金属アルコキシドから合成した β , β'' アルミナ前駆体の結晶化過程

寺部一弥・山口 周・今井淳夫*・井口義章

名古屋工業大学材料工学科, 466 名古屋市昭和区御器所町

*名古屋工業研究所, 456 名古屋市熱田区六番

Crystallization of β , β'' -Alumina Precursors Prepared from Metal Alkoxides

Kazuya TERABE, Shu YAMAGUCHI, Atsuo IMAI* and Yoshiaki IGUCHI

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology, Gokiso-cho, Showa-ku, Nagoya-shi 466

*Nagoya Municipal Industrial Research Institute, Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya-shi 456

[Received December 10, 1990; Accepted April 19, 1991]

β , β'' -Alumina precursors were prepared under the various synthetic conditions using aluminum isopropoxide and sodium ethoxide. Crystallization of these precursors with heating was examined by differential thermal analysis, powder X-ray diffraction and infrared absorption analyses. Two types of crystallization processes were observed for these precursors, which were controlled by the amount of acetic acid added in the precursor synthesis. At a low molar ratio of acetic acid/aluminum isopropoxide ($Ac/Al=0.35$), γ -alumina type phase with broad peaks in X-ray diffraction pattern was formed as a primary crystalline phase. On the other hand, λ - $Na_2O \cdot XAl_2O_3$ phase was formed at a high Ac/Al ratio ($=3.50$). Both phases changed to β , β'' -alumina structure at higher temperatures ($\sim 1200^\circ C$). The β - or β'' -alumina phase with structural defects along c -axis was obtained from the γ -alumina type phase showing broad peaks. The lattice constant c_0 of the highly defective β - or β'' -alumina decreased with increasing Na content of the precursor. On the other hand, a mixture of β - and β'' -alumina phases was formed from the λ - $Na_2O \cdot XAl_2O_3$ phase. The volume fraction of β'' -alumina in ($\beta + \beta''$) phases was not affected by heat treatment conditions or Na content of precursors. The lattice constant c_0 of the β'' -alumina in this mixture was independent of the composition of the precursor, while that of β -alumina decreased with increasing Na content.

Key-words: β -Alumina, Precursor, Sol-gel, Alkoxide, Crystallization

1. 緒 言

ナトリウム β , β'' -アルミナは, Na イオン伝導性の固体電解質としてよく知られ¹⁾, 電力貯蔵システムに用いられる Na-S 二次電池の電解質材料として期待されている²⁾. この β , β'' -アルミナは難焼結性であり, 原料を固相反応させ, 焼結する従来法では融点直下の熱処理を必要とする. この従来法では Na の蒸発や異常粒成長等がおこり, このことは焼結体の機械的強度, 電気伝導度等を低下させる問題となっている. これらの問題を解決する方法の一つとして, 均質な前駆体微粒子や薄膜等の作製が可能なゾル-ゲル法を用い, 比較的低温の熱処理で密な β , β'' -アルミナを作製する方法が考えられる.

ゾル-ゲル法は金属アルコキシド溶液などの液相から前駆体を合成するため, その合成条件によって多様な微視的構造を有する前駆体が得られ, これが結晶化過程に影響すると予測される. 特に β , β'' -アルミナのような長周期の層状構造を持つ結晶相の作製において, その前駆体の結晶化過程が, 最終的に生成した相の構造やイオン伝導性をはじめとする様々な特性に大きな影響を与える可能性がある. 本法による β , β'' -アルミナの薄膜等の作製やその前駆体の結晶化過程は, Yoldas ら³⁾や Hodge⁴⁾により報告されている. しかし, 合成条件による前駆体構造への影響及びその構造の結晶化過程への影響はいまだ明らかではない. 本研究では, 原料として金属アルコキシドを用いて, 様々な条件で前駆体を合成し, 得られた前駆体の微視的構造とその結晶化過程との関係を調べた. 更に, 生成した中間相や β , β'' -アルミナの性質を明らかにした.

2. 実験方法

2.1 前駆体の合成

原料の金属アルコキシドであるアルミニウムイソプロポキシド (高純度化学研究所製, 99.999%) 及びナトリウムエトキシド (高純度化学研究所製, 99%) を組成比 Na_2O/Al_2O_3 (Na/Al) で 0~0.25 (モル比) になるように秤量した. これらの原料をベンゼン:エチレングリコールモノエチルエーテルの体積比が 3:1 に混合した有機溶媒を用いて, アルコキシド濃度が 4~5 wt% となるように溶解した. 次に酢酸 (和光純薬工業製, 99.7%) 及び蒸留水を, ベンゼン:エチレングリコールモノエチルエーテル:エタノールの体積比を 4:1:1 に混合した溶媒で 2~7 wt% に希釈し, これを 1 ml/min の滴下速度でアルコキシド溶液に添加した. この蒸留水により, アルコキシドを加水分解させた. Yoldas らは, 加水分解反応により生成したコロイド粒子の凝集, 析出が酢酸の解膠作用により防止され, 透明な薄膜等の前駆体を作製できることを報告している³⁾. そこで本実験では, 添加する酢酸量と前駆体構造の関係を調べるために酢酸を添加した. 本実験の合成条件として, 酢酸, 蒸留水の量を, 酢酸/アルミニウムイソプロポキシドのモル比 (Ac/Al) で 0.35, 2.45, 3.50, H_2O /アルミニウムイソプロポキシドのモル比 (H_2O/Al) で 0 及び 8 と変

化させた。これらの操作は、窒素雰囲気中で行った。得られた溶液をビーカーに入れ、室温、大気中で2~3週間乾燥させたところ、すべて透明なゲル状の前駆体が合成された。乾燥した前駆体の形状は、加える酢酸量の少ない条件 ($\text{Ac}/\text{Al}=0.35$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}=8$) では、以前に報告しているような塊状のゲル (大きさ10 mm×10 mm, 厚さ3 mm程度) であった^{5),6)}。しかし酢酸量の多い条件 ($\text{Ac}/\text{Al}=3.50$, $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}=0$ 及び8) では、溶液の乾燥時に、表面の乾燥した部分が順次剝離してできた膜状のゲルであった。

2.2 前駆体の結晶化過程の評価

得られた前駆体の示差熱分析を TAS-100 (リガク製) を用いて行った。測定は、大気中で昇温速度10°C/minで行った。酢酸、水の異なる添加量で作製した前駆体の Al-O の配位構造及び結晶化過程を、JEOL 製, JIR-100型赤外分光光度計及びリガク製, RAD-C 型粉末 X 線回折装置を用いて調べた。これらの測定に用いた試料は、デジタルプログラム温度調節計で制御した電気炉を用いて7°C/min で目的温度まで昇温し、所定の時間熱処理したものをを用いた。赤外分光分析は、KBr 錠剤法により行った。

3. 結果及び考察

3.1 種々の条件により合成した前駆体の結晶化過程

表1に示した組成及び合成条件で作製した前駆体 (No. 1~6) の示差熱分析の結果を図1に示した。これら前駆体を100°, 600°, 900°又は1200°Cで10時間熱処理した後、生成した相を X 線回折より同定して表2に示した。また、100°, 600°, 900°Cで熱処理した後の No. 1 と No. 4 試料の X 線パターンを、図2に示した。100°, 600°Cの熱処理では、どの合成条件で得た前駆体からも、結晶質を示す回折パターンは得られなかった。図1中の No. 1~4 では、矢印で示した A, B から始まる発熱が認められた。表2の X 線回折の結果より、A の発熱は $\lambda\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$ (以下 λ 相と称する) の生成によるものであり、B の発熱は β , β'' -アルミナの生成によるものと考えられる。前駆体の作製時に加える酢酸量が増加するにつれて、 λ 相の生成に対応する発熱ピーク A が強まり、それに伴い λ 相の生成量が増加した。No. 4 の前駆体は、アルコキシドを加水分解するための水を添加せず、酢酸量が No. 3 と等しい条件下で得られたものである。この前駆体からも発熱ピーク A が現れ、図2に示すように λ 相の生成が認められた。

図1において、No. 1 の前駆体は λ 相生成による発熱ピークを示さなかった。しかし、図2に示すように900°Cで熱処理した No.1 の試料から、回折線の幅は広いが、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ によく対応する X 線回折パターンが得られた。この回折パターンの熱処理時間による変化を調べるために、No. 1 の前駆体を900°Cまで7°C/min で昇温した後、その温度で0~50時間熱処理した。熱処理時間の増加に伴い、回折強度は増したが、すべての試料で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ によく対応する幅の広い回折線を示した。しかし、山口は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と類似のスピネル構造をもったアルミナとして η , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ が存在し、 γ , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ は回折角 $2\theta=46^\circ$ 付近の (400) 等に対応する

Table 1. Synthetic conditions of β , β'' -alumina precursors.

Sample No.	Composition Na:Al	Synthetic Condition Ac:Al	H ₂ O:Al
1	1:6	0.35	8
2	1:6	2.45	8
3	1:6	3.50	8
4	1:6	3.50	0
5	0:1	0.35	8
6	0:1	3.50	0

Ac:Al: (Acetic Acid/mol)/(Al Alkoxide/mol)

H₂O:Al: (H₂O/mol)/(Al Alkoxide/mol)

Table 2. Results of powder X-ray diffraction analysis of samples heat-treated at 100°, 600°, 900° and 1200°C for 10 h.

Sample No.	100°C	600°C	900°C	1200°C
1	Amor	Amor	γ^*	β^*
2	Amor	Amor	$\gamma^* + \lambda$	$\beta^* (+\beta'' + \beta)$
3	Amor	Amor	$(\gamma^* + \lambda)$	$(\beta^* + \beta'') + \beta$
4	Amor	Amor	λ	$\beta'' + \beta$
5	Amor	Amor	γ^*	α
6	Amor	Amor	γ	α

Amor: Amorphous (No diffraction corresponding to crystalline phase)

γ^* : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ type phase with broad peaks, γ : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

λ : $\lambda\text{-Na}_2\text{O} \cdot \text{XAl}_2\text{O}_3$, β^* : Highly defective β'' - or $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, β : $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$,

β'' : $\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$, α : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, (): a small amount

回折線に分歧が見られると報告している⁷⁾。本実験で得られた回折線の幅が広いと、 γ , η , $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ のいずれであるかの区別はできなかった。そこで、以下この相を $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似相と表す。X 線回折結果より、図1の No. 1 の B の発熱は、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似相から β , β'' -アルミナが生成するためのものであることが明らかになった。この No. 1 の示差熱分析において、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似相の生成のための発熱がみられなかった。これは、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似相の生成過程がアルミナ水和物の脱水によるためである。しかし、この脱水に伴う吸熱は、残留している有機物の燃焼のために確認できなかった (3.3 節参照)。

図1の No. 5 及び No. 6 は、Na を含まないアルミナ前駆体についての示差熱分析の結果を示している。No. 5 と No. 6 の前駆体は、それぞれ No. 1 と No. 4 と等しい酢酸及び水の量で合成した。No. 5 では、No. 1 と同様に中間相生成の明確な発熱ピークは見られなかった。しかし、900°C熱処理後の試料の X 線回折の結果から、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 類似相が生成していることが確認された。一方、No. 6 の試料では、No. 4 で示した λ 相生成温度と同じ860°C付近で発熱ピークが認められた。900°Cで熱処理した後の X 線回折結果より、この発熱は、No. 5 の試料と比較して、明瞭

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

Fig. 1. Results of DTA curves at the heating rate of 10°C/min on β , β' -precursors prepared at the conditions shown in Table 1. Arrow A and arrow B correspond to the formation of λ -phase and β , β' -alumina, respectively.

Fig. 2. Powder X-ray diffraction patterns of sample No. 1 and No. 4 heated at 100°, 600° and 900°C for 10 h. Open (○) and solid circle (●) correspond to γ - Al_2O_3 and λ - $\text{Na}_2\text{O} \cdot X \text{Al}_2\text{O}_3$, respectively. See Table. 2 for γ^* - Al_2O_3 .

Fig. 3. IR spectra of sample No. 1 treated at 100°, 600° and 900°C for 10 h. AlO_4 and AlO_6 correspond to possible wavenumber ranges of absorption spectra for tetrahedral and octahedral Al-O bonds suggested by Tarte⁸⁾, respectively.

な回折線を示す γ - Al_2O_3 の生成に対応するものであった。

3.2 前駆体の熱処理に伴う Al-O の配位構造変化

図 3, 4 は, No. 1 と No. 4 試料の赤外分光分析の結果である。No. 1 の測定試料は, 上述の X 線回折に用いた試料を使用した。No. 4 の前駆体は, 乾燥後更に大気中で 1~2 週間放置することにより, λ 相のほか少量の β - NaAlO_2 等の生成が認められた。そのため, No. 4 の測定試料は, No. 4 の条件で作製した溶液を容器に入れ, これをロータリーポンプで減圧しながら約 1~2 日で乾燥させた後, ただちに, 100°, 600°又は 950°C で 10 時間熱処理して作製した。

両図中の下側には, Tarte の提案した酸素が 4 配位, 6 配位した Al の Al-O 結合に基づく吸収域を示した⁸⁾。100°C の熱処理により, No. 1 の前駆体は, 6 配位 Al 構造に対応する吸収を示す。しかし, アルミニウムアルコキシドを水溶液中で加水分解することにより生成するペーマイト, パイヤライト⁹⁾に対応する吸収は, 確認されなかった。一方, No. 4 の 100°C 熱処理後の試料は強い吸収を含むパターンを示したが, ペーマイト, パイヤライトに対応するものではなかった。他の波数域 (1000~1700 cm^{-1} , 2800~2900 cm^{-1}) において, アルキル基やカルボニル基等に対応する吸収が見られた。特に, No. 4 の試料ではこれら有機物に対応する吸収は強く, 構造中の有機物の含有量が多いものと考えられる。

No. 1 と No. 4 の前駆体を 600°C で熱処理することにより, 有機物に対応する吸収は消失した。このとき, No. 1 の試料は透明のままで形状は変化しなかったが, No. 4 の試料は白色の多孔質となった。この多孔質組織は, No. 4 の前駆体の構造中に含まれている有機物が熱分解するために形成されと考えられる。600°C で熱処理した No. 1 の試料は, 図 3 に示すように 600 cm^{-1} と 750 cm^{-1} 付近に二つの吸収を示した。これらは, それぞれ 4 配位, 6 配位した Al に対応する吸収であった。これと同様な吸収が, γ - Al_2O_3 類似相の X 線回折パターンを示した 900°C 熱処理後の試料においても得られた。この結果から, 600°C で熱処理した試料は, γ - Al_2O_3 類似構造をしていると考えられる。一方, 600°C で熱処理した No. 4 の試料 (図 4) は, 4 及び 6 配位した Al を含む幅の広い吸収を示した。この吸収パターンは, γ - Al_2O_3 類似相に対応するパターンとは異なるものであった。この前駆体を 950°C で熱処理することにより, λ 相の単相が生成した。その吸収パターンを図 4 に示した。

Na を含まない No. 5, 6 の前駆体を, 100°及び 600°C で熱処理した試料の赤外分光分析の結果は, それぞれ図 3, 4 で示した, 等しい酢酸, 水の添加量で得た Na を含む No. 1 及び No. 4 の試料と同様のものではなかった。

3.3 異なる中間相の生成要因

前駆体の出発組成や各試料の X 線回折, 赤外吸収及び

示差熱分析の結果をもとに, No. 1 及び No. 4 の試料で見られた中間相 (γ - Al_2O_3 類似相, λ 相) の生成過程を検討する.

酢酸量の少ない合成条件で得た No. 1 の前駆体は, 透明な塊状のゲルである. このゲルは, Al 及び Na のアルコキシドの加水分解反応よりコロイド粒子が生成し, このコロイド粒子が分散したゾルを乾燥することにより得られると考えられる. この No. 1 の前駆体の示差熱分析及び各温度での熱処理物の X 線回折, 赤外分光分析結果は, Na を含まない No. 5 の前駆体及びペーマイトゾルに NaNO_3 を加えて得た前駆体¹⁰⁾と同様であった. この結果より, No. 1 の条件で得た前駆体も, アルミナ水和物のコロイド粒子と Na が混合した構造をしていると考えられる. 1000°C 付近までの熱処理では, 100~1000Å と推測されるアルミナ水和物のコロイド粒子より生成したアルミナと Na は反応せず, そのため, Na を含まない No. 5 の前駆体やペーマイトゾルを含んだ前駆体と同様の結晶化過程を経たと考えられる. アルミナ水和物の生成原因は明らかではないが, Al, Na のアルコキシドの加水分解の速度が違うために生成する可能性があげられる.

アルミナ水和物 (ペーマイト, バイヤライト, ギブサイト等) からのアルミナ (γ , η - Al_2O_3) の生成は, 200°~600°C で脱水しながら, トポタクティックにおこることが知られている^{7), 11)}. しかし, 本実験の示差熱分析では, ア

ルミナ水和物の脱水による吸熱は有機物の燃焼による影響のため確認できなかった. 図 2 に示したように, 100°C で熱処理した No. 1 の試料が結晶質の X 線回折パターンを示さないことから, 前駆体中のアルミナ水和物は非常に乱れた構造をしている. そのため, このアルミナ水和物からトポタクティックに, 結晶性の低いアルミナが生成したと推定される.

一方, λ 相の生成する No. 4 の前駆体は, 表 1 で示したように, 水を加えず酢酸を添加しただけで作製できることから酢酸とアルコキシド溶液の反応により得られると考えられる. この λ 相の生成する前駆体は, 水を添加した場合でも酢酸を多量に加えることにより得られている. このことより, 酢酸は少量の添加では加水分解反応により生成した粒子の解膠剤として作用するが, 多量の添加ではアルコキシド溶液と反応すると考えられる. Ayral らは, 酢酸とアルミニウムブトキシドの反応により, 酢酸アルミニウムが生成すると報告している¹²⁾. 本実験においても, 酢酸とアルコキシド溶液との反応により, 酢酸塩の生成する可能性が考えられる. しかし, No. 4 前駆体の赤外吸収パターンは Ayral らの作製した酢酸アルミニウムのものとは異なっていた. 透明ゲルの構造は一種の重合錯体の可能性が考えられるが, その詳細は現在のところ明らかでない.

この No. 4 の前駆体を 600°C で熱処理した試料の赤外吸収スペクトルは γ - Al_2O_3 類似相とは異なる吸収パターンを示し, 更にこの試料から著しい発熱を伴って 860°C 付近で λ 相が生成した. この結果から, No. 4 の前駆体の 600°C 熱処理後の構造は非晶質であり, これが 860°C 付近で結晶化すると考えられる. また, Na を含まない No. 6 の前駆体からも, No. 4 の試料と同様の X 線回折, 赤外吸収及び示差熱分析結果が得られた. このことより, 600°C で熱処理

Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Fig. 4. IR spectra of sample No. 4 treated at 100°, 600° and 950°C for 10 h.

Fig. 5. Powder X-ray diffraction patterns of β , β'' -alumina formed from samples No. 1 (A) and No. 4 (B) after heat treatment at 1200°C for 10 h. Open (○) and solid circle (●) correspond to β'' -alumina and β -alumina, respectively.

Fig. 6. Dependence of the lattice constant c_0^* of highly defective β - or β'' -alumina (β^* -alumina) formed at 1200°C on the $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio for β'' -alumina. c_0^* corresponds to the average distance between the conduction planes calculated as $c_0^* = c_0/2$ for β -alumina or $c_0/3$ for β'' -alumina.

した No. 6 の試料の構造も非晶質であると考えられる。

示差熱分析の結果から、No. 4 と No. 6 の前駆体は、ほぼ同じ温度 (860°C) で結晶化している。すなわち、結晶化した後の構造は λ 相又は γ - Al_2O_3 と異なるにもかかわらず、その結晶化温度は、混合されている Na にはほとんど影響されないことがわかった。この結果は、Na の存在にかかわらず、前駆体の主要成分である Al, O の再配列が可能になった時、急激な発熱を伴って、結晶化することを示唆している。この結晶化時に、No. 4 の試料中の Al, Na 成分が原子オーダーで均質に混合していることにより、Na が構造中に取り入れられて λ 相が生成すると考えられる。Elliot らは、 λ 相が生成するためには Na, Al 成分が原子オーダーで混合した前駆体が必要であると推測しており¹³⁾、本実験結果はこの λ 相の生成条件を支持するものであった。

3.4 γ - Al_2O_3 類似相から生成した β , β'' -アルミナの性質

図 5 の (A) に、中間相として γ - Al_2O_3 類似相が生成した No. 1 の前駆体を 1200°C まで 7°C/min で昇温し、10 時間熱処理したときの X 線回折の結果を示す。シャープなピークは、 β , β'' -アルミナ構造に共通して対応するものである。しかし、 β , β'' -アルミナにそれぞれ対応する固有の回折線は、図中に黒く示したようにブロードである。そのため、この No. 1 の前駆体より生成した相が、 β あるいは β'' -アルミナのいずれであるかは判別することはできない。Morgan は、このブロードな回折線は β , β'' -アルミナが c 軸方向に 50 Å 以下の間隔でインターグロウスした構造であるためと報告している¹⁴⁾。一方、Poullieff らは、 γ - Al_2O_3 から β'' -アルミナがトポタクティックに生成するために、 γ - Al_2O_3 の c 軸方向に存在する酸素の積層欠陥が β'' -アルミナへ受け継がれるためとしている¹⁵⁾。本実験結果より、この構造を判別することはできない。しかし、両者は、その構造欠陥の種類は異なっているものの、広義の意味での構造欠陥が β あるいは β'' -アルミナの c 軸方向に存在する点で一致している。以下、この構造欠陥を有する β あるいは β'' -アルミナを β^* -アルミナと表すことにする。Na/Al=0.20~0.10 の組成範囲で β^* -アルミナのみが生成した。また、 β^* -アルミナはすべての組成範囲で同様なブロードな回折パターンを示した。Na/Al=0.167 組成の前駆体を 1200°C、10 時間熱処理しても、X 線マイクロアナライザーにより分析した試料組成はほとんど変わらなかった。また、1250°C までの熱重量測定においても、Na の蒸発に伴う重量変化は認められなかった。このことより、1200°C までの熱処理による試料の組成変化はほとんどないものと考えられる。

生成した β^* -アルミナの格子定数と前駆体組成の関係を以下の方法で調べた。 β , β'' -アルミナの基本構造はスピネルブロックが Na を含む伝導面に挟まれた構造であり、このスピネルブロックを β -アルミナは 2 ユニット、 β'' -アルミナは 3 ユニットを c 軸方向に重ねた構造をしている¹⁶⁾。そこで図 5 の共通ピークを用いて伝導面間の平均間隔 c_0^* ($c_0^*=c_0/3$ (β'' -アルミナ)又は $c_0/2$ (β -アルミナ))を求め、

図 6 に示した。Boilot らは、Na の増加により β -アルミナの格子定数 c_0 は減少し、これは電気的中性を保つために生成する格子間 O^{2-} イオン等の影響であるとしている¹⁷⁾。本研究で得られた β^* -アルミナの c_0^* についても、同様に Na の増加に伴い減少する傾向を示した。しかし、従来より報告されている β , β'' -アルミナの格子定数 c_0 ¹⁶⁾ とそれらの理想組成に対応する c_0^* の値を比べると、 c_0^* は β -アルミナ (理想式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) の格子定数 $c_0/2=11.27\text{\AA}$ より大きく、また β'' -アルミナ (理想式 $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5.33\text{Al}_2\text{O}_3$) の格子定数 $c_0/3=11.32\text{\AA}$ より小さい。この相違は、本合成法で得られた β^* -アルミナが前述のように c 軸方向に構造欠陥を持つためと考えられる。

3.5 λ 相の生成領域と λ 相から生成した β , β'' -アルミナの性質

広い組成範囲での λ 相から β , β'' -アルミナの生成過程は、高橋らの報告¹⁸⁾があるだけでその詳細は知られていない。そこで、組成範囲 Na/Al=0.10~0.20 及び λ 相の得られる No. 4 の前駆体と等しい酢酸、水の添加量で前駆体を作製し、これを各温度で熱処理して、 λ 相と β , β'' -アルミナの生成領域及び格子定数の変化を調べた。

λ 相の生成領域は、前駆体を 950°C で 10~20 時間熱処理することにより調べた。その結果、Na/Al=0.125~0.167 で λ 相の単相が生成し、その格子定数は組成に依存せず $a_0=7.68\text{\AA}$, $c_0=2.90\text{\AA}$ であった。Na/Al<0.125 の組成領域では γ - Al_2O_3 相、Na/Al>0.167 の組成領域では β - NaAlO_2 が共存していた。Elliot らは、Al, Na 塩の水溶液を浸透させた紙フィルターの前駆体を 800°C で熱処理することにより λ 相を作製し、その単相領域は Na/Al=0.0833~0.333 の組成範囲で、格子定数は組成依存性を示さず $a_0=7.68\text{\AA}$, $c_0=2.91\text{\AA}$ であると報告している¹³⁾。また高橋らは、複合シュウ酸塩を 600°C、5~10 時間熱処理することにより λ 相を作製し、その単相領域は Na/Al=0.0909~0.333 の組成範囲で、格子定数は組成によらず $a_0=7.70\text{\AA}$, $c_0=2.90\text{\AA}$ であると報告している¹⁸⁾。これらの値は、本研究結果と格子定数の値ではよく一致したが、Elliot ら、高橋らによる λ 相の生成温度は本研究結果より 100~200°C ほど低く、また生成の組成範囲は本研究結果より広がった。

図 5 の (B) に、No. 4 の前駆体を 1200°C、10 時間熱処理して生成した β , β'' -アルミナの X 線回折パターンを示した。No. 1 の試料とは異なり、 β 及び β'' -アルミナにそれぞれ対応する明瞭な回折線を示した (この β 及び β'' -アルミナの混合相を ($\beta+\beta''$) と表す)。

1200°C、10 時間の熱処理により、 λ 相から生成した ($\beta+\beta''$) 相中の β'' -アルミナの体積比率と前駆体組成との関係を図 7 に示す。 β'' -アルミナ量は、Johnson らにより報告されている¹⁹⁾ JCPDS の粉末 X 線回折データの強度比を用いた方法により決定した。本研究では β -アルミナの (026), β'' -アルミナの (2010) に対応する回折強度比を計算に用いた。図中には、各々の組成の前駆体を 950°C 及び 1200°C で 10 時間熱処理した時に生成する相を示した。 λ 相からは、($\beta+\beta''$) 相だけが生成した。Na 量の増加に伴

Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Fig. 7. Effect of precursor composition on the volume fraction of β'' -alumina in $(\beta + \beta'')$ phases formed at 1200°C. The precursor compositions for the formation of λ -phase, γ - Al_2O_3 and β - NaAlO_2 at 950°C, and β , β'' -alumina and α - Al_2O_3 at 1200°C were also presented.

Fig. 8. Effect of precursor composition on the lattice constants c_0 s of β - and β'' -alumina formed from λ -phase at 1200°C.

Fig. 9. Volume fraction of β'' -alumina in $(\beta + \beta'')$ phases as a function of the volume fraction of $(\beta + \beta'')$ phases in $(\beta + \beta'' + \lambda)$ phases formed at 1050°C and 1100°C. Numbers show aging time by hour at 1050°C and 1100°C.

い、 $(\beta + \beta'')$ 相中の β'' -アルミナ量は増加したが、 $\text{Na}/\text{Al} > 0.143$ では一定になり、 β'' -アルミナの単相は得られなかった。 β'' -アルミナの生成量は、熱処理条件（昇温速度、熱処理温度）によりわずかに変化し、その変化の幅を図中に示した。

図 8 に、各組成の前駆体を 1200°C、10 時間熱処理して生成した β , β'' -アルミナの格子定数 c_0 を示した。 β'' -アルミナの c_0 は前駆体の組成変化に依存せず 33.96 Å であった。この値は、高橋らの複合シュウ酸塩から作製した、 $(\beta + \beta'')$ 相中の β'' -アルミナの格子定数 $c_0 = 33.94 \text{ Å}$ とよい一致を示した¹⁸⁾。一方、共存する β -アルミナの格子定数は、Na の増加に伴い減少した。

前駆体の組成変化による β'' -アルミナの体積比率への影響が小さいことや従来より報告されている Na の β , β'' -アルミナ中への固容量を考慮する¹⁶⁾ と、組成変化に伴い β , β'' -アルミナの両相に含まれる Na 量は変化していると考えられる。図 8 において、格子定数と前駆体組成依存性が異なる原因として、 β 及び β'' -アルミナの両者では構造中の過剰 Na イオンの存在する位置や、電気的中性を保つためのイオン種が異なるためと考えられる。

図 1 の示差熱分析結果及び等温で各時間熱処理した試料の X 線回折の結果より、1000°C 付近からはじまる λ 相からの $(\beta + \beta'')$ 相の生成反応は遅いことがわかる。そこで、 $(\beta + \beta'')$ 相の生成に伴う、 β'' -アルミナの体積比率の変化を調べた。図 9 に、 $\text{Na}/\text{Al} = 0.167$ 組成の前駆体を 1050°C 及び 1100°C で 3~40 時間熱処理したときの、 λ , β 及び β'' 相中の $(\beta + \beta'')$ と生成した $(\beta + \beta'')$ 相中の β'' -アルミナの体積比率の関係を示した。 λ 相、 β 及び β'' 相中の各相の量は、前述と同様に λ 相の (110), β -アルミナの

(004), β'' -アルミナの (006) 反射に対応する回折強度比を用いて計算した。図中には、1050°C 又は 1100°C で熱処理した時間を示した。 λ 相からの生成物は当初より $(\beta + \beta'')$ の混合相であり、その混合相中の β'' -アルミナの体積比率は $(\beta + \beta'')$ 相の量が増加してもほぼ一定であった。1100°C の熱処理で λ 相から $(\beta + \beta'')$ 相へすべて変態した後、更にその温度で長時間熱処理しても β'' -アルミナの体積比率は変化しなかった。これらの結果より、 λ 相からはおよそ 1:1 の比率で混合した $(\beta + \beta'')$ 相が生成し、この混合相は少なくとも熱処理温度 (1100°C) 以下では安定であることが明らかになった。

Hodge は、 λ 相からは β -アルミナの単相が生成すると報告している⁴⁾。しかし、Hodge により合成された β -アルミナ前駆体はスピネル安定化剤として Li 及び Mg を含んでおり、本合成法でも Li を加えた試料では β -アルミナの生成量が増加した。したがって、Li 及び Mg の安定化剤は λ 相からの β , β'' -アルミナの生成に影響を及ぼしており、そのため本研究の結果が異なると考えられる。

4. 結 論

金属アルコキシドを用いて、さまざまな条件で β , β'' -アルミナ前駆体を作製し、その結晶化過程と生成した β , β'' -アルミナの性質を調べるにより以下のような結論が得られた。

(1) 合成時に加える酢酸量を変化させることにより、異なる中間相を経る β , β'' -アルミナ前駆体の合成が可能であった。酢酸量の少ない条件では、アルミナ水和物のコロイド粒子からなると考えられる前駆体が合成され、この前駆体から中間相として γ - Al_2O_3 類似相が生成した。一方、

酢酸量の多い条件では、有機物を構造中に含んだ前駆体が合成され、この前駆体から中間相として λ 相が生成した。この λ 相は、前駆体の主要成分である非晶質アルミナの結晶化時に、Na がその構造中に取り入れられて生成すると考えられた。

(2) 異なる中間相を経て生成した β 、 β'' -アルミナのX線パターンは、両者で著しく異なっていた。 γ - Al_2O_3 類似相からは c 軸方向に構造欠陥のある β -又は β'' -アルミナが、また λ 相からは($\beta+\beta''$)混合相が生成した。

(3) λ 相からの($\beta+\beta''$)相の生成において、前駆体組成またはその熱処理条件を変化させても($\beta+\beta''$)相中の β'' -アルミナの体積比率はほとんど変化しなかった。

(1990年5月日本セラミックス協会年会発表)

文 献

- 1) Y. F. Y. Yao and J. T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 2453-75 (1967).
- 2) 工藤徹一, 笛木和雄, “固体アイオニクス”, 講談社 (1986) pp. 129-33
- 3) B. E. Yoldas and D. P. Partlow, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **59**, 640-42 (1980).
- 4) J. D. Hodge, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **62**, 244-48 (1983).
- 5) S. Yamaguchi, K. Terabe, A. Imai and Y. Iguchi, *Solid State Ionics.*, **25**, 171-76 (1987).
- 6) K. Terabe, S. Yamaguchi, A. Imai and Y. Iguchi, *Solid State Ionics.*, **40/41**, 111-14 (1990).
- 7) 山口悟郎, 化学と工業, **17**, 1326-35 (1964).
- 8) P. Tarte, *Spectrochim. Acta Part A*, **23**, 2127-43 (1967).
- 9) B. E. Yoldas, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **23**, 803-09 (1973).
- 10) K. Terabe, K. Kato, S. Yamaguchi, A. Imai and Y. Iguchi, *Ceramic Powder Science IV*, to be published.
- 11) W. H. Gitzen, “Alumina as a Ceramic Material”, The Am. Ceram. Society, USA (1970).
- 12) A. Ayral and J. Phalippou, *Advan. Ceram. Mater.*, **3**, 575-79 (1988).
- 13) A. G. Elliot and R. A. Huggins, *J. Am. Ceram. Soc.*, **58**, 497-500 (1975).
- 14) P. E. D. Morgan, *Mater. Res. Bull.*, **11**, 233-41 (1976).
- 15) C. N. Poulieff, R. Kvach and I. M. Balkanov, *Mater. Res. Bull.*, **13**, 323-27 (1978).
- 16) R. Collongues, J. Thery and J. P. Boilot, *Solid Electrolytes*, Ed. P. Hagenmuller and W. Van Gool, Academic Press (1978) pp. 252-75.
- 17) J. P. Boilot, G. Collin, Ph. Colomban and R. Comes, *Phys. Rev. B*, **22**, 5912-23 (1980).
- 18) T. Takahashi and K. Kuwabara, *J. Appl. Electrochem.*, **10**, 291-97 (1980).
- 19) D. W. Jonson, S. M. Granstaff and W. W. Rhodes, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **58**, 849-52, 855 (1979).