臭化アルミニウムの気相酸素分解による アルミナ微粒子の生成†

武内治紀*・永野正光**・陶山容子*・加藤昭夫*

(* 九州大学 工学部 応用化学科, ** 佐賀大学 理工学部 工業化学科)

Preparation of Finely-Divided Alumina by Vapor Phase Oxygenolysis of Aluminum Tribromide†

By

Harunori TAKEUCHI*, Masamitsu NAGANO**, Yoko SUYAMA* and Akio KATO*

(* Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University)
(** Faculty of Science and Engineering, Saga University)

The preparation of finely-divided alumina by vapor phase reaction between aluminum tribromide and oxygen was investigated at 950° to 1200°C, with an emphasis on the effects of the reaction conditions on the particle size distribution of the products. The results were as follows:

1) The reaction products were amorphous at 950°C and were δ - or γ - Al_2O_3 at 1100° and 1200°C. Products were spherical and non-porous particles with the diameter of 350 to 3000 Å. The particle size decreased with the increase in temperature and with the decrease of $[\text{AlBr}_3]$. When $[\text{AlBr}_3] \approx 4.5\%$, the particle size increased with the increase of $[\text{O}_2]$. When $[\text{AlBr}_3] \approx 1\%$, the particle size was minimum at about $[\text{O}_2] = 32\%$. By controlling these three factors, ultrafine alumina powders with a controlled particle-size distribution were prepared by the vapor phase oxygenolysis of aluminum trihalides.

2) In contrast with $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ system, alumina powders obtained from $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ system contained bromine to some extent, and were yellowish brown. The lower crystallinity of alumina powders from $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ system seems to be attributed to the bromine contamination comparing with that from $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ system. The concentration of oxygen influenced predominantly on the bromine content which was 7-16 wt% at $[\text{O}_2] \geq 32\%$ and was less than 2.5 wt% at $[\text{O}_2] < 8\%$. A heat treatment above 1100°C was required to remove bromine.

[Received May 22, 1974]

1. 緒 言

著者らは $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系あるいは $\text{AlCl}_3\text{-H}_2\text{O}$ 系からのアルミナ微粒子の気相合成について報告¹⁾したが、固体の塩化アルミニウム (昇華点 180.2°C) では昇華表面積の経時変化のために一定の蒸発速度が得られず、濃度の制御が困難であった。そこで本研究では一定の蒸発速度を得るためにアルミニウム源として融点 97.5°C の臭化アルミニウム (以下 AlBr_3 と記す) を熔融状態で用い、気相酸素分解による合成アルミナ微粒子の形、大きさ、粒径分布、結晶構造などに及ぼす反応条件の影響を調べた。

2. 実 験 法

2.1 反応装置

反応は前報¹⁾と同じ装置で行った。 AlBr_3 (石津製薬, 特級無水) を 500 ml フラスコ中、油浴で加熱して蒸発させ、窒素をキャリア (高酸素濃度の場合には酸素をキャリア) として反応管に導入し、電気炉上端で酸素と混合させた。 AlBr_3 導入管は加熱保温した。反応温度は Pt-PtRh (13%) 熱電対で測定し、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に自動調節した。生成物は、1 l フラスコを 2 個連結し、自然沈降により捕集した。生成物は、反応管壁、および第一フラスコに捕集され、第二フラスコに捕集された量はわずかであった。下記の各種測定には、熱処理を受けていない炉外反応管壁および第一フラスコの生成物を用いた。なお使用した酸素はシリカゲル、五酸化リンで、

† 気相反応法による超微粒セラミックスの合成に関する研究 III.

窒素はシリカゲル、五酸化リン、液体窒素トラップで乾燥した。

2.2 反応率および AlBr_3 濃度の測定

反応率は、 $2\text{AlBr}_3 + 3/2\text{O}_2 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Br}_2$ によって生成した遊離臭素を KI 溶液に吸収させ、 $0.1\text{ N Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定して求めた。また、アルミナ微粒子生成反応は反応率が100%の温度範囲で行ない、生成臭素量より AlBr_3 の濃度を決定した。

2.3 生成物の各種測定

生成物について、X線回折 ($\text{Cu K}\alpha$) による結晶相の決定、示差熱分析および熱天秤による加熱変化 (脱臭素)、BET 比表面積の測定、電子顕微鏡 (日本電子 JEM 200 型) による生成微粒子の形状観察を行った。電子顕微鏡試料は振りかけ法で調製した。

3. 結果と考察

反応率の温度依存性を Fig. 1 に示す。反応は 400°C 付近から急速に進み、約 800°C で100%となり、 AlCl_3 に比べて¹⁾、 AlBr_3 の反応性が高い。これは両反応の自由エネルギー変化の大きさに対応している。

- $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ system: AlBr_3 4.3%, O_2 68.0%, N_2 27.7%
Total flow rate 140 cc/min.
- $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ system: AlCl_3 1.0%, O_2 65.0%, N_2 34.0%
Total flow rate 150 cc/min.

Fig. 1. Temperature dependency of the conversion of reaction between aluminum halide and oxygen.

Table 1. Reaction conditions and properties of products in $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ system.

Run	Reaction temperature (°C)	Gas composition (Vol%, balance: N_2)		Total flow rate (cc/min)	Surface area (m^2/g)		Br content ^{a)} (wt%)
		AlBr_3	O_2		BET	EM	
1	1100	4.62	63.8	131	14.0	10.7	12.7
2	1100	4.62	31.4	126	16.8	12.7	16.2
3	1100	4.42	8.18	126	19.1	13.6	2.1
4	1100	1.18	8.25	121	20.6	19.3	2.2
6	1100	1.08	32.0	125	22.3	21.4	15.5
7	1200	1.05	32.0	125	33.6	23.4	11.1
8	950	0.95	32.0	125	21.9	16.6	11.7
9	1100	0.91	1.97	127	20.8	18.3	2.5
10	1100	3.28	32.3	62	14.1	11.3	17.5
13	1100	4.25	31.8	251	17.9	16.8	7.4
14	1100	4.17	95.8	125	9.5	9.0	10.0
15	1100	1.07	31.9	125	21.4	20.8	10.2
17	1100	1.00	99.0	125	16.2	14.8	12.2

a) Referred to alumina after heat treatment

$$\log K_p = 29.5 \text{ (at } 1000^\circ\text{K)}$$

$$\log K_p = 15.6 \text{ (at } 1000^\circ\text{K)}$$

アルミナ微粒子合成実験は反応率が100%の温度、主として 1100°C で行った。Table 1 に反応条件を示した。生成物は黄褐色に着色しており、これは後述するように臭素を含有するためである。Run-15 は実験の再現性を確める目的で行ったものであり、結果は Table 1 および Fig. 3 にみられるように対応する Run-6 のものとよく一致している。

3.1 生成物の X 線回折

950°C (Run-8) では非晶質アルミナが生成し、 1100°C および 1200°C では結晶アルミナで、Table 1 のガス組成、流量では $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ あるいは $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成した[†]。 1100°C でも両反応ガス濃度が高い Run-14 の生成物は非晶質に近い。

生成アルミナの結晶性は、 $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系生成物 ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、一部 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$)¹⁾ に比べて悪い。これは後述するように、 $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ 系生成物には臭素が共析するためと思われる。

3.2 生成物の粒径分布

生成物の電子顕微鏡写真例を Fig. 2, A, B, C に示す。生成アルミナはほぼ球状の微粒子で、中心部が明るくみえる。一部には粒子表面に小さい二次粒子が成長したものもみられる。アルミナ微粒子の粒径は、 $350\text{ \AA}$ から $3000\text{ \AA}$ の範囲に分布しているが、 1200°C の生成物 (写真 C) には数 $10\text{ \AA}$ の大きさの超微粒子が観察された。また、Run-9 の生成物粒子の電子線回折はほぼ連続した Debye 環を与え、粒子は多結晶体であることが判った。Run-9 は AlBr_3 および酸素濃度がもっとも小さく、反応条件からはもっとも単結晶が生成しやすいはずであるが、粒子は多結晶体であった。したがって、他の

Run の生成物粒子也多結晶体であらう。

同一生成物につき、視野の異なる 6 枚の写真から、総計 200~500 個の粒子径を測定し、その分布を求めた。Fig. 3~5 に粒径分布を示す。Fig. 3 にみられるように、 AlBr_3 濃度が 4.17~4.62% で、酸素濃度を

[†] δ 相と γ 相の X 線回折図形は類似しており、また生成物の結晶性がよくないために同定は困難であった。三井ら²⁾は $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系における 1100°C の生成物はほぼ等量の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の混合物としている。

A: Run 4, B: Run 14, C: Run 7, D: Alumina powders (Run 2) heated at 1200°C for 2 hr in air

Fig. 2. Electron micrographs of the products. (Scales in photograph indicate 0.2 μ long)

減少させたとき、粒径分布曲線の形はほぼ一定であるが、粒径は小さくなる。酸素濃度 32% と 8% とではほとんど差がない。AlBr₃ 濃度が 0.9~1.18% のとき、酸素濃度が 99% から 32% に減少したとき粒径は減少するが、酸素濃度 8.3% と 2.0% では粒径はふたたび増加する。また Run-2 と Run-6、および Run-3 と Run-4 との比較から、AlBr₃ 濃度の減少によって径が小さくなり、粒径分布が著しく狭くなることがわかる。Fig. 4 は反応温度の影響を示したもので、1100°C と 1200°C ではほとんど差がないが、950°C では粒径が増大する。粒径分布曲線の形はほとんど変わらない。Fig. 5 は反応ガス流量の効果を示したもので、ガス流量が増大するにつれて粒径が小さく、分布も狭くなる。ガス流量の影響は、Fig. 4 の結果から、次のように解釈される。本実験の反応部は、温度分布を有しており、中心温度 1100°C の場合、電気炉上端部は約 600°C である。AlBr₃ と酸素との反応は、600°C では相当の速度をもっているため、ガス流量が小さい場合は、低温部でかなり反応が進行し、ガス流速の増大とともに高温部で反応する割合が増すであろう。したがって、ガス流量の増大

Fig. 3. Effect of oxygen concentration on particle size distributions of products. (Figures correspond to Run's No. in Table 1.)

Fig. 4. Effect of reaction temperature on particle size distributions of products. (Figures correspond to Run's No. in Table 1.)

Fig. 5. Effect of gas flow rate on particle size distributions of products. (Figures correspond to Run's No. in Table 1.)

は、有効反応温度の上昇に相当し、ガス流量の粒径および粒径分布に及ぼす影響は、反応温度の影響を反映したものである。

生成物の表面積を BET 法 (-195.8°C , 窒素の吸着) および粒径分布曲線から求め、Table 1 に比較した。電子線回折によると個々の粒子は多結晶体であるが、両表面積の比、 $S_{\text{BET}}/S_{\text{EM}}$ は 1.03~1.44 で 1 に近く、生成アルミナ粒子には細孔はほとんどないと考えられる。

3.3 生成物の加熱処理 (脱臭素)

AlCl₃-O₂ 系からのアルミナ粉体には検出されるほどの塩素は残存していないが¹⁾、本実験で合成したアルミナ粉体は残存臭素のために黄褐色に着色しているので、加熱処理による脱臭素を調べた。生成物の熱天秤曲線の数例を Fig. 6 に示す。熱天秤曲線は酸素流中で行ない、発生臭素は KI 水溶液に吸収させて定量した。重量

Fig. 6. TGA curves of products. (Heating was done at 5°C/min in the flow of oxygen.)

減少は二段階で起る。500°C 附近で終る第一段の重量減少は主として吸着水の、1000~1300°C の重量減少は臭素の脱離によるものである。臭素の発生は 300°C 附近から認められるが、臭素の大部分は 1000°C 以上で脱離する。第二段の重量減少終了後の試料は、大部分は白色であったが、最終加熱温度が 1240°C 以下の一部の試料はわずかに着色していた。生成物の臭素含有量（熱処理アルミナ基準）を Table 1 に示す。臭素含有量に対しては酸素濃度の効果が大きく、酸素濃度が 8% 以下のときに小さい。他の反応条件との間には明確な傾向はない。生成物の加熱過程を X 線回折で調べた結果、1000°C（1 時間）で回折図形および試料の色に変化はみられないが、1100°C（1 時間）では θ 相のほかにも θ 相および α 相の生成がみられ、この相転移の開始温度と臭素発生が著しくなる温度が一致した。加熱処理後の試料の状態を Fig. 2 D に示す。この特異な構造は、1100°C 附近で θ 相や α 相への転移のためにアルミナ粒子の緻密な集合状態が破壊され、臭素は気泡粒へ成長して脱離することを示している。

3.4 アルミナ微粒子の生成過程についての考察

気相反応法での微粒子生成は、均一核生成とその成長の 2 段階よりなる。AlX₃-O₂ 系からの核生成は、Al₂O(g) を経て進むと考えられる³⁾。すなわち、(1) によって Al₂O(g) が生成し、つぎに (2) のくり返しでアルミナ核が生成する。アルミナ生成の総括反応 (3) は発熱反応であるが、(1) は吸熱反応である。

アルミナ核生成に対する過飽和度 SS は、実際の Al₂O(g) と酸素の分圧の積、 $(P_{\text{Al}_2\text{O}} \cdot P_{\text{O}_2})_a$ と (2) の平衡値 $(P_{\text{Al}_2\text{O}} \cdot P_{\text{O}_2})_e$ の比で定義できる³⁾。

$$SS = (P_{\text{Al}_2\text{O}} \cdot P_{\text{O}_2})_a / (P_{\text{Al}_2\text{O}} \cdot P_{\text{O}_2})_e \quad \dots\dots\dots (4)$$

反応 (1), (2), (3) の平衡定数をそれぞれ K_{P_1} , K_{P_2} , K_{P_3} とし、(1) の平衡を仮定すると SS は

$$SS = K_{P_1} \cdot K_{P_2} \cdot \frac{P_{\text{AlX}_3}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}}{P_{\text{X}_2}^3} = K_{P_3} \cdot \frac{P_{\text{AlX}_3}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}}{P_{\text{X}_2}^3} \quad \dots\dots\dots (5)$$

アルミナ核生成に対し、蒸気からの液滴核生成の理論⁴⁾を適用すると、臨界核半径 r^* は

$$r^* = -\frac{2\sigma}{4f_v} \quad \dots\dots\dots (6)$$

ここで σ はアルミナの表面エネルギー、 $4f_v$ は反応ガスから単位体積のアルミナが生成する際の自由エネルギー変化である。(3) の標準自由エネルギー変化を $4F^0$ 、アルミナの分子容を $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ とすると、

$$4f_v = \frac{1}{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \left\{ 4F^0 + RT \ln \frac{P_{\text{X}_2}^3}{P_{\text{AlX}_3}^2 \cdot P_{\text{O}_2}^{3/2}} \right\} \quad \dots\dots\dots (7)$$

$4F^0 = -RT \ln K_{P_3}$ であるので

$$4f_v = -\frac{RT}{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \ln SS = -\frac{4.575 T \log SS}{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}} \quad \dots\dots\dots (8)$$

となる。

いま、両反応ガスの初圧を $(P_{\text{AlX}_3})_0 = a$, $(P_{\text{O}_2})_0 = b$ とし、AlX₃ の反応分率を x とすると、

$$SS = K_{P_3} \cdot \left(\frac{2}{3} \right)^3 \frac{\left\{ b - \frac{3}{4} ax \right\}^{3/2} (1-x)^2}{ax^3} \quad \dots\dots\dots (9)$$

同一 x 値に対して、 b が大きいほど、 a が小さいほど SS は大きくなる。4 種の a - b の組合せに対する値を Table 2 に示す。例えば、 $\log K_{P_3} = 8.5$ (AlCl₃-O₂ 系, 1100°C), $\log(SS/K_{P_3}) = 0$ のとき $\log SS = 8.5$ となる。この値と $V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 25.7$ (cm³/mol) を (8) に代入すると、 $4f_v = -2077$ (cal/cm³) となる。これと $\sigma = 10^3$ (erg/cm²) を (6) に代入すると、 $r^* = 2.3 \text{ \AA}$ ($v = 50 \text{ \AA}^3$) となる。これは“Al₂O₃”分子容に近い。 $\log SS$ の大きい低反応率の場合、 K_{P_3} が大きくなる低温の場合、あるいは K_{P_3} が大きい AlBr₃-O₂ 系の場合には r^* はさらに小さくなる。以上の計算は臨界アルミナ核の大きさは非常に小さく、Al₂O(g) と酸素が衝突して生成する“Al₂O₃ 分子”が核となりうることを示している。したがって核生成速度 (R_N) は

Table 2. Relation between gas phase composition and supersaturation in oxygenolysis of aluminum trihalide

Initial composition (atm)		Log(SS/K _{P3})			
AlX ₃	O ₂	$x=0.01^{\text{a}}$	$x=0.10^{\text{a}}$	$x=0.50^{\text{a}}$	$x=0.90^{\text{a}}$
$a=0.01$	$b=0.99$	7.46	4.38	1.77	-0.40
$a=0.01$	$b=0.08$	5.82	2.73	0.12	-2.04
$a=0.04$	$b=0.96$	6.84	3.75	1.13	-1.04
$a=0.04$	$b=0.08$	5.22	2.12	-0.06	-2.89

a) x : conversion of AlX₃

$$R_N = kP_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot P_{\text{O}_2} \dots\dots\dots (10)$$

と近似できよう。

一方、成長過程はアルミナ粒子表面でのつぎの諸反応からなっているであろう。

$\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ 系で、生成アルミナ粒子に臭素が残存するのは、(12) に比べて (13) が遅いために $\text{AlOX}(ad)$ 上へつぎの析出が起るからである。生成物の臭素含有量は酸素濃度 8% 以下では小さく、32% 以上で急増するのは、(12) の速度が酸素濃度の増加とともに増大するためであろう。 $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系の生成物に塩素が残存しないのは、(13) に比べて (12) が遅いためであろう。

生成アルミナ粒子の粒径分布は核生成速度 (R_N) および成長速度 (R_G) の相対的大きさによって決まる。粒径は R_G/R_N 比の増加とともに増す。反応温度の上昇による粒径の減少は、反応温度の上昇によって吸熱反応である (1) の平衡が生成系へ shift し、 R_N が R_G より増加することを示している。粒径に対す酸素濃度の効果は、 $[\text{AlBr}_3]=1\%$ の場合および $[\text{AlBr}_3]=4\%$ で酸素 32% 以下では比較的小さい。 $[\text{AlBr}_3]=4\%$ 、酸素 64% 以上での酸素濃度による粒径の増加は、この範囲で酸素の成長促進効果が大きいことを示している。また、すべての酸素濃度で、 AlBr_3 濃度の増加によって粒径は増加する。(4) と (10) から、 R_N は SS に比例する。Table 2 から AlBr_3 濃度の増加は、同一反応率に対して SS 、すなわち R_N の減少をもたらす。一方、 R_G は AlBr_3 濃度とともに増大すると考えられるので、 AlBr_3 濃度の増加は R_G/R_N の増加、すなわち粒径の増加をもたらす。 $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系からのアルミナ微粒子生成に対しても、生成過程は $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ 系と類似と考えられる。したがって、本研究で得た反応条件と粒径との関係

は、 $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系からのアルミナ微粒子生成にも適用できよう。

4. 総 括

AlBr_3 の気相酸素分解によるアルミナ微粒子の合成を $950^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で行い、反応条件の粒径分布に及ぼす効果を研究した。そしてつぎの結果を得た。

(1) 本方法により粒径が $350\sim 3000 \text{ \AA}$ で、細孔のほとんどない球形アルミナ微粒子 (δ -あるいは γ - Al_2O_3) が得られる。その粒径は、反応温度の上昇および AlBr_3 濃度の減少によって減少する。粒径に及ぼす酸素濃度の効果は複雑で、粒径は AlBr_3 濃度約 4.5% のときは酸素濃度の増加とともに増大し、 AlBr_3 濃度約 1% のときは酸素濃度 30% 付近で最小となった。

(2) $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系とは異なり、 $\text{AlBr}_3\text{-O}_2$ 系の生成物には多量の臭素が残存している。この残存臭素のために、生成物は黄褐色に着色し、結晶性も $\text{AlCl}_3\text{-O}_2$ 系生成物に比べて悪い。この残存臭素量には酸素濃度の効果をもっとも大きく、酸素濃度 32% 以上では 7~16 wt %, 酸素濃度 8% 以下では 2.5 wt % 以下に減少する。残存臭素の分解には 1100°C 以上の加熱が必要である。

謝 辞 生成物の電子顕微鏡観察に便宜を与えていただいた江口鉄男教授、および本研究にご援助をいただいた旭硝子工業技術奨励会にお礼を申し上げる。

文 献

- 1) 加藤昭夫, 川添早苗, 持田 勲, 材料 21, 540 (1972).
- 2) 三井成秋, 佐伯雄造, 清水義勝, 舟木好右衛門, 日本化学会第 21 回年会講演予稿集 II, 14021 (1968).
- 3) A.P. Levitt, ed. "Whisker Technology" Wiley-Interscience, New York (1970) p. 15.
- 4) 例えば笛木和雄, 物性工学講座 "化学物理" オーム社, 昭和 42 p. 280.
- 5) W.A. Gitzel, ed. "Alumina as a Ceramic Material" Am. Ceram. Soc. Ohio (1970) p. 68.

(5/22/1974 受付)