

## シリカテンプレートとフェライトめっき法を用いたフェライト中空粒子の合成

安達信泰・大藪侑一郎

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 材料機能部門  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29Synthesis of Ferrite Hollow Particles  
Using Silica Template and Plating Technique

Nobuyasu Adachi, Reiichiro Oyabu

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  hollow particles were synthesized for the application of new electromagnetic wave absorbers. First, the  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  and  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  composite particles with various diameter (60 - 300 nm) were prepared by ferrite plating technique. Then, silica particles were dissolved by alkaline solutions. By optimizing the amount of ferrite raw materials and silica template particles, the coprecipitation reaction was suppressed and the synthesis with high yield of ferrite-silica composite particles and ferrite hollow particles could be realized.

## 1. はじめに

インターネットによる情報技術 (IT) 産業が普及するなかで、ますます加速される無線通信周波数の高周波化に対して、我々は、電磁波の可視化と遮蔽の二つの観点から、あらたな磁性材料の開発を目的に研究を行ってきた。フェライト磁性体は、電磁波吸収体として、すでに広く実用化されており、電磁環境両立性 (EMC: Electromagnetic Compatibility) 対策に必要な材料であるが、重いこと、ニッケル亜鉛系ソフトフェライト磁性体は、ギガヘルツ帯で透磁率が顕著に減少することに伴い、電磁波吸収特性が低下するなどの問題点がある。それに対して、磁気異方性の付与<sup>[1]</sup>や磁気共鳴による吸収を利用した改善策が挙げられる<sup>[2]</sup>。我々は、軽量化するための方法として、フェライト粒子を中空化させること、また、電磁波吸収特性を向上させるために、中空内部で入射電磁波を多重散乱させることを考えた。数年前からフェライト中空粒子の合成に関して、ギガヘルツ帯での新たな電磁波吸収体としての可能性を調べている。最近では、中空マグネタイト粒子が高周波帯での電磁波吸収を示すことも報告されており<sup>[3]</sup>、フェライト中空粒子材料の新たな電磁波吸収体として応用を期待している。また、合成方法に関して、環境低負荷となるよう、低温合成を意識して、電気炉を用いない合成方法であるフェライトめっき法で行うこととした。これまでに、テンプレートとして、直径 60nm のシリカナノ粒子を用いて、マグネタイトを析出させられることを報告しているが<sup>[4]</sup>、電磁波の波長 (マイクロ波領域) を考慮すると、

中空粒子の直径を大きくして中空内部での電磁波の散乱状態を変化できると考え、直径の異なるシリカナノ粒子をテンプレートにして、さまざまなサイズのフェライト中空粒子の合成を試みた。その結果、共沈による生成物とめっき被覆複合粒子の両方が生成され、これらを分別できない問題が生じた。文献によれば、Fe のめっき処理は Fig.1 において、めっきされる表面に OH 基を介して、 $\text{Fe}^{2+}$  イオンが吸着され、酸化されたのち、加水分解反応を伴い、スピネルフェライトの生成が起これらとされている<sup>[5]</sup>。図中の a、b 矢印実線がめっき反応に相当する。共沈反応による生成は、pH 調整のみに相当し、矢印点線 c に相当する。

本報告では、共沈反応とめっき反応を制御できるようにし、収率よくフェライト-シリカ複合体を合成し、そ

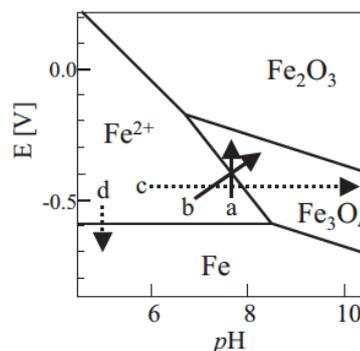


Fig.1. pH-potential diagram of Fe in aqueous solution. The arrow a, b correspond to plating reaction and c corresponds coprecipitation reaction<sup>[5]</sup>.

れらをアルカリ溶解することで、フェライト中空粒子のみを効率よく合成する合成方法を検討することとした。

## 2. 実験方法

フェライト-シリカ複合体の合成方法は以下の通りである (Fig.2 にフローチャートを示す)。球状シリカナノ粒子をテンプレートとし、めっき処理は、pH 調整剤として酢酸ナトリウム ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) または水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ )、酸化剤として硝酸ナトリウム ( $\text{NaNO}_3$ ) を使い、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) 前駆体としては、塩化鉄 (II) 四水和物 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、コバルトフェライト ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ) 前駆体としては、塩化鉄 (II) 四水和物 ( $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) と塩化コバルト (II) 六水和物 ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) がそれぞれ 2 : 1 となるように加えた。これらを窒素雰囲気下で  $65^\circ\text{C}$ 、3 時間、反応させたのち、沈殿物を磁石で回収し、フェライト・シリカ複合体を収集した。

中空粒子化は、Fig.3 に示すように、フェライト-シリカ複合体と水酸化ナトリウム ( $\text{NaOH}$ ) を混合し、 $65^\circ\text{C}$  で 3 時間加熱しながら攪拌することで行った。

しかしながら、上記に示した実験方法だけでは、共沈反応を抑えて、フェライトめっき被覆のみとすることは

難しい。当初、直径  $60\text{nm}$  のシリカナノ粒子をテンプレートに用いる実験から始め、原料とテンプレートであるシリカの量比を最適化するさいに、粉末 X 線回折 (XRD) による評価で、2 次相である  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が抑制され、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  による回折ピーク強度が大きくなる条件を最適化条件と考えた。ところが、直径の大きな  $300\text{nm}$ 、 $500\text{nm}$ 、 $1000\text{nm}$  のシリカナノ粒子を用いると、シリカ粒子表面にめっきされた複合体のほかに、共沈反応による  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のみの析出物が多いことが明らかになった。走査型電子顕微鏡 (SEM) による表面観察では、テンプレートの直径を変えても、それに被覆しているフェライトは、直径が  $20 \sim 40\text{nm}$  のマグネタイト粒子が 1 層析出しているのみで、厚膜に析出した複合体粒子は観察できず、共沈反応によるマグネタイト単体が多く観察された。そこで、共沈反応を抑えて、フェライトめっき被覆のみとする設計指針が必要となった。

我々は、めっき反応と共沈反応が起こる過程に時間的な違いがあると考え、次のようなモデルを考えた。pH7 付近でフェライト原料とシリカナノ粒子を混合すると、まず、めっき反応で直径  $30\text{nm}$  フェライト粒子が 1 層析出され、次に共沈反応による析出が主な反応となる。このように仮定するとテンプレートに用いるシリカナノ粒子の大きさに依存して、原料とシリカ粒子の量比の最適値が変わることになる。そこで、Fig.4 に示すように、例えば、直径  $500\text{nm}$  のシリカ粒子のまわりに厚み  $30\text{nm}$  のフェライト層が析出し、直径  $560\text{nm}$  の粒子となると仮定し、テンプレート粒子 1 個に対して、析出するフェライトの体積を計算し、使用するテンプレートの量に対するめっき処理に用いるフェライト原料比を決めることにした。

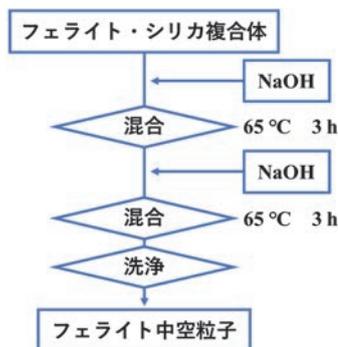


Fig.2. Flow chart of preparation process of ferrite-silica composite plating technique.

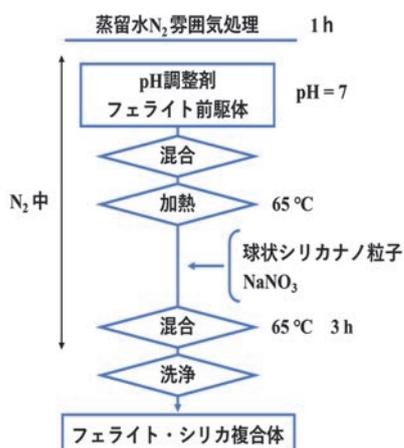


Fig.3. Flow chart of preparation process hollow ferrite particles.

## 3. 結果と考察

合成したフェライト・シリカ複合体の XRD パターンを Fig.5 (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{SiO}_2$ 、(b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4 - \text{SiO}_2$  に示す。すべての試料の XRD パターンから立方晶スピネル構造の回折パターンが確認でき、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の格子定数の文献値  $8.3740 \text{ \AA}$  [6] に近い値を示していることから、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が

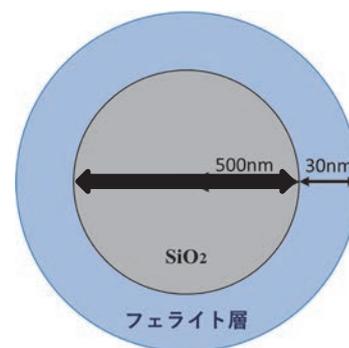
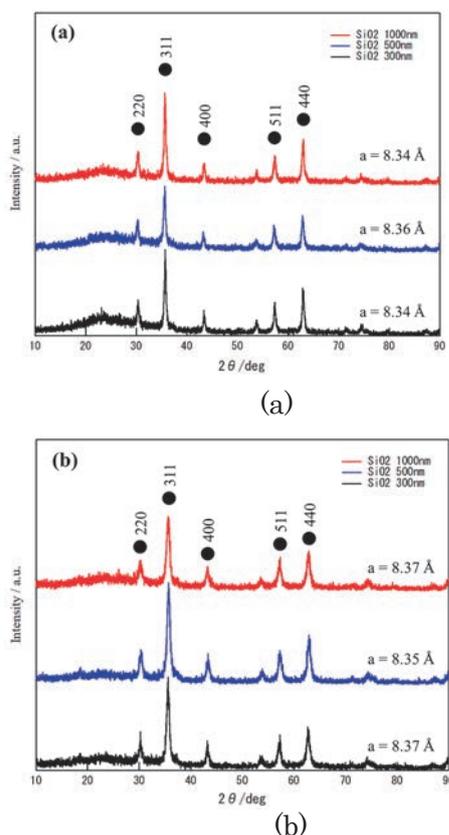


Fig.4. Schematic image of Ferrite-silica composite particle for the case of  $\text{SiO}_2$  with a diameter of  $500 \text{ nm}$ .

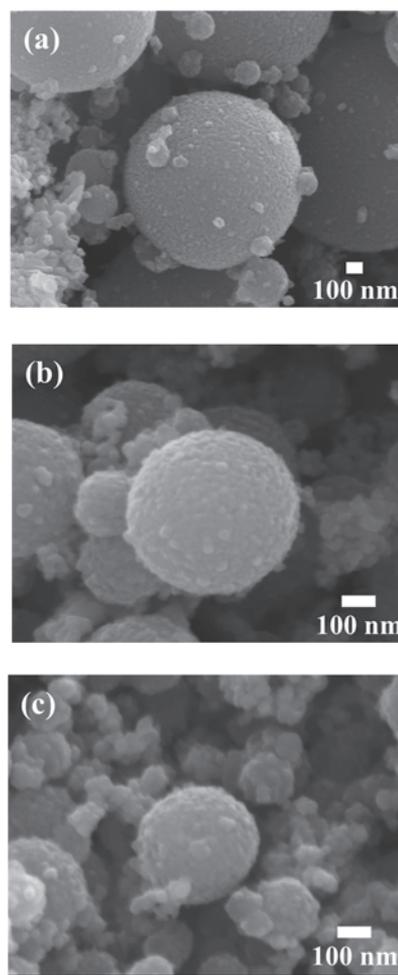


**Fig.5.** XRD spectra of (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2$  composite particles and (b)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  –  $\text{SiO}_2$  composite particles.

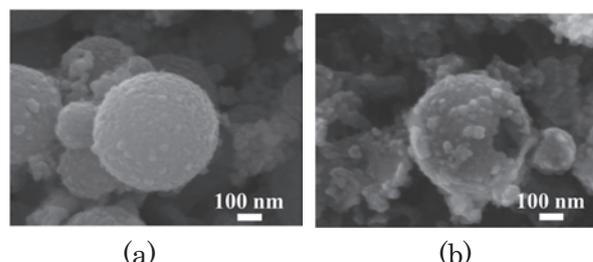
合成できたといえる。同様に、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  シリカ複合体に関しても  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の格子定数の文献値  $8.3919 \text{ \AA}$  [7] に近い値を示していることから  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  が合成できたと考えた。

Fig.6 の (a)~(c) にそれぞれ直径 1000 ~ 300 nm の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ – $\text{SiO}_2$  複合体の SEM 画像を示す。いずれの直径の試料においてもシリカナノ粒子テンプレート表面上にフェライト粒子がめっきされていることが観察された。表面に析出していた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  粒子のサイズはともにシリカ添加量を調整する前と変わらず、直径 20 ~ 40 nm を中心に最小で 10 nm、最大で 70 nm ほどであり、シリカ添加量を決定する際に仮定したシリカナノ粒子の表面上に厚さ 30 nm のフェライト層がめっきされるとするモデルに近いものが合成できた。また、一部フェライト粒子が共沈して析出しているもののフェライト・シリカ複合体が広く分布している様子が観察された。 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  –シリカ複合体も同様の様子が観測された。

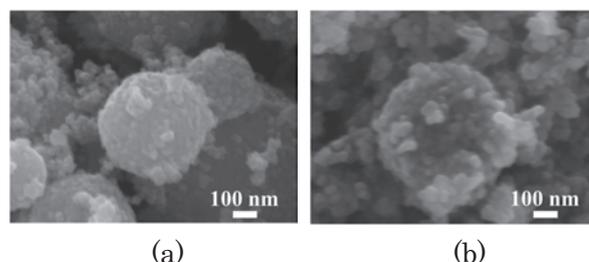
これらの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  複合体を水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液によって溶解することで中空化する前後の SEM 画像を Fig.7, Fig.8 にそれぞれ示す。元素分析の結果では、中空化前後で Si/Fe のモル比は 1/50 程度減少し、シリカが溶出しているのが確認でき、画像ではシリカが溶出するさいにできたと思われる穴の開いた粒子があるものの粒径が保持されており、フェライト中空粒子が合成できたことがわかった。



**Fig.6.** SEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -  $\text{SiO}_2$  composite particles for the case of the  $\text{SiO}_2$  with a diameter of (a) 1000 nm, (b) 500 nm and (c) 300 nm.



**Fig.7.** SEM images  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles with a diameter of 500 nm (a) before and (b) after hollowing process.



**Fig.8.** SEM images  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  particles with a diameter of 500 nm (a) before and (b) after hollowing process.

これらの  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  複合体の磁気特性を Fig.9 に示す。直径 1000、500、300 nm のシリカテンプレートを用いた  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  シリカ複合体の飽和磁化はそれぞれ 17、26、35 emu/g であった。共沈反応で作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  単体の飽和磁化は 62 emu/g を基準に複合体における  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の含有率 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{SiO}_2$ ) を計算すると、直径 1000、500、300 nm の試料においてそれぞれ 27、42、56 % と見積もられた。一方で、シリカナノ粒子の表面上に厚さ 30 nm の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  層がめっきされたモデルから考えて  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の含有率を算出すると、直径 1000、500、300 nm の試料において、それぞれ 27、44、59 % となり、共沈法で作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の飽和磁化の実験値から算出した含有率にはほぼ等しい。

保磁力に関しては、直径 1000 ~ 300 nm の試料においてそれぞれ 63、80、76 Oe であり、共沈反応のみで作製した試料の保磁力 100 Oe と併せて、通常、焼結体で作製できる試料の数百 Oe と比較して小さい値を示した。一般に、単磁区サイズよりも粒径が小さくなると保磁力は減少し、ナノオーダーにむけて超常磁性的になることから、めっき法や共沈法で作製される  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  粒子が 20 ~ 40 nm の粒径であることを考えると保磁力の減少が説明できる。

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  シリカ複合体に関しても同様に Fig.10 に示す。直径 1000、500、300 nm の試料の飽和磁化はそれぞれ 17、31、40 emu/g であり、共沈法で作製した  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の飽和磁化 71 emu/g を基準に、複合体試料中の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の含有率 ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4 / \text{CoFe}_2\text{O}_4 + \text{SiO}_2$ ) を計算すると、直径 1000、500、300 nm の試料においてそれぞれ 24、44、56 % となった。シリカナノ粒子の表面上に厚さ 30 nm の  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  層がめっきされたモデルから  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  の含有率を算出すると、直径 1000、500、300 nm の試料においてそれぞれ 26、43、58 % となり、飽和磁化の実験値から算出した含有率にはほぼ等しい。また、保磁力はそれぞれ 602、511、402 Oe であり、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  焼

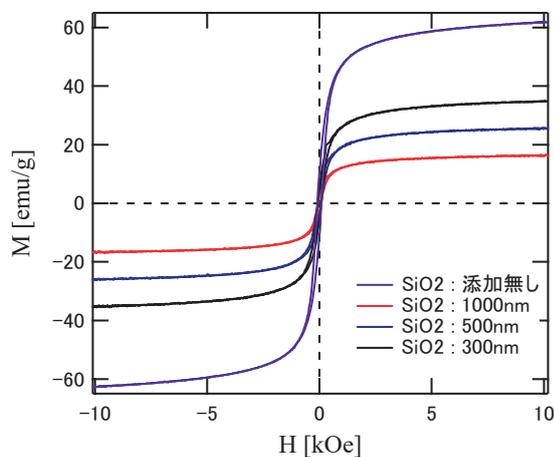


Fig.9. Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$  particles with a diameter of 300, 500 and 1000 nm.

結体の保磁力 4000 ~ 6000 Oe と比較して非常に小さい値をしめすのは、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の場合と同様にナノ粒子化の影響であると考えられる。

直径 1000nm のシリカをテンプレートにして中空化したフェライト粒子の磁化曲線を Fig.11、Fig.12 に示す。シリカの溶出によって中空化前後で飽和磁化が大きく異なる

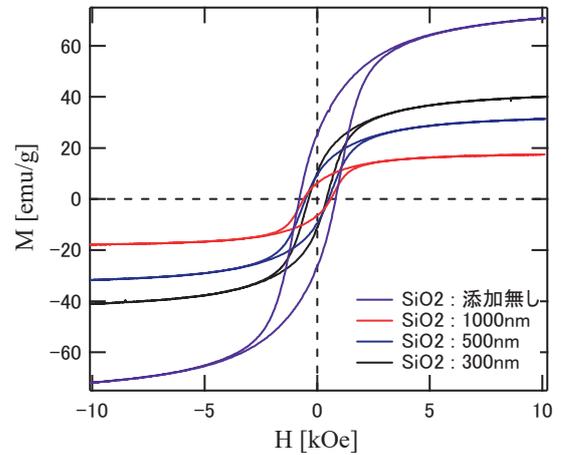


Fig.10. Magnetization curves of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-SiO}_2$  particles with a diameter of 300, 500 and 1000 nm.

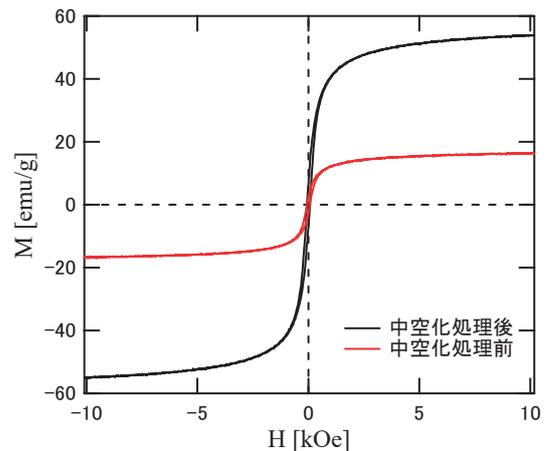


Fig.11. Magnetization curves of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  with a diameter of 1000 nm (a) before and (b) after hollowing process.

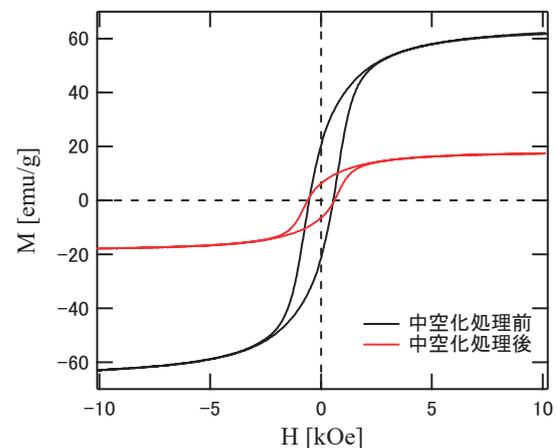


Fig.12. Magnetization curves of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  with a diameter of 1000 nm (a) before and (b) after hollowing process.

る様子がわかる。直径 1000 ~ 300 nm の  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  中空粒子試料の中空化処理後飽和磁化はそれぞれ 55 ~ 57 emu/g であり、共沈反応で作製した  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  にほぼ近い値を示した。保磁力は中空化前後でほとんど変化しなかった。

$\text{CoFe}_2\text{O}_4$  試料に関しても中空化処理後の飽和磁化はそれぞれ 62 ~ 68 emu/g であり、共沈法で作製した試料より、やや小さいが、溶出していない残留シリカを考慮すれば、ほぼ、 $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  単体の飽和磁化を示していると考えられる。保磁力は中空化処理前後でほとんど変わらなかった。

以上の結果から、シリカテンプレート粒子サイズに最適な量のフェライト原料をめっき処理することで、共沈反応を抑制し、フェライト-シリカ複合体を高い収率で合成でき、アルカリ処理をすることで、磁気特性を変質させずにフェライト中空粒子を合成できるようになった。

#### 4. まとめ

フェライトめっき法を用いて  $\text{MFe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) を直径の異なるシリカテンプレート粒子に析出させ、それらを中空化したフェライト中空粒子を作製した。その際に、めっきできる厚みに制限があることに着目して、テンプレートのサイズに最適な量のフェライト原料を混合することで、共沈反応を抑制し、フェライト-シリカ複合体を高い収率で合成できるようになった。これらをアルカリ処理することで磁気特性を変化させずにフェライト中空粒子が合成できることが明らかになった。

#### References

- [1] M.Abe and M. Tada, *J.Appl.Phys.*, **99**, (2006) 08M907.
- [2] 橋本修監修, 「電磁波吸収帯の技術と応用」(シーエムシー出版) pp.92-100.
- [3] F. Wang, J. Liu, X. Wang, J. Kong and S. Qiu, *J. Mater. Chem.*, **21**, (2011) pp.4314-4320
- [4] N.Adachi, Annual Report of the Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology, Vol.8 (2019) pp.28-33
- [5] 松下 伸広, 阿部 正紀他, 表面技術, Vol.61 (2010) pp.425-431
- [6] PDF 00-001-1111
- [7] PDF 00-022-1086