

氏名	團野 瑛章		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博甲第4425号		
学位授与の日付	平成23年 9月30日		
学位授与の要件	自然科学研究科 機能分子化学専攻 (学位規則第5条第1項該当)		
学位論文の題目	β -Fe ₂ O ₃ の合成およびその物性		
論文審査委員	教授 高田潤	教授 岸本昭	教授 後藤邦彰 准教授 藤井達生

学位論文内容の要旨

酸化鉄系材料は種類と機能が多様であり、低コスト・低環境負荷・高耐候性といった多くの利点がある。そのため、現在様々な分野で広く利用されているばかりでなく、既存の材料に対する代替材料や次世代を担う材料として期待されている。化学式 Fe₂O₃ で表される酸化鉄の 4 つの多形の一つである β -Fe₂O₃ は、他の酸化鉄と比べると報告例が少なく、多くの特性が解明されていない材料である。この酸化鉄の作製法と特性を解明することで、新規材料の創製に繋がることが期待される。そこで本研究では β -Fe₂O₃ に注目し、その生成機構の解明および特性評価を目的とした。また、 β -Fe₂O₃ は *c* 軸方向に成長した特殊形状を持つ α -Fe₂O₃ 針状粒子の生成に深く関わっているとされているため、その生成および関連性についても検討を行った。

その結果、原料として NaCl と NaFe(SO₄)₂ の混合物を用い、混合物を熱処理・水洗することで、 β -Fe₂O₃ の単相試料を得ることに成功した。様々な作製条件を検討することで、幅広い温度域 (350~500 °C) において単相試料が生成することを初めて見出した。熱処理温度によって β -Fe₂O₃ の生成機構が異なることが明らかとなった。特に 350~490 °C の温度域ではこれまでとは異なる新しい生成機構を提案した。

また、 β -Fe₂O₃ を加熱すると α -Fe₂O₃ へと相転移し、その際には双晶や多結晶は生成せず、単結晶から単結晶へと相転移していることが明らかになった。詳細に電子線回折結果を解析・検討することで、2 つの酸化鉄の間に、[100] _{β} //[0001] _{α} , [010] _{β} //[10-10] _{α} , [001] _{β} //[-12-10] _{α} という 3 次元的な結晶方位関係があることを解明し、 β -Fe₂O₃ から α -Fe₂O₃ への相転移が高度なトポタクシーであることを見出した。

さらに、 β -Fe₂O₃ と Na₃Fe(SO₄)₃ の混合物を熱処理・水洗することで、*c* 軸方向に成長した α -Fe₂O₃ 針状粒子の作製に成功した。この生成には β -Fe₂O₃ と α -Fe₂O₃ の結晶方位関係ならびに相転移の特殊性が深く関わっていることが示唆された。生成した α -Fe₂O₃ 針状粒子の短軸は原料とした β -Fe₂O₃ の粒子径に対応していることを見出した。

論文審査結果の要旨

本研究は、Fe-O系酸化鉄の中で単相試料の作製が非常に困難なために物性や生成機構が不明であった β -Fe₂O₃に注目し、その生成機構や磁気特性を明らかにした上で、 β -Fe₂O₃から α -Fe₂O₃への相転移の詳細を材料化学と結晶学的な観点から解明したものである。

主な結果を要約すると次の通りである。

(1) β -Fe₂O₃単相試料を作製することによって高温型と低温型の2種類の生成機構を初めて明らかにし、その粒子の形態と大きさの制御に成功した。特に低温型の粒子は粒子径が50~100nmと微細で粒状形状をしているのに対して、高温型の粒子は大きさが0.5~2 μ mの立方体型形状をした単結晶であることを見出した。さらに、得られた β -Fe₂O₃の特徴的な磁気特性を明らかにした。

(2) β -Fe₂O₃単結晶の加熱による α -Fe₂O₃単結晶への相転移が、超薄切片試料作製を用いた高度な技術を駆使した詳細な透過電子顕微鏡による解析から、次の特異な3次元的結晶学的方位関係(トポタクシー)を有することを初めて明らかにした。

$$[100]_{\beta}/[0001]_{\alpha}, \quad [010]_{\beta}/[10-10]_{\alpha}, \quad [001]_{\beta}/[-12-10]_{\alpha}$$

(3) β -Fe₂O₃とNa₃Fe(SO₄)₃を原料として針状の α -Fe₂O₃の作製に成功した。さらに、透過電子顕微鏡による詳細な解析から、 β -Fe₂O₃と α -Fe₂O₃の結晶学的方位関係を明らかにした。

以上の如く、本研究の成果はこれまで長く未解明であった β -Fe₂O₃の作製や物性を解明した非常に基礎的なものであるが、学術的にきわめて価値の高いものであり、様々な応用発展も期待され、高く評価できる。よって、本論文は学位(博士)論文として十分に値する。