論文

尿素を用いた均一沈殿法によるイットリウム/ 鉄系複合球状微粒子の調製*

西 須 佳 宏¹ 小 林 幹 男²

Preparation of Spherical Fine Particles of Yttrium/Iron Composite by Precipitation from Homogeneous Solution Containing Urea

by Yoshihiro NISHISU¹ and Mikio KOBAYASHI¹

1. National Institute for Resources and Environment, Onogawa, Tsukuba 305-8569

Fine composite particles containing yttrium and iron were prepared from homogeneous solution using urea as a precipitant generator. The ratio of yttrium to iron in the precipitate could be controlled by adjusting the concentration of the starting materials in the initial solution. These composite particles were considered to be amorphous. Shapes and morphology of the precipitated particles were influenced by the difference of the reaction conditions. Particles obtained from the solution containing $1.88 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, $3.13 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ and 500 mmol dm^{-3} urea at 97°C were almost spherical and mono-dispersed. Particles precipitated on the condition as mentioned above converted from amorphous into monophasic garnet ($\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) by calcining at $1,200^\circ\text{C}$ for 5 hours. After calcination, particle changed its color from brown to medium olive and indicated marked magnetic character.

KEY WORDS : Precipitation from Homogeneous Solution, Spherical Fine Composite Particle, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

1. 緒 言

複合酸化物などの多成分系で用いられることの多いレアアース系の素材は、出発材料の段階から精密な調製を必要とする場合が多い。イットリウム-鉄-ガーネット (YIG) 等のレアアースと鉄とを主成分とする化合物は、磁性材料や、光アイソレータ¹⁾等の機能性材料として重要な素材である。一方、尿素を用いた均一沈殿法 (Precipitation from Homogeneous Solution) は、均一な溶液から微粒子等の析出物を調製する方法で、均質で緻密な沈殿が得られることを特徴とし、また液相法の一般的な特長として指摘されているように、形状や成分の制御も比較的容易に可能であると期待される²⁾³⁾。

著者らはこれまでに、尿素を沈殿剤発生試薬とする均一沈殿法を用いて、単分散性に優れたユウロピウム (Eu) 賦活イットリウム (Y) 酸化物蛍光体 ($\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$) の前駆体となる多成分球状微粒子の調製が可能であることを示した⁴⁾。既報では、異なる析出特性の Y と Eu を含む多成分系 (YEu 系) でも成分比を容易に制御可能であること、また成分比を変化させても粒度の均一性を維持できることなどを明らかにした。これらの結果から、液相法が適用可能な他の多成分系素材の調製にも、本法を適用して各素材ごとに必要な微量成分や形状の制御を可能とすることが期待される。本報では、尿素を用いた均一沈殿法により、組成の制御が重要であり、また様々な形状での使用が予想される YIG の前駆

体となる、鉄 (Fe) およびレアアースであるイットリウム (Y) との複合微粒子の調製について検討を行ったので報告する。

2. 実 験 方 法

2・1 試料

出発原料としては、塩化イットリウム六水和物 ($\text{YCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) (和光純薬(株)製, > 99.9%), 塩化鉄(III)六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$) (同上), 尿素 (和光純薬(株)製, 特級)を用いた。pH 調節は酸として塩酸 (同上)を用いて行った。

2・2 微粒子の調製方法

0.90 dm^3 の純水に所定量の試薬を加えてから所定の pH に調節して調製した溶液を 24 時間程度静置し、この溶液を原液とした。合成は原液を 97°C に加温して反応を生じさせることにより行った。合成中は、インペラにより攪拌を行い、還流冷却器を使用して水蒸気の蒸発を防いだ。加温を開始してから 90 分経過後、氷水を入れたウォーターバスを用いて、溶液の温度を迅速に室温まで冷却した。ある実験系では、反応過程での所定の時間に、シリンジを用いて反応中の溶液のサンプリングを行い、得られたサンプルは室温まで迅速に冷却した。溶液の pH は、いずれも室温まで冷却した後に測定を行った。また反応終了後、室温まで冷却した溶液は、遠心分離による上澄みの除去 → 純水添加 → 超音波による再分散 → 遠心分離という操作を 4 度繰り返し、溶液に懸濁している反応により生成した微粒子を分離洗浄した。洗浄後の微粒子は、速やかに 2-プロパノールを分散媒として上記洗浄操作と同様の操作を繰り返すことによって、分散媒を 2-プロパノールに置換した。置換後は真空乾燥を行い、ある実験系では、乾燥後の微粒子の一部をマッフル炉を用いて所定の温度により焼成した。

2・3 微粒子の評価方法

合成後の溶液中に溶存する金属イオン濃度を、誘導結合プラズ

* 1999 年 2 月 25 日受付 5 月 10 日受理

1. 正会員 資源環境技術総合研究所素材資源部レアメタル系素材研究室 研究員

2. 正会員 工博 資源環境技術総合研究所素材資源部レアメタル系素材研究室 室長

[著者連絡先] FAX 0298-58-8459 (資環研・素材資源部)

キーワード: 均一沈殿法, 複合球状微粒子, $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Table 1 Experimental conditions and results.

Experi- mental	Concentration (10^{-3}mol/dm^3)			Initial pH	Reaction temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Reaction time (min)	Final pH	Precipitatio ratio (%)
	$\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Urea					
Y-1	10.0	0	500	2.3	97	90	8.6	>99
F-1	0	10.0	500	2.3	97	90	8.5	>99
YF-1	2.00	8.00	500	2.3	97	90	8.8	>99
YF-2	3.75	6.25	500	2.3	97	90	8.4	>99
YF-3	6.00	4.00	500	2.3	97	90	8.7	>99
YF-4	8.00	2.00	500	2.3	97	90	8.5	>99
YF-5	9.90	0.10	500	2.3	97	90	8.7	>99
YF-6	3.75	6.25	500	1.5	97	90	6.8	>99
YF-7	1.88	3.13	250	2.3	97	90	8.3	>99
YF-8	1.88	3.13	500	2.3	97	90	8.5	>99

マ発光分光分析装置（セイコー電子工業(株)製, SPS 4000）により測定した。また上澄みと原液との金属成分の濃度差から、析出した金属成分量を求めた。この析出した金属成分量の、原液中の金属成分量に対する百分率を析出率とした。

生成した微粒子については、個々の微粒子中の Y と Fe との成分比測定が困難であったため、乾燥後の微粒子産物の少量を無作為に採取して酸性水溶液中に溶解し、得られた水溶液の Y および Fe 濃度を ICP 分析装置により測定し、この Y/Fe 成分比を微粒子の成分比とした。さらに示差熱 (DTA) 熱重量 (TG) 測定装置（セイコー電子(株)製, SSC 5200 H Disk Station, TG/DTA 320）を用いて熱分析を行い、また焼成の前後で、透過型電子顕微鏡 (TEM) (Philips 製, C 30/STM) による観察と、赤外分光光度計 ((株)日立製作所製 270-30 型) を用いて赤外吸収スペクトル (IR スペクトル) の測定, X 線 (CuK α) 回折装置 (理学電気(株)製, ロータフレックス RU-300) を用いて X 線回折パターン (XRD パターン) の測定を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 微粒子の生成

Table 1 に本微粒子生成反応の実験条件を示す。なお、本実験条件において加温中の溶液の温度を昇温後 97 $^{\circ}\text{C}$ 一定とし、加温を開始してから冷却するまでの時間を 90 分としたが、これらの値は前章で触れた既報⁴⁾の YEu 系多成分微粒子合成実験の結果に基づき設定したものである。また Y-1, F-1, YF-1 ~ 5 については、原液の金属成分濃度や初期 pH 等の他の条件も同様に設定し、YEu 系で単分散性に優れた球状微粒子が生成した場合と同等の実験条件とした。

以上の実験条件下で、原液に金属成分として Y のみを含む Y-1 では、加温して 97 $^{\circ}\text{C}$ の一定値に保持してから約 3 分後に析出を示す白濁が確認された。Y-1 で白濁が確認されてからは、濁度が増加する以外には溶液の色等に変化は認められなかった。原液に金属成分として Fe のみを含む F-1 では、設定温度の 97 $^{\circ}\text{C}$ に達する前の 70 $^{\circ}\text{C}$ 前後の昇温過程で赤褐色の懸濁が生じ始め、以後時間の経過とともに濁度の増加が確認された。原液に金属成分として Y と Fe の両成分を含む YFe 系 (YF-1 ~ 8) では、F-1 と同様に 97 $^{\circ}\text{C}$ に達する以前の昇温過程で赤褐色の懸濁が確認された。さらに YFe 系では、設定温度の 97 $^{\circ}\text{C}$ 一定値に保持した後、溶液の懸濁色は徐々に赤みが薄れ黄褐色へと変化した。なお、YFe 系での析出初期の懸濁色は、原液の Fe 成分比が高いほど暗赤色が強く、逆に Y 成分比が高いほど黄褐色に近づく傾向を示した。

Y-1, F-1 および Y/Fe 比が YIG 量論比相当の YF-2 と YF-8 の、反応時間が 45, 60, 75, 90 分の場合の Y および Fe の析出率を Fig. 1 に示す。いずれの場合も Fe については、99 %

Fig. 1 The relationship between reaction time and precipitation ratio of Y and Fe.

Fig. 2 Change in the concentration of metal ions on the reaction.

以上の析出率となった。Y については、原液の金属成分濃度が他と比較して 1/2 の YF-8 のみ 45 分の反応で 99 % に達したが、Y-1 および YF-2 では 45 分の反応でも 80 % 以下であった。このことから、Fe よりも Y の析出の方が遅い傾向にあることがわかる。YIG 前駆体の合成過程を前提として均一性の観点からは、Y と Fe の析出が同時に生じた方が有利と考えられる。そこで、Y の析出率が反応時間 45 分でも 99 % に達した YF-8 について、より詳細にサンプリング実験を行い検討した。Fig. 2 には、YF-8 の反応時間 35 ~ 90 分の溶液中に溶存している未析出の Y と Fe の濃度 (残留濃度) を示す。Fig. 2 において反応時間 35 分の Y の残留濃度が Fe に比較して著しく高く、YF-8 におい

Fig. 3 Changes in (a) precipitation ratio of metal ions and (b) Y/Fe in the precipitate on the reaction.

Fig. 4 The relationship between reaction temperature and pH change.

でも Fe の析出が Y よりも先に生じていたことがわかった。Fig. 3 (a) は、YF-8 の反応時間 35 ～ 50 分の Y および Fe の析出率を示したものである。Fe は 35 分の段階でほぼ 99 % 以上の析出率となったが、Y は 33 % 程度である。以後時間の経過とともに Y の析出率も増加し、45 分で 99 % 以上に達した。したがって得られた微粒子の Y と Fe 成分比は反応の経過とともに変化し、Fig. 3 (b) に示されるように、反応初期の段階では比較的 Fe 成分比が高く、反応の経過とともに Y 成分比が高くなることがわかった。

YF-8 のサンプリング実験での溶液の温度および pH の経時変化を Fig. 4 に示す。pH は、20 分前後で一度極小値を示し、溶液の温度が 97 °C に達した後の 30 ～ 40 分の間に著しく上昇した。20 分前後での pH の顕著な極小値は、本系では Fe を含む場合にのみ認められている。この現象は、松田ら⁵⁾が指摘しているように Fe 成分の加水分解に起因すると考えられる。その後に見られる pH の急激な上昇は、次式の尿素の加水分解に起因すると考えられる^{6)～8)}。

Y については、この尿素の加水分解で水溶液中に生成する水酸化イオン (OH^-) および炭酸イオン (CO_3^{2-}) 等と反応して析出を生ずると考えられる⁴⁾。

Fig. 5 The TEM photographs of the particles precipitated from (a) Y-1 and (b) F-1.

以上から、本 YFe 系では、析出の確認された初期の段階で Fe 成分の加水分解等による析出反応が生じ、Y の析出反応とは少なからず時間的なずれを生ずることがわかった。なお、Table 1 に示したとおり、Y-1、F-1、YF-1 ～ 8 のいずれの場合も 60 分間の反応で Y、Fe とともに析出率は 99 % 以上となった。

3・2 微粒子の形状

Y-1 で生成した微粒子の TEM 写真を Fig. 5 (a) に示す。金属成分として Y のみを含む Y-1 では、既報⁴⁾のとおり平均粒径 300 nm 程度の球状で単分散性の良好な微粒子が生成した。Fig. 5 (b) に F-1 で生成した微粒子の TEM 写真を示す。金属成分として Fe のみを含む F-1 では、一次粒子として粒径 10 nm 以下の超微粒子を含む、大きさの不均一な凝集性の微粒子が生成した。また F-1 では、一次粒子よりも大きい一次粒子の凝集物とは明らかに異なる菱形に近い形状の微粒子の生成が認められた。金属成分として Y と Fe の両成分を含む YF-1 ～ 8 で生成した微粒子の TEM 写真を Fig. 6 (a) ～ (h) に示す。原液の金属成分濃度や初期 pH 等の反応条件が Y-1 や F-1 と等しく、Y/Fe 成分比のみ異なる YF-1 ～ 4 で生成した微粒子（一次粒子）は、いずれも粒径が数十 nm 程度で、F-1 の一次粒子より明らかに大きい Y-1 に比較して著しく小さい (Fig. 6 (a) ～ (d))。凝集の程度も Y-1 に比較して大きい、形状は F-1 より明らかに均質である。TEM 写真からは YF-1 ～ 8 のいずれの場合にも、F-1 で生じた粒径 10 nm 以下の超微粒子や、Y-1 で生じた粒径 300 nm 程度の球状微粒子の混在は認められず、Y と Fe が相互に影響することなく完全に独立して各々微粒子を形成したとは考え難い。しかし、原液の Y/Fe 成分比を 2/8 (YF-1) ～ 8/2 (YF-4) と変化させても Y-1 と同程度の球形性や大きさの均一性等は得られず、同等の反応条件下で Y-1 と同様の球状単分散微粒子が生成した既報⁴⁾の YEu 多成分系とは明らかに傾向が異なる。Y/Fe 成分比が 9.9/0.1 で他の条件が YF-1 ～ 4 と等しい YF-5 では、球形性は比較的 Y-1 に近似しているが、一次粒子の大きさについては YF-1 ～ 4 と同様に Y-1 に比べ著しく小さく、YFe 系においては Fe の形態に対する影響の著しいことがわかる (Fig. 6 (e))。羽田らは、均一沈殿法によるイットリウム (Yb) - 鉄 - ガーネット粉体合成の検討において、Yb と Fe とが独立して一次粒子を形成し、それらが凝集して二次粒子を形成し、一次粒子の大きさは成長の過程を経ても顕著に変化しないと考察している⁹⁾。羽田らと同じレアアース - 鉄 - ガーネットの系ではあっても、本 YFe 系では前述の結果から同様の複合過程は適応しえないと考えられる。

Y/Fe 成分比のほか、微粒子の球形性、大きさの均一性や分散

Fig. 6 The TEM photographs of the particles precipitated from (a) YF-1, (b) YF-2, (c) YF-3, (d) YF-4, (e) YF-5, (f) YF-6, (g) YF-7 and (h) YF-8.

性等に影響を及ぼす要因となる反応条件についていくつかの検討を行った。YF-2と原液の初期 pH のみが異なる YF-6 では、YF-2 よりも大きいサブミクロンオーダの微粒子が生成した (Fig. 6 (f))。この微粒子は、同じサブミクロンオーダの Y-1 で生成した微粒子と比較して、表面の凹凸が著しくまた凝集の程度が大きいなど、一次粒子が凝集して形成されたのではないかと推察される形状が認められた。初期 pH を低下させた場合、析出が生ずるためにより多くの沈殿剤の生成、すなわち尿素の分解が必要になると推測され、この pH 条件の差が形状の変化の一因にもなると推察される。一方、沈殿剤の比率が高くなれば反対の効果が期待される。YF-2 と比較して原液の金属成分の濃度が 1/2 の YF-8 では、YF-2 よりも球状で単分散性の良好な微粒子が生成した (Fig. 6 (h))。YF-8 の球形性、大きさの均一性や分散性 (単分散性) は、明らかに Y-1 の特性に近似するものと考えられる。この球形性や単分散性の向上は、式(1)の反応で水溶液中に生成する OH^- や CO_3^{2-} 等の沈殿剤の金属イオンに対する比率や供給速度が、相対的に増加したことに起因すると推察される。すなわち、沈殿剤の供給量増加によって、析出過程で微粒子がより短時間に生成するなど、析出過程に変化が生じ、そのことが影響を及ぼしたものと考えられる。前述のとおり YF-2 よりも YF-8 の方が Y の析出が早く進行していることから、析出反応の速度等に影響があったことは明らかである。Y の析出は、前述のとおり加水分解反応によって析出を生ずると考えられる Fe よりも、式(1)で生成する沈殿剤の生成量や生成速度等の大小による影響が顕著であると推察される。これらの要因が総じて、YF-2 と YF-6 および YF-8 との形状の差に現れたのではないかと推察される。

以上これまでの結果から、本 YFe 系の微粒子形成の過程は、Y および Fe の各々独立した一次粒子の形成と、一次粒子の単純な凝集から成る過程ではなく、Y と Fe とが相互に作用する一種の複合化の過程であると推察される。また YFe 系においても、適切に反応条件を制御することによって、生成する微粒子に高い

Fig. 7 The relationship between Fe/(Y + Fe) in the precipitate and [Fe]/[Y + Fe] in the initial solution.

球形性、大きさの均一性や分散性が得られることが明らかになった。

3・3 微粒子の成分と構造

本法で生成した YFe 系微粒子の Y/Fe 成分比と原液の Y/Fe 濃度比との関係を Fig. 7 に示す。この結果より、原液濃度によって微粒子の Y/Fe 成分比を制御可能であることがわかる。なお、以下の本節以降では、Y 系や YEu 系微粒子の成分等について検討した既報⁴⁾と反応条件が等しく、Y/Fe 比が YIG 量論比相当の YF-2 を中心に論ずる。

Fig. 8 には、YF-2 で生成した微粒子と、YF-2 と金属成分以外の反応条件が等しい Y-1 および F-1 で生成した微粒子の IR スペクトルを示す。YF-2 および金属成分として Y のみを含む Y-1 では、 CO_3^{2-} によると思われる吸収 (1,600 ~ 1,350, 880 ~ 860 cm^{-1}) および OH^- または H_2O によると思われる吸収 (3,500 ~

Fig. 8 IR spectra of Y-1, F-1 and YF-2.

 Fig. 9 X-ray diffraction patterns of Y-1, F-1 and YF-2.
◆; Hematite.

$3,000\text{ cm}^{-1}$, OH の伸縮振動) が認められた⁴⁾⁹⁾¹⁰⁾。一方、金属成分として Fe のみを含む F-1 では、 CO_3^{2-} によると思われる吸収 ($1,600 \sim 1,350$, $880 \sim 860\text{ cm}^{-1}$) はほとんど認められず、遠赤外領域に近い低波数領域に金属酸化物を示す吸収帯が存在した。YF-2 では、Y-1 と同様なスペクトルの傾向を示すが、Y-1 よりも ($1,600 \sim 1,350$, $880 \sim 860\text{ cm}^{-1}$) での吸収が顕著でなく、また遠赤外領域に近い低波数領域に多少の吸収が認められた。既報⁴⁾でも論じたように、Y 系微粒子では式(1)に示した尿素的加水分解により水溶液中に供給される CO_3^{2-} および OH^- を成分とする塩基性炭酸塩より構成されていると考えられる^{4)11)~13)}。これに対し Y を含まない F-1 では、炭酸塩を構成成分としていないと考えられる。

Fig. 9 には、YF-2 および Y-1, F-1 で生成した微粒子の XRD パターンを示す。これら XRD パターンから、YF-2 および Y-1 では非晶質に近い状態であると考えられる。一方、F-1 では結晶化が進んでおり、得られた XRD パターンから酸化鉄 (Fe_2O_3) の生成が確認された⁸⁾。ただし、加藤ら⁸⁾や松田ら⁵⁾¹⁴⁾が指摘するところ、F-1 では IR スペクトルに示された OH^- を含む FeO

Fig. 10 DTA curves for Y-1, F-1 and YF-2.

(OH) 等の化合物が共存することも推察される。YF-6 についても YF-2 と比較して結晶化が進んでおり、得られた XRD パターンから $\beta\text{-FeO (OH)}$ の生成が推察された。

以上の XRD パターンや IR スペクトルの結果からも、YFe 系については、Y-1 や F-1 とは異なる性状にあり、単に Y と Fe の各々の析出物からなる微粒子が混在している状況にはないと推察される。3・2 で述べたとおり、粒子の大きさや形状に関しても同様の考察が導き出されている。これらの結果から、YFe 系では Y と Fe の各成分の含む化合物の単なる凝集体ではなく、共沈体等のより多成分体に近い複合化した微粒子が形成されたものと推察される。

3・4 微粒子の焼成

Y/Fe 比が YIG 量論比相当の YF-2 で生成した微粒子と、Y-1 および F-1 で生成した微粒子の DTA 曲線を Fig. 10 に示す。金属成分として Y のみを含む Y-1 の DTA 曲線では、既報⁴⁾のとおり 200 °C 前後で主に脱水反応と考えられる吸熱反応が、600 °C 前後で立方晶酸化物への転化と考えられる発熱反応が認められる。一方、金属成分として Fe のみを含む F-1 では、200 °C から 500 °C にかけて吸発熱反応が認められるが、これは 3・3 で論じた OH^- を含む化合物の酸化反応ではないかと推察される¹⁵⁾。YF-2 では、Y-1 と同様に 200 °C 前後で脱水反応が生じていると推察

 Fig. 11 X-ray diffraction patterns of YF-2; (a) YF-2 dried at room temperature; (b) calcined at 650 °C for 1 h; (c) calcined at 850 °C for 1 h; (d) calcined at 1,200 °C for 5 h.
◆; YIG.

Fig. 12 The TEM photograph of YF-8 calcined at 1,200 °C for 5 h.

されるが、発熱のピークは Y-1 よりも高温の 750 °C 前後に認められた。

YF-2 で生成した微粒子を所定の温度で焼成した後の XRD パターンを Fig. 11 に示す。Y 系では立方晶酸化物へ転化する温度の 650 °C での焼成では⁴⁾、結晶化が進行しなかった。結晶化の進行の程度に著しい変化が認められた 650 °C と 850 °C 間の温度域に、DTA カーブの 750 °C 前後の発熱ピークが位置することから、この発熱反応が結晶化の反応に相当するものと推察される。1,200 °C で 5 時間焼成した場合には、850 °C で 1 時間焼成した場合とは異なる XRD パターンを示した。また 850 °C までの温度で焼成した微粒子は茶褐色をしていたが、1,200 °C で 5 時間焼成した微粒子は黄緑色となった。焼成前の微粒子は、いずれも褐色から茶褐色であった。さらに 1,200 °C で 5 時間焼成した微粒子は、焼成前および 850 °C までの温度で焼成した微粒子では認められなかった顕著な磁石応答性を示した。

XRD パターンの結果から、この 1,200 °C で 5 時間焼成して得られた粒子は、ほぼ単相の YIG であることがわかった。また焼成後の粒子は、TEM 観察から焼成前に比べ粒子成長が大きくなったことがわかるが、これは一次粒子の焼結等により生じたと考えられる (Fig. 12)。以上の結果から、本法によって調製した YFe 系複合微粒子は、YIG の前駆体として利用可能であることがわかる。

4. 結 言

YIG 等の YFe 系化合物は、光アイソレータや磁性材料等の機能性材料として重要な素材である。本報では、尿素を沈殿剤発生試薬とする均一沈殿法を用いて、成分、球形性や分散性を制御可能な YFe 系の複合微粒子の調製について検討した。

実験条件としては既報⁴⁾の球状単分散微粒子が得られた YEu 多成分粒子合成の場合の条件を基に設定し、Y/Fe 比や濃度等の影響や、複合化の過程について調べた。本 YFe 系では、析出の初期の段階で Fe 成分の加水分解等による Fe 化合物の析出反応

が主に生じ、その後尿素の加水分解の進行とともに Y の析出も生ずるようになるかと推察される。すなわち Y と Fe の析出反応には、少なからず時間的な差が生ずると考えられる。本実験条件下では、60 分間の反応で Y、Fe とともに析出率は 99 % 以上となり、生成した YFe 系の微粒子は、金属成分として Y のみを含む場合、Fe のみを含む場合のいずれとも異なる形態を示した。金属成分として Fe のみを含む場合の一次粒子の粒径は 10 nm 以下で、Y のみを含む場合の粒径は 300 nm 程度であったが、YFe 系では等しい条件下で粒径数十 nm 程度の微粒子が生成した。初期 pH が 1.5 の場合には、pH 2.3 の場合よりも大きくサブミクロンオーダーの凹凸の著しい微粒子が生成した。原液中の尿素量を変えず金属成分のみを半減させて沈殿剤の相対量を増加させた場合には、析出反応の進行がはやくなり、結果として球形性が高く大きさの揃った微粒子が生成した。

本 YFe 系の微粒子は、原液濃度により Y/Fe 比の制御が可能であり、XRD パターンや IR スペクトルの結果から、非晶質で尿素の分解に起因する炭酸イオンおよび水酸化イオンを構成成分としてもつと推察される。Y/Fe 比が YIG 量論比相当の本微粒子を 1,200 °C の温度で 5 時間焼成した結果、ほぼ単相の YIG が生成した。この結果から、調製した YFe 系複合微粒子が YIG の前駆体として利用可能であることがわかった。

以上、尿素を沈殿剤発生試薬として用いた均一沈殿法により、YIG の前駆態となる YFe 系複合球状微粒子の調製が可能であることを示した。

引 用 文 献

- 1) Kobayashi, K. and Seki, M.: IEEE, J. Quantum. Electron, QE-16, p. 11, (1980)
- 2) Gordon, L., Salutsky, M. L. and Willard, H. H.: Precipitation from Homogeneous Solution, (1959), Wiley (New York)
- 3) 藤田清一郎: 新分析化学講座, 5 巻, 均一沈殿法 (日本分析化学会編), p. 227-278 (1959), 共立出版 (東京); Willard, H. H. and Tang, N. K.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 59, p. 1190-1196, (1937)
- 4) 西須佳宏・小林幹男: 資源と素材, Vol. 111, p. 191-196, (1995)
- 5) 松田恵三・香山 勲: 日本化学会誌, No. 1, p. 23-27, (1983)
- 6) 加藤昭夫・陶山容子: 表面科学, Vol. 8, p. 316-324, (1987)
- 7) Shaw, W. H. R. and Bordeaux, J. J.: J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, p. 4729-4733, (1955)
- 8) 加藤昭夫・森光由紀子: 日本化学会誌, No. 6, p. 800-807, (1984)
- 9) 羽田 肇・柳谷高公・渡辺明男・白崎信一: 日本セラミック協会学術論文誌, Vol. 98, p. 285-291, (1990)
- 10) Matijevic, E. and Hsu, W. P.: J. Colloid and Interface Sci., Vol. 118, p. 506-523, (1987)
- 11) Aiken, B., Hsu, W. P. and Matijevic, E.: J. Am. Ceram. Soc., Vol. 71, p. 845-853, (1988)
- 12) Sordelet, D. and Akinc, M.: J. Colloid Interface Sci., Vol. 122, p. 47-59, (1988)
- 13) 小林幹男: 資源と環境, Vol. 1, p. 39-46, (1992)
- 14) 松田恵三・藤田安伸・藤田一美・光澤舜明: 日本化学会誌, No. 9, p. 1183-1187, (1991)
- 15) 井上勝也・小沢洋一・金子克美・尾関寿美男: 日本化学会誌, p. 1281-1285, (1986)