

均一共沈法による Ce と Fe をドープした ガーネット粉体の作製

川内職業能力開発短期大学校 蟹江 知彦

Synthesis of Ceramic powders for Ce, Fe doped Garnet by Homogeneous Co-precipitation Method

Tomohiko KANIE

要約

磁気光学効果を有する Ce、Fe 置換ガーネットのセラミックス粉体制製を行った。

セラミックス粉末の調製方法における代表的な例として、固相反応を利用した酸化物混合法が挙げられる。この方法は簡便であり且つ特殊な設備を必要としないため、大学等の学生実験から一般企業の試作・量産にまで幅広く利用されている。しかし、この酸化物混合法は液相反応を利用した方法に比べ組成の不均一を生じ易く、また目的とする結晶化温度が高くなることが一般的に知られている。液相反応を利用した粉末の調製方法には共沈法及び均一共沈法などが挙げられるが、本実験では尿素を用いた均一共沈法により Ce、Fe 置換ガーネット ($Y_{3-x}Ce_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$) の粉体制製を行った。

その結果 $x = 0 \sim 0.1$ 、 $y = 0 \sim 1.0$ の組成比において、均一共沈時の溶液温度・合成時間・緩衝剤添加量等を最適化することによりガーネット結晶化温度が 880°C 以下になることが明らかとなった。また作製した粉体を 900°C にて仮焼後、その粒子径を SEM (走査型電子顕微鏡) を用いて測定した結果、約 100 nm 以下の微粒子であることがわかった。

I はじめに

Ce³⁺置換鉄ガーネット (Ce:YIG) は可視～赤外域で大きな磁気光学効果を有する材料として近年報告されたが⁽¹⁾、光吸収が大きいために可視～近赤外域で光アイソレータ用材料として利用することができなかった。また、従来報告されているものは単結晶及び薄膜によるものであり、粉末成形・焼結によって作られる安価で大量生産可能なバルク材については未だ報告されていない。

そこで本研究では YAG に Fe³⁺イオン及び Ce³⁺をドープした、Ce、Fe 置換ガーネット ($Y_{3-x}Ce_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$) のセラミックス粉体制製を行った。

ガーネット微粒子粉体の作製方法には固相反応を利用した酸化物混合法、液相反応を利用した共沈法、均一共沈法⁽²⁾などが挙げられる。酸化物混合法では液相反応を利用した方法に比べ組成の不均一を生じ易く、

またガーネット結晶化温度が比較的高くなる。

これに対して液相反応を利用した共沈法や均一共沈法では、原子オーダーでの各成分の混合が可能のために結晶化温度が低くなることが知られている。しかし、アルカリ源にアンモニア水を用いた共沈法では良好な YAG 微粒子を得ることができない。これは共沈法の場合、局部的に pH が大きく変化するため生成された $Al(OH)_3$ が再溶解し、目的の組成比が得られないためである。今回実験に使用した尿素を用いた均一共沈法では、 $Al(OH)_3$ の再溶解が発生する前に pH の上昇を溶液全体において一様に制御・阻止することが可能なため、目的の組成比に合った沈澱物を得ることができると考えられる。

II 均一共沈法による合成理論

1 均一共沈法⁽³⁾

均一共沈法とは、局部的な沈澱を避けるために適当

な化学反応によって沈澱生成を起こさせる状態を溶液内に均一に生成させる方法である。均一共沈法には表1に表すような種々の方法が知られている。この内、

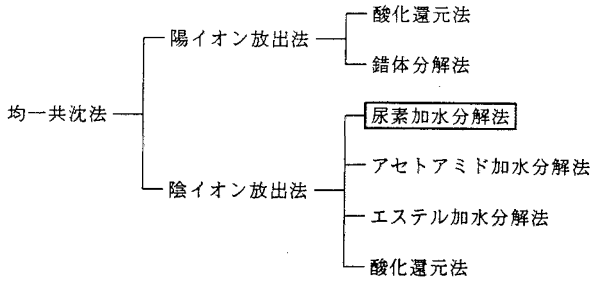
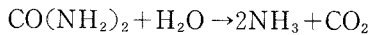


表1 均一共沈法の種類

今回実験に利用したのは尿素加水分解法である。尿素は水によく溶けるとともに加熱によって次のように加水分解し、溶液のpHを変化させる。



加水分解は70℃以上で生じ始め、90℃以上ではかなりの速さで進行する。加熱により加水分解は進行してpHは上昇するが、溶液を室温に冷却すればpHの上昇は停止するので、任意のpHで沈澱反応を行うことができる。このため、両性金属を含む共沈体を作製するには特に優れた方法と言える。

2 沈澱生成反応の条件と問題点

沈澱は溶解度積より高い溶質濃度のとき生成するが、この溶解度は共通イオン、pH、錯化合物の生成や酸化還元反応などによって影響を受ける。多くの沈澱生成プロセスはこれらの因子を巧妙に利用している場合が多いが、特にpHは沈澱の生成に深く関係している。以下に一例として $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_4\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ の共沈体を均一共沈法によって調製する場合の共沈条件及び問題点を述べる。

Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 及び Fe^{3+} はいずれもそれぞれの塩水溶液をアルカリ水によって中和すると、 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ となって沈澱することが知られている。それぞれの溶解度積⁽⁴⁾は

$$[\text{Y}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-22.4}$$

$$[\text{Ce}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-23}$$

$$[\text{Al}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-32.3}$$

$$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1 \times 10^{-38}$$

であるため、これをもとに溶液中の各金属イオン濃度とpHの関係を求めると図1⁽⁵⁾のようになる。ここで

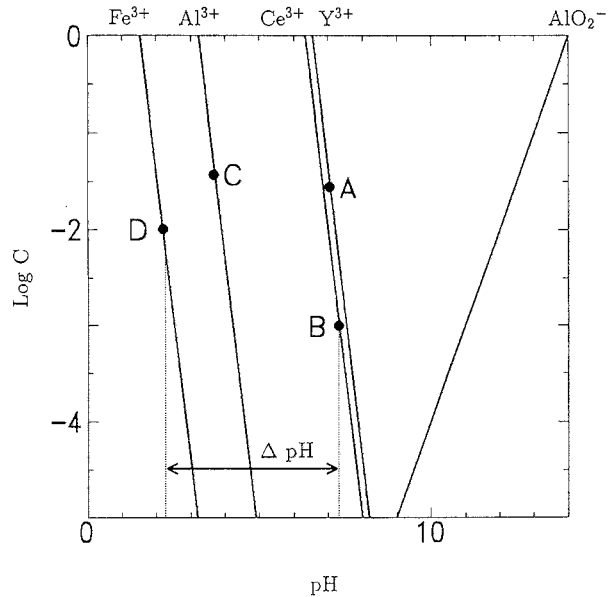
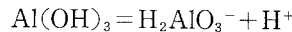


図1 溶液中の Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Y^{3+} 、 AlO_2^- 濃度とpHの関係⁽⁵⁾

注意しなければならない点は、水酸化アルミニウムは両性電解質のためpHをアルカリ側にシフトさせていくと次のように解離を起こすことである。



$$[\text{AlO}_2^-][\text{H}^+] = 1 \times 10^{-13.9}$$

このため均一共沈時にはpHを十分制御する必要がある。

$\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_4\text{Fe}_1\text{O}_{12}$ の沈澱を調製するには、沈澱のY:Ce:Al:Feの比は2.9:0.1:4:1でなければならない。従って YCl_3 0.029 mol/l、 CeCl_3 0.001 mol/l、 AlCl_3 0.040 mol/l及び FeCl_3 0.010 mol/lの混合水溶液1 lから $\text{Y}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Ce}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、及び $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を沈澱させる場合について考えてみると、この混合水溶液の Y^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} の濃度は

$$\text{Log}[\text{Y}^{3+}] = -1.54 \text{ (図1のA点)}$$

$$\text{Log}[\text{Ce}^{3+}] = -3.00 \text{ (図1のB点)}$$

$$\text{Log}[\text{Al}^{3+}] = -1.40 \text{ (図1のC点)}$$

$$\text{Log}[\text{Fe}^{3+}] = -2.00 \text{ (図1のD点)}$$

となる。溶液に尿素を加えて加水分解を行っていくと、溶液のpHがD点(pH=2.4)を越えると $\text{Fe}(\text{OH})_3$ が沈澱を開始し、C点(pH=3.7)では $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈澱を開始する。さらにA点(pH=7)では $\text{Y}(\text{OH})_3$ が、B点(pH=7.3)では $\text{Ce}(\text{OH})_3$ が沈澱を開始する。すなわち、 Fe^{3+} イオンの沈澱と Ce^{3+} イオンの沈澱が生じるpHの差 ΔpH は約4.9となる。

尿素を用いた加水分解による均一共沈の場合、この ΔpH が大きくなればそれぞれのイオンが時間的に

個々に沈澱するため組成が不均一になりやすくなる。従って成分の分離を避け、各イオンの良好な混合を実現するためには、激しい攪拌と伴に沈澱 pH の異なるイオンを見かけ上同時に沈澱させる必要がある。

III 実験方法

図 2 に Ce、Fe 置換ガーネット粉体の作製フローチャートを示す。塩化イットリウム ($0.03-x$ mol/

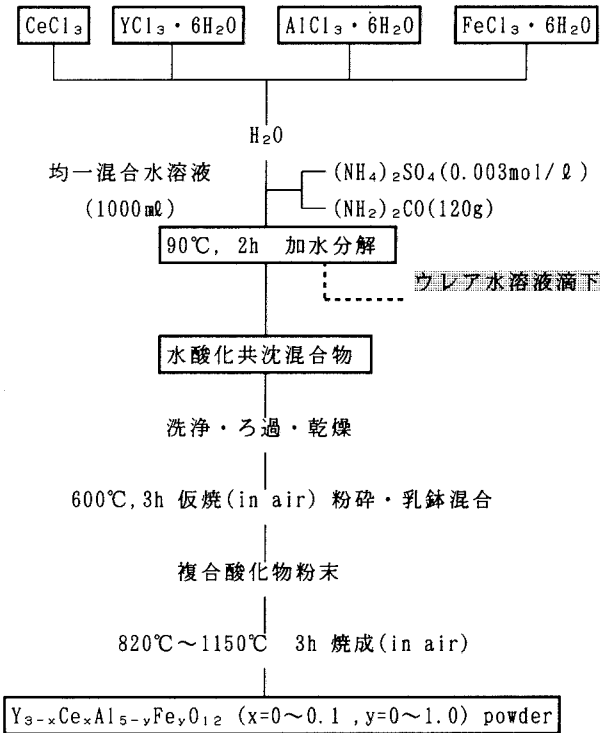


図2 Ce、Fe：ガーネット粉体の作製フローチャート

l)、塩化セリウム (x mol/l)、塩化アルミニウム ($0.05-y$ mol/l)、塩化第2鉄 (y mol/l) を蒸留水に溶解し、これに尿素 (120 g) 及び硫酸アンモニウム ($0.003\sim 0.030$ mol/l) を加え、攪拌を行い1000 ml の均一混合水溶液を用意する。ここで $x = 0\sim 0.001$ 、 $y = 0\sim 0.01$ である。

この均一混合水溶液を70°C以上で数時間加熱することにより共沈体を得ることができるが、各沈澱物を均一に混合するためには急速な溶液 pH 調整等の工夫が必要となる。そのためには加水分解時の溶液温度・共沈時間・緩衝剤の添加量などを最適化する必要がある。予備実験により最適化した均一共沈時における溶液の温度上昇特性を図3に示す。今回の実験ではこの温度上昇特性をもとに90°C、2時間で合成を行った。

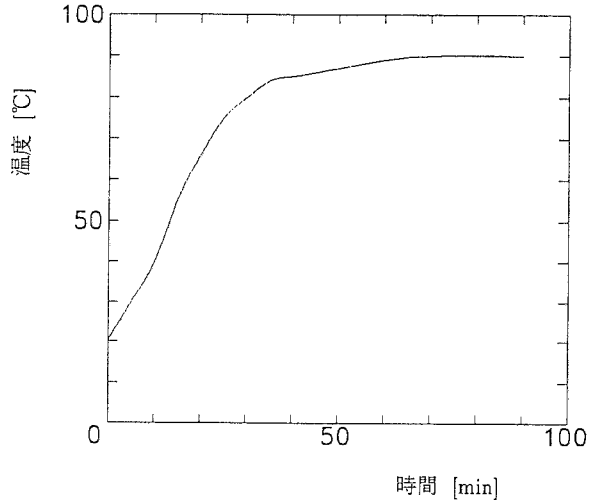


図3 溶液の温度上昇特性

また、尿素を投入した混合水溶液は温度上昇に伴う加水分解によって溶液 pH がアルカリ側にシフトするが、尿素の残量減少に従いシフトする速度は遅くなり、ある pH で飽和する。Ce、Fe 置換ガーネットの各イオンを完全に水酸化物として沈澱させるには、1000 ml の均一混合水溶液の pH を 8.5 程度にする必要がある、そのためには初期の投入尿素が120 g では不十分である。今回の実験では、60 g の尿素を500 ml の蒸留水に溶解させたウレア水溶液を均一混合水溶液が常に1000 ml の状態に保たれるように約2時間滴下し、pH 調整に対して工夫をこらした。

緩衝剤についても最適化の検討を行った。緩衝剤として本実験では $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を使用したが、この添加量を調整することにより沈澱物の状態を錯体状のかさ高の沈澱から、サラサラとしたかさ低の沈澱まで任意の状態に変化させることが可能となる。さらに各イオンの沈澱開始 pH についても変化させることができる。今回の実験ではこの添加剤の量を $0.003\sim 0.030$ mol/l の範囲で変化させ検討を行った。

IV 実験結果及び考察

1. 硫酸アンモニウムの影響

図4に $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 添加量を変化させた場合の $\text{Y}_{2.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Al}_{4.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{12}$ (焼成温度1000°C) の XRD 測定結果を示す。この結果から単相ガーネットを得るには、硫酸アンモニウムの添加量を0.003 mol/l にすることがわかる。なお、添加量がより少ない場合のデータはここには示していないが、このような場合に沈澱物を得るには長時間の共沈作業が必要となることが判明した。また、沈澱物の状態は極めてかさ高とな

るため、ろ過が通常の方法では不可能となることもわかった。同様に $Y_{2.9}Ce_{0.1}Al_{5-y}Fe_yO_{12}$ において、鉄の置換量が $y=0.1\sim 1.0$ の場合は硫酸アンモニウムの添加量を 0.003 mol/l に、また $y=0$ の場合は 0.006 mol/l にすると焼成温度 1000°C で単相ガーネットが得られることを確認した。

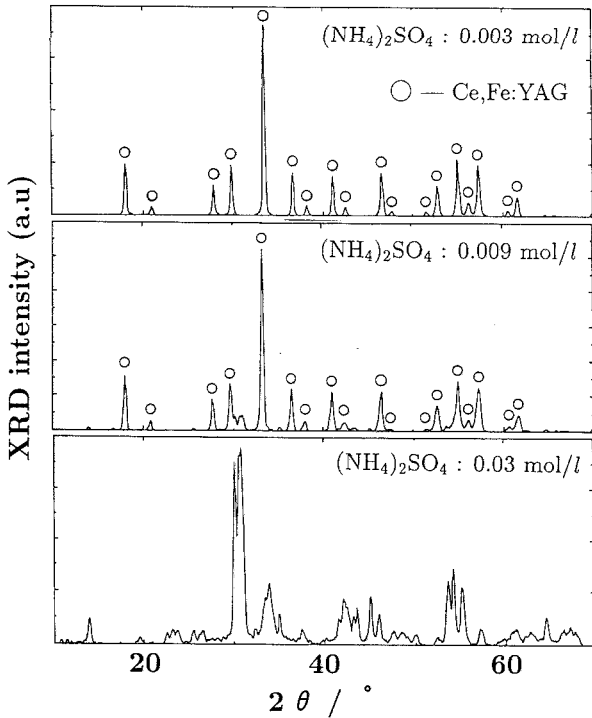


図4 硫酸アンモニウム添加量を変化させた場合のX線回折スペクトル

なお、作製した粉体試料の外観色はCe:YAGの場合は黄色を呈しているが、Ce、Fe:YAGの場合は鉄イオンの置換量の増大に伴って灰色が混ざった暗い黄緑色に変化することが観察された。

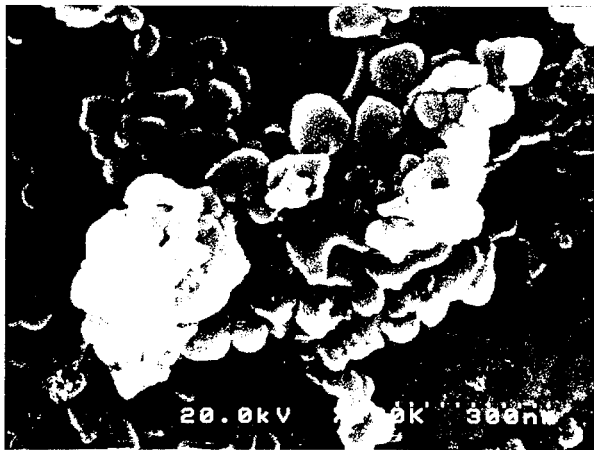


図5 均一共沈法で作製されたガーネット粉体のSEM写真

2. 均一共沈法によって得られた粉体のSEM観察

均一共沈法によって得られたガーネット沈澱物を洗浄・乾燥後、 900°C で仮焼した場合の粉体SEM像を図5に示す。この写真から 900°C で仮焼したガーネット粉体は、その粉体粒子径が約 100 nm 以下の微粒子であることがわかった。

3. X線回折

$Y_{2.9}Ce_{0.1}Al_{5-y}Fe_yO_{12}$ ($y=0\sim 1.0$) 試料のエクステンション回折スペクトルにおよぼす焼成温度Ta ($820\sim 1150^\circ\text{C}$) の影響について図6に示す。

Ta = 820°C の時には $y=0.5$ で非常に弱い単相ガーネットのピークが現れることがわかる。しかし $y=0, 0.1, 0.3, 1.0$ ではアモルファスの状態である。Ta が 840°C に上昇すると、 $y=0.3, 1.0$ では弱いガーネットの回折ピークが現れるが、依然として $y=0, 0.1$ ではアモルファスである。さらに Ta が 880°C に上昇すると、 $y=0\sim 1.0$ のすべてにおいて比較的強い単相ガーネットのピークが現れることがわかる。

ここで注目すべき点は、 $y=0\sim 1.0$ のいずれにおいても焼成温度の上昇に伴いアモルファスの状態から直接単相ガーネットが生成するという点である。混合状態のあまり良好でない共沈法などによって作製された場合は、アモルファスの状態から一度他の複合酸化物相を経て、その後目的のガーネット単相が得られる場合が多い。しかし今回の実験ではそのような複合酸化物相は生成せず、直接単相ガーネットが生成している。これは実験に用いた均一共沈法によって比較的均一な原料混合が行われたことを裏付けている。

Ta が 1000°C に上昇すると、各ガーネットのX線回折ピーク強度はさらに強くなるが、 1150°C まで上昇すると $2\theta=28.6^\circ$ の角度に CeO_2 のピークが現れ始める。これに伴い粉体試料の色が黄色から次第に白色に変化していくことが実験により確認された。これは、Ceイオンは元来3価に対して4価が安定で、空気中ではより安定な CeO_2 を形成し易いことに起因すると思われる。

しかし、 1150°C からさらに焼成温度を上昇し 1500°C 以上になると、 CeO_2 は再び固相反応によりガーネット結晶中に取り込まれ、 CeO_2 のXRDピークが消去することが確認された。これに伴い粉体の色も、白から再び黄色に変化した。

なお、Ce:YAG において Al^{3+} イオンの一部を Fe^{3+} イオンに置換していくとガーネット生成温度は低下していくが Fe^{3+} イオンの置換量がある一定値 ($y=1.0$)

を越えると、逆にガーネット生成温度は高くなっていくことが今回の実験により明らかとなった。この理由は鉄イオンの融点効果ならびに ΔpH の影響によるものと考えられる。

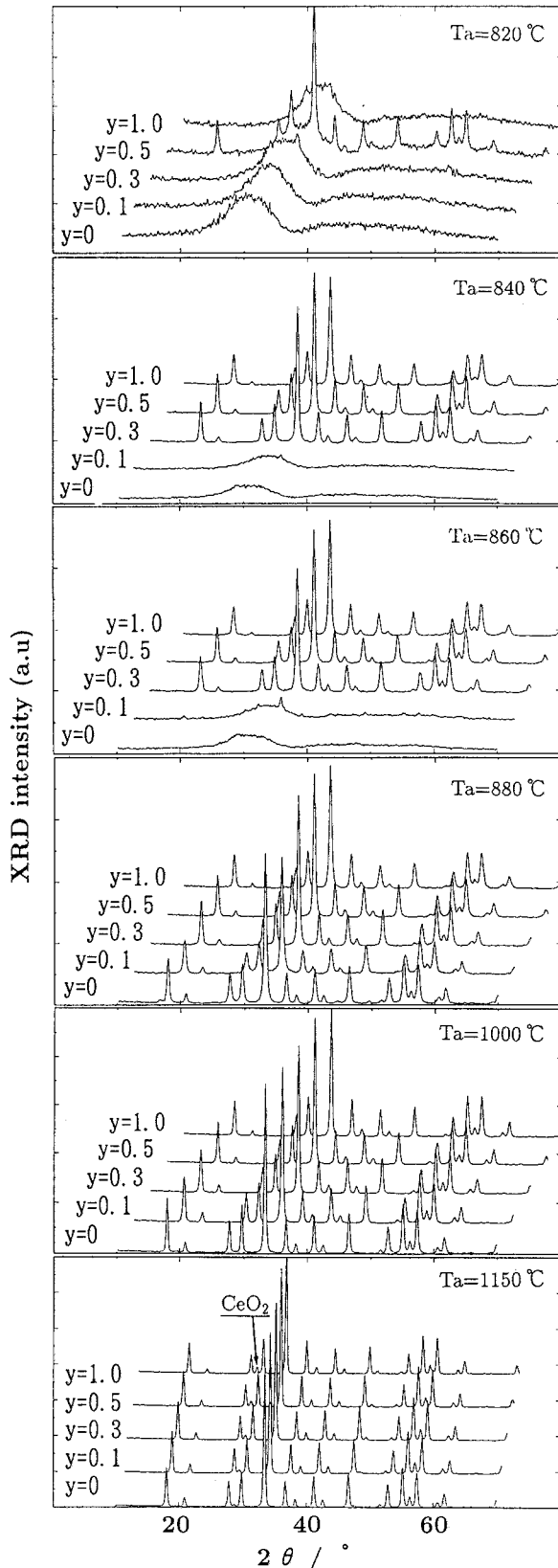


図6 XRD パターンの焼成温度 (Ta) 依存性

4. 組成分析

均一共沈法により得られたガーネットは、共沈時のpH調整の具合によって組成の局所的不均一および組成比の変化が生じる可能性がある。これらを検討するために組成分析装置 (EDX) を用い、作製した試料の任意の数箇所について分析を行った。組成が $Y_{2.9}Ce_{0.1}Al_{4.5}Fe_{0.5}O_{12}$ になるように共沈作業を行い、その後1000°C 3時間仮焼した後に組成分析した結果を図7に示す。

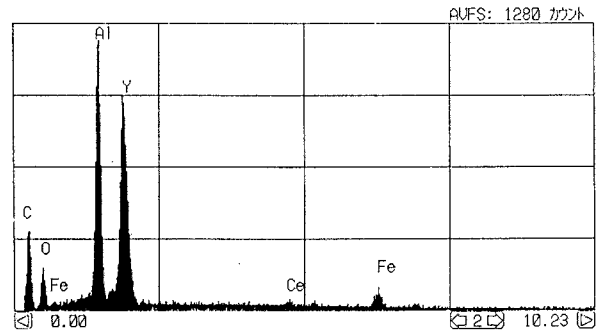


図7 EDXによる組成分析の一例

その結果 $Y_{2.91}Ce_{0.09}Al_{4.5}Fe_{0.5}O_{12}$ とほぼ初期設定値に等しい組成比が得られていたことが判明した。また同様にその他の数箇所でも分析を行った結果、いずれもほぼ等しい測定結果が得られた。以上により本均一共沈法で得られたガーネット粉体は場所的に濃度が一定、かつ目的の組成比にほぼ等しい組成比が得られていることがわかった。

V まとめ

本研究では均一共沈法を用いてCe、Fe置換ガーネットの粉体作製を行ったが、以下に得られた結果についてまとめる。

(1) 本実験方法によって得られた $Y_{3-x}Ce_xAl_{5-y}Fe_yO_{12}$ は、 $x = 0 \sim 0.1$ 、 $y = 0 \sim 1.0$ の範囲では、通常の固相反応法に比べて焼成温度880°C以下(空气中3h)の低い温度で単相にて結晶化することを明らかにした。

(2) Ce^{3+} イオンは880°C~1050°C付近において一旦ガーネット中に取り込まれるが、1050°C以上では CeO_2 として偏析し、さらに1500°C以上になると、再びガーネット中に取り込まれるという興味深い挙動を示した。

(3) 鉄イオンの置換量増加に伴いガーネット結晶化温度は低下するが、ある一定量を越えると ΔpH の影

響を受け逆に高くなることが明かとなった。

(4) 作製されたガーネット粉体(900℃仮焼)の粒径は約100 nm以下であり、極めて微細な粒子であることがわかった。

謝辞

本研究をまとめるに当たって、多大な御助言をいただきました北陸先端科学技術大学院大学 材料科学研究科の五味学助教授に深く感謝いたします。

参考文献

- (1) M. Gomi and M. Abe: Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 150, 121 (1989)
- (2) M. Sekita, H. Haneda, T. Yanagitani and S. Shirasaki: J. Appl. Phys., 67 (1), 1 (1990)
- (3) ニューケラス編集委員会編: セラミックス微粉末技術、p. 10、(1994)
- (4) 日本化学会編: 化学便覧—基礎編 3—、p. 800、(1975)
- (5) 日本セラミックス協会編: セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形—、p. 26、(1992)