常圧ソルボサーマル法による均質な MgAl_2O_4 の調製

Synthesis of Homogeneous MgAl_2O_4 Spinel Using Atmospheric Pressure Solvothermal Process

山本 敏生*, 須田 明彦

Toshio Yamamoto, Akihiko Suda

Received 5 June 2013; Accepted 26 July 2013

Spinel structure MgAl_2O_4 is an important compound oxide for de-sulfur catalysts or electronic devices. There had been proposed so many-kinds of synthesis routes for MgAl_2O_4 , however, it is still very difficult to get a pure and stoichiometric MgAl_2O_4 powder with high specific surface area. The authors approached by using atmospheric solvothermal synthesis with mixed nitrate solution adding monomer, dimer and trimer of glycol. The MgAl_2O_4 powder was successfully synthesized by the process and the glycols were recognized to play an important role of the reduction agent of nitric acid group to deposit uniform precursor.

Keywords: Spinel, MgAl_2O_4 , Atmospheric solvothermal, Stoichiometric compound, High specific-surface-area

1. 緒 言

MgAl_2O_4 は脱硫触媒や電子デバイスなどの用途で用いられる重要な複合酸化物である^{1, 2)}。調製法としては、 MgO と Al_2O_3 の混合粉末を原料とし、それらを高圧下で高温熱処理する方法や、塩を原料としたゾルゲル法や沈殿法などが試みられている^{3~12)}。ただしそれらには、製造工程が複雑で高コストであること、不純物を含まない MgAl_2O_4 を得ることが容易ではないこと、などの課題があり、不純物を含まない MgAl_2O_4 を安価で簡便に得ることのできる調製法を確立することが求められている。 MgAl_2O_4 が均質に生成しない場合は、不純物相として遷移アルミナや MgO を含むことになり、化学的耐腐食性の低下の原因となったり、材料としての物性のゆらぎをもたらす可能性がある。

我々はこの課題に対し、原料となるマグネシウム

塩、アルミニウム塩の混合溶液にジエチレングリコールを共存させる常圧ソルボサーマル法^{13, 14)}を用い、不純物を含まない MgAl_2O_4 粉末を得ることを目的とした。また、常圧ソルボサーマル法では均一な複合酸化物が得られることが報告されている¹³⁾ が、そのメカニズムは明確にされていない。本研究では、常圧ソルボサーマル法における均一相形成メカニズムを明らかにすることも併せて目的とした。

2. 実 験

2.1 試 料

下記に示す常圧ソルボサーマル法にて MgAl_2O_4 前駆体を調製した。硝酸マグネシウム六水和物 25.64 g (0.1 mol)、硝酸アルミニウム九水和物 75.03 g (0.2 mol) を 1 リットルのイオン交換水中に溶解させ、マグネチックホットスターラーを用いて攪拌した。これに水溶性有機物を所定量添加し、ホットスターラーの設定温度を 150℃ とし、乾燥終了までその設定温度を一定に保ちながら水分を蒸発除去した。蒸発が進行するにつれて溶液の粘度は高くなり、自重で流れないゲル状となった。攪拌子の回転が停止した時点で試料を

株式会社豊田中央研究所
(〒480-1192 愛知県長久手市横道41番地の1)
TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.
(41-1 Yokomichi, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan)
* 責任著者連絡先 e1109@mosk.tytlabs.co.jp

Table 1 The added water-soluble organic matter to 0.1 mol of MgAl_2O_4

Sample	Added water-soluble organic matter	Addition [g]	Addition [mol]
EG0	none	—	—
EG11	ethylene glycol	11.3	0.182
EG28	ethylene glycol	28.0	0.451
DEG0.6	diethylene glycol	0.60	0.00565
DEG3.6	diethylene glycol	3.60	0.0339
DEG11	diethylene glycol	11.3	0.106
TEG11	triethylene glycol	11.3	0.0753

ethylene glycol : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (molecular mass : 62.07, boiling point : 197.3°C)

diethylene glycol : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (molecular mass : 106.12, boiling point : 244.3°C)

triethylene glycol : $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (molecular mass : 150.17, boiling point : 287.4°C)

ビーカから回収し、これを MgAl_2O_4 前駆体試料とした。得られた MgAl_2O_4 前駆体試料の一部を大気中にて 400°C で 5 時間か焼して硝酸塩、および残留した有機物を分解脱離させ、次いで水酸基を脱離させ完全な酸化物にするために 800°C で 5 時間の本焼成を行い、 MgAl_2O_4 酸化物試料を得た。検討した水溶性有機物種と添加量を **Table 1** に示す。今後は添加した水溶性有機物種や添加量を元に“EG11 前駆体”、“EG11 酸化物”のように各試料を表記する。

2. 2 測定

2. 2. 1 X 線回折測定

理学電気製 X 線回折装置 (RINT 2200) を用い、粉末 X 線回折測定 (X-ray diffraction : 以下 XRD 測定) により各 MgAl_2O_4 酸化物試料の結晶構造解析を行った。

2. 2. 2 エレクトロスプレーイオン化質量分析測定

Micromass 社製液体クロマトグラフ質量分析装置を用い、EG0 前駆体、EG11 前駆体、EG28 前駆体、DEG11 前駆体、および TEG11 前駆体についてエレクトロスプレーイオン化による質量分析測定 (Electrospray Ionization Mass Spectrometry : 以下 ESI-MS 測定) を行い、各前駆体に含まれる化学種の同定を行った。

2. 2. 3 熱質量測定

島津製作所製雰囲気ガス熱質量測定装置を用い、下記の条件で EG0 前駆体、EG11 前駆体、EG28 前駆体、および DEG11 前駆体について熱質量測定 (Thermogravimetric Analysis : 以下 TG 測定) を行った。

3. 結果と考察

3. 1 前駆体試料調製時の発煙現象

硝酸マグネシウム六水和物と硝酸アルミニウム九水和物および水溶性有機物の混合水溶液の水分を蒸発除去する工程において、溶液が濃縮されるにつれて茶褐色の気体が発生した。茶褐色の気体はその色と臭いから NO_2 であると推定された。この現象は水溶性有機物を添加しない場合は観察されなかったことから、水溶性有機物を添加することで硝酸マグネシウム、または硝酸アルミニウムがより低温で分解したと推定された。なお、硝酸マグネシウム六水和物、硝酸アルミニウム九水和物から硝酸の分解が開始する温度はそれぞれ約 450°C 、約 150°C であることが田川¹⁴⁾ により報告されている。

3. 2 XRD 測定結果

800°C 焼成後の各酸化物試料の XRD チャートを **Fig. 1** に示す。いずれの酸化物も主たるピークは MgAl_2O_4 に由来するピークであった。EG0 酸化物、EG11 酸化物、DEG0.6 酸化物、および DEG3.6 酸化物では MgAl_2O_4 の他に MgO に由来するピークが観測され、 MgO が不純物として共存していることが確認された。またいずれの酸化物からも Al_2O_3 に由来するピークは観測されなかった。 MgAl_2O_4 のピーク強度に対する MgO のピーク強度比を **Table 2** に示す。**Fig. 1** および **Table 2** から、水溶性有機物を添加しなかった EG0 酸化物では MgO が不純物として観測されること、エチレングリコールやジエチレングリコールの添加量を増やすにつれて MgO のピークが減少すること、が示された。

また、これらのうち特に DEG11 酸化物は格子定数

Fig. 1 The XRD patterns of each oxide after 800°C calcination
(○ : MgAl_2O_4 , × : MgO)

Table 2 The $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$ XRD peak-intensity ratio after 800°C calcination

Sample	Peak-intensity ratio
EG0	0.28
EG11	0.42
EG28	0
DEG0.6	0.14
DEG3.6	0.10
DEG11	0
TEG11	0

が8.078と理論値の8.083に極めて近く、比表面積も $84 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きな値を示した。DEG11 酸化物の粒子形状は未確認であるが、大きさが均一な球形粒子と仮定した場合に比表面積から導かれる粒子径は約 20 nm である。一方、XRD から求めた DEG11 酸化物の結晶子径は約 10 nm であったことから、数個の結晶子が凝集して二次粒子を形成していると推定される。 $84 \text{ m}^2/\text{g}$ という値は触媒としては実用的に十分大きな値であ

り、本検討で示した常圧ソルボサーマル法により触媒用として十分微細、かつ不純物相や化学量論組成からのずれがほとんどない MgAl_2O_4 を得ることができた。

3. 3 前駆体の ESI-MS 測定結果

EG0 前駆体、EG11 前駆体および EG28 前駆体の ESI-MS 測定結果を **Table 3** に示す。いずれの前駆体試料からも硝酸イオンを含む負イオンが検出された。水溶性有機物を添加した場合にはシュウ酸イオンを含む負イオンが検出された。さらに EG28 前駆体、DEG11 前駆体および TEG11 前駆体からはグリコール酸イオンを含む負イオンが検出された。グリコール酸はエチレングリコールが酸化されて生成したと推定した。ジエチレングリコールやトリエチレングリコールを添加した場合には、それらがエチレングリコールに分解された後に、グリコール酸が生成したと考えられる。

3. 4 前駆体の TG 測定結果

EG0 前駆体、EG11 前駆体、EG28 前駆体および DEG11 前駆体の TG 測定結果を **Fig. 2** に示す。また **Fig. 2** の質量変化率を温度で微分して得られた各温度での質量変化分を **Fig. 3** に示す。各試料に見られる 100°C 付近の質量減少は試料中の水分の減少によるものと考えられる。EG0 前駆体と EG11 前駆体では約 150°C から試料の質量減少が確認されたが、これは硝酸アルミニウム九水和物から硝酸が分解脱離したこと

Fig. 2 TG curves of precursors at $10^\circ\text{C}/\text{min.}$ in air

Table 3 The anion species observed by ESI-MS measurement (Capillary voltage : 3200V, Cone voltage : 20V)
(○ : observed, × : not observed) [OA^{2-} : oxalic acid ion (OOC-COO^-), GA^{2-} : glycolic acid ion ($\text{OCH}_2\text{-COO}^-$) $^{2-}$]

Mass Number Species	62 NO_3^-	189 $\text{Al}(\text{OA}^{2-})(\text{GA}^{2-})^-$	202.9 $\text{Al}(\text{OA}^{2-})_2^-$	209.9 $\text{Mg}(\text{NO}_3^-)_3^-$	238.9 $\text{Al}(\text{NO}_3^-)_2(\text{OA}^{2-})^-$	274.9 $\text{Al}(\text{NO}_3^-)_4^-$	357.9 $\text{Mg}_2(\text{NO}_3^-)_5^-$	386.9 $\text{Mg}(\text{NO}_3^-)_2 \cdot \text{Al}(\text{NO}_3^-)_2(\text{OA}^{2-})^-$
EG0	○	×	×	○	×	○	○	×
EG11	○	×	○	○	○	×	○	○
EG28	○	○	○	○	○	×	○	○
DEG11	○	○	○	○	○	×	○	○
TEG11	○	○	○	○	○	×	○	○

Fig. 3 Sample Mass change at each temperature

Fig. 4 The oxidation reaction process of ethylene glycol

Table 4 The quantity of reducible nitrate ion and the ratio to the quantity of nitrate ion contained in each material

Sample	(a) reducible nitrate ion [mol]	(b) nitrate ions in material [mol]	ratio a/b [—]
EG0	0	0.80	0.00
EG11	0.728	0.80	0.91
EG28	1.80	0.80	2.25
DEG0.6	0.0452	0.80	0.06
DEG3.6	0.271	0.80	0.34
DEG11	0.852	0.80	1.07
TEG11	0.903	0.80	1.13

によると推定した。また EG11 前駆体から硝酸が分解脱離したことによる質量変化は EG0 前駆体のそれよりも減少したが、これは前駆体調製時の水分の蒸発除去の過程で硝酸イオンが NO_2 として減少したことによると推定した。一方 EG28 前駆体、DEG11 前駆体では、それぞれエチレングリコールの沸点 (197.3°C)、ジエチレングリコールの沸点 (244.3°C) 付近において試料の質量変化が確認された。このことは EG28 前駆体、DEG11 前駆体では水分の蒸発除去後にも水溶性有機物が前駆体中に残存していたことを示すと推定される。

3. 5 水溶性有機物添加量と硝酸イオン量の関係

エチレングリコールの酸化反応過程を Fig. 4 に示す。エチレングリコールはグリオキサルやグリコール酸などを経て最終的にはシュウ酸に酸化される。各酸化反応は共存する硝酸イオンの還元と共に進行すると仮定すると、1mol のエチレングリコールが全てシュウ酸に酸化された場合には計 4mol の硝酸が還元される。また 1mol のジエチレングリコールからは 2mol のエチレングリコールが、1mol のトリエチレングリコールからは 3mol のエチレングリコールが生成することから、ジエチレングリコールやトリエチレングリコールが全てシュウ酸に酸化された場合にはそれぞれ 8mol, 12mol の硝酸が還元される。この仮定に基づき、各試料において還元され得る硝酸イオン量を求

めた結果を Table 4 に示す。また原料中に含まれる硝酸イオン量に対するその比率を併記する。原料中に含まれる硝酸イオン量は 0.8mol であるが、EG28, DEG11, TEG11 では還元され得る硝酸イオン量は 0.8mol 以上であり、計算上では原料に含まれる全ての硝酸イオンを還元することができることが示された。

3. 6 不純物を含まない MgAl_2O_4 が得られる場合の共通点

3.1項～3.5項の結果から、 800°C 焼成後に MgAl_2O_4 のみが得られた場合の共通点として以下の事項が挙げられる。

- 前駆体の ESI-MS 測定において、グリコール酸を含む負イオンが検出された
- 前駆体の TG 測定において、水溶性有機物の沸点近傍の温度で試料の質量減少のピークが確認された
- 水溶性有機物が酸化される過程で、原料中に含まれる全ての硝酸イオンを還元することができる

グリコール酸はエチレングリコールがシュウ酸に酸化される過程の中間生成物であることからグリコール酸が残存することは、添加した水溶性有機物が全てシュウ酸まで酸化されておらず、還元剤としての機能が硝酸イオンに対して過剰であったことを示している。

また TG 測定にて水溶性有機物の沸点近傍の温度で

前駆体試料の質量が大きく減少することは過剰であった水溶性有機物が前駆体中に残存していたことを示している。これらの測定結果は Table 4 における計算結果ともよく一致する。以上より、原料中に含まれる硝酸イオン量に対し、還元能力が過剰となる量の水溶性有機物を添加した場合にのみ、不純物を含まない MgAl_2O_4 が得られることが確認された。すなわち、添加する水溶性有機物の種類および添加量を制御することで MgAl_2O_4 のみを得ることができると推定した。

3. 7 前駆体形成機構

これまでの結果から、 MgAl_2O_4 前駆体が形成される機構として次のように考察した。

硝酸マグネシウム六水和物および硝酸アルミニウム九水和物は水溶液中ではマグネシウムイオン、アルミニウムイオン、硝酸イオンとして存在する。水溶性有機物が存在しない場合には、前駆体調製時における水分の蒸発除去の過程において、溶液の濃縮に伴い硝酸マグネシウムおよび硝酸アルミニウムが再析出し、前駆体中にそれぞれの塩が偏析した状態で残存し易くなる。そのために焼成後には MgO が不純物として共存すると考えられる。

一方、水溶性有機物を添加した場合には、水溶性有機物が還元剤として作用する。水分の蒸発除去の過程で水溶液中の硝酸イオンが還元され NO_2 が生成する。硝酸イオン数が減少することから、硝酸マグネシウムおよび硝酸アルミニウムの再析出が抑制される。水溶性有機物の沸点は水のそれより高く、水溶性有機物が過剰に存在する場合にはその全量が還元剤として消費されず、一部が前駆体中に残存する。残存した水溶性有機物はマトリックスを形成すると考えられるが、このマトリックス中にマグネシウムイオンやアルミニウムイオンが均質に取り込まれるなどの効果が生じ、焼成後には MgAl_2O_4 のみが生成すると考えられる。なお水溶性有機物が硝酸イオン量に対して不足する場合には、硝酸イオンが残存し、またマグネシウムイオンやアルミニウムイオンを均質に取り込むマトリックス

を十分に形成できないことから、焼成後に不純物として MgO が残存する、と考えられる。なお Fig. 1 や Table 2 から、還元剤量のより少ない DEG0.6 酸化物や EG0 酸化物よりも EG11 酸化物に残存する MgO 量が多いことが示唆される。定量的な議論をすることは困難であるが、例えばエーテル結合を有する水溶性有機物では酸に対する反応性の高いエーテル分解反応¹⁵⁾により容易に還元反応が開始され、その後連鎖的に還元反応が進むことが推定される。すなわち、水溶性有機物種が異なる場合には、還元剤の量のみでの単純な比較ができず、そのため、残存する MgO 量が還元剤の量と完全には対応しないような場合も存在すると考えられる。

4. 結 言

混合硝酸塩を出発原料とした常圧ソルボサーマル法を用いて、不純物相を含まない MgAl_2O_4 粉末を得ることに成功した。それらの一部は格子定数が理論値に極めて近く、比表面積も大きな値であることが確認された。また上記合成において、原料硝酸塩の混合水溶液に添加する水溶性有機物の種類と濃度が、生成する酸化物に MgAl_2O_4 以外の不純物を生成させる条件を検討した。その結果、添加する水溶性有機物の還元能が原料中に含まれる硝酸イオン量に対して過剰な場合にのみ、不純物を含まない MgAl_2O_4 が得られることが明らかになった。常圧ソルボサーマル法における水溶性有機物の作用メカニズムを明らかにした結果は、著者らが知る限りでは初めてである。また、常圧ソルボサーマル法は、硝酸塩を原料とする均質な複合酸化物の合成のために広範囲な適用が期待される。

〔謝辞〕 本研究は弊社の分析・計測研究部の関係者の方々の協力を受けて遂行された。分析方法についての議論を始め ESI-MS 測定において須藤栄一殿、岡本一夫殿、梶谷修司殿に協力いただいた。ここに記して謝意を表します。

References

- 1) Yoo, J. S., A. A. Bhattacharyya and C. A. Radlowski : “De-SOx Catalyst - An XRD Study of Magnesium Aluminate Spinel and its Solid-Solutions”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1444-1448 (1991)
- 2) Xu, X. L., C. Y. Li and H. H. Shan : “Novel Modified Magnesium-Aluminate Spinel as Potential FCC Matrix Components”, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **27**, 1947-1955 (2011)
- 3) Bhaduri, S., S. B. Bhaduri and K. A. Prisbrey : “Auto ignition synthesis of nanocrystalline MgAl_2O_4 and related nanocomposites”, *J. Mater. Res.*, **14**, 3571-3580 (1999)
- 4) Barj, M., J. F. Bocquet, K. Chhor and C. Pommier : “Submicronic MgAl_2O_4 powder synthesis in supercritical ethanol”, *J. Mater. Sci.*, **27**, 2187-2192 (1992)
- 5) Bar-On, P., I. J. Lin, S. Nadiv and M. Melamud : “Formation of partially inverse Mg-Al spinel by grinding

- MgO with γ - Al_2O_3 ", *J. Therm. Anal.*, **42**, 207-217 (1994)
- 6) Pasquier, J. F., S. Komarneni and R. Roy : "Synthesis of MgAl_2O_4 spinel-seeding effects on formation temperature", *J. Mater. Sci.*, **26**, 3797-3802 (1991)
 - 7) Wang, C. T., L. S. Lin and S. J. Yang : "Preparation of MgAl_2O_4 spinel powders via freeze-drying of alkoxide precursors", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 2240-2243 (1992)
 - 8) Bai, J. H. and J. C. Liu : "Solution Combustion Synthesis and Sintering Behavior of Porous MgAl_2O_4 Powders", *Sci. Sinter*, **42**, 133-141 (2010)
 - 9) Prabhakaran, K., D. S. Patil, R. Dayal, N. M. Gokhale and S. C. Sharma : "Synthesis of nanocrystalline magnesium aluminate (MgAl_2O_4) spinel powder by the urea-formaldehyde polymer gel combustion route", *Mater. Res. Bull.*, **44**, 613-618 (2009)
 - 10) Naskar, M. K. and M. Chatterjee : "Magnesium Aluminate (MgAl_2O_4) Spinel Powders from Water-Based Sols", *J. Am. Ceram. Soc.*, **88**, 38-44 (2005)
 - 11) Zhang, H. J., X. L. Jia, Z. J. Liu and Z. Z. Li : "The Low Temperature Preparation of Nanocrystalline MgAl_2O_4 Spinel by Citrate Sol-Gel Process", *Mater. Lett.*, **58**, 1625-1628 (2004)
 - 12) Bickmore, C. R., K. F. Waldner, D. R. Treadwell and R. M. Laine : "Ultrafine Spinel Powders by Flame Spray Pyrolysis of a Magnesium Aluminum Double Alkoxide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**, 1419-1423 (1996)
 - 13) Suda, A., K. Yamamura, A. Morikawa, Y. Nagai, H. Sobukawa, Y. Ukyo and H. Shinjo : "Atmospheric pressure solvothermal synthesis of ceria-zirconia solid solutions and their large oxygen storage capacity", *J. Mater. Sci.*, **43**, 2258-2262 (2008)
 - 14) Tagawa, H. : "Thermal Decomposition of Nitrates", *Yokohamakokudai Kankyouken kiyou*, **14**, 41-57 (1987)
 - 15) Fukazawa, Y. and S. Usui : "Hajimete Manabu Daigaku no Yuuki Kagaku", Tokyo Kagaku Dojin, pp. 97-98 (1997)