流通式水熱法による混合フェライトナノ粒子の合成

日大生産工(院) 〇丸山 貴志 日大生産工 佐藤 敏幸, 岡田 昌樹, 日秋 俊彦

【緒言】

スピネル型フェライト(MFe₂O₄, M=2 価金属 イオン)は、これまでに磁気記録材料や電磁波 吸収材料など様々な分野で利用されている。近 年では、その生体適合性が高い点が注目され、 バイオ・医療分野への応用が期待されている ¹⁾。我々はこれまでに、環境調和型微粒子合成 法である流通式水熱法を用いて、MFe₂O₄(M=Ni, Cu, Zn)の合成を行い、スピネル型フェライト の安定構造が原料溶液中の金属モル比(M/Fe) に依存することや生成機構について検討を行 ってきた²⁾。

一方,フェライト材料の磁化特性向上にむけた取り組みとしては,2種類の2価金属イオンを組合せたフェライト材料(M1_xM2_{1-x}Fe₂O₄)の合成³⁾が報告されているものの,その詳細な生成機構の検討はなされていない。生成物の組成制御(M1/M2)が可能になり,構造および反応機構が明らかになれば全く新しい磁性体材料の合成につながる可能性が期待できることから,生成機構の解明は重要な鍵となる。

そこで本研究では、2 種類の金属種として Ni および Zn を選択し、流通式水熱法による (Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄)の単一相での合成とその生成機 構を明らかにすることを目的とし、原料溶液中 の 2 価金属モル比を操作因子として生成相に どのような影響を与えるかについて検討を行 ったので結果を報告する。

【実験】

実験には、本研究室で開発した急速昇温・急 速冷却が可能な流通式反応装置を用いた。装置 の概略図を Fig.1 に示す。原料には、Fe(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂および Zn(NO₃)₂を用いて、Fe の濃度

を混合部において 0.01 mol/kg となるように固 定し,物質量比(Ni/Fe = 0.5, Zn/Ni = 0~4 およ び Zn/Fe = 0.5)が所定の値になるように調整し た。実験は、まず、ポンプ1から原料金属塩水 溶液, ポンプ2から高温高圧水をそれぞれ20 および 80 g/min で送液し、流路内径 0.3 mm の T字型混合部内(Mixing Point 1)にて反応温度ま で急速昇温および急速混合させることで反応 を開始させた。所定の滞在時間経過後、ポンプ 3 から 80 g/min で送液した冷却水との混合 (Mixing Point 2)による直接冷却とコンデンサ による間接冷却により急速冷却し,反応を停止 させた後,背圧弁を通してスラリーとして生成 物を回収した。生成粒子は、スラリーを減圧濾 過することで回収した。実験は,反応温度 400 ℃,反応圧力 30 MPa,滞在時間 1.0 s で行 った。

得られた生成物については、生成粒子の相同 定を XRD, 生成粒子中の金属イオンの定性定 量分析に XRF, 減圧濾過後のろ液中に残存す る金属イオン濃度の転化率の算出に ICP をそ れぞれ用いて行った。



Fig.1 Schematic diagram of a flow-through apparatus

Continuous Hydrothermal Synthesis of Mixed Ferrite Nanoparticles Takashi MARUYAMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI 【結果と考察】

本実験条件における結果を Table1 に,生成 物のメインピーク付近の XRD パターンを Fig.2 にそれぞれ示す。まず,すべての実験条件にお いて,Fe³⁺の転化率がほぼ 100 %に近かったの に対して,Ni²⁺および Zn²⁺は 75 %以下であっ た。これは,反応条件における各金属酸化物の 溶解度差に起因するものだと考えている。また, 生成物の XRD パターンの分析結果からは,い ずれの実験条件においてもフェライト由来の ピークのみが発現していることから, MFe₂O₄(M=Ni, Zn)または Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ の生成 が示唆された。これらの結果より,生成物は生 成物中の Ni/Fe や Zn/Ni モル比が原料溶液中と 比べて少ない非平衡組成の MFe₂O₄ または Ni_xZn_{1-x}Fe₂O₄ であることが示唆された。

次に、Fig.2 より、NiFe₂O₄(Run 1)のメインピ ークと ZnFe₂O₄(Run 6)のメインピーク間で Ni-Zn-Fe 系(Run 3)のメインピークが、低回折 角側へとシフトする傾向を示したことから生 成物中における Zn 含有量が増えるにつれて、 XRD パターンが低回折角側へとシフト、つま り ZnFe₂O₄に漸近する傾向を示した。さらに、 XRD 分析結果に基づき格子定数を算出した。 まず、2 価金属が1 種類の場合では、既にスピ ネル型フェライト(MFe₂O₄, M=Ni, Cu, Zn)は、 反応初期に γ -Fe₂O₃が生成した後、2 価金属を 取り込むことで非平衡組成の MFe₂O₄が生成す ることが明らかになっている²⁾。本実験結果に おいても Run 1 および Run 6 では、格子定数の 算出結果より、生成物が非平衡組成の NiFe₂O₄

Table 1 Summary of experimental conditions and results

および ZnFe₂O₄ であることが示唆された。

一方,2価金属種が2種類存在する場合では、
生成物中の Zn 含有量の増加にともない(Run 2-5), 格子定数が 8.296 から 8.391 へと
NiFe₂O₄(Run 1)と ZnFe₂O₄(Run 6)の格子定数間
でシフトする傾向を示した。

さらに、生成物中の組成分析結果より、 NiFe₂O₄(Run 1)の生成物中の Ni/Fe モル比が 0.34 であるのに対し、原料溶液中の Zn 含有量 を増加させた場合(Run 2-5)では、Ni/Fe モル比 が減少し、生成物中の Zn/Ni が増加する傾向を 示したことからも、生成物が非平衡組成である 混合フェライト粒子であることを確認した。

【参考文献】

1)S.P. Bhatnagar et al., J. Magn. Magn. Maters., 1995, 149, 249.

2)佐藤敏幸, 日本大学博士論文, 2008.

3) R. Gimenes et al., Ceramics International 2011



Fig.2 XRD patterns of the product

Run	molality of	f starting solut	M/Fe	M/Fe	Zn/Ni	Zn/Ni	lattice parameter	
No.	Fe(NO ₃) ₃	Ni(NO ₃) ₂	$Zn(NO_3)_2$	start	product	start	product	(Å)
1	0.01	0.005	0	0.5 *1	0.34 *1	-	-	8.296
2	0.01	0.005	0.0005	0.5 *1	0.18 *1	0.1	0.007	8.329
3	0.01	0.005	0.005	0.5 *1	0.15 *1	1	0.43	8.333
4	0.01	0.005	0.01	0.5 *1	0.15 *1	2	1.35	8.344
5	0.01	0.005	0.02	0.5 *1	0.14 *1	4	3.73	8.370
6	0.01	0	0.005	0.5 *2	0.14 *2	-	-	8.391

*1 : Ni/Fe, *2 : Zn/Fe