研究論文

超音波噴霧熱分解により作製した Ni-Zn フェライトナノ粒子の微細構造および磁気特性

平塚 信之, 結城 翔三, 神島 謙二, 柿崎 浩一

埼玉大学工学部, 〒338-8570 さいたま市桜区下大久保 255.

Fine Structure and Magnetic Properties of Ni-Zn Ferrite Nanoparticles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis

Nobuyuki HIRATSUKA, Shozo YUKI, Kenji KAMISHIMA and Koichi KAKIZAKI

Faculty of Engineering, Saitama University, 255 Shimo-okubo, Sakura-ku, Saitama 338-8570, Japan.

Received December 25, 2012

ABSTRACT

Crystalline nano-sized $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 1.0$) particles were prepared by ultrasonic spray pyrolysis from the spray sol-gel solution with Ni-, Zn- and Fe-nitrates and citric acid. The crystal lattice constant increased lineally with increasing Zn ion contents according to the Vegard's rule. All the prepared particles had the size of less than 100 nm, which were calculated with Scherrer equation and were observed by TEM. The average particle size of the samples containing Zn ions was about 50 nm. The sample with $x = 0.3$ had the maximum magnetization of 63 emu/g, which was 80 percent of the bulk material. It was supposed that the sample contained a super paramagnetic substance. The coercivity of the samples was much larger than that of the bulk ferrites. The coercivity of the samples decreased with the increase of Zn ion contents. Curie temperature also decreased with the increase of Zn ion contents. However, these values were higher than those of the bulk materials because of existence of Fe^{2+} ions and heterogeneous octahedral site distribution of Zn ions.

KEY WORDS

Ni-Zn ferrite, nano-particle, sol-gel method, ultrasonic spray pyrolysis method, magnetic property

1 緒 言

トランス用インダクタ材料に使用されるスピネル型 Ni-Zn 系フェライトの磁気損失の低減は、電子機器の小型化に伴いますますます重要になってきている。粒子径が $3 \mu\text{m}$ 以下のバルク焼結体を作製すると磁気損失が著しく低減することが見出され注目されている^{1,2)}。これを実現するために従来から行われていた機械的粉碎による出発粒子の微細化には限界があり、また量産にも制約があるため微細粒子の新たな作製法が探索されている。さらにチップインダクタにおいては、その形状も $0.4 \times 0.4 \times 0.2 \text{ mm}$ が製造され、 $0.25 \times 0.25 \times 0.125 \text{ mm}$ のものも開発されるようになってきている。これらの素子になると、銀電極層間にあるフェライト層の厚みはますます薄くなり、従来のサブミクロンサイズの粒子では数個しか入ることができなくなるとともに充填密度が低下する。このフェライト層に粒子を高密度に充填するにはナノサイズの粒子を用いることが必要になってきている。チップインダクタ、フィルタおよびトランスなどの表面実装部品の小型化により Ni-Zn 系

フェライトを始めとするスピネル型フェライト MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni, Mn, Mg, Co, Zn}$) の出発材料もますます微細化され、ナノサイズ化が求められている。

ナノサイズのフェライト粒子を作製する方法は数多く報告されている。機械的ボールミル粉碎法³⁾、水熱合成法⁴⁻⁶⁾、化学共沈法⁷⁻⁹⁾、フリーズドライ法¹⁰⁾、逆ミセル法¹¹⁾、ゾルゲル法¹²⁻¹⁶⁾等が用いられている。ナノサイズ粒子を作製する上でいくつかの重要な課題がある。それらは粒子径の制御が可能で、粒度分布の小さい粒子が得られること、および量産できることである。しかし、上述の作製法は粒径の制御が困難であり、均一な粒度分布の試料が得にくく、量産化に課題がある。

そこで著者等は超音波噴霧熱分解法に着目した。従来から噴霧熱分解法によるナノフェライト粒子の作製に関する報告はいくつかある¹⁷⁻²⁰⁾。噴霧熱分解法は反応時間が短く、均一なナノサイズのフェライト粒子が得られること等から活発に研究されているが、ナノフェライト粒子の作製およびその磁

気特性について詳細に報告しているものは少ない。この方法の特徴は、数 μm 径の小滴を噴霧してそれが電気炉中などで加熱分解しながらフェライト微粒子を作製できることにある。しかもナノサイズの粒子を得るために溶液濃度、噴出する液滴径、キャリアガス流量および電気炉等の温度によっても容易に制御できる利点がある。さらに液滴を連続的に供給できるので一定の条件で量産化が可能であり、他の製法に比べて工業化にも適している。噴霧熱分解装置は各報告者がそれぞれ工夫して製作しているが、著者等はより小径の液滴を均一に得るために超音波噴霧式を採用した。

本研究ではクエン酸ゾルゲル溶液を調製し、それを超音波噴霧により微細な液滴としたものをキャリアガスとともに電気炉中に搬送し、熱分解してナノフェライト粒子を作製すること、およびそれらの粒子の微細結晶構造および磁気特性を調べることを目的とする。

2 実験方法

出発材料としてクエン酸ゾルゲル溶液を調製した。クエン酸には1つの分子に3つのカルボキシル基(COOH)がある。その基が金属イオンと錯体を形成するので各金属イオンは凝集せず均一に分散される。この溶液が熱分解されると金属イオンが均一に分布した酸化物粒子が得られる。この方法にはもう1つの特徴がある。それはクエン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)のカルボキシル基を還元剤、および NO_3^- を酸化剤としてそれらが酸化還元反応により自己燃焼し、その反応熱を利用してフェライトの生成を促進させることにある。さらに超音波噴霧熱分解法では、ノズルから10~30 μm 径の液滴が噴霧され、それが熱分解して酸化物微粉末が作製できる。これら2つの方法を組み合わせることにより、微小で均一な酸化物粒子の低温作製が可能になる。

出発原料として $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim1.0$) の組成になるように秤量した。秤量した原料は金属イオン濃度が0.5 mol/l になるように純水に溶解し、攪拌しながら70°Cまで加熱した。これに金属イオンと等モル量のクエン酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$)を加えて攪拌しながら室温まで冷却した。その後、アンモニア水溶液を加えてpHを7.0に調整し、さらに12時間攪拌した。Fig. 1は超音波噴霧熱分解装置の概略を示す。出発原料溶液を定量ポンプを用いて溶液の流量2.0 ml/minで超音波ノズルまで輸送した。この溶液は100 kHzの超音波アトマイザーで液滴径が約20 μm の霧状になった。この液滴はキャリアガス(空気)により20 l/minの流量で噴出され、電気炉中に移送された。電気炉の温度は700°Cに固定した。石英管は内径60 mm ϕ 、長さ1200 mmである。噴出された液滴は瞬時に熱分解され、粉末として装置下部で回収された。また、キャリアガスはトラップを通過して排気された。得られたフェライト粉末は洗浄され、乾燥されて試料とした。試料の結晶構造は、X線回折法(XRD)を用いて同定した。磁気特性および磁化の温度依存性は振動試料型磁力計(VSM)で測定した。粒子の形態は透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察した。

3 実験結果および考察

Fig. 2 (a) および (b) は得られた $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim1.0$) 試料のX線回折図を示す。 $x=0$ (NiFe_2O_4) の試料の主相はスピネル相であるが少量のヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)とNiの水酸化物が生成している。自己燃焼法において反応温度による NiFe_2O_4 粒子の生成プロセスは詳細に調べられている²¹⁾。すなわち、200°Cの加熱により硝酸クエン酸ゲルが自己燃焼して $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ およびNi水酸化物が生成する。300°Cで作製した試料でも同様に $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生成した。400°Cで作製した試料で

Fig. 1 Schematic illustration of ultrasonic spray pyrolysis

Fig. 2 (a) X-ray diffraction patterns of samples of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 0.4$)

Fig. 2 (b) X-ray diffraction patterns of samples of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0.5 \sim 1.0$)

は、Ni 水酸化物のピークが確認できなくなり、スピネル構造を有する $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に Ni^{2+} イオンが固溶することで、 NiFe_2O_4 が生成し始めた。500°C 以上で作製した試料では、 NiFe_2O_4 と一部の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が固溶するとともに残部の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に相転移することで $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が存在した。今回の実験では 700°C で加熱しても若干の未反応物が残存している。x = 0.2 以上の試料ではヘマタイトのピークは消失した。x = 0.4 以上の試料

Fig. 3 Dependence of lattice constant of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x = 0 \sim 1.0$) on Zn content

はスピネルの単相である。これによりZnイオンの置換量が増加するとスピネル相が生成しやすくなることが確認された。

次にこれらの試料のX線回折線から算出した格子定数のZnイオン置換量依存性をFig. 3に示す。すべての試料で確認できるピークのミラー指数(111), (220), (311), (400), (511), (440)を用いた。格子定数はZn置換量が増加するに従い、直線的に増大している。これはVegard則²²⁾に合致している。すなわち、 Ni^{2+} イオン(イオン半径=0.083 nm²³⁾)が Zn^{2+} イオン(イオン半径=0.088 nm²³⁾)で置換されるので格子定数が直線的に増大すると考えられる。比較検討のために通常のセラミックス法で作製したバルクの ZnFe_2O_4 (L.C. = 0.844 nm), NiFe_2O_4 (L.C. = 0.834 nm)および FeFe_2O_4 (L.C. = 0.839 nm)²³⁾も示す。Vegard則に従うと直線的に格子定数が変化する。しかしながら、作製した試料の格子定数はこれと合致しない。得られた NiFe_2O_4 (x = 0)の格子定数はバルクのそれよりも大きい。その原因として FeFe_2O_4 が固溶していると考えられる。Fig. 2で説明したように今回は700°Cで加熱して作製したこと、およびスピネル相に固溶していないNiイオンが存在するのでスピネル相は相対的にFe過剰になっていると考えられる。そのため Fe^{2+} イオンが生成したと考えられる。 Ni^{2+} イオン含有量が減少するに従ってスピネル単相になるので FeFe_2O_4 の生成量は少なくなったと考えられる。一方、 ZnFe_2O_4 (x = 1.0)の試料の格子定数はバルクのそれと殆ど等しい。したがって、この試料には Fe^{2+} イオンは生成していないと考えられる。

Fig. 2のX線回折図よりZnイオン置換量の異なる試料の結晶子径はScherrer式を用いて算出された。Fig. 4は算出した結晶子径のZnイオン置換量依存性を示す。作製したすべての試料の結晶子径は100 nm以下のナノ粒子である。また、Znイオン含有量が増加するに従い、結晶子径は小さくなる。ゾルゲル法で作製したナノ NiFe_2O_4 粒子の臨界結晶子径を算出

Fig. 4 Dependence of crystalline size of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim1.0$) on Zn content

Fig. 5 TEM image of $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.4$) particles

すると71 nmになると報告した²¹⁾. 今回作製したナノ NiFe_2O_4 粒子径は92 nmであり, 臨界結晶子径よりも若干大きい, ほぼ単磁区粒子のような状態にあると考えられる. Znイオンを含有する $x=0.2$ 以上の試料の結晶子径は約50 nmである.

Fig. 5は $\text{Ni}_{0.6}\text{Zn}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0.4$) 試料のTEM写真を示す. およそ50 nmの粒子が多く見られる. Fig. 4に示した結晶子径は平均化された値であるが, TEM観察した場合とほぼ対応している. 粒子は比較的角張った形状のものが多く, 立方晶スピネル格子の核が成長していることが推測される. また, かなり微小な粒子の存在も認められる.

Fig. 6は作製した $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim1.0$) 粒子の磁化およ

Fig. 6 Dependence of magnetization and coercivity of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim1.0$) on Zn content

び保磁力のZnイオン置換量依存性を示す. 磁化値はZnイオン置換量が増加するのに伴って $x=0.3$ の試料までは増大し, それ以上の試料では減少する. 参考のためにバルク試料の室温における磁化値²³⁾を図中に示してある. $x=0.3$ のバルク試料の磁化値(78.5 emu/g)に対して作製したナノ試料のそれは, 63.0 emu/gで約80%になっている. このことは超常磁性のナノ粉末も存在することをうかがわせる. バルク試料では $x=0.8$ 付近でキュリー温度が室温付近になるため室温での磁化は消失するが, ナノ試料では磁化がある. これらはFig. 3において述べたように Fe^{2+} イオンの固溶によるものと思われる. しかも ZnFe_2O_4 ($x=1.0$) でも磁化がある. これはZnイオンが八面体位置(B-site)にも配位していることが考えられる. ナノ試料の保磁力はZnイオン含有量の増加とともに減少する傾向を示す. バルク試料に比べてこれらの保磁力が大きいことは, 粉末状試料を振動試料型磁力計により測定していること, および単磁区粒子に近い状態にあることに因ると考えられる.

次にNiイオンおよびZnイオンが固溶してNi-Znフェライトが生成していることを判断するために磁化の温度依存性を調べた. スピネル型フェライトにおいては八面体位置(B-site)および四面体(A-site)位置に配位する遷移元素の種類および原子価によって磁気的相互作用に基づく磁化値および熱的挙動が支配されている. Fig. 7は1 kOeの磁場を印加しながら磁化の温度依存性を測定した結果を示す. NiFe_2O_4 ($x=0$)はフェリ磁性体に多く見られる, いわゆるR型になる. また, Znイオンで置換された試料ではMn-Zn型フェライトにも見られるR型になっている. NiFe_2O_4 ($x=0$)粒子のキュリー温度は600°Cと読みとれる. バルクの NiFe_2O_4 および Fe_3O_4 ²³⁾のキュリー温度は585°Cと報告されており, ナノ粒子ではそれよりも若干高い. これは測定の誤差と思われる. また, ZnFe_2O_4 ($x=1.0$)の磁化の温度依存性は370°C付近で減少傾向が止み, それ以上の温度では若干の磁化の増大はあるが, 450°C付近で消失する. バルクの ZnFe_2O_4 は常磁性を示すが, ZnイオンがB-site

Fig. 7 Dependence of M-T curves of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) on Zn content

に配位する場合, 例えば急冷時にはフェリ磁性を示す. 超音波噴霧熱分解法で作製する場合も非平衡状態のままフェライトを形成している可能性がある.

Fig. 8はM-T曲線より求めた各試料のキュリー温度のZnイオン置換量依存性を示す. 比較のためにバルクの試料のキュリー温度も示してある. バルク試料では磁気モーメントを持たないZnイオン含有量が増加するので磁気的相互作用が弱まり, キュリー温度は直線的に低下し, $x=0.8$ 付近で室温近くになる. これに対してナノフェライト粒子のキュリー温度はZn置換量の増加に伴ってほぼ直線的に低下している. しかし, いずれも高い値になっている. この理由はスピネル構造の中に Fe^{2+} イオンが含有されていること, および Zn^{2+} イオンがB-siteに配位していることが考えられる.

4 ま と め

ゾルゲル法により調製した溶液を出発材料として超音波噴霧熱分解法でナノサイズの $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$)粒子を作製し, それらのナノ結晶構造および磁気特性を調べた. 以下に得られた結果をまとめる.

- (1) 作製した試料はスピネル型構造になっていた. しかし, Niイオン含有量の多い試料には若干のNi水酸基化合物が存在した.
- (2) 作製した試料の格子定数はZnイオン含有量の増加とともにVegard則に従って直線的に増大した. Niイオン含有量が多い領域ではスピネル相が相対的にFe過剰になり, Fe^{2+} イオンが生成していると考えられ, バルク試料の場合よりも格子定数が大きくなった.
- (3) 得られたすべての試料の粒子径は100 nm以下であった. Znイオンを含有する試料の平均的な粒子径をシェラーの

Fig. 8 Dependence of Curie temperature of $\text{Ni}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ($x=0\sim 1.0$) on Zn content

式により計算したところ約50 nmであった. また, これらの粒子をTEM観察したところ, およそ50 nmの粒子であった.

- (4) 磁化値はZnイオン置換量 $x=0.3$ の試料で最大値63 emu/gとなり, これはバルク試料の約80%の値であった. このことは超常磁性のナノ粉末も存在すると判断される. 保磁力はZnイオン置換量の増加とともに減少した. それらの値は170–50 Oeであり, 粒子状態で測定していること, および単磁区粒子に近くなっていることによると考えられる.
- (5) キュリー温度はバルク試料の場合と同様にZnイオンの置換量の増加とともにほぼ直線的に低下した. しかし, それらの値はバルク試料よりも大きく, Fe^{2+} イオンの存在および Zn^{2+} イオンが八面体位置にも配位していることが推測された.

謝 辞

超音波噴霧熱分解装置の制作にご尽力いただいた本学の大嶋正明氏, ならびに作製した試料のTEM写真を撮影し, 構造の検討に加わっていただいた富士通クオリティ・ラボ・環境センター株式会社の前田丈夫氏, 竹井晴彦氏, 山口正嗣氏に感謝申し上げます. 粒子の生成過程および性質について討議していただいた株式会社高純度化学研究所の佐々木敦氏および鈴木正和氏に感謝申し上げます. この研究の一部は平成21–23年度経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業の援助で行われたものであり, ここに謝意を表します.

文 献

- 1) P.J. van der Zaag, P.J. van der Valk, M. Th. Rekveldt: "A domain size effect in the magnetic hysteresis of NiZn-ferrites", Appl. Phys. Lett., 69(1996)2927-2929.
- 2) K. Kawano, H. Hachiya, Y. Iijima, N. Sato, Y. Mizuno: "The

- grain size effect on the magnetic properties in NiZn ferrite and the quality factor of the inductor", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009)2488-2493.
- 3) T. Verdier, et al.: "Characterization of nanocrystalline Mn-Zn ferrites obtained by mechanosynthesis", *J. Material Science*, **39**(2004)5151-5154.
 - 4) D. Makovec, et al.: "Hydrothermal synthesis of manganese zinc ferrite powders from oxides", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82**(1999) 1113-1120.
 - 5) S. Komarneni: "Microwave-hydrothermal synthesis of nanophase ferrites", *J. Am. Ceram. Soc.*, **81**(1998)3041-3043.
 - 6) B. Baruwati, et al.: "Further insights in the conductivity behavior of nanocrystalline NiFe_2O_4 ", *J. Appl. Phys.*, **101** (2007)014302-1-7.
 - 7) T. Sato, T. Iijima, M. Seki, N. Inagaki: "Magnetic properties of ultrafine ferrite particles" *J. Magn. Magn. Mater.*, **65**(1987) 252-258.
 - 8) Z.X. Thang, et al.: "Preparation of manganese ferrite fine particles from aqueous solution", *J. Colloid. Interf. Sci.*, **148** (1991)38-44.
 - 9) H.I. Gul, W. Ahmed, A. Maqsood: "Electrical and magnetic characterization of nanocrystalline Ni-Zn ferrites synthesized by co-precipitation route", *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**(2007) 270-275.
 - 10) H.J. Buettner, et al.: "Study of suitability of the freeze drying process for surfaces", *Hermdorter Tech. Mitt.*, **17**(1977)1491-1945.
 - 11) S.A. Morrison, C.L. Cahill, E.E. Carpenter, S. Calvin, V.G. Harris: "Preparation and characterization of MnZn-ferrite nanoparticles using reverse micells", *J. Appl. Phys.*, **93**(2003) 7489-7491.
 - 12) S.A. Seyyed, et al.: "Evaluation of NiFe_2O_4 ferrite nanocrystalline powder synthesized by a sol-gel auto-combustion method", *J. Non-Crystalline Solids*, **353**(2007)802-804.
 - 13) H.E. Zhang, et al.: "The structure and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles prepared by sol-gel auto-combustion", *J. Magn. Magn. Mater.*, **312**(2007)126-130.
 - 14) P.K. Roy, et al.: "Study on electro-magnetic properties of La substituted Ni-Cu-Zn ferrite synthesized by auto-combustion method", *J. Magn. Magn. Mater.*, **320**(2008)1128-1132.
 - 15) P.P. Hankare, et al.: "Synthesis and characterization of nanocrystalline zinc substituted nickel ferrites", *J. Alloys. Comp.*, **496**(2010)256-260.
 - 16) A. Kundu, S. Anand, H.C. Verma: "A citrate process to synthesize nanocrystalline zinc ferrite from 7 to 23 nm crystallite size", *Powder Technology*, **132**(2003)131-136.
 - 17) E.A. Eremina, A.E. Chekanova, A.P. Kazin, M.N. Rumyantseva, P.E. Kazin, Yu. D. Tret'yakov: "Physicochemical properties of fine-particle ZnFe_2O_4 prepared by spray pyrolysis of nitrate solutions", *Inorg. Mater.*, **43**(2007)853-859.
 - 18) C.H. Marcilly, et al.: "Preparation of highly dispersed mixed oxides and oxide solid solutions by pyrolysis of amorphous organic precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**(1970)56-61.
 - 19) X. Zhao, B. Zheng, H. Gu, C. Li: "Preparation of phase homogeneous Mn-Zn ferrite powder by spray pyrolysis", *J. Mater. Res.*, **14**(1999)3073-3082.
 - 20) D.S. Jung, Y.C. Kang: "Effect of precursor types of Fe and Ni components on the properties of NiFe_2O_4 powders prepared by spray pyrolysis", *J. Magn. Magn. Mater.*, **321** (2009)619-623.
 - 21) N. Hiratsuka, K. Kono, K. Kamishima, K. Kakizaki, Y. Ishimaru, M. Sakai: "Elucidation of formation process of NiFe_2O_4 ferrite nano-crystalline powder synthesized by sol-gel auto-combustion method", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **58**(2011)334-339.
 - 22) A.M. El-Sayed: *Ceramics International*, **28**(2002)363-367.
 - 23) J. Smit, H.P.J. Wijn: *Ferrites*, Philips Technical Library, (1965) 157-158, 163.