固相過程を通るかであるが、本実験の条件のもとでは、固相過程ではなく、溶解過程において行なわれる。しかしホージャサイトの生成機構についての問題¹⁴⁾は複雑であり、今後さらに検討する必要がある。

14) 宮田康夫, 岡崎 進, 工化, 73, 1940 (1970).

(昭和 45 年 11 月, 第 12 回人工鉱物討論会一部講演)

本研究の実施に際して有益な御助言を与えられ、且つ討論を賜った大阪大学産業科学研究所桐山良一教授、東京工業大学理学部小坂丈予助教授に深く感謝します。また、御協力をいただいた東海大学理学部松田恵三氏、藤田一美氏に深く感謝いたします。

水酸化マグネシウムの急速脱水と脱水物の加熱による変化

(昭和 45 年 6 月 6 日 受理)

土 井 章^{*1}・加 藤 忠 蔵^{*2}

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解温度附近 (330~500°C) で急速圧変化処理を行なうことにより、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の熱分解過程について研究した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の 400, 450, 500°C で急速圧変化処理により脱水せしめた生成物の X 線特性線にはスピネル形 (S) および同定できない回折線 (X) が現われた。この生成物をさらに加熱すると少量の減量が観察され、また減量がなくなる温度まで加熱すると (S) および (X) 回折線は消失した。しかし (X) 回折線は (S) 回折線より低い温度で消失し、(S) 回折線が観察される間は少量の減量が示された。これらのことから $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程には欠陥構造を有するスピネル形 $\text{Mg}_3\text{O}_4\text{H}_2$ の中間相が存在するものと思われた。

1 緒 言

ブルーサイトの熱分解については脱水機構、構造変化、熱力学の方面より従来数多くの研究がなされている。

ブルーサイトを高温で急速に熱分解させると X 線回折線にブルーサイト、ペリクレス以外の回折線が観察されている。West¹⁾ はこれらの回折線を不純物によるものとした。Garrido (1936, 1951)²⁾ はペリクレスの (1/2, 1/2, 1/2) で示し、急速な脱水によりカチオンの一部が特殊の位置を占めるためと推論している。Ball ら³⁾ はこれらの回折線から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の熱分解過程にスピネル形の中間相を提案しているが、Anderson ら⁴⁾ は真空中にて分解過程を研究し、中間相の存在を否定している。Balmбра ら⁵⁾ はこれらの回折線が (00l) の 1/2, 1/3 に一致すると報告している。また Meyer ら⁶⁾ は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水再水和過程の研究より中間相の存在を提案している。

従来の研究では高温中に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を投入することにより急速に脱水させている。本研究では $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解温度付近 (330~500°C) で急速圧変化処理を行ない生成物の構造および焼結過

程について考察した。

2 試料の調製および実験方法

2・1 試料の調製

使用した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は次のようにして調製した。

MgCl_2 水溶液に少量のアンモニア水を加え、Fe, Al 等の重金属を水酸化物の形で分離した。母液を湯浴上 (70°C) で 3 時間加熱し NH_3 を追い出した後、徐々に 2N・NaOH 溶液を滴下した。沈殿した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ゲルを水洗口過した後 100°C のオープン中で乾燥し、100 メッシュ以下の粉末として使用した。調製試料の加熱による重量減は TG の結果 30.75% (理論値 30.88%) で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の組成であった。

2・2 実験装置および脱水物

本実験に使用した装置の略図を図 1 に示した。内容積は 800 ml であり到達真空度は 1 mmHg である。装置の下部を電気炉

図 1 急速脱水装置

*1 Akira DOI 岡山理科大学応用化学科：岡山市宿。

*2 Chuza KATO 早稲田大学理工学部応用化学科：東京都新宿区西大久保。

- 1) C. D. West, *Amer. Mineralogist*, 17, 316 (1932); *ibid.*, 19, 281 (1934).
- 2) J. Garrido, *Compt Rend*, 203, 94 (1936); *Amer Mineralogist*, 36, 773 (1951).
- 3) M. C. Ball, H. F. W. Taylor, *Mineral Mag.*, 32, 753 (1961).
- 4) P. J. Anderson, R. H. Horlock, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1993 (1962).
- 5) R. R. Balmбра, J. S. Clanie, J. F. Goodman, *Nature*, 12, 1083 (1966); J. F. Goodman, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 247, 346 (1958).
- 6) J. W. Meyer, Julie Chi-Sun Yang, *Amer. J. Sci.*, 260, 707 (1962).

中にセットし、10°C/min で所定の温度まで昇温した。3種の脱水物を次のようにして調製した。

“急速脱水物” 試料を室温、常圧下で封入したガラス管を図1に示したように装置の下部に静置し、内圧を3 mmHg以下に排気した。10°C/minの昇温速度で加熱を行ない、所定の温度で上部にセットした鋼球を落下しガラス管を破り試料を真空中に飛散せしめた。この処理を急速圧変化処理と名付けた。飛散後1分位で装置を電気炉より取り出し、大気圧下で20分位で常温まで急冷した。このようにして作成したものを急速脱水物と名付けた。

“真空加熱物” 室温であらかじめ急速圧変化処理と同様にして試料を装置内に飛散せしめ、装置内を2 mmHg以下に排気した後400°Cまで加熱したものを真空加熱物と名付けた。また2 mmHg以上の圧力で加熱処理したものを減圧加熱物と名付けた。

“加熱物” 室温と同様に試料を装置内に飛散せしめ、大気圧にした後各温度まで加熱処理したものを加熱物と名付けた。

使用した DTA 装置は島津製作所製マルチサーモグラフで、昇温速度 10°C/min、感度 $\pm 100 \mu V/\pm 12.5 \text{ cm}$ 、示差熱起電力測定用熱中性体として α -アルミナ、熱電対は白金-白金ロジウム 10% を使用した。X線回折装置は理学電気製 Geigerflex D, 3F を使用した。

3 実験結果および考察

3.1 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解温度に及ぼす圧力の影響

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水過程に急速圧変化処理を行なうと内圧が 50 mmHg 前後となり、脱水反応が減圧下にて進行する結果、減圧下における脱水温度を DTA より調べた。大気圧下における DTA は報告されているが、各減圧下における DTA はまだなされていない。

ピーク開始温度と圧力の関係を図2に示した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水温度は圧力が低下するとともに低温側に移行したが、DTA 曲線に現われた吸熱ピークの形にはほとんど変化がみられなかった。50 mmHg 下における $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水によるピーク開始温度は 327°C であったため、急速圧変化処理を行なう温度を 330, 357°C (大気圧下におけるピーク開始温度)、400, 500°C に定めた。

3.2 急速圧変化の脱水過程に及ぼす影響

高温で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の急激な熱分解により得られる脱水物の X 線特性線にはスピネル形および同定できない回折線が現われると報

告されている¹⁻³⁾。本研究では表1 急速圧変化処理した温度と脱水量の関係

温度 (°C)	脱水量 (%)
330	57.0
357	81.3
400	89.7
450	95.6
500	98.3

場合に脱水される量は表1の

ようになった。表1には全脱水量に対する割合を示した。表1に示されているように圧変化を行なうと、400°C 以上の温度では 90% 以上の構造水が急速に脱水されている。

400°C で急速圧変化処理を行ない 500°C まで 10°C/min の昇温速度で加熱した (400°C 急速脱水物には未脱水構造水が 10.3% 残存したため 500°C まで加熱しこれらの残存構造水を脱水した) 試料および 500°C まで大気圧下で 10°C/min の昇温速度で加熱した加熱物の X 線粉末回折線を表2に示した。急速脱水物には MgO の回折線以外に格子定数が MgO の2倍に相当する S 回折線、および3個の同定できない回折線 (X) が現われた。500°C に加熱しない場合はこれらの回折線以外にブルーサイトの回折線がみられた。急速圧変化を 400, 450, 500°C で行なった場合、これらの S, X 回折線が現われ、330, 357°C の場合は現われなかった。圧変化を行なった場合、減圧下にて脱水反応が進行するため X, S 回折線が現われると考えられる。しかし 5, 50, 100 mmHg の減圧処理物には S, X 回折線はみとめられなかった。

表2 500°C まで加熱した各脱水物の X 線粉末回折線

400°C 急速脱水物			加熱物		
$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl	$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
			4.77		$\text{Mg}(\text{OH})_2(001)$
3.10	23	X			
2.96	11	S(220)			
2.81	11	X			
2.52	6	S(311)			
2.41	22	$\text{MgO}(111)$	2.41	17	$\text{MgO}(111)$
			2.37		$\text{Mg}(\text{OH})_2(101)$
			2.11	100	$\text{MgO}(200)$
2.11	100	$\text{MgO}(200)$			
1.86	15	X			
1.65	4	S(511, 333)			
1.50	65	$\text{MgO}(220)$	1.50	56	$\text{MgO}(200)$
1.27	15	$\text{MgO}(311)$	1.27	3	$\text{MgO}(311)$
1.22	12	$\text{MgO}(222)$	1.22	12	$\text{MgO}(222)$
1.05	5	$\text{MgO}(400)$	1.05	4	$\text{MgO}(400)$
0.94	22	$\text{MgO}(420)$	0.94	17	$\text{MgO}(420)$
0.86	11	$\text{MgO}(422)$	0.86	16	$\text{MgO}(422)$

S:スピネル型中間相, X:未同定回折線

Goodman ら⁵⁾ は電子線回折により $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程を次の2段階で説明している。(1) OH 層が反応して水分子を形成すると同時に Mg イオンが MgO の位置に移動する。(2) 構造 OH の結晶内部からの放散。また Ball ら³⁾ は 700°C で急激に脱水した生成物に S 回折線が現われたことから $\text{Mg}_3\text{O}_4\text{H}_2$ の中間相を仮定している。

分解温度付近 (400, 450, 500°C) で急速圧変化を行なうことにより急激に脱水した急速脱水物に S 回折線がみられた。圧変化は Goodman ら⁵⁾ が示した (1) の過程にはあまり関係せず、(2) の過程を急速に終了させるものとする、圧変化を行なう時点ですでに S 回折線が存在が考えられ、Ball ら³⁾ 報告しているように電荷をつり合わせるため $\text{Mg}_3\text{O}_4\text{H}_2$ のようなスピネル形の中間相の存在が考えられる。

400, 500°C 急速脱水物および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の TG 曲線を図3に示した。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の TG 結果によれば図3の g 点までわずかな

図2 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水温度と圧力の関係

図 3 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ および急速脱水物の TG 曲線

減量があり、e~g 点 (460~860°C) 間で 1.2% の減量を示した。また f 点でも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の回折線がみとめられた。一方、400°C 急速脱水物は未分解 OH の脱水後 a~b 点 (460~600°C) 間で 0.43% の減量を示した。また 600°C まで加熱すると S, X 回折線は消失した。500°C 急速脱水物は 1000°C まで少量の減量が継続し、c~d 間 (460~1000°C) で 0.63% の減量を示した。500°C 急速脱水物を 1000°C まで加熱した試料の X 線粉末回折線を表 3 に示した。X 回折線は消失しているが、S 回折線はまだみとめられる。400°C、500°C 急速脱水物を 500°C まで加熱すると $\text{Mg} \cdot (\text{OH})_2$ の回折線は消失することから、未分解 OH の脱水後の少量の減量 (図 3 の a~b および c~d 間のわずかな減量) は $\text{Mg}_3\text{O}_4\text{H}_2 \rightarrow 3\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$ によるものと思われた。

表 3 1000°C まで加熱した 500°C 急速脱水物の X 線粉末回折線

$d(\text{\AA})$	I/I_0	hkl
2.97	8	S(220)
2.52	10	S(311)
2.43	21	$\text{MgO}(111)$
2.11	100	$\text{MgO}(200)$
1.66	4	S(511, 333)
1.50	50	$\text{MgO}(220)$
1.27	9	$\text{MgO}(311)$
1.22	16	$\text{MgO}(222)$
1.06	13	$\text{MgO}(400)$
0.94	20	$\text{MgO}(420)$
0.86	27	$\text{MgO}(422)$

3.3 脱水物に対する加熱の影響

大気圧下および真空中の MgO の加熱による影響は今まで数多くの研究がなされているが、S, X 回折線を含む MgO の加熱による影響は報告されていない。

脱水物の加熱による影響を調べるため、500, 600, 750, 1000°C まで 10°C/min の昇温速度にて加熱した生成物の X 線粉末回折線を図 4 に示した。大気圧下における加熱物は温度が高まると共に回折線の強度が増大している。一方、急速脱水物はわずかな増大がみられるだけである。500°C 急速脱水物は 1000°C まで加熱し

図 4 脱水物の加熱による X 線粉末回折線の変化

ても S 回折線が残り (図面の関係上縮小したので S, X 回折線は現われていない)、その強度は加熱温度 500°C (図 4 の 400°C 急速脱水物) の強度とほとんど同程度であった。すなわちスピネル形を含む種々の欠陥構造が結晶生長あるいは量的増大を遅らせるものと思われる。真空加熱物は加熱物と 400°C 急速脱水物の中間位のパターン強度となった。また真空加熱物および急速脱水物は減圧下で脱水反応が進行する結果加熱物に比べより細かなクリスタリットになっているものと思われ、これもパターン強度に影響するものと考えられる。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程および MgO の焼結過程と表面積の関係の研究は Gregg ら⁷⁾, Razouk ら⁸⁾, Livey ら⁹⁾, Anderson ら⁴⁾, 橋本ら¹⁰⁾ によりなされている。これらの研究では MgCO_3 , $\text{Mg} \cdot (\text{OH})_2$ を熱分解して得た MgO の大気圧下または真空中における表面積と温度、焼結時間の関係を調べている。本研究では S, X 回折線と表面積の間の関連性を調べるため表面積を測定した。

加熱物および 400, 500°C 急速脱水物の加熱温度に対する表面積の関係を図 5 に示した。400°C 急速脱水物は加熱物に比べ表面積が急速に減少する傾向がみられる。500°C 急速脱水物の表面積が小さいのは圧変化を 500°C で行なったため、脱水と同時に粒子間の表面融着が速やかに行なわれたためと思われる。加熱温度 500°C における 400°C 急速脱水物の表面積が加熱物に比べ大きいのは、減圧下での急激な脱水反応の結果より微細なクリスタリット

- 7) S. J. Gregg, R. K. Packer, *J. Chem. Soc.*, 1955, 51 ; S. J. Gregg, R. K. Packer, K. H. Wheatley, *J. Chem. Soc.*, 1955, 46.
- 8) R. I. Razouk, R. ShMikhail, *J. Phys. Chem.*, 61, 886 (1957) ; *ibid.*, 63, 1950 (1959).
- 9) D. T. Livey, B. M. Wanklyn, M. Hewitt, P. Murray, *Trans Brit. Ceram. Soc.*, 56, 217 (1957).
- 10) 橋本栄久, 水戸泰三, 工化, 62, 1478 (1969).

図 5 脱水物の表面積と加熱温度の関係

○：加熱物 △：400°C 急速脱水物 ●：500°C 急速脱水物

トが生成したためと考えられる。400°C 急速脱水物では 500~600°C で S, X 回折線が消失し、表面積も 500~600°C 間で急速な減少がみられるが、1000°C まで S 回折素のみとめられた 500°C 急速脱水物ではほとんど変化がみられない。したがって表面積と S, X 回折素の間には関連性がないものと思われる。

BET 法および X 線法より求めた粒径と加熱温度の関係を図 6 に示した。BET 法による粒径は MgO を立方と仮定し表面積より算出した。X 線法によるクリスタリットの大きさは (220) 反射の半価幅から Scherrer の式 $D_{hkl} = K\lambda / \beta \cos \theta$ より求めた。Mg(OH)₂ を 1200°C で 6 時間加熱したものを標準物質とし、 β の算出には Alexander¹¹⁾ が報告している図表を使用した。Shape factor K は Zettlemoyer ら¹²⁾ が MgO のクリスタリットの大きさを半価幅から求めよ近似をえている 0.95 を用いた。

図 6 によれば X 線法と BET 法より求めた値は加熱温度 1000°C の場合を除けば比較的良好一致がみられる。本研究の加熱温度は 1000°C までであり、MgO の融点が 2800°C (3073°K) とされていることから Hüttig¹³⁾ に従えば格子内イオン拡散はあまり関係ないと思われる。加熱物に比べ急速脱水物のクリスタリットの大きさの生長速度が速いのは、減圧下における急激な脱水により微細なクリスタリットが生成しているためと思われる。したがって高温では微細なクリスタリットは最大密度に焼結するのに効果的であろうと考えられる。加熱温度 1000°C の場合 X 線法と BET 法ではかなりの異なりがみられる。単粒子内におけるクリスタリットの生長は表面積と無関係と思われる。したがって 750

図 6 脱水物の粒径と加熱温度の関係

■：加熱物、○●：急速脱水物
—：X線法、·····：BET法

°C 以上の温度では表面イオン拡散による粒子内のクリスタリットの生長が始まったものと思われる。

加熱温度 500°C の場合急速脱水物の X 線法と BET 法では差異が生じている。X 線回折によれば 500°C では S, X 回折線がみとめられ、600°C では消失した。600°C では両方による値はほとんど一致している。真空加熱物を 500°C まで加熱した場合、70 Å (X 線法) となり、急速脱水物の BET 法より求めた値 80 Å に近い値を示した。真空加熱物、急速脱水物は同様の減圧状態で脱水反応が進行し、同程度の大きさであると思われる。したがって急速脱水物の大きさは 80 Å 程度と考えられる。しかし、X 線法では 150 Å とかなり大きな値となった。X 線法では BET 法と異なりクリスタリットの大きさに関連すると思われる。X 線回折線にも示されているように、スピネル形の間相が生成していれば完全脱水物に比べより大きなクリスタリットであると考えられる。したがって Mg(OH)₂ の分解過程には欠陥構造を有するスピネル形の間相が存在するものと思われた。

4 総 括

1) ブルーサイトをその分解温度付近 (400~500°C) で急速圧変化処理により脱水せしめた生成物の X 線特性線にはスピネル形および同定できない回折線が現われた。

2) スピネル形および同定できない回折線は加熱によりわずかな減量を伴いながら消失した。同定できない回折線はスピネル形回折線より低温で消失した。

3) 以上の結果から Mg(OH)₂ の熱分解過程には欠陥構造を有するスピネル形の間相 Mg₃O₄H₂ が存在するものと思われた。

11) L. Alexander, *J. Applied Phys.*, 25, 155 (1954).12) A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, *J. Phys. Colloid Chem.*, 51, 763 (1947).13) G. F. Hüttig, *Z. anorg. Chem.*, 249, 134 (1942).