法政大学学術機関リポジトリ

HOSEI UNIVERSITY REPOSITORY

PDF issue: 2024-12-31

高磁場配向プロセスによるTiドープへ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)は赤色顔料ベ ん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 ℃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 ℃で加熱し有機物を分解除去した後、 大気中 1100-1300 ℃で焼結することで、Ti ドープへ 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 μm、 太さ0.1-0.3 μm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、高磁場下で作製した成 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 ドープへ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 ℃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 ℃ で焼結し、焼結体の XRD 結果から高い *c* 軸配向性を 持つ焼結体が得られた。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、平らな成形体が得られなかった。

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ドープへマタイト配向焼結体の作製に成 功した。配向体は板状のへ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).