

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月7日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560711

研究課題名（和文）腐食反応を応用したアルミニウムアルコキシドの作製

研究課題名（英文）Synthesis of aluminum alkoxide by corrosion reaction

研究代表者

世利修美（SERI OSAMI）

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：60179356

研究成果の概要（和文）：触媒として塩化物塩を添加したエタノール中に金属粉末を投入し、腐食溶解させた。この溶液を pH 調整し、加水分解すると複酸化物の沈殿物が得られた。得られた沈殿物を濾過し、乾燥・焼成すると数  $\mu\text{m}$  の複酸化物が得られた。本研究では  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{CaTiO}_3$  やムライトを作製し、その結果を投稿論文として報告した。新しい無期合成の 1 つとして提案された腐食合成法の有利性や限界を電気化学的観点から考察した。

研究成果の概要（英文）：Metallic powders were corroded or dissolved in the ethanol with addition of some chloride salt as catalysis. Double oxide powders are obtained after pH adjustment and hydrolysis. Since filtering, drying and firing the solution with the powders, double oxide particles of several micron meter size were obtained. The  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and mullite produced by our method were contributed to some academic journals. It is considered that advantages of corrosion synthesis as one of new inorganic synthesis and its limitation were tried to distinguish in the view point of electrochemical field.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	3,100,000	930,000	4,030,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	100,000	30,000	130,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工処理

キーワード：ナノプロセス

## 1. 研究開始当初の背景

(1) 超微粒子いわゆるナノ粒子の前駆体としての金属アルコキシドは、セラミックス材料や表面コーティング剤、触媒等の原料として広く知られている。その中でアルミナセラミックスは機械的特性、化学的安定性、電気的絶縁性に優れており、工学分野ばかりではなく医療などの分野で広く使用されている。

(2) アルミナセラミックスの作成には通常  $\alpha$  アルミナ粉体を用いられている。粉末特性を向上させるにはナノオーダーの微細化が必要であり、様々な製造方法が提案されている。その中にゾル-ゲル法を用いた製造方法がある。その特徴としては①低温合成が可能、②均質性向上、③新組成の材料合成が可能、等の長所が挙げられており、今後の発展が期待

されている分野である。しかしゾル-ゲル法の前駆体として用いられるアルミニウムアルコキシドは高価であるため、アルミナセラミックスの実用例は、例えば耐熱部品等の特殊分野に限定されているのが現状である。

(3) デリバリーパイプに代表される自動車用アルミニウム合金鋳物部材のバイオアルコールによる腐食発生が報告され、その原因解明が行われていた。原因は高温・高圧下におけるアルミニウムとエタノールの高温腐食(ドライコロージョン)である。ドライコロージョンの追試実験を行っている時、高温・高圧ばかりではなく常温・大気圧下でもドライコロージョンがおこることを偶然発見した。このドライコロージョンによって生成される腐食生成物はエチルアルコールとアルミニウムの化合物であるアルミニウムトリエトキシドであった。上記の体験を踏まえ、更に生起条件や手法が仔細に明らかにされれば、アルミニウムアルコキシドを大量に生産できる糸口があることに気付いた。

## 2. 研究の目的

本研究は、アルコール溶媒中におけるアルミニウムの腐食現象(ドライコロージョン)を実験的に調べ、その腐食メカニズムを解明し、その結果を踏まえ、腐食生成物として得られるアルミニウムアルコキシドを安価に生産できる条件を探し出すことを目的とする。

## 3. 研究の方法

### (1) Mg<sub>2</sub>Fe<sub>20</sub>O<sub>4</sub> の作製

用いた試薬や金属はすべて市販のものを用いた。すなわち金属マグネシウム粉末(98.0%Mg、関東化学製、以下 Mg と略記する)、無水塩化鉄(III)(FeCl<sub>3</sub>、和光純薬工業製、以下 FeCl<sub>3</sub> と略記する)を用いた。試験液には脱水エチルアルコール(99.8% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、和光純薬工業製、以下 EtOH と略記する)、アンモニア水(特級 28.0% NH<sub>3</sub>、関東化学製、以下 NH<sub>3</sub> と略記する)とイオン交換水を用いた。Mg<sub>2</sub>Fe<sub>20</sub>O<sub>4</sub> の作製方法は、EtOH(200ml)溶媒中に FeCl<sub>3</sub>(13.5g)を溶解し、EtOH と FeCl<sub>3</sub> の混合溶液(以下 EtOH(FeCl<sub>3</sub>)と略記する)を作った。この EtOH(FeCl<sub>3</sub>)溶液中に Mg を 1g 投入した。Mg の溶解反応は発熱反応であるため、投入直後は攪拌だけを行い加熱は行わなかった。Mg から発生する気泡が確認できなくなった時点(およそ 0.6ks 後)で、加熱還流(333K で 7.2ks)を行い、Mg を完全に溶解させた。なお加熱還流後には Mg が完全に溶解していることを目視で確認した。イオン交換水 200ml と NH<sub>3</sub> 50ml を混合した水溶液(pH 約 13)中に EtOH(FeCl<sub>3</sub>)溶液を全量注入した。暗褐色の物質が瞬時に析出した。十分な攪拌後、濾紙を用いて濾過を行い、濾紙に付着している濾物を約 373K の乾燥機中で乾燥した。その後

得られた固体は乳鉢で粉碎し各焼成温度(673K、873K、1073K、1273K、1373K、1473K)で 7.2ks 間焼成した。得られた粉末の XRD 解析、粒度測定、表面観察を行った。XRD 解析には卓上粉末 X 線回析装置(リガク製、Miniflex II)、粒度解析にはマイクロトラック粒度分布測定装置(日機装製、MT3000)、粒子観察には SEM 装置(日本電子製、JSM-6060)、磁気測定には超電導量子干渉計(Quantum Design 製、MPMS-7T)を用いた。

### (2) 亜鉛スピネル ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の作製

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%、関東化学製、以下 Zn と略記する)、塩化アルミニウム(min. 98% AlCl<sub>3</sub>、和光純薬工業製、以下 AlCl<sub>3</sub> と略記する)を用いた。溶媒としてはエタノール(min. 99.5% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH、和光純薬工業製)、pH 調整にはアンモニア水(28.0~30.0% NH<sub>3</sub>、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。あらかじめ EtOH(100ml)が入ったビーカーに Zn(2.0g)を投入した。そこに AlCl<sub>3</sub>(7.5g)を添加すると気体が発生し Zn が溶け始めた。約 351K で 43.2ks 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(100ml)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<sub>3</sub> 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 333K に加熱したイオン交換水で洗浄る過後、恒温器にて 373K で約 86.4ks 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 3.6ks 焼成した。

### (3) MgTiO<sub>3</sub> の作製

試薬や金属はすべて市販のものを用いた。すなわち、金属マグネシウム粉末(98.0%Mg、関東化学製、以下 Mg と略記する)、金属チタン粉末(99.3%Ti、粒径約 45μm、株式会社ニラコ製、以下 Ti と略記する)、溶媒として過酸化水素水(特級 30.0%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、和光純薬工業製、以下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と略記する)、とアンモニア水(特級 28.0%NH<sub>3</sub>、和光純薬工業製)を用いた。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(50ml)と NH<sub>3</sub>(50ml)を混合し、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>と NH<sub>3</sub>の混合溶液(以下、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)溶液と略記する)を作った。この H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)溶液中に 1.0g の Ti を投入しつつ常温で攪拌を行い Ti を溶解させた。この反応は発熱反応であり、突沸しないように Ti の量を少量ずつ調整しながら投入した。この時点で Ti が完全に溶解して黄色の液体になっていることを確認した。これとは別に、HN<sub>3</sub>(10ml)をイオン交換水(90ml)と混合し約 6%の HN<sub>3</sub>(100ml)とした。その HN<sub>3</sub>に Mg0.5g を投入し、約 373K で加熱攪拌しておいた。Mg が気体を発生しながら

完全に溶解したことを確認後、直ちにこの溶液を先程の H2O2(NH3)溶液に攪拌混合した。その後この溶液にアンモニア水(50ml)を注入し、この溶液(約 250ml)を約 7.2ks(約 2 時間)加熱攪拌し、液を蒸発させた。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粉末とし、1523K、1323K、1123K、923K、723K の各温度で 7.2ks(2 時間)焼成した。

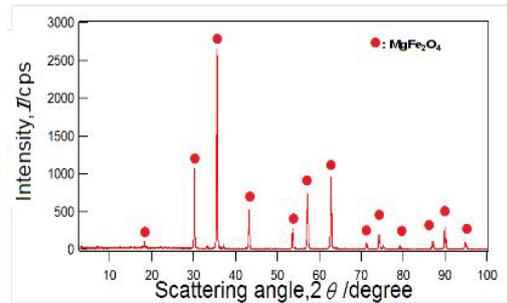
#### (4)CaTiO3 の作製

金属カルシウム(99.5%Ca、添川理化学製、以下 Ca と略記する)、金属チタン粉末(99.3%Ti、粒系約 45 μm、株式会社ニラコ製)、過酸化水素水(特級 30.0% H2O2、和光純薬工業製)、アンモニア水(特級 28.0%NH3、和光純薬工業製)を用いた。H2O2(50ml)と NH3(50ml)を混合し、H2O2 と NH3 の混合溶液(以下、H2O2(NH3)溶液と略記する)を作った。この H2O2(NH3)溶液中に 1.2g の Ti を投入しつつ常温で攪拌を行い Ti を溶解させた。この反応は発熱反応であり、突沸しないように Ti の量を少量ずつ調整しながら投入した。この時点で Ti が完全に溶解して黄色の液体になっていることを確認した。これとは別に、H2O2(50ml)に 1.0g の Ca を投入し、加熱(約 373K)攪拌しておいた。Ca が気体を発生しながら完全に溶解したことを確認後、直ちにこの溶液を先程の H2O2(NH3)溶液に攪拌しながら注入した。その後この 2 つの溶液をアンモニア水(200ml)中に同時に投入し、混合攪拌した。得られた溶液(約 350ml)を約 3.6ks(約 1 時間)加熱(約 373K)攪拌し、液を蒸発させた。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粉末とし、1273K、1073K、873K、673K でそれぞれ 7.2ks(2 時間)焼成した。

### 4. 研究成果

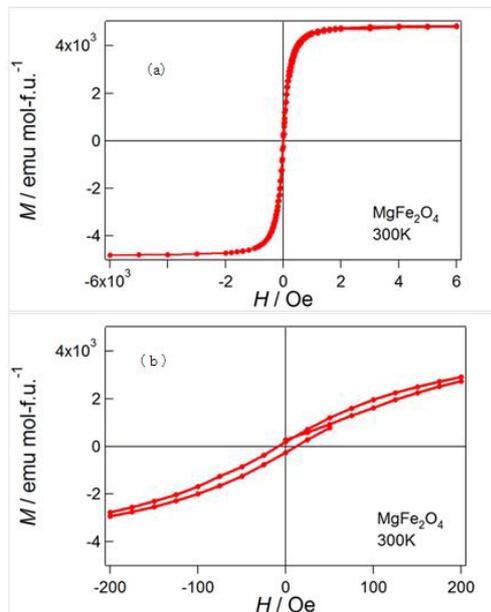
#### (1)Mg2Fe2O4 の結果

得られた焼成物の X 線プロファイル調べた。焼成条件(1473K、7.2ks)の結果を下図に示す。回折角  $2\theta = 30.17^\circ$ 、 $35.53^\circ$ 、 $62.69^\circ$  等にピークが出現し、このピークはマグネシウムフェライト(magnesian ferrite、MgFe2O4)と特定された。その結晶構造は Magnetite、magnesian、syn. であり、格子定数は  $a=b=c=8.365190 \text{ \AA}$ 、格子角度  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  であった。



更に低温での MgFe2O4 生成の可能性を調べた。各焼成温度(673K、873K、1073K、1273K、1373K、1473K)で 7.2 ks 焼成した場合の X 線プロファイルでは、673K と 873K では MgFe2O4 の他に Fe2O3 が生成した。焼成温度が 1073K になると MgFe2O4 の比率が高くなり、1273K 以上ではほとんど MgFe2O4 だけのピークを示した。本法による MgFe2O4 合成に必要な焼成温度は 1273K 以上であることがわかった。得られた粉末の粒度分布を測定した。分布は、既略 2 つのピークをもち、小さい方は約 6 μm を中心としたほぼ正規分布を示した。大きい方はやや複雑な形状を示し、その平均粒径は約 60 μm であった。

得られた粉末の SEM 観察を行った。全体観察からは、20~30 μm の粒子や数 μm の粒子が混在していることがわかる。大きな粒子は小さな粒子の集まりであり、大きな粒子を拡大し、その表面形態を仔細に観察した結果大きな粒子(2 次粒子)は 1 μm~5 μm 位の小さな粒子(1 次粒子)が凝集していることがわかった。得られた粉末のヒステリシス磁気特性を調べた。その結果を下図に示す。

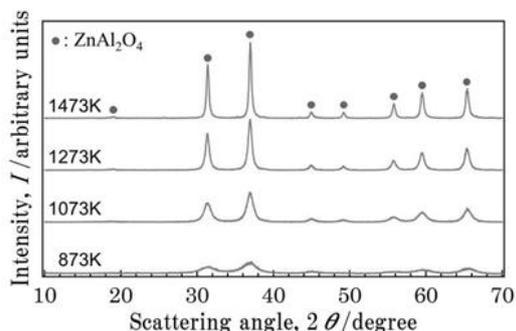


下図は上図の原点付近の拡大図である。およそ磁場  $H \geq 2000 \text{ Oe}$  位から磁力  $M$  は飽和し  $M \approx 4.8 \times 10^3 \text{ emu. mol-f. u.}^{-1}$  を示した。保持

力は約 10 Oe 以下であり、本法で得られた MgFe2O4 粉末は軟磁性材料の特性を示すことが分かった。

### (2) ZnAl2O4 の結果

得られた酸化物を測定した。亜鉛スピネル (Gahnite, ZnAl2O4) および  $\alpha$ -アルミナ ( $\alpha$ -Al2O3) と同定された。pH7 粉末中には ZnAl2O4 と Al2O3 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詳しく調べた。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。下図にそれらの結果を示す。



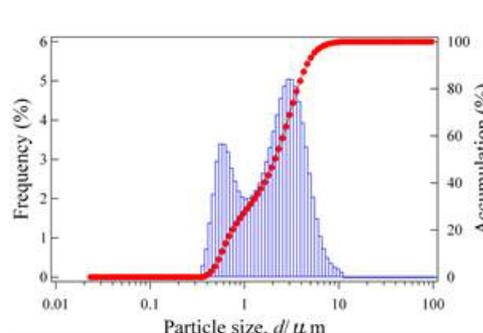
873 K ではブロードなピークが確認され、1073 K、1273 K、1473 K と焼成温度が上がるにつれて、出現する回折角度はほとんど変わることなくピークは次第にシャープになった。1273 K および 1473 K の回折線は Gahnite, ZnAl2O4 と同定され、その格子定数は  $a=8.0884 \text{ \AA}$  であった。本法では焼成温度を 873 K 以上にすれば亜鉛スピネルが得られることがわかった。pH9 粉末の 1473 K 焼成で得られた亜鉛スピネル粉末の粒度分布を測定した。イオン交換水に亜鉛スピネル粉末を投入し、約 300 s 間超音波洗浄機で攪拌後、自動粒度分布測定器で計測した。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。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。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、それらの形状は不定であった。

### (3) ZnAl2O4 の結果

得られた 5 種類の焼成物の X 線プロファイル調べた。723 K では TiO2 (Brookite) で、 $a=9.1740 \text{ \AA}$ 、 $b=5.4490 \text{ \AA}$ 、 $c=5.1380 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  に対応したピークが現れた。923K、1123K、1323K、1523K では MgTiO3 に対応する鋭いピーク ( $\theta=19^\circ$ 、 $21^\circ$ 、 $24^\circ$ 、 $33^\circ$ 、 $35^\circ$ 、 $41^\circ$ 、 $49^\circ$ 、 $54^\circ$ 、 $62^\circ$ 、 $64^\circ$ ) が現れた。これらのピークは、 $a=b=5.0548 \text{ \AA}$ 、 $c=13.8992 \text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=90^\circ$ 、 $\gamma=120^\circ$  を示し、すべて MgTiO3 (Magnesium Titanium Oxide) であった。

粉末 (1523K) の粒度分布を測定した。それらの結果を下図に示す。

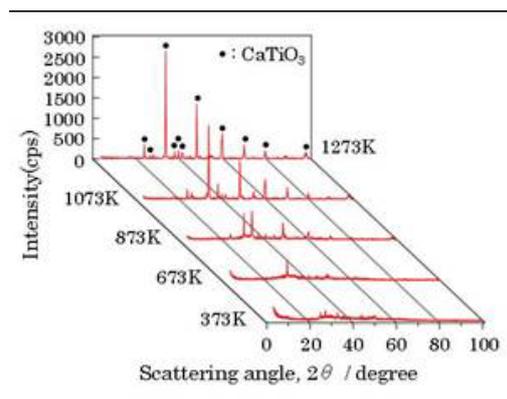
粉末 (1523K) の粒度分布を測定した。それらの結果を下図に示す。



本法で得られた粉末は  $0.3 \sim 10 \mu\text{m}$  の範囲に分布していた。仔細には  $0.5 \mu\text{m}$  付近の 1 次粒子と  $3 \mu\text{m}$  付近の 2 次粒子を中心とした正規分布を示した。1523K の粉末の SEM 観察を行った。全体写真から、得られた粉末は数  $\mu\text{m}$  の比較的大きな粒子と  $1 \mu\text{m}$  以下の微細な粒子の混合体であることがわかった。詳細写真、粒子は単純な球形ではなく角のはっきりとした複雑な形状をしていた。更に仔細に観察すると粒度分布に対応していた。すなわち数  $\mu\text{m}$  以上の比較的大きな粒子は 2 次粒子であり、 $1 \mu\text{m}$  以下の粒子 (1 次粒子) が合体してできていることがわかった。

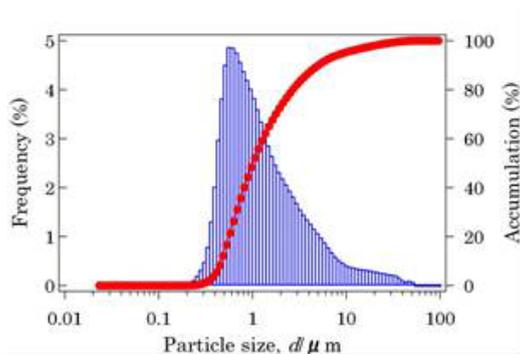
### (4) CaTiO3 の結果

得られた 4 種類の焼成物、すなわち 1273K、1073K、873K、673K で焼成した各粉末の X 線プロファイル調べた。それらの結果を下図に示す。

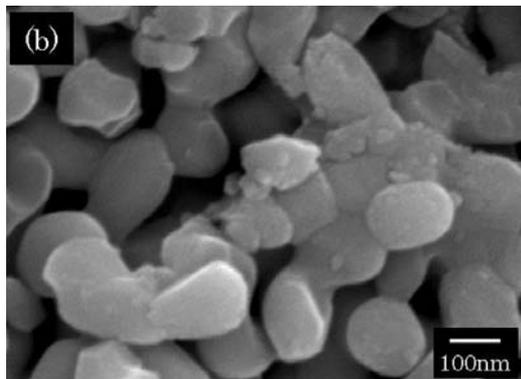


図中にはブランクテスト (373K) として乾燥のみの X 線プロファイルも載せておいた。373K ではほとんど回折ピークは現れなかった。673K では  $2\theta=29^\circ$  に 1 本の小さい回折ピークが現れた。873K では  $2\theta=29^\circ$ 、 $33^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $59^\circ$  に回折ピークが現れた。しかしこれらのピークの強度は CaTiO3 に対応する比

ーク ( $2\theta=33^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $59^\circ$ )ほど大きくなく、しかも 673K で現れたピーク ( $2\theta=29^\circ$ ) も混在していた。1073K と 1273K になるといずれも CaTiO<sub>3</sub> に対応する鋭い回折ピーク ( $2\theta=23^\circ$ 、 $33^\circ$ 、 $47^\circ$ 、 $59^\circ$ 、 $79^\circ$ ) が得られた。1073K の CaTiO<sub>3</sub> の結晶構造は Perovskite で、その格子定数は  $a=5.3796\text{ \AA}$ 、 $b=5.4423\text{ \AA}$ 、 $c=7.6401\text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  を示した。273K の CaTiO<sub>3</sub> も同様に Perovskite であり、格子定数は  $a=5.4424\text{ \AA}$ 、 $b=7.6417\text{ \AA}$ 、 $c=5.3807\text{ \AA}$ 、 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$  であった。本実験で得られた CaTiO<sub>3</sub> は 1073K 以上の焼成温度が必要であることがわかった。用いた粉末の粒度分布を測定した。1273K で焼成した試料の結果を下図に示す。



全粒径の分散範囲は 0.2~60  $\mu\text{m}$  に収まり、やや右側方向(粒形サイズの大きい方向)に裾をひく形を示した。平均粒径は約 1  $\mu\text{m}$  であった。粉末(1273K)の SEM 観察を行った。その結果を下図に示す。



得られた粉末は十数  $\mu\text{m}$  の大きな粒子と 1  $\mu\text{m}$  以下の微細な粒子の混合体であることがわかった。詳細写真から、微細な粒子は楕円形あるいは丸みを帯びた矩形の形状をしていることがわかった。更に仔細に観察すると数  $\mu\text{m}$  以上の比較的大きな粒子は 2 次粒子であり、0.2  $\mu\text{m}$  位の粒子(1 次粒子)が合体してできていることがわかった。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- (1) 佐々木大地、世利修美、エタノール溶媒を用いた腐食合成法による亜鉛スピネル ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の作製、粉体および粉末冶金、査読有、59 巻、2012、29-33.  
DOI: 10.2497/jjspm.59.29
- (2) 世利修美、蓑島創、カルシウムの腐食反応を活用した CaTiO<sub>3</sub> の合成、粉体および粉末冶金、査読有、59 巻、2012、126-130.  
DOI: 10.2497/jjspm.59.126
- (3) 世利修美、釜澤亮、メタノール中の金属腐食反応を用いた板状アルミナの作製、粉体および粉末冶金、査読有、59 巻、2012、307-310.  
DOI: 10.2497/jjspm.59.307
- (4) 世利修美、蓑島創、チタンとマグネシウムの腐食溶解反応を用いた MgTiO<sub>3</sub> の合成、粉体および粉末冶金、査読有、59 巻、2012、513-516.  
DOI: 10.2497/jjspm.59.513
- (5) 世利修美、矢崎風太郎、長船康裕、エタノール中のマグネシウムの腐食反応を用いた MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の作製、粉体および粉末冶金、査読有、58 巻、2011、524-528.  
DOI: 10.2497/jjspm.58.524

[その他]

ホームページ等

<http://www.muroran-it.ac.jp/crd/seeds/1/seri.pdf>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

世利 修美 (SERI OSAMI)

室蘭工業大学・工学研究科・教授

研究者番号：60179356