

フェライト多孔体の合成方法について

安達信泰

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 10-6-29

Synthesis of Porous Ferrite Materials

Nobuyasu Adachi

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

Porous ceramic materials are attractive from the point of view of various functional materials. In this report, several preparation techniques for porous ferrite composite materials have been introduced as follows; (1) porous ferrites using wood template, (2) ferrite-silica aerogel composite and (3) ferrite hollow particles using silica nanoparticle template. The nanostructures and the magnetic properties of each ferrite have been demonstrated.

Keywords: ferrite, porous materials, hollow particles, aerogel composite

1. はじめに

多孔体セラミックスは、すでに様々な用途に用いられている機能性材料である。本報告は、多孔体に新しい機能性を付与することを念頭に、ここ10年余りに行ってきたテーマ、「多孔体に磁性を付与したコンポジット材料の作製」について、いくつかの合成方法と特性をまとめたものである。それらの合成方法とは、

(1) 木をテンプレートとして用い、木の導管方向に気孔を持つフェライト多孔体、あるいはもともと多孔質である紙(ろ紙)をテンプレートとしたフェライト多孔体の合成

(2) シリカエアロゲルの内壁にフェライトを析出させた複合多孔体の合成

(3) シリカテンプレートを用いた中空フェライトの粒子の合成である。

先進セラミックス研究センターの材料機能研究グループの前身は、2001年に改組したセラミックス基盤工学研究センターにおいて、複合機能材料グループであり、後に材料資源研究グループと材料機能研究グループに分かれた。複合機能材料グループでは、「自然界に学ぶセラミックスづくり」というテーマで、木の化石である珪化木(petrified wood)を人工的に作製する研究テーマに関して、当時の太田敏孝教授が取り組まれていた[1-2]。筆者は2004年春にこのグループに所属して、しばらくして、この珪化木を模倣したセラミックス多孔体に磁性を付与する複合機能材料を研究テーマとした。それまでは、

磁気バーコードや磁性体の表面磁区、超電導体内部に侵入する磁界を可視化する研究を行ってきており、当時は、直流磁界の可視化のための磁性ガーネットの材料設計指針がまとまったところであった。次の段階として、磁気光学効果を利用して交流電磁界を可視化することに取り組み、現在に至っている。これは、ITの要の一つである無線通信における電磁波の高周波化で、ギガヘルツ帯での通信が普及するなか、電子機器に装備される各種デバイスどうしの高周波電磁界による電磁干渉の問題が背景にある。それに対する対策として、高周波電磁界をセンシングするための技術として、磁気光学効果が着目されたことによる[3]。高周波電磁界を可視化するとともに、それを遮蔽する技術も当然必要になるが、磁性体に関して言えば、フェライトを代表とした酸化物セラミックスは、メガヘルツの電磁波吸収体として広く普及しているが、さらに高周波帯であるギガヘルツ帯では、透磁率の減少により、特性が急激に劣化することが問題となっていた。

そのような中、ソフト磁性フェライトを薄膜化した場合、透磁率の減衰をGHz帯まで伸ばせることができる報告がM. Abeらの報告にあることがわかった[4]。そこで、我々は、一方向に穴が貫通している珪化木多孔体をフェライト磁性体にすることで、薄膜のように形状磁気異方性を付加できないか考えた。カーボンのナノシートであるグラフェンをチューブ状にしたものがカーボンナノチューブとすれば、フェライト薄膜をチューブ状に連ねた構造を期待して、珪化木を模倣したフェライト多

孔体を考案した。このアイデアは、複合機能材料グループにマレーシアから特待生として来た留学生 C. K. Sia 氏の博士論文テーマとなった [5-6]。このときに扱った磁性体はニッケル亜鉛フェライト ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) で、典型的なソフト磁性を示すフェライトである。この系に関しては、形状効果と思われる磁気異方性による磁気特性の違いを確認することができた [6]。その後、ハード磁性を示すバリウムフェライト ($\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$) についても同様の方法で合成し、特性を調べることを修士課程のテーマとした。結果的には、形状磁気異方性よりも結晶磁気異方性があるかに大きい系であったためか、多孔体の方向に依存した顕著な磁気特性の違いは観測できなかった。その代わりに、焼成温度を下げることや Fe サイトへの非磁性元素置換によって、保持力を減少させ、結晶磁気異方性を減少させることができた。元来、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ は、異方性磁界により、外部磁界をかけなくても、40–60 GHz 程度の周波数帯のマイクロ波により磁気共鳴(自然共鳴)が起きることが知られていたが [7]、保持力を下げ、磁気異方性を小さくすることで、低周波数でマイクロ波を吸収することを期待した。

また、シリカエアロゲルを二酸化炭素の超臨界乾燥で合成するテーマを、リンナイ(株)から社会人博士課程コースにいられた片桐成人氏が扱った [8]。その過程でシリカエアロゲルとフェライト複合化することで新しい機能が付与できることを期待した。

フェライト中空粒子に関しては、中空化したフェライト粒子の中に薬品を入れて人体内に運ぶという、ドラッグデリバリーの観点からすでに研究はあったが、フェライトを中空化し、その中で電磁波が多重反射することを期待して、電磁波吸収材への応用を考え、合成を試みた。

2. 実験方法

先に掲げたフェライトを多孔構造にするために3つの合成方法について以下に述べる。

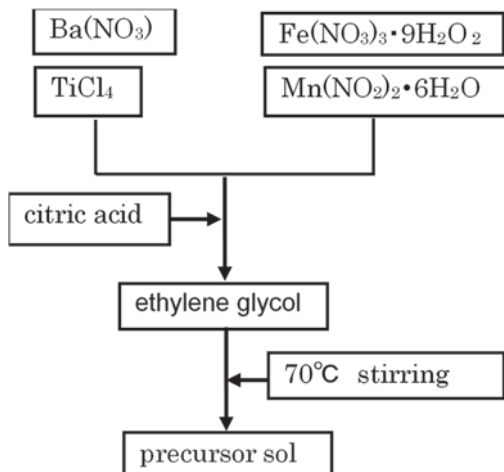


Fig.1. Flow chart of preparation of precursor ferrite sol.

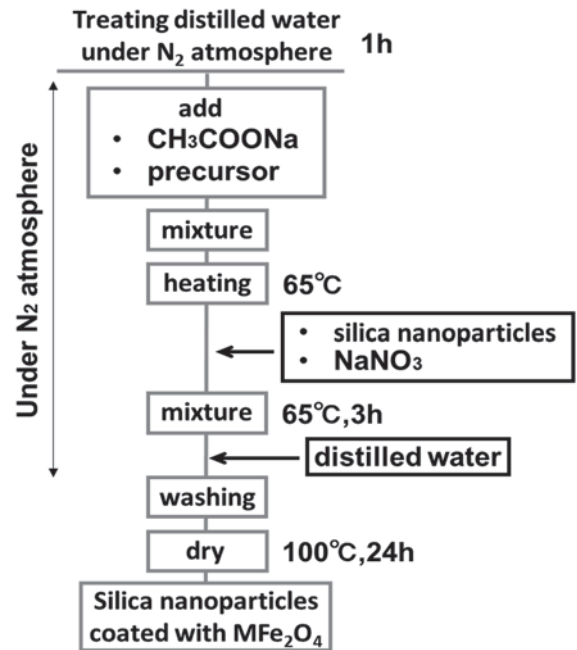


Fig.2. Flow chart of preparation of ferrite onto the silica nanoparticles.

(1) について、 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ 多孔体に関しては、まず、エチレングリコールに硝酸バリウム、硝酸鉄(Ⅲ)九水和物、クエン酸を $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ の組成になるように調整して、フェライトゾルを作製する (Fig.1)。テンプレートの木は、市販の杉の木片 (15 mm × 10 mm × 10 mm) を 5% アンモニア水で充分煮沸後、水で煮沸し、80 °C の乾燥機中で 24h 乾燥させる。乾燥後の木を調整したフェライトゾル中に浸し、60 °C で攪拌しながら木にゾルを含浸させ、2 週間程度含浸させた木を空气中 800 ~ 1400 °C で焼成すると有機成分は燃えて、木の構造を維持したまま、フェライト多孔体が得られる。Fe を Ti や Mn に置換するときは、塩化チタン (TiCl_4) と硝酸マンガ Mn (NO_3)₂ をフェライトゾル作製時に加える。

(2) について、エアロゲル自体は、ゾルゲル法により調合したウエットゲルを二酸化炭素の超臨界乾燥により作製する。フェライトとの複合体を作製するさいに、①共沈法で作製したフェライトナノ粒子のエタノール分散液をシリカウエットゲルに加えて、超臨界乾燥させる方法と②シリカエアロゲルを作製後、多孔体内壁にフェライトめっき処理で析出させる方法を試みた。①の共沈法では、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等のフェライト元素の塩化物を秤量し、 NaOH を加えて pH を調節して反応させ、フェライト沈殿物を得る。②のめっき法では、塩化鉄(Ⅱ)四水和物 ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 等の塩化物に、酢酸ナトリウム (CH_3COONa)、硝酸ナトリウム (NaNO_3) を加え、シリカ内壁表面に酸化反応で直接フェライトを析出させる。

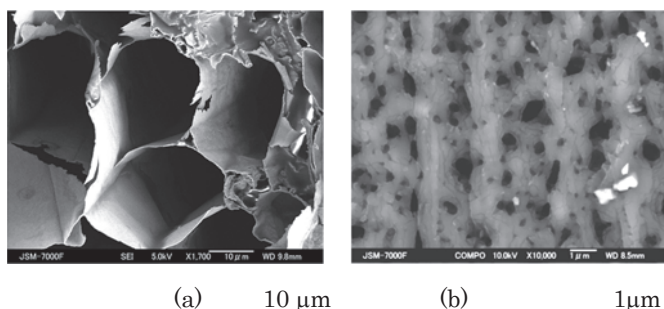


Fig.3. SEM micrographs of of BaFe₁₂O₁₉ porous ferrite using (a) cedar template and (b) paper filter.

(3) に関しては、テンプレートとして、直径 60–100nm 程度の球状シリカ粒子を用いて、その表面をフェライトめっき法で被覆し (Fig.2)、その後フェライトの内側にあるシリカを溶解させ、中空フェライト粒子を得るという手順で合成する。具体的には、窒素雰囲気中、蒸留水に硝酸ナトリウム (NaNO₃) と金属塩化物を加えて溶解させ、次に酢酸ナトリウム (CH₃COONa) を加え、テンプレートを入れて 65°C で反応させ、シリカ表面にフェライトを析出させることを試みた。

3. 結果と考察

(1) Fig.3 には、木やろ紙をテンプレートに用いて作製した Ba フェライト多孔体の典型的な微構造を示す。スギの木をテンプレートに用いた試料は、数ミクロンの直径を持つ穴があいた構造が特徴で、管壁はナノサイズのシートを巻いたような形状をとっている。穴方向の長さとしてそれに垂直方向の厚みとのアスペクト比が大きいため、形状磁気異方性が期待できる。フィルターろ紙に関しては、穴の細部は 1 ミクロン程度と細かな多孔構造をとっている。こちらは、多孔構造に特徴を持たせるよりは、ゾルを含浸させた紙を重ねて 1 度に焼結することで、組成の異なる物質の積層構造を作することを念頭に作製した。

Ba フェライトの場合は、Ni-Zn フェライトのような軟磁性体に見られた、穴の方位に依存した磁気異方性の違いは見られなかった。Fig.4 に示す磁気ヒステリシス曲線を見ると、穴方向とそれに垂直方向の磁化曲線で、磁化容易方向、困難方向は区別できない結果となった。このことは、試料が無配向多結晶で、かつ、この系が結晶磁気異方性の強い硬磁性体の特徴をもつ物質であり、形状磁気異方性の効果が、結晶磁気異方性に比べて小さいことが原因と考えられる。

また、Ba フェライトを非磁性元素で置換した系は、組成によって、強磁性共鳴の共鳴磁場を大きく変化できる。Fig.5 には、BaFe_{12-x}(Ti,Mn)_{0.5x}O₁₉ (x=0–8) 多孔体および組成の異なる積層多孔体の強磁性共鳴スペクトルを示す。9 GHz の X バンド領域で組成の違いにより、10 kOe 以上の共鳴磁場を変化させることができ

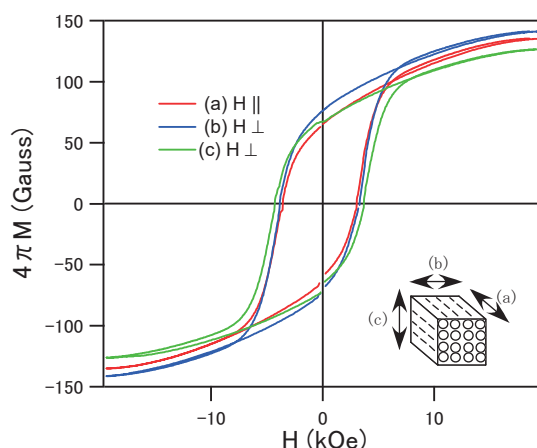


Fig. 4. Magnetic hysteresis loops of the porous BaFe₁₂O₁₉ sintered at 1200 °C in (a), (b) and (c) configurations. [9]

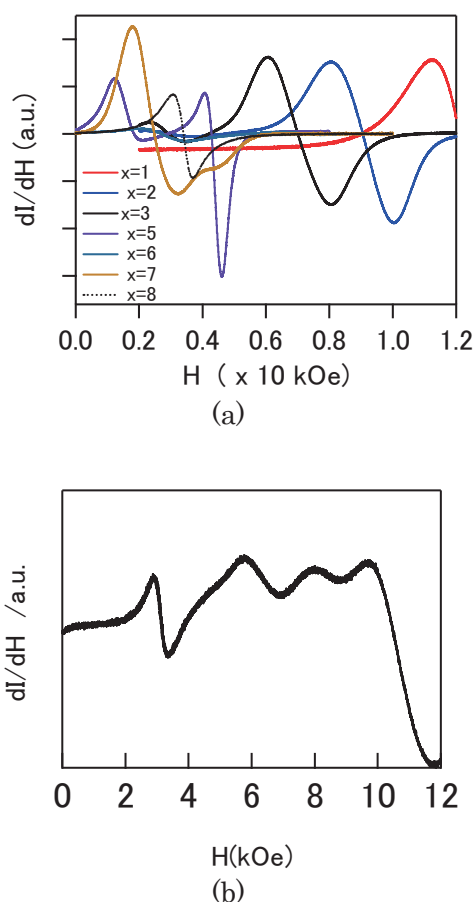


Fig.5. FMR spectra of the BaFe_{12-x}(Ti,Mn)_{0.5x}O₁₉ (x=0–8) porous specimen (a) and laminated specimen (b).

た。強磁性共鳴条件は、周波数 f_0 、と共鳴磁場 H_r 、物質の異方性磁界 H_A 、飽和磁化 M_s 、ジャイロ磁気比 γ 、透磁率 μ_0 として、式 (1) のように表される。

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_r + H_A) \left(H_r + H_A + \frac{M_s}{\mu_0} \right)}, \quad (1)$$

BaFe₁₂O₁₉ は、大きな H_A のために、外部磁界をかけないで、40–60 GHz 程度に磁気共鳴が現れる [7]。そ

のため、Xバンドのマイクロ波を用いた装置では、共鳴スペクトルは観測できないが、Feを希釈することで、低磁界でも共鳴が現れることを示したのがFig.5 (a)の結果であり、積層化することで、異なる磁界で共鳴が起きることを (b) の結果は示している。式 (1) の関係式は、外部磁界がない状態での自然共鳴の条件が、組成が異なると共鳴周波数が変わることの意味しており、Feを希釈したBaフェライトは、10 GHz帯の周波数領域で自然共鳴が起きうることを、また、積層化することで共鳴が起きる領域をブロードバンド化できることがわかる。マイクロ波を吸収して磁気共鳴が起きることから、この共鳴現象を高周波の電磁界吸収体として応用できることが期待できる。以上のように、テンプレートとして、木や紙を利用して多孔体フェライトは、組成を変えたハード磁性体フェライトに関して、磁気共鳴を利用した無線通信で使用される帯域の電磁波吸収体に利用可能であることを明らかにしたことが成果である。一方で、軽量であることのほか、多孔体構造に期待した方位に依存した磁気異方性は見出されていない。

(2) シリカエアロゲルとフェライトコンポジットの合成に関して、共沈法で作製したニッケル亜鉛フェライト ($\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Fe}_2\text{O}_4$) の粉末をエタノールに分散させて、シリカウエットゲルに混合して、超臨界乾燥させて複合化できることは、すでに文献 [10] に報告しているので省略する。ここでは、エアロゲル多孔体の内壁に直接、フェライトをめっき処理で析出させるプロセスについて、現状を報告する。シリカエアロゲルにフェライトめっき処理を行う際に、水溶液が内部まで含浸しない、という問題がある。その原因として疎水化処理が考えられる。シリカウエットゲルを超臨界乾燥する過程で疎水化処理を行ってから乾燥させているが、この工程をしないと乾燥段階で割れや亀裂が生じやすくなる。以前、有機金属分解法と組み合わせた複合化を行った際に、シリカエアロゲルに有機金属溶液は内部まで含浸することができた。しかし、この方法では、熱処理結晶化の過程での熱膨張によって割れや亀裂が生じやすい。高温での熱処理を行わないためには、めっき処理が適しているが水溶液を内部にまで含浸させるには、何らかの工夫が必要である。試みとして、エアロゲルをミクロな多孔構造を維持できる程度にミリオーダーの粉末状にして、めっき処理を施すと多孔構造内壁にマグネタイト Fe_3O_4 やコバルトフェライト CoFe_2O_4 が析出できた。この粉末のXRDパターンはFig.6に示すようにシリカのハローピーク上にスピネル構造の多結晶回折ピークが現れていることがわかり、また、EDXによる組成分析により、均質にFeやCo元素が分布していることが確認できた。Fig.7には、そのようにして含浸させたマグネタイト-エアロゲル複合体の微構造写真を示す。ミクロンサイズの多孔構造は

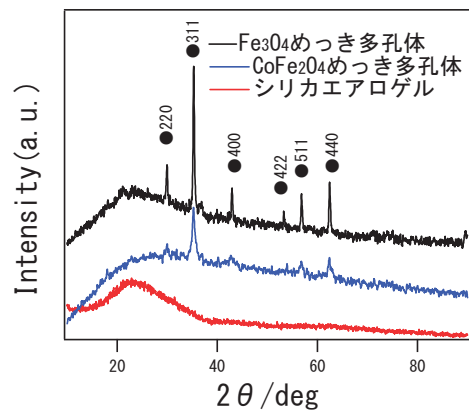


Fig. 6. XRD of Fe_3O_4 - CoFe_2O_4 plated silica aerogel composite..

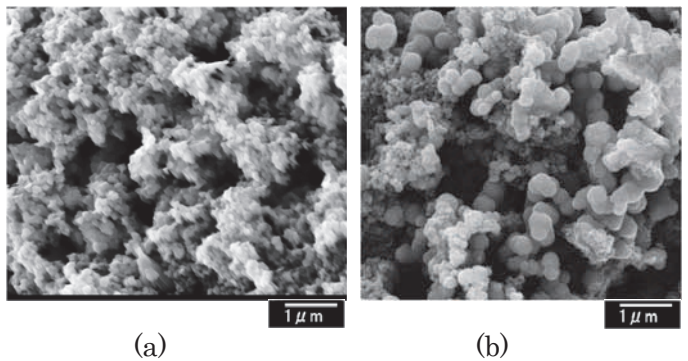


Fig. 7. SEM micrograph of (a) Fe_3O_4 - silica and (b) CoFe_2O_4 - silica aerogel composite.

維持されていることがわかる。少なくともミリオーダーのサイズであれば、内部に溶液は含浸し、めっき処理が可能と思われる。磁気特性について、現在、透磁率の高周波特性評価を行っているが、磁化測定の評価とあわせて、今後、詳細を報告する予定である。

(3) フェライト中空粒子に関しては、フェライトめっきしたシリカ粒子についてXRD測定を行い、 Fe_3O_4 が析出していること、水酸化ナトリウム処理によってシリカが溶融していることを確認した。Fig.8にフェライト中空粒子のTEMによる微構造写真を示す。 Fe_3O_4 ナノ粒子が凝集して直系60nm程度の球状になっており、個々のナノ粒子は直径10-20nm程度であった。また、Fig.9に示す磁化曲線からマグネタイトとシリカの複合粒子は、グラムあたりの磁化は小さいが、シリカ粒子溶解後は、飽和磁化がマグネタイトの文献値に近づいたことからシリカが溶解していることがわかる。また、磁気記録用で使用される Fe_3O_4 粉末の保持力 (Hc) 200-450Oeとは異なり、マグネタイト中空粒子では50-100Oe程度の保持力を示しており、ソフト磁性を示している。 Fe_3O_4 中空粒子における磁化の温度変化に関しても、一般的なマグネタイトの構造相転移温度であるフェルバー温度が120K付近であるのに対し、中空粒子

では 30K 付近にフェルビー温度が低くなった。また、Fig.10 (a) に示す高周波複素透磁率の結果を見ると。シリカ溶解前後で変化は見られないが 1.2 GHz 付近で μ' 、 μ'' とともに磁気共鳴と考えられる鋭い大きなピークが現れ、ソフト磁性である磁性ガーネットに似た振る舞いを示した。このような振る舞いは、ナノ粒子化による影響と考えられる。一般に、ハード磁性材料では、磁区のサイズが単磁区に近づくにつれて、磁化反転が起きにくくなるため H_c は大きくなるが、そのサイズよりも小さくなると、熱的揺らぎの影響で逆に H_c は小さくなりソフト磁性が強くなる。マグネタイトの場合、10 nm 以下のサイズになると超常磁性を示し、 H_c はゼロになることが知られており、低温合成であるフェライトめっき法では、結晶の粒成長が数十ナノサイズに抑制され、超常磁性状態に向かってソフト磁性化が進んだ結果と考えられる。以上は、多孔体としての特性よりもナノ構造体としての磁気特性であり、当初の目的であった中空構造としての機能性の発現には至っていない。しかしながら、Fig.10 (b) に示すフェライトめっきシリカ粒子とフェライト中空粒子の複素誘電率の振る舞いを見ると、シリカ粒子溶解前に比べ溶解後に ϵ' 、 ϵ'' との値は大きくなる結果を示した。比較的、高誘電率を Fe_3O_4 は示すことは知られているが、誘電体であるシリカの溶解後に誘

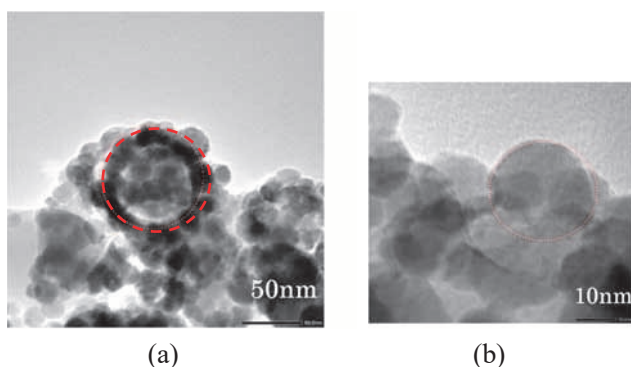


Fig.8. TEM micrographs of (a) porous Fe_3O_4 porous nanoparticles and (b) elements of large scale.

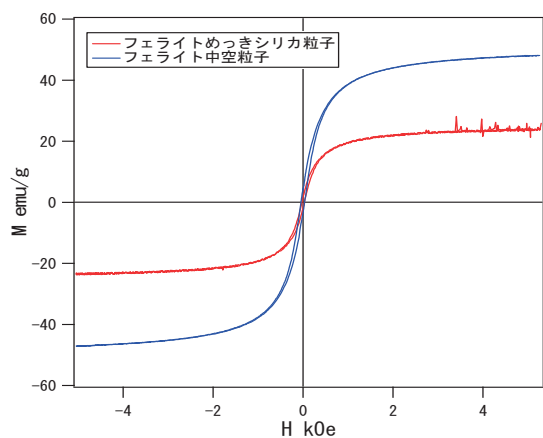


Fig.9. Magnetic hysteresis loops of Fe_3O_4 - SiO_2 composite particles and Fe_3O_4 hollow particles

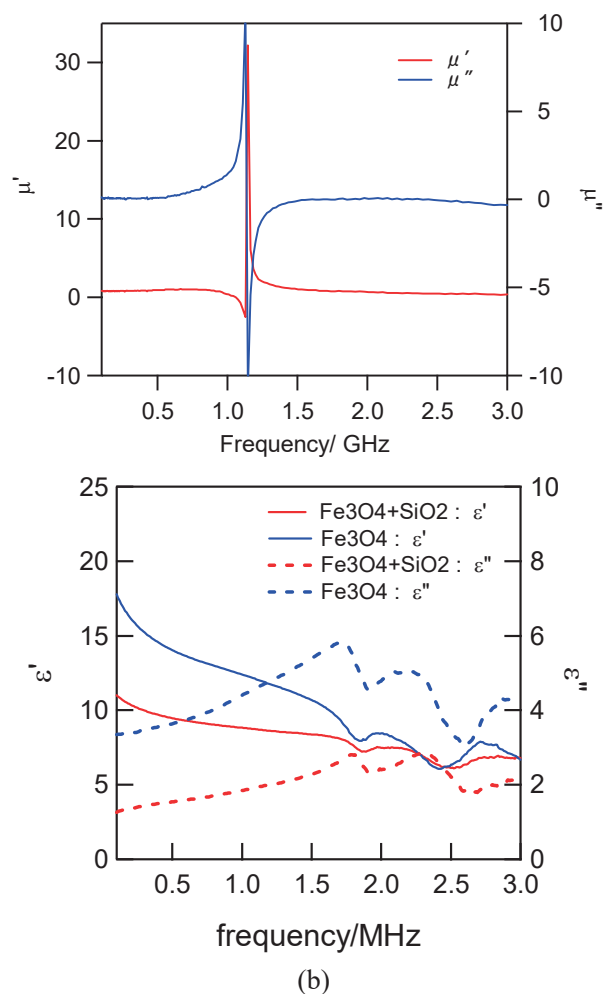


Fig.10. Complex (a) permeability and (b) permittivity of Fe_3O_4 - SiO_2 composite particles and Fe_3O_4 hollow particles

電率が減少せずに、逆に増大する結果となった。この原因は現在のところ明らかでないが、中空構造と関係があれば興味深く、今後、明らかにしたい特性である。

結論

本報告では、様々な多孔体のうち、フェライト磁性体との複合化に着目し、高周波領域での電磁波吸収材の観点から、(1) 木をテンプレートとしたフェライト、(2) シリカエアロゲルと複合化させたフェライト、(3) 中空構造を持つフェライトに関して、その合成方法と磁気特性に関してのこれまでの成果と現時点での課題を紹介した。合成プロセスとしては、いずれもマイクロからナノサイズの多孔構造をもつ様々な組成のフェライト磁性体の合成が可能であることがわかった。磁気特性に関して、もともとは軽量であること以外に多孔構造特有の特性として新たな機能性を見出すことが目的であったが、現時点では、ナノ構造体として特徴が顕著に現れる結果となった。

謝辞

これらの研究は、名古屋工業大学太田敏孝名誉教授、その指導の下、工学博士を取得した C. K. Sia 氏と片桐成人氏、また複合機能グループ、材料機能研究グループで研究を行って卒業した桑原正行氏、服部健治氏、林勇治氏、若宮志晴氏、大口恭平氏との研究成果に基づくものです。ここに感謝します。また、本学技術職員の石原真裕氏、日比野寿氏には、電子顕微鏡による評価でお世話になりました。磁気特性の評価の一部は、自然科学研究機構分子科学研究所の藤原基晴氏、伊木志成子氏他スタッフの方のお世話になりました。ここに感謝いたします。

References

- [1] T. Ota, M. Imaeda, H. Takase, M. Kobayashi, N. Kinoshita, J. Am. Ceram. Soc., 83 [6] 1521-23 (2000)
- [2] M. Mizutani, H. Takase, N. Adachi, T. Ota, K. Daimon and Y. Hikichi, Science and Technology of Advanced Materials 6 (2005) 76-83
- [3] E. YAMAZAKI, S. WAKANA, M. KISHI and M. TSUCHIYA, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 41 Part 1, No. 2A (2002) pp. 904-907.
- [4] M. Abe, M. Tada, N. Matsushita, Y. Shimada JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 99, 08M907 (2006)
- [5] C.K. Sia, M. Kuwahara, H. Hibino, N. Adachi, T. Ota, Transactions of the Materials Research Society of Japan 34, pp.105-108 (2009)
- [6] C. K. SIA, Y. SASAKI, N. ADACHI, T. OTA, J. Ceramic Soc. Japan 117, pp958-960 (2009)
- [7] L. Chao, M. N. Afsar, S. Ohkoshi, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 117, 17B324 (2015)
- [8] N. Katagiri, Doctor Thesis (2014)
- [9] N. Adachi, M. Kuwahara, C. K. Sia, T. Ota, Materials 2 pp.1923-1928 (2009)
- [10] N. Katagiri, N. Adachi, T. Ota, J. Ceramic Soc. Jpn. 122, pp.29-34 (2014)