

ポリオール法により合成した硫化鉄(III)微粒子

Iron (III) Sulfide Particles Produced by a Polyol Method

東理大¹、電通大²、理研³

山田康洋¹、清水 亮¹、久保埜一平¹、小林義男^{2,3}

Y. Yamada¹, R. Shimizu¹, I. Kubono¹, and Y. Kobayashi²

¹Tokyo University of Science

²The University of Electro-Communications

³RIKEN

1. はじめに

硫化鉄は一般に二価鉄のものが安定であり、パイライト FeS_2 、マーカサイト FeS_2 、ピロータイト Fe_{1-x}S などがよく知られている。三価鉄を含むものは混合原子価のグレイジャイト Fe_3S_4 のみが安定である。硫化鉄(III) Fe_2S_3 は古くから報告があるものの、不安定であるため結晶構造や磁氣的性質は明確でない。液層で合成された粉末エックス線回折XRDからは立方晶である[1]とされ、塩化鉄と硫化アンモニウムを混合して得られた硫化鉄(III)は格子定数 $9.87 \text{ \AA}$ のスピネル構造である[2, 3]と報告されている。アモルファス Fe_2S_3 のメスバウアースペクトルは 4.2 K で 25.3 T の磁気分裂が見られる[4]。構造に関する考察からは、準安定の Fe_2S_3 はピロータイト Fe_{1-x}S 中に混在して存在し、六方晶の強磁性体であると推定されている[5]。また、ポリオール法によって生成した $\gamma\text{-Fe}_2\text{S}_3$ はスピネル構造であるが、サイズが小さいために 90 K でも常磁性である[6,7]ことが報告されている。

我々はこれまでにポリオール法によって硫化鉄微粒子を合成し、出発物質の混合比を変化させるだけで FeS 、 Fe_3S_4 、 Fe_2S_3 の生成比を制御できることを報告した[8]。ここでは、 Fe_2S_3 を最も効率よく生成する合成条件を探索し、メスバウアー分光法・走査型電子顕微鏡SEM観察・粉末エックス線回折XRDの測定を行い、構造に関する知見を得たので報告する。

2. 実験

フェロセン 2 mmol 、1,2-ヘキサンジオールHD 8 mmol 、1-オクタデカンチオールOT 8 mmol をオレイルアミンOA ($10 \sim 30 \text{ mL}$)中で1時間混合攪拌後、さらにAr気流中で2時間 320°C で加熱還流して硫化鉄微粒子を生成した。エタノールとヘキサンで洗浄した後、遠心分離により硫化鉄微粒子を分離した。ここでは、出発物質(フェロセン・HD・OT)の量を一定として溶媒のOAの量を30, 15, 10 mLにかえて得られた3つの試料OA30・OA15・OA10について示す。メスバウアースペクトルは室温(293 K)と低温(6 K)で透過法により測定し、XRD (RINT2500, Rigaku)はCu-K α 光源を用いて測定した。また、SEM観察にはJSM7001F (Jeol)を用いた。

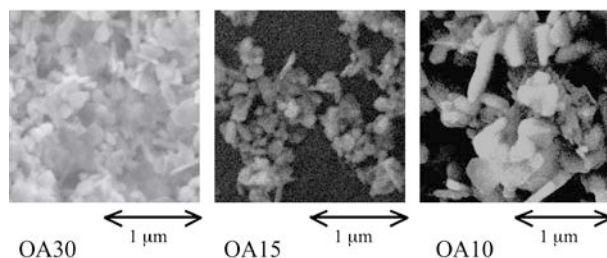


Fig. 1. SEM images of iron sulfide particles

3. 結果と考察

溶媒OA中の出発物質(フェロセン・OD・OT)の濃度変化が硫化鉄微粒子の大きさに与える影響を見るためにSEM観察を行った(Fig. 1)。低濃度で生成した試料OA30とOA15は両者とも荒い表面をもった100~200 nmサイズの微粒子であり、大きな違いは見られなかった。しかし、最も高濃度で得られたOA10ではサイズが300~700 nmとなり大きい結晶が見られた。このようにOA15とOA10の間では出発物質(フェロセン・OD・OT)の量が同じであるにもかかわらず溶媒OA中の濃度変化だけで、微粒子の大きさと形に大きな変化が見られた。溶媒OAは溶液中で微粒子の凝集を抑制する働きがあり、高濃度の溶媒中ではより大きな微粒子が生成する傾向が見られた。

これらの試料を室温(293 K)で測定したメスバウアースペクトルをFig. 2に示す。また、得られたパラメーターはTable 1に示す。OA30のスペクトルは Fe_2S_3 による二組のダブレットと Fe_{1-x}S による一組のセクステットとしてフィットした。 Fe_{1-x}S には複数のFeサイトがあるはずであるが、吸収強度が弱いためこれらを区別することが出来ず、一組のセクステットとしてフィットした。OA15のメスバウアースペクトルはOA30のものとほとんど同じであるものの、磁気分裂成分には Fe_{1-x}S と Fe_2S_3 による二組のセクステットがみられる。 Fe_{1-x}S の面積強度はOA30の方がOA15よりも大きくなることから溶媒OA中の出発物質の濃度が低いほど、 Fe_{1-x}S が生成しやすい(Fe_2S_3 が生成しづらい)傾向がみられる。このため、反応物質を高濃度にすると Fe_2S_3 が生成しやすくなることが期待される。しかし、OA10のスペクトルの形状は大きく異なり、却って Fe_{1-x}S の生成量が大きくなり、磁気分裂成分が現れる。このことから、これらの濃度変化の条件下では Fe_2S_3 の生成にはOA15の条件が最適であることがわかった。

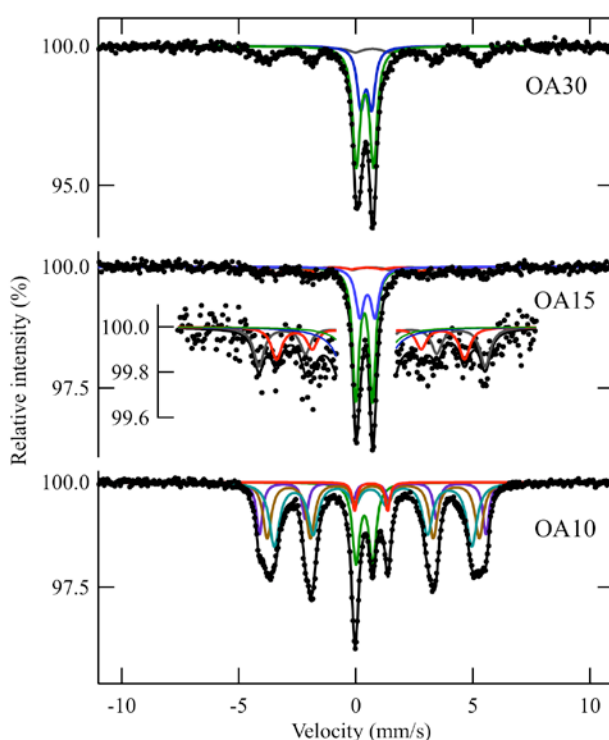


Fig. 2. Mössbauer spectra of iron sulfide particles measured at 293 K.

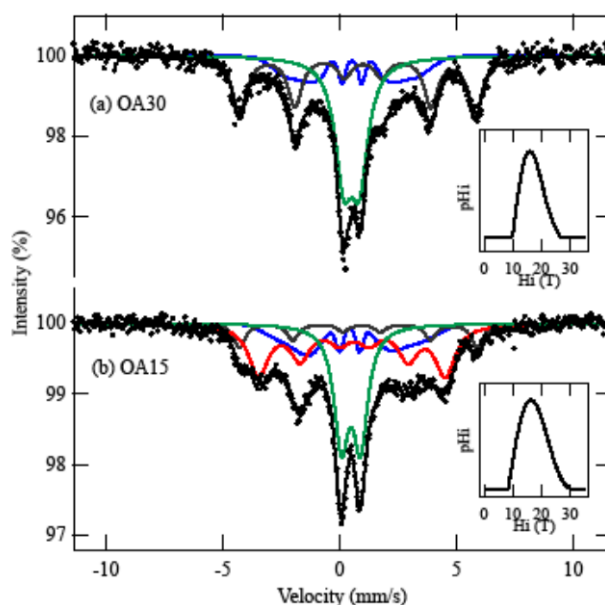


Fig. 3. Mössbauer spectra of iron sulfide particles measured at 6 K.

バルクの Fe_2S_3 は強磁性である[4]と考えられるので、室温のメスバウアースペクトルで見られたダブレットは Fe_2S_3 微粒子の示す超常磁性によるものと考えられる。磁気分裂を示す Fe_2S_3 は室温でもOA15にわずかに見られている。超常磁性の効果を明らかにするために低温(6 K)でメスバウアースペクトルの測定を行った(Fig. 3)ところ、OA30は低温で Fe_{1-x}S による31.2 Tの内部磁場を示した。面積強度の比較から低温で Fe_{1-x}S の成分がわずかに増大することから、室温でダブレットを示す成分の一部は Fe_{1-x}S によるものであることがわかる。また、内部磁場分布によって生じる幅広い成分が見られている。内部磁場分布の最頻値は16.0 Tである。OA15の低

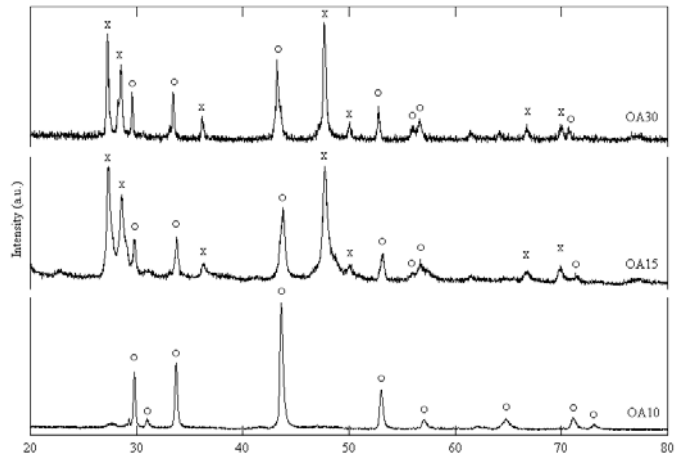


Fig. 4. XRD patterns of iron sulfide particles. Fe_2S_3 (x) and Fe_7S_8 (o) were observed simultaneously.

Table 1. Mössbauer parameters of the iron sulfide particles.

Sample	Temperature	Component	δ mm/s	ΔE_Q mm/s	H T	Γ mm/s	Area int.
OA30	293 K	Fe_{1-x}S	0.71(4)	0.04(3)	28.3(1)	0.74(4)	28%
		Fe_2S_3 (A)	0.38(1)	0.73(2)		0.37(1)	49%
		Fe_2S_3 (B)	0.44(2)	0.47(4)		0.36(3)	23%
OA30	6 K	Fe_{1-x}S	0.88(1)	-0.24(2)	31.2(1)	0.71(3)	39%
		Fe_2S_3 (A)	0.52(1)	0.67(1)		0.90(3)	41%
		Fe_2S_3 (B) (DHMF)	0.53(3)	0.01(5)	16.0*		20%
OA15	293 K	Fe_{1-x}S	0.67(3)	0.04(5)	29.9(2)	0.53(9)	11%
		Fe_2S_3 (A)	0.35(1)	0.71(1)		0.33(2)	54%
		Fe_2S_3 (B)	0.49(3)	0.65(2)		0.42(3)	26%
		Fe_2S_3 (HMF)	0.54(3)	0.16(6)	24.8(2)	0.54(11)	9%
OA15	6 K	Fe_{1-x}S	0.87(2)	-0.14(4)	31.5(1)	0.59(6)	11%
		Fe_2S_3 (A)	0.49(1)	0.82(1)		0.75(3)	32%
		Fe_2S_3 (B) (DHMF)	0.49(3)	0.12(5)	16.2*		20%
		Fe_2S_3 (HMF)	0.58(2)	-0.10(4)	24.7(1)	1.03(5)	38%
OA10	293 K	Fe_{1-x}S (A)	0.71(1)	0.06(1)	28.1(1)	0.43(5)	29%
		Fe_{1-x}S (B)	0.67(1)	0.12(1)	26.2(1)	0.52(2)	36%
		Fe_{1-x}S (C)	0.67(1)	0.08(1)	30.1(1)	0.31(2)	17%
		Fe_{1-x}S (D)	0.65(1)	1.41(2)		0.23(2)	3%
		Fe_2S_3 (A)	0.35(1)	0.71(1)		0.37(1)	15%

* Hyperfine magnetic field at the mode of the distribution.

温のスペクトルでは Fe_2S_3 による磁気分裂成分($H = 24.7 \text{ T}$)の面積強度が増大し、このメスバウアーパラメーターは過去の文献値[4]とよく一致している。このスペクトルにも内部磁場分布を持った成分が見られ最頻値は 16.2 T であり、結晶サイズが小さい成分あるいは格子欠陥を多く持つ Fe_2S_3 によるものと考えられる。6 Kの低温であっても常磁性ダブルット成分は見られている。室温の測定ではOA30とOA15には大きな差異は見られなかったが、低温ではOA15で $H = 24.7 \text{ T}$ の内部磁場がみられ、結晶サイズの大きな Fe_2S_3 によると考えられる。

各試料のXRDパターンはFig. 4に示す。OA30とOA15のXRDは Fe_2S_3 [8]と Fe_7S_8 [9]が混在していることを示しているが、OA10には Fe_7S_8 のみが現れている。これらの結果はメスバウアー分光法によって得られた結果とよく一致している。XRDは長周期構造を持ったものしか観測できず、無定形の Fe_2S_3 はみられない。 Fe_7S_8 はピロータイト Fe_{1-x}S の一種でFeS格子中に規則的な欠陥構造をもったものと考えられている[9]。 Fe_2S_3 のXRDはこれまでに報告されている文献値[1,2]とは異なる。 Fe_2S_3 と Fe_{1-x}S は混在して生成することから、これらは類似の構造を持っていると推定される。S原子は面心立方格子fccをとり、Oh位置にFe原子が入ったものがピロータイトFeSであり、Oh位置とTd位置の両方にFe原子が入ったものがグレイジャイト Fe_3S_4 である。 Fe_2S_3 はマグヘマイト $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と同様にスピネル構造を取り、 Fe_3S_4 のOh位置に欠陥を作って Fe_2S_3 となると考えられている[7]。

RIETANプログラム[10]を用いて Fe_2S_3 の構造を推定した。 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の類似構造を仮定して計算してもXRDの実測値には一致しなかった。そこで、 Fe_3S_4 のTd位置に33.3%の欠陥を仮定し、さらに格子定数を $a = 1.08 \text{ nm}$ に広げた構造について計算を行うと実測値と比較的よい一致を示した。さらに、この構造についてWIEN2k[11]を用いて内部磁場を計算すると、Oh位置とTd位置のFeはそれぞれ $H = 22, 24 \text{ T}$ となり、実測値とよく一致した。本実験で得られた Fe_2S_3 には無定形成分が含まれており、結晶構造を確定するためにはさらに純度のよい Fe_2S_3 の合成が必要である。

4. 結論

準安定の Fe_2S_3 微粒子をポリオール法によって合成した。得られた微粒子には無定形 Fe_2S_3 や Fe_{1-x}S が含まれているものの、XRDを測定するのに十分な大きさの Fe_2S_3 結晶が得られた。メスバウアー分光法による測定から、293 Kでは超常磁性を示すものの、6 Kでは内部磁場 $H = 24.7 \text{ T}$ を示した。 Fe_3S_4 のTd位置のFe原子に欠損が生じた構造が Fe_2S_3 であると仮定すると、XRDとメスバウアー分光法による測定結果と良い一致を示すことが分かった。

参考文献

- [1] Boehm, H.P., Boehm, H.P., Flaig, E., *Angew. Chem. Int. Ed.* **5**, 963 (1966)
- [2] Yamaguchi, S., Wada, H., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **397**, 222 (1973)
- [3] Yamaguchi, S., Wada, H., *J. Appl. Phys.* **44**, 1929 (1973)
- [4] Stiller, A.H., McCormick, B.J., Russell, P., Montano, P.A., *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 2553 (1978)
- [5] Onufrienok, V.V., *Inorg. Mater.* **41**, 744 (2005)
- [6] Lyubutin, I.S., Lin, C.R., Lu, S.Z., Siao, Y.J., *J. Nanopart. Res.* **13**, 5507 (2011)
- [7] Lyubutin, I.S., Starchikov, S.S., Lin, C.R., Lu, S.Z., Shaikh, M.O., Funtov, K.O., Dmitrieva, T.V., Ovchinnikov, S.G., Edelman, I.S., Ivantsov, T., *J. Nanopart. Res.* **15**, 1397 (2013)
- [8] Shimizu, S., Yamada, Y., Kobayashi, Y., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* (2014). *in press*
- [9] Nakano, A., Tokonami, M., Morimoto, N., *Acta Cryst.* **B35**, 722 (1979)
- [10] Izumi, F., Momma, K., *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007)
- [11] Schwarz, K., *J. Solid State Chem.* **176**, 319 (2003)