

粉体の表面反応性とキャラクタリゼーション

石井 忠雄

(平成元年6月19日受理)

Surface Reactivity and Characterization of Powders

Tadao Ishii

The phase-boundary reaction that takes place in the near-surface of the powders plays an important role in the reactivity of fine powders. Surface reactivity of oxide powders in four solid-solid reaction systems, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $\text{BaCO}_3\text{-TiO}_2$ and $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, was investigated on the basis of the thermal characterization of the surface layer (< 50 nm thick) of the constituent powders with different preparation histories by emanation thermal analysis (ETA) using ^{226}Ra as parent isotope. ETA provided useful information on the phase-boundary processes taking place in the initial reaction step.

1. はじめに

固体が関与する反応は、熱分解などの単一反応のほか気、液、固体などとの不均一反応、さらに固体触媒反応など広い分野にわたる重要な反応系であり、工業的には粉体として用いられることが多い。しかしながら粉体の反応挙動、ここで言う反応性は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影響するため^{1), 2)}、特定の条件下の研究から単純に説明できない困難さをもっている。これらの粉体反応のうち粉体と粉体との間の反応は、固相反応のうちで最も複雑な不均一反応の一つとされ、その反応過程にはまだ不明の点が多い。この粉体間反応はこれまでセラミックス工業において重要な地位を占めてきたが、微粉体化の技術の進歩と、新素材開発を目的として再び注目されるようになった。著者は多くの無機粉体の反応性を、特にその初期反応過程の重要性に注目して研究を進めているので、これらを総合して粉体の反応性に対する一つの考え方を述べたい。

2. 粉体間反応の動力学的考察

以後の理解を容易にするため、便宜的に簡単なモデル

苫小牧工業高等専門学校：苫小牧市字錦岡443

〒059-12

Tomakomai National College of Technology
443 Nishikioka, Tomakomai, 059-12 Japan

に基づいて2種の粉体間の反応が次のように進行するものとする。反応に関与する粉体混合物を所定の温度に加熱すると、まず(I)粉体間の接点において界面反応が開始し生成物層が形成される。次に(II)その生成物層内を反応物が拡散して新たな界面に到達し、再び界面反応により生成物が作られ次第に生成物層が厚くなっていく。この2つの化学的と物理的な過程を連続的に繰返し最終的に反応が完結する。いま界面における反応物の濃度を C_i 、その界面反応速度定数を k 、反応物の拡散する拡散物の厚さを x 、拡散定数を D とし、単位面積当りの反応速度 r_R 、および拡散速度 r_D を次のように表す。

$$r_R = k C_i \quad (1)$$

$$r_D = \frac{D}{x} (C - C_i) \quad (2)$$

定常状態において、(1) = (2) であるから

$$C_i = \frac{(D/x)C}{k + (D/x)} \quad (3)$$

式(3)を(1)または(2)に代入すると総括反応速度 r_0 は、

$$r_0 = \frac{k(D/x)C}{k + (D/x)} \quad (4)$$

今、 $D/x \gg k$ のとき、

$$r_0 = k C \quad (5)$$

$D/x \ll k$ のとき、

$$r_0 = \frac{D}{x} C \quad (6)$$

実際に測定している反応速度、即ちここでいう反応性

は r_0 で表わされ、式(5)、(6)の場合、それぞれ界面反応律速、拡散律速であるという。今、或る一定の温度で反応を進行させたとき、 k および D が一定であるという仮定では、 x が極端に小さい時、すなわち反応の初期段階では(5)式が成立し、実際に測定している反応速度 r_0 は界面反応速度に相当することになる。これまで等温系実験による速度論に基づき広く研究されてきたのは、後期反応段階の(6)式に対応する拡散律速過程であり、初期段階の研究は極めて少い。この理由は、一般に界面反応段階は迅速に進行するため等温実験ではその過程を追跡することが困難であるという実験技術的問題が大きいため、および粒子全体の反応に対して初期段階の占める割合が小さく無視できると考えられたためと思われる。しかしながら、微粉体になる程初期界面反応段階の役割は著しく増大し無視できなくなるばかりか、粉体の反応性を支配する場合も生じてくることに注意しなければならない。

3. 粉体間反応の初期過程の重要性

A、B 2種の粉体間反応において、まず反応はA-B間の接触点(接触面)で開始するであろう。しかしながらこの接触点のみで反応が起るとすると次の2つの理由から実際に観察されている反応進行状態を理解することが困難となる³⁾。その第1は粉体混合物において最初に反応が開始する接触面は粉体の全表面積と比較して極めて小さいことである。今、粒子間の距離が0.1 nm以下の場合には相互に化学的作用が働くと仮定しこれを化学的接触面とする。すでに直径1 mmおよび0.01 mmの球状粒子を1 m³の体積に充填したときの接触面の計算によると全粒子面積のわずか $\sim 10^{-6}$ となり極めて小さいことが示されている。このことからA-B間の接触面の小さいことが推察され、さらに球状でない実際の粒体混合物の電子顕微鏡による観察結果はこの理想的接触面よりさらに小さいと思われる。第2はこの接触面の間に生成物層が存在すると粒子間の界面反応はますます困難となる。これらのことから迅速な初期界面反応過程をA-Bの接触面のみにおける反応からは説明できない。

一般に物質の表面拡散は体積拡散より低温で容易に起りうるから、粒子間の接触面で反応が開始すると共に、一方の反応物が他の粒子表面上に移動するか、又は気相を拡散して他の粒子全面にわたって界面反応が進行し、次の段階で生成物層内の拡散律速過程に移行して反応が完結するモデルが考えられる。実際に反応途中の試料のSEM観察で、このモデルを裏付けるように生成物層が粒子表面をとりまわっている状態をよく見ることができる。

粉体反応の動力学的研究によく用いられるJanderの速度式(7)は1927年に提出されたものであり⁴⁾、一方の粒

子の全表面が生成物層に覆われると仮定し、その内部を反応物が拡散する拡散律速速度に注目して展開された式である。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = k_j t \tag{7}$$

α は反応率、 t は時間、 k_j は速度定数である。その式が実際の粉体間反応の説明によく適用できることは、反応初期において上述の表面拡散モデルが現実起きることを示唆しているであろう。Fig.1は著者らの行った粉体間反応、 $Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4$ に対するJanderプロットである。測定値が直線関係で整理され反応が拡散律速過程で進行することを示している。しかしながらこの直線は原点に向わず縦軸を切り、反応初期において迅速な界面反応律速過程が存在することが推察できる⁵⁾。このような挙動は他の多くの粉体間反応において観察されてきた。

今、この界面反応が極めて速く進行すると仮定し、界面反応律速過程における反応率 α_s として、式(7)の α に $(\alpha - \alpha_s) / (1 - \alpha_s)$ を代入し、直線が原点に向うように試行錯誤法で α_s を算出できる⁵⁾。上述の実験に用いた原料粉体を粒径6 μ mの球形として、反応初期の界面反応過程により生成した $FeVO_4$ の厚さ x_s を算出すると、

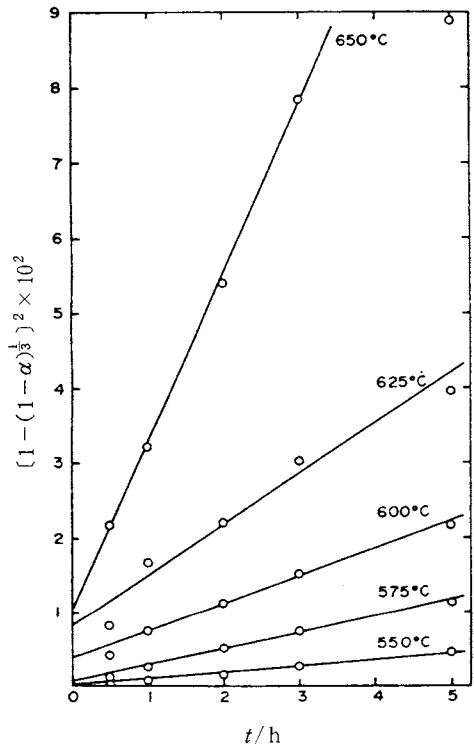


Fig. 1 Jander's plots (Eq. 7) for $FeVO_4$ formation.

575~650°Cにおいて40~240 nmであり、 x_s は反応温度の上昇と共に増大することを示している。丸山ら⁶⁾によるCoOの気体による酸化反応の結果も類似した挙動を示した。Schmalzriedら⁷⁾は、 $AO(g) + B_2O_3(s) = AB_2O_4(s)$ の多くの反応系において、等温実験に基づく初期反応過程の速度論的研究を行い、生成物層の厚さが0.5 μm 程度以下の場合には界面反応律速の直線則が成立する結果を示している。さらに $AO(s) + B_2O_3(s)$ 型の固相間反応に対し、界面反応による相境界の進行速度の理論的計算を試みている。今、反応中の界面で酸素格子は変化しないと仮定し、BイオンのAO中における移動度 D ($10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$)と緩和時間 τ (1s)の関数として計算すると界面の進行速度は1~10 nm/s程度となり、前述の実験結果とはオーダー的には一致する。しかし両者の反応系は異なり、また実際の反応においては理論的計算に用いた単純モデルは適用できないことを考えると正確な計算は不可能に近いと結論している。

以上述べたように、従来の研究では反応初期に起る界面反応律速過程の追究よりも、その後起る拡散律速過程に重点がおかれ、厳密に言えば界面反応挙動およびその反応機構は殆んど明らかにされていないことがわかる。今、1 μm 粒径の粉体を考えると単純な計算により粒径の10% (100 nm)の厚さの生成物層は反応率として50%に相当する。また0.1 μm 粒径の超微粒子になると10nmの表面生成物層が反応率50%に相当し、この薄層の生成過程が粉体の反応性に重要な意味をもつことになる。実際の粉体反応において反応初期の界面反応律速過程で生成する表面生成物層の厚さは、粉体物質、反応温度などにより当然異なるから簡単に結論できないが、著者らの従来の研究では反応初期における数10nmの表面反応層の形成過程は迅速であり、速度論的に拡散律速として説明できない場合がしばしば生じた。

Fig. 2は $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系粉体反応の900°Cにおける結果で、粒径の影響を示している⁸⁾。 Fe_2O_3 試料はA, Bが未粉碎, C, Dが粉碎処理したもので、粒径はA, B, C, Dそれぞれ0.6, 8.4, 9.6, 36.8 μm である。混合試料を900°Cに保持した電気炉に挿入し、試料が所定の温度になった時を反応時間0分とした。結果は粒径の影響が大きく現われ、0.6 μm のA試料では反応時間0分、即ち900°Cに昇温する過程で反応率が90%近くにまで達している。これらのデータはすべてJanderの式で整理されるが、得られた直線は原点に向わず縦軸を正の位置で切る。これから前述の方法で⁵⁾、反応初期の界面反応律速過程により生成した生成物層の厚さを推定すると試料B, C, Dで1.1~1.5 μm の予想以上の厚さが算出された。試料Aは計算が困難であった。これらの結

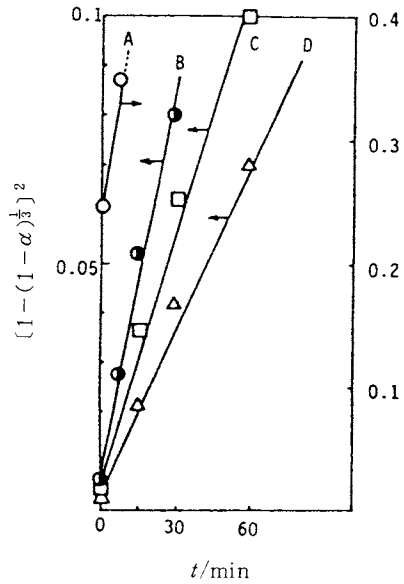


Fig. 2 Jander's plots for ZnFe_2O_4 formation at 900°C. Particle size (μm): A, 0.6; B, 8.4; C, 9.6; D, 36.8.

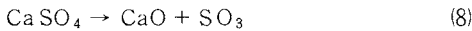
果は粒径が小さくなると初期の界面反応過程の役割が増大し、粉体の反応性に及ぼす初期過程の重要性を明確に示している。試料B, Cは粒径がほぼ等しい試料であり、粉碎によるメカノケミカル効果は粒径の影響と比較すると極めて小さいことがわかる。

4. 非等温系実験 (熱分析) による研究

前章では粉体の反応性研究に対して初期反応段階における界面反応挙動の追跡が重要であり、特に微粉体になるほどその役割が増大するが、従来から実施されている等温系実験による動力学的手法では実験上多くの困難に当面するためこの分野の研究が極めて少ないことをのべた。これに対し熱分析は等温実験とは本質的に異なる非等温系実験であり、調節されたプログラムに従って物質の温度を変化させながらその物質の変化を温度の関数として測定する技法である。この代表的な熱重量測定 (TG)、示差熱分析 (DTA) は、それぞれ反応過程における重量および熱的变化の測定であるから、それらの変化が大きく現われるような固体反応では初期反応過程を追跡するための興味ある方法となる。一般に酸化、還元、分解などを伴う粉体反応系には有効であるが、 $A(s) + B(s) \rightarrow AB(s)$ のような固体の加成反応には無力の場合が多い。高温X線回折法も熱分析の一種であり、結晶化度の熱的变化挙動を追跡する特徴ある方法であるが、反応初期におけるアモルファス状態の観測はできない。さ

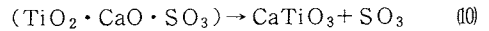
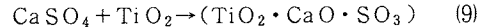
らにこれらの熱分析結果は、バルクの熱挙動を示すことが多く、固体の表面層の変化を追跡する目的に対しては結果の考察に注意する必要がある。

著者は先に酸化物粉体の反応性に対する粉体の調製履歴の影響を熱分析的に研究した結果をまとめ本誌で報告し、適当な反応系を選べば熱分析が興味ある研究手段となることをのべた⁹⁾。この一例として反応中に熱分析を伴う場合を次に示す。Fig.3は反応 $\text{CaSO}_4 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{CaTiO}_3 + \text{SO}_3$ に対する N_2 流通雰囲気におけるガスフロー-DTA結果である¹⁰⁾。曲線 a~c はそれぞれ CaSO_4 単独、 $\text{CaSO}_4 - \text{TiO}_2$ (anatase)、 $\text{CaSO}_4 - \text{TiO}_2$ (rutile)系である。試料の粒経は CaSO_4 、 -325 mesh; anatase, $0.3 \sim 1.0 \mu\text{m}$; rutile, $2 \mu\text{m}$ である。 CaSO_4 単独系は 1100°C 付近より(8)式による吸熱が開始する。 1220°C の吸熱ピークは転移反応によるものである。



一方、 TiO_2 を添加した系では、 CaSO_4 単独では分解が起らない 900°C 付近の低温域から吸熱が開始し、ここで CaTiO_3 が生成するが CaSO_4 の分解による CaO の存在は認められなかった。この低温域での変化は初期反応段階において CaSO_4 と TiO_2 間の界面反応の進行を示すものであり、次のような中間生成物 ($\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO}$

$\cdot \text{SO}_3$)を経過する反応式で表わされるものとする。



粉体が微粒子になる程、この界面反応過程が CaTiO_3 の生成反応に大きな役割を演じることになる。さらに曲線 b, cの比較から anataseの反応性が rutileより大きいことがわかる。この反応性の違いは両者の構造的な差より反応時における TiO_2 の粒経の差によるところが大きいと推察している。また 1200°C 前後の吸熱ピークは、この温度域で CaSO_4 が CaO に分解するため、初期界面反応で生成した CaTiO_3 層中の CaO または TiO_2 の拡散材構に移行して進行する後期反応過程に対応するものと考えられる。この反応例は、従来の等温系実験による速度論的研究からは考察できなかった初期過程の追跡に対して熱分析が有効に適用された事例である。

5. エマネーション熱分析 (ETA)

前述のように、粒経が微少になる程粉体の反応性に対する初期界面反応の役割は増大し初期過程の解明が重要となる。しかしながら一般に高温反応である粉体反応では、等温系の動力学的手法ではこの過程の追跡は困難であり、また従来の熱分析も表面反応挙動の研究には不満足な点が多い。そこで著者は新たにETA法を種々の粉体反応に応用し初期過程の研究を行った。ETA法が非等温系実験の熱分析の特徴をもつと同時に、粉体の数10 nm厚さの表面層の変化挙動を高温反応状態で追跡できると考えたからである。以下ETA法について簡単に説明するが、詳細は Balek¹¹⁾または著者の^{12),13)}解説を参照されたい。

ETAは調節されたプログラムにしたがって物質の温度を変化させながら、その物質から放出される放射性気体を温度の関数として測定する技法である。一般にラドン(エマナチオン)のような放射性気体で固体物質をラベルし、温度の変化に伴うその気体の放出量または放出速度を測定することにより、温度変化に対応する固体のキャラクタリゼーションまたは反応挙動を追跡する目的で用いられている。以下実際に著者が採用している方法に基づいて簡単に説明する。ETA曲線の測定に使用した装置は、西ドイツ Netzsch社のETA 403 - STA 409型で、ETA-TG-DTAが同時に自動的に測定できる。この装置ではラドンの放出速度(cpm単位)が温度の関数として記録される。

粉体表面層にラドンをラベルするため、微量の²²⁶Raを含有する水溶液(数 $\mu\text{Ci/ml}$)に粉体を浸した後、乾燥すると²²⁶Raが粉体表面に均一に吸着する。この状態で約1ヶ月間保持すると α -壊変にともなう反跳エネルギー

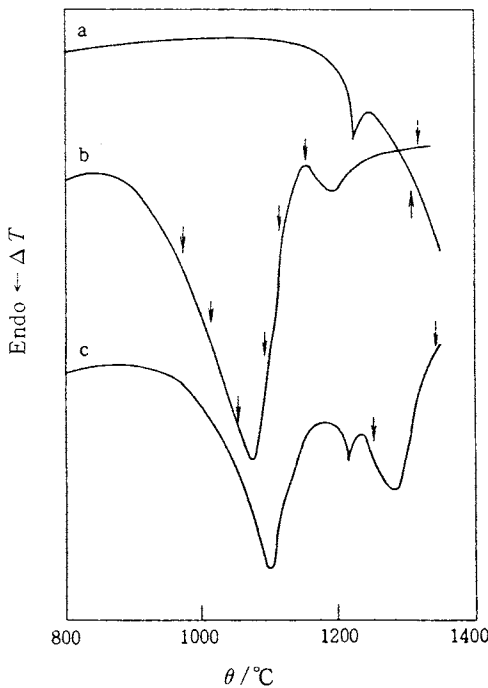


Fig. 3 DTA curves for a, CaSO_4 ; b, $\text{CaSO}_4 - \text{TiO}_2$ (anatase); c, $\text{CaSO}_4 - \text{TiO}_2$ (rutile) in flowing N_2 .

ギーにより ^{222}Rn が 50 nm 以下の表面層の格子間にとび込み¹⁴⁾, ^{226}Ra との間に放射平衡が成立する。ETA 実験とはこの状態にしたラベル試料を一定速度で昇温し、その時の ^{222}Rn の放出挙動を温度の関数として測定することである。

粉体の表面からの ^{222}Rn の放出挙動は原理的に次の 2 つの過程に分けて考えることができる。 E_r : 粉体表面に吸着されている親核種 ^{226}Ra から、 α 壊変に際して得る反跳エネルギーにより ^{222}Rn が直接外部に放出する過程。 E_d : 粉体表面層の格子中に存在する ^{222}Rn の体積拡散により外部に放出する過程。しかしながら多結晶体微粒子の集合体としての粉体では複雑であり、一度放出したラドンが隣接する粒子により二次的に影響されたり、粒子間の間隙や開放型の細孔中の拡散過程などが新たに起り、粉体の分散度、形態などにも依存するようになる。いまこの項を E_p とすると全放出量 E は

$$E = E_r + E_p + E_d \quad (11)$$

室温での E_d は無視できるから、室温での全放出量 E_{25} は

$$E_{25} = E_r + (E_p)_{25} \quad (12)$$

一個の単結晶のような単純系では $(E_p)_{25}$ は無視できる。

いまラベル試料を昇温したとき各温度における E_T を考えてみよう。反跳エネルギーと比較して熱エネルギーは無視できる程小さいから、 E_r は温度により事実上変化しない。したがって

$$E_T = E_r + (E_p)_T + (E_d)_T \quad (13)$$

固体の融点 T_m (K) の 40~50% より低温域では経験的に E_d は無視できることがわかっているから、この低温域での E_T の変化は $(E_p)_T$ に対応する。これに対して $(0.4 \sim 0.5) T_m$ 以上の温度域では $(E_d)_T$ が重要となる。

単結晶のような単純系では、昇温過程で転移、分解などの変化がない場合には E_d に起因する単一の ETA ピークが期待され、ピークの理論的考察が可能となる。この時ピークの形状は固体内のラドンの分布状態、拡散機構、昇温速度、飛程などに依存し、ピークの頂点温度 T_p の実測値からラドンの体積拡散の活性化エンタルピー ΔH が算出され、 T_p と ΔH との間に直線関係が見出されている。このことから ETA 曲線の T_p は重要な意味をもつことが理解される。さらにピークの幅はラドンの分布特性と関係があるといわれている。一方、実際の粉体系では、粒界、空孔、欠陥、不純物などを含み、また粒子の形状、粒経も不均一であり、ラドンの放出挙動は複雑で ETA 曲線は各温度域に複数のピークとして現われることが多い。Matzke は多数のイオン性結晶に対して実測し、ラドンの体積拡散による放出 E_d は固体の融

点 T_m (K) の 40~50% の温度で開始することを見出している。この温度がそれらの固体の格子原子の自己拡散の始まる温度 T_{sd} とほぼ一致することは興味深い。Fig. 4 は 1 個のラベル粒子がラドンから放出する概念図であり、それぞれ E_r , E_p , E_d と対応してある。Fig. 5 はラベルした粉体試料を昇温したとき現われるピーク概念図で、 T_{sd} と関連づけそれより低温域と高温域に分類してある。縦軸はラドンの放出速度 dF/dt を示し、 F は粉体中に存在する全ラドンに対する放出の分率を意味し、実際には cpm 単位 (count per minute) で測定される。Fig. 5 で領域 I のピーク (I) は式 (13) の $(E_p)_T$ に対応し、領域 II のピーク (II) は $(E_d)_T$ に対応し複数が現われることが多く、それぞれ I_a , I_b , II_a , II_b で示される。さらに多くの場合 T_{sd} にピーク I' が現われ、非晶質部分の熱的变化に関連すると考えられている。これらのピークの形状、大きさ、位置などは試料の調製履歴と関連して著し

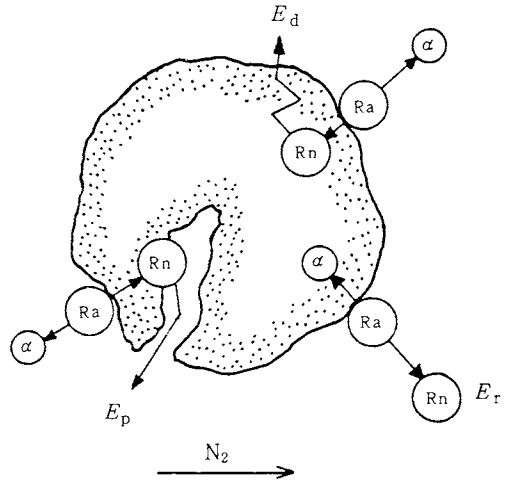


Fig. 4 Schematic diagram of ^{222}Rn gas-release.

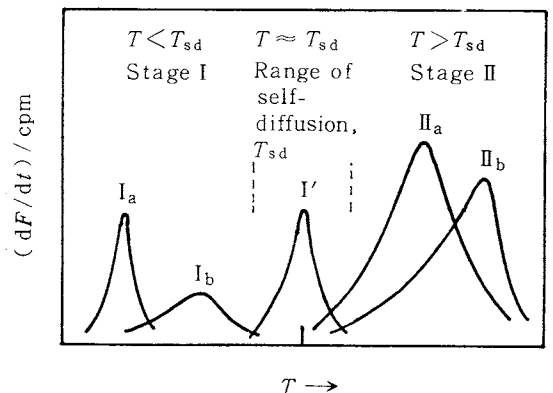


Fig. 5 Schematic diagram of ETA peaks.

く異なり、これらのピークの解釈は個々の物質に対して多くのデータの蓄積にもとづく慎重な検討を必要とする。

以下、著者の実例を示しながら、単一粉体の表面層のキャラクタリゼーションと、二種の粉体を混合した時の表面反応挙動をETA曲線と関連させて説明したい¹⁵⁾。

6. ETAによる粉体表面層の熱的キャラクタリゼーション

粉体の反応性に対して初期反応挙動の追究が重要であり、特に微粉体になるほど初期段階における界面反応の役割が増大することを説明してきた。したがってこの分野の研究に対しては、先づ粉体表面層の熱的キャラクタリゼーションが必要となる。以下ETA法を適用して研究した結果を著者の実例に基づいて説明する。ETA実験はすべてN₂気流中(50 ml/min)、10°C/minの昇温速度を使用した。測定結果を示す図では、第1回目の昇温実験(run 1)は実線で示し、2回目以降の繰返し実験は点線又は破線で示し、run 2, run 3等と記す。また同一試料を用いて段階的に昇温の上限温度を上げていく段階実験も行い、これは実線で示してある。

6.1 酸化アルミニウム¹⁶⁾

Fig. 6は試薬のAl₂O₃のETA-DTA曲線である。試料A10はメルク社製の活性化アルミナ(-70+230 mesh)であり、1450°Cまで昇温したrun 1(実線)のETA曲線はDTA曲線と対比して、300°C付近のピークは脱水に、1250°CのピークIIはα-転移に対応していることがわかる。run 1でα-Al₂O₃になった試料を再度繰返し昇温すると(run 2), 点線で示す1350°Cに頂点をもつ単一のピークとなる。このピークは典型的なα-Al₂O₃のETA曲線と考えられ、さらに昇温を繰返してもrun 2と同一の曲線が得られ熱定に安定したことを示した。この開始温度(800°C付近)はα-Al₂O₃の融点(T_m=2323 K)の40~50%に相当し、格子イオンの自己拡散の起る温度T_{sd}=656~889°Cに対応している。

試料A11は試料A10を空気中で1300°C、2h焼成しα-Al₂O₃に転移させた後粉砕し325 mesh以下としたものである。ETA曲線にはrun 1で次の3種のピークが現われている。100~550°CのピークI、700°CのピークI'、800°C付近より開始するピークIIである。さらにピークIIは1100°CのピークII_aと1350°CのピークII_bに分れる。ピークII_bは試料A10のrun 2で得られた典型的なα-Al₂O₃のものと同様である。新たに得られたピークI、I'、II_aは試料A11を調製する時に受けたメカノケミカル効果によるものと思われる。ピークI'とII_aはそれぞれ非晶質部と粒界などの欠陥構造よりのラドン放出に起因すると考えられる。繰返し加熱により(run 2), ピーク

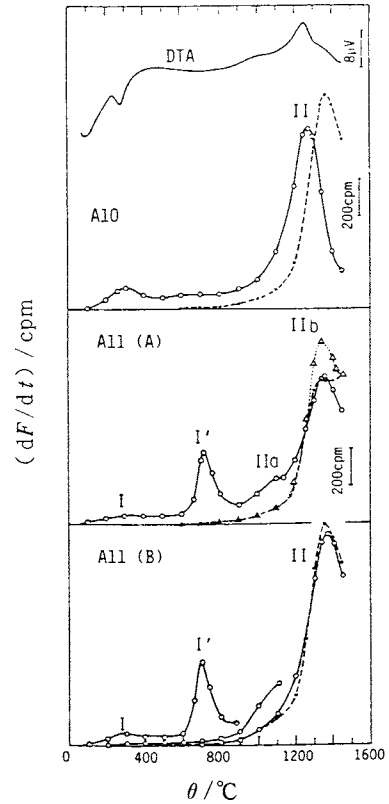


Fig. 6 ETA-DTA curves for reagent grade alumina. A10, activated alumina (Merck); A11(A), α-alumina prepared by calcining sample A10 at 1300°C for 2 h in air followed by grinding to -325 mesh; A11(B), stepwise tests of sample A11. (○—○) Frist run; (●-----●) second run; (△·····△) third run,;

I, I', II_aは消滅し、ピークII_bのみが熱的に安定なピークとして残る。run 3はrun 2と一致する。試料A11の(B)に示したのは段階昇温試験の結果である。ピークI, I' II_aなどは比較的低温で焼鈍作用を受け消滅することがわかる。

Fig. 7はバイヤー法で製造された工業用アルミナの結果である。Table 1に示すように、試料Na 1~4は2次粒子が約60 μm直径の比較的に粗い粒子であり、1次粒子が5.0~0.3 μmで変化している。また製造方法に起因するNaの含有量が比較的高い試料であり、Na₂Oとして0.3%含有している。run 1の結果では、Na 1と2は1次粒子の直径は同一であり、ETA曲線も類似している。Na 3, 4は1次粒子が小さく、ピークII_bが明瞭になる。しかしながら全体的に見ると著しい差異は認

Table 1 Physical properties of industrial α - Al_2O_3 by Bayer process

Form	Sample No.	Secondary particle (μm)	Primary particle (μm)	BET surface (m^2/g)	Density (g/ml)	Na_2O (%)
Coarse	1	60	5.0	0.6	3.96	0.30
	2	75	5.0	0.6	3.96	0.25
Al_2O_3	3	60	1.5	3.0	3.95	0.30
	4	60	0.3	5.0	3.94	0.30

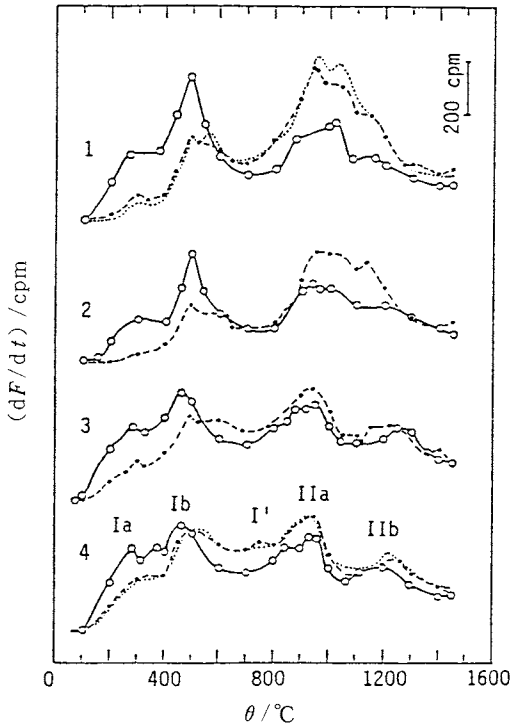


Fig. 7 ETA curves for industrial α - Al_2O_3 , Nos. 1-4, by Bayer process. (\circ — \circ) First run; (\bullet — \bullet) second run; (\cdots) third run.

められない。しかしながら Fig. 6 に示した試薬の α - Al_2O_3 と比較すると run 1 および 2 の結果とも全く異なり、同一の α - Al_2O_3 の結果とは考え難い。run 3 は run 2 と一致し、これが熱的に安定したバイヤー法によるアルミナの ETA 曲線といえることができる。このように不純物のない試薬のアルミナと比較して大きな差を生じた原因は、含有する Na イオンの影響によるものと考えられる。

Fig. 8 は Na イオンを高濃度に含有する β - Al_2O_3

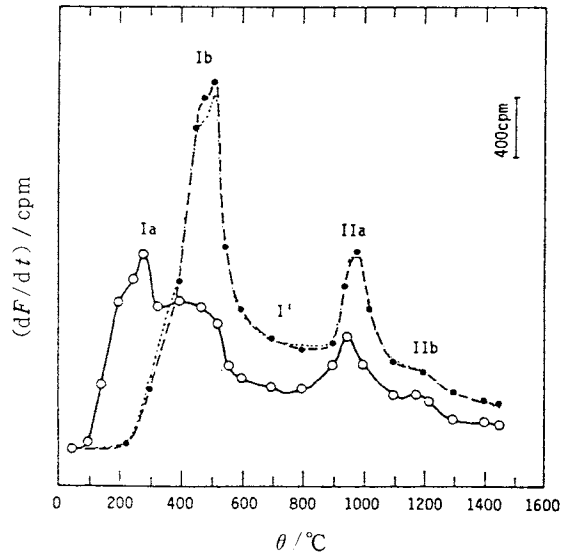


Fig. 8 ETA curves for β -alumina ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$). (\circ — \circ) First run; (\bullet — \bullet) second run; (\cdots) third run.

($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11 \text{Al}_2\text{O}_3$) の結果であり、この試料は単結晶を粉砕して調製された。得られた曲線は run 1, 2 ともに純試薬の α - Al_2O_3 (Fig. 6) とは全く異質のものであり、むしろバイヤー法の α - Al_2O_3 (Fig. 7) に近い。このことは ETA 挙動から考えると、Na イオンを含有するバイヤー法の α - Al_2O_3 は、その表面近傍に Na イオンが濃縮され、 β - Al_2O_3 類似の特性をもっていることを暗示している。

6.2 酸化鉄^{17), 18)}

Fig. 9, Fig. 10 はそれぞれ出発酸化鉄試料 F 1 (試薬) を、節分、加熱、粉砕など種々の処理により調製履歴を異にした Fe_2O_3 粉体の ETA 曲線である。これらの ETA 挙動は前記の β - Al_2O_3 と同様な方法で考察できる。全般的に云って、run 1 ではピーク I が粉砕に起因するメカノケミカル効果により 200~300°C に現われる。ピー

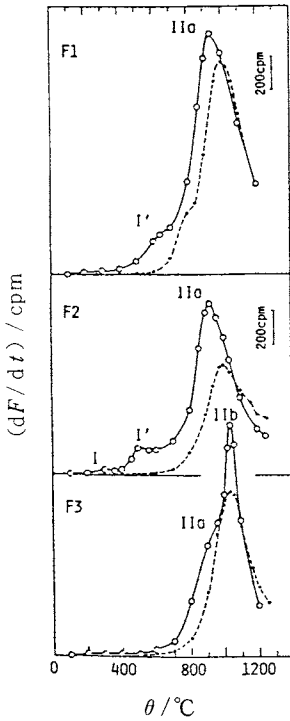


Fig. 9 ETA curves for Fe_2O_3 powders with different particle sizes. (○—○) First run; (●-----●) second run.

クIIはII_a, II_bの2つの部分に分れ、前者は900°C付近に、後者は1000°C付近に現われる。ピークII_aは粒界などに位置するラドンの拡散によるものと考えられ、加熱処理により焼鈍効果により高温側につれ、II_b(1000°C)に近づく。600°C付近に現われるピークI'は非晶質部分の存在と関連する。繰返し実験においてはこれらのピークは消滅し、最終的に600°C付近より出発し1000°Cに頂点をもつ単一のピークII_bとなる。このピークII_bが典型的な Fe_2O_3 のETAピークということができる。ここで600°Cは $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の融点($T_m = 1823\text{K}$)の40~50%の温度、 $T_{sd} = 456 \sim 639^\circ\text{C}$ に対応している。

Fig.9は出発試料F1を節分して粒子径の影響を見たものである。F2は大粒子(-100+150 mesh)の結果でrun1では小さなピークIと、2つの明瞭なピークI', II_aが現われている。これはF2の大部分が小さい1次粒子の集合体からなる大きな2次粒子であり、粒界などの影響が現われたためと思われる。一方F3は小粒子部分であって(-500 mesh)、ピークI'は消滅し、ピークIIはII_a, II_bに分れている。ピークII_bが顕著に現われたのはこの部分に格子乱れの少ない1次粒子が分散して存在しているためと考えられる。

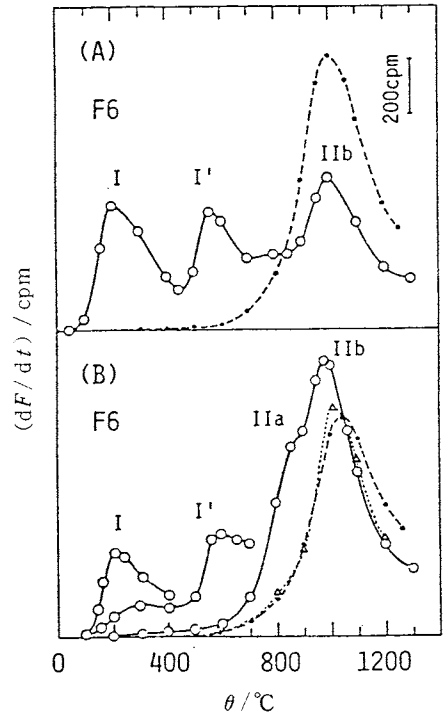


Fig. 10 (A), ETA curves for Fe_2O_3 powder with heating and grinding treatments; (B), its stepwise ETA tests. (○—○) First run; (●-----●) second run; (△.....△) third run.

Fig.10の(A)は試料F1を節分して得た大粒子部分(+250 mesh)をタブレットに成型したものを空气中で1300°C, 1h焼成し、これを粉碎して-150+325 meshの粒度に節分けしたものをF6の結果である。run1で明らかメカノケミカル効果が200°CのピークI, 550°C付近のピークI'として現われると共に、一方では加熱処理による結晶格子の秩序化が起り、その効果が1000°CのピークII_bとして現われている。大きなピークIが現われたことはタブレットの粉碎時における新しい劈開面が生成したことを暗示している。Fig.10の(B)はF6の段階加熱の結果である。ピークI, I'はそれぞれ400°C, 700°Cまで加熱することにより小さくなり、これらのメカノケミカル効果は比較的低温の処理で焼鈍して消滅していくことを示している。前にのべたように繰返し実験(点線)では、単一の典型的な $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のピークとなり熱的に安定する。

6.3 酸化亜鉛¹⁹⁾

Fig.11(A)は塩基性炭酸亜鉛を600°C, 0.5 h, 空气中で焼成して得たZnOのETA曲線である。(B)はこ

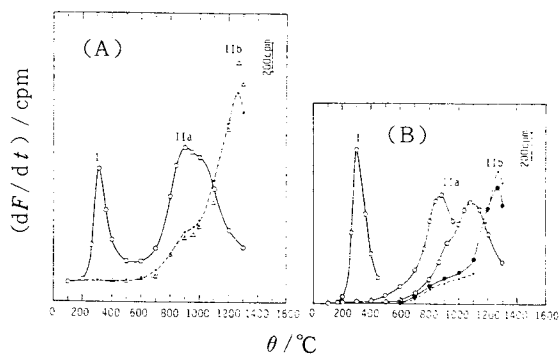


Fig. 11 (A), ETA curves for ZnO. ○—○, run 1; ●-----●, run 2; △·····△, run 3. (B), its stepwise ETA tests. ○—○, run 1 (to 450°C); ○—○, run 2 (to 950°C); ○—○, run 3 (to 1300°C); ●—●, run 4; ●-----●, run 5.

の試料の段階加熱試験の結果であり、ピークⅡ_aが加熱により次第に高温側につれ、最終的に1250°Cにピーク頂点をもつ熱的に安定したピークⅡ_bとなる。ピークⅡ_aのこの熱的挙動は粒成長により粒界の減少と対応し、この関係は Fig.12の電子顕微鏡写真と対比するとよく理解できる。

この他、NiO, CuO, MgOなどの酸化物粉体に対してもこれまで述べてきたのと同様な方法でキャラクタライズされたが省略する²⁰⁾。

7. ETAによる粉体の表面反応性

ETA法による粉体表面層の熱的变化挙動を種々の酸化物を対象として説明してきた。この章では2種の粉体を混合した試料を加熱反応させた時に、反応初期にこれらの粉体の表面層にどのような変化が生じるのかを追跡した結果を説明する。この実験に際し、A, B 2種の粉体の中、一方の粉体をラドンでラベルし、他方はラベルしない粉体を用い、この両者を混合して反応試料とした。以下ラベル試料に*印を付して、A*-B又はA-B*のように表すことにする。粉体の混合方法は乳鉢を用いてアセトン中での手動湿式混合方式を使用し、混合粉体の反応容器中の形態は自由野積状態である。なお前出Fig. 1~3の実験も同様の方法を用いたが、Fig.1, Fig.3は乾式混合による点のみ異なっている。

7.1 Fe₂O₃-ZnO系²¹⁾

初期反応性の追究にETA法がどのような意味を持つかを検討する目的で、調製履歴の異なる数種のFe₂O₃を用い、Fe₂O₃*-ZnO, Fe₂O₃-ZnO*, Fe₂O₃*-ZnO*の三種の混合試料につきETA曲線を測定し、こ

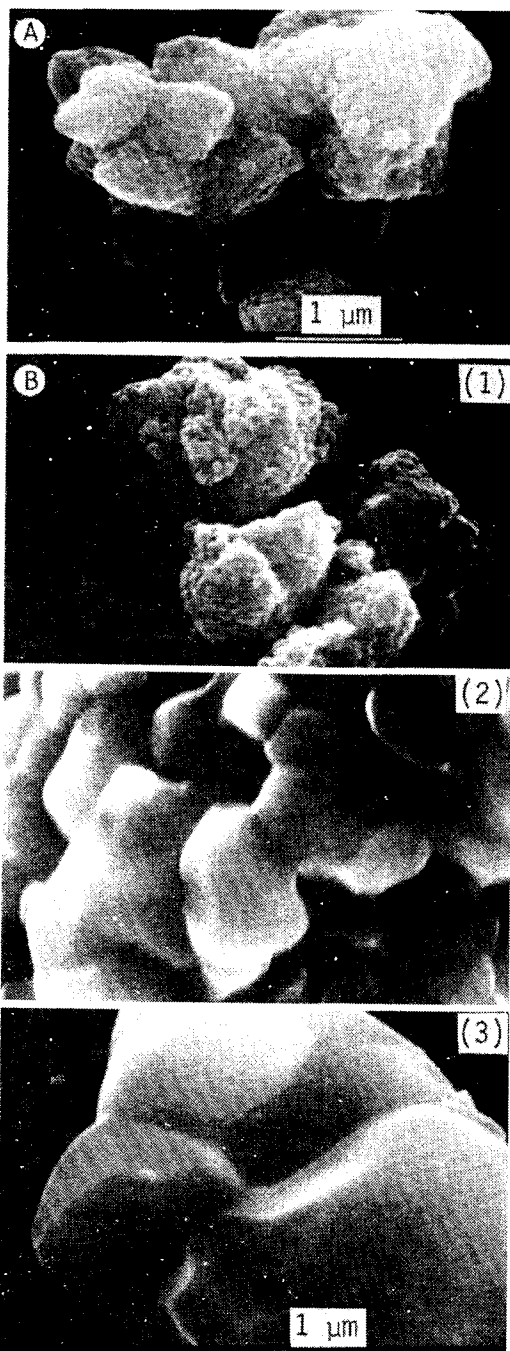


Fig. 12 Scanning electron microphotographs of (A) basic zinc carbonate, and (B) zinc oxides (1-3) which were prepared from basic zinc carbonate by heating to (1) 600°C, (2) 1000°C and (3) 1300°C in air. Heating and cooling rates of 10°C/min were used. The scale bar applies to all photographs.

の結果をそれぞれの系に対応する単独系の Fe_2O_3^* , ZnO^* と比較検討した。結果の詳細²¹⁾は省略するが、総括すると次のようなことがわかった。(a)ラベルした物質 A^* とラベルしない他の物質 B を混合した反応性測定試料 $A^* - B$ を常温下で調製する過程において、 A^* から放出するラドンにより部分的に B はラベルされることになるが、本実験条件下ではその量は小さく混合体の ETA 曲線は A^* の変化挙動として現われる。この結果は予想外であったが、混合系の反応挙動を考察する上で極めて好都合であり、反応中の粉体の挙動を A または B の個別の挙動として考察することができた。さらにこの現象は前述したように $A - B$ 間の接触面が極めて小さいことを裏付けることになる。(b)粉体間反応は一般に高温反応であり、反応に関与する物質の融点 T_m が ETA 曲線から反応性を考察する上で重要な物性値となる。前述のように酸化物の融点 (K) の 40~50% に当る温度はその格子原子の自己拡散が開始する温度に対応し、同時にこの温度で格子内にラベルされたラドンの体積拡散が開始することが見出されている。したがってこの温度 $T_{sd} = (0.4 \sim 0.5) T_m (K)$ から開始する ETA ピーク (ピーク II) が初期反応挙動の考察に重要となる。(c) T_{sd} より低温域に現われるピーク (ピーク I, I' 等) は粉体間反応に直接的には関係しない。しかしこの低温域の ETA 挙動は、加熱、粉碎など調製履歴の異なる粉体のキャラクターゼーションには大きな意味をもち、さらに比較的低温域で起る吸着とか固体触媒反応などには重要な意味をもつことになる。

7.2 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}^{21)}$

Fig.13は $\text{Al}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$ 系の ETA 曲線であり、(A) は活性化アルミナ、 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3^*$ (Fig.6, A10)、(B) は $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3^*$ (Fig.6, A11) を用いた。 ZnO は両者とも Fig.11に示した試料である。(A) $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$ 系では run 1 において単独の $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3^*$ と比較すると 800~1000°C でラドンの放出が促進されている。run 2 は生成物 ZnAl_2O_4 の結果であり、1000°C 以下でラドンの放出は認められず、熱的に安定したものとなったことを示す。さらに加熱を繰返すと (run 3) より安定していくことがわかる。

(B) $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$ 系では、run 1 で単独の $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3^*$ と比較すると、(A) と同様の挙動が観察できる。即ち 800~1000°C における $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3^*$ からのラドン放出が Al_2O_3^* と ZnO の相互作用により促進されている。

一方、 ZnO にラベルした場合、 $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}^*$, $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}^*$ 系では、ピーク II に (A), (B) のようなラドン放出の促進は全く認められず、全体として単

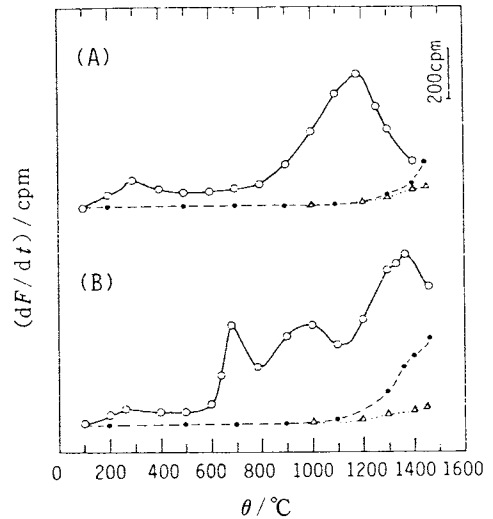


Fig. 13 ETA curves for (A) $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$ and (B) $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3^* - \text{ZnO}$. $\circ - \text{---} - \circ$, run 1; $\bullet - \text{---} - \bullet$, run 2; $\triangle - \text{---} - \triangle$, run 3.

独の ZnO^* の結果と類似した ETA 曲線が得られた。run 2, 3 の生成物についての曲線は (A), (B) と同一であった。また低温域のピーク I は ZnO^* 単独の場合と一致して現われ、反応に関与していないことが示された。

$\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ 系²¹⁾でも同様の考察ができたがここでは省略する。

7.3 ZnO と酸化物粉体間の表面反応

酸化物粉体の加成反応に対する表面反応の役割を検討する目的で $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$, $\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$ の 3 種の反応の ETA 実験を行い、その初期反応過程を次のようにまとめることができた。

混合系の run 1 の ETA 曲線において、ラベルされた試料の T_{sd} 温度以上のピーク挙動は、その物質の表面層で進行する反応と関係づけられる。 T_{sd} の値は Fe_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZnO に対しそれぞれ 600, 800, 700, 600°C と評価された。

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ ($\text{TiO}_2 - \text{ZnO}$) 系においては、まず 600°C 付近で ZnO の表面層の流動が開始し、 Al_2O_3 (TiO_2) 表面に移動しつつ、 Al_2O_3 (TiO_2) の T_{sd} 付近で両者間の界面反応が開始し、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$ ($\text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO}$) のような中間生成物が生成する。次にこの再結晶化により ZnAl_2O_4 (ZnTiO_3) の生成物層となる。

$\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{ZnO}$ 系では、 ZnO と Fe_2O_3 の表面移動がどちらも同様に 600°C 付近で開始するものと思われる。このような考察は他の多くの反応系に拡張でき、次に別の粉体間反応の例を示す。

7.4 BaCO₃-TiO₂系²²⁾

Fig.14はBaCO₃およびTiO₂単独試料のETA曲線である。(A)はBaCO₃の分解が起る前の25~950℃におけるETA-DTA曲線である。TGには変化が認められなかった。DTAには820℃の転移に対応する吸熱ピークのみが現われている。ETA曲線のrun 1では転移の前の700℃付近に大きなピークI, IIが現われている。run 2でピークIは消滅に向いピークIIは鋭く高くなる。これらの挙動は転移前の温度でBaCO₃の表面層の格子にはげしい乱れが起ることを意味している。(B)はアナターゼを1200℃, 1h焼成して得たTiO₂(ルチル)のETA曲線であり, run 1で700℃付近より開始する単一のピークIIが現われ, 繰返し加熱によりその高さが次第に減少しrun 4で安定する。700℃はTiO₂のT_{sd}=578~790℃に対応している。

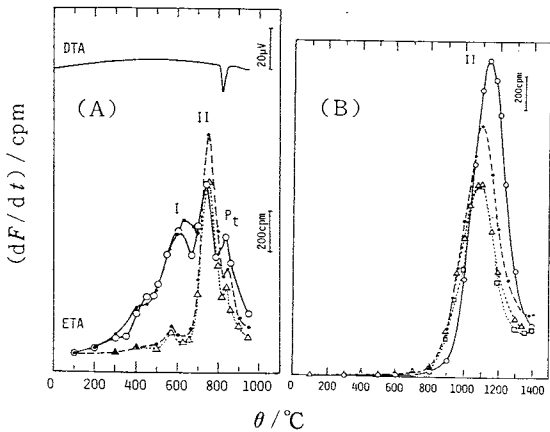


Fig. 14 (A), DTA-ETA curves for BaCO₃. (●—●) First run (to 700°C); (○—○) second run (to 950°C); (●-----●) third run; (△····△) fourth run. (B), ETA curves for rutile. (○—○) First run; (●-----●) second run; (△····△) third run; (□-----□) fourth run.

Fig. 15はBaCO₃-TiO₂ (ルチル)系のETA-TG-DTA曲線である。(A)はBaCO₃*-TiO₂系でありTG-DTA曲線はBaCO₃の分解が800℃付近で開始し, TiO₂の存在により促進されたことを示している。ETA曲線のrun 1では単独のBaCO₃*と比較して著しい相違は認められない。run 2, 3はrun 1で得られた生成物BaTiO₃のETA曲線で, ピークは高温部に移行し熱的に安定したものであることを示している。(B)はBaCO₃-TiO₂*系であり, TG-DTA曲線は(A)の場合と比較してよく一致している。然しながらETA曲線のrun

1では単独のTiO₂*と比較して次の点で著しい相違が認められる。即ち, 700℃付近に新しいピークが現われ, さらにTiO₂*の1100℃付近のピークIIが低温側にずれその形状が変化している。

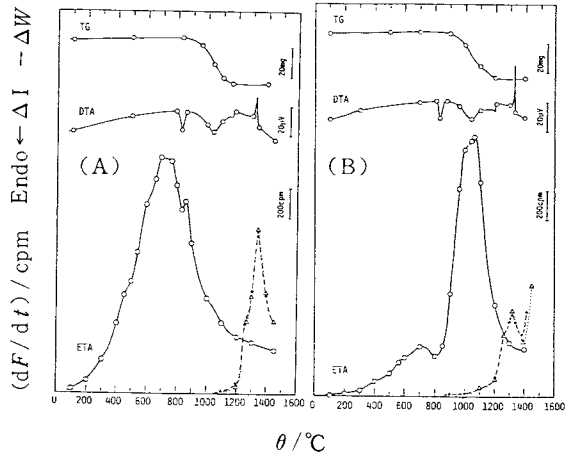


Fig. 15 (A), TG-DTA-ETA curves for the BaCO₃*-rutile system; (B), BaCO₃-rutile* system. Asterisk shows the labelled species in the mixed system. (○—○) First run; (●-----●) second run; (△····△) third run.

これらの結果で最も興味深いことは, (B)においてBaTiO₃の生成開始温度以下の700℃付近に頂点を持つ新しいETAピークが現われ, この低温域でTiO₂表面に格子乱れが起きたと考えられることである。当然のことながらこの低温域ではCO₂の放出は認められなかった。この現象は反応の初期過程で次のような連続する表面反応が進行した結果と考えれば理解できるであろう。(a) 700℃以下の温度でTiO₂表面に移動したBaCO₃との間に化学的相互作用が起り, (BaCO₃·TiO₂)のような中間生成物が発生し, (b) 次で800℃付近よりこの中間生成物の分解と生成物BaTiO₃の再結晶化とCO₂の放出。この考え方は, BaCO₃, TiO₂単独のETA曲線から考察された, BaCO₃がTiO₂よりも低温で容易に表面乱れが起きるとい結果からも支持されるであろう。

7.5 Fe₂O₃-Al₂O₃系²³⁾

Fe₂O₃-α-Al₂O₃系の固溶反応にETA法を適用し, 反応初期の表面挙動を考察した。Fig. 16はFe₂O₃-Al₂O₃*系のETA曲線である。Fe₂O₃は試料F1 (Fig. 9)を, α-Al₂O₃は試料A11 (Fig. 6)を用いた。Al₂O₃*単独試料と比較して, run 1において700℃付近より高い温度域でラドンの放出が著るしく促進されて

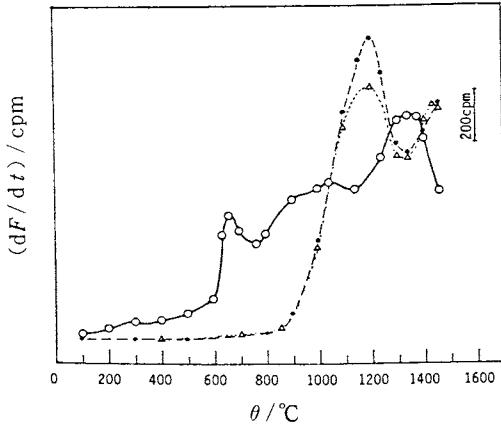


Fig. 16 ETA curves for the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3^*$ system. (○—○) First run; (●- - -●) second run; (△····△) third run.

いる。一方 $\text{Fe}_2\text{O}_3^* - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では Fe_2O_3^* 単独とほとんど変化が認められなかった。これらのことからすでに種々の反応系で考察してきたのと同じような表面反応性の考察ができる。即ち、 Fe_2O_3 の表面移動が $T_{sd} = 456 \sim 639^\circ\text{C}$ において開始し、 Al_2O_3 表面を覆い、 Al_2O_3 の $T_{sd} = 656 \sim 889^\circ\text{C}$ 付近で表面反応が開始する。run 2, 3 では固溶体生成物に対応するピークが 1200°C 付近に現われる。このピークは構成物質の Fe_2O_3 (1000°C) と Al_2O_3 (1350°C) の中間に位置し、固溶体の熱安定性および反応性が構成物質の中間的性質をもつという従来の結果を裏付けている。

文 献

- 1) J.A. Hedvall, "Solid State Chemistry", Elsevier, Amsterdam (1966).
- 2) 久保輝一郎, "固体の関与する無機反応", 化学総説, No. 9 (日本化学会編), 東大出版会

- (1975), p. 1.
- 3) W.E. Brown, D. Dollimore, A.K. Galway, "Reactions in the Solid State", Comprehensive Chemical Kinetics, Vol. 22, Elsevier, Amsterdam (1980), p. 253.
- 4) W. Jander, *Z. Anorg. Chem.* **163**, 1 (1927).
- 5) R. Furuichi, T. Ishii, S. Banba, *Z. Allg. Chem.* **437**, 293 (1977).
- 6) T. Maruyama, K. Takada, W. Komatsu, *Z. Phys. Chem. (Frankfurt/M.)* **102**, 221 (1976).
- 7) H. Schmalzried, "Defects and Transport in Oxides" (M.S. Seltzer, R.I. Jaffee, eds.), Plenum Press (1973), p. 102.
- 8) 嶋田志郎, 副島圭治, 石井忠雄, 日本化学会北海道支部 1988 年夏季研究発表会講演要旨集 (1988) p. 30.
- 9) 石井忠雄, 熱測定 **8**, 71 (1981).
- 10) T. Ishii, R. Furuichi, H. Matsusato, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 157 (1978).
- 11) V. Balek, *Thermochim. Acta*, **22**, 1 (1978).
- 12) 石井忠雄, 熱測定 **11**, 63 (1984).
- 13) 石井忠雄, "熱分析の基礎と応用" (日本熱測定学会編), 科学技術社 (1985), p. 24.
- 14) T. Hashimoto, Y. Aoyagi, H. Kudo, T. Sotobayashi, *J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles*, **90/2**, 415 (1985).
- 15) T. Ishii, "Materials Science Forum", Vol. **29**, Trans. Tech. Publications, Switzerland, (1988) p. 219.
- 16) T. Ishii, *Thermochim. Acta* **109**, 227 (1986).
- 17) T. Ishii, *Thermochim. Acta* **88**, 277 (1985).
- 18) T. Ishii, *Thermochim. Acta* **93**, 469 (1985).
- 19) T. Ishii, *React. Solids* **6**, 1 (1988).
- 20) T. Ishii, *Thermochim. Acta* **137**, 293 (1989).
- 21) T. Ishii, *React. Solids* **6**, 11 (1988).
- 22) T. Ishii, *React. Solids* **3**, 85 (1987).
- 23) T. Ishii, *React. Solids* **4**, 327 (1988).