HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	単分散球状アルミナ水和物の調製と熱分解反応
Author(s)	土田, 猛; 別役, 仁
Citation	北海道大學工學部研究報告, 149, 111-117
Issue Date	1990-02-28
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/42215
Type	bulletin (article)
File Information	149_111-118.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

北海道大学工学部研究報告
第149号（平成２年）

Bulletin of the Faculty of Engineering,
Hokkaido University. No. 149 (1990)

単分散球状アルミナ水和物の調製と熱分解反応

土田　猛　別役　仁

（平成元年９月13日受理）

Preparation and Thermal Decomposition of Monodispersed, Spherical Particles of Hydrated Alumina

Takeshi TSUCHIDA and Hitoshi BETSUYAKU

(Received September 13, 1989)

Abstract

Monodispersed, spherical particles of hydrated alumina, ～0.7 μm in size, were prepared by hydrolyzing aluminum sulfate solution ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 1×10^{-3}mol/l) at an elevated temperature of～90℃ in the presence of urea ($CO(NH_2)_2$ 1.5×10^{-1}mol/l). The particles formed were amorphous to X-rays, and on heating showed a DTA endotherm near 200℃ and two exotherms at 862 and 1145℃, which corresponded to the dehydration of amorphous hydrated alumina to amorphous alumina, the crystallization of amorphous alumina to η-Al_2O_3 and the transformation of η-Al_2O_3 to α-Al_2O_3, respectively. η-Al_2O_3 obtained at 900℃ was also monodispersed, spherical particles of 0.6 μm in size.

1. 緒　言

粒径、形状、組成が均一な微粒子，とりわけ単分散球状粒子は，焼結過程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，磁気的，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[1)2)]。近年，Matijevićらは[3)4)]，金属水溶液の“forced hydrolysis”による均一な水酸化物コロイド粒子の調製について報告した。この反応には，（Ⅰ）希薄な金属塩水溶液を加熱，熟成することによって，水和カチオンからの脱プロトン化に基づくものと，（Ⅱ）尿素のような沈殿剤の分解によって生成したOH^-イオンと金属イオンとの相互作用に基づくものがある。（Ⅰ），（Ⅱ）いずれの方法においても，水溶液中の金属錯体の水和反応は，温度，溶液のpH，共存する陰イオン種などに大きく影響されるため，生成する粒子が球状を示すか，あるいは単結晶の自形を含む種々の結晶形を示すかは実験条件に依存する。一般に，球状を呈する粒子はamorphousか，あるいは超微粒１次粒子の集合体である。単分散球状アルミナ水和物粒子は，$Al_2(SO_4)_3$[5)]，Al sec-Butoxide[6)]，$AlCl_3$や$Al(ClO_4)_3$[7)]の希薄溶液の加水分解による（Ⅰ）の反応で調製されるが，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（Ⅱ）の均一沈殿反応では，塩基性硫酸アルミニウム（$3\,Al_2O_3 \cdot 4\,SO_3 \cdot 9\,H_2O$）の生成が報告されている[8)9)]。

応用科学科　第６講座

本研究の目的は，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ と $CO(NH_2)_2$ の希薄溶液の均一沈殿反応により，単分散球状アルミナ水和物粒子を調製し，これらの加熱変化による球状アルミナの生成過程を明らかにすることである。

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。6×10^{-4}～4×10^{-2}mol/l の $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 水溶液と 9×10^{-2}～4.5×10^{-1}mol/l の $CO(NH_2)_2$水溶液をそれぞれ 1：1 で 21 混合し，この溶液を 0.5℃/min の昇温速度で約 90℃まで加熱し，そのまま 2 ～ 4 時間熟成した。80℃くらいから溶液中に白濁が認められた。その後，冷水で急冷し，遠心分離機(国産 H-103 N)で固液分離した。沈殿は 0.22μm のミクロフィルターで濾過，続いて洗浄し，dry oven 中で 110℃，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を，TG－DTA 熱分析装置(理学電機 Model 8085) を用いて，空気中，昇温速度 10℃/min で所定温度まで加熱した試料，ならびに横型電気炉中で 500，800，900，1100，1300℃でそれぞれ 30 分間加熱した試料の X 線回折，SEM，FTIR，元素分析測定を行い，熱分解過程を調べた。

粉末 X 線回折は，理学電機 Geigerflex 2141 型を用い，Cu 対陰極，Ni フィルター，25 KV，10 mA 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 20 nm の厚さに Au 蒸着し，日本電子㈱製 JSM-35 CF 走査型電子顕微鏡を用い，加速電圧 25 KV の条件で行った。

IR スペクトルの測定は，日本分光工業㈱製 FTIR-5 M 型フーリエ変換赤外分光光度計を用いて拡散反射法で行った。試料 (3 wt%) を KBr (97 wt%) と乳鉢中でよく混合したものを試料台上にのせ 400～4300 cm^{-1} の範囲を 1000 回積算した。

3. 結 果 と 考 察

Fig. 1 は，Table 1 に示した種々の条件で調製されたアルミナ水和物粒子の SEM 写真である。$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 溶液の濃度によって生成粒子の形状が著しく影響される。一般に，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 溶液濃度の増加に伴って，粒子径は増加する傾向を示しているが，最も均一な粒径 (0.7 μm) の単分散球状粒子は 1×10^{-3}mol/l 濃度 (Fig. 1(c)) のときに観察される。この試料を埋込用樹脂で包埋し，切断面を研摩して SEM 観察すると，球状粒子の内部は中空ではないことがわかった。また(a)～(f)の各濃度で生成した粒子の X 線回折図はすべて無定形であった。Fig. 1(c) の試料の X 線回折図は，Fig. 3(a)に示した。

Fig. 2 は，$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 1×10^{-3}mol/l 濃度の条件で調製されたアルミナ水和物粒子の TG－DTA 曲線である。DTA 曲線上の矢印の各温度で取り出した試料の X 線回折図，ならびに SEM 写真を，それぞれ Fig. 3 と Fig. 4 に示した。Fig. 2(a)の DTA 曲線において，200℃付近にブロードな吸熱ピークおよび 862℃と 1145℃に小さな発熱ピークが現れる。前者 2 つのピークに対応する TG 曲線上の重量減少量はそれぞれ 31 と 6.2 wt%であった。1145℃の発熱ピークは重量変化を伴わない。一方，Fig. 2(b)は，Fig. 2(a)の試料を市販アンモニア水を 100 倍に希釈した水溶液 (pH＝11.5) 中に，10 分間超音波分散させ，その後濾過，洗浄，120℃で乾燥させた試料の TG－DTA 曲線である。Fig. 2(a)の TG－DTA 曲線に比べて，860℃付近の重量減少が見られなくなり，2 つの発熱ピークも 30～40℃低温側へ移行し，833 と 1100℃に現れた。

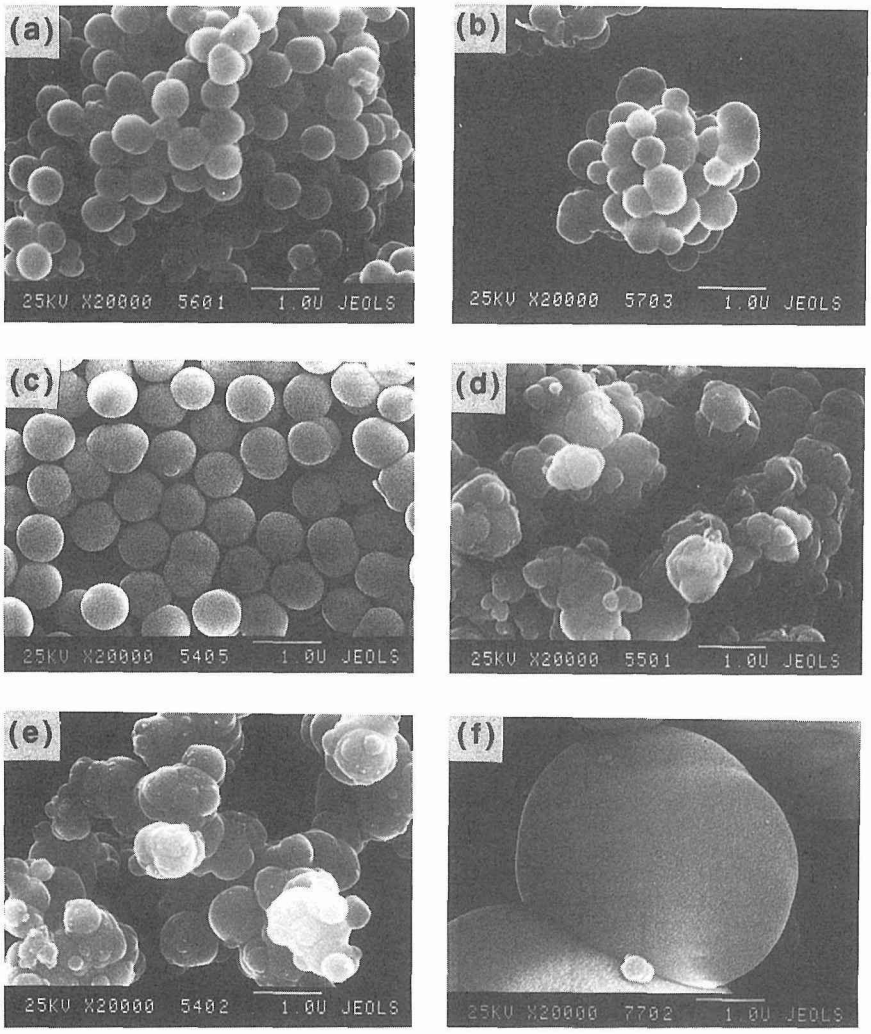

Fig. 1 Scanning electron micrographs of amorphous hydrated alumina particles prepared under the conditions shown in Table 1.

Table 1 Preparation conditions of hydrated alumina particles

	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ (mol/l)	$CO(NH_2)_2$ (mol/l)	Aging Temp. (℃)	Aging Time (hr)
(a)	6×10^{-4}	9×10^{-2}	90	2.5
(b)	8×10^{-4}	1.2×10^{-1}	90	2.5
(c)	1×10^{-3}	1.5×10^{-1}	90	2
(d)	2×10^{-3}	3×10^{-1}	90	2.5
(e)	3×10^{-3}	4.5×10^{-1}	90	2
(f)	4×10^{-2}	4.5×10^{-1}	90	4

Fig. 3 の X 線回折結果から 500 および 800℃まで加熱された試料は依然として無定形であるが 900～1100℃では η-Al_2O_3, 1200, 1300℃では α-Al_2O_3 の生成が認められた。従って，Fig. 2(a)の DTA 曲線の 200℃付近の吸熱ピーク，862 と 1145℃の発熱ピークは，それぞれ無定形アルミナ水

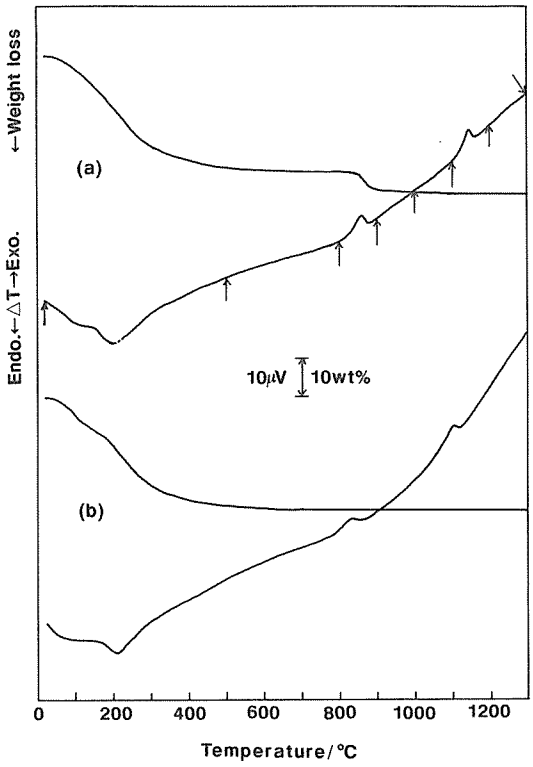

Fig. 2 TG-DTA curves for amorphous hydrated alumina particles (a) prepared according to procedure described in Table 1 (c) ($Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ 1×10^{-3}mol/l, $CO(NH_2)_2$ 1.5×10^{-1}mol/l) and then (b) washed with dilute aqueous ammonia. Heating rate: 10℃/min, in air.

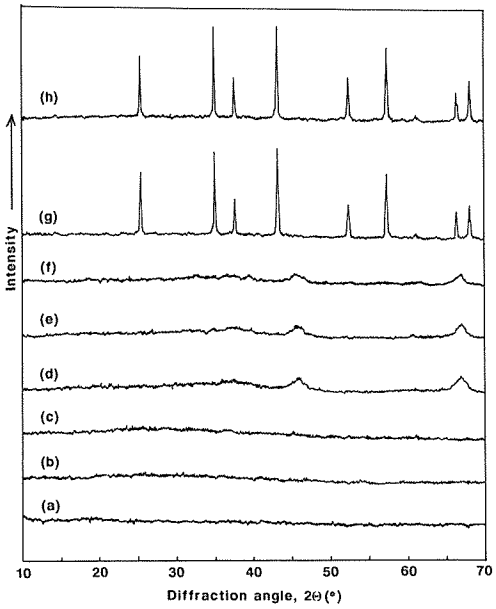

Fig. 3 X-ray diffraction patterns for samples calcined to temperatures indicated on DTA curve in Fig. 2 (a) by arrows. (a) uncalcined (b) 500℃ (c) 800℃ (d) 900℃ (e) 1000℃ (f) 1100℃ (g) 1200℃ (h) 1300℃

和物→無定形アルミナへの脱水反応，無定形アルミナから η-Al_2O_3 への結晶化，η-Al_2O_3 から α-Al_2O_3 への転移に対応する。脱水による重量減少（～700℃）は 31.0 wt%（Fig. 2(a)）と 30.1 wt%（Fig. 2(b)）で，これらの値は，アルミナ 3 水和物の理論含水量 34.6 wt%に比較的近い値である。さらに，Fig. 2(a)の 860℃付近の重量減少(6.2 wt%)は，試料をアンモニア水で洗浄すると消失するが(Fig. 2(b))，これは Fig. 5 の IR スペクトル図で詳述するが，試料中に含まれる SO_4^{2-} イオンの脱硫によるものである。

Fig. 4 は，各温度まで加熱された試料の SEM 写真であるが，Fig. 4(c)からわかるように，単分散球状アルミナ水和物粒子は 900℃までの加熱で単分散球状 η-Al_2O_3 へ変化し，その粒径が約 0.1 μm 減少した。1000℃以上では，粒子の焼結が起こり 1200℃以上では球状粒子の破裂も観察される。

Fig. 5 は，アルミナ水和物試料ならびにこれを 900℃および 1100℃で 30 分間焼成して得られたアルミナ（X 線回折の結果，それぞれ η-Al_2O_3 と α-Al_2O_3 であった）の IR スペクトル図である。未焼成水和物試料（Fig. 5(a)）では 3500 cm^{-1} と 1600 cm^{-1} に OH 伸縮と変角振動によるブロードな吸収 band を示す。1400～1500 cm^{-1} のブロードな band は，CO_3^{2-} イオンの CO 伸縮振動による[10]。測定雰囲気中の CO_2 気体の CO 伸縮振動は 2300 cm^{-1} の鋭いスペクトルとして現れてい

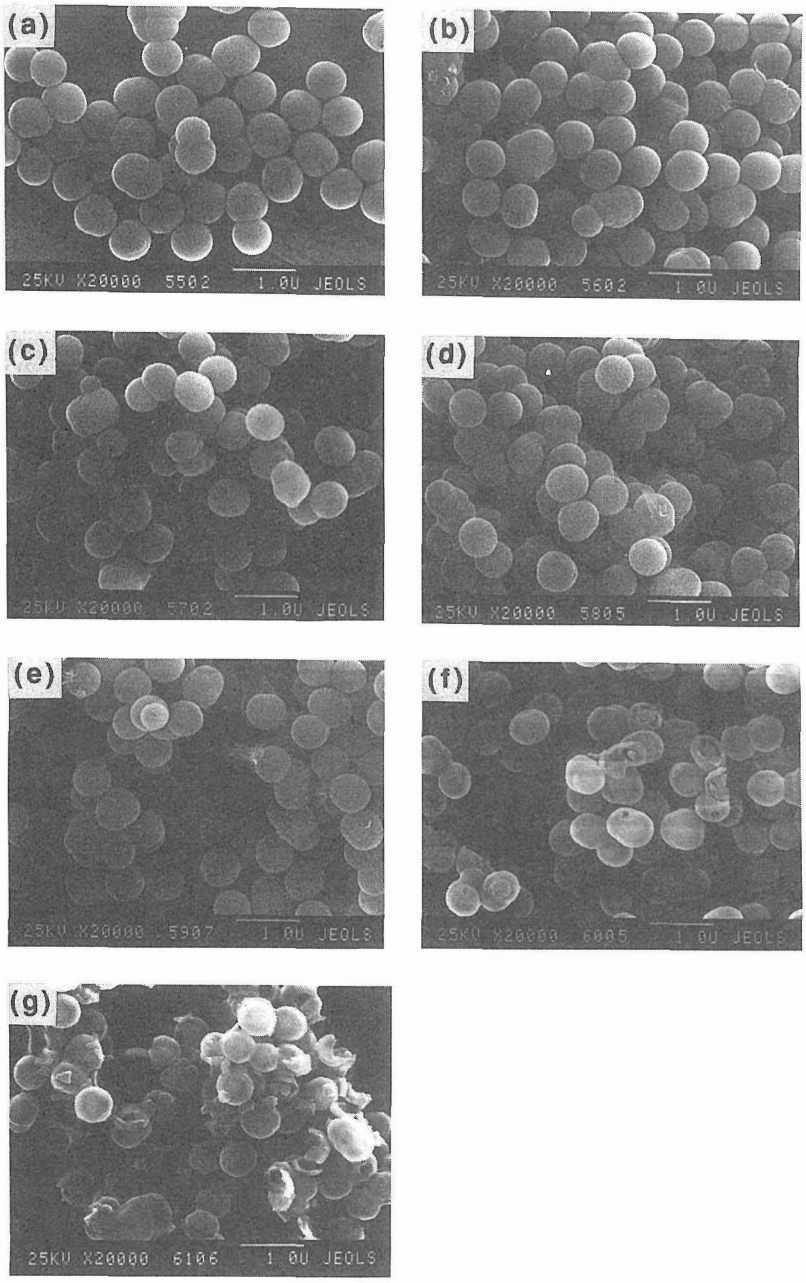

Fig. 4 Scanning electron micrographs for samples calcined to temperatures indicated on DTA curve in Fig. 2 (a) by arrows.
(a) 500℃ (b) 800℃ (c) 900℃ (d) 1000℃ (e) 1100℃ (f) 1200℃
(g) 1300℃

る。1100 cm^{-1} 付近の吸収 band は，SO_4^{2-} イオンの SO 伸縮振動による[11]。アルミナ水和物試料の元素分析の結果，S 1.64%（SO_4^{2-} 4.92%），H 3.35%（H_2O 32.0%），C 0.73%（CO_3^{2-} 3.65%）が含有される。500℃までの加熱によって H 0.4%（H_2O 3.6%）となり，含水量のほぼ 90%が脱水される。900℃まで加熱すると（Fig. 5(b)），CO_3^{2-} イオンの CO 伸縮振動は消滅するが，SO_4^{2-}

イオンの吸収スペクトルはまだ残存する。元素分析の結果からも，C成分は0％，S成分は0.9％であった。さらに1100℃焼成のα-Al_2O_3試料では（Fig. 5(c)），SO_4^{2-}吸収スペクトルは消滅し，元素分析からもS成分は0％になった。一方，Al-O振動による400～600 cm^{-1}の吸収band[12]が顕著になってくる。

これらIRスペクトルおよび元素分析の結果から，Fig. 2(a)のTG曲線で示される約700℃までの重量減少31％は脱水反応によるもので，さらに高温の800～1000℃の重量減少6.2％は，脱炭酸を含むが主として脱硫によるものと結論できる。CO_3^{2-}およびSO_4^{2-}イオンを配位した無定形アルミナ水和物の総重量減少量37.2％は，アルミナ3水和物の含水量34.6％に近い値であるため，単分散無定形球状アルミナ水和物は，3水和物類似の基本構造と組成を持つと考えられる。配位したSO_4^{2-}イオンはアンモニア水での洗浄によって，OH^-イオンと容易に置換され(Fig. 2(b))，η-Al_2O_3への結晶化とα-Al_2O_3への転移の発熱ピーク温度が30～40℃低温側へ移行したのも，脱硫によってSO_4^{2-}イオンの抑制効果[13]が除去されたためであると考えられる。

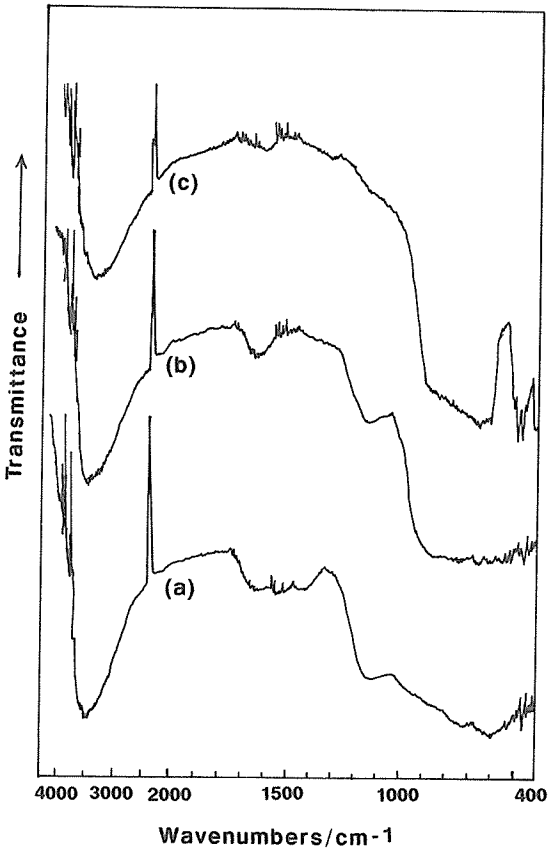

Fig. 5 Infrared spectra for samples (prepared according to procedure described in Table 1 (c)) calcined at different temperatures for 30 min in air.
(a) uncalcined (b) 900℃ (c) 1100℃

4. 結　　論

$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$ 1×10^{-3}mol/l，$CO(NH_2)_2$ 1.5×10^{-1}mol/lの条件のときに最も均一な単分散球状アルミナ水和物粒子（平均粒径0.7 μm）が生成した。これを加熱すると，DTA曲線上で，200℃に吸熱ピーク，862と1145℃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-Al_2O_3への結晶化，η-Al_2O_3からα-Al_2O_3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S成分（1.64％）は，900℃以上の加熱で除去され，単分散球状η-Al_2O_3（平均粒径0.6 μm）を生成した。

参 考 文 献

1) 加藤昭夫，化学，41 (1986) 762
2) 平野眞一，セラミックス，22 (1987) 1052
3) E. Matijević, Acc. Chem. Rev., 14 (1981) 22
4) S. Kratohvil and E. Matijević, Adv. Ceram. Mat., 2 (1987) 798

5) R. Brace and E. Matijević, J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1973) 3691
6) D. L. Catone and E. Matijević, J. Colloid Interface Sci., 48 (1974) 291
7) W. B. Scott and E. Matijević, ibid., 66 (1978) 447
8) M. D. Sacks, T-Y. Tseng and S. Y. Lee, Am. Ceram. Soc. Bull., 63 (1984) 301
9) J. E. Blendell, H. K. Bowen and R. L. Coble, ibid., 63 (1984) 797
10) J. A. Gadsden, "Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds", Butterworths, Butterworth, 1975, p. 23
11) "赤外線吸収スペクトル入門", 東京化学同人, (1966) p. 99
12) ref. (10), 1975, p. 43
13) 土田 猛, 近藤雅昭, 古市隆三郎, 石井忠雄, 日化, (1974) 1443