



腐食合成法に関する基礎的研究

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2014-06-26 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 佐々木, 大地 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.15118/00005111

平成 25 年度 博士学位論文

腐食合成法に関する基礎的研究

Fundamental Study on Corrosion Synthesis

2014 年 3 月

室蘭工業大学大学院 工学研究科

博士後期課程 生産情報システム工学専攻

機械材料研究室

佐々木 大地

目次

第1章 序 論

1.1 機能性材料の現状	3
1.2 従来の合成法とその問題点	4
1.3 腐食と合成	5
1.4 腐食合成法の位置づけと研究の目的	6
第1章 参考文献	8

第2章 本 論

2.1 腐食合成法の原理	9
2.1.1 腐食合成の考え方	9
2.1.2 一般的な金属アルコキシドの合成	12
2.1.3 金属の腐食反応と金属アルコキシドの生成	13
2.2 腐食合成法の方法と手順	15
2.2.1 合成する複酸化物および出発原料の選択と決定	16
2.2.1.1 目標である複酸化物の決定	16
2.2.1.2 金属の酸化皮膜抵抗	16
2.2.1.3 電位-pH 図	17
2.2.1.4 腐食溶液	19
2.2.2 混合	23
2.2.3 加水分解と pH 調整	24
2.2.4 乾燥と焼成	26
2.2.5 測定評価	26
2.3 腐食合成法の適用例	27
2.3.1 スピネルの作製	27
2.3.2 コーディエライトの作製	37
2.3.3 コバルトスピネルの作製	44
2.3.4 亜鉛スピネルの作製	52
2.3.5 ニッケルスピネルの作製	60
2.3.6 マンガンスピネルの作製	70
2.3.7 チタン系複酸化物の作製	79
2.3.8 アルミン酸リチウムの作製	92

2.4 腐食合成法の特徴	100
2.4.1 腐食合成法の長所と短所	100
2.4.2 腐食合成法における腐食防食学の適応性	102
第2章 参考文献	104
第3章 総括	
3.1 腐食合成法のまとめ	110
3.2 腐食合成法の今後の展開	112
付録	113
謝辞	119

第1章 序論

1.1 機能性材料の現状

近年の機械産業，エネルギーや情報といった工業社会における発展が目覚ましい。それらの発展は，より多特性かつ高機能を有する材料を求める需要と，それに応じた技術研究の開発という供給により成し遂げられてきた。最近では特に携帯電話，iPhone，パソコン等の端末に代表される小型化，軽量化，多機能化のスピードは飛躍的であり，それらは本体の素材開発，電子基板の小型化，タッチパネル技術といった進歩の賜物といえる。

材料は大きく有機材料と無機材料とに分けられる。中でもセラミックスと呼ばれる無機材料は化学的・物理的安定性に加え扱いが容易であるという点から，コンクリートなどの建築材料からプリンター印刷のインク，果ては電池材料に至るまで幅広い用途に用いられ，我々が日常生活を送る上でなくてはならない材料となっている。例えばセラミックス無機材料のうちシンプルな組成のものでは酸化アルミニウム Al_2O_3 や酸化チタン TiO_2 等の単一酸化物がある。機械的特性，耐熱性，耐食性，電気絶縁性に優れる Al_2O_3 は炉材や IC 回路基板，研磨剤，触媒担体等の工業分野ばかりでなく，医療品原料としても用いられている^{1,2)}。また TiO_2 は結晶構造により性能が異なるが，化学的に安定で紫外線吸収効果や半導体性を有しており，化粧品や光触媒，電極材料として注目されている¹⁾。

小型化や高性能化の要求にはこれら酸化物の微細化・高純度化が進められるが，単一酸化物では対応しきれない機能の要求には二元系複酸化物や三元系複合酸化物といった多成分材料を用いた対応が検討されている。これらセラミックスは成分や形態上の自由度が高いため，金属の組み合わせや構造の種類は多数存在する。その中から要求に適した機能を有するセラミックス材料を用いるため複酸化物の応用範囲は広い。例えばリチウム Li とコバルト Co を組み合わせた LiCoO_2 はリチウムイオン電池の正極に用いられ，軽量かつ大容量であることからリチウム電池の主流となっている。また熱エネルギーを電気エネルギーに変換する熱電材料においては，特に熱安定性に優れる複酸化物の熱電素子の利用が活発であり， $\text{Zn}_{0.98}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ や NaCoO_4 などが挙げられる²⁾。

このように機能性材料として複酸化物が広く普及してきているが、高性能化・小型化という要求に応えるため、微細化・高純度化に加えて組成の均一化が重要となる。すなわち製品に使用される原料の段階、いわば粉体の段階において成分同士が均一に混合していることが重要となる。

1.2 従来の合成法とその問題点

かつて複酸化物は天然鉱石として得られ、陶磁器やレンガなどに利用されてきた。しかしながら近年複酸化物の機能性が注目され、天然では得られない高純度かつ微粉末なものが必要とされているため、人工的に複酸化物粉末を合成する手法が研究されている。大まかにそれら合成法は、固相法、液相法、気相法と3つに分けられる^{3,4)}。固相法は粉体原料を混合し固体の化学反応を利用する方法、液相法は溶液中に存在する金属イオン同士を混合する方法、気相法は金属化合物の蒸気の化学反応や原料を高温で気化することで合成する方法である。

一般的に手法が単純であり、原料以外の添加物がほとんどない固相反応法が用いられている⁵⁾。この方法は、異なる金属の酸化物粉末を混合し高温下にて反応させ目的の粉末を得るという方法である。しかし液相・気相法と比べて①高温を要すること、②固体同士の接触界面部より反応が進むため出発原料が大きいと組成が均一になり難いこと、③生成粒子径が大きいこと、④粉砕時にボールミル等を使用するがその際のコンタミネーションが危惧されること、といった欠点がある。そのため、比較的低温で合成可能なこと、および気相法よりも組成の制御が容易であることから、液相法の研究が多く行われている。中でもゾルゲル法⁶⁾（アルコキシド法）は、前駆体（ゾルまたはゲル）生成、およびそれらを焼成して酸化物を得るために必要な温度が低く、微細で高純度かつ組成が均一な粒子が作製でき、複合化が容易である、というメリットがある。ゾルゲル法の出発原料として反応性が良い金属アルコキシドが広く使われている^{1,5)}。具体的には溶媒（アルコール）中にて混合された2つのアルコキシドは加水分解によりゾル化し、ゲル化の後に焼成することで複酸化物を作製できる。しかしながらデメリットとして、⑤原料である金属アルコキシドの製造プロセスが複雑かつ生成効率が悪いいため非常に高価であること、⑥金属アルコキシドの高反応性により空気に触れただけで分解・変化してしまうため保存に注意しなけ

ればならない、という点が挙げられる。特に⑥は、空気中の水分により加水分解することが多く、入手したときすでに変化していることもある。他にも、大がかりな装置を用いたり高温高圧下で作製する手法が存在するが、複雑な装置・条件を伴わないシンプルな合成法こそ実用的と言えるだろう。以上を踏まえて求められるセラミックス粉末製造技術は、「容易に作製できる」「高純度で均一な組成である」、「微細粒子である」、「エネルギーや原料コストが低い」、ことと解釈でき、その技術の検討は社会に大きく貢献できる。

1.3 腐食と合成

腐食とは錆などに代表される金属の外見や性能が化学的作用等により劣化することを指す。身の回りにある自動車や建築物、補助人工心臓など金属材料は生活にとって欠かせないものとなっているが、それら金属は採掘時において他の物質と結合して酸化物や硫化物などの化合物として存在している。ところが自然環境では、初期の化合物が最も安定した状態であり、無理にエネルギーを加えて作られた金属は不安定なために、元の化合物に戻ろうとする。このように金属が化合物に戻ろうとする現象が「腐食」である⁶⁾。金属が腐食するのは、周りの環境に合わせて安定した状態になろうとすることであり、いわば腐食は金属材料の宿命といっても過言ではない⁷⁾。しかし腐食は、破損や故障・事故につながりかねない大きな問題であるため、それらを未然に防ぐための寿命予測、あるいは金属材料を可能な限り長くその性能を維持するための防食技術が研究されてきた。例えば、寿命予測においては浸漬試験や暴露試験、分極曲線を用いた微分分極法など、防食技術においてはトタン屋根やブリキなどのメッキや塗装、電気防食、合金化など、その環境条件に応じて使用されている⁸⁾。

著者らの研究室（機械材料研究室）のメインテーマは「腐食と防食」であり、特にアルミニウム合金の腐食速度の推定や進行を防ぐ防食に関する研究が行われてきた。エタノール混合ガソリンによるデリバリーパイプに代表されるアルミニウム燃料系部品の腐食問題が報告され、その原因はアルミニウムとエタノールの高温高圧腐食（ドライコロージョン）とされていた。世利ら⁹⁾は追試験の際に、高温高圧だけではなく常温常圧においても腐食が進むことを偶然発見し、また腐食によって生じた腐食生成物にはアルミニウムアルコキシドが含まれて

いた。この実験を踏まえ、また防食技術を逆手に取って腐食が進行しやすい条件や手法を明らかにすれば、金属アルコキシドが大量に生産できるという考えに至った。

著者ら^{2,10)}は金属アルミニウムをエタノールあるいはメタノール中で腐食させて得られた腐食生成物は市販品とほぼ同じアルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリメトキシドであることを報告した^{*1}。特にアルミニウム合金 Al5182 より得られたアルミニウムトリメトキシドからは粒子径が約 200nm という微細なアルミナが作製できた。しかし、その粉末からは α - Al_2O_3 の他にこれは Al5182 の添加金属元素であるマグネシウムに起因するものと考えられるスピネル (MgAl_2O_4) の弱いピークが検出された。このことからアルコキシドを生成する腐食反応時に複数の金属元素が存在すればアルコキシドの混合が行われ、複酸化物が容易に作製できると気付いた。著者らはこれを「腐食合成法 (Corrosion Synthesis)」と呼称している。

1.4 腐食合成法の位置付けと研究の目的

2 元系あるいは 3 元系の複酸化物作製法としては、①容易に作製でき、②高純度で均一な組成であり、③微細な粒子であり、④エネルギー・原料コストが低いことが重要である。著者らが提案する腐食合成法は、金属の自然腐食反応を利用するため外部加熱などのエネルギーはほとんど必要なく、また作業はビーカーやホットスターラーなどを用いて原料を混合するのみであり、単純な器具かつ容易に作製できる点が特徴である。また原料（金属と試薬）以外からの不純物の混入がないため高純度、加えて液相での合成であるため均一性が期待できる。原料である金属の費用は廃材を用いればほぼ 0 になることが見込まれる。例えばリサイクルプロセスから生じるアルミニウム廃材等からのアルミニウム系複酸化物への転換が可能と考えられる。安価に作製された金属アルコキシドを生成の段階で他金属のアルコキシドと混合、すなわち劣化する前のアルコキシド同士を混合できるというゾルゲル法の問題解決にも一役買っている。

*1 生成物としてのアルミニウムアルコキシドを NMR 等などの分析機器を用いて確認すべきという意見があったが予算的に出来なかったため、XRD、粒度分布、TEM の実験結果をもって、アルミニウムアルコキシドの生成は確認されたとしている。

以上から腐食合成法は現在求められる複合セラミックス粉末製造技術の1つとして提案できるものである。しかし、本合成法は発案されて新しく、詳細な手法の確立が成されていない。そのため、金属による腐食条件の適応性、合成可能な複酸化物の種類を調査・整理といった基礎的な研究を行う意義があると考えられる。

本研究では、腐食学を基に作製方針を決定して様々な金属複酸化物の合成を試みた。具体的には身近な金属であり著者らの研究室でも腐食研究が盛んなアルミニウムを一成分とし、アルミニウム系複酸化物（スピネル MgAl_2O_4 、コーディエライト $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ 、コバルトスピネル CoAl_2O_4 、亜鉛スピネル ZnAl_2O_4 、ニッケルスピネル NiAl_2O_4 、マンガンスピネル MnAl_2O_4 ）の合成を行い、金属の腐食反応の考察や合成時の注意点、出発原料の組み合わせの限界を調べた。また酸やアルカリでは腐食しないチタンを錯体化することによるチタン系複酸化物（チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 、チタン酸バリウム BaTiO_3 、チタン酸ニッケル NiTiO_3 、チタン酸コバルト CoTiO_3 ）を、チタン以外を金属塩、酸性溶解、錯体化の方法により混合し合成を試み、データ蓄積と整備を行った。また塩化物を使用しない作製方法の一例として、陽極溶解を用いたアルミン酸リチウムの合成を行った。以上の実験を通し、腐食合成法の適用例と特徴をまとめ、本合成法への腐食防食学の適用性を明らかにすることを目的とした。この研究により、セラミックス合成技術における発展と進歩に貢献しようとするものである。

参考文献

- 1) K.Katayama, T.Ohkura, K.Hashimoto and K.Yamashita: “Kohgaku no tame no Mukizairyokagaku”, Saiensusya(2006)134-139.
- 2) O.Seri and D.Sasaki: “Preparation of alumina particles through corrosion product of aluminum in methanol”, Journal of Japan Institute of Light Metals, **60**(2010)129-133.
- 3) Funtaikougakkai: “Funtai no Seisei”, (2005)67-136.
- 4) N.Ichinose: “Zukai Fain Seramikusu Dokuhon”, (1983)14-15.
- 5) S.Sakka: “Sol-Gel hou no Kagaku”, AGNE Shoufusha(2006)214-221.
- 6) Mars G. Fontana and Norbert D. Greene: “Corrosion Engineering (second edition)”, McGraw-Hill Book Company, (1983)2-3.
- 7) O.Seri: “inzokuzairyou no Fushoku to Boushoku no Kiso”, Seizando-Shoten, (2006), 1-117.
- 8) T.Okamoto and K.Inoue: “Fushoku to Boushoku”, Dai-Nihon-Tosho, (1987)9-17.
- 9) O.Seri and Y.Kido: “Corrosion phenomenon and its analysis of 6063 aluminum alloy in ethyl alcohol”, Materials Transactions, **50**(2009) 1433-1439.
- 10) O.Seri and D.Sasaki: “Preparation of aluminumtriethoxide by application of aluminum corrosion”, Materials Transactions, **50**(2009) 1964-1968.

第2章 本論

腐食合成法は著者の研究室が提案する新しい無機合成技術の1つである。この章では①腐食合成法の原理，②方法と手順，③適用例，④特徴を記述する。

2.1 腐食合成法の原理

腐食合成法の実施例の1つとしてスピネル (MgAl_2O_4) を取り上げ，腐食合成の考え方，アルコキシド反応，金属腐食とアルコキシドの生成について述べる。

2.1.1 腐食合成の考え方

MgAl_2O_4 を水酸化物経由で合成するとする。それには $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ が安定に共存できる領域を知る必要がある。そのために酸塩基反応と酸化還元反応を横軸と縦軸にとり，化学種の安定域を図示している電位-pH 図を用いる¹⁾。この図は金属がどのような pH 環境下においてどのような化学種が安定であるかが分かるため，このように水酸化物経由で酸化物あるいは複酸化物を作製する際に用いると非常に有効である。Mg と Al の電位-pH 図 (作図条件: 298K, イオン活量 10^{-4} , 作図方法に関しては後の 2-2 を参照) を重ね合わせたものを Fig.1 に示す。共存可能な部分は共通範囲であり，およそ

$$(10.4 < \text{pH} < 11.2) \cap (-2.0 \text{ V vs. SHE} < E) \quad (1)$$

となる。

液相法のように $\text{Mg}(\text{II})$, $\text{Al}(\text{III})$ の塩を溶媒に溶かし，上式の条件で酸化物を得ることは可能であるが，塩を構成するアニオン種によっては加水分解・重縮合反応に複雑な影響を与える場合がある²⁾。例えばアルミニウム供給源として塩化アルミニウム，硫酸アルミニウム，硝酸アルミニウム等の塩を用いて加水分解すると，水酸化アルミニウムが得られる。しかしアニオン種 (上記の場合，塩化物イオン，硫酸イオン，硝酸イオンになる) によって熟成度合や重合の程

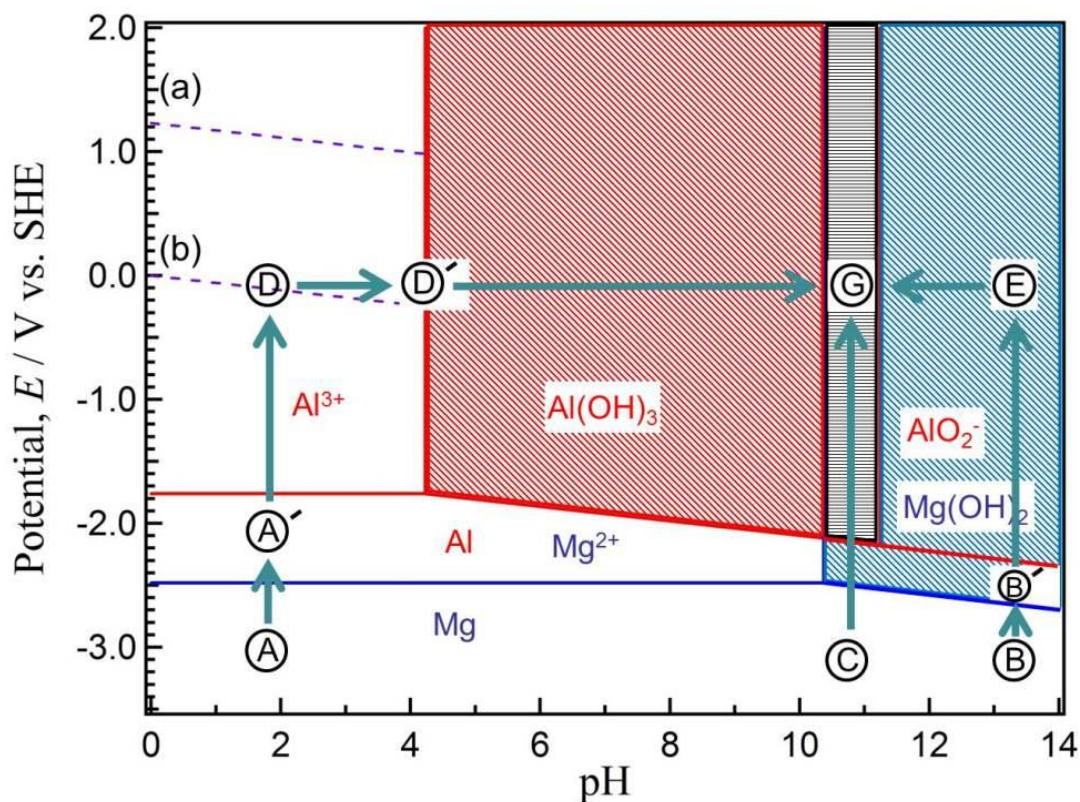


Fig.1 Pattern of preparing MgAl_2O_4 .

度が異なり得られる水酸化アルミニウムは複雑に変化する。一方腐食合成法は、反応系に關与する化学種を極力減らし、また溶解初期の活発なイオン間の結合を利用するため品質は一定となる。

(1)式を満足する目標範囲をスクリーンの共通領域内の点◎とする。2つの金属 Mg と Al を目標点◎に持っていくためには2つの方法がある。

方法①：Mg と Al の両方を腐食させる

方法②：Mg あるいは Al の片方を腐食させる

である。それぞれの方法の出発点としては以下の方法が考えられる。

方法①：点Ⓐまたは点Ⓑまたは点◎

方法②：以下の2つ

②-a：Mg と AlX (Al の塩) の組み合わせ…点Ⓐまたは点Ⓑ

②-b：Al と MgX (Zn の塩) の組み合わせ…点Ⓐ' または点Ⓑ'

方法①は金属 Mg と金属 Al を両方一緒に腐食させる方法であり，金属 Mg と Al を溶媒中に一緒に投入し，同時溶解現象を用いる方法である．溶媒の pH により以下のように分類できる．

酸性ルート : ① → ①' → ② → ②' → ③

塩基性ルート : ④ → ④' → ⑤ → ③

中性ルート : ⑥ → ③

酸性ルートは，金属 Mg と Al (出発点①) を酸性域で同時に溶解させ (①→①' →②)， Mg^{2+} と Al^{3+} の安定共存域 (点②) に保持し，その後 pH を上げる方法である．この方法は，点②' で Al^{3+} が $Al(OH)_3$ に変化する．さらに pH を上げると領域③内で Mg^{2+} を $Mg(OH)_2$ とする合成ルートである．このルートでは一度に $Mg(OH)_2$ と $Al(OH)_3$ が得られる利点があるが，酸性下における均一混合物とはなり難い欠点がある．理由は pH を点②→点②'→点③と上げていくとき，点②' (pH4) で $Al(OH)_3$ が先に析出するため，後から析出する $Mg(OH)_2$ はすでに析出している $Al(OH)_3$ 中を拡散しなければならない．固体間の拡散速度は一般的に遅いため完全な均一混合は期待できない．また酸性下の Mg と Al は腐食速度に差があり，溶解がより遅い金属に混合全体の時間が左右されるというデメリットもある．

塩基性ルートは，出発点をアルカリ域 (例えば点④) にし，Al を溶解させ (④ →④'→⑤)，その後 pH を下げて両水酸化物安定域にもっていく (⑤→⑤'→③) 方法である．この方法は一度の手間で混合物が得られる利点があるが， $Mg(OH)_2$ が先に析出し， $Al(OH)_3$ が後から析出するため，酸性ルートと同じ理由で反応速度は遅くなる．また Al の溶解には強塩基性下 (例えば NaOH 水溶液) が条件であり，Na 化合物等が不純物として残留するため合成法としては実用的ではない．

中性ルートは，中性域 (例えば点⑥) の金属 Mg と Al を一気に点③にもっていく方法である．両金属とも中性域では溶解し難い．理由は表面が溶解するとすぐに酸化皮膜 (Al ならば $Al(OH)_3$) を生成して保護膜となり，それ以上内部金属の腐食が進行しないためである．

方法②は，酸性溶液を用いる②-a(①)と②-b(①')，塩基性溶液を用いる②-a(④)と②-b(④')とに分類できるが，不純物を考慮し酸性下の②-a(①')と②-b(①)の 2

つの方法のみ考える*2. どちらの金属が自然な腐食状態で腐食しやすいかという観点から②-a(Ⓐ')と②-b(Ⓐ)を比較しなければならない. 電位-pH 図より Mg と Al の腐食反応の駆動力としての電位差を調べ, それらの関係は下式となる.

$$\Delta E(\text{Mg}) = (\text{ⓐ点の電位}) - (\text{Ⓐ点の電位}) \quad (2)$$

$$\Delta E(\text{Al}) = (\text{ⓐ点の電位}) - (\text{Ⓐ'点の電位}) \quad (3)$$

比較すると

$$\Delta E(\text{Mg}) > \Delta E(\text{Al}) \quad (4)$$

となり, Mg の方が Al より腐食しやすいことが分かる. 従って自然な腐食反応を活用するには, 金属 Mg を腐食させる方法 (②-b(Ⓐ)) を採用した方が有利であることが分かる.

2.1.2 一般的な金属アルコキシドの合成⁴⁾

ゾルゲル法は非晶質, ガラス, 多結晶体等を作製する手段として非常に有効な方法である. この方法では金属化合物を前駆体とし, 中でも反応性に富んでいる等の理由から金属アルコキシドが広く用いられている. 金属アルコキシドの主な合成法は以下のように表される.



ただし, M は金属元素, R はアルキル基を示す.

式(5)は金属 M とアルコール ROH の酸化還元反応であり最も簡単な方法であるが, リチウム Li やナトリウム Na 等のいくつかの金属に限られる. 式(6)は金属がタリウム Tl の場合のみの反応であり, 酸化タリウムとアルコールが反応してタリウムアルコキシドが生成する. 式(7)の置換反応は, 式(5)の反応で生成されない金属アルコキシドの生成に広く使用されているが, 金属塩化物 MCl_n 中の一

*2 電位-pH 図は水環境での話であり, ここではアルコール環境であるため, この考察には意味がないという意見がある. 確かにそうであるが, しかし H-OH と R-OH には電位の平衡性が認められており³⁾, データがない状況下では概略の考察は可能と考えられる.

部の Cl しかアルコキシル基-OR によって置換されないため反応効率が悪く、長い反応時間が必要となる。

2.1.3 金属の腐食反応と金属アルコキシドの生成

通常の Mg の腐食反応は水環境中で発生する酸化還元反応であり、下式のように腐食生成物として金属水酸化物が出来る。



一方で Mg を塩化物添加したアルコール中に投入すると水素を発生しながら溶解するため水環境と同様に考えると、例えばマグネシウムアルコキシドのような金属有機化合物が生成されると考えられる。



式(9)は酸化数が増える反応、すなわち電気化学反応であり、アノード半反応とカソード半反応の和として、



(11)

と表すことが出来る。水環境中に塩化物イオンが存在している場合、式(10)の腐食速度は増加することが知られている。これは金属と塩化物イオンに関するアノード反応が追加されるためである。例えば下記のようなアノード反応が併発されるためである。



生成物としての金属塩化物 MgCl_2 は



の平衡関係が成立している。式(2.12)と式(2.13)は同時に起こるので連立すると式(10)と同じになり、塩化物イオンは式(2.8)の反応に対し正の触媒の働きをすることがわかる。塩化物イオンが混入したアルコール中において金属は激しい腐食反応を起こすため、同様の反応がアルコール中においても発生していると考えられる。

塩化物イオンの供給源として加える塩化アルミニウム AlCl_3 は、アルコール中

にて下の反応が起きていると考えられる.



すなわち、塩化アルミニウム添加により腐食防食学からは反応促進のための塩化物イオンの導入であるが、無機合成法の立場からは反応促進ばかりではなく、後の加水分解によって得られる $\text{Al}(\text{OH})_3$ の導入として捉えることができる。式(9)と式(14)の反応は同溶液中にて起こり、生成物である両アルコキシドは互いに緻密に混在しているものと考えられる。酸塩基反応の反応速度は速いため、上記混合状態から $10.4 < \text{pH} < 11.2$ の領域に加水分解すれば $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の均一混合物が得られる。このように分離、熟成する間もなく短時間で混合物の pH を上げる必要があり、長時間の pH 調整では均一な混合物は得られにくい場合が多い。なお、合成には必要であるが合成後は不要になる Cl^- や NH_4^+ はろ過や遠心分離による水洗浄、燃焼時のガスとして系外に放出されるため、高純度な MgAl_2O_4 が得られる点も本法の有効な点の1つである。

2.2 腐食合成法の方法と手順

ここでは腐食合成法による複酸化物作製手順を記述する。目標の複酸化物や出発原料，溶液により多少異なる点はあるものの，Fig2 のフローチャートが基本となる。すなわち，

- ① 作製目標（複酸化物）および出発材料（金属と溶液）の選択
- ② 材料の混合
- ③ 加水分解
- ④ pH 調整
- ⑤ 乾燥
- ⑥ 焼成
- ⑦ 測定評価

の順に行う。腐食学を参考にした材料の選び方，実験装置，薬品の取り扱いや実験中の注意点なども記載する。

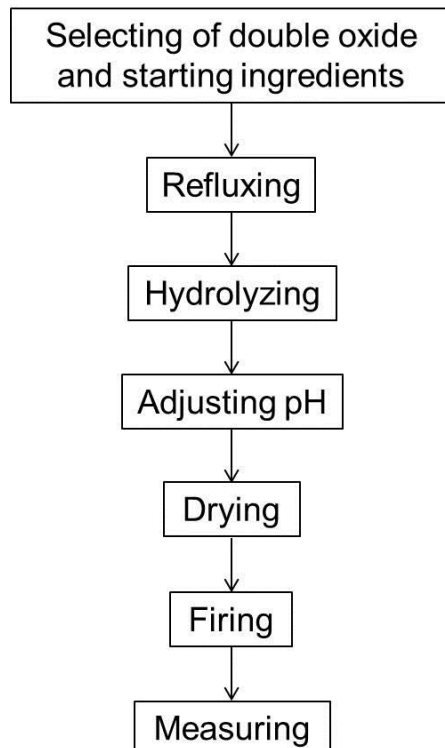


Fig.2 Flowchart of Corrosion reaction synthesis.

2.2.1 合成する複酸化物および出発原料の選択と決定

合成を行うにあたり、目標（合成する複酸化物）、腐食溶解させる金属、金属塩および腐食環境（溶液）を決定し、作製方法の方針を決める。

2.2.1.1 目標である複酸化物の決定

A および B を互いに価数が異なる金属元素とすると、スピネル型 (AB_2O_4 , ただし A は二価, B は三価の陽イオン)、ペロブスカイト型またはイルメナイト型 (ABO_3 , ただし A は二価, B は四価の陽イオン) 等の無機化合物より決定する。その組み合わせは多数あるが、特に以下の項目を考慮し決定する。

- (i) 機能性材料であること（電子電氣的機能、機械的機能、工学的機能等）
- (ii) コスト面を考慮し、最低でも一方は有り触れた金属（アルミニウムやマグネシウム等）を選択すること
- (iii) 腐食反応の速さを考慮し、合成に要する時間が少ないこと

特に (iii) は金属と溶液に関わるため、同時に検討する場合は殆どである。

2.2.1.2 金属の酸化皮膜抵抗

目的の複酸化物を決定後、

- ① 両金属を腐食溶解させ混合する
- ② 一方の金属を腐食させ、他方の金属は金属塩の形で供給する

を決定する。その際は酸化皮膜の耐食性を考慮する。酸化皮膜とは金属表面に出来る酸化物のことで内部まで酸化を進行させない保護膜であり、金属を腐食し難くする働きを持つ。またその強さは皮膜の電気伝導度に関係し、金属により異なる。Table 1 に代表的な金属酸化物の電気伝導度の概略値を示す⁵⁾。電気伝導度が小さい、すなわち電子が移動し難い（絶縁性）ほど電気化学的反応は発生し難いため、優れた耐食性を持つ皮膜といえる。金属の選択が腐食速度、すなわち作製時間に大きく影響する。そのため両金属を溶解させる①の方法は全溶解まで時間が掛かることが多い。②の方法においては、比較的被膜抵抗の

Table 1 Electrical conductivity of metallic oxide⁵⁾.

Oxide	BeO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MgO	NiO	Cr ₂ O ₃	CoO	Cu ₂ O	FeO
Electrical conductivity $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	1×10^{-9}	1×10^{-7}	1×10^{-6}	1×10^{-5}	1×10^{-2}	1×10^{-1}	1×10^1	1×10^1	1×10^2

弱い金属を優先して選択でき、時間も一方の金属溶解のみ考慮すればよいため、この方法を用いられることが多い。ただし不純物混入を出来る限り避けるため、金属塩は1種類のみに関り、かつ不可避免的に生成される不純物が系外に簡単に排出できることを条件とする。

2.2.1.3 電位-pH 図

金属選択の後、それを腐食溶解させる溶液を電位-pH 図より考える。電位-pH 図とは金属の電極電位と水溶液中の pH により、その金属の熱力学的安定性の状態を示すもので、縦軸に電位、横軸に pH をとる。以下に作図方法を記す。

例として Fig.3 にアルミニウム～水系の電位-pH 図 (298K, 1atm) を示す¹⁾。破線(a)(b)は水の電位-pH 図を示している。両破線で挟まれた領域は水の安定域であり、破線(a)は酸化反応としての酸素発生反応の平衡電位



を示し、破線(b)は還元反応としての水素発生反応の平衡電位



を示している。

直線(1)から(5)はそれぞれの平衡式より $[\text{Al}^{3+}]$, $[\text{AlO}_2^-]$ の各イオン活量を 10^{-6}mol/L とした場合に得られる直線であり、それぞれの平衡式および平衡条件は、

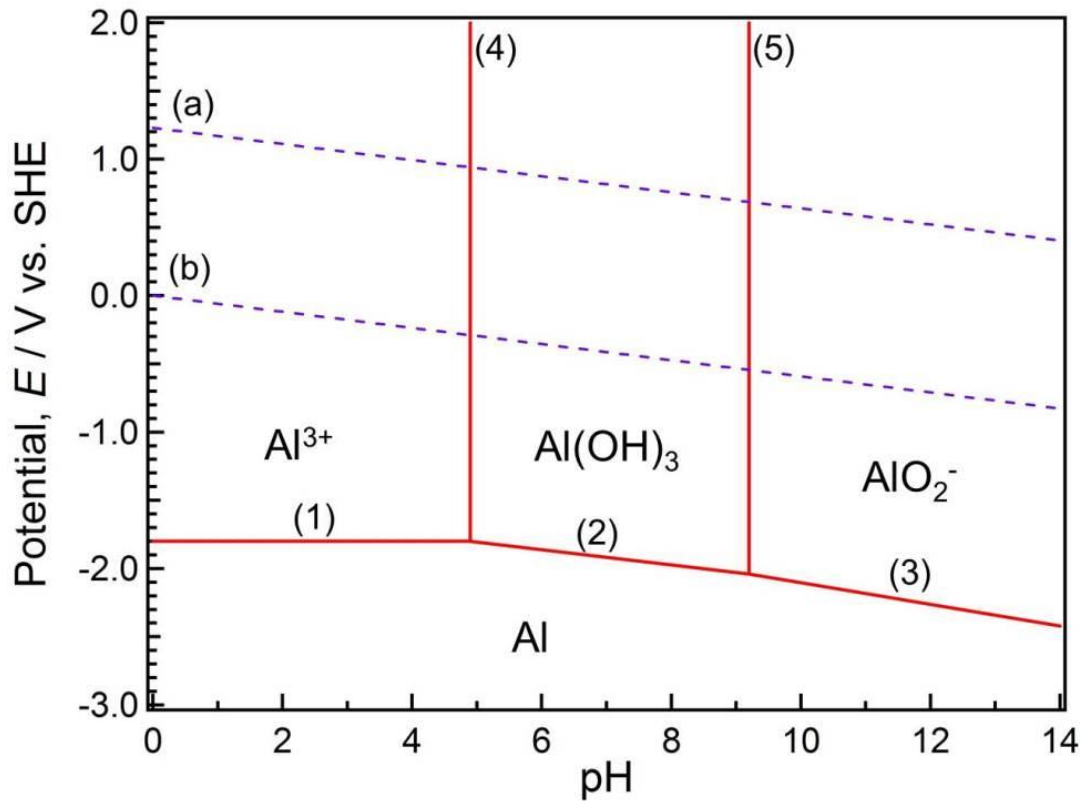
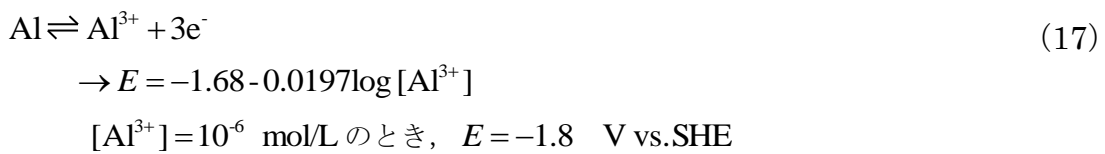


Fig.3 Pourbaix diagram of aluminum (activity: 10^{-6} , 298K, 1atm).

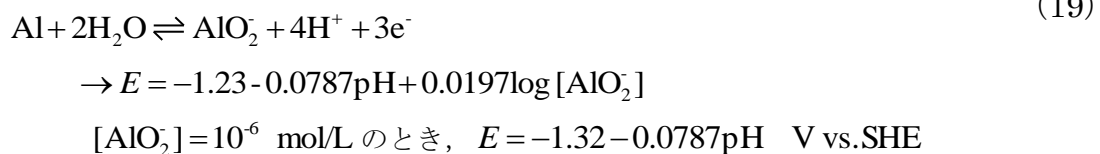
直線 (1) :



直線 (2) :



直線 (3) :



直線 (4) :



$$\rightarrow \log [\text{Al}^{3+}] + 3\text{pH} = 8.70 \quad \text{V vs. SHE}$$

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-6} \text{ mol/L のとき, pH} = 4.9$$

直線 (5) :



$$\rightarrow -\log [\text{AlO}_2^-] + \text{pH} = 15.2$$

$$[\text{AlO}_2^-] = 10^{-6} \text{ mol/L のとき, pH} = 9.2$$

のように示される。直線(1)(2)(3)より示される領域は、腐食が発生せず金属 Al が安定状態となり、不感態領域と呼ばれる。直線(2)(4)(5)にて囲まれた領域は不働態域といい、水酸化物が存在するのに安定した条件であるため、この環境下において金属アルミニウムは腐食し水酸化物を生成することを意味する。また直線(1)(4)で区切られた領域はアルミニウムが腐食して金属イオン Al^{3+} が、直線(3)(5)で区切られた領域は AlO_2^- が安定して存在する腐食域である。酸性溶液中にてアルミニウムは直線(1)すなわち式(17)の反応に従い Al^{3+} に、塩基性溶液中において直線(3)すなわち式(19)の反応が起こり AlO_2^- となる。したがって金属アルミニウムは酸性・塩基性どちらの環境（溶液中）でも腐食溶解（イオン化）が可能と判断できる。

しかしながら、電位-pH 図は水環境における熱力学的平衡論より作成されたものであり、アルコール環境における金属の状態変化や塩化物イオン添加等の外的条件による腐食速度の増減を量れるものではない。飽くまで 1 つの目安として使用されるものである。

2.2.1.4 腐食溶液

腐食合成法では金属を腐食溶解させるために、(ア)酸性溶液、(イ)塩基性溶液、(ウ)錯体化溶液という 3 種の溶液のいずれかを用いる。電位-pH 図より酸性でイオン化するものは(ア)を、アルカリ性でイオン化するものは(イ)を用いる。錯体イオン化できるものは(ウ)を選択する。ここでは (i)アルコール溶媒、(ii)塩

化物を添加した酸性溶液, (iii)塩化物無添加の酸性溶液, (iv)塩基性溶液, (v)錯体化溶液, と分けて記述する.

(i) 酸性・塩基性溶液におけるアルコール溶媒の使用

電位-pH 図は水環境における金属の状態を示したものであり, pH によっては金属はイオン化するため, 一見混合が容易である. しかしながら水が存在すると金属表面に酸化被膜が生成されるため腐食の妨げとなり, 金属の種類によっては腐食速度より被膜生成速度が上回ることもあるため金属全溶解までに時間が掛かるという欠点がある.

溶媒にアルコールを優先して使用している理由は, アルコキシド反応を起こさせるためであるが, アルコキシド経由で作製すると微細で高純度な複酸化物粉末粒子が得られると言われているためである⁴⁾. また, 水分がほとんど無い環境にすることで酸化被膜の生成を抑えるためである. そのため腐食反応には, 添加する金属塩に無水和物を使用することはもちろん, 脱水エタノールや脱水メタノール, 疎水性であり且つ水の沸点以上の沸点を持つ1-ブタノールやペンタノールを 373K 以上で加熱するとより効果的である. しかしながら1-ブタノールやペンタノールを使用した場合, 加水分解時に水が分離してしまうため界面活性効果のある試薬を必要とすること, 沸点が高いため乾燥に多くの時間と熱が掛かるのが欠点である.

(ii) 塩化物を添加した酸性溶液

Fig.3 よりアルミニウムは酸・塩基の両性にてイオン化することが判明したが, 実際のアルミニウムや亜鉛等の金属表面は非常に強固な酸化被膜で覆われており, 硫酸や硝酸等で pH を調整しても腐食は進行し難く, イオン化するのに非常に時間が掛かる.

酸性環境中に塩化物イオン Cl⁻のようなハロゲンイオンが存在すると, それらは被膜破壊を生じさせ, 金属溶解を助長する触媒の働きをする. そのため酸性溶液には, 強酸であり, かつ塩化物イオンを供給できる塩酸を用いることが効果的である. また混合する 2 種の金属のうち一方を金属塩として加える場合, それを金属塩化物 (例: 塩化アルミニウム AlCl₃) にすれば, 金属元素の供給と塩化物イオンの供給という 2 つの役割を担わせることが出来る.

このように金属と金属塩化物の組み合わせは, 塩化物イオンと金属元素供給,

腐食溶解の早さ、そして出発原料の少なさという点から、腐食合成の多くに用いられている⁶⁻¹⁶⁾。しかしながら金属塩化物、例えば四塩化チタン TiCl_4 や塩化アルミニウム AlCl_3 等は混合した金属を強力に腐食溶解させるが、空気中の水分との反応により塩化水素 HCl が発生し、品質低下や周りの環境の腐食を招く。それらを防ぐための厳重な管理、および合成段階における副生成物として塩素や塩化物イオンを含む物質が生成されるため施設の防食対策や耐食材料を使用する必要がある。

(iii) 塩化物無添加の酸性溶液

前記した通り、塩化物を用いれば金属の酸化被膜抵抗の弱体化ができ、より早く溶解できるが、試薬の管理や生産施設の腐食が問題点である。そのため塩化物を使用せずに溶解させる方法の模索を行ってきた。これまでに提案された方法が、

(a) 無水酢酸と過酸化水素の混合溶液に金属を投入する

(b) 酸性水溶液中にて金属を陽極溶解させる

の2つである。両者とも試行金属はアルミニウム Al のみである。

アルミニウムは水分を含む酢酸中では金属表面に塩基性酢酸アルミニウムが生成し、それ以上反応は進行しない。しかし無水酢酸が加水分解により酢酸を生じるという性質を利用して完全脱水の酢酸環境とし、酸化剤として過酸化水素を加えることによりアルミニウムの溶解が可能である¹⁷⁾。

陽極溶解とは、電解におけるアノード電極の溶解反応のことである。アルミニウムを電極として酸性水溶液にて電解を行うと溶解し、アルミニウム系複酸化物の合成に至ることが出来た。しかし陽極溶解は他の金属溶解と異なり自然腐食現象ではないため、腐食合成法の1つとは言い難い。ゆえに陽極溶解は腐食合成法の応用と位置付けている。

(iii) 塩基性溶液

塩基性溶液において、水酸化ナトリウム NaOH 等の強塩基を用いるとアルミニウムは溶解する。塩化物イオンが入っていないことは大きなメリットではあるが、人体への影響や空気中に放置すると水分を吸水し潮解してしまう点から、金属塩化物同様、管理取扱いに注意すべきである。また、後の工程のゲル化に

おける洗浄や焼成において、塩化物に比べナトリウムやカリウムの化合物は取り除き難く、不純物として残留する可能性が高いため、塩基性溶液を用いた腐食合成はあまり行われていない。ただし逆に残留し易さを生かし、ナトリウムを含有する複酸化物、例えばナトリウムβアルミナ $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ などの合成に試みられている。

(iv) 錯体化溶液

Fig.2.9 にチタン Ti の電位-pH 図を示す¹⁷⁾。チタンは水の安定域において pH に関わらず不働態（酸化チタン）で存在するため、酸性・塩基性の両方で腐食が進行しないことがわかる。そのため腐食合成法にてチタン系複酸化物を作製する際は四塩化チタン TiCl_4 を用いた酸性溶液合成を行っていたが、四塩化チタンは揮発性と腐食性に富むため取り扱いが困難である。ところがチタンは塩基性に調整した過酸化水素の混合溶液と反応してチタン錯体として溶解することが報告されており¹⁸⁾、この反応を利用すればチタン系複酸化物が作製できると考えた。塩基性に調整するためにはアンモニア水や水酸化ナトリウム等が挙げ

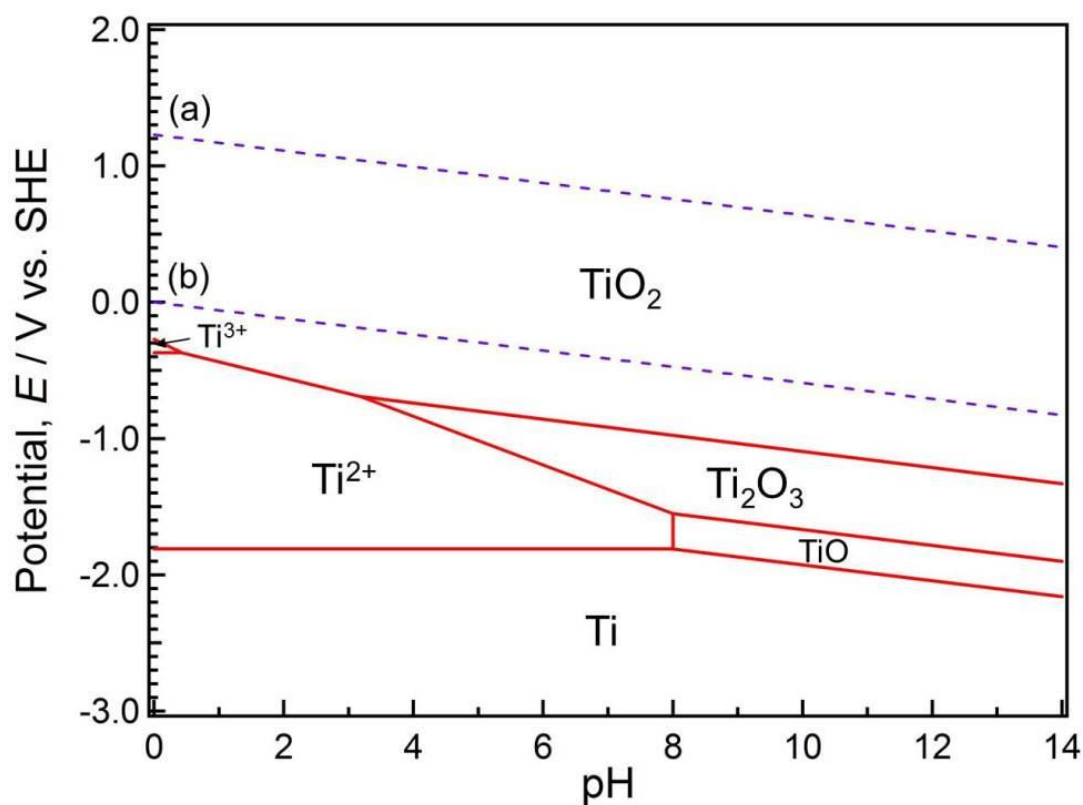


Fig.4 Pourbaix diagram of titanium (activity: 10^{-6} , 298K, 1atm).

られるが、(iii) 塩基性溶液と同様にナトリウムは取り除き難いという理由からアンモニア水を使用している。

2.2.2 混合

金属粉末等の試薬やアルコールといった溶媒をそれぞれ電子天秤、メスシリンダー等で計量し、それらの混合を行う。用いる道具は、

A) 丸底フラスコ+冷却器+マントルヒーター+攪拌子

B) ビーカー+時計皿+ホットスターラー+攪拌子

のどちらかのセットを使用する (Fig.5)。セット A は、フラスコ内に金属および

溶液を投入し、攪拌子

とマントルヒーターによる加熱攪拌にて反応を促進

させ、反応熱等で蒸発した溶液を冷却器にて冷

やすことで循環させる仕組みである。セット B は

セット A の簡易版として提案したものである。すなわち、ビーカーがフラス

コの、時計皿が冷却器の、ホットスターラーがマントルヒーターのそれぞれ代用となっ

ている。

セット A は溶液の蒸発がほぼ無いため長時間稼働できるが、比較的装置が大がかりである。セット B は装置が簡単であるが、冷却機能が不十分なため溶液がビーカーの外に出

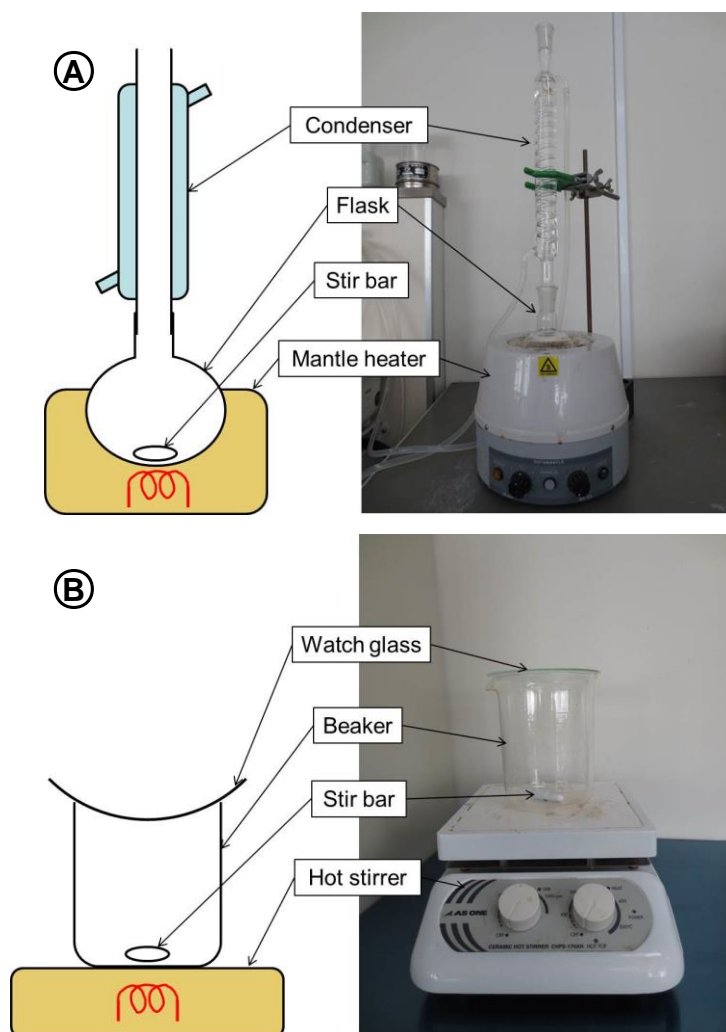


Fig.5 Instruments in Corrosion Synthesis.

て行き易いため長時間には不向きである。したがって、セット A を長時間用、セット B を短時間用として使い分ける。

2.2.3 加水分解と pH 調整

酸性溶液の場合、金属を溶解後にイオン交換水を加えることで加水分解を行い、溶液をゾル化する。溶液が濁った状態から透明になることが多い。その後塩基性の試薬（アンモニア水 NH_3 等）により pH 調整を行い、ゾルをゲル化させる。複酸化物を作製するときは溶液中に 2 種の金属イオンが存在するため、両方の水酸化物が沈殿し得る pH 範囲を確認する。この際それぞれの電位-pH 図を重ね合わせると範囲が明らかとなる¹⁾。例えばアルミニウムと亜鉛の複酸化物を合成する場合、Fig.6 のようなアルミニウム Al と亜鉛 Zn の電位-pH 図を重ね合わせたものを参考とする（ただし 1atm, 298K, イオン活量： 10^{-6} ）。斜線

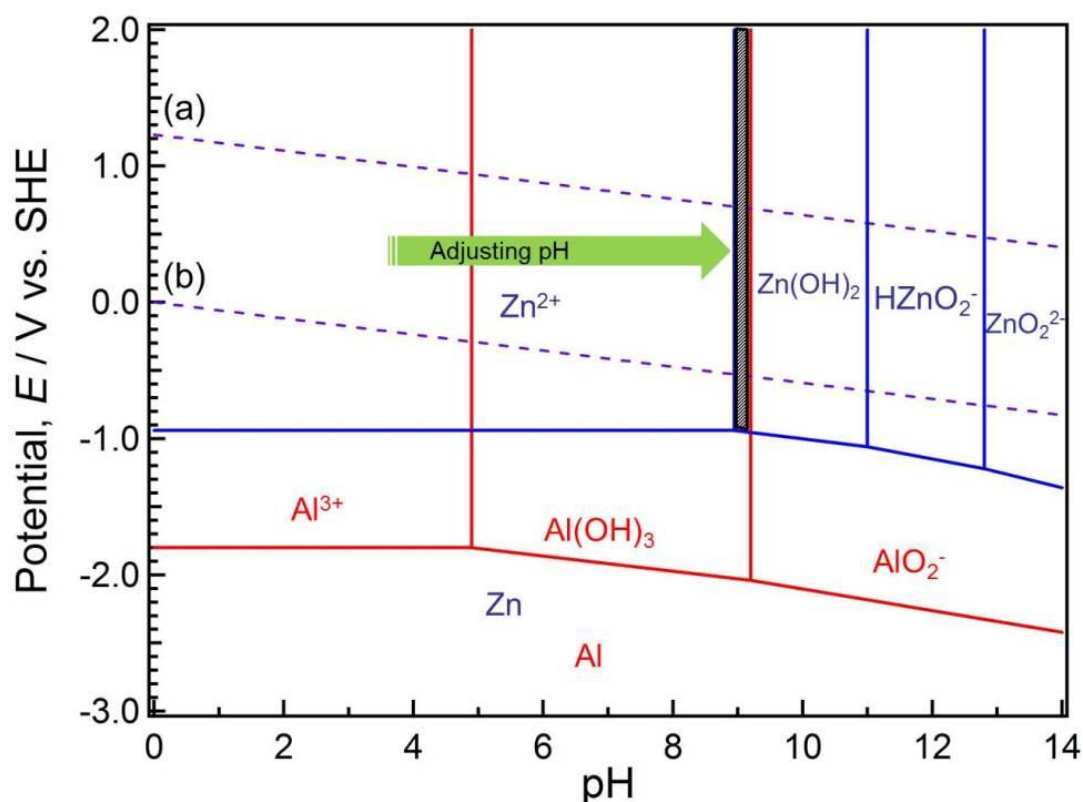


Fig.6 Superimposition of Pourbaix diagrams of aluminum and zinc (activity: 10^{-6} , 298K, 1atm).

部が両方の水酸化物が得られる範囲であり，酸性溶液（低 pH）を塩基性試薬により pH 約 9 に調整すればゲルが得られることがわかる．金属の組み合わせによっては範囲が重ならない場合もあるが，そのときはイオン活量の値を変化（例えば $10^{-6} \rightarrow 10^{-4}$ ）させて計算し描いた電位-pH 図を用いる．ただし，実際の溶液は水とアルコールが混在し，また気圧・温度・活量条件なども異なるため，出発原料の選択と同様に飽くまで pH 調整の目安として扱う．

このゾルは主に金属水酸化物であるが，金属の溶解に用いた塩化物イオンや pH 調整に用いたアンモニア，水酸化ナトリウムより成る副生成物も不純物として当然含まれている．それらはその後の乾燥および焼成に用いる機器に悪影響を及ぼしたり，焼成後に残留し純度を低下させる可能性がある．これらを除く方法として，

(a)ろ過，(b)遠心分離，(c)仮焼成の 3 つを用いている (Fig.7)．(a)および(b)は，上記不純物がイオン交換水に溶けやすい性質を利用したものである．すなわち(a)の場合は，ろ紙上のゲルにイオン交換水を流し込み，ろ液として不純物を取り出すものである．(b)の場合は容器

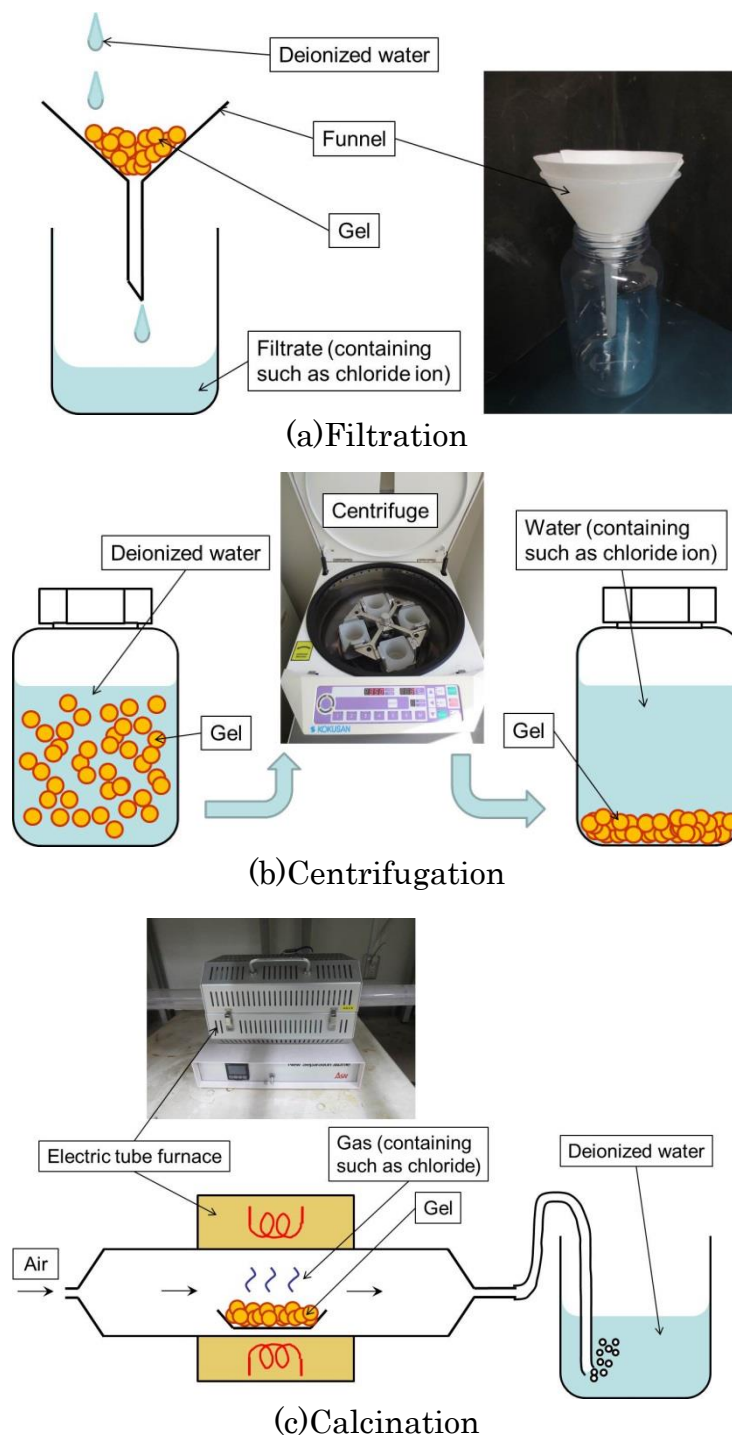


Fig.7 Method to remove impurities such as chloride ion.

内でイオン交換水中にゲルを拡散し、遠心分離にてゲルと液体に分けることで不純物を排除するものである。イオン交換水は温めて使用するとより効果的である。(c)は管状電気炉を用いて、加熱により不純物をガス化しつつ炉内の空気を排出することで、不純物を取り除く方法である。

2.2.4 乾燥と焼成

得られたゲルを約 373K の恒温器にて乾燥させることで、アルコールや水分を蒸発させることで固体粉末化する。得られた粉末をろつぼに入れ、電気炉にて焼成し、付着水や結晶水等を蒸発させる。焼成温度と結晶性の関係は複酸化物によって様々であり、焼成に掛ける温度（場合によっては時間も）を変化させて作製を試みる。

2.2.5 測定評価 (Table 2)

得られた粉末は①物質の同定を行い所望の複酸化物が得られたかを確認する、②得粉末の粒度分布を測定する、③その形状（表面状態）を観察する、という3つの性状評価を行う。物質の同定にはX線回折装置(X-ray diffraction : XRD)を、粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置を、粒子形状観察には走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope : SEM)を用いる。

Table 2 Measurement of powders obtained.

Measurement	Apparatus	Name
Identification	X-ray Diffractometer	MiniflexII (Rigaku Co., Ltd.)
Particle size distribution	Microtrac Particle Size Analyzer	MT3000 (Nikkison Co., Ltd.)
Shape observation	Scanning Electron Microscope (SEM)	JSM-6060 (JOEL)
		JSM-6610LA (JOEL)
	Field Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM)	JSM-7001F (JOEL)

2.3 腐食合成法の適用例

2.3.1 スピネルの作製

2.3.1.1 緒言

数ある複酸化物のうち AB_2O_4 という化学式で示され、 $MgAl_2O_4$ と同じ結晶構造をとる化合物の総称をスピネル (Spinel) といい、その代表格である $MgAl_2O_4$ はマグネシウムスピネル、または単にスピネルと呼ばれる¹⁹⁾。

スピネル ($MgAl_2O_4$) は 2408K という高融点を有し耐熱性ばかりでなく耐食性にも優れた、熱的・化学的に安定した複酸化物である。その特性を生かし、耐火物、高温構造材料、マイクロ波デバイス、エピタキシャル基板などに用いられている。また、セラミックスである窒化ケイ素 (Si_3N_4) の焼結促進剤としても知られている^{19,20)}。スピネルの合成にはアルミナ (Al_2O_3) とマグネシア

(MgO) の粒子を 1673K~1873K の高温下で反応させる固相反応が一般的な方法として用いられている他、共沈法、噴霧熱分解法、冷凍乾燥法、ゾルゲル法などによる合成研究が盛んに行われている^{19~24)}。中でもゾルゲル法^{4,21)}は、複合化が容易であり、焼成に要する温度が低く、微細で均一な高純度粒子を得られるというメリットがある。この方法は、アルミニウムアルコキシドとマグネシウムアルコキシドをアルコール中で混合し、加水分解・焼成を経てスピネルを得る方法である。しかし、出発原料である金属アルコキシドが高価であり、アルコキシド経由のスピネルは作製コストが掛かることがデメリットとして挙げられている⁷⁾。

Al5182合金をメチルアルコール中で腐食させてアルミニウムアルコキシドを作製し、ゾルゲル法を用いて微細なアルミナが得られたことを報告した²⁶⁾。この研究の際、1473K で焼成して得られたアルミナ粉末中に、僅かではあるがスピネルが検出された。これは Al5182合金の Al と添加金属元素である Mg とが合わさって出来たものである。このことからアルコキシドを生成する腐食反応時に複数の金属元素が存在すれば複合アルコキシドが得られ、さらにゾルゲル法によって複酸化物が作製できると考えた。本研究では、アルコール中での塩化物を触媒とした金属の腐食反応を応用してスピネル粉末を作製し、XRD、粒度分布、SEM 観察にて評価した。

2.3.1.2 実験方法

(a) 供試材

供試材は、金属原料としてマグネシウム粉末 (98% Mg, 関東化学製, 以下 Mg と略記する), アルミニウム粉末 (98% Al, 関東化学製, 以下 Al と略記する), 触媒として無水塩化マグネシウム (MgCl_2 , 和光純薬工業, 以下 MgCl_2 と略記する), 無水塩化アルミニウム (98.0%, AlCl_3 , 和光純薬工業, 以下 AlCl_3 と略記する) を用いた. 溶媒としてはエタノール (99.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 和光純薬工業, 以下 EtOH と略記する) を使用した. 加水分解にはイオン交換水を, pH の調整にはアンモニア水 (28% NH_3 , 和光純薬工業, 以下 NH_3 と略記する) を用いた.

(b) スピネルの作製手順とその経過

スピネルの腐食合成実験として以下の二つの実験を試みた. すなわち, 塩化アルミニウムを触媒として金属マグネシウムを腐食させる方法 (以下 Mg 腐食法と略記する) と, 塩化マグネシウムを触媒として金属アルミニウムを腐食させる方法 (以下 Al 腐食法と略記する) の二種類の実験によるスピネルの作製を試みた. 代表的な手順として Mg 腐食法を Fig.8 に示す.

EtOH (200ml) 中に金属と塩化物 (Mg 腐食法では Mg と AlCl_3 , Al 腐食法では Al と MgCl_2) を投入し, マントルヒーターを用いてこのビーカーを 351K で加熱還流した. このとき Mg 腐食法においては約 3.6ks の還流後, Mg は溶解し白色の液体が得られた.

一方, Al 腐食法では, 86.4ks 以上還流しても金属 Al はほとんど反応せず, 溶液も開始時と変わらず無色であり, 還流後灰色粉末が沈殿した. それぞれの溶

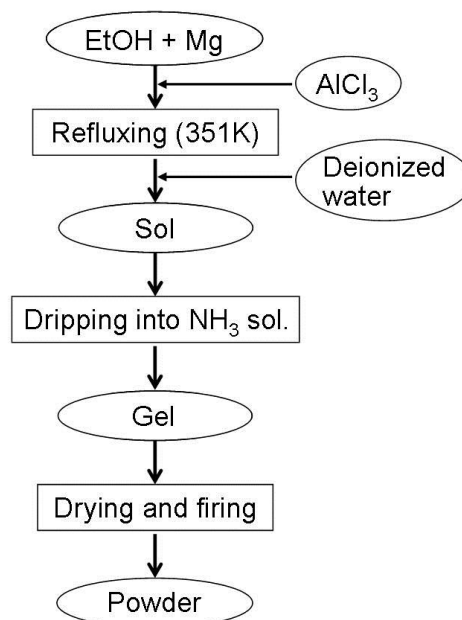


Fig.8 Processes of preparing spinel (Mg corrosion method).

液にイオン交換水を加えた。両方から透明なゾル (Mg 腐食法では pH 約 2, Al 腐食法では pH 約 6) を得たが, Al 腐食法のゾルには灰色粉末が沈殿したままだったので, ろ過してこれを取り除いた。それぞれのゾルを NH_3 水溶液 (pH 約 12) 中へ少量ずつ滴下し, 白い沈殿物を得た。この白色沈殿物をイオン交換水でろ過後, 残留分を乾燥器にて 373K で約 86.4ks 保持し, 固体粉末とした。その後上記の粉末を各温度で焼成した。

焼成後の粉末の性状を, XRD (X-ray diffraction) 解析, 粒度分布測定, SEM (Scanning electron microscope) 観察により評価した。XRD 解析には卓上粉末 X 線回折装置 (リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装製, MT3000), SEM 観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-6060) と電界放射型走査電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-7001F) を用いた。

2.3.1.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

(a-1) Mg 腐食法

まずブランクテストとして焼成する前の乾燥粉末を測定した。その解析結果を Fig.9 に示す。 $2\theta = 11.5^\circ, 23.0^\circ, 34.6^\circ$ および $2\theta = 18.5^\circ, 20.3^\circ$ にピークが確認され, それぞれマグネシウムとアルミニウムの混合水酸化物 (Magnesium Aluminum Hydroxide Hydrate, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$, 以下 Mg-Al 水酸化物) および水酸化アルミニウム (Nordstrandite, syn, $\text{Al}(\text{OH})_3$, 以下 Al 水酸化物) と同定した。次に, 得られた粉末を 673K, 873K, 1073K, 1273K, 1473K の各温度で 3.6ks 間焼成し, それらの X 線プロファイルを Fig.10 に示す。673K ではほとんどピークは出現しないが 873K から 1473K と焼成温度が上がるにつれて, 結晶体の出現を示す鋭いピークが $2\theta = 19.0^\circ, 31.3^\circ, 36.9^\circ, 44.8^\circ, 55.7^\circ, 59.4^\circ, 65.3^\circ$ に出現した。特に 1273K および 1473K の回折線はスピネル (Spinel, MgAl_2O_4) と同定され, その格子定数は ($a=8.0924\text{\AA}$, $b=8.0924\text{\AA}$, $c=8.0924\text{\AA}$, $\alpha=90.000^\circ$, $\beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$) であった。Mg 腐食法では焼成温度を 1273K 以上にすればスピネルが得られることがわかった。

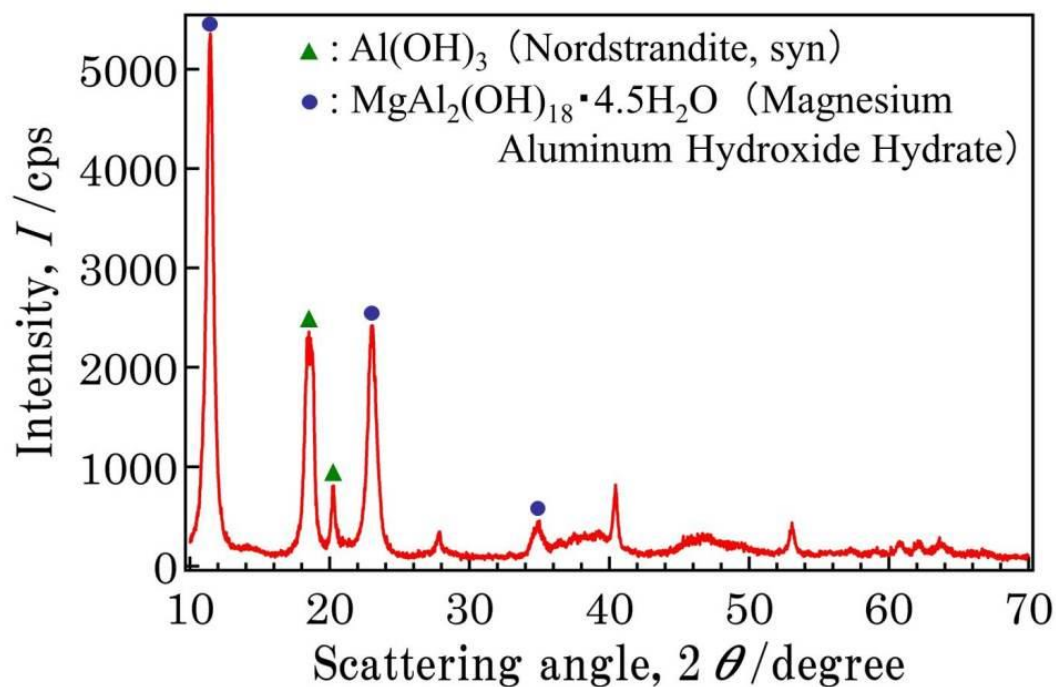


Fig.9 XRD analysis of blank powder (Mg corrosion method).

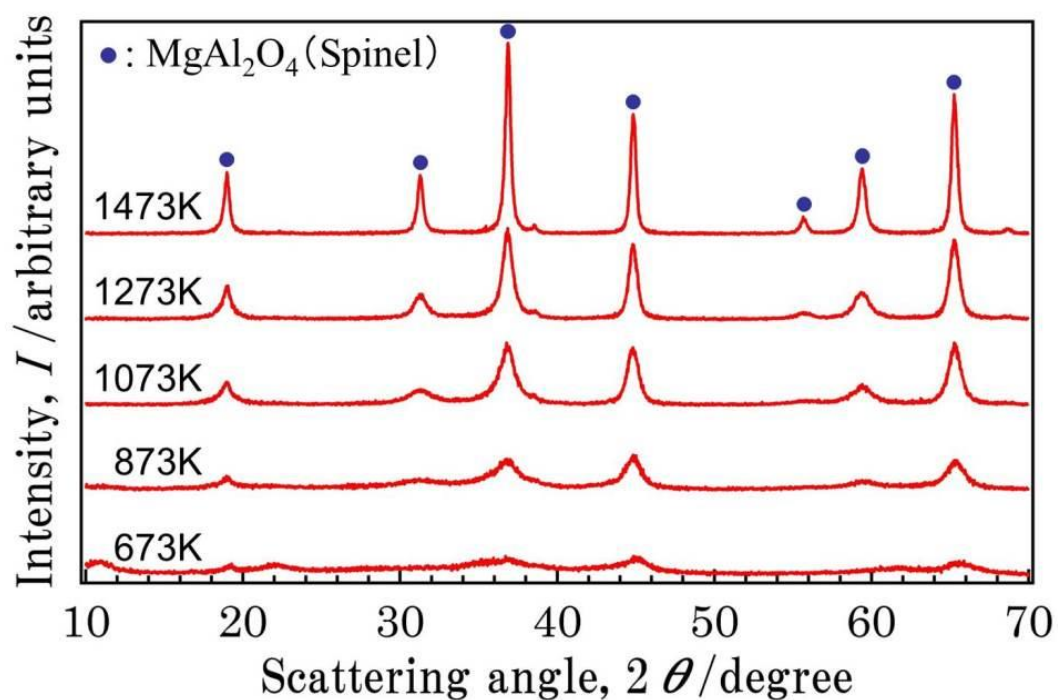


Fig.10 XRD analysis of powders which are calcinated in various temperatures (Mg corrosion method).

(a-2) Al 腐食法

Al 腐食法にて沈殿した灰色粉末を解析した。その解析結果を Fig.11 に示す。金属アルミニウム (Aluminum,syn, Al) に対応する $2\theta = 38.4^\circ, 44.7^\circ, 65.1^\circ$ にピークが出現し、灰色粉末は出発原料である Al 粉末が溶け残ったものであることがわかった。次に、焼成する前の乾燥直後の粉末を測定した。その解析結果を Fig.12 に示す。 $2\theta = 18.5^\circ, 32.9^\circ, 38.0^\circ, 50.8^\circ, 58.6^\circ, 62.1^\circ, 68.2^\circ$ のピークは水酸化マグネシウム (Brucite, $\text{Mg}(\text{OH})_2$) に対応したものである。焼成前の粉末は水酸化マグネシウムのみで成っており、Mg 腐食法と違って Mg-Al 水酸化物もしくは Al 水酸化物の存在は確認されなかった。得られた粉末を 673K, 873K, 1073K, 1273K, 1473K の各温度で 3.6ks 間焼成し、それらの X 線プロファイルを示す。Fig.13 に示す。673K から 1473K と焼成温度が上がるにつれて、鋭いピークが $2\theta = 36.9^\circ, 42.9^\circ, 62.3^\circ$ に出現した。これら X 線プロファイルは酸化マグネシウム (Periclase, MgO) と同定され、スピネルは認められなかった。Al 腐食法ではスピネルは得られないということがわかった。

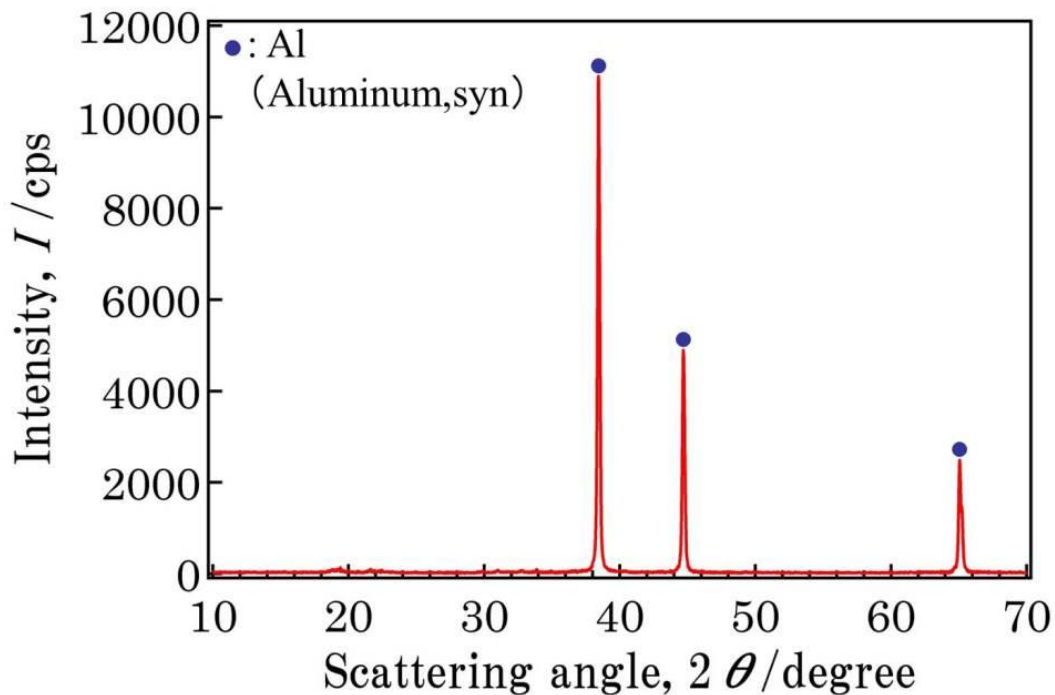


Fig.11 XRD analysis of gray deposit powder (Al corrosion method).

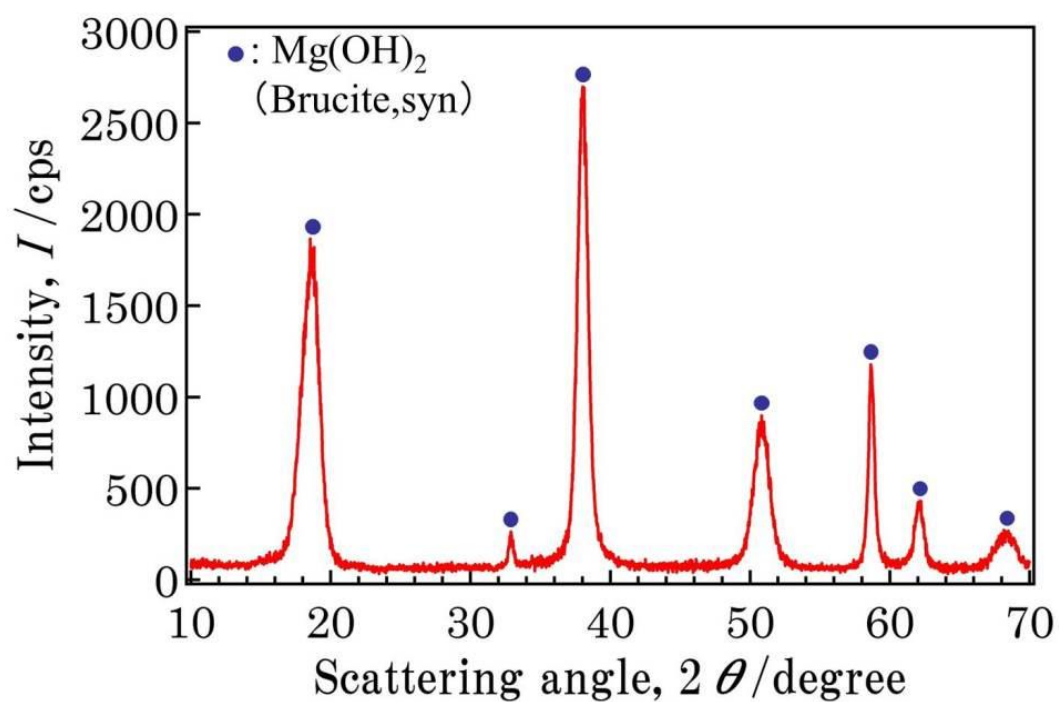


Fig.12 XRD analysis of blank powder (Al corrosion method).

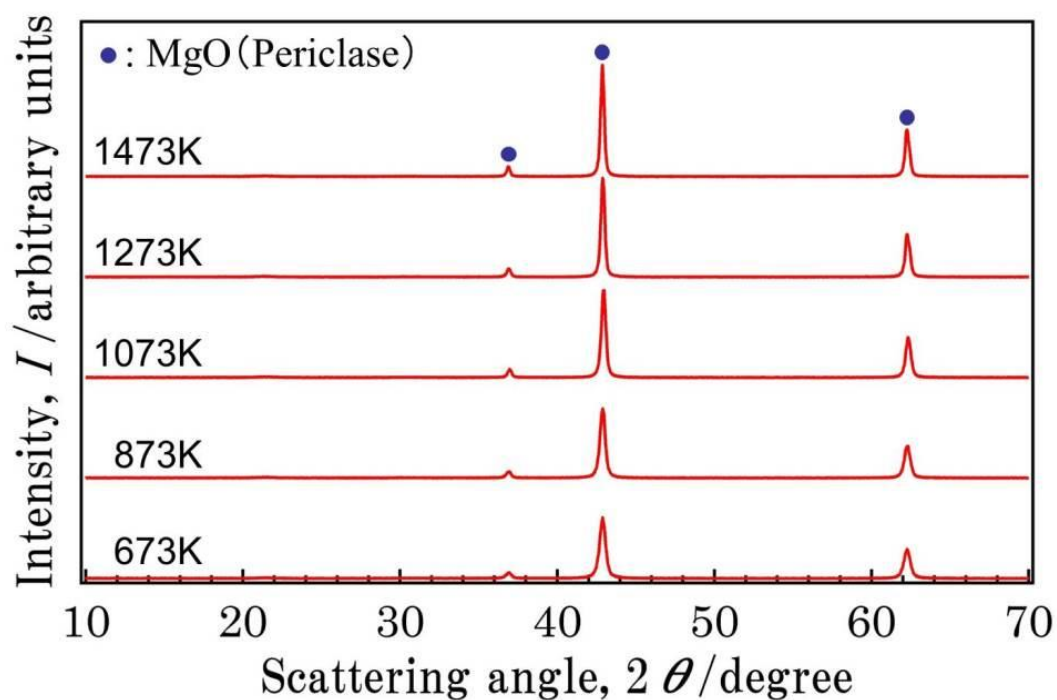


Fig.13 XRD analysis of powders which are calcinated in various temperatures (Al corrosion method).

(b) スピネルの粒度分布

Mg 腐食法において 1473K 焼成で得られたスピネル粉末の粒度分布を測定した。スピネル粉末 (0.1g) をビーカー内に入れ、そこにイオン交換水 40ml を注いで約 300s 間超音波洗浄機で攪拌後、粒度分布測定器で計測した。Fig.14 に得られた測定結果を示す。分布の範囲は $0.3 \mu\text{m}$ ~ $7 \mu\text{m}$ に収まっており、平均粒径は約 $2 \mu\text{m}$ であった。この粒度分布の形は二つの山型となっており、小粒子径側である約 $0.6 \mu\text{m}$ を中心としたサブミクロンの粒子と、大粒子径側である約 $2 \mu\text{m}$ を中心とした数ミクロンの粒子で構成されていることがわかった。

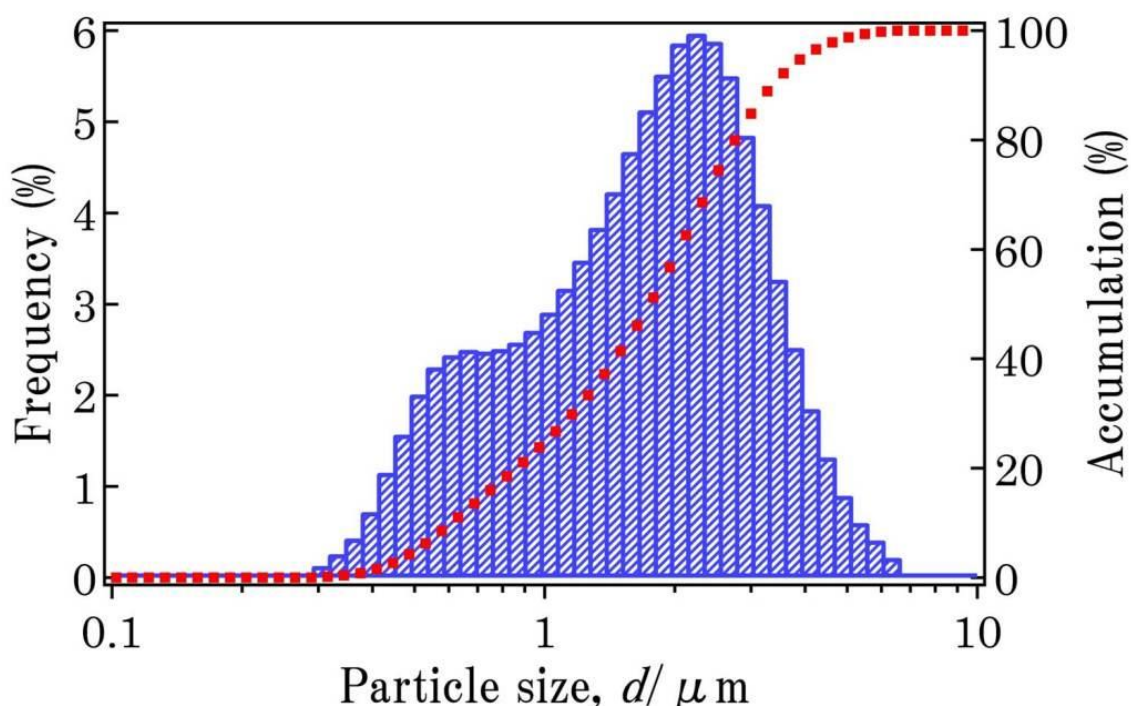


Fig.14 Distribution of spinel particles (Mg corrosion method).

(c) スピネルの粒子表面観察

1473K で焼成したスピネル粉末の粒子形状を SEM で観察した。Fig.15(a), (b)にそれらの写真を示す。Fig.15(a)から、粒子径約 $5 \mu\text{m}$ の大きな粒子やサブミクロン (粒子径 $1 \mu\text{m}$ 以下) の小さな粒子が確認できた。これらはそれぞれ粒度分布結果で示したサブミクロン粒子と数ミクロン粒子に対応していることがわかった。Fig.15(b)は、粒子を拡大したものであり、この写真からは約 30~

100nm というナノサイズの一次粒子が確認できた。このことから Fig.15(a)で観察されている粒子はこれらナノサイズの一次粒子が凝集した二次粒子であることがわかった。

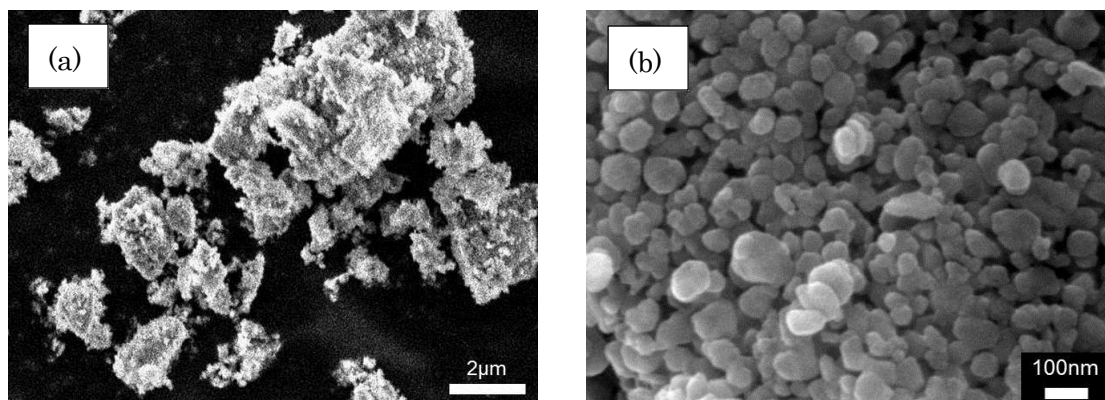


Fig.15 Observation of spinel particles (Mg corrosion method):
(a) SEM (overviewed), (b)FE-SEM (detailed).

2.3.1.4 考察

(a) Mg 腐食合成法

Mg を入れた EtOH 中に触媒 (AlCl₃) を投入すると, Mg は水素を発生しながら溶解する. このときの全反応は下式となる.



上記反応は酸化数が増加する反応, すなわち電気化学反応であり, 上式はアノード半反応とカソード半反応の和として下記の式のように表わすことができる.



溶媒中に塩化物イオンが存在している場合, 例えば下式のアノード反応も起きている⁸⁾.



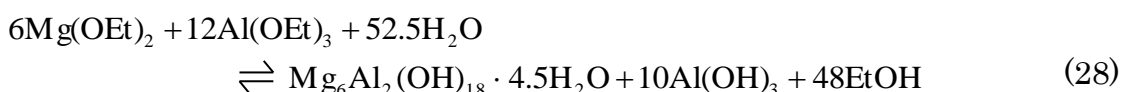
生成物としての MgCl₂ は,



の平衡関係が成立している。式(25)と式(26)は同時に起こるため両式を加算すれば、結局アノード反応式(23)と同じになる。すなわち塩化物イオンは式(23)の反応に対し正の触媒の働きをしていたことになる。また触媒として投入された AlCl_3 は EtOH との置換反応によりアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 等のアルミニウムとエタノールの化合物を生成するものと考えられる。このときの反応は下記の式となる。



式(22)で得られたマグネシウムジエトキシド $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ と式(27)で得られたアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ は、 EtOH 中においてすでに互いに混じり合っているものと思われる。XRD 解析結果より焼成前の粉末は Mg-Al 水酸化物 ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{18} \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$) と Al 水酸化物 ($\text{Al}(\text{OH})_3$) の2種類の混合物であることが判明しているため、加水分解時の反応式は、



となる。焼成時の反応式は、



となり、 H_2O の蒸発後スピネルが生成される。

(b) 金属 Al と MgCl_2 による腐食合成

スピネルは Al 腐食法では得られなかった。原因は金属 Al が MgCl_2 触媒下でイオン化（腐食溶解）しなかったためである。一方スピネルが得られた Mg 腐食法では、Mg は AlCl_3 触媒下において溶解した。その違いを電位-pH 図を用いて考察する。Mg の電位 pH 図と Al の電位 pH 図を重ね合わせたものを Fig.16 に示す¹⁾。イオン濃度 $10^{-6}\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ では Mg は約 pH11 以下、Al は約 pH5 以下でイオン化する。加水分解後の pH 測定では、Mg 腐食法では約 2、Al 腐食法では約 6 であった。腐食電位はそれぞれおおよそ図中の●印、▲印付近の値を示すため Mg は溶解し、Al は溶解できなかったことがわかる。スピネルを水酸化物の混合物として得るには $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ が共に安定な溶液環境に保持する必要がある。その範囲は Mg イオンは pH11 以上、Al イオンは $5 < \text{pH} < 8$

で水酸化物であることがわかる. NH_3 にて pH の値を 12 まで上げることにより, Mg は水酸化物になるが Al は $\text{Al}(\text{OH})_3$ を経由して再び AlO_2^- のイオンとなる. すなわち $\text{Al}^+ \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AlO}_2^-$ と変化する. そのため $\text{Mg}(\text{HO})_2$ の沈殿直後にろ過する方法は, Al^+ から $\text{Al}(\text{OH})_3$ に変化させ AlO_2^- として再溶解させる時間を与えることなく, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合物を得る方法であったと考えられる.

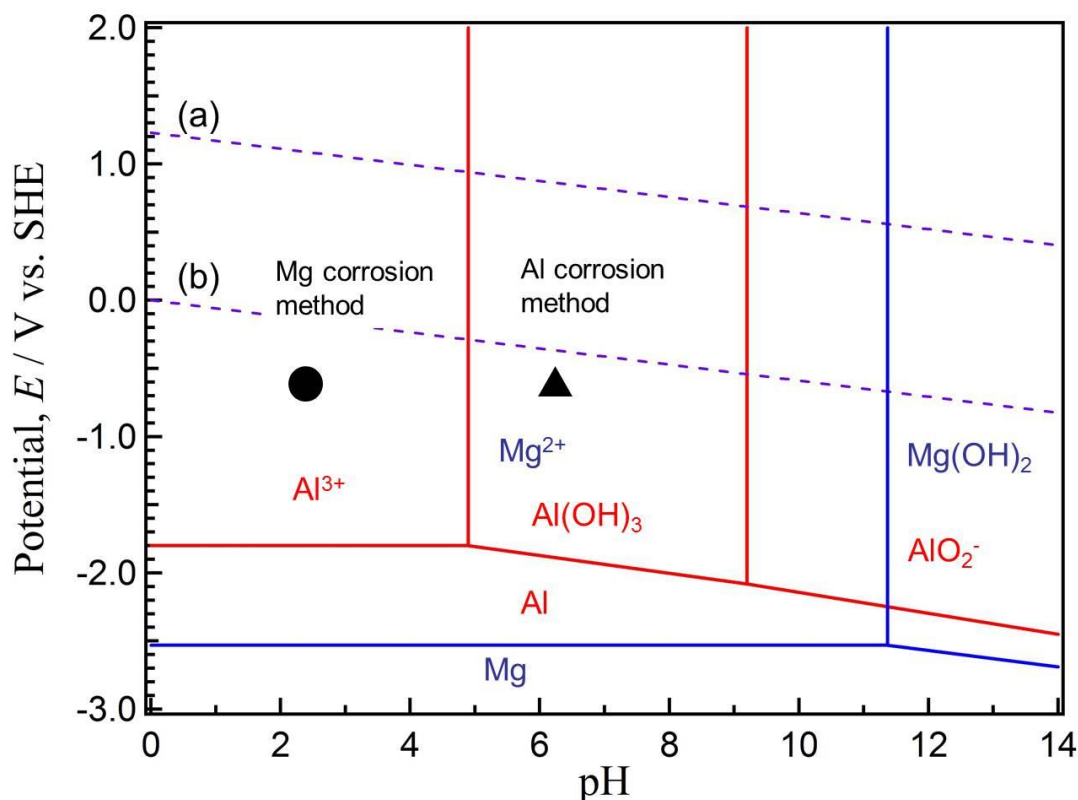


Fig.16 Superimposition of Pourbaix diagrams of magnesium and aluminum (activity: 10^{-6} , 298K, 1atm).

2.3.1.5 結言

アルコール中における金属腐食反応を利用してスピネル (MgAl_2O_4) の作製を試みた. Al と MgCl_2 を用いて作製はできなかったが, Mg と AlCl_3 をエタノール中で混合し, 得られた腐食生成物を加水分解・焼成することによりスピネルが得られた. その粒子は約 30~100nm の一次粒子からなる微細なものであった. 本法は簡易かつ安価なスピネル合成法の 1 つとして提案することができる.

2.3.2 コーディエライトの作製

2.3.2.1 緒言

コーディエライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) は絶縁性、機械的強度、耐環境性など多くの点に優れた三元系金属複合酸化物である。これらは電子回路基板に用いられる材料特性を有しており、加えて低温焼成が可能であること、低誘電率を示すことから、低温焼成基板への応用が期待されている¹⁹⁾。他にも自動車の排ガス浄化システムや内燃機関の磨耗コーティング材など広く利用されている^{27~31)}。コーディエライト作製の一般的な方法としてはマグネシア (MgO)、アルミナ (Al_2O_3)、シリカ (SiO_2) の粒子を高温下で反応させる固相反応法が用いられている。その他、熔融-凝固法、晶化焼結法、ゾルゲル法 (金属アルコキシド法) などによる合成研究が盛んに行われている^{19,27~31)}。中でもゾルゲル法^{4,30,31)} は、複合化、低温焼成、均一高純度粒子の作製が容易であるというメリットがある。しかし、出発原料である金属アルコキシドが高価であり、製造コストが高くなるデメリットが指摘されている⁴⁾。

著者らは、アルコール中における金属腐食反応を用いて複酸化物を合成する方法 (腐食合成法) について提案してきた^{8~10)}。この合成法は、製造方法が簡単で且つ省エネ型の技術であり、また製造過程における添加元素が比較的少ないため不純物の混入は少なく比較的高純度な複酸化物が得られるという長所がある。本研究では腐食合成法を用い三元系の Mg-Al-Si 複合酸化物、具体的にはエタノール中での金属マグネシウムの腐食反応を利用してコーディエライト粉末の作製を試みた。腐食合成法のデータ蓄積と整備の一環として得られた知見をここに報告する。

2.3.2.2 実験方法

(a) 供試材

供試材は、試薬としてマグネシウム粉末 (98% Mg, 関東化学製, 以下 Mg と略記する), 無水塩化アルミニウム (98% AlCl_3 , Merck Schuchardt 製, 以下 AlCl_3 と略記する), オルトケイ酸テトラエチル (95% $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$, 和光純薬工業製,

以下 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ と略記する)を用いた. 溶媒としてはエタノール(99.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 和光純薬工業製, 以下 EtOH と略記する)を使用した. 加水分解にはイオン交換水を用いた.

(b) コーディエライトの作製手順とその経過

Fig.17 にコーディエライト粉末の作製手順を示す. EtOH (100ml) と $\text{Si}(\text{OEt})_4$ (23ml) が入ったビーカーに Mg (1g) と AlCl_3 (11g) を投入し, 333K で加熱攪拌した. 約 5.4ks の還流後, Mg は完全に溶解した. このとき, 混合溶液は白色に変化した. 得られた白色溶液にイオン交換水 (100ml) を投入すると透明なゾルが得られた. ゾルを 351K で加熱攪拌すると, 約 2.7ks 後に溶液はゲル化した. このゲルを 373K の恒温器で約 86.4ks 乾燥させ, 固体粉末とした. 粉末中の塩素を除去するため管状電気炉を用いて炉内の空気を吸引・排出をしながら加熱処理 (1173K で約 7.2ks) を行った. その後, マッフル炉を用いて各温度(1473K,1573K, 1673K,1723K) で 7.2ks 間焼成した.

焼成後の粉末の性状を, XRD (X-ray diffraction) 解析, 粒度分布測定, SEM (Scanning Electron Microscope) 観察により評価した. XRD 解析には卓上粉末 X 線回折装置 (リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装製, MT3000), SEM 観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-6060) を用いた.

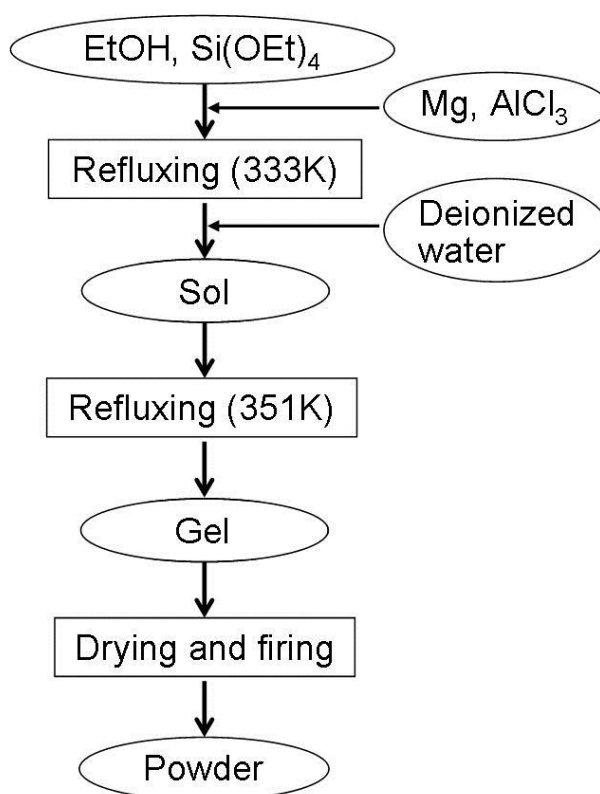


Fig.17 Process chart diagram of preparing cordierite.

2.3.2.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

各温度(1473K,1573K,1673K,1723K)で焼成し得られた粉末を測定した。その解析結果を Fig.18 に示す。1373K の回折線は焼成せず加熱処理のみ施した粉末を示す。主なピークは $2\theta = 25.9^\circ$ であり二酸化ケイ素 (Quartz, SiO_2) と同定した。1473K の X 線プロファイルでは、 $2\theta = 10.4^\circ, 26.3^\circ, 28.4^\circ, 29.5^\circ$ においてピークが、また $2\theta = 31.4^\circ, 36.5^\circ, 44.8^\circ, 64.7^\circ$ においてブロードなピークが出現した。これらのピークはそれぞれコーディエライト (Cordierite, $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) およびサフィリン (Sapphirine, $\text{Mg}_4\text{Al}_8\text{Si}_2\text{O}_{20}$) と同定した。1473K から 1673K と焼成温度を上げるにつれて、サフィリンのピークは次第に小さくなり、1723K の X 線パターンではほとんど確認されなかった。焼成温度の上昇と共にコーディエライトのピークは鋭くなった。1723K の回折線は α -コーディエライト (Indialite, syn) と同定され、その格子定数は ($a=9.7690 \text{ \AA}$, $b=9.7690 \text{ \AA}$, $c=9.3370 \text{ \AA}$, $\alpha=90.000^\circ$, $\beta=90.000^\circ$, $\gamma=120.000^\circ$) であった。本法では焼成温度を 1473K 以上にすればコーディエライトが得られることがわかった。

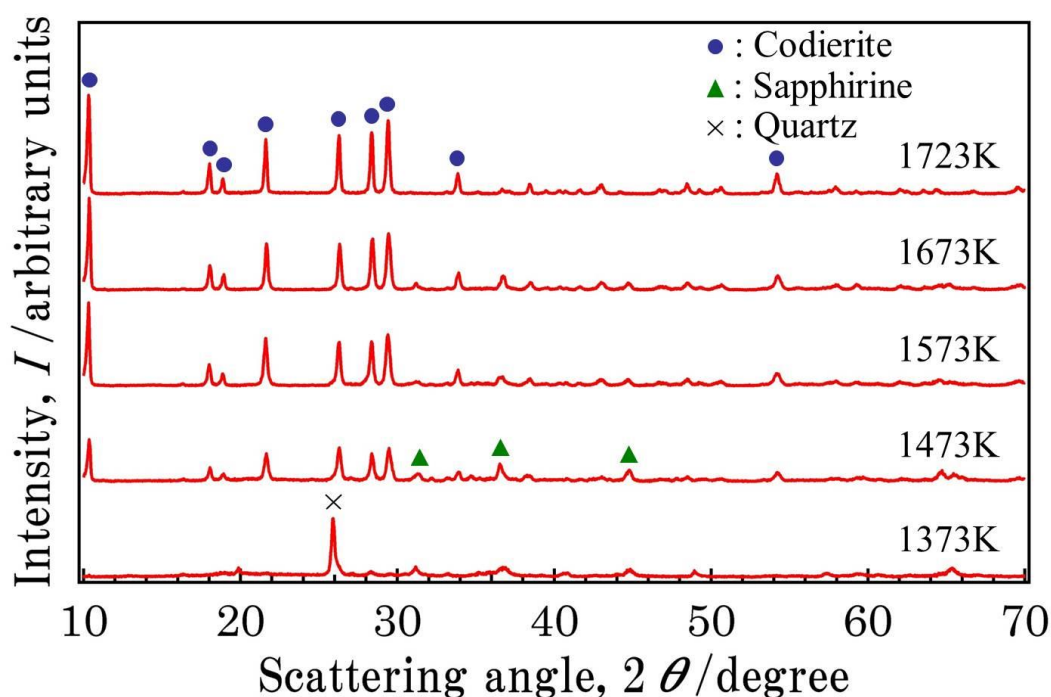


Fig.18 XRD analysis of powders calcinated at various temperatures.

(b) コーディエライトの粒度分布

本法において 1723K 焼成で得られたコーディエライト粉末の粒度分布を測定した。イオン交換水にコーディエライト粉末を投入し、約 300s 間超音波洗浄機で攪拌後、自動粒度分布測定器で計測した。Fig.19 に得られた測定結果を示す。粉末の粒径は $0.7\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ の分布を示し、平均粒径は約 $10\mu\text{m}$ であった。

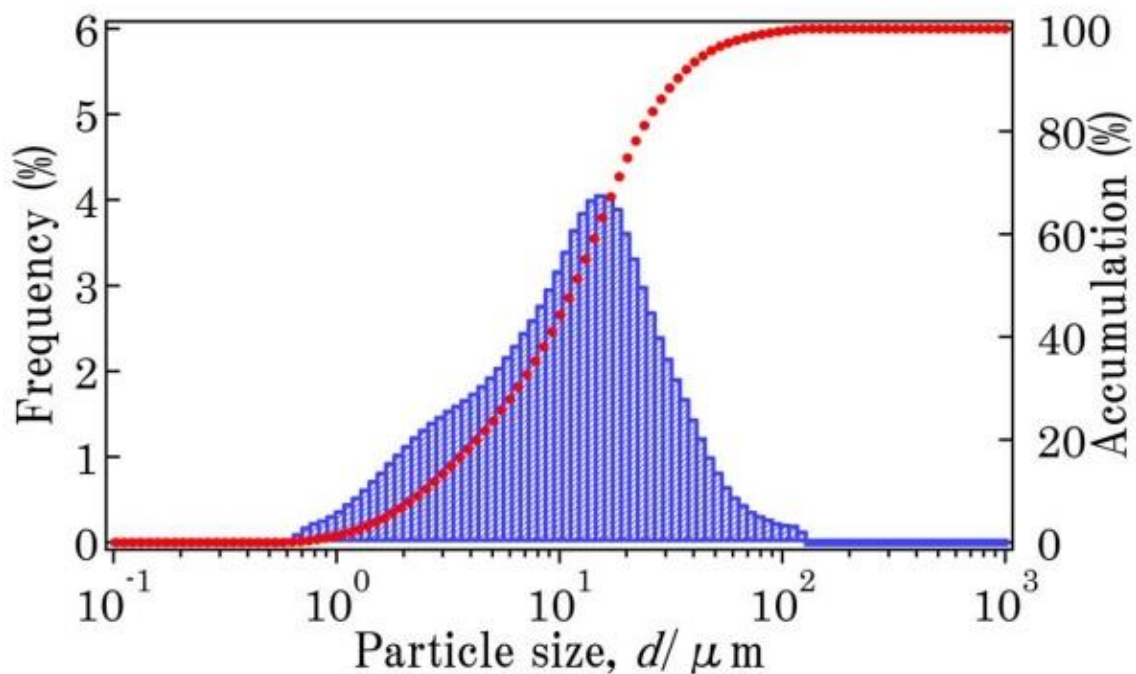


Fig.19 Distribution of cordierite particles obtained at calcinating temperature of 1723K.

(c) コーディエライトの粒子表面観察

1723K で焼成し得られたコーディエライト粉末の粒子形状を SEM で観察した。Fig.20(a), (b) にそれらの写真を示す。Fig.20(a) から、粒子径約 $30\sim 40\mu\text{m}$ の大きな粒子や $10\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子など、粒度分布結果を裏付ける粒子の存在が確認された。Fig.20(b) から、粒子は細かい粒子の集まりではなく、1つの塊であることが分かった。その形状は不定であった。

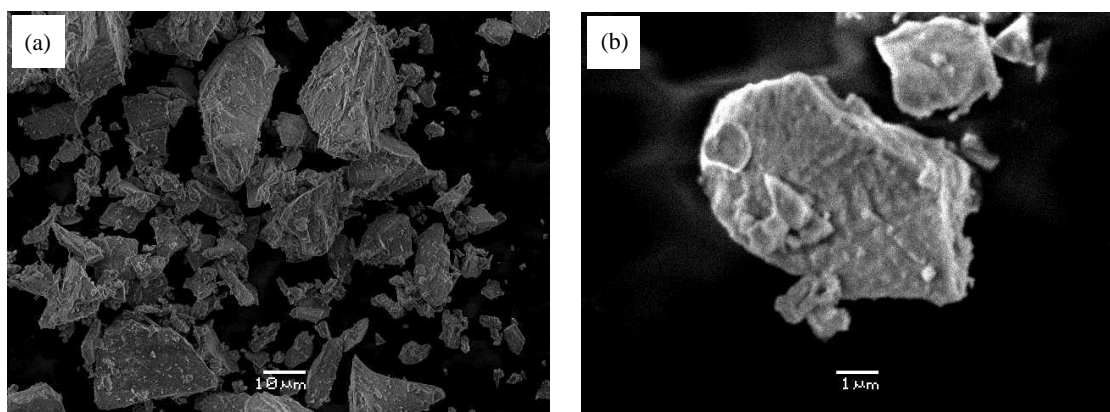


Fig.20 Observation of cordierite particles obtained at calcinating temperature of 1723K: (a)overviewed and (b)detailed.

2.3.2.4 考察

(a) Mgのエタノール中における腐食反応

Mgの溶解反応についてはスピネル作製の考察でも述べているが、改めてここに記載する。EtOH中におけるMgの溶解現象について、全反応は



であり、アノード半反応は



であり、カソード半反応は



となる。式(31)、(32)の生成物として得られるマグネシウムイオン Mg^{2+} とエトキシドイオン EtO^- は下式のように反応し、マグネシウムジエトキシド $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ を生成するものと考えられる。



このように EtOH と Mg の反応は、Mg の溶解と同時に $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ の生成と水素の発生が起こることが予想される。しかし Mg 表面に存在する酸化皮膜が強固であれば、Mg はほとんど溶解反応を起こさない。溶媒中に塩化物イオンが存在すれば、式(31)のようなアノード反応に対し塩化物イオンが正の触媒として作用

することが報告されている⁸⁾。本法では AlCl_3 を投入することにより、塩化物イオンを供給し Mg の溶解を促進させたことになる。

(b) 腐食合成法における触媒 (AlCl_3) の役割

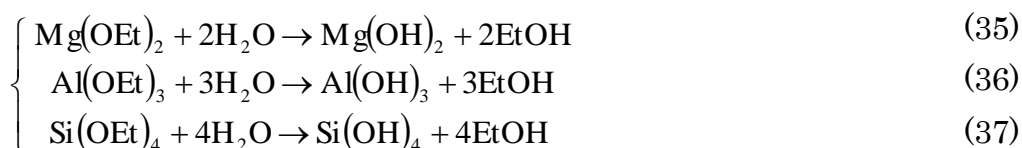
AlCl_3 の添加は式(31)の反応促進剤である塩化物イオンの提供ばかりではなく、 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ の構成物質である Al も供給できる。この場合、 EtOH との置換反応によりアルミニウムとエタノールの化合物、例えばアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 等を生成するものと考えられる。このときの反応は下記の式となる。



式(34)で得られたマグネシウムジエトキシド $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ と式(35)で得られたアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ は、 EtOH 溶媒中においてすでに互いに混ざり合っているものと思われる。ここにオルトケイ酸テトラエチル $\text{Si}(\text{OEt})_4$ を加え混合することにより、1つの溶液中に $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が共存しているものと考えられる。 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の加水分解反応は遅く、この反応を促進させるには酸性または塩基性の触媒を加える必要がある。しかし本法では新たに触媒を加えることなく溶液は約 2.7ks でゲル化した。その原因としては、溶液中には塩酸が既に生成されていた((35)式)ため、それが加水分解の触媒の作用を担ったものと思われる。すなわち、触媒 (AlCl_3) は① Mg の溶解反応、② $\text{Si}(\text{OEt})_4$ の加水分解反応の2つの反応に関与し、それらの反応を促進したと考えられる。

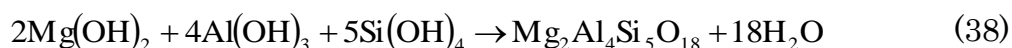
(c) Mg 、 Al 、 Si の混合とコーディエライトの合成

EtOH 中に $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ が共存している混合溶液に水を注入することにより加水分解が起こった。そのときの反応は下式となる。



$\text{Mg}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ 、 $\text{Si}(\text{OEt})_4$ は EtOH 溶媒中で互いに混ざり合っており、そ

の後の加水分解によっても生成する水酸化物 $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$ は分子レベルで混合しているものと思われる。マグネシウム、アルミニウム、ケイ素のモル比は出発原料の時点でコーディエライト組成 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$)、すなわち ($\text{Mg} : \text{Al} : \text{Si} = 2 : 4 : 5$) となるように秤量しているため、水酸化物を乾燥させた後に焼成する際の反応式は、



となる。結晶水あるいは付着水を蒸発させれば、秤量時の組成のコーディエライトが得られたものと考えられる。

今回のコーディエライトの作製により、腐食合成法は二元系金属複酸化物のみではなく、三元系金属複合酸化物の合成も可能であることがわかった。

2.3.2.5 結言

金属腐食反応を用いた合成法（腐食合成法）によりコーディエライト $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ の作製を試みた。Mg と AlCl_3 を $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ が入ったエタノール中に投入し混合した後、加水分解し、焼成することによりコーディエライトが得られた。電気化学的観点から見た Mg の反応、 AlCl_3 の触媒効果、金属元素 (Mg, Al, Si) の混合と合成について述べた。腐食合成法における三元系金属複合酸化物の成功例である本研究より、コーディエライト合成法の一つとして、本法は簡易且つ省エネ型の方法として提案できるものである。

2.3.3 コバルトスピネルの作製

2.3.3.1 緒言

コバルトスピネルはアルミナとコバルト酸化物の 2 つの金属酸化物からなる複酸化物であり、耐候性、耐火性、耐化学性に優れている³²⁻³⁵⁾。今日、青色の無機顔料として、陶磁器等の着色や絵具にも使われており、金属材料の耐腐食皮膜の形成材料として、あるいは触媒、化粧品としても用いられている^{34,35)}。コバルトスピネルの作製法は、酸化コバルトと水酸化アルミニウムを混ぜ、高温で焼成を行う、いわゆる固相法と呼ばれる方法の他、共沈法、水熱法、ゾルゲル法などが報告³²⁻³⁵⁾されている。複酸化物の作製法の 1 つとして、腐食合成法が提案されている⁶⁻¹²⁾。特徴としては簡易な手法であり、金属の自然腐食を利用するため、外部から加えるエネルギー消費が小さい利点がある。また液体中で合成を行うので、イオンレベルでの混合が可能になり、組成が均一で微細な粒子が得られる。さらに原料以外からの不純物の混入がないため比較的高純度な組成の酸化物が期待できる。本報では腐食合成法の適用例の拡大とその限界を把握するためコバルトスピネルを取り上げ、その作製を試みた。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。

2.3.3.2 実験方法

(a) 供試材

供試材としてコバルト粉末 (99.5% 和光純薬製, 以下 Co と略記する), 無水塩化アルミニウム (98% 和光純薬製, 以下 AlCl_3 と略記する), 溶媒としてエタノール (99.5% 和光純薬製, 以下 EtOH と略記する), pH 調整としてアンモニア水 (28% 和光純薬製, 以下 NH_3 と略記する) を, 加水分解にはイオン交換水を使用した。

(b) 作製手順

EtOH (100ml) 中に 2g のコバルト粉末と 9g の無水塩化アルミニウムを投入し, 約 298K で 86.4ks で加熱攪拌をした。コバルト粉末は気泡 (水素) を発生

しながら溶解した。粉末が完全に溶解すると、透明な溶液は深青色の溶液に変化した。この溶液を加水分解すると、深青色溶液から赤色のゾルに変化した。この赤色ゾルにアンモニア水を少量滴下し、溶液 pH を約 3 から約 8 へと調整した。溶液は流動性を失い、赤色ゲルは紫色ゲルに変化した。得られたゲルをろ過した。その後恒温器にて 373K で 86.4ks 間乾燥させた。乾燥後に青色の固体を得た。これを乳鉢で粉末にし、各温度で焼成後得られた粉末を XRD 解析、粒度分布測定、SEM 観察により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置（リガク製、Miniflex II）、粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置（日機装製、MT3000）、SEM 観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-6610LA）を用いた。

2.3.3.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

得られた粉末を各温度（873K, 1073K, 1273K, 1473K）で 3.6ks 間焼成し、それらの X 線プロファイルを求めた。それらの結果を Fig.21 に示す。1073K

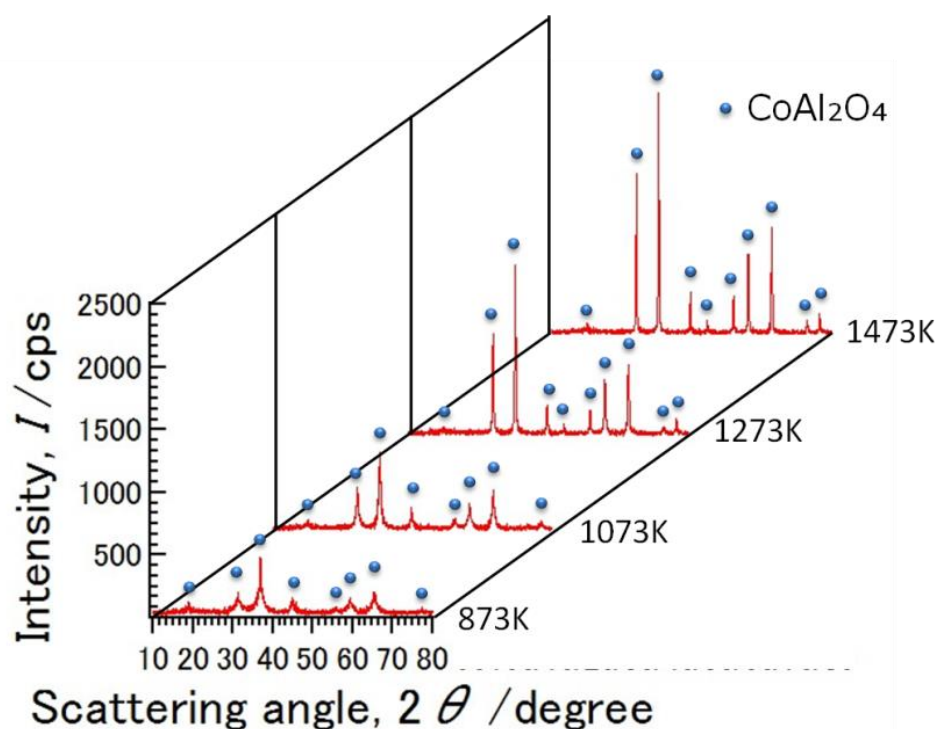


Fig.21 XRD analysis of cobalt spinel particles obtained by Corrosion Synthesis.

から 1473K と焼成温度を上げるにつれて、結晶の存在を示す鋭いピーク ($2\theta=19.0^\circ, 31.1^\circ, 36.7^\circ, 44.6^\circ, 48.9^\circ, 55.5^\circ, 59.2^\circ, 65.0^\circ, 73.8^\circ, 77.1^\circ$) が出現した。格子定数は ($a=8.1066\text{\AA}, b=8.1066\text{\AA}, c=8.1066\text{\AA}, \alpha=90.000^\circ\beta=90.000^\circ\gamma=90.000^\circ$) であり、それらの回折線は CoAl_2O_4 と同定された。本法によれば 873K 以上の焼成温度でコバルトスピネルが得られることがわかった。

(b) 粒度分布

焼成温度 1473K で得られたコバルトスピネル粉末の粒度分布を測定した。コバルトスピネル粉末 (0.1g) とイオン交換水 40ml を混合し、約 300s 間超音波で攪拌後、粒度分布を測定した。測定結果を Fig.22 に示す。分布の範囲は約 $0.3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ に収まっており、平均粒径は約 $3\mu\text{m}$ であった。この粒度分布の形は二つの山型を示し、比較的小粒子径側である約 $0.5\mu\text{m}$ を中心としたサブミクロンの粒子 (1次粒子) の山と、比較的大粒子径側である約 $6\mu\text{m}$ を中心とした数ミクロンの粒子 (2次粒子) の山で構成されていることがわかった。

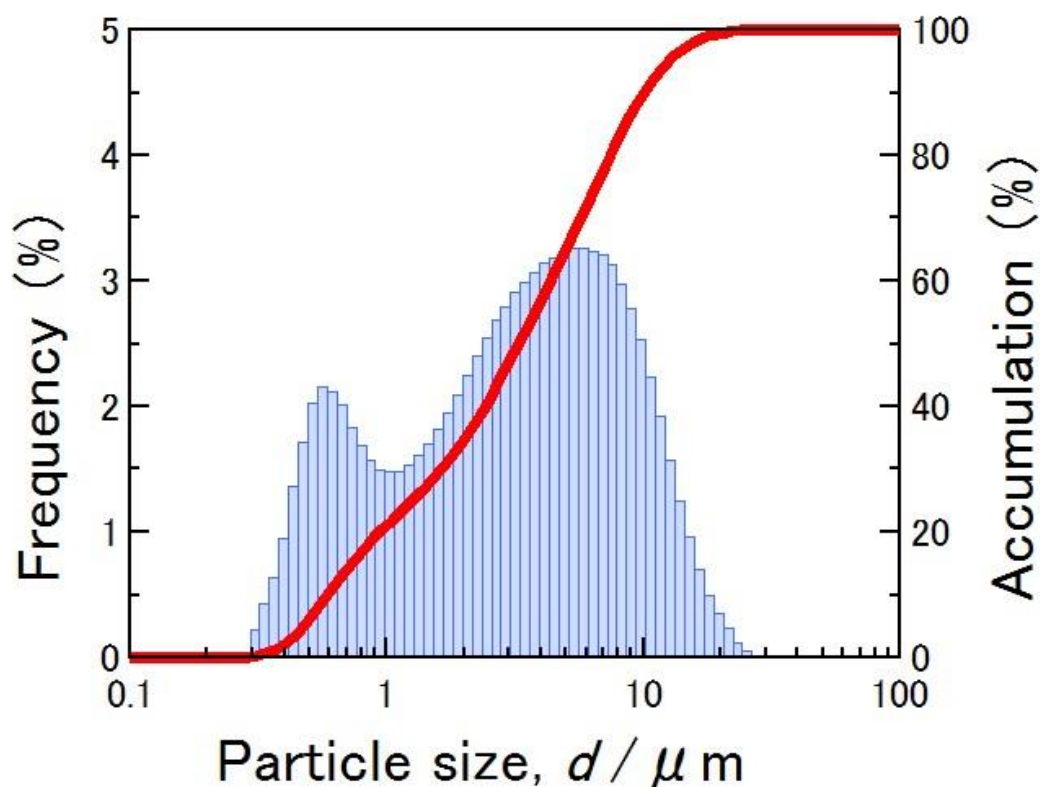


Fig.22 Distribution of cobalt spinel particles.

(c) コバルトスピネルの粒子表面観察

1473K で焼成したコバルトスピネル粉末の SEM 観察を行った。代表的な写真を Fig.23 (a) と Fig.23 (b) に示す。なお Fig.5.3 (b) は Fig.5.3 (a) の拡大写真を示す。全体観察の Fig.23 (a) からは、粒子径約 5 μm の大きな粒子やサブミクロン (粒子径 1 μm 以下) の小さな粒子が確認できた。これらの平均サイズはそれぞれ粒度分布結果で示した 1 次粒子と 2 次粒子にほぼ対応していることがわかった。Fig.23 (b) は中の粒子の一部を拡大したものであり、この写真からは約 0.1 μm の一次粒子が確認できた。このことから Fig.23 (a) で観察されている二次粒子は約 0.1 μm の粒子群が凝集した二次粒子であることを再確認した。

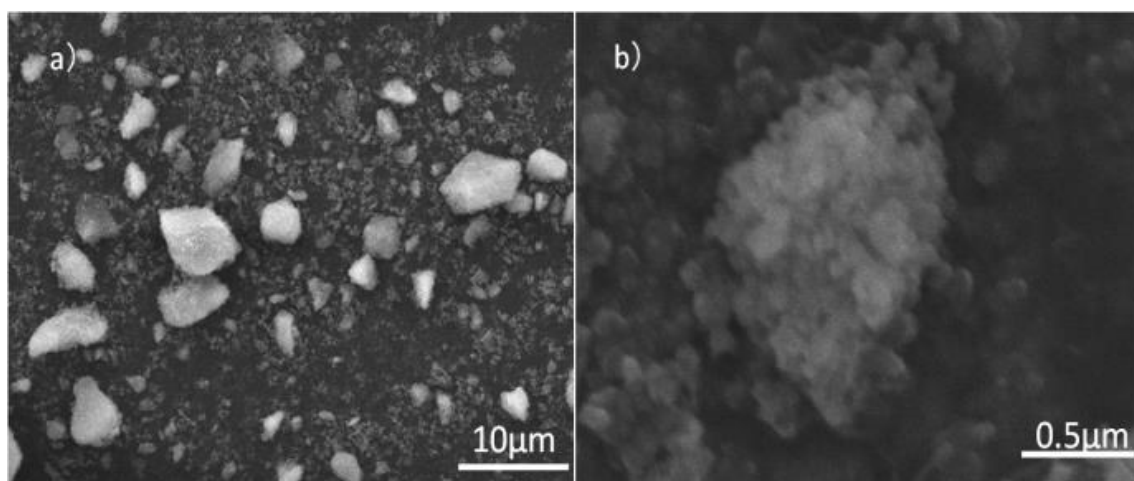
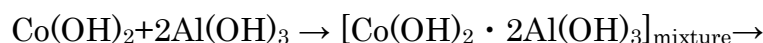


Fig.23 SEM Observation of cobalt spinel particles: a) overviewed, b) detailed.

2.3.3.4 考察

(a) 電位・pH 図を用いた CoAl_2O_4 作製の方針

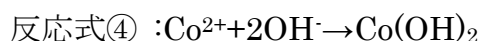
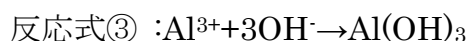
CoAl_2O_4 の構成成分は $\text{CoAl}_2\text{O}_4 = \text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、腐食合成法を用いて水酸化物経由で合成すると、



のルートとなる。Co(OH)₂とAl(OH)₃の初期での完全混合が重要となる。

Co(OH)₂とAl(OH)₃の供給方法を電位-pH図を用いて考察する。CoとAlの電位-pH図¹⁾をFig.24に示す。Co(OH)₂, Al(OH)₃, 水の3つ物質の共通安定領域は図中の斜線部であり、腐食合成法を用いて金属状態から斜線部へ到達する方法は以下の4つのルートが考えられる。

(ルートA) : 金属Alと金属Coを酸性側で同時に溶解し、その後pHを上げて水酸化物とする方法である。この時の反応は下式となる。



(ルートB) : 金属Alは酸性側で溶かし、金属Coはアルカリ側で溶かし、それらの混合する方法である。pH調整のための薬品注入が不要となることを狙った方法である。反応は下式となる。

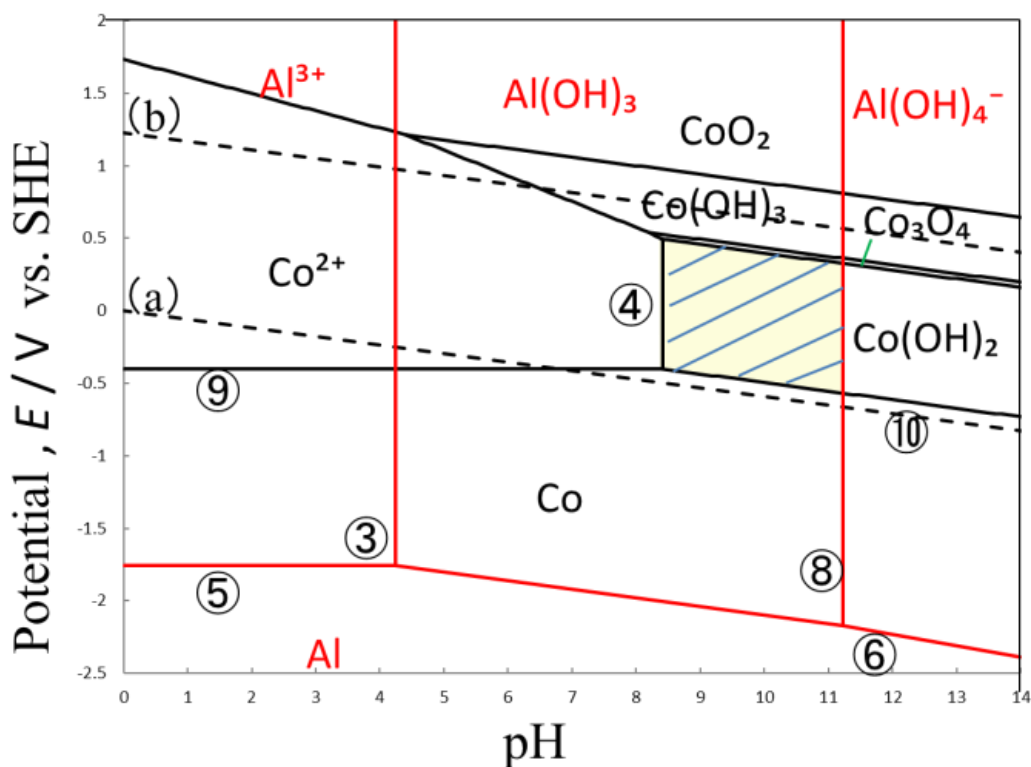
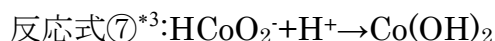
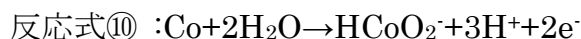
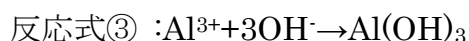
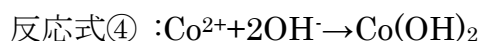
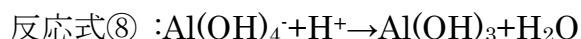


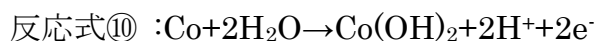
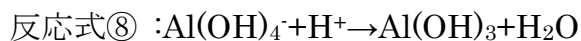
Fig.24 Superimposition of Pourbaix diagrams of cobalt and aluminum (activity:10⁻⁴, 298K, 1atm).



(ルート C) : ルート B のアルカリと酸を入れ換えた方法であり, 金属 Al をアルカリで溶かし, 金属 Co を酸で溶かす方法である. 反応式は下式となる.



(ルート D) : 金属 Al と金属 Co をアルカリ側で同時溶解させる方法でありルート A のアルカリ版である. 反応式は下式となる.



ルート A, B, C はそれぞれ特性はあるが, 本文では下記の選定方針

- (I) より簡単により速く溶けやすい金属を選ぶ
- (II) 使用する薬品種は極力少なくする
- (III) 不純物の混入はなるべく避ける

に基づき, 各ルートの長所と短所を検討した. その結果下記の理由で, ルート A を採用した.

- ① Al_2O_3 の皮膜抵抗は CoO のそれより大きく, 腐食しにくいことが予想される. 従って金属供給源としては金属 Co とする.
- ② 酸化皮膜の弱体化には塩化物イオンを添加する. 塩化物の供給源は AlCl_3 を使用する. 塩化物イオンと Al^{3+} の両方を 1 種類の薬品で供給できる. 強アルカリ環境を得る手段は限られる. NaOH では Na^+ の混入, NH_3 は強アルカリ環境は得られない. 従ってアルカリ域での腐食合成法は採用しない.

(b) 腐食防食技術を応用した Co の溶解促進

作製方法で既述したように EtOH 溶液中の金属 Co 粉末は H_2 を発生しながら

*3 なお反応式⑦は pH 約 14 で起こるため図中には記入していない.

溶解した。この時の腐食反応は下式が考えられる。



この $\text{Co}(\text{OEt})_2$ が解離している場合は



となる。(40)式を構成する半反応は



となる。本実験では AlCl_3 を添加しているので AlCl_3 の解離で生ずる Cl^- は Co のアノード反応に関与し、例えば下記のアノード半反応を考える必要がある。



上記で生ずる CoCl_2 も解離し



となっている。したがって本腐食系は構成半反応(42)～(45)式がすべて起こっている状態であり、それらを合算した反応となる。(42)～(45)式を合算すると結局(40)式が得られる。反応の前後で変化せず、反応に影響を与える Cl^- は腐食反応における触媒の役割を果たしているものと考えられる。

(c) pH 調整における注意点

腐食合成法で CoAl_2O_4 を作製する際に注意すべき点があった。すなわち、ルート A では pH 調整時に注意が必要であった。理由はコバルトはアンモニアと反応して錯イオンを生じるためである。少量のアンモニアでは紫色の水酸化物になるが、過剰なアンモニアでは、橙色のヘキサアンミンコバルトイオンという錯イオンを生じる。ルート A では酸性からアルカリ性へ液性を変化させることが必要であり、pH 調整でアンモニアを多量に使用した場合錯イオンを生じ、ろ過の際に流出してしまう恐れがあった。pH 調整のアンモニアは、少量ずつ徐々に滴下することが大切であった。

(d) 腐食合成法の限界

上記で既述した選定理由 (①~③) により本法はルート A による腐食合成法を採用した。すなわち金属コバルト粉末と無水塩化アルミニウムを使用した。しかし原理的にはコバルトを塩化物塩として、アルミニウムを金属としても同じ結果 (CoAl_2O_4) が得られるはずであり、この確認の為に予備実験を行った。すなわちコバルト供給源として無水塩化コバルト II (97% CoCl_2 和光純薬製)、アルミニウムの供給源として高純度アルミニウム箔 (99.989% Al 東洋アルミニウム製) を用いて事前に実験をおこなった。具体的には脱水 EtOH (100ml) 中に 1.2g の無水塩化コバルトと、0.5g の高純度アルミニウム箔を入れ加熱還流を行ったが、アルミニウムは完全には溶解しなかった。このことから、原料の組み合わせによっては腐食合成法が適用できない場合があることが判った。

2.3.3.5 結言

腐食合成法によりコバルトスピネル (CoAl_2O_4) の作製を試みた。Co と AlCl_3 をエタノール中で混合・溶解させ、得られた腐食生成物を加水分解・焼成すると CoAl_2O_4 が得られた。腐食合成法による CoAl_2O_4 の作製には 873K 以上の焼成温度が必要であった。得られた粒子径は約 $0.3\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ であり、約 $0.1\mu\text{m}$ の一次粒子の凝集したものであった。Co の溶解を電気化学的な観点から考察し、腐食合成法における pH 調整の注意点、組み合わせの限界を明らかにした。

2.3.4 亜鉛スピネルの作製

2.3.4.1 緒言

化学的安定性や耐熱性に優れた無機化合物の1つにスピネル型結晶構造を有する亜鉛スピネル (ZnAl_2O_4) がある。 ZnAl_2O_4 は耐火材料や光反射性塗料の他、排気処理やガソリン改質用の触媒など広い分野に用いられている³⁶⁻⁴¹⁾。最近では、電子線励起による発光や約 3.8 eV のバンドギャップを有することが明らかになり、蛍光材料やワイドギャップ半導体としての材料研究も盛んである^{38,42-44)}。

亜鉛スピネルの作製法には固相法と液相法が知られている。一般的な合成方法としては固相法が用いられている。酸化亜鉛とアルミナを高温にて長時間焼成する方法である⁴³⁻⁴⁵⁾。しかしこの固相法は、混合が十分に行われない可能性や、高温焼成時の粒成長のため不均一性が起こり、粉碎過程時の不純物混入の問題が挙げられる。液相法で得られる粒子は比較的高純度であり、均一微細粒子が得られる。このため、水熱法、グリコサーマル法、ゾルゲル法などの研究が盛んに行われている^{36-38,46)}。著者らの研究室では液相法の1つとして、腐食合成法を提案し、その研究開発を行っている。この合成法を用いてマグネシウムスピネル (MgAl_2O_4)、ムライト ($\text{Si}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$)、マグネシウムフェライト (MgFe_2O_4)、チタン酸カルシウム (CaTiO_3)、コーディエライト ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Al}_5\text{O}_{18}$) 等の合成について報告してきた^{8,9,11,12,47)}。例えばマグネシウムスピネルについては、金属マグネシウムを腐食溶解させ、得られた腐食生成物を加水分解・焼成することで MgAl_2O_4 が得られたことを報告した⁹⁾。

本研究では亜鉛スピネルの作製を検討した結果、腐食合成法を用いると比較的容易に作製できるという予見に至った。腐食合成法のデータ蓄積と整備の一環として得られた知見をここに報告する。

2.3.4.2 実験方法

(a) 供試材

出発原料はすべて市販のものを用いた。亜鉛およびアルミニウムの供給源と

してはそれぞれ亜鉛粉末 (min. 90.0 % Zn, max. 0.004 % Nitrogen compounds (as N), 関東化学製, 以下 Zn と略記する), 塩化アルミニウム (min. 98 % AlCl_3 , 和光純薬工業製, 以下 AlCl_3 と略記する) を用いた. 溶媒としてはエタノール (min. 99.5 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 和光純薬工業製, 以下 EtOH と略記する), pH 調整にはアンモニア水 (28.0~30.0 % NH_3 , 和光純薬工業製) を使用した. 加水分解にはイオン交換水を用いた.

(b) 作製手順

Fig.25 に亜鉛スピネル粉末の腐食合成手順を示す. あらかじめ EtOH (100 ml) が入ったビーカーに Zn (2.0 g) を投入した. そこに AlCl_3 (7.5 g) を添加すると気体が発生し Zn が溶け始めた. 約 351 K で 43.2 ks 間加熱攪拌すると Zn は完全に溶解し, 僅かに白濁した溶液を得た. その白濁溶液にイオン交換水 (100 ml) を投入すると透明なゾル (pH 約 4) を得た. pH 調整のために NH_3 水溶液 (pH 約 12) を少量ずつ滴下し, 約 7 と約 9 の 2 種類のゾル溶液を作製した. それぞれの溶液中には白色沈殿物が出現した. その沈殿物を約 333 K に加熱したイオン交換水で洗浄ろ過後, 恒温器にて 373 K で約 86.4 ks 保持し乾燥させた. メノウ乳鉢で砕き固体粉末とした. 得られた 2 種類の粉末をマッフル炉を用いて 3.6 ks 焼成した. 以下, pH7 のゾルより得られた粉末を pH7 粉末, pH9 のゾルより得られた粉末を pH9 粉末と呼称する.

焼成後の粉末の性状を, XRD (X-ray diffraction) 解析, 粒度分布測定, SEM (Scanning Electron Microscope) 観察により評価した. XRD 解析には卓上粉末 X 線回折装置 (リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定には

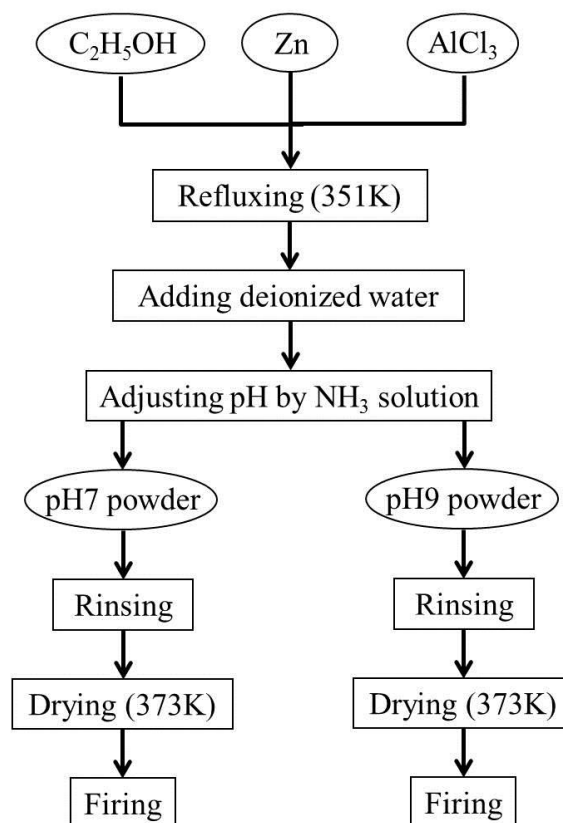


Fig.25 Process flow chart of preparing zinc aluminate spinel.

マイクロトラック粒度分布測定装置（日機装製，MT3000），SEM 観察には走査型電子顕微鏡（日本電子製，JSM-6060）を用いた。

2.3.4.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

まず pH7 粉末および pH9 粉末を 1473 K で焼成し，得られた酸化物を測定した。その結果を Fig.26 に示す。pH7 粉末では，ピークは $2\theta = 31.3^\circ, 37.0^\circ, 55.8^\circ, 59.5^\circ, 65.4^\circ$ および $2\theta = 25.7^\circ, 35.2^\circ, 43.4^\circ, 57.6^\circ$ で確認され，それぞれ亜鉛スピネル（Gahnite, ZnAl_2O_4 ）および α アルミナ（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）と同定された。pH7 粉末中には ZnAl_2O_4 と Al_2O_3 が混在していることがわかった。一方，pH9 粉末では亜鉛スピネルのピークのみ現れた。亜鉛スピネルを得るには，pH を 9 に調整しなければならないことがわかった。

pH9 粉末の焼成温度と結晶化の関係を調べた。673 K，873 K，1073 K，1273 K，1473 K の各温度で 3.6 ks 間焼成した場合の XRD 解析を行った。Fig.27 にそれらの結果を示す。Fig.27 中には示していないが 673 K ではピークが出現し

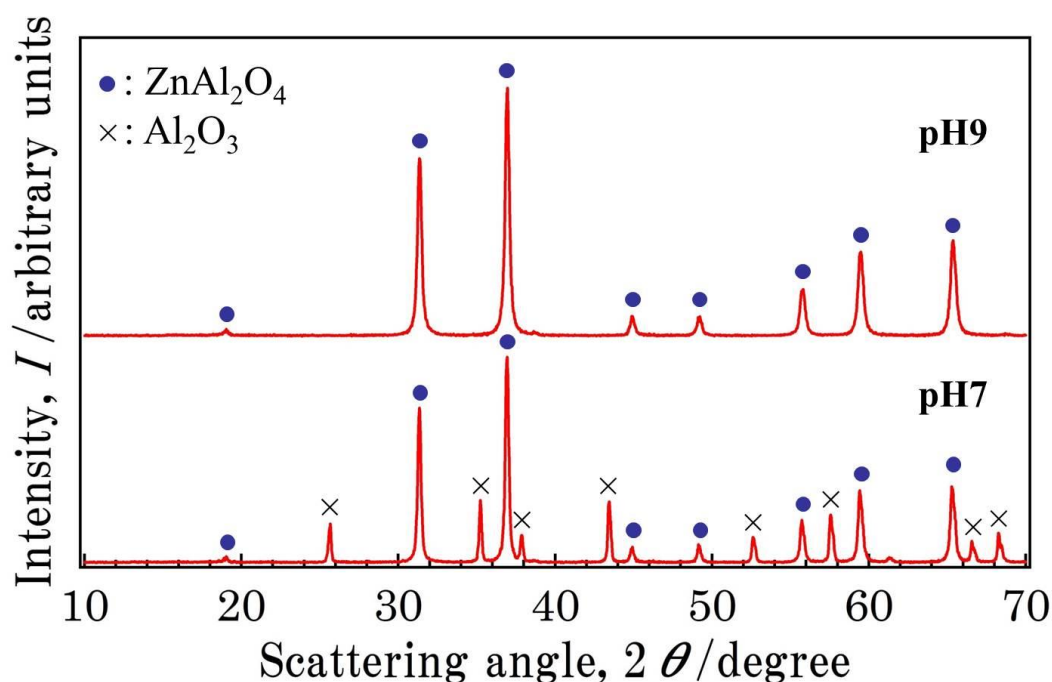


Fig.26 XRD analysis of pH7 and pH9 powders which are fired at 1473K.

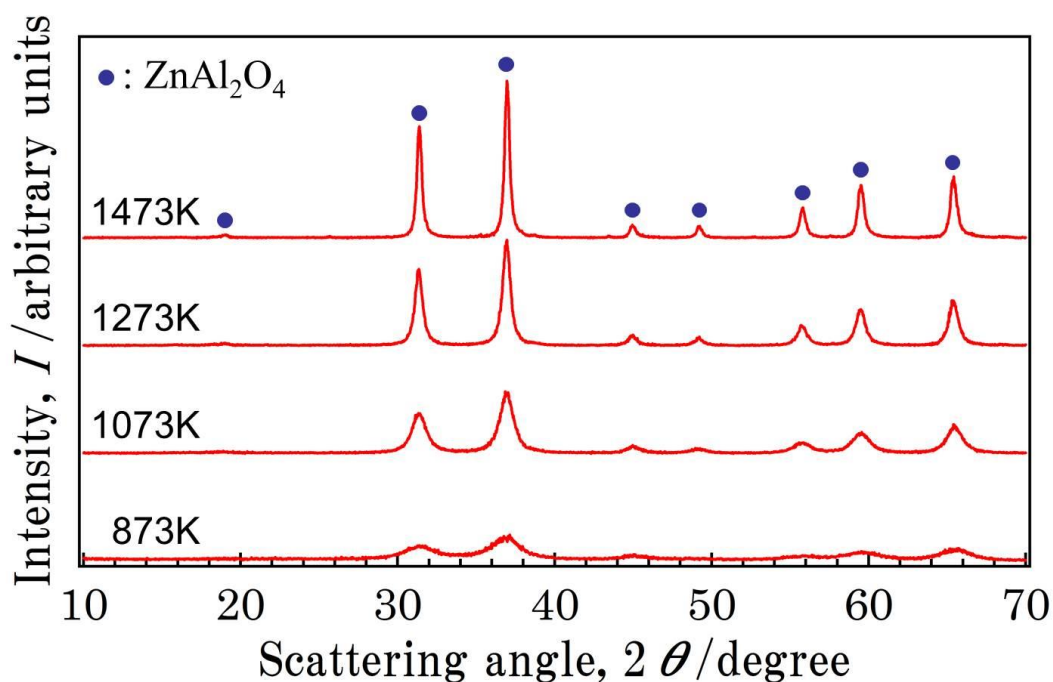


Fig.27 XRD analysis of powders which are fired at various temperatures.

なかった。873 K ではブロードなピークが確認され、1073 K, 1273 K, 1473 K と焼成温度が上がるにつれて、出現する回折角度のピークは次第にシャープになった。1273 K および 1473 K の回折線は Gahnite, ZnAl₂O₄ と同定され、その格子定数は $a=8.0884 \text{ \AA}$ であった。本法では焼成温度を 873 K 以上にすれば亜鉛スピネルが得られることがわかった。

(b) 亜鉛スピネルの粒度分布

pH9 粉末の 1473 K 焼成で得られた亜鉛スピネル粉末の粒度分布を測定した。イオン交換水に亜鉛スピネル粉末を投入し、約 300 s 間超音波洗浄機で攪拌後、自動粒度分布測定器で計測した。Fig.28 に得られた測定結果を示す。頻度分布より粉末の粒径は $0.4 \sim 10 \mu\text{m}$ の分布を示した。また累積分布より平均粒径は約 $2 \mu\text{m}$ であることがわかった。

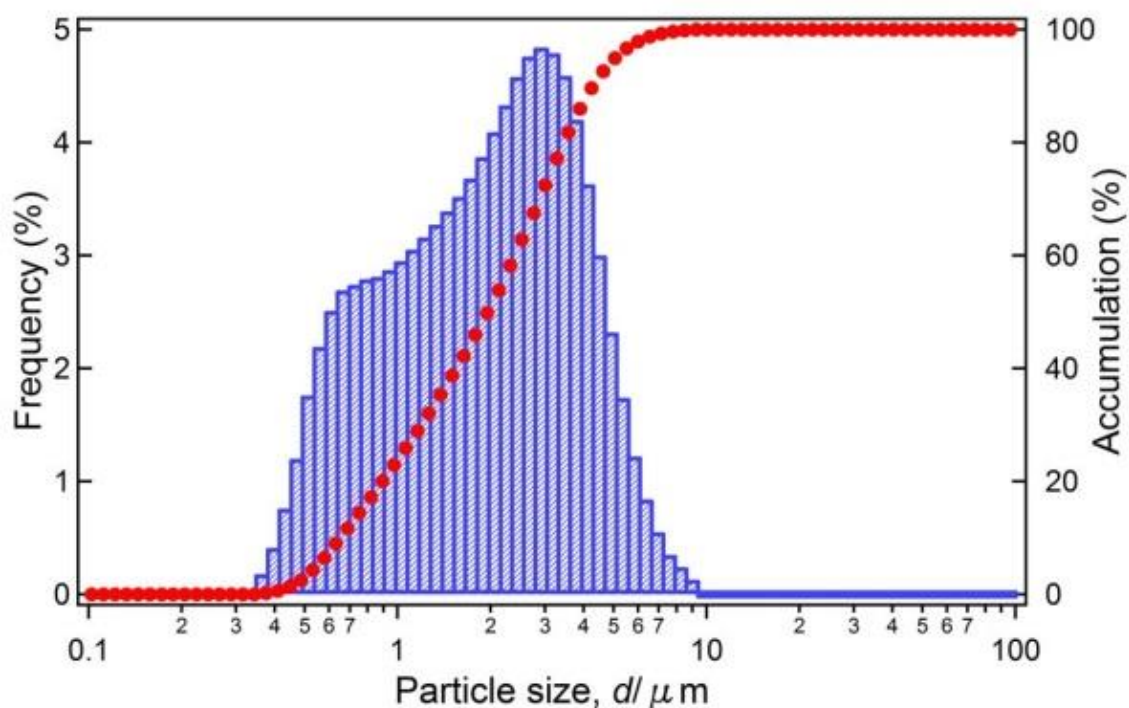


Fig.28 Distribution of zinc aluminate spinel particles which is fired at 1473K.

(c) 亜鉛スピネルの表面観察

1473 K 焼成で得られた pH9 粉末の亜鉛スピネル粉末の粒子形状を SEM で観察した. Fig.29(a), (b)にそれらの写真を示す. Fig.29(a)から, 粒子径が約 $5 \mu\text{m}$ の大きな粒子や $1 \mu\text{m}$ 以下の小さな粒子などが確認された. また Fig.29(b)から, それらの粒子は 1 つの塊であるものや微粒子の凝集体であるものなど様々であり, またそれらの形状は不定であった.

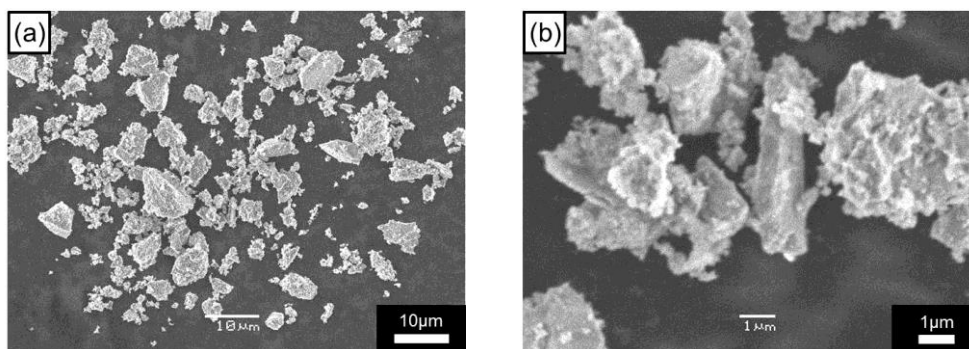


Fig.29 Observation of zinc aluminate spinel particles which is fired at 1473K: (a)overviewed. (b)detailed.

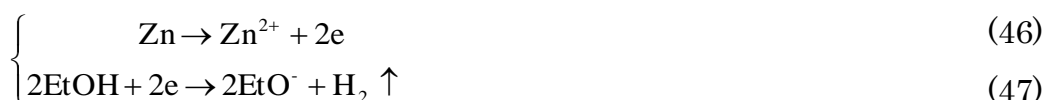
2.3.4.4 考察

(a) 金属亜鉛の腐食反応と塩化アルミニウムの置換反応

腐食合成法は、金属を腐食させその溶液中で他の構成元素を混合させる手法である。今回は ZnAl_2O_4 の作製を目的としているため、金属 Al または Zn を腐食させることになる。金属の酸化被膜の強さを比較すると $\text{Al} > \text{Zn}$ であり、Zn の方が Al より腐食させ易いことが予想される。したがって金属 Zn を出発材料とした。EtOH 中における Zn の溶解反応は



となる。式(1)をアノード半反応およびカソード半反応に分けて考えると、



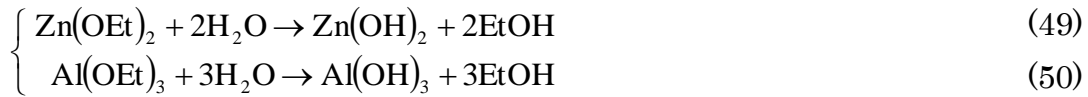
となる。EtOH 中における反応は、Zn の溶解と水素の発生、および $\text{Zn}(\text{OEt})_2$ の生成あるいは混合であることが予想される。しかしエタノール中に金属 Zn を入れただけでは式(45)のような反応はほとんど生じない。これは Zn 表面に存在する酸化皮膜が存在するためである。Zn の腐食溶解反応を促進させるためには、酸化被膜を弱体化させる塩化物イオンを投入することが必要である。溶媒中に塩化物イオンが存在すれば、式(46)のようなアノード反応に対し塩化物イオンが正の触媒として作用し、反応が促進されると考えられる。本法では AlCl_3 を投入することにより塩化物イオンを供給し Zn の腐食反応を活性化させた。また同時に AlCl_3 の選定は塩化物イオンだけではなく亜鉛スピネル ZnAl_2O_4 の構成物質である Al の供給という役割も果たすことを狙ったものである。 AlCl_3 の解離によって生ずる Al^{3+} イオンと(47)式で生成する OEt^- イオンとの置換反応により、例えばアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ のようなアルミニウムとエタノールの化合物を生成したと思われる。このときの反応は下記の式となる。



式(45)で得られた亜鉛ジエトキシド $\text{Zn}(\text{OEt})_2$ と式(48)で得られたアルミニウムトリエトキシド $\text{Al}(\text{OEt})_3$ は、EtOH 溶媒中においては互いに分離せず混ざり合っているものと思われる。

(b) pH 調整による生成物の変化

$\text{Zn}(\text{OEt})_2$, $\text{Al}(\text{OEt})_3$ が混在している EtOH 溶液に水を注入すると加水分解が起こり, 反応は下式となる.



しかし加水分解時の溶液 (ゾル) の pH は約 4 であったため, このままでは Al および Zn は共に金属イオンが安定であり, 下式のように Zn^{2+} および Al^{3+} を生じる.



Fig.30 は Al の電位 pH 図と Zn の電位 pH 図を重ね合わせたものである¹⁾. Fig.30 において斜線部が両方の水酸化物が安定して存在できる領域で, その範囲は $9.0 < \text{pH} < 9.2$ であることがわかる. したがって調整の目標値は pH9 にし,

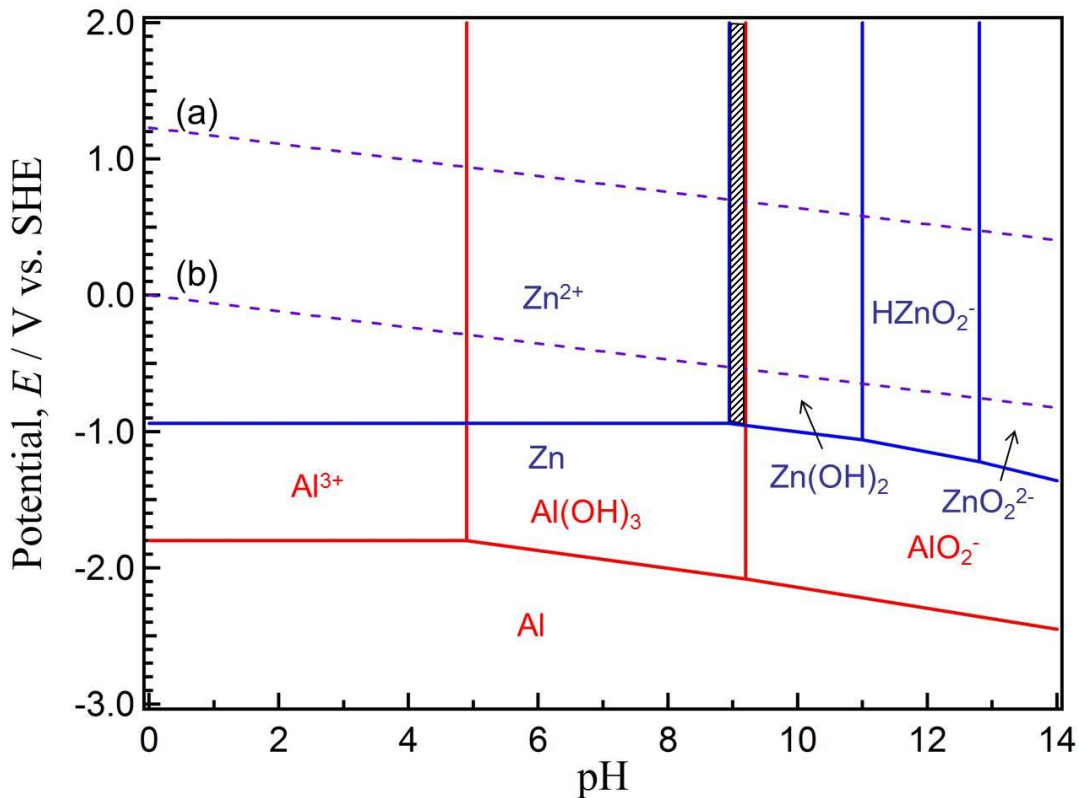
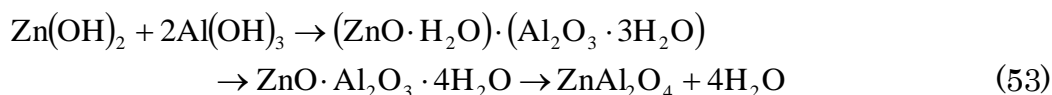


Fig.30 Superimposition of Pourbaix diagrams of zinc and aluminum (activity: 10^{-6} , 298K, 1atm).

金属水酸化物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ および $\text{Al}(\text{OH})_3$ にする必要がある。アンモニア水を滴下したのはこの理由に依る。ろ過洗浄、乾燥、焼成のプロセスを経て得られた酸化物は、亜鉛スピネルの単一相と同定された (Fig.26) こと、また一方で、pH を約 7 に調整すると、生成したゲルから得られた酸化物は、亜鉛スピネルと酸化アルミニウムが共存しているものとなった (Fig.26)。pH7 のとき Al は水酸化物として存在するが Zn はイオンのままであり、洗浄ろ過の際に流出したものと考えられる。

式(49), (50)において $\text{Zn}(\text{OEt})_2$, $\text{Al}(\text{OEt})_3$ は EtOH 溶媒中で共存しており、その後の加水分解と pH 調整によっても生成する水酸化物 $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ は分子レベルで混合しているものと思われる。亜鉛、アルミニウムのモル比は亜鉛スピネル ZnAl_2O_4 の組成、すなわち (Zn : Al = 1 : 2) となるように出発原料を秤量しているため、水酸化物を乾燥させた後に焼成する際の反応式は、



となる。水酸化物中の H_2O を蒸発させれば、得られる酸化物として秤量時の組成の亜鉛スピネルが生成されたものと考えられる。

2.3.4.5 結言

エタノール中の金属腐食反応を用いて複酸化物を合成する方法 (腐食合成法) により亜鉛スピネル ZnAl_2O_4 の作製を試みた。金属亜鉛粉末を入れたエタノール中に塩化アルミニウムを加えて加熱攪拌することにより亜鉛を溶解させ、加水分解後 pH9 に調整したゲルを、乾燥後焼成 (873 K 以上) することにより ZnAl_2O_4 を得た。粒子径約 0.4~10 μm の ZnAl_2O_4 粉末が得られた。電気化学的観点から、Zn の溶解反応および水酸化物の生成について考察した。本法は簡易かつ省エネ型の技術であり、新たな亜鉛スピネル合成法の 1 つとして提示した。

2.3.5 ニッケルスピネルの作製

2.3.5.1 緒言

NiAl_2O_4 で表されるアルミン酸ニッケルはスピネル構造の複酸化物である⁴⁸⁾。特徴として高耐酸・耐アルカリ性、フェリ磁性、高湿潤性、高耐熱性を持っているため^{49,50)}、セラミックス、センサ、磁気ヘッドなどに用いられている^{50,51)}。また、触媒として水素改質や石油改質用としての用途などが報告されている^{50,52)}。アルミン酸ニッケルの作製方法としては、ゾルゲル法、イオン交換法、含浸法、噴霧熱分解法、マイクロ波法、酸化法、共沈法、超音波化学法などさまざまな方法が挙げられているが⁴⁹⁾、最も広く知られている方法は固相法である⁵³⁾。固相法は金属酸化物を混合・焼成するため安価で大量生産が可能である長所がある一方、焼成には長時間と高い温度を必要とするという欠点がある。また、 NiO が過剰になり均一な化学量論組成の NiAl_2O_4 が得にくいという報告もある⁵³⁾。液相法、特にゾルゲル法は液相中で合成するため微細で高純度な粉末が得られ、焼成温度も比較的強く抑えることができるという長所がある⁴⁾。しかし、材料としてのアルコキシドが高価であるという欠点⁴⁾を持つ。著者らが提案している腐食合成法は、有機溶媒中の金属の腐食反応を利用し前駆体としての金属アルコキシドを作る方法である⁶⁻¹³⁾。腐食生成物としての金属アルコキシドを合成した後は、加水分解、ゲル化、焼成という従来の手順により複酸化物が得られるため、比較的簡単な方法の1つとして位置づけることができる。本文では腐食合成法のデータ蓄積と整備の一環として NiAl_2O_4 を取り上げ、その作製を試みた。得られた知見を報告する。

2.3.5.2 実験方法

(a) 供試材

金属や試薬はすべて市販されているものを用いた。すなわち、供試材としてニッケル粉末 (99% Ni, 関東化学株式会社製, 以下 Ni と略記する), 無水塩化アルミニウム (98% AlCl_3 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 AlCl_3 と略記する), アルミニウム箔 (99.989% Al, 昭和アルミ株式会社製, 以下 Al と略記する),

塩化ニッケル (95% NiCl_2 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 NiCl_2 と略記する) を用いた. 溶媒としてエタノール (99.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 和光純薬工業株式会社製, 以下 EtOH と略記する), pH 調整のためにアンモニア水 (28% NH_3 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 NH_3 と略記する), 加水分解にはイオン交換水を用いた.

(b) 作製方法

NiAl_2O_4 の作製方法として以下の二つの手法を試みた. すなわち, 触媒としての塩化物イオンを AlCl_3 で供給し Ni を腐食させる方法 (以下①: Ni 腐食法と称する) と, 触媒としての塩化物イオンを NiCl_2 で供給し Al を腐食させる方法 (以下②: Al 腐食法と称する) の二種類の方法である. 以下にその詳細を述べる.

① : (Ni 腐食法)

フラスコ内容媒として EtOH を 150ml 注入後, 次に Ni と AlCl_3 を投入し, マントルヒーターを用いて加熱還流 (約 453K) を行った. Ni は約 216ks (約 60 時間) 後にはすべて溶解し, 溶液の色は濃緑色に変化した. その後イオン交換水を 50ml 加えると溶液の色はエメラルドグリーンに変化した. この時溶液 pH は約 4 を示した. この溶液中にアンモニア水を滴下し, 溶液 pH を約 9 に調整した. アンモニアの滴下につれて溶液はゲル状になり, 色はエメラルドグリーンから緑白色へと変化した.

② : (Al 腐食法)

同様に EtOH を 150ml 注入し, その中に Al と NiCl_2 を投入し, マントルヒーターを用いて加熱還流 (約 453K) を行った. 約 21.6ks (約 6 時間) 後にすべて溶解した. 黒色の沈殿物を生成し, 溶液の色は橙色に変化した. その後イオン交換水を添加すると溶液がゲル状になり, 析出した黒色沈殿が溶け始め, 続けて加熱することにより黒色沈殿はすべて溶けきった. この時溶液の色は橙色から紺青色に変化した. この時の溶液 pH は約 4 を示した. この溶液中にアンモニア水を滴下し, なお紺青色の溶液 pH を約 9 に調整した. 溶液はアンモニア滴下後も色の変化は起こらず紺青色のままであった. 上記二つの方法で得られたゲルをイオン交換水 (298K) でろ過し, 塩化物イオンとアンモニアの排除を行った. 得られたゲルを恒温器で乾燥 (373K で 86.4ks 間) した. 乾燥粉末を粉碎後, 電気炉で焼成 (1073K, 1273K, 1473K の各温度で 3.6ks 間) し, 測

定に供した. なお, 焼成後の粉末は Ni 腐食法と Al 腐食法共に濃青色を示した.

得られた粉末の XRD 解析, 粒度分布測定, 粒子観察を行った. XRD 解析には卓上粉末 X 線回折装置 (株式会社リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装株式会社製, MT3000), 粒子観察には走査電子顕微鏡 (日本電子株式会社製, JSM-6610LA) を用いた.

2.3.5.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

①: Ni 腐食法により得られた粉末の XRD 解析を行った. 各焼成温度 (1073K, 1273K, 1473K) の X 線プロファイルをもとめて Fig.31 に示す. 1073K, 1273K, 1473K のすべての焼成温度において, NiAl_2O_4 のピーク ($2\theta=37^\circ, 45^\circ, 66^\circ$) を確認した. これらのピークは焼成温度が高くなるほど鋭くなった. 1473K で焼成した粉末の結晶構造データは $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c=8.0480 \text{ \AA}$ を示した. Ni 腐食法によって NiAl_2O_4 が得られることを確認した.

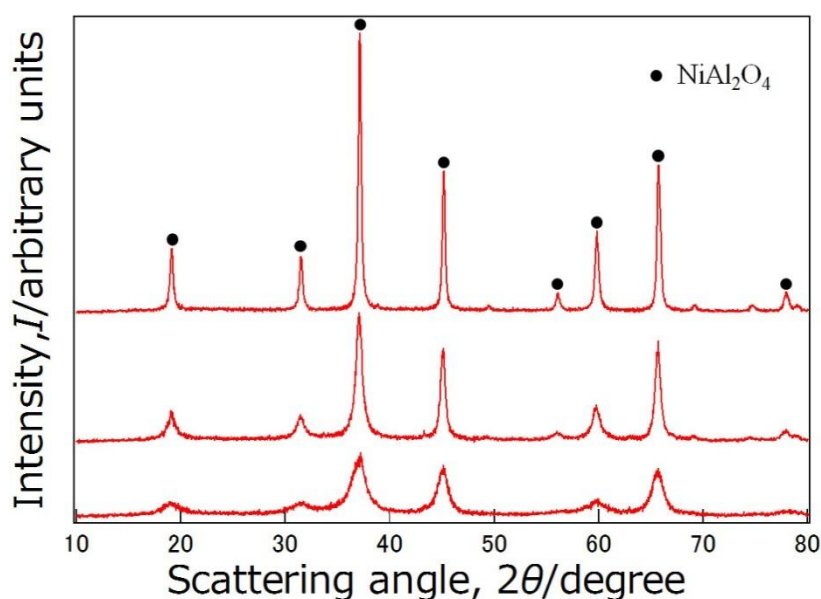


Fig.31 XRD pattern of powders fired at temperatures of 1073K, 1273K and 1473K (by ①: Ni Corrosion Synthesis).

②:Al 腐食法により得られた粉末の XRD 解析を行った. 各焼成温度(1073K, 1273K, 1473K) の X 線プロファイルをもとめて Fig.32 に示す. 同様に $2\theta=37^\circ$, 45° , 66° に NiAl_2O_4 のピークを確認した. 同様にピークは焼成温度が高くなるほど鋭くなった. Al 腐食法を用いた場合も同様に $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $a=b=c=8.0480\text{\AA}$ を示し NiAl_2O_4 が得られることを確認した.

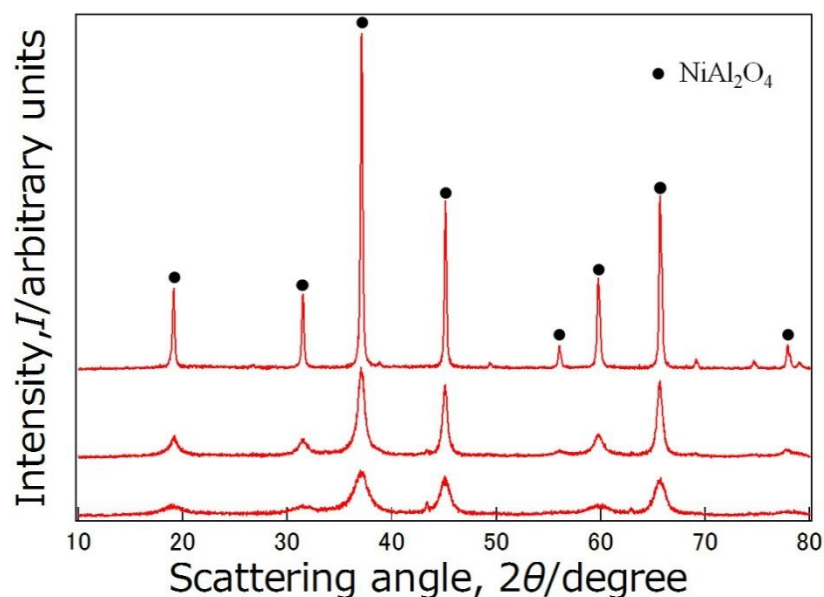


Fig.32 XRD pattern of powders fired at temperatures of 1073K, 1273K and 1473K (by ②:Al Corrosion Synthesis).

(b) 粒度分布

① : Ni 腐食法で作製した粉末の粒度分布を測定した. 1473K で焼成した場合の測定結果を Fig.33 に示す. 粒子の分布範囲は $0.4\sim 30\mu\text{m}$ であり, 平均粒径は $4\mu\text{m}$ であった. 粒子の分布状態は $0.4\sim 1\mu\text{m}$ の小さな山と $5\mu\text{m}$ を頂点とした比較的大きな山で構成されていることがわかった.

② : Al 腐食法で作製した粉末の粒度分布を測定した. 1473K で焼成した場合の測定結果を Fig.34 に示す. 粒子の分布範囲は $0.4\sim 20\mu\text{m}$ であり, 平均粒径は $3\mu\text{m}$ であった. 粒子の分布状態は $0.4\sim 1\mu\text{m}$ の小さな山と $5\mu\text{m}$ を頂点とした比較的大きな山で構成されていることがわかった.

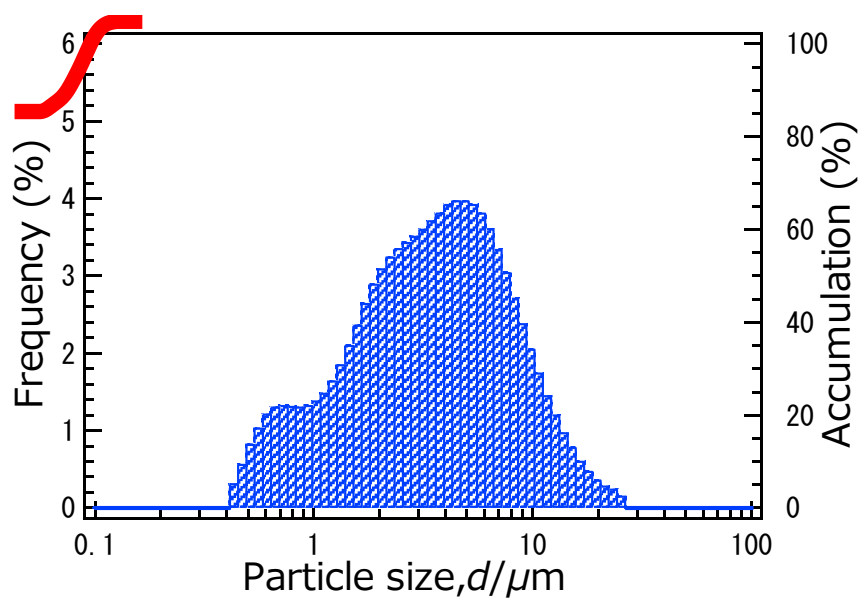


Fig.33 Particle size distribution of powders fired at 1473 K (by ①: Ni Corrosion Synthesis).

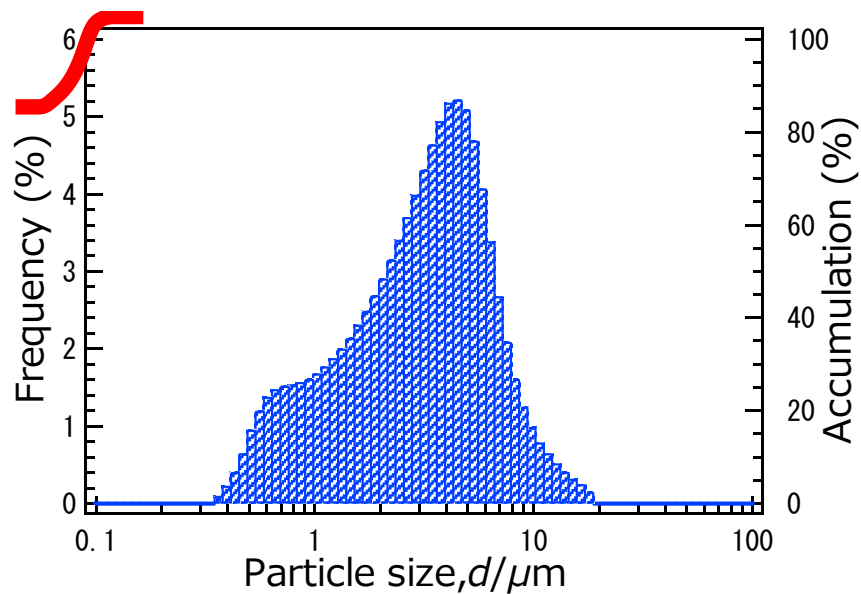


Fig.34 Particle size distribution of powders fired at 1473 K (by ②: Al Corrosion Synthesis).

(c) 粒子形状観察

①: Ni 腐食法で作製した粉末の表面観察を行った。これらの結果を Fig.35(a), (b)に示す。Fig.35(b)は Fig.35(a)の中央部の粒子を拡大したものである。Fig.35(a)より、粒子径が $10\mu\text{m}$ ほどの大きな粒子や数 μm の小さな粒子の存在が確認でき、粒度分布の結果を裏付けていた。Fig.35(b)では、比較的小さい粒子は細かい粒子の集合体ではないことを確認した。

②: Al 腐食法による粉末の表面観察を行った。これらの結果を Fig.36(a), (b)に示す。Fig.36(b)は Fig.36(a)の中央部の粒子を拡大したものである。Fig.36(a)より、粒子径が $5\mu\text{m}$ の大きな粒子と数 μm の小さな粒子が混在しており、粒度分布の結果を裏付けていることを確認した。Fig.36(b)より、Ni 腐食法で作製したものと同様な分布状態や粒子形状（角のある不規則な形状）を示した。

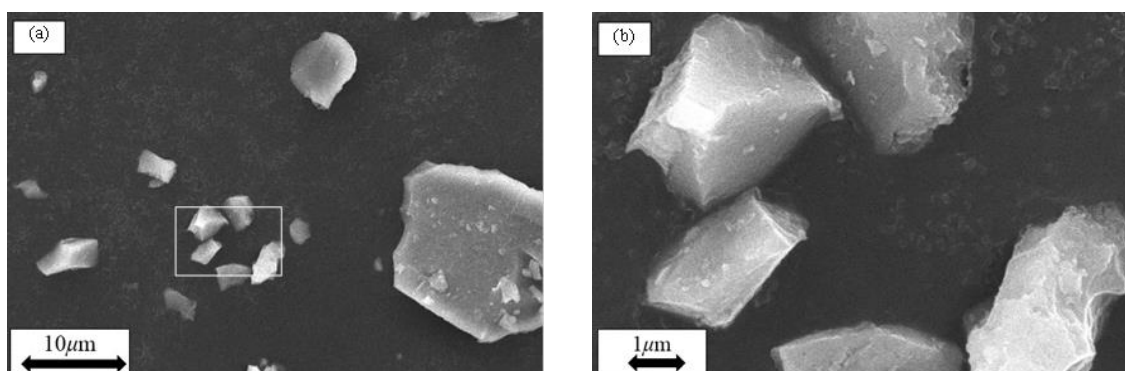


Fig.35 SEM observations of powders fired at 1473 K
(by ①: Ni Corrosion Synthesis).

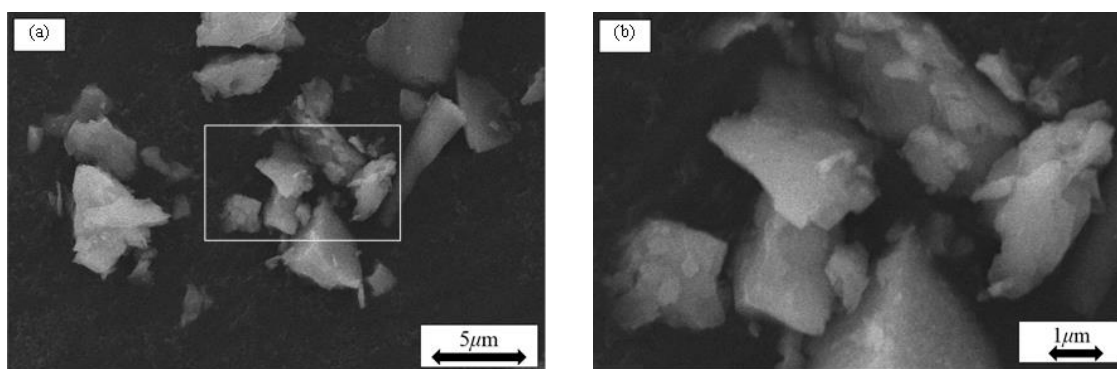


Fig.36 SEM observations of powders fired at 1473 K
(by ②: Al Corrosion Synthesis).

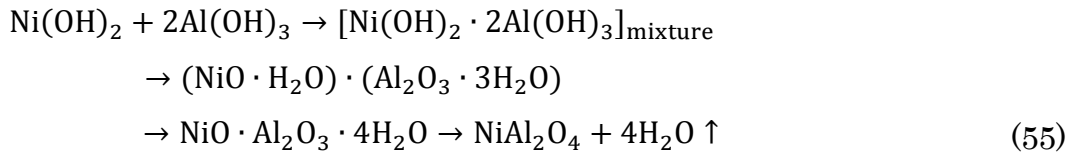
2.3.5.4 考察

(a) 電位-pH 図を用いた NiAl_2O_4 の作製方針

NiAl_2O_4 の構成成分は,



であり, 本法では水酸化物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合物を経由して合成する. すなわち,



の各プロセス (共沈法, 脱水, 焼成経由) で作製する. Ni と Al の電位-pH 図を重ね合わせた図を Fig.37 に示す¹⁾. $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合物を得るには, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, H_2O の3物質が共に安定に存在できる環境下で合成・混合する必要がある. その範囲はおよそ, Fig.37 中の斜線部, すなわち,

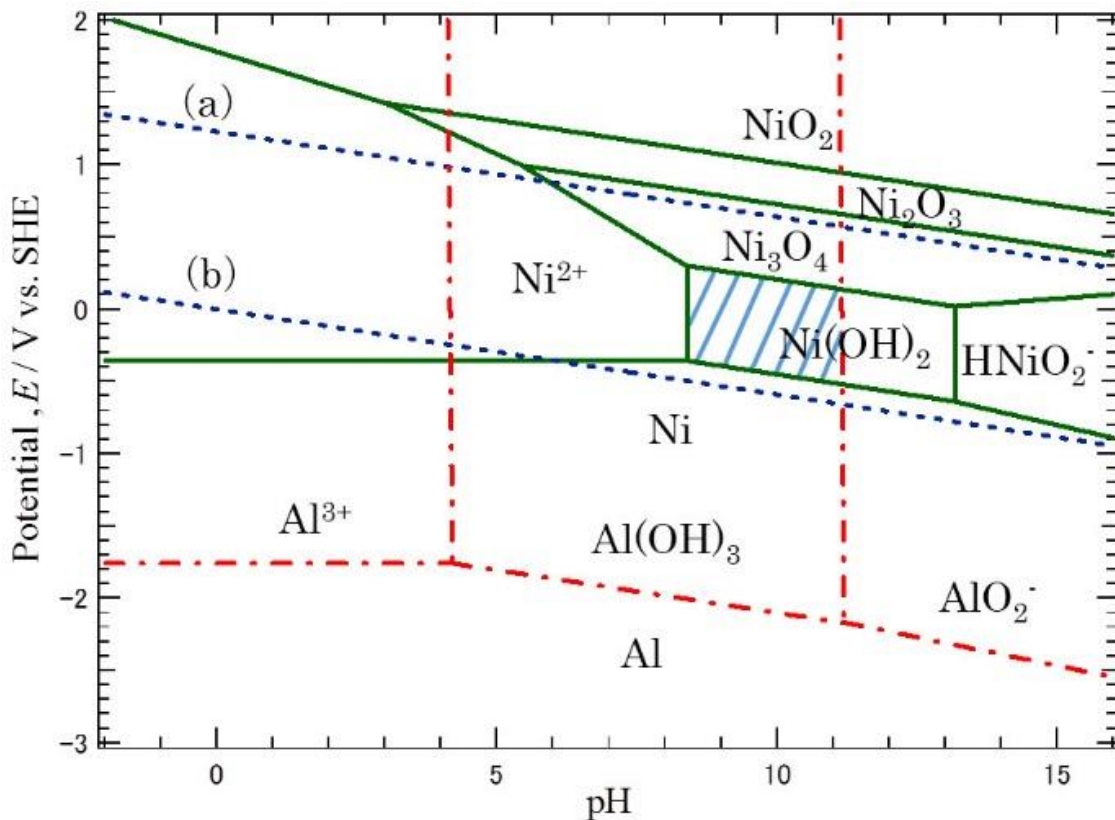


Fig.37 Superimposition of Pourbaix diagrams of nickel and aluminum (activity: 10^{-4} , 298K)

$$(約 -0.4V < E < 約 0.4V) \cap (約 8 < pH < 約 11) \quad (56)$$

であることがわかる。上式の領域は共通集合である $Ni(OH)_2$ の安定域に概略保持すればいいことがわかる。 $Ni(OH)_2$ と $Al(OH)_3$ の供給については電位-pH 図より4つの方法 (Table 3 参照) が考えられる。本文では下記の理由で方法④を採用した。

- I. 簡単な操作で腐食しやすい方の金属 (Ni) を溶かし、他 (Al^{3+}) は塩 ($AlCl_3$) で供給する
- II. 不純物の混入をなるべく避けるため、使用する化学種 (薬品) は少なくする
- III. 不可避的に添加しなければならない薬品間で合成される物質 (NH_4Cl 等) は合成後、簡便に系外排出が可能であること

方法④は Ni 金属を腐食させ、Al は塩 $AlCl_3$ で供給する方法 (①: Ni 腐食法) である。作製時間の点で優れている Al 腐食法を採用しなかった理由の1つは、黒色沈殿を溶解させるために加熱攪拌を行う必要が生じるが、この時ゲル生成と加熱時間の調整が難しいためである。例えば短時間の加熱では黒色沈殿がすべて溶解せず、一方長いとゲルが固体化し、その後の処理が困難になる。それと比べて Ni 腐食法で作製した場合は、Ni を溶かす際の時間はかかるものの難しい調整は不必要で比較的簡単に作製できる長所があったためである。

Table 3 Combination of the anodic reaction of Ni and Al in acid/alkali solution.

		Ni		
		Acid	Alkali	
Al			Ni^{2+}	$HNiO_2^-$
			Acid	Al^{3+}
Alkali	AlO_2^-	③	④	

(b) 腐食合成法による NiAl_2O_4 の合成

AlCl_3 を溶かした EtOH 溶液中に Ni を投入すると気体 (H_2) を発生し溶解した。この時の腐食反応は下式が考えられる。



一般に金属アルコキシドは不安定であるため $\text{Ni}(\text{OEt})_2$ は下式のように解離していると考えられる。



この場合では、式(57)は、



となる。腐食反応式(57)を構成する半反応は、



となる。本実験では AlCl_3 の解離で生ずる Cl^- も Ni のアノード反応に関与し、たとえば下記のアノード反応も考慮する必要がある。



この NiCl_2 も解離し、



となっている。従って本腐食反応系は反応系を構成する半反応や解離反応がすべて起こっている状態であり、上式(60)から式(63)までを合算した反応式となる。式(60)～式(63)を合算すると、結局式(57)あるいは式(59)と同じ式が得られる。反応の前後で変化しないが、反応に影響を与える Cl^- は触媒の役割を果たしているものと解釈できる。以上まとめると、本腐食系を構成する反応は電気中性条件を満足した下記の半反応の連立式で成り立っているものと考えられる。



2.3.5.5 結言

脱水エタノールを溶媒とし、Ni と AlCl_3 もしくは NiCl_2 と Al を加熱還流し、溶解させた。加水分解後にアンモニア水で溶液を約 pH9 に調整後、乾燥・焼成すると濃青色の NiAl_2O_4 が得られた。以上の結果を金属の腐食反応とその電気化学的挙動の観点から考察を試みた。

2.3.6 マンガンスピネルの作製

2.3.6.1 緒言

マンガンスピネルはマンガン酸化物とアルミナの 2 つの金属酸化物からなる複酸化物であり，耐熱性，耐食性，耐水素脆性，耐薬品性に優れている⁵⁴⁻⁵⁸．その特性を生かし，ジルコニア系超塑性セラミックス，超高強度鋼板，配線基板，電池の正極材料などに用いられている．また，太陽光で水や有機溶媒を分解し，水素を発生させることができる光触媒にも用いられている^{55,56,58}．マンガンスピネルの作製法としては，炭酸マンガン(III)とアルミナを混ぜて焼成を行う，いわゆる固相法と呼ばれる方法が報告されている．しかし固相法には長時間の高温焼成が必要であり，エネルギー消費が大きいという問題がある⁵⁴⁻⁵⁷．一方で複酸化物の作製法の 1 つとして，腐食合成法が提示されている⁶⁻¹⁵．この方法は液相法の一つとして分類され，その特徴としては簡易的であり，金属の自然腐食を利用するため外部から加えるエネルギー消費が小さい利点がある．また，液体中で合成を行うのでイオンレベルでの混合が可能になり，組成が均一で微細な粒子が期待できる．さらに原料以外からの不純物の混入がないため比較的高純度な組成の酸化物が得られる可能性が高い．本報では腐食合成法の検証例としてマンガンスピネルを取り上げ，その作製を通して腐食合成法の限界と注意点を実験的に調べた．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．

2.3.6.2 実験方法

(a) 供試材

供試材としてマンガン粉末 (99.0% 関東化学製，以下 Mn と略記する)，無水塩化アルミニウム (98% 和光純薬製，以下 AlCl_3 と略記する)，溶媒としてエタノール (99.5% 和光純薬製，以下 EtOH と略記する)，pH 調整として水酸化ナトリウム (97% 和光純薬製，以下 NaOH と略記する)，加水分解にはイオン交換水を使用した．

(b) 作製手順

EtOH (100ml) 中に 2.0g のマンガン粉末と、9.7g の無水塩化アルミニウムを投入し、約 351K で 7.2ks 加熱攪拌をした。マンガン粉末は気泡（水素）を発生しながら溶解した。粉末が完全に溶解すると、溶液は不透明な薄黄色に変化した。この溶液を加水分解すると、この不透明な薄黄色の溶液は一瞬に無色透明のゾルに変化した。このゾルに、10mass%の水酸化ナトリウム水溶液を少量ずつ滴下し、溶液 pH を約 3 から約 12 へと調整した。溶液は流動性を失い、無色透明なゾルは薄橙色のゲルに変化した。得られたゲルを 150ml のイオン交換水でろ過した。数分後、ろ紙のゲルは白色であった表面は茶色に変化した。その後、恒温器にて乾燥させ、茶色の固体を得た。これを乳鉢で粉末状にし、各温度で焼成を行った。

焼成後の粉末を、XRD 解析、粒度分布測定、SEM 観察により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置（リガク製、Miniflex II）、粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置（日機装製、MT3000）、SEM 観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-6060）を用いた。

2.3.6.3 実験結果

(a) XRD 解析結果

得られた粉末を各温度（1473K, 1573K, 1673K, 1773K）で 3.6ks 間焼成し、それらの X 線プロファイルを求めた。それらの結果を Fig.38 に示す。1573K から 1773K までは焼成温度を上げるにつれて、結晶の存在を示す鋭いピーク ($2\theta=18.7^\circ, 30.8^\circ, 36.3^\circ, 44.1^\circ, 48.3^\circ, 54.8^\circ, 58.4^\circ, 64.2^\circ, 72.9^\circ, 76.0^\circ, 77.0^\circ$) が出現した。格子定数は ($a=8.200\text{\AA}, b=8.200\text{\AA}, c=8.200\text{\AA}, \alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ, \gamma=90.000^\circ$) であり、それらの回折線から得られた粉末は MnAl_2O_4 と同定された。本法によれば 1573K 以上の焼成温度で高純度なマンガンスピネルが得られることがわかった。

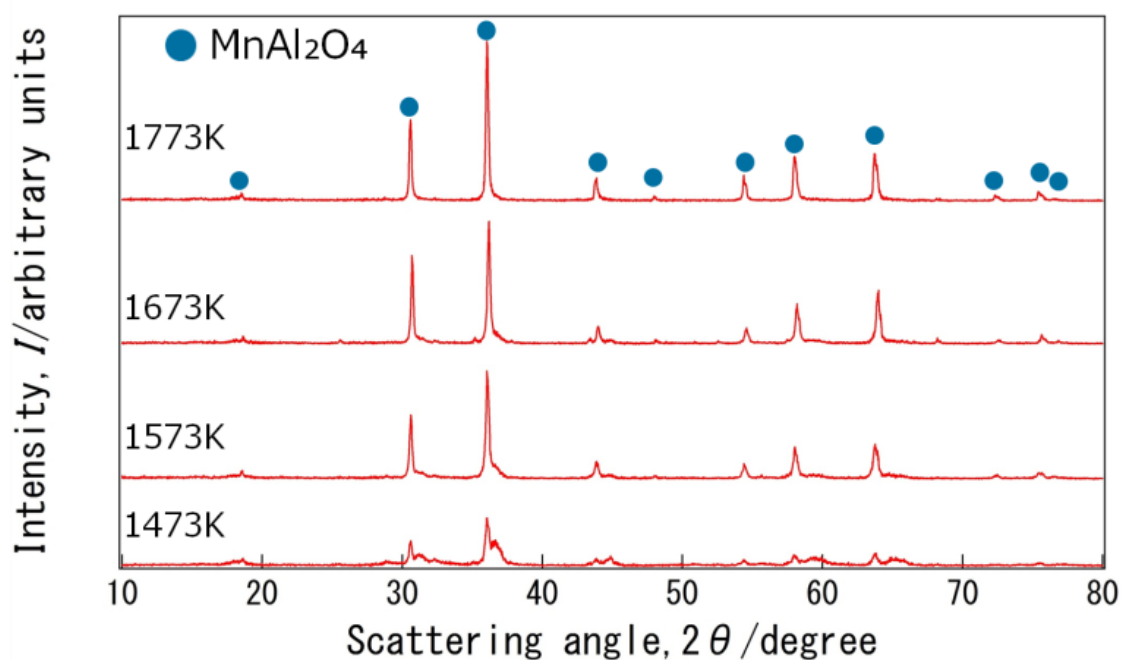


Fig.38 XRD analysis of manganese spinel particles obtained by corrosion synthesis.

(b) 粒度分布

焼成温度 1773K で得られたマンガンスピネル粉末の粒度分布を測定した。マンガンスピネル粉末 (0.1g) をイオン交換水 40ml に投入し、約 300s 間超音波攪拌し、粒度分布を測定した。測定結果を Fig.39 に示す。分布の範囲は約 $10\mu\text{m}$ ~ $350\mu\text{m}$ に収まっており、平均粒径は約 $140\mu\text{m}$ であった。この粒度分布の形はほぼ正規分布を示した。

(c) マンガンスピネルの粒度分布

1773K で焼成したマンガンスピネル粉末の SEM 観察を行った。代表的な写真を Fig.40 (a) と Fig.40 (b) に示す。なお Fig.40 (b) は Fig.40 (a) の拡大写真を示す。全体観察の Fig.40 (a) からは不規則に角ばった粒子が確認され、大多数のものは約 $10\sim 50\mu\text{m}$ であった。Fig.40 (b) は中の粒子の一部を拡大したものであり、この写真から数十 μm の粒子は約 $1\sim 5\mu\text{m}$ の微細粒子が融着していることがわかった。

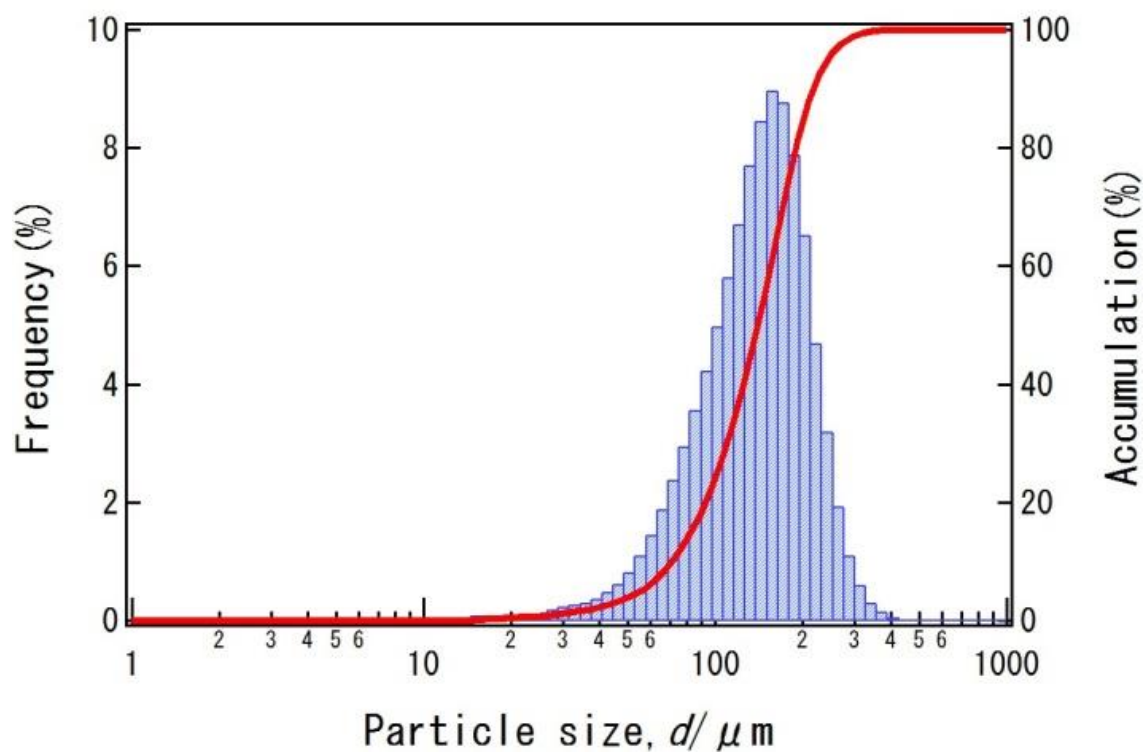


Fig.39 Distribution of manganese spinel particles.

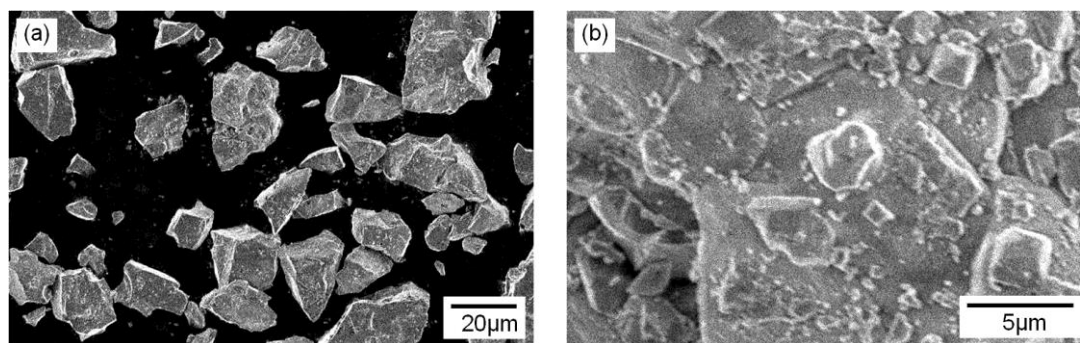
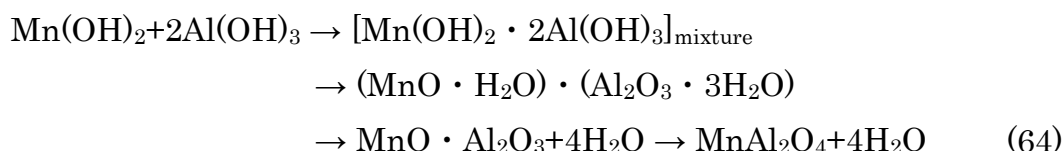


Fig.40 SEM observation of manganese spinel particles:
a) overviewed, b) detailed.

2.3.6.4 考察

(a) 電位-pH 図を用いた MnAl_2O_4 作製の方針

MnAl_2O_4 の構成成分は $\text{MnAl}_2\text{O}_4 = \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、水酸化物経由で合成すると、



のルートとなる。均一性の高い MnAl_2O_4 を得るには $\text{Mn}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の初期での完全混合が重要となる。

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の供給方法を電位-pH 図を用いて考察する。Mn と Al の電位-pH 図を Fig.41 に示す。Mn(OH)₂, Al(OH)₃, 水の3つ物質が共に安定な領域は図中の斜線部であり、腐食合成法を用いて金属状態から斜線部の領

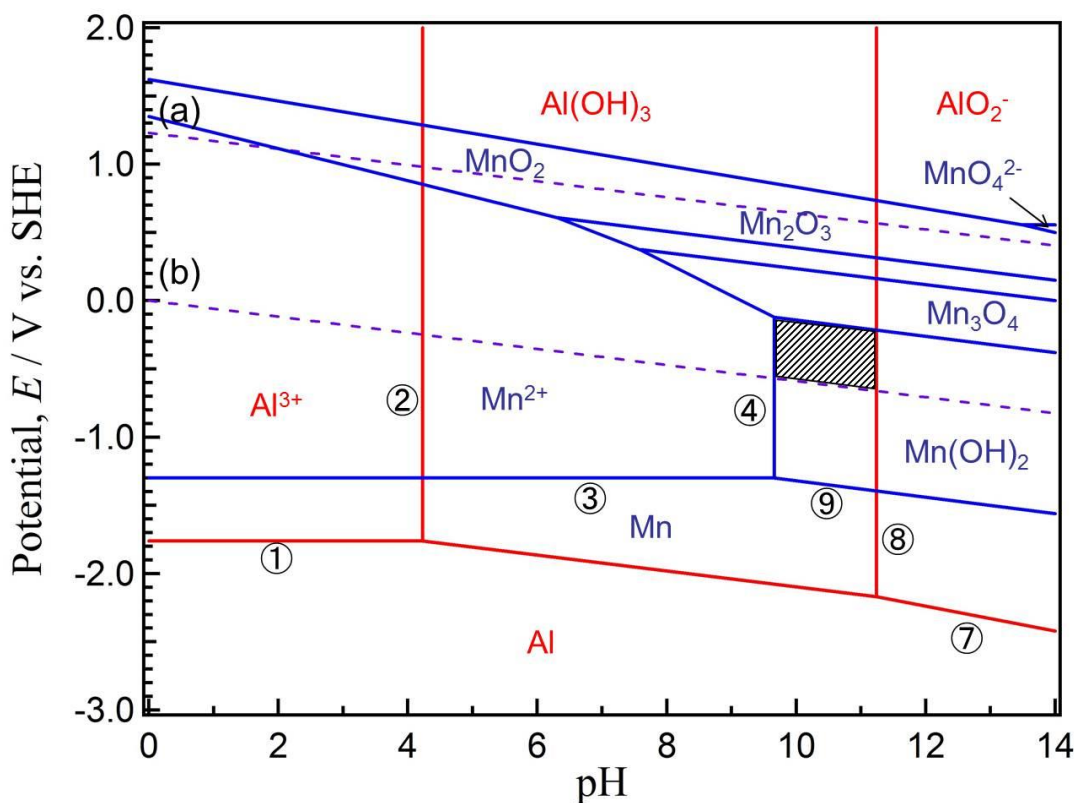
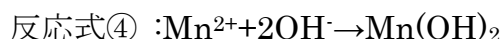
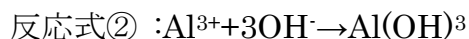


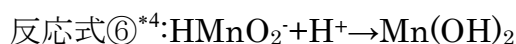
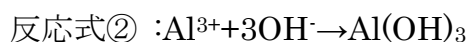
Fig.41 Superimposition of Pourbaix diagrams of manganese and aluminum (activity: 10^{-2} , 298K, 1atm).

域へ到達する方法は以下の4つのルートが考えられる。

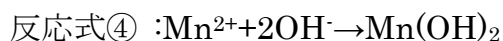
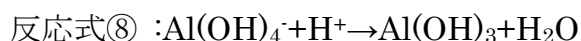
(ルート A) : 金属 Al と金属 Mn を酸性側で溶解し、その後 pH を上げて水酸化物とする方法である。この時の反応は下式となる。



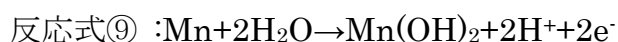
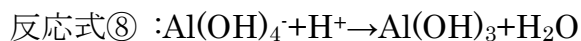
(ルート B) : 金属 Al は酸性側で溶かし、金属 Mn はアルカリ側で溶かし、互いに混合する方法である。pH 調整のための薬品注入が不要となることを狙った方法である。反応は下式となる。



(ルート C) : ルート B のアルカリと酸を入れ換えた方法であり、金属 Al をアルカリで溶かし、金属 Mn を酸で溶かす方法である。反応式は下式となる。



(ルート D) : 金属 Al と金属 Mn をアルカリ側で溶解させる方法でありルート A のアルカリ版である。反応式は下式となる。



ルート A, B, C はそれぞれ特性はあるが、本文では下記の選定方針

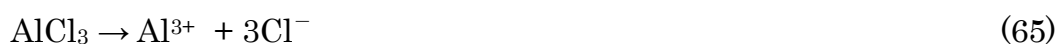
- (I)より速く溶けやすい金属を選ぶ
- (II)使用する薬品種は極力少なくする
- (III)不純物の混入はなるべく避ける

*4 なお反応式⑤, ⑥は pH 約 17 で起こるため図中には記入していない。

に基づき、各ルートの長所と短所を検討した。その結果下記の理由で、ルート A を採用した。

- ① Al_2O_3 の皮膜抵抗はマンガンの酸化皮膜 (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 等) のそれより大きく、腐食しにくいことが予想される。従って金属供給源としては金属 Mn とする。
- ② 酸化皮膜の弱体化には塩化物イオンを添加する。塩化物の供給源は AlCl_3 を使用する。塩化物イオンと Al^{3+} の両方を 1 種類の薬品(塩)として供給するためである。
- ③ 強アルカリ環境を得る手段は限られるのでアルカリ域での腐食合成法は採用しない。

ただし、上述の方法は正確には (ルート A) の変形版であり、アルミニウム成分の供給方法が異なっているだけである。すなわち (ルート A) では反応式①のように金属 Al を溶解して Al^{3+} イオンを供給しているが、ここでは下式



の AlCl_3 の解離反応を利用する点が異なっている。

(b) 腐食防食技術を応用した Mn の溶解促進

EtOH 溶液中の金属 Mn 粉末は H_2 を発生しながら溶解した。この時の腐食反応は下式が考えられる。



この $\text{Mn}(\text{OEt})_2$ が解離している場合では



となる。(66)式を構成する半反応は



となる。本実験では AlCl_3 を添加しているので(65)式の解離で生ずる Cl^- は Mn のアノード反応も関与し、例えば下記のアノード半反応を考える必要がある。



上記で生ずる MnCl_2 も解離した場合には



となっている。したがって本腐食系は構成反応(68)～(71)式がすべて起こっている状態であり、それらを合算した反応となる。(68)～(71)式を合算すると結局(66)式が得られる。反応の前後で変化せず、反応に影響を与える Cl は腐食反応における触媒の役割を果たしているものと考えられる。従って腐食合成法を電気化学的に取り扱う場合 Mn のアノード半反応は(68)式だけではなく(70)式も考慮しなくてはならない。以上まとめると本腐食系を構成する半反応は、下記の反応式で構成されているものと考えられる。



すなわち Mn の溶解促進剤としての触媒の存在が必要であり、ここでは塩化物イオンが有効であったものと考えられる。

(c) pH 調整に水酸化ナトリウムを使用する理由と注意

ゲル化させる過程では 2 つの金属が水酸化物として同時に存在出来なければろ過の際に流出してしまう。このため、Fig.8.4 に示すように、2 つの金属が水中でイオン化せずに存在する領域 (pH を 9~13) と塩基側に調整しなければならない。腐食合成法では pH 調整の際はアンモニアが主に用いられてきた⁷⁻¹⁰⁾。しかし過剰なアンモニアはヘキサアンミンマンガン (II)イオンという錯イオンとなりろ過の際に流出してしまうことがわかった。しかし水酸化ナトリウムは錯イオンをしないので使用することができた。一方水酸化ナトリウムの使用は Na の残存が起こるため純度の低下につながる欠点が懸念されたが、幸いナトリウムはろ過の際にイオンとして全て系外へ流出させることができた。ただ、ろ過過程では手早くしかも大量の水で処理することが純度の高い MnAl_2O_4 を得る要諦であった。

2.3.6.5 結言

本研究では、腐食合成法によるマンガンスピネル (MnAl_2O_4) の作製を試みた。 Mn と AlCl_3 をエタノール中で混合・溶解させ、得られた腐食生成物を加水分解、 pH 調整に NaOH を使用し、ろ過後焼成を行った。得られた粉末を XRD 解析することにより、1573K 以上の焼成温度で MnAl_2O_4 が作製可能であることを確認出来た。SEM 観察、粒度分布測定より不規則に角ばった粒子を観察し、粒径範囲は約 10~350 μm 、平均粒径は約 140 μm であることを確認した。

2.3.7 チタン系複酸化物の作製

2.3.7.1 緒言

ペロブスカイト構造 (ABO_3 , ただし A は 2 価, B は 4 価の陽イオン) で有名なチタン系複酸化物は, 電氣的, 熱的, 化学的, 機械的特性に優れた無機材料であり, 積層セラミックコンデンサや圧電素子, 光触媒など身の回りで広く用いられている^{59,60}. それらの小型化・高性能化のために微細で高品質な粉末材料が不可欠である. 工業的製法としては各金属塩を高温にて混合する固相法が用いられている. この方法は混合が簡単でかつ大量生産ができるメリットがあるが, 高い温度と長い時間が必要である. 加えて得られる粒子形状が不均一であるというデメリットがある⁶¹. そのため現在, マイクロ波加熱法や水熱合成法, ゴルゲル法等といった様々な合成法が研究されている⁶²⁻⁶⁴. 例えば, チタンプロポキシドと硝酸ストロンチウムをプロパノール中で混合し, 加水分解によって平均粒径 $0.2\mu\text{m}$, 粒度分布が $0.1\sim 0.3\mu\text{m}$ のチタン酸ストロンチウムを得たという報告がある⁶³. アルコキシドを用いる方法は微細径で高純度の粒子が得られるが, 原料としてのアルコキシドは一般的に高価であり, 工業化には問題があるとも言われている⁶⁵.

本研究では, 新しい無機合成法の 1 つとして提案している腐食合成法^{47,66})を用いて, チタン系複酸化物, 具体的にはチタン酸ストロンチウム, チタン酸バリウム, チタン酸ニッケル, チタン酸コバルトの合成を試みた. 本法の適用例かつデータ蓄積の一環として得られた結果を記す.

2.3.7.2 実験方法

(a) 供試材

供試材としては, 金属チタン粉末 (99.3%Ti, 株式会社ニラコ, 以下 Ti と略記する), 金属ニッケル粉末 (99%Ni, 関東化学株式会社, 以下 Ni と略記する), 金属コバルト粉末 (99.5%Co, 和光純薬工業株式会社, 以下 Co と略記する), 塩化ストロンチウム (和光純薬工業株式会社, 以下 SrCl_2 と略記する), 硝酸バリウム (99.0% $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 和光純薬工業株式会社, 以下 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ と略記する),

溶媒には過酸化水素水(30% H_2O_2 , 和光純薬工業株式会社, 以下 H_2O_2 と略記する), アンモニア水(25% NH_3 , 和光純薬株式会社, 以下 NH_3 と略記する)を用いた.

(b) 作製手順

あらかじめ各供試材は所望の複酸化物のモル比に合わせ秤量しておいた. H_2O_2 と NH_3 の混合溶液 (以下 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)$ 溶液と略記する) にチタンを投入し溶解させた. その際チタンは気泡を発生しながら激しく反応し, 溶解後黄色液体を得た. 以下, それぞれのチタン系複酸化物作製について述べる. すなわち, ①チタン酸ストロンチウム作製 (以下 SrTiO_3 作製と略記する), チタン酸バリウム作製 (以下 BaTiO_3 作製と略記する), チタン酸ニッケル作製 (以下 NiTiO_3 作製と略記する), チタン酸コバルト作製 (以下 CoTiO_3 作製と略記する) と分けて記述する. 今回, ストロンチウムとバリウムは金属塩として供給, ニッケルは金属を酸性溶液にて溶解, コバルトはチタン同様 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)$ 溶液にて溶解させ, それぞれ混合した (Fig.42).

① SrTiO_3 作製

チタンが完全に溶解した溶液に SrCl_2 と H_2O_2 を加えた. SrCl_2 投入直後は激しく発泡したが, 発泡が収まると白色の沈殿が生成していた. 得られた白色沈殿をろ過後, 373K の乾燥器内で約 86.4ks 保持した. 乾燥後淡黄色の粉末が得られた. この粉末を 1473K, 1273K, 1073K, 873K の各温度で 7.2ks 間焼成した.

② BaTiO_3 作製

黄色溶液に $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を投入し常温で攪拌すると泥状の溶液が得られた. 得られた泥状の溶液を 373K の乾燥機中に 86.4ks (24 時間) 保持し乾燥させた. その後乳鉢で粉碎し固体粉末化とし, 1473K で 3.6ks 間焼成した.

③ NiTiO_3 作製

イオン交換水を用いて希釈した硝酸水溶液に Ni 粉末を入れ 7.2ks 攪拌し, 青色の Ni 溶液を得た. Ni 溶液と Ti 溶液を混合し攪拌した所, 前駆体となる黄緑色の沈殿が生成され, ろ過後, 恒温器を用いて 373K で乾燥, 粉末化させた. この粉末を 1473K で 7.2Ks 電気炉にて焼成を行った.

④CoTiO₃作製

Co を Ti とは別の H₂O₂(NH₃)溶液にて溶解させ、桃色溶液が得られた。Co 溶解液と Ti 溶解液を混合すると緑色の溶液に変化した。恒温器にて 373 K で 86.4 ks 乾燥させ、黒色の固体を得た。これらを乳鉢で粉末状にし、1473 K で 7.2 Ks 焼成した。

焼成後の各粉末を、XRD 解析、粒度分布測定、SEM 観察により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置（リガク製、Miniflex II）、粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置（日機装製、MT3000）、SEM 観察は走査型電子顕微鏡（日本電子製、JSM-6060）および電界放射型走査電子顕微鏡（FEI 社製、Silion）を用いた。

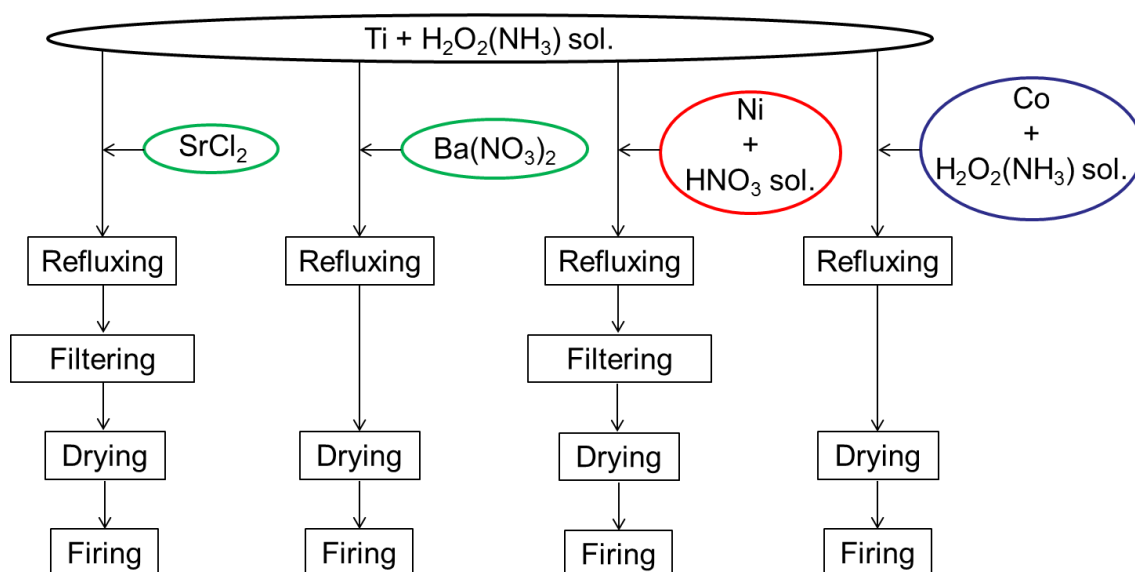


Fig.42 Processes of preparing titanium-based double oxide.

2.3.7.3 実験結果

(a) XRD 解析

①SrTiO₃ 作製により得られた粉末の XRD 解析を行った。それらの結果を Fig.43 に示す。各焼成温度でピークが回折角約 $2\theta = 22.7^\circ, 32.5^\circ, 40.0^\circ, 46.5^\circ, 68.8^\circ, 87.2^\circ$ で現れた。873K では SrTiO₃ 以外のピークが $2\theta =$ 約 $25.1^\circ, 44^\circ$

で現れた。しかし 1073K 以上ではそれらのピークは消失し、 SrTiO_3 のピークのみが温度の上昇に伴い鋭くなっていった。1473K で焼成した粉末の格子定数は $a=b=c=3.8996\text{Å}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90.000^\circ$ であった。XRD 解析の結果から、本法では焼成温度 1073K 以上で SrTiO_3 が得られることが分かった。

② BaTiO_3 作製，③ NiTiO_3 作製，④ CoTiO_3 作製により得られた粉末の XRD 解析を行った。それらの結果を Fig.44, Fig.45, Fig.46 に示す。各 X 線プロファイルはデータベースよりチタン酸バリウム，チタン酸ニッケル，チタン酸コバルトと同定された。

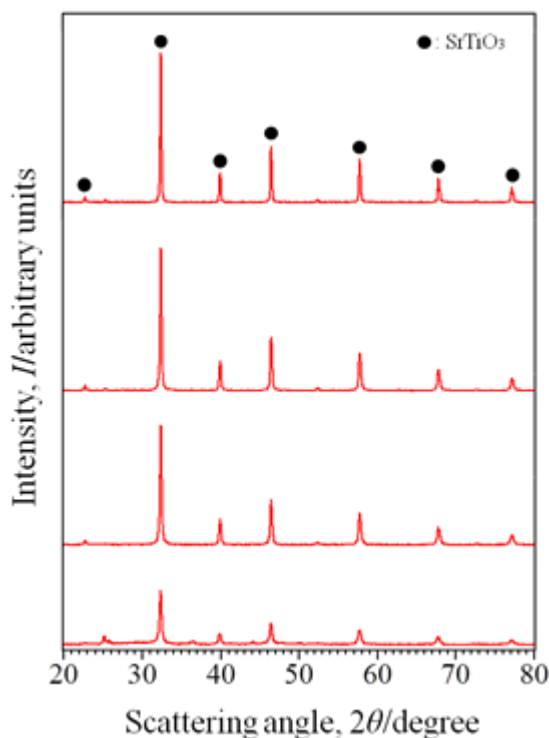


Fig.43 XRD analysis of powders which are fired at the temperature of 873, 1073, 1273 and 1473K for 7.2ks (SrTiO_3 preparation).

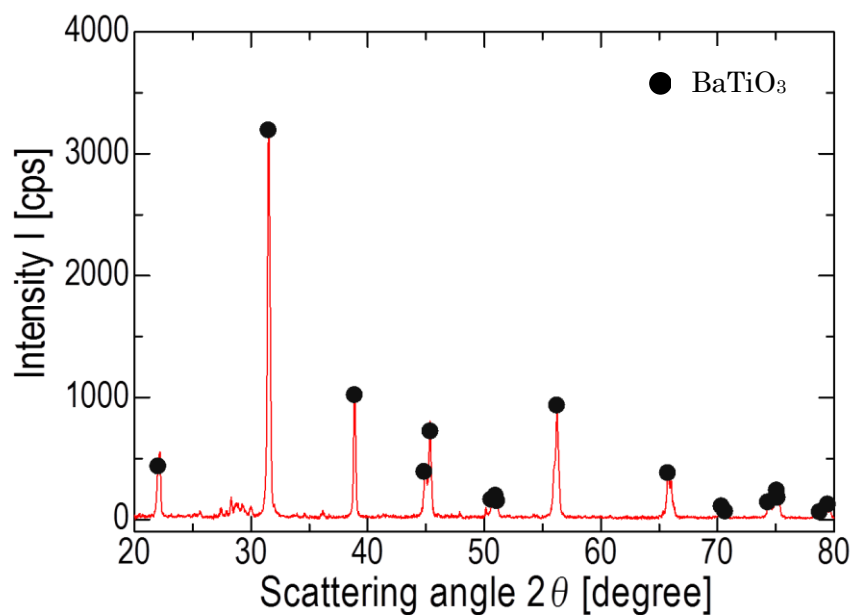


Fig.44 XRD analysis of powder which is fired at 1473K for 3.6ks (BaTiO₃ preparation).

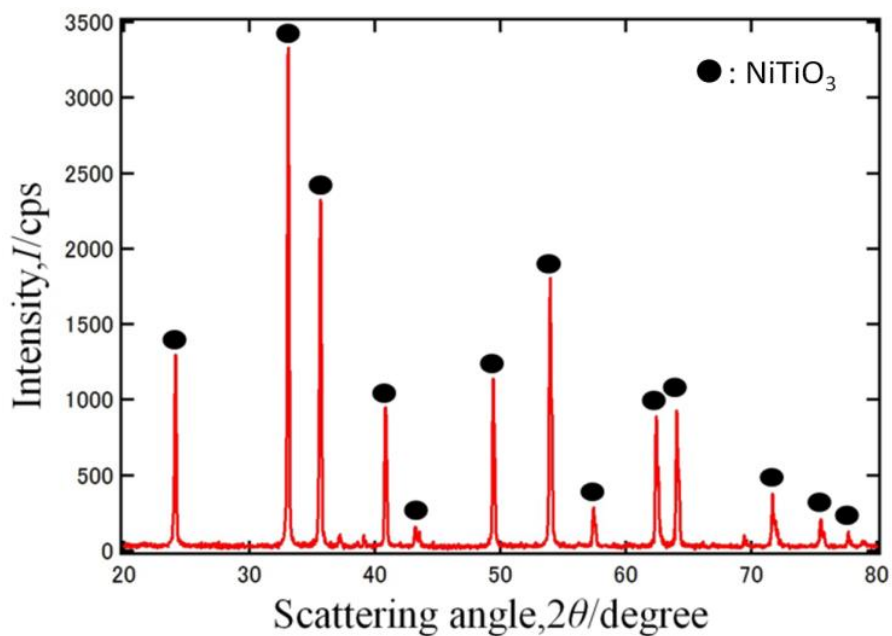


Fig.45 XRD analysis of powder which is fired at 1473K for 3.6ks (NiTiO₃ preparation).

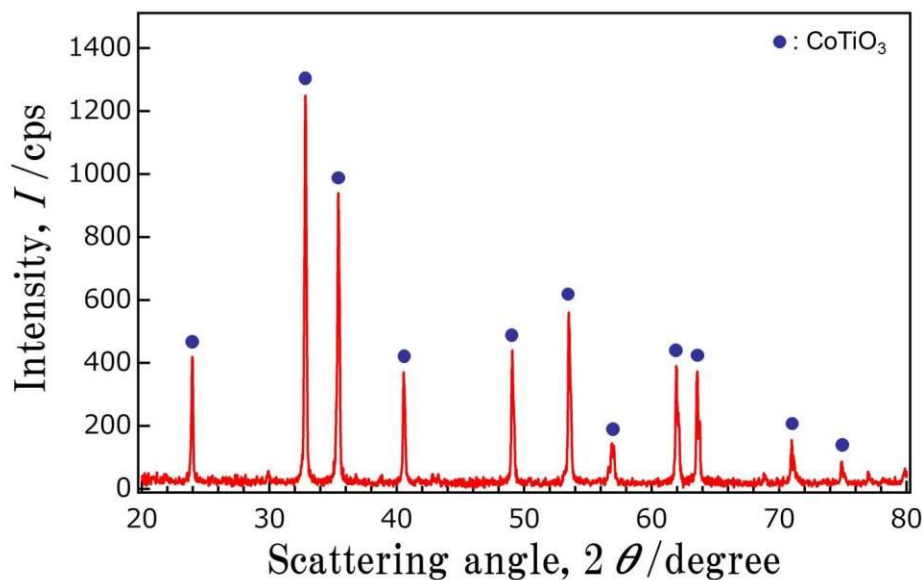


Fig.46 XRD analysis of powder which is fired at 1473K for 7.2ks (CoTiO₃ preparation).

(b) 粒度分布測定

1473K 焼成で得られた各チタン系複酸化物粉末の粒度分布を測定した。イオン交換水に各粉末を投入し、約 300 s 間超音波洗浄機で攪拌後、自動粒度分布測定器で計測した。Fig.47, Fig.48, Fig.49, Fig.50 に得られた測定結果を示す。それぞれの作製にて得られた粉末の粒径分布と平均粒径は頻度分布および累積分布より

- | | | |
|------------------------|----------------------|------------------|
| ①SrTiO ₃ 作製 | 粒径範囲 0.08-30 μ m | 平均粒径 0.8 μ m |
| ②BaTiO ₃ 作製 | 粒径範囲 0.3-13 μ m | 平均粒径 1 μ m |
| ③NiTiO ₃ 作製 | 粒径範囲 0.4-7 μ m | 平均粒径 2 μ m |
| ④CoTiO ₃ 作製 | 粒径範囲 0.3-10 μ m | 平均粒径 3 μ m |

であることがわかった。

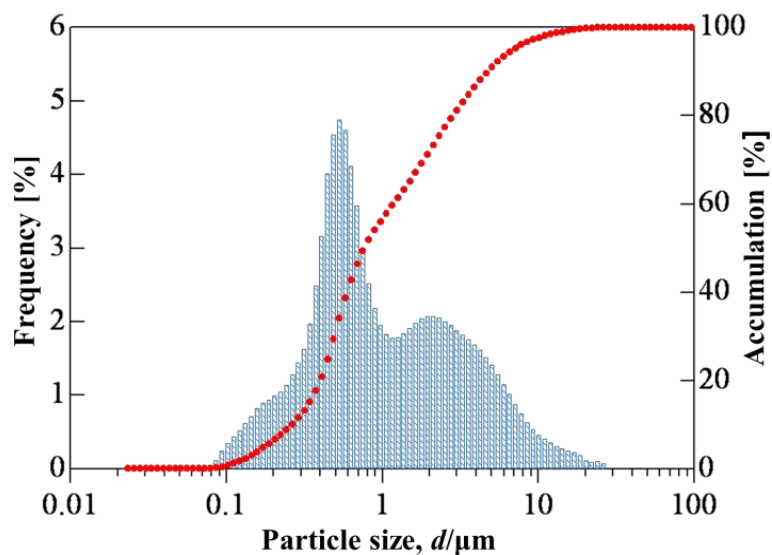


Fig.47 Distribution of particle which obtained in SrTiO₃ preparation.

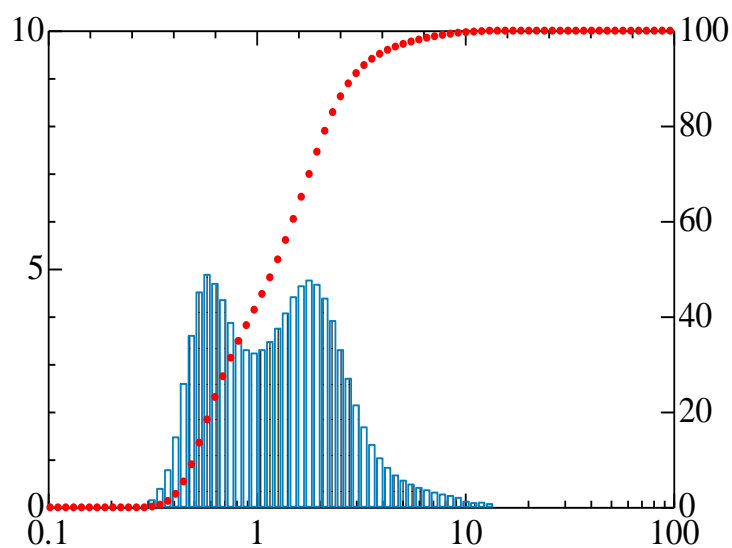
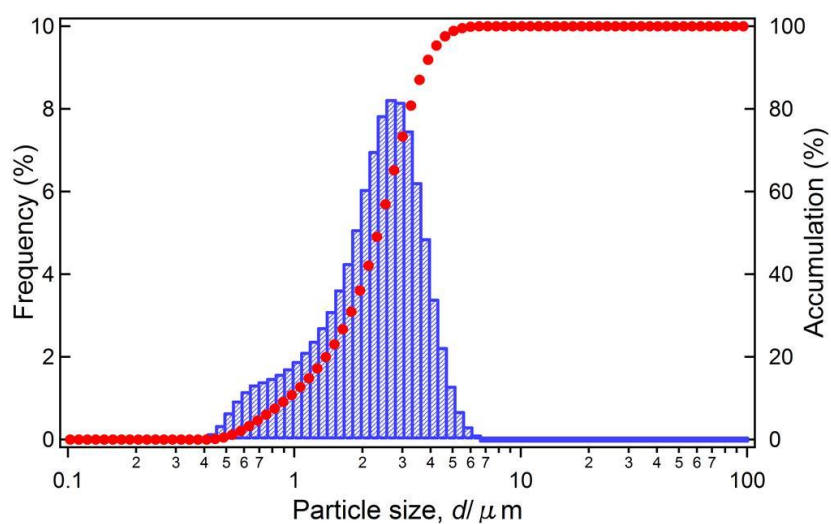
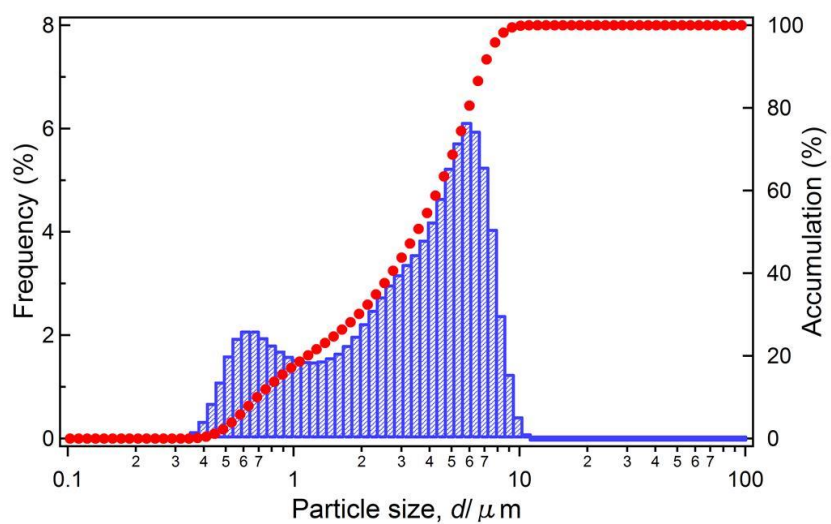


Fig.48 Distribution of particle which obtained in BaTiO₃ preparation.

Fig.49 Distribution of particle which obtained in NiTiO₃ preparation.Fig.50 Distribution of particle which obtained in CoTiO₃ preparation.

(c) 表面観察

各チタン酸複酸化物の粒子形状を調べるため SEM で観察した。各粉末の観察像を Fig.51(a)(b), Fig.52(a)(b), Fig.53, Fig.54 に示す。

①SrTiO₃ の粒子は Fig.51(a)からサブミクロンの粒子が凝集していることが確認された。Fig.51(b)は Fig.51(a)の拡大写真であり、仔細に観察すると、粒子の大きさは約 80nm~500nm の混合物であった。粒子の形状は不規則であり、球状ではなく多角をもったものが多かった。これらの粒子が凝集して数 μm~数十 μm の二次粒子を形成していることがわかった。

②BaTiO₃ の粒子は Fig.52(a)より均一性が見られた。Fig.52(b)より、大きさが 0.5μm からそれ以下の粒子の凝集体から成っていることが分かり、その形状は角のある不規則なものであった。

③NTiO₃ の粒子は均一であり、またその形状も球体であることが Fig.53 より分かった。

④CoTiO₃ の粒子は Fig.54 より細かい粒子の集まりではなく、1つの塊であることが分かった。その形状は不定であった。

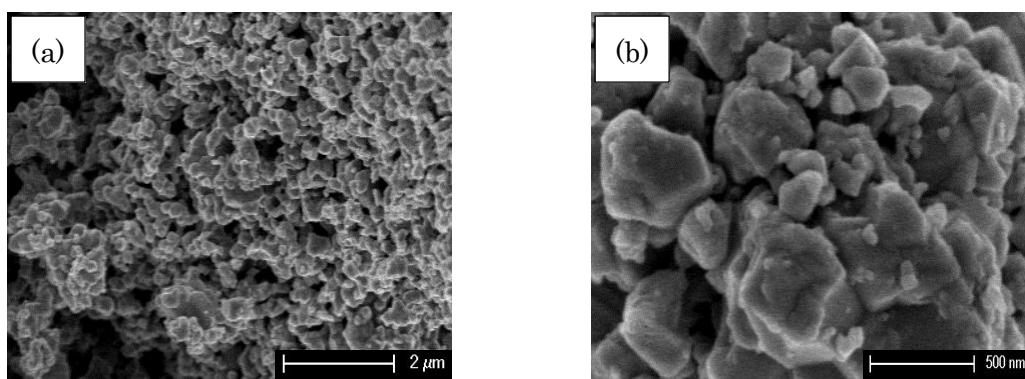


Fig.51 Observation of SrTiO₃ particles: a) overview and b) detail.

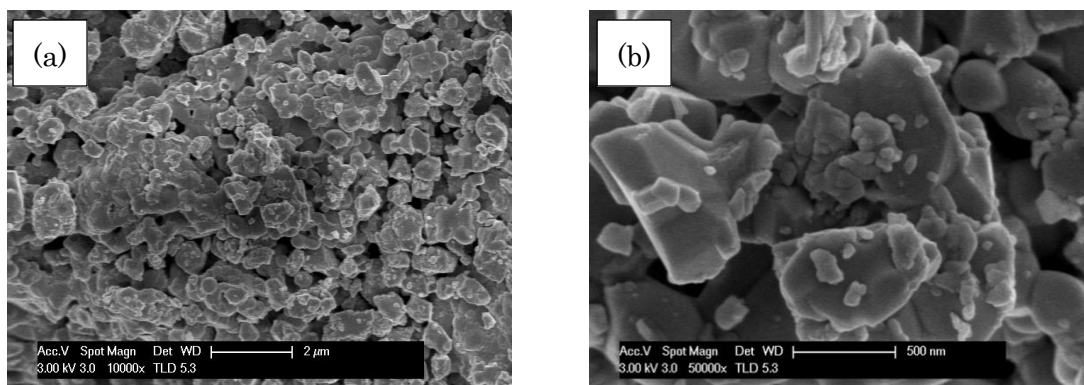


Fig.52 Observation of BaTiO₃ particles: a) overview and b) detail.

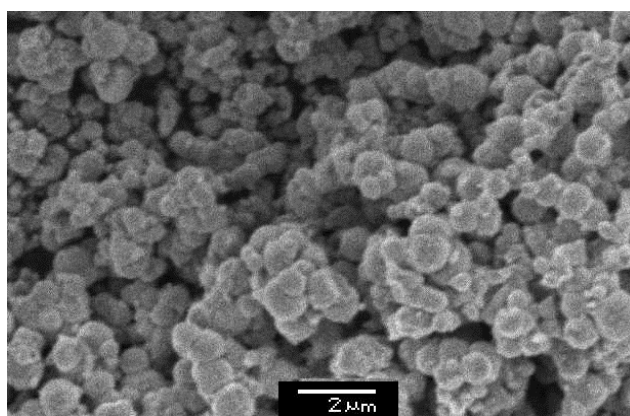


Fig.53 Observation of NiTiO₃ particles.

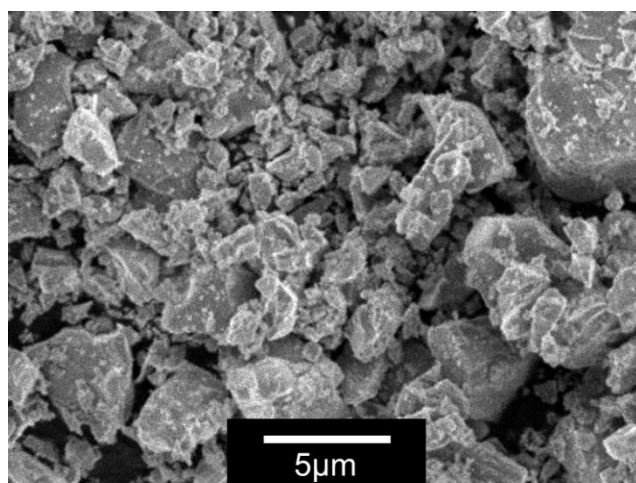
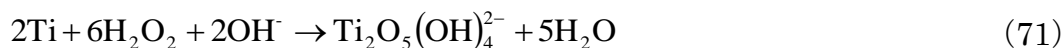


Fig.54 Observation of CoTiO₃ particles.

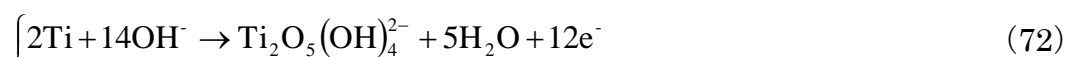
2.3.7.4 考察

(a) Ti の腐食反応と注意点

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)$ 溶液中の Ti は完全に溶解した. このことから, Ti の腐食溶解反応としては下式が考えられる⁷⁾.



上式は酸化還元反応であり, アノード半反応とカソード半反応の和として下式のように表すことができる.



生成されるペルオキシチタン酸錯イオンの黄色溶液は経時変化し, 約 1.8ks で完全に固体し沈殿した. この状態で他の金属塩や金属イオンを加えても均一に混合することはなく, 純度の低い複酸化物しか得られない. 故に Ti 溶解直後に混合を行わなければならない. この配慮が作製時の注意点として挙げられる.

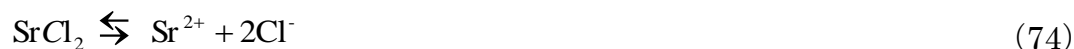
(b) Ti の腐食反応と注意点

本研究では Ti 以外の金属元素供給を,

- A) 金属塩の添加
- B) 酸に金属を溶解させて混合
- C) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)$ 溶液に金属を溶解させて混合

と 3 つのパターンに分け, 合成を試みた.

(A)金属塩の添加は① SrTiO_3 作製, ② BaTiO_3 作製において試みた. すなわち, Ti 溶解の $\text{H}_2\text{O}_2(\text{NH}_3)$ 溶液に SrCl_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ を加えることにより各金属元素を供給した. そのとき各金属塩は下式



あるいは



のように, 金属イオンとアニオンに解離し, 所望の複酸化物の成分であるスト

ロンチウムとバリウムはイオン状態で存在することになる。

(B)酸溶液中に金属を溶解させる手法は③NiTiO₃作製において試みた。具体的には金属 Ni を硝酸に溶解させた。そのときの反応は



となり、腐食生成物としての硝酸ニッケルは下式



のように、ニッケルイオンと硝酸イオンに解離する。すなわち Ni はイオンとして溶液中の一成分として存在することになる。

(C)H₂O₂(NH₃)溶液に溶解させる手法は④CoTiO₃作製において試みた。金属 Co を H₂O₂(NH₃)溶液に投入すると Co は溶解し淡赤色の溶液となった。この溶液の色からヘキサアクアコバルト(II)イオン[Co(OH)₆]²⁺と予想され、以下の酸化還元反応



が起こったものと考えられる。

結果的にこれらの混合は、SrTiO₃, BaTiO₃, NiTiO₃, CoTiO₃を構成するチタンとストロンチウム、チタンとバリウム、チタンとニッケル、チタンとコバルトの移動が容易な液相にてミクロレベルで混ざり合う機会を提供したものと考えられる。沈殿時もミクロにそれらが混在しており、TiO₂等の単一酸化物を含まない高純度な複酸化物が作製できたと思われる。

(c) 腐食合成法の限界

腐食合成法では金属を溶解させる場合、④酸性溶液、⑤塩基性溶液、⑥アンモニア水と過酸化水素水の混合溶液、のいずれかを用いてきた。④における塩化物イオンを供給する手法が最も多く用いられ、その合成の適用例の報告も多い⁸⁻¹⁷⁾。一方で⑤に溶解する金属は少なく、Na等を含む不純物を副生する可能性があるため、あまり用いられない。⑥に溶解する金属はTiのみで、その反応を用いたチタン酸複酸化物が合成されている^{18,19)}。著者らはCoがコバルトアンミン錯体やヘキサアクアコバルト(II)イオンといった錯体に成り得ることから、H₂O₂(NH₃)溶液に投入すればCoは錯体化すると考えた。所望の複酸化物である

CoTiO₃は得られたが, Ni の酸性溶液への溶解と比べて Co は少量しか溶解せず, また溶解に長い時間が掛かった. CoTiO₃作製においてコバルトをアンモニア水と過酸化水素水の混合溶液にて溶解させると生産効率が低くなり, 短時間で容易に作製することを旨とする腐食合成法には不向きな手法であることが分かった.

2.3.7.5 結言

研究では, 腐食合成法による SrTiO₃, BaTiO₃, NiTiO₃, CoTiO₃ の作製を試みた. Ti を H₂O₂(NH₃)溶液中にて溶解させ, Sr と Ba は金属塩として, Ni と Co はそれぞれ酸性溶液と H₂O₂(NH₃)溶液に溶解させて混合し, 得られた沈殿物を乾燥後, 焼成した. すべての作製法において所望の複酸化物を合成できた. Ti と他の金属元素との混合と腐食合成法の限界について考察した.

2.3.8 アルミン酸リチウムの作製

2.3.8.1 緒言

これまで腐食合成法は主に塩化物イオンを用いて金属の酸化被膜抵抗を下げ、金属を腐食させる手法を行ってきた⁶⁻¹⁵⁾。この方法は金属をより早く腐食させ、作業時間が短縮できるというメリットがあるが、塩化物の管理や施設の腐食を併発するというデメリットがある。塩化物を使用せずに金属を溶解させるため陽極溶解に着目した。陽極溶解とは、腐食が溶液中にて自然に起きる現象に対し、溶液中の両電極間に外部電源より電圧をかけてアノード側（陽極）を強制的に酸化溶解させる手法である。この方法を用いればこれまでの腐食合成と同様に複酸化物の作製が容易にできると考えた。

本章では金属アルミニウムを酸性溶液中の電極溶解反応を用いて溶解させ、炭酸リチウムを混合することにより、燃料電池材やLED基板材に用いられるアルミン酸リチウム (LiAlO_2) の作製を試みた⁶⁷⁻⁶⁹⁾。アルミン酸リチウムの新しい合成法の提案、腐食合成法の応用およびデータ蓄積と整備の一環として得られた結果を報告する。

2.3.8.2 実験方法

(a) 供試材

供試材としては、アルミニウム電極としてアルミニウム素線 (JISH2110 : 0.08%Si, 0.13%Fe, 0.03%Zn, Mn<0.01%, Cu<0.01%, ϕ 4.0mm, 以下 Al と略記する) を 200mm の長さに切り取り、前処理 (10mass% NaOH 水溶液に 343K で 1 分間 → イオン交換水に常温で 1 分間 → 乾燥) を施し使用した。リチウムの供給源として炭酸リチウム (99.0% Li_2CO_3 , 和光純薬工業株式会社) を用いた。溶媒には酢酸 (99.7% CH_3COOH , 和光純薬工業株式会社), 硝酸 (60% HNO_3 , 関東化学株式会社), 硫酸 (96.0% H_2SO_4 , 関東化学株式会社), イオン交換水を使用した。pH の調整にアンモニア水 (28% NH_3 , 和光純薬工業株式会社) を用いた。

(b) 作製手順

各酸性溶液をイオン交換水を用いて 1mol/L に調整した。アルミニウム電極の溶液暴露面積を 6.3cm^2 とし、それぞれの水溶液中にて定電流 (1A) での電解を行った。Fig.55 に装置の概略図を示す。アルミニウムを溶解させた溶液に炭酸リチウムを投入後、アンモニア水を用いてゲル化させた。得られたゲルを恒温器にて乾燥させ固体粉末にし、電気炉にて 773K, 873K, 1073K, 1273K, 1473K で 1h 間焼成した。

焼成後の各粉末を、XRD 解析, 粒度分布測定, SEM 観察により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置 (リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装製, MT3000), SEM 観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子製, JSM-6060) を用いた。

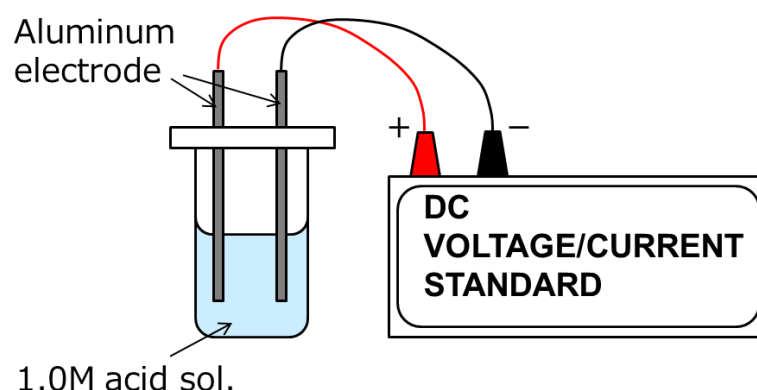


Fig.55 Schematic view of testing.

2.3.8.3 実験結果

(a) アルミニウム電極の溶解速度

酸性溶液の種類とアルミニウム電極の溶解速度の関係を調べた。具体的には、1mol/L に調整した酢酸, 硝酸, 硫酸水溶液中にてアルミニウムの定電流電解を行い, アノード側のアルミニウム電極を約 1h 毎に取り出して溶解量を測定しプロットした。得られた結果を Fig.56 に示す。酢酸, および硫酸水溶液においてはほとんど溶解しなかった。硝酸水溶液において最も多く溶解し, 時間の経過

と共に溶解量は直線的に増加した。溶解量 W [g] と電解時間 t [h] の関係は下式

$$W(1 \text{ mol/L HNO}_3) = 0.40t$$

となった。

以降の実験では Al が溶解した硝酸溶液を用いた。

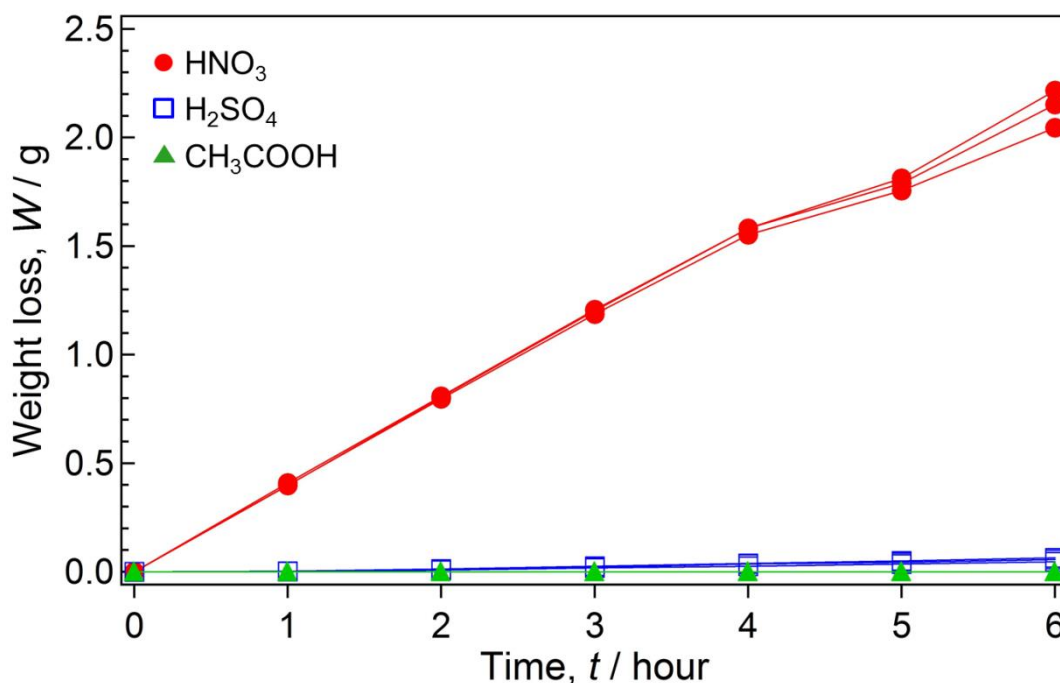


Fig.56 Relationship between weight loss and electrolysis time for aluminum electrode in 1.0mol/L HNO₃, H₂SO₄ and CH₃COOH solutions.

(b) XRD 解析

焼成温度と結晶化の関係を調べるため、乾燥させた粉末を各温度(773K, 873K, 1073K, 1273K, 1473K)で1h間焼成し、それらのXRD解析を行った。それらの結果をFig.57に示す。773Kで得られた粉末のX線プロファイルより、回折角 $2\theta = 19.0^\circ, 45.4^\circ, 66.2^\circ$ においてブロードピークが確認でき、 α -LiAlO₃と同定された。873K, 1073Kにおいては α -LiAlO₂のピークに加えて $2\theta = 22.3^\circ, 28.3^\circ, 33.4^\circ, 34.8^\circ, 61.4^\circ$ に鋭いピークが現れ、それらは γ -LiAlO₂と同定された。1273K, 1473Kでは α -LiAlO₂のピークは消失し、 γ -LiAlO₂の存在のみ確認された。またその格子定数は $a=5.1687\text{\AA}$, $b=5.1687\text{\AA}$, $c=6.2679\text{\AA}$, $\alpha=90.000^\circ$, $\beta=90.000^\circ$,

$\gamma=90.000$ でありであった. 1273K 以上で γ -LiAlO₂が作製できることが分かった.

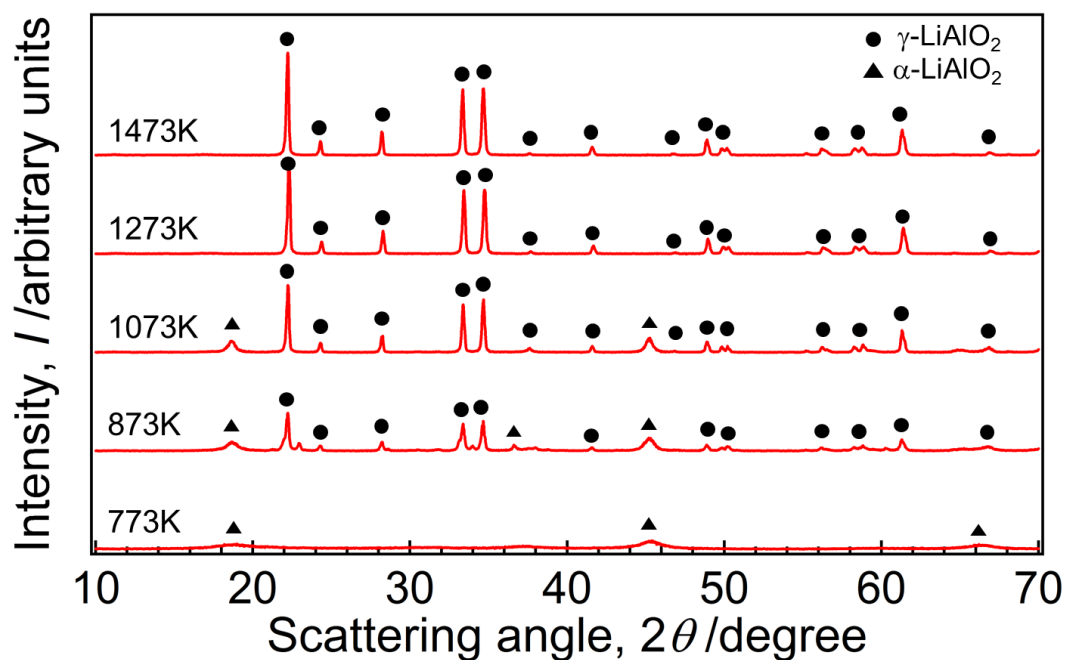


Fig.57 XRD analysis of powders which are fired at various temperatures.

(c) 粒度分布

1473K 焼成で得られたアルミン酸リチウムの粒度分布を測定した. イオン交換水にアルミン酸リチウム粉末を投入し, 約 300 s 間超音波洗浄機で攪拌後, 自動粒度分布測定器で計測した. Fig.58 に得られた測定結果を示す. 頻度分布より粉末の粒径は 0.4~40 μm の分布を示した. また累積分布より平均粒径は約 4 μm であることがわかった.

(d) 粒子表面観察

1473 K 焼成で得られたアルミン酸リチウム粉末の粒子形状を SEM で観察した. Fig.59(a), (b)にそれらの写真を示す. Fig.59(a)から, 粒子径が約 40 μm の大きな粒子や 1 μm 以下の小さな粒子などが確認された. また Fig.59(b)から,

それらの粒子は $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粒子の凝集体であり、またそれらは角ばった形状のものが多かった。

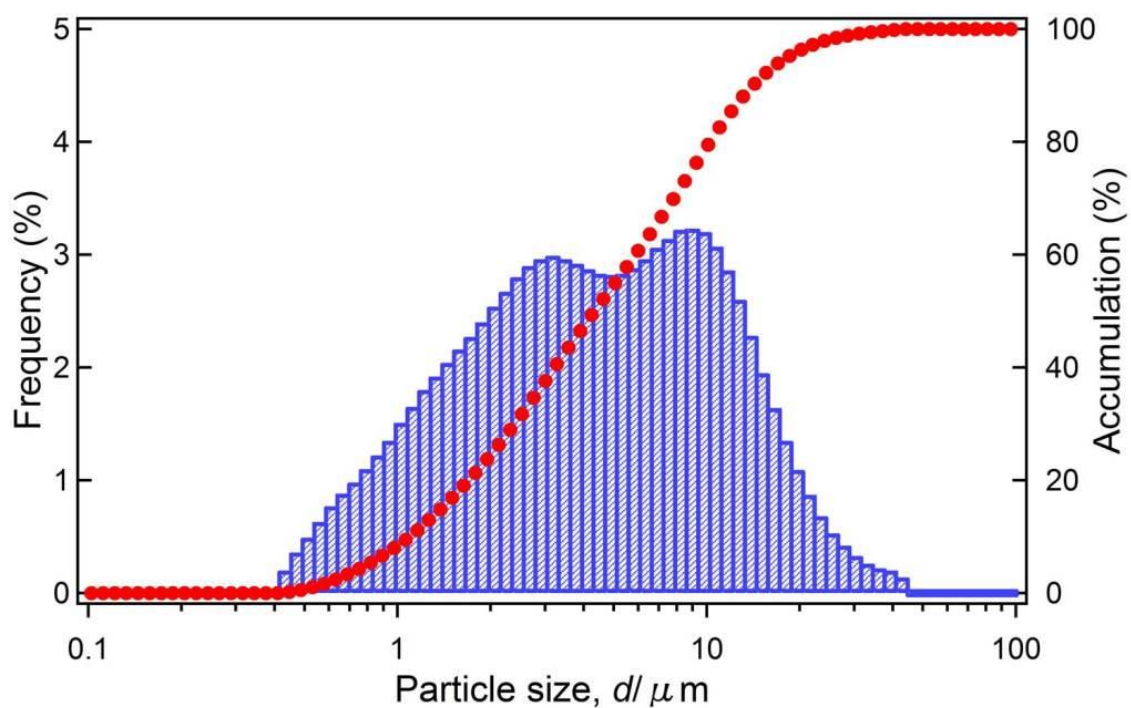


Fig.58 Distribution of LiAlO_2 particle fired at 1473K.

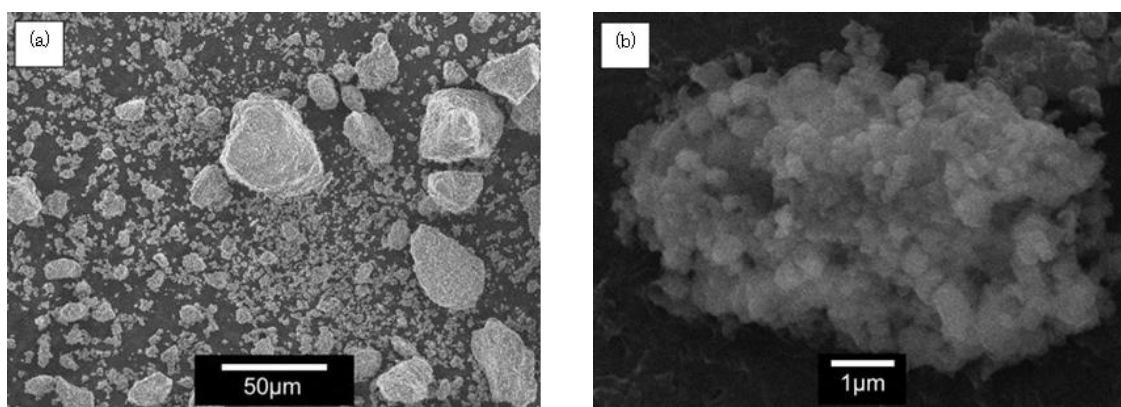


Fig.59 SEM observation of LiAlO_2 particles: a) overviewed, b) detailed.

2.3.8.3 考察

(a) アルミニウム電極の溶解

硝酸水溶液においてアルミニウムを電極として電解を行うと、アノード電極は溶解し、カソード電極からは水素が発生した。各電極では以下の反応



が起きたと考えられる。ここでファラデーの法則

$$\frac{m}{M} = \frac{It}{zF} \quad (81)$$

ただし、 m は質量[g]、 M は分子量[g mol⁻¹]、 I は電流[A]、 t は時間[s]、 z は電荷数[-]、 F はファラデー定数 (=96.5×10³ A s mol⁻¹)。

より、式(79)で示されるアルミニウム溶解の推定値は、電流値が1 A のとき 0.34 g h⁻¹ と算出される。HNO₃水溶液における実測値は 0.40 g h⁻¹ であり、誤差は約 15%であった。

酢酸水溶液および硫酸水溶液にて溶解されなかった理由は、それぞれ Al 表面に塩基性酢酸アルミニウム、酸化アルミニウムを生じたためと考えられる^{70,71)}。各皮膜の生成によって溶解の進行が妨げられたものとみられる。

(b) アルミン酸リチウムの合成

アルミニウムイオンを含む硝酸水溶液に Li₂CO₃ を投入すると、



のように、リチウムイオンと炭酸イオンに解離し、LiAlO₂の構成成分である Al と Li はイオン状態で存在することになる。それはアルミニウムイオンとリチウムイオンが液相中を容易に移動しマイクロレベルで混在できることを意味する。pH を調整し得られたゲルにおいてもマイクロレベルでの混合状態は続いており、結果として XRD より LiAlO₂ 単一相が確認されたものと思われる。

(c) 陽極溶解の長所と短所

本法では電解における陽極溶解反応を利用して Al を溶解し, Li 塩を液相混合することにより LiAlO_2 が得られた. 塩化物を使用するこれまでの腐食合成法⁶⁻¹⁵⁾と比較して以下のような長所が挙げられる.

<長所>

- ① 塩化物を使用しない
- ② 溶解量を電流値と時間で制御できる

①は代わりに硝酸を使用するが, 硝酸に対する耐食性に優れた金属材料は多いため, 比較的安価な材料を設備に用いることができる. ②においてはこれまで混合前に秤量していたが, 電極に掛ける電流と電解時間をコントロールすることで, ミリグラム単位の金属を正確に溶解することができる.

一方でこの手法には以下のような短所が挙げられる.

<短所>

- ③ 直流電源を必要とする
- ④ 生産性が悪い
- ⑤ 溶解させる金属とその溶液には限界がある

④については腐食合成法が自然腐食反応により溶解させているのに対し, 陽極溶解はその反応を電源により強制的に行っているため, 溶解するのに外部エネルギーが必要となる. ⑤もまた, この外部電源のコストと要する時間により作製できる量が限られるため大量生産向きではない. ⑥は本研究の結果よりアルミニウムの溶解には硝酸が適しており, 酢酸と硫酸は適さないということから, 陽極溶解には金属と溶液の組み合わせには限りがあることがわかった.

2.3.8.5 結言

酸性溶液中の電極溶解反応を用いてアルミン酸リチウム LiAlO_2 の合成を行った。金属アルミニウムを電極とし、硝酸水溶液中にて電解を行い、アルミニウムを溶解させた。炭酸リチウムを投入後アンモニア水を加えてゲル化させ、乾燥・焼成を行った。XRD 解析結果より、 1000°C 以上の焼成で得られた酸化物はアルミン酸リチウムと同定された。陽極溶解を用いた本合成法の特徴を考察した。

2.4 腐食合成法の特徴

2.4.1 腐食合成法の長所と短所

腐食合成法とは金属の溶液中における腐食溶解反応を利用した無機合成法であり、1種の液相合成法と分類できる。本合成法の大きな特徴としては腐食学（電気化学）を応用している点であり、従来の合成法と比較して以下のような長所が挙げられる。

<長所>

- ① 高純度の複酸化物粉末が期待できる。
 - 原料以外から他の金属元素等といった不純物の混入はほとんどない。
- ② 作製が簡単である。
 - ビーカーやフラスコ等の一般的な器具で混合できる。
- ③ 省エネルギー型の技術である。
 - 自然腐食反応を利用するため外部からの加熱等のエネルギーは少なくて済む。
- ④ 出発原料のコストが抑えられる。
 - 金属を腐食させて作製するので、例えば金属製造工程における廃材を用いれば材料費はほぼ無くなる。
- ⑤ 作製時の定量的な把握が可能となる。
 - 腐食防食学を援用することにより、製造プロセスの仔細を把握できる。

また金属塩化物を用いた酸性溶液合成法において、反応から2つの金属アルコキシドが生成されているならば、反応性が優れるアルコキシドを空気による分解前に混合していることになるため、更なる高純度化に繋がると考えられる。

一方で短所としては以下の点が挙げられる。

<短所>

- ① 腐食性物質の取扱いに注意する。
 - アンモニアや過酸化水素水，反応の促進に金属塩化物を用いるが，前者は医薬用外劇物，後者は空気中の水と反応して塩化水素の発生および品質低下が起こるため，試薬の厳重な管理とそれに関する知識が必要となる。

- ② 生産設備には耐食材料が必要である。
 - 腐食性試薬を取り扱うため，および副生成物として塩化物イオン，塩化水素，塩素ガス，有機系ガス等が生成されるため，耐食性のある設備が不可欠であり，コストアップに繋がる。

- ③ pH 調整が繊細である。
 - ゲル化の際に金属がイオンのまま，もしくは再イオン化し，後のイオン交換水による洗浄で塩化物等と共に流れ出ることがある。最終的に得られる複酸化物の組成が変化したり単一金属酸化物が含まれる可能性がある。そのため pH 調整は慎重に行う必要がある。

- ④ ペルオキシチタン錯体イオンの沈殿前に混合しなければならない
 - 金属チタンを錯体化溶液に溶解すると黄色溶液となるが，しばらくすると白い沈殿が発生する。これはチタンの水酸化物であり，ペルオキシチタン錯体イオンが変化したものである。沈殿後に他の金属元素を混合しても目的の複酸化物とならずチタンの単一酸化物が生成されてしまう。

- ⑤ 出発原料の組み合わせには限界がある
 - 金属と金属塩の組み合わせ，あるいは金属と溶媒の組み合わせ次第では腐食反応がほとんど進まないため，腐食合成法が適用できない場合がある。

短所①，②に関しては化学工学や腐食学といった学問と生産現場の経験的知識を駆使すれば解決するものと思われる。また陽極溶解などの塩化物を用いない

作製法の発案によりこの問題は打開できる。短所③、④に関しては、アンモニア水の添加等による絶妙な pH 調整や、チタンが溶解して沈殿するまでのタイミングが要であり、練度も重要であると考える。

2.4.2 腐食合成法における腐食防食学の適用性

本研究で作製を試みた腐食合成法の研究結果を Table 4, Table 5 に示す。Al, Mg, Co, Zn, Ni, Mn は AlCl₃, NiCl₂ を触媒としてアルコール中に溶解し、アルミニウム系複酸化物の合成に至った。また Ti の錯体化と他の金属塩の混合、あるいは酸溶解や錯体化による混合によりチタン系複酸化物が作製でき、Al 電極の硝酸溶液における陽極溶解により LiAlO₂ の作製に成功した。しかしながら Al は MgCl₂ および CoCl₂ を用いても溶解せず、Co は錯体化に非常に時間が掛かり、Al 電極は酢酸と硫酸には溶解しなかった。すなわち出発原料の組み合わせはどれでも良いというわけではなく、限りがあることがわかった。それらは電位-pH 図や酸化皮膜抵抗等から裏付けることができた。以上より成功例を含め、腐食防食学の知識が本合成法に適用できることを示唆した。

Table 4 Aluminum-based oxide obtained by Corrosion Synthesis

Oxide	Starting Ingredients			Solvent	Prepare or not
Magnesium Spinel MgAl ₂ O ₄	Metallic magnesium powder Mg	Aluminum chloride AlCl ₃		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
	Metallic aluminum powder Al	Magnesium chloride MgCl ₂		Ethanol C ₂ H ₅ OH	✕
Cordierite Mg ₂ Al ₄ Si ₅ O ₁₈	Metallic magnesium powder Mg	Aluminum chloride AlCl ₃	Tetraethyl orthosilicate Si(OC ₂ H ₅) ₄	Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
Cobalt Spinel CoAl ₂ O ₄	Metallic cobalt powder Co	Aluminum chloride AlCl ₃		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
	Metallic aluminum powder Al	Cobalt chloride CoCl ₂		Ethanol C ₂ H ₅ OH	✕
Zinc Spinel ZnAl ₂ O ₄	Metallic zinc powder Zn	Aluminum chloride AlCl ₃		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
Nickel Spinel NiAl ₂ O ₄	Metallic nickel powder Ni	Aluminum chloride AlCl ₃		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
	Metallic aluminum powder Al	Nickel chloride NiCl ₂		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
Manganese Spinel MnAl ₂ O ₄	Metallic manganese powder Mn	Aluminum chloride AlCl ₃		Ethanol C ₂ H ₅ OH	○
Lithium aluminate LiAlO ₂	Aluminum wire Al	Lithium carbonate Li ₂ CO ₃	※Electrolysis	Nitric acid sol. HNO ₃ sol.	○

Table 5 Titanium-based oxide obtained by Corrosion Reaction synthesis

Oxide	Starting Ingredients		Solvent	Prepare or not
Strontium Titanate SrTiO ₃	Metallic titanium powder Ti	Strontium chloride SrCl ₂	Hydrogen peroxide/ammonia water mixed sol. H ₂ O ₂ +NH ₃	○
Barium Titanate BaTiO ₃	Metallic titanium powder Ti	Strontium chloride Ba(NO ₃) ₂	Hydrogen peroxide/ammonia water mixed sol. H ₂ O ₂ +NH ₃	○
Oxide	Starting Ingredients	Solvent		Prepare or not
Nickel Titanate NiTiO ₃	Metallic titanium powder Ti	Hydrogen peroxide/ammonia water mixed sol. H ₂ O ₂ +NH ₃		○
	Metallic nickel powder Ni	Nitric acid sol. HNO ₃		
Cobalt Titanate CoTiO ₃	Metallic titanium powder Ti	Hydrogen peroxide/ammonia water mixed sol. H ₂ O ₂ +NH ₃		○
	Metallic cobalt powder Co	Hydrogen peroxide/ammonia water mixed sol. H ₂ O ₂ +NH ₃		

参考文献

- 1) Japan Society of Corrosion Engineering: Fushoku Bousyoku Handbook (CD-ROM version of book Second edition), (2005) Supplements-1.
- 2) M. Nagayama: "Fushoku no Kiso ni kansuru Koshukai Tekisuto", Japan Society for the Promotion of Science, (1971).
- 3) M. Tanaka: "San to Enki", Sho-ka-bo, (1981).
- 4) S.Sakka: "Sol-Gel hou no Kagaku", AGNE Shoufusha(2006)104-221.
- 5) G.Okamoto and K.Inoue: "Fushoku to Boushoku", Dainihontoshoh(1987) 22-36.
- 6) O.Seri and H.Kamiyama: "Preparation of mullite by application of aluminum corrosion reaction", J. Japan Inst. Light Metals, **60**(2010), 427-432.
- 7) O.Seri and R.Nakano: "Low Temperature Synthesis of $MgTiO_3$ by Application of Magnesium Corrosion in an Organic Solvent", J. Inst. Metals, **74**(2010)527-532.
- 8) O.Seri, F.Yazaki and Y.Osafune: "Synthesis of $MgFe_2O_4$ by Corrosion Reaction of magnesium in Ethanol", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58**(2011)524-528.
- 9) D.Sasaki, O.Seri: "Preparation of $MgAl_2O_4$ Spinel Powder by Corrosion Reaction Synthesis", J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)29-33.
- 10) M.Sakai, K.Nakajima and O.Seri: "Synthesis of $MnFe_2O_4$ Powder Using Methanol Solvent", J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)85-88.
- 11) O.Seri, T.Nishida, Y.Wada, Y.Osafune: "Preparation of Mullite Powder by Corrosion Synthesis", J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)391-393.
- 12) D.Sasaki, K.Higashitani, Y.Osafune, O.Seri: "Preparation of Cordierite by Corrosion Reaction Synthesis", J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)605-608.
- 13) O.Seri, K.Iwama and D.Sasaki: "Preparation of $CoAl_2O_4$ by Corrosion

- Synthesis”, J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **60**(2013)154-159.
- 14) D.Sasaki and O.Seri: “Preparation of Zinc Aluminate Spinel $ZnAl_2O_4$ by Corrosion Synthesis in Ethanol”, J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **60**(2013)325-329.
 - 15) O.Seri, T.Suzuki and D.Sasaki: “Preparation of $NiAl_2O_4$ by Corrosion Synthesis”, J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **60**(2013)319-324.
 - 16) O.Seri, T.Tsuji and D.Sasaki: “Preparation of $MnAl_2O_4$ by Corrosion Synthesis”, J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy (submitted to).
 - 17) O.Seri and Y.Wada: “Preparation of mullite by corrosion of aluminum in acetic acid solution”, J. Japan Inst. Light Metals, **62**(2012)327-330.
 - 18) H.Ichinose, M.Terasaki and H.KKatsuki: “Synthesis of Peroxo-Modified Anatase Sol from Peroxo Titanic Acid Solution”, J. Ceram. Soc. Japan, **104**(1996)715-718.
 - 19) K.Katayama, T.Ohkura, K.Hashimoto and K.Yamashita: “Kohgaku no tame no Mukizairyokagaku”, Saiensusya(2006)204.
 - 20) H.Shiomi, K.Ogawa, K.Okamoto, T.Shiono, S.Okumura, M.Kamitani and M.Kitamura: “Synthesis of Spinel Using Mechano-Chemically Activated $Al(OH)_3$ ”, J. Soc. Mat. Sci., **50**(2001)634-638.
 - 21) M.Sugiura and O.Kamigaito: “Characterization and Fomation Process of Spinel ($MgAl_2O_4$) Prepared by Alkoxide ($MgAl_2(\dot{r}OC_3H_7)_8$) Method”, Yogyo-Kyokai-Shi, **92**(1984)605-611.
 - 22) Z.Nakagawa, K.Hamano, M.Sakaguchi and S.Kanzaki: “Characterization and Sinterability of Mg-Al Spinel Powders Prepared with a Thermal Decomposition of a Freeze-dried Sulfate”, Yogyo-Kyokai-Shi, **90**(1982)312-319.
 - 23) R.J.Bratton: “Coprecipitates Yielding $MgAl_2O_4$ Spinel Powders”, Am. Ceram. Soc. Bull., **48**(1969)759-762.
 - 24) T.Shiono, Y.Kadoyama and T.Nishida: “Synthesis and Characterization of Spinel Precursor –Effects of Particle Size in Starting Powder and Milling–”, J. Soc. Mat. Sci., **47**(1998)576-579.
 - 25) K.Jones, T.J.Davies, H.G.Emblem and P.Parkes: “Spinel formation from

- magnesium aluminium double alkoxides”, Mater. Res. Soc. Symp. Proc., **73**(1986)111-116.
- 26) O.Seri , D.Sasaki:”Preparation of alumina Particles through corrosion product of aluminum in methanol”, J. Japan Inst. Light Metals, **60**(2010) 129-133.
- 27) K.Hayashi, T.Yamada, Y.Okamoto and T.Nishikawa: “Mechanical Properties of Glass and Polycrystalline Ceramic with Cordierite Composition”, J. Ceram. Soc. Japan, **101**(1993)1264-1267.
- 28) K.Hayashi, M.Hasegawa, Y.Okamoto, K.Ueno, H.Seno and I.Inada: “Fabrication of Cordierite Ceramics by Densification/Crystallization of Glass Compacts and Evaluation of Their Thermal Shock Fracture Resistance”, J. Ceram. Soc. Japan, **106**(1998)385-389.
- 29) S.Ueno, Y.Tanabe and Z.Nakagawa: “Preparation of Cordierite/Mullite Composites by Solidification Process”, J. Ceram. Soc. Japan, **111**(2003)528-532.
- 30) J.Oh, H.Imai and H.Hirashima: “Effect of Al/Si ratio on Crystallization of Cordierite Ceramics Prepared by the Sol-Gel Method”, J. Ceram. Soc. Japan, **105**(1997)43-47.
- 31) H.Suzuki and H.Saito: “Preparation of Precursor Powders of Cordierite-Mullite Composites from Metal Alkoxides and Its Sintering”, Nippon Seramikkusu Kyokai gakujutsu ronbunshi, **96**(1988)659-665.
- 32) S.Ummartyotin, S.Sangngern, A.Kaewvilai, N.Koonsaeng, H.Manuspiya, and A.Laobuthee.”Cobalt Aluminate (CoAl_2O_4) Derived from Co-Al-TEA Complex and Its Dielectric Behaviors”, Journal of Sunstainable Energy & Environment ,1 (2009),31-37.
- 33) O.Seizo, K.Masahiro, Y.Hisanori, I.Yoshiyuki, K.Meï and S.Osamu.”Synthesis of nano CoAl_2O_4 pigment for ink-jet printing to decorate porcelain”, Journal of the Ceramic Society of Japan, **119**(2011),208-213.
- 34) Japanese Patent (A), 2006-255898.
- 35) Japanese Patent (A), 2005-270738.

- 36) M.Inoue, H.Otsu, H.Kominami, T.Inui: "Synthesis of Double Oxide Having Spinel Structure", NIPPON KAGAKU KAISHI, **7**(1991)1036-1038.
- 37) Z.Chen, Y.Zheng, W.Li, N.Wu, W.Zhong: "Synthesis of mono-dispersed ZnAl_2O_4 powders under hydrothermal conditions", Materials Letters, **56**(2002)601-605.
- 38) T.T.Loan, N.N.Long, L.H.Ha: "Synthesis and Spectroscopic Properties of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Co}^{2+}$ via a Hydrothermal Process", e-J. Surf. Sci. Nanotech., **9**(2011)526-530.
- 39) Japanese Patent (A), 2000-210567.
- 40) Japanese Patent (A), 2002-516245.
- 41) Japanese Patent (A), 2005-535444.
- 42) S.K.Sampath, D.G.Kanhere, R.Pandey: "Electronic structure of spinel oxides: zinc aluminate and zinc gallate", J. Phys.: Condens. Matter, **11**(1999)3635-3644.
- 43) T.Iguchi, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara, A.Ohnishi, M.Kitaura: "Dependence of ZnAl_2O_4 phosphor for UV emission by EB excitation on firing condition", ITE technical report, **35**(2011)5-8.
- 44) T.Nagura, H.Kominami, Y.Nakanishi, K.Hara: "Effect of Reduction Process on Luminescent Property of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ Green Phosphor Prepared by Solid Phase Method", ITE technical report, **33**(2009)17-20.
- 45) K.Nakayama, M.Hashiba, E.Miura: "Effect of Weak Mixing Method on the Formation of ZnAl_2O_4 ", Yogyo-Kyokai-Shi, **88**(1980)394-400.
- 46) A.R.Phani, M.Passacantando, S.Santucci: "Synthesis and characterization of zinc aluminum oxide thin films by sol-gel technique", Materials Chemistry and Physics, **68**(2001)66-71.
- 47) O.Seri and H.Minoshima: "Synthesis of CaTiO_3 by Corrosion of Calcium", J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)126-130.
- 48) M A.Ribeiro, A.C.F.M.Costa, H.L.Lira, J.B.L.Oliveira, R.H.G.A.Kiminami and L.Gama: "Preparation and Characterization of NiAl_2O_4 Powder by the Pechini and Combustion Methods", Materials

- Science Forum, **498 – 499** (2005) 722-727.
- 49) Anil Vithal Ghule, Kalyani Ghule, Shin-Hwa Tzing, Tushar H.Punde, Hua Chang and Yong Chien Ling:” Thermo-Raman spectroscopy in situ monitoring study of solid-state synthesis of NiO–Al₂O₃ nanoparticles and its characterization”, *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009) 3406–3411.
- 50) K.Christine Stella and A.Samson Nesaraj:” Effect of Fuels on the Combustion Synthesis of NiAl₂O₄ Spinel Particles”, *Iranian Journal of Materials Science and Engineering*, **7** (2010) 36-44.
- 51) Japanese Patent (A), H07-320934.
- 52) S.Yamamoto, K.Matsushita and Y.Hanaki:” Effect of Ni–aluminate Support for Enhancing Activity of Pd Based Three–way Catalyst” *The Chemical Society of Japan*, **1** (2001) 19-25.
- 53) Yong Sheng Han, Jian Bao Li, Xiao Shan Ning, Xiao Zhan Yang and Bo Chi:” Study on NiO excess in preparing NiAl₂O₄”, *Materials Science and Engineering*, **A369** (2004) 241–244.
- 54) Japanese Patent (A), 2004-107156.
- 55) Japanese Patent (A), 2007-231373.
- 56) Japanese Patent (A), 2012-156560.
- 57) Japanese Patent (A), 2002-270244.
- 58) Japanese Patent (A), 2010-46604.
- 59) <http://txax.kubota.co.jp/possibility/basic/index.html>
- 60) A. Hitomi, K. Koseki, K. Horino, J. Yamamatsu and T. Nomura: “Microstructure and Electrical Properties of SrTiO₃-based Ceramics”, *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **41** (1996) 1169-1174.
- 61) K. Yanagisawa: “Preparation of Ceramic Powders by Hydrothermal Method”, *Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan*, **12**(2005) 486-491.
- 62) Japanese Patent (A), S60-090825.

- 63) Y.S.Malghe: “Nanosized SrTiO_3 powder from oxalate precursor microwave aided synthesis and thermal characterization”, *Journal of Therm Anal Calorimetry*, **102** (2010) 831-836.
- 64) Y. M. Miao, Q. L. Zhang, H. Yang and H.Wang: “Low-temperature synthesis of nanocrystalline magnesium titanate materials by sol-gel method”, *Mater. Sci. Eng.*, **B128**(2006)160-163.
- 65) Japanese Patent (A), h06-009218.
- 66) O.Seri and H.Minoshima: “Synthesis of MgTiO_3 by Corrosion Reaction of Magnesium and Titanium”, *J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59**(2012)513-516.
- 67) Y.Kadogawa, T.Fukuda, and Y.Matsuda: “Adding Effect of Transition Metal Chlorides on the Formation of LiAlO_2 by the Sol-Gel Method”, *J. Japan Soc. Powder Powder Metallurgy*, **44**(1997)1157-1161.
- 68) G.Saeki, H.Takahashi and A.Watanabe: “Synthesis of Needle-Shaped $\gamma\text{-LiAlO}_2$ Crystals by Using $\text{LiOH-Al}_2\text{O}_3\text{-Al(OH)}_3\text{-NaOH}$ System as the Raw Material”, *J. Ceram. Soc. Japan*, **104**(1996)221-225.
- 69) Japanese Patent (A), 2005-72096.
- 70) O.Seri and Y.Wada:”Preparation of mullite by corrosion of aluminum in acetic acid solution”, *J. Japan Inst. Light Metals*, **62**(2012)327-330.
- 71) Japanese Patent (A), 2009-99450.

第3章 総括

3.1 腐食合成法のまとめ

近年の工業社会における多機能化，高性能化，小型化というニーズに応えるべく，安く，簡便に，微細で，高純度なセラミックス粉末材料が求められている。「腐食合成法」は自然腐食反応を利用した省エネルギー型の技術であり，新しい無機合成法の1つとして提案した。しかし本合成法は発案されて新しく，詳細な手法の確立が成されていない。そのため金属による腐食条件の適応性，合成可能な複酸化物の種類を調査・整理といった基礎的な研究を行う意義があると考えられる。本論文は，腐食合成法の適用例を示すと共に，腐食合成法の特徴，並びに法則性を腐食防食学の観点よりまとめたものである。

第1章「序論」では，機能性材料の現状，従来の合成技術とその問題点について述べた。腐食合成法は自然腐食反応を利用した省エネルギー型の技術であり，無機合成技術の1つとして提案できる可能性を指摘した。身近な金属であり著者らの研究室でも腐食研究が盛んなアルミニウムを一成分としたアルミニウム系複酸化物，酸やアルカリでは腐食しないチタンを錯体化することによるチタン系複酸化物，また塩化物を使用しない作製方法の一例として，陽極溶解を用いたアルミン酸リチウムの合成を試み，本合成法の適用例とその特徴，腐食防食学の適用性の可否を明らかにすることを目的とした。

第2章「本論」では腐食合成法の原理と方法，その適用例と特徴を示した。原理では電位-pH 図を用いた腐食から合成までの方向性，腐食反応を示した。方法では原理を基にした出発原料の選び方，実験装置，薬品の取り扱いや実験中の注意点などを記載した。適用例では，塩化物添加のアルコール中における腐食反応による，スピネル MgAl_2O_4 ，コーディエライト $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ，コバルトスピネル CoAl_2O_4 ，亜鉛スピネル ZnAl_2O_4 ，ニッケルスピネル NiAl_2O_4 ，マンガンスピネル MnAl_2O_4 の合成，チタンの過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液における溶解を利用した，チタン酸ストロンチウム SrTiO_3 ，チタン酸バリウム BaTiO_3 ，チタン酸ニッケル NiTiO_3 ，チタン酸コバルト CoTiO_3 の作製，またアルミニウムの陽極溶解を用いてアルミン酸リチウム LiAlO_2 を作製し，腐食

合成法の適用例を示した。また作製例を通じ、以下について述べた。

(i) 複酸化物作製の方針

溶解させる金属は酸化被膜抵抗が弱く腐食が早いものを選ぶこと、不純物混入を防ぐため出発原料は金属に付き 1 種類、加える添加物はなるべく少なくすること、不純物が不可避免的に生成される場合は系外に排出可能なものを選択すること、という条件を設けた。

(ii) 出発材料の組み合わせ

金属と金属塩化物の組み合わせの限界を示した。スピネルとコバルトスピネルはそれぞれ Mg と AlCl₃, Co と AlCl₃ の組み合わせで作製できたが, Al と MgCl₂, Al と CoCl₂ の場合において作製できなかった。また, 金属と溶媒の組み合わせの限界を示した。ニッケルは酸性溶液に腐食溶解したが, コバルトは錯体化を狙い過酸化水素水とアンモニア水の混合溶液に投入したが僅かしか溶解しなかった。アルミニウムの陽極溶解では硝酸において最も多く溶解し, 酢酸と硫酸にはほとんど溶解しなかった。

(iii) 腐食溶解反応

Mg, Co, Zn, Ni, Mn のアルコール中における腐食反応, Ti の錯体化反応, Al 電極のアノード溶解とその速度について考察した。またコーディエライト作製においては塩化物イオンにより Mg の腐食促進だけではなく, Si の加水分解を促進させるという二重の触媒効果が得られたと考察した。

(iv) pH 調整の特徴

pH 調整の特徴, 注意点が明らかとなった。電位-pH 図より両金属の水酸化物が重なる pH 範囲に調整すると単一金属酸化物にならず所望の複酸化物単一相が得られることがわかった。Zn や Co, Mn の水酸化物のように NH₃ による錯体を生じる金属種は, pH 調整時の NH₃ 水滴下の過剰に注意すること, ろ過洗浄に多量の水を使うが NaOH による調整でも単一相の作製が可能であることがわかった。

腐食合成法の特徴として, 研究を通じて判明した腐食合成法の長所と短所をまとめた。腐食合成法の長所として, ①腐食防食学の援用により作製方針が決定できること, ②高純度が期待できること, ③省エネルギー型の技術であり安価かつ容易に作製できること, が挙げられる。短所として, ④腐食性物質の取扱いへの注意と生産設備の耐食性が必須であること, ⑤酸性溶液使用時は pH 調

整が繊細なこと、⑥Ti を錯体化する場合はペルオキシチタン錯体イオンの沈殿前に混合しなければならないこと、が挙げられる。また陽極溶解における外部電源の使用により長所③が消失したが、塩化物を使用しないことで短所④の克服に成功した。合成の成功例、失敗例から、腐食合成法には腐食防食学が適用できることを示唆した。

第3章「総括」では、各章の内容についてまとめ、腐食合成法の今後の展開について記述した。

腐食反応を用いてセラミックス粉末材料を作製する腐食合成法は、簡易的で省エネ型の技術であり、新しい無機合成法の1つとして提案できると結論する。

3.2 腐食合成法の今後の展開

これまでに明らかにされた腐食合成法により作製可能な複酸化物の適用例は本研究以外にも存在し、この論文を作成している現時点でもその研究は進められている（後の付録参照）。本合成法は腐食学の援用によりアルミニウム系やチタン系、鉄系ばかりではなく、それ以外の金属元素を主とする複酸化物も腐食防食学を基に出発原料と方針を決定し合成できる可能性がある。また陽極溶解は時間と電流値により溶解量を制御できるため、ミクロン単位の金属をドーブさせることも可能であり、それを利用した半導体や蛍光体の作製も容易になると考えられる。また腐食合成法の最大の特徴は、「安く」「簡単に」「大量に」生産できるという点である。この技術はその特徴が有利に働く分野で使用されるべきと考える。例えば、殺菌・消臭効果のある光触媒分野に用いれば、病院や一般家庭へのさらなる普及が見込まれる。また最近話題となっている3Dプリンターの発展にも安価なナノ材料が大量に必要となる。現在はまだ1台1台が稼働する「少量生産」であるが、近い将来それらが生産ラインに並ぶ工場が立てられ「大量生産」へとシフトしていくものと考えられる。そのときに腐食合成の技術が貢献できる可能性は十分にあり、またそうなることを望んでやまない。

付録

付録として、2013年12月現在までに論文または学会にて発表された腐食合成法の適用例を記す。

現在までに公表された腐食合成法適用例

複酸化物	組成式	著者	雑誌名又は講演大会名	号	頁
ムライト	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	世利修美, 神山祐行	軽金属	60(2010)	427-432
		世利修美, 西田拓也, 和田佳之, 長船康裕	紛体および粉末冶金	59(2012)	391-393
		世利修美, 和田佳之	軽金属	62(2012)	327-330
チタン酸マグネシウム	MgTiO_3	世利修美, 中野竜馬 世利修美, 簗島創	日本金属学会誌 紛体および粉末冶金	74(2010) 59(2012)	527-532 513-516
マグネシウムフェライト	MgFe_2O_4	世利修美, 矢崎風太郎, 長船康裕	紛体および粉末冶金	58(2011)	524-528
スピネル	MgAl_2O_4	佐々木大地, 世利修美	紛体および粉末冶金	59(2012)	29-33
マンガンフェライト	MnFe_2O_4	境昌宏, 中島行貴, 世利修美	紛体および粉末冶金	59(2012)	85-89
チタン酸カルシウム	CaTiO_3	世利修美, 簗島創	紛体および粉末冶金	59(2012)	126-130
コーディエライト	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	佐々木大地, 東谷幸亮, 長船康裕, 世利修美	紛体および粉末冶金	59(2012)	605-608
コバルトスピネル	CoAl_2O_4	世利修美, 岩間孝明, 佐々木大地	紛体および粉末冶金	60(2013)	154-159
ニッケルスピネル	NiAl_2O_4	世利修美, 鈴木哲広, 佐々木大地	紛体および粉末冶金	60(2013)	319-324
亜鉛スピネル	ZnAl_2O_4	佐々木大地, 世利修美	紛体および粉末冶金	60(2013)	325-329
チタン酸ストロンチウム	SrTiO_3	廣田光智, 柏井太郎, 佐々木大地, 齋藤務, 世利修美	紛体および粉末冶金	60(2013)	330-333
マンガンスピネル	MnAl_2O_4	世利修美, 辻拓也, 佐々木大地	紛体および粉末冶金	(投稿中)	
チタン酸バリウム	BaTiO_3	廣田光智, 柏井太郎, 佐々木大地, 世利修美, 岡田晃一, 齋藤務	紛体粉末冶金H24秋季大会(110回講演大会)		
亜鉛フェライト	ZnFe_2O_4	境昌宏, 大西太郎, 世利修美	紛体粉末冶金H25春季大会(111回講演大会)		
ニッケルフェライト	NiFe_2O_4				
コバルトフェライト	CoFe_2O_4				
コバルト酸リチウム	LiCoO_2	前多雄平, 境昌宏, 世利修美	紛体粉末冶金H25春季大会(111回講演大会)		
アルミン酸リチウム	LiAlO_2	佐々木大地, 世利修美, 新井田要一	紛体粉末冶金H25秋季大会(112回講演大会)		
チタン酸コバルト	CoTiO_3	宮本駿太郎, 世利修美, 佐々木大地, 新井田要一	紛体粉末冶金H25秋季大会(112回講演大会)		
チタン酸ニッケル	NiTiO_3	世利修美, 菊池篤志, 佐々木大地, 新井田要一	紛体粉末冶金H25秋季大会(112回講演大会)		
アルミン酸ランタン	LaAlO_3	釜澤亮, 長船康裕, 世利修美	紛体粉末冶金H25秋季大会(112回講演大会)		
Ni-Znフェライト	$\text{Ni}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	前多雄平, 宮尾啓輔, 境昌宏, 世利修美	紛体粉末冶金H25秋季大会(112回講演大会)		

アルミニウム系複酸化物の腐食合成法適用例

		族																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 水素																			He ヘリウム
2	Li リチウム	Be ベリリウム																F フッ素	Ne ネオン	
3	Na ナトリウム	Mg マグネシウム																Cl 塩素	Ar アルゴン	
4	K カリウム	Ca カルシウム	Sc スカンジウム	Ti チタン	V バナジウム	Cr クロム	Mn マンガン	Fe 鉄	Co コバルト	Ni ニッケル	Cu 銅	Zn 亜鉛	Ga ガリウム	Ge ゲルマニウム	As ヒ素	Se セレン	Br 臭素	Kr クリプトン		
5	Rb ルビジウム	Sr ストロンチウム	Y イットリウム	Zr ジルコニウム	Nb ニオブ	Mo モリブデン	Tc テクネチウム	Ru ルテチウム	Rh ロジウム	Pd パラジウム	Ag 銀	Cd カドミウム	In インジウム	Sn スズ	Sb アンチモン	Te テルル	I ヨウ素	Xe キセノン		
6	Cs セシウム	Ba バリウム	ランタノイド 57~71	Hf ハフニウム	Ta タンタル	W タングステン	Re レニウム	Os オスマニウム	Ir イリジウム	Pt 白金	Au 金	Hg 水銀	Tl タリウム	Pb 鉛	Bi ビスマス	Po ポロニウム	At アスタチン	Rn ラドン		
7	Fr フランシウム	Ra ラジウム	アクチノイド 89~103	Rf ラザホーシウム	Db ドブニウム	Sg シーボーギウム	Bh ボヘーリウム	Hs ハッシジウム	Mt マイテナリウム	Ds ダルトムスタチウム	Rg レントゲニウム	Uub ウナンビウム	Uut ウナントリウム	Uuq ウナンケイジウム	Uup ウナンペニチウム	Uuh ウナンヘキシウム	Uus ウナンセプチウム	Uuo ウナンオクテウム		
			La ランタン	Ce セリウム	Pr プラセオジム	Nd ネオジム	Pm プロメチウム	Sm サマリウム	Eu ユウロビウム	Gd ガドリニウム	Tb テルビウム	Dy ジスプロシウム	Ho ホルミウム	Er エルビウム	Tm ツリウム	Yb イッテルビウム	Lu ルテチウム			
			Ac アクチニウム	Th トリウム	Pa プロトアクチニウム	U ウラン	Np ネプツニウム	Pu プルトニウム	Am アメリシウム	Cm キュリウム	Bk バークリウム	Cf カリホルニウム	Es アインスタイニウム	Fm フェルミウム	Md メンテレビウム	No ノーベリウム	Lr ローレンシウム			

…腐食合成法によりアルミニウム系複酸化物が出来る金属

※ケイ素は複酸化物の他、アルミニウムとマグネシウムより三元系金属複酸化物を成す

チタン系複酸化物の腐食合成法適用例

		族																																														
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																													
1	H 水素																			2 He ヘリウム																												
2	Li リチウム	3 Be ベリリウム																9 F フッ素	10 Ne ネオン																													
3	Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム																17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン																													
4	K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン																														
5	Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルルチニウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン																														
6	Cs セシウム	56 Ba バリウム	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン																														
7	Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホーシウム	105 Db ドブニウム	106 Sg シーボークウム	107 Bh ボーリウム	108 Hs ハバシウム	109 Mt マイタネリウム	110 Ds ダルトムスタチウム	111 Rg レントゲニウム	112 Uub ウンウンベリウム	113 Uut ウンウントリウム	114 Uuq ウンウンクワシウム	115 Uup ウンウンペンシウム	116 Uuh ウンウンヘキシウム	117 Uus ウンウンセブチウム	118 Uuo ウンウンオクテウム																														
		57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユウロピウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イッテルビウム	71 Lu ルテチウム	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン	87 Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインスタイニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルビウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム

…腐食合成法によりチタン系複酸化物が出来る金属

鉄系複酸化物の腐食合成法適用例

		族																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 水素																			2 He ヘリウム
2	Li リチウム	3 Be ベリリウム																8 O 酸素	9 F フッ素	10 Ne ネオン
3	Na ナトリウム	11 Mg マグネシウム																16 S 硫黄	17 Cl 塩素	18 Ar アルゴン
4	K カリウム	19 Ca カルシウム	20 Sc スカンジウム	21 Ti チタン	22 V バナジウム	23 Cr クロム	24 Mn マンガン	25 Fe 鉄	26 Co コバルト	27 Ni ニッケル	28 Cu 銅	29 Zn 亜鉛	30 Ga ガリウム	31 Ge ゲルマニウム	32 As ヒ素	33 Se セレン	34 Br 臭素	35 Kr クリプトン		
5	Rb ルビジウム	37 Sr ストロンチウム	38 Y イットリウム	39 Zr ジルコニウム	40 Nb ニオブ	41 Mo モリブデン	42 Tc テクネチウム	43 Ru ルルチウム	44 Rh ロジウム	45 Pd パラジウム	46 Ag 銀	47 Cd カドミウム	48 In インジウム	49 Sn スズ	50 Sb アンチモン	51 Te テルル	52 I ヨウ素	53 Xe キセノン		
6	Cs セシウム	55 Ba バリウム	56 La ランタン	57 Hf ハフニウム	58 Ta タンタル	59 W タングステン	60 Re レニウム	61 Os オスマニウム	62 Ir イリジウム	63 Pt 白金	64 Au 金	65 Hg 水銀	66 Tl タリウム	67 Pb 鉛	68 Bi ビスマス	69 Po ポロニウム	70 At アスタチン	71 Rn ラドン		
7	Fr フランシウム	87 Ra ラジウム	88 Ac アクチノイド	89 Rf ラザホー ジウム	90 Db ドブニウム	91 Sg シーボ ギウム	92 Bh ボーリウム	93 Hs ハッシジウム	94 Mt マイタネリウム	95 Ds ダルムスタ チウム	96 Rg レントゲニウム	97 Uub ウンウンベニウム	98 Uut ウンウントリウム	99 Uuq ウンウンクア シウム	100 Uup ウンウンペン シウム	101 Uuh ウンウンヘ キシウム	102 Uus ウンウンセ ブチウム	103 Uuo ウンウンオ クチウム		
			57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメシウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユウロビウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イッテルビウム	71 Lu ルテチウム			
			89 Ac アクチノイド	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチ ニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインスタイ ニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルレビ ウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム			

…腐食合成法により鉄系複酸化物が出来る金属

※亜鉛は複酸化物の他、鉄とニッケルより三元系金属複酸化物を成す

リチウム系複酸化物の腐食合成法適用例

		族																		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
1	H 水素																			2 He ヘリウム
2	Li リチウム	4 Be ベリリウム																9 F フッ素	10 Ne ネオン	
3	Na ナトリウム	12 Mg マグネシウム															17 S 硫黄	18 Ar アルゴン		
4	K カリウム	20 Ca カルシウム	21 Sc スカンジウム	22 Ti チタン	23 V バナジウム	24 Cr クロム	25 Mn マンガン	26 Fe 鉄	27 Co コバルト	28 Ni ニッケル	29 Cu 銅	30 Zn 亜鉛	31 Ga ガリウム	32 Ge ゲルマニウム	33 As ヒ素	34 Se セレン	35 Br 臭素	36 Kr クリプトン		
5	Rb ルビジウム	38 Sr ストロンチウム	39 Y イットリウム	40 Zr ジルコニウム	41 Nb ニオブ	42 Mo モリブデン	43 Tc テクネチウム	44 Ru ルテチウム	45 Rh ロジウム	46 Pd パラジウム	47 Ag 銀	48 Cd カドミウム	49 In インジウム	50 Sn スズ	51 Sb アンチモン	52 Te テルル	53 I ヨウ素	54 Xe キセノン		
6	Cs セシウム	56 Ba バリウム	57~71 ランタノイド	72 Hf ハフニウム	73 Ta タンタル	74 W タングステン	75 Re レニウム	76 Os オスマニウム	77 Ir イリジウム	78 Pt 白金	79 Au 金	80 Hg 水銀	81 Tl タリウム	82 Pb 鉛	83 Bi ビスマス	84 Po ポロニウム	85 At アスタチン	86 Rn ラドン		
7	Fr フランシウム	88 Ra ラジウム	89~103 アクチノイド	104 Rf ラザホーシウム	105 Db ドブニウム	106 Sg シーボーギウム	107 Bh ボーリウム	108 Hs ハッシウム	109 Mt マイネリウム	110 Ds ダラムスタチウム	111 Rg レントゲニウム	112 Uub ウンウンベリウム	113 Uut ウンウントリウム	114 Uuq ウンウンクワシウム	115 Uup ウンウンペンチウム	116 Uuh ウンウンヘキシウム	117 Uus ウンウンセプチウム	118 Uuo ウンウンオクテウム		
			57 La ランタン	58 Ce セリウム	59 Pr プラセオジム	60 Nd ネオジム	61 Pm プロメチウム	62 Sm サマリウム	63 Eu ユウロピウム	64 Gd ガドリニウム	65 Tb テルビウム	66 Dy ジスプロシウム	67 Ho ホルミウム	68 Er エルビウム	69 Tm ツリウム	70 Yb イッテルビウム	71 Lu ルテチウム			
			89 Ac アクチニウム	90 Th トリウム	91 Pa プロトアクチニウム	92 U ウラン	93 Np ネプツニウム	94 Pu プルトニウム	95 Am アメリシウム	96 Cm キュリウム	97 Bk バークリウム	98 Cf カリホルニウム	99 Es アインスタイニウム	100 Fm フェルミウム	101 Md メンデルレヴィウム	102 No ノーベリウム	103 Lr ローレンシウム			

…腐食合成法によりリチウム系複酸化物が出来る金属

謝辞

終わりに臨み、本研究の遂行にあたり 6 年間という長期間にわたってご指導ご鞭撻を賜りました世利修美教授に心から感謝の意を表します。先生には、研究の醍醐味や知識を教えて頂き、また学生や後輩への指導方法の相談に乗って頂き、非常に充実した学生生活を過ごすことが出来ました。

境昌宏准教授には研究だけではなく、非常勤講師を勤めるにあたり多くの知見を教えて頂いたこと、深く御礼申し上げます。

河合秀樹教授、長船康裕講師、廣田光智講師には腐食合成法の研究にあたり多大なご協力を頂きましたこと、深く感謝いたします。

空閑良壽教授、山中真也准教授、佐伯功准教授には、測定装置の提供をして頂きましたこと、厚くお礼申し述べます。

新井田要一技術職員には、測定装置の使用、研究進行にあたり多大なご協力を頂きましたこと、御礼申し上げます。

本論文だけではなく、研究に協力して頂いた航空構造工学研究室、機械製作学研究室、推進工学研究室、流体工学研究室の方々に感謝するとともに、今後の活躍をお祈りします。

最後に、学生生活を楽しく豊かなものにしてくれた友人の方々、苦楽を共にし私を支えてくれた機械材料研究室の皆様、良き理解者であり励ましてくれた両親、祖母、姉に心より御礼申し上げます。

2014 年 2 月 28 日

室蘭工業大学大学院 工学研究科
博士後期課程 生産情報システム工学専攻
機械材料研究室
佐々木 大地