

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560812

研究課題名(和文) 強磁場コロイドプロセスによる配向ヘマタイトの創製と異方特性評価

研究課題名(英文) Fabrication of Textured Hematite by Magnetic Field-Assisted Colloidal Processing and Characterization of Its Anisotropic Properties

研究代表者

打越 哲郎 (Uchikoshi, Tetsuo)

独立行政法人物質・材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー

研究者番号：90354216

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円、(間接経費) 1,230,000円

研究成果の概要(和文)：ゲーサイトを出発原料とする強磁場コロイドプロセスにより、優先配向方位の異なる配向ヘマタイトバルク体を作製し、その異方特性を評価した。ゲーサイト粉の水系スラリーを、2～6.5 Tの強磁場中で固化成形すると、c軸が磁場に垂直に配向したゲーサイト成形体を得られた。このゲーサイト配向成形体を大気中、1200℃で熱処理することで、ゲーサイトのa,b軸がヘマタイトのc軸に引き継がれた高配向なヘマタイトバルク体を作製できた。配向ヘマタイトは、磁気特性および機械特性において大きな異方性を示すことが明らかとなった。しかし、電気伝導性および光電気化学特性においては顕著な差異を見出すことはできなかった。

研究成果の概要(英文)：Anisotropic properties of textured hematite bulk ceramics prepared by a magnetic field-assisted colloidal processing were investigated. Aqueous suspension of goethite was consolidated in a 2-6.5 T strong magnetic field to fabricate oriented goethite green bodies, then they were heated in air at 1200 degree C to obtain dense, textured hematite bulk ceramics. During the process, the a,b-axes of goethite was inherited to the c-axis of hematite via a topotactic phase transformation. The textured hematite exhibited anisotropic magnetic and mechanical properties; however, no obvious anisotropic electric and photoelectrochemical properties.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ヘマタイト ゲーサイト 強磁場 配向 コロイドプロセス 異方性

## 1. 研究開始当初の背景

鉄酸化物の一種であるヘマタイト ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) は、微粉末状態で赤色、バルク状態で黒銀色を示し、古くから顔料、染料、アクセサリーなどに利用されている。また、磁気特性や電気的特性などの物性研究も多くなされており、最近では光触媒や色素増感太陽電池分野への応用を目的とした光電気化学的特性に関する研究も盛んに行なわれている。しかし、純粋なヘマタイトの物性値は低く、必要に応じた他元素の添加による改善が図られている。結晶をある方位に優先配向させたヘマタイトでは、レアアースなどを添加せずに諸特性の改善が期待できる。しかし、従前のヘマタイトの異方性研究は、不純物の多い単結晶や小さな薄膜試料を用いて行なわれており、実用化に必要なサイズの配向バルク体での特性研究はほとんど行われていない。

一般に、物質が非対称な結晶構造（立方晶以外の結晶構造）を有する場合、磁化率には結晶軸に対する方向依存性がある。こうした結晶磁気異方性を有する材料の単結晶粒子を磁場中に置くと、磁化率の大きな結晶軸方位が印加磁場方向と平行になるよう粒子は回転・配向する。我々は、結晶磁気異方性を有する弱磁性（常磁性または反磁性）セラミックスの高分散サスペンションを強磁場中で固化成形すると、結晶粒子の配向した固化成形体が得られること、さらにその成形体を焼成することにより緻密な配向多結晶バルク体が見出し、強磁場コロイドプロセスを多くの酸化物、非酸化物系セラミックスに適用して、結晶方位の制御された高性能、高機能セラミックス材料の創製を行ってきた。しかし、本プロセスをそのままヘマタイトの配向に応用することは容易ではない。ヘマタイトは菱面体系コランダム構造を有し結晶磁気異方性を有するが、ヘマタイトは室温で傾角反強磁性を示す弱い強磁性体に属し、粒子間の磁氣的相互作用が強すぎて、外部磁場を印加した状態での原料粉の高密度成形が難しい。そのため、緻密な配向多結晶バルク体の作製が極めて困難な材料系であるためである。

鉄の酸化物-水酸化物構造変態図によれば、ヘマタイトの前駆体物質として $\alpha\sim\delta$ 相のオキシ水酸化鉄 ( $\text{FeOOH}$ ) が存在する。これらはいずれも常磁性体であり、かつ結晶磁気異方性を有する。また、オキシ水酸化鉄ヘマタイトの変態過程はトポタクチック変態である。そこで我々は、常磁性体であるゲーサイトを出発原料とし、固化成形、相変態を伴う焼結過程を経てヘマタイトに至るプロセスルートを選べば、最終的に緻密かつ高配向なヘマタイトバルク体が見られるのではないかと考えた。

## 2. 研究の目的

ゲーサイトを出発原料とする強磁場コロ

イドプロセスにより、優先配向方位の異なる配向ヘマタイトバルク体を作製し、その異方特性を評価して、配向ヘマタイトの実用材への応用の可能性を探索することを目的とした。

本研究では、原料ゲーサイト粉の選択、スラリーの調製条件や磁場印加条件の最適化により、高密度高配向な成形体を作製すること、また、粒子固化成形法として強磁場電気泳動法 (EPD 法) および強磁場鑄込み成形法を用い、形状、膜厚と優先配向方位の制御されたバルク体や自立膜を作製し、その配向度や組織評価を行なって、特性試験や実際の利用形態に合う配向体作製技術の向上を図ること、さらに、作製した配向ヘマタイトについて、磁気特性、電気伝導度、光電気化学的特性などの機能特性、および強度、靱性、硬さ、摩耗などの力学特性の配向方位依存性または配向面依存性を調査することを研究課題とした。

## 3. 研究の方法

結晶性が高くアスペクト比の小さな市販のゲーサイト粒子を出発原料とし、溶媒 + 分散剤 + バインダーの組合せを種々検討した。作製したスラリーについて、0~12T の強磁場中で鑄込み成形または電気泳動堆積により固化成形し、その配向状態を XRD で調べることで、磁場配向に適したスラリーの調製条件を決定した。次に、得られたゲーサイト成形体を大気中、所定の温度で焼成することにより、ゲーサイトをヘマタイトに相変態させた。焼成体は、アルキメデス法による密度測定、SEM による組織観察、XRD による配向度測定を行って、高配向かつ緻密なヘマタイトバルク体の作製条件を決定した。

作製された配向ヘマタイトバルク体の磁気特性については、試料を数 mm 角に切り出し、試料振動型磁力計 (VSM) による磁化曲線 (M-H 曲線) 測定により評価した。測定は異なる結晶配向方位について行った。また機械的特性の評価は、摩擦摩耗試験をトライボメーターにより、硬度をナノインデンテーション法により測定した。試料の電気的特性は、ソースメータを用いた直流 4 端子法による電気伝導度測定により行った。光電気化学的特性の評価は、比較的面積の大きな配向自立膜を用い、キセノンランプ照射下での光電流変化を電気化学的手法により測定した。

## 4. 研究成果

### (1) 配向特性

高配向な緻密成形体を得るためのゲーサイトスラリーの最適調製条件を検討し、溶媒 + 分散剤 + バインダーを超純水 + 氷酢酸 + PVA のときに良好なスラリーが得られた。このスラリーから、磁場印加が 2~6.5 T のときに c 軸が磁場に垂直に配向したゲーサイト成形体が見られ、配向度は磁場強度によらずほぼ同様であることを確認した (図 1)。6.5 T

以上の磁場では粒子と磁場の相互作用が強すぎ、平らな成形体が得られなかった。このゲーサイト配向成形体を大気中、1200 で熱処理することで、ゲーサイトの a,b 軸がヘマタイトの c 軸に引き継がれ、非常に高配向なヘマタイトバルク体を作製できることを示した。(図2)

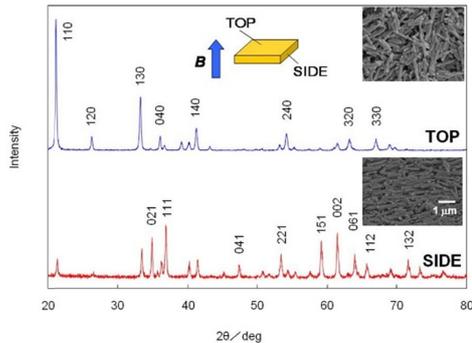


図1 ゲーサイト配向成形体のXRD

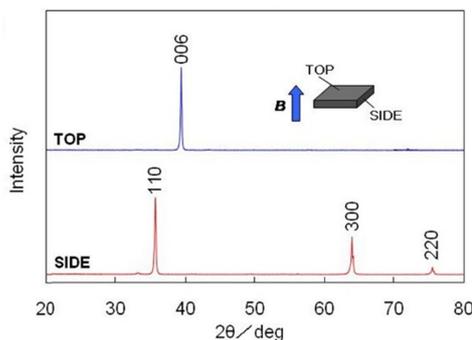


図2 ヘマタイト配向焼成体のXRD

### (2) 磁気特性

磁気特性測定により、このヘマタイトバルク配向体は、残留磁束密度  $M_r$  が c 軸に垂直および直交する方向で 0.229 emu/g および 0.018 emu/g、保磁力  $H_c$  が c 軸に垂直および直交する方向で 620.3 Oe および 912.8 Oe を示し、配向方位により磁気異方性を示すことが明らかとなった。(図3)

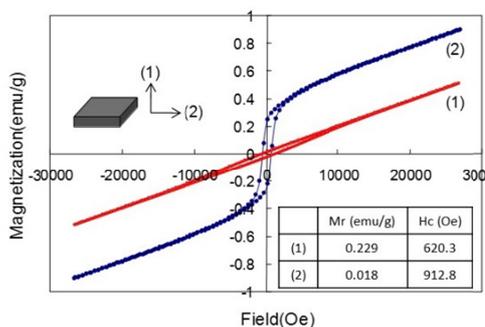


図3 ヘマタイト配向体の磁気異方性

### (2) 機械的特性

配向ヘマタイトでは、摩擦摩耗特性についても大きな異方性が認められた。試料 ab 面に

おける耐摩耗性は板状結晶粒子の長軸方向（結晶 c 軸に直交する方向）で短軸方向（結晶 c 軸に平行な方向）の約 170 倍であり、無配向ヘマタイトの 80 倍以上にも達すること、試料 ab 面における摩擦係数については、長軸方向で 0.48、短軸方向で 0.60 であり、いずれも無配向面の摩擦係数 0.72 よりも低いことが明らかとなった。また、ナノインデントーション硬度は、ab 面、c 面、無配向面で、それぞれ、14200 MPa、13580 MPa、12950 MPa、ピッカース硬度は、ab 面、c 面、無配向面で、それぞれ、1320 MPa、1260 MPa、1200 MPa であった。また、ヤング率は、ab 面、c 面、無配向面で、それぞれ、269 GPa、260 GPa、237 GPa であった。このように、配向ヘマタイトの ab 面、その中でも結晶 c 軸に直交する方向で極めて優れたトライボロジー特性、すなわち、硬く、低摩擦で、磨耗しにくいという特徴を示すことが明らかとなった。

### (3) 電気的特性

純粋なヘマタイト配向体について、直流 4 端子法で電気伝導度を測定したが、室温 ~ 550 では配向方位に依存した優位な差は認められなかった。(図4) 但し、室温付近における測定結果からは、c 軸方向の伝導度がやや低い傾向があるようにも思われる。本研究では、装置の制約上、室温以下の低温測定を行うことができなかったが、低温における伝導度については今後さらに検討する必要があると考えている。

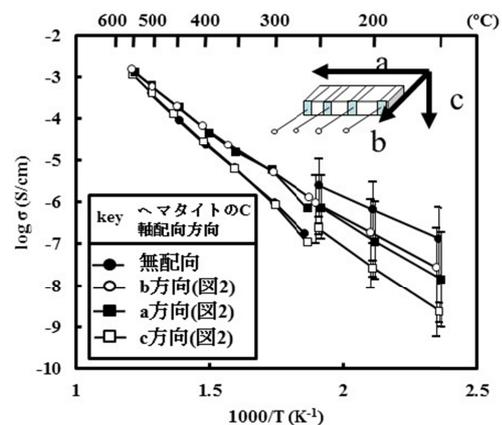


図4 ヘマタイト配向体の電気伝導度

### (4) 光電気化学的特性

光電流は光の照射と無照射時に測定される電流値の差から求めたが、純粋なヘマタイト配向体では、光電流の検出自体ができなかった。そこで、チタンのアルコキッドを用いたゾル-ゲル法でゲーサイト粉にチタニアを修飾し、次いで 2 T の磁場中で固化成形した試料を大気中、1200 で焼成して得られた Ti ドープ配向ヘマタイトについて同様の実験を行った。その結果、ab 面を光電極として用いた場合に光電流が最も高い結果が得られ

た。(図5)しかし、光照射面積や厚さが試料により異なっており、諸条件を考慮すると、

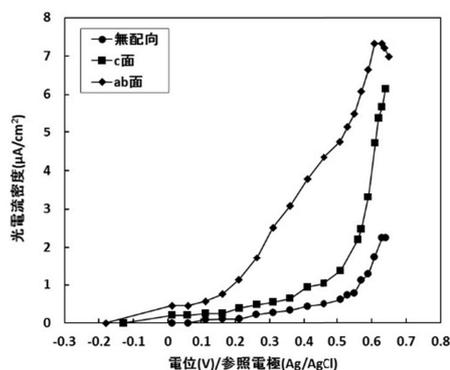


図5 5 wt%Ti 添加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> における光電流と電位の関係

光電極としての作動は確認されたが、配向面により優位な差が認められたとまで結論付けることはできなかった。この点についても今後の検討課題と考えている

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計4件)

打越哲郎, “ゼータ電位と分散・凝集” セラミックス 49 (2014) 296-301 査読無

鈴木達, 打越哲郎, 目義雄 “バルクセラミックスにおける異方性工学の進展と今後の展望” セラミックス 547 (2012) 243-248. 査読無

打越哲郎, 鈴木達, 目義雄 “直流パルス電場を用いた電気泳動堆積プロセスとその特徴” Materials Integration 25 (2012) 34-39. 査読無

T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Orientation control of hematite via transformation of textured goethite prepared by EPD in a strong magnetic field,” key. Eng. Mater. 507 (2012) 227-231. 査読有

〔学会発表〕(計15件)

山崎歩, 石垣隆正, 打越哲郎 “磁場配向プロセスを用いたヘマタイト配向体の作製” 日本セラミックス協会 2014 年年会 2014/03/17-19 慶応大学日吉キャンパス

打越哲郎, 鈴木達, 白幡直人, 目義雄 “強磁場コロイドプロセスと熱処理による酸化鉄配向バルク体の作製と磁気特性評価” 無機マテリアル学会 127 回講演会 2013/11/14-15 置賜文化ホール, 米沢

T. Uchikoshi, “Fabrication of textured lanthanum silicate bulk ceramics by magnetic field-assisted colloidal processing,” The 2013 Composite at Lake Louise Conference 2013/11/03-07 Lake Louise,

Canada.

T. Uchikoshi, “New developments in electrophoretic deposition process,” Materials Science & Technology 2013 2013/10/27-31 Montreal, Canada.

T. Uchikoshi, “New developments in electrophoretic deposition process,” IX International Congress of Ceramics, Glass, and Refractories 2013/10/16-19 Olavarría, Argentina.

打越哲郎, 鈴木達 “EPD 積層法による構造用セラミックスの残留応力制御” 2013/09/04-06 信州大学長野キャンパス

打越哲郎 “液中粒子分散制御によるセラミックス材料の組織制御と新材料への応用” 第 47 回粉体工学に関する討論会 2013/09/03 帝国ホテル大阪

打越哲郎 “セラミックスのコロイドプロセス” 日本セラミックス協会バルクセラミックス研究会 2013/08/27-29 国民宿舎箱根太陽荘

打越哲郎 “環境・エネルギー問題を解決するセラミックス材料のはなし” 2013/07/17 法政大学小金井キャンパス

T. S. Suzuki, T. Uchikoshi, Y. Sakka, “Anisotropic science and technology for ceramics” 1st International Workshop on Nano and Microstructure Design (IWNMD 2012) 2012/12/21, Tsukuba Univ.

打越哲郎, “水系電気泳動堆積プロセスに関する研究” 粉体粉末冶金協会 2012/11/20-22 立命館大学びわこ・くさつキャンパス

T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Characterization of magnetic anisotropy of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by using highly-textured polycrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintered bodies,” International Conference on Traditional and Advanced Ceramics (ICTA2012) 2012/08/22-25 Bangkok, Thailand.

打越哲郎, 鈴木達, 白幡直人, 目義雄 “トポタクチック変態をりよしたヘマタイト配向焼成体の作製と磁気異方性の評価” 無機マテリアル学会 123 回学術講演会 2011/11/17-18 アバンセ (佐賀県立男女共同センター)

T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Orientation control of hematite via transformation of textured goethite prepared by EPD in a strong magnetic field,” 4<sup>th</sup> International Conference of Electrophoretic Deposition 2011/10/02-07 Puerto Vallarta, Mexico.

T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, N. Shirahata, T. Fukata, Y. Sakka, “Fabrication of textured bulk hematite via topotactic transformation of textured goethite,” 12<sup>th</sup> Conference of the European Ceramic Society 2011/06/19-23 Stockholm, Sweden.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.nims.go.jp/fpe/>

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)

独立行政法人物質・材料研究機構・

先端材料プロセスユニット・グループリー  
ダー

研究者番号：90354216

### (2)研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)

独立行政法人物質・材料研究機構・

先端材料プロセスユニット・主席研究員

研究者番号：50267407

### (3)連携研究者

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)

独立行政法人物質・材料研究機構・

先端材料プロセスユニット・ユニット長

研究者番号：00354217

白幡 直人 (SHIRAHATA NAOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点・

MANA 独立研究者

研究者番号：80421428