研究論文

腐食合成法によるマンガンスピネルの作製

世利 修美¹, 辻 拓也², 佐々木 大地³¹室蘭工業大学, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1.²室蘭工業大学, [(現)(株)エージーエーコーポレーション, 〒174-0042 板橋区東坂下 2-5-12].³室蘭工業大学大学院, 〒050-8585 室蘭市水元町 27-1.Preparation of MnAl_2O_4 by Corrosion SynthesisOsami SERI¹, Takuya TSUJI² and Daichi SASAKI³¹Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan.²Muroran Institute of Technology,

[Present Address: AGA Corporation Ltd., 2-5-12 Higashisakashita, Itabashi-ku, Tokyo 174-0042, Japan].

³Graduate School of Muroran Institute of Technology, 27-1 Mizumoto, Muroran 050-8585, Japan.

Received July 3, 2013

ABSTRACT

Attempts have been made to obtain the manganese spinel (MnAl_2O_4) by using corrosion of manganese and aluminium chloride as catalysis. Particle diameter range of 10–350 micrometers was obtained when the corrosion product was hydrolyzed and calcinated at the temperature of 1573 K or more. The powder was identified as MnAl_2O_4 spinel by XRD diffraction analysis. Corrosion synthesis as one of the inorganic synthesis is explained from the viewpoint of electrochemical phenomena and considered its merits and demerits in the case of making the spinel of MnAl_2O_4 .

KEY WORDS

 MnAl_2O_4 spinel, aluminum, double oxide, corrosion synthesis

1 緒 言

マンガンスピネル MnAl_2O_4 は酸化マンガン(II)とアルミナの2つの金属酸化物からなる複酸化物 AB_2O_4 であり、 MgAl_2O_4 と同形の結晶構造をとる複酸化物の総称であるスピネルの1つである¹⁾。一般にスピネルの融点は高く、耐熱原料や高温材料としても用いられる場合が多い¹⁾。しかし今日では耐熱性ばかりでなく、マンガンスピネルの優れた耐食性、耐水素脆性、耐薬品性の特性を生かし、ジルコニア系超塑性セラミックス、触媒、超高強度鋼板、配線基板、電池の電極材料などに用いられている²⁻⁶⁾。例えば、加工性に乏しいジルコニア系のセラミックスの改良剤としてマンガンスピネルの添加が有効であることが示され、その活用例として精密塑性加工が可能でジルコニア系超塑性セラミックスが提示されている²⁾。また光触媒として水素発生やトルエン等の有機物の分解、バイオマスの吸着剤等にマンガンスピネルは用いられている^{5,7,8)}。

マンガンスピネルの作製法としては、炭酸マンガン(III)とアルミナを混ぜて焼成を行う、いわゆる固相法と呼ばれる方法が報告されている。しかし長時間の高温焼成が必要であり、エネルギー消費が大きいという問題がある²⁻⁵⁾。さらに+2,

+3, +4, +7と言った複数の酸化状態を持つマンガンの特性により焼成時の雰囲気制御が必要となる⁹⁾。液相法はアルミニウムやマンガン硝酸塩、塩化物、酢酸塩等で供給し、pH調整により沈殿させ、乾燥焼成を経て粉末を得る方法である。微細な粉末が得られ、また高純度であることから広範囲に利用されている¹⁾。しかし塩を構成するアニオンとしての硝酸イオン、塩化物イオン、酢酸イオン等是不純物として系外へ排出する後処理が必要となる。また溶媒への溶解度と完全混合状態を得るための検討が必要となり、すべての塩が使用可能とは限らない。

複酸化物の作製法の1つとして、腐食合成法が提示されている⁹⁻²⁰⁾。この方法は液相法の一つとして分類されている。特徴としては簡易的であり、金属の自然腐食を利用するため外部から加えるエネルギー消費が小さい利点がある。しかし、提案されてから日が浅く腐食合成法を実際に利用あるいは活用するにはデータは十分に整備されてない。例えばpH調整時に用いるアンモニアはその錯体形成に起因する収率の低下が指摘されている^{15,20)}。また複酸化物の構成元素の内どちらを腐食させれば効果的かの考察が必要とされている。

本報では腐食合成法の検証例としてマンガンスピネルを取り上げ、その作製を通して腐食合成法の限界と注意点を実験的に調べた。腐食合成法によるマンガンスピネル作製の長所と短所を提示し、特に pH 調整時の注意点と対策について考察した。腐食合成法に関するデータの蓄積と整備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

供試材としてマンガン粉末(99.0% 関東化学製, 以下 Mn と略記する), 無水塩化アルミニウム(98% 和光純薬製, 以下 AlCl_3 と略記する), 溶媒としてエタノール(99.5% 和光純薬製, 以下 EtOH と略記する), pH 調整として水酸化ナトリウム(97% 和光純薬製, 以下 NaOH と略記する), 加水分解にはイオン交換水を使用した。

2.2 作製手順

EtOH (100 ml) 中に 2.0 g のマンガン粉末と、9.7 g の無水塩化アルミニウムを投入し、約 351 K で 7.2 ks 加熱撹拌をした。マンガン粉末は気泡(水素)を発生しながら溶解した。粉末が完全に溶解すると、溶液は不透明な薄黄色に変化した。この溶液を加水分解すると、この不透明な薄黄色の溶液は無色透明のゾルに一瞬で変化した。このゾルを、10 mass% の水酸化ナトリウム水溶液に少量ずつ滴下した。溶液は流動性を失い、無色透明なゾルは薄橙色のゲルに変化した。得られたゲルを 150 ml のイオン交換水でろ過した。数分後、ろ紙のゲルは白色であった表面は茶色に変化した。その後、恒温器にて乾燥させ、茶色の固体を得た。これを乳鉢で粉末状にし、各温度で焼成を行った。

2.3 評価方法

焼成後の粉末を、XRD 解析、粒度分布測定、SEM 観察により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置(リガク製, Miniflex II), 粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置(日機装製, MT3000), SEM 観察は走査型電子顕微鏡(日本電子製, JSM-6060)を用いた。

Fig. 1 XRD analysis of manganese spinel particles obtained by corrosion synthesis.

3 実験結果

3.1 XRD 解析

得られた粉末を各温度(1473 K, 1573 K, 1673 K, 1773 K)で 3.6 ks 間焼成し、それらの X 線プロファイル求めた。それらの結果を Fig. 1 に示す。1573 K から 1773 K までは焼成温度を上げるにつれて、結晶の存在を示す鋭いピーク($2\theta = 18.7^\circ, 30.8^\circ, 36.3^\circ, 44.1^\circ, 48.3^\circ, 54.8^\circ, 58.4^\circ, 64.2^\circ, 72.9^\circ, 76.0^\circ, 77.0^\circ$)が出現した。格子定数は($a = 8.249 \text{ \AA}, b = 8.249 \text{ \AA}, c = 8.249 \text{ \AA}, \alpha = 90.000^\circ, \beta = 90.000^\circ, \gamma = 90.000^\circ$)であった。それらの回折線から得られた粉末は MnAl_2O_4 と同定された。本法によれば 1573 K 以上の焼成温度でマンガンスピネルが得られることがわかった。

3.2 粒度分布

3.1 で用いた粉末の粒度分布を測定した。焼成温度 1773 K で得られたマンガンスピネル粉末(0.1 g)をイオン交換水 40 ml に投入し、約 300 s 間超音波撹拌し、粒度分布を測定した。測定結果を Fig. 2 に示す。分布の範囲は約 $10 \mu\text{m}$ ~ $350 \mu\text{m}$ に収まっており、平均粒径は約 $140 \mu\text{m}$ であった。この粒度分布の形はほぼ正規分布を示した。

3.3 マンガンスピネルの粒子表面観察

1773 K で焼成したマンガンスピネル粉末の SEM 観察を行った。代表的な写真を Fig. 3(a) と Fig. 3(b) に示す。なお Fig. 3(b) は Fig. 3(a) の拡大写真を示す。全体観察の Fig. 3(a)からは不規則に角ばった粒子が確認され、大多数のものは約 $10 \sim 50 \mu\text{m}$ であった。Fig. 3(b) は中の粒子の一部を拡大したものであり、この写真から数十 μm の粒子には約 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の微細粒子が融着していることがわかった。

4 考 察

4.1 電位 pH 図を用いた MnAl_2O_4 作製の方針

MnAl_2O_4 の構成成分は $\text{MnAl}_2\text{O}_4 = \text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ であり、水酸化物経路で合成すると、

Fig. 2 Distribution of manganese particles.

Fig. 3 SEM Observation of manganese spinel particles: a) overviewed b) detailed.

のルートとなる。均一性の高い MnAl_2O_4 を得るには $\text{Mn}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の初期での完全混合が重要となる。

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ と $\text{Al}(\text{OH})_3$ の供給方法を電位-pH図を用いて考察する。Mn と Al の電位-pH 図²¹⁾ を Fig. 4 に示す。 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、水の3つ物質が共に安定な領域は図中の斜線部であり、腐食合成法を用いて金属状態から斜線部の領域へ到達する方法は以下の4つのルートが考えられる¹⁵⁾。

(ルート A): 金属Alと金属Mnを酸性側で共に溶解し、その後 pH を上げて水酸化物とする方法である。この時の反応は下式となる。

(ルート B): 金属Alは酸性側で溶かし、金属Mnはアルカリ側で溶かし、互いに混合する方法である。pH 調整のための薬品注入が不要となることを狙った方法である。反応は下式となる。

(ルート C): ルート B のアルカリと酸を入れ換えた方法であり、金属Alをアルカリで溶かし、金属Mnを酸で溶かす方法である。反応式は下式となる。

(ルート D): 金属Alと金属Mnをアルカリ側で溶解させる方法でありルートAのアルカリ版である。反応式は下式となる。

*1) なお反応式⑤、⑥は pH 約 17 で起こるため図中には記入していない。

Fig. 4 Superimpositions of Pourbaix diagrams of manganese and aluminum (activity: 10^{-2} , 298 K, 1 atm).

ルート A, B, C はそれぞれ特性はあるが、本文では下記の3つの選定方針で作製方法を決定した。すなわち

- (I) 腐食する金属としては速く腐食する方を選ぶ
- (II) 使用する薬品種は極力少なくする
- (III) 不純物の混入はなるべく避けることを第一とし、もし

残存した場合でも簡単な操作で系外に放出できる各ルートの長所と短所を検討した結果、下記の理由で、ルート A を採用した。

- ① Al_2O_3 の皮膜抵抗のほうがマンガンの酸化皮膜 (MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 等) より大きく、腐食しにくいことが予想される。従って腐食する金属は Mn とする。
- ② 酸化皮膜の弱体化には塩化物イオンを添加する。塩化物の供給源は AlCl_3 を使用する。塩化物イオンと Al^{3+} の両方を1種類の薬品(塩)として供給するためである。
- ③ Mn^{2+} の安定域が広い酸性側で Mn を腐食させる。
- ④ 強アルカリ環境を得る手段は限られるのでアルカリ域での腐食合成法は採用しない。

上述の方法は正確にはルート A の変形版であり、供給方法が異なっているだけである。すなわちルート A では反応式①のように金属 Al と金属 Mn を溶解して Al^{3+} イオンと Mn^{2+} イオンを供給しているが、ここでは下式

の AlCl_3 の解離反応を利用し、構成成分の片方だけを利用する点が異なっている。

4.2 腐食防食技術を応用した Mn の溶解促進

2.2 で既述したように EtOH 溶液中の金属 Mn 粉末は H_2 を発生しながら溶解した。この時の腐食反応は下式が考えられる。

この $\text{Mn}(\text{OEt})_2$ が解離している場合では

となる。(3) 式を構成する半反応は

となる。本実験では AlCl_3 を添加しているのので (2) 式の解離で生ずる Cl^- は Mn のアノード反応も関与し、例えば下記のアノード半反応を加える必要がある。

上記の MnCl_2 も解離し

となっている。したがって本腐食系は構成反応 (5)~(8) 式がすべて起こっている状態であり、それらを合算した反応となる。(5)~(8) 式を合算すると結局 (3) 式が得られる。反応の前後で変化せず、反応に影響を与える Cl^- は腐食反応における触媒の役割を果たしているものと考えられる。従って腐食合成法を電気化学的に取り扱う場合 Mn のアノード半反応は (5) 式だけではなく (7) 式も考慮しなくてはならない。以上まとめると本腐食系を構成する半反応は、下記の反応式で構成されているものと考えられる。

すなわち Mn の溶解には促進剤としての触媒の存在が必要であり、ここでは塩化物イオンが有効と考えられる。

4.3 腐食合成法の長所と短所⁹⁻²⁰⁾

本法で用いた腐食合成法は金属の腐食反応を利用し、金属元素をイオン化させて他のイオンと混合・合成させることで目的の物質を得る作製法である。この作製法は金属がイオン化されたとほぼ同時に他のイオンとの混合が可能である。時間をおかず腐食後直ちに混合するためイオンが活性化状態で合成が進むものと考えられる。例えば、他の合成法である固相法や水熱合成法等とは仔細な比較検討は行っていないが、下記の長所と短所が考えられる。

(長所)

- (1) 原料(金属 Mn と AlCl_3) 以外からの他元素の混入や、例えば固相法における粉碎時のすり鉢やすり棒等の材料摩耗

による不純物の混入がない。

- (2) 作製方法が簡単であり、省エネ型の技術であるため安価な大量生産手段として期待できる。
- (3) ゼルーゲル法の応用なので粒径が比較的小さくなる。
- (4) 焼成温度の低温化が期待できる。

(短所)

- (1) 塩素ガスやナトリウム、またはそれらを含んだ物質(腐食生成物)が生成されるため MnAl_2O_4 以外の不純物を主とする物質の系外への完全排出手段の確立が必要となる。
 - (2) 容器や部品に耐食材料の使用が必要である。
- これら特徴は既報⁹⁻²⁰⁾ とほぼ同じであり、腐食合成法の一般的な長所と短所が MnAl_2O_4 でも当てはまることが分かった。

4.4 pH 調整に水酸化ナトリウムを使用する理由と注意

ゲル化させる過程では 2 つの金属が水酸化物として共存させることが出来なければろ過の際に流出してしまう。このため、Fig. 4 に示すように、2 つの金属が水酸化物として存在可能な領域 (pH を 9~13) にしなければならない。腐食合成法における pH 調整はアンモニアが主に用いられてきた⁹⁻²⁰⁾。しかし過剰なアンモニアはヘキサアンミンマンガン(II)イオンという錯イオンを生成し、ろ過の際に流出してしまうことが判明した。一方水酸化ナトリウムは錯イオンをしないので使用することができるが、水酸化ナトリウムの使用は Na の残存が懸念されるため純度の低下につながる恐れが残った。幸いナトリウムイオンはろ過の際全て系外へ流出できることが分かった。ただろ過過程では大量の水で手早く処理することが純度の高い MnAl_2O_4 を得る要諦であった。

5 結 言

本研究では、腐食合成法によるマンガンスピネル(MnAl_2O_4)の作製を試みた。Mn と AlCl_3 をエタノール中で混合・溶解させ、得られた腐食生成物を加水分解・焼成を行った。得られた粉末を XRD 解析することにより、1573 K 以上の焼成温度で MnAl_2O_4 が作製可能であることが確認出来た。SEM 観察、粒度分布測定より不規則に角ばった粒子が観察された。粒径範囲は約 10~350 μm 、平均粒径は約 140 μm であった。腐食合成法の長所と短所を、 MnAl_2O_4 を例にとり電気化学的な観点から考察した。

謝 辞

本研究は平成 25 年度軽金属奨学会(総合的先端研究)の助成の一部を用いて遂行しました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) K. Katayama, T. Ohkura, K. Hashimoto, K. Yamashita: "Kohgaku no tameno Mukizairyokagaku", Saiensusha, (2006) 28-29.
- 2) Japanese Patent (A), 2004-107156.
- 3) Japanese Patent (A), 2007-231373.

- 4) Japanese Patent (A), 2012-156560.
- 5) Japanese Patent (A), 2002-270244.
- 6) Japanese Patent (A), 2010-46604.
- 7) S. Veln, N. Shah, T. M. Jyothi, S. Sivasanher: "Effects of manganese substitution on the physicochemical properties and catalytic toluene oxidation activities of Mg-Al layered double hydroxides", *Microporous and Mesoporous Materials*, **33** (1999)61-75.
- 8) S. Chytil, A. Lind, E. Vanhaecke, E. A. Blekkan: "Preparation and Characterization of $Mn_xO_y-Al_2O_3$ Sorbents for H_2S removal from Biomass Gasification Gas", *Energy Procedia*, **26**(2012) 98-106.
- 9) O. Seri, S. Tanno: "Preparation of aluminum alkoxide by ethylene glycol", *J. Japan Inst. Light metals*, **59**(2009)424-426.
- 10) O. Seri, D. Sasaki: "Preparation of Aluminum triethoxide by Application of Aluminum Corrosion", *Mater. Trans.*, **50**(2009) 1964-1968.
- 11) O. Seri, H. Kamiyama: "Preparation of mullite by application of aluminum corrosion reaction", *J. Japan Inst. Light Metals*, **60**(2010)427-432.
- 12) O. Seri, R. Nakano: "Low Temperature Synthesis of $MgTiO_3$ by Application of Magnesium Corrosion in an Organic Solvent", *J. Inst. Metals*, **74**(2010)527-532.
- 13) O. Seri, D. Sasaki: "Preparation of alumina Particles through corrosion product of aluminum in methanol", **60**(2010)129-133.
- 14) O. Seri, H. Satoh: "Preparation of alumina powder by phenol solvent", *J. Japan Inst. Light Metals*, **60**(2010)386-390.
- 15) 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.
- 16) O. Seri, Y. Wada: "Preparation of mullite by corrosion of aluminum in acid solution", *J. Japan Inst. Light Metals*, **62** (2012)327-330.
- 17) O. Seri, H. Minoshima: "Synthesis of $CaTiO_3$ by Corrosion of Calcium", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59**(2012) 126-129.
- 18) 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.
- 19) O. Seri, R. Kamazawa: "Preparation of Flake Alumina by Corrosion of Aluminum in Methanol", *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **59**(2012)605-608.
- 20) 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.
- 21) M. Pourbaix: *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press, (1966)286, 168.