

外94-19

早稲田大学大学院理工学研究科

博 士 論 文 概 要

論 文 題 目

PREPARATION AND FORMATION MECHANISM OF
ULTRAFINE FERRITE IN AQUEOUS SOLUTION
水溶液中における超微粒フェライトの
製造と生成機構

申 請 者

李 孝 淑

HyoSook

LEE

1994 年 10 月

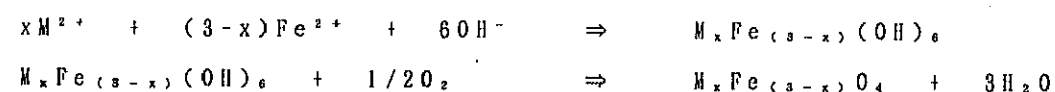
超微粒フェライト粒子は、磁性流体、磁性インク、フェライト磁石、マイクロ波吸収体、磁性トナー、顔料等広範に利用されている。これらのうち磁性流体は最近その利用が急速に高まりつつあるので、典型的なフェライトであるマグネタイトならびにいろいろなフェライト粒子の需要は今後増加するであろう。

これら磁性流体用のフェライトはその粒径が100Å以下であることが望ましく、その製法は乾式と湿式の二つに大別される。乾式法では、金属酸化物と酸化鉄を混合仮焼した産物を長時間粉碎して得られる。

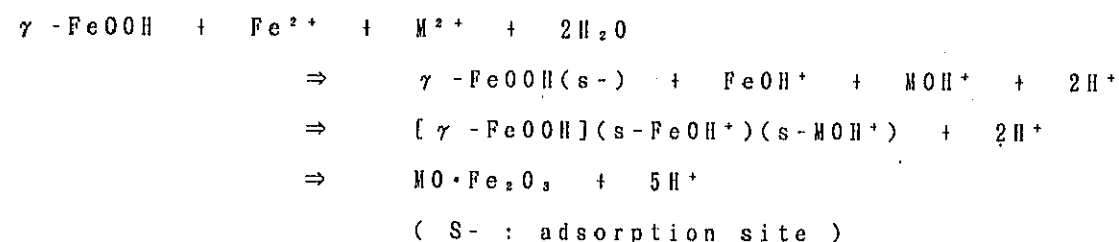
一方湿式法は、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液の空気酸化（マグネタイトの場合）或いは $\text{M}(\text{OH})_2$ （Mは2価の金属）と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の攪はん混合（メタルフェライトの場合）等によって得られる。この湿式法によって得られたフェライト粒子は超微粒であり、化学組成ならびに粒子分布が均一であるばかりでなく純度も高い。また反応温度が低く、粉碎の必要性がないため省エネルギーの方法ともいえる。このような観点から、湿式法によるフェライト製法が注目をあびている。

1959年 Feitknechtが $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液の空気酸化によりスピネル型マグネタイトの合成をはじめてから、多くの研究者によりアルカリ水溶液中にて $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Fe}(\text{III})$ イオンを反応させる方法にもとづく、マグネタイト合成に関する報告が発表されている。

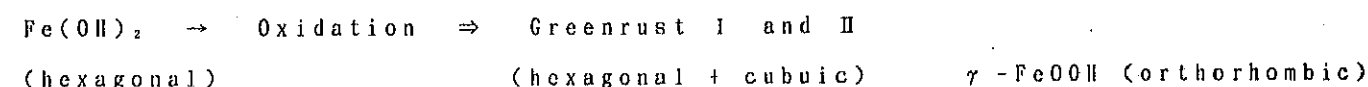
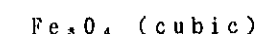
木山等（京大）は pH7.0～10.0範囲、60℃以上にてマグネタイトが合成されるダイアグラムを発表し、フェライト合成機構を次式の如く説明している。



また、玉浦等（東工大）は $\gamma\text{-FeOOH}$ の役割を研究し、フェライト生成機構を次式の如く説明している。



一方三澤等（東北大）は Greenrustを導入し、マグネタイト生成機構を次式の如く説明している。



以上の如く従来の研究は、超微粒のマグネタイト或いはフェライトの生成機構をイオン間反応によるものとし、固体-固体反応に関しては言及していない。

本研究では、以上のような背景をもとに金属フェライトを含むマグネタイトの生成機構を、鉄水酸化物或いは金属水酸化物の固体-固体反応に焦点を合わせいろいろな実証を試みた。生成反応機構を明らかにすることは、製造法の開発に誠に有益である。

本論文は6章より構成されている。

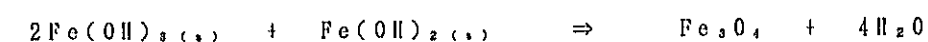
第1章「序論」では、本論文の目的と意義、背景及び従来の研究についてのべるとともに、本研究範囲の概要について述べた。

第2章「 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液の酸化によるマグネタイト生成」では、酸素流量、 $\text{Fe}(\text{III})$ イオン濃度ならびに反応温度がマグネタイト生成に及ぼす影響について述べた。特に Eh と pH の変化を測定することにより酸化反応の進行を観測することが有効であり、Eh の急激な増加は $\text{Fe}(\text{OH})_2$ からマグネタイト生成にいたる反応の完結を意味することを明らかにした。

酸素流量が増加すると、マグネタイト生成反応の完結時間が短縮される。

$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 酸化反応によるマグネタイトの粒径は $0.1 \sim 0.05 \mu\text{m}$ であり、流量増加によってマグネタイト粒径が小さくなるが、他方ゲーサイトの混在が増える傾向を TEM にて確認した。マグネタイト生成において $\text{Fe}(\text{III})$ イオンは重要な影響を及ぼし、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液に $\text{Fe}(\text{III})$ イオンを増加させるとマグネタイト生成反応時間が次第に短縮され、ある一定条件にては瞬間的にマグネタイトが生成することが確認された。これら生成反応を XRD ならびに TEM にて観察すると、 $\text{Fe}(\text{III})$ イオンが増加するにつれて粒径が小さくなり、また飽和磁化率も減少した。

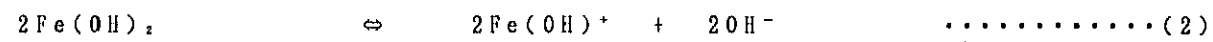
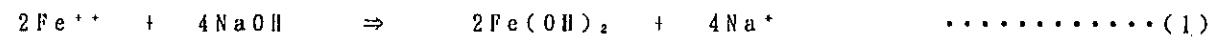
$\text{Fe}(\text{III})$ と $\text{Fe}(\text{II})$ イオンの混合溶液を NaOH 溶液にて滴定試験を行い、変曲点における生成物の色観察と物性試験から、水溶液中におけるマグネタイト生成は次式の如き、 $\text{Fe}(\text{OH})_{2.5} - \text{Fe}(\text{OH})_{2.5}$ の固体-固体反応によるものであることが判明した。



なお、マグネタイトは6℃の如き常温以下にても合成されることがわかった。

第3章「 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液の酸化によるマグネタイト生成の速度論」では、マグネタイト生成に対する $R = 2(\text{OH}^-)/\text{Fe}(\text{II})$ 、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオン濃度、酸素流量ならびに反応温度の影響を速度論的な側面から検討した。マグネタイト生成のための $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸

濁液の酸化速度は $R = 1.0$ の時が最もはやく、これより大きくとも小さくとも酸化速度がおそくなる。なお $R > 1.0$ の時にはゲーサイトが観察される。 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化における R の影響から、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の酸化によるマグネタイト生成は次式の如き反応過程によるものと解析される。



$\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液からのマグネタイトの生成は酸素の溶解速度に律速され、その反応速度は $U_0^{0.41}$ (U_0 = 単位面積当たりの酸素の流速) に従って直線的に増加する。また、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液の酸化時間は $\text{Fe}(\text{II})$ イオンの初期濃度が大きい程長くなることから、 $\text{Fe}(\text{II})$ イオン初期濃度の零次反応であることが明確になった。

第4章「 $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ による超微粒マグネタイト生成」では、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ならびに $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液からのマグネタイト生成機構を再度明らかにするために、懸濁液の固体含量、 pH ならびに温度を変化させ合成を試みた結果、 $\text{Fe}(\text{OH})_2(s)$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ の固体反応であることを確認するとともに、その反応速度が非常に速く瞬間的に起こることがわかった。なお、グローブボックスにて $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 懸濁液を脱水しケーキ状或いは粉末状にして両者を機械的に混合すると、1、2分以内にまっくろなマグネタイトと水が生成されるのを肉眼的にも識別できる。このような固体-固体反応を熱力学的に説明するためにはこれからの研究にまたねばならぬが、鉄水酸化物の懸濁粒子がナノ粒度を持つ超微粒子であることを考え合わせると、これは今迄考えられた物性とは異なった特性と現象を示す反応であろうと推測される。一方このように合成されたマグネタイトは磁性流体用に適しているが、特に $\text{pH}9.0$ で合成する条件が最適であることがわかった。マグネタイトの飽和磁化率は反応温度が高い程減少しているが、これはゲーサイトの混在のためによるものと考えられる。

第5章「 $\text{M}(\text{OH})_2$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 間の反応によるフェライトの生成」では、 Mn 、 Zn 、 Ni 、 Co ならびに Cu のメタルフェライトの生成機構を述べた。第2、3、4章では、典型的なフェライトであるマグネタイトの生成機構が固体-固体反応によるものと詳しく説明したが、上記のメタルフェライトの生成機構については論じていず、フェライトの総合的な生成機構をまとめることは重要である。

Mn フェライトは $\text{Mn}(\text{OH})_2$ がもっとも発達している条件にて合成しやすく、反応温度は 60°C 以上が望ましい。 Zn フェライトも $\text{Zn}(\text{OH})_2$ と密接な関係を示しており、反

応温度は 90°C 以上が望ましい。すなわち、 Zn フェライトは 30°C から 80°C の温度にては合成されず、 110°C にては ZnO と $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が含まれており、 140°C にては純粋な Zn フェライトのみによることがわかった。 Co フェライトは Zn フェライトよりも少し低い温度とアルカリ pH の広い領域にて合成される。 Ni フェライトは 140°C 以上の高温にて合成されるが、これは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の結晶性が乏しいためであると思われる。

本章における以上の結果をまとめてみると、フェライト生成は先づ $\text{M}(\text{OH})_2$ の結晶構造と密接な関係にあることがわかった。すなわちメタル水酸化物が、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ の如き六方晶系に属するものが、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ の如き斜方晶系に属するものよりもフェライト生成が容易であるといえる。なお結晶が発達していない $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は $\text{Zn}(\text{OH})_2$ によるものよりもフェライト生成が難しいといえる。一方 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ が $\text{Fe}(\text{OH})_3$ と共存しないので、 Cu フェライトは生成されないものであることがわかった。このようなことから、フェライト生成の機構は $\text{M}(\text{OH})_2(s)$ と $\text{Fe}(\text{OH})_3(s)$ 懸濁液間の固体-固体反応であることを確認した。

第6章「総括」では、各章の研究結果を総括し、この研究結果が産業界にもたらす貢献と今後の展望について述べた。