シュウ酸塩熱分解プロセスによる針状ニッケル粉の合成*

岡 本 健¹ 市 野 良 一² 興 戸 正 純³
劉 志 宏⁴ 張 傳 福⁵

Synthesis of Needle-like Nickel Powder by Thermal Decomposition of Nickel Oxalate

by Takeshi OKAMOTO^a, Ryoichi ICHINO^b, Masazumi OKIDO^c,
Zhihong LIU^d and Chuanfu ZHANG^e

- a. Graduate Student, Department of Material Science and Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan (Corresponding author: E-mail okamoto@f2.numse.nagoya-u.ac.jp / FAX 052-789-3355)
- b. Assistant Professor, Department of Material Science and Engineering, Nagoya University
- c. Professor, Department of Material Science and Engineering, Nagoya University
- d. Professor, College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, P. R. China
- e. Professor, College of Metallurgical Science and Engineering, Central South University

Needle-like nickel powder with high aspect ratio was synthesized by the thermal decomposition of the precursors consisting of nickel ammine oxalate precipitated from aqueous solution. Nickel precursors of c.a. 1 μm in length and 50 nm in width were obtained by falling two solutions in drops simultaneously into distilled water at pH 9.5. One is a solution containing nickel chloride hexahydrate and ammonia, and the other is a sodium oxalate solution. The morphology of particles changed from granular to needle-like with the increase in pH. Large and size-dispersed needle-like particles were obtained at 363 K. The shape of metallic nickel particles changed from needle-like at 613 K to chain-like at 673 K depending on the heating treatment temperature of nickel precursors.

KEYWORDS: Nickel Particle, Needle Shape, Ammine Complex, Nickel Oxalate, Thermal Decomposition

1. 結 言

近年、ニッケル粉の需要がエレクトロニクス、粉末冶金、エネルギーなどの分野において急速に伸びている。例えば、種々の電気製品から発生する電磁波を防ぐために電磁波シールド機能を持たせた導電性プラスチックは、プラスチック樹脂に導電性粒子充填剤（フィラー）を混合・混練して製造される。フィラーとして、アルミニウムや亜鉛などのフレーク状金属粉体、ステンレスなどの金属繊維、カーボンファイバー、金属めっきしたガラス繊維などが実用されている¹⁾。鉄粉などの金属微粒子もあるが、粒子充填率が大きくないと効果が得られず、その結果、プラスチック成型体は重くなってしまう。繊維状あるいは針状粒子は、充填粒子同士の接触が有効に行われることから、鉄粉やフレーク状粉体に比べて充填量を著しく小さくできる。これらの粒子は、細くて長いもの、すなわち長短度（アスペクト比）の大きいものが望ましい。

ニッケル粉の製造法として、カルボニル法、湿式法、アトマイズ法

などを挙げることができる²⁾。カルボニル法では、Niを大気圧下の0.1 MPa、313～373 KでCOガスと接触させてニッケルカルボニルNi(CO)₄蒸気を合成する。これを粉末生成用装置に導入し、423～573 Kに加熱するとNi微粉とCOに熱分解する³⁾。この方法によりサブミクロン範囲の球状、鎖状、繊維状など様々な形状のニッケル粉が得られる⁴⁾。しかし、ニッケルカルボニルは常温で揮発性の液体であるため、作業現場ではその高い毒性および爆発性が問題になる。そのため、それらの対策のために製造装置は複雑になる。一方、湿式法は基本的には硫酸ニッケル溶液からNi微粉を析出させる方法である。湿式法の中で現在も研究が行われているのは、ヒドラジンや水素などの還元剤を使ってニッケルイオンを直接ニッケル金属に還元する無電解法である⁵⁻⁸⁾。この方法は、カルボニル法と比べて粒径をナノオーダーまでサイズダウンすることが可能であるが、ほとんどの場合、得られる粒子は球状で、また粒子同士が凝集しやすい傾向がある。しかし、Yuらは最近の報告で、エチレングリコールを溶媒としたポリオールプロセスにおいて、pH、温度、溶液濃度などを制御することによって凝集が無い分散した針状ニッケルが得られたと報告している⁸⁾。

本研究では、粒子の形状を針状に制御し、さらにそのサイズを制御したニッケル粉を得ること目的とし、水溶液プロセスによりニッケルアンミン錯体水溶液とシュウ酸水溶液からニッケル前駆体としてしゅう酸塩を合成し、次にそれを熱分解して金属ニッケルを得る方法について検討した。ニッケル前駆体を熱分解して金属ニッケルを得るという点ではカルボニル法と同じ2段階プロセスであるが、ニッケル

*2004年9月29日受付 2005年3月22日受理

1. 学生会員 名古屋大学大学院生 工学研究科 マテリアル理工学専攻

2. 普通会員 名古屋大学大学院講師 工学研究科 マテリアル理工学専攻

3. 普通会員 名古屋大学大学院教授 工学研究科 マテリアル理工学専攻

4. 中国中南大学冶金学院教授

5. 中国中南大学冶金学院教授

〔著者連絡先〕FAX: 052-789-3355 (名大・岡本)

E-Mail: okamoto@f2.numse.nagoya-u.ac.jp

キーワード: ニッケル粒子, 針状, アンミン錯体, シュウ酸ニッケル塩, 熱分解

カルボニルと比べてシュウ酸塩あるいはアンモニアは毒性や爆発性がないので扱いやすく、また水溶液中からの合成であることから、特別な装置を必要としないという利点がある。まずシュウ酸塩の合成において、粒子の形状やサイズを支配する諸因子の影響について検討し、次にシュウ酸塩の熱分解の実験を行い、加熱による組成、形態変化について検討した。

2. 実験方法

原料溶液として塩化ニッケル 6 水和物 ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 式量 237.69), シュウ酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 式量 134.00), 及びアンモニア水 (NH_3 , 28%, 分子量 17.03) をそれぞれ蒸留水に溶解し、所定の濃度に調節したものを用いた。使用した薬品はすべて特級試薬である。

濃度 0.2 mol dm^{-3} 塩化ニッケル 6 水和物と 1.2 mol dm^{-3} アンモニア水の混合溶液を溶液 A とした。また、 0.2 mol dm^{-3} シュウ酸ナトリウム溶液を溶液 B とした。両溶液とも全て混合前に HCl または NaOH で所定の pH に調整した。 0.05 dm^3 の溶液 A および溶液 B をそれぞれ別のビュレットにとり、 0.025 dm^3 の蒸留水を HCl または NaOH で所定の pH に調節した合成浴中に所定の速度で同時に滴下した。

溶液の温度は $293 \sim 363 \text{ K}$ に維持した。溶液 A および B を滴下終了後 ($3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ の滴下速度では滴下開始から 1.5 ks 後), 沈殿物を熟成させるため、沈殿物を含む溶液を温度を維持したまま 14.4 ks 攪拌し続けた。熟成後の沈殿物を母液から濾過し蒸留水で洗浄した後、室温、大気中にて 86.4 ks 乾燥させ、ニッケル前駆体を得た。

得られた前駆体は、走査型電子顕微鏡 (SEM; 日立製作所製,

Fig.1 pH and concentration distribution of various Ni (II) - Ammonia complex at 303 K, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$ and $\text{NH}_3 = 1.2 \text{ mol dm}^{-3}$. $K_1 = 10^{2.67}$, $K_2 = 10^{2.12}$, $K_3 = 10^{1.61}$, $K_4 = 10^{1.07}$, $K_5 = 10^{0.63}$, $K_6 = 10^{-0.09}$

Fig.2 SEM micrographs of the nickel precursor obtained at 293 K and ripened for 14.4 ks with different pH. (a) pH 4.0, (b) pH 7.0, (c) pH 9.5

S-800) にて形態観察を行い、また、X 線回折 (XRD; 島津製作所製, XRD-6000) に供した。前駆体の加熱による組成変化は、熱質量示差熱分析 (TG-DTA; 島津製作所製, DTG-60) にてアルゴン雰囲気中で加熱速度 0.083 K/s で室温から 773 K までの温度範囲で測定した。また前駆体の熱分解試験は、アルゴン雰囲気中において所定の温度で 1.8 ks 保持して行い、その後炉冷した。得られた試料は、取り出した後 XRD 分析および SEM 観察を行った。ニッケル前駆体および金属ニッケルの粒子サイズは、それぞれ 10 個の粒子を SEM において直接観測し、平均して決定した。

3. 実験結果と考察

3.1 沈殿反応に及ぼす pH の影響

ニッケルイオン Ni^{2+} はアンモニア NH_3 との間にニッケルアンミン錯体 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_x^{2+}$ ($x=1 \sim 6$) を形成することは周知の事実である。その配位数は pH に依存する。 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 0.2 \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{NH}_3 = 1.2 \text{ mol dm}^{-3}$, 303 K とした場合の pH と各種ニッケルアンミン錯体の濃度分布を $K_1 \sim K_6$ 平衡定数⁹⁾ から計算した。その結果を Fig.1 に示す。なお、平衡定数は以下の値を用いた。

$$\begin{aligned} \text{p}K_1 &= -\text{p}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_1^{2+}] + \text{p}[\text{Ni}(\text{NH}_3)_{i-1}^{2+}] + \text{p}[\text{NH}_3] \\ \text{p}K_1 &= -2.67, \text{p}K_2 = -2.12, \text{p}K_3 = -1.61, \text{p}K_4 = -1.07, \text{p}K_5 = -0.63, \\ \text{p}K_6 &= 0.09 \\ \text{p}K_{\text{NH}_3} &= -\text{p}[\text{NH}_4^+] + \text{p}[\text{NH}_3] + \text{pH} = 9.26 \end{aligned}$$

ここで、 $[A]$ は A の濃度、 $\text{p}X$ は $-\log X$ を表す。

Fig.1 より pH 4.0 以下ではニッケルアンミン錯体はほとんど形成されないことがわかる。pH が高い領域ではニッケルアンミン錯体が形成され、pH が高いほど NH_3 の配位数が多くなる。

そこで溶液 A, B および合成浴の pH を 4.0, 7.0, 9.5 に調節し、滴下速度を $3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$, 滴下時間 1.5 ks, 熟成時間 14.4 ks とし、 293 K の温度でニッケル前駆体の合成を行った。Fig.2 に得られた沈殿粒子の SEM 写真を示す。pH 4.0 の場合には、粒状の粒子が凝集した大きな集合体を得られた。溶液の pH が高くなるにつれ粒子は粒状から針状へと変化する。針の幅は短く、長さは長くなる傾向が認められた。拡大して観察したところ pH 7.0 の場合は、幅約 72 nm , 長さ約 $0.3 \mu\text{m}$ であり、pH 9.5 の場合は、幅約 50 nm , 長さ約 $0.7 \mu\text{m}$ であり、どちらの場合もそれぞれの粒子が凝集して、大きな粒子を形成していた。

得られた沈殿粒子の XRD パターンを Fig.3 に示す。pH 4.0 にお

Fig.3 XRD patterns of the nickel precursor obtained at 293 K and ripened for 14.4 ks with different pH. (a) pH 4.0, (b) pH 7.0, (c) pH 9.5

ける沈殿粒子は、シュウ酸ニッケル 2 水和物の回折ピークを示した。しかし pH 7.0 および pH 9.5 で得られた沈殿物は、明らかに pH 4.0 のものと異なるものであり、JCPDS に登録されたどの物質とも一致せず、化合物の同定はできなかった。

pH 4.0 の場合には Fig.1 に示すようにニッケルアンミン錯体はほとんど形成されないことから、以下の反応によりシュウ酸ニッケル 2 水和物が沈殿したものと考えられる。

pH 7.0 および pH 9.5 の場合には、ニッケルアンミン錯体が形成されており、以下の反応によりシュウ酸ニッケルの複塩が沈殿したものと推察される。

元素分析（パーキンエルマー社製、2400 II CHNS/O 型）により、pH 4.0 ～ 9.5 で得られた沈殿物に含まれる窒素量を測定したところ、pH 4.0 では 0.5 mass% であったが、pH 7.0 では 5.5 mass%、pH 9.5 では 9.7 mass% であり、pH が高くなるにつれ窒素量が高くなった。pH が高いほどニッケルイオンに配位するアンモニアの数が増えたためであると考えられる。

以上のことから、ニッケル前駆体の形態は結晶中に含まれるアンモニアの量と深く関係していることがわかった。

3・2 温度の影響

溶液 A および B の pH を 9.5 に調節し、滴下速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ 、滴下時間 1.5 ks、熟成時間 14.4 ks で前駆体を合成した。そのときの溶液温度が前駆体の形態に及ぼす効果を Fig.4 に示す。

Fig.4 SEM micrographs of the nickel precursor obtained at pH 9.5 and ripened for 14.4 ks with different temperature. (a) 333 K, (b) 363 K

293 K (Fig.2 (c)), 333 K および 363 K いずれの温度においても針状の粒子が得られた。293 K と比較して 333 K および 363 K では凝集が無く、一本一本の粒子が分散していた。また、温度が高いほど粒子サイズが大きくなる傾向が認められた。SEM 観察によりそのサイズを測定したところ、333 K では幅約 0.2 μm、長さ約 8 μm の粒子サイズであったが、363 K では幅約 1 μm、長さ約 32 μm に達した。温度が高いと溶液の過飽和度が低いため、針状粒子を形成する核の発生よりも核の成長が優先的に行われたため、幅方向および長さ方向が大きくなったものと考えられる。また、温度が高いほど沈殿量も増加し、293 K では 19 mg の沈殿が回収されたのに対し、363 K では 21 mg の沈殿が回収された。沈殿後の混合溶液からニッケルイオンの濃度を ICP 発光分光分析装置により計測して収率を求めたところ、293 K では 93 % であり、363 K では 96 % であった。いずれの温度の場合も X 線回折ピーク位置からは、化合物の同定をすることはできなかった。

3・3 滴下速度および熟成時間の影響

溶液 A および B の pH を 9.5 に調節し、滴下速度 $1.66 \times 10^{-5} \sim 1.33 \times 10^{-4} \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ （滴下時間 3,000 ～ 375 s に相当）、熟成時間 14.4 ks、363 K で前駆体を合成した。その結果、ゆっくりと滴下するほど幅方向に短く、長さ方向に長い針状粒子となる傾向が認められ、 $1.66 \times 10^{-5} \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ で滴下した場合は幅約 0.5 μm、長さ約 45 μm に達した。溶液 A および B の pH を 9.5 に調節し、滴下速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3\text{s}^{-1}$ 、滴下時間 1.5 ks、熟成時間 0 ～ 43.2 ks、363 K で前駆体を合成した。Fig.5 に滴下終了直後から 43.2 ks 撹拌後までの各熟成時間での沈殿粒子の SEM 写真を示す。また Fig.6 に熟成時間と粒子サイズの関係を示す。各点は熟成後の沈殿粒子の長さおよび幅の平均値を示し、誤差棒はそれぞれの最大値と最小値を示している。Fig.5 (a) に示すように、滴下終了直後の粒子は既にすべて細い針状の形態を有しているが、さまざまな大きさの粒子が混在している。これは滴下時間が 1.5 ks であるため、滴下開始直後と終了間隙では発生した核の成長の進み具合が異なるためである。また、熟成時間の経過とともに粒子サイズが増大した。これは μm オーダーでさまざまな大きさの粒子が存在している溶液中では、時間の経過とともに小さな粒子は溶解し、大きな粒子は成長を続けるという現象、いわゆる“オストワルド熟成¹⁰⁾”によるものである。しかし、28.8 ks を超えたところでは粒子の幅は増大し続けたが、逆に長さは減少した。ま

Fig.5 SEM micrographs of the nickel precursor obtained at 363 K and pH 9.5 with different ripening time. (a) 0 s, (b) 3.6 ks, (c) 7.2 ks, (d) 14.4 ks, (e) 28.8 ks, (f) 43.2 ks

Fig.6 Effect of ripening time on the width and length of nickel precursor obtained at 363 K and pH 9.5.

Fig.7 SEM micrographs of the nickel precursors obtained at 293 K and pH 9.5. (a) Before ripening, (b) ripened for 14.4 ks at 363 K

た 28.8 ks における粒子の最大長さと最小長さとの間には約 3 倍の差が認められた。攪拌によって粒子同士が衝突する。粒子が $60 \mu\text{m}$ を超える長さに達したときにその衝撃で折れたためであると考えられる。

以上のことから、粒子サイズを制御するために滴下終了後も攪拌を継続する必要があるが、長時間行くと物理的に粒子同士の衝突により針状粒子が折れ、制御が困難になる。本研究では、長く均一なサイズの粒子を得るために 14.4 ks が適切な熟成時間であると結論した。

3・4 熟成温度の影響

前節より、粒子サイズは温度と熟成時間により決まるものと考えられる。そこで、pH 9.5 に調節した溶液 A と B を滴下速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、滴下時間 1.5 ks、温度 293 K で合成し、その後、溶液の温度を 363 K に上げて 14.4 ks 熟成を行った。

Fig.7 (a) は滴下終了直後の沈殿粒子の SEM 写真である。363 K で滴下直後の粒子 (Fig.5 (a)) と比較すると、その大きさは微細である。また、この 293 K で滴下終了直後の沈殿粒子と、293 K で 14.4 ks 攪拌を継続した沈殿粒子 (Fig.2 (c)) を比べると、それらのサイズに大きな違いは認められなかった。低い温度では溶液の過飽和度が高いため、核の成長よりも発生の方が優先されたことから沈殿粒子が小さく、熟成の効果が少なかったと考えられる。Fig.7 (b) に熟成後の SEM 写真を示す。粒子の幅と長さは増加し、幅約 $0.2 \mu\text{m}$ 、長さ

Fig.8 TG- DTA of (a) nickel oxalate dehydrate of Nacalai Tesque, INC. and (b) nickel precursor obtained at 363 K, pH 9.5 and ripened for 14.4 ks.

Fig.9 XRD pattern of the particle after heating the nickel precursor obtained at 363 K, pH 9.5 and ripened for 14.4 ks by 613 K in Ar atmosphere for 1.8 ks.

約 $1 \mu\text{m}$ の針状粒子が得られた。この理由として考えられるのは、温度を上げたことにより溶液の過飽和度が小さくなり、オストワルド熟成によって小さな粒子は再溶解し、一部存在していた大きな粒子だけが成長を続け、平均粒径が大きくなったためと考えられる。しかし、この粒子は、363 K で混合して 363 K で熟成させた粒子 (Fig.4 (b)) と比較すると、幅および長さは大幅に短かった。

以上のことから、最終的な粒子サイズは滴下時の温度によって一意的に決まるのではなく、滴下終了後の熟成時間とそのときの熟成温度も最終的な粒子サイズに影響することがわかった。

3・5 熱分析および熱分解実験

溶液 A および B の pH を 9.5 に調節し、滴下速度 $3.33 \times 10^{-5} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$ 、滴下時間 1.5 ks、熟成時間 14.4 ks、363 K で合成したニッケル前駆体の加熱による組成の変化を調べた。比較のためにシュウ酸ニッケル 2 水和物 ($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、ナカライテスク (株)) の変化も調べた。それぞれの TG と DTA 曲線を Fig.8 に示す。なお分析はアルゴン雰囲気中で行い、昇温速度は 0.083 K s^{-1} で行った。

Fig.8 (a) にシュウ酸ニッケル 2 水和物の TG-DTA 曲線を示す。低温より加熱していくと、まず 450 K 付近から 500 K 付近にかけて吸熱ピークが現われ、それに伴い約 18 mass% の質量減少が起こりその後一定となった。さらに加熱すると 600 K 付近から 650 K 付近にかけて発熱ピークと約 36 mass% の質量減少が認められ、その後 TG は一定となった。温度 450 K 付近からの質量減少は徐々に結晶水を

Fig.10 SEM micrographs of the particle after heating the nickel precursor obtained at 363 K, pH 9.5 and ripened for 14.4 ks by different temperature in Ar atmosphere for 1.8 ks. (a) 613 K, (b) 673 K

失って、500 Kを超えたところまでで無水塩となることによると考えられる。温度 600 K 付近からの質量減少はシュウ酸ニッケルの分解によって、ニッケルの酸化物または金属が形成されたためと考えられる¹¹⁾。

Fig.8 (b) にニッケル前駆体の TG-DTA 曲線を示す。室温から 350 K 付近にかけて吸熱ピークが現われ、それに伴い約 11 mass% の質量減少が認められた。さらに加熱していくと 450 K 付近から 500 K 付近にかけて吸熱ピークと約 8 mass% の質量減少、そして 550 K 付近から 650 K にかけて発熱ピークと約 34 mass% の質量減少が認められ、その後 TG は一定となった。

シュウ酸ニッケル 2 水和物の TG-DTA 曲線と比較すると、ニッケル前駆体場合には室温から 350 K にかけて吸熱ピークと質量減少が認められた。詳細な熱分解メカニズムについては現在のところまだ分かっていないが、元素分析より、この前駆体には窒素が含まれていたことから、アンモニアが脱離したことによるものと推察される。

以上の結果から、ニッケル前駆体をアルゴン雰囲気中で温度 613 K、時間 1.8 ks 加熱保持し、得られた試料の XRD 分析を行ったところ、Fig.9 に示すように金属 Ni の回折ピークのみが観察された。Fig.10 (a) に 613 K で 1.8 ks 加熱した後の粒子の SEM 写真を示す。加熱後の粒子は針状を有しており、Fig.4 (b) のような前駆体の形状を維持していた。また 673 K で 1.8 ks 加熱した粒子を Fig.10 (b) に示すが、この場合は鎖状に変化した。XRD よりこの粒子も Ni であることが確認された。

以上のように、ニッケル前駆体を熱分解して金属ニッケルを得るためには、アルゴン雰囲気中で 613 K 以上に加熱すればよいことが明らかになった。また、加熱温度によって得られる金属ニッケルの形態が異なることがわかった。

4. 結 言

本研究では、 0.2 mol dm^{-3} 塩化ニッケル 6 水和物と 1.2 mol dm^{-3} アンモニア水の混合溶液、および 0.2 mol dm^{-3} シュウ酸ナトリウム溶液を用いて、ニッケルシュウ酸塩をニッケル前駆体として合成した。また、得られたニッケル前駆体を加熱して熱分解を行った。ニッケル前駆体のサイズと形態に及ぼす溶液の pH、温度、熟成時間、熟成温度の影響、及びニッケルへの還元における加熱温度の影響について検討し、以下の知見が得られた。

- (1) 溶液の pH がニッケル前駆体粒子の形態やサイズに大きな影響を及ぼすことが分かった。溶液の pH が高いほど粒子の幅が小さく、長さが大きくなる傾向が認められ、pH 9.5 で針状の粒子が得られた。
- (2) 溶液の pH が 9.5 の場合、温度 293 K から 363 K の範囲で混合を行ったところ、いずれの温度においても針状の粒子が得られたが、温度が高いほど粒子サイズは幅方向および長さ方向に大きくなり、また分散して得られた。
- (3) 363 K で溶液を滴下し、滴下終了後もそのままの温度で攪拌を続けると、オストワルド熟成により粒子サイズが幅方向および長さ方向に大きくなった。しかし熟成時間 14.4 ks を超えたところで長さは不均一となり始め、時間 28.8 ks から 43.2 ks にかけて長さは逆に短くなった。
- (4) 温度 293 K で沈殿した粒子を 293 K で熟成させても、ほとんどそのサイズは変化しなかったが、363 K で攪拌するとオストワルド熟成により粒子サイズは大きくなった。
- (5) 針状ニッケル前駆体をアルゴン雰囲気中、613 K で熱分解させ、XRD 分析を行ったところ金属 Ni のピークのみが観察された。熱分解後の試料を SEM 観察したところ前駆体の形状を維持した針状を有していたが、673 K で熱分解を行った場合は鎖状に変化した。

References

- 1) M. Ieda: *Denki & Denshi Handbook*, (Asakura Shoten, Tokyo, 1987), p. 968.
- 2) The Japan Institute of Metals: *Kinzoku Benran*, 5th Ed., (Maruzen, Tokyo, 1990), pp.929-938.
- 3) D. H. Antonson and J. H. Tundermann: *Metals Handbook*, 9th Ed., vol. 7, (ASM, Ohio, 1984), pp.134-143.
- 4) The advertisement of INCO. www.incosp.com.
- 5) Dan V. Goia and Egon Matijević: *New J. Chem.*, **22**(1998), 1203.
- 6) Andrej Degen, Jadran Maček: *NanoStructured Materials*, **12**(1999), 225.
- 7) Kan-Sen Chou and Kuo-Cheng Huang: *Journal of Nanoparticle Research*, **3**(2001), 127.
- 8) Kening Yu, Dong J. Kim, Hun S. Chung, Huanzhen Liang: *Materials Letters*, **57**(2003), 3992.
- 9) L. G. SILLEN and A. E. MARTELL: *Stability constants of metal-ion complexes*, 2nd Ed., (Chemical Society, London, 1964), p.151.
- 10) K. Sato: *Yoeki-kara-no-Kessho-Seicho*, (Kyoritsu Shuppan, Tokyo, 2002), p.42.
- 11) R. C. MACKENZIE: *Differential Thermal Analysis*, vol. 1, (Academic Press, London and New York, 1970), pp.398-426.