



Title	CuO- η -Al ₂ O ₃ 系粉体反応に対する反応試料の混合方法, 混合比および成形圧の影響
Author(s)	土田, 猛; Tsuchida, Takeshi; 松井, 邦人 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 138, 53-62
Issue Date	1988-01-30
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/42066
Type	departmental bulletin paper
File Information	138_53-62.pdf



CuO- η -Al₂O₃系粉体反応に対する反応試料の混合方法、 混合比および成形圧の影響

土田 猛* 松井 邦人* 石井 忠雄*

(昭和62年9月30日受理)

Effect of mixing procedure, mixing ratio and compaction pressure of reactant oxides on CuO- η -Al₂O₃ powder reaction

Takeshi TSUCHIDA, Kunihito MATSUI and Tadao ISHII

(Received September 30, 1987)

Abstract

The rate of reaction between the compacted powders of CuO and η -Al₂O₃ was measured in air at 800-900°C and the effect of mixing procedure (dry and wet mixing), mixing ratio (CuO 30, 50, 60, 70mol%) and compaction pressure(0, 0.9, 2.1, 4.1, 6.3, 8.3×10⁸Pa) of reactant oxides on the fraction of reaction completed(α) was investigated. In an equimolar mixture of CuO 50mol%, the α -values obtained in the wet mixing system were higher than those in dry one and were not influenced by the compaction pressure. On the other hand, the α -values obtained in the dry mixing system varied with the compaction pressure and had it's maximum value at 2.1×10⁸Pa. The effect of the mixing procedure and compaction pressure on the α -values was explained on the basis of the aggregate size of CuO dispersed in the matrix of fine η -Al₂O₃ powder which was observed by a scanning electron microscopy(SEM).

1. 緒 言

固体の反応性は、固体に含まれる特異な構造と性質ばかりでなく、反応に際して、反応物の混合の不均一性によっても著しく影響される。とりわけ、粉体反応の場合は、粉体粒子の大きさ、形状、混合方法、混合比などによる接触状態への影響が反応性を支配する重要な因子となる場合が多い。Komatsu は、CaCO₃-MoO₃、CuCl-Si¹⁾、NiO-Al₂O₃系粉体反応²⁾において、反応速度に及ぼす反応物粉体の混合比の影響を球状粒子の接触モデルに基づく接触点の数の観点から考察している。しかしながら、実際の微粉体を用いた反応系では、一般的に反応物粉体それぞれの不規則な凝集が起り、混合の不均一性が観察されるため、このような反応系へのKomatsuモデルの適用は困難である。凝集あるいは分散状態に応じた取り扱いが必要と思われるが研究例は少なく、ZnAl₂O₄生成反応速度に対する塗師らの報告^{3,4)}があるにすぎない。

本研究では、混合方法、混合比および成形圧を変えて種々のCuO- η -Al₂O₃系混合試料を調製し、これらの試料の混合状態をSEM観察して、Al₂O₃微粉体のマトリックス中に分散するCuO

の凝集体径分布を実測し、反応率との相関関係について検討したものである。

2. 実 験

2. 1 反応試料の調製

η - Al_2O_3 は、4N NH_4OH 水 800 ml (液温 4 ~ 7 °C) に、10 wt% $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶液を 3 ~ 6 ml/min の一定速度で攪拌しながら 250 ml 滴下して沈澱を生成し (PH は 11 以上)、これを、そのまま 14 °C で 24 時間熟成後 (Bayerite が生成)、濾過、洗浄、減圧乾燥 (45 °C で 24 時間) し、これを 700 °C、3 時間空气中で焼成して得た。CuO は、塩基性炭酸銅 $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を 700 °C、1 時間空气中で熱分解して調製した。 η - Al_2O_3 と CuO を 300 mesh 以下に篩分した後、CuO 30, 50, 60, 70 mol% の種々の混合比 (CuO の mol% = CuO の mol 数 $\times 100 / (\text{CuO}$ の mol 数 + η - Al_2O_3 の mol 数)) で精秤し、メノウ乳鉢中で空气中またはエタノール中 (ペースト状態で) 1 時間混合し、それぞれ乾式混合物、湿式混合物とした。用いた試薬はすべて市販特級 (関東化学株) 試薬である。

2. 2 反応

約 250 mg の各混合試料を 0, 0.9, 2.1, 4.1, 6.3, 8.3×10^8 Pa の圧力で tablet に成形した後、この tablet を数個に分割し、その一片 (50 ~ 70 mg) を磁性ボートに入れ、所定温度 (800, 850, 900 °C) に保持された電気炉に挿入し、静止空気雰囲気中で種々の時間反応を行った。

2. 3 反応率の測定

反応後、tablet 試料をメノウ乳鉢中で 20 分間粉碎、混合し、そのうちの約 15 mg の試料を NH_4OH - NH_4Cl 溶液 (NH_4Cl 250g + NH_4OH 11 + H_2O 2.51) 50 ml に浸漬し、コンデンサーをつけて 25 分間加熱して未反応 CuO を抽出した後、急冷し、未溶解残渣 (η - Al_2O_3 と CuAl_2O_4) を濾別し、濾液に Al^{3+} イオンのマスキング剤であるトリエタノールアミンと PAN 指示薬を数滴加え、また変色を鋭敏にするためにエタノール 10 ml を加えて 0.01 M-EDTA 溶液で Cu^{2+} イオンを滴定した。反応率 (α) は、上記の化学分析により求めた未反応 CuO 量の値から、過少成分酸化物が全部反応した時を $\alpha = 1$ として、次式により計算した。

$$\alpha = [M_0(\text{CuO}) - M_t(\text{CuO})] / M_0(\text{CuO}) \quad M_0(\text{CuO}) \leq M_0(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$$\alpha = [M_0(\text{CuO}) - M_t(\text{CuO})] / M_0(\text{Al}_2\text{O}_3) \quad M_0(\text{CuO}) \geq M_0(\text{Al}_2\text{O}_3)$$

$M_0(\text{CuO})$, $M_t(\text{CuO})$ は反応前と反応後の試料中の CuO の mol 数, $M_0(\text{Al}_2\text{O}_3)$ は反応前の η - Al_2O_3 の mol 数である。

2. 4 XRD, SEM, 凝集体径, 粒度分布測定

反応物および生成物 (CuAl_2O_4) の同定は、粉末 X 線回折法により、Cu 対陰極, Ni フィルター, 25 KV, 10 mA の条件で、理学電機 Geigerflex 2141 型を用いて行った。結晶子の大きさは、9 N の Si を内部標準試料として混合し、line-broadening 法により求めた。

SEM 観察は、粉体ならびに tablet 試料に約 20 nm の厚さに Au を蒸着 (イオンスパッタリング装置 JFC-1100) した後、日本電子株製 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。

反射電子像 (組成像) から、 η - Al_2O_3 中に分散している CuO の凝集体径分布を次のように測定した。すなわち、引伸した数枚の写真上で 2000 ~ 4000 個の CuO 粒子の凝集体径を Feret 径としてデジタイザー (Logitech, MYPAD-A3-K510 mk2) 入力し、コンピューター処理によって、凝集体径 (Feret) 分布を測定し、引続き、これを体積相当径に換算して、体積基準の累積凝集体径分布を得た。

η -Al₂O₃ および CuO 単独試料の粒度分布は、自然・遠心沈降式自動粒度分布測定装置 CAPA-300 (堀場製作所製) を用い、試料を水中に 5 分間超音波分散させた後、直ちに測定した。測定は 3 回以上繰り返し、体積相当径として平均し求めた。この測定装置は、液相沈降法を基本原理とし、光透過法で測定を行うもので、Stokes の沈降式および吸光度と粒子濃度との比例関係を組合わせた測定法である。

3. 結果と考察

Fig. 1 は、 η -Al₂O₃ および CuO の SEM 写真である。 η -Al₂O₃ は、微粒子が凝集して 1 μ m 以下の 2 次粒子を構成し、その BET 表面積は 137 m²/g である。CuO は、約 3 ~ 5 μ m の球状の 2 次粒子が観察され、これらは 0.3 ~ 0.6 μ m の 1 次粒子より構成されていて、BET 表面積は 2 m²/g である。イオウ含浸法⁵⁾で固めた試料を研磨して SEM 観察すると (Fig. 1 (c)), 球状粒子の多くは内部が空洞であることがわかる。

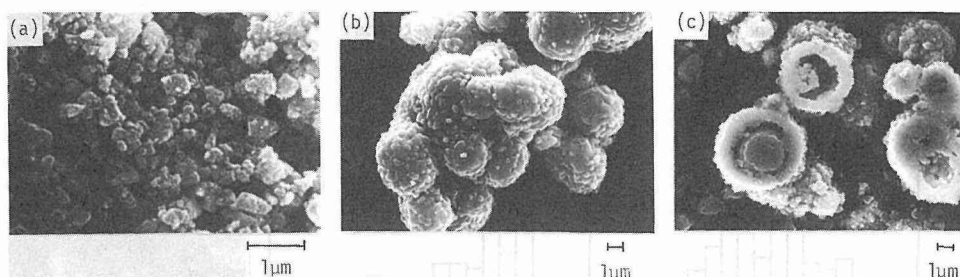


Fig. 1 Scanning electron micrographs of reactant oxides.
(a) η -Al₂O₃, (b) CuO, (c) CuO impregnated with sulfur and sectioned

Fig. 2 は、 η -Al₂O₃ および CuO の未粉碎、乾式および湿式粉碎試料の粒度分布 (Stokes 径) および CuO の SEM 写真である。乾式および湿式試料はそれぞれ空気中およびエタノール中で 20 分間粉碎したものである。図中には median 径 (D) の値も示した。 η -Al₂O₃ の場合には、D はほぼ 1 μ m で粉碎による影響は見られず、Fig. 1 (a) から観察される 2 次粒子径ともよく一致する。一方、CuO の場合には粉碎によって D 値が異なる。SEM 写真より、球状 2 次粒子が、1 次粒子 (0.3 ~ 0.6 μ m) まで粉碎されることがわかる。湿式粉碎よりも乾式粉碎試料の方が D 値が小さいのは、1 次粒子まで粉碎される粒子の数が多いことによるものと思われる。

Fig. 3 は、CuAl₂O₄ 生成反応の α -t 曲線に及ぼす試料の混合方法 (Dry or Wet Mixing) の影響について検討した結果である。これらの結果は、等モル混合試料 (CuO 50mol%) を用い成形圧 0Pa、すなわち粉体のままで反応させて得られたものである。湿式混合物系の方が乾式混合物系より反応率 (α) が高い。これらの反応速度データは拡散律速の Jander の速度式で整理されることは既に報告した⁶⁾。

Fig. 4 は反応率 (α) に及ぼす反応試料の成形圧の影響について等モル混合試料を用いて検討した結果である。800°C における湿式混合物系の反応率は (Fig. 4 (b)), 一般に乾式混合物系 (Fig. 4 (a)) より大きく、成形圧を変えてもほぼ一定の値を示し成形圧の影響は見られないが、乾式混合物系の場合には、成形圧 2.1 × 10⁸Pa に極大の反応率を持つ曲線が得られ、成形圧依存性を示す。他の反応温度、850, 900°C でも、同様に 2.1 × 10⁸Pa に明らかに反応率に極大値が見られる。

Fig. 5 は、種々の CuO mol% で乾式混合した試料を用い、Fig. 4 と同様に、反応率 (α) に及ぼ

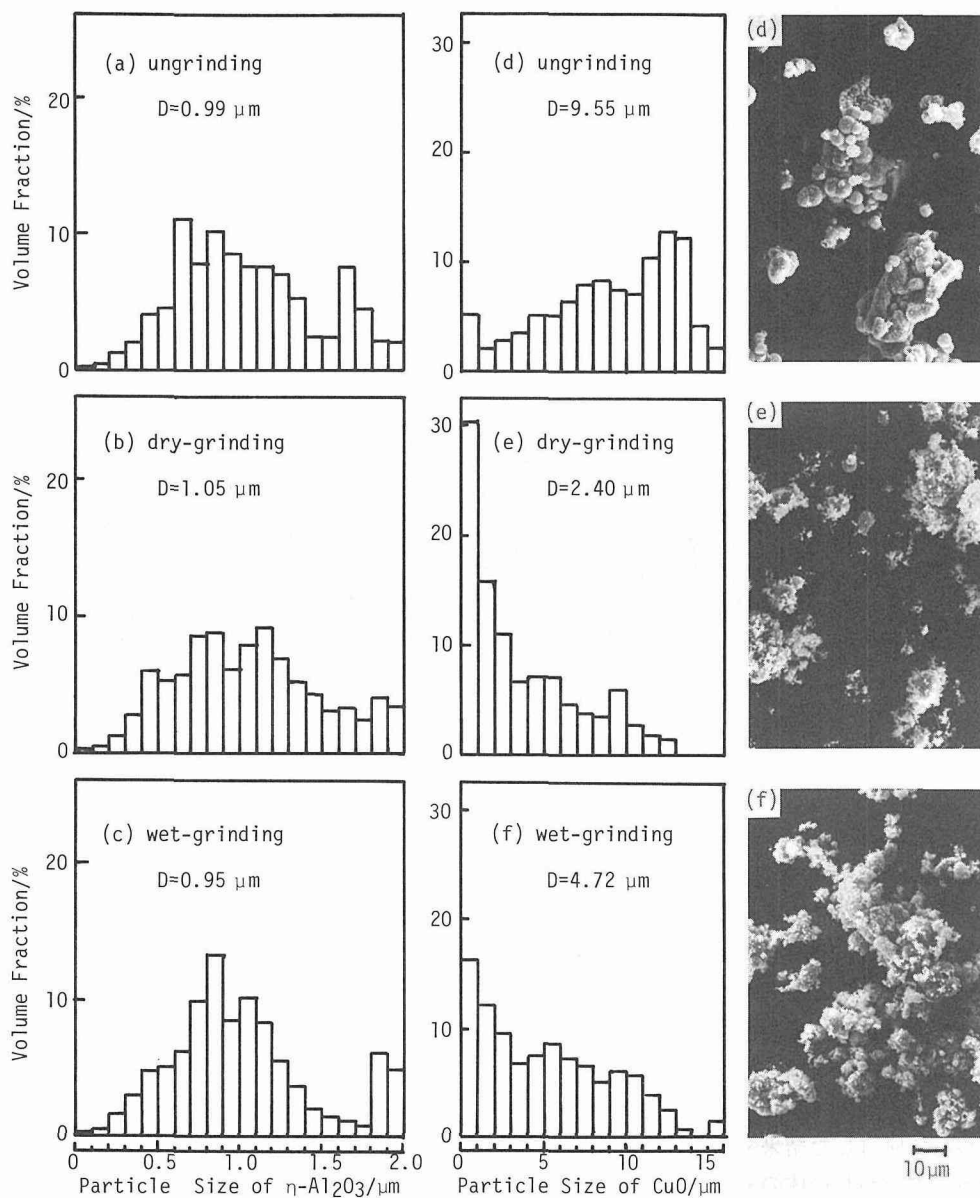


Fig. 2 Particle size distribution and scanning electron micrographs of (a)-(c) η - Al_2O_3 and (d)-(f) CuO before and after grinding. (a), (d) : ungrinding ; (b), (e) : dry grinding in air for 20 min ; (c), (f) : wet grinding in ethanol for 20 min dispersion medium : water ; D : median size (μm)

す成形圧の影響について検討した結果である。CuO 30 および 60 mol%混合試料でも、反応率は異なるが、CuO 50mol%試料の場合と同様に、成形圧 2.1×10^8 Pa に極大の反応率を持つ曲線が得られる。CuO 70mol%混合試料では、反応率はさらに増加し、極大値もより大きい成形圧 4.1×10^8 Pa の方へ移行する。Paulsson らは⁷⁾、CuAl₂O₄ 生成反応に対する混合比(CuO/Al₂O₃=0.5, 1.0, 2.0)の影響について検討し、等モル混合物の場合に反応速度は最低で、どちらかの酸化物が増えると反応速度が増加することを報告している。一般に、等しい径の球状粒子AとBの混合系を考えると、AよりBの方が多いたまには中心粒子はAで、逆にAの方が多いたまには中心粒子はBになり、これらの中心粒子をとり囲む粒子はそれぞれBまたはAが多くなり、反応接触点が増加するため反応率は増大すると考えられている¹⁾。

しかしながら、本実験においてはCuO 30 mol%と50 mol%はほぼ同じ反応率(α)を示しているが、これは、 η -Al₂O₃が微粒子であるため η -Al₂O₃マトリックス中に分散するCuOとの接触点の数がそれほど変化しないためと考えられる。

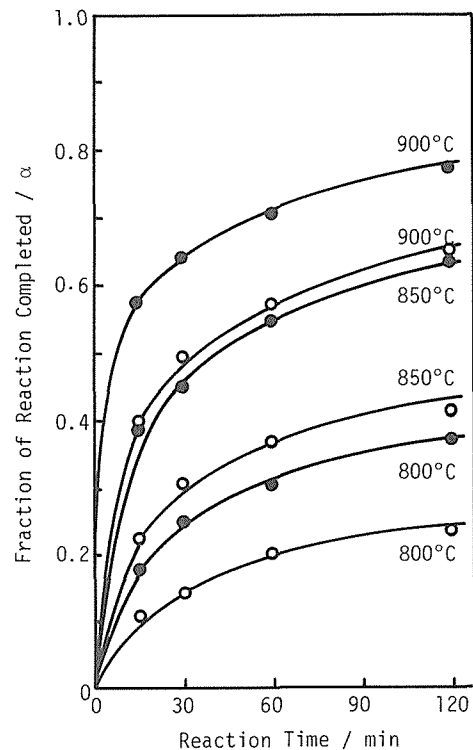


Fig. 3 Effect of mixing procedure on the reaction rate in CuO- η -Al₂O₃ system (CuO 50 mol%; Compaction pressure: 0 Pa).
○: dry mixing in air; ●: wet mixing in ethanol

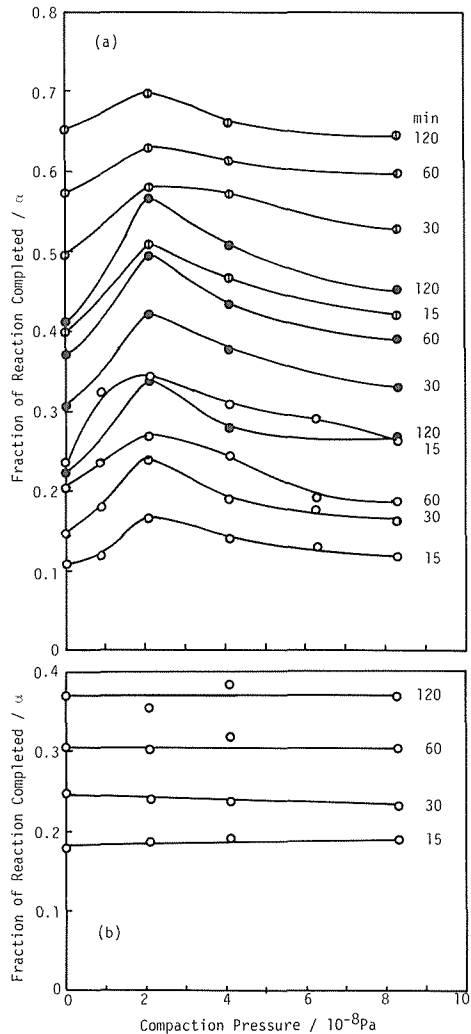


Fig. 4 Effect of compaction pressure on the fraction of reaction completed (α) in CuO- η -Al₂O₃ system (CuO 50 mol%). (a) dry mixing in air, (b) wet mixing in ethanol; reaction temperature: ○: 800°C; ●: 850°C; ⊙: 900°C; reaction time: 15, 30, 60, 120 min

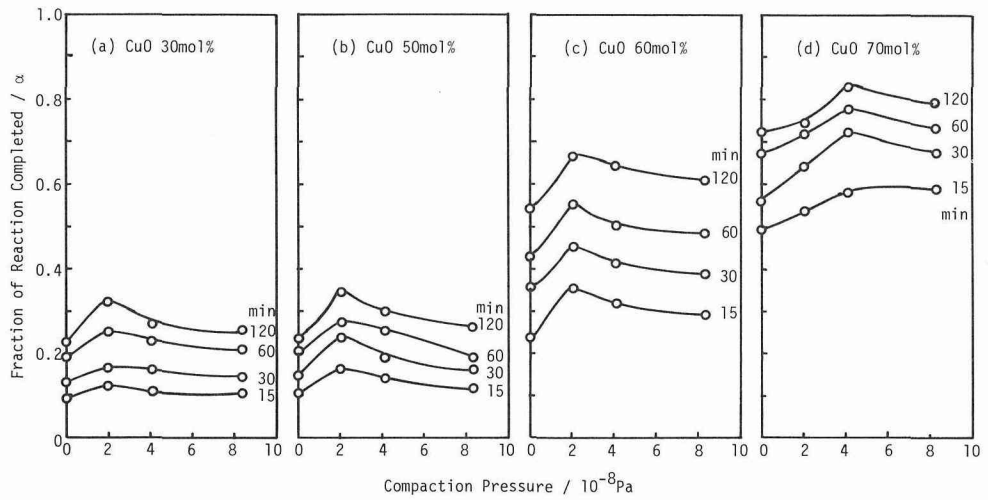


Fig. 5 Effect of compaction pressure on the fraction of reaction completed (α) in CuO- η -Al₂O₃ systems dry-mixed in different CuO mol%.
 (a) CuO 30 mol%, (b) CuO 50 mol%, (c) CuO 60 mol%
 (d) CuO 70 mol%
 reaction temperature : 800°C

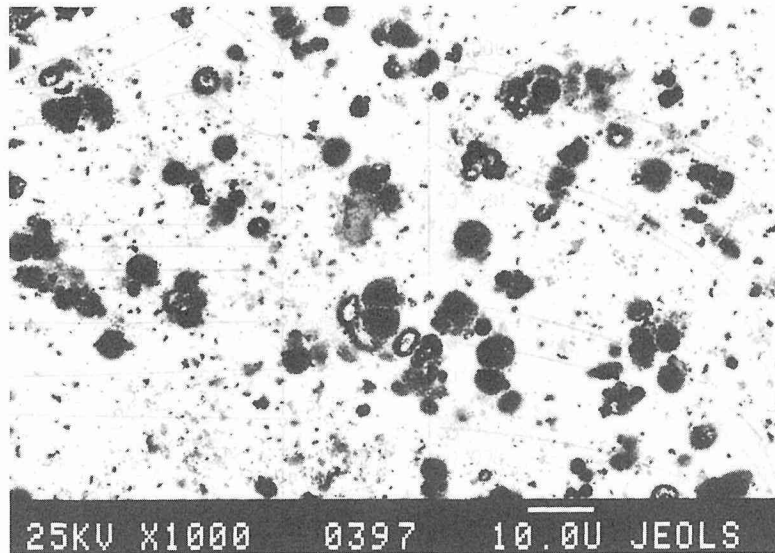
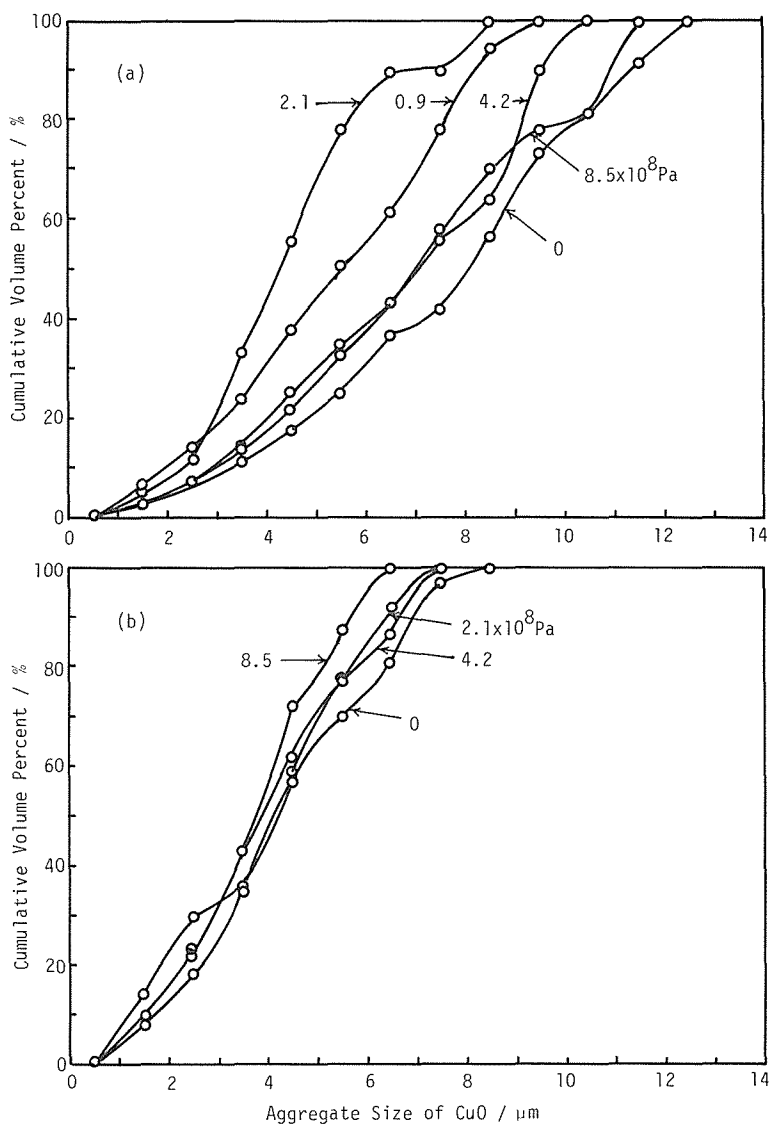


Fig. 6 Back scattering electron image for the mixture of CuO- η -Al₂O₃ system (CuO 50 mol%).
 black portion : CuO, white portion : η -Al₂O₃

Table 1 Effect of mixing procedures and compaction pressures on the crystallite size of CuO and η -Al₂O₃ in the mixture of CuO- η -Al₂O₃ system.

	Crystallite Size (nm)					
	Mixing Procedures		Compaction Pressures(10 ⁸ pa)			
	Dry	Wet	0	0.9	2.1	4.1
CuO($\bar{2}02$)	151.5	156.5	151.5	149.7	152.0	149.2
CuO($\bar{1}13$)	135.0	131.0	135.0	131.3	128.7	128.5
η -Al ₂ O ₃ (400)	8.2	8.4	8.2	8.5	8.5	8.4

**Fig. 7** Effect of compaction pressure on the aggregate size distribution of CuO in the mixture of CuO- η -Al₂O₃ system (CuO 50 mol%).
(a) dry mixing in air, (b) wet mixing in ethanol

が混合方法によって影響されたり、 2.1×10^8 Pa という特定の成形圧のときに極大値を示すことについては、反応試料の混合状態あるいは分散状態による影響ではないかと考えられ、以下のような検討を行った。

Table 1 は、CuO- η -Al₂O₃ 等モル混合物の構成成分である CuO および η -Al₂O₃ の結晶子の大きさに対する混合方法、成形圧の影響をチェックしたものであるが、混合方法および成形圧が変わっても結晶子の大きさには変化が見られず、一定の値を示した。

Fig. 6 は、CuO- η -Al₂O₃ 等モル混合物 tablet の破断面について観察した反射電子像である。黒

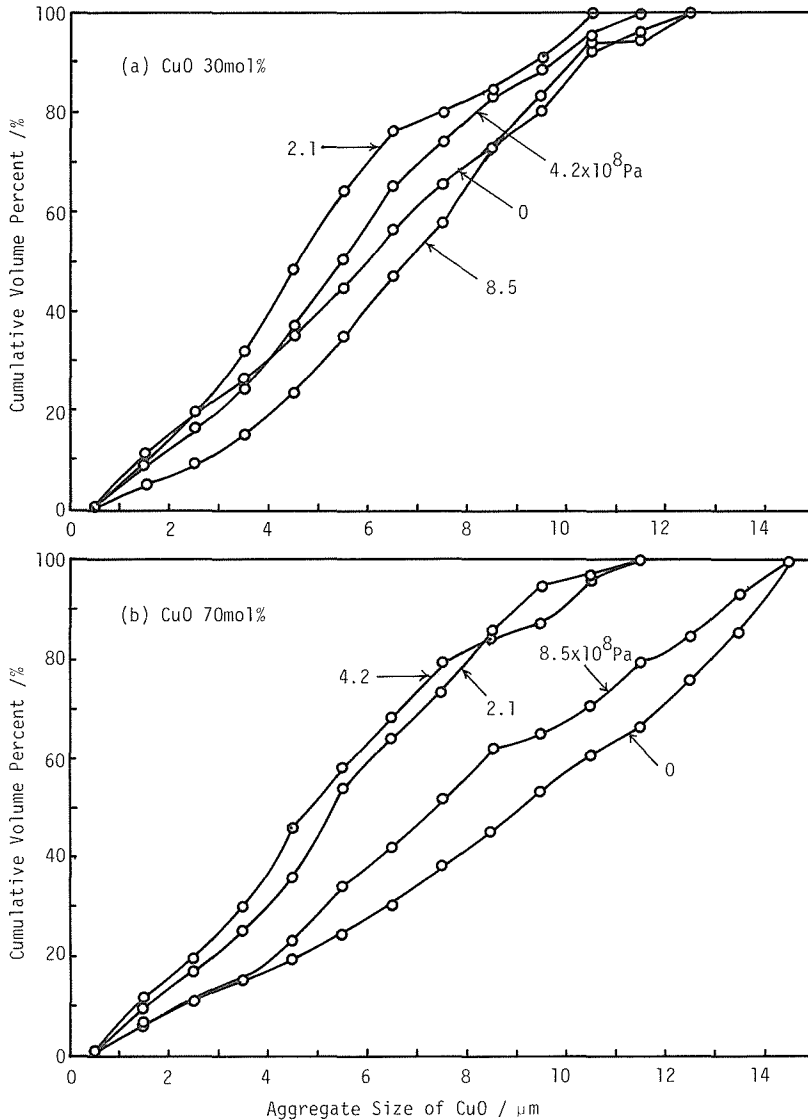


Fig. 8 Effect of compaction pressure on the aggregate size distribution of CuO in the mixtures of CuO- η -Al₂O₃ systems dry-mixed in different CuO mol%.

(a) CuO 30 mol%, (b) CuO 70 mol%

い部分が CuO の凝集した粒子で、白い部分が η -Al₂O₃ を示す。等モル混合物といえども実際には混合はかなり不均一で、種々の大きさの CuO 粒子の凝集が観察される。そこで、このような写真数枚から、 η -Al₂O₃ 中に分散している CuO の凝集体径として Feret 径を測定し、その結果を体積相当径に換算して、累積凝集体径分布曲線として Fig. 7 のように表した。

Fig. 7 は、乾式および湿式混合した等モル混合試料を種々の成形圧で圧縮して得た tablet 試料について測定した CuO の累積凝集体径分布曲線である。横軸は体積相当径に換算した凝集体径、縦軸は凝集体径の累積百分率である。分布曲線が左側にあるほど、CuO の小さな径の凝集体が多いことを表す。CuO- η -Al₂O₃ 湿式混合物系 (b) の凝集体径分布曲線は、ほぼ同一で成形圧によって変化は見られないが、CuO- η -Al₂O₃ 乾式混合物系 (a) では、成形圧の影響が現れ、成形圧 2.1×10^8 Pa のときに、より小さな径の凝集体が多く存在することがわかる。これらの成形圧依存性は、Fig. 4 に示した α -成形圧曲線の結果と対比させて考えると、より小さな凝集体径の CuO が多く分布する系ほど反応率が高くなることを示している。

Fig. 8 は、CuO 30mol% (a) および 70mol% (b) 乾式混合試料について同様に測定した累積凝集体径分布曲線である。Fig. 7 (a) の場合と同様に成形圧依存性がみられ、CuO 30mol% 混合試料の場合には、成形圧 2.1×10^8 Pa で、CuO 70mol% 混合試料の場合には、 4.1×10^8 Pa でそれぞれ最も小さな径の CuO 凝集体が多く存在する。これらの結果もまた、Fig. 5 に示した α -成形圧曲線の結果とよく対応し、小さな凝集体径が多く分布する系が反応率は最も高い。

以上、CuO- η -Al₂O₃ 系粉体反応において、混合方法、成形圧の影響はともに、 η -Al₂O₃ 中に分散する CuO の凝集体径分布によって説明されることがわかった。すなわち、それぞれの反応成分が凝集せず、できるだけ均一によく分散している状態の方が、接触点あるいは反応界面が増加し、反応率は上昇することになる。ここで、混合試料中に分散する CuO 凝集体の Feret 径 (Fig. 7, 8 における平均凝集体径、すなわち縦軸 50% で各曲線と交叉する点で示される凝集体径) と、単独粉砕 CuO 試料の Stokes 径 (Fig. 2 の median 径, D) とを比較してみると、単独試料の Stokes 径は、乾式粉砕試料の方 ($2.40 \mu\text{m}$) が、湿式粉砕試料 ($4.72 \mu\text{m}$) より小さいのに対して CuO- η -Al₂O₃ 混合系では、逆に、湿式混合物中の CuO の凝集体径 (約 $4 \mu\text{m}$) の方が、乾式混合物中のそれ (約 $4 \sim 8 \mu\text{m}$) よりも小さい。このことは、粉砕と混合が一致していないことを示すように思われる。つまり、CuO- η -Al₂O₃ 乾式混合物中では、微粒子の η -Al₂O₃ 中のマトリックス中に分散する CuO 2 次粒子の粉砕はほとんど起こらないで、未粉砕に近い状態のままで分散していると考えられるが、一方、湿式混合物中では、CuO は単独の湿式粉砕の場合と同じ程度の粉砕が起こり、両者はほぼ等しい値の径で分散していると考えられる。また、Fig. 4, 5 より CuO- η -Al₂O₃ 乾式混合物系では 2.1×10^8 Pa の成形圧で最小の凝集体径を示しているが、その原因については現在のところ説明できない。水酸化銅から調製された (700°C で 1 時間熱分解して得た) 球状粒子ではない CuO を用いた CuO- η -Al₂O₃ 乾式混合物系の場合には、反応率は何ら成形圧依存性を示さなかった⁸⁾。Fig. 1 (c) に示されたような、CuO の中空の球状粒子が特定の成形圧で反応率に極大値を示すことと関連しているのかも知れないが、さらに検討が必要である。

謝 辞

Feret 径測定に際し、デジタイザー入力とコンピューター処理に関して御便宜いただいた応用化学科第 1 講座助手、辻 俊郎氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) W. Komatsu, *React. Solids, Int. Symp.* 5th, 1964 (1965) 182
- 2) W. Komatsu and T. Uemura, *Z. Phys. Chem, N. F.*, 72 (1970) 59
- 3) Y. Fukuhara, E. Suzuki, M. Hashiba, E. Miura, Y. Nurishi and T. Hibino, *Yogyo Kyokaishi*, 91 (1983) 281
- 4) C. Yokoyama, H. Kawakami, M. Hashiba, E. Miura, Y. Nurishi and T. Hibino, *Yogyo Kyokaishi*, 91 (1983) 525
- 5) C. Greskovich and K. W. Lay, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55 (1972) 142
- 6) T. Tsuchida, T. Sukegawa, R. Furuichi and T. Ishii, *Z. Phys. Chem., N. F.*, 141 (1984) 101
- 7) H. Paulsson and E. Rosen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 401 (1973) 172
- 8) T. Tsuchida, unpublished data