研究

固相反応によるコバルト含有 γ - Fe_2O_3 の合成*

成 木 紳 也**, 伊 藤 滋***, 馬 場 建 次†
小 浦 延 幸***, 米 田 登***

Shinya Nariki, Shigeru Ito, Kenji Baba, Nobuyuki Koura and Noboru Yoneda:
Preparation of Co-containing γ - Fe_2O_3 by Solid State Reaction.

Co-containing γ - Fe_2O_3 is not prepared by solid state reaction of γ - Fe_2O_3 and CoO at high temperature but is prepared by wet method, because γ - Fe_2O_3 transforms into α - Fe_2O_3 above 400~500°C. However, γ - Fe_2O_3 is stabilized by the addition of potassium. To be reported here is a finding that the solid state reaction of acicular γ - Fe_2O_3 and $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ can be accomplished by the addition of K_2CO_3 . When a mixture of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: K_2CO_3 = 5 : 1 : 0.2 (molar ratio) was heated at 500~600°C, the coercivity of the product was above 1000 Oe. In addition, the magnetic property was also improved in the squareness ratio compared with the original γ - Fe_2O_3 . The particle morphology of the obtained Co-containing γ - Fe_2O_3 was maintained acicular even after the heat treatment.

(Received March 22, 1990)

I 緒 言

コバルトを含有した γ - Fe_2O_3 磁性粉末は通常の γ - Fe_2O_3 に比べて高い保磁力を有しているため、ビデオテープを始めとして高性能オーディオカセットテープやフロッピーディスクなどの磁気記録材料に広く用いられている。このコバルト含有 γ - Fe_2O_3 の合成は、現在、湿式法によって行われている。この湿式法には、コバルトを γ - Fe_2O_3 の粒子の表面に被着させる被着法¹⁻⁷⁾ とコバルトを γ - Fe_2O_3 粒子内部に固溶させるドーブ法⁷⁻⁹⁾ がある³⁾。これらの方法では、pH、液温の調節を厳密に行う必要がある。このようなことから、もし γ - Fe_2O_3 とコバルト塩を高温で直接、固相反応させることができれば、より簡単にコバルト含有 γ - Fe_2O_3 を合成できると思われる。しかしながら、 γ - Fe_2O_3 は熱的に不安定な物質であり、400~500°C 程度で非磁性酸化鉄である α - Fe_2O_3 に転移してしまう。このため、コバルト含有 γ - Fe_2O_3 を固相反応により作製したという報告は見あたらない。ところが、Lichtner¹⁰⁾ は γ - Fe_2O_3 がカリウムを少量添加することにより、高温まで安定化することを報告している。このことを利用すると、 γ - Fe_2O_3 を転移させずにコバルト塩と直接、固相反応させることができると考えられる。そこで、本研究では、この考えにしたがってコバルト含有 γ - Fe_2O_3 を作製し、作製条件と保磁力を始めとする磁気特性との関連について検討した。

II 実験方法

II-1 コバルト含有 γ - Fe_2O_3 の合成

γ - Fe_2O_3 (γ -LOP, チタン工業焼製) に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, K_2CO_3 をそれぞれ 5 : x : 1 (x: コバルト添加量, x=0~2.0) のモル比で全量 1g となるようにはかりとり、これにメタノールを少量加えて混合した。この試料をふた付き磁製のつぼ (9 ml) に入れ、電気炉中 400~700°C で1時間焼成した。得られた試料を水洗して未反応のカリウムを取り除いた。

II-2 生成物の評価

試料の室温における磁気特性(保磁力、飽和磁化、残留磁化)を理研電子製直流磁化特性自動記録装置(BHU-60A)により測定した。なお、測定は試料 0.2 g を直径 7 mm, 長さ 11 mm のカプセルに詰めて行った。さらに、各試料の相の同定を粉末 X 線回折法(理学電機 CN 2013型, $\text{FeK}\alpha$ 線)により行った。また、試料の組成を原子吸光、蛍光分析法(島津製作所 AA-630 型)により決定した。さらに、試料の形状を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。

III 結果および考察

III-1 カリウムの安定化効果

* 平成 2 年 3 月 22 日受理。

** 東京理科大学大学院生, 〒278 野田市山崎2641。

*** 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278 野田市山崎2641。

† 東京理科大学理工学部学生, 〒278 野田市山崎2641。

Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of the products obtained by heating the mixed powders of (a) γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 5 : 1 at 600°C , (b) γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: K_2CO_3 = 5 : 1 : 1 at 600°C and (c) at 700°C . ○ : γ - Fe_2O_3 , ● : α - Fe_2O_3 .

Fig. 1 にコバルトを添加して焼成した γ - Fe_2O_3 の粉末 X 線回折パターンを示す。(a) はカリウム無添加の試料であり、(b), (c) はカリウムを添加した試料である。カリウム無添加の試料では 600°C の焼成により、かなりの部分が α - Fe_2O_3 に転移している。これに対して、カリウムを添加した試料においては、同じ 600°C で焼成しても α - Fe_2O_3 のピークは見られず、 γ - Fe_2O_3 の構造が維持されていた。このことから、カリウムの安定化効果が確認された。しかしながら、Fig. 1(c) に示すように試料を 700°C まで加熱した場合には、 α - Fe_2O_3 のピークは観察されないものの、各ピークはややブロードとなっており、強度も減少していた。すなわち、この場合には γ - Fe_2O_3 の格子にやや乱れが生じていると考えられる。

III-2 磁気特性へのコバルト添加量の影響

Fig. 2 にはコバルトおよびカリウムを添加した γ - Fe_2O_3 を 600°C で焼成して得られた試料のヒステリシス曲線を示す。比較のため、図には原料の γ - Fe_2O_3 のヒステリシス曲線も示した。コバルトを添加した試料の保磁力は約 1000 Oe の高い値を示しており、原料の γ - Fe_2O_3 の保磁力 (350 Oe) の 2 倍以上となった。このように固相反応によってもコバルト添加の効果が充分現れた。また、その飽和磁化はカリウムを添加しているにもかかわらず、試料を焼成後もほとんど低下していなかった。さら

Fig. 2 Magnetic hysteresis loops of (a) the original γ - Fe_2O_3 and (b) the product obtained by heating a mixture of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: K_2CO_3 = 5 : 1 : 1 at 600°C .

Fig. 3 Coercive force (H_c) of the product at 25°C as a function of cobalt content (x) with the starting composition of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: K_2CO_3 = 5 : x : 1. Heating temperature of specimen; Δ : 400°C , $\bullet$: 500°C , $\circ$: 600°C , $\square$: 700°C .

Fig. 4 Effects of heating temperature on the saturation magnetization (σ_s) and residual magnetization (σ_r) at 25°C . Cobalt content; $\circ$: $x=0$, $\square$: $x=1.0$, $\triangle$: $x=1.5$ (Starting materials; γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: K_2CO_3 = 5 : x : 1)

に、残留磁化については保磁力の増大にともない原料の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (34 emu/g) よりも大きな値となった。このためヒステリシス曲線は原料の $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ よりもより角形に近づき、磁気記録材料として適した形となった。

Fig. 3 に試料の保磁力 H_c とコバルト添加量 x との関係を各焼成温度について示す。保磁力はコバルト添加量の増加にともない大きくなった。特に高い保磁力が得られたのは、コバルト添加量 x を1.0としたときであり、焼成温度 500°C, 600°C の場合には、保磁力は 1000 Oe を越える大きな値を示した。

コバルト添加量 x を 0, 1.0, 1.5 とした場合の飽和磁化 σ_s 、残留磁化 σ_r と焼成温度の関係を Fig. 4 に示す。残留磁化は焼成温度を 500°C, 600°C としたとき最も高い値

Fig. 5 Relation between the squareness ratio and heating temperature.

Co content; $\bigcirc$: $x=0$, $\triangle$: $x=1.0$, $\square$: $x=1.5$ (Starting materials; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{CO}_3 = 5 : x : 1$)

Fig. 6 X-ray powder diffraction patterns of the products with different potassium contents (y) obtained by heating (a) at 500°C and (b) 600°C. (Starting materials; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{CO}_3 = 5 : 1 : y$) $\bigcirc$: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $\bullet$: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

が得られた。飽和磁化についてはコバルト添加量1.5よりも1.0の方がいくぶん大きな値を示した。コバルト添加量 x を 0, 1.0, 1.5 としたときの角形比 (σ_r/σ_s) と焼成温度との関係を Fig. 5 に示す。角形比は焼成温度が 500°C および 600°C で、コバルト添加量 x が1.0のときに0.77程度の大きな値を示した。以上、保磁力、飽和磁化、残留磁化、角形比の値を総合すると、焼成温度を 500~600°C、コバルト添加量 x を1.0としたとき、優れた磁気特性を示す $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が得られることがわかった。なお、Fig. 4 に示すように焼成温度 700°C においては、得られた試料の飽和磁化、残留磁化は小さくなった。これは、前述の X 線回折の結果において、700°C では $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の構造が乱れていたことと関係があるものと考えられる。

III-3 生成物の組成と磁気特性へのカリウム添加量の影響

Table 1 に原子吸光、蛍光分析法によって決定された試料の組成を示す。鉄、コバルト組成に関しては焼成前後で変化はみられなかった。しかし、カリウム組成は著しく減少していた。これは、反応後の水洗によって未反応のカリウムが除去されたためと考えられる。すなわち、

Table 1 Composition of the product (molar ratio).

Heating temperature	Potassium	Iron	Cobalt
(before heating)	2.0	10.0	1.0
500°C	0.21	10.0	1.0
600°C	0.30	10.0	1.0
700°C	1.04	10.0	1.0

Starting material; $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3 : \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} : \text{K}_2\text{CO}_3 = 5 : 1 : 1$

Fig. 7 Saturation magnetization (σ_s) and residual magnetization (σ_r) at 25°C as a function of potassium content (y) for the starting compositions of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{K}_2\text{CO}_3 = 5:1:y$.

焼成温度が 500~600°C の場合、カリウムは最初に加えた量の約 1/10~1/6 程度しか反応していなかったと考えられる。このことから、カリウムの添加量はかなり少なくしてもよいことが予想される。そこで次に、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加量 x を 1.0 とした場合、カリウム量をどの程度まで少なくしても γ - Fe_2O_3 の構造が維持されるのかについて調べた。Fig. 6 に種々のカリウム量をもつ原料を 500°C, 600°C で焼成して得られた生成物の X 線回折パターンを示す。500°C で焼成した試料ではカリウム量が 0.05 以上で、600°C で焼成した試料では 0.10 以上で α - Fe_2O_3 への転移は認められなくなり、 γ - Fe_2O_3 構造が維持されていることがわかった。ついで Fig. 7 に飽和磁化、残留磁化をカリウム量 y に対して示す。ここでカリウム量 y は γ - Fe_2O_3 , $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ と K_2CO_3 の組成を 5:1: y ($y=0\sim 1.0$) としたときの値を示す。飽和磁化、残留磁化ともにカリウム量 y が 0.1 までは急激に増大し、その後一定となった。これはカリウム量 y が 0.1 以上のとき γ - Fe_2O_3 の構造が維持されるという前述の X 線回折の結果とはほぼ一致した。

Fig. 8 には保磁力 H_c とカリウム量 y との関係を示す。 γ - Fe_2O_3 の構造が維持されていた $y=0.1$ 以上で、保磁力は 1000 Oe 程度の高い値を保っていた。なお、焼成温度が 600°C の場合、カリウム量 y が 0.1 以下においては保磁力が大きくなっている。徳岡²⁾ らはコバルト吸着 γ - Fe_2O_3 を熱処理した際、 α - Fe_2O_3 の析出にともないコバルトフェライトが一部に濃縮され、保磁力が最も高くなる状態である単磁区結晶が生じると報告している。この場合にも同様な現象が起こったものと考えられる。以上、コバルトを添加した γ - Fe_2O_3 を安定化するためのカリウム量 y は 0.1 程度で充分であることがわかった。

III-4 試料の形状観察

Fig. 8 Coercive force (H_c) at 25°C as a function of potassium content (y) for the starting compositions of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{K}_2\text{CO}_3 = 5:1:y$.

γ - Fe_2O_3 を実際に磁気記録材料として使用するには、その形状は針状であることが重要である。Photo. 1 に原料の γ - Fe_2O_3 および 600°C で焼成した試料(原料の組成: $5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{K}_2\text{CO}_3$) の TEM 写真を示す。コバルトおよびカリウムの添加、焼成という操作にもかかわらず、得られたコバルト含有 γ - Fe_2O_3 の形状は針状を維持していることが確かめられた。

IV 結 言

本研究では γ - Fe_2O_3 をカリウム (K_2CO_3) の添加により高温まで安定化しつつ、これを硝酸コバルトと固相反応させることにより、高い保磁力をもつコバルト含有 γ - Fe_2O_3 を合成することができた。

最も良い磁気特性を示す生成物が得られたのは原料組成を γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{K}_2\text{CO}_3 = 5:1:0.2$ (モル比)とし、焼成温度を 500~600°C としたときであり、この場合、1000 Oe 程度の高い保磁力が得られた。さらに、カリウム添加にともなう飽和磁化の減少は小さく、残留磁化、角形比は原料の γ - Fe_2O_3 よりも大きくなった。

Photo. 1 TEM photographs of (a) the original γ - Fe_2O_3 and (b) the product obtained by heating the starting material with the composition of γ - Fe_2O_3 : $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{K}_2\text{CO}_3 = 5:1:1$ at 600°C.

また, 得られたコバルト含有 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の形状は焼成という操作にもかかわらず針状を維持していた。

謝 辞

本研究を行うにあたり試料の TEM 観察をして頂いたチタン工業株式会社, 徳永英明氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) Y. Tokuoka, S. Umeki and Y. Imaoka: J. Physique, **38** (1977), C1-337.
- 2) 徳岡, 杉原, 岡, 今岡: 日本化学会誌, **1981** (1981), 1564.
- 3) M. Kishimoto, T. Sueyoshi, J. Hirata, M. Amemiya and F. Hayama: J. Appl. Phys., **50** (1979), 450.
- 4) M. Kishimoto, S. Kitaoka, H. Andoh, M. Amemiya and F. Hayama: IEEE Trans. Magn., **MAG-17** (1981), 3029.
- 5) M. Kishimoto, M. Amemiya and F. Hayama: IEEE Trans. Magn., **MAG-21** (1985), 2626.
- 6) 雨宮, 岸本, 端山: 粉体および粉末冶金, **35** (1988), 183.
- 7) 角谷, 渡谷, 端山, 直野, 松本: 日本化学会誌, **1979** (1979), 1033.
- 8) E. Köster: IEEE Trans. Magn., **8** (1972), 428.
- 9) Y. Kubota, H. Morita, Y. Tokuoka and Y. Imaoka: IEEE Trans. Magn., **MAG-15** (1979), 1558.
- 10) E. Lichtner and G. Szalek: Z. Anorg. Allg. Chem., **360** (1968), 151.

会 告

日本工学会第59回見学会

「都市鉱山を見る—東京都中央防波堤内処理施設」

主 催: (株)日本工学会

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

見 学 先: 東京都中央防波堤内処理施設

1) 分別ごみ処理センター, 2) 粗大ごみ破砕処理施設, 3) 中央防波堤埋め立て処分場, 4) ごみ分解ガス利用発電施設

日 時: 平成2年10月24日(水) 12:20~17:00頃

定 員: 50名

参 加 費: 加盟学協会個人会員 2,500円

会員外 3,500円

申込方法: 往復ハガキに氏名・年令・勤務先・連絡先(住所・Tel)・所属学協会名および会員番号をお書きのうえ, 下記へお申込み下さい。

往復ハガキの返信に連絡先・氏名をお忘れなくご記入下さい。

申込締切: 平成2年10月12日(金) 当会必着

申 込 先: 〒107 港区赤坂9-6-41 乃木坂ビル

(株)日本工学会 (Tel 03-475-4621)

会 告

グループ研究助成金の募集

軽金属奨学会の『グループ研究助成金応募要領』をご希望の方は, 下記問合先へご連絡下さい。

問 合 先: 〒541 大阪市中央区北久宝寺町 3-3-8

住生下島ビル 東洋アルミニウム㈱気付

軽金属奨学会 TEL 06-271-3151