論文・Paper

酸化アルミニウムコバルト(スピネル型)中のコバルトイオンの状態に及ぼす焼成雰囲気の影響

八 尾 健・神 野 博

(京都大学 工学部 工業化学科)

1400°C 及び 1300°C で雰囲気酸素分圧を変化させて、酸化アルミニウムコバルトを焼成した。生成したスピネル型結晶の格子定数及び光音響スペクトルを測定し、焼成雰囲気によるコバルトイオンの状態変化を調べた。

酸化アルミニウムコバルト(スピネル型)の格子定数は、焼成温度及び雰囲気によらず、ほとんど変化しなかった。低い酸素分圧で焼成した試料の光音響スペクトルには、4配位の Co^{2+} によるピークのみが観測された。それに対し、高い酸素分圧で焼成した試料の光音響スペクトルには、更に6配位の Co^{2+} 及び Co^{3+} によるピークも見られた。低酸素分圧では、コバルトイオンはすべて2価で4面体サイトを占め、試料は正スピネル型構造をとるが、高酸素分圧では、 Co^{2+} の酸化による Co^{3+} の生成により、実質的に CoO に比べ Al_2O_3 が過剰となり、欠陥スピネルが生成する。同時に、 Co^{3+} は Al^{3+} と同じ8面体サイトを占めるとともに、 Co^{2+} も一部が8面体サイトに存在すると考えられる。欠陥スピネル生成による格子定数減少の傾向と、 Co^{3+} の Al^{3+} 置換による格子定数増加の傾向の競合により、格子定数は結果的にほとんど変化しないと説明される。

(1982年7月17日受付)

The Effect of the Atmosphere of Heat-Treatment on the Cobalt Ions in the Cobalt Aluminum Oxides with the Spinel Structure

Takeshi YAO and Hiroshi JINNO

(Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Kyoto University)
(Yoshida, Sakyo-ku, Kyoto-shi 606)

The effect of the atmosphere of heat-treatment on the valence and the coordination state of the cobalt ions were investigated. Cobalt carbonate and α -alumina were mixed in the equimolar ratio, and the mixture was heat-treated at 1400°C or 1300°C under various partial pressure of oxygen (P_{O_2}) from 2.1×10^{-1} atm to 1.7×10^{-7} atm for the heat-treatment at 1400°C, and from 2.1×10^{-1} atm to 1.1×10^{-8} atm at 1300°C. The lattice constants and the photoacoustic spectra (PAS) of the samples were measured. The lattice constants were scarcely changed with temperature and oxygen partial pressure of the heat-treatment (Table 1). In the PAS of the samples heat-treated in low P_{O_2} region, only the peak corresponding to the ${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$ transition of Co^{2+} ions in the tetrahedral sites was observed. On the samples heat-treated in high P_{O_2} region, however, additional peaks were observed, corresponding to the ${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$ transition of Co^{2+} ions in the octahedral sites and also to the ${}^1\text{A}_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$ and ${}^1\text{A}_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1\text{T}_{1g}(\text{D})$ transitions of Co^{3+} ions in the octahedral sites (Figs. 1 and 2, and Tables 2, 3 and 4). Then the following conclusions were deduced. In low P_{O_2} region, the cobalt ions in the samples were all bivalent and occupied the tetrahedral sites (normal spinel). In high P_{O_2} region, the following four reactions were supposed to take place at the same time. (1) The Co^{3+} ions were formed by the oxidation of the Co^{2+} ions. (2) By the reaction (1), the quantity of the Co^{2+} ions was decreased. Then the quantity of Al_2O_3 exceeded the stoichiometric quantity of CoO , and the defective spinel was formed. (3) The Co^{3+} ions substituted for the Al^{3+} ions in the defective spinel. (4) A part of the Co^{3+} ions occupied the octahedral sites. The lattice constants were favored to decrease by the formation of the defective spinel (reaction (2)), but favored to increase by the substitution

of the Co^{3+} ions for the Al^{3+} ions (reaction (3)). As the result of the competition of the above two reactions, the lattice constants were scarcely changed. [Received July 17, 1982]

Key-words: Photoacoustic spectra, Cobalt aluminum oxide, Spinel structure, Valence state, Coordination state, Cobalt ion

1. 緒 言

スピネル型の結晶構造をとる化合物には、工学的に重要な物理的・化学的性質を示すものが多数存在する^{1), 2)}。スピネル型の結晶における陽イオンの配置は、陽イオンの8面体サイトあるいは4面体サイト優先エネルギー、イオンの原子価並びに半径、及び周囲の陽イオンによって生ずる酸化物イオンの分極エネルギーなどのつり合いにより決定される^{1), 3)~5)}。陽イオンの配置の変化は、結晶全体の物理的・化学的性質に大きく影響を及ぼす^{1), 6)}。結晶中の陽イオンの分布を調べることにより、陽イオンの相対的な4面体サイトあるいは8面体サイト優先性、色調、磁氣的・電氣的性質、触媒活性等の性質と構造との関係を解明することが可能となる⁷⁾。

スピネル型の結晶構造をとる酸化アルミニウムコバルトは、青色顔料^{8)~10)}として有用である。著者ら¹¹⁾は、1400°C及び1300°Cで雰囲気酸素分圧を種々変化させて、酸化アルミニウムコバルトを焼成し、その格子定数は焼成雰囲気によらず、ほとんど変化しないという結果を得た。毛利⁹⁾は、焼成雰囲気により、酸化アルミニウムコバルトの色調が変化すると報告している。また、Angelettiら²⁾は、X線回折強度より、空气中で焼成した酸化アルミニウムコバルトにおいて、コバルトイオンのうち4面体サイトを占有するものの割合は、800°Cでは82%、1200°Cでは77%になると報じている。また、 N_2O 分解触媒としての作用からも、高温になるほど8面体サイトを占めるコバルトイオンの量が増大するという結果を得ている¹²⁾。

本研究では、1400°C及び1300°Cで雰囲気酸素分圧を種々変化させて、酸化アルミニウムコバルトを焼成した。生成した酸化アルミニウムコバルトの格子定数及び光音響スペクトルにより、焼成雰囲気によるコバルトイオンの状態変化を調べた。

2. 実 験

2.1 試料作製

保証付き試薬炭酸コバルトと化学用純試薬 α -アルミナを、コバルト対アルミニウムのモル比が正確に1:2になるようにはかり取り、日陶科学社製の自動乳ばちANM-1000型で5時間混合粉碎を行った。混合物を加圧成形後、雰囲気酸素分圧を調節した電気炉中で、1400°C又は1300°Cで3時間焼成し、焼成後直ちに水中に落下させて急冷し、試料を得た。雰囲気酸素分圧の調節には、空気、 $\text{N}_2\text{-O}_2$ 混合ガス、及び $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガ

スを用いた。 $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガスの酸素分圧は、JANAFの表¹³⁾の自由エネルギー値を用いて、化学平衡を仮定した計算により求めた。本研究で用いた酸素分圧の最大値は、空気雰囲気による 2.1×10^{-1} atm、また最小値は、 $90\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$ の混合ガス雰囲気によるもので、1400°Cでは 1.68×10^{-7} atm、1300°Cでは 1.32×10^{-8} atmであった。

2.2 格子定数測定

粉末X線回折の測定には、万能型ゴニオメーターと、グラファイトの回折線湾曲モノクロメーターを備えた理学電機社製の粉末X線回折装置“ガイガーフレックス2025”を使用し、 $\text{Cu K}\alpha$ 線を用いた。 2θ が 10° から 90° までの粉末X線回折図形から、試料中にはスピネル相のみが生成していることを確認し、その格子定数の精密測定を、以下のように行った。ステップ幅 0.01° 、ステップ時間20秒のステップスキャンにより、内部標準物質として添加した MgO の220ピーク($2\theta_{\text{K}_{\alpha 1}} = 62.3020^\circ$)とスピネル相の440ピークを連続して測定した。 MgO は結晶のよく発達した鋭いピークを与えるものを使用し、前もってケイ素により格子定数の補正を行った。 $\text{Cu K}\alpha$ 線によるピークは、 $\text{Cu K}_{\alpha 1}$ 線と $\text{Cu K}_{\alpha 2}$ 線の重なりからなるため、測定回折図形はスピネル相と MgO それぞれ2個ずつ計4個の回折ピークにより構成されている。単独の回折ピークがローレンツ型の波形で表されると仮定して、最小2乗法により波形分離を行い¹⁴⁾、 MgO の回折角が一定であるとして、スピネル相の回折角を精密に求めた。波形分離の処理に伴う誤差は、 2θ で 0.001° 、すなわち格子定数では、 10^{-6} nmであった。

2.3 光音響分光

光を吸収し、励起状態にあった電子が基底状態に戻る際には、状態間のエネルギー差を、(1)蛍光・リン光、(2)光化学変化、(3)無放射遷移による熱¹⁵⁾、として放出する。無放射遷移を行う場合、熱の発生により試料の温度が上昇し、周囲のガスの温度も上昇し、圧力が高くなる。ある周波数で断続する光を試料が吸収するとき、光の断続に伴い試料の温度が変化し、それに応じて試料の周囲の気体の圧力も変化する。その結果、照射光の断続周波数と同一周波数をもつ音波が発生することになる。これを、光音響効果と呼んでいる。照射光の波長を変化させながら、光音響効果により発生する音波をマイクロホンなどで検出することにより、光音響スペクトルを得ることができる。光音響効果の強さは、試料の温度変化、すなわち無放射遷移により発生する熱の量に比例する。

そのため、試料が、蛍光・リン光を発さず、また光化学変化しない物質の場合、光音響スペクトルと光吸収スペクトルは一致することになる。光吸収による物質の温度上昇を音波の形で検出する光音響分光法では、光吸収スペクトルの測定が困難な不透明物質や粉末等を試料とすることが可能である。

光音響スペクトルの測定には、柳本製作所製の光音響分光計、PAS-1 を使用し、波長を 200 nm から 980 nm まで、50 nm/min の速度で連続的に変化させて測定した。分光計の記録計用の端子の出力を、岩通電子社製のデジタルメモリー DM-305 により、1 秒ごとに読み取り、測定終了後、デジタルメモリーに格納したデータを、インターフェースを介して、ミニコンピューター HITAC10-II に入力した。一つの試料につき、6 回測定を繰り返して行い、その和をもって測定値とした。測定値には、雑音等による余分な変動が混ざっているため、フーリエ変換を用いて、以下のように雑音を取り除いた¹⁴⁾。すなわち、測定値は 1 秒ごとにスペクトルを読み取ったときの波長でのみ値を持つ離散的な関数となるため、フーリエ変換及び逆変換は (1) 式及び (2) 式のようになる¹⁰⁾。

$$G_n = \sum_{\xi=0}^{N-1} g_{\xi} e^{-i\omega_n \xi} \quad (1)$$

$$g_{\xi} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} G_n e^{i\omega_n \xi} \quad (2)$$

g_{ξ} は ξ 番目の測定値、 G_n は周波数 n におけるフーリエ変換値を表す。 N は全データ数で本研究では 1024、また、 $\omega_n = 2\pi n/N$ である。光音響スペクトルは、周波数 n の比較的低い部分に寄与するが、雑音は周波数 n の高い部分に寄与することが多いと考えられるので、次式のように、 h_{ξ} を得る。

$$h_{\xi} = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{31} G_n e^{i\omega_n \xi} \quad (3)$$

h_{ξ} は、測定値 g_{ξ} から 32 以上の周波数で変動する部分を取り除いた波形を表すと考えられる。本研究においては、波長 (nm) の関数 h_{ξ} を、波数 (cm^{-1}) の関数に変換し、これを光音響スペクトルとして用いた。

3. 結 果

表 1 に試料作製条件並びにスピネル相の格子定数を示す。本研究の範囲では、焼成

温度、雰囲気酸素分圧のいかんにかかわらず、スピネル相のみが生成し、その格子定数にはほとんど変化がなかった。

固相中の遷移金属の示す光吸収スペクトルは、液相中の場合と同様の傾向を示すことが知られている¹⁷⁾ ので、本研究では、光音響スペクトルのピークの帰属の決定に際し、液相中の遷移金属錯体の光吸収スペクトルの測定結果も利用した。表 2 に、ピークの帰属決定に使用した光吸収スペクトル及び反射スペクトルの測定データを示す。なお、8 面体配位の Co^{3+} の電子遷移の準位は、表中の文献には詳細に記されていないため、Tanabe-Sugano ダイアグラム^{18),19)} により、決定した。

図 1 に、1400°C 焼成試料の光音響スペクトルを、また表 3 にそのピーク位置及び帰属を示す。同様に、1300°C 焼成試料の光音響スペクトルを図 2 に、ピーク位置及び帰属を表 4 に示す。図 1 及び図 2 では、試料焼成時の雰囲気酸素分圧を、その逆数の対数 ($-\log(P_{\text{O}_2})$) で示してある。

1400°C 焼成試料では、雰囲気酸素分圧によらず、各

Table 1. Experimental conditions and lattice constants.

Experimental Conditions				Lattice Constant /nm
Heating Temperature /°C	Atmosphere	PO_2 /atm	$-\log(P_{\text{O}_2})$	
1400	Air	2.1×10^{-1}	0.68	0.81046
	$99\text{N}_2 + \text{O}_2$	1.0×10^{-2}	2.0	0.81062
	CO_2	8.5×10^{-4}	3.1	0.81058
	$99\text{CO}_2 + \text{H}_2$	2.3×10^{-5}	4.6	0.81056
	$95\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$	7.3×10^{-7}	6.1	0.81062
	$90\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$	1.7×10^{-7}	6.8	0.81058
1300	Air	2.1×10^{-1}	0.68	0.81065
	$99\text{N}_2 + \text{O}_2$	1.0×10^{-2}	2.0	0.81060
	CO_2	3.6×10^{-4}	3.4	0.81063
	$99\text{CO}_2 + \text{H}_2$	1.8×10^{-6}	5.7	0.81058
	$95\text{CO}_2 + 5\text{H}_2$	6.0×10^{-8}	7.2	0.81067
	$90\text{CO}_2 + 10\text{H}_2$	1.1×10^{-8}	7.9	0.81066

Table 2. Electron transitions of the cobalt ion.

Ion	Coordination	Assignment	Peak or Band Maxima / 10^3cm^{-1}	Method	Sample	Reference
Co^{2+}	Tetrahedral	${}^4\text{A}_2(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_1(\text{P})$	15.3-17.8	RS*)	$\text{CaO}^\#)$	2
			14.5-16.4	AS**)	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	20
			15.6, 16.9, 18.5	AS	SSG ^{##)}	21
			18.2	AS	SBG ^{§)}	21
Co^{3+}	Octahedral	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}(\text{P})$	19.4	AS	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	20
			19.6	AS	Co^{2+} in MgO	22
			16.5	AS	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20
			21.2	AS	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	20
Co^{3+}	Octahedral	${}^1\text{A}_{1g}(\text{D}) \rightarrow {}^1\text{T}_{2g}(\text{D})$	24.95	AS	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	20
			29.55	AS	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	20

*) Reflectance Spectra

**) Absorption Spectra

§) Cobalt Aluminum Oxide (Spinel)

##) Co^{2+} in Sodium Silicate Glass

§) Co^{2+} in Sodium Borate Glass

Fig. 1. Photoacoustic spectra (PAS) of the cobalt aluminum oxides heat-treated at 1400°C.

試料に共通して、 $15.2 \times 10^3 \sim 18.6 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に 4 配位の Co^{2+} の ${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$ の遷移 (図 1, 表 3 の A) による強いピークが見られた。ピーク先端の分裂は、スピンと軌道のカップリングによるものと思われる²³⁾。各試料に共通して、4 配位の Co^{2+} による強いピークが見られることから、酸化アルミニウムコバルト中のコバルトイオンの多数は、焼成雰囲気によらず 2 価で 4 面体サイトを占めており、従来の研究の指摘と一致している^{24)~26)}。特に、 $-\log(P_{O_2})=6.8$ 及び 6.1 の試料では、上記以外のピークは見られないため、これらの試料では、コバルトイオンのすべてが 2 価で 4 面体サイトを占めているものと思われる。 $-\log(P_{O_2}) \leq 4.6$ の試料のスペクトルには、上記のピークに加えて、 $19.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 1, 表

Table 3. Peak assignments of the photoacoustic spectra (PAS) of the samples heat-treated at 1400°C.

Symbol in Fig.1	Peak Maxima / 10^3 cm^{-1}	Ion	Coordination	Assignment
A	15.2-18.6	Co^{2+}	Tetrahedral	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
B	19.4	Co^{2+}	Octahedral	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
C	20.9-23.3	Co^{3+}	Octahedral	${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1T_{1g}(D)$
D	26.1-29.8	Co^{3+}	Octahedral	${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$

Table 4. Peak assignments of the photoacoustic spectra (PAS) of the samples heat-treated at 1300°C.

Symbol in Fig.2	Peak Maxima / 10^3 cm^{-1}	Ion	Coordination	Assignment
E	15.0-18.1	Co^{2+}	Tetrahedral	${}^4A_2(F) \rightarrow {}^4T_1(P)$
F	19.5	Co^{2+}	Octahedral	${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$
G	23.1-26.3	Co^{3+}	Octahedral	${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$

Fig. 2. Photoacoustic spectra (PAS) of the cobalt aluminum oxides heat-treated at 1300°C.

3 の B), $20.9 \times 10^3 \sim 23.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 1, 表 3 の C), $26.1 \times 10^3 \sim 29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 1, 表 3 の D) にピークが見られた。 $19.4 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、6 配位の Co^{2+} の ${}^4T_{1g}(F) \rightarrow {}^4T_{1g}(P)$ の遷移によるもの、また $20.9 \times 10^3 \sim 23.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 及び $26.1 \times 10^3 \sim 29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ の二つのピークは、それぞれ 6 配位の Co^{3+} の ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1T_{1g}(D)$, ${}^1A_{1g}(D) \rightarrow {}^1T_{2g}(D)$ の遷移によるものである。

以上より、高酸素分圧では、酸化アルミニウムコバルトにおいて、 Co^{2+} の酸化により Co^{3+} が生成し、8 面体サイトを占めるとともに、 Co^{2+} の一部が 8 面体サイトに位置するようになると考えられる。

1300°C 焼成試料の光音響スペクトルも、1400°C 焼成試料のものと、ほぼ類似した傾向を示した。すなわち、

各試料に共通して、4 配位の Co^{2+} によるピークが、 $15.0 \times 10^3 \sim 18.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 2, 表 4 の E) に見られた。1400°C 焼成の場合と同様、雰囲気によらずコバルトイオンの多数が 2 価で 4 面体サイトを占めている。高酸素分圧の $-\log(P_{O_2}) \leq 2.0$ の試料のスペクトルには、上記のほかに $19.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 2, 表 4 の F) 及び $23.1 \times 10^3 \sim 26.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (図 2, 表 4 の G) にピークが見られた。 $19.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、6 配位の Co^{2+} によるもの、また $23.1 \times 10^3 \sim 26.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークは、ピーク位置が近いこと及びピークの形状が類似していることから、1400°C 焼成試料において、 $26.1 \times$

$10^3 \sim 29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に見られた6配位の Co^{2+} によるピークと同じピークと判断できる。6配位の Co^{2+} によるピークは、ピーク位置が変化しても常にほぼ一定の間隔で2本現れることが報告されている^{27)~30)}。1400°C 焼成試料において、 $26.1 \times 10^3 \sim 29.8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に見られたピークが、1300°C 焼成試料では、 $23.1 \times 10^3 \sim 26.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に移動していることから、1400°C 焼成試料において、 $20.9 \times 10^3 \sim 23.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ に見られたもう一本の Co^{2+} によるピークは、1300°C 焼成試料では、 $15.0 \times 10^3 \sim 18.1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピーク、あるいは $19.5 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ のピークと重なったと考えられる。以上より、1300°C 焼成においても、1400°C 焼成の場合と同様、高酸素分圧では、 Co^{2+} が8面体サイトに存在するようになるとともに、 Co^{2+} の一部が8面体サイトを占めるようになると推測される。

4. 考 察

焼成温度によらず、低酸素分圧 (1400°C: $-\log(P_{\text{O}_2}) \geq 6.1$, 1300°C: $-\log(P_{\text{O}_2}) \geq 3.4$) では、光音響スペクトルに4配位の Co^{2+} によるピークのみが観察された。これは、低酸素分圧で焼成した酸化アルミニウムコバルトは、コバルトイオンがすべて2価で4面体サイトに入った正スピネル型構造をとることを示している。高酸素分圧 (1400°C: $-\log(P_{\text{O}_2}) \leq 4.6$, 1300°C: $-\log(P_{\text{O}_2}) \leq 2.0$) で焼成したもののには、6配位の Co^{2+} 及び6配位の Co^{3+} によるピークが見られた。CoO- Al_2O_3 系では、CoOに比べ Al_2O_3 を過剰に含む欠陥スピネル相が、安定に存在することが報告されている^{9), 26), 31)}。また、欠陥スピネルの空位はほとんど8面体サイトにあることが、X線結晶構造解析により明らかにされている³²⁾。本研究においても、高い酸素分圧の雰囲気中で焼成した酸化アルミニウムコバルトでは、 Co^{2+} が一部酸化されて Co^{3+} が生成し、CoOに比べ Al_2O_3 が過剰となり、欠陥スピネルが生成したと考えられる。 Co^{2+} の酸化により生成した Co^{3+} は、 Al^{3+} と同等に振る舞い、欠陥スピネル中の Al^{3+} を一部 Co^{3+} と置換した構造をとると考えられる。 Al^{3+} は、8面体サイトに位置しているため、 Co^{2+} も8面体サイトを占め、光音響スペクトルに6配位の Co^{2+} によるピークが観測された。また、 Co^{2+} の一部が8面体サイトを占めるようになり、6配位の Co^{2+} によるピークも観測された。したがって、酸化アルミニウムコバルトを酸素分圧の高い雰囲気 (1400°Cでは $-\log(P_{\text{O}_2}) \leq 4.6$, 1300°Cでは $-\log(P_{\text{O}_2}) \leq 2.0$) で焼成した場合、以下に示す4段階の反応が同時に進行すると考えることができる。

- (1) Co^{2+} の酸化により、 Co^{3+} が生成する。
- (2) Co^{2+} が(1)により減少するため、CoOに比べ Al_2O_3 が過剰となり、欠陥スピネルが生成する。

(3) 欠陥スピネル中の Al^{3+} の一部を、 Co^{3+} が置換する。

(4) Co^{2+} の一部が欠陥スピネル中の8面体サイトを占める。

欠陥スピネルの格子定数は、 Al_2O_3 の固溶量が増大するにつれ、減少することが報告されている³³⁾。しかしながら、本研究においては、焼成温度、焼成雰囲気によらず格子定数はほとんど変化しなかった。本研究では、上記(3)において、イオン半径の大きい Co^{3+} (0.063 nm³³⁾) によるイオン半径が小さい Al^{3+} (0.050 nm³³⁾) の置換という、格子定数を増大させる方向の反応も同時に進行している。このため、欠陥スピネル生成による格子定数減少の傾向と、 Co^{3+} の Al^{3+} 置換による格子定数増加の傾向が競合し、結果的に格子定数はほとんど変化しなかったと考えられる。

5. 総 括

(1) 低酸素分圧 (1400°C: $6.1 \leq -\log(P_{\text{O}_2}) \leq 6.8$, 1300°C: $3.4 \leq -\log(P_{\text{O}_2}) \leq 7.9$) で焼成した酸化アルミニウムコバルトは、コバルトイオンがすべて2価で4面体サイトに位置する正スピネル型構造をとる。

(2) 高酸素分圧 (1400°C: $0.68 \leq -\log(P_{\text{O}_2}) \leq 4.6$, 1300°C: $0.68 \leq -\log(P_{\text{O}_2}) \leq 2.0$) で焼成した酸化アルミニウムコバルトは、 Co^{2+} の酸化による Co^{3+} の生成により Co^{2+} が減少し、CoOに比べ Al_2O_3 が過剰となるため、欠陥スピネルとなる。このとき、 Co^{3+} は Al^{3+} と同じ8面体サイトを占めるとともに、 Co^{2+} も一部が8面体サイトに存在する。

(3) 欠陥スピネル生成による格子定数減少の傾向と、 Co^{3+} の Al^{3+} 置換による格子定数増加の傾向の競合により、格子定数はほとんど変化しない。

文 献

- 1) E.J.W. Verwey and E.L. Heilmann, *J. Chem. Phys.*, **15**, 174-80 (1947).
- 2) C. Angeletti, F. Pepe and P. Porta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **73**, 1972-82 (1977).
- 3) G. Blasse, "Crystal Chemistry and Some Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides with Spinel Structure", Philips Res. Repts. Suppl., **3**, 1-139 (1964).
- 4) J.D. Dunitz and L.E. Orgel, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 20-29 (1957).
- 5) D.S. McClure, *J. Phys. Chem. Solids*, **3**, 311-17 (1957).
- 6) 素木洋一, "焼結セラミック詳論 3: 築炉用セラミック材料", 技報堂 (1973) p. 592.
- 7) P. Porta and A. Anichini, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **76**, 2448-56 (1980).
- 8) 毛利尚彦, 窯協, **84**, 447-49 (1976).
- 9) 毛利尚彦, 窯協, **84**, 539-41 (1976).
- 10) 毛利尚彦, 窯協, **90**, 100-01 (1982).
- 11) 八尾 健, 神野 博, 日化, **1981**, 1548-52 (1981).
- 12) C. Angeletti, F. Pepe and P. Porta, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I*, **74**, 1595-603 (1978).
- 13) D.R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermochemical

- Tables", Second Edition, Nat. Bur. Stand., U.S. (1971)
- 14) 神野 博, "珪酸塩中の遷移金属の状態に関する基礎的研究", 昭和56年度科学研究費補助金(一般研究(B)), 研究成果報告書, p. 6-9, p. 14-17.
 - 15) Yoh-Han Pao "Optoacoustic Spectroscopy and Detection", Academic Press (1977) p. 198.
 - 16) 佐伯慎之助, 佐々木慎一, 飲阪謙二編, "化学・生物学のためのコンピュータ", 南江堂 (1972) p. 96.
 - 17) O.G. Holmes and D. S. McClure, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1686-94 (1957).
 - 18) 上村 洸, 菅野 暁, 田辺行人, "配位子場理論とその応用", 裳華房 (1972) p. 225.
 - 19) Y. Tanabe and S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **9**, 766-79 (1954).
 - 20) D. Sutton, "Electronic Spectra of Transition Metal Complexes", McGraw-Hill (1968) p. 146, p. 188.
 - 21) C.R. Bamford, *Phys. Chem. Glasses*, **3**, 189-202 (1962).
 - 22) W. Low, *Phys. Rev.*, **109**, 256-65 (1958).
 - 23) A. Paul and W. Douglas, *Phys. Chem. Glasses*, **9**, 21-26 (1968).
 - 24) H. Furuhashi, M. Inagaki and S. Naka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3009-14 (1973).
 - 25) S. Greenwald, S.J. Pickart and F.H. Grannis, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1597-1600 (1954).
 - 26) H. Schmalzried, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 203-19 (1961).
 - 27) Y. Shimura and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **28**, 572-77 (1955).
 - 28) Y. Shimura and R. Tsuchida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 311-16 (1956).
 - 29) J. Fujita and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 1281-85 (1963).
 - 30) T. Yasui and Y. Shimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **36**, 1286-90 (1963).
 - 31) 山口悟郎, 窯協, **61**, 594-99 (1953).
 - 32) 山口悟郎, 宮部久子, 窯協, **83**, 87-89 (1975).
 - 33) J.A. Dean, "Lange's Handbook of Chemistry", 12th Edition (1979) p. 3-120.

論文・Paper

SmB₆, SmB₄ 単結晶の生成とその性質

岡 田 繁・阿 刀 田 徹 三

(神奈川大学 工学部 応用化学科)

アルミニウム融剤中で SmB₆ 及び SmB₄ の合成と単結晶への育成をアルゴンガス雰囲気中で行った。得られた単結晶について格子定数, 密度及びヌーブ微小硬度を測定した。更に空気中での酸化反応並びに, その速度論的検討を行った。得られた結果の要約は次のごとくである。

SmB₆ (立方晶系) の単結晶は単相として得られたが, SmB₄ (正方晶系) の単結晶は単相としては得られなかった。SmB₆ の立方体状並びに SmB₄ の多面体状単結晶を得るための最適条件は, 原料及び融剤の混合原子比が, SmB₆ の場合は B/Sm=5.7, Al/Sm=87, また SmB₄ の場合は B/Sm=3.0, Al/Sm=87 である。両方の場合において加熱温度は 1500°C, その温度における保持時間は 10 時間であった。SmB₆ の単結晶は {100} 面で形成された立方体状結晶のほか, (100) 面が良く発達した針状及び板状結晶として得られた。SmB₄ の単結晶は多面体状結晶のほか (001) 面が良く発達した薄板状結晶として得られた。

室温で測定した単結晶の格子定数と密度 (D) は次のとおりであった。

SmB₆: $a_0=4.1335\pm0.0001\text{ \AA}$, $D=4.97\pm0.04\text{ g/cm}^3$

SmB₄: $a_0=7.1781\pm0.0005\text{ \AA}$, $c_0=4.0694\pm0.0003\text{ \AA}$, $D=6.09\pm0.03\text{ g/cm}^3$

ヌーブ微小硬度は SmB₆ の場合は (100) 面内について, SmB₄ の場合は (001) と (211) 面内について測定し, 次の値を得た。

SmB₆: (100) 1630~1930 kg/mm²

SmB₄: (001) 1560~1920 kg/mm²

(211) 1460~2130 kg/mm²

両単結晶の酸化反応は 740~750°C より起こり, SmB₆ の酸化生成物は Sm(BO₂)₃ (単斜晶系) と非晶質の B₂O₃ であった。SmB₄ は SmB₆ と SmBO₃ (六方晶系) 等の中間生成物を経過して Sm(BO₂)₃ と非晶質の B₂O₃ を与えた。SmB₆ の酸化反応は一般酸化速度式 $(dw)^n=kt$ に従って進み, n の値は 2.00 ± 0.10 で, これより求めた酸化における見掛けの活性化エネルギーは $201.3\pm6.4\text{ kcal/mol}$ であった。SmB₄ の場合は, その酸化反応の過程を上記の酸化速度式で表すことができない。更に実験的検討を加えることが必要である。

(1982 年 9 月 10 日受付)