

異種元素を添加したマグネシウムフェライト微粒子 の構造と物性評価

土居, 茜

<https://hdl.handle.net/2324/7329507>

出版情報 : Kyushu University, 2024, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名	土居 茜			
論 文 名	異種元素を添加したマグネシウムフェライト微粒子の構造と物性評価			
論文調査委員	主 査	九州大学	教授	永長 久寛
	副 査	九州大学	教授	島ノ江 憲剛
	副 査	九州大学	教授	中川 剛
	副 査	九州大学	教授	末國 晃一郎

論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

鉄は豊富に存在する元素であり、その酸化物は多様な機能性を有する。これらの中でも、第二族元素のマグネシウム、カルシウムを構成元素とした複合酸化物は資源枯渇性の低い環境対応型材料であり、磁性体、センサ、触媒などの機能材料として応用が期待されている。マグネシウムフェライト (MgFe_2O_4) はスピネル型構造をとり、マグネシウム、鉄いずれの元素も四配位サイト、六配位サイトを占有する。この材料の改質、高機能化には材料のプロセシングの高度化が不可欠であり、特に、センサや触媒など、材料の表面機能の特性向上を図るためには、材料の高表面積化や酸化還元特性の制御が重要であり、これらの物性と材料の構造の相関について明らかにする必要がある。

本論文では、 MgFe_2O_4 に注目し、材料の特性を向上させるためのプロセシングを最適化するとともに、得られた材料の構造と物性を評価している。また、3 価、4 価の異種元素を添加し、その原子配置について主に X 線分光を用いた解析がなされている。さらに、表面機能の改質を目指し、酸化触媒担体としての性能が調査されている。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 有機酸錯体法による高純度の MgFe_2O_4 及び CaFe_2O_4 微粒子を調製することを目的とし、その基本的な物性評価を行っている。3 種の有機酸（クエン酸、マロン酸、リンゴ酸）を使用した時にそれぞれの生成相を比較すると、クエン酸やマロン酸では不純物相として $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が生じるが、リンゴ酸を使用すると単相の MgFe_2O_4 が $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、2 時間の焼成で得られることを明らかにしている。また、このときの MgFe_2O_4 粒子の比表面積は、 $76.4\text{ m}^2/\text{g}$ であり、報告されている文献値よりも高い値を有している。 CaFe_2O_4 の調製についても同様の検討を行い、リンゴ酸から調製した場合に最も高純度の CaFe_2O_4 相が $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、12 時間の焼成で得られている。これらの検討から、高純度の MgFe_2O_4 および CaFe_2O_4 粒子の合成にはリンゴ酸錯体法が有効であることを見出している。

2. リンゴ酸錯体法から調製した MgFe_2O_4 粒子は $400\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成においては高い比表面積を示すが、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ のような高温で焼成すると $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以下にまで低下する。そこで、本論文では 4 価（ケイ素、チタン、ジルコニウム）及び 3 価（アルミニウム、ランタン）の異種元素を添加することで、 MgFe_2O_4 の粒子成長の抑制を検討している。4 価の元素を添加した場合には、ケイ素の添加が最も MgFe_2O_4 の粒子成長が抑えられ、ケイ素を $5\text{ mol}\%$ 添加すると MgFe_2O_4 の比表面積は $35.2\text{ m}^2/\text{g}$ から $77.0\text{ m}^2/\text{g}$ にまで増加することを見出している。また、添加したケイ素は X 線光電子分光（XPS）測定や X 線吸収分光（XAS）測定から、 MgFe_2O_4

格子中に存在していることを明らかにしている。3 価の元素を添加した場合には、ランタンを添加すると結晶子サイズが大きく減少することが明らかとなり、ケイ素を添加したときと同等の粒子成長への抑制効果が得られている。

3. ランタンを添加した MgFe_2O_4 ($\text{La-MgFe}_2\text{O}_4$) を担体として、パラジウム担持触媒 ($\text{Pd/La-MgFe}_2\text{O}_4$) の CO 酸化触媒への展開を検討している。 $\text{Pd/La-MgFe}_2\text{O}_4$ は 200°C 以下の低温において、 $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ よりも高い CO 酸化活性を示すことを明らかにしている。水素昇温還元測定から、パラジウムと $\text{La-MgFe}_2\text{O}_4$ 中の鉄の間に相互作用があることが示唆され、この結果から $\text{Pd/La-MgFe}_2\text{O}_4$ は高い低温活性を示すことが見出されている。フーリエ変換赤外分光測定により、触媒上における CO 酸化反応の過程を追跡すると、 $\text{La-MgFe}_2\text{O}_4$ から格子酸素がパラジウムに供給されるため、低い酸素濃度条件下においても CO 酸化が進行することが明らかにされている。以上の検討から、低温での CO 酸化触媒として $\text{Pd/La-MgFe}_2\text{O}_4$ は有用であると結論付けられている。

以上要するに、本論文は、マグネシウムフェライト (MgFe_2O_4) の高機能化を目的として、有機酸錯体法による MgFe_2O_4 微粒子の合成プロセスを確立し、ランタンなどの異種元素を添加することで微粒子化、高表面積化と酸化還元特性の向上を図り、触媒担体としての有効性を示したものであり、無機合成化学、触媒化学、セラミックス化学の発展に寄与するところが大きい。よって、博士（工学）の学位に値するものと認める。