均一沈殿法によるアルミナ水和物微粒子及び Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体の合成

金 秉 官・安 井 至

(東京大学 生産技術研究所)

Synthesis of Fine Particles of Hydrated Al_2O_3 and Al_2O_3 -Coated Cr_2O_3 Composite Powders by Homogeneous Precipitation Method

Byung-Kwan KIM and Itaru YASUI

(Institute of Industrial Science, University of Tokyo
22-1, Roppongi 7-chome, Minato-ku, Tokyo 106)

The homogeneous precipitation method using urea was applied to the synthesis of fine particles of hydrated Al_2O_3 and Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders from aqueous solutions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ as well as $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Hydrated Al_2O_3 particles from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ solution were spherical having average particle size of 0.6–2.7 μm for the initial Al^{3+} concentrations of 0.006–0.072 M/l. Change of these products by heat-treatment was examined by powder X-ray diffraction measurement and DTA. It was found that those from the solutions with $[\text{Al}^{3+}] \leq 0.036$ M/l were the coprecipitate of amorphous hydrated Al_2O_3 and hydrated aluminum sulfate, and those from $[\text{Al}^{3+}] \geq 0.036$ M/l contained basic aluminum sulfate too. By heating at 1200°C for 1 h, hydrated Al_2O_3 from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ was transformed to α - Al_2O_3 without changing their original shape. Hydrated Al_2O_3 particles from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution could be prepared by adding $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, and their average particle size decreased down to about 0.3 μm . Hydrated Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders were prepared from both solutions of $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, and heat-treatment at 1200°C for 1 h converted them to α - Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders.

[Received July 14, 1986]

Key-words : Synthesis, Homogeneous precipitation method, Urea, Hydrated Al_2O_3 , Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 , Fine particles, Composite powders

1. 緒 言

アルミナはセラミック材料の原点と言っても過言でないほど古くから研究されてきた重要な材料である。その中でもアルミナ水和物に関する研究は多数報告されており^{1)–14)}、直接沈殿剤を加える従来の方法でアルミン酸アルカリと酸あるいはアルミニウム塩とアルカリを用いて合成されている。これらの従来の方法は外部から沈殿剤を添加するため、溶液内で部分的に濃度、pH 値、温度等の不均一化が起こるので、均質な沈殿物を再現性良く得ることは困難である^{15), 16)}。これらの欠点を補完するため、創始されたのが均一沈殿法^{17), 18)}であり、その中でも尿素法は金属水酸化物又は酸化物の合成に広く利用されている^{19)–22)}。

尿素法はあらかじめ入れておいた尿素を加水分解させて沈殿剤を生成させる方法で、尿素の加水分解速度を制御することによって粒子の成長速度が制御でき、この特徴を用いて粒子の大きさ及び形状の制御あるいは他の酸化物粒子上へのコーティングも可能である。著者らは既に本法による含水酸化スズ及び SnO_2 コーティング TiO_2 複合粉体に関して報告した²³⁾。最近、材料の複合

化による新材料の開発は重要な課題となっており、特に、著者らによるコーティング手法を用いた原料の複合化は新しい機能を有する新材料開発の基礎研究として重要な意義を持つと考えられる。

以下、本法を用いて Al 塩溶液から色々な大きさをもつ球状のアルミナ水和物及びアルミナの合成、更に、 Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体の合成に関する基礎的知見が得られたので報告する。

2. 実験方法

2.1 試料の調製

(a) アルミナ水和物

硫酸アルミニウム 16 水和物 (関東化学製試薬特級) 0.003 M/l–0.036 M/l, 尿素 (和光純薬工業製試薬特級) 0.45 M/l を 300 ml 三ツ口フラスコに取り、水を加え全溶液 300 ml とした。これを 85°–95°C、3–5 時間加水分解後、冷水で放置し、遠心分離機で固液分離した。これを純水で洗浄しながらこの洗浄操作を 4 回繰り返し、恒温槽の中で 110°C、3 時間乾燥してアルミナ水和物を得た。更に、硝酸アルミニウム 9 水和物 (関東化学製試

葉特級) 0.02 M/l に硫酸アンモニウム (和光純薬工業製試薬特級) 0.04 M/l ~ 0.005 M/l を加え, 上記と同じ操作でアルミナ水和物を調製した。

(b) Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体

上記の硫酸塩溶液で $[\text{Al}^{3+}]$ は 0.006 M/l と一定に保ち, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ モル比が 0.1, 0.2, 0.4, 1.0 となるように所定量の Cr_2O_3 (小西宗製試薬用: 平均粒径約 $0.1\mu\text{m}$ 程度の粒子の凝集粒子となっている) を入れ, 攪拌しながら Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 粉体を調製した。また, 硝酸塩溶液の場合, 上記の条件から硫酸アンモニウム 0.04 M/l の条件を選んで, 上記と同じ条件の Cr_2O_3 を用いて, Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 粉体を調製した。

2.2 試料の分析

まず, 生成粒子の形状や凝集状態の観察は SEM (走査型電子顕微鏡, 日立製作所 S-700 電界放射型) で行い, それらの平均粒径と粒度分布をコンピューター処理した。TG-DTA (理学電機製高温型) を用いて熱的性質を検討し, 加熱変化及びそれによる生成相の同定を粉末 X 線回折法 (理学電機製ガイガーフレックス) で行った。更に, Al_2O_3 - Cr_2O_3 系において EDX 分析 (Kevex-7000) で粒子の組成比を求めた。

3. 結果と考察

3.1 硫酸アルミニウム塩溶液からアルミナ水和物の調製及び評価

3.1.1 溶液の pH 変化及びアルミナ水和物の生成

一般に酸性溶液での尿素の加水分解は次のように記される。

加水分解速度は尿素の濃度と一次の関係であり, したがって加水分解速度はその濃度及び反応温度によって制御が可能である。

Fig. 1. Change of pH with reaction time at 90°C.

(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \text{ M/l}$ (e) $[\text{Al}^{3+}] = 0.048 \text{ M/l}$
 (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$ (f) $[\text{Al}^{3+}] = 0.060 \text{ M/l}$
 (c) $[\text{Al}^{3+}] = 0.024 \text{ M/l}$ (g) $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$
 (d) $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$

反応温度 90°C での硫酸アルミニウム塩と尿素との混合水溶液の加水分解において, 加熱時間に対する pH 変化を図 1 に示す。反応のはじめにおける pH の下降は混合水溶液の温度が所定温度まで上昇するためである。反応溶液の温度が所定温度に達すると pH 変化は安定化し, 大体この域に入ってから 2~3 分位経過すると白濁の生成が見られる。その後, pH がほぼ一定であるのは生成された沈殿剤が直ちに沈殿生成に消費されるため, その後の急激な pH の上昇は沈殿反応が終了し残存する尿素が加水分解することによる。この図から硫酸アルミニウムの濃度によって反応溶液の初期及び最終 pH が異なることがわかる。これらの結果のうち, $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \text{ M/l}$ 及び 0.072 M/l の場合すなわち (a) と (g) の反応を追跡して見ると, (a) は反応溶液の昇温のための pH 変化が安定化してから 2~3 分前後で白濁が見られ, その後 10 分前後で沈殿生成は終了してしまう。(g) の場合も沈殿生成開始は昇温のための pH 変化が安定化してから 2~3 分前後で起こるが, 沈殿生成反応の終了は 3.5 時間以後となっていることが分かる。このような pH 変化を示した原因としては, 増加した Al^{3+} に比例して OH^- が消費されること, 更に増加した SO_4^{2-} イオンの緩衝作用などが主な理由と考えられる。

3.1.2 アルミナ水和物の性状及び加熱変化

生成したこれらのアルミナ水和物は球状の微粒子であり, すべて X 線的にアモルファスであった。これらの生成物の加熱による変化を X 線回折で調べた。図 2 は $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$ のときの生成物の 1200°C までの加熱変化を調べたもので, 温度上昇とともにアモルファス相から $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 硫酸アルミニウム, 塩基性硫酸アルミニウムの混合物へ変化し, それから $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 硫酸アルミニウムの混合物, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ を経て $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への変化が

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of hydrated Al_2O_3 heat-treated at various temperature for 1 h.

● : $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{ SO}_3 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, ▲ : $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$,
 ■ : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

見られる。すべての試料で 300°C 以下及び 1000°C 以上の温度での加熱変化は同じ結果を示すが、 $600^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ 付近では Al^{3+} の濃度によって生成物が異なり、それらの結果を図3に示した。これを見ると、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$ 以下では 800°C 付近まで X 線的にアモルファスであり、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.024 \text{ M/l}$ 付近では主に $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ となり、わずかに $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が見られた。 $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$ 以上では 800°C 付近では $[\text{Al}^{3+}] = 0.024 \text{ M/l}$ 付近の生成物の結果と同じであるが、 600°C 付近では Al^{3+} の濃度増加によって $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が増加、また $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ は減少し、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$ となると逆に $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ はわずかとなくなっている。これらの結果、合成直後の生成物は $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$ を境として、これより濃度が小さいときには硫酸アルミニウム水和物と無定形アルミナ水和物の混合物と考えられ、これ以上の濃度となると、塩基性硫酸アルミニウム水和物が加わり、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$ のとき

Fig. 3. Comparison of X-ray diffraction patterns of hydrated Al_2O_3 heat-treated at 600° and 800°C for 1 h.

(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$, (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.024 \text{ M/l}$,
(c) $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$, (d) $[\text{Al}^{3+}] = 0.048 \text{ M/l}$

Fig. 4. DTA curves of hydrated Al_2O_3 with concentration of Al^{3+} .

(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$, (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$,
(c) $[\text{Al}^{3+}] = 0.048 \text{ M/l}$, (d) $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$

は主に無定形アルミナ水和物と塩基性硫酸アルミニウム水和物の混合物と考えられる。

これらの生成物について昇温速度 10°C/min で測定した TG-DTA の結果が図4, 5である。まず, DTA の方を見ると, それぞれの濃度において $150^{\circ}\sim 260^{\circ}\text{C}$ の間に吸着水あるいは間隙水の脱水と見られる吸熱ピークが, $900^{\circ}\sim 980^{\circ}\text{C}$ の間に硫酸アルミニウムの SO_3 の脱離による吸熱ピークが, $1120^{\circ}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ の間に $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への相転移による発熱ピークが出ている。 $[\text{Al}^{3+}] = 0.048 \text{ M/l}$ 付近からは更に $400^{\circ}\sim 530^{\circ}\text{C}$ には塩基性硫酸アルミニウムに存在する $-\text{OH}$ の脱離による吸熱ピークが, $690^{\circ}\sim 800^{\circ}\text{C}$ の間に更に SO_3 及び残存する $-\text{OH}$ の分解により生じる SO_3 , SO_2 , O_2 , H_2O の脱離による吸熱ピークが見られている²⁴⁾。一方, 図5に示されている TG 変化を見ると, いずれの試料についても全減量は約 $45 \pm 2 \text{ wt\%}$ であり, その中で $900^{\circ}\sim 980^{\circ}\text{C}$ での SO_3 の減量は $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$ までには Al^{3+} の濃度の増加につれて増加し, $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$ の場合は塩基性硫酸アルミニウムが DTA の予測どおり, 400° , 690°C にそれぞれ始まる減量過程がはっきりと示されている。(a) と (b) の場合, それぞれの組成は約 94 wt% 無定形 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ + 6 wt% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, 92 wt% 無定形 Al_2O_3 + 8 wt% $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ となっているが, いずれにしても含水分量 x と y の正確な計算は難しい。また, (c) と (d) になると更に塩基性硫酸アルミニウムが共沈するため, これらの組成の同定はほとんど不可能であるが, いずれにしても主構成物質は無定形アルミナ水和物と考えられる。

以上の結果より, 本法より合成されたアルミナ水和物は上記に示した三つの成分の共沈物であり, 各構成物質は以下のように加熱変化する。

無定形アルミナ水和物 150°C , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 1120°C ,
 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 5. TG curves of hydrated Al_2O_3 with concentration of Al^{3+} .

(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$, (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$,
(c) $[\text{Al}^{3+}] = 0.048 \text{ M/l}$, (d) $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$

Fig. 6. Observation of SEM of hydrated Al_2O_3 .
(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$, (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$

硫酸アルミニウム水和物 150°C , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, 900°C , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1120°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

塩基性硫酸アルミニウム $n(n_1 + n_2 + n_3)$ 水和物 150°C , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot (n_2 + n_3)\text{H}_2\text{O}$, 400°C , $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot n_3\text{H}_2\text{O}$, 690°C , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 900°C , $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1120°C , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

3.1.3 アルミナ水和物粒子の観察及び制御

以上の生成物についての SEM 観察の一例が図 6 である。この結果、本法により得られたアルミナ水和物はすべて球状のものである。(a), (b) を比較して見ると、(a) のほうはやや凝集しているが、平均粒径は $0.8\mu\text{m}$ 程度であった。これに対し (b) はほぼ単離粒子として存在し平均粒径は $2.7\mu\text{m}$ である。 $[\text{Al}^{3+}]$ の変化による平均粒径及びばらつきを測定した結果が図 7 である。 Al^{3+} の濃度が最も低い 0.006 M/l の場合、その平均粒径は $0.63\mu\text{m}$ であり、標準偏差は $0.15\mu\text{m}$ であった。その後、 $[\text{Al}^{3+}]$ の増加によって平均粒径、標準偏差とも増加している。これは図 1 の pH 変化から分かるように、

Fig. 7. Variation of average particle size and standard deviation with concentration of Al^{3+} .
● : Variation of average particle size,
— : Standard deviation

核生成と粒成長が同時に進行し、初期に生成した核が成長した粒子と核生成の終期に生成した粒子との粒径の差によるものと考えられる。特に、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.036 \text{ M/l}$ と 0.048 M/l 間に著しい粒径の差が見られるのは、図 1 の pH 変化に見られた 0.048 M/l 以上の濃度では反応終結に 4 時間以上を要した事実と対応している。

また、図 8 は反応温度による生成物の平均粒径の変化を示したものである。 $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \text{ M/l}$ と 0.012 M/l の 2 種について、 85°C , 90°C , 95°C の温度条件に対して検討したもので、これらは反応温度が高くなるほど図に示されているように平均粒径は小さくなっている。これは尿素の加水分解速度が温度上昇によって速くなり、沈殿剤の濃度が大きくなり多くの核が生成するためであると考えられる。

これらの球状の生成物は加熱することによって脱水、脱 SO_3 などの分解反応が起こるが、その形状が変わらないことが図 9 の写真から分かる。図 9 は図 6 に示した試料を 1200°C , 1 時間加熱しほぼ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 単一相の微粒子の SEM 写真であり、各粒子は球状の形をそのまま

Fig. 8. Variation of average particle size with reaction temperature.
△ : $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \text{ M/l}$, ○ : $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$

Fig. 9. Observation of SEM of hydrated Al_2O_3 heattreated at 1200°C for 1 h.
(a) $[\text{Al}^{3+}] = 0.012 \text{ M/l}$, (b) $[\text{Al}^{3+}] = 0.072 \text{ M/l}$

保っていることが分り、平均粒径はそれぞれ $0.68 \mu\text{m}$, $2.3 \mu\text{m}$ であった。

3.2 硝酸アルミニウム塩溶液からのアルミナ水和物の調製及び評価

尿素法による硝酸アルミニウム塩溶液からはアルミナ水和物ゲルとなるが、微粒子として得ることが難しい²⁵⁾。これに $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ を添加することによって球状のアルミナ水和物微粒子となることが分かった。これらは $[\text{Al}^{3+}] = 0.02 \text{ M/l}$ の硝酸アルミニウム塩溶液に $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.005, 0.01, 0.02$ 及び 0.04 M/l をそれぞれ添加し、所定の合成法を用いて調製したものである。pH 変化から、 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.005 \text{ M/l}$ の場合沈殿生成の終了時間は反応開始後約 1.5 時間前後であるが、添加する $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ の濃度が増すと SO_4^{2-} の緩衝作用のため沈殿終了時間が延び、濃度を 2 倍にすると、約 10 分程度長くなることが分かった。

これらの生成物は X 線的にアモルファスであり、DTA で $150^\circ\sim 260^\circ\text{C}$ での脱水による吸熱ピーク、 $900^\circ\sim 980^\circ\text{C}$ での SO_3 の脱離による吸熱ピーク、更に $1120^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ での $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への転移による発熱ピークが確認された。TG 変化から、すべての試料について全減量は 40 wt% 前後であり、 SO_3 の減量は $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ によってそれぞれ 7~14 wt% と変化することが分かった。加熱による相変化は硫酸アルミニウム塩からの生成物と似ており、 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M/l}$ 以下では図 2 の (a) の結果と一致し、 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.02 \text{ M/l}$ 以上となると図 2 の (b) の結果と一致した。

図 10 はこれらの生成物の平均粒径の変化を示す。 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.005 \text{ M/l}$ のときには粒子として観測されず、濃度が 0.01 M/l の場合にはおよそ $0.32 \mu\text{m}$

Fig. 10. Variation of average particle size with concentration of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

程度の粒子となり、その後濃度増加によって平均粒径は直線的に大きくなることが分かる。これらの SEM 観察を示したのが図 11 であり、(a) の $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.005 \text{ M/l}$ の場合、完全にゲル状となっているのに対し、(b), (c) はやや凝集しているが、球状の微粒子となっており、両方の粒径の差がはっきりと認められる。この (b), (c) の粒度分布を図 12 に示した。

3.3 Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体の調製及び評価

均一沈殿法は外部から沈殿剤を加えて沈殿を生成させる代わりに、溶液中にあらかじめ加えておいた沈殿剤を必要に応じて徐々に分解して、沈殿を溶液中の各部に均一に生成させると同時に、沈殿剤の濃度が終始極めて低い状態に保たれる特徴を持つ。この特徴を生かして Cr_2O_3 をこの溶液に添加して攪拌しながら反応を行うと、まず Cr_2O_3 粒子の表面上に核生成が起こるような沈殿生成反応が期待される。図 13 は硫酸アルミニウム

Fig. 11. Observation of SEM of hydrated Al_2O_3 prepared from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution added with various amount of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

(a) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.005 \text{ M/l}$, (b) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M/l}$, (c) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.04 \text{ M/l}$

塩溶液から調製した Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉末の SEM 観察である。(a) は Cr_2O_3 試薬であり、粒子の

Fig. 12. Particle size distribution of hydrated Al_2O_3 prepared from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ solution.

(a) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.01 \text{ M/l}$, (b) $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.04 \text{ M/l}$

分散は良くない。(b) の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ モル比が 0.1 のときは Cr_2O_3 の凝集粒子上に薄い膜としてコーティングされて、(c) のモル比が 1.0 となると、さらに成長を重ねて生成したアルミナ水和物は強い凝集体として Cr_2O_3 を取り囲んでいることが分かる。この生成機構としては沈殿剤の濃度が終始極めて低い状態に保たれた溶液中に、 Cr_2O_3 をあらかじめ入れているので、これらの粒子がアルミナ水和物を生成させる際の核生成の種子あるいは核生成の促進剤として働くことが考えられる。これらの生成物の組成比について EDX 分析を行ったのが図 14 である。組成比は EDX スペクトルから Al のピークと Cr のピークとのカウント数の比から求めたもので、まず面分析を行って平均組成を求めた後、その面に現れている粒子に対し点分析を行い平均値及び標準偏差を求めた。S-1、S-2 両方ともすべての条件に対して

Fig. 13. Observation of SEM of hydrated Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders.

(a) Cr_2O_3 reagent, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.1$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1.0$

Fig. 14. Count ratio of Al/Cr of hydrated Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders by EDX analysis.

○ : Plane analysis,
 —△— : Arithmetic average and standard deviation of spot analysis,
 S-1 : Synthesized from $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$,
 S-2 : Synthesized from $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$

Fig. 15. X-ray diffraction patterns of hydrated Al_2O_3 -coated Cr_2O_3 composite powders heat-treated at various temperature for 1 h.

(a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1.0$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 0.4$

単独粒子は観察されず $[\text{Al}^{3+}]$ の増加によって粒子上の Al 成分が増加しており、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3$ の各モル比における面分析及び点分析の結果からアルミナ水和物コーティング Cr_2O_3 であることが明らかとなった。

これらの生成物の加熱変化を X 線回折から追跡すると、800°C、1 時間以下ではすべて Cr_2O_3 ピークのみ観察され、アルミナ系はアモルファス相となっている。前述の S-1、S-2 両方とも同じ結果を示したので、図 15 では硫酸アルミニウム塩からの (a)、(b) 2 種の生成物に対して詳しく示した。(a) の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cr}_2\text{O}_3 = 1.0$ のときの結果から分かるように、1000°C 付近においてアルミナ水和物単独の場合は $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ となったが、ここでは $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となっていることが注目すべきことである。こ

の原因としては $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 はコランダム型の同じ結晶型であるため、 Cr_2O_3 がそのまわりをコーティングしているアルミナ水和物に対し、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 構造をとることを押える一方、コランダム構造をとるよう影響を及ぼしたと考えられる。1200°C となると (a)、(b) 両方とも $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となっており、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と Cr_2O_3 がはっきりと 2 相分離した Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体となっていることが分かる。

4. 総 括

均一沈殿法の中で尿素法を用いてアルミナ水和物微粒子及び Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体の合成につき検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 本法によるアルミナ水和物微粒子はすべて球状粒子で $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \sim 0.072 \text{ M/l}$ の条件に対して平均粒径の 0.63~2.70 μm のものが得られた。

(2) $[\text{Al}^{3+}] = 0.006 \text{ M/l}$, 0.012 M/l の 2 種に対して温度条件を 85° と 95°C と変化させたところ、平均粒径の変化は 90°C に比べ 85°C では 0.1 μm 程度大きくなり、95°C では 0.1 μm 程度小さくなった。

(3) これらの生成物はすべてアモルファスであるが、加熱変化を X 線、DTA などにより追跡した結果より $[\text{Al}^{3+}] \leq 0.036 \text{ M/l}$ では無定形アルミナ水和物と硫酸アルミニウム水和物との共沈物であり、 $[\text{Al}^{3+}] \geq 0.036 \text{ M/l}$ の生成物は更に塩基性硫酸アルミニウム水和物を含む共沈物であることが明らかとなった。

(4) これらの生成物は加熱しても当初の形状が崩れず、1200°C、1 時間加熱よりすべての生成物が球状の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ となった。

(5) 硝酸アルミニウム塩溶液に所定量の硫酸アンモニウムを添加することによって、硫酸アルミニウム塩溶液より更に小さい平均粒径が 0.3 μm 程度の球状アルミナ水和物を得られた。

(6) 本法より硫酸アルミニウム塩、硝酸アルミニウム塩両方の溶液から Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体の合成が可能であり、SEM 観察より Al_2O_3 モル数を増加するとコーティング層が形成されることが示され、また、EDX 分析からも Al_2O_3 モル数の増加により複合粉体粒子中の Al の成分がほぼ理論値を沿って増加していることが認められた。

(7) 更に 1200°C、1 時間加熱物は X 線回折結果より、完全に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 Cr_2O_3 として 2 相分離した Al_2O_3 コーティング Cr_2O_3 複合粉体であることが分かった。

文 献

- 坂本憲一、窯協、67, C 114-25 (1959).
- 舟木好右衛門、清水義勝、電気化学、28, 302-12 (1960).
- 舟木好右衛門、清水義勝、電気化学、28, 358-61 (1960).
- J. A. Lewis and C. A. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 8, 223-28 (1958).

- 5) D. Aldcroft, G.C. Bye, J.G. Robinson and K.S.W. Sing, *J. Appl. Chem.*, **18**, 301-06 (1968).
 - 6) T. Sato, T. Yamashita and F. Ozawa, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, **370**, 202-08 (1969).
 - 7) B.P. Gyani, *J. Phys. Chem.*, **56**, 762-63 (1952).
 - 8) H. Ginsberg, W. Hüttig and H. Stiehl, *Z. Anorg. Chem.*, **309**, 233-44 (1961).
 - 9) G. Yamaguchi and W.C. Chiu, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **41**, 348-53 (1968).
 - 10) G. Yamaguchi, H. Yanagida and S. Ono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **37**, 752 (1964).
 - 11) W.H. Gitzen (Ed.), "Aluminas as a Ceramic Material", The American Ceramic Society, Inc. (1970).
 - 12) 久保輝一郎, 内田 清, 工化, **73**, 70-75 (1970).
 - 13) 山田谷正子, 工化, **72**, 1050-55 (1969).
 - 14) 山田谷正子, 工化, **73**, 847-51 (1970).
 - 15) 清水義勝, 宮重 敏, 舟木好右衛門, 工化, **67**, 788-97 (1964).
 - 16) 清水義勝, 宮重 敏, 舟木好右衛門, 工化, **67**, 1187-90 (1964).
 - 17) H.H. Willard and N.K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937).
 - 18) L. Gordon, M.L. Salutsky and H.H. Willard, "Precipitation from Homogeneous Solution", John Wiley, New York (1959).
 - 19) 加藤昭夫, 森満由紀子, 日化, **1984**, 800.
 - 20) 松田恵三, 香山 勲, 日化, **1983**, 23.
 - 21) 鈴木秀行, 岩井孝夫, 長谷川敏夫, 香山 勲, 日化, **1977**, 1063.
 - 22) 藤田一美, 香山 勲, 窯協, **86**, 433-35 (1978).
 - 23) 金 秉官, 安井 至, 第24回窯業基礎討論会要旨集(1986) p. 201.
 - 24) P.T. Davey, G.M. Lukaszewski and T.R. Scott, *Aust. J. Appl. Sci.*, **14**, 137-54 (1963).
 - 25) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **83**, 586-88 (1975).
-