硫酸イオン存在下でのアルミニウム塩水溶液からの アルミナ水和物の析出挙動と粒子の合体

(1992 年 10 月 22 日 受理)

永井秀明・牟田玲子・永島聡子・加藤昭夫*

硫酸イオンを含むアルミニウム塩水溶液からの均一沈殿法によるアルミナ水和物の析出について、アルミナ水和物の初期析出挙動と硫酸イオンの関係およびアルミナ水和物粒子の生成過程における合体について検討した。アルミナ水和物の析出において、硫酸イオンは、 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Al}^{3+}]$ 比が低い場合には析出を著しく促進し、その比が高い場合には析出を弱く阻害する効果を示した。硫酸イオンを含む系からのアルミナ水和物粒子の生成過程において、その初期では粒子数の減少が見られたが、それ以後は粒子数は緩やかに増加した。この析出初期における粒子数の減少は、微粒子 ($<0.2 \mu\text{m}$) の合体による粒子成長が起こっていることを示している。また、成長して比較的大きくなった粒子同士が再び合体していることが SEM 観察からわかった。この第二の粒子の合体は、溶液のかきまぜによって著しく促進された。溶液のかきまぜを行わない条件下では、合成温度の低下・尿素濃度の減少とともに第二の粒子の合体が減少し、硫酸アルミニウム濃度および硫酸イオン濃度に対しては、分散粒子の割合が極大を示す点が存在した。

1 緒 言

1.1 研究の目的

水溶液からのアルミナ水和物の析出において、共存陰イオンがその析出状態に影響を与えることが知られている¹⁾。それらの共存陰イオンの中で硫酸イオンは析出物の形状に著しく影響を与え、球状アルミナ水和物を得られることが数名の研究者によって報告されており^{2)~8)}、硫酸イオンがアルミナ水和物の析出挙動およびその形状に著しい影響を及ぼすことが知られているが、硫酸イオンの作用機構については不明な点が多い。また、得られる球状アルミナ水和物粒子では、程度の差はあるが、粒子同士の合体が起こっており、粉体材料としては好ましくない。そこで、本研究では、硫酸イオンがアルミナ水和物の析出挙動にどのように作用しているかを調べ、さらにアルミナ水和物の生成過程における

粒子の合体について検討した。

1.2 アルミナ水和物の析出における硫酸イオンの役割

アルミニウム塩水溶液からのアルミナ水和物の析出は、アルミニウムイオンと水酸化物イオンとの間での多核錯体の生成とそれらの重縮合によって起こる。アルミニウム塩の加水分解について、Mesmer ら⁹⁾はアルミニウム多核錯体生成の速度論を調べ、 $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ のような小さなアルミニウム多核錯体は比較的速やかに生成するが、より大きなアルミニウム多核錯体は極めてゆっくり生成すると報告しており、それらの多核錯体の生成速度は温度、pH、共存陰イオンなどに依存すると述べている。Hek ら¹⁰⁾はアルミニウム多核錯体の生成およびそれからのアルミナ水和物の沈殿生成に対して、硫酸イオンが触媒的に作用し、これらの反応を促進すると提案している。著者らも共存陰イオンの添加効果を調べ、二または三塩基酸がアルミナ水和物の析出を促進することを確かめ、その原因として、アルミニウム多核錯体の電荷中和効果を提案した¹¹⁾。この論文では、アルミナ水和物の析出初期過程に注目して硫酸イオンの役割についてさらなる検討を加えた。

1.3 アルミナ水和物粒子の合体に影響を与える因子

著者らはアルミニウム塩水溶液からのアルミナ水和物粒子の成長過程として、図1に示すような三つの経路を想定している。経路Iは、生成した核が個々に成長していく粒子成長過程である。

- 九州大学工学部応用物質化学科, 812 福岡市東区箱崎 6-10-1
- 1) H. H. Willard, N. K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190(1937).
 - 2) E. Matijevic, R. Brace, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3691(1973).
 - 3) D. L. Catone, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **48**, 2, 291(1974).
 - 4) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **83**, 12, 30(1975).
 - 5) M. D. Sacks, T. Y. Tseng, S. Y. Lee, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **63**, 2, 301(1984).
 - 6) J. E. Blendell, H. K. Bowen, R. L. Coble, *ibid.*, **63**, 6, 797(1984).
 - 7) 藤田一美, 今野聡司, 香山 勲, 窯協, **94**, 6, 67(1986).
 - 8) 渡 孝則, 堤 靖幸, 鳥飼紀雄, 松田應作, 佐賀大学理工学部集報, **17**, 1, 37(1988).

- 9) R. E. Mesmer, C. F. Baes, Jr., *Inorg. Chem.*, **10**, 2290 (1971).
- 10) H. De Hek, R. J. Stol, P. L. De Bruyn, *J. Colloid Interface Sci.*, **61**, 1, 72(1978).
- 11) H. Nagai, S. Hokazono, A. Kato, *British Ceram. Trans. J.*, **90**, 2, 44(1991).

経路Ⅱは、臨界過飽和状態に達した時に多数の核が瞬時に発生し、それらがランダムに凝集して三次元網目構造を結成してかさ高いゲル状沈殿を生成する過程である。硝酸アルミニウム水溶液およびそれに一塩基酸を添加した系からのアルミナ水和物の生成過程は経路Ⅱに相当する¹¹⁾。経路Ⅲは、生成した核が成長の初期過程で合体してより大きな粒子となり、その粒子が更なる成長の過程で合体するという2段階の過程を経る経路である。この経路は、球状アルミナ水和物の生成する硫酸イオンを含む二または三塩基酸の存在する系からのアルミナ水和物の成長過程に相当すると推測している。第一段階の微粒子の合体による粒子成長は、 SiO_2 ¹²⁾、 Fe_2O_3 ¹³⁾、 TiO_2 ¹⁶⁾ において認められており、アルコキシドからのアルミナ水和物の生成においても同様の報告がなされている¹⁷⁾。また、第二段階の比較的大きな粒子同士の合体は、図2に示すように、粒子同士が衝突し、それらの粒子上に新たなアルミナ水和物が析出することによって起こると考えられる。これらの過程に影響を与える主な因子とこれらの因子に密接に関係し

ている合成条件を図2に示した。粒子同士の衝突の可能性については、主として粒子間の電気二重層の重なりによる反発力に基づくポテンシャルエネルギー (E_r)、van der Waals 引力に基づくポテンシャルエネルギー (E_a) とかきまぜやブラウン運動による粒子の運動エネルギーの大小関係を考えることによって推測できる。この中で E_r と E_a については、DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) 理論によって計算式が導出されており、粒径の等しい球状粒子間のそれらのエネルギーの和 (相互作用エネルギー; E_1) は、(1) 電気二重層の重なりが少ない、(2) 粒子間距離が粒径に比べて著しく小さい、という二つの仮定の下で、次式で表すことができる。

$$E_1 = E_r + E_a$$

$$= 2\pi\epsilon a\psi^2 \exp(-\kappa H) - \frac{Aa}{12H}$$

$$= \left(2\pi\epsilon\psi^2 \exp(-\kappa H) - \frac{A}{12H} \right) a$$

ただし、

ϵ : 分散媒の誘電率, a : 粒径, ψ : 表面電位,

κ : Debye-Hückel パラメーター ($\propto J^{1/2}$, J : イオン強度),

H : 粒子間距離, A : Hamaker 定数

である。この式から、粒子間の反発力が引力より大きい場合には、 E_1 は粒径に比例して大きくなることがわかり、イオン強度が増加すると κ の値が増加するために静電的反発力が著しく弱められ、 E_1 が減少し、粒子の衝突頻度が増加する。また、粒子同士の衝突後に合体して成長する過程に対しては、沈殿剤の供給源である尿素の加水分解速度が大きな影響を持つといえる。

これまでに、アルミナ水和物粒子の表面状態に大きな影響を及ぼすと予想される硫酸イオンの吸着挙動については、本研究の合

Fig.1 Growth routes for aluminium hydroxide particles

Fig.2 Coagulated model of aluminium hydroxide particles

- 12) J. D. Mackenzie, D. R. Ulrich, "Ultrasturcure Processing of Advanced Ceramics", Wiley, New York, (1988), p. 477.
- 13) K. M. Towe, W. F. Bradley, *J. Colloid Interface Sci.*, **24**, 384(1967).
- 14) P. J. Murphy, A. M. Posner, J. P. Quirk, *ibid.*, **56**, 2, 284(1976).

- 15) T. Sugimoto, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.*, **74**, 1, 227(1980).
- 16) E. Santacesaria, M. Tonello, G. Storti, R. C. Pace, S. Carra, *ibid.*, **111**, 1, 44(1986).
- 17) T. Ogihara, H. Nakagima, T. Yanagawa, N. Ogata, K. Yoshida, N. Matsushita, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 9, 2263(1991).

成条件下においてアルミナ水和物表面への硫酸イオンの吸着が飽和していることを示唆し¹⁸⁾、硫酸イオンの吸着によってアルミナ水和物が負電荷を帯びていることをゼータ電位測定によって確認した。また、合成中に反応溶液をかきまぜるとアルミナ水和物粒子の合体が著しくなることを報告した¹¹⁾。この論文では、アルミナ水和物の生成過程における粒子の合体に対するかきまぜ以外の合成条件の効果を調べた。

2 研究方法

2.1 反応溶液の調製

アルミニウム源として硫酸アルミニウムまたは硝酸アルミニウム、沈殿剤発生試薬として尿素またはヘキサメチレンテトラミンを用いた。アルミニウム源として硝酸アルミニウムを用いた場合には、硫酸塩(硫酸ナトリウムまたは硫酸アンモニウム)(以上和光純薬製工業、特級)を添加して硫酸イオン濃度を調節した。これらの所定量を蒸留水に溶解し、溶液の pH を 2.0 に硝酸(石津製薬製、特級)で調整した。調製した溶液はメンブランフィルター(細孔径: 0.1 μm)を用いてろ過し、反応に使用した。

2.2 アルミナ水和物の合成

反応溶液を反応容器に入れ、50 $^{\circ}\text{C}$ で 30 分間保持した。その後、反応溶液をマグネティックスターラーでかきまぜながら所定の反応温度に加熱し、反応温度に達した時点でかきまぜを停止してアルミナ水和物を合成した。反応中は、尿素的加水分解 $[(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{CO}_2\uparrow]$ にともなう溶液 pH の変化および発生する二酸化炭素量をそれぞれ pH メーター(堀場製作所製, D-12)およびガスビュレットを用いて測定した。所定時間経過後、反応溶液を水冷して合成を停止した。生成物と反応溶液は遠心分離(2500 rpm)によって分離した。生成物については、さらに蒸留水による超音波洗浄-遠心分離(2500 rpm)を3回行った後、減圧下 70 $^{\circ}\text{C}$ で3時間乾燥した。生成物を除去した反応溶液中のアルミニウムイオン濃度をキレート滴定によって求め¹⁹⁾、反応率を計算した。

2.3 アルミナ水和物の形態観察

生成したアルミナ水和物粒子は、走査型電子顕微鏡(SEM)(明石製作所製, MINISEM MSM-6)を用いて観察し、SEM写真から個々の粒子について合体の有無および球状粒子と仮定して粒径を測定し、体積平均粒径と分散粒子の個数割合を求めた。

2.4 光散乱法によるアルミナ水和物粒子の観察

硫酸アルミニウム: 0.05 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、ヘキサメチレンテトラミン: 0.15 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ の反応溶液約 5 cm^3 を試料管に入れ、溶液温度を 30 $^{\circ}\text{C}$ に保った状態で光散乱測定装置(大塚電子製, DLS-700)に組み込んだ。散乱光の測定は入射光に対して 90 $^{\circ}$ の位置で行い、アルミナ水和物粒子の生成にともなう散乱光が測定可能な強度に達した時から散乱光の波数分布および強度を測定し、アルミナ水和物粒子の平均粒径を求めた。測定した粒子の大きさが入射光の波長と同程度であるため、R-G-D(Rayleigh-Gans-Debye)式を用いて Rayleigh の法則を補正し²⁰⁾、平均粒径(d)と散乱光強度(I)から粒子数に対応する値 $N'(=I/(\sin x - x \cdot$

$\cos x)^2$, $x = 2\pi d/\lambda$, λ : 入射光の波長)を計算した。粒径の計算に必要な溶媒の屈折率および粘度は、測定温度における水の値を用いた。

3 結果および考察

3.1 アルミナ水和物の析出と硫酸イオン濃度

硝酸アルミニウム水溶液に硫酸ナトリウムを添加して硫酸イオン濃度を調整し、硫酸ナトリウム濃度と析出開始 pH の関係を調べた。結果を図 3 に示す。硝酸アルミニウム水溶液に硫酸ナトリウムを添加すると、初めは硫酸ナトリウム濃度の増加とともに析出開始 pH が急速に減少するが、硫酸ナトリウム濃度が 0.05 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以上になると析出開始 pH は徐々に増加している。硫酸ナトリウム濃度が低い領域での析出開始 pH の減少は、1.2 で示した硫酸イオンの析出促進効果のためと考えられる。また、硫酸ナトリウム濃度が高い領域での析出開始 pH の増加は、比較的安定な溶存状態をもつ $\text{Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ 系錯体の生成量の増加によるものと考えられる。図 4 は $\text{Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ 系において図に示した二

Fig. 3 Effect of sulphate concentration on pH at which precipitation begins

Synthesis conditions- $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$: 0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

$[\text{Urea}]$: 0.9 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Synthesis temperature: 90 $^{\circ}\text{C}$

Fig. 4 Relationship between sulphate concentration and equilibrium concentration of various ions

Calculation conditions- $[\text{Al}(\text{NO}_3)_3]$: 0.1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

pH: 3.0

a) L. G. Sillen, A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-ion Complexes", 17, The Chemical Society, London, 1964, p. 244.

18) 田中 敏, 永井秀明, 加藤昭夫, 日化, 1991, 1303.

19) 上野景平, "キレート滴定法", 南江堂 (1972) p. 245.

20) W. Heller, M. Nakagaki, M. L. Wallach, *J. Chem. Phys.*, 30, 2, 444(1959).

Fig. 5 Effect of Al^{3+} yield on coalescence of particlesSynthesis conditions- $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] : 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[\text{Urea}] : 0.9 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Synthesis temperature : 90°C

つの平衡が成立しているとして遊離アルミニウムイオンおよび硫酸イオンの平衡濃度と硫酸ナトリウム濃度との関係を計算したものであり、硫酸ナトリウム濃度が増加すると遊離アルミニウムイオン濃度が減少することがわかる。このことは、析出するアルミナ水和物の前駆体である $\text{Al}^{3+}\text{-OH-H}_2\text{O}$ 系アルミニウム多核錯体の濃度が減少することを示唆しており、硫酸ナトリウム濃度の高い領域での析出開始 pH の増加は、遊離アルミニウムイオン濃度の減少によるものと考えられる。

3.2 アルミナ水和物粒子の生成過程における合体

3.2.1 アルミナ水和物粒子の合体の経時変化：硫酸イオンを含むアルミニウム塩水溶液から合成したアルミナ水和物粒子の合体過程を検討するために、アルミナ水和物粒子の合体に及ぼす Al^{3+} の反応率の影響を調べた。結果を図5に示す。反応率 2 mol% では平均粒径約 $0.9 \mu\text{m}$ であるが、反応率 5 mol% では約 $2.6 \mu\text{m}$ と反応の進行とともに急激に粒径が増加し、それ以後は緩やかに粒成長が起こっている。分散粒子の割合は、析出初期において小さく、反応率 5 mol% 以降はほぼ一定値を示している。また、粒子を球形と仮定して、各反応率における粒子数を計算すると、析出初期において、粒子数が減少し、その後、緩やかに増

Fig. 6 Initial precipitation behavior of aluminium hydroxide

Synthesis conditions- $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] : 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $[(\text{CH}_2)_6\text{N}_4] : 0.15 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ Synthesis temperature : 30°C

加する傾向があることがわかる。このことは、アルミナ水和物の析出初期において、図1の経路Ⅲで示した第一段階の粒子の合体過程のように、微粒子の合体によって粒子成長が起こっているこ

とを示している。このことを確認するために、アルミナ水和物の析出初期における粒子の成長過程を動的な光散乱法を用いて観察した。閉鎖系での測定となるため、沈殿剤発生試薬として気体を発生しないヘキサメチレンテトラミンを用いた。測定結果を図6に示す。平均粒径 $0.1\ \mu\text{m}$ 程度から観測が可能で、反応時間の経過とともに平均粒径がほぼ直線的に増加している。また、2.4 に述べた Rayleigh の法則から導いた N' の変化から、粒子数は析出初期に時間の経過とともに減少する傾向が見られる。初期における粒子数の減少は、反応温度、反応溶液組成は異なるが、前述の SEM 観察による傾向と一致し、析出初期において微粒子 ($<0.2\ \mu\text{m}$) の合体によって粒子成長が起こっていることを示している。

3.2.2 アルミナ水和物粒子の合体と合成条件：硫酸イオンを含むアルミニウム塩水溶液からのアルミナ水和物の合成において、合成温度および溶液組成が図1の経路Ⅲで示した第二段階の粒子の合体過程に及ぼす影響を検討した。合成条件および SEM 写真から求めた平均粒径と分散粒子の割合を表1および表2にまとめた。生成物の代表的な SEM 写真を図7に示す。

表1より、合成温度が低下、あるいは尿素濃度が減少すると粒子同士の合体が減少し、分散粒子の割合が大きくなることからわかる。また、表1より、硫酸アルミニウム濃度（試料 No. c-1, c-2, a-3, c-3）に対しては $0.05\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 、表2より、硫酸イオン濃度に対しては $0.1\sim 0.15\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ において、それぞれ分散粒子の割合が極大を示した。

合成温度の低下および尿素濃度の減少は、ともに尿素の加水分解による二酸化炭素の発生速度を減少させる。これによって発生する二酸化炭素による溶液のかきまぜ効果の影響が小さくなり、粒子同士の衝突頻度が減少して粒子の合体が起こりにくくなると考えられる。また、尿素の加水分解速度の減少によって沈殿剤であるアンモニアの供給速度も減少するので、アルミナ水和物の析出速度も減少し、衝突時に合体する確率が減少して分散粒子の割合が増加すると考えられる。図8は表1に示した粒子の合体に及ぼす合成温度および尿素濃度の効果を尿素の加水分解速度について整理したものである。尿素の加水分解速度は、単位時間に発生した二酸化炭素量から求めた。尿素の加水分解速度と分散粒子割合の間には良い相関が見られ、アルミナ水和物粒子の合体には、発生する二酸化炭素によるかきまぜ効果とアルミナ水和物の析出速度が大きく影響していることがわかる。分散粒子の割合の高い合成条件（試料 No. a-3）においても、反応溶液を機械的にかきまぜながらアルミナ水和物を合成した場合（試料 No. a-3 (stirring)）には、図7に示すようにほとんどすべての粒子が合体しており、粒子の合体に対して機械的なかきまぜの寄与が著しいことを示している。

硫酸アルミニウム濃度の影響については、高濃度では反応系内を占める粒子の体積が大きく粒子同士の衝突頻度が高くなるため、逆に、低濃度では、生成粒子の粒径が小さいために粒子の運動が活発になるとともに衝突時の合体確率が増加するためと考え

Table 1 Coalescence of aluminium hydroxide particles synthesized from aluminium sulfate solution

Sample No.	Synthesis conditions			Aluminium hydroxide particles ^{a)}	
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Urea ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Synthesis temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Average particle size (μm)	Population of discrete particles (%)
a-1	0.05	0.9	60	2.44	48.1
a-2			65	2.95	52.6
a-3			70	3.44	48.7
a-4			80	2.90	26.9
a-5			90	2.87	13.3
b-1	0.05	0.45	70	2.12	43.2
b-2		1.8		2.59	30.6
b-3		4.5		1.20	15.5
c-1	0.005	0.9	70	0.91	16.7
c-2	0.025			2.25	27.9
c-3	0.1			2.57	27.5

a) Al^{3+} yield : 100 mol%.

Table 2 Effect of sulfate ion concentration on coalescence of aluminium hydroxide particles

Sample No.	Synthesis conditions				Aluminium hydroxide particles ^{a)}	
	Al(NO ₃) ₃ (mol·dm ⁻³)	(NH ₄) ₂ SO ₄ (mol·dm ⁻³)	Urea (mol·dm ⁻³)	Synthesis temperature (°C)	Average particle size (μm)	Population of discrete particles (%)
d-1	0.1	0.075	0.9	70	2.88	21.9
d-2		0.10			3.08	45.1
d-3		0.30			2.87	18.3
d-4		0.40			2.40	11.4
a-3	Al ₂ (SO ₄) ₃ : 0.05 mol·dm ⁻³				3.44	48.7

a) Al^{3+} yield : 100 mol%.

Fig. 7 SEM photographs of spherical aluminium hydroxide

Synthesis conditions are given in Table 1 and 2

Fig. 8 Effect of hydrolysis rate of urea on coalescence of particles

Synthesis conditions- $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3] : 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

られる。また、硫酸アルミニウム濃度が高い場合には、イオン強度の増加による静電的な反発力の抑制も粒子の合体を促進する原因であると言える。

アルミニウムイオン濃度とは独立に硫酸イオン濃度を变化させた場合に分散粒子の割合が変化するのは、溶液中でのアルミニウムイオンの溶存状態、すなわち遊離アルミニウムイオンおよび各種の $\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}$ 系錯体の濃度が変化するためと思われる。図4に硝酸アルミニウムに硫酸ナトリウムを添加した場合の溶液のイオン強度を $\text{Al}^{3+}-\text{SO}_4^{2-}$ 系錯体形成を考慮して示しているが、硫酸イオン濃度が $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ を越えた辺りからイオン強度が大きくなっており、硫酸イオン濃度が高い領域では電気二重層の圧縮によって粒子間の静電的な反発力が抑えられ、合体が起こりやすくなると考えられる。また、本実験の合成条件下では、アルミナ水和物は負電荷を帯びていると言える。このため、硫酸イオン

濃度の低い条件では、図4のように、粒子表面と反対の電荷を持つ多価の陽イオンである遊離アルミニウムイオン濃度が高いために粒子の表面電荷が中和されて静電的な反発力が弱められ、粒子の合体が起こりやすくなると考えられる。

4 結 論

本研究において、硫酸イオンを含むアルミニウム塩水溶液からの均一沈殿法によるアルミナ水和物の初期析出挙動および生成過程における粒子の合体について次の知見を得た。

(1) アルミナ水和物の初期析出挙動

アルミナ水和物の析出において、硫酸イオンは、 $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Al}^{3+}]$ 比が低い場合には析出を促進し、その比が高い場合には析出を弱く阻害する効果を示した。

(2) アルミナ水和物の生成過程における粒子の合体

アルミナ水和物の析出初期では粒子数の減少が見られたが、それ以後は粒子数は緩やかに増加した。析出初期における粒子数の減少は、微粒子の合体による粒子成長のためである。

粒子の合体に対してはかきまぜの効果が著しい。他の反応条件については、合成温度の低下・尿素濃度の減少とともに分散粒子の割合が増加し、硫酸アルミニウム濃度および硫酸イオン濃度に対しては、分散粒子の割合が極大を示す濃度が存在した。

光散乱測定に関しては、九州大学工学部応用物質化学科分子システム工学コース村上幸人教授に便宜を図っていただきました。また、光散乱測定装置の使用の際には、同コース林田 修助手に御指導していただきました。ここに感謝の意を表します。

Precipitation Behavior and Coalescence of Aluminium
Hydroxide Particles from Aluminium Salt Solution
in the Presence of Sulfate Ion

Hideaki NAGAI, Reiko MUTA, Satoko NAGASHIMA and Akio KATO*

*Department of Chemical Science and Technology,
Faculty of Engineering, Kyushu University; 6-10-1,
Hakozaki, Higashi-ku, Fukuoka-Shi, 812 Japan*

On the synthesis of aluminium hydroxide from aluminium salt solution by homogeneous precipitation method, effect of sulfate ion on the initial precipitation behavior of aluminium hydroxide and coalescence of the particles were investigated. Sulfate ion promoted remarkably the precipitation of aluminium hydroxide at the lower $[\text{SO}_4^{2-}]/[\text{Al}^{3+}]$ ratio, but suppressed weakly the precipitation at the higher ratio. On the precipitation process of aluminium hydroxide particles from aluminium salt solution in the presence of sulfate ion, number of aluminium hydroxide particles decreased in the first stage of precipitation and then increased gradually. Decrease in the number of particles in the first stage shows that particle growth occurs by coagulation of small particles ($<0.2 \mu\text{m}$). SEM photographs showed that particles grown into the larger size coagulated again in the progress of precipitation of aluminium hydroxide. This second coalescence of particles was remarkably promoted by stirring of reaction solution. When aluminium hydroxide particles were synthesized without stirring, the second coalescence of particles decreased with decreases in synthesis temperature and urea concentration, and population of discrete spherical particles showed a maximum for aluminium sulfate and sulfate ion concentrations.