

酸化水酸化鉄ナノ粒子を出発原料とした 金属置換型イプシロン酸化鉄ナノ粒子の合成

¹東大院理

○塚本聖哉¹, 生井飛鳥¹, 吉清まりえ¹, 大越慎一¹

Synthesis of metal-substituted epsilon-iron oxide nanoparticles using beta-FeO(OH) nanoparticles as a starting material

○Seiya Tsukamoto¹, Asuka Namai¹, Marie Yoshikiyo¹, Shin-ichi Ohkoshi¹

¹ Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo, Japan

【Abstract】 ϵ -Fe₂O₃ is one of the phases of Fe₂O₃. Our research group firstly synthesized pure epsilon phase. ϵ -Fe₂O₃ exhibits a large coercive field value over 20 kOe, and its magnetic properties are controlled by metal-substitution. In 2015, we reported a synthesis method of ϵ -Fe₂O₃ using ferrihydroxide as a starting material. In this work, we investigated the synthesis of a metal-substituted ϵ -Fe₂O₃, ϵ -Ga_xTi_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.9-x}O₃, by utilizing this method. As a result, pure ϵ -phase of ϵ -Ga_xTi_{0.05}Co_{0.05}Fe_{1.9-x}O₃ was obtained. The particle size and size distribution depend on the sintering temperature and the amount of SiO₂ matrix.

【序】 イプシロン酸化鉄(ϵ -Fe₂O₃)は、酸化鉄の相の1つであり、ナノサイズ領域で安定相として発現する。当研究室が2004年に初めて ϵ -Fe₂O₃の単相合成に成功し、室温で20 kOe以上の巨大保磁力を持つ強磁性体であることと、その結晶構造を明らかにした(図1)[1]。

酸化物磁性体の中で最大級のこの保磁力は、結晶全体の持つ大きな磁気異方性に由来する。また、結晶構造中の鉄サイトを他の金属イオンで置換することで、 ϵ -Fe₂O₃の磁気特性を制御できることを報告している[2]。

また、当研究室では図2に示すような酸化水酸化鉄ナノ粒子をSiO₂マトリックスに分散させ、大気焼成する ϵ -Fe₂O₃ナノ粒子の合成法を見出し、5～40 nmの領域で、大気焼成温度を変化させて合成することで生成物の粒径を制御できることを報告した[3]。本研究ではこの報告を元に、 ϵ -Fe₂O₃の金属置換による磁性制御と合成条件変化による粒径制御を試みたので報告する。

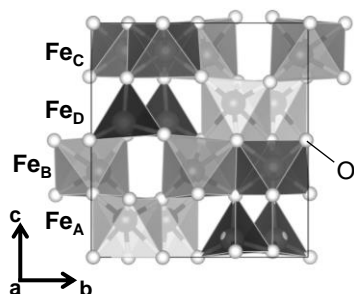


Fig.1. Crystal structure of ϵ -Fe₂O₃.

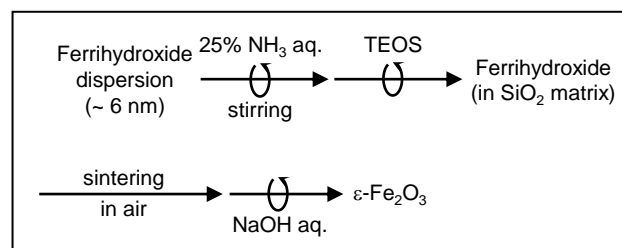


Fig.2. Synthesis method using ferrihydroxide sol.

【方法 (実験・理論)】 ϵ -Fe₂O₃ 合成スキーム(Fig.2)をベースとして、反応溶液に Ga 硝酸塩、Ti 塩酸塩、Co 硝酸塩を加えることで単相での多元金属(Ga³⁺, Ti⁴⁺, Co²⁺)置換型イプシロン酸化鉄の合成を試みた。また、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)の量を、

[Si] / [M] (M = Fe + Ga + Ti + Co)の値がそれぞれ 10, 21, 42 となるよう変化させることで、SiO₂マトリックス量の異なる 3 種の前駆体を合成し、各々 1020 °C, 1040 °C, 1100 °C で 4 時間大気焼成することで、9 つのサンプルを得た。得られたサンプルに対し、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)による元素分析、粉末 X 線回折(PXRD)による結晶構造解析、超伝導量子干渉磁束計(SQUID)による磁化測定、透過電子顕微鏡(TEM)による粒径観察を行った。

【結果・考察】 PXRD パターンより、いずれのサンプルも斜方晶(空間群 *Pna2*₁)に帰属される回折ピークが観測された。図 3 に、XRD パターンの一例を示す。これらの XRD パターンの Rietveld 解析の結果、全てイプシロン相が単相で得られたことが分かった。

また、ICP-MS の結果、得られたサンプルは全て ϵ -Ga_xTi_yCo_yFe_{2-x-2y}O₃ で表される組成であり、金属置換型 ϵ -Fe₂O₃ が得られたことが分かった。

また、TEM による粒径観察の結果を図 4 に示す。平均粒径は焼成温度により大きく異なり、[Si] / [M] = 10 の条件の試料では、11.8 ± 2.9 nm (1020 °C)、13.3 ± 3.8 nm (1040 °C)、19.6 ± 6.1 nm (1100 °C)となっていた。粒度分布は低く抑えられており、例えば 1020 °C 焼成サンプルでは 24.1 % という狭い粒度分布となっていた。図 5 に平均粒径 vs. 焼成温度のプロットを示した。無置換 ϵ -Fe₂O₃ に比べると平均粒径が大きくなる傾向があるが、粒度分布は同程度に抑えられていた。さらに、SiO₂マトリックス量を増やすことによっても、粒径を制御することができ、1020 °C で焼成したサンプルと比較すると、11.8 ± 2.9 nm ([Si] / [M] = 10)、11.1 ± 3.1 nm ([Si] / [M] = 21)、10.4 ± 2.7 nm ([Si] / [M] = 42)となっていた。焼成温度および SiO₂マトリックス量を変えたことで、SiO₂マトリックス中での前駆体粒子の衝突頻度が変わり、粒子成長が制御できたと考えられる。

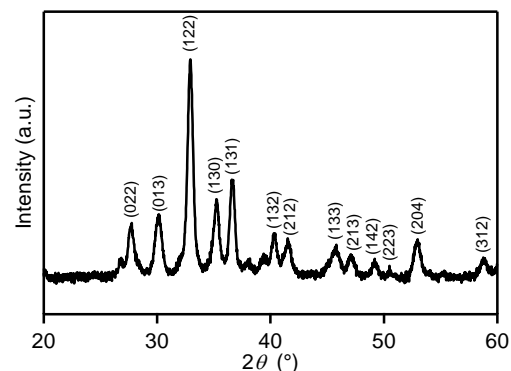


Fig.3. PXRD pattern of the sample ([Si] / [M] = 21, sintered at 1100 °C).

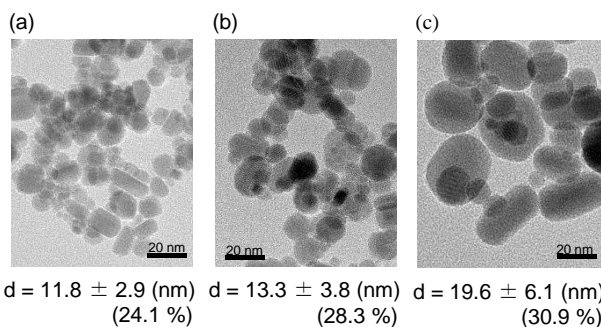


Fig.4. TEM images of obtained samples sintered at (a)1020 °C, (b)1040 °C, (c)1100 °C in same amount of TEOS ([Si] / [M] = 10).

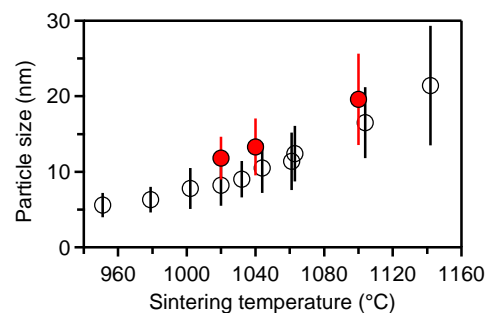


Fig.5. Particle size vs. Sintering temperature plots with error bar of the obtained samples ([Si] / [M] = 10) (red closed circles), and ϵ -Fe₂O₃ ([Si] / [M] = 10) (open circles) [3].

【参考文献】

- [1] J. Jin, S. Ohkoshi, and K. Hashimoto, *Adv. Mater.* 16, 48 (2004).
- [2] S. Ohkoshi, S. Kuroki, S. Sakurai, K. Matsumoto, K. Sato, and S. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 8392(2007).
- [3] S. Ohkoshi, A. Namai, K. Imoto, M. Yoshikiyo, W. Tarora, K. Nakaawa, M. Komine, Y. Miyamoto, T. Nasu, S. Oka, and H. Tokoro, *Scientific Reports*, 10, 14414(2015).