

新しい多孔質結晶化ガラス

名古屋工業大学工学部

細野 秀雄
阿部 良弘

New porous glass-ceramics

Hideo Hosono and Yoshihiro Abe

Department of Materials Science & Engineering,
Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

多孔質セラミックスは各種フィルターや触媒担体などとして現在使われている。また、酵素の固定化用担体などバイオテクノロジー分野での応用も期待されている。その作製方法として結晶化ガラス方式は通常の粉末の焼結法と比べ形状の付与と制御が格段に優れているだけでなく工程もシンプルであり、そのプロセスメリットは極めて大きい。

多孔質結晶化ガラス（ガラスも含む）の研究開発は1934年に発表されたバイコール®ガラス¹⁾以来、シリカ系に集中してきた。近年、Resら²⁾はバイコールガラスの基本系である $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{B}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ の成分置換を行うことにより $\text{SiO}_2\cdot\text{Ta}_2\text{O}_5$ などの新しい多孔質セラミックスを調製している。また、KokubuとYamane³⁾は $\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot\text{MgO}$ (Na_2O) 系ガラスから細孔半径3-9 nmの TiO_2 (約50%)・ SiO_2 の多孔質セラミックスがえられることを報告している。当研究室では最近、リン酸塩の結晶を骨格とする細孔直徑が数十 nm の多孔質結晶化ガラス⁴⁾とリン酸塩を含む融液から TiO_2 含量が高く（約70%）、細孔径が数 μm の多孔質セラミックス⁵⁾を調製することができた。 P_2O_5 は modified Vycor glass の調製において分相後溶出される成分の一つとして検討された例はあるが、リン酸塩の結晶を骨格とする微小な連続し

た細孔をもつ多孔質結晶化ガラスは筆者らの知る限りこれが初めてである。また、リンは骨格には残存しないものの細孔径が数ミクロンで揃っており、気孔率が65%にもおよび、かつモノリシックな多孔体が容易に得られることは極めて稀であろう。本報告では上述の2つの多孔質セラミックスの作製法、性質と応用の可能性について記したい。

2. NASICON型結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラス

2.1 NASICON型結晶構造⁶⁾

Na—高速イオン伝導体 (*Na-Super ionic conductor*, NASICON) として知られている $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3\cdot\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ 固溶体の母構造を Fig.1

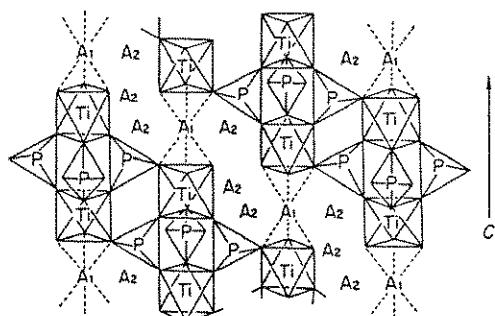


Fig. 1 Crystal structure of $\text{MT}_2(\text{PO}_4)_3$ (M: alkali ion, T: Ti^{4+} , Zr^{4+} , Ge^{4+}). The figure illustrates the structure of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$.

に示す。 TO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点共有で連結し三次元の網目状構造をつくり、Mイオンは A_1 , A_2 と呼ばれるサイトを占有する。これらのサイトは連続して三次元的なチャンネルを形成している。

2.2 多孔質結晶化ガラスの調製法

Fig. 2 のフローチートにその作製法をまとめた。45 $\text{CaO} \cdot 25 \text{TiO}_2 \cdot 30 \text{P}_2\text{O}_5 + 1.3 \text{ mol\%Na}_2\text{O}$ 組成のガラスを二段の熱処理（結晶核生成と成長に対応）により緻密な結晶化ガラス（C）ができる。（C）は $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ と $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ($\beta\text{-TCP}$) から成り、リン酸カルシウム系のガラスでは珍しく体積結晶化機構で得られる。 $\beta\text{-TCP}$ は水酸アパタイトとならぶ代表的な bioactive material である。次に（C）を 1 N 程度の酸に漬け還流しながら加熱すると多孔質結晶化ガラス（D）が得られる。この処理により TCP が選択的に溶出され（Fig.3 参照）約 50% の重量減が生じるが、Fig. 4 のように変形やクラックを伴うことなく $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ を骨格とする多孔質結晶化ガラスの單一体が得られる。

以上のように本結晶化ガラスは NASICON 型結晶 $\text{MTi}_2(\text{PO}_4)_3$ と $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ がほぼ 1:1 で構成されている。バッチ組成もそれに対応しているので、 $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ の代わりに $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ や $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を析出すること、さらに類似の処理で多孔質化することも可能である。

2.3 細孔分布

Fig. 5 に得られた多孔質体の細孔分布をしめす。ピークは直徑 30 nm 付近に存在し分布はシャープである。Table 1 にその性質をまとめる。比表面積は約 40 m^2 で気孔率は 50% 程度である。細孔径は第二段の熱処理の後さらに高温域で保持すると $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ と $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ がその界面で反応し酸に可溶性の $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ が生成することを利用することにより 30-140 nm の範囲で制御が可能である⁷⁾。

2.4 応用

ここで得られた結晶化ガラスの最大の特徴は骨格が NASICON 型構造をもつリン酸塩であることである。これを生かした応用として現在以下の応用を検討している。

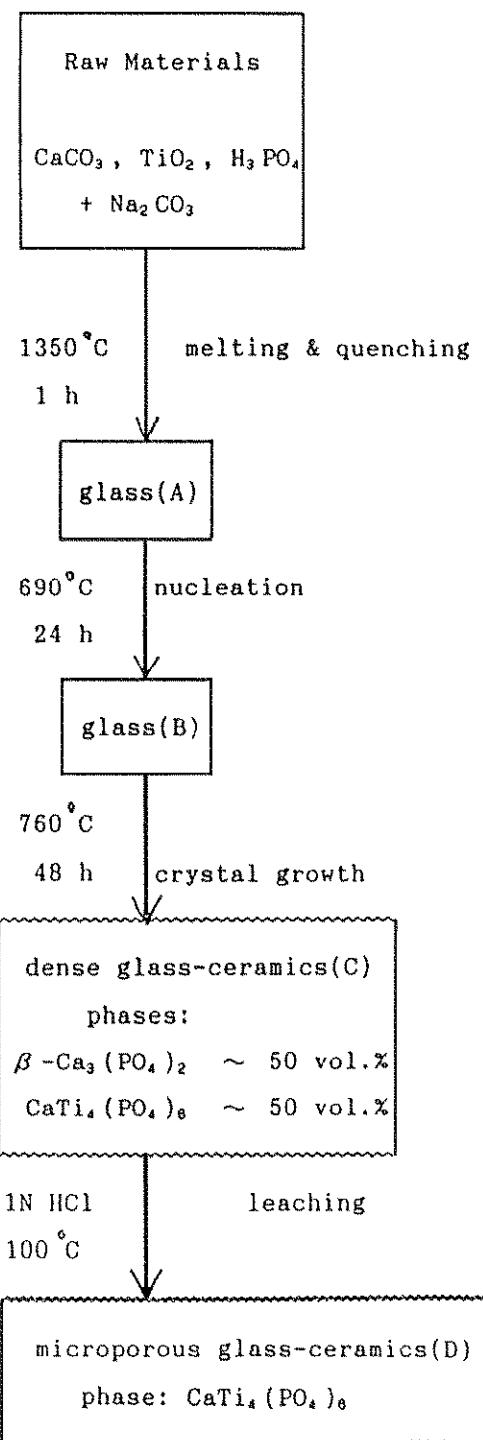


Fig. 2 Preparation procedures of porous glass-ceramics.

a. 酵素固定化用担体³⁾…従来バイコールガラスがよく検討されてきたが本材料は耐アルカリ性があるのでアルカリ側に至適pHをもつ酵素の固定化もできる可能性がある。本材料に適した固定化

処理法の検討が課題である。

b. 二次電池用インターラーニング電極…Na(またはLi) $Ti_2(PO_4)_3$ は Ti^{4+} と Ti^{3+} が殆ど同じ配位構造をとり、 Na^+ (Li^+)の入りうるサイトがあ

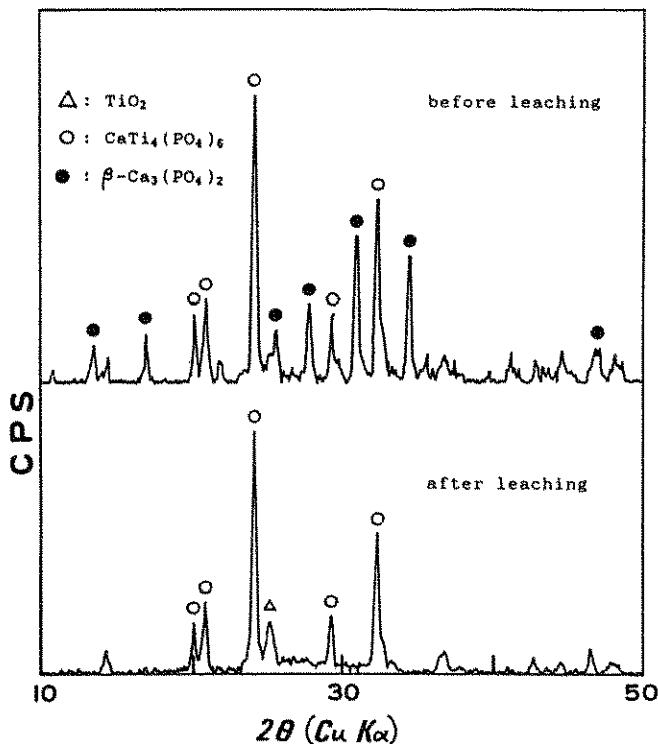


Fig. 3 Changes in powder XRD patterns of glass-ceramics (C) with acid leaching.

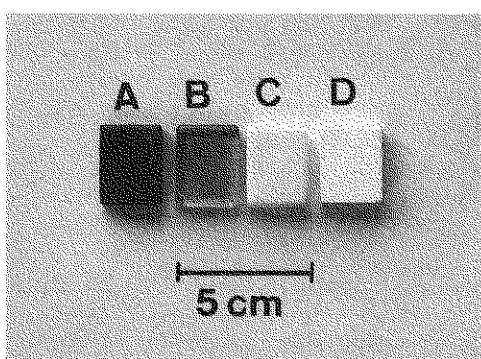


Fig. 4 Photograph of (A) as-prepared glass, (B) glass after first heat-treatment step, (C) glass-ceramic after second heat-treatment step, and (D) glass-ceramic after leaching. The color in (A) is due to Ti^{3+} .

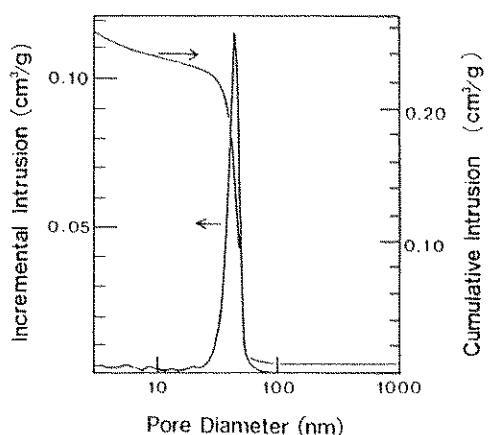


Fig. 5 Pore-size distribution of porous glass-ceramics, obtained by mercury intrusion method.

Table 1 Physical properties of porous glass-ceramics obtained from $45\text{CaO} \cdot 25\text{TiO}_2 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{Na}_2\text{O}$ glass

B.E.T. surface area	$42 \text{ m}^2/\text{g}$
Average pore radius	13 nm
Pore volume	$0.23 \text{ cm}^3/\text{g}$
Porosity	47 vol. %
Bulk density	1.6 g/cm^3
Apparent density	2.8 g/cm^3

るので標記電極材料として期待されている⁹⁾。これらの結晶を骨格とする多孔質結晶化ガラスは比表面積だけでなく形状付与性の点でも利点をもっているといえよう¹⁰⁾。

c. 湿度センサー材料…水との相互作用の強さが中庸なのでヒステリシスのない応答が相対湿度20–80%の範囲で得られている⁷⁾。

その他、酸リーチ前のち密な結晶化ガラスについては、TCPを約50%も含有し機械的強度も優れているので(曲げ強度 230 MPa)生体材料としての展開も検討している¹¹⁾。またAonoら¹²⁾により最近報告された $\text{Li}_{1.3}\text{Ti}_{1.7}\text{Al}_{0.3}(\text{PO}_4)_3$ は Li_3N に匹敵する高い電導度を示し、かつ化学的に安定なりチウム固体電解質として興味深いが、ほぼ同様の固溶体とTCPからなる緻密な結晶化ガラスも得られている¹³⁾。伝導度は半けた程度落ちるが結晶化ガラスプロセスが適用できることのメリットは少なくないであろう(TCPも上記の結晶の組成も単独ではガラス化しない)。

3. $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系融液からの $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ 多孔質セラミックスの調製とその性質

$15\text{Na}_2\text{O} \cdot 32\text{CaO} \cdot 19\text{TiO}_2 \cdot 15\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 19\text{SiO}_2$ (mol) の組成の融液を流したと TiO_2 と NaCaPO_4 からなる固化体が得られる。これを酸でリーチすると後者の相が選択的に溶出され結晶相としては TiO_2 のみから成る多孔質セラミックスが容易に得られる(Fig. 6)。EDXで調べると残存相の組成は近似的に $70\text{TiO}_2 \cdot 30\text{SiO}_2$ であった。 SiO_2 はアモルファス状態で存在し 20 度付近のハローを与えていた。Fig. 7 の細孔分布から中央径は約 1 ミクロンでありその分布も揃っている。

といえよう。Fig. 8 の SEM 写真はサブミクロンオーダーの TiO_2 粒子が骨格を構成していることを示している。微粒子から構成されているにもかかわらず 1000°Cまで加熱しても粒子の成長と細孔径の減少は観測されない。 SiO_2 粒子の表面を覆って粒子同士を結んでいるためであろう。Table 2 にその性質をまとめる。気孔率は 65%にもおよぶが單一体が得られることは興味深い。

この多孔質セラミックスの特長は骨格が TiO_2 の微粒子から成り、耐熱性が優れているおり、ミクロンオーダーの揃った連続ボアをもつことである。これらの特徴を生かした応用としては自動車のエンジンからの廃ガス中の酸素イオンのセンサー材料¹⁴⁾などが考えられる。

4. おわりに

筆者らの研究室では 1982 年に報告した一方向結晶化ガラス^{15–17)}に今回の多孔質結晶化ガラスが加わり、2つのタイプの特徴あるリン酸塩系結晶化ガラスを調製することができた。前者においては組織の高度な制御によりセラミックスの強靭化への一つの方向を提案¹⁸⁾した。今回紹介した多孔質結晶化ガラスはまだ誕生したばかりでその生成機構の解明と材料の応用の可能性を探ることは緒についたばかりである。材料設計への一般性の高いコンセプトも提案できるように鋭意努力したいと思っている。

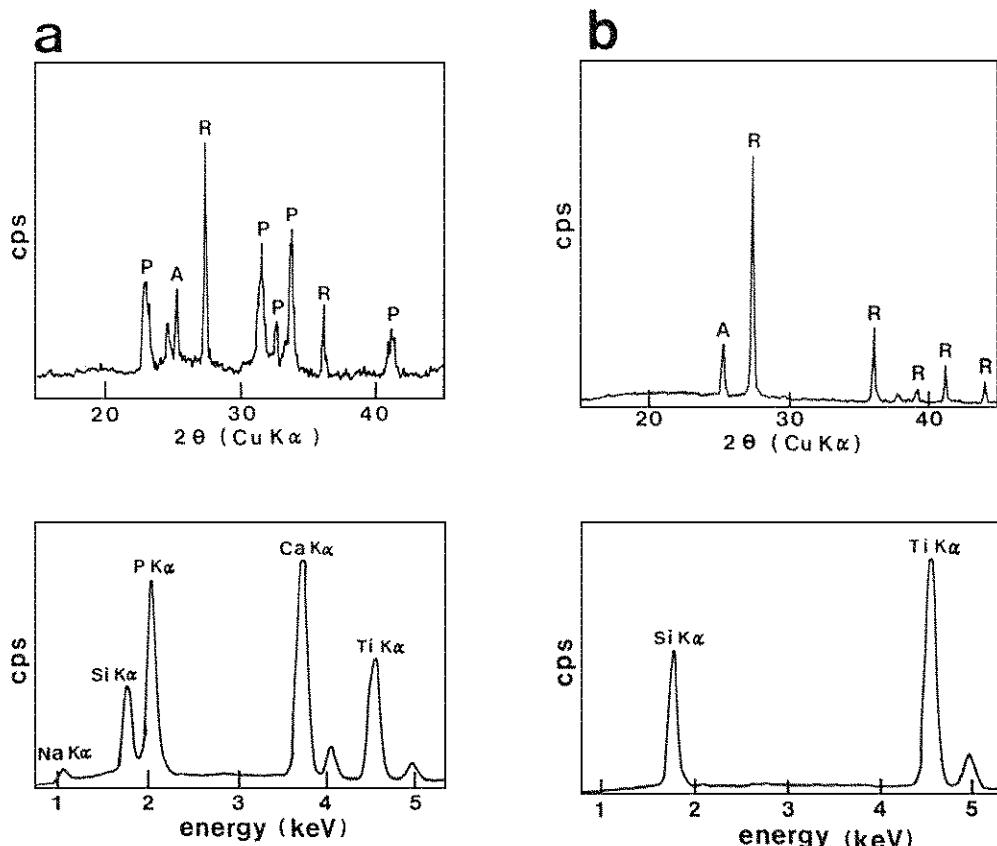


Fig. 6 Powder XRD pattern and EDX spectra of the ceramics (a) before acid leaching and (b) after acid leaching (P, NaCaPO_4 ; R, rutile; and A, anatase). Note that halos are seen around $2\theta=20^\circ$.

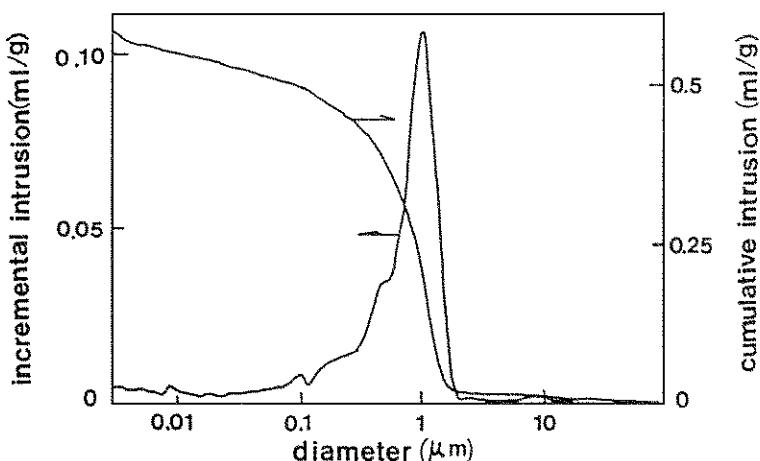


Fig. 7 Pore-size distribution of porous ceramics.

Table 2 Physical properties of porous TiO₂-SiO₂ ceramic

Property	Value
Surface area	39 m ² /g
Median pore diameter	1.2 μm
Pore volume	0.58 mL/g
Porosity	64%
Bulk density	1.0 g/mL
Apparent density	3.0 g/mL
Thermal expansion coefficient (20° to 1000°C)	50 × 10 ⁻⁷ K ⁻¹

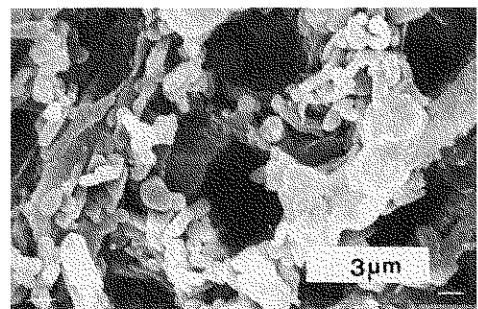
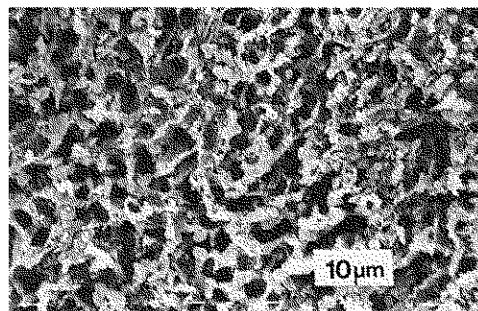


Fig. 8 SEM micrographs of porous ceramics.

参考文献

- 1) H. D. Hood and M. E. Nordberg, U. S. Pat. No. 2106744, 1934.
- 2) 例えば M. A. Res, J. Bednarik, J. T. Fourie, and J. L. Albain, J. Am. Ceram. Soc., **67**, C264 (1984).
- 3) T. Kokubu and M. Yamane, J. Mat. Sci., **20**, 4309 (1985).
- 4) H. Hosono, Z. Zhang, and Y. Abe, J. Am. Ceram. Soc., **72**, 1587 (1989).
- 5) H. Hosono, Y. Sakai, M. Fasano, and T. Abe, J. Am. Ceram. Soc., **73**, 2536 (1990).
- 6) L. Hagman and P. Kierbegaard, Acta Chem. Scand., **22**, 1822 (1968); Inorganic Phosphate Materials, edited by T. Kanazawa, Chap. 7, Elsevier, 1989.
- 7) H. Hosono, Y. Sakai and Y. Abe, Presented at Annual Meeting of Am. Ceram. Soc. (Dallas, 1990), to be submitted.
- 8) 成瀬輝美, 前波洋輝, 細野秀雄, 阿部良弘, 鈴木高広, 鳥山素弘, 日本発酵工学学会講演予定(吹田, 1990).
- 9) C. Delmas, A. Nadiri and J. L. Soubeyroux, Solid State Ionics, **28-30**, 419 (1988).
- 10) H. Hosono and Y. Abe, J. Electrochem. Soc., **137**, 3149 (1990).
- 11) Y. Abe, H. Hosono and M. Hosoe, Phosphorus and Sulfur, **30**, 337 (1987), H. Hosono and Y. Abe, to be submitted.
- 12) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka and G. Adachi, J. Electrochem. Soc., **136**, 590 (1989).
- 13) H. Hosono and Y. Abe, Solid State Ionics, in print.
- 14) A. Takami, Am. Ceram. Soc. Bull., **67**, 1956 (1988).
- 15) Y. Abe et al. J. Am. Ceram. Soc., **67**, C189

- (1982).
- 16) Y. Abe, T. Kasuga and H. Hosono, J. Am. Ceram. Soc., **67**, C142 (1984).
 - 17) H. Hosono, Y. Shimizu, H. Ohsato and Y. Abe, J. Mater. Sci. Lett., **6**, 394 (1987).
 - 18) 阿部良弘, セラミックス, **18**, 184 (1983).

[筆者紹介]



細野 秀雄 (ほその ひでお)
昭和52年 東京都立大学工学部工業化学科卒業
昭和57年 同上大学院博士課程終了 (工学博士)
昭和57年4月より名古屋工業大学工学部助手
平成2年3月 同上助教授 (材料工学科)

[筆者紹介]



阿部 良弘 (あべ よしひろ)
昭和33年 名古屋工業大学工学部窯業工学科卒業
昭和36年 同上助手,
講師, 助教授を経て
昭和54年より教授 (材料工学科)

[連絡先]

〒466 名古屋市昭和区御器所町
名古屋工業大学材料工学科
TEL 052-732-2111 (内 2511)

Abstract

Recently, we have reported porous glass-ceramics composed of a phosphate skeleton for the first time. In this report their preparation procedures and properties are introduced along with some examples of their application. These porous glass-ceramics with a median pore diameter of 30 nm are composed of a skeleton of NASICON type crystals such as $\text{CaTi}(\text{PO}_4)_6$ and $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$, and their monolithic body can be obtained by a controlled crystallization of glass in the $\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ system and subsequent acid leaching. Monolithic porous $\text{TiO}_2(67\%)-\text{SiO}_2(33\%)$ ceramic with a mean diameter of approximately 1 μm has been prepared via casting a melt in the $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{TiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ system and acid leaching. Its preparation procedure and properties are also described.