

氏 名	渡 辺 春 夫
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 2 月 9 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 2 項
最 終 学 歴	昭 和 49 年 3 月 東北大学大学院工学研究科応用化学 専攻修士課程修了
学 位 論 文 題 目	磁気記録用酸化鉄磁性粉の表面物性の解析と制御に 関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 西山 諒行 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 佐々木 弘

論 文 内 容 要 旨

第 1 章 序 論

磁気記録媒体（磁気テープ）は、記録を担う磁気記録層と基材より構成される。磁気記録層は微細な永久磁石である磁性粒子をバインダー樹脂で固定したもので、磁性塗料を塗布乾燥して形成される。磁気記録媒体の磁気特性は、磁性塗料中の磁性粒子の分散性の良否に大きく影響される。この分散性を支配するのが磁性粒子の表面物性である。又、複合材料である磁気記録層の力学的な性質は、媒体の耐久性の観点より重要であり、ここに於いても、磁性粒子の表面物性の果たす役割は重要である。

本研究は、磁性粒子、特に酸化鉄磁性粒子の表面物性を明確にし、その知見に基づき磁気記録媒体の高性能化のための表面改質、並びに表面設計指針を得ることを目的として為されたものである。

第 2 章 γ -および α -酸化鉄の水和した表面の性質

我々が、工業的に取り扱う金属酸化物粒子表面は、大気中の水分が吸着して水和した状態にある。吸着水には、化学吸着水と物理吸着水があるが、化学吸着水は表面水酸基である。表面の化学的な性質を規定するのはこの表面水酸基である。

本章の研究の結果、磁性酸化鉄の γ -酸化鉄の表面水酸基の表面密度は、同質多形の α -酸化鉄より低く、その生成熱も低いことが分かった。また、両酸化鉄において、前記物理吸着水と表面水酸基と表面鉄原子に、1 : 2 : 2 の数的関係のあることを確認した。

一方、表面水酸基はブレンステッド酸・塩基として機能する。この酸・塩基性は IEP, PZC, 並びに、酸・塩基の解離定数として規定できる。これらのパラメーターの定量を行い、 γ -酸化鉄が α -酸化鉄よりも酸性であることを明らかにした。

以上の両酸化鉄間の違いは、バルク結晶の違いに起因し、結晶密度との関連により説明できた。すなわち、結晶の密度に起因する Fe-O の平均結合距離の違いによる、バルクの結合のイオン性とそれに伴う酸素原子の電子密度の違い (XPS で確認) が、表面に及ぶものと考察できた。

この考え方は、他の同質多形の金属酸化物にも成立することを見い出し、これにより、表面水酸基の性質の推定が可能となった。

第 3 章 γ -および α -酸化鉄の触媒活性と表面水酸基の状態

前章で γ -酸化鉄の表面水酸基の平均的な酸・塩基性を明らかにし、工業的に有用なパラメーターを得た。しかし、この表面水酸基のブレンステッド酸・塩基性は、全て均一ではない。そこで、本章では、このミクロな酸・塩基性を、触媒活性を通して、反応分子をミクロなプローブとして用いることで明らかにし、併せて表面水酸基の存在状態を IR により明らかにした。

その結果、 γ -酸化鉄はアルドール縮合反応の塩基性触媒活性、ならびに、それに引き続く脱水反応の酸性触媒活性が、 α -酸化鉄に比較して、共に高いことを見いだした。

IR による表面水酸基の伸縮振動モードの検討により、 γ -酸化鉄の表面の 6 配位鉄原子に結合した水酸基が、塩基性を示すと共に、4 配位鉄原子に結合した水酸基は、強い酸性を示すことを明らかにした。

又、 γ -酸化鉄の 6 配位鉄の水酸基が、結晶場的にほぼ同等な α -酸化鉄の 6 配位鉄の水酸基に比較して、強い塩基性を示すことが明らかになった。この原因として、 γ -酸化鉄の 4 配位の表面水酸基から、隣接する 6 配位鉄の水酸基への表面に沿った電子移動の存在が示唆された。

第 4 章 酸化鉄粉へのオキソ酸イオンの吸着

前章で酸化鉄にアルドール縮合反応触媒活性のあることが明らかになった。これは、磁性塗料のケトン系溶剤の劣化を促進するもので、工業的に好ましいものではない。そこで、本章では、この触媒活性を抑制することを目的に、オキソ酸イオンの吸着処理を行った。オキソ酸イオンである硫酸イオンは、酸化鉄表面の隣接する 2 つの表面水酸基と置換して 2 座吸着する。この硫酸イオンの吸着により、アルドール縮合反応活性とそれに引き続く脱水反応活性が共に低下することが明らかになった。さらに、IR, XPS による検討により、表面硫酸イオンの性質は、下地の結晶の影響を強く受けることを明らかにした。すなわち、平均結合距離が長く、結合のイオン性の低い γ -酸化鉄表面の硫酸イオンでは、 α -酸化鉄に比較して、S-O 並びに S=O の結合距離が長く、結合のイオン性の低いことを明らかにした。

酸化鉄磁性粒子の一つであるバリウムフェライト磁性粒子 (電気陰性度の小さい Ba 原子に植立した表面水酸基は強い塩基性を示す) は、強いアルドール縮合活性を示す。硫酸イオンを含め多価オキソ酸イオン (モリブデン酸, タングステン酸, リン酸, スズ酸, ケイ酸イオンなど) を吸着す

ることで、上記反応触媒活性を抑制することができた。特に、モリブデン酸、タングステン酸イオンの抑制効果が大きく、この理由として、触媒活性の高い六角板状粒子の側面に選択的に吸着していることが示唆された。

さらに、上記多価オキソ酸イオン吸着した粒子で、テープを作製検討したところ、モリブデン酸イオン吸着系で、高い充填密度に基づく、高磁速密度化が達成できた。

第5章 カップリング剤による表面改質

第3章で明らかにできた知見、すなわち、 γ -酸化鉄表面に塩基性の強い表面水酸基が存在すること、を利用して分散性向上のための表面改質を検討した。表面改質には、この塩基性水酸基と求核的反応性が高いチタネートカップリング剤を用いた。

反応速度は、きわめて速く、吸着はラングミュア型であり、高い表面密度で配向吸着していることが分かった。そして、表面改質した磁性粒子の磁性塗料系で優れた分散性が達成できた。これら磁性塗料を用いることで磁気特性の優れた磁気テープを得ることができた。

磁気テープの磁性層での粒子の配向性は、磁性塗料での磁性粒子の分散性と同伴した重要な特性である。通常、磁性粒子の配向は、直流磁界（静磁界）で行う。これを、交流磁界で行うと、磁性粒子は複雑なモーメントにตอบสนองし、印加磁界強度に対して特徴的な配向プロファイルを示す。この配向プロファイルに着目し、新規な配向性（分散性）評価方法に活用できることを見いだした。この手法は、チタネートで表面改質した磁性粒子塗料系のように、流動性の優れた系で特に有効であることが分かった。そして、精密に解析することにより、チタネートで良好に表面改質された磁性粒子は、高濃度（高固形分）塗料系でも、粒子単位で磁場にตอบสนองしていることを確認した。

第6章 総 括

γ -酸化鉄を主体とした磁気記録用酸化鉄磁性粉の表面物性を明確にし、これに基づいた表面制御としての表面改質を行い、高性能磁気記録媒体を開発する本研究の目的に則して、第2章から第5章までの研究の知見を総括した。

審 査 結 果 の 要 旨

磁気記録は現在の情報化社会を支える基盤技術であり、コンピュータはもちろん映像・音響記録からプリペイドカードや乗車券まで、日常生活の中でも汎用されている。記録主体は強磁性体であって、 γ -酸化鉄、バリウムフェライト、金属鉄など数種類が実用に供されているが、もっとも多量に用いられるのは針状微結晶から成る γ -酸化鉄であり、これを薄層状に塗布したものが、磁気テープなどの記録媒体である。この製造工程において微結晶の表面の状態が重要な支配因子であることが認識されて来ている。著者はこの点に着目し、 γ -酸化鉄の表面の物理的および化学的特性を詳細に解明し、これに基づいて磁気テープの記録性能を向上させるための方策を研究した。本論文はその経過をまとめたもので全編6章よりなる。

第1章は序論であり、磁性酸化鉄製造方式とその表面性状が記録性能に及ぼす影響がまとめられている。

第2章は対象とする γ -酸化鉄と、それと同質多形の α -酸化鉄とを対比しながら酸化鉄の表面状態を巨視的に捉えて比較している。その結果、化学吸着水、いわゆる表面水酸基、の量は結晶の表面に露出している鉄原子数とほぼ同じであり、更に付加して吸着する物理吸着水の数はその1/2となること、 γ -酸化鉄上の表面水酸基は α -酸化鉄上のそれに比べて酸性が強く、下地との結合エネルギーも小さいなどの知見を得ている。また表面水酸基の酸解離定数に対して信頼できる値を示し、表面水酸基の性質がバルクの結晶密度で説明されることを明らかにしている。

第3章は主として表面水酸基の化学的特質を論じたもので、アセトンのアルドール縮合反応を指標として用い、平均的には酸性の強い γ -酸化鉄にも塩基性触媒活性点が存在することを示し、このことを赤外吸収スペクトルから裏付け、酸性点は4配位の鉄イオン、塩基性点は6配位の鉄イオンと結合した水酸基であることを推論し、更に塩基性の強さについて評価し、その説明を試みている。これらは興味ある知見であり、実用的にも重要である。

第4章では表面水酸基の示す触媒作用が磁気テープ製造工程での磁性塗料に与える悪影響を考慮して、その作用を減ずるためにオキソ酸イオン類の吸着を試みた結果を記述している。その結果モリブデン酸イオンやタングステン酸イオンの吸着は磁性塗料の性状を顕著に改善することをバリウムフェライトについて示している。これも有用な知見である。

第5章は表面水酸基を積極的に活用して磁気テープの性能向上をはかる一方策としてチタネートカップリング剤の適用を試みた結果、カップリング剤が表面水酸基と結合して塗料の分散性と流動性が改善された事を記述している。併せてテープの記録性能評価法として交流磁場配向法を検討し、これが有用な情報を与えること、この方法で解析した結果、磁性酸化鉄は従来考えられていたように集合的に振る舞うのではなく個別に磁場に応答することを明らかにしている。

第6章は総括である。

以上要するに本論文は磁性 γ -酸化鉄の表面物性を精細に解析し、これに基づいて磁気記録材料の性能向上をはかったもので、化学工学および表面工学の発展に資するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。