水酸化物由来 BeO 粉末の表面構造

池上隆康・森 泰道・松田伸一・鈴木弘茂*

(科学技術庁 無機材質研究所, *東京工業大学)

Surface Structures of BeO Powders Derived from Hydroxide

By

Takayasu IKEGAMI, Yasumichi MORI, Shin-ichi MATSUDA and Hiroshige SUZUKI*

(National Institute for Researches in Inorganic Materials, *Tokyo Institute of Technology)

Surface structures of nonsinterable BeO powders have been studied on the compositions and amounts of gas desorbed from the BeO powders and the adsorption isotherms of water at 25°C. The BeO powders were derived from hydroxide. As a result of our study, following conclusions were obtained.

1) The beryllium hydroxide, precipitated homogeneously from sulfate solution, contained many sulfate ions. SO and SO₂ gases were desorbed from the BeO powders which had been calcined at temperature less than 1000°C, but little desorption of those occurred above 1000°C.

2) Surface structures of the BeO powders, calcined lower temperature, were sensitive to outgassing temperature

3) Surface structures of the BeO powders were not sensitive to calcination temperature.

4) The largest amount of the chemical adsorption of water was found in the BeO powder which was calcined at 1000°C.

5) Outgassing temperature affected strongly the monolayer capacities of physical adsorption of water vapor on the BeO powders which were calcined at lower temperature, but calcination temperature affected weakly them.

[Received October 31, 1972]

1. 緒 言

BeO 粉末の焼結性と表面との対応に関して湿潤熱から検討¹⁾したところ、焼結性の良い粉末の湿潤熱は低く、焼結性の悪い粉末の湿潤熱は高かった。その理由を調べるため、焼結性の良い粉末の表面構造を調べた²⁾。それによると、その表面構造は基本的には(100)面の多い粒子であることが分った。しかしながら、煅焼温度が変るとその表面構造も大きく変化していた。この変化が BeO 粉末の固有のものであるのか、焼結性の良い粉末に特有のものであるのか、興味ある問題である。そこで、焼結性の悪い³⁾粉末である水酸化物由来の BeO を用いて、前報と同じ方法で表面構造や表面状態を調べ、その結果と前報の結果を比較してみたところ興味ある結論が得られた。

2. 実 験

2.1 試 料

溶媒抽出法によって、市販の特級硫酸ベリリウムをさらに純度を上げ、高純度硫酸ベリリウム溶液とし、アセ

チルアセトンを用いた均一沈澱法で水酸化ベリリウムを得た。この方法は前報²⁾で用いた方法とまったく同じであり、最終的に硫酸ベリリウムを調製する前の段階の水酸化ベリリウムにしたところで止めたものである。

これを前報¹⁾と同じ条件で種々の温度に加熱して煅焼した。得られた BeO 粉末は煅焼温度をつけて区別した。たとえば、800°C で煅焼したものは H₈₀₀BeO のように表わすことにした。

2.2 測定方法

比表面積の測定¹⁾、脱ガス量および組成や等温吸着量の測定方法や計算はすべて前報²⁾と同じである。

3. 結 果

各煅焼温度で得た BeO 粉末の粒径は、図-1 から分るように、煅焼温度が約 800°C 以下では、煅焼温度が高くなると粒径も非常に大きくなっていった。しかしながら、800°C 以上では、煅焼温度が高くなってもあまり大きくなっていなかった。

各脱気温度範囲における各粉末からの単位重量当りの

Fig. 1. Surface area as a function of calcination temperature.

Table 1. Amount of gas desorbed from BeO powders.

Sample	H ₈₀₀ BeO	H ₉₀₀ BeO	H ₁₀₀₀ BeO	H ₁₂₀₀ BeO
Temp. {				
200~400	4.7	2.9	3.4	3.6
400~600	2.4	1.2	1.7	1.8
600~800	1.3	1.3	0.80	0.86
800~1000	2.0	1.0	0.20	0.53
1000~1100	0.3	0.5	0.09	0.06

(CC at N.T.P./weight)

脱ガス量 (O_W) は、表-1 から分るように、一部をのぞいて、煅焼温度が高くなるほど少なくなっていた。しかしながら、H₁₀₀₀BeO の O_W は H₁₂₀₀BeO の O_W より少なかった。

1000°C 以下で煅焼した粉末のある脱気温度範囲をのぞいて、脱ガス量は脱気温度が高くなるほど減少していた。

脱気温度が高くなっても、脱ガス量が多かった温度範囲は、H₈₀₀BeO が 800°~1000°C 間、H₉₀₀BeO が 600°~800°C 間であった。

表-1 から 100 Å² 当りの脱ガス量 (O_A) に換算すると、表-2 が得られた。表-2 から次のことが分った。

Table 2. Amount of gases desorbed from BeO powders.

Sample	H ₈₀₀ BeO	H ₉₀₀ BeO	H ₁₀₀₀ BeO	H ₁₂₀₀ BeO
Temp.				
200~400 {				
total	1.9	1.6	1.9	2.3
OH+H ₂ O	1.8	1.5	1.8	2.1
CO+CO ₂	0.1	0.1	0.1	0.2
SO+SO ₂	—	—	—	—
400~600 {				
total	0.99	0.67	0.99	1.09
OH+H ₂ O	0.95	0.64	0.92	0.99
CO+CO ₂	0.04	0.02	0.03	0.07
SO+SO ₂	—	—	0.02	—
600~800 {				
total	0.51	0.71	0.47	0.55
OH+H ₂ O	0.33	0.66	0.44	0.53
CO+CO ₂	0.07	0.02	0.02	0.02
SO+SO ₂	0.11	0.03	—	—
800~1000 {				
total	0.81	0.57	0.11	0.33
OH+H ₂ O	0.06	0.26	0.07	0.22
CO+CO ₂	0.05	0.07	0.03	0.07
SO+SO ₂	0.70	0.24	0.01	0.04
1000~1100 {				
total	0.15	0.30	0.05	0.04
OH+H ₂ O	0.06	0.05	0.04	0.02
CO+CO ₂	0.01	0.02	0.01	0.02
SO+SO ₂	0.07	0.22	—	—

(molecules/100 Å²)

1) 200°~400°C および 400°~600°C 間で脱着してくる O_A は、H₁₂₀₀BeO>H₁₀₀₀BeO>H₈₀₀BeO>H₉₀₀BeO の順であり、H₉₀₀BeO の O_A が最も少なかった。

2) 600°~800°C 間では H₉₀₀BeO>H₁₂₀₀BeO>H₈₀₀BeO>H₁₀₀₀BeO の順で、H₉₀₀BeO の O_A は 1) とは逆に最も多かった。

3) 800°~1000°C 間では、H₈₀₀BeO>H₉₀₀BeO>H₁₂₀₀BeO>H₁₀₀₀BeO の順で、H₈₀₀BeO の O_A が特に多かった。

4) 1000°~1100°C 間では、H₉₀₀BeO>H₈₀₀BeO>H₁₀₀₀BeO>H₁₂₀₀BeO の順であった。1000°C までは、H₁₂₀₀BeO の脱ガス量は割合に多かった。しかし、1000°~1100°C 間で脱着してくるガスは、他の粉末に比べても非常に少なかった。

表-2 の値をもとに、200°C から各脱気温度までに脱着してくる脱ガス量を、各脱気温度に対し点綴する。その曲線から傾きを出す。一例を図-2 に示す。傾きはその温度において、温度が 1°C 変化するときの脱着量の変化である。その傾きを各脱気温度に対し、再び点綴すると、図-3~6 のようになった。これらから分るように、各粉末とも 600°C を境にして、脱着の仕方が変わることが分る。まず、600°C 以下で脱着してくるものについて述べると、次のようになる。

図-3~6 から分るように、脱ガス量は脱気温度が高く

Fig. 2. Amount of gas desorbed from H₁₀₀₀BeO. Fig. 3. Amount of gases desorbed from H₈₀₀BeO as a function of outgassing temperature.

Fig. 4. Amount of gases desorbed from $H_{900}\text{BeO}$ as a function of outgassing temperature.

Fig. 5. Amount of gases desorbed from $H_{1000}\text{BeO}$ as a function of outgassing temperature.

Fig. 6. Amount of gases desorbed from $H_{1200}\text{BeO}$ as a function of outgassing temperature.

なるほど減少していた。しかも、 $H_{1200}\text{BeO}$ をのぞいて、その脱ガスの組成は OH や H_2O が大部分であった。しかしながら、 $H_{1200}\text{BeO}$ は OH や H_2O と共に CO や CO_2 も多く、特に、約 300°C 以下で脱着してくるガスの組成は、OH や H_2O は減少の傾向にあり、CO や CO_2 がかわりに多くなっていた。

一方、脱気温度が 600°C 以上について比較してみると、次のことが分る。

$H_{800}\text{BeO}$ の脱ガス量は、 600°C 付近から脱気温度が高くなると逆に増加し、 900°C 付近で極大になる。これは図-3 から分るように、SO や SO_2 の脱着が 600°C 付近から急に増加し、 900°C 付近で最も多くなったためである。

OH や H_2O の脱ガス量は、やはり脱気温度が高くなるほど減少していた。

$H_{900}\text{BeO}$ からの SO や SO_2 の脱着が始まる温度は、もっと高温側にずれ、量的にも少なくなっていた。かわりに、OH や H_2O が増加している。

$H_{1000}\text{BeO}$ や $H_{1200}\text{BeO}$ からは SO や SO_2 の脱着はほとんどなく、OH や H_2O が大部分であった。また、 $H_{1200}\text{BeO}$ の脱ガスは、脱気温度が 1100°C 以上ではほとんどないことが分った。

等温吸着量の測定によると、図-7, 8 から、次のことが分った。

脱気温度 600°C で処理した粉末の 100 Å^2 当りの物理吸着量 (A_p) は、煅焼温度によらず約 5.2 個/ 100 Å^2 でほぼ一定であった。しかしながら、脱気温度の影響は大きく、特に、 $H_{800}\text{BeO}$ や $H_{1000}\text{BeO}$ の A_p は脱気温度が高くなると、急に増加していた。 A_p の増加の仕方は一部をのぞいて、 $A_c + V_c'$ (A_c : 100 Å^2 当りの水の化学吸着量、 V_c' : 各脱気温度から 1100°C までに脱着した 100 Å^2 当りのガス量、 $A_c + V_c'$: 全化学吸着量) と逆の傾向にある。図-8 から分るように、脱気温度 600°C での A_c および $A_c + V_c'$ は、 $H_{1000}\text{BeO}$ のそれが最も

A_p : physical adsorption of water vapor at 25°C
 A_c : chemical adsorption of water vapor at 25°C
 V_c' : amount of chemical adsorption on the BeO powders, outgassed at various temperature

Fig. 7. A_p , A_c and $A_c + V_c'$ of the BeO powders pretreated at 600°C , 800°C and 1000°C .

Fig. 8. A_p , A_c and $A_c + V_c'$ at 600°C as a function of calcination temperature.

多かった。上述したように、 $H_{800}BeO$ や $H_{1000}BeO$ の $A_c + V_c'$ は脱気温度が高くなると、急に激少していた。一方、 $H_{1200}BeO$ や $H_{1300}BeO$ のそれはあまり変化しなかった。各粉末の $(A_p + A_c + V_c')/2$ は脱気温度によらず、ほぼ一定の値を示した。

4. 考 察

本実験で測定に用いた粉末の煅焼温度は、おもに 800°C 以上であるので、煅焼温度がちがっても、粒子の大きさはあまりちがいのない温度範囲であった。これらの粉末の表面の性質を脱ガス量や組成から検討すると、次のようになる。脱気温度が 600°C 以上になると、 $H_{800}BeO$ から SO や SO_2 の脱着が始まり、脱気温度が高くなると急に多くなっていた。

水酸化物由来の BeO に SO や SO_2 が存在するのは、一見不思議に思えるが、BeO を調製するまでの過程を検討すると、次のように考えられる。

有機溶媒からベリリウムイオンを逆抽出するときに酸を用いるが、それに硫酸を用いた。アセチルアセトンによる均一沈澱法を用いて沈降性の良い水酸化物を得ても、X線的にはアモルファスに近い粒子であった。そのため、多量の硫酸イオンを沈澱物内に取込んでいたと考えられる。しかも、水洗を充分に行なっても、残っているものがある。

SO や SO_2 の脱着が始まる温度は 600°C と高い。この温度は無水硫酸ベリリウムの熱分解によって、BeO になる温度に近いので、上述のようにして硫酸イオンを取込んだ水酸化物の一部が、均一沈澱操作から煅焼して、BeO となるまでのある段階で硫酸ベリリウムに近い構造を持ったものになったと考えられる。

参考のため、600°C で煅焼した粉末の脱ガスを調べてみると、図-9 から分るように、SO や SO_2 の脱着が始まる温度や脱ガス量が極大になる温度は、 $H_{800}BeO$ より低くなっていた。しかも、単位重量当たりばかりでなく、単位表面積当りの SO や SO_2 の脱ガス量も非常に

Fig. 9. Amount of gases desorbed from $H_{600}BeO$ as a function of outgassing temperature.

多かった。しかし、傾向性はまったく同じであった。特に、OH や H_2O は脱気温度が 600°C 以上になると、全然検出できず、大部分 SO や SO_2 であった。

Cooperstein⁴⁾ や Jolibois ら⁵⁾ も水酸化ベリリウムの調製方法が異なると、その熱分解に顕著な差が認められることを報告している。

これらのことから、水酸化ベリリウムは沈澱する前の酸を混入しやすい性質があり、さらに、それを熱分解しても酸は水酸化物または酸化物と強力に結合しているため、それらを高温になるまで放出しないと考えられる。

$H_{900}BeO$ からは脱気温度が 600°C ~ 800°C 間でも SO や SO_2 の脱着量は少なく、800°C 以上で多くなる。かわりに、OH や H_2O が多くなっていた。このことは、煅焼温度が高くなるほど SO や SO_2 が粉末から飛び出し、その後、煅焼中、冷却中または保存中に、その雰囲気から OH や H_2O を表面に吸着、吸収したことを示している。

$H_{1000}BeO$ の脱ガス組成は、大部分 OH や H_2O であることから、 $H_{900}BeO$ とちがひ、煅焼中でほぼ完全に SO や SO_2 の脱着が終了したことを示している。しかも、図-5 から分るように、脱着は低い温度で充分進行しており、高温で脱着してくる量は少ない。このことは、吸着力の強いサイトは少ないことを示しており、粉末表面は安定で不活性な状態にあることを意味している。

$H_{1200}BeO$ の脱ガス組成は、脱気温度が低い所で CO や CO_2 が多くなっており、 $S_{1100}BeO$ と似ていた²⁾。 $H_{1200}BeO$ と $H_{1000}BeO$ の脱ガス量や組成を比較してみると、 $S_{1100}BeO$ と $S_{1000}BeO$ の場合と非常に似ている。CO や CO_2 の脱着の傾向ばかりでなく、200°C ~ 1000°C 間では煅焼温度の高い方が脱ガス量は多いが、1000°C ~ 1100°C 間のそれは逆になっていた。このことは水酸化

物由来の BeO も煅焼温度が $1000^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ 間で表面構造の変化が始まり、 $\text{H}_{1300}\text{BeO}$ の表面構造は $\text{H}_{1000}\text{BeO}$ などのものと大きく違うことが予想される。しかしながら、脱ガス量や後述するように、 A_c や A_c+V_c' もほぼ同じ値であり、 $\text{H}_{1300}\text{BeO}$ のそれらが特に変わっているということとはなかった。それゆえ、硫酸塩由来の BeO とちがい、煅焼温度が $800^\circ\sim 1300^\circ\text{C}$ 間での表面構造の変化は少ないと考えられる。

等温吸着量の測定で、 600°C で脱気処理したもののうち、 H_{800}BeO の A_c が他の粉末のそれに比べ、非常に少ないのは表-2 から分るように、 600°C で脱気しても脱着されずに吸着しているものが多いのも1つの原因であろう。それらの分子の存在状態は S_{900}BeO の場合と同じく、①微細なクラック内に吸着している。②1個または数個の空孔に吸着している。③粒子内部に存在していると考えられる。

表-2 から分るように、各粉末とも $1000^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ 間で脱着してくるガスは非常に少なく、脱ガス曲線の傾向性から、 1100°C までに大部分の吸着分子は脱着していると考えられる。このことは、各温度から 1100°C までに脱着してくる $100\text{ \AA}^2$ 当りのガス量 (V_c') が、その温度で脱気しても吸着している $100\text{ \AA}^2$ 当りの分子数となる。 A_c+V_c' は粉末表面が 25°C で水蒸気を吸着したときの $100\text{ \AA}^2$ 当りの全化学吸着量である。

前報で述べたように、吸着分子1個が表面の酸素イオン2個と吸着すると、 $2(A_c+V_c')$ が表面で露出している $100\text{ \AA}^2$ 当りの酸素イオンの数になる。脱気温度が 600°C での A_c+V_c' を比較すると、図-8 から分るように、 $\text{H}_{1000}\text{BeO}$ は 6.6 個/ $100\text{ \AA}^2$ で最も多く、 H_{800}BeO は 5.7 個/ $100\text{ \AA}^2$ で最も少なかった。これは硫酸塩由来の BeO よりも表面に露出している酸素イオンの少ないことを意味し、水酸化物由来の BeO の表面⁶⁾ は (101) 面などのイオンの少ない面が多いことになる。 H_{800}BeO や $\text{H}_{1200}\text{BeO}$ 、 $\text{H}_{1300}\text{BeO}$ の A_c+V_c' が $\text{H}_{1000}\text{BeO}$ のそれに比べ少ないのは、次のことが考えられる。

1) V_c' を少なめに評価している。2) 不純物、空孔、クラックなどによる歪。3) 表面の面指数が違う。4) 600°C で脱気処理したため、表面が水蒸気に対し、不活性になった。

H_{800}BeO について検討する。

表-2 や図-3 から分るように、 H_{800}BeO は脱気温度が 1100°C 以上でも脱着してくるガスがあると考えられるので、1) の影響もある。このことと $800^\circ\sim 1000^\circ\text{C}$ 間で多量の脱ガスがあることから、表面は非常に乱れていると考えられ 2) の影響もある。電子顕微鏡写真によると、煅焼温度が 1000°C のものと似ているので、3) の影響は少ない。図-7 から分るように、脱気温度が 600°C 以下でも A_c+V_c' は増加の傾向にあるので、4) の影響

もある。

一方、 $\text{H}_{1200}\text{BeO}$ や $\text{H}_{1300}\text{BeO}$ の A_c+V_c' について検討すると、 A_c+V_c' が少ないのは、3) によると考えられる。

600°C で脱気処理した水酸化物由来の BeO の A_c+V_c' は、硫酸塩由来の BeO に比べて、煅焼温度が変わってもあまり変化しない。それゆえ、表面構造は煅焼温度によらず非常に似ていることを示している。

脱気温度が高くなると、 A_c+V_c' は減少する。これは脱気温度が高くなると、熱エネルギーのため、表面が水蒸気に対し不活性になったことを示している。特に、煅焼温度の低い方でそれが顕著であった。 $\text{H}_{1200}\text{BeO}$ や $\text{H}_{1300}\text{BeO}$ の A_c+V_c' は脱気温度によらずほぼ一定であったことは、煅焼温度が高いため、または、煅焼雰囲気との相互作用で表面にある種の変化が起り、脱気温度にはあまり影響を受けない表面になったと考えられる。その内容については検討中である。

A_p は脱気温度によって非常に違っており、煅焼温度が低い方で顕著である。しかも、脱気温度による A_p の変化は大部分 A_c+V_c' と逆の関係になっていた。このことは、 A_c+V_c' の変化が A_p にも影響していることを示していると考えられる。

上述したように、 A_c+V_c' の減少は、粉末表面の一部が熱エネルギーによって不活性になり、吸着力の弱いサイトとなったため、 25°C で 10^{-5}Torr 以上に真空引きした時、そのようなサイトに吸着していた水分子が脱着してくるためと考えられる。このことは、それらの表面には H_2O が吸着している部分と、脱着して BeO 自身の表面が露出している部分の質的に違うサイトがあることを意味している。BET の式⁷⁾ は均質な表面を前提にしているため、表面に質的に違うサイトがあると、 A_p の値も変わってくると考えられる。

A_c+V_c' が大きく出る脱気温度では、脱気処理によって脱着サイトが不活性になるサイトは少ないから、 25°C で真空脱気しても粉末表面は H_2O で覆われていると考えられる。粉末の表面構造の変化は化学吸着層によって弱められ、さらに、水酸化物由来の BeO のように、あまり煅焼温度によって表面構造が変化しない粉末表面の A_p の値は、煅焼温度によらないと考えられる。図-8 はこのことを示している。

脱気温度が 600°C における A_c+V_c' と、 $200^\circ\sim 1100^\circ\text{C}$ 間で脱着してくるガスの量の差が、ほぼ 200°C 以下で脱着した化学吸着していた分子数となる。 H_{800}BeO は 1.3 個/ $100\text{ \AA}^2$ 、 $\text{H}_{1000}\text{BeO}$ は 3.1 個/ $100\text{ \AA}^2$ 、 $\text{H}_{1200}\text{BeO}$ は 1.9 個/ $100\text{ \AA}^2$ となる。このことから、 $\text{H}_{1000}\text{BeO}$ の表面は非常に不活性な面であることが分る。

5. 総 括

水酸化物由来の BeO からの脱ガス量および組成、等温吸着量の測定から次のことが分った。

- 1) 水酸化物由来の BeO の表面は、水酸化物の沈澱をつくる前の酸の影響が残る。
- 2) 煅焼温度が 1000°C の粉末が水蒸気に対し不活性な表面であり、それより低い温度では、水酸化物を沈澱させる前の酸の影響、それより高い温度は煅焼温度や雰囲気の影響で表面は活性となる。
- 3) 水酸化物由来の BeO 粉末の $A_c + V_c'$ は硫酸塩由来の BeO 粉末に比べ少なく、表面に露出している酸素イオンは少ないと考えられる。さらに、煅焼温度による $A_c + V_c'$ の変化は前者の方が少なかった。
- 4) A_p は煅焼温度よりも脱気温度によって変り、そ

の変化は $A_c + V_c'$ と逆であった。

文 献

- 1) 池上隆康, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協 81 [8] 322-26 (1973).
- 2) 池上隆康, 森 泰道, 松田伸一, 鈴木弘茂, 窯協 81 [9] 379-82 (1973).
- 3) T. Hattori, H. Suzuki, *Bulletin of the Tokyo Institute of Technology*, [90] 91 (1969).
- 4) R. Cooperstein, UCRL-6725 (1962).
- 5) P. Jolibois, M. Bergés, *Comp. rend.* 224, 79 (1947).
- 6) R.W.G. Wyckoff, "Crystal Structures" vol. 1, John Wiley & Sons (1963) p. 112.
- 7) S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309 (1938).

(10/31/1972 受付)