

熱分解により生成した酸化物粉体の反応性 — 反応性に対する調製履歴の影響と 熱分析の応用について —

石井 忠雄*

Reactivity of Oxide-Powders formed by Thermal Decomposition.
— Influences of Preparation Histories on the Reactivity
and Application of Thermal Analysis —

Tadao Ishii

The reaction behaviors of oxide-powders, MgO, Al₂O₃, CaO, BaO, TiO₂, Fe₂O₃, UO₂ and V₂O₅, which were formed by thermal decomposition of salts or hydrates, were examined in the various reaction systems, and summarized in connection with the preparation histories of the powders.

In many cases, the reactivity of powders was greatly influenced by their heat treatment histories, and closely correlated with a phase-boundary reaction at the initial reaction step. For the search of the surface behaviors occurred at transition stage before the attainment of steady state of the reaction, the useful applications of thermal analysis were done as a non-isothermal technique which differs essentially from a conventional isothermal method.

1. はじめに

粉体の関与する反応系は、固体触媒反応を含め、工業的に広く用いられているが、しばしば予測し難い反応挙動を示し、困難な研究課題の一つになっている。これは粉体の反応性とその表面および内部構造と関連して多くの因子が複雑に関係しているためであり、粉体の調製履歴にも大きく影響されると同時に、雰囲気、混合条件、温度などの反応環境により著しく変化するため、特定の条件下の反応挙動から単純に説明できない場合が多い。

著者らはMgO, Al₂O₃, TiO₂, V₂O₅, Cr₂O₃, Fe₂O₃などの酸化物粉体が関与する種々の反応系の研究を行っているが、それらを整理して、粉体の反応性に対して従来あまり考慮されなかった反応初期過程における界面反応が重要な役割を演じているという観点から、粉体の反応性に対する一つの考え方を示し、さらに熱分析的研究手法がこれらの問題解決に有力であることを報告した¹⁾。

本総説は上述の趣旨に基づいて、著者らが実施してき

た研究結果から、種々の条件で各種塩類又は水和物などの熱分解により調製した金属酸化物粉体の反応性を、その調製履歴と関連してまとめたものである。酸化物粉体の調製に際して重要な熱分解反応については別の総説²⁾を参考にされたい。

2. 粉体の反応性測定に対する熱分析の応用

著者はすでに粉体の反応性に関する熱分析的研究をいくつかの報告でまとめた³⁻⁹⁾。

熱分析は、従来広く使用されている等温系における実験手法とは本質的に異なり、反応系の温度を調節されたプログラムに従って変化させながら、物質の物理的性質の変化の測定から反応過程を追跡する動的技法である。したがって、広範囲の温度領域にわたって刻々起きてくる反応系の変化をその反応状態下において直接的に観測できる特徴を有している。この技法を熱量、質量変化が大きい酸化、還元反応、および熱分解または熱分解を伴う反応系の研究に適用した場合、等温系の測定から得られる結果とは観点の異なる興味ある情報を得ることができ、さらに従来の等温系における速度論的研究と併用することにより多くの反応系の追跡が可能となる。

*北海道大学工学部応用化学科：札幌市北区北13条西8丁目 〒060

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University: Kita-ku, Sapporo, 060

3. 熱分解生成物の反応性

熱分解により生成した金属酸化物粉末の反応性は熱分解条件が大きく影響する。以下にいくつかの例を示して、等温系における実験と熱分析から得られた反応性と、調製履歴の関係を説明したい。

3.1 MgO

Fig.1は(a) $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, (b) $Mg(OH)_2$, (c) 塩基性 $MgCO_3$, (d) 市販 MgO と $MgCl_2$ の混合物, (e) 市販 MgO の5種類の試料をそれぞれ $\alpha-Al_2O_3$ と混合し、空気雰囲気中 $5^\circ C/min$ の速度で昇温しながら反応させ、 $MgAl_2O_4$ の生成率 α を測定した結果である¹⁰⁾。別に行なったDTA結果では、(a)は $550^\circ C$ 付近で MgO を生成し、 $MgCl_2$ も残存した。(b), (c) はそれぞれ $400, 480^\circ C$ 付近で MgO に分解した。市販 MgO の場合(e)は $950^\circ C$ でも殆ど反応しないが、 Mg 塩の場合(b, c)の反応率は $900^\circ C$ でそれぞれ9および3%であり(e)より大きい。これは Mg 塩の分解により生成した MgO の反応性が(e)より大きく、いわゆる発生期反応性を示すためと思われる。一方、 $MgCl_2$ が反応系に存在する場合(a)は $700 \sim 800^\circ C$ 付近より α が急激に増大し、市販 MgO (d) の場合もほぼ同一の傾向を示すことにより、単なる発生期 MgO の高反応性からのみでは説明がつかない。これらのことから、反応温度において存在する $MgCl_2$ による反応促進効果が生じたものと推論できる。また(a)を N_2 雰囲気中で測定すると、(f)に示すように $950^\circ C$ 付近で α は60%に収斂する。これは $MgCl_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow MgO + Cl_2$ の反応が抑えられ、生成 MgO 量が少ないためである。

$MgCl_2$ の促進作用機構を考察するために、モデル実験として MgO と Al_2O_3 のペレット間に $MgCl_2$ 粉末をはさ

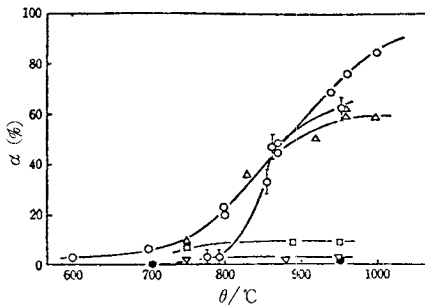


Fig. 1. Reactivity of MgO for Mg-salt + $\alpha-Al_2O_3 = MgAl_2O_4$ in air at $5^\circ C/min$ of heating rate.

- (a), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (○);
- (b), $Mg(OH)_2$ (□);
- (c), $MgCO_3$ (basic) (▽);
- (d), $MgO+MgCl_2$ (◻);
- (e), MgO (commercial) (●);
- (f), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (in N_2) (△)

み、 $800 \sim 960^\circ C$ で反応を行わせたとの結果、溶融状態にある $MgCl_2$ を媒体として MgO 粒子が Al_2O_3 ペレット内部に分散する現象が認められた。このことから $MgO-MgCl_2-Al_2O_3$ 系の反応の初期において MgO が溶融 $MgCl_2$ に溶解しコロイド状となり、多結晶体よりなる Al_2O_3 粒子の微細な一次粒子の表面に移動し迅速な表面反応が生じ、微細なクリスタットを単位として反応が進行するため、反応の大部分は速い界面反応により進行することが推論される。

Fig.2は $Mg(OH)_2$ と $MgCO_3$ (basic) をそれぞれ $400 \sim 900^\circ C$ の種々の温度で1時間焼成して得た MgO を $\alpha-Al_2O_3$ と $1000^\circ C$, 2時間反応した結果である¹¹⁾。またこの図には生成 MgO の保存方法の影響も示してある。 MgO の反応性の複雑さがよく示されている。 $Mg(OH)_2$ より生成した MgO の場合、その反応性の変化は部分的には結晶子径と関連させて説明できたが、これだけからは全体の挙動は理解できない。特に、 MgO の保存方法の影響と、 $900^\circ C$ で焼成して調製した試料の測定値の大きなばらつきは説明が困難である。一般に固相間反応において、反応初期の界面反応挙動が反応性に大きく影響する事実¹⁾から考えると、保存中の MgO 表面に吸着する水蒸気の $MgO-Al_2O_3$ 界面反応に対する作用を検討する必要がある。

3.2 Al_2O_3

Fig.3は $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ と $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ をそれぞれ $850^\circ C$, 2時間焼成して得た $\eta-Al_2O_3(S)$, $\eta-Al_2O_3$

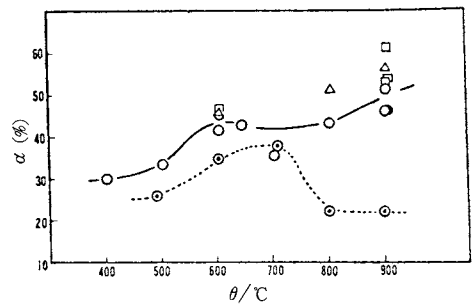


Fig. 2. Influence of calcining temperature (θ) and preserving method of MgO on the reaction, $MgO + \alpha-Al_2O_3 = MgAl_2O_4$, at $1000^\circ C$ for 2h in air.

Preparation history and preserving method of MgO ,

- calcining $Mg(OH)_2$;
- , in desiccator-silica gel
- , in desiccator-vacuum
- △, in air
- calcining $MgCO_3$ (basic);
- ⊙, in desiccator-silica gel

(N)と、 $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ を 500°C で焼成して得た ZnO の等モル混合物を種々の温度で反応させたときの ZnAl_2O_4 の生成速度である。これをJanderの速度式(1)で整理し k を算出した¹²⁾。

$$[1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = \frac{2k'Dt}{r_0^2} = kt \quad (1)$$

r_0 : 粒子の半径, D : 拡散係数,
 k : 速度定数, t : 時間

$\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の出発物質の相違により反応性が著しく変化することがわかる。 750°C における k は、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)系で 3.18×10^{-3} に対し $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N)系で $3.54 \times 10^{-6} \text{min}^{-1}$ であり、前者は後者の約90倍大きい。活性化エネルギーはそれぞれ205, 243 kJ/molであった。電子顕微鏡写真によると $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)は約5~6 nmの微細な粒子の集合した薄膜状形骸粒子であり、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N)は約50 nmの板状である。 D は生成スピネル層中の拡散種の拡散係数であり、今これを一定と仮定すれば、両アルミナ間の反応性の相違は r_0 と相関がある。しかしながら D が一定である根拠はこの場合にはない。事実、 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S)中には残存 SO_4^{2-} が432% (重量分率)存在し、これが D に影響することは十分に考えられる。残存 SO_4^{2-} と k の関係を得る目的で、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_4$ (S)を調製する際の焼成温度を変化させると、表面積も変化するため、これらの因子を独立的に変化させることが困難になる。反応性の研究の困難さの一例である。

Fig.4は ZnAl_2O_4 の生成反応に対する $\eta\text{-}$, $r\text{-}$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反応性を比較したものである¹³⁾。これらのデータはJanderの速度式(1)で整理でき、活性化エネルギーはそれぞれ138, 197, 473 kJ/molであった。 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ はパイアライト($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)を先ず 250°C , 6時間加熱し、その後 500°C , 8時間加熱して得た。 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$

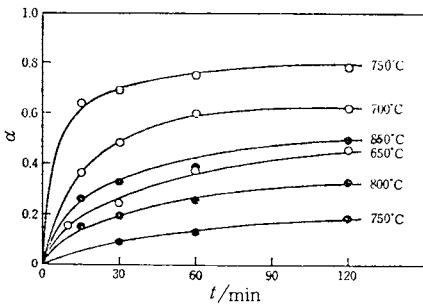


Fig. 3. Reaction rate for $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$ in air.
○, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (S) ●, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (N)

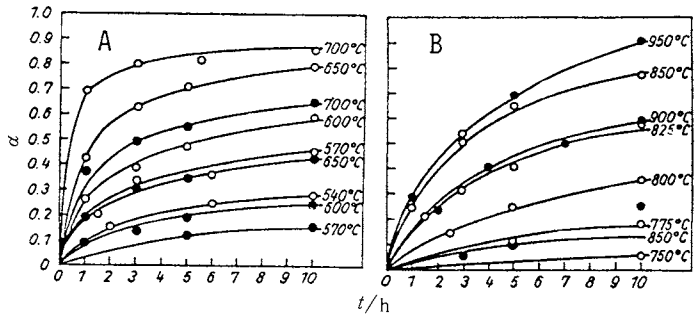


Fig. 4. Reaction rate for $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnAl}_2\text{O}_4$.

- A { ○, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ in air
●, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ in air
B { ○, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in air
●, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ in vacuum

はパイアライトから水熱合成により得たペーマイト($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)を同じ条件で焼成して得た。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ はこのペーマイトを 1300°C , 2時間加熱して得た。反応性は著しく異なり、 $\eta > r > \alpha$ であることがわかる。

$\eta\text{-}$, $r\text{-}$ の結晶径はそれぞれ6.5, 7.5 nmであり、又粒径は100~150, 70~100 nmでほぼ等しく、これらから大きな反応性の差は説明し難い。一方表面積は221, 67 m^2/g であり差は粒径より著しい。これはパイアライトとペーマイト¹⁴⁾の脱水機構が異なり、生成物の多孔性の差によるものと考えられる。これらのことから $\eta\text{-}$, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反応性に影響する因子の一つとして多孔性に起因する表面積が考えられる。

Branson¹⁵⁾は Zn^{2+} は生成スピネル層中を拡散し、 O_2 分子はガス相中を移動する機構を提案しているが、Fig.4に示したように、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で反応性が真空中で著しく低下する著者の結果から、この機構が妥当とすると、アルミナの多孔性と関連して、アルミナ表面への酸素の拡散過程が反応性に影響しているように考えられる。

一方、各反応系から生成したスピネルの格子定数を測定すると、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系では 800°C 以上の温度で生成したスピネルは0.809 nmで完全スピネルの値の0.8088 nmと一致する。しかしながら、 $\eta\text{-}$, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系で 700°C 以下で生成するスピネルはこれより小さい値を示し、試料のアルミナの構造特性が生成物に残されていることが推察できる。これらの結果は使用したアルミナの不完全構造に起因する生成スピネルの構造の不完全さが、 Zn^{2+} の拡散に対する影響も無視できないことを示している。

Fig.5は各種のアルミナ水和物を熱分解して得た種々の遷移アルミナ(-300メッシュ)と活性炭(重量比2:1)の混合試料の塩素流通雰囲気(30 cm^3/min)におけるDTA曲線である¹⁶⁾。発熱ピークはアルミナの塩素化反応に対応し、実験終了後の塩素化率はすべて90%以上であっ

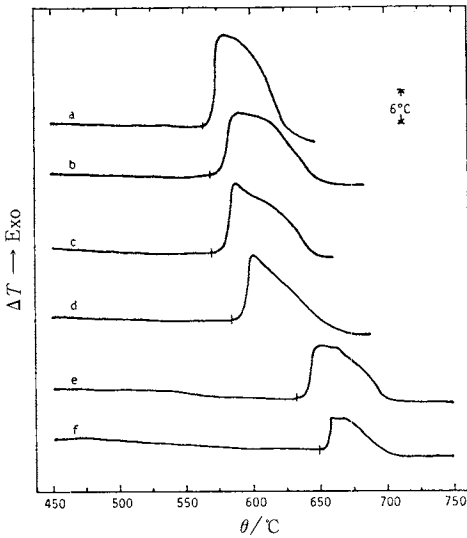


Fig. 5. DTA curves for $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{C}$ (2:1) in Cl_2 flow ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) at $5^\circ\text{C}/\text{min}$.
 a, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$; b, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$;
 c, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (partly $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$);
 d, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (partly $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$);
 e, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; f, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

た。各曲線に対する遷移アルミナの調製条件と物性を Table 1 に示す。発熱ピークの温度から $\eta\text{-}$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の反応性は $\gamma\text{-}$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ より大きく、また比表面積も大きい。しかしながら、 $\eta\text{-}$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 間の比表面積の差に対応するピーク温度差が認められない。したがって遷移アルミナの反応性に対し、それらの構造依存性も考慮する必要がある。

3.3 CaO

Fig. 6 (A) は、 $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$ 系 (1:1) の N_2 流通雰囲気、昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った DTA 実験の結果である¹⁷⁾。アナターゼは市販品を、ルチルはこのアナターゼを 1200°C 、1 時間空気中で焼成して得た。試料はすべて 325 mesh 以下にして用いた。 CaCO_3 単独 (a) と TiO_2 の存在する係 (b, c) の曲線の間に明らかな相違が認められない。曲線の矢印の試料を X 線分析すると、吸熱ピークでは CaCO_3 の分解生成物である CaO が検出され、曲線 b,

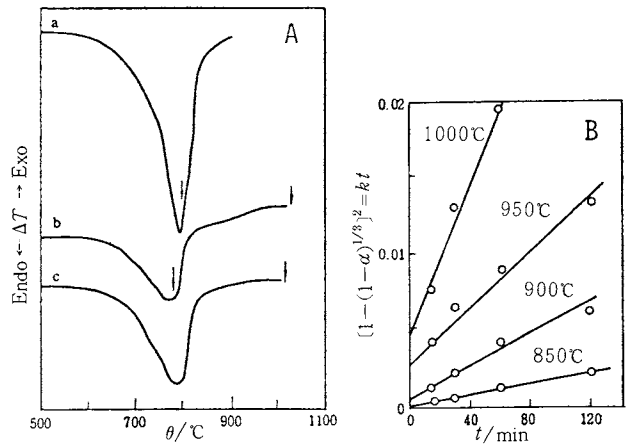


Fig. 6. (A): DTA curves in N_2 flow for
 a, CaCO_3
 b, $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (anatase)
 c, $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (rutile)

(B): Jander's plots for $\text{CaCO}_3 + \text{TiO}_2$ (anatase) system.

c では吸熱が終了した後の温度域で CaTiO_3 の生成が認められた。したがって反応は次のように進行するものと考えられる。

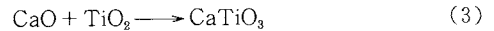
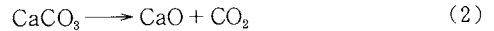


Fig. 6 (B) はこの反応の等温系の実験結果を拡散機構に基づく Jander の式 (1) で整理したものである¹⁷⁾。直線は原点に向わず縦軸を正の位置で切っている。このことから、反応 (3) の初期過程において CaO と TiO_2 の界面で速い反応が生じ、以降界面に生成した CaTiO_3 の生成層中を反応物質が拡散する過程に移行したものと考えられる。この反応系では TiO_2 の結晶型の影響が現われていない。さらに別に行った市販 CaO と TiO_2 の反応の DTA 結果と比較して、 $\text{CaCO}_3\text{-TiO}_2$ 系における CaO の反応性が若干高く、いわゆる CaO の発生期反応性の特徴が認められた。

Fig. 7 (A) は CaCO_3 の代わりに CaSO_4 を用いて同様の条件で測定した DTA 曲線である。曲線 a は CaSO_4 単独系であり、 1100°C 付近で分解が開始し、続いて大きな

Table 1. Transition aluminas prepared by the calcination of various hydrated aluminas.

Specimen no.	Starting material	Calcination conditions		Transition aluminas identified	Specific surface area $S/\text{m}^2\text{g}^{-1}$
		$\theta/^\circ\text{C}$	t/h		
a	Bayerite	600	3	η	180
b	Bayerite	900	3	θ	95
c	Gibbsite	600	3	$\gamma > \eta$	158
d	Gibbsite	900	3	$\theta > \delta$	86
e	Boehmite	600	3	γ	40
f	Boehmite	900	3	δ	27

吸熱が生じる。1220℃の吸熱ピークはCaSO₄の転移に対応する。曲線bはCaSO₄-TiO₂(アナターゼ)系であり、曲線aより低温の880℃で吸熱が開始し、つづいてCaSO₄の分解とCaTiO₃の生成に対応する吸熱ピークが1070, 1190℃の2段階に分れて現われている。曲線cはCaSO₄-TiO₂(ルチル)系であり同様に反応が2段階(1100℃, 1280℃)に分れて進行している。1215℃のピークはCaSO₄の転移に対応する。さらにこれらの実験

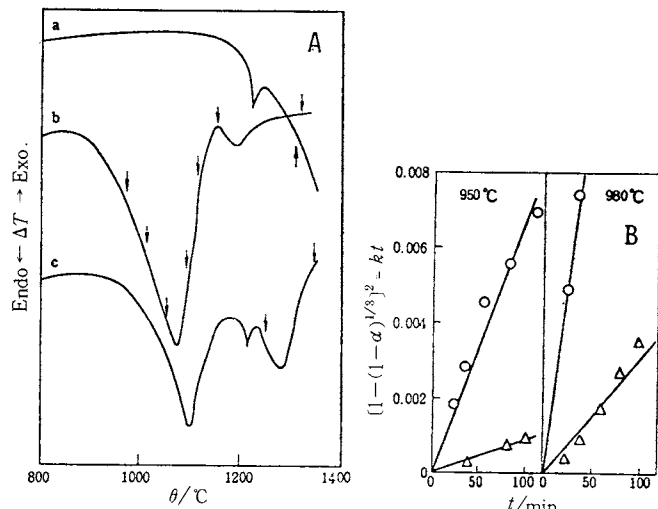


Fig. 7. (A): DTA curves in N₂ flow for
a, CaSO₄
b, CaSO₄ + TiO₂ (anatase)
c, CaSO₄ + TiO₂ (rutile)
(B): Jander's plots for
CaSO₄ - TiO₂ systems in static N₂
by isothermal TG.
○, anatase; △, rutile

範囲内ではCaSO₄の分解によるCaOはX線分析からは検出できなかった。これらのことから、反応はCaSO₄の分解温度より低い温度領域で進行する第1段の迅速な反応と、つづいて第1段の反応で生成したCaTiO₃層中の拡散に基づく第2段の反応が進行することが推論される。またこれらのピークがアナターゼ系ではルチル系より低温に現われ、また前者の第1段ピークが後者より大きく、前者の反応性の高いことがわかる。

CaSO₄の分解に対するTiO₂の促進作用を伴った第1段のCaTiO₃生成反応(CaOの生成は認められない)に対し、CaSO₄とTiO₂が共存する中間生成物(TiO₂·CaO·SO₃)を経過する反応(4)、(5)を仮定して反応性を考察した。
CaSO₄ + TiO₂ ⇌ (TiO₂·CaO·SO₃) (4)



Fig.7 (B)はこの第1段反応温度域の950, 980℃におけるN₂静止雰囲気(20 kPa)における等温TGの結果をJanderの速度式で整理したものである¹⁸⁾。直線はFig.6 (B)と異なり原点に向い、(5)式に対応する重量減少反応は始めから拡散律速で進行することを示している。さらにFig.7 (A)の曲線は雰囲気を変化させると著しく変化するので(5)式が律速段階と考えると、第1段反応で

はSO₃が粒子内より外部に拡散する過程がDTA曲線に示されていることになる。しかしながら現在のところ仮定した中間生成物(TiO₂·CaO·SO₃)と考えられる物質は室温でのX線分析では確認されていないため、(4)式のように可逆反応で示してある。

TiO₂の代りに、Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, Cr₂O₃, MnO₂などの酸化物を用いた場合も同様な結果が得られたが、MgO, CaO, ZnO, Co₃O₄, NiO, CuOなどの場合はCaSO₄単独系のDTA曲線とほぼ同一の曲線となりCaSO₄の分解促進作用は認められなかった¹⁷⁾。

3.4 BaO

前項と同様の方法によりBaSO₄-TiO₂, BaCO₃-TiO₂系(1:1)反応におけるBaOの反応性を検討した¹⁹⁾。

Fig.8 (A)はBaSO₄単独およびBaSO₄-TiO₂系のN₂流通系でのDTA曲線である。曲線aはBaSO₄単独の場合であり、1170℃の吸熱ピークは転移に対応する。1400℃まで加熱してもSO₃の発生は微量であり、分解

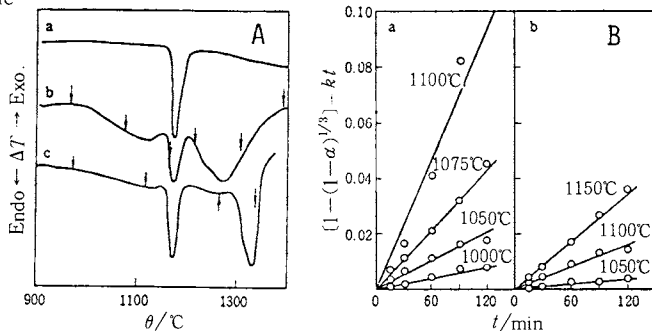
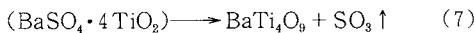
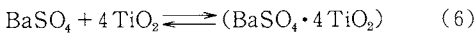


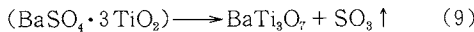
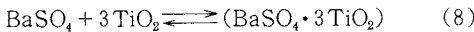
Fig. 8. (A): DTA curves in N₂ flow for
a, BaSO₄
b, BaSO₄ + TiO₂ (anatase)
c, BaSO₄ + TiO₂ (rutile)
(B): Jander's plots for
BaSO₄ + TiO₂ systems in N₂ flow
by analysing SO₃ evolved.
a, anatase
b, rutile

率は0.1%以下であった。曲線bはBaSO₄-TiO₂(アナターゼ)系の結果である。CaSO₄系と同様にBaSO₄の分解温度より低温域で反応が開始し、1000℃付近よりのゆるやかな吸熱と、1260℃付近の大きな吸熱が現われている。1170℃の吸熱はBaSO₄の転移ピークである。これから1000~1200℃における第1段反応と、1200℃以上での第2段反応が起っていることがわかる。曲線cはBaSO₄-TiO₂(ルチル)系の結果である。曲線bと同傾向を示すが、第1段ピークは浅く、第2段ピークは高温側にずれ、ルチルの反応性の低いことを示している。曲線b, cの矢印の試料のX線分析によるとDTA実験終了温度ではいずれもBaTiO₃になっていたが、第1段ではアナターゼ系でBaTi₄O₉が、ルチル系でBaTi₃O₇の生成と、それぞれBaSO₄の分解が認められた。この場合もBaOの存在は認められなかった。これらのことから次のような初期反応過程が考えられる。

アナターゼ系

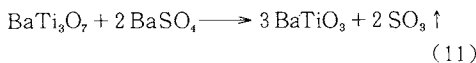
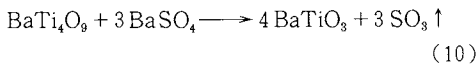


ルチル系



この系ではTiO₂の結晶型の相違により、中間生成物それ自体の組成まで影響されることになる。

Fig. 8 (B)は上記の反応の第1段温度領域で行ったN₂流通系の等温実験結果をJanderプロットしたものである。反応率は流出するSO₃の化学分析より算出したBaSO₄の分解率である。前項のCaSO₄系と同様の考察により、この結果は(7), (9)式のSO₃の拡散過程を示すことになる。さらに各反応時間における試料のX線分析では、第1段反応温度域でも、反応時間の長い場合は第2段反応(10), (11)がそれぞれ同時に進行している結果が得られた。



3.5 TiO₂

TiCl₄, Ti(SO₄)₂を加水分解して生じるTiO₂水和物を空气中で熱分解して得た調製履歴の異なるTiO₂の反応性を、CaSO₄-TiO₂系の初期反応過程において検討した¹⁸⁾。表2に使用した5種のTiO₂試料の調製条件お

Table 2. TiO₂ samples.

Preparation methods		Physical properties			
No.	Starting materials	Calcining θ/°C	t/h	Anatase contents wt%	BET surface S/m ² g ⁻¹
1	Commercial anatase	700	2	100	10.9
2	Commercial rutile	700	1	0	13.4
3	Hydrolyzed TiCl ₄	900	2	0	1.4
4	Hydrolyzed TiCl ₄ with (NH ₄) ₂ SO ₄	700	2	100	18.0
5	Hydrolyzed Ti(SO ₄) ₂	700	2	62.7	14.6

よび物性を示す。粉体はすべて325メッシュ以下にそろえた。Fig. 7 (B)と同様の方法で等温TGによりCaSO₄の分解速度を950, 980℃で測定した。結果はすべてJanderの式で整理され、直線は原点に向うことがわかった。Fig. 9は得られた反応速度定数と各出発物質のアナターゼ→ルチル転移温度をプロットしたものである。初期反応過程(4), (5)における反応性が、TiO₂の結晶型と関連して考察できる。すなわち、高温度領域までアナターゼ型で安定に存在するTiO₂が反応性が高いことを示している。一方、TiO₂の比表面積と速度定数との間には相関が見られず、この場合表面積は反応性に対する重要な因子ではない。

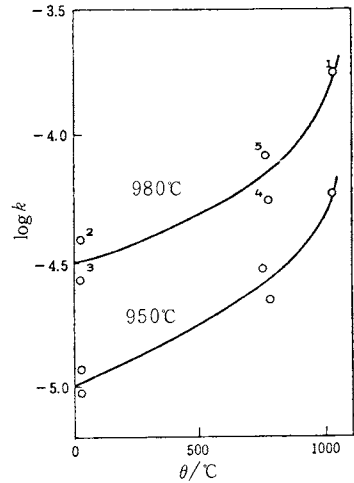
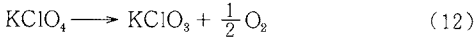


Fig. 9. Transition temperature of TiO₂ to rutile vs. reaction rate constants for TiO₂ + CaSO₄ system.

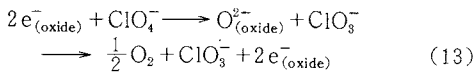
3.6 Fe₂O₃

KClO₄に対しCr₂O₃, Fe₂O₃, CuOなどの遷移金属酸化物を添加すると、その熱分解は促進され、KClO₄の融解以前の固相で熱分解が開始する現象が知られている。この金属酸化物の触媒的作用に対する従来の機構を拡張して、著者らは酸化物による次のような電子移動と酸素

引抜き機構により説明した²⁰⁾。



n型半導体酸化物の場合



p型半導体酸化物の場合

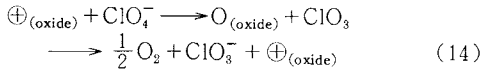


Fig. 10はFe(OH)(CH₃COO)₂, FeSO₄·7H₂O, Fe₂(SO₄)₃·xH₂Oの3種の鉄塩を、空气中でそれぞれ異なった焼成温度で加熱して調製したα-Fe₂O₃(それぞれα-Fe₂O₃(A), α-Fe₂O₃(S₁), α-Fe₂O₃(S₂)とする)の反応性を、KClO₄の熱分解に対する触媒活性より比較した結果である³¹⁾。試料はすべて200メッシュ以下にし、KClO₄:α-Fe₂O₃=1:1(重量比)に混合した。反応性の指針として用いたKClO₄の分解開始温度は、混合試料のDTA曲線の分解に伴う発熱開始温度(T_i)を用いた。T_iは出発鉄塩の種類に依存せず、α-Fe₂O₃の調製温度にほぼ比例して増大し、低温で調製したα-Fe₂O₃の反応性の大きいことを示している。

一般にα-Fe₂O₃はn-型半導体酸化物として分類され、過剰に存在するFe²⁺が電子供与体となる。α-Fe₂O₃中のFe²⁺の濃度はその調製温度により変化する。Fe(OH)(CH₃COO)₂などの塩から低温で調製された場合は、結

晶性は低く、低いイオン化エネルギーをもつ高濃度のFe²⁺を有することが考えられる。したがってこれらのFe²⁺は低温で電子を放出し、その結果として(13)式のKClO₄の分解を促進すると解釈できる。

Fig. 11はFeC₂O₄·2H₂OおよびFe(OH)₃を種々の温度で空气中で熱分解して調製したα-Fe₂O₃(それぞれα-Fe₂O₃(O), α-Fe₂O₃(H)とする)の調製温度と、水素による還元開始温度T_iとの関係である³²⁾。T_iは昇温速度4.5°C/min, 雰囲気:P_{H₂}+P_{N₂}=6.7kPa+13.3kPaで行ったTG曲線において減量が開始する温度である。一般に、低温で調製したα-Fe₂O₃はT_iが低く、還元反応はFe₂O₃→Fe₃O₄→Feの2段階で進行し、調製温度の高いα-Fe₂O₃のT_iは高く、反応はFe₂O₃→Fe₃O₄と、Fe₃O₄→Feの二つの反応が同時に進行する結果が得られた。またFig. 11は700°Cの温度付近でT_iが一度減少する傾向を示している。これはα-Fe₂O₃のCurie温度およびTammann温度が700°C付近にあることから、α-Fe₂O₃のHedvall効果によるものと思われる。さらに、窒素雰囲気中で調製したα-Fe₂O₃のT_iは、空気、酸素中で調製したα-Fe₂O₃より低い値を示した。また、低温調製のα-Fe₂O₃は結晶子径が減少し、表面積は増大し、結晶格子の乱れが大きく欠陥構造であることが認められた。α-Fe₂O₃の初期反応過程を(15)、(16)式のように考えれば、T_iはH₂の吸着能と、酸化物イオンの

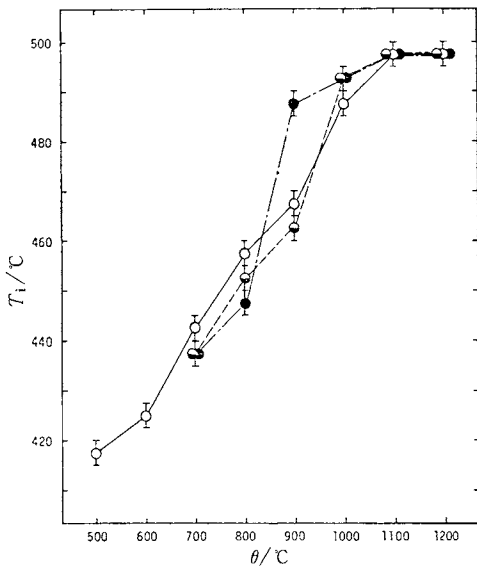


Fig. 10. Relation between initial decomposition temperature (T_i) of KClO_4 and preparation temperature (θ) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
○, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (A); ●, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (S₁); ●, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (S₂)

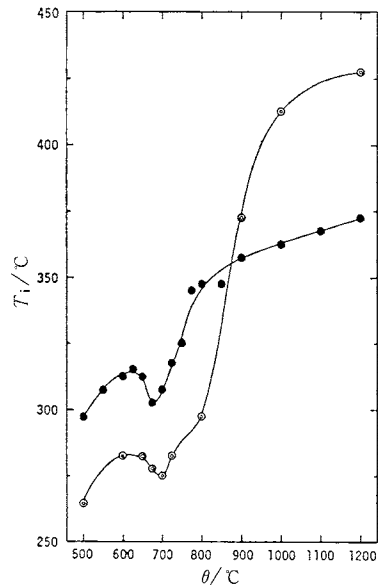
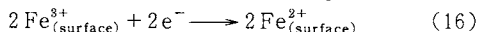


Fig. 11. Relation between initial hydrogen reduction temperature (T_i) and preparation temperature (θ) of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.
●, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (O); ○, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (H)

活性に依存することになり、低温調製の酸化物イオンが高い活性をもつことから反応(15)の促進により低い T_i を示すものと考えられる。



一方、窒素中で調製した α - Fe_2O_3 は酸素欠陥が大きくその結果として T_i が低下すると説明できる。

3.7 UO_2

異なったウランウム塩類を熱分解して得た UO_3 をさらに水素還元して調製した、調製履歴の異なる種々の UO_2 の酸化反応性を検討した²³⁾。まず UO_3 を得るために、 $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (UNH)、 $UO_2(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (UAH)、 $(NH_4)_2U_2O_7$ (ADU)の三種のウランウム塩を空気流通雰囲気(100 cm³/min)で熱分解した。この UO_3 を $P_{H_2} + P_{N_2} = 13.3$ kPa + 6.7 kPaの雰囲気、5°C/minの昇温速度の条件によるTG装置で800°Cまで加熱し、各種の UO_2 を調製した。出発塩、熱分解条件、 UO_2 の組成などをTable 3に示す。

これらの UO_2 の酸化反応性をTG, DSCにより検討した。TGは $P_{O_2} = 20$ kPa, 5°C/minで行い、DSCは空気雰囲気, 10°C/minで行った。TG実験に対しては、 UO_2 試料の調製のため800°Cまで水素雰囲気中で処理したものを、そのままTG装置内で室温まで冷却し、3時間排気した後、酸素を導入して UO_2 の酸化のTG測定を開始した。結果の一例をFig.12に示す。TG, DSC両曲線とも酸化反応は2段階に進行し、第1段階は $UO_2 \rightarrow U_3O_7$ 、第2段階は $U_3O_7 \rightarrow U_3O_8$ に対応したが、その挙動は UO_2 の調製履歴により著しく変化した。Table 3にはDSCのピーク温度を示してあるが、第2段階ピークは試料により二つに分離する場合が見られる。TG曲線はDSC曲線によく対応して得られたが、これらの複雑な挙動は試料 UO_2 の組成、結晶子径などと関連づけられなかった。試料の表面積、その他の因子が影響しているものと思われる。

るが現在のところ明らかになっていない。

ただし興味あることは、TG装置による酸化実験の開始時における酸素導入に際して、 UO_2 が室温において酸素を吸収し、O/Uの値が急上昇することである。この酸素吸収量をTable 3に $\Delta(O/U)$ で示してある。Fig.13に $\Delta(O/U)$ の最も大きい場合を示してあり、 $\Delta(O/U) = 0.445$ に達し、その試料をX線回折すると U_3O_7 が生成し、一部は U_3O_8 まで酸化が進行した。この $\Delta(O/U)$ の大きさは試料の UO_2 の構造の欠陥の尺度と考えられ、出発塩の種類により異なり、同一塩では熱分解に際して温度が高く、時間の長い程大きくなる傾向が認められた。Fig. 13の試料の酸化のTG実験終了後、再び水素還元し、又同一の方法で酸化させると $\Delta(O/U)$ は減少し、TG曲線は明らかに2段階で酸化が進行する結果が得られている。他の試料の場合も同様な傾向を示した。

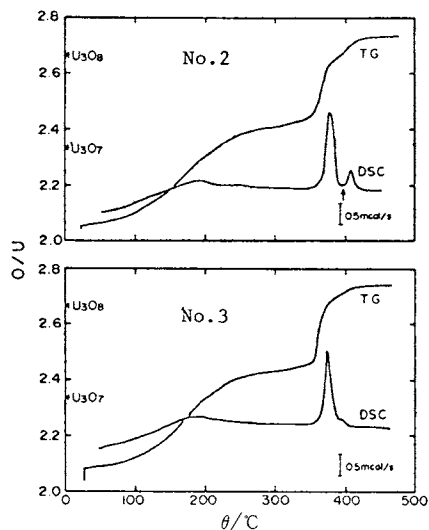


Fig. 12. TG and DSC curves of oxidation of UO_2 (2) and UO_2 (3).

Table 3. Decomposition conditions of uranium salts for the preparation of UO_3 , and the results of oxidation of UO_2 .

Preparation of UO_3		Oxidation of UO_2^b				
No.	Salt	Decomposition $\theta/^\circ C$	t/h	Composition of UO_2	DSC peaks ($\theta/^\circ C$) 1st 2nd	$\Delta(O/U)$
1	UNH	500	8	$UO_{2.030}$	183 378	0.038
2	UNH	500	9	$UO_{2.055}$	192 378, 408	0.011
3	UNH	525	4	$UO_{2.041}$	188 374	0.042
4	UNH	625	0 ^a	$UO_{2.049}$	194 364, 385	0.035
5	UAH	450	5	$UO_{2.044}$	210 393	0.025
6	ADU	505	1	$UO_{2.039}$		0.445
7	CU			$UO_{2.007}$	221 363	0.010

^a, Heating rate of 10°C/min

^b, UO_2 was prepared by heating UO_3 up to 800°C at 5°C/min in $P_{H_2} = 13.3$ kPa.

CU = commercial UO_2

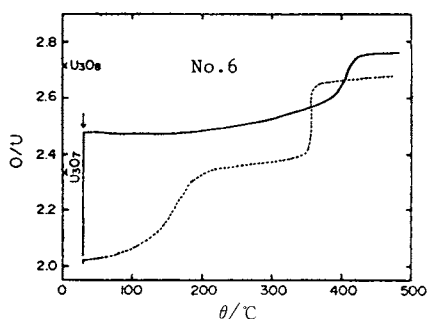


Fig. 13. TG curves of oxidation of UO_2 (6).

——, First oxidation
 - - - -, Second oxidation

3.8 V_2O_5

Fig. 14 は NH_4VO_3 を出発物質として、種々の条件で熱分解して得た 6 種の調製履歴の異なる V_2O_5 の $\alpha-Fe_2O_3$ との固相反応性と、 V_2O_5 の結晶子の格子ひずみの関係の一例を示す。両者の相関が認められる。

V_2O_5 は次のように調製した。 V_1, V_2 は NH_4VO_3 を空気流通雰囲気ですれぞれ 450, 550°C, 1 時間加熱し、 V_3 は V_1 をさらに 600°C, 10 時間加熱して得た。 V_4, V_5, V_6 は NH_4VO_3 を HNO_3, HCl, NH_4OH の溶液を用いて加水分解し、得られた物質を 450°C, 1 時間焼成した。これらの V_2O_5 の粒径はほぼ等しく 400~500 nm であった。 $\alpha-Fe_2O_3$ (-325 mesh) との固相反応は、 V_2O_5 と 1:1 の混合物を種々の温度で等温加熱して行い、 $FeVO_4$ の生成率を求めた。データは Jander の式により整理された。これより算出した速度定数 k を反応性の尺度としてある。この反応系の拡散成分は拡散対の実験から V_2O_5 であることが確かめられた。 V_2O_5 の X 軸方向の格子ひずみ η_x は、X 線回折により得た回折ピークの半値幅を用い、Hall の方法により算出した。

Jander の速度定数 k は (17) 式のように表わせる。

$$k = 2Dc/r_0^2 \quad (17)$$

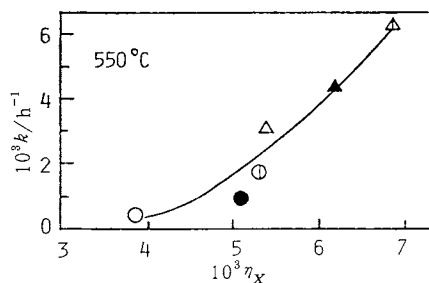


Fig. 14. Reaction rate constant (k) vs. lattice strain of V_2O_5 (η_x).

○, V_1 ; ●, V_2 ; ○, V_3 ;
 △, V_4 ; ▲, V_5 ; △, V_6

c は生成物層 $FeVO_4$ と V_2O_5 の界面における拡散種の濃度である。各 V_2O_5 試料に対する生成 $FeVO_4$ の格子面間隔は同じ値を示したので、 k の変化は D に依存しないことが推察された。 r_0 も一定であるから、 k の変化は c に依存することになる。 c は η_x に依存すると考えると、反応性の相違を説明できる。

しかしながら、高温域では Jander プロットの直線は原点に向わず Fig. 6 (B) の傾向を示した。したがって初期界面反応に対する c の影響も考慮する必要がある。

4. おわりに

熱分解により生成した酸化物粉体の反応性を、種々の反応系における挙動から、特にその調製履歴との関連において著者らの結果をとりまとめた。粉体はその熱処理履歴にもよって、反応性に影響する多くの因子が複雑に変化するため、特定の反応条件における結果から簡単に反応性を論ぜられない。粉体の反応性が、個々の試料に対し、異なる反応系ごとに、それぞれ本質的に異なるものとする、反応性の研究に共通の場が見出せない。

一般に粉体反応は、先ずその界面において開始し、そこにおける反応挙動が反応性に大きく影響すると考えられる。Schmalzried は界面における反応層の厚さが 1 μm 以下では、反応が界面反応により支配される粉体間反応の例を示している²⁵⁾。この例にしたがえば 1 μm 前後の微粉を取扱う場合は、反応全体に対する界面反応の占める割合は極めて大きい。10 μm の粒径の粉体でも、1 μm の界面反応層の生成は単純に考えて反応率 50% 程度に相当する。したがって、定常反応状態に到達する以前の過渡的な粉体の表面挙動の追究と、この挙動に対する種々の因子との関係を明らかにする必要がある。しかしながら、従来の等温系における速度論的手法では、この領域の反応過程の追跡が困難であり、特に高温反応を特徴とする酸化物粉体に対しては問題が多い。本総説では、非等温系における動的な研究手法である熱分析を、従来の方法と併用することにより得られた新たな知見から粉体の反応性を考察した例を示し、この分野の研究における一つの考え方をのべた。複雑な因子の総合されたものとしての反応挙動を、「ありのままに見る」意味からも熱分析が見直されてよいと思う。

文 献

- 1) 石井忠雄, 表面, **18**, 140(1980)
- 2) 橋本栄久, "固体の関与する無機反応"(日本化学会編), p.209, 東京大学出版会(1975)
- 3) 石井忠雄, 分析機器, **8**, 252(1970)
- 4) 石井忠雄, 熱・温度測定と熱分析 1972 年版", p.15, 科学技術社(1972)

- 5) 石井忠雄, 古市隆三郎, 島田志郎, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **20**, 53(1972)
- 6) T. Ishii, "Thermal Analysis, Comparative Studies on Materials", Edited by H. Kambe and P. D. Garn, P. 195, Kodansha, Tokyo (1974)
- 7) 石井忠雄, "熱分析"(神戸博太郎編), p.310, 講談社(1975)
- 8) 石井忠雄, 北大工学部研究報告 91号, 103(1978), 91号, 113(1978)
- 9) T. Ishii, 9th International Symposium on the Reactivity of Solids, Cracow, Poland (Preprints) p. 700 (1980)
- 10) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄, 工化, **74**, 2006 (1971)
- 11) 島田志郎, 古市隆三郎, 石井忠雄, 北大工学部研究報告 69号, 213(1973)
- 12) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日化, **1974**, 1443
- 13) T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **415**, 175 (1975)
- 14) T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii, *Thermochim. Acta*, **39**, 103 (1980)
- 15) D. L. Branson, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 591 (1965)
- 16) T. Tsuchida, T. Ishii, R. Furuichi, H. Haga, *Thermochim. Acta* **34**, 19 (1979)
- 17) T. Ishii, R. Furuichi, H. Matsusato, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **28**, 157 (1978)
- 18) T. Ishii, R. Furuichi, Y. Ohshima, *J. Therm. Anal.* **18**, 527 (1980)
- 19) T. Ishii, R. Furuichi, T. Nagasawa, K. Yokoyama, *J. Therm. Anal.* **19** (1980) in press
- 20) M. Shimokawabe, R. Furuichi, T. Ishii, *Thermochim. Acta* **20**, 347 (1977)
- 21) M. Shimokawabe, R. Furuichi, T. Ishii, *Thermochim. Acta* **21**, 273 (1977)
- 22) *ibid.* **28**, 287 (1979)
- 23) R. Furuichi, T. Ishii, T. Nakane, *Thermochim. Acta*, **33**, 51 (1979)
- 24) A. Shimizu, R. Furuichi, T. Ishii, to be published
- 25) H. Schmalzried, "Defects and Transport in Oxides" (Edited by M. S. Seltzer and R. I. Jaffee), p. 83, Plenum Press (1974)

(70頁より)

な部分に属し, 引用文献の併読が必要である。4章はテスト物質選定に向けての最近の国際的協力を反映した内容である。5章は恐らく本書中の白眉とも云うべき章で, 前書ではケース・スタディ的に解説された標準状態量の算出が本書ではより一般的に, 普遍的に取扱われている。6章もまた実験データの統計的処理についての前書に比して一層充実した内容である。7章も前書にはなかった発表方法に関する記述である。8章は燃焼カロリメトリーの化学的側面の総論, 9章から15章までは各論である。13章は前書にはなかった内容である。16章は生産過程への応用であるが, 筆者にはなじみが薄いせいか, やや難解であった。17章には新傾向として3つ挙げられているが, この中で小量化が将来の問題, いや現在の問題として最も重要な問題である。18章では筆者の知る所では初めての歴史的まとめである。

前書刊行後の60年代, 70年代における燃焼カロリメ

トリーの発展はその対象の拡大よりは, 研究の深化と測定の精密化に特徴があったと云えるが, 本書の内容はまさにこの様な発展の特徴を反映したものである。大部分の章は本書の通読だけでも内容が理解できるという実験熱化学の教科書としての性格を一方で具えつつ, 他方, 大量の文献引用とあいまって総説としての性格をも具えている。誠にバランスのよくとれた内容・構成で, 編者の苦心の跡が偲ばれる。70年代後半までのこの分野の学問的達成の集大成として記念すべき出版物であり, 化学熱力学に関心を持つ研究者, 学生, 教師の座右の書として本書を推賞したい。

なお, 造本の点では, IBMタイプライターの印書による印刷であるため若干読みづらいが, ミスプリントはほとんどない。索引がつけられていないのは惜しまれる。

(阪大理 崎山 稔)