



## 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	<a href="https://doi.org/10.15118/00005111">https://doi.org/10.15118/00005111</a>

氏名	ささき だいち 佐々木 大地
学位論文題目	腐食合成法に関する基礎的研究
論文審査委員	主査 教授 世利修美 教授 河合秀樹 准教授 境昌宏

### 論文内容の要旨

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。申請者が研究している「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, 酸性溶液の腐食現象を利用しアルミニウム系複酸化物を, 錯体溶液中でチタン系複酸化物を, また難腐食性金属は電解を用いて合成を試みて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。まずスピネル  $MgAl_2O_4$  の作製を例にとり, 電位-pH 図を用いた腐食から合成までの作製方針とその過程での反応を腐食合成法の原理としてまとめ, それを基にした出発原料の選択, 実験装置とその手順を腐食合成法の方法としてまとめた。上記方針並びに方法に沿って, スピネル, コーディエライト  $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ , 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  $MnAl_2O_4$  をアルコール中における腐食反応を利用して作製した。ま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  $CoTiO_3$  を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(錯体化)を利用して作製した。また塩化物無添加の酸性水溶液中におけるアルミニウム電極の陽極溶解を用いてアルミン酸リチウム  $LiAlO_2$  を作製した。XRD, 粒度分布, SEM 観察結果と共に腐食合成法の適用例を示した。研究を通じて, 出発原料によっては金属の腐食反応が進み難い組み合

わせが存在することが判明し、それは腐食防食学の援用により予想できることが明らかとなった。腐食合成法は、作製が簡単で高純度の複酸化物粉末が期待できるが、生産には耐食設備が必須であり、pH 調整時には注意点があるといった、長所と短所を明らかにした。以上から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した

## ABSTRACT

Corrosion synthesis proposed here is studied as one of the new inorganic synthesis. Application and its limitation of this theory are not described in detail. From the electrochemical point of view, it is needed to find the necessary (thermodynamics) and sufficient (reaction ratio) condition of the corrosion reaction between metals and solutions. From the physical point of view, it is necessary to express properties and characteristics of powders obtained by the corrosion synthesis. In this study, three ways were carried out: ①preparation of aluminum-based double oxide by corrosion reaction in acid solution, ② preparation of titanium-based double oxide by dissolution reaction in mixed solution (hydrogen peroxide and ammonium hydroxide), ③synthesis by anodic dissolution reaction of metal which is hardly dissolved. Pourbaix diagrams of magnesium and aluminum were applied to guide for obtaining spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ). It was found that metallic magnesium was dissolved in acid solution faster than aluminum. Chloride ions were added to the solution as catalyst to attack magnesium more quickly. The corrosion product obtained was hydrolyzed and then fired. The sintered powders of spinel were characterized by XRD, measured particle size distribution, and observed particle surface and morphology. According to the principle and the methods above, cordierite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), cobalt spinel ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), zinc aluminate spinel ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), nickel aluminate spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), and manganese aluminate spinel ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ) were prepared by corrosion phenomenon in alcohol. Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), nickel titanate ( $\text{NiTiO}_3$ ), and cobalt titanate ( $\text{CoTiO}_3$ ) were prepared

by dissolved in acid solution faster than aluminum. Chloride ions were added to the solution as catalyst to attack magnesium more quickly. The corrosion product obtained was hydrolyzed and then fired. The sintered powders of spinel were characterized by XRD, measured particle size distribution, and observed particle surface and morphology. According to the principle and the methods above, cordierite ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), cobalt spinel ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), zinc aluminate spinel ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ), nickel aluminate spinel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), and manganese aluminate spinel ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ) were prepared by corrosion phenomenon in alcohol. Strontium titanate ( $\text{SrTiO}_3$ ), barium titanate ( $\text{BaTiO}_3$ ), nickel titanate ( $\text{NiTiO}_3$ ), and cobalt titanate ( $\text{CoTiO}_3$ ) were prepared by dissolution reaction of metallic titanium in solution with mixture of hydrogen peroxide and ammonium hydroxide. Lithium aluminate ( $\text{LiAlO}_2$ ) was prepared by anodic dissolution reaction of aluminum in acid solution without chloride ion. Experiments and considerations above lead that corrosion synthesis has some merits and demerits. The merits are as follows: ① this synthesis is easy preparation process and energy saving process, ② high purity double oxide is obtained, ③ it is possible to understand quantitatively and controlled in detailed by applying corrosion science and technology. On the other hand, the demerits are as follows: ④ corrosion resistance materials are necessary, ⑤ good timing pH adjusting is needed. It is concluded that corrosion synthesis for preparing nano-materials for ceramic powders is easy and low-cost method, and can be proposed as one of the new inorganic synthesis.

## 論文審査結果の要旨

本論文は、機能性複酸化物を作製するための基礎的な研究であり、腐食合成法という新しい無機合成分野を提案するものである。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るが、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。そのため本論文では金属種による合成法の可能性を検証し、得られた複酸化物の整理を電気化学の観点から行い、本合成法の適用例とその特徴を明らかにすることを目的としている。

この論文ではまず、金属の腐食溶解から水酸化物を得るまでの方向性が電位-pH 図により示され、出発原料（金属、金属塩）の組み合わせが決定できることを述べている。例えばスピネル  $MgAl_2O_4$  を作製する場合は、電位-pH 図により金属 Mg が金属 Al よりも腐食しやすいことが示されたため、出発原料は金属 Mg と金属塩  $AlCl_3$  と決定できる。Mg を  $AlCl_3$  含有のエタノール中で腐食溶解させ、加水分解、pH 調整、ろ過（水洗浄）、乾燥、焼成を経て 30 から 100nm の微細なスピネル粉末が得られたことが XRD 解析、粒度分布、SEM 観察結果より示された。比較のために金属 Al と金属塩  $MgCl_2$  の組み合わせで行った場合は Al が溶解せずスピネルが得られなかったことから、腐食合成法には腐食防食学が適用できることを明らかにした。酸性溶液の腐食現象を利用しアルミニウム系複酸化物（コーディエライト、コバルトスピネル、亜鉛スピネル、ニッケルスピネル、マンガンスピネル）を、錯体溶液中でチタン系複酸化物（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）を、また難腐食性金属は電解を用いてアルミニウムリチウムの合成を行い、腐食合成法の適用例が示された。研究を通じて判明した合成の方針、出発材料の組み合わせの限界、腐食溶解反応、pH 調整の特徴、判明した腐食合成法の長所と短所などをまとめており、今後の腐食合成法の発展に寄与するところが大きい。

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している。これらの成果は、セラミックス粉末製造技術において新規性があり、その発展に大いに貢献できるものである。よって申請者は博士（工学）の学位に値するものと認められる。