論文・Paper

金属アルコキシドから得られる $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体の性質

平田好洋・南園広志・島田欣二

(鹿児島大学 工学部 応用化学科)

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ に相当する $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ と $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ の混合物と $\text{pH}=7.0\sim 11.9$ のアンモニア水から得られる $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体の性質を調べた。生成粉体の化学組成は反応条件によらず $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ に近くなった。 $\text{pH}=9.1$ 以下の水で生成する粉体は約 $0.1\ \mu\text{m}$ 以下の球状粒子からなる非晶質相であった。 $\text{pH}=10.0$ 以上の水では X 線的には Al の水酸化物が生成した。非晶質粉体は IR スペクトルの解析より、 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 4 面体と AlO_6 8 面体が不規則に酸素を介して結合した構造であると解釈された。生成粉体は示差熱分析で $980^\circ\sim 1005^\circ\text{C}$ に発熱を示し、Al-Si スピネル相へ変化した。 1100°C 、1 時間の加熱で生成するスピネル相の格子定数は $7.894\pm 0.003\ \text{\AA}$ で、粉体による差は小さかった。非晶質の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉体を 1200°C 以上に加熱するとムライト化が急速に進行し、高温においては θ -及び α -アルミナの生成も認められた。ムライトの α 軸長は加熱温度の上昇に伴い減少し、低温で生成するムライトほど Al_2O_3 に富む固溶体であることが示唆された。熱処理粉体の平均粒径は 1300°C までわずかに減少した後、 1400°C 以上では急激な粒成長により増大し 1600°C では約 $0.5\ \mu\text{m}$ となった。

(1984 年 6 月 11 日受付)

Property of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ Powders Prepared from Metal Alkoxide

Yoshihiro HIRATA, Hiroshi MINAMIZONO and Kinji SHIMADA

(Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University)
(21-40, Koorimoto 1-chome, Kagoshima-shi 890)

Mixtures of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ corresponding to $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ were hydrolyzed with ammoniated water of pH above 7.0 in the temperature range from 20° to 80°C . The chemical composition of the products was almost independent of pH or reaction temperature and close to $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Powders prepared with water of pH below 9.1 were amorphous and consisted of spherical particles smaller than about $0.1\ \mu\text{m}$. Hydrolysis with water of pH above 10.0 gave aluminum hydroxide such as boehmite gel or nordstrandite to X-ray diffraction. From IR spectroscopic analysis of amorphous $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders, the structure could be interpreted to be one where $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ -tetrahedron and AlO_6 -octahedron are bonded at random by sharing oxygen atom. All as-produced powders showed an exothermic peak at $980^\circ\text{-}1005^\circ\text{C}$ on DTA associated with crystallization to Al-Si spinel phase. Lattice constant of Al-Si spinel phase produced by heating at 1100°C for 1 h was $7.894\pm 0.003\ \text{\AA}$, and no significant difference in preparation conditions of powders was recognized. Above 1200°C mullitization of Al-Si spinel proceeded rapidly with formation of θ - and α -alumina. Lattice constant a_0 of mullite decreased with increasing temperature. This result suggests that alumina content is higher in mullite produced at lower temperature and that elevation in heating temperature releases alumina component as θ - and α -type from mullite solid solution. The average particle size of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders decreased slightly from 0.08 to $0.05\ \mu\text{m}$ up to 1300°C but increased remarkably to $0.5\ \mu\text{m}$ at 1600°C owing to rapid grain growth.

[Received June 11, 1984]

Key-words: Metal alkoxide, Hydrolysis, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders, Al-Si spinel, Mullite, Particle size

1. 緒言

ち密なセラミックスの性能の向上化,あるいは目的と
する構成相の焼結体が含有している種々の物性を明らか

にするには,高純度で相及び化学組成が均一で,かつ焼
結性の高い微粉体を準備することから取り組まねばなら
ない。原料粉体から成形そして焼成まで厳密に制御され

た条件下で作製された多結晶体では、透光性を示すものも少なくなく^{1),2)}、そのことで得られるセラミックスの付加価値は更に高められる。

SiO₂-Al₂O₃系は最も基本的で重要な酸化物系の一つで、この系のセラミックスについては古くから多くの研究がなされているが、最近金属アルコキシドを原料とするSiO₂-Al₂O₃系微粉体あるいはゲルから透光性を有する焼結体が得られることが、MahとMazdiyasi³⁾、ProchazkaとKlug⁴⁾、Yoldas⁵⁾、尾崎ら⁶⁾によって報告された。金属アルコキシドからの酸化物粉体の合成については1960年代から研究報告があり⁷⁾、1982年にはMazdiyasi⁸⁾が総説を出しているが、これまで合成された粉体にはZrO₂、HfO₂、Er₂O₃、BaTiO₃、SiO₂-Al₂O₃、Y₂O₃-ZrO₂などがある。SiO₂-Al₂O₃系の粉体については宗宮ら⁹⁾も水熱合成を行い、その性質を調べている。これらの金属アルコキシドの加水分解法で得られる粉体は純度が高く、粒度分布の狭い微粒子であるという特徴を有している。本研究では、窯業材料として重要なSiO₂-Al₂O₃系焼結体の低温製造という観点から金属アルコキシドの加水分解法に注目し、Siテトラエトキシド、Alイソプロポキシド混合物の加水分解条件と得られる粉体の化学組成、構造、形状、加熱性状等の関係を明らかにすることを目的とした。

2. 実験法

2.1 混合アルコキシドの加水分解

3 Al₂O₃・2 SiO₂の組成に相当する0.9 gのSiテトラエトキシドと2.5 gのAlイソプロポキシドを精ひょうし^{*1)}(いずれも和光純薬工業製)、200 ml三角フラスコ中、マグネチックスターラーで激しくかくはんしながらpH=7.0~11.9のアンモニア水100 mlを滴下ロートより約8 ml/minの速度で加えた。溶液は20°~80°Cで4時間還流、反応させた。一部の実験では、混合した金属アルコキシドにイソプロピルアルコール0~60 mlを加えてから加水分解を行った。反応生成物は三角フラスコの内容物を3700 rpmで1時間遠心分離してから取り出し、空气中、80°Cで24時間乾燥させた。得られた粉体はアルミナボートに入れ、8°C/minで900°~1600°Cの各温度まで昇温しそれらの温度で1~8時間加熱した。生成粉体及び熱処理粉体について化学組成、生成相、格子定数、粒子形状等を調べた。

2.2 生成物の分析

生成粉体の化学組成は粉体をNa₂CO₃とK₂CO₃の重量比1:1の混合物で加熱処理した後塩酸で溶解し、

*1) 両アルコキシドはあらかじめ白金のつぼ中、アンモニア水-イソプロパノール混合溶媒でそれぞれ加水分解した後、つぼをゆっくりと加熱し、1300°~1400°Cで1~2時間保持して内容物をクリスタライトとα-アルミナに変えて純度を調べた。

SiO₂量を重量法で、Al₂O₃量をXO指示薬を用いたキレート滴定法で定量して求めた。生成粉体と熱処理粉体の生成相の同定と格子定数の測定はX線回折法(理学電機工業製、Cat. No.2013型、CuKα線)で行い、生成相の分析には赤外吸収スペクトル法(日本分光工業製、A-3型、KBr法)も併用した。格子定数測定の内部標準物質には純度99.99%のケイ素を用い、Al-Siスピネル相の格子定数は(440)の回折線、またムライトの格子定数は(401)、(041)、(002)の回折線から求めた。生成粉体の1100°Cまでの加熱挙動は熱天びん(島津製作所製、TGA-30型、昇温速度16°C/min)と示差熱分析計(島津製作所製、DT-2A型、昇温速度8°C/min)で調べた。粉体の粒子形状と大きさは加速電圧200 kVの透過型電子顕微鏡(日立製作所製、H-700 H型)で調べ、電子線回折による検討も行った。

3. 結果及び考察

3.1 AlイソプロポキシドとSiテトラエトキシドの加水分解生成物

Alイソプロポキシド2.5 gにpH=9.1のアンモニア水100 mlを一挙に加え20°Cで加水分解した場合には、X線的には6分で非晶質相となり、20分以降では生成相に変化はなくペーマイトゲルであった。また6分後の生成物のIRスペクトルには原料アルコキシドの官能基に基づく吸収帯は認められず、20分以降の生成物のIRスペクトルにはペーマイトゲルのAlに結合したOH基の変角振動を示す1065 cm⁻¹の吸収帯¹⁰⁾が明りょうに現れた。これらの結果はAlイソプロポキシドが短時間で加水分解することを示している。

図1にAlイソプロポキシドを20°Cで4時間加水分解したときの生成物の含水量^{*2)}と収率をAl₂O₃基準で

Fig.1. Yield based on the amount of Al₂O₃ and molar ratio of H₂O to Al₂O₃ of the hydrolysis products obtained from Al(OC₃H₇)₃ and ammoniated water of various pH. Hydrolysis: 20°C, 4h; Bo: Boehmite gel; Ba: Bayerite

*2) 生成物を80°Cで24時間乾燥した後、熱天びんで110°Cまで加熱したときの重量減少率が脱水によるものとして計算した。

示す。pH=7.0~10.0の水ではペーマイトゲルが、pH=11.0ではペーマイトゲルとバイアライトが、そしてpH=11.9ではバイアライトが生成し、含水量はpHの上昇とともに高くなった。ペーマイトゲルは Al_2O_3 1モル当たり、1.4~2.0モルの構造水¹¹⁾を、一方バイアライトは3.0モルの結晶水を保持している。したがって、pH=7.0と11.9の水で生成する粉体はそれぞれ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 組成のペーマイトゲルとバイアライトに近い水分を含んでいるといえる。しかしpH=9.1, 10.0での生成相はペーマイトゲルであるが、含水量は文献値よりかなり多い。このことは生成粉体の乾燥の不十分というより、むしろ含水量には図1のような傾向があることより、得られた粉体は非晶質のアルミナ・3水和物を含んでいると考えられる。生成粉体を $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 組成のペーマイトゲルと非晶質のアルミナ・3水和物、あるいはバイアライトの混合物と仮定すると、ペーマイトゲルの重量割合はpH=7.0では83%、pH=10.0では52%そしてpH=11.9では10%程度である。

Al_2O_3 基準での粉体収率はpH=10.0以下の水では96%以上で、pH=11.0, 11.9では約88%であった。このpHによる収率の低下は、生成した水酸化物がpHの高い反応液に再溶解¹²⁾することを意味している。一方、Siテトラエトキシド単味の加水分解実験も20°Cで4時間行ったが、pH=11.0以下のアンモニア水とは混和せず粉体は得られなかった。pH=11.9での条件では少量の非晶質のシリカ粉体が得られ、粒子は球状で大きさは約0.08 μm であった。

3.2 混合アルコキシドの加水分解生成物

(1) pHの影響

$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の組成に相当するSiテトラエトキシドとAlイソプロポキシドの混合物を20°Cで4時間加水分解して得られた粉体の化学組成、生成相及び生成粉体を約1100°Cまで加熱したときの重量減少率を表1に示す。Siテトラエトキシド単味ではアンモニア水とは

とんど反応しないが、Alイソプロポキシドと混合すると表1の割合に SiO_2 を含んだ粉体が生成した。すなわち両アルコキシドの加水分解反応には密接な関連性がある。表1より生成粉体の化学組成に及ぼすpHの影響は小さいが、いずれの粉体も組成は原料アルコキシドの混合比より Al_2O_3 に富み、3・2ムライトより2・1ムライトの組成に近いことが分る。生成相は表1に示したとおり

Fig. 2. Relation between amount of iso-propyl alcohol added to the mixed alkoxides (3.4g) corresponding to $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ and composition of the hydrolysis products.

pH of water used : 8.2 ; Hydrolysis : 20°C, 4h ; A : Amorphous ; Bo : Boehmite gel

Fig. 3. Electron micrographs of amorphous SiO_2 - Al_2O_3 powders containing 76.3 wt% Al_2O_3 . Sample-(A) : No.1 ; (B) : No.2 (See Table 1 for samples)

Table 1. Property of the hydrolysis product obtained from the mixture of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ corresponding to $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Sample	Reaction condition ¹⁾		Property of product		
	pH of water	Temperature (°C)	Ig. loss (wt%)	$\frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$ (wt%) ²⁾	Phase ³⁾
No.1	7.0	20	37.5	76.3	A
No.2	8.2	20	37.0	76.3	A
No.3	8.2	40	34.9	76.6	A
No.4	8.2	80	30.9	75.1	A
No.5	9.1	20	35.0	75.8	A
No.6	10.0	20	31.0	76.6	Bo
No.7	11.0	20	30.5	75.7	Bo
No.8	11.9	20	30.7	75.0	N:Ba, Bo

1) Reaction time: 4h

2) Al_2O_3 content- $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$: 71.8wt%, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$: 77.2wt%

3) A:Amorphous, Bo:Boehmite gel, N:Nordstrandite, Ba:Bayerite

であり、Al イソプロポキシド単味の場合と大きく異なっている。生成粉体の重量減少率は pH の上昇とともに減少し、Al の水酸化物が生成し始める pH=10.0 以上ではほとんど一定となった。

(2) 反応温度とイソプロピルアルコールの添加効果
反応温度が生成粉体の化学組成に及ぼす影響を pH=

8.2 の水で調べ、結果を表 1 に示した。反応温度が化学組成に及ぼす効果は小さく、いずれの粉体も非晶質相であった。図 2 は混合アルコキシドにイソプロピルアルコールを添加し、pH=8.2 の水による加水分解で生成した粉体の化学組成である。イソプロピルアルコールの添加量が増すと生成物中の Al_2O_3 量は増加した。そして

Fig. 4. Electron diffraction patterns of particles formed by hydrolysis of the mixed alkoxides corresponding to $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ with water of pH 11.9. (Scale=0.1 μm).

Al_2O_3 量の増加に伴い生成相は非晶質相からベーマイトゲルへ変化した。この結果より、イソプロピルアルコールには Al イソプロポキシドの選択的な加水分解を促進する働きがあると推察される。同様なアルコールの効果を Yoldas¹³⁾ は Al ブトキシドをアルコール-水系溶媒中で加水分解、熟成して得られた粉体において認めている。

3.3 加水分解生成物の形状

図 3 に表 1 の pH=7.0 と 8.2 の水で得られた非晶質粉体の電子顕微鏡写真を示す。生成粉体は球状の微粒子からなる。pH=7.0 の粉体 (A) で測定した粒度分布は $0.044 \sim 0.13 \mu\text{m}$ で狭く、平均粒径は $0.083 \mu\text{m}$ であった。これらの粒子は電子線回折の結果からも非晶質であることが確認された。図 4 に pH=11.9 の水での生成粉体の電子顕微鏡写真と電子線回折図形を示す。この粉体は図 3 と類似した非晶質粒子 (a) と単結晶の回折斑点を与える板状粒子 (b, c) 及び単分散した真球に近い非晶質粒子 (d) の 3 種からなる。X 線的には主生成相はノードストランドダイトであるが SiO_2 も 25.0% 含まれていることより、(a) の粒子は Al_2O_3 と SiO_2 を含む粒子で、(b), (c) は多分ノードストランドダイトあるいはパイライトで、そして (d) はシリカ球であろう。Si テトラエトキシド-アルコール-アンモニア水系では (d) と同様なシリカ球が簡単に生成する¹⁴⁾。他の pH の水で生成する粉体の形状も調べたが、いずれの粉体にも図 3 と類似した非晶質粒子が観察された。

3.4 SiO_2 - Al_2O_3 非晶質相の構造

(1) IR スペクトル

図 5 に混合アルコキシドから pH=8.2 の水で生成した非晶質粉体とこの粉体を 1050°C まで加熱したとき生成する Al-Si スピネル相の IR スペクトルを示す。同図には比較のため Al イソプロポキシドのみを pH=8.2 の水で加水分解して得られたベーマイトゲルとこれを 1000°C まで加熱して生成した θ -, δ -アルミナ、及び Si テトラエトキシドと pH=11.9 の水から得られたシリカ粉体の IR スペクトルも示した。更に非晶質粉体の吸収帯の帰属を試みるために、同図の下には α -アルミナ¹⁵⁾ 並びに Tarte¹⁶⁾ が提出した Al-O 結合に基づく赤外吸収域と Mackenzie¹⁷⁾ が簡素化した構造モデルで計算したムライトの吸収帯も示した。Mackenzie の計算によるムライトの吸収帯と実測波数は良く一致している。

非晶質粉体と Al-Si スピネル相のスペクトルは良く似ているが、Al-Si スピネル相に比べ非晶質粉体では $800 \sim 950 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が小さい。一方、Al-Si スピネル相と θ -, δ -アルミナは $500 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$ 域に幅広い吸収帯を有していることでは共通している。また非晶質粉体のスペクトルには、ベーマイトゲルの Al-OH 基に基づく 1072 cm^{-1} の鋭いピークと 490 cm^{-1} , 365 cm^{-1} の特性吸収帯及びシリカの 960 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-OH}}$), 800 cm^{-1} ($\nu_{\text{Si-O-Si}}$),

Fig. 5. Comparison of IR spectra of amorphous SiO_2 - Al_2O_3 powders containing 76.3 wt% Al_2O_3 and related phases. (A) : Amorphous SiO_2 - Al_2O_3 powders ; (B) : Al-Si Spinel phase produced from (A) by heating to 1050°C ; (C) : Boehmite gel ; (D) : θ -, δ -Alumina produced from (C) by heating to 1000°C ; (E) : Amorphous SiO_2 powders ; (F) : Absorption peaks connected with octahedral Al-O bond (Δ) for α - Al_2O_3 ¹⁵⁾ ; (G) : Absorption band connected with tetrahedral and octahedral Al-O bond¹⁶⁾ ; (H) : Calculated wave number for ideal mullite containing tetrahedral Si-O ($\bullet$), tetrahedral Al-O ($\blacktriangle$), and octahedral Al-O ($\triangle$) bond¹⁷⁾.

475 cm^{-1} ($\delta_{\text{Si-O}}$) の特性吸収帯は認められない。なおベーマイトゲルの 745 cm^{-1} の吸収帯は Al に結合した OH 基によるもので¹⁰⁾, 625 cm^{-1} , 490 cm^{-1} , 365 cm^{-1} の吸収帯は α -アルミナの吸収帯とほぼ一致することより 6 配位の Al の Al-O 結合に基づくものと推定される。これらの結果は非晶質粉体は SiO_2 と Al 水酸化物の単なる混合物ではないことを示しており、次に述べる考察から粒子中では Al と Si は O を介して原子レベルで不規則に結合していると解釈される。

(2) IR スペクトルの帰属

まず、シリカの 4 配位 Si の Si-O 伸縮振動を示す 1100 cm^{-1} の吸収帯に相当するピークが、非晶質粉体及

び Al-Si スピネル相では 1020 cm^{-1} と 1050 cm^{-1} の低波数側にシフトしているが、これは Si-O-Si 結合中に Si-O-Al 結合が導入されたことを示している¹⁸⁾。そして非晶質粉体の $550\sim 800\text{ cm}^{-1}$ の吸収には、Tarte のデータ及び α -アルミナ、ムライトの吸収帯から判断して主に 6 配位 Al の Al-O 結合の寄与が大きいと推察される。更に非晶質粉体から Al-Si スピネル相になったとき $800\sim 950\text{ cm}^{-1}$ に新たに出現する吸収帯は、6 配位 Al の一部が 4 配位構造の Al へ変化したために生じた Al-O 結合によるものと考えられる。言い換えるとこの Al の配位数の変化によって 4 配位と 6 配位の両方の Al を有するスピネル構造の安定化がはかられたと考えられる。なぜならば、 α -アルミナの 6 配位 Al による Al-O 結合に関連した吸収帯は 800 cm^{-1} 以上には認められず、この領域の吸収帯は Tarte のデータでは 4 配位 Al の Al-O 結合によるものであり、事実 Al の半数が 4 配位位置に、残り半数が 6 配位位置にある θ -アルミナ¹⁹⁾と δ -アルミナの混合物 (θ -、 δ -アルミナ)では $500\sim 900\text{ cm}^{-1}$ に幅広い吸収帯が認められるからである。

以上のことより、混合アルコキシドから得られた非晶質粉体では、Al の多くは 6 配位構造をとっているが一部の Al は 4 配位位置にあり、形成される $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 四面体と AlO_6 八面体は互いに酸素を介して不規則に結合していると解釈される。また pH の高いアンモニア水で合成した粉体では Al の水酸化物が生成し、Al と Si の混合の均一性は低下する。

Fig. 6. TGA, DTA curves (A) and exothermic peak temperatures on DTA (B) for the hydrolysis products obtained from the mixed alkoxides corresponding to $3\text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{ SiO}_2$ and water of various pH at 20°C .

3.5 加水分解生成物の熱処理

(1) 1100°C までの加熱生成物

図6に混合アルコキシドからの加水分解生成物の TG と DTA カーブを例示する。pH=7.0~10.0 の水での生成粉体の加熱挙動はほとんど同じで、温度の上昇とともにゆるやかな脱水が 600°C 付近まで続き、DTA では約 200°C を中心に吸熱ピークが現れた。約 1000°C の DTA の発熱ピークは X 線回折の結果より非晶質相が Al-Si スピネル相へ結晶化することに対応している。また pH=11.9 の粉体では約 300°C に鋭い吸熱ピークが認められるが、これはノードストランドライトの熱分解によるものと考えられる。図6には Al-Si スピネル相の生成に伴う DTA の発熱ピーク温度と加水分解に用いた水の pH の関係も示した。pH が低くなるにつれてスピネル相の生成温度も低くなるが、これは低い pH の水で得られた粉体ほど Al と Si の混合の均一性が高いことを反映していると推察される。

図7に加水分解生成物の 1100°C の熱処理で生成した Al-Si スピネル相の格子定数を示す。1時間の加熱では、pH=8.2 (No.2), 10.0 (No.6), 11.0 (No.7) の粉体のスピネル相は測定誤差内でほとんど一致した格子定数を示した。Al-Si スピネル相の格子定数は γ -アルミナのそれより小さいことが報告されている^{20), 21)}、測定値を Al_2O_3 量に対してプロットすると Brindley ら²⁰⁾が測定した γ -アルミナと Al-Si スピネルの格子定数を結ぶ線上にほぼ位置していることが分った (図7, (A))。

Fig. 7. Lattice constants of Al-Si spinel phase produced by heat treatment of alkoxide-derived $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders at 1100°C . Sample- $\circ$: No.2, $\square$: No.6, $\triangle$: No.7, $\bullet$: after Reference 20) Heating-(A): 1h

Fig. 8. X-ray diffraction patterns of the phases produced in the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders heat-treated for 1h.

Sample : No. 2

M : Mullite, α : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, θ : $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, S : Al-Si spinel

しかし、 $\text{pH}=8.2$ (No. 2) の粉体を 1100°C で更に長く加熱すると、図 7 (B) に示すようにスピネル相の格子定数は 2 時間以上で時間に対し直線的に減少する傾向を示した。カオリンから生成する Al-Si スピネル相には

Fig. 9. Dependence of X-ray diffraction intensity of the phases produced from alkoxide-derived $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders on heating temperature.

Sample : No. 2, Heating : 1h

$2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$ と $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の二つの組成が提案されているが^{22)~24)}、No. 2 の粉体の組成は $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ の組成より Al_2O_3 量が多い (76.3 wt% Al_2O_3) ことより、図 7 (B) の結果は加熱初期に生成する Al-Si スピネル相から時間とともに Al_2O_3 が γ -アルミナとしてはき出されることを示しているのではないかと考えられる。しかし、更に長く加熱した場合に格子定数がある一定値となるのか、またそのときのスピネル相の組成はどうか、などの問題が残されており、(B) 図の解釈については今後更に検討する必要がある。

(2) 1100°C 以上の熱処理生成物

図 8、図 9 は $\text{pH}=8.2$ の水で合成した非晶質粉体を 1600°C まで加熱した場合の生成相の変化である。加熱時間は各温度でそれぞれ 1 時間である。約 1000°C で生成した Al-Si スピネル相は 1300°C で消滅し、変わって 1200°C 付近から急激にムライトの生成量が増加する。 1300°C 以上では θ -及び α -アルミナも生成した。

図 10 は生成したムライトの格子定数である。ムライトは斜方晶系に属するが、 $1300^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ で生成するムライトの b_0 と c_0 はほとんど一定で、 a_0 は加熱温度の上昇に伴い次第に減少する。Aramaki と Roy²⁵⁾ の状態図によればムライトには

1850°C 以下において $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ と $1.7\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ の組成間に安定な固溶体が存在し、準安定な状態では 2

Fig. 10. Variation in the lattice constants of mullite produced in the powders containing 76.3 wt% Al_2O_3 with heating temperatures. Heating : 1h

Fig. 11. Electron micrographs of the heat-treated $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders.
Sample : No. 2, Heating : 1h

Fig. 12. Relation between heating temperature and average particle size of the $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ powders.
Sample : No. 2, Heating : 1h

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ の組成まで固溶領域は広がる。ムライト固溶体の Al_2O_3 量が増加すると b_0 は減少し a_0 と c_0 は増加するが、 b_0 と c_0 の変化の程度は小さく a_0 が最も大きく変化する²⁶⁾。したがって図 10 の a_0 の変化は低温で生成するムライトの方が Al_2O_3 量の多い固溶体であることを示しており、更に温度の上昇に伴う余分の Al_2O_3 が固溶体から逐次、分離生成してくることを示唆している。事実、図 9 における θ -と α -アルミナの回折強度の和は加熱温度の上昇とともに高くなることが認められた。

図 11, 図 12 に pH=8.2 の水での加水分解生成物の熱処理による形状と粒径変化を示す。1300°C 加熱物の形状は加水分解時の粒子と大差ないが、1400°C 以上では粒子間に合体が認められる。平均粒径は 1300°C までわずかに減少するが、これは粒子の脱水による収縮が主

な原因と考えられる。そして、1400°C 以上では粒成長により急激に粒径は増加する。

4. 総 括

3・2 ムライトの組成に相当する Si テトラエトキシドと Al イソプロポキシドの混合物を pH=7.0~11.9 のアンモニア水で加水分解し、生成する粉体の性質を調べた。得られた結果は次のとおりである。

(1) Si テトラエトキシドはアンモニア水と混和しないが、Al イソプロポキシドと混合するとその加水分解反応は促進された。生成粉体の化学組成に及ぼす水の pH 及び反応温度の影響は小さく、粉体の化学組成は $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ に近かった。また、混合したアルコキシドへのイソプロピルアルコールの添加は生成粉体の Al_2O_3 量を増加させることが分った。

(2) pH=9.1 以下の水で生成する粉体は非晶質相で、pH=10.0 以上の水では Al の水酸化物が生成した。非晶質粉体はその IR スペクトルの解析より、 $\text{Si}(\text{Al})\text{O}_4$ 4 面体と AlO_6 8 面体が不規則に酸素を介して結合した構造であると解釈された。この SiO_2 と Al_2O_3 を含む非晶質粉体は約 0.1 μm 以下の球状粒子からなり、pH の高い水との反応で生成する粉体にはこれらの粒子に加え、Al の水酸化物と SiO_2 とそれぞれ推定される結晶性の板状粒子と単分散した真球に近い非晶質粒子も認められた。

(3) 生成粉体は 980~1005°C で Al-Si スピネル相へ変化する。この変化は pH の低い水で合成した粉体は低温で起こる。1100°C, 1 時間の加熱で生成する Al-Si スピネル相の格子定数は粉体の合成条件によらずほとんど一定で ($7.894 \pm 0.003 \text{ \AA}$)、2 時間以上では時間に対し直線的に減少した。

(4) 生成粉体を1200°C以上に加熱するとムライトの生成量が急増し、1300°C以上では θ -及び α -アルミナの生成も認められた。生成するムライトの α 軸長は加熱温度の上昇に伴い減少し、低温で生成するムライトほど Al_2O_3 量の多い固溶体であることが分った。熱処理粉体の平均粒径は1300°Cまでわずかに減少した後、1400°C以上では急激な粒成長により増大する。

付 記 本研究の一部は昭和58年1月第21回窯業基礎討論会及び昭和58年8月日本化学会第48秋季年会で発表した。また本研究には昭和57年度文部省科学研究費(No. 57216021)の援助があった。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) 佐野資郎, セラミックス, **16**, 462-67 (1981).
- 2) 佃 康夫, 窯業協会第11回高温材料技術講習会テキスト(1980) p.175-202.
- 3) T. Mah and K.S. Mazdhyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 699-703 (1983).
- 4) S. Prochazka and F.J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874-80 (1983).
- 5) B.E. Yoldas, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 479-83 (1980).
- 6) 尾崎義治, 秀島正明, 児島洋子, 篠田政昭, 窯業協会昭和55年年会講演要旨集(1980) p.124.
- 7) 例えば, K.S. Mazdhyasni, C.T. Lynch and J.S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, **48**, 372-75 (1965); *ibid.*, **50**, 532-37 (1967).
- 8) K.S. Mazdhyasni, *Ceram. Int.*, **18**, 42-56 (1982).
- 9) 宗宮重行, 吉村昌弘, 鈴木松郎, 平石俊一, 窯業協会昭和57年年会講演要旨集(1982) p.76; 粉体粉末冶金協会昭和57年度秋季大会講演要旨集(1982) p.126-27; 窯業協会昭和58年年会講演要旨集(1983) p.159-60.
- 10) Ya.I. Ryskin, "The Infrared Spectra of Minerals", Ed., V.C. Farmer, Mineralogical Society Monograph **4** (1974) p.146-51.
- 11) 舟木好右衛門, 清水義勝, 電化, **28**, 302-12 (1960).
- 12) 水谷惟恭, セラミックス, **16**, 774-80 (1981).
- 13) B.E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803-09 (1973).
- 14) 下平高次郎, 戸室 昇, 粉体および粉末冶金, **23**, 137-42 (1976).
- 15) V.C. Farmer, 文献9) の p.188-90.
- 16) P. Tarte, *Spectrochim. Acta, Part A*, **23**, 2127-43 (1967).
- 17) K.J. Mackenzie, *J. Am. Ceram. Soc.*, **55**, 68-71 (1972).
- 18) H.H.W. Moenke, 文献9) の p.365-70.
- 19) 山口悟郎, 化学と工業, **17**, 1326-45 (1964).
- 20) G.W. Brindley and M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 311-24 (1959).
- 21) 山田久夫, 木村脩七, 窯協, **70**, 87-93 (1962).
- 22) R.F. Davis and J.A. Pask, "High Temperature Oxide, Part IV", Ed., A.M. Alper, Academic Press (1971) p.37-75.
- 23) A.K. Chakraborty and D.K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, 170-73 (1978).
- 24) A.K. Chakraborty, *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 120-24 (1979).
- 25) S. Aramaki and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 229-42 (1962).
- 26) W.E. Cameron, *Am. Mineral.*, **62**, 745-55 (1977).