

試料合成

物質の合成方法の例

有機化合物

i) **付加反応**: 2重結合や3重結合を持つ不飽和化合物に別の分子が反応して結合を生成する反応

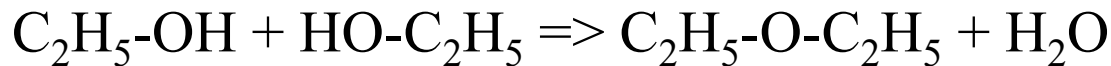


ii) **付加重合**: 単量体が成長鎖末端に付加的に結合することによって高分子を生成する反応。2重結合や3重結合で反応する場合と、環式化合物の開環による場合がある。



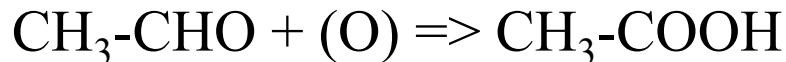
iii) **脱水縮合**: 熱濃硫酸など、脱水効果のある触媒を用いて、有機分子から-Hと-OHを抜き取り縮合させる反応

エタノールからジエチルエーテルを合成:



iv) **挿入反応**: σ 結合に不飽和化学種が割り込む反応

アセトアルデヒドを酸化して酢酸を合成:



金属、シリコン、合金など

i) 単体原料混合物の溶融固化

(むしろ大事ななのは、どうやって単体原料を作るか)

ii) 固相反応法

無機化合物の合成: 固相反応 (高温法)

無機化合物

- ・非常に高い融点を持つ
 - ・典型的に1000°C以上、高いものは>>2000°C
 - ・熔けないものもある (昇華): NaCl, ZnOなど
- 熔融させずに固体原料の混合物を高温で反応させる

ペロブスカイト型化合物 ABO_3 (Aは2価陽イオン、Bは4価陽イオン) の例 $BaTiO_3$

原理的には $BaO + TiO_2 \Rightarrow BaTiO_3$ の反応で合成できる

- ・BaOが空気中の水分、炭酸ガスと反応して $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$ を形成しやすいため、正確に秤量することが難しい。
- ・安定な化合物、たとえば炭酸化物 ($BaCO_3$) を原料として使う。

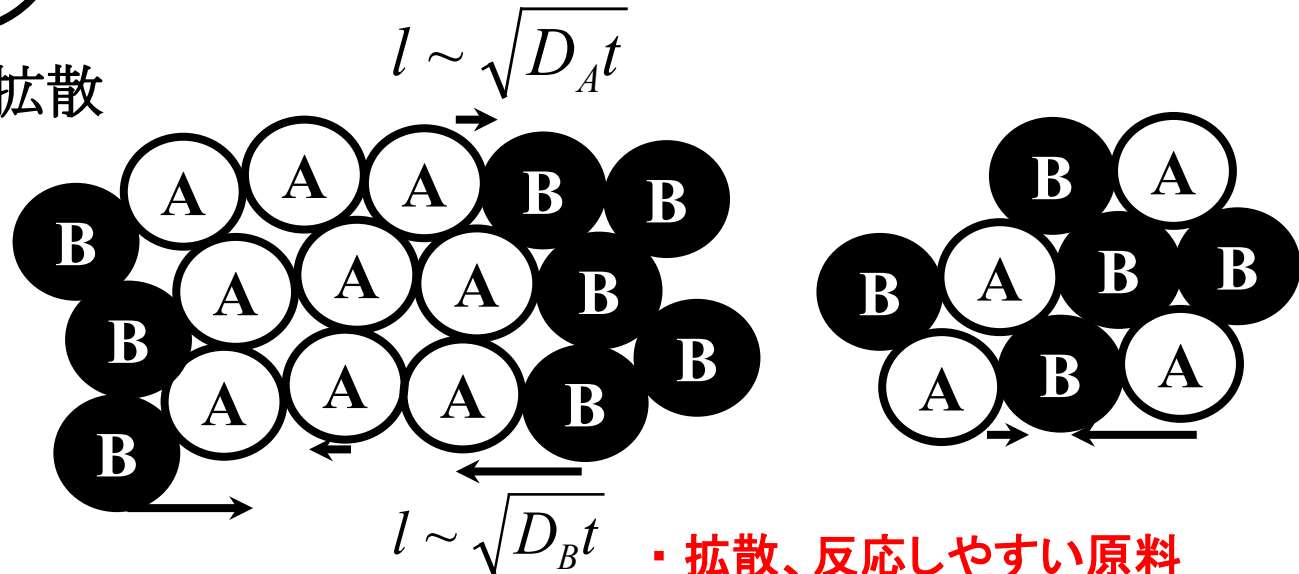
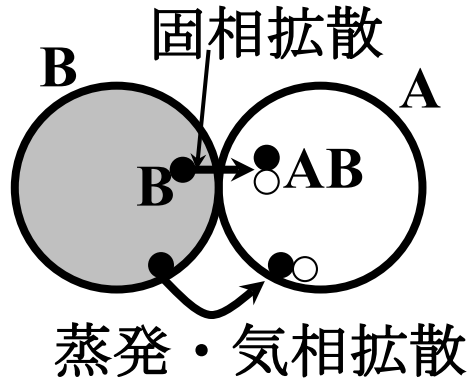
$BaTiO_3$ の反応:



1200°C以上で単相の $BaTiO_3$ が得られる

固相反応の問題

- ・ 熱平衡条件が実現されているか
拡散、反応エネルギー障壁 \Rightarrow 平衡温度よりも高い温度が必要



- ・ 原料粉粒径をなるべく細かく
- ・ よく混合する

- ・ 拡散、反応しやすい原料
- ・ 原料粉に歪みが入っているほうがいい
- ・ 高密度の圧粉体にする
- ・ 高温で焼成
- ・ 長時間焼成
- ・ 場合によっては脱気

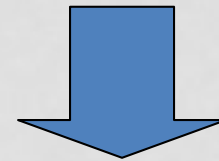
粉体の混合（粉碎）

■ 使用機器

- 乳鉢
アルミナ， メノウ
- ボールミル
(容器・ボールの種類)
アルミナ， ジルコニア
樹脂
- その他

■ 溶媒

- 水
- 有機溶媒
(エタノール， アセトン)



(溶媒も不純物になり得ることに注意)

粉末同士をいくら一生懸命混ぜても限界がある。
せめて溶媒を使うことがお勧めだけど、
金属系ではそれも無理。やっぱりサボらず一生懸命に。

乳鉢 (粉碎、混合)



瑪瑙 (めのう) るつぼ

- ・柔らかい
- ・原料粉碎ではなく、測定試料の微粉碎
- ・ SiO_2 の混入に注意

アルミナるつぼ

- ・原料粉碎など
- ・ Al_2O_3 の混入に注意

湿式混合

原料粉を溶媒に溶いてスラリーにして混合

- ・溶媒の種類: 水、エタノール、IPA (、アセトン)
- ・原料と反応しない溶媒
- ・原料粉の分散性が良い溶媒

乳鉢での湿式混合

1. 比較的粘度が低い状態から混合を始める
注意: この状態で混合を止めると、**密度の高い原料が下に沈降する**
2. 十分に粘度が高く、あるいは溶媒が十分蒸発するまで混合を繰り返す
この際、原料粉の粉碎度にも注意する
*** 指先で擦っても粉感がなくなると、1 μm 以下**

多成分原料の混合

■ どうやったら均一に混合できるかを頭の中でイメージする

- ・ 少なすぎても、多すぎても難しい
- ・ 原料成分の比率も考慮

混合量がほぼ等しい場合

・ MgAl_2O_4 の合成

MgCO_3 と Al_2O_3 【 $\text{Al}(\text{OH})_3$ など】を混合

混合量に大きな差がある場合

・ 1% の Al 添加 ZnO の合成

方法1: 多段階で混合・仮焼を繰り返す

- i) 10% Al 添加 ZnO を作製
- ii) 10% $(\text{Zn}_{0.9}\text{Al}_{0.1})\text{O}$ と 90% ZnO を反応させる

方法2: 溶液プロセス

- a) $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を溶解した水溶液に ZnO を加えて混合
- b) Al^{3+} と Zn^{2+} の混合溶液から水酸化物を沈殿させる

- ・ 乾式混合 ⇔ 湿式混合

ボールミルによる混合

- 大量に粉末を混合粉砕するための方法
試料量が少ない場合は不適
- サブミクロン粉末の混合粉砕も可能
長時間粉砕・混合
さらに細かくする場合は遊星ミルなども
使える



注意点

- 原料スラリー、ボールの比率が重要
- ミル中(粉砕媒体・容器・溶媒)の汚染に注意
ボールの材質を選ぶ: ZrO_2 , Al_2O_3 など
- スラリーの粘度が低く原料粉の密度が大きく異なる場合、
装置停止後に原料粉が分離する
- 大量の溶媒が発生する
=> 粉砕後の処理方法には、一考が必要！



遊星型ボールミル



ボールミルによる混合

- 大量に粉末を混合粉砕するための方法(工業用)
- サブミクロン粉末の混合粉砕も可能(遊星型ミルなど)

特徴・注意点など

■ミル中（粉砕媒体・容器・溶媒）の汚染に注意
（粉砕媒体・容器は摩耗する！）

■試料量が少ない場合は不適

■一定組成の大量製造法として最適

■粉砕後の処理方法には、一考が必要！

ボールミルを利用する際は、事前の条件把握が不可欠！

試料ビンなどをミル本体として用いるときには注意が必要！

仮焼

目的：原料粉末を安定化して容易に焼成可能な状態にする

■ 仮焼中に起こる現象

- ・ 熱分解（脱水・脱脂）
- ・ 変態
- ・ 微粒化
- ・ 粒径増
- ・ 凝集

■ 考慮すべき項目

- ・ 均一化
- ・ 仮焼用容器
- ・ 加熱炉
- ・ 雰囲気（排気）状態
- ・ 昇温・降温条件
- ・ 仮焼後（取出し条件）

（数回に分けた仮焼や
繰り返し仮焼の場合もあり）

成形の前準備

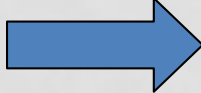
●乾式成形が不可能な場合は、バインダを使用

・バインダとしてはPVBやPVA
(溶媒が必要)

- 少量のバインダを溶剤と共に加えて混練
- 適量のバインダ量は？ (<5%程度[少ないほどbetter])
(全粉末が乳鉢に付着しなくなるまで)

バインダは粉同士をくっつける糊
通常使用するのは溶解性のある有機高分子
比較的低温で分解蒸発または燃焼すること
カーボンなどを残さない

造粒（顆粒化）

成形性の向上が目的  理想的には球状顆粒
数十 μm

■ 解砕法

乳鉢を用いてバインダを混合する（溶媒中で解砕・混合）
（バインダ：PVB、PVA（水系）、PEG）

■ 噴霧乾燥法

圧電振動子などで霧笛化し、熱風で急速加熱
（専用装置あり）

※実験では、PVAやPVBを～2%程度混入することが多い。
エタノールなどの有機溶媒中にて粉碎するだけで、
成形性が向上する場合も多い。

成形

- 錠剤形状

 - (数%のPVB添加を試みる)

 - (直径/厚さ)が大きい程、成形は容易

- 粉末や型に適した成形条件の選択

- 均一充填を心がける

 - (脱気は効果的)

- 両側からの加圧は成形体の均一化に有効

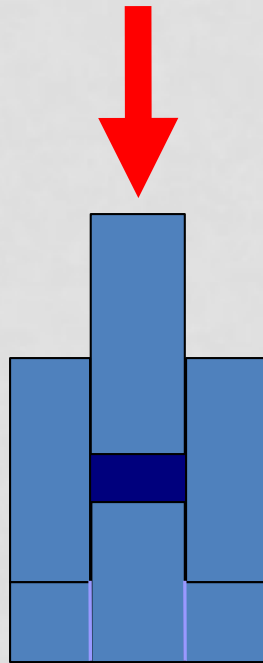
- 焼成後の変形・反りに注意 (多くの場合は焼成後に発現)

- CIP成形は高密度化に有効 (Cold Isostatic Press)
※季節の影響あり!

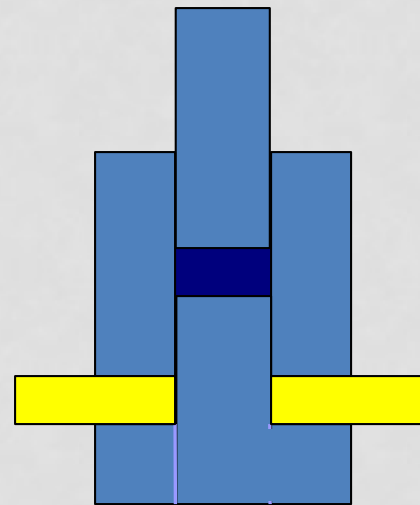
- 成形型 (金型) の清掃は大切

- 過剰な加圧は避ける

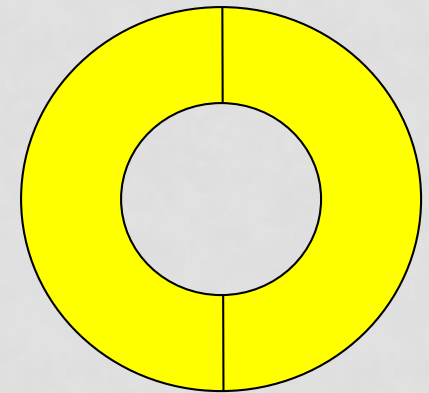
加圧方法の改良 (意外と効果ある上下押し)



通例

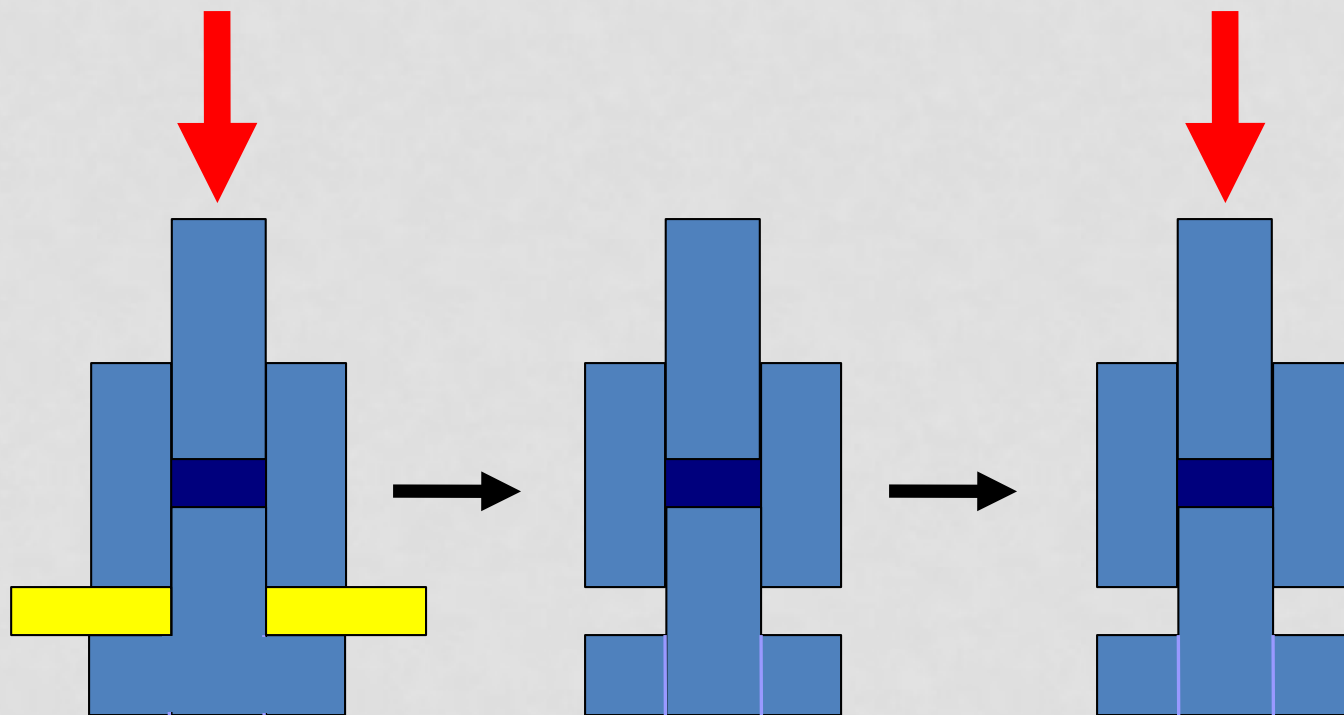


改良方法



1方向だけから押す

改良加圧法



2方向から押すことになる

CIP成形



CIP装置 (S2-6F)



真空パック

焼成（焼結）

●焼成：

固体粉末成形体を熱処理によって焼き固めること

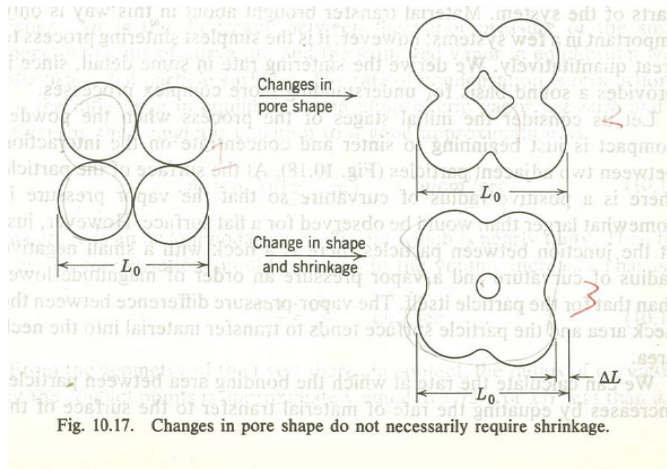
●焼成工程で起こる反応：

熱分解・融着・焼結・粒成長

- 目的に合致した焼成条件の確立
- 雰囲気・温度・時間
- 設定温度と試料温度の違いを把握
（試料の温度分布が問題になる場合も多い）
- 加熱速度・冷却速度

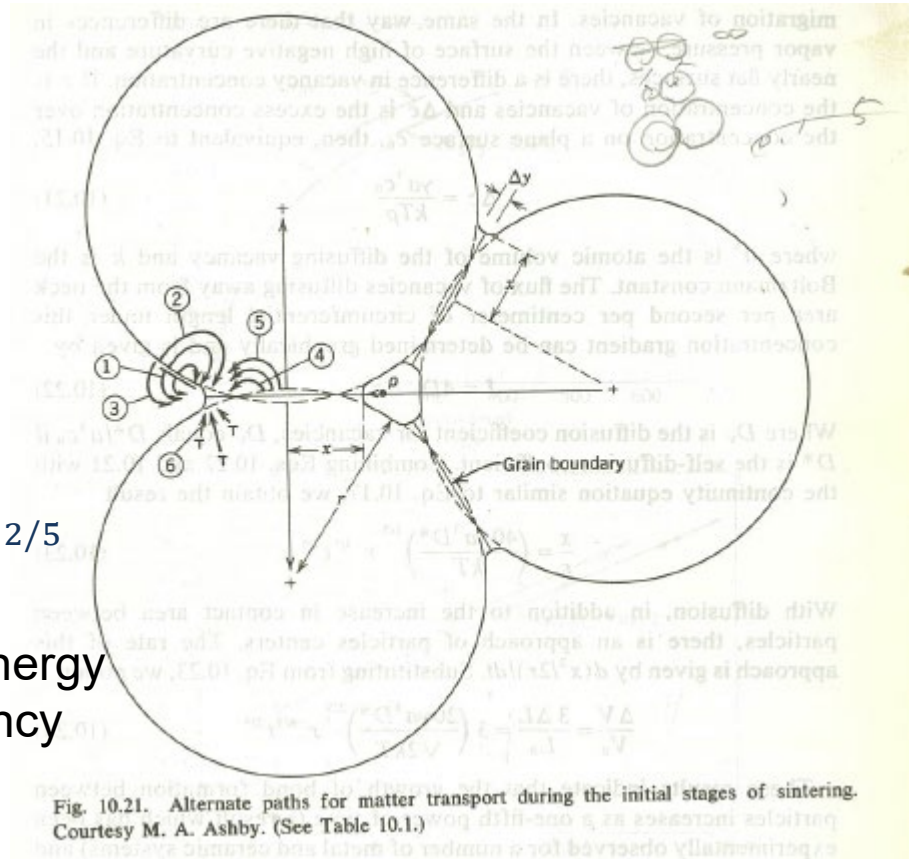
（試料の割れは冷却時に発生することが多い）

焼結



$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{3\Delta L}{L_0} = 3 \left(\frac{20\gamma a^3 D^*}{\sqrt{2}kT} \right)^{2/5} r^{-6/5} t^{2/5}$$

V: volume, L: length, γ : boundary energy
 a^3 : atomic volume of diffusing vacancy
 D^* : self diffusion coefficient



温度が高いほど、粒子径が小さいほど収縮は早い
 実験的テクニックとしては

高速昇温+高温保持

あまりにゆっくりあげると粒成長が進んで、収縮が起きにくくなる

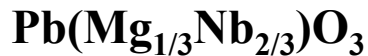
難しい固相反応のやり方



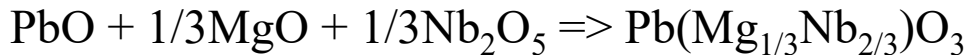
単純酸化物を混合し、高温(1000~1350°C)に熱するだけで合成できる。

ただし、PbOの蒸気圧が高いため、**PbOが蒸発しないようにする工夫**が必要。

一般的には、PbO過剰雰囲気焼成する。



つぎの反応で合成できそうに思える。

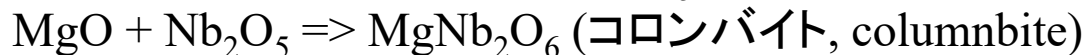


実際:

- ・ MgOが化学的に安定すぎて、まずPbOとNb₂O₅が先に反応し、パイロクロア (pyrochlore) と呼ばれる安定な (Pb,Mg)₂Nb₂O₇ を形成する。
- ・ 十分高温で反応させれば、最終的には熱力学的安定相である Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃が生成するはずだが、実際には温度が高くなるほど PbOの蒸発が進み、組成ずれが起こる。

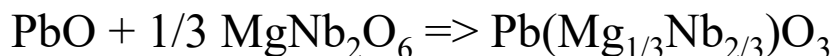
コロンバイト法 (多段階反応):

1. 先に、反応性の悪い MgO と Nb₂O₅ を高温 (1100°C 程度) で反応させる



2. 低温でも反応しやすい PbO とコロンバイトを混合し反応させる

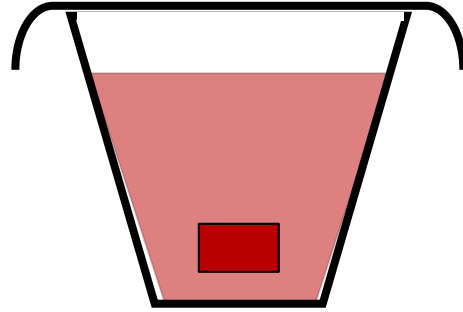
(800°C程度で反応し、単相となる)



埋め焼き

蒸気圧が高い原料 (PbO , ZnO などなど)の蒸発を抑制

- 試料を蒸発しやすい元素を含む雰囲気粉で埋める
- 蒸発を抑えるため、気密性が高い坩堝中で焼成



できあがった焼結体の確認

- ・生成相 : XRD
- ・化学組成: XRF (平均組成)、EPMA (局所組成)
- ・焼結密度: みかけ密度 (外形から概算)
より正確には、水中秤量 (開孔分、密度は異なる)
- ・色 : 視認、分光光度計 (拡散反射)
- ・均一性 : 光学顕微鏡、電子顕微鏡

InGaZnO₄焼結体の写真

