塩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と性質*

加 藤 昭 夫** 川 添 早 苗*** 持 田 勲****

Preparation of Finely-Divided Alumina by Vapor Phase Reaction between
Aluminum Chloride and Oxidizing Gases, and its Properties

by

Akio KATO

(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

Sanae KAWAZOE

(Nagasaki Technical Institute of Mitsubishi Heavy Industries, Ltd., Nagasaki)

and Isao MOCHIDA

(Faculty of Engineering, Kyushu University, Fukuoka)

The formation of finely-divided alumina from AlCl_3 by the vapor phase decomposition with steam or oxygen was investigated with emphasis on the effects of its reaction conditions on the properties of the products. The reaction apparatus and conditions are shown in Fig.1 and Table I, respectively.

The reaction products from AlCl_3 and H_2O at 700° and 900°C were amorphous and contaminated with a Cl-containing compound, presumably AlOCl . The amorphous products crystallized in κ - Al_2O_3 by heating to 830°C . The products from AlCl_3 and H_2O at 1100°C and from AlCl_3 and O_2 at 1000° and 1100°C were δ - Al_2O_3 with a small amount of κ - Al_2O_3 (Table I). The electron micrographs (Fig. 3) show that the reaction products are spheres with diameters smaller than $2000 \text{ \AA}$. The particle sizes of the products prepared from AlCl_3 and H_2O are smaller and have wider distributions than those from AlCl_3 and O_2 . The particle size distributions of products from AlCl_3 and O_2 are shown in Fig. 4. The distribution in Run 0-4 where AlCl_3 and O_2 were mixed at the highest temperature zone spreads toward smaller particle sizes. The wider distributions in AlCl_3 - H_2O systems and in Run 0-4 are considered to have been caused by the fact that the reaction between AlCl_3 and H_2O or O_2 at 1100°C took place rapidly before both the reactants were mixed homogeneously. The present results show that the alumina powder with narrow particle size distribution can be obtained from AlCl_3 and O_2 by mixing them at a lower temperature and subsequently heating the mixture at temperature above 1000°C .

(Received Feb. 23, 1972)

1 緒 言

揮発性金属化合物を酸素、水蒸気などで高温気相酸化分解して金属酸化物の微粒子を得る方法が近年注目されてきており、この方法による SiO_2 や TiO_2 の微粒子製造はすでに工業化されつつある¹⁾。気相反応法は、従来の方法（水酸化物や塩類の固相熱分解法、液相沈殿法、溶液の噴霧熱分解法など）に比べて、純度が高く、粒径が微小でかつ粒径分布の狭い酸化物微粒子を

与える特徴を有し、新しい無機材料の一つである酸化物微粒子の製造法として今後の発展が期待される。気相反応法では、反応温度、反応ガス組成などが生成物の粒子の形と大きさ、粒径分布、結晶構造、表面の物理化学的性質などに影響を及ぼすと考えられるが、これらの系統的研究はほとんどなく、今後の研究が待たれている現状である。以上の見地から、著者らはハロゲン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合成に関する研究を計画した。

塩化アルミニウム (AlCl_3) の気相分解によるアルミナ微粒子の生成に関する特許では AlCl_3 と酸素（また

* 原稿受理 昭和47年2月23日

** 九州大学工学部 福岡市箱崎

*** 三菱重工長崎技術研究所 長崎市飽の浦町

**** 九州大学工学部 福岡市箱崎

は空気)の混合ガスを、水素、炭化水素、あるいは一酸化炭素と酸素(または空気)とから得られるフレイムと混合する内熱法(またはフレイム法)が多い。これらにおけるアルミナ生成の基本的反応は

のいずれかである。これらの反応の基礎的研究としては、三井らの(1)の反応温度と生成アルミナの結晶型の関係²⁾、Cuer³⁾らの水素炎(反応(2))によるアルミナ微粒子の生成³⁾があるが、分解剤としての酸素と水蒸気の相違、生成物の形態に及ぼす反応条件の影響については不明の点が多い。本研究では、反応条件と生成アルミナの形態との関係を明確にする目的で、 AlCl_3 の酸素および水蒸気による気相分解反応を行ない、二、三の興味ある結果を得たので報告する。

2 実験法

2.1 反応装置

反応装置をFig. 1に示す。 AlCl_3 (石津製薬1級無水)は、500 ml フラスコ中、油浴で加熱して昇華させ、窒素をキャリアとしてAより反応管に導入した。 AlCl_3 導入管Aの先端は電気炉上端に位置させた。一部の試験では電気炉中央部に導入した。この導入管および反応管の電気炉外の部分はニクロム線で加熱し、 AlCl_3 や水蒸気の凝縮を防いだ。 AlCl_3 と酸素との反応では、Bより酸素を送入した。 AlCl_3 と水蒸気との反応では、Cより水をマイクロフィダーで供給、気化し、Bより窒素を導入して反応部に送った。温度はPt-PtRh 熱電対Dで測定し、 $\pm 5^\circ\text{C}$ 以内に自動調節した。Fig. 1に反応管内の温度分布を示す。反応生成物は1 l フラスコを2個連結し、自然沈降によって捕集した。生成物は反応管の高温部、電気炉下端より下部

の反応管壁、および第1フラスコに捕集され、第2フラスコに捕集される生成物はわずかであった。下記の各種の測定は、低温部反応管壁および第1フラスコの生成物について行なった。窒素と酸素はシリカゲル、五酸化リンで乾燥した。

2.2 反応率の測定

$\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系では生成塩素をKI水溶液に吸収させ、遊離ヨウ素を0.1N— $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液で滴定して求めた。 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系では、生成した塩化水素を0.2N— NaOH 水溶液に吸収させ、過剰のアルカリを1N— HCl 水溶液で滴定して決定した。 AlCl_3 の昇華量は、実験とともに徐々に減少するので、実験の前後でキャリアガスのみ通じ、昇華した AlCl_3 をEDTA標準液を用い、XO指示薬と亜鉛による逆滴定で定量して求めた。

2.3 生成物の各種測定

生成物について、X線回折($\text{CuK}\alpha$, 理学電機ガイガーフレックス)による結晶型の決定、示差熱分析(理学電機卓上高温型)および熱天びん(カーン社GR型)による加熱変化、電子顕微鏡(日立HU 11型)による生成微粒子の形と大きさの測定を行なった。電子顕微鏡試料は振いかけ法で調製した。

3 結果と考察

反応条件をTable Iにまとめた。 $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系の反応率はRun 0-5の条件で、3% (700°C)²⁾、24% (900°C)、100% (1100°C)であった。三井らの結果では900°Cで100%に達している。一方 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系での塩化水素生成量は700°C、900°C、1100°Cで差がなく、 AlCl_3 昇華量基準で70~80%であった。反応温

Table I. Conditions of reaction and X-ray analysis of products.

Run	Reaction temperature (°C)	Gas composition (vol %, balance N_2)			Total flow rate of reacting gas (ml/min)	X ray analysis of product
		AlCl_3	O_2	H_2O		
H-1	1100	2.6	—	19	230	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$
H-2	1100	3.9	—	19	234	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
H-3	1100	4.6	—	33	290	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$
H-4*	1100	4.1	—	33	286	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
H-5	700	1.0	—	6.8	195	Amorphous
H-6	900	2.9	—	15	196	Amorphous
H-7	1100	1.2	—	13	198	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
O-1	1100	3.7	68	—	206	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
O-2	1100	4.2	68	—	208	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$
O-3	1100	6.2	66	—	212	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
O-4*	1100	5.4	67	—	209	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
O-5	1000	1.0	65	—	150	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$

* In runs H-4 and O-4, AlCl_3 was mixed with oxidizing gas at highest temperature zone. In other runs, it was done at the top of furnace

A, AlCl_3 inlet, B, N_2 or O_2 inlet, C, Water inlet, D, Pt-PtRh thermocouple, E, Product-collecting flask, F, Furnace (36 cm long), Q, Quartz glass tube (23 mm I D)

Fig. 1. Reaction apparatus and temperature-distribution of reacting zone

度による差がないことから、これらの各温度の反応率はほぼ100%と考えられる。20~30%の未回収塩化水素は、凝縮した水に吸収されるためである。以上の結果から、 $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系および $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系の反応を1100℃で行ない、生成物を調べた。

3・1 生成物のX線回折

$\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系の700℃, 900℃の生成物は、 $2\theta=28^\circ$ 付近にブロードな回折効果を与えるのみで、非晶質である。 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系の1100℃, $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系の1000℃, 1100℃では結晶性アルミナの生成が認められた。各Runの生成アルミナの結晶型はTable Iのようになった。生成アルミナは主に $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{*1}であり、一部 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^{*2}の生成が認められる。X線回折図では、さらに $2\theta=25\sim40^\circ$ にわたる弱いブロードな回折効果も認められるので、生成物はTable Iに示した結晶性アルミナと非結晶質生成物との混合物とみられる。三井らは $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系, 1100℃の生成物は $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightleftharpoons \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ としているが、本実験では $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められた。

3・2 生成物の加熱処理

3・2・1 示差熱および熱重量分析 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系生成物の熱分析を行なった結果をFig. 2に示す。TGA曲線では、100~300℃の脱水による重量減少ののち、700℃と900℃の生成物では800℃付近に第2の重量減少が起こる。1100℃の生成物には第2段の重量減少は認められない。一方、DTA曲線では、700℃と900℃の生成物に、800℃付近に発熱ピークが認められる。

TGA, Thermal gravimetric analysis
DTA; Differential thermal analysis

Fig. 2. Thermal analysis of products in $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ system (Heating was done at $5^\circ\text{C}/\text{min}$. in the flow of air).

*1 標準回折図形としては、つきのASTM cardを用いた。 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-173), $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (16-394), $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ (4-0878), $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (10-425), $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (11-517).

*2 Run O-2, O-3の高温部反応管壁に生成したアルミナは結晶性の良い $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみであった。

TGA測定における流出ガスをKI溶液に吸収させたところ、800℃付近の重量減少で塩素が発生した。この重量減少がアルミナ水和物の脱水であれば、DTA曲線は吸熱ピークとなるべきである。 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系, 1000℃以下の反応では部分的に水和したアルミナが得られるとの報告がある⁵⁾が、本実験の結果から含塩素化合物が生成していることがわかる。Lauderは $\text{AlCl}_3\text{—NO}_2$ 系の気相反応($175^\circ\sim 500^\circ\text{C}$)で、非晶質生成物中に AlOCl が混在し、これは900℃以上で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に熱分解することを報告している。本実験の含塩素化合物も AlOCl と考えられ、 $2\text{AlOCl} + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2$ に対し $\Delta H = -23 \text{ kcal}$ (800℃)と発熱で、DTA曲線の発熱ピークが説明できる。

3・2・2 熱処理による結晶化と相転移 TGA (830℃まで), DTA (1240℃まで)測定後の試料のX線回折では、H-5, H-6の生成物とも830℃で $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$, 1240℃で $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成しており、700℃, 900℃の非晶質生成物はまず $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化し、ついで $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の相転移が起こることがわかる。

1100℃の生成物(H-3, O-3)を、900°, 1000°, 1100°, 1250℃で各2時間、段階的に加熱処理(空气中)したとき、つぎのようになった。900℃, 1000℃での熱処理では、両生成物とも変化は認められない。1100℃では、H-3の生成物では $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ の回折線の変化は小さいが、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ はほとんど消失して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ が生成した。O-3の生成物でも1100℃で $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の減少と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められた。1250℃では両生成物とも完全に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみとなった。また、O-3の生成物を1000°, 1050°, 1100°, 1200℃で各1時間、段階的に熱処理したとき1000°, 1050℃では変化なく、1100℃で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成が認められ、1200℃では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみとなった。

以上の生成物の加熱処理の結果から、非晶質アルミナは830℃以下で $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化し、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ は1100℃以上で $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ、 $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は1100℃では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ転移することがわかる。アルミナの相転移は、一般に

とされている⁷⁾が、本研究では $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ への過程で、 θ 相は検出できなかった。

3・3 生成アルミナ微粒子の電子顕微鏡による観察

生成物の電子顕微鏡写真をFig. 3に例示した。生成物はほぼ球形の微粒子である。 $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系生成物の2~3個所の視野の写真から、合計250~500個の粒子について求めた粒径分布をFig. 4に示す。Run O-1

A: Run H-1, B: Run O-2, C: Run O-3, D: Run O-4

Fig. 3. Electron micrographs of the products (Scales in photograph indicate 1 μ long). Fig. 4. Particle size distributions of the products in $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ system.

と O-3 の分布は等しく、 AlCl_3 濃度の影響は小さい。一方、 AlCl_3 と酸素とを最高温度で混合した Run O-4 では小さい粒径のものが多く、粒径分布も広い。一方、 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系生成物は、いずれの Run でも Fig. 3 のように粒径 400 Å 以下のものが多く、 $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系にくらべて小さく、また粒径分布も広い。塩化鉄の気相酸素分解反応においても、水蒸気が粒径の不均一性をもたらすことが報告されている。 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系生成物における粒径の不均一性は、 AlCl_3 と H_2O との加水分解反応の速度が大きく、両者の混合が不均一な状態で反応するからとみられる。 AlCl_3 と O_2 とを 1100°C で混合させた Run O-4 の粒径分布が広いのも、1100°C では反応速度が大きいので反応が主として両ガスの混合が不十分な状態で進行したためであろう。

以上の結果から、粒径分布の狭い生成物を得るためには、反応速度の小さい温度で AlCl_3 と酸素とを均一に混合し、これを高温で反応させることが必要である。この場合の生成物の平均粒径は、酸素あるいは AlCl_3 濃度によって調節できるものと考えられ、現在この点について検討中である。 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系では反応速度が速く反応ガス濃度による粒径分布や平均粒径の制御が非常に困難である。

4 要 約

塩化アルミニウムと水蒸気あるいは酸素との気相反応によるアルミナ微粒子の生成を行ない、つぎの結果を得た。

(1) $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系の 700°C, 900°C の生成物は非晶質で、含塩素化合物 (AlOCl と推定される) が混在している。この非晶質アルミナは 830°C では $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ に結晶化する。1100°C での反応生成物は $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が主で、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ が混在することもあるが、含塩素化合物は存在しない。

(2) $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系の 1000°C, 1100°C の生成物は主に $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ であり、これに少量の $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ が混在することもある。

(3) 生成物の熱処理から、 $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ および $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は直接 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へ転移することがわかった。

(4) $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系の 1100°C での生成物はほぼ球形の 2000 Å 以下の微粒子である。一方、 $\text{AlCl}_3\text{—H}_2\text{O}$ 系、1100°C の生成物には、粒径 400 Å 以下のものが多く、 $\text{AlCl}_3\text{—O}_2$ 系に比べて粒径分布が広い。

(5) 粒径が均一なアルミナ微粒子は、 AlCl_3 と酸素とを反応速度の小さい温度で均一に混合し、これを高温に加熱することによって得られる。

本研究を行なうにあたり、ご討論いただいた清山哲郎教授、電子顕微鏡を使用させていただいた高柳素夫教授および田中秀子氏、また本研究に対して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あげる。

(昭和45年11月18日 第8回粉体に関する討論会にて講演)

参 考 文 献

- 1) Powell, C. P., J. H. Oxley, and J. M. Blocher, Jr. Ed., "Vapor Deposition", p. 423 (1966) John Wiley & Sons, Inc. New York
- 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年会講演予稿集 II, p. 1343 (1968).
- 3) Cuet, J. C., J. Elston, and S. J. Techner, Bull. Soc. Chim. France, p. 81 (1961).
- 4) 上野景平, "キレート滴定法", p. 207 (1960) 南江堂
- 5) 文献 1) p. 384.
- 6) U. S. Pat. 3 264 124.
- 7) Gitzel, W. H., Ed. "Alumina as a Ceramic Material", p. 14 (1970) The American Ceramic Society
- 8) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 中井敏博, 電化, 40, 73 (1972).