エチレングリコール溶媒によるゾル-ゲルコバルト酸 ランタン微粒子の合成と相の定量化

丸山 耕一¹, 分銅 諒¹, 中西 慎太郎², 山口 仁志³

Synthesis and Evaluation of Phases for Sol-gel Lanthanum Cobaltite Powders via Ethylene Glycol Solvent

Koh-ichi MARUYAMA¹, Ryo BUNDO¹, Shintaro NAKANISHI² and Hitoshi YAMAGUCHI³

Nanostructured lanthanum cobaltite powders were fabricated by a sol-gel method. Both lanthanum and cobalt nitrate salts were dissolved into water and ethylene glycol solvents, respectively. For both solvents, the XRD profiles of powders seemed to be observed as an amorphous or nano-sized single phase. However, unexpected phases were found by measurements of the mass and the density, and the ratios of the unexpected phases to the purity one determined the density of the particles.

Keywords : lanthanum cobaltite, sol-gel route, ethylene glycol solvent, magnetic material, Williamson Hall analysis, inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry (ICP-AES), pycnometer method, magnetization curve

1. 緒言

希土類-遷移金属化合物やその酸化物は、永久磁石や磁気記憶の材料として、幅広く使用されている。近年、稀有金属にかわる代替材料による従来と同様かこれ以上の機能性の発現が社会的に要請されている。ガドリニウムやサマリウムなどの希土類元素と、鉄やコバルトなどの遷移金属の化合物や酸化物には、垂直磁気異方性や巨大磁歪特性が発現し、磁気デバイス等に応用される。^[1]

本研究室では、逆磁歪効果に基づく磁化の配列を応用した情報記憶素子および磁気的な交換力を応用した伝播素子の開発を行っている。^[2] 誘電体と磁性体の界面に発生する応力を省電力で発生させる原理で情報を記憶し、この磁化に書き込まれた情報を磁気的な交換力によって隣接する磁化を配列させることで、伝播させるという機構である。本機構に適用する磁歪材料の候補としてコバルト酸ランタンに着眼した。コバルト酸ランタンは、キュリー点が室温よりも低いため常温では常磁性を示す。しかしながら、この物質に圧力等の外力を加えると強磁性転移することが知られている。^[3] ランタン元素も稀有金属であることに違いないが、ガドリニウムなどの他の希土類元素に

比べ格段に安価で入手しやすい原料である。

コバルト酸ランタンは、溶融塩を用いた電析^[4]によって希土類-遷移金属化合物を合成し、この方法で得たランタンコバルト化合物を酸化させる方法で得ることもできる。より簡便な方法として、硝酸塩を用いたゾル-ゲル法により、微粒子や薄膜を合成する方法^[5]があげられる。本研究では、水溶媒^[6]に加え、エチレングリコール溶媒を用いた合成を試み、コバルト酸ランタン微粒子の特性と、不純物相の混入を定量化することを目的とする。

2. 実験方法

硝酸ランタン(Ⅲ)六水和物、硝酸コバルト(Ⅱ)水和物、クエン酸ナトリウム水和物を含む水溶液を用いた既存のランタン酸コバルト微粒子の合成法^[5]に加え、硝酸の蒸発温度(123℃)よりも沸点の高いエチレングリコール(沸点197℃)を溶媒とする溶液からコバルト酸ランタン微粒子を合成した。

微粒子の合成のフローチャートを図1に示す。錯化剤であるクエン酸ナトリウム水和物を溶媒に溶かした溶液(0.50 mol/L、以後、クエン酸溶液)を2分し、これらにランタンイオンを0.25 mol/L、コバルトイオンを0.25 mol/Lの濃度となるようにそれぞれの溶液を調整した後、これらの溶液を混合する。

水溶媒では、乾燥機の中を120℃に保持し、充分乾燥させた後、できた粉末状の前駆体を400℃に続き600℃で焼成した。一方、エチレングリコール溶媒では、マントルヒータを用いて加熱したが、120℃より高い温度で沈殿が発生するとともに、150℃程度で急激な発熱反応が生じる。この反応が終焉したのちに、190℃で保持し充分乾燥させると、粉末状の前駆体となる。その後は、電気炉を用いて220℃で24時間以上充分焼成し、さらに400℃に続き600℃で焼成した。焼成の保持時間は、図1に示した通りである。

合成した微粒子試料の結晶相を、X線回折計(RIGAKU

平成28年11月28日受付; 平成28年12月19日受理

¹ 秋田工業高等専門学校

〒011-8511 秋田市飯島文京町1-1

National Institute of Technology, Akita College, 1-1 Iijimabunkyocho, Akita 011-8511, Japan

E-mail: maruko@akita-nct.ac.jp

² 田中貴金属工業株式会社 富岡工場

〒370-2452 富岡市一ノ宮820-1

Tanaka Kikinzoku Kogyo K.K. Tomioka Plant, 820-1 ichinomiya, Tomioka 370-2452, Japan

³ 国立研究開発法人 物質・材料研究機構

〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

National Institute for Materials Science (NIMS), 1-2-1 Sengen, Tsukuba-city, Ibaraki 305-0047, Japan

Figure 1 Flowchart of synthesis by sol-gel route with metal nitrates, and water or ethylene glycol solvent, and subsequent dry and anneal processes to obtain target of lanthanum cobaltite (LaCoO_3) powder.

SmartLab-M) によって同定した。試料の磁化特性を量子干渉磁束計 (SQUID, Quantum Design MPMS-7) により測定した。試料の組成比を、誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-AES, Thermo SCIENTIFIC iCAP6300型) 計により質量分析し、ピクノメータ法^[7]により試料の密度を算出した。ピクノメータの4種類の質量, m_1 (中身が空), m_2 (水を充滿), m_3 (適量の粉末試料のみ), m_4 (試料を入れたあと水を充滿) を精秤し, 試料全体の密度 ρ_T はこれらの質量と30℃の水の密度 ρ_H とから, (式1) を用いて計算する。

$$\rho_T = \rho_H \times \frac{m_2 - \{(m_3 - m_1) - m_4\}}{(m_3 - m_1)} \quad \dots (式1)$$

3. 結果および考察

3.1 微粒子試料の合成と組成

両溶媒から合成した微粒子試料の組成を被検試料の重量と

Table 1 Concentration (at%) of annealed LaCoO_3 powder samples, synthesized with water and ethylene glycol (E.G.) solvents, respectively.

Solvent	La	Co	(O)
Water	1.0	0.99	3.4
Ethylene glycol	1.0	0.98	3.2

ICP-AESの測定値から解析した。試料がLa, Co, Oの3元素で構成されていると考えることで, 各成分の重量%をat%に換算し, Laのそれを1としたときのat%比を, 表1に示す。水溶媒とエチレングリコール溶媒のいずれを用いた場合にも, 化学量論的組成 (LaCoO_3) に比べると, LaとCoの含有量比はほぼ1:1となったが, Oの含有量は, 大きい値をとっていることがわかる。また, Oの含有量は水溶媒よりもエチレングリコール溶媒の方が化学量論的組成の値に近くなった。

3.2 微粒子試料の結晶相

水溶媒およびエチレングリコール溶媒をもちいて得られた微粒子試料のXRD曲線を図2に示す。図2中の○の位置は, ランタン酸コバルト相のピーク位置である。水溶媒の結果は, 文献^[5]の結果と同様であり, どちらの溶媒のプロファイルにも大差はなく, 結晶相は単相として得られていると判断できる。

得られた結晶相の平均粒径と歪みを, (式2) を用いるWilliamson Hall plot法^[8]により解析した。

$$\beta \cos \theta = \frac{\Delta d}{d} \sin \theta + \frac{0.9\lambda}{D} \quad \dots (式2)$$

ここで, β はピークの半値幅, θ はピークの角度, λ はX線の波長, D は粒径, $\Delta d/d$ は歪みである。強度の強いピークを選定して, 解析を行った。得られた結果を表2に示す。これより, エチレングリコール溶媒の方がより細かい粒子を合成できることがわかった。

Figure 2 X-ray diffraction (XRD) profiles of annealed LaCoO_3 powder samples, for water and ethylene glycol (E.G.) solvents. Circle (○) marks indicate peak positions for LaCoO_3 phase.

Table 2 Particle size and lattice strain of annealed LaCoO_3 powder samples, synthesized with water and ethylene glycol (E.G.) solvents.

Solvent	Particle size [nm]	Lattice strain [%]
Water	20.5	0.214
Ethylene glycol	17.9	0.505

3.3 微粒子試料内の不純物相の予測

図2に示した微粒子のXRDプロファイルからはコバルト酸ランタンの単相だけしか得られなかったが、表1の結果より本合成で得られたナノ微粒子には、酸素が非量論的に多く含有しているか、コバルト酸ランタン以外の化合物が微量に混在していると考えられる。しかしながら、前者は、表1と表2に示した結晶歪とO含有量の対応関係からは考えにくい。

不純物相の存在量を、質量分析の結果から以下の方法で解析する。コバルト酸ランタン (A) 相以外の不純物相は、ランタンオキシカーボネイト (B) 相、酸化コバルト (C) 相とし、試料に依らずにこれら3種の化合物の組成と密度は同等であることを仮定し、これらの相の含有量が異なるというモデルとした。したがって、3相の含有量のmol比は、A相:B相:C相 = $x:3:2$ である。

このコバルト酸ランタン相のmol比 x は、ICP-AESから得られるLa, Co, これら以外のそれぞれの重量%から求めることができる。La, Co, O, Cの原子量をそれぞれ M_{La} , M_{Co} , M_{O} , M_{C} とし、粉末試料に含まれるLaとCoの重量をそれぞれ m_1 , m_2 とし、OとCの重量の和を m_3 とすると、既出のA相, B相, C相のmol比を考えることで、下記の関係式(式3)が得られる。

$$\begin{aligned} m_1 &= n' (x+6) \times M_{\text{La}} \\ m_2 &= n' (x+6) \times M_{\text{Co}} \\ m_3 &= n' \{ (3x+23) \times M_{\text{O}} + 3 \times M_{\text{C}} \} \end{aligned} \quad \dots (式3)$$

ここで、 n' は、La, Co, O, Cの総mol数に比例する量であり、 $n' = 1/(5x+41)$ である。このとき、La, Co以外の元素の重量% (w) は x の関数となり、下記の関係式(式4)が得られる。

$$w = \frac{m_3}{m_1 + m_2 + m_3} = \frac{(3x+23) \times M_{\text{O}} + 3 \times M_{\text{C}}}{(x+6)(M_{\text{La}} + M_{\text{Co}}) + (3x+23) \times M_{\text{O}} + 3 \times M_{\text{C}}} \quad \dots (式4)$$

ここでは、実験値 w と4元素の原子量とから x を求めた。この結果、水溶媒とエチレングリコール溶媒で合成した試料はそれぞれ、 $x=10.3$, 25.0 となった。図2に示したように、これらの試料のXRD曲線には他の不純物相に由来するピークは明確には得られなかった。しかしながら、両試料の密度から、いずれの試料にも不純物相が存在している可能性が示唆され、現状では、エチレングリコール溶媒を用いたほうが、不純物相の割合の少ないものを得ることができた。

エチレングリコール溶媒は、水溶媒に比べ、焼成条件に起因して合成物の結晶相や組成等の再現性に乏しかった。この原因を調べる目的で、硝酸成分を蒸発させる過程での焼成条件をパラメータとした実験を行った。前駆体を得るまでの加熱やその後の焼成条件の違いと試料中のコバルト酸ランタン相のmol比 x を表3に整理した。X線回折のピークからもコバルト酸ラン

Table 3 Conditions of dry and anneal process, and mole ratio of LaCoO_3 phase for various annealed samples, x , analyzed by mass and ICP-AES data.

Solvent	Condition of dry and anneal process			Mole ratio of LaCoO_3 , x
	120°C or 190°C	220°C	400°C & 600°C	
Water	① : 24 hrs	x	④	10.3
Ethylene glycol	② : 1 hr	x	④	3.20
	② : 1 hr	x	④	4.95
	② : 1 hr	x	⑤	4.55
	③ : 1 hr	24 hrs	④	1.81
	② : 1 hr	24 hrs	⑤	2.17
	③ : 2 hrs	24 hrs	④	25.0
	② : 1 hr → ① : 24 hrs	24 hrs	④	2.99

Note Conditions of dry and anneal process (① - ⑤)

- ① : drying at 120°C with oven over 24hrs,
- ② : stirring at 120°C into beaker over 24hrs,
- ③ : drying at 190°C with mantle heat over 24 hrs,
- ④ : annealing at 400°C for 1 hr, cooling down to room temperature, and annealing at 600°C for 6 hrs, with electric furnace,
- ⑤ : annealing at 400°C for 1 hr and subsequent annealing at 600°C for 6 hrs, with electric furnace.

Note Samples, appeared in Fig. 2 and 5, and Table 1 and 2, were prepared on conditions shown by bold letters, for water and ethylene glycol solvents, respectively.

タン相以外の2相が確認できる試料では、 $x=1.8\sim 5$ と小さな値が得られたといえる。エチレングリコール溶媒の場合、この溶媒の沸点(約197°C)以下の150°C程度で激しい発熱反応が起こり、温度が急激に上昇することに注意する必要がある、このため、120°Cから190°Cまで徐々に昇温させた。190°Cで24時間以上静置させても粉末状の前駆体ができるが、220°Cでの静置が、コバルト酸ランタン単相を得るのに有効であるという結果が得られた。両溶媒に対して400°Cおよび600°Cの焼成条件は同一とした。表3に示したように、加熱条件によって、コバルト酸ランタン相以外の不純物相の量が異なることが実験的にはわかった。エチレングリコール溶媒の場合、硝酸と溶媒の沸点に関係する加熱温度における保持時間をパラメータとしたが、このパラメータの不純物相の形成への影響を明確にすることは今後の課題となった。

エチレングリコール溶媒を用い、600°Cまで焼成した後もコバルト酸ランタン以外の相が存在する(表3の $x=1.81$)の試料のXRD曲線を図3に示す。比較のため、乾燥・焼成過程において、220°Cおよび400°Cでの焼成後の試料(いずれも粉末状)のXRD曲線を図3にあわせて示す。220°Cで焼成した試料には、ランタンオキシカーボネイト($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$)相、酸化コバルト(Co_3O_4)相が存在することがわかる。400°Cでは、その存在が不明瞭になるものの、依然としてコバルト酸ランタン相は出現していない。600°Cでコバルト酸ランタン相が成長してくるが、これ以外にも、他の2相に由来するピークが残存することがあった。しかしながら、600°CのXRD曲線から、不純物相のピーク強度が小さいことがわかり、このことから不純物相の割合が少ない場合にはこれらのパターンは現れないことが推測される。

3.4 コバルト酸ランタン相と密度との関係

測定した各試料全体の平均密度 ρ_T を、A相, B相, C相の

Figure 3 XRD profiles of samples before and after annealed, for mole ratio of LaCoO_3 phase, $x = 1.81$ in Table 3, by synthesized with ethylene glycol (E.G.) solvent. Two kinds of unexpected phases other than LaCoO_3 one appeared for annealed and dried samples. Each mark indicates peak position for the following phase:
 ○: lanthanum cobaltite (LaCoO_3),
 △: lanthanum dioxycarbonate ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$),
 □: tricobalt tetroxide (Co_3O_4).

各相の密度をそれぞれ ρ_A , ρ_B , ρ_C とし, 各相の分子量をそれぞれ M_A , M_B , M_C とすれば, (式4)を用いて求めたコバルト酸ランタン相のmol比 (x) をパラメータとした関係式 (式5)を得る。

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{xM_A}{\rho_A(xM_A + 3M_B + 2M_C)} + \frac{3M_B}{(\rho_B(xM_A + 3M_B + 2M_C))} + \frac{2M_C}{(\rho_C(xM_A + 3M_B + 2M_C))} + \dots} \quad (\text{式5})$$

データ分析ソフト (Origin) によって (式5) の未知の3変数 (ρ_A , ρ_B , ρ_C) を非線形二乗法によって決定することは困難であった。そこで, 不純物相の平均密度を ρ_{im} とすることで,

$$\rho_T = \frac{1}{\frac{xM_A}{\rho_A(xM_A + 3M_B + 2M_C)} + \frac{3M_B + 2M_C}{\rho_{im}(xM_A + 3M_B + 2M_C)}} \quad (\text{式6})$$

を得て, 非線形二乗法により解析した結果, $\rho_A = 5.5 \pm 0.2$ [g/cm^3]であった。(式6)によって, 試料の密度をコバルト酸ランタン相のmol比 (x) でフィッティングした曲線を図4に示す。ここで得られた ρ_A 値は, コバルト酸ランタン相の熱分解・相変態における密度の実測値 ($5\text{--}7$ [g/cm^3])^[9]とも一致した。このことから, 粉末試料の質量と密度の測定結果を解析する過程における, 不純物相の存在と密度の仮定は, 妥当であったと考えられる。

Figure 4 Density vs. mole ratio of LaCoO_3 phase to all ones for various samples, synthesized with water and ethylene glycol (E.G.) solvents, listed in Table 3. Density was analyzed by pycnometer method. Samples for E.G. solvent were prepared as parameters of dry and anneal processes. According to equation 6, non-linear approximation of data is shown in dotted blue curve, and provides density of LaCoO_3 phase, ρ_A .

3.5 コバルト酸ランタン微粒子の磁気特性

水溶媒で合成したコバルト酸ランタンの微粒子試料の2Kから200Kにおける磁化曲線を図5に示す。図4の左軸は試料の磁化の大きさ, 右軸はコバルト1g当たりの磁化への換算値を表す。なお, 磁場は ± 7 kOeの範囲で印加した。20K以下では, 強磁性成分に加え超常磁性的な挙動が含まれ, 低温ほど強磁性成分の磁化の大きさが増大し, 粒径25nmのナノ粒子の結

Figure 5 Magnetization curves of LaCoO_3 powder sample, synthesized with water solvent. M , magnetization converts to M' , the magnitude for cobalt 1g.

果^[10]と異なる。50K以上では、常磁性的な挙動を示すため、転移温度は20Kと50Kの間に存在すると考えられる。これは、コバルト酸ランタンのバルクや微粒子（粒径33nm）の値（ $T_C \sim 85K$ ）^[11]とも異なった。以上のことから、これらの先行研究における磁気特性^{[9]、[10]}と、本研究の結果との違いは、微粒子のサイズではなく、不純物相の存在の影響と考えられる。

4. まとめ

本研究では、硝酸塩を用いたゾルゲル法による酸化物合成における、硝酸の蒸発温度とエチレングリコールの沸点に着目し、水溶媒とエチレングリコール溶媒から得られる結晶相に違いがあることを実験的に示した。400℃以上で焼成する粉末状の前駆体を得るまでのエチレングリコール溶媒の加熱条件をパラメータとし、得られた試料の質量分析と密度測定とから、コバルト酸ランタン相と不純物相のモル比を定量化できた。エチレングリコール溶媒を用いたほうが水溶媒よりも所期の相を高い割合で、かつ、小さい粒子径で得ることができた。また、加熱・焼成条件をより最適化することで、ナノ微粒子が単相として得られ、転移温度をより改善できることが予測された。

5. 謝辞

本研究はJSPS科研費 JP 20310079の助成を受けたものの一部です。また、磁化曲線の測定では、自然科学研究機構分子科学研究所機器センターの施設（SQUID型磁化測定装置）利用制度を活用しました。密度測定において、秋田高専物質工学科、野坂肇教授にご助言いただきました。記して、感謝の意を表します。

参考文献

- [1] D. C. Jiles, "Recent advances and future directions in magnetic materials", *Acta Materialia* **51**, 5907-5939 (2003)
- [2] 丸山耕一, 特願2014-201833 (複合素子およびその製造方法ならびに情報処理装置)
- [3] D. Fuchs, C. Pinta, *et al.*, "Ferromagnetic order in epitaxially strained LaCoO_3 thin films", *Phys. Rev.* **B75**, 144402-1-5 (2007)
- [4] P. Liu, Q. Yang, *et al.*, "Electrodeposition of Gd-Co film in organic bath", *Electrochimica Acta* **45**, 2147-2152 (2000)
- [5] N. P. Bansal, "Sol-Gel Synthesis of Magnesium Oxide-Silicon Dioxide Glass Compositions", *Journal of the American Ceramic Society* **71**, 666-672 (1988)
- [6] L. Predoana, B. Malic, *et al.*, "Characterization of LaCoO_3 powders obtained by water-based sol-gel method with citric acid", *J. Euro. Cer. Soc.* **27**, 4407-4411 (2007)
- [7] L. Silverman and W. Bradshaw, "Precision determination of deuterium in aqueous solutions by a pycnometer method", *Analytica Chimica Acta* **10**, 68-77 (1954)
- [8] G. K. Williamson and W. H. Hall, "X-ray line broadening from field aluminium and wolfram", *Acta Metall.* **1**, 22-31 (1953)
- [9] K. Kleveland, M.-A. Einarsrud, *et al.*, "Sintering of LaCoO_3 based ceramics", *Journal of the European Ceramic Society* **20**, 185-193 (2000)
- [10] I. Fita, D. Mogilyansky *et al.*, "Pressure-induced suppression of ferromagnetic phase in LaCoO_3 nanoparticles", *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 5204-5206 (2008)
- [11] S. Zhou, L. Shi, *et al.*, "Ferromagnetism in LaCoO_3 nanoparticles", *Physical Review* **B76**, 172407-1-4, (2007)