ノート・Note

均一沈殿法により合成した無定形物質からの MgAl_2O_4 の生成

藤 田 一 美・香 山 勲

(東海大学 理学部 化学科)

(1978 年 3 月 15 日受付)

Formation of MgAl_2O_4 from the Amorphous Substance Prepared by the Homogeneous Precipitation Method

Kazumi FUJITA and Isao KAYAMA

(Department of Chemistry, Faculty of Science, Tokai University, Hiratsuka-shi 259-12)

[Received March 15, 1978]

1. 緒 言

加熱により MgAl_2O_4 を得るための原料調製法として、従来酸化マグネシウムと酸化アルミニウム^{1)~5)}、水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムを混合する方法⁶⁾、マグネシウム塩とアルミニウム塩水溶液にアンモニア水を加え共沈殿を得る方法⁷⁾など多数報告されている。常に一定の組成及び物性を有する原料を得るためにはいわゆる均一沈殿法^{8), 9)}を用いるのが有利である。均一沈殿法は重量分析の一手段として使用されセラミックス原料

の調製に使用された報告は少ない^{10)~13)}。本研究は尿素を使用する均一沈殿法を用いて加熱により MgAl_2O_4 を得るための原料合成を試みた。

2. 実 験

2.1 原料(無定形物質)の合成

硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、尿素の所定量を含んでいる混合水溶液 200 ml を 95°~97°C の蒸気浴内で 2 時間 30 分加熱処理を行って沈殿をつくり、その

Table 1. Synthetic conditions and results of the heat treatment.

No.	Synthetic conditions				Room dry	Products	
	Concentration (mol/l)			mola ratio			
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}$				
				$\text{Mg}^{2+}/\text{Al}^{3+}$		1000°C	1200°C
1	0.10	0.60	9.00	6	A	S	S
2	0.10	0.40	7.00	4	A	S, η	S, α
3	0.10	0.20	5.00	2	A	η	S, α
4	0.10	0.60	4.50	6	A	η	S, α
5	0.10	0.40	3.50	4	A	η	S, α
6	0.10	0.20	2.50	2	A	η	α
7	0.05	0.30	4.50	6	A	S, η	S, α
8	0.05	0.20	3.50	4	A	S, η	S, α
9	0.05	0.10	2.50	2	A	η	S, α
10	0.05	0.30	2.25	6	A	η	S, α
11	0.05	0.20	1.75	4	A	η	S, α
12	0.05	0.10	1.25	2	A	η	α
13	0.01	0.06	0.90	6	A	S, η	S, α
14	0.01	0.04	0.70	4	A	S, η	S, α
15	0.01	0.02	0.50	2	A	η	S, α
16	0.01	0.06	0.45	6	A	η	S, α
17	0.01	0.04	0.35	4	A	η	S, α
18	0.01	0.02	0.25	2	A	η	α

A: Amorphous substance, S: MgAl_2O_4 , η : η - Al_2O_3 , α : α - Al_2O_3

沈殿を十分水洗し室温で真空乾燥を行った。合成条件を表 1 に示す。

2.2 加熱処理

加熱処理は電気マuffle 炉を用い、所定の温度に調節後、試料 0.2 g, 1 時間加熱を行った。

2.3 X 線回折

X 線回折は理学電機製 X 線回折装置を使用し、Cu K α 線を用い (Ni フィルター), 10~70° (2 θ) を 2°/min で走査した。

3. 結果と考察

3.1 原料 (無定形物質) の合成

無定形物質の合成条件と合成物を表 1 に示す。表 1 より Al₂(SO₄)₃·18 H₂O, MgSO₄·7 H₂O, 尿素濃度, Mg²⁺/Al³⁺ 比などに関係なくすべての条件下で無定形物質が合成された。硫酸アルミニウムと尿素を用いて上記条件で反応を行うとアルミナ水和物ゲルが合成するが、硫酸マグネシウムと尿素を用いた場合沈殿が生成せず反応時間を長くすることによって 5 MgO·4 CO₂·5 H₂O⁽⁴⁾ が得られ無定形物質を得ることは難しい。表 1 での無定形物質はアルミナ水和物ゲル合成時に共沈、吸着などによって Mg²⁺ が沈殿内にとりこまれた物質であると思われる。

3.2 無定形物質の加熱による MgAl₂O₄ の生成

無定形物質の合成条件と 1000°, 1200°C 焼成物を表 1 に示す。硫酸アルミニウム, 硫酸マグネシウム, 尿素とから無定形物質を得るための反応を下記のように仮定し尿素量を計算した。

表 1 で計算量の 10 倍量の尿素を加えたのが No. 1, 2, 3, 7, 8, 9, 13, 14, 15 であり 5 倍量を加えたのが残りの試料である。尿素量のみを比較すると (Al₂(SO₄)₃·18 H₂O が 0.1 mol/l のとき, No. 1 と No. 4, No. 2 と No. 5, No. 3 と No. 6) 1000°C 焼成で No. 1 は MgAl₂O₄⁽⁵⁾, No. 4 は η -Al₂O₃⁽⁶⁾, 1200°C 焼成で No. 1 は MgAl₂O₄, No. 4 は MgAl₂O₄ と α -Al₂O₃⁽⁷⁾, 1000°C 焼成で No. 2 は MgAl₂O₄ と η -Al₂O₃, No. 5 は η -Al₂O₃, 1200°C 焼成で No. 2 は MgAl₂O₄ と α -Al₂O₃, No. 5 は MgAl₂O₄ と α -Al₂O₃, 1000°C 焼成で No. 3, No. 5 とともに η -Al₂O₃, 1200°C 焼成で No. 3 は MgAl₂O₄ と α -Al₂O₃, No. 5 は α -Al₂O₃ であった。同様のことが Al₂(SO₄)₃·18 H₂O の 0.05, 0.01 mol/l についても認められる。以上のことより尿素量が多いほど MgAl₂O₄ が生成しやすいと思われる。これは溶液内で尿素量が多いほど尿素の加水分解によって生成するアンモニアが多くなり、そのために溶液の pH 値が急激に上昇し、アルミナ水和物ゲルが一度に沈殿するので溶液内に存在している Mg²⁺ がその沈殿内に共沈、吸着などによって多量に

とりこまれた結果と思われる。

次に Mg²⁺/Al³⁺ 比を比較すると (Al₂(SO₄)₃·18 H₂O 0.05 mol/l, 尿素量が計算量の 10 倍のとき, No. 7, 8, 9) 1000°C 焼成では No. 7 (Mg²⁺/Al³⁺=6), No. 8 (Mg²⁺/Al³⁺=4) とともに MgAl₂O₄ と η -Al₂O₃, No. 9 (Mg²⁺/Al³⁺=2) は η -Al₂O₃ であった。同様のことが計算量 5 倍, 10 倍 (尿素量), Al₂(SO₄)₃·18 H₂O の 0.1, 0.01 mol/l についても認められる。以上のことより Mg²⁺/Al³⁺ 比が高いほど焼成によって MgAl₂O₄ が生成しやすいと思われる。これは溶液内の Mg²⁺ 濃度が Al³⁺ 濃度に比して高ければ高いほどアルミナ水和ゲルが沈殿するときに共沈、吸着などによって沈殿内にとりこまれる Mg²⁺ 量が多くなった結果と思われる。

4. 総 括

硫酸アルミニウム, 硫酸マグネシウム, 尿素による均一沈殿法を用いて加熱により MgAl₂O₄ を得るための原料 (無定形物質) の合成を検討した。無定形物質はすべての条件下で合成できたが Mg²⁺/Al³⁺ 比が低いほど、加える尿素量が少ないほど焼成による MgAl₂O₄ 生成が困難になった。これは急激な pH 値の上昇などによってアルミナ水和物ゲル内に共沈、吸着などによりとりこまれる Mg²⁺ 量が多くなければならないことを意味すると思われる。

文 献

- 1) 安井 至, 山口悟郎, 窯協, **82**, 554-7 (1974).
- 2) E.I. Ved, E.F. Zharov, *Vkr. Khim. Zh.*, **37**, 1017-19 (1971).
- 3) 中野みつ子, 山口悟郎, 斎藤一也, 窯協, **79**, 119-23 (1971).
- 4) R. C. Rossi, R.M. Fulrath, D.W. Fuerstenau *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **49**, 289-92 (1970).
- 5) B.J. Baggaley, E. R. McCartney, *J. Aust. Ceram. Soc.*, **3**, 29-37 (1967).
- 6) W.T. Bakker, J.G. Lindsay, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **46**, 1094-97 (1967).
- 7) S.G. Mukherjee, B.N. Samaddar, *Trans. Indian Ceram. Soc.*, **25**, 33-41 (1966).
- 8) 日本化学会編, “実験化学講座, 続 2”, 丸善 (1967) p. 179-81.
- 9) H.H. Willard, N.K. Tang, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1190 (1937).
- 10) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **83**, 586-88 (1975).
- 11) 藤田一美, 松田恵三, 香山 勲, 窯協, **84**, 520-22 (1976).
- 12) 藤田一美, 柳原邦彦, 川津 仁, 香山 勲, 窯協, **86**, 45-47 (1978).
- 13) 鈴木秀行, 岩井孝夫, 長谷川敏夫, 奥島邦雄, 堀江忠一, 香山 勲, 日化, **1977**, 1063-65.
- 14) X-ray Powder Data File (ASTM カード) No. 3, 93.
- 15) X-ray Powder Data File (ASTM カード) No. 5, 672.
- 16) X-ray Powder Data File (ASTM カード) No. 4, 875.
- 17) X-ray Powder Data File (ASTM カード) No. 10, 173.