研究論文

腐食合成法を用いた NiAl_2O_4 スピネルの作製世利 修美¹, 鈴木 哲広², 佐々木大地¹¹ 室蘭工業大学大学院, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1.² 室蘭工業大学, [(現): 株式会社メイセイエンジニアリング, 〒050-0074 室蘭市中島町 3-11-2].Preparation of NiAl_2O_4 Spinel by Corrosion SynthesisOsami SERI¹, Tetsuhiro SUZUKI² and Daichi SASAKI¹¹Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan.²Muroran Institute of Technology, [Present Address: Meisei Engineering Consultants, 3-11-2 Nakajima, Muroran 050-0074, Japan.]

Received February 14, 2013

ABSTRACT

NiAl_2O_4 was tried to make by metallic corrosion with chloride as a catalyst in ethanol. As synthesis of NiAl_2O_4 , two ways were carried out: ① nickel was corroded with addition of aluminum chloride, and ② aluminum was corroded with nickel chloride. The corrosion products obtained by two methods were hydrolyzed, adjusted pH and then fired. It was found that the powder fired at 1073 K and over by two methods was of NiAl_2O_4 spinel whose diameter was 0.4 to 30 μm . The above results were considered as electrochemical and corrosion phenomena.

KEY WORDS

 NiAl_2O_4 spinel, corrosion synthesis, ethanol, corrosion product

1 緒 言

NiAl_2O_4 で表されるアルミン酸ニッケルは、スピネル構造の複酸化物である¹⁾。特徴として高耐酸・耐アルカリ性、フェリ磁性、高湿潤性、高耐熱性を持っているため^{2,3)}、セラミックス、センサ、磁気ヘッドなどに用いられている^{3,4)}。また、触媒として水素改質や石油改質用としての用途などが報告されている^{3,5)}。アルミン酸ニッケルの作製方法としては、ゾルゲル法、イオン交換法、含浸法、噴霧熱分解法、マイクロ波法、酸化法、共沈法、超音波化学法などさまざまな方法が挙げられているが²⁾、最も広く知られている方法は固相法である⁶⁾。固相法は金属酸化物を混合・焼成するため安価で大量生産が可能である長所がある一方、焼成には長時間と高い温度を必要とするという欠点がある。また、 NiO が過剰になり均一な化学量論組成の NiAl_2O_4 が得にくいという報告もある⁶⁾。液相法、特にゾルゲル法は液相中で合成するため微細で高純度な粉末が得られ、焼成温度も比較的強く抑えることができるという長所がある⁷⁾。しかし、材料としてのアルコキシドが高価であるという欠点⁷⁾を持つ。著者らが提案している腐食合成法は、有機溶媒中の金属の腐食反応を利用し前駆体としての金属アルコキシドを作る方法である⁸⁻¹⁹⁾。腐食生成物としての金属アルコキシドを合成した後は、加水分解、ゲル化、焼

成という従来の手順により複酸化物が得られるため、比較的簡単な方法の1つとして位置づけることができる。本文では腐食合成法のデータ蓄積と整備の一環として NiAl_2O_4 を取り上げ、その作製を試みた。得られた知見を報告する。

2 実験方法

2.1 供試材

金属や試薬はすべて市販されているものを用いた。すなわち、供試材としてニッケル粉末(99%Ni, 関東化学株式会社製, 以下Niと略記する), 無水塩化アルミニウム(98% AlCl_3 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 AlCl_3 と略記する), アルミニウム箔(99.989%Al, 昭和アルミ株式会社製, 以下Alと略記する), 塩化ニッケル(95% NiCl_2 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 NiCl_2 と略記する)を用いた。溶媒としてエタノール(99.5% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, 和光純薬工業株式会社製, 以下EtOHと略記する), pH調整のためにアンモニア水(28% NH_3 , 和光純薬工業株式会社製, 以下 NH_3 と略記する), 加水分解にはイオン交換水を用いた。

2.2 作製方法

NiAl_2O_4 の作製方法として以下の二つの手法を試みた。すなわち、触媒としての塩化物イオンを AlCl_3 で供給しNiを腐食

させる方法(以下①: Ni腐食法と称する)と, 触媒としての塩化物イオンを NiCl_2 で供給しAlを腐食させる方法(以下②: Al腐食法と称する)の二種類の方法である。以下にその詳細を述べる。

①: (Ni 腐食法)

フラスコ内容媒としてEtOHを150 ml注入後, 次にNiと AlCl_3 を投入し, マントルヒーターを用いて加熱還流(約453 K)を行った。Niは約216 ks(約60時間)後にはすべて溶解し, 溶液の色は濃緑色に変化した。その後イオン交換水を50 ml加えると溶液の色はエメラルドグリーンに変化した。この時溶液pHは約4を示した。この溶液中にアンモニア水を滴下し, 溶液pHを約9に調整した。アンモニアの滴下につれて溶液はゲル状になり, 色はエメラルドグリーンから緑白色へと変化した。

②: (Al 腐食法)

同様にEtOHを150 ml注入し, その中にAlと NiCl_2 を投入し, マントルヒーターを用いて加熱還流(約453 K)を行った。約21.6 ks(約6時間)後にすべて溶解した。黒色の沈殿物を生成し, 溶液の色は橙色に変化した。その後イオン交換水を添加すると溶液がゲル状になり, 析出した黒色沈殿が溶け始め, 続けて加熱することにより黒色沈殿はすべて溶けきった。この時溶液の色は橙色から紺青色に変化した。この時の溶液pHは約4を示した。この溶液中にアンモニア水を滴下し, なお紺青色の溶液pHを約9に調整した。溶液はアンモニア滴下後も色の変化は起こらず紺青色のままであった。上記二つの方法で得られたゲルをイオン交換水(298 K)でろ過し, 塩化物イオンとアンモニアの排除を行った²⁰⁾。得られたゲルを恒温器で乾燥(373 Kで86.4 ks間)した。乾燥粉末を粉碎後, 電気炉で焼成(1073 K, 1273 K, 1473 Kの各温度で3.6 ks間)し, 測定に供した。なお, 焼成後の粉末はNi腐食法とAl腐食法共に濃青色を示した。

2.3 測定方法

得られた粉末のXRD解析, 粒度分布測定, 粒子観察を行った。XRD解析には卓上粉末X線回折装置(株式会社リガク製,

Miniflex II), 粒度分布測定にはマイクロトラック粒度分布測定装置(日機装株式会社製, MT3000), 粒子観察には走査電子顕微鏡(日本電子株式会社製, JSM-6610LA)を用いた。

3 実験結果

3.1 XRD 解析

①: Ni腐食法により得られた粉末のXRD解析を行った。各焼成温度(1073 K, 1273 K, 1473 K)のX線プロファイルをまとめてFig. 1に示す。1073 K, 1273 K, 1473 Kのすべての焼成温度において, NiAl_2O_4 のピーク($2\theta=37^\circ, 45^\circ, 66^\circ$)を確認した。これらのピークは焼成温度が高くなるほど鋭くなった。1473 Kで焼成した粉末の結晶構造データは $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a=b=c=8.0480 \text{ \AA}$ を示した。Ni腐食法によって NiAl_2O_4 が得られることを確認した。

②: Al腐食法により得られた粉末のXRD解析を行った。各焼成温度(1073 K, 1273 K, 1473 K)のX線プロファイルをまとめてFig. 2に示す。同様に $2\theta=37^\circ, 45^\circ, 66^\circ$ に NiAl_2O_4 のピークを確認した。同様にピークは焼成温度が高くなるほど鋭くなった。Al腐食法を用いた場合も同様に $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ, a=b=c=8.0480 \text{ \AA}$ を示し NiAl_2O_4 が得られることを確認した。

3.2 粒度分布

①: Ni腐食法で作製した粉末の粒度分布を測定した。1473 Kで焼成した場合の測定結果をFig. 3に示す。粒子の分布範囲は $0.4 \sim 30 \mu\text{m}$ であり, 平均粒径は $4 \mu\text{m}$ であった。粒子の分布状態は $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$ の小さな山と $5 \mu\text{m}$ を頂点とした比較的大きな山で構成されていることがわかった。

②: Al腐食法で作製した粉末の粒度分布を測定した。1473 Kで焼成した場合の測定結果をFig. 4に示す。粒子の分布範囲は $0.4 \sim 20 \mu\text{m}$ であり, 平均粒径は $3 \mu\text{m}$ であった。粒子の分布状態は $0.4 \sim 1 \mu\text{m}$ の小さな山と $5 \mu\text{m}$ を頂点とした比較的大きな山で構成されていることがわかった。

3.3 粒子形態観察

3.2の①: Ni腐食法で作製した粉末の表面観察を行った。こ

Fig. 1 XRD pattern of powders fired at temperatures of 1073 K, 1273 K and 1473 K (by ①: Ni Corrosion Synthesis).

Fig. 2 XRD pattern of powders fired at temperatures of 1073 K, 1273 K and 1473 K (by ②: Al Corrosion Synthesis).

Fig. 3 Particle size distribution of powders fired at 1473 K (by ①: Ni Corrosion Synthesis).

Fig. 4 Particle size distribution of powders fired at 1473 K (by ②: Al Corrosion Synthesis).

これらの結果を Fig. 5 (a), (b) に示す。Fig. 5 (b) は Fig. 5 (a) の中央部の粒子を拡大したものである。Fig. 5 (a) より、粒子径が $10\mu\text{m}$ ほどの大きな粒子や数 μm の小さな粒子の存在が確認でき、粒度分布の結果を裏付けていた。Fig. 5 (b) では、比較的小さい粒子は細かい粒子の集合体ではないことを確認した。

3.2の②: Al腐食法による粉末の表面観察を行った。これらの結果を Fig. 6 (a), (b) に示す。Fig. 6 (b) は Fig. 6 (a) の中央部の粒子を拡大したものである。Fig. 6 (a) より、粒子径が $5\mu\text{m}$ の大きな粒子と数 μm の小さな粒子が混在しており、粒度分布の結果を裏付けていることを確認した。Fig. 6 (b) より、Ni腐食法で作製したものと同様な分布状態や粒子形状(角のある不規則な形状)を示した。

4 考 察

4.1 電位-pH 図を用いた NiAl_2O_4 作製の方針

NiAl_2O_4 の構成成分は、

であり、本法では水酸化物 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の混合物を経

Fig. 5 SEM observations of powders fired at 1473 K (by ①: Ni Corrosion Synthesis).

Fig. 6 SEM observations of powders fired at 1473 K (by ②: Al Corrosion Synthesis).

由して合成する。すなわち,

の各プロセス(共沈法, 脱水, 焼成経由)で作製する。NiとAlの電位-pH図を重ね合わせた図をFig. 7に示す。Ni(OH)₂とAl(OH)₃の混合物を得るには, Ni(OH)₂, Al(OH)₃, H₂Oの3物質が共に安定に存在できる環境下で合成・混合する必要がある。その範囲はおおよそ, Fig. 7中の斜線部, すなわち,

$$(\text{約}-0.4\text{ V} < E < \text{約}-0.4\text{ V}) \cap (\text{約}8 < \text{pH} < \text{約}11) \quad (3)$$

であることがわかる。上式の領域は共通集合であるNi(OH)₂の安定域に概略保持すればいいことがわかる。Ni(OH)₂とAl(OH)₃の供給については電位-pH図より4つの方法(Table 1参照)が考えられる。本文では下記の理由で方法④を採用した。

- I. 簡単な操作で腐食しやすい方の金属(Ni)を溶かし, 他(Al³⁺)は塩(AlCl₃)で供給する
- II. 不純物の混入をなるべく避けるため, 使用する化学種(薬品)は少なくする
- III. 不可避免的に添加しなければならない薬品間で合成される物質(NH₄Cl等)は合成後, 簡便に系外排出が可能であること

方法④はNi金属を腐食させ, Alは塩AlCl₃で供給する方法(①: Ni腐食法)である。作製時間の点で優れているAl腐食法を採用しなかった理由の1つは, 黒色沈殿を溶解させるために加熱攪拌を行う必要が生じるが, この時ゲル生成と加熱時間の調整が難しいためである。例えば短時間の加熱では黒色沈殿がすべて溶解せず, 一方長いとゲルが固体化し, その後の処理が困難になる。それと比べてNi腐食法で作製した場合は, Niを溶かす際の時間はかかるものの難しい調整は不必要で比較的簡単に作製できる長所があったためである。

Fig. 7 E -pH equilibrium diagram for Ni-H₂O system (activity: 10^{-4} , 298 K).

4.2 腐食合成法によるNiAl₂O₄の合成

AlCl₃を溶かしたEtOH溶液中にNiを投入すると気体(H₂)を発生し溶解した。この時の腐食反応は下式が考えられる。

一般に金属アルコキシドは不安定であるためNi(OEt)₂は下式のように解離していると考えられる。

この場合では, 式(4)は,

となる。腐食反応式(4)を構成する半反応は,

となる。本実験ではAlCl₃の解離で生ずるCl⁻もNiのアノード反応に関与し, たとえば下記のアノード反応も考慮する必要がある。

このNiCl₂も解離し,

となっている。従って本腐食反応系は反応系を構成する半反応や解離反応がすべて起こっている状態であり, 上式(7)から式(10)までを合算した反応式となる。式(7)~式(10)を合算すると, 結局式(4)あるいは式(6)と同じ式が得られる。反応の前後で変化しないが, 反応に影響を与えるCl⁻は触媒の役割を果たしているものと解釈できる。以上まとめると, 本腐食系を構成する反応は電気中性条件を満足した下記の半反応の連立式で成り立っているものと考えられる。

式(7), 式(8'), 式(9)は電気化学反応であり電位と電流の関

Table 1 Combination of the anodic reaction of Ni and Al in acid/alkali solution.

	Ni	Acid	Alkali
		Ni ²⁺	HNiO ₂ ⁻
Acid	Al ³⁺	①	②
Alkali	AlO ₂ ⁻	③	④

係を知る必要が生じる。この場合ネルンストの式とイオンの移動に関するファラデーの法則を用いて電極電位 E と電流密度 i の関係(分極曲線)を求めなければならない。各半反応は可逆系として処理し、また酸化皮膜に関する分極抵抗 ρl を加味すると電極電位 E と電流密度 i の関係は下式で表される。

$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_7^\phi + \frac{RT}{2F} \ln \frac{i_{a7}}{2Fk_{Ni^{2+}}} + \rho l_{a7} \cdot i_{a7} \end{array} \right. \quad (11)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_{8'}^\phi + \frac{RT}{2F} \ln \frac{2F^3 \left(k_{OEt^-} \right)^2 \cdot k_{H_2}}{2Fk_{Ni^{2+}}} + \rho l_{c8'} \cdot i_{c8'} \end{array} \right. \quad (12)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} E = E_9^\phi + \frac{RT}{F} \ln \frac{Fk_{Cl^-}}{\left(i_{Cl^-,L} - i_{a9} \right)} + \rho l_{a9} \cdot i_{a9} \end{array} \right. \quad (13)$$

ただし、 E_7^ϕ , $E_{8'}^\phi$, E_9^ϕ は反応式(7), (8'), (9)の標準式量電極電位(V vs. SHE), k_{OEt^-} , k_{H_2} はそれぞれOEt⁻, H₂の拡散に関する定数(cm²・s⁻¹), ρl_{a7} , $\rho l_{c8'}$, ρl_{a9} はそれぞれ反応式(7), (8'), (9)が起こる場所の皮膜抵抗(kS⁻¹・cm²)と表わされる。

式(11), 式(12), 式(13)に具体的な数値を代入し、下式の電気中性条件,

$$i = i_{a7} + i_{c8'} + i_{a9} = 0 \quad (14)$$

を満足する分極曲線が得られれば腐食反応系の電極電位と電流密度の関係を示す曲線となる。しかし、EtOH溶媒中の各化学種の化学ポテンシャルや拡散係数等の電気化学データは整備されておらず、定量的な考察はできない。しかし定性的な考察は可能であり、腐食合成法が適用可能な条件は下記を満足しなければならない。

必要条件(熱力学的条件):

カソード半反応の $E_{8'}^\phi$ は、アノード半反応の E_7^ϕ と E_9^ϕ より貴な電位であること。すなわち、

$$E_7^\phi, E_9^\phi < E_{8'}^\phi \quad (15)$$

十分条件(速度論的条件):

カソード半反応, アノード半反応の分極抵抗が共に小さいこと。すなわち、

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{a7} = \frac{dE}{di_{a7}} = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{1}{i_{a7}} + \rho l_{a7} \end{array} \right. \quad (16)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{c8'} = \frac{dE}{di_{c8'}} = \frac{RT}{2F} \cdot \frac{3}{(-i_{c8'})} + \rho l_{c8'} \end{array} \right. \quad (17)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} h_{a9} = \frac{dE}{di_{a9}} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{(i_{Cl^-,L} - i_{a9})} + \rho l_{a9} \end{array} \right. \quad (18)$$

で表される h_{a7} , $h_{c8'}$, h_{a9} が小さい, 特に $h_{c8'}$, h_{a9} が共に小さいこと。腐食合成法で塩化物イオンを含む塩がしばしば用いられるのは h_{a9} を小さくするためである。具体的には(18)式中の ρl_{a9} である皮膜の分極抵抗の ρl_{a9} を小さくするためである。この方法は化学的には皮膜を弱体化させる方法であるが、物理的な弱体化は、例えば磨耗物質を溶液中に混在させエロージョン・コロージョン現象を利用すれば可能だが、合成後磨

耗物質の分別を行わなければならない欠点が生ずる。

5 結 言

脱水エタノールを溶媒とし、NiとAlCl₃もしくはNiCl₂とAlを加熱還流し、溶解させた。加水分解後にアンモニア水で溶液を約pH9に調整後、乾燥・焼成すると濃青色のNiAl₂O₄が得られた。以上の結果を金属の腐食反応とその電気化学的挙動の観点から考察を試みた。

文 献

- 1) M. A. Ribeiro, A. C. F. M. Costa, H. L. Lira, J. B. L. Oliveira, R. H. G. A. Kiminami, L. Gama: "Preparation and Characterization of NiAl₂O₄ Powder by the Pechini and Combustion Methods", Materials Science Forum, 498-499(2005)722-727.
- 2) A. V. Ghule, K. Ghule, S.-H. Tzing, T. H. Punde, H. Chang, Y. C. Ling: "Thermo-Raman spectroscopy in situ monitoring study of solid-state synthesis of NiO-Al₂O₃ nanoparticles and its characterization", Journal of Solid State Chemistry, 182(2009)3406-3411.
- 3) K. Christine Stella, A. Samson Nesaraj: "Effect of Fuels on the Combustion Synthesis of NiAl₂O₄ Spinel Particles", Iranian Journal of Materials Science and Engineering, 7(2010)36-44.
- 4) Japanese Patent (A), H07-320934.
- 5) S. Yamamoto, K. Matsushita, Y. Hanaki: "Effect of Ni-aluminate Support for Enhancing Activity of Pd Based Three-way Catalyst", The Chemical Society of Japan, 1(2001)19-25.
- 6) Y. S. Han, J. B. Li, X. S. Ning, X. Z. Yang, B. Chi: "Study on NiO excess in preparing NiAl₂O₄", Materials Science and Engineering, A369(2004)241-244.
- 7) S. Sakka: "Sol-Gel hou no Kagaku", AGNE Shoufusha, (2006) 216-219.
- 8) O. Seri, S. Tanno: "Preparation of aluminum alkoxide by ethylene glycol", J. Japan Inst. Light metals, 59(2009)424-426.
- 9) O. Seri, D. Sasaki: "Preparation of Aluminum triethoxide by Application of Aluminum Corrosion", Mater. Trans, 50(2009) 1964-1968.
- 10) O. Seri, H. Kamiyama: "Preparation of mullite by application of aluminum corrosion reaction", J. Japan Inst. Light Metals, 60(2010)427-432.
- 11) O. Seri, R. Nakano: "Low Temperature Synthesis of MgTiO₃ by Application of Magnesium Corrosion in an Organic Solvent", J. Inst. Metals, 74(2010)527-532.
- 12) O. Seri, D. Sasaki: "Preparation of alumina Particles through corrosion product of aluminum in methanol", J. Japan Inst. Light Metals, 60(2010)129-133.
- 13) O. Seri, H. Satoh: "Preparation of alumina powder by phenol solvent", J. Japan Inst. Light Metals, 60(2010)386-390.

- 14) O. Seri, F. Yazaki, Y. Osafune: "Synthesis of MgFe_2O_4 by Corrosion Reaction of magnesium in Ethanol", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **58**(2011)524-528.
- 15) O. Seri, Y. Wada: "Preparation of mullite by corrosion of aluminum in acid solution", J. Japan Inst. Light Metals, **62** (2012)327-330.
- 16) O. Seri, H. Minoshima: "Synthesis of CaTiO_3 by Corrosion of Calcium", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012) 126-129.
- 17) O. Seri, H. Minoshima: "Synthesis of MgTiO_3 by Corrosion Reaction of Magnesium and Titanium", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)513-515.
- 18) O. Seri, R. Kamazawa: "Preparation of Flake Alumina by Corrosion of Aluminum in Methanol", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)307-310.
- 19) D. Sasaki, K. Higashitani, Y. Osafune, O. Seri: "Preparation of Cordierite by Corrosion Reaction Synthesis", J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **59**(2012)605-608.
- 20) Tokyo-kagaku-dohjin: "Encyclopedic Dictionary of Chemistry", Tokyo-kagaku dohjin, (1989)310.