

水酸化ニッケルの熱分解過程

圓 堂 稔・土 井 章

The Thermal Decomposition Process of Nickel Hydroxide.

Minoru ENDOH · Akira DOI

The thermal decomposition of nickel hydroxide was investigated.

The decomposition of binary metal hydroxides of the brucite type is usually represented by the equation $M(OH)_2 = MO + H_2O$. The decomposition of nickel hydroxide followed this equation.

The effects of the kinetics of reactions, the type solid \rightarrow solid + gas, on the corresponding differential thermal analysis pattern were explored.

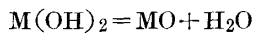
The activation energy of nickel hydroxide by differential thermal measurement was 59 Kcal/mole, and the reaction order was 0.9.

緒 言

$Ni(OH)_2$ の熱分解については脱水機構，構造変化，熱力学等の方面より従来多くの研究がなされている。

$Ni(OH)_2$ は CdI_2 型構造であり (D_{3d}^3 , $a=3.12$ $C=4.60$) 陰イオンが六方最密パッキングをなし，このすきまに陽イオンが一層おきにはいつている。したがって陰イオンどうしが相接する層間は弱い結合で著るしい開が見られる。また分解生成物 NiO は $NaCl$ 型構造 (O_h , $a=4.1946$) であり Ni^{2+} , O^{2-} とともに面心立方格子で一方の単位稜長の方向に $1/2$ だけ並進して，他の格子が重なった構造である。従って，1個のイオンのまわりの配位は，6個の反対電荷イオンが正八面体の各頂点の位置にある対称のよい配位となっている。

$Ni(OH)_2$ の熱分解過程は他のブルーサイト型の水酸化物と同様



の反応式に従って進行するものと思われる。

$Ni(OH)_2$ の DTA 曲線は，LÉ, Van My(1963)¹⁾, Ermolenko ら (1966)²⁾, Michael ら (1966)³⁾ により報告されているが，これらはすべて一定の加熱速度で行なっている。TG 曲線は Hazell ら (1966)⁴⁾ が，また IR に関しては Kober (1967)⁵⁾ が報告している。

なお， NiO の熱分解に関しては井本ら (1965)⁶⁾ が研究している。

$Ni(OH)_2$ の分解機構については今までに数多くの研究がなされているが，種々の加熱速度による DTA 曲線は報告されていない。

従って，本研究では各加熱速度による DTA 測定を行ない，これらの結果から $Ni(OH)_2$ の熱

分解における活性化エネルギー及び、反応次数を算出した。

2. 試料の調製および実験方法

2.1 試料調製法

使用した $\text{Ni}(\text{OH})_2$ は次の様にして調製した。

1N, NiNO_3 水溶液中へ, 1N, NaOH を徐々に滴加してゆき, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の沈殿を得た。(pH 4→11) 沈殿は Na^+ 反応を認めなくなるまで温水にて洗浄した (pH. 7)。

次に沈殿を再結晶法により精製するため3N, NH_4OH 溶液に溶解した後ろ別し, 砂浴上 (90°C) で8時間加熱し NH_3^+ を完全に追出しろ過した後, 80°C オープン中で8時間乾燥し, 100メッシュ以下の粉末として使用した。

調製試料の加熱による重量減は TG の結果 19.40% (理論値 19.41%) で $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の組成であった。

使用した試料の TG 及び X 線粉末回折線の結果を Fig. 1, Table. 1 に示した。

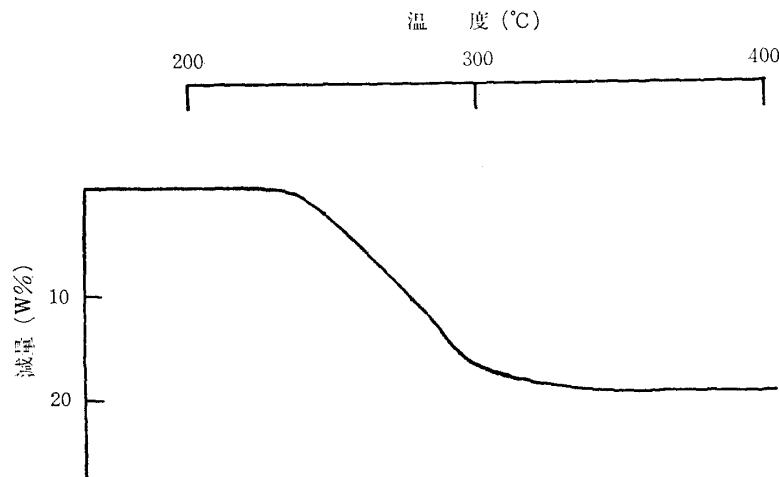


Fig. 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の TG 曲線 (加熱速度; $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Table. 1 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の X 線粉末回折線

d (\AA)	I/I°	h kl
4.60	100	001
2.70	16	100
2.33	49.2	101
1.757	30	102
1.564	10	110
1.480	7	111
1.335	<5	103
1.297	<5	201
1.168	<5	202

2.2 実験方法

使用した DTA 装置は, 理学電機製 No. 8002 で, DTA と同時に重量変化も測定できる様になっている。

示差熱起電力測定用標準物質としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 熱電対は白金-白金13%ロジウムを使用し, 試料ホルダーには常に 10mg 採取した。

DTA 測定では N_2 雰囲気下とし, N_2 ガスは $2\text{l}/\text{h}$ の流量とし DTA 装置に 20l のガスだめを接続し, 実験途中のガス圧の変動を防ぐようにした。

DTA の加熱速度は 5, 10, 15, $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 感度は

±50 μ V を使用した。

X線回折装置は理学電機製 Geigerflex D3F で、Goniometer, Geiger Counter tube, 電気回路部及び記録装置, 全入力電源電圧自記安定装置からなっている。対陰極は Cu(Ni-filter 使用), 出力 30 KV, 15 mA, Count Full Scale 200/sec, Time Constant 4 sec, Scanning Speed 1°/min, Chart Speed 1cm/min, Divergence Slit 1°, Scatter Slit 1°, Receiving Slit-0.4mm を使用した。

なお、赤外分光光度計は、日本分光工業の IRA-2 を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 加熱速度が Ni(OH)₂ の DTA 曲線に及ぼす影響
Ni(OH)₂ の加熱速度 5, 10, 15, 20°C/min における DTA 曲線を Fig. 2 に示した。

なお、Ni(OH)₂ の各加熱速度における DTA 曲線はまだ報告されていない。

加熱速度を変えると DTA 曲線のピーク位置がずれることは前から知られている。しかしこのずれを詳細に論ずるようになったのはごく最近のことである。

Murray ら (1955)⁷⁾ はカオリンと Wyoming ペントナイトで加熱速度とピーク温度の関係を調べている。また、この種の研究は Grim ら (1944)⁸⁾, Sewell (1953—1955)⁹⁾, Kissinger (1956)¹⁰⁾, Skinner (1957)¹¹⁾, Stross ら (1951)¹²⁾, Bayliss ら (1962)¹³⁾, Arens ら (1951)¹⁴⁾ が行なっている。

加熱速度を変えるとピーク面積がどう変るかは定量分析的に DTA を用いるさいきわめて重要な問題である。この事に関しては De Jong (1957)¹⁵⁾, Barrall ら (1962)¹⁶⁾ の報告がある。

Fig. 2 によれば加熱速度によってピーク面積が大きく変わるように見えるが、これには試料部の熱伝導率の変化も効いているためと思われる。

一般に加熱速度を大きくすると Fig. 2 にみられるようにピーク温度は高い方にずれ、(Table. 2 参照) ピーク面積も大きくなる傾向がある。

Speil ら (1945)¹⁷⁾ はピーク温度は熱の発生と吸収が等しくなったときに対応するとし、次式を報告している。

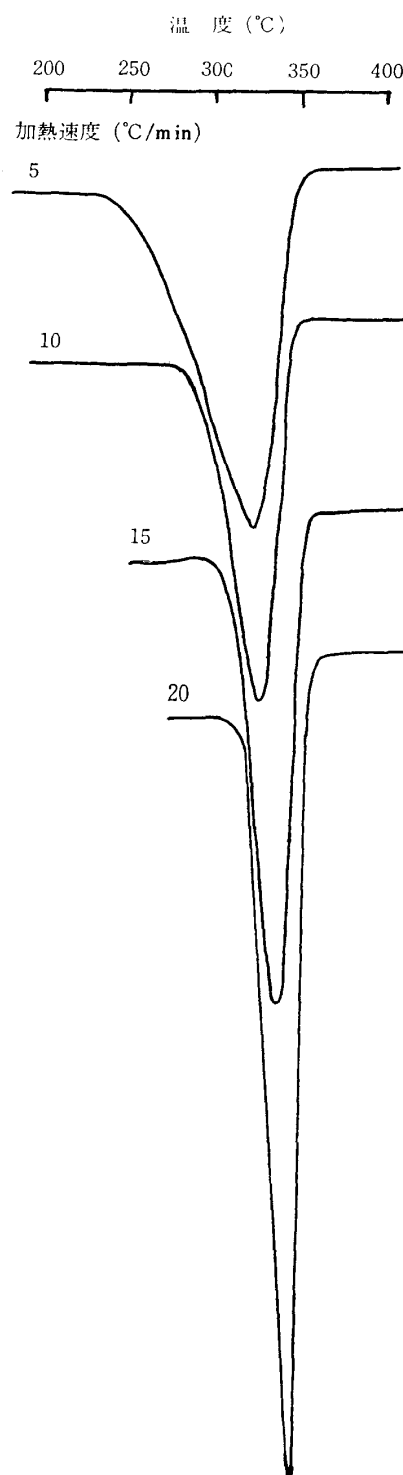


Fig. 2 各加熱速度における DTA 曲線

Table. 2 DTA による Ni(OH)₂ の活性化エネルギーの算出

Heating Rate (ϕ)	Peak Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Peak Height ($^{\circ}\text{C}$)	Tmax. ($^{\circ}\text{K}$)	$\frac{10^3}{\text{Tmax.}}$	$\ln \frac{\phi}{\text{T}^2 \text{max.}}$
5	304	2.6	573.4	1.744	$\bar{5}.182$
10	315	2.8	585.2	1.709	$\bar{5}.465$
15	321	3.5	590.5	1.693	$\bar{5}.634$
20	332	10.0	595.0	1.681	$\bar{5}.752$

$$\Delta \text{Tmax} = (\text{dH/dt})_{\text{max.}} \cdot \text{M/gh} \quad (1)$$

M: 試料採取量, ΔH ; 反応熱, g; 形状因子

h; 試料の熱伝導率 ΔT ; 示差温度

この式から大きい加熱速度では, 同じ時間内に反応する量が増すので, dH/dt が大となり, ΔTmax の値も大きくなる. Fig. 2 のピーク温度が加熱速度の増大と共に高温側に移行しているのもこのためと思われる.

加熱速度が分解温度に与える影響を Fig. 3 に示した.

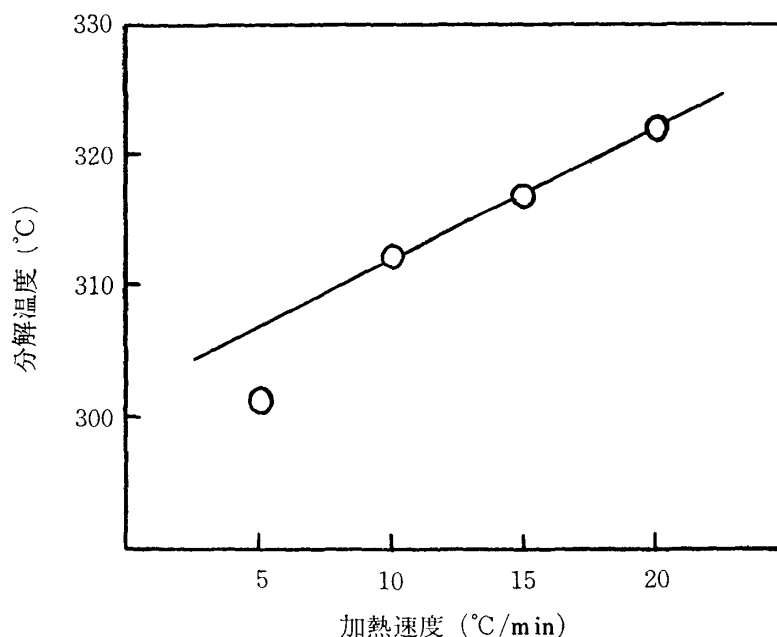


Fig. 3 各加熱速度における分解温度

T の変化は Fig. 3 にみられるように, 加熱速度に大きく影響されるが, これは T の測定を標準物質中にて行なっているからで, もし T を試料内で測ると加熱速度の変化に対する T の変化は小さくなるものと思われる.

なお, Ni(OH)₂ の分解温度は 280 $^{\circ}\text{C}$ となり, 文献値とよい一致を示した.

IR によって更に検討した結果, 3620~3650 cm^{-1} における水酸基特有のシャープな吸収は認められなかった. しかし, 3570 cm^{-1} においては吸着水のブロードな吸収が, また 1630 cm^{-1} にお

いては吸着水のシャープな吸収が認められた。

3. 2 Ni(OH)₂ の分解における活性化エネルギー

Ni(OH)₂ の分解反応は Solid→Solid+gas 型の反応であり、この型の脱水反応は次式で示される。

$$\frac{dx}{dt} = A(1-x)^n e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

n : 反応次数, A : 頻度因子, E : 活性化エネルギー
 dx/dt : 反応速度

Kissinger¹ (1956, 1957)¹⁸⁾ はピーク温度が加熱速度に依存し、その関数関係を調べると反応機構を決定できることを示している。

(2) 式中の指数 n の値はほとんどの場合、1 または分数で反応中一定である。

分解過程で温度を昇温すれば反応速度 dx/dt が最大値まで増加する。加熱速度を ϕ として (2) 式を微分すると、

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left(\frac{E\phi}{RT^2} - A_n(1-x)^{n-1} e^{-\frac{E}{RT}} \right) \quad (3)$$

反応速度が最大時の温度を T_{max} とすると

$$\frac{E\phi}{RT_m^2} = A_n(1-x)_m^{n-1} e^{-\frac{E}{RT_m}} \quad (4)$$

未反応物質の量 $(1-x)_m$ は DTA 曲線から求める事が出来ないから、Murray, White らの表現を用いて (4) 式を積分すると、

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(1-x)^{n-1}} - 1 \right] = \frac{AR^2}{E\phi} e^{-\frac{E}{RT}} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \quad (5)$$

(4), (5) 式より次式が得られる。

$$n(1-x)_m^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (6)$$

上式には加熱速度 ϕ が含まれていない。

$n(1-x)_m^{n-1}$ は ϕ には関係なくほとんど一定であ。従って (4) 式より

$$\frac{d(\ln \frac{\phi}{T_m^2})}{d(\frac{1}{T})} = -\frac{E}{R} \quad (7)$$

上式は反応次数には関係なく、従って種々の加熱速度における DTA 曲線から活性化エネルギー E を求めることができる。

従って本報告では (7) 式により活性化エネルギーを算出した.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ の加熱速度とピーク温度の関係を Table. 2 に示した. (1) 式によりピーク温度は加熱速度の増大と共に高温側に移行している.

$\ln \frac{\phi}{T_m^2}$ と $\frac{1}{T_m}$ のプロットを Fig. 4 に示した.

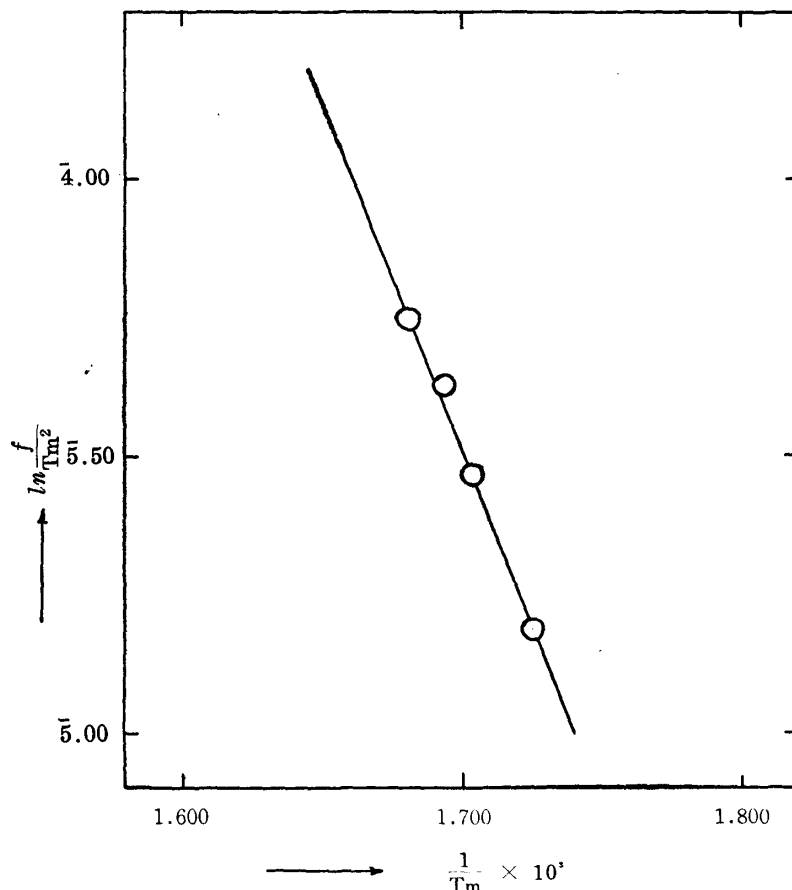


Fig. 4 $\frac{1}{T_m} \times 10^3$ と $\ln \frac{\phi}{T_m^2}$ との関係

Fig. 4 の直線の勾配を求めれば (7) 式よりそれが $-E/R$ になる.

この結果, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ の熱分解における活性化エネルギーは 59.5kcal/mole となった.

また Kissinger¹⁸⁾ が導びいている式より反応次数を求めた結果 0.91 となった.

Reference

- 1) LÉ VAN MY; N°97. Étude microcalorimétrique des hydrates de cuivre et de nickel, MÉMOIRES PRÉSENTÉS A LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE, 545 (1963)
- 2) N. F. Ermolenko, M. D. Efros, and L. I. Ivashko; Thermal decomposition of some metal oxychlorides; Zh. Neorgan. Khim. 11 (7) 1569 (1966)
- 3) Michael A. Aia; Hydrothermal Studies of the System $\text{NiO-H}_2\text{O}$, J. Electrochem. Soc. (113) 1043 (1966).

- 4) I. F. Hazell and R. J. Irving; The Thermal Decomposition of Iron (II), Cobalt (II), and Nickel (II) Hydroxides; *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theoret.*, (6) 66 (1966)
- 5) Frederick. P. Kober; Infrared Spectroscopic Investigation of Charged Nickel Hydroxide Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*; (114) 215 (1967)
- 6) 井本, 原納, 西; 酸化ニッケルの熱分解; *日本化学雑誌*, (7) 694 (1965)
- 7) Murray, P., and J. White, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, (54) 204 (1955)
- 8) Grim, R. E., and R. A. Rowland, *J. Am. Ceram. Soc.*, (27) 65 (1944)
- 9) Seweell, E. C., *Clay Minerals Bull.*, (2) 233 (1953—1955)
- 10) Kissinger, H. E., H. F. McMurdie, and B. S. Simpson, *J. Am. Ceram. Soc.*, 39, 168 (1956)
- 11) Skinner, K. G., "A Differential Thermal Analysis Apparatus for Temperatures up to 1575°C.," Naval Research Laboratory Report 4942, 1957 12 pp.
- 12) Stross, F. H., and S. T. Abrams, *J. Am. Chem. Soc.*, (73) 2825 (1951)
- 13) Bayliss, P., and S. St. J. Warne, *Am. Mineralogist*, (47) 775 (1962)
- 14) Arens, P. L., A Study of the Differential Thermal Analysis of Clays and Clay Minerals, *Excelsiors Foto-Ottset The Hague*, 1951.
- 15) de Jong, G. J., *J. Am. Ceram. Soc.*, (40), 42 (1957).
- 16) Barall, E. M., and L. B. Rogers, *Anal. Chem.*, (34) 1101 (1962)
- 17) Speil, S., L. H. Berkelhamer, J. A. Pask, and B. Davis, *U. S. Bur. Mines, Tech. Papers*, 664 (1945)
- 18) Kissinger H. E.; *Anal. Chem.* (29) 1709 (1957), *J. Res. Natl. Bur. Std.*, (57), 217 (1956)