文京 2-1-1 ; Laboratory of Physical Chemistry, College of Education, Ibaraki University, Mito 310-8512 Japan).

コロイド粒子から光が散乱される現象をチンダル現象と呼び、散乱のしかたは粒子径に依存する。光の散乱には、大きく分けてレイリー散乱とミー散乱の2種類がある。光の波長に対して粒子径が十分小さいとき、波長の短い光のみが散乱される。一方、光の波長と粒子径が同程度の場合は、照射光は全方向に散乱される。光の波長よりも粒子径が大きくなると光は散乱されず、反射・屈折などの幾何光学に従う。

もし、この板状粒子の粒子径が可視光の波長に近づいたとしたら、光反射特性にはどのような影響が現れるのだろうか。そこで本研究では、板状ヘマタイト粒子の光反射特性と粒子径の関係を調べるため、可視光の波長により近い、約 $0.8 \sim 0.9 \mu\text{m}$ の板状ヘマタイト粒子を取り扱い、その光反射特性を明らかにすることを試みた。

2. 実験方法

2.1 板状ヘマタイト粒子の合成法

本研究における板状ヘマタイト粒子の合成手順（長島・青島 2019）は以下の通りである。試薬は、硝酸鉄（Ⅲ）九水和物（分子量 404 g/mol ）、メタけい酸ナトリウム九水和物（分子量 284.2 g/mol ）、水酸化ナトリウム（分子量 40 g/mol ）を使用した。硝酸鉄（Ⅲ）九水和物 4.04 g を全量が 10 mL になるよう蒸留水に溶かし、濃度を 1.0 M に調整した。次に、メタけい酸ナトリウム九水和物 2.84 g を全量が 100 mL になるよう蒸留水に溶かし、濃度を 0.1 M に調整した。最後に、水酸化ナトリウム 40 g を全量が 250 mL になるよう蒸留水に溶かし、濃度を 4.0 M に調整した。

次に、 4.0 M の水酸化ナトリウム水溶液 62.5 mL に 1.0 M の硝酸鉄（Ⅲ）水溶液 3.0 mL をマグネチック・スターラーで攪拌しながら、 3.0 mL メスピペットを用いて1秒に約1滴の速さでゆっくりと滴下した。10分間攪拌したのち、 0.1 M メタけい酸ナトリウム水溶液 30 mL をマグネチック・スターラーで攪拌しながら滴下した。蒸留水を足して全量を 100 mL にし、テフロン内筒型密閉容器（オートクレーブ、TAIATSU・TAF-SR type）に入れ、温度調節器（TGK・FHP 301-NPro）で $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、10時間熟成した。

2.2 大粒子の分級方法

次に、大粒子だけを濃縮するため以下の方法で分級する。温度が室温に下がるまで放冷したのち、上澄み液を除去し、沈降物を 200 mL トールピーカーに移した。全量が約 150 mL になるよう蒸留水を加え、超音波で3分間の処理を行い、粒子を再分散した。遠心分離機（KOKUSAN・H-19 α ）で 2500 rpm 、3分間処理をし、大きな板状粒子を沈降させた。次いで、上澄み液を除去し、沈降物を 200 mL トールピーカーに移し蒸留水を加えた。以上の粒子を再分散する操作と、遠心分離機により粒子を沈降させる操作を3回繰り返した。

さらに、今回はより丁寧に粒子径の異なる板状粒子を集めるために、以下に示す重力沈降法により、分散液に含まれる小さな粒子を取り除いた。沈降物を 200 mL トールピーカーに移し、全量が約 150 mL になるよう $\text{pH} = 10$ のアンモニア水を加え、超音波で3分間の処理を行い、粒子を再分散したのち、 200 mL のトールピーカーを約24時間静置した。このときアンモニア水を用いるのは、粒子同士の凝集及び粒子のガラスへの付着を防ぐためである。分散液が透明な層、不透明な層、沈

降物の3層に分かれたら、透明な層、不透明な層を除去する。沈降物を200 mLトルビーカーに移し、全量が約150 mLになるよう再びアンモニア水を加えた。以上の粒子を再分散する操作と、重力沈降により粒子を沈降させる操作を5回繰り返した。この際、粒子の沈降速度を見ながら、重力沈降の時間を徐々に短くしていった。最後に上澄み液を除去し、アンモニア水中に粒子を分散し、試料としてサンプル瓶に保存した。

2.3 小粒子の分級方法

粒子径が光反射特性に及ぼす影響を調べるために、2.2節で合成した粒子よりも粒子径の小さい粒子の分級を行い、両者の比較を試みた。

まず、試薬を混合し、2.1節で示した方法で200℃、6時間熟成した。この後、上澄み液を除去し、沈降物を100 mLトルビーカーに移し、超音波で5分間の処理を行い、粒子を再分散した。遠心分離機で2500 rpm、3分間処理をし、上澄み液を除去した。さらに、沈降物を100 mLトルビーカーに移し、pH=10のアンモニア水で全量を約100 mLにしたのち、超音波で5分間の処理を行い、粒子を再分散した。その後、遠心分離機で1000 rpm、3分間処理をし、大きな粒子を沈降させた。次いで、上澄み液を100 mLトルビーカーに移し、沈降粒子を取り除いた。以上の粒子を再分散する操作と、粒子を沈降させる操作を3回繰り返した。最後に、この上澄み液を100 mLトルビーカーに移し、超音波で5分間の処理を行い、粒子を再分散した。遠心分離機で2500 rpm、3分間処理をし、沈降物をサンプル瓶に保存した。

2.4 粒子観察用セルの作製

サンプル瓶やビーカーなどの一般的なガラス容器は、底面が湾曲しているものが多いため、今回の研究には不向きである。そこで、容器底面が平らな粒子観察用セルを作製した(図1)。このセルは倒立型光学顕微鏡の観察用セルとしても使用する。材料は、スライドガラス(18 mm×18 mm)、ガラス管(外径15 mm、内径12 mm、高さ40 mm)、ホットメルト接着剤を使用した。この接着剤は熱で溶けるため、エポキシ系接着剤より扱いやすい。スライドガラスを電熱線で熱しながら、ガラス管をのせ、グルーガンで接着した。このとき、セルの内側に接着剤が入らないように注意した。

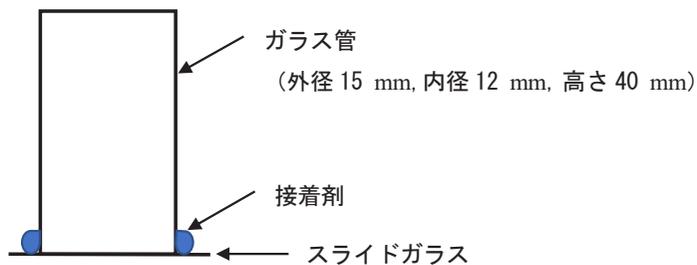


図1 沈降粒子観察および倒立型光学顕微鏡用ガラスセル

2.5 光反射測定装置の作製

反射光の強さを定量的に調べるために、光の強度を測定できる装置を作製した（米沢 2015）。装置の構成を以下の図 2 に示す。食品用プラスチックタッパーに配線基盤を取り付けた。基盤上の赤色LEDの光がタッパーのふたに開けた窓に置いたガラス円筒容器の底面に当たる。ガラス円筒容器は、2.4 節で作製した観察用セルを使用した。この観察用セルには、板状ヘマタイト粒子分散液を約 3 mL 入れ、一晚静置し、粒子を容器底面に平らに沈降させた。

板状ヘマタイト粒子を沈降させた観察用セルの底面にLEDを当てると、反射光は基盤上のフォトICダイオードの受光面に当たる。反射光の光量に応じた電流が流れ、回路内の 100 k Ω の抵抗の両端に電圧が生じる。この電圧を電子テスターで測定した。フォトICダイオードは受光面に入る光量が多いほど回路内に流れる電流が多くなり、抵抗に生じる電圧も高くなる。プラスチックタッパーには、余計な光を入れないように、ふたと容器の内側に書道用の黒下敷きを切ったものを両面テープで貼った。LEDには光量調整のために、薬包紙を4枚重ねたものを巻いてかぶせた。さらにLED側面から出た光が直接フォトICダイオードに入らないように、色ビニールテープを側面に巻いた。フォトICダイオードの受光面にも必要に応じて薬包紙を1枚～2枚かぶせ、感度を調整した。暗黒状態では出力電力は2～3 V、市販の鏡を用いて最高の反射にした場合が8～9 Vになった。プラスチックタッパーには、LEDとフォトICダイオードの真上の位置に、観察用セルを設置できるように、正方形の窓を切り抜いた。

2.6 倒立型光学金属顕微鏡での光反射特性の観察

板状ヘマタイト粒子が光を反射する様子を観察するため、ガラス底面に沈降した粒子を下から観察できる倒立型光学金属顕微鏡（OLYMPUS社製，GX41）を用いた。この装置はガラス容器底面を下から対物レンズで観察するものであり、観察光も下から照射される。したがって、背景は暗く、粒子からの散乱光および、反射光を撮影することができる。粒子の様子はデジタルカメラ（CASIO社製，EXILIM）で撮影した。試料を入れるためのサンプル管として、2.4 節で作製した粒子観察用セルを使用した。

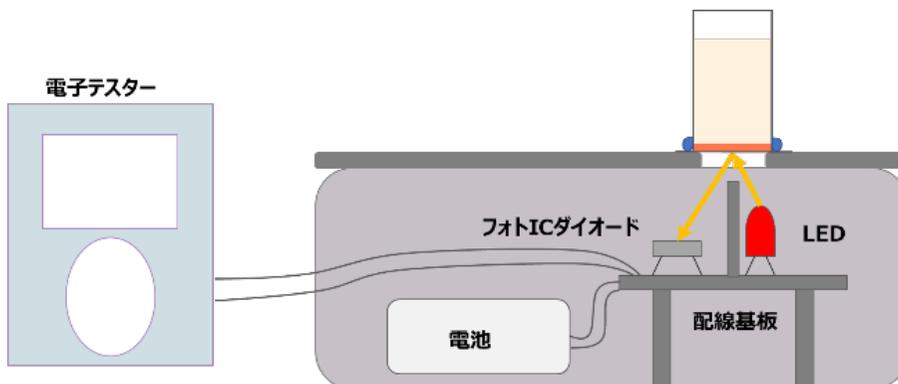


図 2 光反射測定装置を横から見た場合の模式図

3. 結果と考察

3.1 粒子沈降速度の比較

2.2 節と 2.3 節で分級した粒子の沈降速度を比較し、2.3 節の方法で粒子径が小さい粒子を集めることができているか確かめた。

まず、ビーカーにヘマタイト粒子分散液を入れ、超音波で 5 分間処理を行い、粒子をよく分散した。50 mLメスシリンダー 2 本を用意し、それぞれの粒子を適量入れ、pH = 10 アンモニア水で 50 mL にした。数日静置し、沈降の様子を観察してカメラで撮影した。図 3 (a) と図 4 (b) にその結果を示す。

図 3 の右のメスシリンダーには 2.2 節で分級した板状ヘマタイト粒子の分散液が、左のメスシリンダーには 2.3 節で分級した粒子の分散液が入っている。図 3 (a) は 50 mLメスシリンダーに入れた直後の様子、図 3 (b) は 4 日間静置したときの様子である。両者を比較すると、2.2 節で分級した粒子の方が早く沈降することがわかる。つまり、2.3 節で分級した粒子分散液の方が、全ての粒子が沈降するためにより長い時間を要するといえる。このことから、2.3 節で分級した粒子の分散液には、粒子径が小さい粒子が多く含まれていると言える。そこで以下の節では、2.2 節で分級した試料を大粒子試料、2.3 節で分級した試料を小粒子試料と呼んで区別することにする。

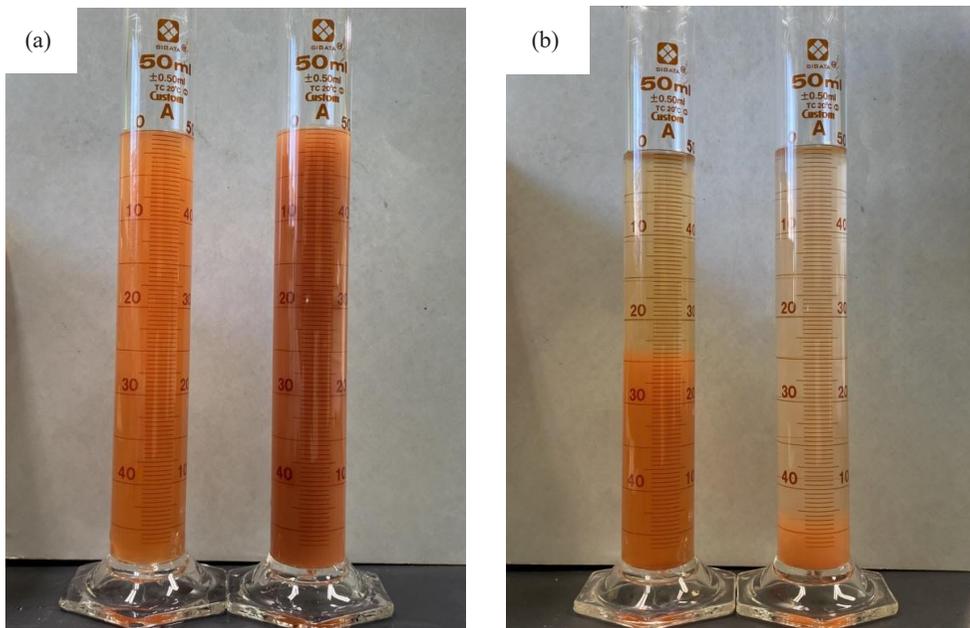


図 3 粒子径による沈降速度の比較。(a) メスシリンダーに移した直後 (b) 4 日間静置後 右 2.2 節で分級した粒子の分散液 (大粒子試料) 左 2.3 節で分級した粒子の分散液 (小粒子試料)

3.2 電解放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）観察

板状ヘマタイト粒子の形状を調べるために電解放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）（日立ハイテクテクノロジーズ社製S-4800）で観察した。まず、SEM観察を行うためのサンプルを作成した。まず、パストゥールピペットを用いて板状ヘマタイト粒子分散液を試験管内の蒸留水に加えて薄めた。その後、試験管を再び超音波に1～3分間かけた。次にピンセットを用いてメンブレンをシャーレに取った。吸引瓶にゴム栓とガラス製フィルタをセットし、アスピレーターをONにした状態で、ガラスフィルタの上にカットしたメンブレンを置いて、蒸留水でぬらした。

アスピレーターをONにした状態で、パストゥールピペットに薄めた分散液をとり、メンブレンに滴下した。次に、アスピレーターをOFFにし、ピンセットでメンブレンをシャーレに移した。恒温乾燥器で設定温度42℃、30分間メンブレンを乾燥した。次に、作成したサンプルで試料ホルダーを作成した。30mmのホルダーに幅2mmのカーボンテープを貼り付け、乾燥させたメンブレンを使って空気が入らないようにゆっくりとのせた。この試料をSEMで観察した。ただし、観察倍率は10,000倍とした。

SEM観察の結果、大粒子・小粒子試料のどちらも板状であることが確認できた（図4）。また、比較的単分散に近い粒子が得られたといえる。画像の中の任意の粒子における粒子径を調べたところ、大粒子の粒子径は約1.62μm、小粒子は約0.87μmだった。2.3節の分級方法は、小粒子を分級する方法として有効な方法といえる。

3.3 磁石に対する応答性

粒子径と光の反射特性の関係を調べるため、大粒子試料と小粒子試料がそれぞれ入ったサンプル瓶に円盤状フェライト磁石を近づけ、磁場応答性を比較した。ただし、この磁石は中心軸方向に磁化されており、その中心付近の磁力をガウスメーターで測定したところ、約68.5mTだった。

まず、それぞれの分散液が入ったサンプル瓶を超音波にかけ、粒子を分散させた。サンプル瓶に磁石を近づけ、蛍光灯が点灯している室内で板状ヘマタイト粒子表面に光が反射する様子を観察し、その様子をカメラで撮影した。図5(a)は大粒子試料を、図5(b)は小粒子試料を入れたサン

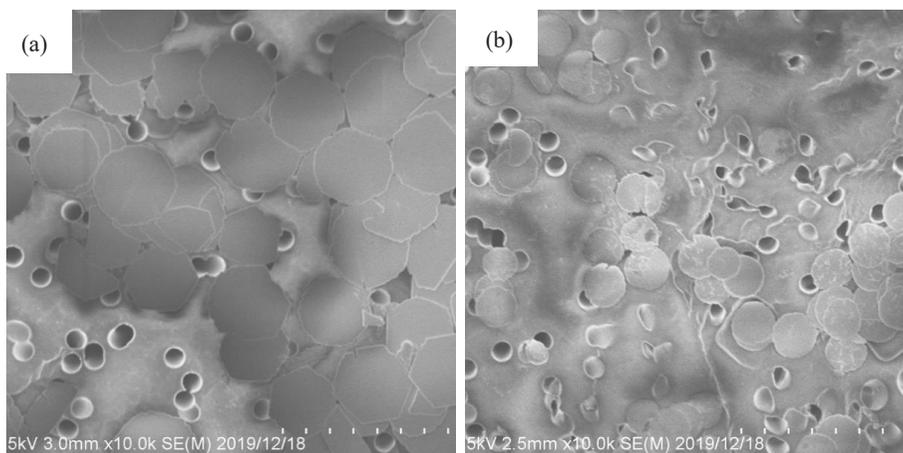


図4 板状ヘマタイト粒子のSEM観察結果 (a) 大粒子試料 (b) 小粒子試料

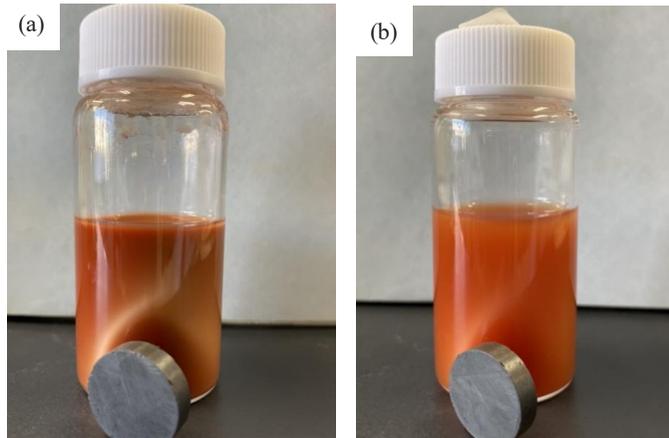


図5 板状ヘマタイト粒子分散液の磁石への応答性 (a) 大粒子試料 (b) 小粒子試料

ル瓶に磁石を近づけたときの様子を撮影したものである。

どちらも磁石を近づけると分散液の光反射特性が変化した。特に、図5(a)、図5(b)を比較すると、小粒子試料(図5(b))の方が、磁石を近づけたときの分散液の光反射特性の変化が小さいことが観察できた。このことから、粒子径が小さくなると光反射特性も弱まるという仮説を立てることができる。

3.4 反射光強度の測定

光を当てたときの反射光の強さは、定性的および定量的に捉える2つの方法で比較を行った。一つ目の定性的に捉える方法は以下の通りである。2.4節で作製した粒子観察用セルの容器底面に板状ヘマタイト粒子を平らに沈降させ、下から光を当てたとき、粒子表面に光が反射する様子を観察した。まず、大粒子試料と小粒子試料の超音波処理を行い、よく分散させる。次に、粒子観察用セルに、大粒子の分散液と、小粒子の分散液をそれぞれ約3 mL移した。分散液が入った観察用セルを約1日静置し、粒子を容器底面に重力沈降させた。次に、粒子が沈降した観察用セルに下から光を当て、粒子表面に光が反射する様子を撮影した。撮影条件は、部屋を暗くするために、蛍光灯を消し、ブラインドを下ろした。光源は、白色のLEDライトを使用した。

図6と図7に結果を示す。ただし、(a)は光を当てていない場合、(b)は光を当てた場合を示している。大粒子と小粒子のどちらも粒子表面に光が反射していることが確認できた。図6(b)、図7(b)を比較すると、小粒子試料(図7(b))の方が光を弱く反射していることが観察できた。このことから、板状ヘマタイト粒子は粒子径が小さくなるほど、光反射特性が弱まることがわかる。

二つ目の方法は、2.6節で作製した光反射測定装置を用いて、反射光の強さを電圧で測定し比較した。まず、一つ目の方法と同様に、観察用セルに板状ヘマタイト粒子を移し、容器底面に沈降させた。部屋を暗くし、反射光測定装置にヘマタイト粒子を沈降させた観察用セルにセットし、大粒子試料、小粒子試料、鏡、合計3種類の反射光が示すフォトICダイオードの電圧を測定した。電圧の値は5回測定を行って平均値を求めた(表1)。測定結果は、大粒子試料8.82 V、小粒子試料5.04

V, 鏡 8.83 Vであった。すなわち, 大粒子試料の反射光は鏡の 100 %, 小粒子試料の反射光は大粒子試料の 57 %の強さをそれぞれもつことがわかった。

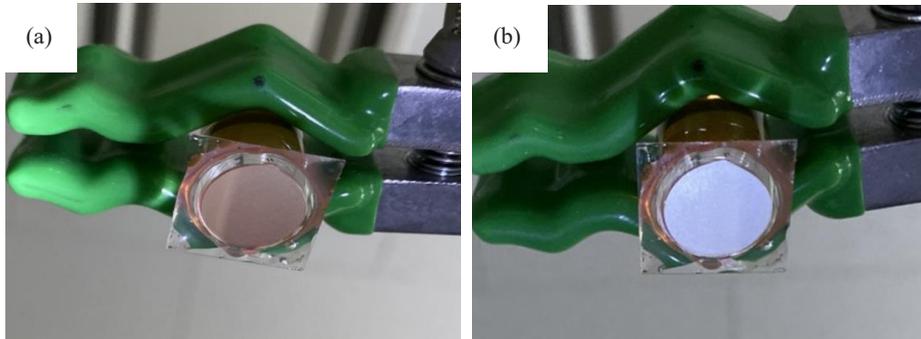


図6 大粒子試料が沈降した容器底面の様子 (a) 光を当てていないとき (b) 光を当てたとき

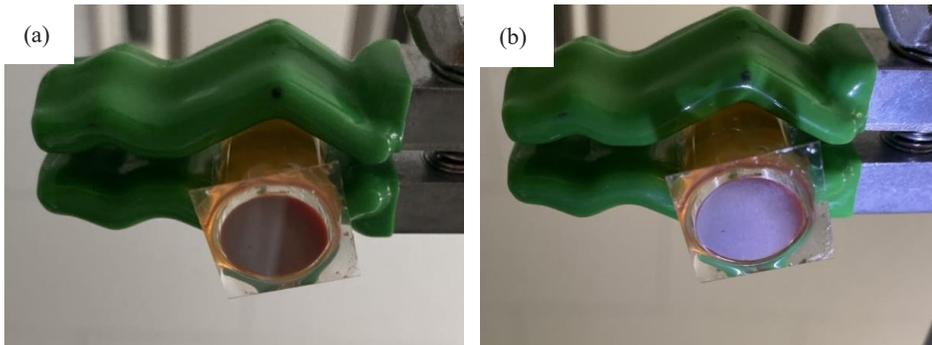


図7 小粒子試料が沈降した容器底面の様子 (a) 光を当てていないとき (b) 光を当てたとき

表1 反射光の定量的な測定結果

	大粒子試料	小粒子試料	鏡
フォトICダイオードの 電圧 (V)	8.82	5.04	8.83

3.5 倒立型光学金属顕微鏡での光反射特性の観察

本節では倒立型光学金属顕微鏡を用いて, 粒子径が板状ヘマタイト粒子の光反射特性に与える影響を調べた。すなわち, 分散液に超音波をかけた直後の沈降粒子が少ない状態と, 重力沈降（約一晚経過）後の状態をそれぞれ比較した。

図8は, 沈降粒子が少ない状態を撮影したものである。ただし, 両者の粒子数はサンプリング操作に依存するため制御することは困難である。図8 (a) は大粒子試料, 図8 (b) は小粒子試料の結果である。どちらの粒子も光反射特性を示すことが確認できた。両者ともに粒子はブラウン運動

をしていることが確認できたが、小粒子の方がより活発に運動していた。そのため、全体的に見ると白く光る粒子の数は大粒子の方が多く見える。

図9は、粒子の重力沈降を開始してから一晩経過後の容器底面の様子を撮影したものである。ただし、図9(a)は大粒子試料、図9(b)は小粒子試料の撮影結果である。沈降粒子はどちらの場合も密集した状態でガラス面上を覆っており、両者ともブラウン運動は確認できなかった。静止している状態の粒子は図8で示したブラウン運動する粒子よりもやや色づいて見える。大粒子は黄色からやや緑がかった色を示した。一方、黄色を示す小粒子は少ない。緑色から青紫色、あるいは赤色を示す小粒子が観察された。粒子からの反射光に色がつく要因として、様々な理由があり得るであろう。粒子径以外にも粒子のブラウン運動、ガラス面との接触状態、粒子の厚さなどの影響も考

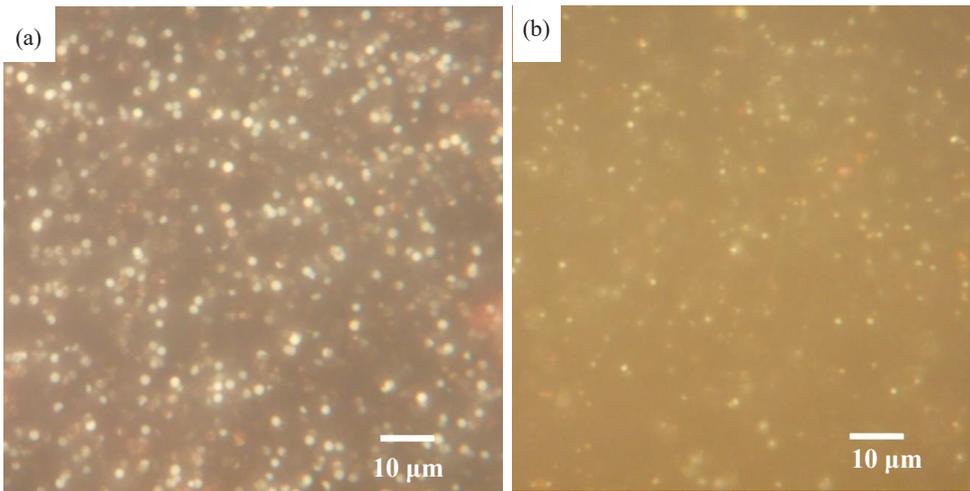


図8 沈降粒子数が少ない状態における光学顕微鏡観察結果 (a) 大粒子試料 (b) 小粒子試料

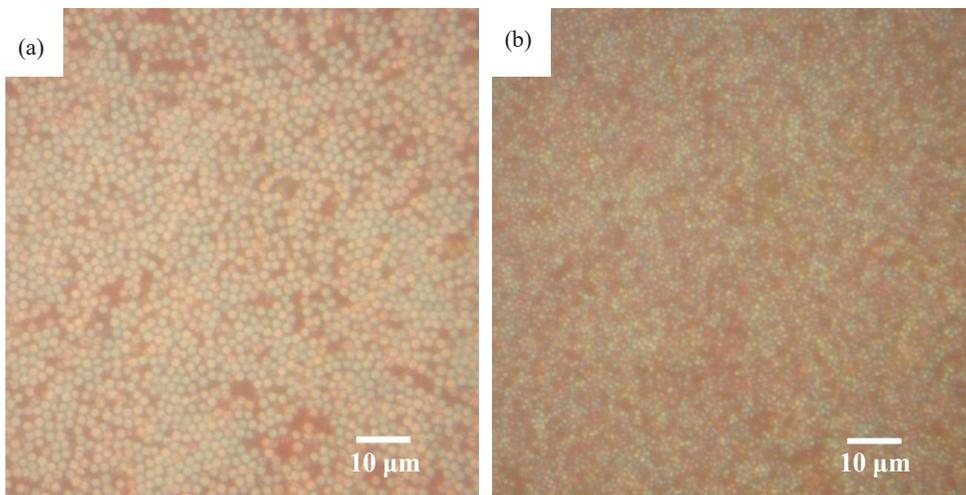


図9 沈降粒子がガラス底面に密集した状態における光学顕微鏡観察結果 (a) 大粒子試料 (b) 小粒子試料

えられるが、その詳細については未だ不明確な点が残されている。だが少なくとも粒子径が小さくなると反射光強度の減少だけでなく反射光スペクトルのシフトが起きることが示唆される。これは、板状ヘマタイト粒子が可視光の波長を選別して反射する光学素子として応用可能であることを示している。従って、今後の板状ヘマタイト粒子の光反射スペクトルの研究が期待される。

4. まとめ

本研究の目的は、板状ヘマタイト粒子の粒子径と光反射特性との関係を明らかにすることである。まず、化学的に合成したばかりの板状ヘマタイト粒子分散系から大粒子と小粒子を選り分けることに成功した。分級した試料の電解放出形走査電子顕微鏡（FE – SEM）観察を行い、大きさと形状を確認した。次いで、板状ヘマタイト粒子表面の反射光強度を定性的および定量的な方法で比較した。その結果、小粒子からの光反射強度は大粒子よりも弱いことがわかった。最後に、倒立型光学顕微鏡で粒子表面の光反射特性を観察した。ガラス面上に密集した粒子はブラウン運動する粒子よりも色づいて見える。また、小粒子からの反射光は大粒子に比べて青紫色から赤色を示した。これは粒子径が反射光スペクトルの強度と位置に影響を与えることを示唆している。

引用文献

- 青島政之・尾崎正孝・佐藤明. 2010. キューブ状ヘマタイト粒子からなる自己集合格子状構造の解析. 化学工学論文集, 36, 594-604.
- 尾崎正孝. 1996. ヘマタイト微粒子分散系の磁氣的性質. 横浜市立大学論叢自然科学系列, 47, 20.
- 近藤保・鈴木四朗. 1994. 入門コロイドと界面の科学. pp. 1-2, 三共出版.
- 長島友里・青島政之. 2019. 粗大ヘマタイト粒子の光反射特性. 茨城大学教育学部紀要（自然科学）, 68, 19-29.
- Waseda, Y. and Muramatsu, A. 2004. Morphology Control of Materials and Nanoparticles: Advanced Materials Processing and Characterization. 262pp, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany.
- 米沢剛至, 2015. 反射光で見る銀鏡反応. 化学と教育, 63 (2), 98-100.