

高磁場配向プロセスによるTiドーピングヘマタイト配向焼結体の作製と評価

藤田, 俊二 / FUJITA, Shunji

(出版者 / Publisher)

法政大学大学院理工学・工学研究科

(雑誌名 / Journal or Publication Title)

法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編 / 法政大学大学院紀要. 理工学・工学研究科編

(巻 / Volume)

57

(開始ページ / Start Page)

1

(終了ページ / End Page)

2

(発行年 / Year)

2016-03-24

(URL)

<https://doi.org/10.15002/00013667>

高磁場配向プロセスによる Ti ドープヘマタイト配向焼結体の作製と評価

FABRICATION OF TEXTURED TI-DOPED HEMATITE CERAMICS USING
MAGNETIC ORIENTATION PROCESSING AND CHARACTERIZATION

藤田俊二

Shunji FUJITA

指導教員 石垣隆正

法政大学大学院理工学研究科応用化学専攻修士課程

Textured Ti-doped hematite (α -Fe₂O₃) ceramics were fabricated by sintering Ti-doped goethite (α -FeOOH) green compacts, which were prepared by magnetic field-assisted colloidal processing. Ti-doped goethite particles were synthesized by alkaline co-precipitation from the mixed aqueous solution of ferric nitrate and titanium sulfate. Intensity of magnetic field and sintering temperature as well as crystallinity of goethite particles were crucial for preparing highly oriented Ti-doped hematite ceramics.

Key Words : hematite, goethite, topotaxy, magnetic field-assisted colloidal process.

1. 緒言

鉄は資源豊富かつ無害であることから、鉄含有材料は工業的に広く利用されている。鉄酸化物の中で最も安定である α -Fe₂O₃（ヘマタイト）は赤色顔料ペンがらとして有名であるが、機能性材料としての利用は少ない。ヘマタイトは、原子価制御や配向制御などにより機能性材料としてのポテンシャルが高くなる。

本研究ではヘマタイトと常磁性体の α -FeOOH（ゲータイト）がトポタクティックな関係にあることに着目した。ゲータイトに強磁場を印加し、粒子が配向したゲータイト成形体を作製、これを焼結することにより高配向ヘマタイト焼結体の作製が可能であると報告されている[1]。さらに、ゲータイト粒子を合成する際にTi⁴⁺を添加することでヘマタイトの電気伝導性や光電極特性の向上が期待される。針状Ti添加ゲータイト粒子の合成を行うこと、合成粒子を強磁場印加コロイドプロセスにより配向させ焼結することにより、高配向Tiドープヘマタイト焼結体を作製することを本研究の目的とした。

2. 実験方法

Fe(NO₃)₃・9H₂O と Ti(SO₄)₂ を出発原料として、NaOH 水溶液を用いたアルカリ沈殿法により、Ti 添加ゲータイト粒子の合成を行った。溶液中の Fe³⁺濃

度を 0.50 mol/L、Ti⁴⁺の添加量を 2.0atm%、pH を 11 に固定した。沈殿物は結晶性を高めるため加熱熟成した。熟成温度を高くしてゲータイトの結晶性を高めることでヘマタイト焼結体の配向性が高まるという結果[2]をもとに比較的高い熟成温度とし、90 °Cで 24 h 加熱した。

アクリル酸系分散剤（10wt% in H₂O）を 1.0wt% 加えた蒸留水中に合成粒子を分散させ、Ti 添加ゲータイト粒子濃度を 10vol% とした水系スラリーを調整した。鉛直方向に 2.0-8.0 T の磁場をスラリーに印加しながらスリップキャスト成形を行った。得られた成形体を 600 °C で加熱し有機物を分解除去した後、大気中 1100-1300 °C で焼結することで、Ti ドープヘマタイト配向焼結体を作製した。

3. 結果・考察

粉末X線回折（XRD）より、合成粒子はゲータイト単相であった。走査型電子顕微鏡（SEM）と透過型電子顕微鏡（TEM）による、合成粒子の観察結果をFig. 1 に示す。合成粒子は主として長さ 0.3-1.1 μ m、太さ 0.1-0.3 μ m の針状粒子からなり、その他に粒径が 10 nm 以下の微粒子も存在した。制限視野回折（SAD）とエネルギー分散型X線（EDX）の結果を組み合わせると、合成された粒子は針状ゲータイト粒子とTi に富むアモルファス相の微粒子からなっていた。

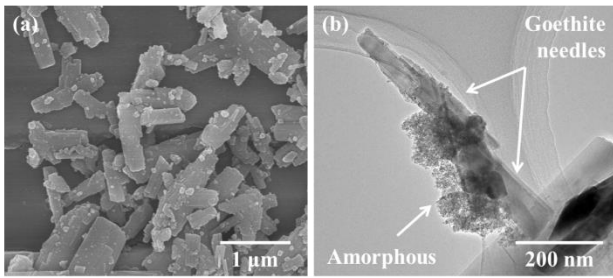


Fig. 1 (a) SEM image and (b) TEM image of Ti-doped goethite particles.

スリップキャスト成形で作製した成形体の上面と側面の XRD を行った。成形体上面と側面で異なる回折パターンを示し、Ti 添加ゲータイト粒子の配向が示唆される。無磁場で作製した成形体では、形状効果によるわずかな配向性を示した。SEM を用いて成形体の表面を観察した結果、高磁場で作製した成形体では、ゲータイト粒子の長軸 (c 軸) が印加磁場方向に対して垂直に配向していた。

Ti 添加ゲータイト成形体を加熱し、焼結して得られた Ti ドープヘマタイト焼結体では高い配向度が得られた。作製した焼結体の上面と側面の XRD を行った。この内、印加磁場 2.0 T、1100-1300 °C で焼結した焼結体の上面の XRD 結果を Fig. 2 に示す。焼結体上面で(006)面のピークが非常に強く表れ、高い c 軸配向性を持っている。焼結体側面で c 軸に平行な面である(110)、(300)、(220)面のピークが強く表れた。ヘマタイトの ICDD データのピーク強度と焼結体上面の(006)面のピーク強度から配向度を算出した結果、焼結温度が高いほど配向度が高くなった。Fig. 3 に焼結体上面と側面の SEM 画像を示す。焼結体側面では、配向度が高いほど一方向に揃った層状構造が認められ、焼結体は板状の粒子が積層した構造をとる。また、焼結温度を上げることで粒子同士の焼結が進み粒径が増大した。

焼結温度により配向度が上昇した理由として、焼結時に磁場配向しやすい大きな粒子がその周囲の磁場配向しにくい小さな粒子を取り込みながら優先的に成長したためであると考えられる。

2.0-6.0 T の磁場印加で作製した成形体を 1200 °C で焼結し、焼結体の XRD 結果から高い c 軸配向性を持つ焼結体を得られた。また、磁場の増大と共に配向度が高くなった。焼結体の SEM 観察より、全ての焼結体で板状粒子の積層構造が見られた。一方、印加磁場が 8.0 T では、粒子と磁場の相互作用が強すぎるため、平らな成形体を得られなかった。

印加磁場の増大による配向度の上昇は、粒子の回転に寄与する磁気トルクが関係している。強い磁場を与えることで、配向するために必要な磁気トルクを得た粒子の割合が増え配向度が高くなったと考えられる。

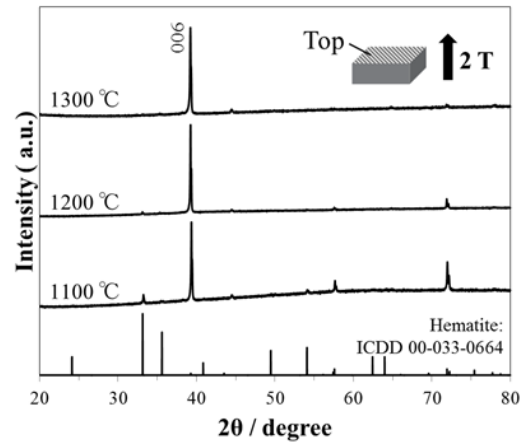


Fig. 2 XRD patterns of top surface of oriented Ti-doped hematite compacts.

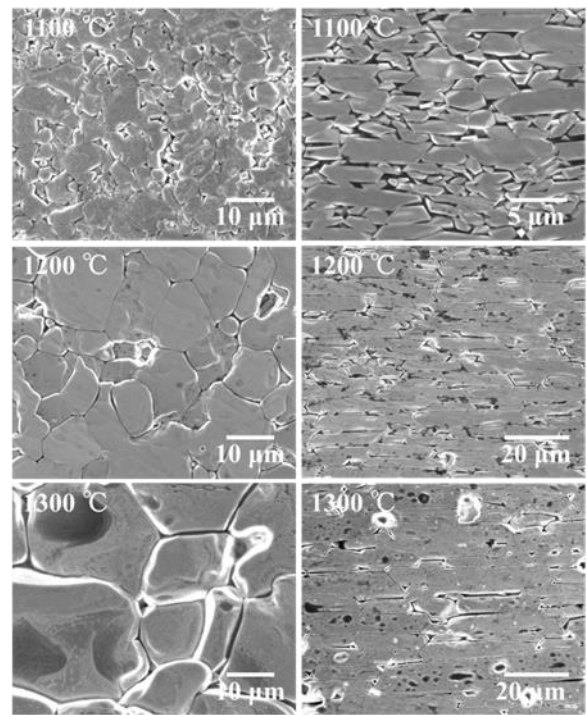


Fig. 3 SEM images of oriented Ti-doped hematite compacts. Left side shows the top surfaces, right side shows the side surfaces.

4. 結言

スリップキャスト成形時の印加磁場を増大させること、及び、焼結温度の上昇させることで高い配向性を示すTiドープヘマタイト配向焼結体の作製に成功した。配向体は板状のヘマタイト粒子が密に積層した構造をとった。

参考文献

- [1] T. Uchikoshi, N. Nakamura, Y. Sakka, *Appl. Phys. Express*, **2**, 101601 (2009).
- [2] 山崎, 石垣, 打越, 日本セラミック協会 2014 年年会講演予稿集, 1G22 (2014).