

チタンとコバルトの腐食反応を用いた CoTiO_3 の合成

寺本 勝輝*・佐々木 大地**・世利 修美**

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 66, No. 10 (2016), 527-530

© 2016 The Japan Institute of Light Metals

Preparation of CoTiO_3 by corrosion reactions of titanium and cobalt

Masaki TERAMOTO*, Daichi SASAKI** and Osami SERI**

Attempt has been made to obtain cobalt titanate (CoTiO_3) by application of the corrosion synthesis. Solution with cobalt ions which has been obtained by dissolution of metallic cobalt in a mixture of hydrogen peroxide and citric acid solution was poured into the prepared solution with peroxotitanate ions which has been obtained by dissolution of metallic titanium in a mixture of hydrogen peroxide, ammonia and citric acid solutions. When the mixed solution above has been well-stirred and dried for a period 86.4 ks at a temperature of 373 K, then greenish oxide powder was obtained. The powder was calcinated for the period of 3.6 ks at temperatures of 873 K, 1073 K, 1273 K, and 1473 K. The calcinated powder was investigated by the XRD analysis and then identified as CoTiO_3 .

(Received February 10, 2016 Accepted July 12, 2016)

Keywords: CoTiO_3 , corrosion synthesis, titanium, cobalt, dissolution

1. 緒 言

コバルト (Co) とチタン (Ti) からなるチタン酸コバルトには CoTiO_3 (イルメナイト型構造), CoTi_2O_5 (擬ブルッカイト型構造), Co_2TiO_4 (逆スピネル型構造) 等の組成を持った複酸化物が存在する。なかでも CoTiO_3 は強誘電性を有しており, 電池の正極材料などの電子部品として多用されている^{1), 2)}。また, CoTiO_3 は化学的安定性と独特な緑色を有していることから化粧品や塗料などの無機緑色系顔料としても使用されている^{3), 4)}。

CoTiO_3 の作製方法の一つとして固相法が挙げられる。例えば酸化チタンと炭酸コバルト, あるいは酸化コバルトを1503 Kで混合・加熱することにより得られている⁵⁾。一般的に固相法による複酸化物の作製は大量生産に好適というメリットがある一方, 高温による焼成や粉碎時の不純物の混入, 粒子の均一性に乏しいことがデメリットとして挙げられる。

新しい無機合成法の一つとして著者らは腐食合成法 (corrosion synthesis) を提案している。この手法を用いて, 例えば, CuWO_4 や NiTiO_3 等の作製を報告した^{6), 7)}。腐食合成法は原料由来を除いて系外からの不純物の混入が少ないため, 比較的高純度の複酸化物が得られる。また得られた粒子は均一かつ微細であるという特長を有する場合が多い。しかし, すべての複酸化物の合成に腐食合成法が適用可能となるわけではなく, 腐食合成法の特長を生かした金属種と溶液種の組み合わせの選定が腐食合成法の成否を決定する。本研究

では腐食合成法を CoTiO_3 の合成に適用し, 良好な結果を得た。腐食合成法に関するデータの蓄積と整備の一環として得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材はすべて市販のものを用いた。金属原料としてチタン粉末 (325 mesh, 99.3 mass%Ti, ニラコ(株)) およびコバルト粉末 (45 μm , 99.5 mass%Co, 和光純薬工業(株)) を使用した。腐食環境には過酸化水素水 (30 mass% H_2O_2 , 和光純薬工業(株), 以下 H_2O_2 と略記する), アンモニア水 (25 mass% NH_3 , 和光純薬工業(株), 以下 NH_3 と略記する), クエン酸 (99.5 mass% $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 和光純薬工業(株), 以下cit.と略記する) を用いた。

2.2 作製方法

CoTiO_3 の作製手順をFig. 1に示す。まず H_2O_2 (50 ml)+ NH_3 (10 ml)+cit. (1.0 g) の混合溶液を作製し, その中にTi (0.25 g) を投入した。ほぼ3.6 ksでTiは完全に溶解し, 溶液は黄色透明に変化した^{8), 9)}。一方 H_2O_2 (50 ml)+cit. (1.0 g) の混合溶液中にはCo (0.30 g) を投入しCoが溶解している溶液を準備した。Coは約7.2 ksで完全に溶解し, その溶液は不透明な暗赤紫色に変化した。Coを溶解させた暗赤紫色の溶液に黄色溶液を滴下すると, 溶液は暗緑色不透明へと直ちに变化した。このとき溶液が沸騰するので冷却しながら少量ずつ滴下し, 攪拌混合した。完全に混合した後, 残留 H_2O_2 を分解除去するため溶液を加熱した。 H_2O_2 残留の有無を確認するためにはヨウ化カリウムでんぶん紙を用いた。 H_2O_2

*室蘭工業大学工学部 機械航空創造系学科 学部学生 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町27-1) [現在: 株式会社IHIスター] Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585) [Present: IHI STAR Machinery Corporation]

**室蘭工業大学 大学院 もの創造系領域 (室蘭市) College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido) E-mail: daichi@mmm.muroran-it.ac.jp

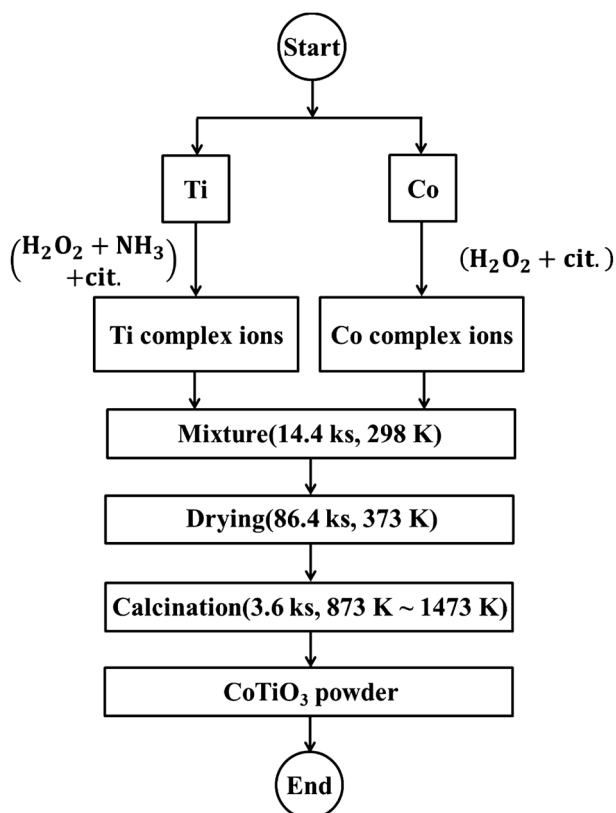


Fig. 1 Flowchart of synthesis of CoTiO_3 .

残留がないことを確認後その溶液を恒温器で乾燥 (373 K, 86.4ks) させた。得られた粉末をめのう乳鉢で180s間粉碎し、電気炉にて焼成 (焼成温度: 873 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K, 焼成時間: 3.6ks) した。

2.3 評価方法

焼成後得られた粉末をX線回折 (X-ray diffraction, 以下XRDと略す) による解析, 粒度分布測定, 走査型電子顕微鏡 (Scanning electron microscope, 以下SEMと略す) 観察により評価した。XRD解析には卓上粉末解析装置 (株式会社リガク製, MiniFlexII), 粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装機製, MT3000), SEM観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製, JSM-6610LA) を用いた。

3. 実験結果

3.1 XRD解析

得られた粉末のX線プロファイルを求めた。Fig. 2に各焼成温度 (873 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K) での結果を示す。結晶性の物質の存在を示すピークが各温度とも観察された。しかし873 Kの粉末だけは不純物の混在が観察された。すなわち CoTiO_3 のピークに加え, $2\theta=27.3^\circ$, および $2\theta=31.3^\circ, 36.9^\circ, 44.7^\circ, 59.4^\circ, 65.2^\circ$ にピークが出現した。それらは TiO_2 および Co_3O_4 に対応したものであった。一方, 1073 K, 1273 K, 1473 K の粉末には回折角 $2\theta=23.9^\circ, 32.8^\circ, 35.4^\circ, 40.5^\circ, 49.0^\circ, 53.5^\circ, 56.8^\circ, 61.9^\circ, 63.6^\circ, 68.8^\circ, 70.9^\circ, 74.9^\circ$ にピークが現れた。それらの格子定数は $a=0.50662\text{ nm}$, $b=0.50662\text{ nm}$, $c=1.39180\text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ であり, CoTiO_3 と同定された。腐食合成法で合成された物質を1073 K以上, 3.6ksで焼成すると CoTiO_3 が得られることがわかった。

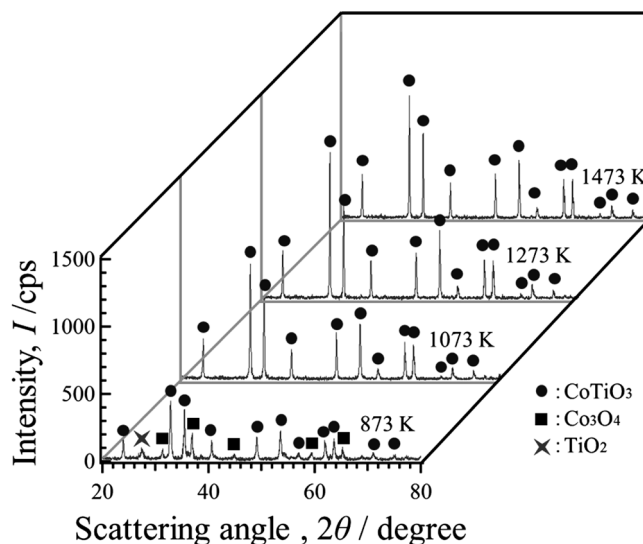


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of powders which were calcinated at various temperatures.

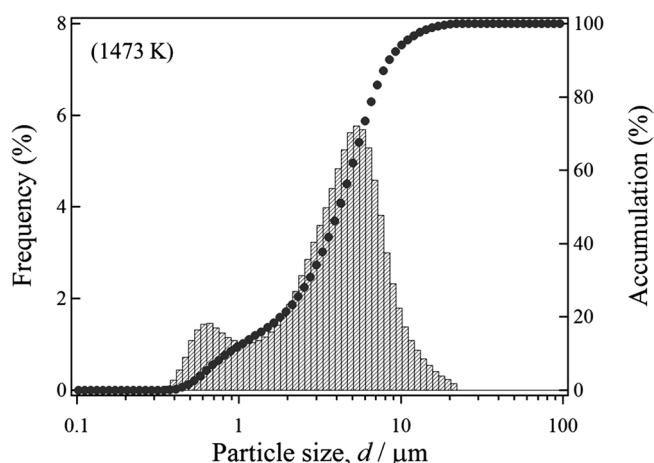


Fig. 3 Particle size distribution of CoTiO_3 powders which were calcinated at 1473 K for 3.6 ks.

3.2 粒度分布

1473 Kで3.6ks間焼成した CoTiO_3 粉末の粒度分布を測定した。得られた結果を Fig. 3 に示す。粒子径は約 $0.37\sim 22\ \mu\text{m}$ に収まった。累積分布から得られた粒子の中央値は約 $4.2\ \mu\text{m}$ であった。本分布で特徴的なことは1つの山を持つ分布ではなく, 2つの山を持つ分布形態を示したことであった。すなわち粒径 $0.6\ \mu\text{m}$ の小さいピークと $5\ \mu\text{m}$ 辺りの大きなピークが存在した。それらは互いに対数正規分布が重なった形を示した。

3.3 SEM観察

3.2節と同じ焼成条件で得られた CoTiO_3 粉末の表面観察を行った。SEM写真を Fig. 4(a), (b) に示す。Fig. 4(b) は Fig. 4(a) の一部を拡大したものである。Fig. 4(a) より粒径 $10\ \mu\text{m}$ 前後, Fig. 4(b) より粒径 $1\ \mu\text{m}$ 前後の粒子が確認でき, 3.2節の粒度分布測定結果で得られた2つのピークを裏づける粒子群が観察された。また Fig. 4(b) からは $1\ \mu\text{m}$ 前後の大きさの粒子 (1次粒子, 第1のピークに対応) が凝集して, 数 μm の粒子 (2次粒子, 第2のピークに対応) を形成していることがわかった。粒子形状は球形ではなく角張った形状の

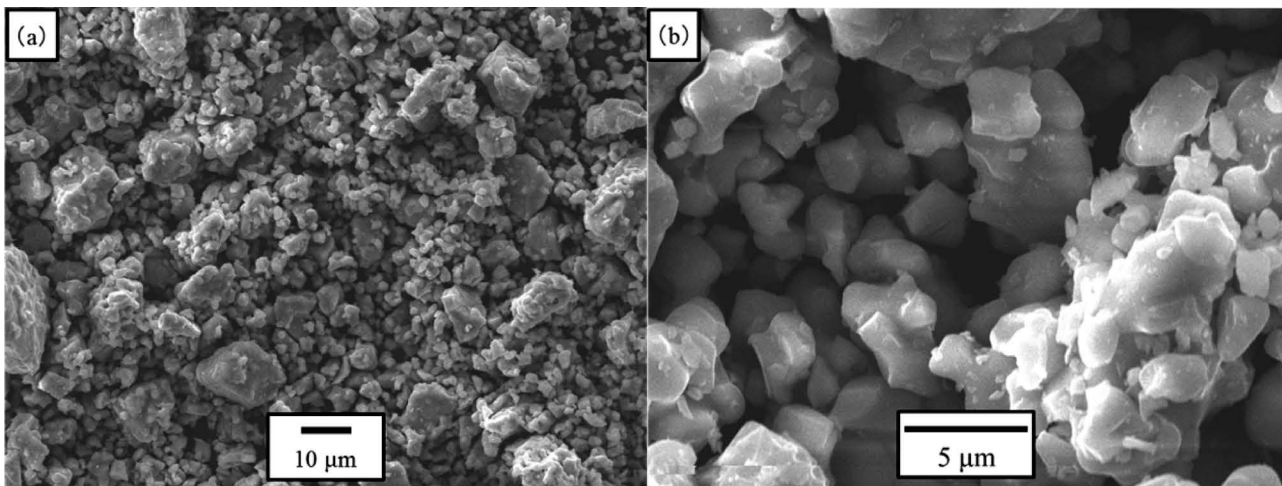


Fig. 4 SEM observations of powders which were calcinated at 1473 K for 3.6 ks. (a) overview, (b) detail.

ものが多く観察された。

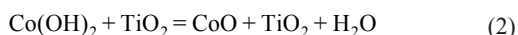
4. 考 察

4.1 CoTiO₃の作製の方針

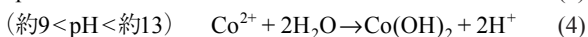
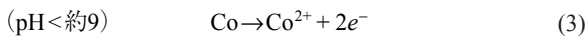
腐食合成法を用いてイルメナイト系複酸化物 CoTiO₃ を作製するにあたり、構成金属 Co, Ti の溶解特性をまず知る必要がある。腐食合成法を用いて CoTiO₃ を作製する場合、複酸化物を各々の酸化物に分解して考える。すなわち CoTiO₃ は下式のように CoO と TiO₂ の酸化物の化合物として取り扱うことができる。



さらに CoO と TiO₂ を水酸化物および酸化物経由で得るとすると



のように Co を Co(OH)₂ へ、Ti を TiO₂ へと酸化させ、それらを混合する必要がある。Co と Ti の電位-pH 図を重ね合わせたものを Fig. 5 に示す。Co の場合、水環境下 (pH < 約 9) で Co²⁺ として溶解し、その後 pH を上げた (pH < 約 13) とすれば Co(OH)₂ を得ることができる。すなわち



を利用することによって Co(OH)₂ は得られることがわかる。酸性溶媒には塩酸等の無機酸が挙げられるが、溶解後には塩化物イオンを除去する必要があるため、本研究では加熱により CO₂ 等に分解されるクエン酸を用いた。

一方、Ti の場合はすべての pH 領域で TiO₂ が安定であり、pH を変化させても水環境下では溶解しないことが Fig. 5 よりわかる。すなわち耐食材料と言われている Ti を溶解させるには水環境ではなく特殊な溶液環境が必要であることがわかる。

NH₃ 等で塩基性に調整した H₂O₂ 中において、Ti はペルオキシチタン錯体 [Ti(OH)₃O₂]⁻ として溶けることが垣花らによって提示されている^{10), 11)}。その反応は

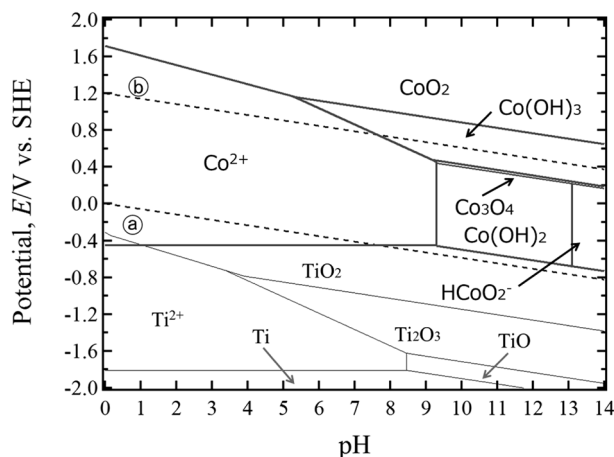
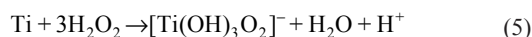
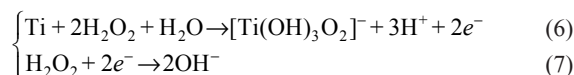


Fig. 5 Superimpositions of potential-pH diagrams of titanium and cobalt (activity: 10⁻⁶, 298 K, 1 atm).

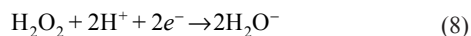


である。上式を分割して、アノード半反応、カソード半反応はそれぞれ下式



となる。つまりアノード反応は金属 Ti からペルオキシチタン錯体への酸化反応であり、カソード半反応は過酸化水素の還元反応となる。また生成されるペルオキシチタン錯体は不安定であり、時間の経過とともに変化し黄色透明溶液中に白い沈殿、あるいは溶液自体のゲル化が進む。この経時変化を防ぐ方法としてクエン酸を添加する手法が報告されている¹²⁾。つまり、ペルオキシチタン錯体の安定化のためにクエン酸を添加した。

H₂O₂ の分解反応は水と酸素しか生成しない反応であるため環境に優しく、H₂O₂ の使用は腐食合成法にとっても好適である。さらに Co のアノード反応 (式 (3)) のカソード源として用いれば、クエン酸とともに溶媒種の統一といった観点からも好適である。式 (3) は酸性雰囲気下で起こる反応であるため、酸性雰囲気下の H₂O₂ のカソード反応は



となる。式量電極電位, $E^\ominus=1.76\text{V vs. SHE}$ を示す上式のカソード反応は強力に式(3)のアノード反応を進めることができるものと考えられる。

以上よりCoは酸性溶液, Tiは $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3$ 混合溶液にて溶解することが示された。

4.2 本法による CoTiO_3 作製の特長と欠点

本法は液相法の一つとして分類され液相法の特長がほぼ当てはまる¹³⁾が, 初めの段階で金属を腐食溶解させイオンにする必要がある。今回の場合, TiとCoを $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3+\text{cit}$.あるいは $\text{H}_2\text{O}_2+\text{cit}$.混合溶液中にてそれぞれ腐食溶解させ, それら溶液同士を混合する作製方法である。基溶媒を H_2O_2 と統一し, また乾燥や焼成時に気化あるいは焼失する NH_3 と cit .を用いたため, その後のデカンテーションや水洗等の後処理プロセスが不要となった。腐食合成法の適用としての CoTiO_3 作製の長所と短所としては CaTiO_3 や MgAl_2O_4 の作製とほぼ共通であるが^{7)~9)}, CoTiO_3 の場合では下記が挙げられる。

(長所)

1) TiとCoの溶解では自然腐食反応を利用するため, 外部から加えるエネルギーはほとんど不要となる。

2) 原料や薬品以外からの不純物の混入がないため, 不純物の少ない CoTiO_3 が期待できる。

3) 液相同士でしかも溶解直後の混合により, 均一かつ微細な粒子が得られやすい。

(短所)

1) 溶液混合時には沸騰を生じる危険があり, 例えば溶液

を冷却しつつ滴下するため時間がかかる。

2) 沸騰した場合 TiO_2 溶液の析出化が優先進行し, 均一混合が困難になる場合がある。

5. 結 言

金属Tiを $\text{H}_2\text{O}_2+\text{NH}_3+\text{cit}$.の混合溶液, 金属Coを $\text{H}_2\text{O}_2+\text{cit}$.の混合溶液にてそれぞれ溶解させた後に混合し, 乾燥, 焼成にて CoTiO_3 合成を試みた。1473Kで3.6ksの焼成により中央値約 $4.2\mu\text{m}$ の CoTiO_3 粉末が得られた。TiとCoの溶解反応の考察ならびに CoTiO_3 の合成過程にて明らかとなった腐食合成法による CoTiO_3 の作製と特徴をまとめた。

参 考 文 献

- 1) Japanese Patent (A): H9-139201.
- 2) Japanese Patent (A): H18-73718.
- 3) Japanese Patent (A): H8-67610.
- 4) Japanese Patent (A): H10-46210.
- 5) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 中里州男, 藤田一巳: 工業化学雑誌, **67** (1964), 1502-1509.
- 6) 鈴木菜々, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **62** (2015), 152-157.
- 7) 世利修美, 佐々木大地, 鈴木哲弘: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 319-324.
- 8) 世利修美, 箕島 創: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 126-129.
- 9) 世利修美, 箕島 創: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 513-516.
- 10) M. Kobayashi, V. Petrykin, K. Tomita and M. Kakihana: J. Ceram. Soc. Jpn., **116** (2008), 578-583.
- 11) M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita and V. Petrykin: Bull. Chem. Soc. Jpn., **83** (2010), 1285-1308.
- 12) M. Kakihana, M. Tada, M. Shiro, V. Petrykin, M. Osada and Y. Nakamura: Inorg. Chem., **40** (2001), 891-894.
- 13) 日本化学会編: 第4版実験化学講座16, 無機化合物, 丸善, (1993), 41-59.