ゾル-ゲル法によるムライト繊維の合成

西尾俊幸・藤木良規*

ユニチカ(株)中央研究所, 611 宇治市宇治小桜 23

*無機材質研究所, 305 つくば市並木 1-1

Preparation of Mullite Fiber by Sol-Gel Method

Toshiyuki NISHIO and Yoshinori FUJIKI*

Research and Development Center, Unichika Ltd., 23, Uji-Kozakura, Uji-shi 611

*National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi 305

[Received October 16, 1990; Accepted April 19, 1991]

Mullite fibers were prepared by a new sol-gel method from $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ -TEOS- H_2O system. In this system, the spinnable range varied depending on solution preparation procedures. When TEOS and $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ were added simultaneously to an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution, precursor fibers could be obtained from solutions in a compositional range of $\text{H}_2\text{O mol}/(\text{Al}+\text{Si}) \text{ mol}=20/1$ -200/1 and $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol} \leq 6/1$. On the other hand, the spinnable range was narrow, when TEOS was added to the solution of $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ in an aqueous $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. When $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ was added after TEOS was dissolved in an $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ aqueous solution, no spinnable solutions were obtained. Aluminosilicate polymer, oligomer of siloxane or that containing Si-O-Al bond, Al-O dimer, $\text{Si}(\text{OH})_3$ -O-Si(OH)₃ and $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ were observed by ^{27}Al - and ^{29}Si -NMR spectroscopy of the spinnable solutions. To the contrary, the unspinnable solutions contained Al_{13}^{7+} polycation and three-dimensional polymer having Al-O bonds. The existence of aluminosilicate-polymer, Al and Si atomic scale component was deemed necessary for the appearance of spinnability. The DTA curves of all precursor fibers showed a unique and sharp exothermic peak at 1000°C, while those of gels obtained from unspinnable solutions showed only small peaks. The X-ray diffraction analysis revealed that the precursor fiber crystallizes directly from amorphous to mullite at temperature as low as 600°C. It was deduced that structure which has a similar composition to mullite exists in precursor fibers.

Key-words: Mullite fiber, Sol-gel method, ^{27}Al -NMR, ^{29}Si -NMR, Spinnability

1. 緒 言

最近, セラミックス繊維は耐熱材料や断熱材料として, また FRC, FRM, FRP の補強材料として重要な役割を果たしている. Al_2O_3 - SiO_2 系繊維もこれらのうちの一つである. この系の中でムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) 繊維はその耐クリープ性, 高温下での高強度特性, 耐化学性, 低熱膨張性に優れていることで良く知られている.

従来よりセラミック繊維は構成元素よりなる粘稠溶液を乾式紡糸し, 得られた前駆体繊維を焼成することにより得

ていた. Al_2O_3 - SiO_2 系繊維の合成には次の三つの方法が知られている.

① 粘稠溶液を得るために例えば $\text{Al}(\text{OR})_3$ と $\text{Si}(\text{OR})_4$ (R: アルキル基) のような金属アルコキシドをアルコール系の溶媒中で共に加水分解を行うと同時に縮合を行わせる方法¹⁾.

② アルミニウム塩とシリカゾルを水系にて混合する方法²⁾.

③ アルミナゾルとポリシリケートを PVA を含む水溶液中で混合する方法³⁾.

しかし①に示した方法ではアルミニウムアルコキシドとケイ素アルコキシドの重縮合反応速度が異なるため, 両者を単純に混合するだけでは均一なアルミノシリケートを得ることはできない. これを解決するため部分加水分解したケイ素アルコキシドを用いたり⁴⁾, アルミニウムキレートを用いる方法が提案されているが^{5), 6)}, 前者の場合厳密に部分加水分解の程度を制御するのは困難であり, また後者の場合原料が高価である等の問題がなお存在している. ②, ③二つの方法では, 得られる前駆体繊維においてアルミニウムとケイ素が原子レベルで不混和であるため, これを焼成することにより得られたムライトを高温にさらすとその粒界に液相が形成され高強度を保持できなくなる等の問題がある⁷⁾.

本論文で著者らは, これらの問題を解決する一つの方法として, 水系における硝酸アルミニウムとアルミニウムイソプロポキシド及びテトラエトキシシラン (TEOS) を用いた新しいプロセスによるムライト繊維の合成方法を報告する. また多くの文献で, 金属アルコキシドを用いた場合のムライト形成において, 合成されたゲルを構成するアルミニウムとケイ素が原子レベルにおいて均一な単一相か, 不均一な混相かの違いにより, ムライトが Al-Si スピネルを経由し形成されるか直接形成されるか論じられている^{7)~14)}. この点に関しても考察を加えるとともに, 本合成方法における曳糸性の発現と出発原料の組成あるいは Al, Si の結合状態及び前駆体繊維における Al, Si の結合状態を, ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR, 粉末 X 線回折及び DTA により検討した.

2. 実験方法

2.1 試料

合成用, アルミナ成分の原料はアルミニウムトリイソプロポキシド ($\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$, 純度99.999%), 硝酸アルミニウム九水和物 ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 特級), 及びシリカ成分の原料はテトラエトキシシラン ($\text{Si}(\text{OEt})_4$, TEOS, 一級) の各試薬を用いた.

2.2 前駆体繊維の合成方法

(1) Method A

硝酸アルミニウム九水和物を蒸留水に溶解し, この溶液にアルミニウムイソプロポキシドと TEOS を同時に加え激しく 1 日かくはんする. ここで硝酸アルミニウム九水和物に対するアルミニウムイソプロポキシドのモル比 ($\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol} / \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}$) は 1/1~10/1 であり, アルミニウムとケイ素の総和に対する水のモル比 ($\text{H}_2\text{O mol} / (\text{Al} + \text{Si}) \text{ mol}$) は 20/1~200/1 とした.

(2) Method B

硝酸アルミニウム九水和物を蒸留水に溶解し, この溶液にアルミニウムイソプロポキシドを加え激しく 1 日かくはんする. この溶液に TEOS を加え更に 1 日激しくかくはんする. $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol} / \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}$ 及び $\text{H}_2\text{O mol} / (\text{Al} + \text{Si}) \text{ mol}$ は上記に準じた.

以上に示した 2 方法の中でいずれも Al と Si のモル比は 3:1 に調整されている. これらの方法で得られた溶液は 100°C のオイルバスで約 1 時間で濃縮し紡糸液とした. 得られた粘稠溶液は冷却し, 室温にてかくはんしながら, これに直径 5 mm のガラス棒を挿入し, 紡糸可能な粘稠状態の判定を行うとともに, 手動で迅速に引き上げることにより紡糸し, 前駆体繊維とした.

2.3 紡糸液・前駆体繊維及び焼成過程における構造解析

(1) ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR 測定

測定装置は Burcker MSL400 を使用し, 設定磁場は 9.39 T とした. 通常の FT NMR 法により, ^{27}Al スペクトルは 104.27 MHz にて, 1.2 μs の $\pi/2$ パルスを用い, 1.0 s の繰り返し時間にて 100 回積算を行った. また, ^{29}Si スペクトルは 79.49 MHz にて, 4.0 μs の $\pi/2$ パルスを用い, 20 s の繰り返し時間にて 3000 回積算を行った. ^{27}Al スペクトル及び ^{29}Si スペクトルの化学シフトはそれぞれ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 及び TMS (テトラメチルシラン) を外部標準として測定した. また, ^{27}Al スペクトルについては線形解析を行った. 線形解析については, 溶液系であり, 原子の運動による先鋭化が起きているためにローレンツ関数を用いることにより多くの成分に関しては良い結果が得られた. しかし, いくつかの成分に関しては, ガウス関数を用いることにより良い結果が得られた. これは構造上の乱れからくる化学シフトの分布が有るためだと思われる.

(2) DTA-TG 及び粉末 X 線回折測定

DTA-TG 測定は理学電機製 TAS200・TG8110 を用い昇温速度 20°C/min にて測定を行った. また, 粉末 X 線回

折は, 理学電機製 D-9C 装置を用い通常の方法で測定を行った.

3. 結果と考察

3.1 前駆体繊維紡糸液の調製

図 1 は Method A の結果を示す. すなわち $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 及び TEOS 同時添加による紡糸液調製の結果である. 縦軸に示した $\text{H}_2\text{O mol} / (\text{Al} + \text{Si}) \text{ mol}$ の値は, 実験を行った 20~200 の範囲においては紡糸性にほとんど影響がなかった. $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol} / \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}$ の値は 8 以下において紡糸可能であった. この範囲内で, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 及び TEOS を $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に同時に添加し激しく数時間かくはんすることにより, ほとんどの場合溶液は透明となったが, 得られた溶液が不透明な場合であっても, 次の工程で加熱濃縮する際に透明となった.

図 2 は Method B の結果を示す. すなわち, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 投入後 TEOS 添加による紡糸液調製の結果である. $\text{H}_2\text{O mol} / (\text{Al} + \text{Si}) \text{ mol}$ の値が 200 以下及び $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol} / \text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}$ の値が 4 以下の組成範囲において紡糸可能であった. 紡糸可能領域で, $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 粉末を $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水

Fig. 1. Spinnable range of precursor obtained by Method A. ○: good spinnable (the obtained fiber is longer than 10 cm), △: spinnable (fiber obtained is shorter than 10 cm), ●: unspinnable.

Fig. 2. Spinnable range of precursor obtained by Method B. ○: good spinnable (fiber obtained is longer than 10 cm), △: spinnable (fiber obtained is shorter than 10 cm), ●: unspinnable.

溶液に添加し1日激しくかくはんした際、 H_2O mol/(Al+Si) mol の値が50以上の場合、得られた溶液は透明であり、これに更に TEOS を添加しかくはんして得られた溶液は透明な低粘度溶液であった。これに対し、 H_2O mol/(Al+Si) mol の値が20 の場合、 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ mol/Al(NO_3)₃ mol の値が大きくなればなるほど、得られる溶液は透明状態から不透明ゼリー状態となるが、これに TEOS を添加して得られる溶液は透明な粘稠溶液であった。Method B における紡糸可能領域は Method A におけるそれよりも範囲が狭かった。ここで TEOS を $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液に添加後 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ を添加する方法は、著者らが実験を行った組成範囲では紡糸不可能であった。また、 AlCl_3 水溶液を用いた場合、上に示した方法のいずれにおいても紡糸不可能かあるいは紡糸可能領域は非常に狭いものであった。

3.2 前駆体繊維の熱処理過程

表1は、図1及び図2において記号を付けた組成の乾燥ゲル試料について、400°~1300°Cの各温度処理試料の粉末X線回折測定の結果現れる相を示す。ここで二つの重要なことが分かる。その一つは、示されたすべての試料で、ムライト相の出現は非晶質状態から直接起こることである。この挙動は硝酸アルミニウムとエチルシリケートの水-メタノール溶液を350°Cあるいは650°Cの雰囲気下にスプレーすることによりムライト粉末を直接合成する方法の場合に似ており^{15),16)}、一般のゾル-ゲル法において示されるように、Al-Siスピネル相あるいは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のようなアルミナ相及びクリストバライトのようなシリカ相を経由しムライト相に転移する場合と大きく異なる^{7~14)}。もう一つは、前駆体繊維は600°~700°Cの熱処理でムライト相が観測されるのに対し、紡糸不可能な溶液から得られた乾燥ゲルではムライト相を観測するためには約1000°Cの熱処理が必要である。一般のゾル-ゲル法ではムライト相を観測するためには1100°C以上の熱処理であることが示されており、本研究において示された600°~700°Cの温度は非常に低い。図3に、Method A の前駆体繊維試料aの各温度で1時間処理したときの粉末X線回折パターンを示す。上述したように600°C処理においてブロードではあるがムライト相が認められる。図

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of heat-treated precursor fibers prepared from a solution of Method A (a) composition $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}=2/1$ and $\text{H}_2\text{O} \text{ mol}/(\text{Al}+\text{Si}) \text{ mol}=20/1]$.

Fig. 4. DTA curves of solid phases obtained by Method A and Method B.

a, e: spinnable; d, f: unspinnable

Sample Nos. a, d, e and f: see Figs. 1 and 2 for the preparation conditions of the mullite fiber precursors.

Table 1. Crystal phases of heat-treated precursor fibers or nonfibers produced from different sol-gel processes. Sample Nos. a-g: see Figs. 1 and 2 for the preparation conditions of the mullite fiber precursors.

Method	Sample NO.	Spinnability*	Calcination Temperature °C					
			400	600	700	800	1000	1300
A	a	○	Am**	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu
	b	○	Am	Mu	Mu	Mu	Mu	Mu
	c	×	Am	Am	Am	(Mu)	Mu	Mu
	d	×	Am	Am	Am	(Mu)	Mu	Mu
B	e	○	Am	Am	Mu	Mu	Mu	Mu
	f	×	Am	Am	Am	Am	Mu	Mu
	g	×	Am	Am	Am	(Mu)	Mu	Mu

* ○: spinnable, ×: unspinnable

** Am: amorphous, Mu: mullite,

(): very poorly crystallized

4に Method A, Method B の前駆体繊維及び乾燥ゲル試料 a, d 及び e, f の DTA 曲線を示す。いずれの試料の DTA 曲線においても1000°C付近に発熱ピークが観察される。ここで最も重要なことは、前駆体繊維 (a 及び e 曲線) は1000°C付近のみに鋭い発熱ピークを示すのに対し、紡糸不可能な溶液からの試料 (d 及び f 曲線) では1000°C付近の発熱ピークが極めて小さいことである。1000°C付近での発熱について、鈴木ら¹⁷⁾、平田ら¹⁸⁾は Al-Si スピネルの結晶化を、また熊沢ら¹⁶⁾、Yoldas ら¹¹⁾はムライトの結晶化を、また Hoffman ら⁸⁾、Chakravorty ら¹⁰⁾は Al-Si スピネルとムライトの結晶化を示しているとしている。ここで、Al-Si スピネルの化学式については、 $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ よりも Al_2O_3 に富んだ、 $\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ が提案されている¹⁴⁾。しかし、いずれにせよ1000°C付近における発熱とそのピークの強度は、構造中のネットワークにおける Al と Si の結合の均一性と重要な関係にあることを示している。すな

わち, Hoffman らが主張するように⁸⁾, 原子レベルでの混合を有した単一相ゲルはその構造上の乱れから, 過剰のエンタルピーが蓄積されており, これが加熱過程において一挙に放出されるため, 鋭い発熱ピークとなって観察される. これに対し混相ゲルはアルミナ相とシリカ相の各々の粒子の混合より形成されるため, 単一相ゲルに比べ過剰のエンタルピー量が少なく, 更にアルミナ相とシリカ相の反応は各元素の拡散が遅いため, 単一相ゲルにおけるような鋭い発熱ピークは示さず, 発熱ピークは非常に幅広いものとなる. またこの場合, それぞれの相の転移を伴うため発熱ピークは複数となる. 本合成方法では, 前駆体繊維の DTA 曲線は鋭い単一の発熱ピークを示し, また粉末 X 線回折は, ムライト相への転移は非晶質から直接起こることを示す. したがって, 前駆体繊維における Al と Si は, 従来からの知見によれば^{7)~14)}原子レベルで混合しており, このことが紡糸性と密接に関係していると考えられる. これに対し, 紡糸不可能な溶液から得られたゲル試料は 1000°C 付近の発熱ピークも小さいことから混相であるとされる. ただし, 粉末 X 線回折では非晶質相より直接ムライト相が生成しているため, 従来議論されている混相とはその不均一さが異なるものと考えられる. また, 一般的に非晶質からムライト相への結晶化温度であるとされる約 1000°C に比べ, 本合成方法ではムライト結晶相が約 600°C とかなり低温の熱処理で観測されるのは, 合成された前駆体繊維においてすでに組成的にムライト構造に近いものが形成されており, この部分が 600°C 程度の熱処理によりムライト相に結晶化したものと考えられる.

3.3 溶液の ^{27}Al -, ^{29}Si -NMR 解析

(1) 紡糸可能溶液と不可能溶液の ^{27}Al -NMR スペクトル比較

図 5 は, 図 1 及び図 2 中記号で示した紡糸可能な粘稠溶液 (a 及び e) の ^{27}Al -NMR スペクトル及びその線形解析の結果を示し, また紡糸不可能なゲル化直前の溶液 (d 及び f) の ^{27}Al -NMR スペクトルを示す. いずれの場合も紡糸可能な粘稠溶液は図中①, ②に示される 0 ppm, 4 ppm に鋭いピークと, 図中③に示される -15 ppm 付近に幅広いピークを示し, 更に Method A では図中④に示される -28 ppm 付近に幅広いピークを示す. また, 紡糸不可能なゲル化直前の溶液は 0 ppm 付近及び図中⑤に示される 62 ppm 付近に幅広いピークを示す. 一般的に Al の結合状態の解析は, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ を基準とし, 10 ~ -20 ppm にピークを有する Al を AlO_6 八面体配位に, また 30 ~ 80 ppm にピークを有する Al を AlO_4 四面体配位に帰属することにより行われている¹⁹⁾. これより, 0 ppm, 4 ppm, -15 ppm 付近及び -28 ppm 付近のピークは八面体配位に, また 62 ppm 付近のピークは四面体配位に帰属される. 帰属の詳細については, 0 ppm のピークは $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ に帰属され, その線幅が広いことより, 隣接する原子との相互作用により回転が妨げられているのであろうと考えられる. 4 ppm のピークは $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Al}(\mu\text{-OH})_2\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ (以後 Al-O ダイマーと略す) に帰属さ

Fig. 5. ^{27}Al -NMR spectra and their line shape analyses of the spinnable solutions through Method A and Method B. Sample Nos. a, d, e and f: see Figs. 1 and 2 for the preparation conditions of the mullite fiber precursors.

れる²⁰⁾. また, -15 ppm 付近, -28 ppm 付近のピークについては, Al-O 結合が集合すると八面体配位の Al は 0 ppm より高磁場側にピークを示すこと及びその線幅が広いことより, Al-O 結合がポリマーのように繋がり相互作用していることが推定される (以降アルミノキサンポリマーと略す)²¹⁾. ここで 62 ppm 付近のピークは, Al-O-Si 結合を有する Al の四面体配位²²⁾あるいは $[\text{AlO}_4\text{Al}_{12}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ (以下 Al_{13}^{7+} ポリカチオンと略す) の中心に位置する Al の四面体配位に帰属可能である²³⁾. 62 ppm のピークは, 紡糸可能な粘稠溶液においては観察されないことより, Al_{13}^{7+} ポリカチオンの中心に位置する Al の四面体配位を示していると考えられる.

ここで, Method A 及び Method B において $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ mol/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mol の値が大きくなると, Al_{13}^{7+} ポリカチオンがゲル化直前の溶液においても観察され, それとともに 0 ppm 付近の線形が非常に幅広くなり, 溶液は曳糸性を示さなくなる. したがって, Al_{13}^{7+} ポリカチオンの存在及び Al-O の結合を有する三次元的なポリマーの生成が曳糸性の発現を阻害していると考えられる²¹⁾. また Method A 及び Method B の違いについては図 1 及び図 2 より $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ mol/ $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ mol = 5/1 ~ 7/1 の範囲で認められる. これは Method B の場合, 硝酸アルミニウムを含む水溶液でアルミニウムイソプロポキシドを完全に加水分解した後 TEOS が添加されるのに対し, Method A の場合硝酸アルミニウムを含む水溶液にアルミニウムイソプロポキシドと TEOS を同時に加えることにより, シリコンアルコキシドがアルミニウムアルコキシドの加水分解に影響を与え, これが濃縮時の Al-O 結合を有する三次元的なポリマー生成を阻害していると考えられるが今後更に詳細な検討が必要である.

(2) 紡糸液の濃縮過程における Al 及び Si の結合状態の変化

図 6 は、図 1 中 Method A の a で示される紡糸液の濃縮過程における ^{27}Al 、 ^{29}Si -NMR スペクトルの変化を示す。ここには示していないが図 2 中 Method B の e で示される紡糸液の濃縮過程においても同様な ^{27}Al 、 ^{29}Si -NMR スペクトル変化を示した。まず、 ^{27}Al -NMR において、希薄溶液 ($[\text{Al}]=0.03 \text{ g/sol. g}$) では 0 ppm と 4 ppm にピークを示した。0 ppm 及び 4 ppm は既に述べたようにそれぞれ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 及び Al-O ダイマーにおける八面体配位の Al に帰属できる。この溶液を濃縮していくと 4 ppm のピークの強度が増大するとともに、0 ppm より高磁場側に幅の広い成分が現れる。これに対し ^{29}Si -NMR スペクトルにおいては、TMS (テトラメチルシラン) を基準として -81 ppm のピークが特徴的である。希薄溶液 ($[\text{Si}]=0.011 \text{ g/sol. g}$) から濃縮することになうピークの変化は少なく、濃縮されるに従い -88 ppm 及び -93 ppm に極く小さなピークが現れる程度であった。一般的に、 Q^n を SiO_4 四面体に結合した Si とし、 n は他の SiO_4 配位体との結合酸素の数を示し、また、 $Q^n(m\text{Al})$ を SiO_4 四面体に結合した Al とし、 $0 \leq n \leq 4$, $0 \leq m \leq 4$ とすると、-81 ppm のピークは Q^1 に²⁴⁾、また -88 ppm は Q^2 あるいは $Q^4(3\text{Al})$ に、-93 ppm は Q^3 あるいは $Q^4(2\text{Al})$ ^{25,26)} に帰属できる。ここで -81 ppm, -88 ppm, -93 ppm のピークはその割合より考えて $(\text{OH})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3$ (シロキサン二量体) 及び数個のシロキサンが結合したものか (以降シロキサンオリゴマーと略す)、あるいはシロキサン二量体及び数個の Al と数個のシロキサンが結合したものではないかと推定される。後者の場合 Si に結合した Al のピークは図 5 中の Al のピークの何れかに重なっているものと考えられる。

以上のことより、希薄溶液では Al-O ダイマー、 $[\text{Al}$

$(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ 及びシロキサン二量体のような原子レベルの Al と Si が主に存在する。濃縮が進行するに伴い $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ の一部が更に結合し Al-O ダイマーとなりその存在比を増大させるとともに²⁷⁾、Si-O-Al 結合を有するオリゴマーあるいはシロキサンオリゴマーが現れる。更に濃縮が進行し紡糸可能直前の濃度 ($[\text{Al}]=0.086 \text{ g/sol. g}$, $[\text{Si}]=0.032 \text{ g/sol. g}$) になると Si-O-Al 結合を有するオリゴマーあるいはシロキサンオリゴマーの濃度が増大するとともに、アルミノキサンポリマーの濃度が増大し曳糸性を発現させると考えられる。ここで、TEOS を水系で硝酸を触媒として加水分解させ濃縮した、曳糸性を示さないゲル状物の、 ^{29}Si -NMR で観察される -115 ppm 付近の幅広のピークが、Method A 及び B の紡糸可能な溶液では観察されないことより、Si-O 結合が三次元構造を形成せず、大部分がシロキサン二量体であることは曳糸性を阻害しないと考えられる。

3.4 前駆体繊維の構造

前駆体繊維では、アルミノキサンポリマー、Si-O-Al 結合を有するオリゴマーあるいはシロキサンオリゴマー及び Al-O ダイマー、シロキサン二量体、 $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ が、そのもの同士あるいは近傍に存在する水分子を介して、水素結合やイオン結合、配位結合により結合している。したがって、このような系を微視的に見た場合、Al イオンとシロキサン二量体のように Al と Si の間には直接の結合は形成されてはいないが、ほぼ原子レベルで混合されている部分と、アルミノキサンポリマーとシロキサンオリゴマーのように原子レベルでは混合していない二つの部分で構成されている。前駆体繊維からムライト相結晶化への熱処理変化を見ると、まず、加熱することにより、Al と Si が原

Fig. 6. Changes of ^{27}Al -NMR spectra (1) and ^{29}Si -NMR spectra (2) of the solution during concentration process.

Method A (a) composition $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}=2/1$, $\text{H}_2\text{O mol}/(\text{Al}+\text{Si}) \text{ mol}=20/1]$.

Fig. 7. SEM images of precursor and calcined fibers by Method A and Method B.

Method A: (a) composition $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}=2/1$, $\text{H}_2\text{O mol}/(\text{Al}+\text{Si}) \text{ mol}=20/1]$.

Method B: (e) composition $[\text{Al}(\text{OPr}^i)_3 \text{ mol}/\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \text{ mol}=2/1$, $\text{H}_2\text{O mol}/(\text{Al}+\text{Si}) \text{ mol}=20/1]$.

子レベルに近い状態で混合しているシロキサン二量体と $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ 及び Al-O ダイマーより約160°Cで水が失われてゆき、更に200°~300°Cにおいて水酸基が脱離する。約600°Cで、構成上 Al と Si とがムライト組成に近い部分が、DTA 測定においても明確な発熱ピークを示さず、すなわち、ほとんど原子の再配列を伴わずムライト相に結晶化する。そして更に温度が高くなり約1000°Cで、先程ムライト相に結晶化しなかった部分が、原子の再配列によって、DTA 測定において示されるような大きく鋭い発熱ピークを伴いムライト結晶に転移する。また、アルミノキサンポリマー及びシロキサンポリマーとも三次元的に発達したポリマーではないためこの段階でムライト相に変化したものと考えられる。

図7にそれぞれの合成方法により得られた前駆体繊維及び1300°Cで1時間焼成した繊維の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像を示す。いずれの場合もクラックは見受けられるが、前駆体繊維及び焼成繊維とも緻密である。一般的に金属イオンが拡散を介して反応していく場合には結晶の成長が伴うため大きな粒子が観測されるが、このことから本方法における均一性が理解できる。

4. 総 括

(1) 硝酸アルミニウムを含む水溶液に、①アルミニウムイソプロポキシドと TEOS を同時に添加する方法、あるいは②アルミニウムイソプロポキシドを添加した後に TEOS を添加する方法によりムライトの前駆体繊維を得た。

(2) H_2O mol / (Al+Si) mol と $Al(OPr^i)_3$ mol / $Al(NO_3)_3$ mol で紡糸可能領域を示した場合、上記①と②では①の方がその領域は広く、曳糸性の発現は溶液中に形成される Al 及び Si の結合状態と深く関係がある。

(3) 前駆体繊維は、原子レベルの Al と Si 及びアルミノキサンポリマー、シロキサンオリゴマーより構成される。DTA で約1000°Cに非常に鋭い単一のピークを示すことより、このものは原子の拡散を伴わず、原子再配列でムライト相へ転移する。また前駆体繊維を焼成すると約600°Cにおいて非晶質から直接ムライト相へ結晶化することより、前駆体繊維の構造中においてすでに組成中にムライト構造に近いものが形成されていると推定される。

謝 辞 NMR 測定につきご助言くださいました科学技術庁無機材質研究所の小野田義人博士に深く感謝申し上げます。

文 献

- 1) K. Kamiya, S. Sakka and N. Tashiro, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **84**, 36-40 (1976).
- 2) P. Bracke, H. Schurmans and J. Verhoest, "Inorganic Fibers & Composite Materials", Pergamon Press (1984) p. 40.
- 3) J. D. Birchall, *Brit. Ceram. Soc. Trans. J.*, **82**, 143-47 (1983).
- 4) H. Suzuki and H. Saito, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **95**, 697-702 (1987).
- 5) L. V. Interrante and A. G. Williams, *Polymer Prepr.*, **25**, 13-14 (1984).
- 6) A. G. Williams and L. V. Interrante, "Better Ceramic through Chemistry", Elsevier (1984) pp. 151-56.
- 7) J. A. Pask, X. W. Zhang, A. P. Tomsia and B. E. Yoldas, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 704-07 (1987).
- 8) D. W. Hoffman, R. Roy and S. Komarneni, *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**, 468-71 (1984).
- 9) S. Komarneni, Y. Suwa and R. Roy, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C155-56 (1986).
- 10) A. K. Chakravorty and D. K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, C202-03 (1986).
- 11) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *J. Mater. Sci.*, **23**, 1895-900 (1988).
- 12) J. C. Huling and G. L. Messing, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 1725-29 (1989).
- 13) C.-S. Hsi, H. Y. Lu and F.-S. Yen, *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, 2208-10 (1989).
- 14) K. Okada and N. Otsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 652-56 (1986).
- 15) T. Kanzaki and H. Tabata, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, C6-7 (1985).
- 16) T. Kumazawa, S. Kanzaki, J. Asaumi, O. Abe and H. Tabata, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 485-90 (1986).
- 17) H. Suzuki, Y. Tomokiyo, Y. Suyama and H. Saito, *Seramikkusu Ronbunshi*, **96**, 67-73 (1988).
- 18) Y. Hirata, H. Minamizono and K. Shimada, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **93**, 46-54 (1985).
- 19) M. H. Lewis, "Glasses and Glass Ceramics", Chapman and Hall (1989) p. 6.
- 20) J. W. Akitt and B. E. Mann, *J. Magn. Reson.*, **44**, 584-89 (1981).
- 21) T. Nishio and Y. Fujiki, *Seramikkusu Ronbunshi*, **98**, 1223-30 (1990).
- 22) D. Mueller, D. Hoebbel and W. Gessner, *Chem. Phys. Lett.*, **84**, 25-29 (1981).
- 23) L. F. Nazar and L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C85-87 (1988).
- 24) L. W. Kelts, N. J. Effinger and S. M. Melpolder, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 353-74 (1986).
- 25) E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt and A. R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4889-93 (1980).
- 26) K. A. Smith, R. J. Kirkpatrick, E. Oldfield and D. M. Henderson, *Am. Mineral.*, **68**, 1206-15 (1983).
- 27) B. R. Baker and R. M. Pearson, *J. Catal.*, **33**, 265-78 (1974).