|||||
論 文
|||||

フラックス法による新物質 $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs$) 単結晶の育成

藤 木 良 規・渡 辺 遵・佐々木高義・竹之内 智

(無機材質研究所, 305 つくば市並木 1-1)

Flux Growth of a New Material $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs$) Single Crystals

Yoshinori FUJIKI, Mamoru WATANABE, Takayoshi SASAKI and Satoshi TAKENOUCI

(National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1, Namiki, Tsukuba-shi, Ibaraki 305)

Single crystals of alkali-metal gallotitanogallate (AGGTO); $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs$) with a new type of one-dimensional tunnel structure were grown by the flux method. The best grown AGGTO crystals were obtained by slow-cooling a flux melt at 1300°C using a mixture of 20 mol% crystal composition of $(A_2O)_1(TiO_2)_1(Ga_2O_3)_1$ and 80 mol% flux composition of $(A_2O)_1(MoO_3)_{1.5}$. The grown crystals were fibrous form elongating the c-axis (or tunnel axis) with a length of 5-10 mm and a diameter of 10-100 μm. The crystal structure and its material design are described on the basis of combination of structure units of priderite and β-gallia. The characteristic IR spectra were observed as the two absorption bands of 400 cm⁻¹ and 475 cm⁻¹, and the former was assigned to a Ga(Ti)-O stretching mode and the latter to a Ga(Ti)-O-Ga(Ti) bending mode in $(Ga, Ti)O_6$ octahedra and GaO_4 tetrahedra. [Received May 7, 1990; Accepted July 16, 1990]

Key-words: New material, Alkali-metal gallotitanogallate, Flux growth, Inorganic Fiber, One-dimensional tunnel structure

1. はじめに

一次元トンネル構造をもつチタン酸塩は $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維のように低熱伝導性耐熱材料として良く知られているが、トンネル口径のより大きい超イオン導電体材料は一般的に馴みが薄い。著者らは最近、後者に属する代表的な材料であるプリデライト; $A_xM_yTi_{8-y}O_{16}$ ($A=K, Rb, Cs, Ba, M=Al, Mg$); に注目し、その単結晶を育成し、イオン導電体としての研究を行ってきた^{1)~3)}。その過程で機能性の向上を目指してトンネルサイズを拡大する合成研究の中で、上記プリデライトの一般式中のMイオンに一つ概念を導入して Ga^{3+} を使用した結果、新物質ガロチタノガリウム酸塩; $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ (AGGTO と略す); を単結晶として合成することができた。この物質はプリデライトよりもトンネル直径が約 1 Å 大きく正八角形の特異な一次元トンネル構造を示す^{4), 5)}。この物質の合成については一部を速報^{6), 7)}したが、詳細は未発表なので本報で報告する。

2. 実 験

2.1 出発物質の調製と結晶育成

出発原料として Ga_2O_3 , TiO_2 , MoO_3 は 99.99%, K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 は 99.9% の各粉末を使用し

た。単結晶の育成方法はフラックス徐冷法で行った。そのため、フラックスには A_2CO_3 ($A=K, Rb, Cs$)- MoO_3 系の錯形成溶解型フラックスを使用した。

結晶育成は結晶組成(結晶成分の出発原料のモル比混合物)とフラックス組成(フラックス成分の出発原料のモル比混合物)を所定のモル%割合に混合して出発物質とした。出発物質は 100 ml 白金るつぽに充填し、1300°C で 10 時間保持して溶解した後 1000°C まで 4°C/h の速度で徐冷して育成した。徐冷終了後は炉からるつぽを取り出し室温まで放冷した。結晶分離はるつぽごと温水に浸漬してフラックスを溶解した。

2.2 結晶の同定、分析及び測定

合成結晶の同定は粉末X線回折法で行った。新物質についてはSiの内部標準で補正した回折値を用いてAppleman-Evans プログラムで計算した回折値と比較して同定した。格子定数も同プログラムで計算した。

化学分析は繊維状単結晶の集合体をピロ硫酸カリウムで熔融分解し、その融解物を硫酸水溶液に溶解して試料液を作製した。Ti と Ga 含量はクベロン沈殿法で定量し、アルカリ金属含量は原子吸光法で測定した。

IR 吸収スペクトルは日立製作所製 EPI-G3型を用いてKBr錠剤法で測定した。

Table 1. The compositional conditions and the obtained results of the flux growth of $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ ($A=\text{K, Rb, Cs}$) single crystals.

No.	Crystal composition (C)					Flux composition (F)				Melt comp. C/F (mol%)	Crystals*
	$(\text{Cs}_2\text{O})_x$	$(\text{Rb}_2\text{O})_x$	$(\text{K}_2\text{O})_x$	$(\text{Ga}_2\text{O}_3)_y$	$(\text{TiO}_2)_z$	$(\text{Cs}_2\text{O})_n$	$(\text{Rb}_2\text{O})_n$	$(\text{K}_2\text{O})_n$	$(\text{MoO}_3)_m$		
	(mol ratio)					(mol ratio)					
1	-	-	0.7	0.7	1.0	-	-	1.0	1.25	15/85	KGGTO, (R), (β -G)
2	-	-	0.8	0.8	1.0	-	-	1.0	1.5	20/80	KGGTO, (R)
3	-	-	0.8	1.0	1.0	-	-	1.0	1.5	20/80	KGGTO, (β -G)
4	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.5	20/80	KGGTO, ((β -G))
5	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.75	20/80	KGGTO, (R)
6	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.25	20/80	KTGO, P
7	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.5	30/70	KTGO
8	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.0	1.5	40/60	KTGO
9	-	0.67	-	0.5	1.0	-	1.0	-	1.5	20/80	RGGTO, (P), (R)
10	-	0.67	-	0.7	1.0	-	1.0	-	1.5	20/80	RGGTO, P
11	-	1.0	-	1.0	1.0	-	1.0	-	1.5	20/80	RGGTO
12	0.67	-	-	0.5	1.0	1.0	-	-	1.5	20/80	CGGTO, (β -G)
13	0.67	-	-	0.7	1.0	1.0	-	-	1.5	20/80	CGGTO, (β -G)
14	0.8	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.5	20/80	CGGTO, (β -G)
15	1.0	-	-	1.0	1.0	1.0	-	-	1.5	20/80	CGGTO, (β -G)

*: KGGTO= K-gallotitanogallate, RGGTO= Rb-gallotitanogallate, CGGTO= Cs-gallotitanogallate, R= rutile, P= K-Ga-priderite, KTGO= $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$, β -G= β -gallia, () = small amount, () = trace.

Table 2. The comparison of electronegativities and basicities of oxide components in a flux melt.

Starting material	Electronegativity of cation*	Basicity of oxide**
K_2O	0.91	1.13
Rb_2O	0.89	1.17
Cs_2O	0.86	1.23
TiO_2	1.32	0.69
Ga_2O_3	1.82	0.47
MoO_3	1.30	0.71

*: E. Little & M. Jones, J. Chem. Educ., 37, 231 (1960).

** : Calculated using $\Lambda = 0.735 / (x - 0.26)$, where Λ is the optical basicity and x is the electronegativity of cation⁸⁾.

3. 結果と考察

3.1 単結晶育成

表1はガロチタノガリウム酸カリウム (KGGTO), ガロチタノガリウム酸ルビジウム (RGGTO), ガロチタノガリウム酸セシウム (CGGTO) の単結晶育成における出発物質中の組成条件と得られた結晶相について総括したものである。表1で示すように KGGTO と CGGTO は単一相としてはまだ合成されていない。しかし、混合相であっても単一相として分離することは容易である。RGGTO だけは単一相で合成することができた。

KGGTO の単結晶育成最適条件は Run No. 4 で示すような組成条件であったが、痕跡程度の β -ガリア相と共生した。すなわち、 $(\text{K}_2\text{O})_1(\text{TiO}_2)_1(\text{Ga}_2\text{O}_3)_1$ のモル比で示す結晶組成 20 モル% と $(\text{K}_2\text{O})_1(\text{MoO}_3)_{1.5}$ のモル比で示すフラックス組成 80 モル% の混合物を出発組成とし、1300°C で 10h 溶解し、その後 1000°C まで 4°C/h の速度で徐冷し育成した。結晶育成は溶解-析出反応で

Fig. 1. The photomicrograph of Rb-gallotitanogallate (RGGTO) single crystals grown by the flux method; (a) Stereoscopic photomicrograph, (b) SEM image.

ある。共生相の関係はメルトの塩基性度が重要な因子となっている。フラックス組成の中の MoO_3 成分は溶媒作用のほかに、特に塩基性度の制御的役割をはたしている。表2はこの実験に使用した原料成分の電気陰性度と塩基性度を比較している⁸⁾。 MoO_3 成分は Ga_2O_3 , TiO_2 の次に低い塩基性度を示すが使用量が最も多いため影響力が大きいものと思われる。 MoO_3 の添加量が Run

Table 3. The chemical compositions of $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) crystals grown by the flux method.

Symbol	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	Ga_2O_3	TiO_2	Total	Chemical composition
	(wt%)						
KGGTO	2.05 (2.06)	-	-	55.62 (55.97)	41.70 (41.96)	99.38 (100.00)	$\text{K}_{1.0}[\text{Ga}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}]$
RGGTO	-	3.94 (4.00)	-	54.14 (54.90)	40.53 (41.10)	98.62 (100.00)	$\text{Rb}_{1.0}[\text{Ga}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}]$
CGGTO	-	-	4.77 (4.76)	53.50 (53.36)	42.00 (41.88)	100.27 (100.00)	$\text{Cs}_{1.0}[\text{Ga}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}]$

Fig. 2. The crystal structure of $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ ($A=\text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$); (a) the (001) projection, (b) the connection of $(\text{Ga}, \text{Ti})\text{O}_6$ octahedra and GaO_4 tetrahedra along the c -axis, (c) the structure units of rutile and β -gallia.

No. 4よりも多く塩基性度が低下するとルチル相、逆に少く塩基性度が增大するとチタノガリウム酸カリウム $\text{K}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Ga}_{5-x}\text{O}_{12}$ (KTGO と略す) 相, プリデライト相が生成する. KTGO は $\text{Na}_{1-x}\text{Ti}_{2+x}\text{Al}_{5-x}\text{O}_{12}$ ⁹⁾ と等構造をもつ組成置換体であり, 初めて合成された. また, メルトの塩基性度は結晶組成とフラックス組成の混合割合によっても変わるが, フラックス組成の割合が少なくなると塩基性度は増大し, KTGO の生成が優勢となる.

RGGTO の単結晶育成でも出発物質の組成変動で共生相が異なり, それは KGGTO と同様にメルトの塩基性度因子と考えられる. CGGTO の場合は出発物質の組成変動の影響は少なく, いつも β -ガリア相と共存した. ルチル相が生成しないので多分 Cs_2O 成分の高い塩基性度の影響と思われる. 図 1 は RGGTO 単結晶の光学顕微鏡写真と走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である. 形態は KGGTO も CGGTO も同様に繊維状である. 結晶サイズは長さ 5~10 mm, 直径 20~100 μm 程度である. 色調は無色透明であるが灰白色を呈することもある.

3.2 キャラクターゼーション

3.2.1 化学組成

繊維状単結晶を集めて湿式化学分析で組成を決定した. その結果を表 3 に示す. 組成式は各成分の合計値を 100% に平均化して算出した. 結果として化学組成の一般式 $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ の x 値はいずれも $x=1.0$ となった. しかし, アルカリ成分の分析精度は他の金属イオンよりも若干低いので多少の変動はあるものと推定

される. この $x=1.0$ の意味は重要であり, 化学量論的には $x=2$ であることから約 50% の占有率で A イオン席の 2 席のうち 1 席は空席であることを意味する. この空席を介して A イオンは容易に伝導することが理解される⁶⁾. なお, 命名と化学式は次項で述べる構造の特徴からヘテロポリ酸塩の命名法に従ったものである. 化学式の中では配位の異なる GaO_4 と GaO_6 の Ga を区別している.

3.2.2 結晶構造

結晶構造は KGGTO 単結晶を用いて X 線回折法で解析した^{4), 5)}. その結果は図 2 に示す. 対称性は $I4/m$ 空間群で正方晶系に属する. 結晶は c 軸方向に伸長しており, トンネル軸と平行する. 非常に特徴的なことはこの物質の構造単位である. この構造単位はルチルと β -ガリアの構造単位が $(\text{Ga}, \text{Ti})\text{O}_6$ 八面体 1 個を共有して結合したものと考えることができる. この構造単位が 4 個連結して八角形のトンネル枠組を形成している. トンネルサイズは約 6.5 $\text{\AA}$ である. c 軸方向には GaO_4 四面体は頂点共有, TiO_6 及び GaO_6 八面体は稜共有で連結している. 繊維状単結晶を集めて粉末 X 線回折法で求めた格子定数, 密度及び DTA で測定した熔融温度も合せて表 4 に示す. A イオンのイオン半径の大きさの順に a 軸長は長くなる傾向を示すがそれほど変化はなく, c 軸長は同じである. なお, 格子定数測定の際に得られた KGGTO の回折値を表 5 に示す. また, 熔融反応は複雑な挙動を示し, KGGTO と CGGTO は 1530°C と

Table 4. The lattice parameter, unit cell volume, density and melting temperature of $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ ($A=\text{K, Rb, Cs}$) crystals grown by the flux method.

Crystals*	a(Å)	c(Å)	V(Å ³)	(g·cm ⁻³)	z	mp(°C)
KGGTO	18.139(1)	2.9978	986.35	4.78	1	1530 (incong.)
RGGTO	18.140(1)	2.9954	986.29	4.86	1	1572 (cong.)
CGGTO	18.171(1)	2.9954	989.09	4.92	1	1550 (incong.)

* $A_x[\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Ti}_{16-x}\text{O}_{56}]$ ($A=\text{K, Rb, Cs}$ and $x=1.0$)**Table 5.** The X-ray powder data of $\text{K}_1[\text{Ga}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}]$ crystals.

h k l	d _{calc} (Å)	d _{obs} (Å)	intensity
1 1 0	12.83	12.84	10
2 0 0	9.070	9.071	100
2 2 0	6.413	6.410	2
3 1 0	5.736	5.733	35
4 0 0	4.535	4.534	2
3 3 0	4.275	4.278	<1
4 2 0	4.056	4.056	5
5 1 0	3.557	3.557	5
4 4 0	3.207	3.206	10
5 3 0	3.111	3.109	100
6 0 0	3.023	3.023	5
6 2 0	2.868	2.867	40
5 5 0	2.565	2.565	15
6 4 0	2.515	2.514	10
4 1 1	2.477	2.477	25
7 3 0	2.382	2.382	10
4 3 1	2.311	2.310	<1
8 0 0	2.267	2.268	1
5 2 1	2.239	2.240	1
8 2 0	2.200	2.200	15
6 6 0	2.138	2.138	3
6 1 1	2.114	2.115	1
7 5 0	2.109	2.109	2
8 4 0	2.028	2.028	<1
9 1 0	2.003	2.004	1
7 0 1	1.9604	1.9605	<1
9 3 0	1.9120	1.9125	<1
6 5 1	1.8360	1.8357	1
8 6 0	1.8139	1.8142	<1
7 4 1	1.7995	1.7995	2
10 2 0	1.7787	1.7788	3
9 5 0	1.7618	1.7622	2
10 4 0	1.6842	1.6837	35
7 6 1	1.6449	1.6448	5

1550°C でそれぞれ分解溶融, RGGTO は単純挙動で冷却物も同一相であることから 1572°C で調和溶融とみられる. 特に, KGGTO の場合はメタチタン酸ガリウム (Ga_2TiO_5), ルチル及びメルトに分解溶融し, このメルトはプリデライト相に固化する⁷⁾.

3.2.3 構造単位の組合せと材料設計

この新物質はもともとプリデライトのトンネル枠組を拡大しようとした発想から合成されたものである. それは図3(a)で示すようにプリデライトはルチルの構造単位4個が連結してつくる TiO_6 八面体2個×2個の四角形のトンネル枠組からなるが, これをイオンの伝導路として拡大するためには何かの四面体を組み込んで多角形

Fig. 3. A material design by the combination of each structure unit of different materials; (a) priderite, (b) β -gallia, (c) the structure unit of a new material (AGGTO).

にして拡大することを考えた. 四面体としては AlO_4 と GaO_4 が考えられるが, 高温で安定なのは GaO_4 四面体である. その構造単位をもっている物質は図3(b)で示す β -ガリアである. そこで β -ガリアと K-Ga-プリデライトとの構造的結合を考えた. それは TiO_6 と GaO_4 両八面体は両金属イオンのイオン半径 ($\text{Ti}=0.61 \text{ \AA}$, $\text{Ga}=0.62 \text{ \AA}$) と表2で示す電気陰性度が非常に近いことから TiO_6 八面体の Ti 席の一部を Ga で置換して ($\text{Ti, Ga})\text{O}_6$ とすれば GaO_4 四面体と連結できると考えた. フラックス法による単結晶育成ではプリデライトの Ti 席を Ga で固溶置換し, その限界を強制的に越えることで GaO_4 四面体の組み込みに成功した. 結果的には上述のようにルチルと β -ガリアのそれぞれの構造単位が結合して新しい構造単位を形成したとみなすことができる. このように異種類の構造単位の結合で新構造を創製する概念を更に裏付けるため次の二つの固相反応 (1300°C, 25h) でも実証した.

Fig. 4. IR spectra of $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs$).

3.2.4 IR 吸収スペクトル

図4はAGGTO ($A=K, Rb, Cs$) のIR スペクトルを構造が類似する β -ガリア及びプリデライトと比較して示している。特徴的な吸収帯は 440 cm^{-1} と 475 cm^{-1} に現れている。このうち 440 cm^{-1} の吸収帯はプリデライトでも知られるように TiO_6 八面体中の $Ti-O$ 伸縮振動に帰属することになる¹⁾。ここでは GaO_4 四面体、 GaO_6 八面体の $Ga-O$ 伸縮振動も同じ帰属と考えられる。 β -ガリアのIR及びラマン散乱スペクトルはDohyら¹⁰⁾の報告があるが、彼らのラマン散乱によれば 475 cm^{-1} の吸収帯は 474 cm^{-1} と 468 cm^{-1} に関係した二つの振動モードの重複したものである。このモードはIRでは不活性であるとしている。もし、それに従うとすれば 475 cm^{-1} のそれは $Ga(Ti)-O-Ga(Ti)$ の変角振動に帰属されることになる。次に、AGGTOのAイオンの相違によるこれらの二つの吸収帯のシフトについて調べたがほとんど認められなかった。プリデライトでは明瞭なシフトが観測された¹⁾。これは格子定数の変化が認められなかったことと関係があり、多分トンネル枠組が強くトンネル間隔が広いために枠組に影響を与えないことが原因と思われる。

4. 結 論

新物質ガロチタノガリウム酸塩 $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs, x \leq 2$) のフラックス法による単結晶育成については次のように総括される。

(1) A_2O-MoO_3 ($A=K, Rb, Cs$) 系フラックスを使用し、 1300°C で溶解し、 1000°C まで徐冷することにより溶解-析出反応で長さ $5\sim 10\text{ mm}$ 、直径 $20\sim 100\mu\text{m}$ の繊維状単結晶を育成した。

(2) 組成条件はいずれも結晶組成 $(A_2O)_1(TiO_2)_1(Ga_2O_3)_1$ 20モル%とフラックス組成 $(A_2O)_1(MoO_3)_{1.5}$ 80モル%からなる出発組成が最適であった。

(3) 新物質と共生する結晶相は熔融液の塩基性度に影響され、 MoO_3 量及び結晶組成とフラックス組成の混合割合で制御されている。

(4) 化学組成 $A_x[Ga_8Ga_{8+x}Ti_{16-x}O_{56}]$ ($A=K, Rb, Cs$) から $x=1$ でありトンネル中のAイオンは50%の占有率を示し、2席のうち1席は空席となっており、これが高イオン伝導性の原因の一つとなっている。

(5) 結晶構造は $(Ga, Ti)O_6$ 八面体4個、 GaO_4 四面体4個で形成する八角形の枠組をもち c 軸に沿う一次元トンネル構造である。この構造単位はルチルと β -ガリアの構造単位が結合し、新しい構造単位を形成し、その4個が連結したトンネル枠組とみることができる。

(6) IR スペクトルは 440 cm^{-1} と 475 cm^{-1} に特徴的な吸収帯を示し、前者は $Ga(Ti)-O$ 伸縮振動、後者は $Ga(Ti)-O-Ga(Ti)$ 変角振動に帰属するものと考えられるが、Aイオンの相違ではいずれもシフトは観測されなかった。

謝 辞 新物質の命名については大阪大学名誉教授・桐山良一先生に御親切なる御指導賜り、SEM像は当所技術課・堤正幸氏に御協力頂いたのでここに厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi and I. Taniguchi, *Solid State Ionics*, **25**, 131-37 (1987).
- 2) M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Kanazawa and K. Tsukimura, *J. Solid State Chem.*, **66**, 56-63 (1987).
- 3) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, Y. Onoda, M. Watanabe and Y. Fujiki, *Solid State Ionics*, **9/10**, 1305-10 (1983).
- 4) M. Watanabe, T. Sasaki, Y. Kitami and Y. Fujiki, *Acta Cryst.*, **C43**, 392-95 (1987).
- 5) M. Watanabe, Y. Fujiki, S. Yoshikado and T. Ohachi, *Solid State Ionics*, **28-30**, 257-61 (1988).
- 6) Y. Fujiki, M. Watanabe, T. Sasaki, T. Mitsuhashi, Y. Onoda, S. Yoshikado and T. Ohachi, *Yogyo-Kyokai-Shi*, **94**, 1021-22 (1986).
- 7) 工道幸嗣, 原田秀文, 藤木良規, 第33回人工鉱物討論会講演要旨集, 43-44 (1988).
- 8) M.G. Alexander, *Solid State Ionics*, **22**, 257-60 (1987).
- 9) W.G. Mumme and A.D. Wadsley, *Acta Cryst.*, **23**, 754-58 (1967).
- 10) D. Dohy, G. Lucazeau and A. Revcolevshi, *J. Solid State Chem.*, **45**, 180-92 (1982).