アルミニウムイソプロポキシド凍結乾燥粒子とその熱分解挙動

服部 豪夫・立本 英機・平谷 晃*

(千葉大学 工学部 合成化学科
*現在: 日本鋼管(株) 技術開発本部 中央研究所)

Cryochemically Prepared Al-i-Propoxide and Its Thermal Decomposition

Takeo HATTORI, Hideki TATSUMOTO and Akira HIRAYA*

(Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering, University of Chiba
1-33, Yayoi, Chiba-shi 260
*Now with Technical Research Center, Nippon Kokan K. K.)

Aluminum-i-propoxide, $Al(Oi-C_3H_7)_3$, was dissolved in benzene and its solution was freeze-dried. Scanning electron microscopy of resultant powder revealed a unique microstructure compared with that of salt derived from an Al sulfate aqueous solution; its microstructure was thought to be apparently honeycomb type. It was then suggested that this structure, with its large surface area, is effective in releasing gas during thermal decomposition, and that the powder could therefore decompose at lower temperature. Thermal analysis also showed that the transformation temperature of γ - to α -alumina was about 50°C lower in this powder than that in alumina derived from sulfate. Finally, the alumina powder obtained by freeze-drying of Al-i-propoxide is expected to be sinterable.

[Received February 3, 1986]

Key-words: Freeze-drying, Thermal decomposition, Al-i-propoxide, Alkoxide

1. はじめに

酸化物セラミックス微粉末を調製する方法にはいろいろある。その一つに出発原料に金属アルコキシドを用い、それを加水分解して金属水酸化物を得、さらに熱分解して酸化物を得る方法がある。この方法で ZrO_2 ¹⁾, $HfTiO_4$ ²⁾, HfO_2 ³⁾, $PLZT$ ⁴⁾, $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ^{5)~7)}, MgO ^{8),9)}, $LiTaO_3$ ¹⁰⁾, $BaO \cdot Fe_2O_3$ ¹¹⁾などが得られている。また別の方法として凍結乾燥法がある。これは金属塩の溶液を偏析が生じないように急速に低温凍結し、その後、固化溶媒を昇華法により取り除き、あとに乾燥塩を残し、続いて熱分解により酸化物を得る方法である。この方法で、 Al_2O_3 ^{12),13)}, MgO ¹²⁾, $MgAl_2O_4$ ^{12),14),15)}, Fe_2O_3 ^{13),16)}, などが得られている。これらはいずれも易焼結性微粉末を得る方法としてよく用いられているが、この両者を組み合わせた例は、著者らの知る限り、見当たらない。

そこで著者らは、アルミナの焼結に関し、アルミニウムイソプロポキシドを出発原料に用い、これを凍結乾燥処理した場合、どのような粉末が得られるかを検討した。

2. 実験方法

2.1 アルコキシドベンゼン溶液の調製

出発原料として、市販のアルミニウムイソプロポキシド*1, $Al(Oi-C_3H_7)_3$, と試薬特級のベンゼン*2を用いた。入手後、直ちに高純度窒素ガス雰囲気下のグローブボックス

中に保存しておいたアルミニウムイソプロポキシドを10~20 g 上皿天秤で秤量し、ベンゼンとともに四つ口フラスコに入れ、密閉してから、グローブボックスの外に出し、できる限り空気に触れないように注意しながら、流通窒素ガス雰囲気の下、還流溶解させた。

2.2 凍結乾燥

完全に溶解したアルコキシドベンゼン溶液を、窒素ガス圧を利用し、ガラスノズルから、かくはんした液体窒素中に噴出させ、瞬間的に凍結させた。これを既報^{14),15)}の装置、操作で昇華乾燥させた。すなわち、凍結粒子をあらかじめ冷却しておいたナス型フラスコに移しとり、すばやく真空系に接続し排気した。これを当初 -20°C 以下に設定した低温溶媒槽に浸し、徐々にこの温度を上げるにより昇華を促進させる方法をとった。具体的には水銀拡散ポンプを使用して排気し、系内の真空度が $1.3\text{ Pa}(1 \times 10^{-2}\text{ Torr})$ に到達したら、溶媒槽の設定温度を $2^\circ\sim 3^\circ\text{C}$ ずつ昇温させる方法を繰り返し、室温まで昇温させた。そして真空度が $1.3\sim 6.5 \times 10^{-2}\text{ Pa}(1\sim 5 \times 10^{-4}\text{ Torr})$ に到達した時点を昇華完了とみなし、試料をとりだした。

2.3 熱分析

得られた凍結乾燥粒子の熱分解過程をTG-DTA測定により検討した。使用した装置はプログラム式温度コントローラー付き高温型マイクロTG-DTA装置*3である。昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 静的空気雰囲気下で測定した。ま

*1 CMA-100, コルコート(株)

*2 関東化学(株)

*3 理学電機(株)

た DTA 曲線にピークがあらわれたとき、そのピークの意味を知るため、それぞれのピーク前後の温度で 2 時間、この装置内で保持し、生成物を X 線回折法により検討した。

2.4 X 線回折

D-6 C 型 X 線回折装置^{*4}を用い、Cu ターゲット、Ni フィルターによる $K\alpha$ 線で測定した。測定条件は、加速電圧 25 kV、管電流 10 mA、走査速度 $2^\circ/\text{min}$ 、待数 1 秒、スリット系は $1^\circ-0.3\text{ mm}-1^\circ$ とした。

3. 結果と考察

実験に供したアルミニウムイソプロポキシドのベンゼンに対する溶解度は、 25°C で約 39%、 50°C で約 49% である^{*5}。しかし、濃度 10% 以上の場合、還流を 1 週間以上続けた場合にも、室温に冷却すると、溶液の下層部が不透明になり、沈澱が生じてきた。これに対し、濃

度 10% 以下の溶液では、3~5 日位の還流により、室温に冷却しても透明で均質な溶液が得られた。そこで本実験では主としてアルコキシド濃度 7~10% のベンゼン溶液を凍結させた。凍結乾燥粒子の外形はほぼ球状として得られるが、その大きさは凍結時に溶液を噴出させるノズル径によってある程度制御することができる。本実験で使用したガラス製ノズル径は、約 0.3 mm であり、得られた凍結乾燥粒子の平均粒径は約 1 mm であった。

図 1 に、この溶液から作った凍結乾燥粒子の破断面の走査型電子顕微鏡写真を示す。また図 2 は比較検討のため、硫酸アルミニウムの 10% 水溶液を、イソプロポキシドの場合と同様の条件で凍結乾燥させて得た粒子の破断面写真である。これらの写真から、その内部は溶媒の昇華したあとが空洞になっていることがよくわかり、さらに図 1(A) 及び図 2(A) から、凍結乾燥法で得た粒子ではその組織は、中心部から外側に向かって放射状を

Fig. 1. SEM photographs of fracture surface of freeze-dried Al-i-propoxide. Bar=50, 20, and 50 μm in (A), (B) and (C), respectively.

*4 理学電機 (株)

*5 コルコート (株), CMA-100 添付資料

Fig. 2. SEM photographs of fracture surface of freeze-dried Al sulfate.

Bar=100 and 50 μm in (A) and (B), respectively.

なしている様子が観察される。さらに硫酸塩から作ったものは米粒状の粒子が稲穂状を呈している (図 2(B)) のに対し、インプロボキシドベンゼン溶液から得た凍結乾燥粒子では、その微構造は一見、蛇の抜け殻状を呈していた (図 1(B))。図 1(C) ではまさに蜂の巣状の微構造が観察される。しかもその「壁」の厚みは非常に薄い。図 1(B) で蛇の抜け殻状にみえたのは、この蜂の巣が割れた面である。

このように考えると、アルコキシド凍結乾燥粒子は硫酸アルミニウム凍結乾燥粒子に比較し、バルク部が少なく、表面積が広い構造をとっているため分解されやすく、しかも、分解ガスが発散されやすいなどの理由で、より低い温度で分解が終わり、したがってその生成物はより活性であろうことが予想される。

図 3 はアルミニウムインプロボキシドの熱分解結果である。昇温後すぐに、重量を減少しながら溶解し (融点;

Fig. 3. TG-DTA curves of freeze-dried Al-i-propoxide.

118°C¹⁷⁾), その後の重量変化は観察されない。270°C 付近の発熱ピークは溶液から固体が析出する際に生じたものである。この固体は非晶質であるが、重量変化率から判断して、すでにアルミナと判定される。

発熱ピーク前後における焼成物の X 線回折結果から、870°C 付近および 1130°C 付近のピークはそれぞれ無定形アルミナから γ -アルミナへの、および γ -から α -アルミナへの転移によるピークである。この $\gamma \rightarrow \alpha$ の転移温度は、硫酸アルミニウム凍結乾燥粒子の対応温度 1180°C (熱分析図省略) にくらべ約 50°C も低い。

このことはアルコキシド凍結乾燥粒子から作ったアルミナ結晶中では、硫酸塩由来のものに比べ、イオンがより拡散しやすいとも解釈でき、したがって、この観点からも、このものは易焼結性粉末であろうことが期待される。このインプロボキシド凍結乾燥粒子を 1200°C で 2 時間、空气中で仮焼して得たアルミナ粉末の成形体を 1800°C で 2 時間、空气中で焼成したとき、相対密度 94.4% の焼成体を得られた。この値は入手原料のアルミニウムインプロボキシドをそのまま同じ条件で仮焼、焼成して得た焼成体の密度に比べ、平均 5% ほど高かったが、硫酸アルミニウム由来の焼成体 (仮焼・焼成温度は同じとした) の密度が 96.8% であったのに比べると、若干低い値であった。

文 献

- 1) K.S. Mazdhyasni, C.T. Lynch and J.S. Smith, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 372-75 (1965).
- 2) K.S. Mazdhyasni and L.M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 585-89 (1970).
- 3) L.M. Brown and K.S. Mazdhyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 590-94 (1970).
- 4) L.M. Brown and K.S. Mazdhyasni, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 541-44 (1972).
- 5) K.S. Mazdhyasni and L.M. Brown, *J. Am. Ceram. Soc.*, 55, 548-52 (1972).
- 6) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯協, 93, 36-44 (1985).
- 7) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯協, 93, 475-78 (1985).
- 8) P.J. Anderson and R.F. Horlock, *Trans. Faraday Soc.*, 58, 1993-2004 (1962).
- 9) T. Hattori, H. Tatsumoto and J. Mohri, *J. Mater. Sci. Lett.*, 2, 503-04 (1983).

- 10) 諏訪佳子, 加藤幸広, 平野真一, 中 重治, 粉体および粉末冶金, **28**, 28-32 (1981).
 - 11) 小田喜一, 吉尾哲夫, 平田浩一, 大岡一夫, 高橋克明, 粉体および粉末冶金, **29**, 170-75 (1982).
 - 12) F. J. Schnettler, F. R. Monforte and W. W. Rhodes, "Science of Ceramics, Vol. 4", Ed. by G. H. Stewart, The Brit. Ceram. Soc. (1968) p. 79-90.
 - 13) D. W. Johnson and F. J. Schnettler, *J. Am. Ceram. Soc.*, **53**, 440-44 (1970).
 - 14) 服部豪夫, 毛利純一, 窯協, **89**, 287-91 (1981).
 - 15) T. Hattori and J. Mohri, *J. Fac. Eng. Chiba Univ.*, **33**, 231-36 (1982).
 - 16) P. K. Gallagher, D. W. Johnson, Jr. and F. Schrey, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **55**, 589-93 (1976).
 - 17) "化学大辞典 1", 共立出版 (1969) p. 440.
-