擬ベーマイト粉末のキャラクタリゼーションと希硝酸中での解膠性

塚田高行・斉藤 徹・瀬川秀夫・安盛敦雄*・岡田 清*

(株)ジャパンエナジー精製技術センター, 335-8502 戸田市新曽南 3-17-35

*東京工業大学工学部無機材料工学科, 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1

Characterization of Pseudoboehmite and Its Dispersibility in Nitric Acid Solution

Takayuki TSUKADA, Toru SAITO, Hideo SEGAWA, Atsuo YASUMORI* and Kiyoshi OKADA*

Petroleum Refining Research and Technology Center, Japan Energy Corporation, Niizo-minami, Toda-shi 335-8502

*Department of Inorganic Materials, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552

The dispersibility of various commercial pseudoboehmite powders in nitric acid solution was investigated. In order to elucidate the factors that may influence the dispersibility, the physical and chemical properties of the pseudoboehmite powders were measured and observed, such as apparent density, surface area, porosity, water desorption temperature, microstructure, and point of zero charge in aqueous solution. The microstructure of the pseudoboehmite powders affected the dispersibility. The powder, composed of dense agglomerates of fine platelet primary particles, showed a good dispersion to form sol in 0.03 M nitric acid solution. In contrast, the powder composed of porous agglomerates of wrinkled sheets, which are probably secondary particles, did not disperse well. In addition to powder properties, a drying treatment changed the dispersibility remarkably. It was observed that the dispersibility of pseudoboehmite powders decreased with increasing the drying temperature. The differential thermal analysis of the powder after the drying treatment exhibits a lower endothermic peak of moisture desorption. It is suggested that the dispersibility is related to the thickness of water molecule layer between particles.

[Received October 20, 1998; Accepted January 20, 1999]

Key-words : Pseudoboehmite, Sol formation, Agglomerate structure, Crystallite size, Porosity

1. 緒 言

アルミニウムオキシ水酸化物であるベーマイト (γ - AlOOH) 粉末は, γ アルミナ及び α アルミナ用の原料として重要である. γ アルミナは表面積が大きく, 容易に多孔体が形成できることにより各種吸着剤, 分離材や触媒担体として, また, α アルミナは, 硬度や強度などの機械的特性が良好であること, 電気的絶縁体であること, 熱的に安定であることにより研磨剤, 粉碎媒体, 電子材料用基板や高温用耐火物として広く用いられている.

γ アルミナ多孔体及び α アルミナ焼結体の製造法の一つに, アルミニウムアルコキシドの加水分解により結晶性の低いベーマイト (擬ベーマイト) のゾルを形成し, ゾルを濃縮乾燥することによりゲルを得, 焼成する方法が挙げられる^{1),2)}. 結晶性の低いベーマイトは一般に擬ベーマイトあるいはベーマイトゲルと呼ばれており, 連続的に結晶子径や結晶の間隔が変化することが知られている^{3),4)}. 一方, 硝酸アルミニウム溶液から中和により得られたベーマイトゾルのゲル化やスプレードライによる乾燥粉末の製造法も報告されている⁵⁾. 擬ベーマイト粉末は酸性条件下で正の電荷を有し, 静電反発力により安定なゾルが調製されることが多い. しかし, 擬ベーマイトの合成条件などにより, 粉末の性状は異なり, ゾル形成能 (解膠性) には大きな差が生じるものと考えられる. 乾燥した擬ベーマイト粉末に解膠性が備わっていれば, ゾルを調製するためにその都度溶液中で加水分解や沈殿生成を行う必要がなく, 簡便にゾルを調製できる. 実際, 擬ベーマイト粉末を用いたゾル調製の報告例もある⁶⁾. 一方, 吸着剤, 分離材及び触媒担体用の γ アルミナ多孔質体を製造するには, 一般に擬ベーマイト粉末に無機酸, 有機酸, アルカリ等の解膠剤を添加し, 練り土状に混練してから半乾式成形後, 焼成する方法が多く用いられている⁷⁾. その際, 原料ベーマイトの解膠性は調製される練り土の可塑性, 成形体の密度, 成形体の均質性, 成形体を焼成して最終的

に得られる多孔体の細孔径分布等に大きな影響を与えると考えられる. 逆に解膠性が制御できれば, 成形体や焼成体の性状が制御可能となる. ベーマイト粉末の解膠性には, 粒子の表面性状, 粒子間の結合状態, 粒子の凝集構造, 結晶性などが関与していると考えられるが明確ではない. そこで, 本研究では市販の各種擬ベーマイト粉末をキャラクタリゼーションし, 解膠性に関与する因子について明らかにするために, 特に粒子の凝集構造, 粒子表面に吸着している水分子の状態と希硝酸中での解膠性の関係について調べた.

2. 実験方法

2.1 各種擬ベーマイト粉末とそのキャラクタリゼーション

擬ベーマイト粉末試料としてアルミニウムアルコキシドの加水分解で製造された市販の粉末 (Condea Chemie GmbH, Hamburg, Germany) (以後粉末 A とする) とアルミニウム塩とアルミン酸ソーダの混合により沈殿法で製造された見掛けの密度の異なる粉末 8 種 (LaRoche Industry, Baton Rouge, LA, USA) (以後粉末 (B-I) とする) を用いた. いずれも, 走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察では 20~100 μm 程度の顆粒状で, 水中で超音波分散後レーザー回折式粒度分布装置 (堀場製作所製) で測定された平均粒径は 10 μm 程度であった. なお, 粉末 B には, 粒子表面にギ酸処理が施してあったため, アンモニア水中で懸濁, 汙過を繰り返してギ酸を洗い落とした後 80°C で乾燥した.

これらの粉末について以下の方法により, 見掛け密度, 窒素吸着法による比表面積, 細孔容積を測定し, また 1 部の試料については細孔径分布測定, 透過型電子顕微鏡 (TEM) による粒子の凝集状態の観察, TG-DTA による脱水挙動の測定を行った. かさ密度は 5 g の粉末を 25 ml のメスシリンダーにゆっくりと充填したときの体積から, タップ密度は 300 回タッピング後の体積から求めた. 比表面積, 細孔容積は, 80°C で

脱気後窒素吸着法 (Quantachrome 社製, Autosorb 1) により測定した。TEM 用試料は、エチルアルコールに懸濁した粉末を、コロジオン膜支持した Cu メッシュにのせ調製した。TG-DTA (理学電機製, TAS200) は空气中、10°C/min の昇温速度で測定し、100°C 及び 500°C 付近の吸熱ピークトップから水分分離温度を求めた。等電点は、0.1 M HCl-NaOH 溶液系で pH 調整した後、表面電位の測定 (大塚電子製, ゼータ電位計) により求めた。

2.2 解膠性試験方法

粉末 5 g を沈降管 (50 ml) に秤取し、 3×10^{-2} M 濃度の希硝酸 50 ml 中にいれ、よく振って粉を懸濁させた後、1 d 静置して沈降テストを行った。沈降体積より、便宜的に解膠性指数を以下のように定義した。

解膠性指数 (dispersibility index)

$$= 1 - \{ (\text{沈降体積 (cm}^3) / (\text{粉末使用量 (g) / } \\ \text{タップ密度 (g/cm}^3)) \}$$

$$= 1 - \text{懸濁した粉末の沈降部分の割合}$$

2.3 乾燥処理と粉末のキャラクタリゼーション

乾燥温度と解膠性の関係を探るため、粉末 A, B, G を 80, 130, 150, 190°C の各温度で 18 h 乾燥したのち、20°C、相対湿度約 60% の大気中に 3 d 放置し、水分を再吸着させた。なお、粉末 A については 300°C でも乾燥処理した。

乾燥処理粉末の解膠性については、粉末 1.5 g を用い、前述の同様の沈降テストを行った。沈降体積の測定と懸濁部分の濁度を目視で観察して解膠性を定性的に評価した。なお、乾燥処理を行わなかったものを参照試料とした。

乾燥処理による粉末性状変化を調べるため、処理後の粉末 A を 80°C で真空脱気処理後、窒素吸着法 (Micromeritics 社製, ASAP2400) により比表面積と細孔容積を測定した。また、粉末 X 線回折 (Philips 社製) により、擬ペーマイトの 020 の反射ピーク半価幅と位置よりそれぞれ見掛けの結晶子径と面間隔を求めた。なお、見掛けの結晶子径は、シェラーの式から計算した。X 線測定には、Cu K α 線を用い、ステップ幅 0.02° 保持時間 3~5 s で行った。装置によるピークの広がりや角度補正には 1600°C で 36 h 焼成したコランダムを内部標準として用いた。更に粉末を TG-DTA にて、昇降温速度 2°C/min で最高温度で 1 h 保持、冷却後室温で 3 h 保持の条件で 130, 150, 190, 250, 300°C の各温度までの昇温・保持・冷却・保持を連続測定して吸着水脱離挙動の変化を調べた。

3. 結果と考察

3.1 擬ペーマイト粉末の解膠性

今回使用した粉末の性状を表 1 に示す。粉末の見掛け密度は、試料により 0.34 g/cm³ から 0.91 g/cm³ と大きく異なっていた。これと対応して窒素吸着法で測定した細孔容積も 0.38 ml/g から 0.74 ml/g と異なった。試料により粒子の凝集状態が異なっているため、粒子間隙の容積が変化して、見掛け密度、細孔容積が異なったものと思われた。これを確認するため、TEM で試料の組織を観察した。図 1 に粉末 B, C, G の TEM 写真を示す。各試料で、粒子の形態が大きく異なっていた。粉末 B では、板状のペーマイト粒子が緻密に凝集しており、これはタップ密度が高く細孔容積が小さいことと調和的である。1 次粒子は厚みが約 2 nm、面内の大きさが 6~7 nm 程度で、1 次粒子同士が面と面で結合している個所も観察された。解膠性が良好な粉末 A の 1 次粒子も粉末 B と同様の粒子形状、サイズ及び凝集状態をしていた。これに対し、粉末 C 及び G では、100 nm 以上の大きさでくねくねとした形状の粒子が観察され、比較的粗な凝集構造を形成していた。このため、タップ密度が低く細孔容積が大きくなったと考えられる。粉末 B と G の比表面積はほとんど同じであり、層の厚み方向の見掛けの結晶子径もほとんど同じであり、更にいずれも 4 nm 付近にシャープな細孔径分布を示したことから、粉末 G で観察された繊維状の粒子は微細な板状 1 次粒子が face to face と edge to edge で結合してシート状の凝集粒子を形成したものと考えられる。ペーマイトの粒子形状は、*a* 軸方向にのびた針状 (Acicular)、菱形板状 (Isometrical) とそれらの中間状、及び wrinkled sheet に分けられており⁷⁾、粉末 G の粒子は wrinkled sheet タイプに対応するのであろう。また、タップ密度及び細孔容積のデータが粉末 B と G の間の値をとる粉末 C では、粉末 G ほど wrinkled sheet 状の形態は観察されなかった。

図 2 は各粉末の希硝酸中における解膠性指数とタップ密度の関係を示す。タップ密度の高い粉末の方が希硝酸中で明らかに高い解膠性を示す傾向が認められた。以上の結果から、解膠性の良好な粉末では板状の 1 次粒子が緻密に凝集した構造であるのに対し、解膠性が低い粉末では繊維状に観察される wrinkled sheet 状粒子が粗な凝集構造を形成していることが明らかとなった。つまり、この wrinkled sheet 状粒子が発達すると、粒子の凝集構造が粗になり、タップ密度が低下し、同時に解膠性が低下したものと考えられる。

3.2 乾燥処理と解膠性の関係

乾燥処理前後の粉末 A, B, G の重量変化を表 2 に、各温度で乾燥処理した後の希硝酸中での解膠性試験の結果を図 3 に、ま

Table 1. Properties of Pseudoboehmite Powders

Powder	Density			XRD	N ₂ adsorption		TEM	DTA	Sedimentation test in nitric acid		
	Loose	Tapped	Loss on dry*	Cryst. size**	Surface area	Pore volume	Particle shape	Water desorption temp.	PZC***	Sediment volume	Dispersibility
	g/cm ³	g/cm ³	%	nm	m ² /g	ml/g		°C	pH	ml	index
A	0.76	0.91	7.4	3.3	277	0.38	Isometric	113	9.3	0.2	0.96
B	0.71	0.86	8.3	2.6	335	0.45	Isometric	115	9.6	0.3	0.95
C	0.40	0.54	13.3	2.6	301	0.47	Wrinkled sheet	99	9.7	5.4	0.42
D	0.39	0.54	9.8	2.5	278	0.49	Wrinkled sheet	98	9.9	4.4	0.52
E	0.33	0.45	-	-	-	-	-	97	-	8.3	0.25
F	0.27	0.34	12.0	2.7	-	-	-	89	9.7	9.9	0.33
G	0.31	0.39	7.9	2.8	322	0.69	Wrinkled sheet	91	9.6	9.0	0.30
H	0.34	0.47	7.9	-	-	-	-	95	-	8.3	0.22
I	0.32	0.44	9.5	2.7	330	0.74	Wrinkled sheet	90	9.7	8.8	0.23

* Weight loss at 105°C

** Apparent crystallite size of 020 plane

*** Point of zero charge

Fig. 1.(a) Microstructure of powder B observed with TEM.

Fig. 1.(b) Microstructure of powder C observed with TEM.

Fig. 1.(c) Microstructure of powder G observed with TEM.

Fig. 2. Relationship between tapped density of pseudoboehmite powder and dispersibility in nitric acid.

た、そのときの沈降体積の値を表3に示す。未乾燥処理時は非常によく解膠し、ゾルを形成した粉末AとBは、80°Cから150°Cの温度での乾燥処理後も沈降は観察されず、粒子は分散した。80°C乾燥粉末は、未乾燥処理粉末と同程度の濁度でゾル状態となったのに対し、乾燥処理温度が高くなるにつれ分散領域の濁度が増加し、190°C乾燥処理では解膠せず、沈降した。粉末Gは粉末A、Bとは異なり、未乾燥処理粉末でも解膠

性は低く、沈降粒子が認められ、ゾル化しにくかった。解膠部分の濁度については、未乾燥処理粉末と80, 130, 150°C乾燥処理粉末には有意な差は認められなかった。沈降体積については、130°Cまでは変化がなかったが、150°Cになると増加し、190°Cではまったく解膠せず、すべて沈降していることが分かる。

粉末 A と B は解膠性が良好であったが、乾燥温度が高くなるにつれ濁度が高くなった。これは、乾燥処理しても希硝酸中に入れることによりある程度粒子の凝集ははぐれるため沈降しない程度には分散したものと考えられる。しかし、粒子径は未乾燥粉末より大きくなるため、解膠性が低下したといえる。更

に高い温度で乾燥するに従い粒子の凝集がはぐれにくくなり、その結果解膠性が消失したと考えられる。一方、粉末 G では、未乾燥処理粉末でも分散しなかった。しかし、乾燥温度を高くすると沈降体積が増加したことから、未乾燥処理粉末の一部はゾル化していると判断できる。

解膠性がもっとも良好な粉末 A について各温度で乾燥処理した粉末の結晶性、多孔特性、熱特性を表 4 に示す。乾燥温度を高くするにつれ 020 の面間隔はわずかに狭くなり、見掛けの結晶子径はわずかに大きくなった。一方、比表面積は比較的大きく変化し、130°Cまでで18 m²/g 程度低下し、300°Cで更に25 m²/g 以上低下した。しかし、130, 150, 190°Cで乾燥処理した粉末では、希硝酸中での懸濁実験で大きな違いが生じているにもかかわらず、結晶の面間隔、結晶子径及び比表面積には大きな変化はないことから、これらの因子の解膠性との関係は相関性が低い。

図 4 に粉末 A の昇温速度10°C/min で測定した TG 及び DTA 曲線を示す。100°C付近に吸着水の脱離による重量減少と大きな吸熱ピークが、また、450°C付近に構造水酸基の脱離に伴う重量減少と吸熱ピークが認められる。DTA ではこの二つの吸熱ピークの間 (100~450°C) に顕著なピークは認められないが重量は徐々に減少している。擬ペーマイトには、100°C付近で脱離する表面吸着水、500°C付近で脱離する構造水酸基とその間の温度領域で脱離する層間水又は強く吸着した表面吸着水が存在する^{3),8)}との報告があるが、今回の結果はそれと調和的である。乾燥処理により 020 の面間隔が小さく

Table 2. Weight Change during Drying Treatment

Powder	Drying Temperature °C	Weight change	
		Just after drying %	After adsorbing moisture %
A	80	-5.45	7.52
	130	-7.54	6.48
	150	-8.34	5.71
	190	-8.91	4.83
B	80	-5.62	7.83
	130	-8.29	6.96
	150	-9.12	5.75
	190	-10.04	3.48
G	80	-9.08	5.42
	130	-11.87	2.91
	150	-12.91	1.38
	190	-14.35	0.02

Fig. 3. Dispersibility of pseudoboehmite powder in 0.03 M nitric acid solution. From left side to right side, as-recieved powder, dried at 80, 130, 150 and 190 (and 300)°C. Note: sedimentation volume and turbidity of dispersed part.

Table 3. Sediment Volume in the Dispersibility Test of Pseudoboehmite Powder after Drying Treatment

Drying temperature °C	Powder		
	A ml	B ml	G ml
as-received	Tr.	Tr.	3.0
80	Tr.	Tr.	3.0
130	Tr.	Tr.	3.0
150	Tr.	Tr.	4.0
190	3.0	3.0	5.0

Table 4. Effect of Drying Treatment on the Powder Properties of Pseudoboehmite Powder A

Drying temperature °C	XRD		N ₂ adsorption		DTA	
	d-spacing	Cryst. size	Surface area	Pore volume	Endotherm. temp.	
	nm	nm	m ² /g	ml/g	°C	°C
as-received	0.637	3.3	277	0.40	111	448
80	0.636	3.5	265	0.39	111	452
130	0.633	3.6	259	0.39	110	453
150	0.633	3.6	256	0.39	106	453
190	0.633	3.7	257	0.40	105	455
300	0.631	3.7	231	0.40	105	457

Fig. 4. TG-DTA profile of powder A.
Heating rate: 10°C/min.

なっていることから層間に存在する水分子の脱離が示唆されるが、前述のように解膠性とは直接的な関係はない。したがって、乾燥処理により解膠性が大きく変化したのは粒子表面に強く吸着した水分が影響している可能性がある。

表4の100°C付近の水分脱離によるDTA吸熱ピーク温度は、130°C乾燥まではあまり変化がないが、150°C以上では5°Cほど低温側にシフトした。一方、水酸基の脱離に伴う吸熱ピーク温度は試料の乾燥温度を高くするにつれてわずかに上昇した。図5の昇温速度を2°C/minと非常に遅くして昇降温を繰り返して測定したTG曲線では、加熱・冷却に対応して水分が可逆的に脱離・吸着しているように見えるが、同時に測定したDTAの吸熱ピーク位置は図6に示すように低下した。乾燥処理温度により希硝酸溶液中における解膠性が異なったことと併せて考えると、粒子の表面状態は乾燥処理温度により変化して

Fig. 5. Cyclic TG profile of powder A.
Heating and cooling rate: 2°C/min, holding time: 1 and 3 h at maximum and room temperature respectively.

Fig. 6. Cyclic DTA profile of powder A.
Heating and cooling rate: 2°C/min, holding time: 1 and 3 h at maximum and room temperature respectively.
Maximum thermal history in cyclic DTA analysis.
① Room temperature, ② 130°C, ③ 150°C, ④ 190°C, ⑤ 250°C, ⑥ 300°C.

いるものと考えられる。つまり、粒子表面の吸着水の状態は不可逆的に変化したと考えられる。

3.3 解膠性発現に関する考察

以上の結果から擬ペーミイトの解膠性は粒子の凝集構造により異なり、更に乾燥処理により変化することが明らかとなったので、その原因について以下に考察する。

今回使用した擬ペーミイト粉末の等電点はすべて pH 9~10 付近であり、硝酸水溶液中では正の表面電荷を有する。粉末 A が希硝酸中でゾルを形成するのは、粒子表面が正の電荷を有し、ファンデルワールス力で形成された凝集粒子が、1 次粒子サイズ程度まで解膠しているためと考えられる。一方、粉末 G は、凝集が強く完全には解膠しないので、粒子表面電位は同じ程度であるが粒子間距離が異なっているために、粒子接触部にプロトンが吸着せずに解膠しなかったものと考えられた。

溶液中の粒子の分散・凝集に関して、既存の DLVO 理論ではファンデルワールス力による引力と粒子表面の帯電による斥力のバランスで溶液中の粒子分散状態の安定性が議論できる。分散状態が安定なときには粒子間距離に対してポテンシャル曲線が極大を有しており、このバリアーを超えないと粒子は接触することはできない。逆にこのバリアーを超えると粒子同士は接触し、非常に大きなエネルギーを与えないと接触した粒子を引き離すことはできない。溶液分散系から乾燥して粉末にした際には、粒子は接触してポテンシャルの谷に落ちてしまうので、これを溶液中に懸濁して再分散するためには大きなエネ

ギーを与える必要があることになり、今回の結果を説明できない。しかし、最近 Ducker ら⁹⁾により提案された short-range forces の概念を適用すると今回の現象をうまく説明することができる。穏和な条件での乾燥では、粒子表面の水和層が立体障害となり粒子は完全には接触しない。今回の条件では硝酸の添加により生成するプロトンが水和層に吸着し、その中を容易に拡散する。そのため粒子は正の電荷を持ち、クーロン反発力により解膠する。乾燥温度が高くなるにつれこれらの水和層の厚みは減少するため、このような試料では希硝酸中に再懸濁しても粒子間へのプロトンの拡散が困難になり、解膠しにくくなったと考えられる。室温の水分吸湿は粒子の非接触部のみに起きるので、接触部分の水和層の厚みは変化しない。この状態では硝酸を添加しても、水素イオンは粒子の直接接触している部分や粒子間の水分子層が薄い部分には容易に拡散しないため、解膠しない。以上の考察から、希硝酸中における擬ペーミイトの解膠性の良し悪しは、粒子間に存在する水和層の厚さに依存すると結論される。この観点から見ると、解膠性の悪い擬ペーミイト粉末で観察された wrinkled sheet 状粒子は、微細な粒子の凝集体であり、微細な 1 次粒子間の水和層が非常に薄いために、解膠性が悪かったものと解釈できる。

4. 結 論

擬ペーミイト粉末には、板状の 1 次粒子が緻密な凝集粒子を形成した見掛け密度の高い粉末、微細な板状粒子が面と面で接触して形成されたと推定される wrinkled sheet 状粒子により粗な凝集粒子を形成している見掛け密度の低い粉末、あるいはこれらの中間状態の粉末があり、それらの凝集構造によって解膠性が変わることが明らかとなった。解膠性のよい粉末は緻密な凝集粒子を形成しており、見掛け密度の高いものであった。

擬ペーミイト粉末を乾燥処理すると、処理温度を高くするにつれて、擬ペーミイト粉末の解膠性は低下した。このことから、粒子間に存在する水和層が解膠性に寄与したものと考えられる。

(日本セラミックス協会第 9 回秋季シンポジウム (1996) にて一部発表)

謝 辞 TEM 撮影をしていただいた株式会社ジャパンエナジー分析研究センター・荒木正臣氏に感謝致します。

文 献

- 1) B. E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **54**, 286-88 (1975).
- 2) G. L. Messing and M. Kumagai, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **73**, 88-91 (1994).
- 3) K. Wefers and C. Misra, "Oxide and Hydroxide of Aluminum," Alcoa Technical Paper, Alcoa Laboratories, Pittsburgh (1987).
- 4) R. Tottenhorst and D. A. Hofmann, *Clays Clay Minerals*, **28**, 373-80 (1980).
- 5) H. K. Varma, T. V. Mani, A. D. Damodaran, K. G. Warriar and U. Balachandran, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1597-600 (1994).
- 6) C. S. Nordahl and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 3149-54 (1996).
- 7) A. B. Stiles, "Catalyst Supports and Supported Catalysts," Butterworth Publishers, London (1987) pp. 11-55.
- 8) T. Tsukada, H. Segawa, A. Yasumori and K. Okada, *J. Mater. Chem.*, **9**, 549-53 (1999).
- 9) W. A. Ducker, Z. Xu, D. R. Clarke and J. N. Israelachvili, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 437-43 (1994).