

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
岡山大学 安全衛生推進機構	助教	中西 真

研究テーマ

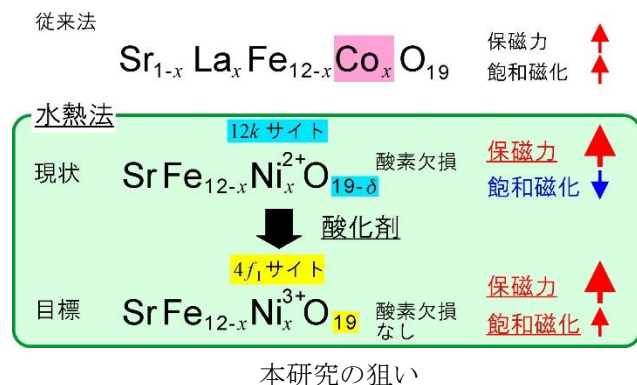
ニッケルの価数制御によるM型フェライトの磁気特性向上

研究報告

1. 研究の背景と目的

M型フェライト $AFe_{12}O_{19}$ ($A = Ba, Sr$) はキュリー温度が約 $450^{\circ}C$ のフェリ磁性体であり、耐酸化性、軽量、低コスト等の特徴を有していることから、フェライト磁石として非接触センサーや電装モータ等に幅広く使用されている。現行材料では、3価の鉄 Fe^{3+} を2価のコバルト Co^{2+} で置換することで、磁気特性の向上が図られており、その際に電荷補償としてアルカリ土類金属を希土類元素で置換する必要があった。ニッケルは、イオンの電子状態から考えてコバルトと同様に大きな磁気異方性が期待されるにも関わらず、M型フェライトへのニッケル単独での置換は合成例が極めて少なく、磁気特性への影響については不明な点が多い。

これまで当研究グループは水熱合成法を用いてM型ストロンチウムフェライトへの遷移金属の置換効果を検討してきた。その結果、ニッケルの場合には従来の固相法の限界を超えて置換が可能であり、保磁力がニッケル置換量と共に増加することを明らかにした。一方、飽和磁化はニッケル置換量と共に単調に減少することが明らかとなった。詳細な分析の結果、ニッケルは八面体サイト(12k)に置換していることが示唆され、その原因としてニッケル価数が2価であることにより生じる酸素欠損の影響であると推察した。フェリ磁性体であるM型フェライトでは、置換サイトを制御することが磁気特性向上に極めて重要である。これらの結果より、ニッケルの価数を3価にして酸素欠損を減らすことが占有サイトの制御に有効であり、その結果飽和磁化の増加につながると着想した。本研究では、ニッケルの価数制御を試み、磁気特性への影響を明らかにすることで、上記手法の有効性を検証する。



2. 研究成果および考察

本研究では、ニッケルを酸化して3価にする手法として、水熱反応により得られた2価ニッケル置換ストロンチウムフェライトに対して、酸化剤を用いた後処理を行う(①)、大気中で熱処理を行う(②)、①と②を組み合わせる(③)、等の手法を試み、その有効性を検討した。

Ni置換Srフェライトは水熱法により合成した。各種金属塩を所定比で蒸留水に溶解させ、水酸化ナトリウム水溶液を加え水酸化物の沈殿を生成させた。これをテフロン製容器に密封して、攪拌を行いながら $200^{\circ}C$ で加熱した。得られた溶液から吸引ろ過で固形分を分離し、乾燥させることで試料粉末を得た。さらに、希塩酸で炭酸ストロンチウム等のフェライト以外の可溶成分を溶解し、単相のM型フェライト粉末を得た。このフェライト粉末に対して、酸化処理として酸化剤による処理と大気中熱処理を行った。酸化剤には次亜塩素酸ナトリウム水溶液を選び、粉末試料と共にテフロン容器に密封し、粉末合成時と同様に攪拌を行いながら $100\sim 200^{\circ}C$ で加熱した。大気中熱処理は大気中条件下で $500^{\circ}C$ にて実施した。得られた試料に対して粉末X線回折、振動試料型磁力計を用いて、構成相や格子定数、磁気特性を評価し、各種酸化処理の構造や磁気特性に及ぼす影響を検討した。また、ICP発光分光分析によりニッケルの置換量を定量し、走査型電子顕微鏡により粒子形状を観察した。

酸化処理前後のフェライト粉末のX線回折プロファイルを図1に示す。酸化処理によって構成相に変化は認められずM型フェライト単相であった。またピークの半値幅もほとんど変化せず、結晶性も変

化は認められなかった。格子定数は無置換のSrフェライトと比較して、*c*軸長が短くなっており、Ni置換の影響が確認された。出発原料として鉄をニッケルで7at%置換した組成の溶液を用いたが、得られた粉末のニッケル置換量は約5.6at%であった。また、各種酸化処理によって置換量に変化はなかった。この値は通常の固相反応法で得られる固溶限界の約2倍程度であった。

次に、Ni置換Srフェライト粉末のSEMによる二次電子像を図2に示す。100~200nm程度の粒子が凝集しており、一部大きな粒子も認められた。出発原料溶液の濃度を高くすると、粒子径は大きくなる傾向が認められた。EDSにより金属元素の分布を評価したところ特定の元素の偏析は認められず、格子定数の結果と合わせて、Srフェライト中の鉄がニッケルで置換されていると判断できる。

これらの試料の磁化曲線より得られた室温での飽和磁化と保持力の値を表1に示す。酸化剤による酸化処理を行った試料では、飽和磁化、保磁力ともに減少することが明らかとなった。酸化処理は100~200°Cの水熱条件下で行っており、ニッケルの価数が増加しても占有サイトが変化しなかった、もしくは12*k*サイトの占有率が増加した可能性が示唆される。

一方、大気中熱処理による酸化処理を行った試料では、飽和磁化、保持力ともに増加することが明らかになった。保持力の増加はニッケルの価数が増加したことで、磁気異方性が大きくなったと考えられる。また、飽和磁化の増加は、占有サイトの変化により、全体の磁化と逆方向のスピンのをもつサイトにニッケルが占有するようになったことを示唆している。

さらに、大気中熱処理の後に酸化剤による処理を行った試料では、大気中熱処理試料と比較して、保持力は変わらず、飽和磁化が減少することが明らかとなった。このことは、大気中熱処理で変化したサイトの占有状況が、酸化剤による処理で変化することを示唆している。単純にニッケル価数を増加させて酸素欠損を減少するだけでは狙いとする占有サイトの制御は実現できず、酸化手法に大きく依存することが明らかとなった。

以上の結果より、本研究で対象としたNi置換Srフェライトの系においては、大気中熱処理による価数制御がニッケルの占有サイトの制御に適しており、磁気特性（飽和磁化および保持力）の向上に有効であることが検証できた。

表1 各種処理後試料の磁気特性

処理方法	水熱処理	酸化剤	大気中熱処理	熱処理+酸化剤
飽和磁化(emu/g)	42.4	32.0	56.3	44.6
保持力(kOe)	0.94	0.88	1.1	1.1

3. 将来展望

本研究により、Ni置換と後処理が磁気特性に及ぼす影響が明らかになった。今回用いた酸化剤と酸化条件では狙ったような占有サイトの制御が実現できなかったが、これが酸化剤による酸化に一般的に成り立つかを明らかにする。また、ニッケルのサイト占有状況についても詳細な評価を行い、定量的な関係を明らかにする。水熱法によるM型フェライトへの遷移金属置換は、固相法と比較して置換量を大幅に増やせるという特徴があり、希土類元素を用いることなく、M型フェライトの鉄をコバルトの代替としてニッケル単独で置換することで磁気特性の向上が実現できるよう、後処理も含めた合成プロセスの詳細を明らかにし、その確立を目指す。

4. 研究発表

[論文]

M. Nakanishi *et al.*, Hydrothermal synthesis and magnetic properties of Ni-substituted strontium ferrite (投

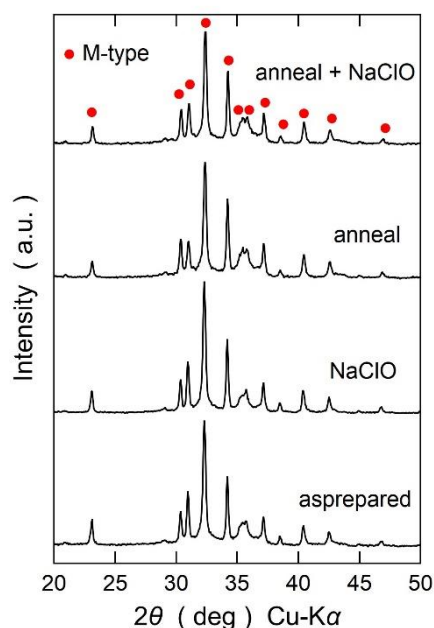


図1 各種処理試料のXRDプロファイル

また、飽和磁化

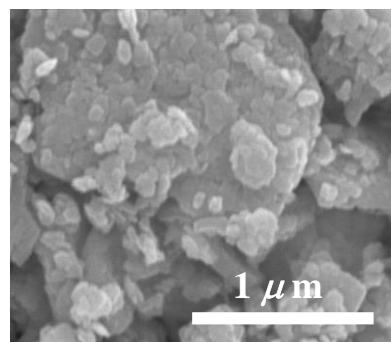


図2 Ni置換Srフェライト粉末の二次電子像

稿予定)