複合酸化物のメカノケミカル合成と反応機構解明

05501

助成対象者 東 條 孝 俊 東北大学大学院環境科学研究科 博士後期課程2年

研究指導者 齋 藤 文 良 東北大学多元物質科学研究所長

成果の概要

メカノケミカル (MC) 法は粉碎操作によって複数種類の粉体から加熱することなく複合酸化物などを合成することが出来る。その合成物の特性は、従来の高温固相反応法や溶液法によるそれと同じでなく、むしろ部分的な不規則構造に由来するユニークな特徴をもつ。このことからこれまでも、MC法を利用した機能性材料合成に関する研究が多数報告されている。しかしながら、種々のMC反応における一般則はなく、経験に依存する要素が多い。これは、材料設計の指針設定上の難点となる。

そこで、筆者らは、MC反応における固体の反応性と出発原料および合成物の結晶構造との関連性を見出す研究に着手した。本研究はその一環であり、具体的には、複数種類の酸化物のMC処理から複合酸化物 ABO_4 ($A = \text{Al, Fe, Cr, In, La, Bi}$; $B = \text{P, V, Nb, Sb}$) を合成する場合の反応機構を明確にし、反応達成の可否に関する一般則を見出すことを目指した。

MC処理は遊星ミルを用い、ミル回転数や媒体 (ボール) 径などの処理条件を一定として A と B の酸化物をMC処理して合成物 ABO_4 を得るようにした。その結果、 InBO_4 、 LaBO_4 および BiBO_4 の生成を確認した。 AlBO_4 、 FeBO_4 、 CrBO_4 の合成には、非コランダム構造の AlOOH 、 FeOOH 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ を用いることが重要であることを見出した。全ての結果を表1に示す。これより出発原料の結晶構造に係る条件はMC反応が起る必要条件であり十分条件ではないことが分かっ

た。表1の結果を ABO_4 中の各構成陽イオン同士の半径比: k と陽イオン/陰イオン半径比: t でまとめたのが図1である。一般論として、 k - t グラフ上で t 値が大きいほど、陽イオンの配位数も大きく、原子の詰まり方がより密となる。図より合成反応は k 値より t 値に依存し、より密な構造のものほど生成しやすいことが分かった。

表1 ABO_4 複合酸化物の合成結果
(○: 生成, ×: 未生成)

$A \backslash B$	P	V	Nb	Sb
Al	×	×	×	○
Fe	×	×	○	○
Cr	×	○	○	○
In	○	○	○	○
La	○	○	○	○
Bi	○	○	○	○

ここに、MC現象として固体の粉碎過程では多形転位が見られるが、そこではより密な構造へ転位する。本研究においても、MC反応による化合物の生成は、多形転位と同様の傾向にあるといえる。これらの結果から、MC反応が達成される場合の合成物は、それがより密な構造であるほどMC合成されやすいといえよう。

以上、本研究では、これまで全く不明であったMC反応合成に及ぼす出発原料や合成物の結晶構造や原子配列状態の影響を明確にしたものであり、この分野の

図1 ABO_4 複合酸化物の k - t グラフ
(□ : 生成, ■ : 未生成)

今後の発展に少なからず寄与できたものと考えている。

ホソカワ粉体工学振興財団には改めて感謝の意を表する次第である。

学術論文

- 1) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Rutile-type $CrMO_4$ ($M = V, Sb$) and Their Solid Solutions" *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 433-437.
- 2) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Rare Earth Orthovanadates from R_2O_3 ($R =$ rare earth elements) and V_2O_5 Powders" *Journal of Alloys and Compounds*, **427** (2007) 219-222.
- 3) T. Tojo, Z. Qiwu, F. Saito, "Mechanochemical Synthesis of Indium Complex Oxides ($InAO_4$; $A=P, V, Nb, Ta, Sb$) and Their Solid Solutions" *Journal of Materials Science*, *in press*.

学会発表

- 1) T. Tojo, Q. Zhang, F. Saito, "Synthesis of $BiVO_4$ as an Example of Mechanochemical Solid State Reactions Between A_2O_3 and B_2O_5 " 5th International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying, Novosibirsk, Russia (3-6 July, 2006).