研究ノート

SPS 法によるガリウムスズ酸塩緻密焼結体の作製

藤本 憲次郎^{1*}, 後山 朋之¹, 百瀬 拓也¹, 武舎 翔太郎^{1,2},
打田 雄一^{1,2}, 山口 祐貴¹, 相見 晃久¹, 目 義雄²

¹ 東京理科大学理工学部工業化学科, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

² 国立研究開発法人 物質・材料研究機構 機能性材料拠点, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Preparation of Gallium Stannate Dense Sintered Body Using SPS Method

Kenjiro FUJIMOTO^{1*}, Tomoyuki USHIROYAMA¹, Takuya MOMOSE¹, Shotaro MUSHI^{1,2},
Yuichi UCHIDA^{1,2}, Yuki YAMAGUCHI¹, Akihisa AIMI¹ and Yoshio SAKKA²

¹ Department of Pure and Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510 Japan.

² National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047 Japan.

Received June 10, 2016; Revised August 8, 2016; Accepted August 9, 2016

ABSTRACT

Solid solution of Gallo-titanogallate type $K_xGa_8Ga_{8-x}Sn_{16-x}O_{56}$ ($1.2 \leq x \leq 1.6$) and Hollandite type $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ were prepared by the solid state reaction method. Then, the most suitable process for obtaining dense sintered body was studied by conventional heat-treatment of uniaxial pressed pellet, hot isostatic pressing (HIP) and spark plasma sintering (SPS) process. Relative density of $K_{1.2}Ga_8Ga_{9.2}Sn_{14.8}O_{56}$ sintered body showed 94% in case of SPS process. Also, the obtained dense sintered body by SPS process showed tendency that the perpendicularity direction to uniaxial pressure had c-plane orientation. Therefore, SPS is promising process for obtaining oriented dense sintered body.

KEY WORDS

Hollandite, Gallo-titanogallate, One-dimensional ionic conductor, Spark Plasma Sintering

1 緒 言

結晶構造の特異性から一次元イオン導電体としての機能を発現する物質がいくつか知られている。Fig. 1 (a) および (b) は、c 軸方向からみたホーランドイト型およびガロチタノガレート型結晶構造を示しており、本研究にて取り扱う一次元イオン導電体として期待される物質である。ホーランドイト型結晶構造は金属酸素八面体が点および稜共有することで、c 軸方向へ 2×2 の一次元トンネルを、ガロチタノガレート型結晶構造は金属酸素八面体と金属酸素四面体が点および稜共有することで、より滑らかな内面を有する一次元トンネルを構成することが知られている。ホーランドイト型複合酸化物については、結晶構造の特性を利用した、放射性廃棄物固定化体^{1,2)}そして一次元超イオン伝導体としての研究が長年行われてきた。また 1990 年代後半より窒素酸化物や水溶液中の硝酸イオンを分解させる触媒能³⁻⁷⁾としての研究が

進められている。また、ガロチタノガレート型複合酸化物についても結晶育成と一次元超イオン伝導体としての研究報告例がある。ホーランドイト型複合酸化物およびガロチタノガレート型複合酸化物における報告例として、それぞれ $K_{1.52}Ga_{1.52}Ti_{6.48}O_{16}$ ⁸⁾ および $KGa_8Ga_9Ti_{15}O_{56}$ ⁹⁾ があり、フラックス法による単結晶育成、そして単結晶を用いたイオン導電特性の研究がある。2つの物質とも、K, Ga, Ti から構成さ

Fig. 1 Crystal structure of gallo-titanogallate (A) and Hollandite (B).

* Corresponding author, E-mail: fujimoto_kenjiro@rs.tus.ac.jp

れる酸化物であり、今後、同型置換体を作製し、評価を進めることで、構造と物性の相関性を見出せると期待している。なお、 $\text{KGa}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ のように化学式中に Ga を 2 つ示すのは、 Ga_8 が金属酸素四面体の、 $\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}$ が金属酸素八面体の中心にあることを示すためである。本研究では、金属酸素八面体中の Ti^{4+} をよりイオン半径の大きい Sn^{4+} へ置換することで構造中の一次元トンネル口径を拡大させることができるかどうか、それによりトンネル中のアルカリイオンの量およびイオン導電特性は差異が現れるのかを目標とした。これまでにフラックス法により $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ の単結晶育成を試みて、 $\text{K}_{1.88}\text{Ga}_{1.88}\text{Sn}_{6.12}\text{O}_{16}$ ¹⁰⁾ は約 50 μm の、 $\text{K}_{1.436}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.436}\text{Sn}_{14.236}\text{O}_{56}$ ¹¹⁾ は約 50 μm の太さを有する針状結晶を得ることができた。しかし、この太さでは上述の Ti 系複合酸化物と同様の条件下でのイオン導電特性を調査するのは困難であった。そこで本研究では、様々な手法を用いて $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ の緻密焼結体の作製を試み、粉体の緻密化の挙動を観察することとした。

2 実験方法

2.1 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ の固相合成

$\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ の合成は固相合成法により行った。 K_2CO_3 (レアメタリック, 99.9%), Ga_2O_3 (高純度化学研究所, 99.99%) および SnO_2 (高純度化学研究所, 99.99%) の各粉末を用いた。 $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ は $x = 2$ となるように、 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ は $1.1 \leq x \leq 1.7$ となるように原料を秤量し、混合物全量 5 g を白金坩堝に充填した。なお、 K_2CO_3 に関しては、昇温過程における K 成分の揮発を考慮し化学量論量よりも 5% 過剰に秤量した。脱炭酸のために、大気中、950°C で 1 時間の仮焼成を行った。改めて粉碎・混合した粉体を、大気中、1350°C で 6~12 時間の本焼成を行った。焼成後の粉体の相同定には粉末 X 線回折装置を用い、単一相が得られた試料では Appleman-Evans プログラム¹¹⁾ を用いて指数付けを行った。単一相を示した $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ の一部を用い焼結体の作製を検討した。

2.2 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ 緻密焼結体の作製

$\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ 粉体の焼結体の作製には、一軸加压により成形した後に熱処理する方法、熱間等方圧加压法 (HIP 法) および放電プラズマ焼結法 (SPS 法) を検討した。

一軸加压法による焼結体の作製では、事前に合成した粉体をボールミルにより再粉碎し、均質化した粉体を 12 mmφ の金型により一軸加压 (2 ton) してペレット成形した。これを大気中、1000°C で 4 時間熱処理した。また、同じくペレット成形した試料を大気中 1100~1200°C に加熱した 10 分後に降温させ、1000°C で 6 時間させる二段階焼結も検討した。HIP 法ではペレット成形体をさらに 200 MPa で 10 分間、冷間等方圧加压法 (CIP 法) により圧力を加えた後、真空脱気させたガラスカプセルへ封入し、200 MPa, 900°C の環境下で 1 時間の HIP 処理を施した。なお、HIP および CIP では日機装 (株) 製装置を使用した。

SPS 法は固体圧縮焼結法のひとつであり、原料粉体に圧力

を加えながら on-off 直流パルス電圧を印加し、通電初期に粒子の隙間に発生するマイクロ放電現象による自己発熱を活用して、従来法に比べ、低温域、短時間で焼結を可能にする方法である¹²⁾。本研究では、放電プラズマ焼結装置 (DR. SINTER, SPS1030) を用い、対象となる粉体を炭素小ダイキャストの中に充填し、タングステンカーバイド (WC) のパンチ (5 mmφ) で挟み込んだ。なお、粉体と WC が高温下で溶着しないようにカーボンシートを挟んだ。さらに、これを炭素ダイス中で WC ディスクと炭素パンチで挟み込んだものを、SPS 焼結させた。実際には、600°C まで昇温し、温度が安定したのち 400 MPa まで加圧しながら、900°C へ昇温させた。昇温速度は 30°C/min とし、目標温度での保持時間は 10 min とした。

また、緻密性の評価として、アルキメデス法を用いて密度の算出を行い、これを理論密度と比較することで相対密度を求めた。

なお、 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ とも酸などによる溶解が困難であり、ICP による化学分析が困難であるため、以後に示す化学式は原料の混合比に基づいて表すこととする。

3 結果および考察

3.1 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{K}_x\text{Ga}_x\text{Sn}_{8-x}\text{O}_{16}$ の固相合成

Fig. 2 に $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($1.1 \leq x \leq 1.7$) の粉末 X 線回折パターンを示す。 $x = 1.1$ および 1.7 の組成では、 SnO_2 や Ga_2O_3 といった第二相の回折ピークが現れ、単一相が得られなかった。 $1.2 \leq x \leq 1.6$ の範囲では単一相を示した。Table 1 は $1.2 \leq x \leq 1.6$ における $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ および $\text{KGa}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ の格子定数を示す。Ti 系ガロチタノガレート型複合酸化物 $\text{KGa}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ の格子定数を比較すると、全ての組成で格子

Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($1.1 \leq x \leq 1.7$).

Table 1 Lattice parameters of $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8+x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($1.2 \leq x \leq 1.6$) and $\text{KGa}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$.

Sample	a/nm	c/nm
$\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$ ($x = 1.2$)	1.8381 (1)	0.31241 (4)
$\text{K}_{1.3}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.3}\text{Sn}_{14.7}\text{O}_{56}$ ($x = 1.3$)	1.8404 (2)	0.31277 (5)
$\text{K}_{1.4}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.4}\text{Sn}_{14.6}\text{O}_{56}$ ($x = 1.4$)	1.8378 (1)	0.31250 (4)
$\text{K}_{1.5}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.5}\text{Sn}_{14.5}\text{O}_{56}$ ($x = 1.5$)	1.8379 (1)	0.31258 (3)
$\text{K}_{1.6}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.6}\text{Sn}_{14.4}\text{O}_{56}$ ($x = 1.6$)	1.8386 (2)	0.31278 (5)
$\text{KGa}_8\text{Ga}_9\text{Ti}_{15}\text{O}_{56}$ *)	1.8140 (1)	0.29954

定数の拡大を確認することが出来た。これは Ti^{4+} を Sn^{4+} に置換した事によるイオン半径の相違が主要因と考えられる。また、 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8-x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ ($x \sim 1.4$) の粉末および単結晶を用いた構造精密化結果から、一次元トンネルの口径の約10%の拡大も確認されており¹³⁾、単一相領域の全ての組成にて構造精密化とイオン導電性を比較することで、イオン導電体のための材料設計指針も提案できるようになると期待される。

なお、 $\text{K}_x\text{Ga}_8\text{Ga}_{8-x}\text{Sn}_{16-x}\text{O}_{56}$ では既報¹⁴⁾ と同じく $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}$ ($x=2$) のときにホーランド型結晶構造の単一相を示すことを確認した。

3.2 $\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$ 緻密焼結体の作製

本研究では緻密化に最適な方法を模索するために、 $\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$ についての緻密化を検討した。イオン導電性を測定するには空孔や粒子間隙が少ないことが不可欠とされ、相対密度90%以上の緻密な焼結体が必要である。しかしながら、一軸加圧後、大気中にて1000°Cで4時間熱処理した焼結体の相対密度は51%を示し、焼結温度を上昇させた場合でもその値に大きな変化はみられなかった。

次に、一軸加圧した粉体に対し二段階焼結させることで、相対密度は63%へ上昇した。また一段目の焼結温度をさらに高くし、二段目の焼結温度の差を広げても、相対密度の向上はみられなかった。

HIP 処理後の試料はペレットの表面部がガラスカプセルと反応していた。マイクロカッターで表面部を切断し、白色の焼結体を取り出したが、この焼結密度は43%と算出された。 $\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$ のK成分がガラス成分と反応することで試料の緻密化が進行しなかったと考えられ、実際に組成分析をしたところ、K成分が13%程度減少していることも確認された。

以上のように、一軸加圧法、二段階焼結法、およびHIP法による得られた焼結体の相対密度はそれぞれ51%、63%、43%を示したことから、第4の方法としてSPS法を検討した。

Fig. 3 にSPS法によって得られた焼結体を示す。回収された焼結体はFig. 3 (A) に示す黒色の焼結体となった。SPS法で粉体試料を囲む治具の素材が炭素であるため、焼結過程が還元雰囲気となったためと考えられる。そこで、この焼結体を同じ組成の粉末試料に埋没させ、大気雰囲気下、950°Cで6時間のアニール処理を3回繰り返すことで、Fig. 3 (B) の白色焼結体を得ることができた。アニール処理後の焼結体の相対密度は92%を示した。

Fig. 3 Sintered body of $\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$; (A) as prepared, (B) after anneal treatment.

SPS法は一軸加圧を行いながら直流電流を流すことによって焼結される。ガロタノガレート型構造はc軸方向に成長しやすい針状結晶であるため、加圧によって粉体中でc軸方向が制御され、配向していると考えた。そこで、得られた緻密焼結体をFig. 4に示す様に、加圧方向に対して垂直方向(A)と並行方向(B)にマイクロカッターを用いて切断した。

Fig. 5 (A) および (B) にFig. 4のそれぞれの切断表面のX線回折パターンを示す。2 θ = 27° 付近のピークの割れは、焼結体の固定に使用した粘土によるものである。530, 411 および 761 面での回折強度を比較すると分かるように、加圧方向に対して垂直方向にc面が多く存在する可能性が示唆された。

次に破断面をSEMにより粒子の配向を観察した。Fig. 6は粉体および焼結体断面のSEM像である。固相合成により得られた粉末は幅約500 nm、長さ約2 μm であった。Fig. 6 (A) の切断面を観察すると、1~2 μm の粒子が確認された。一方、Fig. 6 (B) の切断面は500 nm~1 μm の粒子が表面に多く出ている。これはc面が多く現れていると考えられる。ただし、c面が全て同じ向きに配向しているのではなくランダムであることも示唆された。

3.3 $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}$ 緻密焼結体の作製

3.2項の結果を踏まえ、他の一次元トンネルを有する酸化物もSPS法により焼結が有効と推測され、 $\text{K}_2\text{Ga}_2\text{Sn}_6\text{O}_{16}$ につ

Fig. 4 Cutting plane of sintered body; (A) perpendicularity to pressure direction, (B) parallel to pressure direction.

Fig. 5 Powder X-ray diffraction patterns of $\text{K}_{1.2}\text{Ga}_8\text{Ga}_{9.2}\text{Sn}_{14.8}\text{O}_{56}$ sintered body; (A) perpendicularity to pressure direction, (B) parallel to pressure direction.

Fig. 6 SEM images of $K_{1.2}Ga_8Ga_{9.2}Sn_{14.8}O_{56}$ powder and sintered body surface; (A) perpendicularity plane to pressure direction, (B) parallel plane to pressure direction.

Fig. 7 Powder X-ray diffraction patterns of $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ sintered body; (A) perpendicularity to pressure direction, (B) parallel to pressure direction.

いても緻密焼結体の作製を試みた。

Ar 雰囲気下、400 MPa の圧力印加をさせながら $900^{\circ}C$ で SPS 処理することで 3.2 項と同様に黒色焼結体が得られ、これを大気中、 $950^{\circ}C$ で 6 時間のアニール処理を繰り返すことで白色焼結体を得た。アルキメデス法により相対密度を求めたところ 94% を示した。

SPS 処理による焼結体の配向性を確認するため、3.2 項と同様に加圧方向に (A) 垂直な面、および (B) 平行な面を切り出し、それぞれの面に対して X 線回折測定を行った。Fig. 7 はその X 線回折パターンを示す。310 面および 002 面の強度比より、イオン導電性に寄与するトンネル方向の面は加圧軸に並行な面に揃う確率が高いことが確認された。

4 結 言

本研究では一次元イオン導電体としての機能が期待される

ガロチタノガレート型 $K_xGa_8Ga_{8+x}Sn_{16-x}O_{56}$ およびホーランド型 $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ の緻密焼結体の作製を検討した。はじめに、ガロチタノガレート型 $K_xGa_8Ga_{8+x}Sn_{16-x}O_{56}$ の固溶領域を固相合成法により調査した。単一相が得られる条件は $1.2 \leq x \leq 1.6$ であることが確認された。次に、 $K_{1.2}Ga_8Ga_{9.2}Sn_{14.8}O_{56}$ 緻密焼結体の作製に向けて、一軸加圧成形されたペレットを熱処理する方法、HIP 法そして SPS 法を用いて相対密度を比較した。一軸加圧成形されたペレットを熱処理する方法、および HIP 法では 43~63% と緻密化が見られなかった。一方で、SPS 法では、 $K_xGa_8Ga_{8+x}Sn_{16-x}O_{56}$ では 92%、ホーランド型 $K_2Ga_2Sn_6O_{16}$ では 94% の相対密度を示した。また、緻密焼結体の X 線回折パターンより、針状結晶粉末では圧力印加方向に対して垂直な面に c 面が多く存在する配向特性を有することを見出した。

そのため、単結晶を用いた物性測定が困難であった試料に対して SPS 法を駆使することで、代替試料を作製できる可能性を示唆することができた。

文 献

- 1) A. E. Ringwood, S. E. Kesson, N. G. Ware, W. Hibberson, A. Major: *Nature*, **278** (1979) 219-223.
- 2) H. Mitamura, S. Matsumoto, M. W. A. Stewart, T. Tsuboi, M. Hashimoto, E. R. Vance, K. P. Hart, Y. Togashi, H. Kanazawa, C. J. Ball, T. J. White: *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(9) (1994) 2255-2264.
- 3) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe: *Journal of Materials Synthesis and Processing*, **6**[5] (1998) 329-333.
- 4) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa: *Applied Catalysis B: Environmental*, **23** (1999) 283-289.
- 5) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa: *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **19** (2000) 505-510.
- 6) M. Watanabe, T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura: *Solid State Ionics*, **79** (1995) 376-381.
- 7) T. Mori, S. Yamauchi, H. Yamamura, M. Watanabe: *Applied Catalyst A: General*, **129** (1995) L1-L7.
- 8) Y. Fujiki, S. Takenouchi, Y. Onoda, M. Watanabe, S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi: *Solid State Ionics*, **25**(2-3) (1987) 131-134.
- 9) S. Yoshikado, T. Ohachi, I. Taniguchi, M. Watanabe, Y. Fujiki, Y. Onoda: *Solid State Ionics*, **28-30** (1998) 173-178.
- 10) Kenjiro FUJIMOTO, Kenji TAKAMORI, Yuki YAMAGUCHI, Shigeru ITO: *Journal of Crystal Growth*, **390** (2014) 88-91.
- 11) D. E. Appleman, H. T. Evans Jr, Job 9214; *Indexing and Least-Squares Refinement of Powder Diffraction Data* (Springfield, Virginia: NTIS) Doc PB 216 188.
- 12) Masao Tokita: *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*, **30**(11) (1993) 790-804.
- 13) K. Fujimoto, S. Oinuma, S. Ito: *Solid State Ionics*, **184** (2011) 70-73.
- 14) K. Fujimoto, J. Suzuki, M. Harada, S. Awatsu, T. Mori, M. Watanabe: *Solid State Ionics*, **152-153** (2002) 769-775.