

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360276

研究課題名(和文)カチオン分布を制御したスピネル構造酸化鉄粒子の合成

研究課題名(英文)Control of cation distribution in spinel type iron oxide particles

研究代表者

早稲田 嘉夫(Waseda, Yoshio)

東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授

研究者番号：00006058

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,700,000円、(間接経費) 4,410,000円

研究成果の概要(和文)：アルカリ溶液を用いた独自のプロセスにより調整したマグヘマイトの多孔質酸化鉄粒子に水溶液中でCoイオンを吸着させた後、熱処理を施した。マグヘマイトの多孔質酸化鉄粒子は超常磁性を示し、そのブロッキング温度はCoイオン吸着後に熱処理を施すことにより大きく上昇した。また、Co K吸収端のX線吸収分光測定において、Coイオン吸着させて熱処理を施した多孔質粒子において、CoはCoFe₂O₄と類似した局所構造を有していることが確認された。Coイオンを吸着させた多孔質酸化鉄粒子に熱処理を施すことで、Coは主にマグヘマイトのカチオン欠陥を占有していることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The porous particles of maghemite were prepared from iron phosphate particles by a novel method using alkaline solution, and then these were immersed in a solution containing Co. The Co adsorbed porous particles of maghemite showed superparamagnetic behavior. The superparamagnetic blocking temperature of these particles was increased by the annealing. In addition, the results of X-ray absorption spectroscopy measurements showed that the local structure around Co in the Co adsorbed porous particles after annealing is very similar to that of CoFe₂O₄. Consequently, Co in the Co adsorbed porous particles after annealing probably locates at the cation vacancy site of maghemite.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：金属物性

キーワード：金属物性 解析・評価 放射線、X線、粒子線

1. 研究開始当初の背景

Co、Ni または Zn などの遷移金属のカチオンを含むスピネル構造酸化鉄粒子において、電子材料および生体材料などへの応用研究が盛んに行われている¹⁻³⁾。例えば、Co フェライトと呼ばれるスピネル構造の CoFe_2O_4 では、Fe は四面体の A と八面体の B の 2 サイトを占有する。Co は B サイトを占有し、いわゆる逆スピネル構造を有している。これまでに、焼結法によるバルクや共沈法による微粒子などのスピネル構造酸化鉄粒子の合成が報告されているが、これらの応用に向けて特性を最大限に活用するためには、形態を制御した作製方法の開発が求められている。また、カチオン分布は合成方法の影響も受けることが示唆されているが⁴⁾、対象元素の原子番号が鉄と近い場合通常の X 線回折では評価が困難であり、磁気的特性との関係は依然として不明部分が残っている。

スピネル構造酸化鉄の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、すなわちマグヘマイトは、B サイトの一部にカチオン欠陥を有している。針状や多孔質状など比較的多様な形態に制御できることが報告されている^{5,6)}。また、水溶液中において、様々なイオンを吸着することも報告されている⁷⁾。これらの特徴を活用して、まず、形態を制御してマグヘマイトを作製し、それに水溶液中で異種遷移金属のカチオンを吸着させた後に、熱処理を施せば、吸着元素がカチオン欠陥に侵入すると予測される。すなわち、カチオン分布と形態を制御した新しいスピネル構造酸化鉄粒子の合成方法が確立できる可能性がある。

- 1) K. Raj, R. Moskowicz J. Magn. Magn. Mater. **85** (1990) 233.
- 2) Q. A. Pankhust, J. Connolly, S. K. Jones, J. Dobson, J. Phys. D Appl. Phys. **36** (2003) R167.
- 3) B. Jayadevan, J. Ceram. Soc. Jpn. **118** (2010) 391.
- 4) Y. Waseda, K. Shinoda, K. Sugiyama, Z. Naturforsch. **50a** (1995) 1199.
- 5) R. M. Cornell, U. Schwertman, The Iron Oxide, Wiley-Interscience, Weinheim (2003).
- 6) T. Tanno, S. Fujieda, K. Shinoda, and S. Suzuki, High Temp. Mater. Proc. **30** (2011) 305.
- 7) A. Uheida, G. Salazar-Alvarez, E. Björkman, Z. Yu, M. Muhammed **298** (2006) 501-507.

2. 研究の目的

本研究では、種々の遷移金属のカチオンを含むスピネル構造酸化鉄をカチオン分布および形態を制御して作製するために、多孔質酸化鉄プロセスを利用した Co 含有フェライトの作製を試みた。具体的には、独自のプロセスにより調整したマグヘマイトの多孔質酸化鉄粒子に水溶液中でカチオンを吸着させた後、熱処理を施した。それらの粒子の磁気的性質を系統的に測定すると共に、Co の局所構造解析結果と対応づけて検討した。

3. 研究の方法

(1) マグヘマイトの多孔質酸化鉄粒子の作製

リン酸と塩化鉄を溶解させた水溶液を 368 K まで昇温した後、酸素ガスを 6 時間吹き込むことによりリン酸鉄粒子を液相合成した。それを 1M の NaOH 溶液に投入して 10 分間浸漬すると、リン酸鉄は溶解し、多孔質の酸化鉄が再析出する。これを多孔質の Co フェライトを得るための出発素材とした。

(2) マグヘマイトを出発素材とした多孔質の Co 含有フェライトの作製

硝酸コバルトを溶解して作製した 25 ppm の Co イオン溶液を pH8 に制御した後、粒子を 30 時間浸漬して Co イオンを吸着させた。その粒子に、大気中で 523 ~ 723 K の温度範囲で 6 ~ 100 時間の熱処理を施した。比較のために、Co イオンを吸着させずに同様の条件で粒子に熱処理を施した。

4. 研究成果

(1) リン酸鉄粒子を出発素材とした多孔質酸化鉄粒子の作製および構造評価

リン酸鉄粒子およびそれをアルカリ溶液に浸漬した後の SEM 像を図 1 に示す。リン酸鉄粒子の粒径は、数十マイクロンであり、アルカリ溶液に浸漬した後もその大きさ

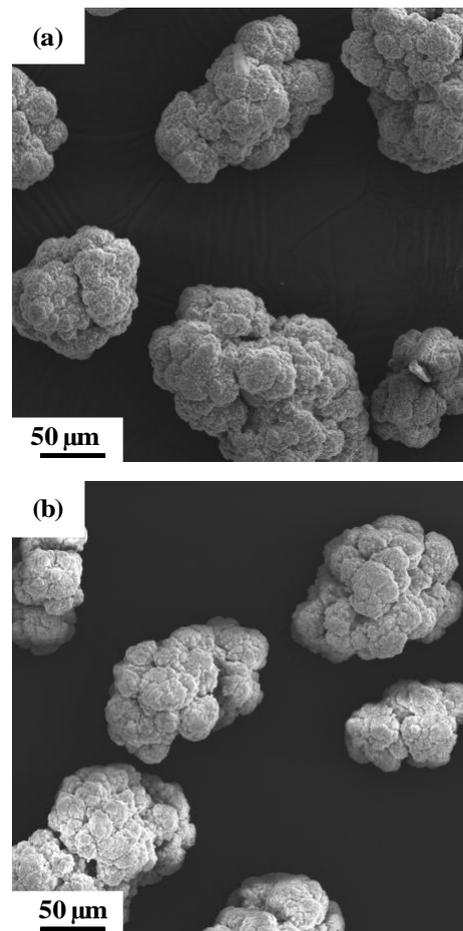


図1 リン酸鉄粒子およびそれをアルカリ溶液に浸漬した後の SEM 像。

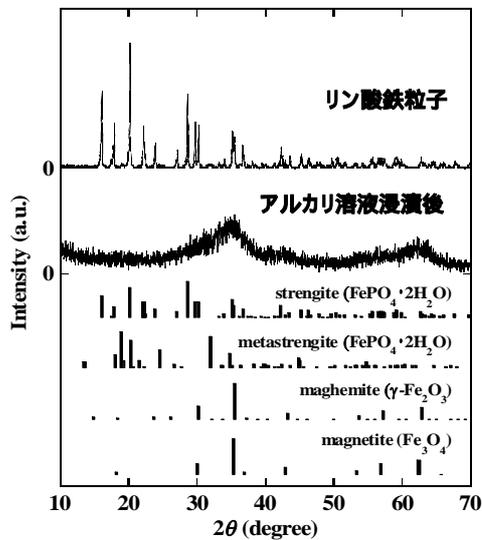


図2 リン酸鉄粒子とそれにアルカリ溶液処理を施した後の X 線回折パターン. 比較のために、ストレンガイト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メタストレンガイト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)およびマグネタイト(Fe_3O_4)の回折パターンを棒で示す.

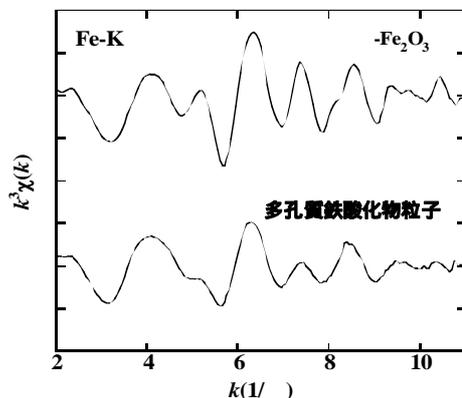


図3 アルカリ溶液に浸漬した粒子の EXAFS スペクトル. 比較のためにマグヘマイトのスペクトルも示す.

はほとんど変化しない。しかし、アルカリ溶液処理を施した粒子 50 mg を 50 ml の溶液に溶解した溶液の ICP-AES 分析の結果、溶液中のリン濃度は分析限界以下であった。

図2にリン酸鉄粒子とそれにアルカリ溶液処理を施した後の X 線回折パターンを示す。比較のために、ストレンガイト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、メタストレンガイト($\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、マグヘマイト($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$)およびマグネタイト(Fe_3O_4)の回折パターンを棒で示す。リン酸鉄粒子の回折パターンはストレンガイトのパターンとほぼ一致した。一方、アルカリ溶液に浸漬した粒子では、それらの回折ピークは観測されず、非常にブロードであるがスピネル構造のマグヘマイトおよびマグネタイトと類似した回折パターンが観察された。

アルカリ溶液に浸漬した粒子における結晶相を明らかにするために、大型放射光施設を用いて Fe K 吸収端の X 線吸収分光測定を行った。図3にアルカリ溶液処理を施した粒子の EXAFS スペクトルを示す。比較のために、試薬のマグヘマイトのスペクトルも示す。アルカリ溶液処理を施した粒子における EXAFS スペクトルはマグヘマイトとほぼ一致した振動周期のスペクトルを示した。

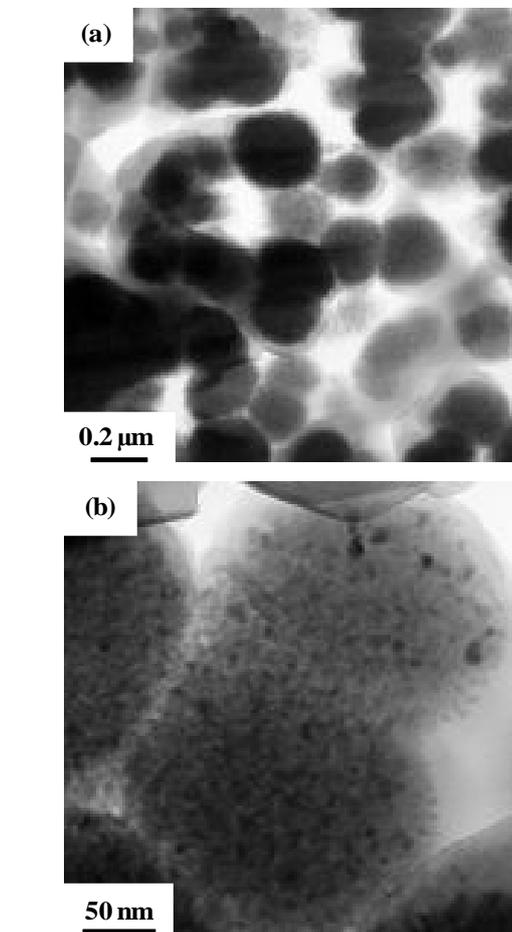


図4 アルカリ溶液処理を施した粒子の断面の TEM 像

アルカリ溶液処理を施した粒子の内部を評価するために、集束イオンビーム(FIB)で粒子を切断し、その断面の TEM 観察を行った。その結果を図4(a)および(b)に示す。図4(a)に示すように、粒子内部は数十ナノメートルの粒子の凝集体であり、粒子間には複数の空隙が観測された。また、図4(b)に示すように、各粒子はさらに小さな数ナノメートルの粒子の凝集体であった。つまり、リン酸鉄粒子にアルカリ溶液処理を施すことにより、マグヘマイトの微細粒子で構成された多孔質の酸化鉄粒子が得られた。

(2) Co イオンを吸着させた多孔質酸化鉄粒子の熱処理による構造変化

リン酸鉄粒子をアルカリ溶液に浸漬して作製したマグヘマイトの多孔質酸化鉄粒子を Co イオン溶液に浸漬して、Co イオンを吸着させた。Co イオンを吸着させた粒子を溶解した溶液の ICP-AES 分析の結果、Fe と Co

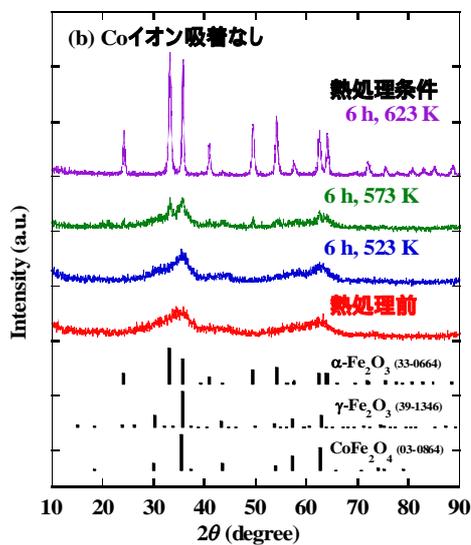
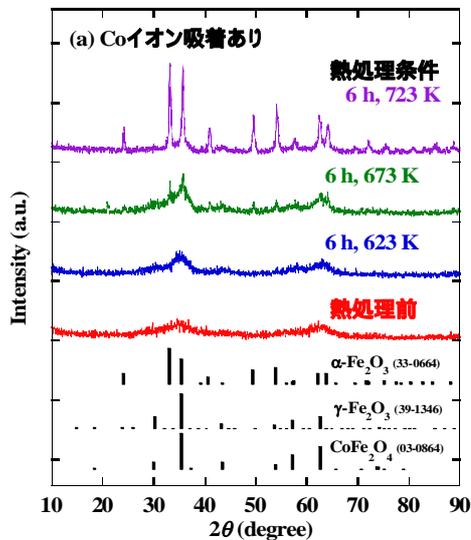


図 5 異なる温度で 6 時間の熱処理を施した (a)Co イオンを吸着させた多孔質粒子および (b)Co イオンを吸着させていない粒子の X 線回折パターン。

のモル比は 0.07 程度であった。この粒子の結晶構造におよぼす熱処理の影響を調べるために、X 線回折パターンを図 5(a)に示す。比較のために、Co イオンを吸着させずに熱処理を施した結果も図 5(b)に示す。熱処理時間を一定とし、熱処理温度の影響を調べた。Co イオンを吸着させた粒子に 673 K で熱処理を施すとコランダム構造のヘマタイトと呼ばれる $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の回折ピークが観察された。同様の振る舞いは Co イオンを吸着させていない粒子でも観測されるが、Co イオンを吸着させた粒子よりも低温でヘマタイトに変態した。Co イオンを吸着させるとスピネル構造は熱的に安定となり、623 K 以下ではスピネル構造が保持されることが明らかになった。

熱処理による形態変化を調べるために、窒素ガスの吸着特性を調べた。熱処理による比表面積の変化を図 6 に示す。熱処理時間の増加に伴い比表面積は減少する。多孔質鉄酸

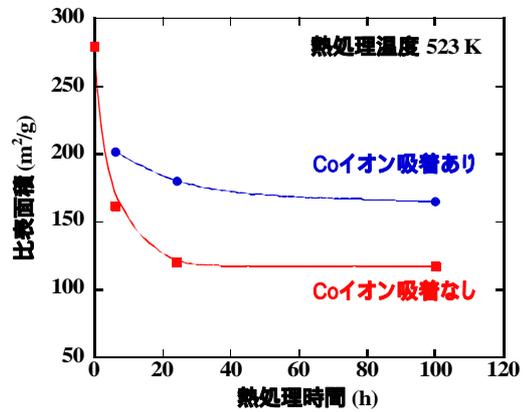


図 6 Co イオンを吸着させた多孔質粒子および Co イオンを吸着させていない粒子の熱処理による比表面積の変化。

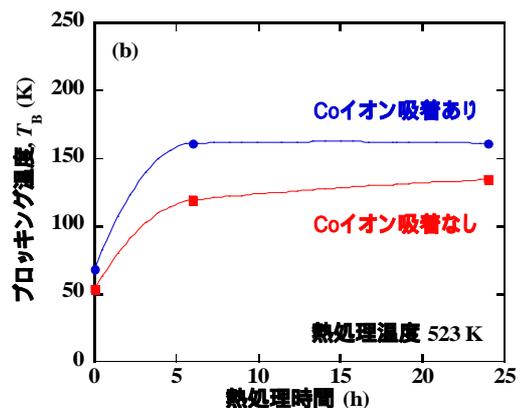
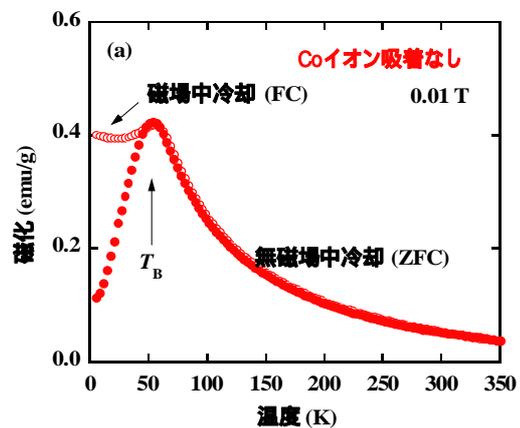


図 7 (a) Co イオンを吸着させていない多孔質粒子の熱磁気曲線。矢印はブロッキング温度 T_B を表す。(b) Co イオンを吸着させた多孔質粒子および Co イオンを吸着させていない多孔質粒子の熱処理によるブロッキング温度の変化。

化粒子を構成する微細粒子が焼結したと推察される。同一の熱処理条件で比較すると、Co イオンを吸着させた粒子の方が、Co イオンを吸着させていない粒子よりも大きな比表面積を有している。つまり、Co 吸着により微細粒子の焼結は抑制されることが示唆され、熱処理後でも比較的大きな比表面積の多孔質が得られた。

図 7(a)に Co イオンを吸着させていない

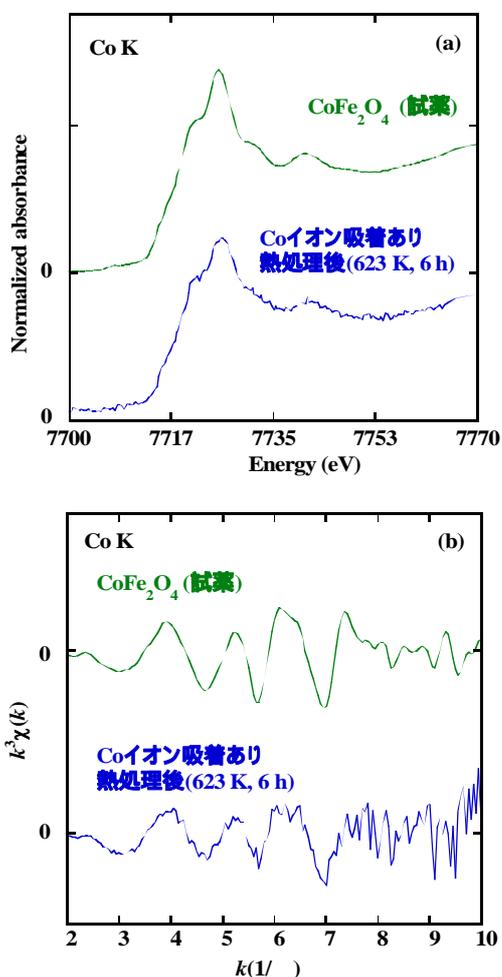


図8 Co イオンを吸着させた多孔質粒子の Co K 吸収端における(a) XANES および(b) EXAFS スペクトル。比較のために CoFe_2O_4 (試薬) のスペクトルも示す。

粒子の熱磁気曲線を例として示す。多孔質粒子は、磁場を印加して冷却して測定した FC 曲線と無磁場中で冷却して測定した ZFC 曲線が低温で異なる振る舞いを示すなど、超常磁性の特徴を示した。さらに詳しく検討するために、ブロッキング温度の熱処理による変化を図 7(b)に示す。熱処理時間の増加に伴いブロッキング温度は上昇する。同一の条件で比較すると、Co イオンを吸着させた粒子の方が Co イオンを吸着させない粒子よりも高いブロッキング温度を示す。バルクの研究によると、Co フェライトの磁気異方性定数はマグヘマイトよりも遥かに大きい事が報告されている。熱処理により、Co 含有フェライトが形成された可能性がある。

多孔質酸化鉄粒子における Co の局所構造を調べるために、Co K 吸収端における X 線吸収分光測定を行った。図 8(a)には吸収端近傍の XANES スペクトル、図 8(b)には EXAFS スペクトルを示す。比較のために試薬の Co フェライトのスペクトルも示す。Co イオンを吸着させた粒子に熱処理を施すことにより、比較のために示した Co フェライトと類似した XANES および EXAFS スペクトルが観測された。従って、多孔質酸化鉄粒子における Co は、Co フェライトと同様の局所構造を有している。Co イオンを吸着させた多孔質酸化鉄粒子に熱処理を施すことで、Co は主にマグヘマイトのカチオン欠陥を占有していると推察される。

ルが観測された。従って、多孔質酸化鉄粒子における Co は、Co フェライトと同様の局所構造を有している。Co イオンを吸着させた多孔質酸化鉄粒子に熱処理を施すことで、Co は主にマグヘマイトのカチオン欠陥を占有していると推察される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 5 件)

S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Arsenic adsorption properties of porous iron oxide particles synthesized from iron phosphate particles using alkaline solution

査読有

Ceramic Transactions (2014) 印刷中

S. Fujieda, A. Yoshino, K. Shinoda, S. Tsurii, S. Suzuki

Influence of tungstate ions on transformation of green rust to ferric oxyhydroxide via aqueous solution investigated by in situ X-ray absorption spectroscopy

査読あり

Corrosion Science **82** (2014) 85-92

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.01.003>

S. Fujieda, A. Yoshino, K. Shinoda, S. Suzuki

In situ measurements of X-ray absorption spectra during transformation of green rust to ferric oxyhydroxide via aqueous solution

査読あり

ISIJ International **54** (2014) 125-130

<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.54.125>

A. Yoshino, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Synthesis of Magnetite Particles by Oxidation of Hydroxyl-chloride Green Rust Suspension under Controlled Conditions

査読有

ISIJ International **53** (2013) 894-899

<http://dx.doi.org/10.2355/isijinternational.53.894>

S. Fujieda, K. Shinoda, T. Inanaga, M. Abumiya, S. Suzuki

Dissolution Characteristics and Morphology of Large-sized Scorodite Particles Synthesized from Fe(II) and As(V) in Aqueous Solution

査読有

High Temperature Materials and Processes **31** (2012) 451-458

<http://dx.doi.org/10.1515/htmp-2012-0080>

〔学会発表〕(計 14 件)

T. Akiyama, M. Fukuoka, S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Synthesis of Novel Spinel Ferrites from Porous Iron Oxides Adsorbed by Different Cations
Euro Intelligent Materials 2013, Sep. 25-27, Kiel, Germany

S. Fujieda, Y. Takahashi, K. Shinoda, S. Suzuki

Retardation of the transformation rate of green rust to ferric oxyhydroxide by oxoanions in aqueous solution

Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, 2013, June 5-7, Sendai, Japan

K. Shinoda, M. Fukuoka, S. Fujieda, S. Suzuki

Synthesis and Structural Characterization of Spinel-Ferrites/Maghemite Porous Particles

International Conference on Ferrites, 2013, April 15-19, Okinawa, Japan

神谷忠弘、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
多孔質酸化鉄粒子の加熱による構造変化に及ぼす珪酸イオン吸着の影響

日本金属学会、2012年3月27日～29日、東京

篠田弘造、福岡誠之、藤枝 俊、鈴木 茂、早稲田嘉夫

液相合成多孔質酸化鉄粒子の構造および特性評価

資源・素材学会、2012年3月28日～30日、習志野

藤枝 俊、福岡誠之、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

Co を吸着させた多孔質鉄酸化物の熱処理による局所構造変化

日本金属学会、2012年3月27日～29日、東京

K. Shinoda, S. Fujieda, T. Fujita, S. Suzuki
Novel Solution Phase Synthesis of Porous Iron Oxide Particles

French Research Organizations - Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials, 2012, December 2-6, Sendai, Japan

S. Fujieda, K. Shinoda, S. Suzuki

Influence of Zn and Sn on oxidation of Green Rust (Cl-) in aqueous solution

International symposium on Recent Advance in Analytical Techniques for Steelmaking Industry, 2012, November 28-30, Tokyo, Japan

吉野 絢、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
水溶液中におけるグリーンラスタの構造変化のその場 X 線吸収分光測定

表面科学学術講演会、2012年11月20日～22日、松山

吉野 絢、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂
水溶液中における Fe(II)-Fe(III)酸化物の構造変化の放射光によるその場測定

日本金属学会、2012年9月17日～19日、松山

藤枝 俊、吉野 絢、篠田弘造、鈴木 茂
準安定水酸化鉄の水溶液中酸化過程のその場 X 線吸収分光

日本金属学会、2012年9月17日～19日、松山

篠田弘造、藤枝 俊、鈴木 茂、藤田哲雄
多孔質酸化鉄粒子の新規液相合成とその構造

資源・素材学会、2012年9月11日～13日、秋田

福岡誠之、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

液相処理による多孔質酸化鉄粒子の合成およびその特性

資源・素材学会、2012年9月11日～13日、秋田

福岡誠之、藤枝 俊、篠田弘造、鈴木 茂、早稲田嘉夫

液相法により作製した多孔質酸化鉄粒子への Co 吸着およびその磁気特性

日本金属学会、2012年3月28日、横浜

〔その他〕

ホームページ等

<http://db.tagen.tohoku.ac.jp/php/db/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

早稲田嘉夫 (Waseda Yoshio)

東北大学・多元物質科学研究所・名誉教授
研究者番号：00006058

(2) 研究分担者

鈴木 茂 (Suzuki Shigeru)

東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号：40143028

篠田弘造 (Shinoda Kozo)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授
研究者番号：10311549

藤枝 俊 (Fujieda Shun)

東北大学・多元物質科学研究所・助教
研究者番号：60551893