界面反応法による粉体の調製に関する研究 (V)

炭酸コバルト (II) 球形粒子および酸化コバルト
(II, III) 球形粒子の性質

宮 田 謙 一*・中 原 佳 子*

Studies on Preparation of Inorganic Powders by Interfacial Reaction Method (V)

Properties of the Spherical Particles of Cobalt (II)
Carbonate and Cobalt (II, III) Oxide

Ken-ichi MIYATA* and Yoshiko NAKAHARA*

Abstract

The spherical particles of CoCO_3 were prepared by interfacial reaction method, in which the cobalt carbonate was formed by the reaction of CoSO_4 aqueous solution emulsified in benzene with NaHCO_3 aqueous solution. Properties of the CoCO_3 spherical particles were determined by measuring specific surface areas, X-ray diffraction patterns, particle size distributions, adsorption isotherms of water vapor, microphotographs, and DTA-TG curves. Some properties of the CoCO_3 spherical particles are shown in Table 1.

It was found that the CoCO_3 spherical particles were composed of the micro crystal of CoCO_3 (Spherocobaltite) and possessed highly porous structure, and also found that CoO spherical particles and Co_3O_4 spherical particles were formed by thermal decomposition of the CoCO_3 spherical particles.

Above measurements were also carried out for the Co_3O_4 spherical particles prepared by thermal decomposition of the CoCO_3 spherical particles at 500°C and properties of the Co_3O_4 spherical particles were determined. The results showed that the Co_3O_4 spherical particles were also composed of the micro crystal of Co_3O_4 and possessed highly porous structure.

High-temperature reduction of the Co_3O_4 spherical particles was also examined and it was found that spherical particles of cobalt metal were formed.

概 要

界面反応法, すなわち, 硫酸コバルト (II) 水溶液と

昭和 51.6.21 受理

* 大阪工業技術試験所
大阪府池田市緑ヶ丘 1

* Government Industrial Research Institute,
Osaka
Midorigaoka, Ikeda-shi, 563, Japan

非イオン性界面活性剤のベンゼン溶液とからなる W/O 型エマルジョンと, 炭酸水素ナトリウム水溶液との反応によって, 炭酸コバルト (II) 球形粒子を調製するとともに, 比表面積, X線回折図, 水蒸気吸着等温線, 粒度分布, 顕微鏡写真, および DTA-TG 曲線を測定し, その粉体特性および熱処理特性について検討を行なった。その結果, 上記炭酸コバルト球形粒子は, 炭酸コバルト (II) 微結晶 (Spherocobaltite) からなる多孔性構造を

持つこと、および熱処理によって酸化コバルト(Ⅱ, Ⅲ)または酸化コバルト(Ⅱ)球形粒子が生成することを明らかにした。また、炭酸コバルト球形粒子を 500°C で熱処理して調製した酸化コバルト(Ⅱ, Ⅲ)球形粒子についても同様な測定を行ない、それが、酸化コバルト(Ⅱ, Ⅲ)微結晶からなる多孔性構造を持つことを明らかにした。なお、酸化コバルト(Ⅱ, Ⅲ)球形粒子の高温還元についても検討を行ない、多孔性の β 型金属コバルト球形粒子が生成することを明らかにした。

1. 緒 言

著者らは、界面反応法、すなわち水溶液反応法によって無機粉体を調製する場合に、反応に参与する水溶液のうちの一方を、W/O 型のエマルジョンとして反応させる方法によって、球形粒子からなる無機粉体が生成することを見だし、その粉体特性を明らかにしてきた。調製した無機粉体は、アルカリ土類金属ケイ酸塩¹⁾、タングステン酸カルシウム²⁾、および水和酸化鉄³⁾であり、それらの粉体の最大の特徴は多孔性の外殻を持った中空構造をしていることにある。

本報告においては、コバルト(Ⅱ)塩水溶液と非イオン性界面活性剤のベンゼン溶液とからなる W/O 型エマルジョンと、炭酸水素ナトリウム水溶液との反応によって、炭酸コバルト(Ⅱ)球形粒子が生成することを見だしたので、その粉体特性および熱処理特性について検討を行なうとともに、熱処理試料の粉体特性について検討を行なった。また、金属コバルトからなる球形粒子の生成の可能性についても検討を行なった。

2. 実 験

2.1 炭酸コバルト球形粒子の調製

炭酸コバルト球形粒子は以下のようにして調製した。硫酸コバルト(Ⅱ)の 2mol/l 水溶液 20 ml と、非イオン性界面活性剤 [Span 60 (ソルビタンモノステアレート): Tween 80 (ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート)=1:2 の混合物] の 1.5% ベンゼン溶液 80 ml とを試験管にとり、はげしく振とうして W/O 型エマルジョンを調製する(振とう回数 100 回)。上記エマルジョンを炭酸水素ナトリウムの 1mol/l 水溶液 300 ml 中に、かきまぜながら添加する。10 分間かきまぜたのち、3~17 時間静置する。生成物を遠心沈降および汙過によって分離したのち、水洗、メタノール洗浄、および乾燥(110°C, 24hr)を行なう。上記操作において、反応はすべて室温で行ない、試薬にはすべて特級試薬を用いた。なお、上記反応の生成物は、X 線回折の結果から

(3.2 参照)炭酸コバルト(Ⅱ)(Sphero-cobaltite)であることが明らかにされたので、以下炭酸コバルト試料と呼ぶこととする。

2.2 熱処理試料の調製

熱処理試料は、約 500 mg の炭酸コバルト試料を、400°C に保持された円筒型の電気炉中で 17 時間加熱して調製した。

2.3 還元試料の調製

還元試料は以下のようにして調製した。あらかじめ 500°C で熱処理を行なった試料約 500mg を、円管型の還元炉に装入し、炉中の空気を都市ガスで完全に置換したのち、電気炉の温度を 500°C にあげる。前記温度で 5 時間還元を行なったのち、還元炉のスイッチを切り、炉内温度を室温まで下げ、試料を取り出す。なお、X 線回折図の測定用に、400°C で還元を行なった試料も調製した。

2.4 粉体特性

各試料の粉体特性を明らかにする目的で、X 線回折図、水蒸気吸着等温線、比表面積、粒度分布、および光学顕微鏡写真の測定を行なった。用いた装置および測定条件などは、すべて既に報告した場合と同じである³⁾。また、走査型電子顕微鏡写真の測定も行なったが、用いた装置は日立製作所製走査型電子顕微鏡 HSM-2 型である。

2.5 DTA および TG 曲線

炭酸コバルト試料の熱処理特性を明らかにする目的で、DTA および TG 曲線の測定を行なった。用いた装置は理学電機製卓上型示差熱天秤-8002 型であり、測定条件は以下の通りである。

昇温速度: 10°C/4cm/1 min

DTA 感度: $\pm 25 \mu V$ (フルスケール)

TG 感度: 10mg (フルスケール)

ふん囲気: 空気および窒素

なお、窒素ガスふん囲気中で測定を行なった場合には、試料室中の空気を窒素ガスで置換するため、1 時間窒素ガスを流してから測定を行なった。

3. 結果と考察

3.1 粒形および粒度

図-1 および図-2 に、各試料の光学顕微鏡写真および走査型電子顕微鏡写真を示す。図-1 中のスケールは 1 目盛が 3 μ である。また、表-1 に各試料の粉体特性を示す。表-1 において、 S_{N_2} は低温窒素吸着から BET 法によって求めた比表面積であり、 S_{H_2O} は水蒸気吸着等温線から BET 法によって求めた比表面積である。ま

Fig. 1. Microphotographs of the cobalt carbonate sample (a), the heat-treated sample (b), and the reduced sample (c)

Table 1. Properties of the cobalt carbonate sample and the heat-treated sample

Sample	Preparation condition	S_{N_2} (m^2/g)	S_{H_2O} (m^2/g)	Mean particle size (μ)	$S_{\bar{D}}$ (m^2/g)
$CoCO_3$	Original	74.1	70.1	6.6	0.36
Co_3O_4	Heated at 500°C	123	128	6.1	0.46

た、平均粒径は粒度分布から求めたものであり、 $S_{\bar{D}}$ は、(1)および(2)式を用いて、平均粒径($\bar{D}$)から算出した比表面積である。

$$S_{\bar{D}} = 1/\bar{D} \cdot \rho_{ap} \quad (1)$$

Fig. 2. Electron micrographs of the cobalt carbonate sample (a), the heat-treated sample (b), and the reduced sample (c)

$$\rho_{ap} = \rho / (1 + \rho \cdot V_s) \quad (2)$$

(1)および(2)式において、 ρ_{ap} は試料粒子の見かけ密度、 ρ は密度、 V_s は飽和水蒸気吸着量である。

図-1aおよび図-2aから明らかなように、炭酸コバルト試料はほぼ完全な球形をしており、その粒度は1~10 μ の範囲に分布している。図-3に炭酸コバルト試料の粒度分布を示す。図-3において、縦軸は横軸の粒度範囲にある粒子数を百分率で表わしたものである。図-3から明らかなように、炭酸コバルト試料の最頻粒径は7~10 μ の範囲にあり、図-1aおよび図-2aの結果とよく一致している。

熱処理試料および還元試料の各粒子は、図-1bおよび図-1cから明らかなように、炭酸コバルト球形粒子の崩壊によると思われる微粒子が少量存在しているが、ほぼ球形を保持している。また、熱処理試料の平均粒径は、図-1bおよび図-2bからでは明らかでないが、粒

Fig. 3. Particle size distribution of the cobalt carbonate sample

度分布から求めた値は表-1 に示したように、炭酸コバルト試料の平均粒径よりもやや低い値を示しており、炭酸コバルトの分解によって球形粒子が収縮することを示している。しかしながら、その表面は図-2bから明らかに平滑であり、二酸化炭素の放出に際して、巨大細孔は生成しないことを示している。一方、還元試料粒子の表面は、図-1cからでは明らかでないが図-2cから明らかに、数 10 mμ の細孔または割れ目のようなものが存在し、スポンジ状の構造を持っている。その粒径は、熱処理試料に比較して減少している。

3.2 結晶構造

図-4 に各試料の X 線回折図を示す。炭酸コバルト試料の X 線回折図は、炭酸コバルト (II) (Sphercobaltite)⁴⁾ の X 線回折図と完全に一致するばかりでなく、その回折図には調製法から想定される混入物 (たとえば、硫酸ナトリウム) の回折線は見られない。上記結果、および S_{N_2} と S_D との比が約 200 であることは、本炭酸コバルト試料球形粒子が、炭酸コバルト (II) 微結晶体の凝結体からなる多孔性構造を持つことを示すものである。また、熱処理試料は酸化コバルト (II, III) からなること⁵⁾、およびその粒子の構造は炭酸コバルト試料の場合と同様な理由により、酸化コバルト (II, III) 微結晶粒子の凝結体からなる多孔性構造を持つものと結論される。還元試料の X 線回折図を図-5 に示す。図-5 の各回折図には、β 型 (cubic) の金属コバルト⁶⁾ と酸化コバルト (II)⁷⁾ の回折線が見られる。また、還元温度が高くな

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the cobalt carbonate sample and the heat-treated sample

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the reduced samples

るにつれて、酸化コバルト (II) の含有量が減少するばかりでなく、金属コバルトの結晶性もよくなっている。上記結果は、本研究における還元条件下では、酸化コバルト (II, III) は完全には金属コバルトに還元されないことを示すものであるが、同時に還元条件をきびしくするならば、β 型の結晶構造を持った金属コバルトのみからなる球形粒子を調製することが可能であることを示すものである。なお、還元試料中の金属コバルト球形粒子は、炭酸コバルト試料および熱処理試料と同様に、β 型の金属コバルト微結晶の凝結体からなっているものと考えられる。

3.3 水蒸気吸着特性

表-1 の S_{N_2} と S_D との比が示すように、炭酸コバルト試料および熱処理試料は多孔性を持つものと考えられる。この点について、さらに検討する目的で水蒸気吸着等温線の測定を行なった。その結果を図-6 に示す。図-6 の結果は、各吸着等温線がⅣ型をしていること、および吸着等温線が急激に立ち上る相対圧領域は、二酸化炭素の放出によって高相対圧領域にシフトすることを示している。このことは、熱処理試料の生成過程からも推定されるように、熱処理試料の最頻細孔半径が、炭酸コバルト試料の対応する値よりも大きいことを示唆するものである。図-7 に図-6 の吸着等温線から求めた各試料の細孔分布を示す。図-7 の縦軸は、横軸の細孔半径を持

Fig. 6. Adsorption isotherms of water vapor for the cobalt carbonate sample (○) and the heat-treated sample (●)

Fig. 7. Pore volume distribution of the cobalt carbonate sample (a) and the heat-treated sample (b)

った細孔の全容量を百分率で表わしたものである。なお、細孔分布の算出には、単分子層吸着以上の吸着はすべて毛管凝結に起因するものと見なした。図-7の結果は、炭酸コバルト試料の最頻細孔半径は $10 \sim 20 \text{ \AA}$ の領域にあるが、熱処理試料の対応する値は、 $30 \sim 40 \text{ \AA}$ の領域にあること、および二酸化炭素の放出によって最頻細孔半径は $20 \text{ \AA}$ 増大することを示している。なお、炭酸コバルト試料粒子の外部表面は、他の界面反応法によって調製した粉体と同様に²⁻³⁾疎水性を示すが、図-7の結果から、その内部表面(細孔内壁面)は親水性である

Fig. 8. DTA and TG curves of the cobalt carbonate sample in air

Fig. 9. DTA and TG curves of the cobalt carbonate sample in nitrogen atmosphere

と考えられる。

3.4 熱分解特性

図-8 および図-9 に、酸化ふん囲気および不活性ふん囲気における炭酸コバルト試料の DTA および TG 曲線を示す。図-8 の DTA 曲線は、 100°C 付近に吸着水の脱着による吸着ピークが明瞭に見られるほかは、きわめて複雑な挙動を示している。これは、炭酸コバルト試料の熱分解過程においては、(3)、(4)および(5)式で示した反応が同時に進行するためであると考えられる。

(5)式において、SAS は試料表面に吸着された界面活性剤であり、界面反応法によって調製した炭酸カルシ

ウムの DTA 曲線に, (5) 式の反応による発熱ピークが存在することが確認されている。

そこで, まず (4) および (5) 式が進行しないと見なせる系における DTA 曲線 (図-9) について考察することとする。図-9 の DTA 曲線には, 330°C に吸熱ピークが, 320°C に発熱ピークが, また 345°C に発熱ピークが存在する。上記各ピークは, 330°C の吸熱ピークが (3) 式の反応, 320°C のピークが (5) 式の反応, および 345°C のピークが (4) 式の反応に対応するものと解釈される。なお, 図-9 の DTA 曲線に, (4) 式および (5) 式の反応に対応するピークが存在するのは, 窒素ガス中に微量の酸素が存在するためと考えられる。また, 100°C 付近に吸着水の脱着による吸熱ピークが見られないのは, 試料容器中の空気を窒素で置換する操作を行っているため, 試料表面に物理吸着水がほとんど存在しないことに基因すると解釈される。

以上の結論から, 図-8 の DTA 曲線は, (3) 式の反応にもとづく 265°C の吸熱ピーク, (4) 式の反応にもとづく 295°C の発熱ピーク, および (5) 式の反応にもとづく 245°C の発熱ピークが合成されて複雑な挙動を示したものと解釈される。なお, 図-8 の各ピークの温度と, 図-9 の対応する各ピークの温度とが異なっているのは, DTA 曲線の測定過程が動的過程であることに

基因するものと考えられる。図-8 の TG 曲線の結果から求めた炭酸コバルト試料の (3) 式および (4) 式の反応による重量減少は, 30.6% であり, 理論値 32.5% よりやや低い値を示した。

以上の結果および考察から, (1) 界面反応法によって多孔性構造を持った炭酸コバルト (II) 球形粒子が生成する, (2) 上記炭酸コバルト球形粒子を熱処理することによって, 多孔性の球形粒子からなる酸化コバルト (II, III) または酸化コバルト (II) が生成する, (3) 上記酸化コバルト球形粒子を還元することによって, β 型金属コバルト結晶からなる多孔性の球形粒子が生成する, との結論を得た。

日本化学会第 34 春季年会 (1976 年 4 月) にて講演

文 献

- 1) 宮田謙一・中原佳子: 日化, 1976, 727.
- 2) 中原佳子・宮田謙一: 日化, 1976, 1525
- 3) 宮田謙一・中原佳子: 色材, 49, 349 (1976)
- 4) ASTM カード, 11-692
- 5) ASTM カード, 9-418
- 6) ASTM カード, 15-806
- 7) ASTM カード, 9-402
- 8) 中原佳子・多沢敏夫・宮田謙一: 日化, 1976, 732

色材協会誌 Vol 49, No 12 (予告)

報 文

ステンレス改質—カオリン粉体の湿式摩砕における速度論的

検討……………東京理科大学 武林 敬 他

4,5-ジアミノナフタル酸イミドからのベリノン系顔料

……………大阪府立大学 松岡 賢 他

不飽和ポリエステル樹脂塗料の紫外線硬化における重合
開始剤濃度および紫外線照射強度の影響

……………職業訓練大学校 牛尼清治

テーマ資料 (分散系塗料におけるヘテロ凝集)

水分散系におけるヘテロ凝集……………奈良女子大学 渡辺 昌

ヘテロ凝集と色分れ……………関西ペイント (株) 佐藤忠明 他