

## カーボンフェルトを用いたマイクロ波放電による 金属複合酸化物の製造方法に関する研究

栗原英紀\*

### Study on Preparation of Metal Composite Oxide by the Microwave Discharge using Carbon Felt

KURIHARA Hideki\*

抄録

マイクロ波放電・加熱法 (CF-AMDH) を利用したフェライトの合成について検討した。CF-AMDH により Mn フェライトに起因する XRD パターンが確認された。粒径には著しい変化はなかった。したがって、CF-AMDH 法は、焼結を抑制できる迅速な合成法になると期待される。CF-AMDH による迅速合成では、過還元しやすいことを見出した。これはフェライトの磁化特性低下をもたらすと懸念される。そこで、①CF-AMDH+焼成または②MnO<sub>2</sub> ブレンドにより雰囲気制御した合成を検討した。その結果、過還元が抑制され、収率が向上し、収率どおりの磁化特性を得ることができた。

キーワード：フェライト，マイクロ波放電，マイクロ波加熱

## 1 はじめに

金属複合酸化物とは、2種類以上の金属イオンを含む酸化物であり、磁性体、誘電体、電池活物質、触媒、蛍光体、超伝導体等広く利用されている。金属複合酸化物は、一般に焼成法、水熱合成法により製造されている。これらの方法では、少なくとも数時間程度要しており、特に不連続の少量生産には向かなかった。

我々は、これまでに、複数のカーボンフェルト (CF) ピースにマイクロ波を照射すると、CF ピース間で放電が発生することを見出し<sup>1)</sup>、さらに、CF ピース間に金属ハロゲン化物を挟むと、金属塩のプラズマが発生することを見出した<sup>2)4)</sup>。そのなかで、沸点の高い金属酸化物はプラズマ化しにくく、CF ピース間に止まる知見を得た。そして、複数の金属酸化物を挟むと、金属複合酸化物

が得られることを見出した<sup>5)</sup>。

このCFによる大気中でのCF-AMDHは、極めて反応時間が早く (数分程度)、装置も簡易である。すなわち、特異的な性質を有する金属酸化物を短時間で容易に製造できる。したがって、既存の製造方法に代わる技術になるとともに、新たな機能性材料の創出につながると期待される。

本研究では、電池活物質および磁性体の合成を検討したが、電池活物質については、NEDO LiEAD プロジェクト次世代技術に採択されたので、発展的に終了した。よって、本報では磁性体であるフェライト<sup>6)</sup>についての結果を報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 合成方法

原料を粉碎混合して、CF(40mm φ、厚さ 5mm、日本カーボン 2500℃焼成品) 間に挟み、

\*戦略プロジェクト推進担当

マイクロ波照射を行った(図1)。原料は MnO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn : Fe モル比 1:1) 等 2g を用い、Mn フェライト<sup>7-9)</sup> を合成した。マイクロ波発信器はシングルモード MW 装置(クロニクス技研)を用いた。

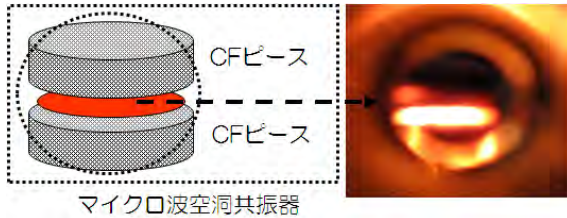


図1 CF-AMDH 法

## 2.1 分析方法

結晶構造の分析はX線回折装置(リガク Rint 2000, XRD) を、磁化特性は振動試料型磁力計(東英工業、VSM-5) を、粒径はレーザー回折粒子サイズ分析装置(島津製作所SALD-3100) を用いて行った。さらに鉄の原子価状態及び磁性は、メスbauer分光法(放射源: <sup>57</sup>Co(Cr)、校正: α-Fe) により分析した。

## 3 実験結果

### 3.1 CF-AMDH 法について

CF ピース間の温度を赤外線温度計により測定した。その結果を図2に示す。この結果から、原料を挟む CF ピース間はマイクロ波照射から 60 秒で少なくとも 1200°C 以上に達することが判明した。この温度はフェライトの合成温度として十分であると考えられる<sup>6-9)</sup>。

CF-AMDH により原料 MnO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Mn : Fe モル比 1:1) から Mn フェライトの合成を試みた。各マイクロ出力と照射時間で得られた Mn フェライトの XRD パターン及び粒径を図3に示す。マイクロ波出力 200W 以上で放電が発生し、200W 以上で Mn フェライトに起因する XRD パターンが確認された。粒径には著しい変化はなかった。このことから、CF-AMDH 法は、焼結を抑制できる迅速な合成法になると考えられる。さらに、マイクロ波出力を増大すると、特に高角度側のピークがブロードとなった。そこで、得られた

XRD パターンから Williamson-Hall プロットをとり、結晶ひずみについて分析した(図4)。ここで、結晶ひずみの影響を表す傾きは、マイクロ波出力とともに増大し、111-222 回折面ラインと 220-440 回折面ラインで傾きが異なる結果が得られた。この結果は、結晶が異方性を持って、ひずんでいることを示唆している。このひずみの原因は、CF-AMDH により、赤熱した CF すなわちグラファイトの近傍で放電が発生していることから、Mn フェライトに酸素欠陥が発生したためと考えられる。そして、この格子欠陥が迅速合成の駆動力になると推測される<sup>10)</sup>。

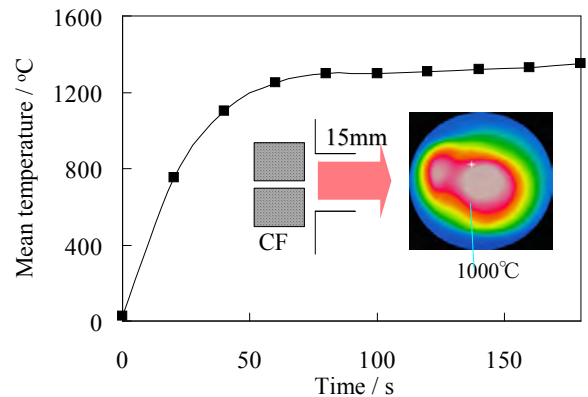


図2 CF ピース間の温度変化  
マイクロ波出力 : 200W

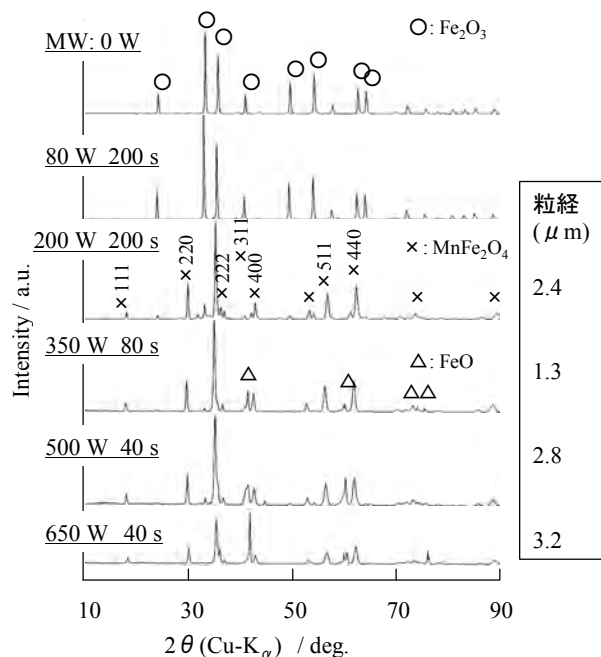


図3 各マイクロ出力と照射時間で得られた Mn フェライトの XRD パターン及び粒径

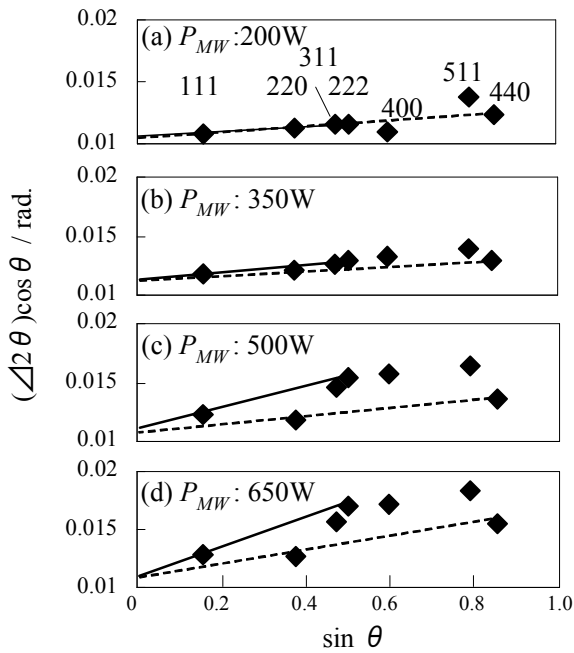


図4 CF-AMDHにより合成したMnフェライトのWilliamson Hall プロット

3.2 Mn フェライトの特性について

CF-AMDH によって、Mn フェライトが迅速に合成できたが、その収率および、酸素欠陥による磁化特性低下が懸念される。マイクロ波 (500W、80s) を照射したときのメスバウアースペクトルを図 5 に示す。FeO の生成が確認された。したがって、この合成条件ではフェライトは過還元されており、磁化特性の低下が推察される。そこで、次のような条件で Mn フェライトの合成を行い、磁化特性を評価した。

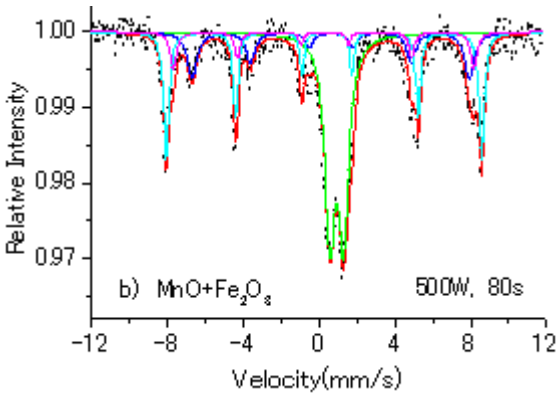
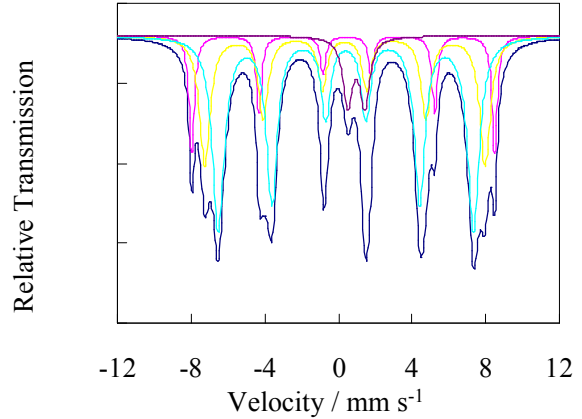


図5 CF-AMDH(500W、80s)により合成した Mn フェライトのメスバウアースペクトル

①CF-AMDH+焼成

CF-AMDH(500W、20s)、粉碎混合を 3 回行い、1150°Cで 1 時間焼成を行った。得られた Mn フェライトのメスバウアースペクトルを図 6 に示す。この結果は、FeO の生成が抑制されたことを示しており、Mn フェライトの収率は 79.5%であった。



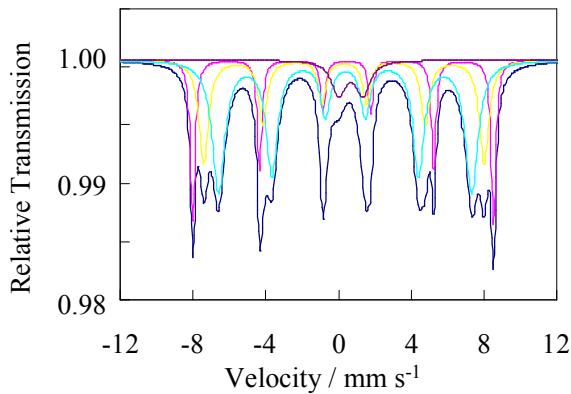
IS	QS	MF/T	Area / %	
0.98	0.92	0	7.0	Fe(FeO)
0.35	0.02	47.25	28.4	Fe(スピネル)
0.41	0.01	42.99	51.1	
0.36	-0.20	51.07	13.4	Fe(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

図6 CF-AMDH+焼成法 (①法)によって得られたMnフェライトのメスバウアースペクトル

②MnO<sub>2</sub>ブレンド

MnO、MnO<sub>2</sub>およびFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を0.5 : 0.5 : 1のモル比で配合し、CF-AMDH(500W、20s)、粉碎混合を4回行った。得られたMnフェライトのメスバウアースペクトルを図 7 に示す。この結果は、FeO の生成が抑制されたことを示しており、Mnフェライトの収率は72.8%であった。

①、②法および比較として1150°Cで3時間焼成した(③法)Mnフェライトの磁化特性を図8に示す。飽和磁化は①CF-AMDH +焼成が最も高く、理論値の約75%であった。②MnO<sub>2</sub>添加の場合は、理論値の68.6%であった。いずれも場合もメスバウアースペクトルから得られた収率：約78%と一致した。したがって、Mnフェライトによる起因する磁化特性であることが確認された。



IS	QS	MF/T	Area / %	
0.98	0.92	0	6.6	Fe(FeO)
0.32	-0.02	47.90	25.3	Fe(スピネル)
0.38	-0.01	43.24	47.5	
0.36	-0.20	51.35	20.6	Fe(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )

図7 MnO<sub>2</sub>添加法 (②法) によって得られたMnフェライトのメスバウアースペクトル

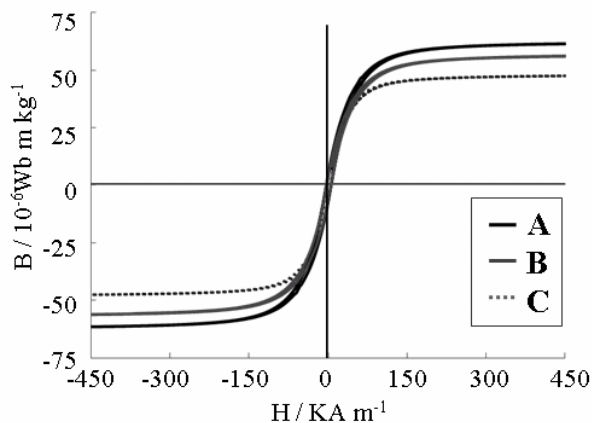


図8 各サンプルのB-H曲線 (A: ①法、CF-AMDH + 焼成法、B: ②法、MnO<sub>2</sub>添加法、C: ③焼成)

#### 4 まとめ

本研究では、CF-AMDH法を利用したフェライトの合成について検討した。そのなかで、以下の結論を得た。

(1)CF-AMDH (500W、40s 等) により Mn フェライトに起因する XRD パターンが確認された。粒経には著しい変化はなかった。このことから、CF-AMDH 法は、焼結を抑制できる迅速な合成法になると期待される。

(2) CF-AMDHによる迅速合成では、酸素欠陥、

過還元が進行しやすいことを見出した。酸素欠陥等はフェライトの磁化特性低下をもたらすと懸念される。

(3) ①CF-AMDH + 焼成または②MnO<sub>2</sub>ブレンドにより雰囲気制御した合成を検討した。その結果、過還元によるFeOの生成が抑制され、収率が向上し、収率どおりの磁化特性を得ることができた。

本方法は、短時間で合成できるので焼結が進まず微小粒子の合成に向いていると考えられる。さらに、減圧することにより、その効果が顕著になることがわかってきた。今後は、より短時間で反応が進行し、焼結が抑制できる可能性が高い減圧下でのCFマイクロ波放電加熱を検討したい。これにより、電子部品の小型化のため需要が高まっているナノフェライトの合成が可能となると期待される。

#### 謝辞

本研究を進めるに当たり、メスbauer分光測定および結晶構造の分析についてのご指導を賜りました東京大学の野村準教授に感謝の意を表します。

#### 参考文献

- 1) Kurihara H., Yajima T.: Decomposition of Toluene by Atmospheric Pressure Microwave Discharge Using Carbon Felt, *J. Surface Finish. Soc. Jpn.*, **57** (2006), 895.
- 2) Kurihara K., Yajima T.: Decomposition of Toluene by Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated Using Metal Salt-impregnated Carbon Felt Pieces, *Chemistry Letters*, **36** (2007), 526.
- 3) Kurihara K., Yajima T.: Decomposition of Toluene by Liquid-phase Atmospheric-Pressure Microwave Plasma Generated Using Carbon Felt Pieces Impregnated with NaCl, *Chemistry Letters*, **36** (2007), 870.
- 4) Kurihara K., Yajima T.: Decomposition of Waste Organic Solvents by Liquid-Phase Atmospheric Pressure Microwave Plasma Generated using

- Carbon Felt Pieces Impregnated with NaCl, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **81**(2008), 656.
- 5) Kurihara K., Yajima T.: Preparation of Cathode Active Material for Rechargeable Magnesium Battery by Atmospheric Pressure Microwave Discharge Using Carbon Felt Pieces, *Chemistry Letters*, **37**(2008), 376.
- 6) T. Hiraga: *Ferrite*, Maruzen, (1996), 24.
- 7) Southard C.W., *J. Am. Chem. Soc.* **65**(1943), 786
- 8) Noguchi S., Tanaka S., Koyuhara N., Takahashi M., *Hitachikinokugihoh*, **21**(2005), 21.
- 9) Haihua L., Zekun F., Huahui H., Quanqing Z., Jianjun J., Jianhua N., Xiaoling Y., *J. Mag. Mag. Mat.* **237**(2001), 153.
- 10) H. Takizawa, T. Kimura, *高温学会誌*, **29**(2003), 26.