ゾル–ゲル法によるアルミナ–マグネシア系粉体の作製とその性質

川端浩二・山田高明*・吉松英之・尾坂明義**・三浦嘉也*

岡山県工業技術センター, 701-1296 岡山市芳賀 5301

*岡山大学環境理工学部環境物質工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

**岡山大学工学部生物機能工学科, 700-8530 岡山市津島中 3-1-1

Preparation and Properties of Alumina–Magnesia Powder by Sol–Gel Method

Koji KAWABATA, Takaaki YAMADA,* Hideyuki YOSHIMATSU,
Akiyoshi OSAKA** and Yoshinari MIURA*

Industrial Technology Center of Okayama Prefecture, 5301, Haga, Okayama-shi 701-1296

*Department of Environmental Chemistry and Materials, Faculty of Environmental Science and Technology, Okayama University,
3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

**Department of Bioscience and Technology, Faculty of Engineering, Okayama University, 3-1-1, Tsushima-Naka, Okayama-shi 700-8530

We examined the effect of raw materials on the properties of alumina–magnesia powders. In particular, we investigated about the amorphous structure of alumina–magnesia powders (AMA20 and AMH20, MgO content = 20 mol%) prepared by sol–gel method. The specific surface area of an AMA20 powder prepared from ethyl acetoacetate aluminum diisopropoxide and magnesium acetate tetrahydrate was larger than that of an AMH20 powder prepared from ethyl acetoacetate aluminum diisopropoxide and magnesium hydroxide. Crystallization behavior and true density depended on the raw materials used for magnesia. It is considered that the alumina and magnesia components in alumina–magnesia amorphous powder AMA20 were homogeneously mixed at the atomic level.

[Received January 25, 2002; Accepted April 18, 2002]

Key-words: Sol–gel method, Alumina–magnesia powder, Amorphous, XRD, True density

1. 緒 言

ゾル–ゲル法によるアルミナ系複合粉体の合成において、種々の原料が複合粉体中の複合成分の均一性に影響を与える場合がある^{1),2)}。したがって、ゾル–ゲル法において、原料と、得られた粉体中の構成成分の複合化による均一性との関連を調べることは重要である。

アルミナ系複合粉体において、酸性酸化物同士を複合化させた材料については、例えば、アルミナ–シリカ系におけるムライト粉体についてなど、今までに数多くの研究がなされてきている。一方、酸性酸化物であるアルミナと塩基性酸化物を複合化させた複合粉体の研究はあまりなされていない。そこで、本研究では、アルミナと塩基性酸化物であるマグネシアを複合化させたアルミナ–マグネシア系複合粉体について検討することとした。アルミナ–マグネシア系粉体は、比較的高温で熱処理することにより結晶化してスピネル構造をとり、構造材料セラミックスとして利用されている。しかしながら、比較的低温で熱処理した場合のアモルファス構造の性質については十分検討されておらず、そのため、その用途も特に定まったものではない。そこで、本研究では、アルミナ–マグネシア系粉体のアモルファス構造について調べることを目的に、ゾル–ゲル法により作製したアルミナ–マグネシア系粉体の性質に及ぼす出発原料の影響について調べた。

2. 実験方法

アルミナ原料としてエチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロポキシド（川研ファインケミカル製，ALCH），マグネシア原料として水酸化マグネシウム（岩谷化学工業製，MH-30，純度99.9%，比表面積 $58.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ）及び酢酸マグネシウム四水和物（関東化学製）を用いた。ALCHは、アルミニウムトリ-iso-プロポキシドの一つのイソプロポキシ基に代わってエチルアセトアセテート（アセト酢酸エチル）がキレ-

ト化したアルミニウムキレート化合物である。ALCHはエタノールに対して溶解性を有しており、酢酸マグネシウム四水和物は水に対して溶解性を有しているが、水酸化マグネシウムは水に対して溶解性を有していない。このように、マグネシア原料として、水に対して溶解性の異なる原料を用いた。組成は $x\text{MgO} - (100 - x)\text{Al}_2\text{O}_3$ ($x = \text{MgO} / (\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3) \times 100$ (mol %)) とし、 $x = 0 \sim 100$ mol%の粉体を作製した。以下に $x = 20$ mol%の粉体の作製方法を示す。0.1 molの酢酸マグネシウム四水和物を15 molの水と混合した溶液に、0.8 molのALCHを5 molのエタノールに溶かした溶液を加えて混合ゲル化させ、ゲル（AMA20）を得た。同様の方法により、酢酸マグネシウム四水和物の代わりに水酸化マグネシウムを用いて、ゲル（AMH20）を得た。ゲルを70°Cで減圧乾燥後、100°Cで常圧乾燥して乾燥ゲルを得た。この乾燥ゲルを大気雰囲気下において昇温速度 $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ で500~1000°Cまで昇温後、2 h保持して焼成を行いアルミナ–マグネシア系粉体 AMA20及び AMH20を得た。

窒素ガス吸着等温線を日本ベル製，BELSORP 28SAを用いて、77 Kにおいて測定し、BET法により比表面積（ S_{N_2} ），DH法により細孔径分布を求めた。また、CO₂ガス吸着等温線を、日本ベル製，BELSORP 28SAを用いて、195 Kにおいて測定し、BET法により比表面積（ S_{CO_2} ）を求めた。X線回折（XRD）装置（理学電機製，RINT-1300）を用いて、結晶相の同定を行った。真密度はユアサアイオニクス製，ウルトラピクノメーター1000により、Heガス置換法により測定した。

3. 結果及び考察

3.1 比表面積及び細孔径分布

図1に700°Cで熱処理したアルミナ–マグネシア系粉体 AMA及び AMHの組成と比表面積（ S_{N_2} ）の関係を示す。AMHはMgO含有量の増加とともに、比表面積はほぼ単調に減少し

Fig. 1. Specific surface area of AMA and AMH powders as a function of MgO content.

Fig. 2. Change in the specific surface area with heating temperature for AMA20 and AMH20 powders.

た。それに対して、AMAでは、 $x=20\sim33.3$ mol%において比表面積は $268\sim286\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり、AMHと比較して高い比表面積を有し、 $x=33.3$ mol%以上では、MgO含有量の増加と共に、比表面積は減少した。図1において比表面積に差が生じていた $x=20$ mol%の試料について更に詳しく調べるために、 $500\sim900^\circ\text{C}$ で熱処理した $x=20$ mol%のAMA20及びAMH20の比表面積(S_N)を図2に示す。AMA20の比表面積は 500°C の場合が $346\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 700°C の場合が $286\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり 900°C の場合が $141\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。AMH20の比表面積は 500°C の場合が $306\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、 700°C の場合が $256\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり 900°C の場合が $148\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であった。AMA20及びAMH20共に熱処理温度の上昇とともに比表面積は減少していた。 $500\sim700^\circ\text{C}$ ではAMH20と比較して、AMA20の方が大きい比表面積を有していた。

図3に 700°C で熱処理したAMA20及びAMH20の細孔径分布を示す。図3より、AMA20及びAMH20共に細孔半径1~6 nm程度のメソ孔を有していた。平均細孔半径は、AMA20は2.7 nm、AMH20では3.5 nmであり、AMA20の方が小さい細孔を有していた。図1においてAMA20の方がAMH20と比較して大きい比表面積を示すのは、AMA20の方がAMH20と比較して小さい細孔を有しているためと考えられる。以上の結果より、 $x=20$ mol%において、マグネシア原料に水酸化マグネ

Fig. 3. Pore size distributions of AMA20 and AMH20 powders.

Fig. 4. Adsorption isotherms of CO_2 gas at 195 K on AMA20 and AMH20 powders.

シウムを用いた場合と比較して、酢酸マグネシウム四水和物を用いることによって、より細孔が小さく高い比表面積を有するアルミナ-マグネシア系粉体が得られた。

図4に 700°C で熱処理したAMA20及びAMH20の CO_2 ガス吸着等温線を示す。AMA20及びAMH20を比較すると CO_2 ガス吸着量に差が見られ、AMH20と比較して、AMA20の方が CO_2 ガス吸着量が多い。 CO_2 ガス吸着等温線から求めた比表面積 S_{CO_2} は、AMA20は $229\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 、AMH20では $191\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ となり、また、 S_{CO_2}/S_N を求めた結果、AMA20は0.80、AMH20では0.74となった。このことから、AMA20の方が CO_2 ガスをより多く吸着する性質を有することが分かった。 CO_2 ガスは酸性ガスであることから、塩基性を示す粉体表面に選択的に吸着すると考えられる。したがって、 $x=20$ mol%においてマグネシア原料に水酸化マグネシウムを用いた場合と比較して、酢酸マグネシウム四水和物を用いることにより、粉体表面がより塩基的性質を有することが分かった。

3.2 XRD及び真密度

図5及び図6にAMA20及びAMH20のXRD測定の結果を示す。AMA20は $500\sim600^\circ\text{C}$ までは結晶ピークは確認されずアモルファスと思われ、 $700\sim1000^\circ\text{C}$ ではスピネル(MgAl_2O_4)が析出した。AMH20は $500\sim700^\circ\text{C}$ ではわずかにペリクレー

Fig. 5. XRD patterns of AMA20 powders.

Fig. 6. XRD patterns of AMH20 powders.

(MgO) が析出した。800~1000°Cではペリクレーズに加えスピネルが析出した。スピネルの結晶析出温度は、AMA20は700°Cであるのに対して、AMH20は800°Cであり、AMH20と比較して、AMA20の方がより低い温度でスピネルが析出しており、700°C以上において結晶構造の違いが確認された。一方、600°C以下ではAMA20はアモルファス、AMH20はわずかにペリクレーズが析出しているものの大部分がアモルファスであり、両者のアモルファス構造の違いについてはXRD測定からは十分には分らなかった。

図7に500~900°Cで熱処理したアルミナ-マグネシア系粉体AMA20及びAMH20の真密度を示す。AMA20の真密度は500°Cでは $2.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、700°Cでは $3.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、900°Cでは $3.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ となった。AMH20の真密度は500°Cでは $3.0 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、700°Cでは $3.1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、900°Cでは $3.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ となった。AMA20及びAMH20の真密度は熱処理温度の上昇とともに大きくなった。また、いずれの温度でも、AMA20の真密度はAMH20と比較して小さくなった。真密度はHeガス置換法により測定しているため、細孔の影響をほとんど受けることなく、酸化物自身の密度を表しており、真密度は酸化物構造に依存している値である。AMA20とAMH20は同じ組成であるので、真密度の違いはAMA20とAMH20の酸化物構造が異なっていることを示唆している。アモルファスの真密度は、原子の充填状態に依存しており、ランダム性が高い原子配列では真密度が小さく、最密

Fig. 7. Change in the true density with heating temperature for AMA20 and AMH20 powders.

充填状態の原子配列に近づくに従い真密度は大きくなる²⁾。図7で温度の上昇に伴い、真密度が大きくなったのは、原子がより最密充填（結晶化）する方向に再配列しているためであると思われる。AMA20の真密度がAMH20と比較して小さいことは、AMA20の方がAMH20より原子の配列のランダム性が高いことを示唆している。この理由として、AMA20の方がアルミナ成分とマグネシア成分の複合化による均一性が向上しているためと推察できる。以上のように、XRD及び真密度の結果から、AMH20と比較してAMA20の方がアルミナ成分とマグネシア成分がより原子レベルで複合化していることが推察された。これは、AMA20乾燥ゲルは、ALCHが酢酸マグネシウム四水和物水溶液によりゲル化することで、AlとMgが原子レベルで複合化しているためではないかと考えている。一方、AMH20乾燥ゲルは、ALCHと水酸化マグネシウムの混合により、水酸化マグネシウム粒子の周りにALCHのゲル化により生成したアルミナゲルが存在しており、AlとMgの原子レベルでの複合化反応があまり進行していない状態ではないかと考えている。このように、AMA20は乾燥ゲルの状態でAlとMgが原子レベルで複合化しているため、熱処理後についてもAMA20はAMH20よりもアルミナ成分とマグネシア成分がより均一に複合化していると考えられる。

4. まとめ

ゾル-ゲル法により作製したアルミナ-マグネシア系粉体の性質に及ぼす出発原料の影響について調べた。その結果、AMA20の比表面積はAMH20と比較して大きくなった。また、AMA20はAMH20と比較して粉体表面がより塩基的性質を示していた。結晶析出温度及び真密度の違いから、AMA20とAMH20ではアモルファス構造が異なっており、AMA20の方がアルミナ成分とマグネシア成分がより均一に複合化しているものと示唆された。

文 献

- 1) Kawabata, K., Yoshimatsu, H., Yabuki, T., Osaka, A. and Miura, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, 104, 458-61 (1996) [in Japanese].
- 2) Kawabata, K., Yoshimatsu, H., Yabuki, T., Kubotsu, A., Hayakawa, S., Osaka, A. and Miura, Y., *J. Ceram. Soc. Japan*, 106, 155-59 (1998) [in Japanese].