ゾルゲル法によるムライトの生成に及ぼす遷移金属化合物の影響

門側 幸宏・山崎 泰男

(関西大学工学部, 564 吹田市山手町 3-3-35)

Effect of Transition Metal Compounds on the Formation of Mullite by the Sol-Gel Method

Yukihiro KADOGAWA and Yasuo YAMASAKI

(Faculty of Engineering, Kansai University, 3-35, Yamate-cho 3-chome, Suita-shi, Osaka 564)

Mullite was synthesized by a sol-gel method from the mixed solutions of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ with small amounts of the mineralizing additives such as MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ or CuCl_2 . The formation of mullite began at about 1100°C for the sample with $3.73 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($R_{\text{Cu}} = 3.74 \times 10^{-2}$) $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The accelerating effect of mullite formation was observed for all samples with mineralizing additives except those with more than $3.64 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($R_{\text{Mn}} = 2.94 \times 10^{-2}$) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and, with less than $1.61 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($R_{\text{Fe}} = 1.44 \times 10^{-2}$) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and $1.78 \times 10^{-3} \text{ mol}$ ($R_{\text{Co}} = 1.23 \times 10^{-2}$) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ was most effective for the accelerating of mullite formation among the mineralizing additives.

[Received October 19, 1988; Accepted December 15, 1988]

Key-words : Synthesis, Mullite, Aluminium nitrate, Ethyl silicate, Transition metal compounds, Sol-gel method

1. 緒 言

ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) は, Al_2O_3 - SiO_2 二成分系の唯一の安定な化合物である¹⁾. ムライトセラミックスは, クリープ抵抗が高く, また熱膨張係数が小さいなど優れた特性をもっているため, 最近, 高温用構造材料として注目されている²⁾.

ムライトは, これまで, 硝酸アルミニウム水溶液とケイ酸エチルを原料に用いて噴霧熱分解法^{3), 4)}で, またアルミニウムイソプロポキシドとケイ酸エチルを原料に用いて噴霧熱分解法⁵⁾, 加水分解法^{6)~8)}, および水熱法^{9), 10)}で合成されている.

著者らは, 原料に水溶液を用いるセラミックス粉体の合成法を開発し, 既に, 二, 三の複酸化物の合成について報告した^{11)~13)}. 本報では, 硝酸アルミニウム水溶液とケイ酸エチルを原料に用い, 鉱化剤として遷移金属の塩化物あるいは硝酸塩の水溶液をそれぞれ単独で加えた混合溶液からゾルゲル法を利用してムライトを合成したので, その結果について報告する.

2. 実験方法

シリカ (SiO_2) の原料には, ケイ酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) を, また, アルミナ (Al_2O_3) の原料には, 硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) を用いた. 鉱化剤としては, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, および $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を用いた.

ゾル (均一溶液) の調製法の一例を示すと, つぎの通りである. ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 組成になるよう

に, ケイ酸エチル ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) 32.77 g (0.1573mol) と, 硝酸アルミニウム ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 177.07 g (0.4720mol) を蒸留水 100 ml に溶かした水溶液との不均一混合溶液に, 鉱化剤として, たとえば, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 29.08 g (0.1mol) を 100 ml の蒸留水に溶かした水溶液の $8 \times 10^{-3} \text{ L}$ ($\text{Ni}-4$) を加え, さらに塩酸 (ケイ酸エチル 1 モルに対して 0.06mol) を加えて, 室温で 3 時間攪はん混合して反応させると, 透明で均一な溶液 (ゾル) が得られた. ほかの鉱化剤およびその添加量の場合にも同様に行った. このような操作によって得られた溶液をガラス製シャーレ (150 ϕ mm) に移して, 大気中に一昼夜放置しておくと, ゲル化したのでそのまま自然乾燥させたのち, さらに 120°C で数日間乾燥させた. 乾燥ゲル (以下, ゲルと略す) の少量を半融アルミナ入るつばに入れ, $1000^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ の所定の温度で 30 分間熱処理を施して室温に冷却し, めのう乳鉢で粉碎して X 線分析の試料とした. 粉末 X 線回折には, 理学電機製ガイガーフレックス CN 2013 を使用した. 測定条件は, $\text{CuK}\alpha$ 線 (Ni フィルター), 30 kV, 10 mA, 測定数 0.5 秒, 走査速度 $2^\circ/\text{min}$ である.

なお, 鉱化剤の添加量は, 原料溶液組成から生成するムライト (Mullite) の量 (計算上, 0.0787 mol) とのモル比, R で表した. たとえば, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の添加量, R_{Ni} は, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の添加量 ($\text{Ni}-4$ の場合には, $7.01 \times 10^{-3} \text{ mol}$) から $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ の添加量 ($4.41 \times 10^{-3} \text{ mol}$) を求め, これとムライトの量 (0.0787 mol) との比 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2/\text{Mullite} = 5.60 \times 10^{-2}$) で表した. このほ

かの鉱化剤およびその添加量についても同様に行った。

3. 結果および考察

硝酸アルミニウム水溶液とケイ酸エチルのみからゾルゲル法で作製したゲルを 1000°C ~ 1300°C の所定の温度で 30 分間熱処理を施して得た試料 (No.1) の X 線回折の結果を図 1 に示す。無印は、未確認の回折線である。ムライト^{14),15)} (○印) は、 1200°C 付近から生成し始め、熱処理温度の上昇とともにその粒子成長は顕著になった。また、 1100° および 1200°C で熱処理した場合には、ムライトの回折線 (○印) のほかに、Al-Si スピネル⁹⁾ の回折線 (▲印) が認められた。さらに、 1300°C で熱処理した場合には、ムライトの回折線のほかに、 α - Al_2O_3 ¹⁵⁾ ($2\theta=43.4^{\circ}$ ($d=2.085\text{\AA}$)) の回折線 (●印) がわずかに認められた。したがって、ムライト単一相は得られなかった。

つぎに、硝酸アルミニウム水溶液とケイ酸エチルに、 $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $5.46 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Mn}}=4.41 \times 10^{-2}$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $1.61 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Fe}}=1.44 \times 10^{-2}$), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $7.12 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Co}}=4.94 \times 10^{-2}$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $1.75 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Ni}}=1.40 \times 10^{-2}$) あるいは $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $3.73 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Cu}}=3.74 \times 10^{-2}$) をそれぞれ単独で添加して作製したゲルを、種々の温度で 30 分間熱処理を施して得た試料の X 線回折の結果を図 2 に示す。いずれの試料の場合にも、ムライトの回折線 (○印) のほかに、Al-Si スピネルの回折線 (▲印) が認められた。また、鉱化剤を含むいずれの試料の場合にも、ムライトの最強線 ($2\theta=26.3^{\circ}$ ($d=3.39\text{\AA}$)) の相対強度は、試料 No.1 (鉱化剤を含まない) の場合よりも顕著であった。さらに MnCl_2 (Mn-3), CoCl_2 (Co-4) および CuCl_2 (Cu-2) などは、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (Fe-1) および $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (Ni-1) などよりも低温でムライトの生成を促

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of samples (No.1) obtained by heating for 30min the gel prepared by hydrolyzing the mixture of $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ solution at various temperatures.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of samples obtained by heating for 30min the gels with the small amounts of MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ or CuCl_2 at various temperatures.

進する効果が認められた。とくに CuCl_2 (Cu-2) は、最も低温 (1100°C) でムライトの生成に対して促進効果があった。

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $1.82 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Mn}}=1.47 \times 10^{-2}$), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ $8.06 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Fe}}=7.08 \times 10^{-2}$), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $5.43 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Co}}=3.71 \times 10^{-2}$), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $7.01 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Ni}}=5.60 \times 10^{-2}$) あるいは $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $1.87 \times 10^{-3}\text{ mol}$ ($R_{\text{Cu}}=1.88 \times 10^{-2}$) をそれぞれ単独で添加して作製したゲルを、 1300°C で 30 分間熱処理を施して得た試料の X 線回折の結果を図 3 に示す。試料 No.1 (鉱化剤を含まない) の場合には、すでに述べたように、ムライトの回折線のほかに、 α - Al_2O_3 の回折線 (●印) が認められたのに対して、鉱化剤を含むいずれの試料の場合には、 α - Al_2O_3 の回折線 (●印) は認められなかった。また、ムライトの最強線 ($2\theta=26.3^{\circ}$) の相対強度は、試料 No.1 の場合よりも顕著であった。したがって、 MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ および CuCl_2 などの鉱化剤は、 1300°C においてムライトの生成を促進する効果があるものと考えられる。鉱化剤のムライトの生成を促進する効果は、鉱化剤を含む試料のムライトの最強線 ($2\theta=26.3^{\circ}$) の相対強度を、試料 No.1 のムライトの最強線の相対強度 (X 線回折図 (1000 cps) におけるムライトの最強線の高さ (7.80 cm)) と比較した場合、それぞれ約 1.22 倍 (Ni-4), 1.12 倍 (Fe-5), 1.11 倍 (Cu-1), 1.07 倍 (Co-3) お

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of samples obtained by heating for 30 min the gels with the small amounts of MnCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, CoCl_2 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ or CuCl_2 at 1300°C .

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of samples obtained by heating for 30 min the gels with various amounts of $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ at 1300°C .

よび 1.06 倍 (Mn-1) となり, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 > \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 > \text{CuCl}_2 > \text{CoCl}_2 > \text{MnCl}_2$ の順であった. このように, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ がムライトの生成に対して最も促進効果があった.

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 1.75×10^{-3} mol (Ni-1), 3.50×10^{-3} mol (Ni-2), 5.25×10^{-3} mol (Ni-3) および 8.76×10^{-3} mol (Ni-5) をそれぞれ単独で添加して作製したゲルを, 1300°C で 30 分間熱処理を施して得た試料の X 線回折の結果を図 4 に示す. Ni-1, Ni-2, Ni-3 および Ni-5 のいずれの試料の場合にも, ムライトの最強線 ($2\theta = 26.3^\circ$) の相対強度は, 試料 No. 1 の場合よりも約 1.08

倍 (Ni-1), 1.07 倍 (Ni-2), 1.14 倍 (Ni-3) および 1.07 倍 (Ni-5) 大きいので, いずれの添加量においてもムライトの生成を促進する効果が認められた. したがって, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ は, 本研究で用いた添加量の範囲内では, いずれの添加量の場合にもムライトの生成を促進し, ムライトの合成に対する触媒剤として有効であると考えられる.

最後に, 本報のゾルゲル法によって得たムライトの合成結果は, これまで, 種々の方法によって得られているムライトの合成結果^{7),9)}と比較しても遜色のないものであった.

文 献

- 1) N. L. Bowen and J. W. Greig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 238-54 (1924).
 - 2) P. C. Dokko, J. A. Pask and K. S. Mazdinyani, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 150-55 (1977).
 - 3) 神崎修三, 熊沢 猛, 浅海順治, 阿部修実, 田端英世, 窯協, **93**, 407-08 (1985).
 - 4) 熊沢 猛, 神崎修三, 浅海順治, 阿部修実, 田端英世, 窯協, **94**, 485-90 (1986).
 - 5) 桜井 修, 水谷惟恭, 加藤誠軌, セラミックス論文誌, **96**, 639-45 (1988).
 - 6) 平田好洋, 酒田一義, 松下由美, 島田欣二, 窯協, **93**, 577-80 (1985).
 - 7) 鈴木久男, 友清芳二, 陶山容子, 齊藤 肇, セラミックス論文誌, **96**, 67-73 (1988).
 - 8) 平田好洋, 南園広志, 島田欣二, 窯協, **93**, 36-44 (1985).
 - 9) 鈴木松郎, 平石俊一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **92**, 320-27 (1984).
 - 10) 山口敏秀, 鈴木松郎, 平石俊一, 吉村昌弘, 宗宮重行, 窯協, **93**, 101-04 (1985).
 - 11) 門側幸宏, 山手 有, 窯協, **93**, 338-40 (1985).
 - 12) 門側幸宏, 山手 有, 電気化学, **53**, 831-33 (1985).
 - 13) 門側幸宏, 川上隆通, *Chemistry Express*, **3**, 239-42 (1988).
 - 14) 齊藤 肇, 潮 真澄, 窯協, **76**, 337-50 (1968).
 - 15) 田賀井秀夫, “無機材料数値表” 化学工業社 (1969) pp. 209-10.
-