

# チタンとニッケルの腐食現象を利用した 複酸化物 NiTiO<sub>3</sub> の合成

佐々木 大地\*・米内山 慶之\*\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 2 (2018), 73-76  
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

## Synthesis of double oxide NiTiO<sub>3</sub> using dissolution phenomena of titanium and nickel

Daichi SASAKI\* and Yoshiyuki YONAIYAMA\*\*

Attempts have been made to synthesize nickel titanate (NiTiO<sub>3</sub>) using dissolution of nickel and titanium. The powders obtained by calcinating the mixture corrosion products at a temperature more than 873 K was identified as NiTiO<sub>3</sub> by XRD analysis. The NiTiO<sub>3</sub> powders which obtained after the calcination at 1473 K had the diameters from 0.4 to 6.5 μm, and a median of the size distribution of 2.3 μm. Preparation of NiTiO<sub>3</sub> using corrosion synthesis is discussed from the viewpoint of electrochemistry.

(Received June 16, 2017 Accepted September 29, 2017)

**Keywords:** NiTiO<sub>3</sub>; nickel; titanium; corrosion product; corrosion synthesis

### 1. 緒 言

チタン酸ニッケル (NiTiO<sub>3</sub>, 以下 NiTiO<sub>3</sub> と略記する) は、耐腐食性、耐候性に優れているため、金属材料の耐食皮膜として用いられている<sup>1)</sup>。また絶縁特性を利用してセンサーや電極の絶縁皮膜材として用いられている<sup>2)</sup>。これらの特性に加え独特の黄色 (色名 PY53 レモンイエロー) を呈する無機顔料として、絵具や交通標識にも広く用いられている<sup>3)</sup>。近年では、二酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) が紫外線でのみ反応するのに対して、NiTiO<sub>3</sub> は可視光でも応答性を示すことが報告されており<sup>4)</sup>、光触媒としての研究も行われている。

NiTiO<sub>3</sub> 作製手段としては共沈法やゾル-ゲル法などを用いた報告例が数件あるが<sup>5),6)</sup>、金属の溶解現象を活用した複酸化物の製造方法に関する報告例はない。

本論文では Ti と Ni の溶解現象、いわゆる金属の腐食現象 (腐食合成法) を活用して NiTiO<sub>3</sub> の作製を試みた。腐食合成法は金属の自発的な腐食現象を利用するため外部から与えるエネルギーが少なく済むメリットがある。一方、腐食速度を上げるため塩化物イオン等の皮膜破壊元素を添加する必要があり、製作時における耐食材料の使用や合成終了後の塩化物イオンの除去等の手間がかかることが指摘されている<sup>7)-9)</sup>。腐食合成法はすべての金属に適用できる手法ではなく、金属種と溶液種との組み合わせによって大きく制限を受ける。本論文では腐食合成法に関するデータの蓄積と整備の一環<sup>7)-14)</sup>として、得られた結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材としてチタン粉末 (Ti 99.3 mass% 株式会社ニラコ製, 以下 Ti と略記する)、ニッケル粉末 (Ni 99.0 mass% 関東化学株式会社製, 以下 Ni と略記する)、溶媒として過酸化水素水 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30 mass% 三菱瓦斯化学株式会社製, 以下 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> と略記する)、アンモニア水 (NH<sub>3</sub> 28% 和光純薬工業株式会社製, 以下 NH<sub>3</sub> と略記する)、硝酸 (HNO<sub>3</sub> 60 mass% 関東化学株式会社製, 以下 HNO<sub>3</sub> と略記する) およびイオン交換水を使用した。

#### 2.2 作製手順

まず Ti を溶解した溶液を作製した。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50 mL) と NH<sub>3</sub> (50 mL) の混合溶液を作製し、その中に Ti 1.0 g を徐々に投入し、室温 (約 298 K) で 21.6 ks 間攪拌を行った。Ti は気泡と熱を発生しながら溶解し、完全に溶解した後は黄色透明の溶液 (pH 11) が得られた (以下 Ti 溶液と略記する)。このとき Ti の投入は突沸を防ぐため少量ずつ行った。次に Ni を溶解した溶液を作製した。0.4 mol·L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> 水溶液 100 mL 中に Ni を 1.2 g 投入し、7.2 ks 間攪拌を行った。完全溶解後に青色透明の溶液 (pH 1) が得られた (以下 Ni 溶液と略記する)。

この Ni 溶液に Ti 溶液を加え二つの溶液を混合 (pH 10) したところ、黄緑色の沈殿物が生成した。ろ過後、恒温器を用いて 373 K で 43.2 ks 間乾燥させ、水分を除去した。その後、各温度 (673 K, 873 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K) で焼成し、得

\* 室蘭工業大学もの創造系領域 (〒050-8585 北海道室蘭市水元町 27-1) College of Design and Manufacturing Technology, Muroran Institute of Technology (27-1 Mizumoto-cho, Muroran-shi, Hokkaido 050-8585) E-mail: daichi@mmm.muroran-it.ac.jp

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

られた粉末の評価を行った。

### 2.3 評価方法

焼成にて得られた粉末を、XRD (X-ray diffraction) 解析、SEM (Scanning electron microscope) 観察、粒度分布測定、ラマン分光測定により評価した。XRD 解析は卓上粉末 X 線回折装置、(株式会社リガク製、MiniflexII)、SEM 観察は走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製、JSM-6060)、粒度分布測定はマイクロトラック粒度分布測定装置 (日機装株式会社製、MT3000)、ラマン分光測定はラマン分光測定装置 (日本分光株式会社製、NR-1800S) を用いた。

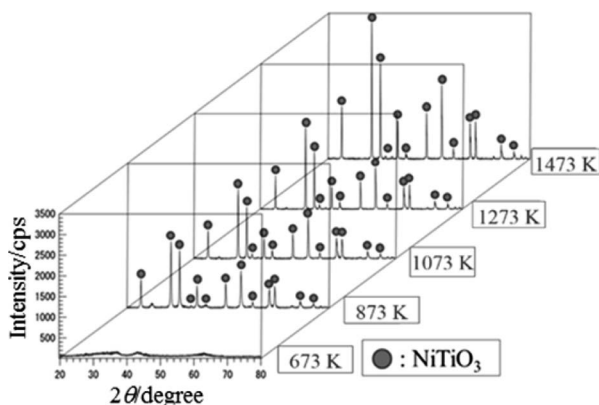


Fig. 1 XRD patterns of nickel titanate particles obtained by corrosion synthesis followed by calcination at various temperatures.

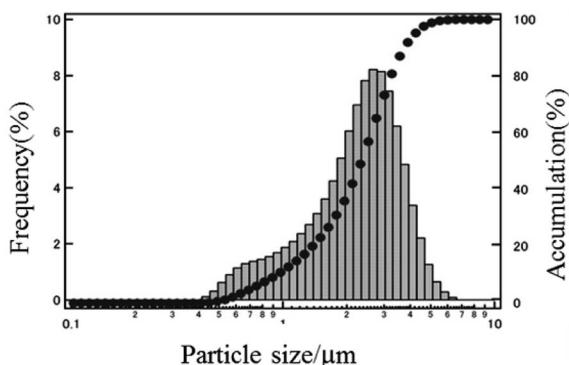


Fig. 2 Distribution in size of nickel titanate particles obtained by the calcination at 1473 K for 7.2 ks.

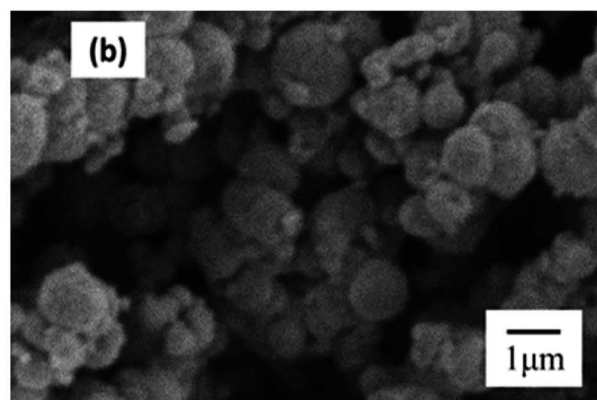
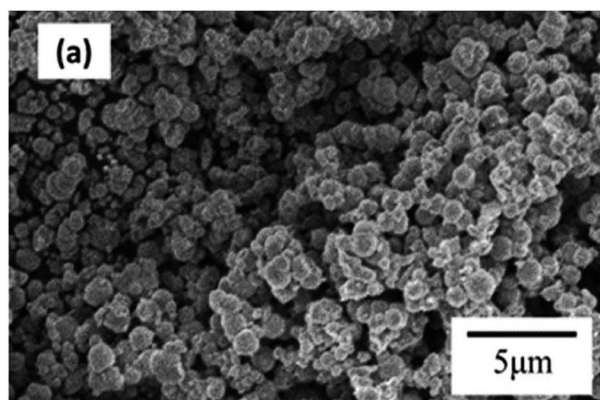


Fig. 3 SEM observations of nickel titanate particles obtained by the calcination at 1473 K for 7.2 ks : a) overviewed, b) detailed.

## 3. 実験結果

### 3.1 XRD解析

2.2節で得られた粉末のX線回折を行った。各温度 (673 K, 873 K, 1023 K, 1273 K, 1473 K) で7.2ks焼成した粉末の回折結果をFig. 1に示す。673 K焼成の粉末には結晶性を示す回折ピークは出現しなかったが873 K以上の粉末には回折ピークが出現した。それらの回折ピークは $2\theta=24.1^\circ, 33.1^\circ, 35.7^\circ, 40.9^\circ, 49.5^\circ, 54.0^\circ, 62.4^\circ$ に確認された。すべての回折ピークはNiTiO<sub>3</sub>と同定された。これにより、腐食合成法で作製した粉末は焼成温度873 K以上でNiTiO<sub>3</sub>の作製が可能であることがわかった。とくに1473 Kの焼成で得られたNiTiO<sub>3</sub>に関する $2\theta$ のピーク位置および相対強度はデータベースのものとも最も近い値を示した。そのため、粒度分布測定、SEM観察、ラマン分光測定には1473 K焼成のNiTiO<sub>3</sub>粉末を用いた。

### 3.2 粒度分布

1473 Kで焼成したNiTiO<sub>3</sub>粉末の粒度分布の測定を行った。粒度分布測定の前処理としては、粉末0.1 gとイオン交換水 (40 mL) をそれぞれ混合し、約300s間超音波攪拌し、その後粒度分布の測定を行った。測定結果をFig. 2に示す。左縦軸を頻度 (ヒストグラム)、右縦軸を累積 (プロット) で表す。粒径の分布範囲は0.4~6.5 μmであり、その中央値は2.3 μmであった。この頻度分布の形は山形であり、頂点の粒径は約2.7 μmで中央値より大粒子径側に位置し、小粒子径側に裾を引いていた。

### 3.3 NiTiO<sub>3</sub>の表面観察

1473 Kで焼成したNiTiO<sub>3</sub>粉末の粒子形状をSEMで観察した。Fig. 3に全体観察写真 (a) とその一部の拡大写真 (b) を示す。Fig. 3(a) より1 μm前後の粒径のそろった粒子の集合体であることを確認した。またFig. 3(b) よりこの1 μm前後の粒子はサブミクロン粒子 (およそ0.1 μm) の寄せ集まりであることを確認した。Fig. 2の粒度分布との関連性を考えると、一次粒子 (小粒子径側の裾野に分布するサブミクロンの粒子) が集合あるいは焼結して二次粒子 (頂点の周りに分布する2~3 μmの粒子群) を形成し、Fig. 2のような粒度分布が成り立つことがわかった。

### 3.4 NiTiO<sub>3</sub>のラマン特性

代表として1473 Kで焼成したNiTiO<sub>3</sub>を用い、そのラマン分光分析を行った。その結果をFig. 4に示す。波数がおおよそ230, 240, 290, 340, 390, 460, 610, 700, 760 cm<sup>-1</sup>付近にラマン

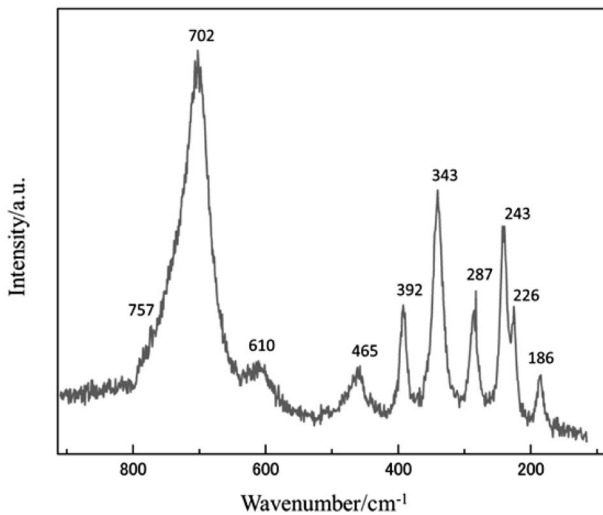


Fig. 4 Raman spectrum of nickel titanate particles obtained by corrosion synthesis followed by calcination at 1473 K.

ピークが出現しており、既報告のNiTiO<sub>3</sub>ピーク値と一致した<sup>15)</sup>。これにより本手法で得られたNiTiO<sub>3</sub>はラマン分光分析によっても確認された。

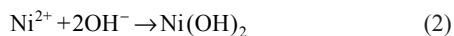
#### 4. 考 察

##### 4.1 NiTiO<sub>3</sub>の作製方針

Ni, Tiをイオン状態にして完全混合し、その後共に安定な領域でNi水酸化物およびTi酸化物として共沈させることにより前駆体を調達する方針を採用した。具体的には、Ni(OH)<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>は金属NiとTiを溶解し、それぞれNi<sup>2+</sup>とチタン錯体 [Ti(OH)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>)]<sup>-</sup>のイオン状態とし、それらを混合することにより得るという方針である。2.2節において、Niの溶解には塩化物を含まない希硝酸を用いる<sup>16)</sup>ことで、合成後の塩化物除去のための洗浄工程を省略することができた。Tiは、Kakihanaら<sup>17)</sup>により提示されているが、NH<sub>3</sub>等で塩基性に調整したH<sub>2</sub>O<sub>2</sub>中において、ペルオキソチタン錯体 [Ti(OH)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]<sup>-</sup>として溶解させた。混合時のpH調整は、腐食合成法において重要な管理項目の1つであった<sup>7), 9)–12)</sup>。これには電位-pH図の活用が有用である。NiとTiの電位-pH図をFig. 5に示す(ただし活量を10<sup>-6</sup>とする)<sup>18)</sup>。黒の線はNiの電位-pH図, グレーの線はTiの電位-pH図を表す。E-pH図の縦軸は電極電位Eを横軸はpHを示しており、またaとbはそれぞれ水素と酸素の生成・分解に関わる電位を示し、各区間中の化学式は熱力学的に安定な化学種を示している。Ni(OH)<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>の安定領域は図中の斜線部分、すなわち

$$9 < \text{pH} < 12 \quad (1)$$

の範囲である。本手法の場合、黄色透明のTi溶液 (pH 11)と青色透明のNi溶液 (pH 2)との混合溶液を調整することによりpH 10 (9 < pH < 12)の条件を満たすことができた。それにより例えば、



のような反応が進んだものと考えられる。これまで行ってき

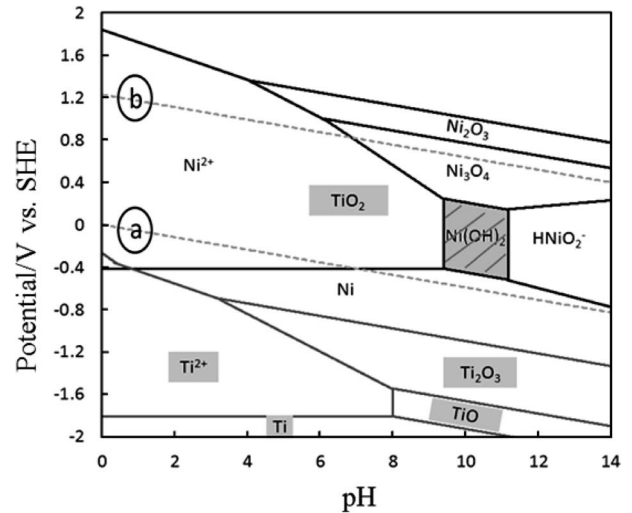
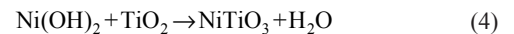


Fig. 5 Superimpositions of potential-pH diagrams of nickel and titanium (activity: 10<sup>-6</sup>, 298 K, 1 atm).

た腐食合成法であれば合成溶液のpH管理が複酸化物合成の重要な項目であったが、今回行ったNiTiO<sub>3</sub>の腐食合成では混合された溶液のpHが合成に適切なpHになったので、余分なpHの調整が不要であった。共沈した水酸化物および酸化物を乾燥後に焼成した時の反応式は、



となり付着水や結晶水が気化し、所望のNiTiO<sub>3</sub>が得られたものと考えられる。

##### 4.2 腐食合成法によるNiTiO<sub>3</sub>作製の特徴

本手法によるNiTiO<sub>3</sub>作製の特徴として、第一に作製方法が簡易であることがある。また管理・使用環境に注意が必要な塩化物を含む試薬を用いることなく、一般的な試薬と通常の実験環境下であれば行うことができる。さらに試薬や金属を用いるため系外からの不純物混入が少なく、高純度な複酸化物の作製が期待できる。イオン状態で混合するため、イオンレベルでの合成が可能であり、その結果組成が均一な粉末が得られる。さらに加えて、金属の自然腐食を利用するため、外部から与えるエネルギーが少なく、経済性が良好であることが挙げられる。

#### 5. 結 言

腐食合成法によるチタン酸ニッケルNiTiO<sub>3</sub>の作製を試みた。Tiを過酸化水素とアンモニア水からなる混合溶媒に溶解させたものと、Niを硝酸溶液で溶解させた2液を混合・乾燥後、873 K以上で焼成することによりNiTiO<sub>3</sub>粉末が得られた。得られた粉末はXRD結果よりNiTiO<sub>3</sub>であり、ラマン分光測定からもNiTiO<sub>3</sub>と同定することができた。本法の1473 K焼成にて得られたNiTiO<sub>3</sub>粒径はサブミクロンの一次粒子からなり、それらが合体集合した3 μm前後の二次粒子から構成されていた。

#### 参 考 文 献

- 1) 特開2010-160144.
- 2) 特開1999-344457.
- 3) 特開1999-29735.
- 4) 特開2006-305523.

- 5) D. J. Taylor, P. F. Fleiga and R. A. Page: *Thin Solid Films*, **408** (2002), 104–110.
- 6) A. V. Murugan, V. Samuel, S. C. Navale and V. Ravi: *Mater. Lett.*, **60** (2006), 1791–1792.
- 7) 佐々木大地, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 29–33.
- 8) 佐々木大地, 東谷幸亮, 長船康裕, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **59** (2012), 605–608.
- 9) 世利修美, 辻 拓也, 佐々木大地: 粉体および粉末冶金, **61** (2014), 153–157.
- 10) 世利修美, 岩間孝明, 佐々木大地: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 154–159.
- 11) 世利修美, 鈴木哲広, 佐々木大地: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 319–324.
- 12) 佐々木大地, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 325–329.
- 13) 廣田光智, 柏井太郎, 佐々木大地, 齋藤 務, 世利修美: 粉体および粉末冶金, **60** (2013), 330–333.
- 14) 寺本勝輝, 佐々木大地, 世利修美: 軽金属, **66** (2016), 527–530.
- 15) K. P. Lopes, L. S. Cavalcante, A. Z. Simões, J. A. Varela, E. Longo and E. R. Leite: *J. Alloys Compd.*, **468** (2009), 327–332.
- 16) 山本達治: 電磁気材料学I, 山海堂, (1949), 7–13.
- 17) M. Kakihana, M. Kobayashi, K. Tomita and V. Petrykin: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **83** (2010), 1285–1308.
- 18) M. Pourbaix: *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, Pergamon Press, (1966), 213–222, 330–342