

# 電気分解によりアルミニウムを溶解させた 硝酸水溶液を用いたアルミン酸リチウムの作製

佐々木 大地\*

Journal of The Japan Institute of Light Metals, Vol. 68, No. 8 (2018), 397-400  
© 2018 The Japan Institute of Light Metals

## Production of lithium aluminate using nitric acid solution containing electrolytically dissolved aluminum

Daichi SASAKI\*

Lithium aluminate ( $\text{LiAlO}_2$ ) was produced by the following way. The metallic aluminum was dissolved in nitric acid solution using direct current power supply unit. Lithium carbonate was added in the above solution and then stirred with ammonia to be gel. The gel was calcined at 773–1473 K for 3.6 ks. X-ray diffraction analysis showed that the powders which obtained by calcining at temperatures of more than 1273 K were identified as  $\gamma\text{-LiAlO}_2$ . The preparation of  $\text{LiAlO}_2$  above was considered from electrochemical points.

(Received January 19, 2018 Accepted May 21, 2018)

**Keywords:** lithium aluminate; anodic dissolution; metallic aluminum; electrolysis; chloride-free

### 1. 緒 言

酸素と水素を用いて発電する燃料電池は、従来の発電と比べてエネルギー損失が少なく発電効率に優れていることに加えて生成されるのは水のみであることから、現在新しいエネルギー源として研究や製品開発が活発に行われている。中でも高い電圧が得られる溶融炭酸塩型燃料電池 (MCFC) の電解質にはアルカリ金属炭酸塩が使用されている<sup>1),2)</sup>が、その保持剤として熱的安定性に優れたアルミン酸リチウム ( $\text{LiAlO}_2$ ) の研究が活発である<sup>3),4)</sup>。

複酸化物の合成法としては固相反応法が広く用いられているが、アルミン酸リチウムの場合には反応に必要な高温時にリチウムの蒸発が起こるため合成が困難とされている<sup>5)</sup>。そのためゾルゲル法などの液相法の研究が行われている<sup>6)</sup>が、原料となる金属アルコキシドが高価であることやグローブボックス内での使用や管理など扱いに手間がかかることが問題視される。

著者の研究室では無機液相合成法の1つとして、腐食合成法を提案し、その研究開発を進めている。この合成法を用いてマグネシウムスピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ )、コーディエライト ( $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ )、コバルトスピネル ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ )、亜鉛スピネル ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ )、ニッケルスピネル ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ )、マンガンスピネル ( $\text{MnAl}_2\text{O}_4$ ) 等のアルミニウム系複酸化物あるいは複酸化物の合成について報告してきた<sup>7)~12)</sup>。例えばマグネシウムスピネルの合成では、塩化アルミニウムを溶解させたエタノールにて金属マグネシウムを腐食させることにより、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ が得られたことを報告した<sup>7)</sup>。この手法では塩

化物イオンを触媒とし金属の自然腐食反応を促進させることができるが、塩化物の厳重な管理や作製時における塩化物イオンの除去の必要があった。塩化物イオンを使用せずに金属を溶解させることを模索した結果、外部電源を用いることによりアノード金属 (陽極) を強制的に酸化溶解させる手法に着目した。この手法を用いればこれまでの腐食合成と同様に複酸化物の作製が容易にできると考えた。

本研究では各種酸性水溶液中で金属アルミニウムに直流電流を印加して溶解させ、炭酸リチウムを混合することにより、アルミン酸リチウム ( $\text{LiAlO}_2$ ) の作製を試みた。アルミン酸リチウムの新しい合成法の提案、腐食合成法の応用およびデータ蓄積と整備の一環として得られた結果を報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 供試材

供試材にはアルミニウム素線 (JISH2110: 0.08 mass%Si, 0.13 mass%Fe, 0.03 mass%Zn, Mn<0.01 mass%, Cu<0.01 mass%,  $\phi$ 4.0 mm, 以下Alと略記する) を使用した。その素線を200 mmの長さに切り取り、前処理 (10 mass%NaOH水溶液に343 Kで1分間浸漬→イオン交換水に常温で1分間浸漬→乾燥) を施して、アノードとカソードの両電極に使用した。リチウムの供給源として炭酸リチウム (99.0 mass%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 和光純薬工業株式会社) を用いた。試験溶液には硝酸 (60 mass%  $\text{HNO}_3$ , 関東化学株式会社), 硫酸 (96.0 mass%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 関東化学株式会社), 酢酸 (99.7 mass%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 和光純薬工業株式会社) を使用し、イオン交換水を用いて  $1 \text{ mol L}^{-1}$  に調整した。水溶液の量はすべて200 mLとした。

\*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)

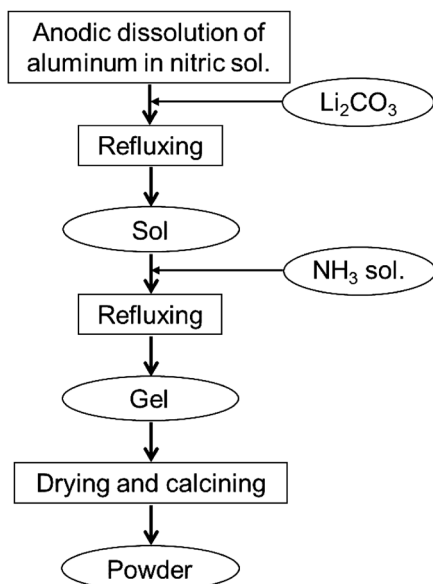


Fig. 1 Process flow chart of producing lithium aluminate.

pHの調整にアンモニア水 (28 mass% NH<sub>3</sub>, 和光純薬工業株式会社) を用いた。

## 2.2 作製手順

実験手順を Fig. 1 に示す。Al 電極の水溶液暴露面積を  $6.3 \times 10^{-4} \text{ m}^2$  として直流電源 (菊水電子工業株式会社製, 101 形 DC ボルテージ/カレントスタンダード) に接続し, 調整した硝酸水溶液, 硫酸水溶液, 酢酸水溶液中にて定電流 (1A) での電解を所定の時間行った。Al を溶解させた水溶液にモル比 (Li : Al) = (1 : 1) となるように秤量した炭酸リチウムを投入後, アンモニア水を水溶液がゲル化するまで滴下した。得られたゲルを恒温器にて 373 K で 86.4 ks 間乾燥させて固体粉末化し, 電気炉にて 773 K, 873 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K で 3.6 ks 間焼成した。

## 2.3 測定評価方法

焼成にて得られた粉末を, XRD (X-ray diffraction) 解析, 粒度分布測定, SEM (Scanning electron microscope) 観察により評価した。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), SEM 観察には走査型電子顕微鏡 (日本電子株式会社製, JSM-6060) を用いた。

## 3. 実験結果

### 3.1 アルミニウム電極の溶解速度

酸性水溶液の種類とアルミニウム電極の溶解速度の関係を調べた。具体的には,  $1 \text{ mol L}^{-1}$  に調整した酢酸, 硝酸, 硫酸水溶液中にてアルミニウムの定電流電解を行い, アノード側のアルミニウム電極を 3.6 ks ごとに取り出して溶解量を測定しプロットした。各水溶液で 3 回の繰り返し測定を行い, 得られた結果を Fig. 2 に示す。酢酸, および硫酸水溶液においてはほとんど溶解しなかった。硝酸水溶液において最も多く溶解し, 時間の経過と共に溶解量は直線的に増加した。溶解量  $W$  [g] と電解時間  $t$  [s] の関係は下式

$$W(1 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3) = 0.11 \times 10^{-3} t \quad (1)$$

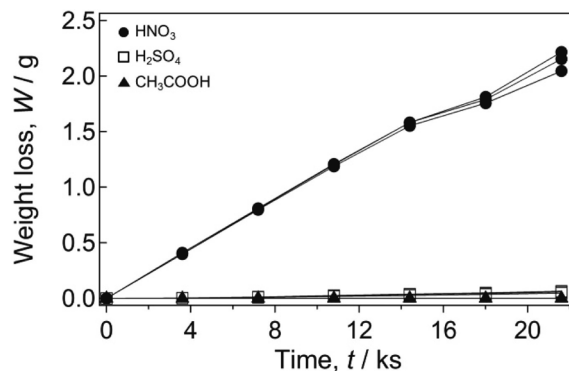


Fig. 2 Relationship between weight losses and electrolyzing time for aluminum electrode in  $1.0 \text{ mol L}^{-1}$  HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and CH<sub>3</sub>COOH solutions.

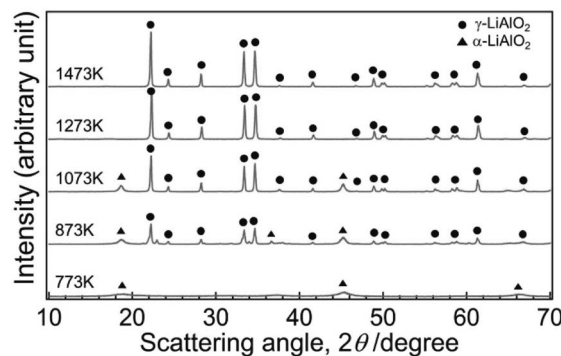


Fig. 3 XRD patterns of particles obtained by this synthesis followed by calcining at various temperatures.

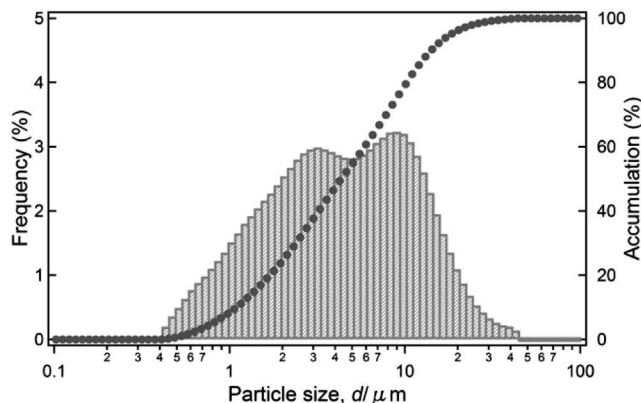


Fig. 4 Distribution in size of lithium aluminate particles obtained by the calcining at 1473 K.

$$W(1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4) = 0.42 \times 10^{-5} t \quad (2)$$

$$W(1 \text{ mol L}^{-1} \text{CH}_3\text{COOH}) = 0.10 \times 10^{-6} t \quad (3)$$

となった。以降の Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> との混合実験では Al が最も溶解した硝酸水溶液のみ使用した。

### 3.2 XRD 解析

焼成温度と結晶化の関係を調べるため, 作製したゲルを各温度 (773 K, 873 K, 1073 K, 1273 K, 1473 K) で 1 時間焼成して得られた粉末の XRD 解析を行った。それらの結果を Fig. 3 に示す。773 K で得られた粉末の X 線プロファイルより, 回折角  $2\theta = 19.0^\circ, 45.4^\circ, 66.2^\circ$  においてブロードピークが確認でき,

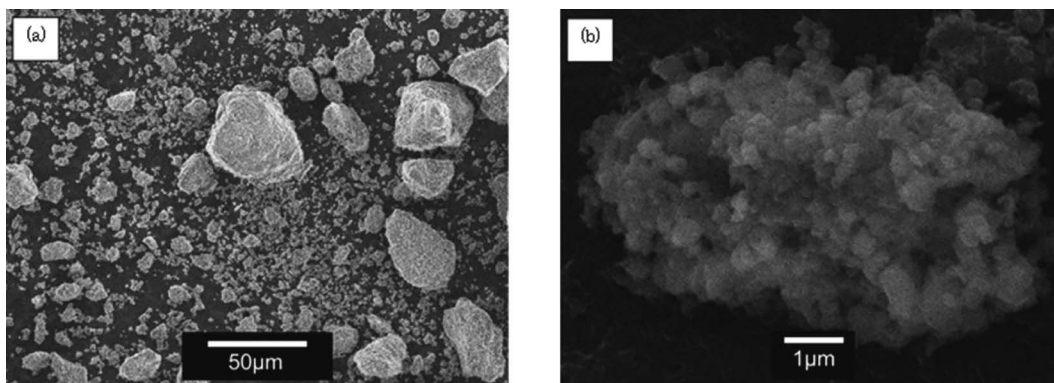


Fig. 5 SEM observation of lithium aluminate particles obtained by the calcining at 1473 K: (a)overviewed, (b)detailed.

$\alpha$ -LiAlO<sub>3</sub>と同定された。873 K, 1073 Kにおいては $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>のピークに加えて $2\theta=22.3^\circ, 28.3^\circ, 33.4^\circ, 34.8^\circ, 61.4^\circ$ に鋭いピークが現れ、それらは $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>と同定された。1273 K, 1473 Kでは $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>のピークは消失し、 $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>の存在のみ確認された。その格子定数は $a=5.1687\text{ \AA}, b=5.1687\text{ \AA}, c=6.2679\text{ \AA}, \alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ, \gamma=90.000^\circ$ であった。これらのことから、1273 K以上の焼成で $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>が作製できることがわかった。また、1473 Kの焼成にて得られた $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>のX線プロファイルがデータベースのピーク位置 ( $2\theta$ ) および相対強度と最も近い値を示したため、粒度分布とSEM観察にはこの粉末を使用した。

### 3.3 LiAlO<sub>2</sub>の粒度分布

1473 K焼成で得られたLiAlO<sub>2</sub>粉末をイオン交換水に投入し、超音波洗浄機にて攪拌後、粒度分析計にてLiAlO<sub>2</sub>の粒度分布を測定した。Fig. 4に得られた測定結果を示す。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。頻度分布より粉末の粒径は0.4~40  $\mu\text{m}$ の分布を示した。また、累積分布より粒径中央値は約4  $\mu\text{m}$ であることがわかった。

### 3.4 LiAlO<sub>2</sub>の粒子表面観察

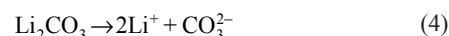
1473 K焼成で得られたLiAlO<sub>2</sub>粉末の粒子形状をSEMで観察した。Fig. 5(a)に全体写真を、Fig. 5(b)にその一部の拡大写真を示す。Fig. 5(a)およびFig. 5(b)から、粒子径が約40  $\mu\text{m}$ から1  $\mu\text{m}$ 以下の粒子が確認された。これはFig. 4に示した粒度分布結果と一致する。Fig. 5(b)から、1  $\mu\text{m}$ 以下の微粒子の凝集により数ミクロンの粒子が形成されていることがわかった。

## 4. 考 察

### 4.1 LiAlO<sub>2</sub>の作製方針

水溶液中にてAlとLiをイオン化させ、混合することで成分を均一化することを方針とした。金属Alの溶解手法として、自然腐食ではなく外部電源を用いることでAl電極にアノード反応を発生させた。これにより、反応促進触媒の塩化物イオンが不必要になり、合成後に行う塩化物除去工程 (洗浄工程) を省略することができた。また、今回のLiAlO<sub>2</sub>の作製においては、洗浄を行った場合Liイオンが系外に流れ出てしまい不純物としてAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生じる恐れがあったため、洗浄工程の省略が本LiAlO<sub>2</sub>合成法において純度が高いLiAlO<sub>2</sub>を得るための要諦だと考えられる。Liイオンの供給源としては反応性や人体への影響を考慮し、金属Liではな

く炭酸リチウムを採用した。Alが溶解した水溶液中に炭酸リチウムを投入すると、



のようにLiイオンと炭酸イオンに解離し、結果同一水溶液中にてAlとLiがイオン状態で共存したものと考えられる。また、XRDの結果より、得られた粉末はLiAlO<sub>2</sub>単体であったため、硝酸や炭酸、アンモニア、またはそれらを含んだ不純物は乾燥・焼成時の加熱によりガス化し、そのほとんどは系外に排出したものと考えられる。

### 4.2 酸性水溶液中におけるアルミニウム電極の反応

酸性水溶液中においてアルミニウム電極を用いて電解を行うと、アノード側でアルミニウムは溶解し、カソード側で水素ガスが発生した。この反応は例えば、下記の式(5)、式(6)のように表すことができる。

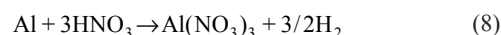


ここでファラデーの法則

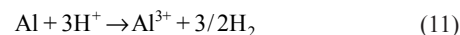
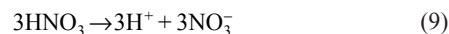
$$\frac{W}{M} = \frac{It}{zF} \quad (7)$$

ただし、 $W$ は質量 [g]、 $M$ はモル質量 [ $\text{g mol}^{-1}$ ]、 $I$ は電流 [A]、 $t$ は時間 [s]、 $z$ は電荷数 [-]、 $F$ はファラデー定数 ( $=96.5 \times 10^3 \text{ As mol}^{-1}$ )。

より、式(5)で示されるアルミニウム溶解量の推定値は、電流値が1Aのとき $0.093 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$ と算出される。3.1にて得られた実測値と比較すると、硝酸水溶液中における実験結果 ( $0.11 \times 10^{-3} \text{ g s}^{-1}$ ) が最も近い値を示した。硝酸水溶液中にてアルミニウムの溶解反応が進むと、水素ガスの発生とともに硝酸アルミニウムが腐食生成物として生成する<sup>13)</sup>。



水溶液中にて硝酸および硝酸アルミニウムが電離していることを考慮すると、式(11)のような有効イオン式が成立する。



すなわち、式(11)の式をアノード半反応とカソード半反応

に分けると、式(5)、式(6)のように表すことができる。今回のように電流を印加したとき、両電極にて上記反応がそれぞれ進み、陽極側のアルミニウムが溶解したものと考えられる。

一方、硫酸水溶液では、アルミニウムの溶解後に不働態皮膜生成が進み、それ以上の溶解反応を妨げたと考えられる<sup>13), 14)</sup>。また、酢酸水溶液中においては、アルミニウムが酢酸と反応して酢酸アルミニウムを生じるが、水溶液中のH<sub>2</sub>Oと反応して難溶性である塩基性酢酸アルミニウムが生成し、電極表面を覆うことによりアルミニウムと酢酸を遮断したと思われる<sup>13), 15)</sup>。そのため、硫酸水溶液および酢酸水溶液における電解では、わずかしか溶解が進まなかったものと考察できる。

## 5. 結 言

酸性水溶液中の電極溶解反応を用いてアルミン酸リチウムLiAlO<sub>2</sub>の合成を行った。金属アルミニウムを電極とし、硝酸水溶液中にて電解を行い、アルミニウムを溶解させた。炭酸リチウムを投入後、アンモニア水を加えてゲル化させ、乾燥・焼成を行った。XRD解析結果より、1273 K以上の焼成で得られた酸化物はアルミン酸リチウムと同定された。

## 参 考 文 献

1) 吉澤四朗編：燃料電池と電力貯蔵システム，講談社サイエン

- ティフィク，(1985)，58-76.
- 2) 電気学会燃料電池運転性調査専門委員会編：燃料電池発電，コロナ社，(2001)，51-73.
  - 3) 瀧澤幸一，萩原明房：日本化学会誌，**1** (2002)，97-102.
  - 4) 門側幸宏，福井寿雄，松田好晴：粉体および粉末冶金，**44** (1997)，1157-1161.
  - 5) 作花清夫：ゾル-ゲル法の科学，アグネ承風社，(1988)，104-114.
  - 6) S. Hirano, T. Hayashi and T. Kageyama: J. Am. Ceram. Soc., **70** (1987), 171-174.
  - 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)，391-393.
  - 9) 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.
  - 10) 佐々木大地，世利修美：粉体および粉末冶金，**60** (2013)，325-329.
  - 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) 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.
  - 13) 田中元治編：無機化学全集X-1-1アルミニウム，丸善，(1975)，160-172.
  - 14) 軽金属製品協会編：アルミニウム表面処理の理論と実務（第3版），(1994)，115-184.
  - 15) 世利修美，和田佳之：軽金属，**62** (2012)，327-330.