金属アルコキシドから合成したフェライト粉末の分散性に関する研究

笠井紀宏・成田直人・尾崎義治

(成蹊大学工学部工業化学科, 180 東京都武蔵野市吉祥寺北町 3-3-1)

Study on the Dispersion of Alkoxy-Derived Ferrite Powders

Toshihiro KASAI, Naoto NARITA and Yoshiharu OZAKI

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering Seikei University)
(3-3-1, Kichijoji-kitamachi, Musashino-shi, Tokyo 180)

The dispersion of fine magnetic powders synthesized from metal alkoxydes was studied. The powders were treated with an alkali, and then oleic ions were adsorbed in sodium oleate aqueous solution. This as-wetted powders were dispersed in water or alkyl-naphthalene containing a surfactant. It is concluded that;

- (1) *Fine particles below 10-15 nm are required to prepare stable suspensions,*
- (2) *To be fully adsorbed with oleic ions, the powder synthesized have to be treated with an alkali,*
- (3) *The surfactant more than 25 wt% of the powder is required to disperse the powder,*
- (4) *The effective surfactant is sodium oleate for water suspension medium and ethoxylated alcohol phosphate for alkyl-naphthalene suspension medium.*

[Received June 15, 1987; Accepted August 25, 1987]

Key-words : Metal alkoxide, Alkoxy-derived powder, CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , Stable suspension, Surfactant

1. 緒 言

微粒の強磁性粉末を分散媒中に安定に分散させた磁性流体は見掛け上、液体磁石のように挙動し、その応用は磁性インク、磁気シールなど無限に広がっている¹⁾。製法についても多くの報告がなされており²⁾⁻³⁾、特に下飯坂らの行った水中でフェライト粒子の周りにオレイン酸イオンを吸着させ、それを界面活性剤を含む分散媒中に再分散させる分法³⁾は磁性流体の容易な製法として知られている。磁性流体はその用途によって種々の性質のものが必要とされる。金属アルコキシドを加水分解して得られる粒子は粒径が小さいことが知られている^{4),5)}。本報告は、金属アルコキシド法によって合成した強磁性粉末を原料として磁気インクなどの用途を目的とした水を分散媒とする磁性微粒子分散系、磁気シールなどの用途を目的とする高沸点液体を分散媒とする分散系の調製に関するものである。本研究では強磁性粉末としてコバルトフェライト、マンガンフェライト、分散媒として水、アルキルナフタリン ($R=20$) を対象とした。また、粉末の分散方法は下飯坂らの方法³⁾で行った。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

3A のモレキュラーシーブスを用いて 24 時間脱水を行った市販特級のエタノールを還流しておき、そこに市販特級の FeCl_3 及び MnCl_2 又は CoCl_2 を溶解させた。

FeCl_3 は使用前に 50°C 、 MnCl_2 と CoCl_2 は 200°C で 1 時間真空乾燥を行い無水物とした。そこに化学量論量の金属ナトリウムを少量ずつ加えて反応させ、Fe-Mn 又は Fe-Co 混合アルコキシドを合成した。別に用意した水-エタノール混合溶液 (50 vol%) を 70°C 程度に加熱して、上記混合アルコキシド溶液に還流下、少量ずつ加えて加水分解させマンガンフェライト又は、コバルトフェライトを合成した。ここまでの操作は Mn(II) 及び Co(II) の酸化を防ぐために 20 cc/min の N_2 ガスを流し、反応系を N_2 雰囲気として行った。また FeCl_3 の代わりに 200°C で 1 時間真空乾燥を行った FeCl_2 を用いて、上記の操作によって混合アルコキシドを合成し、加水分解後、エアレーションによる酸化を行って合成したフェライトも比較のため実験に用いた。得られたフェライトからエタノールと副生成物の NaCl を乾燥工程を加えることなしに除去するため、加水-かくはん-デカンテーションという操作を繰り返した。その後、沈降物に種々の量の NaOH 水溶液を加えて、 $80^\circ\sim 100^\circ\text{C}$ で 30 min 加熱を行った。放冷後、加水-かくはん-デカンテーションという操作を繰り返して系の pH を 8~9 程度に下げた。そこにフェライトの理論収量に対して 30 wt% のオレイン酸ナトリウムを加えて $90^\circ\sim 95^\circ\text{C}$ で 30 min 加熱かくはんした。その後、遠心分離を行い沈降物を種々の方法によって分散媒である水又は、アルキルナフタリン中に添加して分散させた。その際、界面活性剤として

Fig. 1. The flowsheet for synthesis of ferrites suspensions.

水系ではオレイン酸ナトリウム、アルキルナフタリン系では種々の市販の界面活性剤をフェライトの理論収量に対して 30 wt% 加えた。また分散媒量は得られる分散系の固体含有率が 25 wt% となるようにした。ただし、水分散系については調製した分散系を 24 時間静置させ、大きな粒子を沈降させた。図 1 に操作のフローシートを示す。

2.2 合成粉末のキャラクタリゼーション

合成した粉末のキャラクタリゼーションは X 線回折分析及び電子顕微鏡観察、及び EDX 分析によって行った。X 線回折分析に用いた装置は理学電機製 RAD-1A 型粉末 X 線回折計であり $\text{CuK}\alpha$ 線（モノクロメーター使用）を用いて印加電圧 40 kV、20 mA の条件で分析した。電子顕微鏡観察は日本電子製の JEM-100 CX II を用いて行った。

2.3 分散安定性の評価

水分散系に対しては、図 2 に示すように 0.37 T の磁石を分散液の入ったパイレックス製容器（16.5 mmφ、高さ 45 mm、肉厚 1 mm）に数秒間接触させ、接触部の容器内面での磁性粉末の凝集の有無で分散性を評価した。粉末の凝集が起こらなかったものに対しては、磁場をかけずに 24 時間静置させ分散液を一定量分取した。それを 70°C で乾燥し、更に 1000°C で仮焼して、固体含有量を求めることによって評価した。

Fig. 2. The stability evaluation method of aqueous magnetic suspension.

Fig. 3. The stability evaluation method of suspension with alkyl naphthalene medium.

アルキルナフタリン中に分散した系に対しては図 3 に示すように分散液を 2 ml を上記の容器に入れ、0.37 T の磁石上に静置して、上部液面で固体-液体分離が生じるまでの時間を計ることによって評価した。すなわち、分散している粒子が磁石に引き寄せられ、液面上部に分散媒である透明なアルキルナフタリンが出てくるまでの時間を計り評価した。

3. 結果及び考察

3.1 合成粉末のキャラクタリゼーション

Mn-Fe(III) 混合アルコキシドの加水分解によって得られた粉末を、水洗後、70°C で乾燥させたものの X 線回折パターンを、Fe(II) を原料として合成したマンガンフェライトのものとともに、図 4 に示し、それらの透過型電子顕微鏡 (TEM) 写真を、図 5 に示す。図 4 から分かるように Fe(II) を原料として合成したものの方が結晶性が高いことが分かる。更に、図 5 から Fe(II) を原料として合成したマンガンフェライト粒子は粒径が 20~50 nm であるのに対して Fe(III) を原料として合成したフェライトの粒子径は 10~15 nm と小さいことが分かる。コバルトフェライトについても同様な結果であった。これは Fe(III) アルコキシドを用いた場合、原料の混合アルコキシドは溶液として存在するのに対し

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of MnFe_2O_4 powders synthesized from (A) mixed alkoxide of $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ and (B) mixed alkoxide of $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{II})$.

Fig. 5. Transmission electron micrographs of MnFe_2O_4 particles synthesized from (A) mixed alkoxide of $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{III})$ and (B) mixed alkoxide of $\text{Mn}(\text{II})$ and $\text{Fe}(\text{II})$.

て、 $\text{Fe}(\text{II})$ アルコキシドを使用した場合、固体として存在する。そのため、加水分解で生成する粒子の大きさはアルコキシド粒子の大きさに依存して大きなものとなると考えられる。磁性流体の合成において 15 nm 以下の粒径の粉末が必要であることが報告されている¹⁾。したがって、安定な分散系を得るためには、 $\text{Fe}(\text{III})$ を原料として合成したフェライト粒子の方が適していることが分かる。

Fig. 6. The effect of NaOH on solid content and density of the CoFe_2O_4 suspension.

3.2 分散性に対するアルカリ処理の効果

図 6 はアルカリ処理に用いた NaOH 量とコバルトフェライトに水分散系の分散性の関係を示したものである。破線は分散液の固体含有率を示し、実線は分散液の密度を示している。分散系の密度は全容ピペットで分取したものの重さを計ることによって求めた。図から分かるように $\text{NaOH}/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ のモル比が約 30 以下では分散性が悪く、30 以上では固体含有率、密度、共に変わらないことが分かる。これより安定な分散系を調製するためには、コバルトフェライトに対してモル比で 30 以上の NaOH が必要であることが分かった。これはアルカリ処理が粒子表面を改質させ、続くオレイン酸イオン吸着処理におけるオレイン酸イオンの粒子表面への吸着を容易にするためと考えられる。すなわち、粒子の NaOH 処理によって粒子表面の電気二重層中の Na^+ 濃度は増加する。この処理によって吸着された Na^+ イオンは、その後の加水-かくはん-デカンテーション処理によって減少するが、それは拡散二重層の Na^+ イオンであり、Stern 層中の Na^+ イオンは表面に強く吸着されているため、その Na^+ 濃度はほとんど変化せず、 NaOH 処理に続くオレイン酸処理ではオレイン酸イオンがこの Stern 層中の Na^+ イオンを介して強く吸着されるものと思われる。 $\text{Fe}(\text{II})$ と $\text{Co}(\text{II})$ を原料として合成したコバルトフェライトはアルカリ量にかかわらず安定な分散系を調製することができなかった。これは得られる粒子の大きさが大きいことに起因すると思われる。また、マンガフェライトについても同様な結果が期待できると思われる。

3.3 分散性に対するオレイン酸ナトリウム量の効果

図 1 に示す実験操作において、初めに加えるオレイン酸ナトリウム量は、下飯坂らによって報告されているとおり、フェライト粉末に対して 30 wt% とした³⁾。ここでは、コバルトフェライトの水分散系に対して、再分散時のオレイン酸ナトリウム量について、検討を行った。図 7 にオレイン酸ナトリウム量とコバルトフェライトの

Fig. 7. The effect of sodium oleate on solid content and density of the CoFe_2O_4 suspension.

水分散系の分散性の関係を示す。破線は分散時の固体含有率を示し、実線は分散液の密度を示している。図7より、オレイン酸ナトリウム量がコバルトフェライトに対して25 wt% までは固体含有率も分散液の密度も低く、25 wt% 以上からそれらはほとんど一定となっている。これより、分散時にはオレイン酸ナトリウムはコバルトフェライト量に対して25 wt% 以上必要であることが分かった。 Fe(II) と Co(II) を原料として合成したコバルトフェライトはオレイン酸ナトリウム量にかかわらず安定に分散しなかった。また、この結果より分散媒にアルキルナフタリンを用いた場合についても界面活性剤量は粉末に対して25 wt% 以上とした。

3.4 界面活性剤の影響

先に述べたように水分散系の調製で用いた界面活性剤はオレイン酸ナトリウムのみとした。ここでは、アルキルナフタリンを分散媒とする場合の界面活性剤について検討を行った。実験に用いた界面活性剤と得られた分散系の安定性を表1に示す。表から分かるようにアルコールエトキシレートのリン酸エステルである旭電化製の界面活性剤PS-810Eを用いたものは他のものと比較して極めて良好な分散状態を示した。しかし、PS-810Eを用いて合成した磁性流体においても長時間磁場をかけると、固液分離は生じなかったが磁石に近い部分で少量の粒子凝集が観察された。本実験で磁性超微粒子の安定な分散を得るために行った方法は、単純なかくはんのみであり、今後分散処理法、界面活性剤を検討することにより更に分散性を向上させることが期待できると思われる。また、 Fe(II) を原料として合成したフェライトは界面活性剤の種類にかかわらず安定に分散しなかった。

3.5 脱水方法の検討

オレイン酸吸着処理は水中で行われているため、オレイン酸吸着後の粒子は水を多量に含んでいる。水分散系に対しては分散媒が水であるため、そのまま分散させることができる。しかし、アルキルナフタリンを分散媒と

Table 1. The relation between surfactants and the solid-liquid separation time of suspension under the magnetic field.

Surfactant	Solid-liquid separation time under 0.37T of magnetic field (hr.)
glycerol mono-oleate ¹⁾	0.5 ~ 0.75
DOP ¹⁾	0.5 ~ 0.75
FS-703D ¹⁾	0.05 ~ 0.25
FZ-431D ¹⁾	0.05 ~ 0.25
FZ-432D ¹⁾	0.05 ~ 0.25
Adekaestol 0EG-106 ²⁾	~ 0.5
Rheodol SP-0 10 ³⁾	1 ~ 2
Rheodol SP-0 30 ³⁾	~ 0.5
Rheodol TW-0 106 ³⁾	0.5 ~ 1
Rheodol TW-0 320 ³⁾	~ 0.5
Emalex PG-di-0 ⁴⁾	0.5 ~ 1
Emalex PG0 ⁴⁾	0.5 ~ 1
T0-106 ⁵⁾	1 ~ 2
TAMNO-2 ⁵⁾	0.5 ~ 1
W-915 ²⁾	~ 0.5
W-918 ²⁾	~ 1
W-934 ²⁾	~ 0.3
PS-810E ²⁾	48 ~
CS-1361E ²⁾	~ 0.3
SX-811 ²⁾	~ 0.05
SX-812 ²⁾	~ 0.16
SX-980 ²⁾	~ 0.13

1) from LION Corp.
2) from ASahi DENKA KOGYOU K.K.
3) from KAO Corp.
4) from NIHON EMULSION Corp.
5) from NIKKOU CHEMICALS Corp.

する場合、粉末中に含まれる水が不純物となる。そのためアルキルナフタリンに加えてからの脱水処理が必要となる。ここでは脱水方法について検討を行った。本実験で検討した脱水方法は以下の5方法である。

(a) 水を含有したフェライトをアルキルナフタリンに加えて、分散後70°C程度に加熱して脱水を行う。

(b) 水を含有したフェライトをアルキルナフタリンに加えて、分散後室温で真空乾燥を行い脱水を行う。

(c) 水を含有したフェライトを70°Cで乾燥後、アルキルナフタリン中に加えて分散を行う。

(d) 水を含有したフェライトを室温で真空乾燥後、アルキルナフタリン中に加えて分散を行う。

(e) 水を含有したフェライトをメタノール洗浄と遠心分離を繰り返してメタノール-粉末系とした後、アルキルナフタリン中に加えて分散後、70°Cで脱メタノールを行う。

それらの結果、(a)の方法ではアルキルナフタリンと水が不混和であり、更に水の比重がアルキルナフタリンより大きいので、分散後水が磁性流体下部に分離する。そのため加熱によって水の揮発が妨げられ完全な脱水は困難であった。

(b)の方法では界面活性剤の影響により乾燥中に突沸が起こりやすく、操作的に困難であった。(c),(d)の方法では脱水が容易に行えたが、乾燥後の粉末は安定に分散しなかった。これは乾燥によって粒子が強い凝集を起こすためと考えられる。(e)の方法ではメタノールがアルキルナフタリンと混和であるため(a)の方法と比較して容易に脱水が達成され、た。また、分散状態も(a)の方法で得られたものと同程度であった。これより脱水方法として(e)の方法が有効であることが分かった。

4. 総 括

Fe(Ⅲ)とMn(Ⅱ)又はCo(Ⅱ)の混合アルコキシドを加水分解して得られたマンガフェライト及びコバルトフェライトを原料として、水及びアルキルナフタリンを分散媒とする安定な分散系を調製することができた。また、次のことが分かった。

(Ⅰ) 安定な分散系を得るためには、粒径が10~15 nm以下の微粒子粉末が必要であり、その要求に対してFe(Ⅲ)とCo(Ⅱ)の混合アルコキシドを還流下で加水分解することによって合成されるフェライト粒子が適している。

(Ⅱ) 合成された粒子の周りにオレイン酸イオンの1次吸着層をつける必要があるが、そのためにフェライト

粒子を一度アルカリで処理して、粒子の表面改質を行う必要がある。

(Ⅲ) オレイン酸を吸着させた粒子を水中に再分散させるため、界面活性剤として粉末に対して25 wt%以上のオレイン酸ナトリウムが必要であった。また、アルキルナフタリン中に分散させるための界面活性剤としてはPS-810 Eが最良の結果を与えた。

(Ⅳ) 安定分散系を調製する過程において、合成された超微粒子をいったん乾燥させると安定な分散が達成されない。

(Ⅴ) アルキルナフタリンを分散媒とする系において、分散系からの脱水方法としては、メタノール洗浄を行いメタノール-粉末系とした後アルキルナフタリン中に加えて分散させ、その後加温してメタノールを除去する方法が有効である。

文 献

- 1) 下飯坂潤三, 日本金属学会会報, 15, 77-82 (1976).
- 2) S. S. Papell, U. S. Patent No. 3215572 (1965).
- 3) 下飯坂潤三, 中塚勝人, 中鉢良治, 佐藤惟陽, 日本化学会誌, 1976, 6-9 (1976).
- 4) K. S. Mazdhyasni, R. T. Dolloff and J. S. Smith, II, *J. Am. Ceram. Soc.*, 52, 532-26 (1969).
- 5) 笠井紀宏, 山本章造, 尾崎義治, 窯協 95, 1000-06 (1987).