

単分散球状アルミナ水和物粒子の調製

(2) 熟成による粒子の形状および構造変化

土田 猛, 北村和子, 稲垣道夫

(平成5年3月15日受理)

Preparation of Monodispersed, Spherical Particles of Hydrated Alumina

(2) Effect of Aging on Morphological and Structural Changes of Particles

Takeshi Tsuchida, Kazuko Kitamura and Michio Inagaki

(Received March 15, 1993)

The tetrahedral coordinate $\text{Al}(\text{Al}(4))$ and a small amount of SO_4^{2-} ions were present in monodispersed, spherical particles of hydrated alumina. During the aging in mother liquid at room temperature for ~ 25 days, these particles crystallized in bayerite of block-like shape accompanying with the disappearance of $\text{Al}(4)$ and SO_4^{2-} ions. It was considered that the compound having Keggin structure such as monoclinic $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ was present as a mixture in the spherical particles of hydrated alumina.

1. 緒言

2. 実験方法

前報^{1),2)}において、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ と $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ の希薄溶液の均一沈澱反応により単分散球状アルミナ水和物粒子を調製し、これらの加熱による熱分解過程および比表面積の変化挙動について報告した。その際、単分散球状アルミナ水和物粒子のIR、TG-DTAおよび元素分析等の測定結果から、数wt%の SO_4^{2-} イオンが含有されていることがわかった。この粒子の熟成による SO_4^{2-} イオン含有量、形状および構造変化などを調べることによって、 SO_4^{2-} イオンの存在状態や、単分散球状アルミナ水和物粒子の組成、構造などについてさらに検討した。

単分散球状アルミナ水和物粒子は、 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ の硫酸アルミニウム水溶液と 0.15 mol/dm^3 の尿素水溶液を1:1(容積比)で全量が 2 dm^3 となるように混合し、この溶液を約 $0.5^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 90°C まで加熱し、そのまま2時間熟成することによって調製した。この調製条件で得られた粒子は、前報¹⁾の試料Bに相当する。さらに、この溶液を室温で12時間から25日間の種々の時間放置し、沈澱を熟成させた後遠心分離機で固液分離した。沈澱は $0.22 \mu\text{m}$ のマイクロフィルターで濾過、続いて再蒸留水で洗浄し、 110°C で12時間乾燥した。得られた試料のX線回折、SEM、TG-DTA、 ^{27}Al MASNMR測定などを行い、熟成による単分散球状アルミナ水和物粒子の形状および構造変化を調べた。

^{27}Al MASNMRスペクトルは、Bruker MSL-400高分解能NMRスペクトロメーターを用い、磁場強度 9.4T 、共鳴周波数 104.262MHz 、角速度 4KHz で測定した。化学シフトは、 $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ を基準として記録した。X線回折、SEMおよびTG-DTA測定は、前報¹⁾に準じて行った。

北海道大学工学部応用化学科：〒060 札幌市北区北13条西8丁目

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University, Kita-ku, N13W8, Sapporo 060,
Japan

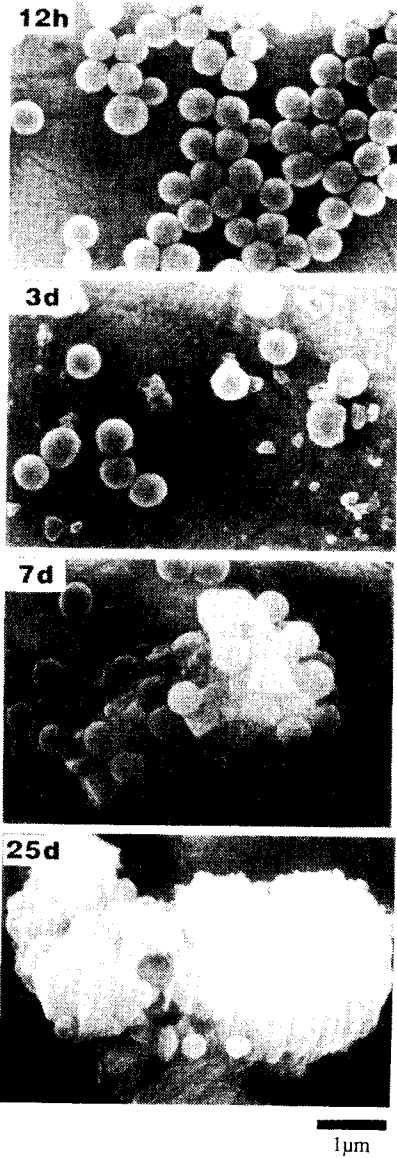


Fig.1 SEM micrographs of hydrated alumina particles aged for various times.

3. 結果と考察

Fig.1は、単分散球状アルミナ水和物粒子を12時間から25日間熟成して得られた各試料のSEM写真である。粒子形状は12時間熟成では粒径約0.5 μm の単分散球状粒子のみであるが、3日間熟成で球状粒子周辺に小粒子の生成が認められ、7日間熟成でブロック状粒子に成長し、25日間熟成では球状粒子の粒径と数の減少が顕著になり、ほとんど積層状のブロック状粒子に変化した。

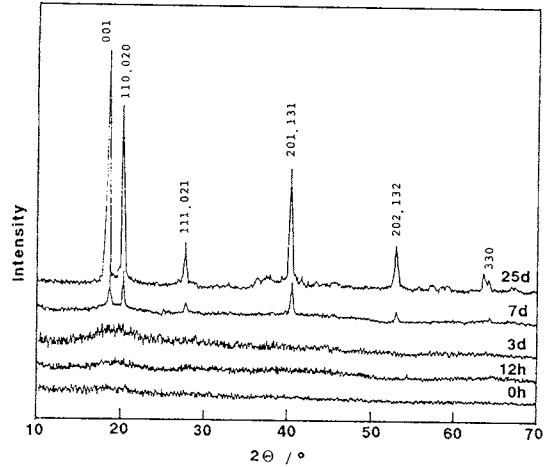


Fig.2 X-ray diffraction patterns of hydrated aluminas aged for various times.

Fig.2は、Fig.1に対応する熟成試料のX線回折図である。3日間熟成まではほとんど無定形であるが、7日間熟成でbayerite($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)の回折線が現れ、25日間熟成では各回折線の著しい成長が確認された。熟成によって無定形の単分散球状アルミナ水和物粒子がbayeriteへ結晶化する挙動が観察された。したがって、Fig.1に示されたブロック状粒子はbayeriteに相当することがわかった。

Fig.3は、熟成試料のTG-DTA曲線である。12時間熟成試料で見られる230 $^{\circ}\text{C}$ 付近のブロードな吸熱ピークは、熟成によって消滅し、新たに280 $^{\circ}\text{C}$ にシャープな吸熱ピークが現れ、熟成時間の増加とともに大きく成長した。この280 $^{\circ}\text{C}$ の吸熱ピークはbayeriteの脱水分解によるもので、25日間熟成試料における700 $^{\circ}\text{C}$ までの重量減少量約35wt%は、bayeriteの理論含水量34.6wt%によく一致した。

また、12日間熟成試料で見られる900 $^{\circ}\text{C}$ 付近の脱硫酸による約4wt%の重量減少も、15日間以上の熟成試料ではほとんど認められなくなった。この変化は、DTA曲線において無定形アルミナから $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ への結晶化による890 $^{\circ}\text{C}$ の発熱ピーク直後の小さな吸熱ピークの消滅ともよく対応している。この結果は、 SO_4^{2-} イオンを含む単分散球状アルミナ水和物粒子が、熟成中の溶解-析出プロセスによってbayeriteへ結晶化する際に、 SO_4^{2-} イオンを溶液中へ放出することを示している。

Table 1に、試料Bに相当する条件で得られた2種類の単分散球状アルミナ水和物粒子を、市販アンモニア水を100倍に希釈した水溶液(pH=11.5)中で10分間超音波分散させ、その後濾過、洗浄、乾燥させて得た試料について、

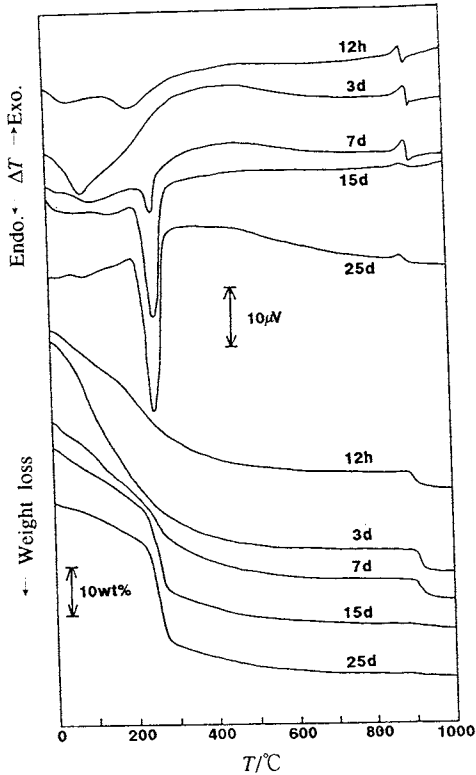


Fig.3 TG-DTA curves of hydrated aluminas aged for various times.

Table 1 The influence of washing hydrated aluminas with aqueous ammonia on the weight loss due to dehydration and desulfurization.

samples	-H ₂ O(wt%)	-SO ₃ (wt%)
8 (before washing)	30.0	4.1
9 (after washing)	30.6	2.8
21 (before washing)	28.6	3.7
17 (after washing)	32.0	1.6
18 (after washing)	28.6	2.6
23 (after washing)	30.7	2.0
	av.30.4	av.2.1

TG-DTA で測定した脱水と脱硫による重量減少量を示す。アンモニア洗浄前に比べて、脱水量にほとんど変化はなかったが、900℃付近の脱硫による重量減少量は約40wt%減少した。このようにすべてのSO₄²⁻イオンが洗浄で除去されなかったのは、単分散球状アルミナ水和物中に存在するSO₄²⁻イオンが粒子表面上に単に化学吸着しているのではなく、粒子内部中にも複雑に存在していることを示している。

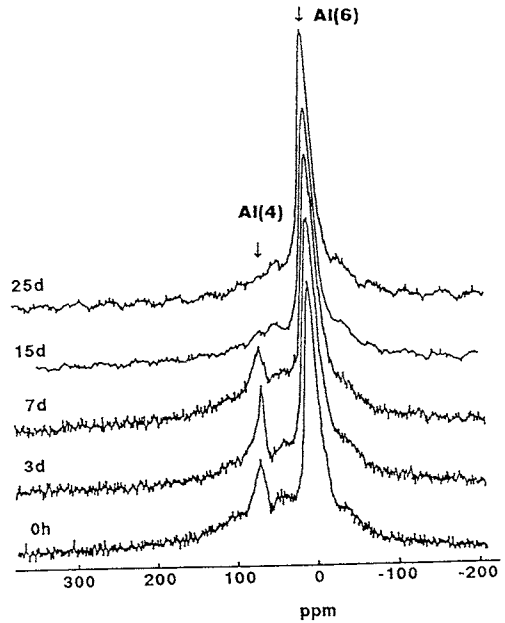


Fig.4 ²⁷Al MASNMR spectra of hydrated aluminas aged for various times.

Fig.4は、単分散球状アルミナ水和物粒子とその熟成試料の²⁷Al MASNMRスペクトルである。単分散球状アルミナ水和物試料(0時間熟成)では、7ppm付近に6配位のAl(Al(6))による大きな中心スペクトルと65-69ppmに4配位のAl(Al(4))によるスペクトル³⁾が観察される。熟成時間の増加とともにAl(4)スペクトルの強度は減少し、15および25日間熟成試料ではほとんど消滅した。Fig.2より、25日間熟成後には非常によく結晶化したbayeriteの生成が確認されている。bayeriteでは、gibbsite(α-Al₂O₃·3H₂O)と同様に、OH⁻イオンの六方密充填構造を持ち、その8面体の間隙の2/3をAl³⁺イオンが占有する。基本構造はOH⁻イオンのAB二層(double layer)間にAl³⁺イオンがはさまれたもので、Al(OH)₈8面体は稜共有で結合している。これらのAB二層の充填様式は、bayeriteではAB-AB-AB-ABであるのに対して、gibbsiteではAB-BA-AB-BAである。したがって、Fig.4において、熟成によってAl(4)スペクトルが消滅し、Al(6)スペクトルのみが出現する挙動は、まさにbayeriteの生成に起因するものである。

以上の結果から、単分散球状アルミナ水和物粒子中にはSO₄²⁻イオンおよび4配位のAlイオンが存在し、熟成によってbayeriteへ結晶化する過程とともに消滅することが認められた。SO₄²⁻イオンは硫酸アルミニウムや塩基性硫酸アルミニウムなどとして存在することが予想さ

れる。実際に、本実験よりかなり高濃度の硫酸アルミニウム溶液 ($3 \sim 36 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$) を用いた均一沈澱反応では、無定形アルミナ水和物とともに $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ や $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の生成が報告されている⁴⁾。しかしながら、4配位のAlを含む硫酸塩としてはこれらの化合物は該当しない。したがって、 SO_4^{2-} イオンおよび4配位のAlイオンの両者が存在する化合物としては、 $\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$ のような化学種を含むKeggin構造類似の化合物の生成が予想され、以下のような検討を行った。

アルミニウム塩溶液の加水分解において、最終的に $\text{Al}(\text{OH})_3$ (すなわち、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ に相当する) が bayerite や gibbsite として沈澱、結晶化する途中の段階では、pH に依存して $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ モノマーの脱水縮合によって種々の多核錯イオンが形成することが報告されている⁵⁾。その中でも、 $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ の組成をもつ Al_{13}^{7+} 錯イオンの生成に関して、最近、基礎および応用の両面で注目されている。この錯イオンは、12個の8面体 $\text{AlO}_{14}(\text{OH})_{4/2}(\text{H}_2\text{O})^{0.5+}$ ユニットの中心に1個の4面体 $\text{AlO}_{4/4}^+$ を配置したユニークな構造を持ち、Keggin構造と呼ばれている⁵⁾⁻⁷⁾。また、この錯イオンは硫酸塩あるいはセレンウム塩として固相で取り出すことができる。硫酸塩の場合、pH に依存して monoclinic の $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁸⁾ と cubic の $\text{Na}[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}][\text{SO}_4]_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾ が報告されており、一般的には monoclinic へ結晶化する傾向が強い。

Fig.5は、Johansson⁸⁾の方法に沿って調製した Al_{13} 硫酸塩試料のX線回折図である。すなわち、 AlCl_3 溶液 (0.25 mol/dm^3) を $80 \sim 90^\circ\text{C}$ に加熱し、 NaOH 溶液 (0.25 mol/dm^3) を約2.5倍量沈澱が溶解しなくなるまで添加した。その後 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液で希釈し (Johansson は Na_2SO_4 を用い

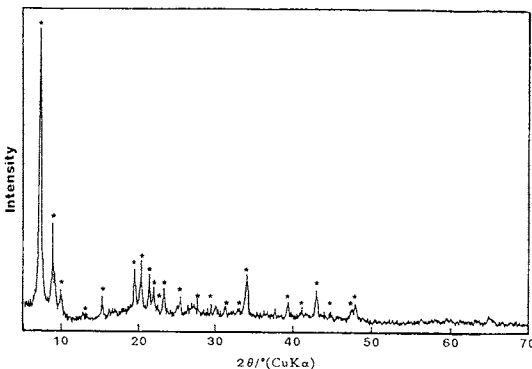


Fig.5 X-ray diffraction pattern of the white precipitate prepared along Johansson's procedures. Asterisks(*) are the diffraction lines of monoclinic $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ crystals.

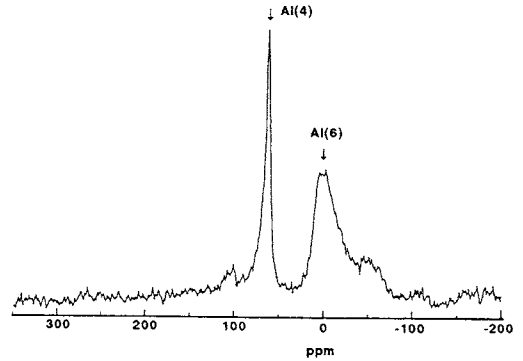


Fig.6 ^{27}Al MASNMR spectra of the sample shown in Fig.5.

た)、全量を 1 dm^3 とした。最終的な濃度は、 $[\text{Al}^{3+}] = 0.01 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{SO}_4^{2-}] = 0.03 \text{ mol/dm}^3$ とした。溶液は攪拌せず室温で15日間熟成し、得られた白色沈澱を濾過し、約 100°C で乾燥した。ほとんどの回折線は、Johansson や Klopogge^ら¹⁰⁾の報告したものと同一であり、monoclinic の $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ が得られたことがわかる。この monoclinic の結晶は、加熱によって徐々に脱水分解して 360°C までに無定形化することが報告されている¹⁰⁾。

Fig.6は、Fig.5で得られた Al_{13} 硫酸塩試料の ^{27}Al MASNMR スペクトルである。4ppm付近に若干ブロードな Al(6) スペクトルと、61.4ppm に非常にシャープな Al(4) スペクトルが現れている。Klopogge^ら¹⁰⁾は 63ppm に、Bradley^ら¹¹⁾は 60.9ppm に Al(4) のスペクトルの出現を報告している。したがって、Fig.4の 65~69ppm に出現した4配位のAlのスペクトルには、Fig.6に示された 61.4ppm のスペクトルが反映していると考えられるだろう。

以上、 SO_4^{2-} イオンおよび4配位のAlイオンの存在に関する検討結果から、単分散球状アルミナ水和物粒子中には、Keggin構造をもつ Al_{13} 硫酸塩が混合していると推定される。脱硫による重量減少量から計算すると、 Al_{13} 硫酸塩の混合割合は約25wt%となる。

謝 辞

^{27}Al MASNMR スペクトルの測定をしていただいた、北海道大学核磁気共鳴装置研究室の山田英二氏に、また、Keggin構造とその ^{27}Al MASNMR スペクトルに関して有益な討論をしていただいた、東北大学工学部基礎工業化学教室の小林芳男博士に感謝いたします。

文 献

- 1) 北村和子, 土田猛, 稲垣道夫, 熱測定 **20**, 175 (1993).
- 2) 土田猛, 別役仁, 北海道大学工学部研究報告, 149, 111 (1990).
- 3) C. S. John, N. C. M. Alma and G. R. Hays, *Appl. Cat.* **6**, 341 (1983).
- 4) 金 秉官, 安井 至, 窯業協会誌 **95**, 442 (1987).
- 5) J. Y. Bottero, J. M. Coses, F. Fiessinger and J. E. Poirier, *J. Phy. Chem.* **84**, 2933 (1980).
- 6) J. W. Akitt and J. M. Elders, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1347 (1988).
- 7) G. Furrer, C. Ludwig and P. W. Schindler, *J. Colloid Interface Sci.* **149**, 56 (1992).
- 8) G. Johansson, *Ark. Kemi.* **20**, 321 (1963).
- 9) G. Johansson, *Acta Chem. Scand.* **14**, 769 (1960).
- 10) J. T. Klopogge, J. W. Geus, J. B. H. Jansen and D. Scykens, *Thermochim. Acta* **209**, 265 (1992).
- 11) S. M. Bradley, R. A. Kydd and C. A. Fyfe, *Inorg. Chem.* **31**, 1181 (1992).

要 旨

単分散球状アルミナ水和物粒子中には、4配位のAlイオンおよび少量の SO_4^{2-} イオン(2.6~5.7wt%)が存在し、室温で25日間熟成する過程とともに消滅した。また、球状粒子からブロック状のbayeriteへ結晶化することが認められた。4配位のAlイオンおよび SO_4^{2-} イオンは、 $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{25}(\text{H}_2\text{O})_{11}][\text{SO}_4]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ のようなKeggin構造をもつ化合物として存在し、無定形の単分散球状アルミナ水和物中に混合していると考えられた。

国際会議のお知らせ

第13回化学熱力学国際会議

日 時 : 1994年7月17~22日

場 所 : Clermont-Ferrand, France

シンポジウムテーマ :

1. Experimental Thermodynamics
2. Nonelectrolyte Mixtures/Molecular Fluids
3. Aqueous Solutions at Superambient Conditions
4. Interfaces/Polydispersed Systems/Colloids
5. Biothermodynamics/Health/Environment
6. Materials
7. Polymeric Materials
8. Nuclear Materials
9. Fluid Phase/Energy/Industrial
10. Databases/Databanks

連絡先 : Professor J.-P. Grolier

Laboratoire de Thermodynamique

et Génie Chimique

Université Blaise Pascal

F-63117 Aubiere Cedex

France

Second Circular 請求期限 : 1993年12月1日

