

単分散球状アルミナ水和物粒子の調製

(1) 粒径制御と加熱による比表面積変化

北村和子, 土田 猛, 稲垣道夫

(平成5年3月15日受理)

Preparation of Monodispersed, Spherical Particles of Hydrated Alumina

(1) Control of Particle Size and Variation of Specific Surface Area on Heating

Kazuko Kitamura, Takeshi Tsuchida and Michio Inagaki

(Received March 15, 1993)

Monodispersed, spherical particles of hydrated alumina were prepared by hydrolyzing of aluminum sulfate solution ($[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}] = 0.5 \sim 2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) at 90°C in the presence of urea ($[\text{CO}(\text{NH}_2)_2] = 0.15 \text{ mol/dm}^3$). The particle size changed from about 0.2 to 1.0 μm depending on the initial concentration of aluminum sulfate in the solution. These particles were amorphous, and transformed to $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 900°C and then to $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ at 1100°C . The particles of $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ heated up to 900°C were also monodispersed spheres and had a relatively large specific surface area of about $90 \text{ m}^2/\text{g}$.

1. 緒 言

粒径, 形状, 組成が均一な微粒子は, 焼結過程や固体間反応の基礎研究におけるモデル粒子として重要であるばかりでなく, 電気的, 磁氣的, 光学的な諸特性を有する高機能性セラミック材料の原料粉体として好ましく, その調製法が注目されている。この粒子形態, 特性を生かした新しい材料開発を目指す立場から, 著者らは形態を厳密に制御したセラミック粉体として, 水熱合成法によって針状のdiaspore($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)結晶¹⁾, 尿素を用いた均一沈澱反応によって単分散球状アルミナ水和物粒子^{2),3)}や, 六角形状および紡錘状のZnO粒子⁴⁾などの調製に取り組んできた。単分散球状アルミナ水和物粒子は, Al_2

(SO_4)₃⁵⁾, Al sec-butoxide⁶⁾, AlCl_3 や $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$ ⁷⁾の希薄溶液の" Forced hydrolysis"によっても調製されているが, 生成量がきわめて少量であるのが欠点である。一方, 尿素を用いた均一沈澱反応では, 塩基性硫酸アルミニウム($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)の生成^{8),9)}の他に球状のアルミナ水和物粒子の調製¹⁰⁾も報告されているが, 粒径, 形状の均一性が不十分で単分散球状粒子とはいいいがたい。

本研究では, 硫酸アルミニウム($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)と尿素($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)の均一沈澱反応において, 前報^{2),3)}の成果をふまえ, さらに調製条件を種々変化させることにより, 単分散球状アルミナ水和物粒子の生成条件を明らかにするとともに, 粒径制御を試みた。また, これらの加熱による球状アルミナの生成過程および比表面積変化についても検討を行った。

2. 実験方法

単分散球状アルミナ水和物粒子の調製条件を Table 1 に示す。 $0.5 \times 10^{-3} \sim 10 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 水溶液と $0.15 \sim 0.45 \text{ mol/dm}^3$ の $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 水溶液をそれぞれ

北海道大学工学部応用化学科 : 〒060 札幌市北区北13条西8丁目

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita-ku, N13W8, Sapporo 060, Japan

Table 1 Preparation conditions, morphology and X-ray diffraction results of hydrated alumina particles.

sample	aluminum sulfate/M	urea/M	aging time/h	morphology (particle size/ μm)	XRD results
A	0.5×10^{-3}	0.15	2	M.S. (0.2)	amorphous
B	1.0×10^{-3}	〃	〃	〃 (0.5)	〃
C	1.5×10^{-3}	〃	〃	〃 (0.6)	〃
D	2.0×10^{-3}	〃	〃	〃 (1.0)	〃
E	2.5×10^{-3}	〃	〃	P.S.	〃
F	3.0×10^{-3}	〃	〃	〃	〃
G	4.0×10^{-3}	〃	〃	〃	〃
H	1.0×10^{-2}	0.15	〃	〃	〃
I	〃	〃	4	〃	〃
J	〃	0.30	3	P.S.+F.P.	〃
K	〃	〃	4	〃	boehmite gel
L	〃	0.45	3	〃	〃
M	〃	〃	4	〃	〃

M.S. : monodispersed spherical particles.

P.S. : agglomerated, polydispersed spherical particles.

F.P. : flaky particles.

れ1:1(容積比)で全量が 2dm^3 となるよう混合し、この溶液を $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で約 90°C まで加熱、そのまま2~4時間熟成した。 80°C くらいから溶液中に白濁が認められた。その後溶液を冷却し、沈澱を $0.22\mu\text{m}$ のマイクロフィルターでろ過、洗浄し、dry oven中で 110°C 、12時間乾燥した。得られた単分散球状アルミナ水和物粒子について、XRD、SEM観察、TG-DTA測定を行った。また、試料A(粒径約 $0.2\mu\text{m}$)および試料B(粒径約 $0.5\mu\text{m}$)を用い、空气中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で種々の温度(500 、 700 、 900 、 1100 、 1300°C)まで加熱し、得られた試料についてそれぞれXRD、SEM観察を行い、アルミナの生成過程を調べるとともに比表面積測定を行った。ただし、測定は同一試料を用い、加熱→測定を繰り返して行った。

粉末X線回折は理学電気(株)製ガイガーフレックスRAD-Bを用い、Cu対陰極、Niフィルター、管電圧 30kV 、管電流 15mA の条件で行った。

SEM観察は、試料をエタノール中で超音波分散させ、分散溶液を試料台上に落として乾燥させた後、約 10nm の厚さにAu蒸着し、日本電子(株)製走査型電子顕微鏡JSM-35CFを用い、加速電圧 $10\sim 25\text{kV}$ の条件で行った。

TG-DTAは、マックサイエンス(株)製TG-DTA2000を用い、空气中、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で行った。

比表面積は、湯浅アイオニクス(株)製オートソープ1を用い、 -196°C における N_2 ガス吸着(BET多点法)により測定した。測定に先立ち、試料を 100°C で1時間以上加熱脱気した。

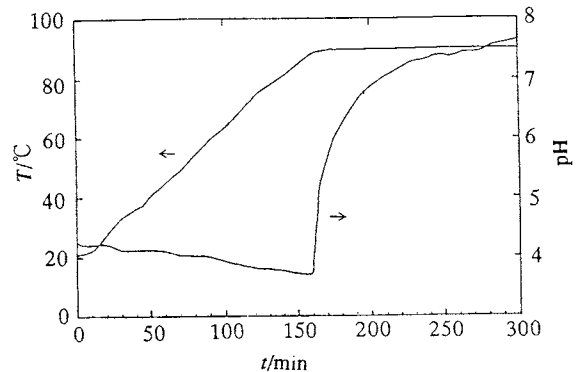


Fig.1 The variation of pH and the temperature obtained by heating the mixed solution of $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]=1.0 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ and $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]=0.15\text{mol}/\text{dm}^3$. The heating rate is $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$.

3. 結果と考察

3.1 沈澱生成時のpH変化

Fig.1に、単分散球状アルミナ水和物粒子(試料B)の得られる条件、すなわち硫酸アルミニウムの $1.0 \times 10^{-3}\text{mol}/\text{dm}^3$ 水溶液と尿素有 $0.15\text{mol}/\text{dm}^3$ 水溶液を1:1で混合し、 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温した後、 90°C で一定に保った場合の温度およびpH変化を示す。加熱の過程でpHは若干低くなるが、約 87°C から急上昇し、 90°C での熟成中にも緩やかな上昇がみられる。熟成終了後に室温まで冷却した溶液のpHは約 8.4 であった。

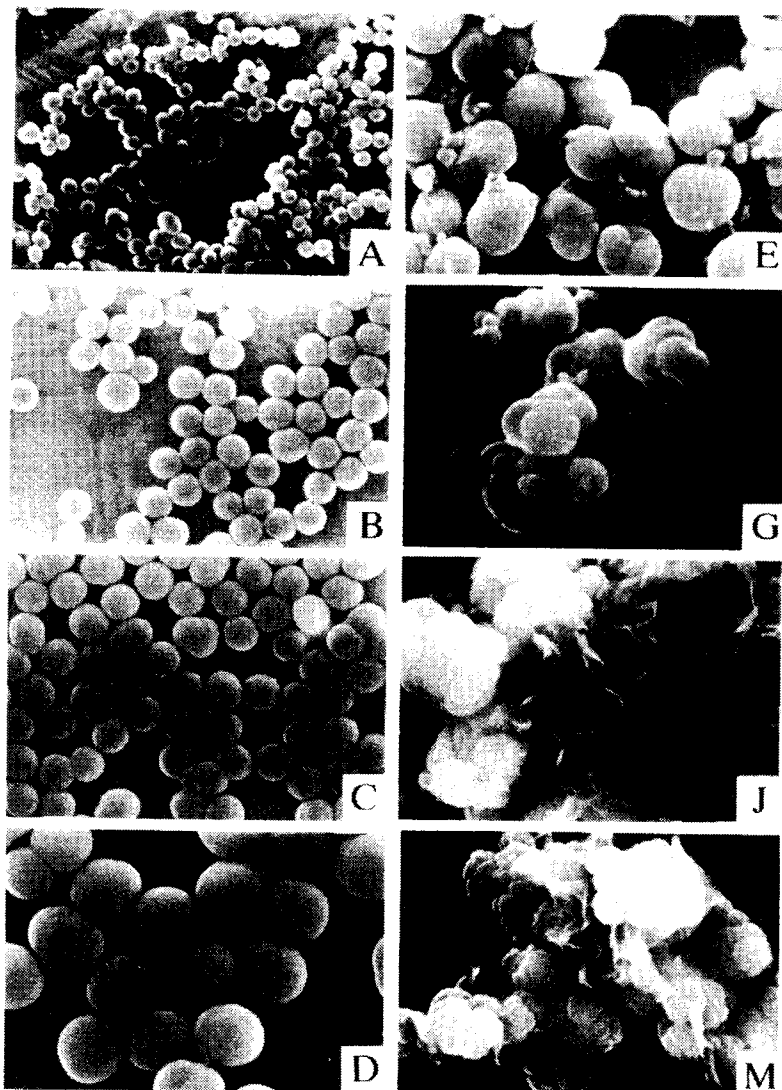
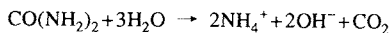


Fig.2 Scanning electron micrographs of hydrated alumina particles obtained under the preparation conditions shown in Table 1. Symbols A~M signify the samples in Table 1.

尿素は次式の加水分解反応により溶液内へ OH^- イオンを供給するため、pHが上昇する。



このpHの上昇は、一般に約 65°C から起こると報告されている¹¹⁾。しかしながら、本研究においてはさらに高温(約 87°C)で急激なpH上昇が認められた。また、約 80°C から溶液中に白濁が観察されたことも考慮すると、加水分解で生成した OH^- イオンが直ちに Al^{3+} イオンとの錯体形成、そして単分散球状アルミナ水和物の核生成と

成長に消費されたために、pH上昇が高温までずれたと考えられる。

3.2 単分散球状アルミナ水和物粒子の調製

Table 1に、種々の調製条件において得られたアルミナ水和物粒子の形状およびX線回折による同定結果をまとめるとともに、粒子のSEM写真およびX線回折図をFig.2および3に示す。硫酸アルミニウム濃度が低い試料A~Dで粒径のそろった凝集のない単分散球状粒子が得られた。粒径は硫酸アルミニウム濃度が高くなるほど大き

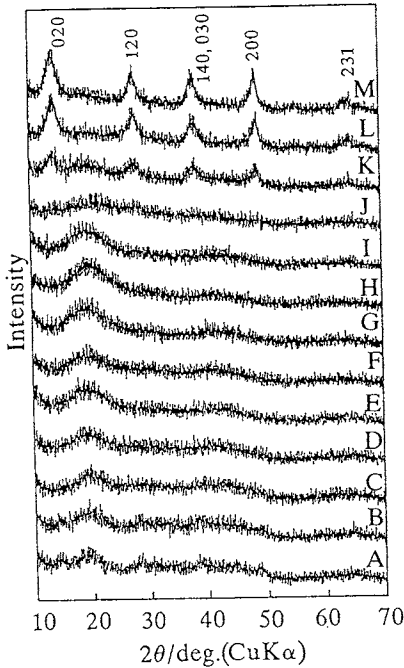


Fig.3 X-ray diffraction patterns of hydrated alumina particles obtained under the preparation conditions shown in Table 1. The indexed lines are assigned to boehmite gel. Symbols A~M signify the samples in Table 1.

くなり、約0.2から1.0μmまで変化した。X線回折測定においては、ほとんどアモルファスであった。硫酸アルミニウム濃度をさらに高くすると(試料E~H)、アモルファス構造を持つ多分散球が付着凝集した粒子が生成した。

LaMerら¹²⁾の理論によると、沈澱は溶液中で次のような機構で生成する。加水分解反応などによって化学種の濃度が上昇する場合を考えると、反応の進行によって飽和濃度を越え、いったん溶液は過飽和の状態となる。そして、ある過飽和度を越すと沈澱の核が生成し、それが成長し始める。核生成することによって、その化学種の過飽和度が緩和されると、核生成は停止するが、溶液はなお過飽和状態にあるので粒成長のみが生じ、それは溶液の過飽和度が零となるまで、すなわち飽和濃度となるまで続く。単分散粒子が生成するのは、この過程のうちの核生成反応が短時間で終了する場合、つまり、溶液濃度が充分低く、核生成による過飽和度の緩和がすばやく、一段階で終了する場合である。本研究において、単分散粒子が得られた試料A~Dの調製条件は、硫酸アルミニウム濃度が低く、上記の生成条件に対応するものと考えられる。一方、多分散粒子が生成するのは、溶液濃

度が高く、核生成による過飽和度の緩和よりも、沈澱化学種の濃度上昇が勝っている場合である。この場合は、核生成が長時間にわたって起こるために大小様々な粒子が生成する。試料E~Hでの多分散球の生成が、これに該当したと考えられる。

また、硫酸アルミニウム濃度を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$ で一定とし、尿素濃度と熟成時間を変化させると(試料H~M)、尿素濃度が 0.15 mol/dm^3 の場合(試料H, I)には、熟成時間を長くしても試料E~Gと同様に凝集した多分散球のみを生成したが、尿素濃度が 0.3 mol/dm^3 の場合(試料J, K)には、多分散球に加えて、Fig.2(J)で見られるような薄片状の粒子も生成し、熟成時間の長い試料Kではペーマイトゲルの回折ピークも観察された(Fig.3(K))。また尿素濃度 0.45 mol/dm^3 (試料L, M)では、熟成時間によらず薄片状の粒子が生成し、ペーマイトゲルの回折強度も増加した。以上、試料H~Mの結果では、尿素濃度が高い場合や熟成時間の長い場合に、薄片状の粒子やペーマイトゲルが生成する傾向がみられた。尿素濃度が高いほど最終的なpHは高く、沈澱の溶解-再析出が起こりやすくなるため、粒子の形状が変化し、薄片状粒子を経て、ペーマイトゲルの粒子ができやすくなったと考えられる。

3.3 加熱によるアルミナの生成過程と比表面積変化

Table 1の試料B(粒径約0.5μm)を加熱した際のX線回折図の変化をFig.4に示す。図から明らかなように、試料は700℃加熱まではアモルファスであるが、900℃で加

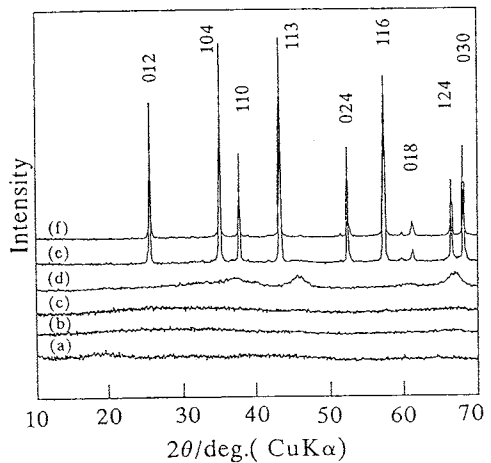


Fig.4 X-ray diffraction patterns of sample B heated at various temperatures. The indexed lines are assigned to α-Al₂O₃. (a)before heating (b)500℃ (c)700℃ (d)900℃ (e)1100℃ (f)1300℃

単分散球状アルミナ水和物粒子の調製 (1) 粒径制御と加熱による比表面積変化

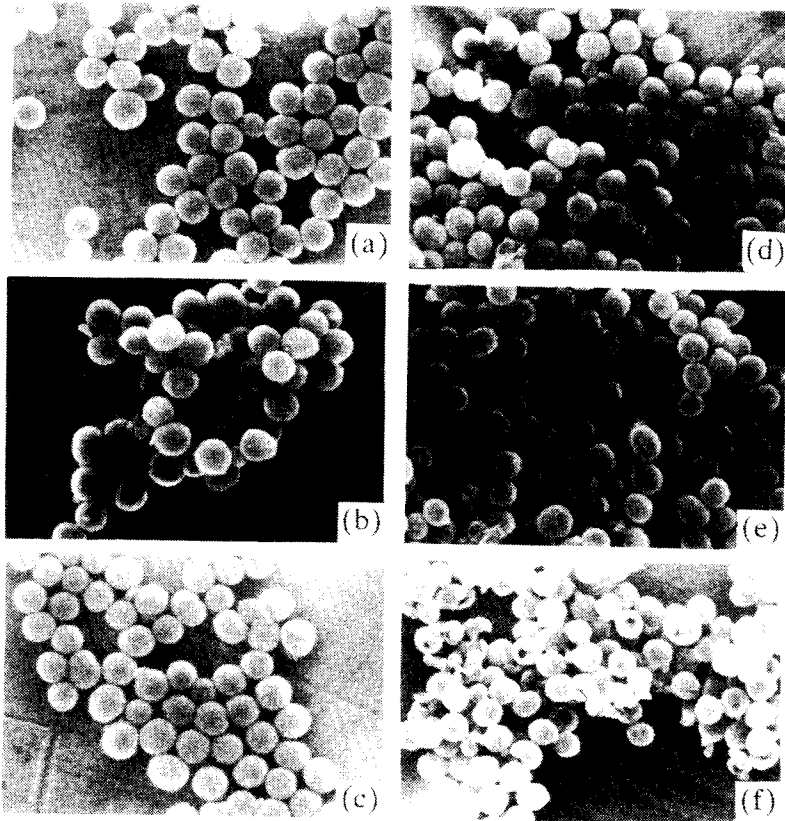


Fig.5 Scanning electron micrographs of sample B heated at various temperatures. $\overline{1\mu\text{m}}$
 (a) before heating (b) 500°C (c) 700°C (d) 900°C (e) 1100°C (f) 1300°C

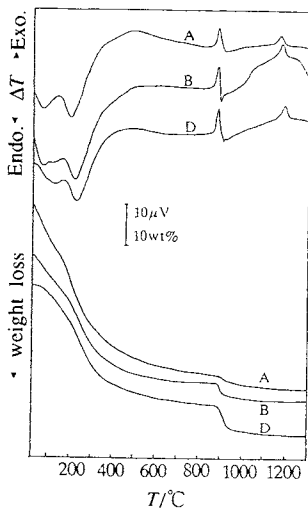


Fig.6 TG-DTA curves of samples A, B, and D.
 Particle size: A, 0.2μm; B, 0.5μm; D, 1.0μm.

熱した際に $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ、1100°C以上では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ結晶化した。試料A(粒径約0.2μm)も、加熱によって試料Bと同様なX線回折図の変化を示した。

Fig.5に種々の温度で加熱された試料BのSEM写真を示す。粒径は700°Cまでの加熱では変化せず、約0.5μmである。900°C加熱によって $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への結晶化とともに、粒径は0.5μmから約0.4μmに収縮したが、依然として単分散球状粒子のままであった。1100°Cまで加熱した場合も、粒子は球形を保っているが、一部の球でクラックや孔の発生による粒子の変形が起り、1300°Cではより顕著であった。試料Aでも1300°C以上で同様に粒子の変形が観察された。

Fig.6に試料A, BおよびDのTG-DTA曲線を示す。各試料は室温から850°Cまでの間に、試料A~39.4wt%, B~29.1wt%, D~27.3wt%, 850°Cから1100°Cの間に試料A~2.6wt%, B~4.0wt%, D~5.7wt%の重量減少を示した。DTA曲線においては、100°C~500°C付近に吸熱ピーク、

890℃付近で大きな発熱ピークとその直後の900℃に小さな吸熱ピークがみられる。著者が以前におこなった元素分析およびIRスペクトル測定結果から^{2),3)}, 約500℃までの重量減少と吸熱ピークは脱水反応に, 900℃の重量減少と小さな吸熱ピークはSO₄²⁻成分の放出(脱硫)に対応する。試料Aにおいて, 900℃の吸熱ピークがはっきりと現れていないのは, 900℃付近での重量減少割合から推定されるように, 試料B, Dに比べてSO₄²⁻含有量が少ないためと考えられる。また, 890℃と1180℃に発熱ピークがみられるが, X線回折結果からそれぞれ無定形

アルミナからη-Al₂O₃への結晶化, η-Al₂O₃からα-Al₂O₃への転移によるものであることがわかる。SO₄²⁻成分の存在様式などについては, 次の論文で詳細に議論する。

Fig.7に, 試料A, Bを種々の温度まで加熱して得られたアルミナ試料の比表面積の変化を示す。試料Aと試料Bの粒径は, それぞれ約0.2と0.5μmで, 試料Bの粒径は試料Aの2.5倍となっているため, 細孔のない平滑な表面を仮定したときの比表面積は, 幾何学的計算によると試料Aの1/2.5倍に減少する。2つの試料の加熱前の比表面積の比14.4m²/g/46.8m²/g=1/3.1は, ほぼこの値と一致している。

両試料とも加熱により比表面積は増加するが, その挙動は大きく異なっている。試料Aは, 500~900℃加熱で比表面積が最も大きく, 1100℃で著しく減少する。試料Bは700℃加熱まではほとんど変化はなく, 900℃加熱で約90m²/gまで急増した。1100℃からは試料Aと同様に急激に減少した。このような試料A, Bの加熱による比表面積変化の違いは, 2つの試料の含水量とSO₄²⁻成分含有量の違いに起因すると考えられる。すなわち, 試料Aの500℃での比表面積の増加は, 試料Bに比べて多量の脱水による細孔の生成によるものと思われる。一方, 試料Bの900℃加熱による急激な比表面積の増加は, Fig.6に示されたSO₄²⁻成分の放出温度に対応している。

Fig.8は, 試料Bおよびこれを種々の温度で加熱して得られたアルミナ試料の, 窒素の吸着-脱離等温線である。700℃加熱までは大きな変化は見られないが, 900℃加熱で, 比表面積の急激な増加と対応して吸着量の著しい増加と大きなヒステリシスループを示しており, それまで存在しなかった細孔の生成を示唆している。このことから, 試料Bは900℃におけるSO₄²⁻成分の放出により細孔が生成し, 比表面積が増加したと推定できる。

1100℃以上への加熱処理では, 低温で生成した細孔が焼結により消滅するとともに, α-Al₂O₃へ結晶化することによって, 比表面積が著しく減少したと考えられる。焼結および結晶化の結果としてFig.5に示したような粒子の変形が生じたのであろう。

4. 結論

硫酸アルミニウムと尿素水溶液を混合する均一沈澱法によって無定形単分散球状アルミナ水和物粒子が調製された。硫酸アルミニウム濃度を0.5~2.0×10⁻³mol/dm³の範囲に抑えることによって, 粒子径を0.2~1.0μmの範囲で制御することができた。

この単分散球状粒子の形状は900℃に加熱処理しても変化せず保持されていた。1100℃以上の加熱処理によってクラックや孔の生成による粒子の変形が認められる

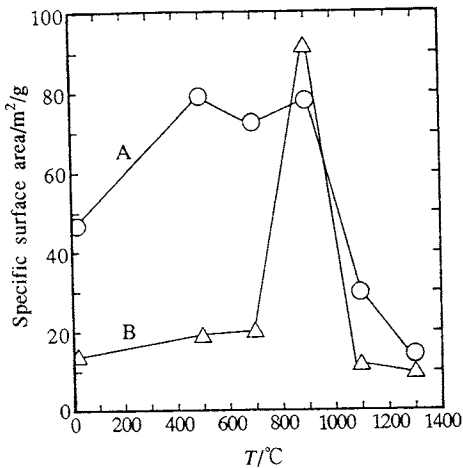


Fig.7 The variation of specific surface area of samples A and B heated at various temperatures. Particle size: A, 0.2μm; B, 0.5μm

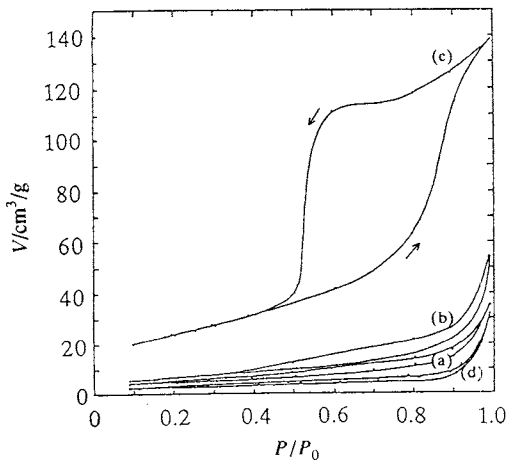


Fig.8 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of sample B heated at various temperatures. (a)before heating (b) 700℃ (c)900℃ (d)1300℃

が、球としての外形は保たれていた。

無定形球状アルミナ水和物粒子についてのDTA曲線上で、100～500℃に吸熱ピーク、890℃と1180℃に発熱ピークが現れ、それぞれ、無定形アルミナ水和物から無定形アルミナへの脱水反応、無定形アルミナから η -Al₂O₃への結晶化、 η -Al₂O₃から α -Al₂O₃への転移に対応した。無定形アルミナ水和物粒子中に含有されるSO₄²⁻量は粒径によって異なるが(約2.6～5.7wt%)、約900℃の加熱によってほとんど放出された。

900℃加熱によって得られた球状 η -Al₂O₃粒子は約90m²/gという比較的大きな比表面積を持っており、触媒担体や充填剤としての用途が期待できる。

- Sci. **48**, 291 (1974).
- 7) W. B. Scott and E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **66**, 447 (1978).
- 8) M. D. Sacks, T-Y. Tseng and S. Y. Lee, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 301 (1984).
- 9) J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **63**, 797 (1984).
- 10) 金 秉官, 安井 至, 窯業協会誌 **95** (4), 442 (1987).
- 11) D. Sordelt and M. Akinc, *J. Colloid Interface Sci.* **122**, 47 (1988).
- 12) V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847 (1950).

文 献

要 旨

- 1) T. Tsuchida and K. Kodaira, *J. Mater. Sci.* **25**, 4423 (1990).
- 2) 土田猛, 別役仁, 北海道大学工学部研究報告 第149号, 111 (1990).
- 3) T. Tsuchida and S. Kitajima, *J. Mater. Sci.* **27**, 2713 (1992).
- 4) T. Tsuchida and S. Kitajima, *Chem. Lett.* 1769 (1990).
- 5) R. Brace and E. Matijevic, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **35**, 3691 (1973).
- 6) D. L. Catone and E. Matijevic, *J. Colloid Interface*

尿素([CO(NH₂)₂]=0.15mol/dm³)の存在下、硫酸アルミニウム([Al(SO₄)₃·18·H₂O]=0.5～2.0×10⁻³mol/dm³)水溶液を90℃まで加熱することにより、単分散球状アルミナ水和物粒子を調製することができた。粒径は硫酸アルミニウムの初期濃度に依存し、約0.2～1.0 μ mの範囲で制御することができた。これらの粒子はX線の的にアモルファスであるが、900℃までの加熱によって η -Al₂O₃へ、さらに1100℃加熱で α -Al₂O₃へ結晶化した。得られた η -Al₂O₃粒子は単分散球状を維持し、比較的大きな比表面積(約90m²/g)を持つことがわかった。

国際会議のお知らせ

ESTAC 6

6th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry

日 時 : 1994年9月11～16日

場 所 : Grado, Italy

トピックス :

1. Materials
2. Environment and Industry
3. Life Science and Ecology
4. Methodologies and Special Workshops

連絡先 : Professor A. Cesaro - ESTAC 6

Dip. BBCM, University of Trieste

34127 Trieste

Italy

FAX (39) 40-6763691