

高温高圧水中における混合フェライトナノ粒子の連続水熱合成

日大生産工(院) ○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(MFe_2O_4 , $M=2$ 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きた。近年では, その生体適合性が高い点が注目され, MRI での造影剤や DDS における新規薬剤キャリアなどの生体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, MFe_2O_4 ($M=Ni, Cu, Zn$) 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物質質量比(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ては, 2 価金属イオンを 2 種類用いた混合フェライト材料($M_1xM_21-xFe_2O_4$)の合成³⁾が報告されているものの, 生成機構などの詳細な検討は行われていない。生成物の組成制御($M1/M2$)が可能になれば全く新しい磁性体材料の合成が期待できることから, その結晶構造や生成機構解明は重要な鍵となる。

本研究では, マイクロミキサを組み込んだ流通式水熱法による混合フェライトナノ粒子($Ni_xM_{1-x}Fe_2O_4$, $M1=Cu, Zn$)の合成および生成機構の解明を目的とし, 原料溶液中の 2 価金属物質質量比($M1/Ni$)や滞在時間を操作因子として合成を行い, 生成相や生成物の組成におよぼす影響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, 流路内径 0.3 mm の T 字型マイクロミキサを組み込んだ流通式反応装置を用いた。装置の概略図を Fig.1 に示す。まず, 原料である $Fe(NO_3)_3$ と $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ および $Zn(NO_3)_2$ の原料金属塩水溶液を Fe 濃度が

0.01 mol/kg, Ni-Cu 系の物質質量比($Ni/Fe = 0.5$, $Cu/Ni = 0.0\sim 2.0$ および $Cu/Fe = 0.5$)と Ni-Zn 系の物質質量比($Ni/Fe = 0.5$, $Zn/Ni = 0.0\sim 2.0$ および $Zn/Fe = 0.5$)が混合部内で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 字型マイクロミキサ内(Mixing Point 1)にて急速混合し, 反応温度まで急速昇温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, スラリーを減圧ろ過することで回収した。実験は, 反応温度 400 °C, 反応圧力 30 MPa, 滞在時間 0.25, 0.5 および 1.0 s で行った。

得られた生成物については, 減圧ろ過後のろ液中に残存する金属イオンの転化率の算出に ICP, 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 をそれぞれ用いて行った。

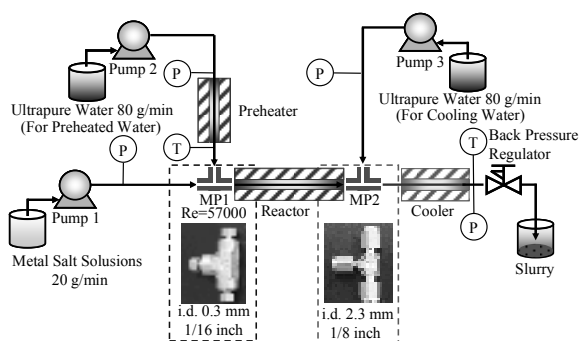


Fig.1 Schematic diagram of a flow-through apparatus

Continuous Hydrothermal Synthesis of Mixed Ferrite Nanoparticles in Hot-Compressed Water
Takashi MARUYAMA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA and Toshihiko HIAKI

【結果と考察】一例として、Ni-Zn 系の実験結果について、滞在時間 1.0 s の条件における生成物のメインピーク付近の XRD パターンおよび各滞在時間ごとの XRD 分析結果より算出した生成物の格子定数を Fig.2 および Fig.3 にそれぞれ示す。

まず、ICP による各金属イオンの転化率の算出を行なったところ、すべての実験条件において Fe^{3+} の転化率がほぼ 100 % に近かったのに対して、 Ni^{2+} および Zn^{2+} は 60~80 % 程度と低転化率であった。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より、いずれの実験条件においても、2 価金属種に由来する酸化物のピーク (NiO や ZnO) は確認されず、フェライト由来のピークのみが発現していることから、 MFe_2O_4 ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Zn}$) または $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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 物質比が原料溶液中と比べて少ない非平衡組成の MFe_2O_4 または $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ であることが示唆された。

次に、Fig.2 より NiFe_2O_4 のメインピーク ($2\theta = 35.70^\circ$) および ZnFe_2O_4 のメインピーク ($2\theta = 35.26^\circ$) 間で Ni-Zn 系生成物のメインピークが、連続的に低回折角側へとシフトする傾向を示した。このことから、原料溶液中における Zn/Ni 物質比が増えるにつれて、生成物中の Zn 含有量が連続的に増加するとともに生成物の XRD パターンが ZnFe_2O_4 に漸近する傾向を示した。

さらに、Fig.3 より原料溶液中の Zn/Ni 物質比が増えるにつれて生成物の格子定数が NiFe_2O_4 (8.339 Å) と ZnFe_2O_4 (8.441 Å) の数値間でシフトする傾向を示したことから、生成物中の Zn 含有量が連続的に変化した $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ の生成が確認された。また、この傾向は、滞在時間に対して明確な依存性がみられないことから、生成物の組成は原料溶液中の 2 価金属物質比 (Zn/Ni) によって決定される

ものと考えている。

また、XRF による生成物の組成分析を行った結果、原料溶液中の Zn/Ni 物質比を増加させると生成物中の Zn/Ni 物質比も増加していく傾向を示した。さらに、原料溶液中に比べて生成物中の Zn/Ni 物質比が少ない傾向を示したことから、生成物は非平衡組成である $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 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. Mater.*, 1995, 149, 249.
- 2) T. Sato et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, 2008, 1855-1860.
- 3) A. Cabañas et al., *J. Mater. Chem.*, 11, 2001, 1408-1416.

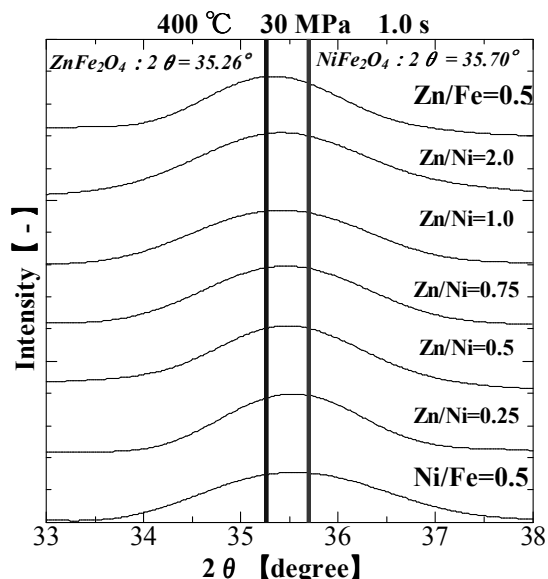


Fig.2 XRD patterns of the product

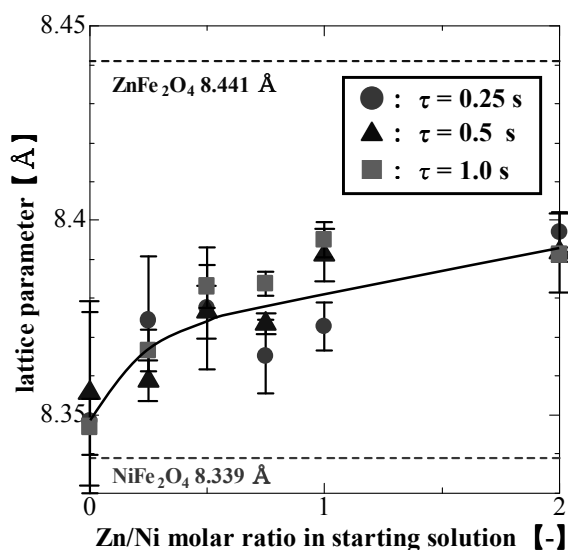


Fig.3 Lattice parameters of the product