

新しい多孔質結晶化ガラス(その2)

—2次元層状結晶 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ および三次元構造をもつ
高Li導電性 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ を骨格とする多孔質結晶化ガラス—

名古屋工業大学工学部材料工学科 細野 秀雄

阿部 良弘

New Porous Glass-Ceramics with a Skeleton of 2-Dimensional Layered Crystal $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ or NASICON-type Crystal $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$

Hideo Hosono and Yoshihiro Abe

Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology

1. はじめに

ガラスのスピンノーダル分解による相分離を利用した多孔質ガラスや多孔質セラミックスの調製は他のセラミックスプロセスによる方法にはない大きなメリットがある。すなわち、(1)連続した微細な細孔がシャープな分布で得られる、(2)ガラス調製時に与えられた形状がその後の熱処理と多孔化処理でも保たれるので、所望の形状の多孔体得られる。しかしながら、この方法で合成された多孔質体は1934年に発明されたバイコールガラス以来¹⁾、 SiO_2 系を骨格とするものにほとんど限定されてきた。もし、機能性の結晶を骨格とするバイコールタイプの多孔質結晶化ガラスが合成できれば、制御された細孔と大きな表面積に加え骨格をつくる結晶の機能を相乗的に利用することができ、“多機能性多孔質結晶化ガラス”が実現できるはずである。筆者らの研究室ではこのような目的から新しい多孔質結晶化ガラスの探索をおこなってきた。その結果、1989年に $\text{CaO-TiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ 系ガラスから $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ を骨格とする細孔径が約30 nmで気孔率がおよそ50%のバイコールタイプの多孔質結晶化ガラスが合成できることを報告し²⁾、本誌にも紹介する機会を与えて頂いた³⁾。最近、筆者らは機能性リン酸塩結晶の代表的結晶である $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ⁴⁾と LiTi_2

$(\text{PO}_4)_3$ ⁵⁾を骨格とする多孔質結晶化ガラスの合成ができるということを報告した。今回はその概要を紹介したい。

2. $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 結晶とその機能

Fig. 1に結晶構造の概略を示す。 $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (以下TP)はリン酸ジルコニウム型の構造で TiO_6 八面体と PO_4 四面体が2次元的に連結し層をつくっており層間を一對のP-O-Hが水素結合で結んでいる。水はこの層間に位置している。 HPO_4 はプレnstेटド酸であり、容易に他のイオンと交換するので優れたイオン交換体として古くから知られている。また、塩基である有機アミン類やアルコール類などと層間化合物を容易に生成する⁶⁾。

一方、 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ (以下LTP)は TiO_6 八面体と PO_4 四面体が頂点共有で三次元的に連結しネットワークを構成し、空サイトの1/4がLiにより占有されている。このためイオン輸送が容易である。固体電解質として有名なNASICON(Na-superionic Conductor)の基本構造になっている⁷⁾。また、最近、青野と足立ら⁸⁾によりLTP(Ti^{4+} の一部を $\text{Al}^{3+}+\text{Li}^{+}$ で置換したもの)は化学的に安定なLi固体電解質では室温付近でもっとも高

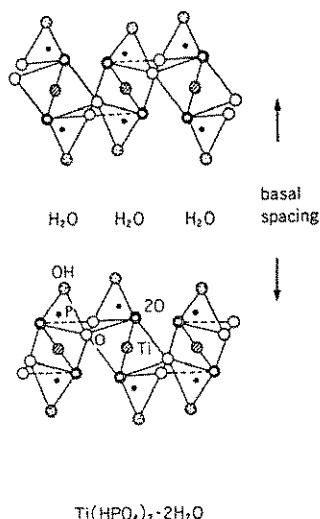
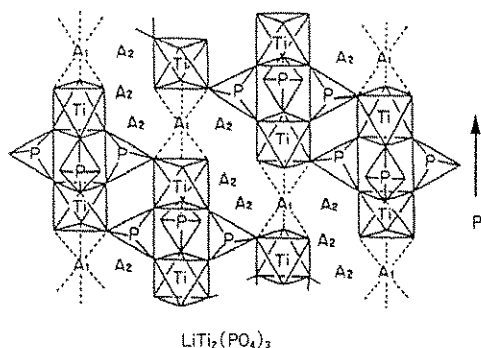


Fig. 1 Schematic crystal structure of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ and $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

い導電率をもつことが報告された。全固体リチウム電池への応用が期待されている。

3. 合成法

TP も LTP の組成も普通の方法ではガラス化しないが、同じく単独では全くガラス化しない $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (TCP, 生体活性なセラミックスとして知られている) との擬二成分系では 1:1 付近の組成で安定なガラスが容易に得られることを見いだした。溶融は Pt ルツボ (Pt の腐食は問題とならない) を用い、空气中 1350°C でおこない、常法でガラスを得る。核形成と結晶成長に対応する二段階の熱処理で LTP と TCP が絡み合った緻密な結晶化ガラスが得られる。次に酸に浸漬すると TCP

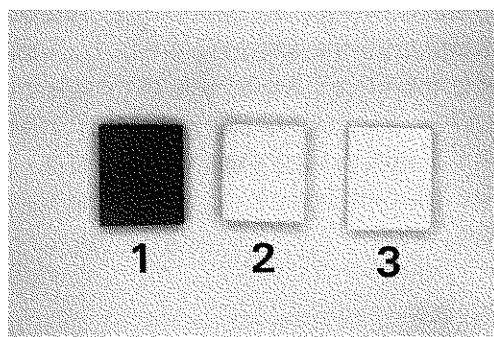


Fig. 2 Photo of specimens. 1; mother glass (color is due to Ti^{3+} in the sample), 2; dense glass-ceramics (before acid leaching), 3; porous glass-ceramics

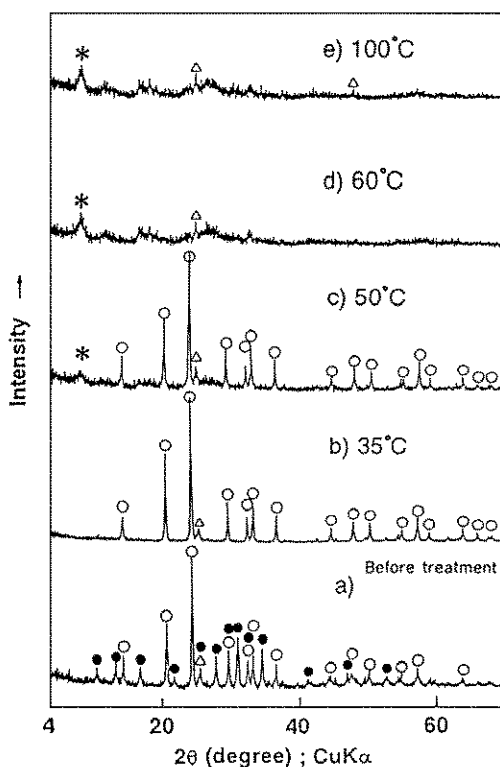


Fig. 3 Change in powder XRD pattern after acid (IN-HCl) treatment at various temperatures.

○ $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$
 △ TiO_2 (アナターゼ)
 ● B- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
 * $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

相が選択的に溶出され多孔質体が生成する。このとき、試料の外見に Fig. 2 のように大きな変化は

みられずバルク状の単一相が得られる。多孔体の骨格構造をなす結晶相は Fig. 3 のように上記の酸処理条件により異なる。50°C 以下の温度では LTP が、50°C 以上では LTP ではなく TP が骨格となる。酸処理の温度を制御するだけで骨格を形成する結晶相を制御できることは注目に値すると思う。

4. 性質

Fig. 4 には得られた多孔質体の細孔分布を示す。LTP を骨格とするものは中央細孔直径が約 50 nm ($\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ では x に依存する)

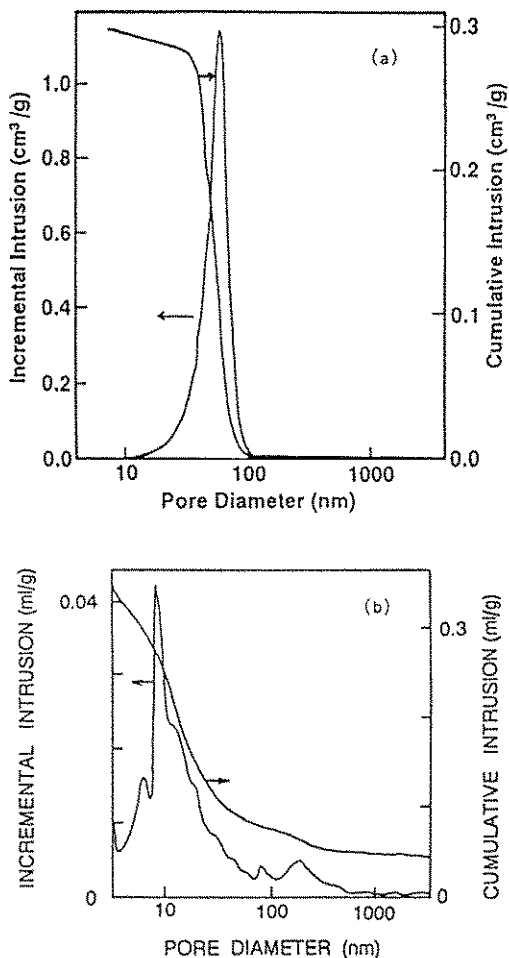


Fig. 4 Pore size distribution measured by Hg porosimetry (a)porous $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, (b) porous $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

で TP を骨格とする場合は約 30 nm であり、比表面積と気孔率はそれぞれ 30 m^2 , 120 m^2 と 45 vol%, 45 vol% である。Fig. 5 には $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ を骨格とする試料の SEM 写真を示す。この組成の固溶体は化学的に安定な Li 固体電解質では電導度が室温付近では最も高い。

Fig. 6 には多孔質 TP 結晶化ガラスをヘキサメ

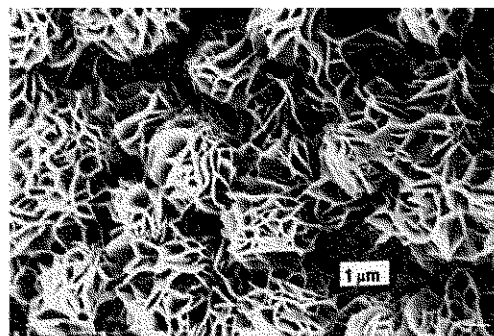


Fig. 5 SEM photograph of porous $\text{Li}_{1.4}\text{Ti}_{1.6}\text{Al}_{0.4}(\text{PO}_4)_3$ glass-ceramics

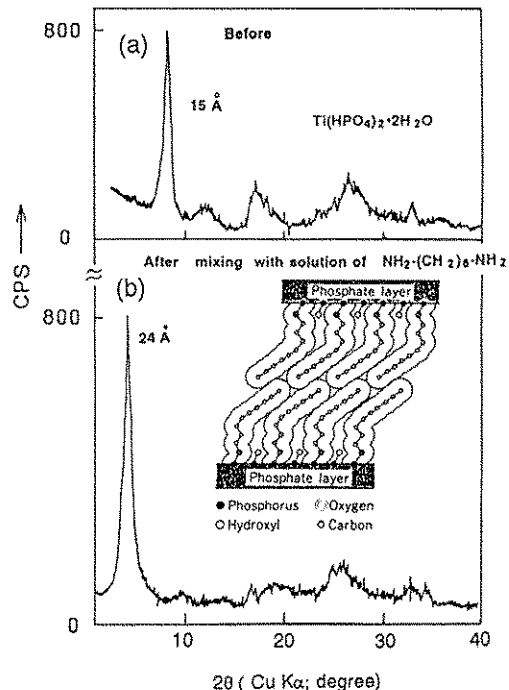


Fig. 6 Changes in powder XRD pattern of porous $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ glass-ceramics with intercalation of hexamethylen diamines. The inset is the schematic figure of intercalated structure.

チレンジアミン HMDA ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{NH}_2$) のベンゼン溶液に浸し室温で 10 分程超音波をかけた場合の粉末 X 線回折パターンの変化を示す。層間距離が 15 Å から 24 Å に大きく増大していることがわかる。これは図中に模式的 (図ではモノアミンの場合) に示したように HMDA が TP の層間に挿入されたことによる。いわゆる、インターカレーション反応が生じ層間化合物が生成されたわけである。酸である TP の PO-H のプロトンが解離し塩基である NH_2 基に移動し、 NH_3^+ と PO^- のあいだの静電結合で HMDA と TP が固く結ばれる。もちろん、有機アミンの炭素の数を増減することで層間距離は 15 Å から 60 Å まで自在に設計できる。多孔体の骨格を構成する層状結晶の層間距離の調節と有機-無機の分子レベルでの複合体ができるわけである。

TP 多孔体はタンパク質の分離のためのクロマトのカラム充填剤として⁹⁾、LTP 多孔体は Li イオンが Ag^+ や Na^+ と選択的に交換するイオン交換体として優れていること¹⁰⁾ を見だしている。これらの応用例については紙面の関係で割愛する (後出の表 1 の文献を参照されたい)。

5. TP/LTP 一体型多孔質結晶化ガラス

3 で述べたようにここで紹介した LTP, および

TP 多孔体は同一のガラスから同一の結晶化処理を経て、最後の酸処理の温度を変えるだけで制御ができる。よって、一枚のガラス板から片面半分が LTP を、そしてもう半分が TP を骨格とする多孔質結晶化ガラスを合成することができる (Fig. 7)。異なる機能と構造をもつ 2 つの機能性結晶を骨格とするバイコールドタイプの多孔質結晶化ガラスの一体化が容易にできるわけである。母ガラスは容易に安定なガラスを生成し、適切な熱処理で体積結晶化により緻密な結晶化ガラスが得られ、1 cm 程度の厚みの試料でも酸処理の過程で割れることなく速やかに多孔質化する。よって、大型形状の多機能な多孔質セラミックスを合成できる。

6. おわりに

バイコールド型の多孔質ガラスはガラスを経ることのプロセスメリットを最大限に生かしたものの一つであろう。ガラス関連材料の講義でもっとも話をしやすい題材の一つである。筆者らは 10 年程前からシリカが骨格ではない、できればリン酸塩を骨格とするバイコールド型の多孔質ガラスや多孔質結晶化ガラスを創りたいとしばしば話していた。1989 年に半ば偶然に $\text{CaTi}_4(\text{PO}_4)_6$ を骨格とするものが合成できた。それ以後、現在まで表 1 に

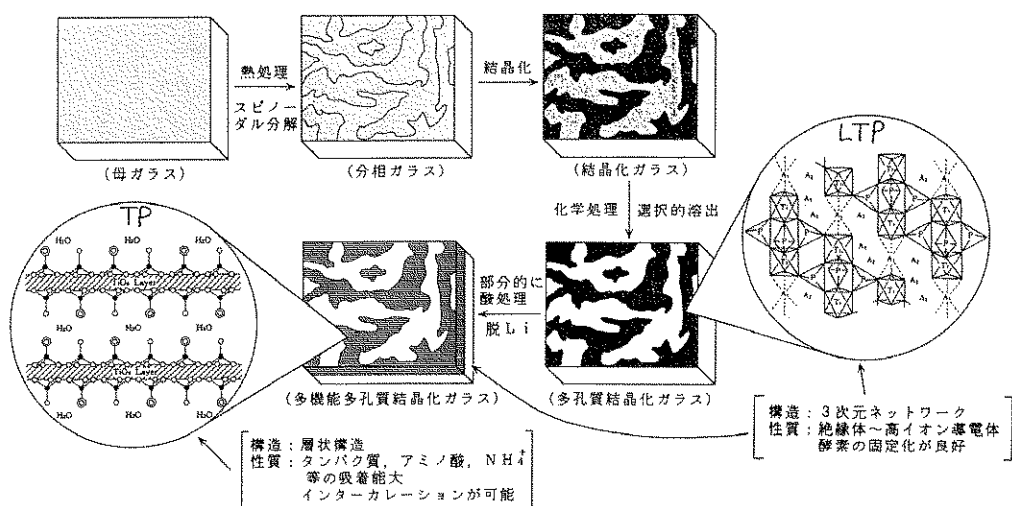


Fig.7 A route to integrated porous LTP/TP glass-ceramics.

Table 1 Porous Glass-ceramics prepared in our lab.

TYPE	Skeleton	Median pore diameter(nm)	Surface area (m ² /g)	Porosity (vol%)	Characteristics	Applications
I NASICON-TYPE (three-dimensional)	CaTi ₄ (PO ₄) ₆ [1]	40-160 (controllable) [6]	50-90	50	alkali durability weak affinity to water low thermal expansion	immobilized enzyme[9] humidity sensor[10]
	NaTi ₂ (PO ₄) ₃ [2]	70	45	50	zero thermal expansion	
	Li _{1+x} Ti _{2-x} Al _x (PO ₄) ₃ [3]	200	50	55	fast Li-conductor[7] ion-exchanger[8]	intercalation electrode
II Zirconium Phosphate (two-dimensional)-TYPE	Ti(HPO ₄) ₂ ·2H ₂ O + Ti(OH)PO ₄ [4]	15-20	120	45	good ion-exchanger affinity to proteins intercalatable with polar organic molecules[4]	cation exchanger protein purification[11]
III	TiO ₂ (<1μm dia) + a-SiO ₂ (30%)[5]	1200	40	65	large pore diameter stable to 1200°C[12]	O ₂ gas sensor[12]

[1] J.Amer.Ceram.Soc. 72,1587(1989), [2] J.Electrochem.Soc. 137,3149(1990), [3] J.Amer.Ceram.Soc.in print, [4] J.Non-Cryst.Sol. 139, 86(1992), [5] J.Amer.Ceram.Soc. 73,2536(1990), [6] J.Non-Cryst.Sol. 139,90(1992), [7] Solid State Ionics,44, 293(1991), [8] J.Mater.Res. to be published, [9] J.Ferment.Bioeng. 72,384(1991), [10] Proc.Intl.Conf.Sci.Tech.New Glass(1991)p.99, [11] Phosphorous Res.Bull. 1, 351(1991), [12] Ceram.Trans.Amer.Ceram.Soc.to be published.

まとめたように3つのタイプの多孔質結晶化ガラスが見いだすことができ、そのおのおのの骨格を構成する機能性の結晶の性質と連続した細孔をもつ多孔体であることを利用した応用を報告してきた。今後は、さらに新しいタイプの多孔質結晶化ガラスの探索をおこない Table 1 を充実させると同時に、5で紹介したように複数の多孔質体の一体化(集積化)を図り、よりシステムとしての機能をもつ材料の実現に努力したいと思っている。

謝 辞

ここで紹介した結果には大学院生の今井一成君と前波洋輝君(現 INAX)の少なからぬ貢献がありました。また、いろいろ議論をお願いしました広島大学工学部の山中昭司先生に感謝いたします。

参考文献

- 1) H. P. Hood and M. E. Nordberg, U. S. Pat. No. 2106744 (1934).
- 2) H. Hosono, Z. Zhang, and Y. Abe, J. Amer. Ceram. Soc. 72, 1587 (1989).
- 3) 細野秀雄, 阿部良弘, ニューガラス, 5, 304(1990).
- 4) H. Hosono and Y. Abe, J. Non-Cryst. Sol. 139, 86 (1972).
- 5) H. Hosono and Y. Abe, J. Amer. Ceram. Soc. in press.
- 6) Review; S. Yamanaka and M. Hattori, "Two-Dimensional Layered Phosphates", in Inorganic Phosphate Materials, ed. by T. Kanazawa, Elsevier, 1989.
- 7) Review; M. Nagai in ref. 5.
- 8) H. Aono, E. Sugimoto, Y. Sadaoka, N. Imanaka, and G. Adachi, J. Electrochem. Soc. 136, 590 (1989); 足立吟也, 青野宏通, セラミックス, 27, 117(1992).
- 9) H. Hosono, Y. Naenami, and Y. Abe, Ceram. Trans. Amer. Ceram. Soc. to be published.
- 10) H. Hosono, K. Imai, and Y. Abe, J. Electrochem. Soc. Mater. Res., to be published.

〔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 同大学院博士課程修了(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 同学助教授(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 同学助手
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)