

問題 18. ナノ化する磁石

“nanomagnets”と呼ばれる磁性ナノ粒子は、ユニークな素材である。還元炎噴霧熱分解法によって生成されるとき、グラファイト状炭素 (graphite-like carbon) が磁性を持つ核に蒸着され、核・殻の構造が形成される。この炭素コーティングは、触媒や薬を共有結合によって固定することができる。このように、機能化された磁性ナノ粒子は、分離が容易なので応用の幅が広い。

鉄や鉄炭化物 (iron carbide) を還元炎噴霧熱分解法で熱分解するときは、 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ (2-EHA = 2-ethylhexanoate) を前駆体として用いる。この前駆体の溶液は、酸素によってノズルから噴射され、メタンと酸素とを化学量論比で予混合した二次火炎によって点火される。還元条件を制御するために、燃焼は窒素雰囲気下で行われる。Figure 1 は、その過程の模式図を示している。

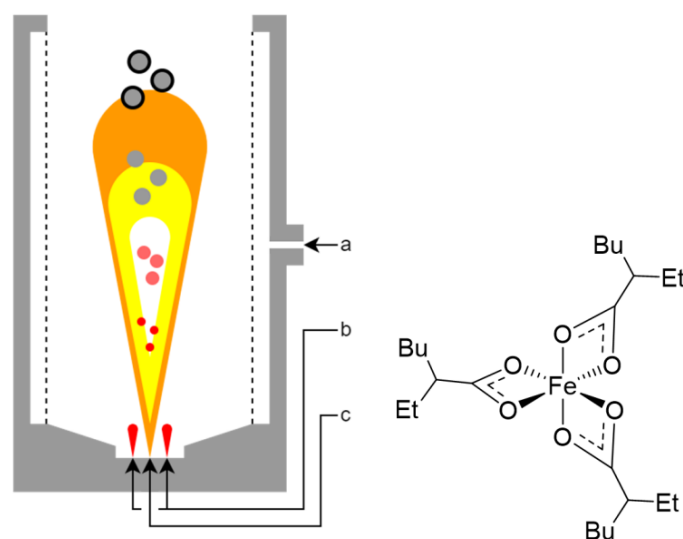


Figure 1 : 左図: 還元炎による熱分解の模式図。a: N_2 , b: $\text{CH}_4 + \text{O}_2$, c: $2.7 \text{ g/min Fe}(\text{2-EHA})_3 + 1.8 \text{ g/min THF} + \text{O}_2$ 。右図: $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ 単量体の骨格構造。Bu = butyl = C_4H_9 , Et = ethyl = C_2H_5

18.1 以下の燃焼反応について、釣り合いの取れた反応式を記せ。

- $\text{Fe}(\text{2-ethylhexanoate})_3$ から CO_2 , H_2O , $\text{Fe}(0)$
- tetrahydrofuran ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$) から CO_2 , H_2O

18.2 化学量論比でこれら二つの反応を行うために必要な、 O_2 の量を L/min 単位で計算せよ。18.1 が解けなかった場合は、 $\text{Fe}(\text{2-EHA})_3$ と THF それぞれ対して O_2 が 30 等量、6 等量必要であることを用いよ。(訳注: Figure 1 に記された条件を用いよ。)

問題 18. ナノ化する磁石

実際には、還元条件を達成するために、化学量論比を下回る量の O_2 が用いられる。下記の反応式が、燃焼過程の全容をまとめたものである。



18.3 放出される気体における、CO に対する CO_2 の比 a/b を計算せよ。

二元化合物である鉄炭化物は、炭素の質量分率が $wt\%_C = 6.67\%$ である。炭素の含有が少ない粒子は γ -鉄と鉄炭化物で構成される一方、炭素の含有が多い粒子は鉄炭化物と炭素 (elemental carbon) から成る。

18.4 18.3 において生成された粒子の構成について、正答を選択せよ。

- γ -鉄と鉄炭化物
- 鉄炭化物のみ
- 鉄炭化物と炭素

Figure 1 の燃料に加えてアセチレン (C_2H_2) を併用すると、より強力な還元条件を達成でき、炭素の質量分率が平均 $wt\%_C = 9.4\%$ の磁性ナノ粒子が生成された。得られた粒子に含まれる鉄炭化物の半径は、30.0 nm であった。鉄炭化物とグラファイト (graphite) の密度は、それぞれ 7.69 g cm^{-3} , 2.26 g cm^{-3} である。グラファイトのバルクにおいては、グラフェンの層同士の距離は 0.3225 nm である。(訳注: "graphite-like carbon" という序文の言葉遣いから、"elemental carbon" と "graphite" は同一の物質を指していると考えてよいだろう。)

18.5 粒子の全体積 $V_{particle}$ を nm^3 単位で計算せよ。

18.6 粒子における炭素殻の平均の厚さ d_{shell} を計算せよ。18.5 が解けなかった場合は、 $V_{particle} = 137300 \text{ nm}^3$ を用いよ。

18.7 ナノ粒子に蒸着されたグラフェンの層の平均数 n_{layers} を計算せよ。18.6 が解けなかった場合は、 $d_{shell} = 2.0 \text{ nm}$ を用いよ。

得られた粒子を、アミン官能基を担持させることで機能化した。表面における反応性を調べるために、アミン機能化 (amine-functionalized) した粒子を、ステアリン酸クロリド (stearoyl chloride, $CH_3(CH_2)_{16}COCl$) と更に反応させた。生成物の元素構成は、以下のよう

に報告された。

問題 18. ナノ化する磁石

Element i	$wt\%_{i,before}$	$wt\%_{i,after}$
C	9.38	11.05
H	0.02	0.31
N	0.16	0.16

- 18.8 アミン機能化された粒子とステアリン酸クロリドとの、釣り合いの取れた反応式を記せ。粒子表面のアミン官能基は、 $R-NH_2$ と略記せよ。
- 18.9 この反応の収率を計算せよ。反応における粒子の質量増加は無視できる。
- 18.10 反応前のアミン基の平均被覆率を、 nm^{-2} 単位で計算せよ。