化学的共沈法による高保磁力 Co スピネルフェライト微粒子の磁気特性

Magnetic Properties of Co Spinel Ferrite Fine Particles with High Coercivity

Prepared by Chemical Coprecipitation Method

山元 洋・西尾博明・吉田直樹

明治大学理工学部電気電子工学科, 川崎市多摩区東三田 1-1-1 (〒214-8571)

H. Yamamoto, H. Nishio, and N. Yoshida

School of Science and Technology, Meiji University, 1-1-1 Higashimita, Tama-ku, Kawasaki 214-8571.

The experiment was carried out to investigate the effect of changing mole ratio, n ($= \text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$), and pH conditions on magnetic and physical properties of Co ferrite prepared by the chemical coprecipitation method without post-annealing. The chemical coprecipitation compositions were chosen according to the formula $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, where n varied between 2.0 and 3.5. Optimum magnetic properties were achieved with materials of composition $(\text{CoO}) \cdot 1.375(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. The typical magnetic and physical properties are saturation magnetization $\sigma_s = 61.6 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (49.0 emu/g), coercivity $H_{\text{cJ}} = 255 \text{ kA/m}$ (3.21 kOe), lattice constant $a = 0.8391 \text{ nm}$, and average particle size $D = 23 \text{ nm}$, anisotropy constant $K_1 = +2.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ($+2.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$), $K_2 = -13.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ($-13.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$), anisotropy field $H_A \approx 3 \text{ MA/m}$ (37.7 kOe). The rotational hysteresis integral R_h , which is related to the magnetization mechanism of these fine particles, is 1.32, and it was found that the magnetization mechanism is an incoherent one.

Key words: Co spinel ferrite fine particles, chemical coprecipitation method, magnetic properties, incoherent rotation mechanism

1. 緒言

Co フェライトは他のスピネルフェライトに比べ結晶磁気異方性定数 K_1 の値が大きいため、より微細な粒子になっても超常磁性になりやすく、ナノサイズでも強磁性を保つことが報告されている¹⁾。著者らは化学的共沈法による Co-Ni 系スピネルフェライト微粒子について一連の研究を行っており、モル比 n ($= \text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+})$), pH 条件等の作製条件の変化による高保磁力特性を報告した²⁾。本研究では、Ni 置換を行わずに、モル比 n ($= \text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$), pH 条件の変化により Co スピネルフェライトの磁気特性 (特に異方性定数) 及び物理特性に与える影響を詳細に実験、検討したので報告する。

2. 実験方法

2.1 Co フェライト微粒子の作製

Fig. 1 は Co フェライト微粒子作製のブロックダイアグラムである。実験に使用した原材料は $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 及び NaOH の試薬特級である。実験はまず、組成式 $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ においてモル比 n ($= \text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$) が 2.0~3.5 となるように秤量し、純水を用いて混合溶液にした。そこに、よく攪拌しながら NaOH 水

Fig. 1 Block diagram of preparing Co ferrite fine particles.

溶液 (3 mol/l) を加え、pH13.0~13.3 の範囲で共沈を行った。その後、煮沸 (100℃で2時間)、水洗い (24時間ごとに5回)、ろ過、乾燥 (80℃で12時間) を行い、Co フェライト微粒子を作製した。

2.2 磁気シートの作製

Fig. 2 はトルク測定で用いた磁気シートを作製する際のブロックダイアグラムである。まず、塩化ビニル酢酸ビニル共重合体、シクロヘキサン、トルエン、メチルエチルケトン重量比 1 : 6.21 : 6.21 : 2.59 の割合で混合し、ラッカーを作製した。次に、Co フェライト微粒子、ラッカー、ガラスビーズの重量比が 1 : 4 : 8 となるように混合した。これを、8時間の分散後、ドクターブレードを用い

て15 μ mのPETフィルム上に塗布し、800 kA/mの磁界中で配向させ、乾燥して磁気シートを作製した。

2.2 特性評価

試料の磁気特性は振動試料磁力計 (VSM)により測定し、粉末の結晶構造はX線回折装置 (FeK α 使用)により評価し、格子定数は1°を8分で回折した回折図形より算出した。粉末の粒度は透過型電子顕微鏡 (TEM)により観察した。磁気異方性定数 K_1 及び K_2 はトルク磁力計を用いて測定したトルク曲線をフーリエ解析し、トルクを L 、電磁石の角度を θ として次式から決定した⁴⁾。

$$L = -(K_1/4 + K_2/64)\sin 2\theta - (3K_1/8 + K_2/16)\sin 4\theta + (3K_2/64)\sin 6\theta \quad (1)$$

また、磁気異方性磁界 H_A は、トルク磁力計を用いて回転ヒステリシス損失の磁界依存性から求めた^{5), 6)}。

Fig. 2 Block diagram of preparing magnetic sheet.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 Co フェライトの磁気特性と結晶構造

最初にモル比 n ($=\text{Fe}^{3+}/\text{Co}^{2+}$)を変化させたものについて検討した。Fig. 3は組成式 $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ においてモル比 n を $n = 2.0 \sim 3.5$ と変化させpH13.0として作製したときのCoフェライト微粒子の磁気特性を示したものである。飽和磁化 σ_s は n の増加とともに減少し、残留磁化 σ_r は $n = 2.25$ のとき最大値をとり、その後、減少する傾向を示した。一方、保磁力 H_{cJ} は n の増加とともに増加する傾向を示した。

Fig. 3 Magnetic properties of $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles coprecipitated at pH = 13.0.

Fig. 4 Magnetic properties of $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles coprecipitated at pH = 13.3.

Fig. 5 Difference in coercivity for Co ferrite fine particles with different n value coprecipitated at pH = 13.0 and pH = 13.3.

Fig. 6 X-ray diffraction pattern of Co ferrite fine particles with various n values.

Fig. 7 Lattice constant of Co spinel ferrite fine particles with various n values.

Fig. 8 TEM photographs of Co ferrite fine particles with various n values.

Fig. 9 Average particle size of Co ferrite fine particles with various n values.

次に、これらの組成において pH13.3 として作製した Co フェライト微粒子の磁気特性を Fig. 4 に示す。σ_s, σ_r は pH13.0 時に比べ、若干の減少が見られたものの、ほぼ同じ傾向を示した。一方、H_d は n = 2.75 で最大値をとり、その後、減少する傾向を示した。このときの H_d の値は 255 kA/m (3.21 kOe) であった。なお、化学分析の結果、pH13.0 時および pH13.3 時ともにモル比 n は仕込み量とほぼ一致した。

Fig. 5 は n = 2.25, 2.5, 2.75 組成において、pH13.0 および pH13.3 として作製した試料の保磁力を示したものである。pH13.0 時に比べ、pH13.3 となると高保磁力化し、n = 2.75 組成では約 100 kA/m (1.25 kOe) の保磁力の増加が見られた。この pH 値が大きくなると保磁力が増加する作用については、種々検討中である。

次に、これらの試料の結晶構造を調べるために X 線回折を行った。Fig. 6 に n = 2.25 ~ 3.5 組成において pH13.3 として作製した試料の X 線回折図形を示す。これらの X 線回折図形より、n ≤ 3.0 ではスピネル相が確認でき、n ≥ 3.25 ではスピネル相と NaCl 相が確認できた。これは、原材料の FeCl₃·6H₂O の仕込み量が増加し、Cl⁻が増加したため、他の組成より副産物の NaCl が多く生成され、5 回の水洗いでは除去できなかったためだと考えられる。また、格子定数 a を調べるために 1° を 8 分で回折した。これらの X 線回折図形より格子定数 a を算出した図を Fig. 7 に示す。n の変化による格子定数の変化はあまり見られず、約 0.839 nm であり、バルクの CoO·Fe₂O₃ 化合物の格子定数とほぼ同じ値である。

Fig. 8 は n = 2.0 ~ 2.75 組成の TEM 写真を示したものである。粒子形態はいずれも立方晶であり、粒子は n の増加とともに大きくなる傾向を示し、高保磁力特性を示した n = 2.75 組成の粒径は 15 ~ 25 nm であった。これらの TEM 写真を詳細に観察し、平均粒径 D を求めた図が Fig. 9 である。平均粒径 D は n の増加とともに直線的に大きくなり、n = 2.75 組成では約 23 nm であった。

3.2 Co フェライトの異方性定数ならびに異方性磁界

まず、異方性定数並びに異方性磁界を求めるために、高保磁力特性を示した n = 2.75 組成の粉末を用いて磁気シートを作製した。Fig. 10 は 2.15 MA/m (27 kOe) の磁界中で測定したトルク曲線である。これは立方晶の (1 1 0) 面で測定したときの典型的なトルク曲線であり、sin 2θ 成分の影響が大きいことが知られた。また、このトルク曲線をフーリエ解析し、異方性定数を求めたところ K₁ = +2.7 × 10⁴ J/m³ (+2.7 × 10⁵ erg/cm³), K₂ = -13.0 × 10⁴ J/m³ (-13.0 × 10⁵ erg/cm³) であった。なお、これらはバルクの CoO·Fe₂O₃ 化合物の異方性定数 K₁ = 2 ~ 3 × 10⁵ J/m³ (2 ~ 3 × 10⁶ erg/cm³), K₂ = -2 × 10⁵ J/m³ (-2 × 10⁶ erg/cm³) と比べると小さい値となった。

トルクを L、電磁石の角度を θ としたとき、回転ヒステリシス損失 W_r は次式で表される⁹⁾。

$$W_r = \int L \cdot d\theta. \quad (2)$$

磁化反転機構に関連する回転ヒステリシス積分 Rh は単位体積当たりの飽和磁化を J_s とすると次式から計算される⁹⁾。

$$Rh = \int W_r / J_s d(1/H). \quad (3)$$

Fig. 10 Torque curve of oriented sheet sample prepared by (CoO)·1.375(Fe₂O₃) fine particles.

Fig. 11 Rotational hysteresis loss W_r/J_s of sheet sample prepared by (CoO)·1.375(Fe₂O₃) fine particles.

以上より求めた W_r/J_s の磁界依存性を Fig. 11 に示す。 W_r/J_s を 2.15 MA/m (27 kOe) まで測定した結果、異方性磁界 H_A を外挿値より求めると H_A ≒ 3.0 MA/m (37.7 kOe) となり、高い異方性磁界を有することが知られた。このため、23 nm 程度と平均粒径は小さいながらも、高い保磁力が得られたと考えられる。また、磁化機構に関連する回転ヒステリシス積分 Rh は 1.32 で、非一斉回転磁化機構であることが知られた。

4. 結言

Co フェライト微粒子をモル比 n (= Fe³⁺/Co²⁺) および pH 条件を変化させて化学的共沈法により作製した。これらの試料の結晶性、磁気特性等を調べた結果をまとめると以下のとおりである。

(1) $(\text{CoO}) \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成の試料を $n = 2.0 \sim 3.5$ と変化させ、pH13.0 および pH13.3 として作製した。これらの試料の X 線回折では $n = 2.0 \sim 3.0$ ではスピネル単相、 $n = 3.25 \sim 3.5$ ではスピネル相と NaCl 相との混相となった。また、pH13.0 時に比べ pH13.3 となると高保磁力化する傾向を示し、 $n = 2.75$ のとき最も高い保磁力が得られた。そのときの磁気特性及び物理特性は飽和磁化 $\sigma_s = 61.6 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (49.0 emu/g), 残留磁化 $\sigma_r = 26.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (21.1 emu/g), 保磁力 $H_d = 255 \text{ kA/m}$ (3.21 kOe), 格子定数 $a = 0.8391 \text{ nm}$, 平均粒径 $D = 23 \text{ nm}$ であった。

(2) $(\text{CoO}) \cdot 1.375(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成を pH13.3 で作製した試料を用いて磁気シートを作製した。その磁気シートのトルク曲線より異方性定数 K_1 及び K_2 を算出すると、 $K_1 = +2.7 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ($+2.7 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$), $K_2 = -13.0 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ ($-13.0 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$) であった。また、同トルク曲線から回転ヒステリシス損失を評価し、異方性磁界 H_A を求めると、約 3 MA/m (37.7 kOe) であった。

文 献

- 1) M. Rejendran, R. C. Pullar, A. K. Bhattacharya, D. Das, and S. N. Chintalapudi : *J. Magn. Magn. Mater.*, **232**, 71 (2001).
- 2) C. N. Chinnasamy, B. Jeyadevan, O. Perales-Perez, K. Shinoda, K. Tohji, and A. Kasuya : *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 2640 (2002).
- 3) Hiroshi Yamamoto, and Yukihiro Nissato : *IEEE Trans. Magn.*, **38**, 3488 (2002).
- 4) S. Chikazumi : *Physics of Ferromagnetism*, vol. II, p. 13 (Syokabo Co., Ltd., Tokyo, 1984).
- 5) I. S. Jacobs, F. E. Luborsky : *J. Appl. Phys.*, **28**, 467 (1957).
- 6) D. M. Paige, S. R. Hoon, and B. K. Tanner : *IEEE Trans. Magn.* **20**, 1852 (1984).
- 7) K. Ohta : *The base of the magnetism engineering*, vol. I, p. 186 (Kyoritushuppan Co., Ltd., Tokyo).
- 8) H. Szydlowski : *Acta Phys. Polon.*, **43**, 399 (1973).

2003 年 9 月 3 日受理, 2003 年 12 月 19 日採録