アモルファスクエン酸錯体法によるガーネット型 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉末の調製

服部豪夫・西山 伸・福田宗之・岩館泰彦

千葉大学工学部機能材料工学科, 263 千葉市稲毛区弥生町 1-33

Preparation of Garnet-Type $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ Powders by an Amorphous Citrate Process

Takeo HATTORI, Shin NISHIYAMA, Muneyuki FUKUDA and Yasuhiko IWADATE

Department of Materials Science, Faculty of Engineering, Chiba University, 1-33, Yayoi-cho, Inage-ku, Chiba-shi 263

[Received May 13, 1992; Accepted August 21, 1992]

Powders of garnet-type $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, which have not been prepared, were obtained by an amorphous citrate process. A precursor gel was prepared by dehydration of sol which was obtained by heating a mixture of gadolinium nitrate and aluminum nitrate gently with citric acid. The decomposition process of the precursor was analyzed using TG-DTA and FT-IR. The precursor gel was heated at 1000°C for 30 min in air to remove organic compounds, then heated at 1100° to 1600°C for 2 h in air. Single phased garnet-type $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ powders were obtained by heating only at 1400°C for 2 h under the experimental conditions examined. Perovskite-type GdAlO_3 was obtained by heating below 1400°C. At 1600°C, the garnet decomposed into GdAlO_3 and Al_2O_3 . The crystallite size and the lattice constant of the $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ single-phase powder were 30 nm and 1.2107 nm, respectively.

Key-words : Amorphous citrate process, Garnet, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Perovskite

1. 緒 言

Gd_2O_3 - Al_2O_3 系の複合酸化物としてペロブスカイト型 GdAlO_3 (Orthorhombic), 及び $\text{Gd}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (Monoclinic) の存在はよく知られ, 安定相として報告されている^{1)~3)}が, ガーネット型 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (Cubic) に関する報告⁴⁾は少ない. 特に $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉末の合成プロセスについてはいまだよく知られていない. そこで本研究では, 組成の均一性が高く, 易焼結性粉末の調製が低温で可能といわれるアモルファスクエン酸錯体法^{5),6)}により $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 粉末の調製を試みた. また, ガーネット組成になるように混合した Gd_2O_3 と Al_2O_3 を出発原料とする, いわゆる固相反応も行い, 両方法の合成過程を比較検討した. 更に $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の単相となった粉末について, X線回折法 (XRD) により結晶子径と格子定数を求めた.

2. 実験手順

実験には市販の Gd_2O_3 (信越化学工業製, 純度99.9%以上), $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬工業製) 及びクエン酸一水和物 (和光純薬工業製) を用いた. まず Gd_2O_3 を希硝酸に溶解させた後, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ を Gd と Al の物質量が 3:5 になるように加え, 更にこれに金属イオンの総物

質量と同じ物質量のクエン酸を加え, 十分かくはんした. この溶液をマントルヒーターを用いて大気中, 約70°Cで脱水し, ゴル状態とした. その後, 同温度で真空乾燥し, 前駆体ゲルを得た. 得られた前駆体ゲルの一部を高温度 TG-DTA 装置 (リガク製) を用いて, 大気雰囲気下, 10°C/min の速度で1000°Cまで昇温し, 熱重量測定 (TG)-示差熱分析 (DTA) の同時測定を行った. また, FT/IR-7000 (日本分光工業製) を用いたフーリエ変換赤外線分光法により, その熱分解生成物を検討した. 前駆体ゲル中に含まれている有機物を分解, 除去するために, 10°C/min の速度で, 1000°Cまで昇温し, そこで30分保持後, 電源を断って放冷した. 得られた粉末は軽く粉碎し, 大気中, 1100°~1600°Cの各種温度で2時間熱処理した. この場合, 所定温度付近での昇降温速度は, 3°C/min とした. そして得られた粉末を X 線回折装置 RAD-II B システム (リガク製) を使用し, $\text{Cu K}\alpha$ 線により同定した.

更に各温度の熱処理で得られた粉末中のガーネット相の割合を, 生成相が $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ と GdAlO_3 の2成分のみであると仮定した上で X 線回折の結果から求めた. 検量線は, 両者の純物質を任意の重量比に混合した試料の $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の (420) 面と GdAlO_3 の (112) 面の X 線回折ピークの積分強度比と重量比を用いて作成した. また, $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の単相となった粉末については, 内部標準用の Si 粉末 (レアメタリック製, 純度99.9%) を混合し, $\text{Cu K}\alpha_1$ 線に対するピークの積分幅から結晶子径を算出し, ピーク位置から格子定数を測定した.

3. 結果と考察

3.1 前駆体ゲルの熱分解挙動

大気雰囲気下における前駆体ゲルの熱分析結果を図1に示す. TG 曲線において, 50°~120°C 付近では13%, 150°C 付近では35%, 200°~600°C 付近では32%, また, 750°~900°C 付近では2%の重量減少が観察された. 一方, DTA 曲線においては, 50°~120°C 付近の重量減少に対応して吸熱ピークが, そのほかの重量減少に対応しては発熱ピークが観察された.

前駆体ゲル, ならびに前駆体ゲルを大気中, 200°C, 600°C, 1000°Cで加熱した試料の IR スペクトルを図2に示す. As-prepared の前駆体ゲルでは, 3000~3500 cm^{-1}

Fig. 1. TG-DTA curves of precursor gel for $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Fig. 2. FT-IR spectra of precursor gel for $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$.

付近に水酸基, カルボキシル基, 及び水に含まれている $-\text{OH}$ による吸収が, $1500\sim 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に硝酸塩及びカルボン酸による吸収が, $1300\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ 付近にも硝酸塩及びカルボン酸による吸収がみられた. 200°C まで加熱した試料では, 特にカルボン酸による吸収の減少が大きく, 2300 cm^{-1} 付近には新たにシアン化物による吸収が現れた. 600°C まで加熱した試料では, わずかに硝酸塩, シアン化物による吸収がみられた. また, 1000°C まで加熱した試料では顕著な吸収は観察されなかった.

これらの結果を Zhang らの報告⁵⁾とあわせて考えると, $50^\circ\sim 120^\circ\text{C}$ 付近では水分の蒸発が, 150°C 付近では主に遊離のクエン酸の分解とシアン化物の形成が, $200^\circ\sim 600^\circ\text{C}$ 付近では主にクエン酸錯体の分解が, また $750^\circ\sim 900^\circ\text{C}$ 付近では主に硝酸塩, シアン化物の分解が起こっていると思われる.

3.2 合成粉末の X 線回折

アモルファスクエン酸錯体法で調製した前駆体ゲルを, 大気中 1000°C で30分間加熱し, 放冷した試料を改めて大気中, $1100^\circ\sim 1600^\circ\text{C}$ の各温度で2時間熱処理して得られた粉末の XRD パターンを図3に示す. 1100°C で得られたものではペロブスカイト相 GdAlO_3 が生成しており,

1200°C , 1300°C で得られたものでは GdAlO_3 とガーネット相 $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の両方の存在が認められた. 1400°C , 2時間の熱処理で $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ の単相が得られた. この試料を更に 1400°C で24時間加熱したところ, 変化はなかった. また, 1500°C , 1550°C では2時間の熱処理で GdAlO_3 の生成が認められたが, Al_2O_3 のピークは認められなかった. 1600°C では $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ は消滅し, GdAlO_3 及び Al_2O_3 の存在が確認された.

また, Gd_2O_3 と Al_2O_3 (和光純薬工業製特級) を 3:5 のモル比で混合した粉末を, 大気中, $1000^\circ\sim 1700^\circ\text{C}$ の各種温度で2時間加熱した固相反応法によるガーネットの調製も試みた. 得られた粉末の XRD パターンを図4に示す. 1200°C で熱処理することによりペロブスカイト相が現れ, 1300°C で酸化ガドリニウムのピークが消滅した. アモルファスクエン酸錯体法で得られた粉末においては,

Fig. 3. XRD patterns of synthesized powders of Gd-Al system (Amorphous citrate process).

●: $\text{Gd}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, ▲: GdAlO_3 , ■: Al_2O_3

Fig. 4. XRD patterns of synthesized powders of Gd-Al system (Solid state reaction process).

▲: GdAlO_3 , ■: Al_2O_3 , ◆: Gd_2O_3

Fig. 5. Weight ratio of Gd₃Al₅O₁₂ in synthesized powders.

低温で現れたペロブスカイト相が熱処理温度の上昇とともに、ガーネット相へ変化した。固相反応法では1700°Cまで加熱しても、ペロブスカイトとアルミナの反応は起こらず、共に安定相として存在し、ガーネット相の生成には至らなかった。固相反応でAl₂O₃とGd₂O₃が反応したにもかかわらずGd₃Al₅O₁₂が現れなかったことから、これらの温度域においてはGd₃Al₅O₁₂は準安定相であることが分かる。アモルファスクエン酸錯体法によって生成したGd₃Al₅O₁₂は1400°Cでは分解せず、1500°C以上で熱処理することによって、安定相のGdAlO₃とAl₂O₃に分解すると考えられる。

アモルファスクエン酸錯体法で調製した前駆体ゲルを1100°C~1600°Cで熱処理して得た粉末中のガーネット相についてXRDにより定量分析した結果を図5に示す。1100°Cから1200°Cの熱処理でGd₃Al₅O₁₂相の大きな増加がみられたことから、初晶として現れたGdAlO₃相が、この温度域においてAl化合物と反応してGd₃Al₅O₁₂相へと変化していると考えられる。ただ、このときのAlの存在状態については、XRDでピークが現れていないことからアモルファス状態であると考えられるが、その化学種については特定できなかった。1200°C以上ではこのGd₃Al₅O₁₂相が徐々に増加し、更に1400°Cにおける熱処理によりGd₃Al₅O₁₂の単相となったと考えられる。また、1500°C以上ではGd₃Al₅O₁₂相の急激な減少がみられGdAlO₃相とAl₂O₃相への分解が急速に起こっていると思われる。

3.3 結晶子径と格子定数

アモルファスクエン酸錯体法を用いて大気中、1400°C、2時間の条件で得られた単相Gd₃Al₅O₁₂粉末の、種々の面指数について求めた結晶子径を表1に示す。どの面においてもほぼ30 nmとなっており、等方的に成長していることが分かった。また、同粉末の格子定数は1.2107 nm

Table 1. Crystallite sizes of Gd₃Al₅O₁₂ derived at 1400°C for 2h.

Miller index	Crystallite size (nm)
221	31
220	33
321	33
400	32
420	33
521	30
611, 532	31
631	28
444	30

(±0.0001 nm) となり、文献値1.2111 nm⁴⁾とよく一致した値を示した。

4. 総 括

Al₂O₃とGd₂O₃の2成分系状態図においてGd₃Al₅O₁₂の存在は認められておらず^{2),3)}、本研究においても酸化物同士の固相反応では得られなかったが、アモルファスクエン酸錯体法を用いて得られた前駆体ゲルを、大気中、1000°Cで30分間熱処理することにより有機物を分解除去した後、あらためて1400°Cで2時間熱処理することにより、Gd₃Al₅O₁₂粉末が単相として得られた。固相反応法では初晶として現れたGdAlO₃に反応すべきAl₂O₃が安定で拡散性が低く、未反応に終わってしまうと考えられる。これに対して、アモルファスクエン酸錯体法においては、Al化合物がアモルファス状態にあるため容易に拡散し、高い反応活性をもつため、GdAlO₃と反応してGd₃Al₅O₁₂が生成したと考えられる。しかし、このGd₃Al₅O₁₂は準安定で1400°Cより高い温度で熱処理すると、GdAlO₃とAl₂O₃に分解してしまうことが分かった。

文 献

- 1) S. J. Schneider, R. S. Roth and J. L. Waring, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **65A**, 345-74 (1961).
- 2) (a) P. P. Budnikov, V. I. Kushakovskii and V. S. Belevantsev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **165**, 1075-77 (1965).
(b) Fig. 4368 in "Phase Diagrams for Ceramists, 1975 Supplement", Ed. by M. K. Reser, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1975).
- 3) 水野正雄, 山田豊章, 野口哲男, 窯協, **85**, 543-48 (1977).
- 4) C. B. Rubinstein and R. L. Barns, *Am. Mineral.*, **50**, 782-85 (1965).
- 5) H.-M. Zhang, Y. Teraoka and N. Yamazoe, *Chem. Lett.*, **1987**, 665-68.
- 6) 服部豪夫, 岩館泰彦, 福田宗之, 日化, **1991**, 754-58.
- 7) JCPDS Card No. 18-517 (1968).