化学的共沈法による高保磁力 Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子の諸特性

Some Properties of Co-Ni-Mn Spinel Ferrite Fine Particles with High Coercivity

Prepared by the Chemical Coprecipitation Method

山元 洋・西尾博明・吉田直樹

明治大学理工学部, 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, Japan.

An experiment was carried out to investigate the effect of Mn substitution on Co-Ni spinel ferrite prepared by the chemical coprecipitation method without post-annealing. The chemical coprecipitation compositions were chosen according to the formula $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, where y varied between 0 and 0.5 and n between 2.0 and 2.5. Optimum magnetic properties were achieved with materials whose composition was $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{MnO})_{0.1} \cdot 1.125(\text{Fe}_2\text{O}_3)$. The typical magnetic and physical properties are saturation magnetization $\sigma_s = 55.5 \times 10^{-6} \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (44.2 emu/g), coercivity $H_{cJ} = 567.2 \text{ kA/m}$ (7.12 kOe), average particle size $D = 43 \text{ nm}$, anisotropy constant $K_1 = +1.36 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($+1.36 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), $K_2 = -11.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($-11.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), anisotropy field $H_A \cong 3.56 \text{ MA/m}$ (44.7 kOe). The rotational hysteresis integral Rh , which is related to the magnetization mechanism of these fine particles, is 1.62, and it was found that the magnetization mechanism is an incoherent one.

Key words: Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles, chemical coprecipitation method, anisotropy constant, anisotropy field, 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 の値が大きいので、より微細な粒子になっても超常磁性になり、ナノサイズでも強磁性を保つことが報告されている^{1), 2), 3)}。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 $n \{= \text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})\}$, 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⁴⁾。本研究では、さらにCo-Niスピネルフェライトの一部をMnで置換し、モル比 $n \{= \text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})\}$, Mn置換量 y , pH 条件の変化によりCo-Ni-Mnスピネルフェライトの磁気特性およ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-Ni-Mn フェライト微粒子の作製

Fig. 1 はCo-Ni-Mnスピネル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 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ および NaOH の試薬特

Fig. 1 Block diagram of the preparation of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles.

級である。実験は組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5-y}(\text{MnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ においてモル比 $n \{= \text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})\}$ が 2.0~2.5 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°C で 2 時間)、水洗い (24 時間ごとに 5 回)、ろ過、乾燥 (80°C で 12 時間) を行い、Co-Ni-Mn スピネル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-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子、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

ブレード法を用いて $15\ \mu\text{m}$ の PET フィルム上に塗布し、800 kA/m (10 kOe) の磁界中で配向させ、乾燥して磁気シートを作製した。

2.3 特性評価

試料の磁気特性は振動試料型磁力計 (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、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⁵⁾。

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

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^{6), 7)}。

Fig. 2 Block diagram of the preparation of the magnetic sheet.

3. 実験結果ならびに考察

3.1 Co-Ni-Mn フェライトの磁気特性と結晶構造

最初に pH13.0 一定としてモル比 $n = \{\text{Fe}^{3+}/(\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})\}$ 、Mn 置換量 y を変化させたものについて検討した。Fig. 3 は組成式 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5y}(\text{MnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ においてモル比 n を $n = 2.0, 2.25, 2.5$ の 3 点を選出し、Mn 置換量 y を $0 \sim 0.5$ として作製したときの Co-Ni-Mn スピネル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 Mn 置換量 y が増加するにつれて増加する傾向を示し、モル比 n が小さくなるにつれて増加する傾向を示した。一方、保磁力 H_{cJ} は $y = 0.05$ または $y = 0.1$ のとき最大値

Fig. 3 Magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5y}(\text{MnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles coprecipitated at pH13.0.

Fig. 4 Magnetic properties of $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.5y}(\text{MnO})_y \cdot n/2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ fine particles coprecipitated at pH13.3.

を示し、その後、減少する傾向を示した。また、 n に関しては n が大きくなるにつれて増加する傾向を示した。

次に、これらの組成において pH13.3 として作製した Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子の磁気特性を Fig. 4 に示す。飽和磁化 σ_s および残留磁化 σ_r は pH13.0 として作製したときと比べ、ほぼ同じ傾向を示した。一方、保磁力 H_d に関しては高保磁力化することがわかり、 $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{MnO})_{0.1} \cdot 1.125(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成および $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{MnO})_{0.1} \cdot 1.25(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成では 557 kA/m (7.0 kOe) を超える保磁力を有することがわかった。なお、化学分析の結果、pH13.0 時および pH13.3 時ともに仕込み量とほぼ一致した。これらの結果より、以下では pH13.3 について述べる。

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. 5 に $n = 2.0, 2.25, 2.5$ および $y = 0.05, 0.5$ 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、これらの試料はスピネル単相であることがわかった。

次に、モル比 n の変化による粒径の変化を調べるために TEM 観察を行った。Fig. 6 は Mn 置換量 y を 0.1 一定として $n = 2.0$ および 2.25 と変化させたときの 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た。これらの TEM 写真より平均粒径を求めたところ、 $n = 2.0$ のときは約 38 nm、 $n = 2.25$ のときは約 43 nm であった。また、同様に Mn 置換量 y の変化の影響を調べるために TEM 観察を行った。Fig. 7 はモル比 n を $n = 2.0$ 一定として y を 0~0.5 と変化させたときの TEM 写真を示したものである。これらの TEM 写真より粒径は $y = 0.1$ のとき最も大きく、その後、 y を増加させるにつれて小さくなる傾向を示した。また、これらの TEM 写真より平均粒径を求めた図を Fig. 8 に示す。Mn を置換しない $y = 0$ のとき平均粒径は約 35 nm、 $y = 0.1$ のとき約 38 nm、その後、 y を増加させるにつれて小さくなり、 $y = 0.5$ のとき約 25 nm であった。

Fig. 5 X-ray diffraction patterns of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles.

Fig. 6 TEM photographs of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles with various n values.

Fig. 7 TEM photographs of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles with various y values.

Fig. 8 Average particle size of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles with various y values.

(CoO)_{0.5}(NiO)_{0.4}(MnO)_{0.1} · 1.125(Fe₂O₃)
Coprecipitation condition: pH13.3

Fig. 9 High-resolution TEM photograph of Co-Ni-Mn spinel ferrite fine particles.

Fig. 9 は (CoO)_{0.5}(NiO)_{0.4}(MnO)_{0.1} · 1.125(Fe₂O₃) 組成の高分解能 TEM 写真である。この TEM 写真より格子線が明確に確認できることから、この Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子は固溶体として生成されていることがわかった。

3.2 Co-Ni-Mn 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 (CoO)_{0.5}(NiO)_{0.4}(MnO)_{0.1} · 1.125(Fe₂O₃) 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る⁵⁾。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 $K_1 = +1.36 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($+1.36 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$)、 $K_2 = -11.3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($-11.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) であった。なお、シートに磁界を印加した方向とその垂直方向との配向度は約 1.1 である。また、これらの値はバルクの CoO · Fe₂O₃ 化合物の異方性定数 $K_1 = 2 \sim 3 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($2 \sim 3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$)^{8,9)} と比べると小さい値となった。

トルクを L 、シートを配向した方向を 0° とし、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⁵⁾。

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

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⁶⁾。

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

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 $H_A \approx 3.56 \text{ MA/m}$ (44.7 kOe) となり、高い異方性磁界を有することがわかった。このため、高い保磁力が得られたと考えられ

Fig. 10 Torque curve of an oriented sheet sample prepared by using (CoO)_{0.5}(NiO)_{0.4}(MnO)_{0.1} · 1.125(Fe₂O₃) fine particles.

Fig. 11 Rotational hysteresis loss W_r / J_s of a sheet sample prepared by using (CoO)_{0.5}(NiO)_{0.4}(MnO)_{0.1} · 1.125(Fe₂O₃) fine particles.

る。また、磁化機構に関連する回転ヒステリシス積分 Rh は 1.62 で、非一斉回転磁化機構であることがわかった。

4. 結言

Co-Ni-Mn スピネルフェライト微粒子をモル比 $n = \text{Fe}^{3+} / (\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$ 、Mn 置換量 y 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) (CoO)_{0.5}(NiO)_{0.5-y}(MnO)_y · $n/2$ (Fe₂O₃) 組成の試料をモル比 $n = \text{Fe}^{2+} / (\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+} + \text{Mn}^{2+})$ を $n = 2.0 \sim 2.5$ 、Mn 置換量 y を $y = 0 \sim$

0.5, pH を 13.0 および 13.3 として作製した。これらの試料の X 線回折ではスピネル単相であることがわかった。また, pH13.0 時に比べ, pH13.3 となると高保磁力化することが知られ。最も良好な磁気特性を示したのは $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{MnO})_{0.1} \cdot 1.125(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成のときで, そのときの磁気特性および物理特性は飽和磁化 $\sigma_s = 55.5 \times 10^6 \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (44.2 emu/g), 残留磁化 $\sigma_r = 30.2 \times 10^6 \text{ Wb} \cdot \text{m/kg}$ (24.1 emu/g), 保磁力 $H_w = 567.2 \text{ kA/m}$ (7.12 kOe), 平均粒径 $D = 43 \text{ nm}$ であった。また, 組成を変化させることにより保磁力, 粒径が変化することがわかった。

(2) $(\text{CoO})_{0.5}(\text{NiO})_{0.4}(\text{MnO})_{0.1} \cdot 1.125(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ 組成を pH13.3 として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 および K_2 を算出すると, $K_1 = +1.36 \times 10^5 \text{ J/m}^3$ ($+1.36 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$), $K_2 = -11.3 \times 10^5 \text{ J/m}^4$ ($-11.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) 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 3.56 MA/m (44.7 kOe) であった。

References

- 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, Hiroaki Nishio and Naoki Yoshida : *J. Magn. Soc. Jpn.* , **28**, 102 (2004).
- 4) Hiroshi Yamamoto and Yukihiro Nissato : *IEEE Trans. Magn.* , **38**, 3488 (2002).
- 5) S. Chikazumi : Physics of Ferromagnetism, vol. II, p. 13 (Syokabo Co. , Ltd. , Tokyo, 1984).
- 6) I. S. Jacobs, F. E. Luborsky : *J. Appl. Phys.* , **28**, 467 (1957).
- 7) D. M. Paige, S. R. Hoon and B. K. Tanner : *IEEE Trans. Magn.* **20**, 1852 (1984).
- 8) K. Ohta : The base of the magnetism engineering, vol. I, p. 186 (Kyoritushuppan Co. , Ltd. , Tokyo).
- 9) H. Szydlowski : *Acta Phys. Polon.* , **43**, 399 (1973).

2004 年 10 月 5 日受理, 2005 年 1 月 14 日採録