エチレングリコールを用いたアルミニウムアルコキシドの作製

世利 修美*・丹野 聡司**

Journal of Japan Institute of Light Metals, Vol. 59, No. 8 (2009), pp. 424-426

Preparation of aluminum alkoxide by ethylene glycol

Osami SERI* and Satoshi TANNO**

Aluminum ethyleneglycoxides, $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ were obtained when aluminum powder mixed with AlCl_3 has been re-fluxed in dehydrated ethylene glycol at 471 K for 12 h. Characteristics of the aluminum ethyleneglycoxide were measured by XRD and particle size distribution analysis. Particle morphology observed by SEM was like rectangular column shape. It is considered that the aluminum ethyleneglycoxides obtained is interpreted as corrosion product which is a reaction product that aluminum was corroded in ethyleneglycol.

(Received February 6, 2009 Accepted April 2, 2009)

Keywords: aluminum, alkoxide, ethylene glycol, preparation

1. 緒 言

エチレングリコール (以下 EG) は冷暖房交換器の循環触媒として、あるいは自動車用エンジンの冷却水の不凍液として、今日多量に使用されている有機化合物の一つである。EG の化学式は $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ であり、1,2-エタンジオールあるいは単にグリコール (glycol) と呼ばれ、最も簡単な 2 価のアルコールである。

アルコールの化学的特性の一つとして金属アルコキシド (あるいはアルコラート) を生成することはよく知られている。例えば、アルコールはナトリウムと反応してナトリウムアルコキシド (あるいはナトリウムアルコラート) と水素を発生する。アルミニウムと反応するとアルミニウムアルコキシド (あるいはアルミニウムアルコラート) と水素を発生する。アルコキシド形成は、アルコールの化学的性質として普遍的な特性であり 1 価のアルコールばかりではなく多価アルコールにも当てはまるはずである¹⁾。しかし 1 価、3 価等の多価アルコールによる金属アルコキシドの作製例はほとんど見当たらない。最も簡単な 2 価のアルコールである EG でさえ、その報告例は見当たらない。この理由は金属アルコキシドの製造プロセスが一般に複雑であり、かつ高価であることによる。また得られる金属アルコキシドが不安定であるため、2 価のアルコールを用いるより構造の単純な 1 価のアルコールを用いる方が単純でよいと思われることも一因と考えられる。

アルコキシド反応を腐食防食学の立場から見ると通常の腐食現象と同じであり基本的な解析手段を用いて同じように処理することができる。すなわち通常の腐食反応の環境は水であるのに対し、アルコキシド反応ではアルコールに変わっただけで、電気化学反応式の取扱いは同じである。事実、前

報²⁾ ではエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 中でアルミニウムを腐食させると、腐食生成物としてアルミニウムトリエトキシド、 $\text{Al}(\text{OEt})_3$ が得られた。この $\text{Al}(\text{OEt})_3$ を加水分解・焼結し、その後の観察や測定から得られた白色粉末は微細な α アルミナであった。

本文はすでに提案している金属アルコキシドの作成方法³⁾ の多価アルコールへの応用の一例として、アルミニウムと EG のアルコキシド、すなわちエチレングリコキシド (aluminum ethyleneglycoxide) の作製を試みた。アルミニウムアルコキシドの作製技術の蓄積の一環として得られた知見を報告する。

2. 実験方法

2.1 供試材

供試材には金属アルミニウム粉末 (Al, 関東化学製 99.99%), 無水塩化アルミニウム (特級 AlCl_3 , 関東化学製 98.0%), エチレングリコール (特級 $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, 関東化学製 99.5%) を用いた。

2.2 作製方法

アルミニウム粉末 3 g と塩化アルミニウム粉末 30 g を混合した後、その混合粉末をフラスコに投入し、EG 250 ml を注入した。十分な混合状態を得るため 10 分間の超音波攪拌を行った。その後マントルヒータで加熱還流 (約 471 K で 12 時間保持) を行った。加熱終了後、溶液は 2 層 (液相、白色固体) に分離した。その分離層の内、白色固体部分をフラスコから取出し、測定に供した。

2.3 測定方法

作製した粉末の XRD 解析、粒度測定、粒子観察を行った。XRD 解析には卓上粉末 X 線回折装置 (リガク製, MiniflexII), 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), 粒子観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子

* 室蘭工業大学工学部 (〒 050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1)。Department of Mechanical System Engineering, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido, 050-8585).

** 室蘭工業大学大学院生 (室蘭市)。Graduate student, Muroran Institute of Technology (Muroran-shi, Hokkaido).

製, JSM-6060) を用いた。

3. 実験結果

3.1 粒度分布測定

2.2 で得られた白色固体にイオン交換水を加え 1 日静置した。超音波を用い十分混合した後、粒度分布測定を行った。その結果を Fig. 1 に示す。得られた粒子の直径は $0.4\sim 10\mu\text{m}$ の範囲に分布しており、平均粒径は約 $2\mu\text{m}$ で、ほぼ正規分布を示した。

Fig. 1 Relationship between particle size and its frequency of aluminum ethyleneglycoxide.

Fig. 2 XRD pattern of powder prepared as aluminum ethyleneglycoxide.

3.2 X線回折

3.1 で得られた粉末を電気炉で室温から 673, 873, 1073, 1273, 1473K に加熱した。各温度で 1 時間の焼結後、それぞれの粉末の XRD 解析を行った。それらの結果を Fig. 2 に示す。673K と 873K ではピークは見られない。1073K と 1273K では全体的にはなだらかな曲線を示しているが、2 か所でピークが見られる。それらは $2\theta=45^\circ$ と 67° で、ほぼ η アルミナに対応している⁴⁾。1473K では結晶性を示す明確なピークが見られる。このピークは α アルミナに対応する。

3.3 粒子形状観察

1473K で得られた α アルミナ粉末の形状を走査型電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。その結果を Fig. 3 に示す。全体写真から、数 μm 程度の角形あるいは棒状の結晶体が観察される。詳細写真からは、棒状の結晶体の側面から角形の結晶体が成長しているのが見られる。

ブランクテストとして、金属アルミニウム粉末の SEM 観察結果を Fig. 4(a) に示す。原料として用いた金属アルミニウム粉末は角の丸い数十 μm の粉体であることを確認した。この金属アルミニウム粉末を 1473K で 1 時間焼結した後の SEM 観察を行った。その結果を Fig. 4(b) に示す。粒子の形状や大きさはまちまちであり、一様な粉末形状は示していない。例えば Fig. 4(b) には、 $10\mu\text{m}$ 程度の球形の粉末から $1\mu\text{m}$ 以下の粉塵状の角の鋭い粉末が凝集しているのが観察されている。多数の観察結果から Fig. 3 のアルミナは金属アルミニウムの焼結体とは異なることを確認した。

4. 考察

4.1 EG による金属アルコキシド^{4),5)}

アルミニウムと EG のアルコキシド反応には、EG の二つの水酸基のうちの水素基一つがとれたエチレングリコラート、 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$ が関与し、その反応は下式が考えられる。

上式は酸化数に変化する電気化学反応であり、アノード反応、カソード反応に分けることができる。

(2) 式に対応するアノード内部分極曲線、 $E \sim i_a$ 曲線には酸化皮膜の皮膜抵抗に関する項目が付加し、その項が $E \sim i_a$

Fig. 3 SEM observations of aluminum ethyleneglycoxide powder which is sintered at 1473K.

Fig. 4 SEM observations of aluminum powders before/after sintering at 1473K.

曲線の支配的因子となる²⁾。この場合 (1) 式の反応を積極的に進めるには酸化皮膜の弱体化が必要となる。腐食防食学によれば酸化皮膜を弱体化する方法の一つに塩化物イオンの添加がある。塩化物イオンが共存すればアルミニウムと塩化物イオンとの間に下記のアノード反応が生じる。例えばこの反応は

と表すことができる⁶⁾。この反応は、いわゆる早い系 (Fast system)⁷⁾ であり、孔食反応 (食孔内で起こっているアノード反応) に相当する。(2) 式と (4) 式は競合関係にあり、通常大きな電流が得られる (4) 式がアノード反応電流の大部分を占めることになる²⁾。この場合全反応は (4) 式と (3) 式の組合せとなり、下式で表される。

上式中の AlCl_4^- は (6) 式のように解離しており、この解離 Al^{3+} イオンはエチレングリコラートとさらに化合し、アルミニウムエチレングリコキシド、 $\text{Al}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 以下、 $\text{Al}(\text{EG})_3$ と略記する) を生成する。

したがってアルミニウムが EG と塩化物イオンの共存環境中に置かれれば、その腐食反応 (アルコキシド化) は (5) 式、(6) 式、(7) 式が同時に成立している状態の反応式となる。この状態での反応式は (5) 式、(6) 式、(7) 式を加算することで得られ、結局 (1) 式と同じになる。結果的に塩化物イオンは、触媒的な役割を果たしていることになる。

4.2 EG によるアルミニウムアルコキシドの特徴

すでに述べたように EG は冷暖房熱交換器や自動車エンジンの不凍液として、今日多量に使用されている。廃車時や修理時に放出される廃 EG は通常はリサイクル使用されている。しかし為替や石油価格の変動等の経済動向によっては大量廃棄される、あるいはしなければならない場合もある。今日廃 EG は解決しなければならない環境問題の一つとなっている。

本研究は EG の利用法の一つとして位置づけることができ

る。再利用や有効利用の原材料として EG をみた場合、本研究は廃 EG の活用例の一つとしてとらえることができる。EG の沸点は $471\text{K}^{1)}$ 、水の沸点は 373K である。例えば自動車エンジンの不凍液として多量に用いられている EG の場合水を多量に含んでいるが、通常の蒸留技術を用いれば水との分離は容易である。例えば廃アルミニウム金属の有効利用の観点から見ると、さらにメリットがあるものと思われる。すなわちアルミニウム空き缶や端材、また切削時に放出される切粉からアルミニウム粉末が容易に得られれば廃 EG と廃アルミニウムの有効利用の一つとして本法は捉えることができる。この二つの条件が満足された場合、本研究を適用すれば $\text{Al}(\text{EG})_3$ を極めて安価で大量に生産することが可能となる。さらにこの $\text{Al}(\text{EG})_3$ を加水分解・焼結すれば、高純度の α アルミナを簡単かつ大量に生産することができる。得られる α アルミナは平均粒径 $2\mu\text{m}$ と微小である。この微小 α アルミナは、例えばセラミックス、塗料、研磨剤、アルミナ触媒等の原材料として各産業界に安価で大量に供給可能と考えられる。

5. 結 言

エチレングリコールとアルミニウム粉末を 471K 中で 12 時間加熱還流するとアルミニウムエチレングリコキシドが得られた。このアルミニウムエチレングリコキシドを 1473K で 1 時間焼結すると角形あるいは棒状の α アルミナが得られた。アルミニウムのエチレングリコキシド生成はエチレングリコール中のアルミニウムの腐食現象として考察することができる。アルミニウムエチレングリコキシドを前駆体とした α アルミナは、例えばセラミックスの原料として大量に供給できることを提示した。

参 考 文 献

- 1) 浅原照三, 戸倉仁一郎, 大河原信, 熊野谿徒, 妹尾 学 編集: 溶剤ハンドブック, 講談社 サイエнтиフィク, (2007), 398-402.
- 2) O. Seri and D. Sasaki: Materials Transactions, **50** (2009), 1964-1968.
- 3) 特願 2008-234186: 「金属アルコキシドの製造方法」.
- 4) 小野修一郎: 化学工業, **18** (1968), 354-360.
- 5) 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭編著: 化学大辞典, 東京化学同人, (1998), 266.
- 6) 世利修美: 軽金属, **57** (2007), 371-380.
- 7) G. Charlot, J. Badoz-Lambling and B. Tremillon: Electrochemical Reactions, Elsevier Publishing Company, (1962), 46-89.