

リンゴ酸錯体法により調製されたMgFe₂O₄におけるランタノイドの導入効果

松嶋 茂憲・如田 祐希*・小畑 賢次

Effect of lanthanoid addition on MgFe₂O₄ microstructure prepared from a malic acid complex

Shigenori MATSUSHIMA, Yuki NYOTA and Kenji OBATA

Abstract

Effect of Ln-adding (Ln = La, Nd, Sm, Gd, Dy) on the microstructure of MgFe₂O₄ powder was intensively investigated. From XRD measurement, it was confirmed that there was no trace of an impurity phase in 5mol% Ln-added and pure MgFe₂O₄ powders after calcined at 600 °C for 2h in air. However, when La, Nd, and Sm were added into MgFe₂O₄, LaFe₂O₃, NdFeO₃, and SmFeO₃ as impurity phases were formed after heating at 800 °C in air, respectively. In addition, it was found that crystallite growth of MgFe₂O₄ particle was remarkably suppressed by addition of Ln atoms. Furthermore, SEM observation revealed that the addition of Ln atoms to MgFe₂O₄ causes the micronization on MgFe₂O₄ particles.

Keywords: MgFe₂O₄, Lanthanoid addition, Microstructure, Malic acid complex

1. 緒言

これまで、アルカリ土類フェライトの結晶構造、化学組成と磁気的性質との関係が詳しく探求されてきた。Mgは、SrやBaよりも身近で資源的にも豊富な元素である。また、Mg系フェライトは熱力学的にも安定である。このため、酸化触媒 [1]、ガス吸収材料 [2]、化学センサ [3] などの機能性材料として用いられ、最近では、可視光応答型光触媒材料としても注目されている [4]。このような表面機能性セラミックスの特性は、純度、結晶性、形態、サイズなどの基本物性に大きく支配されており、これらの物性は試料調製方法や調製条件にも強く依存する。よって、物性を制御するためには、試料の調製方法や条件と基本物性との関係を明らかにすることが不可欠である。

筆者らは、リンゴ酸錯体法を適用すると、MgFe₂O₄単相が低温で生成すること、Siを添加するとMgFe₂O₄の結晶子成長が抑制され、比表面積が増大することをすでに報告している [5]。本研究では、リンゴ酸錯体法によりランタノイドを添加したMgFe₂O₄を調製し、その添加効果を明らかにすることを目的とした。今回は、添加するランタノイド元素として、La, Nd, Sm, Gd, Dyを選択した。

2. 実験方法

MgFe₂O₄ 粉末は、リンゴ酸錯体法により調製した。前駆体溶液は、硝酸マグネシウムと硝酸鉄を脱イオン水に溶解させ、金属イオンの総モル数と等量のリンゴ酸を加えることで得た。ランタノイドの添加は硝酸塩を用いて行い、添加量はFe に対して5と10 mol% とした。前駆体は、空气中、昇温速度：10 °C min⁻¹で加熱し、400 ~ 800 °Cで2時間保持した。生成した酸化物のキャラクリゼーションは、粉末X線回折 (XRD) 測定と走査型電子顕微鏡 (SEM)により実施した。XRD 測定には、粉末 X 線回折装置 (理学電機製、Ultima IV) を用い、測定条件は X 線源：(2θ) : 5 - 80 °, スキャ

ン速度：2.0 ° min⁻¹, サンプリング角度：0.01 °, 積算回数：3回とした。

3. 結果及び考察

3.1 XRD 測定

最初に、リンゴ酸錯体法を用いてランタノイドを添加したMgFe₂O₄を調製し、熱処理温度と結晶構造、ランタノイドの種類や添加量の影響について調べた。Fig. 1 及び Fig. 2 には、空气中600及び800 °Cで2時間処理した前駆体試料に関するXRDパターンをそれぞれ示している。600 °Cで焼成した5 mol%のランタノイドの添加試料では、MgFe₂O₄単相が得られた。特に注目されるのは、ランタノイドを添加するとMgFe₂O₄の回折ピーク強度が大きく減少し、しかもブロード化していることである。一方、800 °Cで熱処理すると、不純物相に帰属される回折ピークが現れ、ランタノイドのイオン半径が大きいかほどピーク強度が増加した。

次に、結晶子サイズと熱処理温度との関係を調べた。格子歪を評価するために、結晶子サイズはWilliamson-Hall法により算出した。Fig. 3 には、800 °Cで2時間処理した試料に関して、ランタノイドのイオン半径と結晶子サイズとの関係を示している。図から、5 mol%及び10 mol%のいずれの添加量においても、ランタノイドのイオン半径が増加すると共に、MgFe₂O₄の結晶子サイズが増加することがわかった。格子歪については、5 mol%添加の場合にはあまり変化が見られないのに対し、10 mol%添加ではランタノイドのイオン半径の増加と共に、格子歪が減少した。Fig. 4 には、800 °Cで2時間処理した試料のランタノイドのイオン半径と格子歪との関係を示している。図より、10 mol%添加では、イオン半径が増加すると、格子歪は減少する傾向にあることが明らかである。

ランタノイドイオンがMgFe₂O₄格子中に存在することが可能であるならば、MgFe₂O₄中には大きな格子歪が導入されると考えられる。しかしながら、ランタノイドイオンの半

*北九州工業高等専門学校専攻科 生産デザイン工学専攻

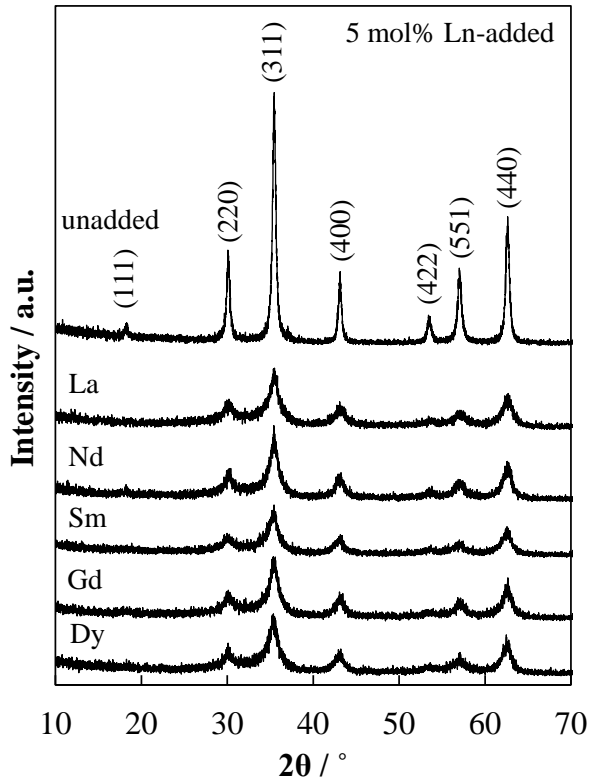
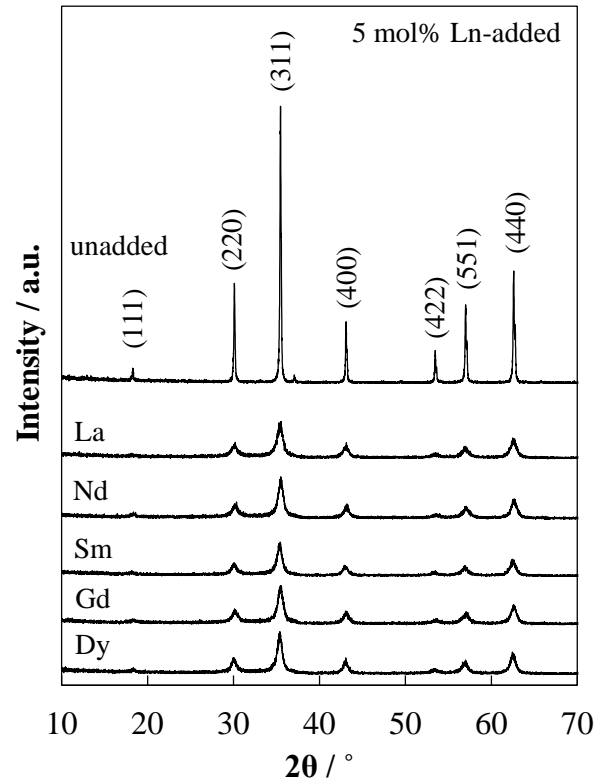
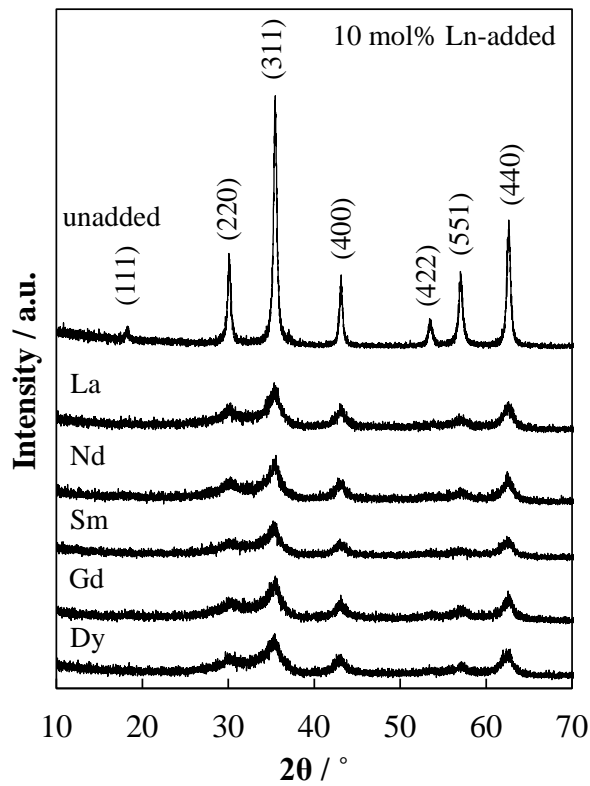
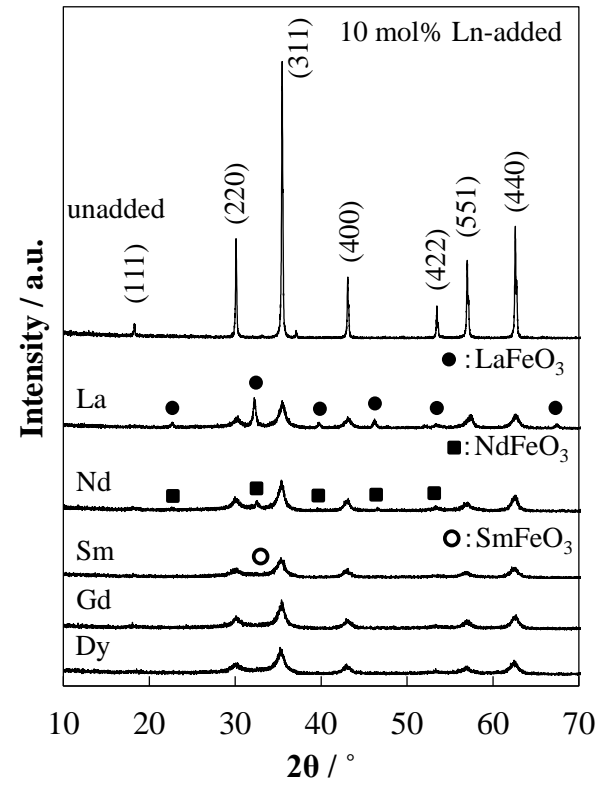
(a) 5 mol% Ln-added MgFe₂O₄(a) 5 mol% Ln-added MgFe₂O₄(b) 10 mol% Ln-added MgFe₂O₄(b) 10 mol% Ln-added MgFe₂O₄

Fig. 1 空气中 600 °Cで熱処理したLn-added MgFe₂O₄ 粉体に関するXRDパターン

Fig. 2 空气中 800 °Cで熱処理したLn-added MgFe₂O₄ 粉体に関するXRDパターン

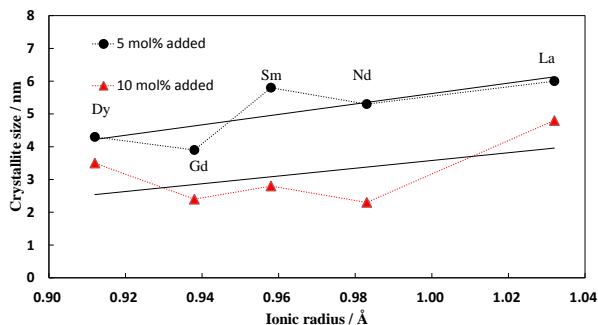


Fig. 3 Ln-added MgFe₂O₄に関する結晶子サイズと温度との関係

径 (Ln³⁺) は、Mg²⁺ (0.57 pm) や Fe³⁺ (0.55 pm) よりも非常に大きいため、ホスト中の金属イオンと置換することは考え難い。このため、MgFe₂O₄の表面や粒界中に偏析して存在することが期待されるが、その詳細は透過型電子顕微鏡による高分解能観察の結果を待たなければならない。

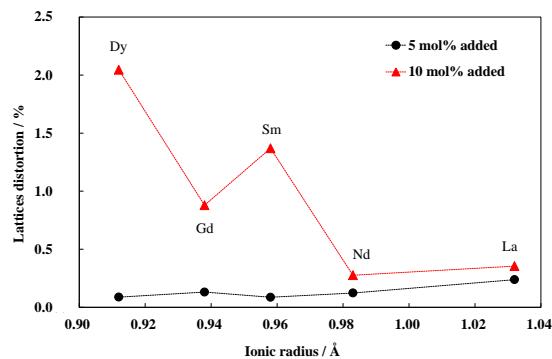


Fig. 4 Ln-added MgFe₂O₄に関する格子歪みと温度との関係

3.2 SEM 観察

さらに、ランタノイド添加によって MgFe₂O₄の粒子サイズや形態がどのように変化するか調べるために SEM 観察を実施した。Fig. 5 には、ランタノイドを添加した MgFe₂O₄に関する SEM 写真を示している。ランタノイド未添加の試料では、600 °C まで加熱すると MgFe₂O₄粒子同士の焼結が

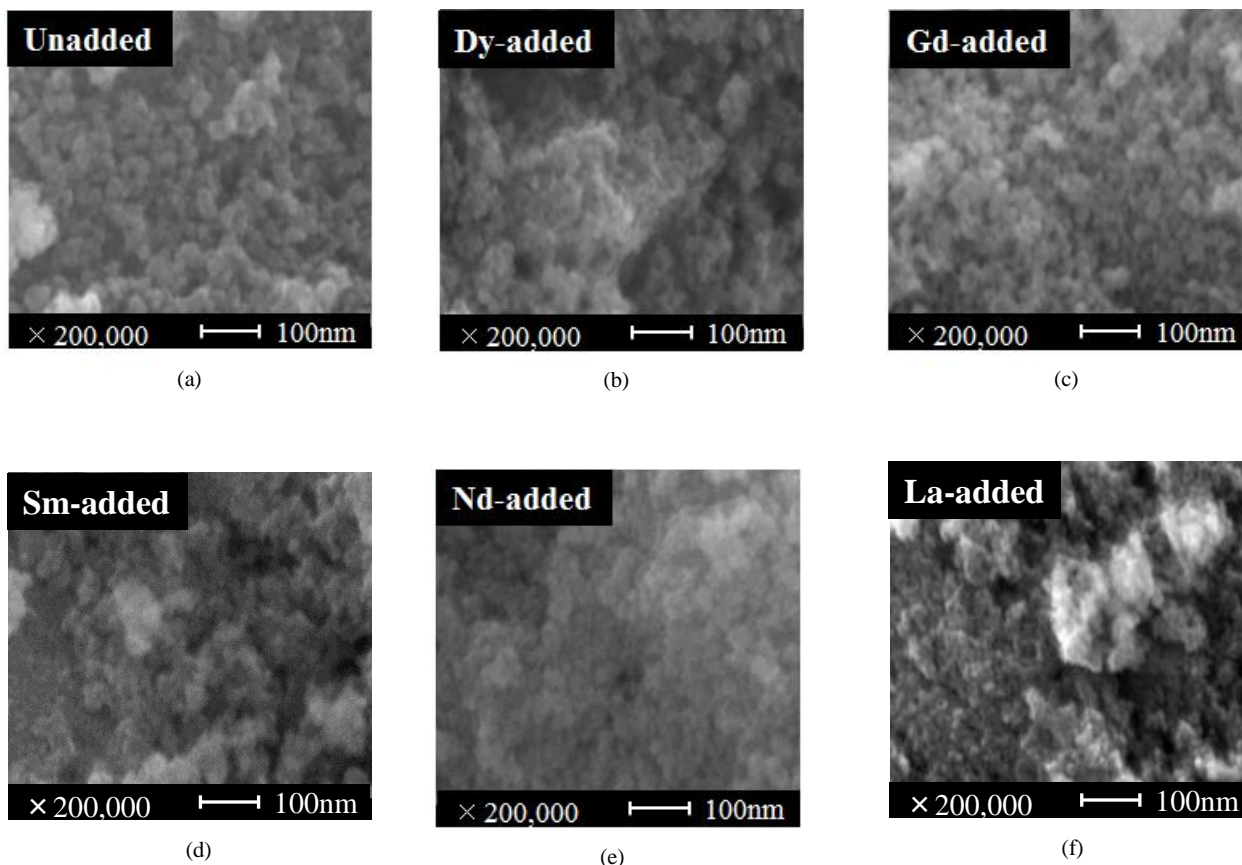


Fig. 5 Ln-added MgFe₂O₄に関するSEM写真

進行し微細孔が消失した。一方、5 及び10 mol%のランタノイドを添加した MgFe_2O_4 では、粒子の微細化が進行することがわかった。SEM写真中の粒子サイズに関する算術平均から、識別可能な最小粒子径は、XRD測定から求まる結晶子サイズとよく対応した。

4. 結論

本研究で得られた知見を以下に列挙する。

- (1) XRD 測定より、ランタノイドを添加することで、回折ピークをブロード化させ、結晶子成長を抑制させることがわかった。
- (2) ランタノイドのイオン半径が増加すると共に、 MgFe_2O_4 の結晶子サイズが増加した。
- (3) ランタノイドを 10 mol% 添加すると、イオン半径が増加すると共に、格子歪が減少する傾向にあった。

- (4) SEM 観察より、ランタノイドを添加することで MgFe_2O_4 粒子は微粒子化が進行することがわかった。

<参考文献>

- [1] D. Hirabayashi, T. Yoshikawa, K. Mochizuki, K. Suzuki, Y. Sakai, *Catal. Lett.*, **110**, 269 (2006).
- [2] N. Ikenaga, Y. Ohgaito, T. Suzuki, *Energ. Fuel.*, **19**, 170 (2005).
- [3] H. Aono, H. Hirazawa, T. Naohara, T. Maehara, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2319 (2008).
- [4] L. Zhang, Y. He, Y. Wu, T. Wu, *Mater. Sci. Eng. B*, **176**, 1497 (2011).
- [5] A. Doi, M. Nishibori, K. Obata, T. Suzuki, K. Shimanoe, S. Matsushima, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **124**, 1 (2016).

(2017年11月 6日 受理)