

学位論文題名

Study on soft processes for the synthesis of ferrites

(フェライト合成のためのソフトプロセスに関する研究)

学位論文内容の要旨

セラミックスの合成は、目的とする化合物の性質や用途に応じて様々な反応経路で行われてきている。かつては、構成酸化物の固相反応による合成法が中心であったが、その際、900℃以上の高温で長時間に及ぶ焼成、粉碎を繰り返すため、不純物の混入、また金属の揮発による組成の不均一さらには莫大なエネルギーコスト等が問題となり、それに代わるより低温での合成法の開発が重要であると考えられている。

本学位論文では、 $M^{2+}Fe^{3+}_2O_4$ の一般式で表されるフェライトの簡便な合成プロセス(ソフトプロセス)を開発することを目的とした一連の研究を行った。フェライト結晶の生成条件及び過程を明らかにするとともに、得られた生成物の構造、モルフォロジーについても検討した。

第1章では、セラミックス粉体の合成法として近年研究が活発に行われているソフトプロセス合成について例を挙げて説明し、その特徴についてまとめた。さらに、本論文で主として合成に取り組んだスピネル型フェライトの構造や物性またそれらの実用例についてもまとめた。

第2章では、本研究において開発した、アンモニア水を用いたフェライトの室温付近での合成法について述べた。この合成法の主な特徴は、アルカリ金属の汚染を避けることができ、また合成装置、手順ともに簡便であることである。塩化鉄(II)と塩化亜鉛の混合溶液にアンモニア水を添加後、 Fe^{2+} および Fe^{3+} を含むグリーンラスト相が生成し、さらに酸化、熱成反応を行うことにより、亜鉛フェライト相が30℃以上の温度で合成し得る。60あるいは80℃で合成した粉体の結晶性は、600℃で熱処理した試料に近い値を示していた。塩化鉄(III)を用いたときは、 Fe^{2+} が存在しないので、グリーンラスト相を経由させることができないためアモルファス化合物が生成した。これは、400℃以上に加熱しないとフェライトに変化しなかった。

ニッケルフェライトは、共存するグリーンラスト相を希塩酸を添加して溶解させることによって合成できた。同様に、亜鉛、ニッケル混合フェライト(Zn,Ni) Fe_2O_4 、コバルトフェライト $CoFe_2O_4$ 、マグネタイト Fe_3O_4 、さらにマンガン複酸化物(Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$)も室温付近で合成できた。このフェライト結晶の生成反応は、 Fe^{2+} イオンの酸化反応とスピネルへの結晶化反応の2段階からなり、後者が2価金属イオンの影響を強く受けることが明らかとなった。

さらに、アンモニア水の代わりにヒドラジン1水和物水溶液を用いての亜鉛、ニッケルフェライト合成法を開発した(第3章)。ヒドラジンには、塩基性、還元性、錯形成能という特徴がある。その塩基性を利用して、亜鉛フェライトを低濃度の金属塩化物水溶液から合成できた。しかし、高濃度溶液からは金属塩化物-ヒドラジン錯体が生成し、フェライト相を得ることができなかった。またヒドラジンの還元性により、塩化鉄(III)を出発試料として用いた場合でも一部還元されて Fe^{2+} が生成するため、フェライト相が生成した一方、ニッケル、鉄(II)混合塩化物水溶液では、ニッケル-ヒドラジン錯体が生成し

やすいため、40℃の反応では、その錯体と酸化鉄の混合物が生成した。この試料は400℃以上での加熱処理によってニッケルフェライトに変化した。また50℃以上の温度では、ヒドラジンの強い還元性により、金属ニッケルが生成した。

さらに、この手法を用いてヒドラジン金属塩化物錯体を経由して、ランタン酸塩化物(LaOCl)を合成することに成功した。

第4章では、形態的に特徴をもったセラミックス合成を試み、亜鉛フェライトバルーン(中空体)の合成に成功した。ここでは、金属塩化物のエチレングリコール(EG)溶液をカーボンバルーンの基材にコーティングし、酸素気流下で徐々に950℃まで加熱することにより、カーボンを酸化させ除去し、酸化物バルーンを作製した。

まず塩化鉄 FeCl_3 のEG溶液から、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ バルーンを作製し、それと酸化亜鉛 ZnO との900℃での固相反応により亜鉛フェライト ZnFe_2O_4 のバルーンを得た。通常の粒子と比較すると、非常に短時間(30分)の反応で単一相が得られることが分かり、これがバルーンを用いた場合の利点であった。この試料表面には、筋状形態になっていることが分かった。次に塩化鉄と塩化亜鉛の混合EG溶液から直接 ZnFe_2O_4 バルーンを合成した。この合成法によっては、表面に筋状形態が見られなかった。電子線回折写真から多結晶ではあるが、大きなドメインを有していることが特徴として認められた。同様の合成法によって、バルーン状のニッケルフェライト NiFe_2O_4 、ペロブスカイト構造を持つ LaNiO_3 も合成することができた。さらに多くのバルーン状の複酸化物の合成に応用できると考えられる。

第5章においては、酸化亜鉛 ZnO と酸化鉄 Fe_2O_3 粒子間の固相反応による亜鉛フェライト ZnFe_2O_4 生成反応について検討した。その結果、 ZnFe_2O_4 結晶が Fe_2O_3 粒子表面に特徴的な形態で生成することが明かとなり、これを筋状形態と名付けた。この形態の ZnFe_2O_4 は酸化鉄の出発試料を変えた場合においても一般的に生成した。これに対して他の二価金属酸化物(CdO , CoO , MgO , NiO)との反応によっては、全て板状形態のフェライト相が生成することが明らかになった。

反応速度論的には、反応の初期で生成率が著しく増加したが、その後飽和状態になり、フェライト相は Fe_2O_3 粒子表面に生成したに過ぎなかった。 ZnO と Fe_2O_3 の固相反応において反応初期に迅速な界面反応が存在することが知られているが、その反応による生成層の厚さを算出した結果、約 $1\ \mu\text{m}$ であった。この値は、第4章で用いた Fe_2O_3 バルーンの厚さと一致しており、このため、固相反応が短時間で終了したものと思われた。

第6章では、本論文の結論を述べると共に、今後の応用についての展望を記した。

最後に、本論文では、ソフトプロセスによるフェライト合成法を確立した。

学位論文審査の要旨

主査 教授 稲垣 道夫
副査 教授 古市 隆三郎
副査 教授 小平 紘平
副査 助教授 嶋田 志郎

学位論文題名

Study on soft processes for the synthesis of ferrites

(フェライト合成のためのソフトプロセスに関する研究)

近年、省エネルギー、省資源の問題は地球規模の問題としてますます重要になってきている。セラミックスの多くは高温での固相間の反応によって合成されており、省エネルギーの必要性が高い分野の一つである。最近、これらセラミックスをより低温で合成しようとする試みがなされ、いくつかのケースに於て成功を収めている。

本論文は、セラミックス、特に複合鉄酸化物の一つであるフェライトを室温付近の低温で合成するプロセス（ソフトプロセス）の開発を目的に行われたものである。

具体的なプロセスとして、アンモニアおよびヒドラジンをを用いた室温近くの低温での微粉末の合成、エチレングリコール溶液を用いた比較的低温での薄膜の合成を行うとともに、その生成のための条件を明らかにした。さらに固体反応を併用した形態制御のための条件を確立した。対象セラミックスとして、 ZnFe_2O_4 を共通の試料として選ぶとともに、 Fe_3O_4 、 NiFe_2O_4 、などのフェライトをはじめ、 Mn_3O_4 、 ZnMn_2O_4 、 LaNiO_3 などのセラミックスへ展開させた。

本研究の成果は次のように要約される。

FeCl_2 と ZnCl_2 の混合水溶液にアンモニア水を添加し、 $30\sim 60^\circ\text{C}$ の温度範囲で熟成することによって結晶性の ZnFe_2O_4 微粉末が生成することを明らかにした。その生成は Fe^{2+} が空気中の酸素によって酸化され Fe^{3+} となることに依って生じ、 Fe^{2+} と Fe^{3+} を含むグリーンラストと呼ばれる相を経由することが必須であった。したがって、 FeCl_3 などの Fe^{3+} を原料とした場合にはフェライトを合成することができない。この合成プロセスはほぼ室温と云ってよいほどの低温で進行させることができ、操作も簡便でソフトプロセスと云える。

この手法を他の複合酸化物に適用し、 Fe_3O_4 、 CoFe_2O_4 などのフェライトをはじめ、

Mn_3O_4 , $ZnMn_2O_4$ などのマンガンナイトの合成に成功した。特に、 Fe_3O_4 は $0^\circ C$ で結晶性の微粉末が得られることを見出した。

アンモニア水に代えて、ヒドラジンをを用いることによっても、ほぼ同じ条件下でフェライト類を合成し得ることを明らかにした。なお、この場合には、ヒドラジンが還元能および配位能を持つため、原料塩化物溶液の濃度などがある範囲に制限する必要のあることを明らかにした。

セラミックスにおいてはその用途に応じた形態制御が重要である。そこで、エチレングリコールの金属塩化物溶液を出発物質として、壁の薄いバルーン形態のフェライトを合成するプロセスを確立した。すなわち、 $FeCl_3$ と $ZnCl_2$ のエチレングリコール溶液を調製し、それとカーボンバルーンを混合した後、空气中、 $600^\circ C$ 以上に焼成することによって、 $ZnFe_2O_4$ のバルーンを合成することに成功した。原料として $FeCl_3$ 溶液のみを用いることによってバルーン状の Fe_2O_3 が、 $NiCl_2$ と $FeCl_3$ を用いることによって $NiFe_2O_4$ バルーンが合成できる。この手法をさらに他のセラミックスへ展開するための試みとして、ペロブスカイト型構造を持つ $LaNiO_3$ のバルーンの合成を行った。

一方、固相反応では、原料 Fe_2O_3 粒子の表面に、反応生成物である $ZnFe_2O_4$ が特徴的な筋状に生成することを見出した。反応は Fe_2O_3 粒子の表面のみで生じ、内部まで反応を進行させることがきわめて困難であった。そこで、上記のエチレングリコール法によって合成した α - Fe_2O_3 バルーンを ZnO と固相反応させることによって、特徴的な筋状形態の $ZnFe_2O_4$ 単一相を合成することに成功した。

これを要するに、著者は、フェライトを中心としたセラミックスを合成するためのソフトプロセスのいくつかを開発し、セラミックス合成における省エネルギーに対する一つの方向を示している。ソフトプロセスによるフェライト類の合成はこれら材料の新しい用途の開発にも寄与するものと期待される。このように、本研究は無機材料工学、セラミックス工学の進歩に寄与するところ大である。

よって著者は、北海道大学博士（工学）の学位を授与される資格あるものと認める。