特集　無機層状化合物 (I)

マイカナノ結晶が析出した透明な結晶化ガラスの作製と性質*

樽　田　誠　一**

1　はじめに

マイカ(雲母)はケイ酸塩系の粘土鉱物として知られている．その構造は図1に示すように，2つの四面体シートに八面体シートがサンドイッチされた，いわゆる2：1型構造の層が，層間イオンを介して，積み重なった層状構造である．天然のマイカとして，代表的なものに，金雲母($KMg_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$)がある．これは，四面体の中心を3：1の割合でSi^{4+}イオンとAl^{3+}イオンが，八面体の中心には，Mg^{2+}イオンが占有しており，層間イオンとしてK^+イオンが層間に位置している．このようなマイカは人工的にも合成されており，天然のマイカのOH^-がF^-で置換されているため，人工マイカはフッ素マイカとも呼ばれている．たとえば，金雲母のOH^-をF^-に置換したフッ素金雲母($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$)も容易に合成できる．また，このフッ素マイカはガラス中にも析出させることができ，マイカ結晶化ガラス(マイカガラスセラミックス)として知られている．

マイカ結晶化ガラスはBeallによって1971年に開発され，フッ素金雲母系のマイカ($K_{1-i}Mg_3Al_{1-i}Si_{3+i}O_{10}F_2$)がホウケイ酸ガラス中に析出した快削性結晶化ガラスとして初めて製品化された[1]．その後，組成の異なるマイカ($KMg_3AlSi_3O_{10}F_2$, $K_{1-j}Mg_{2.5+j/2}Si_4O_{10}F_2$など)が析出した種々のマイカ結晶化ガラスが製品化されている[1]．このようなマイカ結晶化ガラスは，汎用の機械工具で容易に加工ができる快削性を有し，精密電気絶縁体，高真空部材，地震観測計用ボビン，歯科用材料などに応用されている[1]．

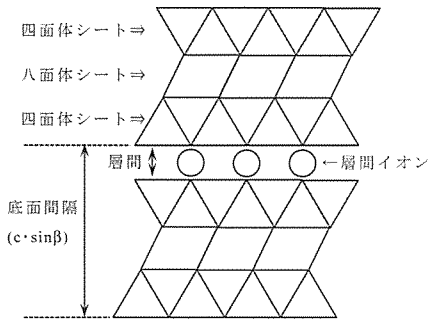


図1　マイカの構造模式図

マイカには，層間で容易に剥がれる性質がある．これは結合の弱い層間が劈開性を示すためで，このような劈開性を有するマイカが3次元的に交錯した“house-of-cards”構造を形成すると，開削性を有するようになる．結晶化ガラスの場合，マイカが体積の3分の1を占めると開削性を示すようになり，3分の2以上を占めると高い開削性を示す[1]．

また，天然および合成マイカ，さらにマイカ結晶化ガラスは電気絶縁抵抗が高く，電気絶縁材料として応用されることが多い．一方，フッ素金雲母の電気絶縁抵抗は，層間に垂直方向よりも平行方向の方が2–5桁低いことが報告されている[2]．これは層間イオンであるK^+イオンがマイカ層間を移動した結果であることを示唆している．また，層間イオンがK^+イオンよりも小さなNa^+イオンやLi^+イオンであれば，2次元伝導面を有するβ-アルミナのように，マイカは層間を2次元伝導面としたイオン伝導体になり得る可能性を示す．

そこで，筆者らは新規Li^+イオン伝導体の開発を目的として，層間イオンがLi^+イオンであるLi-マイカが析出したマイカ結晶化ガラスの合成を試みてきた．その中で，透明なLi-マイカ結晶化ガラスが得られた．本稿では，その透明な結晶化ガラスの合成，マイカの結晶化過程，微構造および性質について，さらにEuなどの希土類の添加による発光とアルカリ土類金属の添加によるマイカの構造変化などについて解説する．

2　透明なマイカ結晶化ガラスの合成と性質

2・1　透明なマイカ結晶化ガラスの組成と微構造

始めに，原料をLi型フッ素金雲母の化学量論組成($LiMg_3AlSi_3O_{10}F_2$)として母ガラスを調製し，加熱し

* Preparation and Properties of Transparent Glass-Ceramics Separated Mica Nano-Crystals

** Seiichi TARUTA

たがマイカは析出しなかった．そこで，原料の組成を変えた結果，組成を $Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ (x=0.15–1.2)として母ガラスを作製し，それを650–700℃で加熱すると，透明なマイカ結晶化ガラスが得られた[3]．しかし，マイカの析出量は多いとはいえなかった．そこで，x=0.5として，マイカの結晶核となるコンドロダイトの構成成分である MgF_2 を約5 mass%加えて母ガラスを作製し，700℃で加熱すると，図2のX線回折(XRD)パターンと外観写真に示すように，マイカが多量析出した透明な結晶化ガラスが得られた[4]．この結晶化ガラスの透過電子顕微鏡(TEM)写真を図3に示す．このように50 nm以下の微細なマイカが析出したため，結晶化ガラスは透明になった．このような微細なマイカが析出したのは，Li^+ イオンが配位数12の層間イオンとしては小さすぎ，Li-マイカが構造的に不安定で大きく成長できなかったためと推測している．これらのマイカは微細であるが，"house-of-cards" 構造を形成しており，この結晶化ガラスは，図2でみられるように，市販のコンクリート用ドリルで穴をあけることができた．

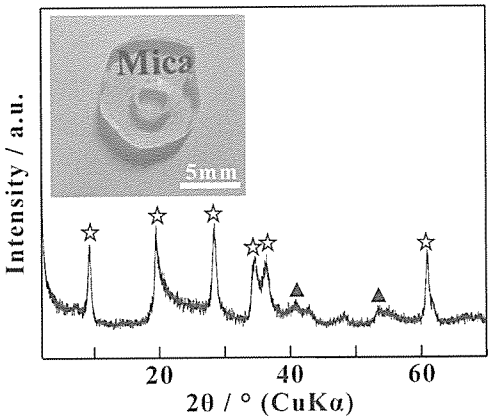


図2　透明なマイカ結晶化ガラスのXRDパターンと外観写真
☆：マイカ，▲：コンドロダイト

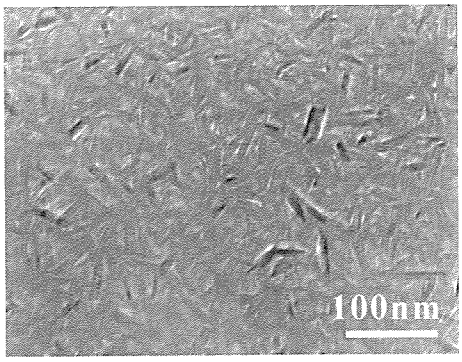


図3　透明なマイカ結晶化ガラスのTEM写真

2・2　結晶化過程と析出したマイカの構造

Beallによって初めて製品化されたマイカ結晶化ガラスなどの母ガラスは，バイノーダル型の相分離をしており，この母ガラスからコンドロダイト($2Mg_{2-k}(Al, B)_{2k}Si_{1-k}O_4 \cdot MgF_2$)およびノルベルジャイト($Mg_2SiO_4 \cdot MgF_2$)を経て，マイカが生成する[1]．

本マイカ結晶化ガラスの母ガラスは，図4に示すように，x が小さいとバイノーダル型，x が大きいとスピノーダル型の分相構造を形成する傾向にあった[3),4]．x=0.5で MgF_2 を約5 mass%加えた母ガラスの加熱による生成相の変化[4]を示すXRDパターンを図5に示す．母ガラスを600℃で加熱すると，コンドロダイトが析出し，700℃でマイカが析出した．ここでは，1時間の加熱であるため，マイカは微量であるが，加熱時間を長くすると，図2のようにマイカの析出量は増加し，析出していたコンドロダイトは減少した．これより，コンドロダイトはマイカ生成の核となっていたことが推測される．この母ガラスは透明であり，それを700℃で6時間加熱して，マイカが析出しても透明性を維持していた．750℃で1時間加熱すると，多量のマイカが析出するが，透明性は低下し半透明になった．さらに，800℃で加熱すると，マイカの他に β–ユークリプタイトが析出し，完全に透明性を

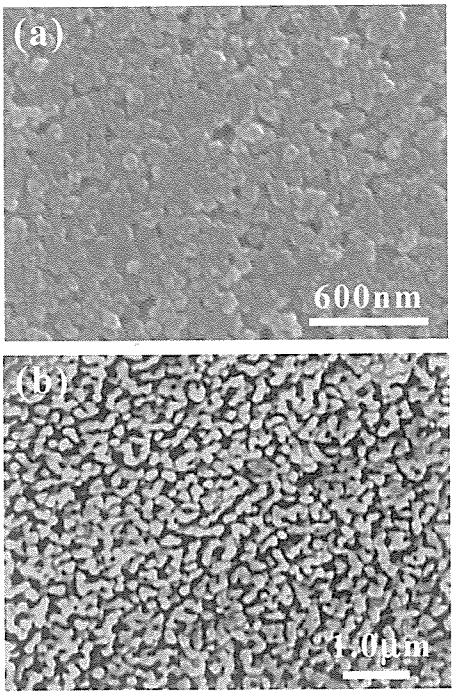


図4　$Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ の x を0.5および1.0として MgF_2 を約5 mass%添加した組成の原料から作製した母ガラスのSEM写真[4]
(a)：x=0.5，バイノーダル型の分相構造
(b)：x=1.0，スピノーダル型の分相構造

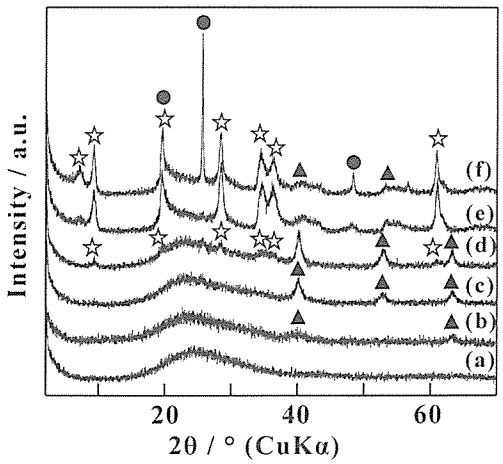


図 5　$Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ の x を 0.5 として MgF_2 を約 5 mass%添加した組成の原料から作製した(a)母ガラス，それを(b)600℃，(c)650℃，(d)700℃，(e)750℃ および(f)800℃ で 1 時間加熱して得られた試料の XRD パターン[4]
☆：マイカ，●：β-ユークリプタイト
▲：コンドロダイト

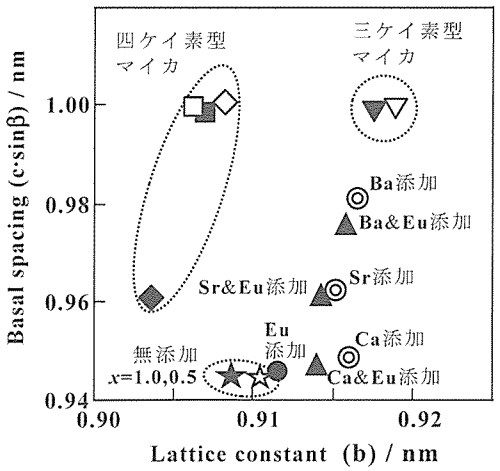


図 6　三ケイ素型マイカ，四ケイ素型マイカおよび作製した結晶化ガラス中に析出したマイカの底面間隔($c\cdot\sin\beta$)および格子定数(b)[9]

失った．

図 5(f)の XRD パターンの 7°付近には，マイカ膨潤相のピークが観察される．これからもわかるように Li-マイカは層間に水を取込むことで構造的に安定化しようとする膨潤性マイカである[5]．XRD 分析では，試料を粉末としたが，XRD パターンでマイカ膨潤相が認められる試料は，バルク状でも，析出しているマイカが空気中の水を層間に取込み，膨潤することで，バルク状試料はしばらくすると崩壊した．それに対し，XRD パターンでマイカ膨潤相が認められない試料は，水に浸しても崩壊しなかった．このような場合，析出しているマイカはより微細であることが共通しているが，崩壊しなかった詳細はまだよくわからない．

$x=1.0$ で MgF_2 を約 5 mass%加えた母ガラスは，スピノーダル型の相分離をしており(図 4(b))，その構造が粗いため，白濁して透明ではなかった．この母ガラスの結晶化過程は，$x=0.5$ の場合とほぼ同じであり，700℃ で微細なマイカが析出した．微細なマイカが析出すると，半透明にまで透明性が向上した．

$x=0.5$ および 1.0 で MgF_2 を約 5 mass%加えた母ガラスを加熱して析出したマイカの格子定数(b)と底面間隔($c\cdot\sin\beta$，図 1 参照)を**図 6** に示す．マイカの b と底面間隔は，母ガラスの加熱条件に依存せずほぼ一定値を示した．また，図 6 には，四面体シートに Si と Al がモル比で 3：1 の割合で存在している三ケイ素型マイカ，および四面体シートには陽イオンとして Si のみが存在している四ケイ素型マイカの b と底面間隔も示した．本結晶化ガラスに析出したマイカの b は三ケイ素型マイカと四ケイ素型マイカの b の中間にあり，析出したマイカの四面体シートには，Si と Al は Si：Al＝3：1 よりも Si が多い割合で存在していると考えられる．これは合成の際の組成がフッ素金雲母の組成よりも，SiO_2 が過剰に含まれているためで，SiO_2 がより多く含まれている $x=1.0$ のマイカの方が，四ケイ素型マイカにより近くなった．底面間隔の大きさは，マイカの層間イオンのイオン半径に依存し，そのイオン半径が小さいほど底面間隔も小さくなる．析出したマイカの底面間隔は四ケイ素型マイカに属する Na 型テニオライト($NaMg_2LiSi_4O_{10}F_2$)の底面間隔(約 0.96 nm)よりも小さく，その層間イオンは Na^+ イオンよりも小さな Li^+ イオンであることが推測される．また，図 2 に示したマイカ結晶化ガラスについて，核磁気共鳴(NMR)分光スペクトルを測定したところ，Li^+ イオンはマイカの層間だけでなく，八面体シートにも存在していることが示された[4]．以上の結果より，析出したマイカの組成は $Li(Mg_{2+y}Li_{1-y})(Al_ySi_{4-y})O_{10}F_2(0<y<1)$ と表すことができた．

2・3　透明なマイカ結晶化ガラスのイオン伝導

得られた結晶化ガラスの伝導度について測定温度を変化させて調べた．600℃ での伝導度および活性化エネルギーを**表 1** に示す．筆者らが作製してきたマイカ結晶化ガラスの中では，表 1 の試料 No. 2 で図 2 に示したものが最も高い伝導度を示した．その伝導度は測定時の温度が 550℃ 以上になると，$10^{-3}\,Scm^{-1}$ を超える数値を示すようになった．この伝導は，マイカの層間イオンである Li^+ イオンが層間を伝導経路として移動したことによるものと考えられる．表 1 の試料 No. 2 と同じ母ガラスを 700℃ で 2 時間加熱し

表1　透明なマイカ結晶化ガラスのイオン伝導度とその活性化エネルギー

試料 No.	アルカリ土類金属*	希土類**	結晶化の加熱条件	600℃での伝導度/Scm^{-1}	活性化エネルギー/eV
1	—	—	700℃, 2 h	5.8×10^{-4}	0.78
2	—	—	700℃, 4 h	2.0×10^{-3}	0.78
3	—	Eu	700℃, 1 h	1.4×10^{-3}	0.70
4	—	Ce	700℃, 1 h	1.0×10^{-3}	0.76
5	Sr	—	800℃, 1 h	6.1×10^{-4}	0.75
6	Sr	Eu	700℃, 1 h	1.3×10^{-4}	0.83
7	Ba	Eu	700℃, 1 h	2.3×10^{-4}	0.74

* Li : M = 1 : 1 (M : Sr, Ba) として添加，** Eu_2O_3 あるいは CeO_2 で 5 mol%添加

て得られた試料 No. 1 の結晶化ガラスは，マイカの析出量が少なく，その伝導度は試料 No. 2 よりも低くなった．活性化エネルギーは両者とも 0.78 eV で，同じ伝導機構であることを示した．

3　希土類の添加と発光特性

このマイカ結晶化ガラスの透明性を光学材料として応用することを目的に，希土類を添加し，透明な蛍光体の作製を試みてきた[6),7)]．$Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ ($x=0.5$) へ MgF_2 を約 5 mass%加え，そこへさらに Eu_2O_3 を 0.05～20 mol%添加した組成の母ガラスを作製した．Eu_2O_3 を添加しても透明な母ガラスが得られたが，10 mol%以上添加するとオレンジ色に着色した．それらを加熱すると，5 mol%以下の添加では，マイカが結晶化しやすい傾向になることと 750℃ 以上で同定できなかった結晶相が析出したことを除くと，結晶化過程に大きな違いはなく，700℃ で透明なマイカ結晶化ガラスが得られた．添加量が 10 mol%以上になると，650℃ で白濁が起こり，700℃ では，マイカ以外の同定できなかった結晶相が析出して白濁化が進み，透明性が失われた．

Eu_2O_3 を 5 mol%添加し，700℃ で加熱して得られたマイカ結晶化ガラスには，TEM 観察より，150 nm 以下のマイカが析出していることがわかった．また，析出しているマイカについて TEM 付属のエネルギー分散型 X 線分析装置で元素分析を行うと，Eu が検出され，マイカ結晶中には，Eu が導入されていると考えられた．Eu イオン (Eu^{3+} および Eu^{2+} イオン) は，本結晶化ガラス中にある陽イオンの中では，イオン半径が最も大きため，Eu イオンは配位数 12 の層間イオンとしてマイカ結晶中に入ることが妥当と考えられる．Eu イオンが層間に入ると，マイカの底面間隔は大きくなるはずであるが，析出したマイカの底面間隔は，Eu_2O_3 無添加の場合と違いはなかった (図 6)．これより，Eu イオンは，層間に入っていても量が少ないか，あるいは四面体シートにある六角ホールに落ち込んでいると考えられる．

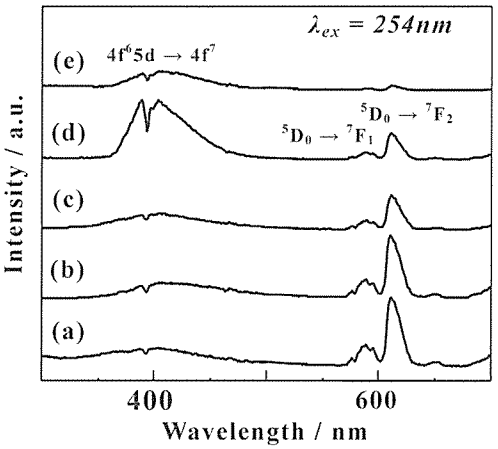


図 7　$Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ の x を 0.5 として MgF_2 を約 5 mass%および Eu_2O_3 を 5 mol%添加した組成の原料から作製した(a)母ガラス，それを(b)600℃, (c)650℃, (d)700℃ および(e)750℃ で 1 時間加熱して得られた試料の発光スペクトル[6)]

Eu_2O_3 を 5 mol%添加して作製した母ガラスおよびそれを 600～750℃ で加熱した試料について，254 nm の紫外線で励起して得られた発光スペクトル[6)]を図 7 に示す．母ガラスには，590 および 610 nm 付近に Eu^{3+} イオンに起因する発光ピークがみられる．また，400 nm 付近に弱いブロードな発光ピークもみられる．このピークは Eu^{2+} イオンによるもので，一部の Eu^{3+} は Eu^{2+} イオンへ還元されたことがわかる．母ガラスを加熱すると，590 および 610 nm 付近のピークは弱くなり，400 nm 付近のピークが強くなった．これは加熱温度が高くなると Eu^{2+} イオンが増加したためといえる．原料を溶融および母ガラスを加熱することにより，このように Eu^{3+} は Eu^{2+} イオンへ還元されることがわかった．この還元は試料中のフッ素成分が揮散するために起きたと推測している．750℃ で発光ピークが弱くなったのは，試料が白濁したためである．また，これらの試料に 254 nm の紫外線を照射すると，母ガラスは赤く，700℃ あるいは 750℃ で加

熱した結晶化ガラスはそれぞれ紫色にあるいは青く発光した．

Eu_2O_3 の代わりに CeO_2 を添加すると，Eu_2O_3 添加の場合と同様に透明なマイカ結晶化ガラスが得られ，Ce^{4+} イオンは還元されて Ce^{3+} イオンとなり，青く発光した[7]．

4　アルカリ土類元素の添加とマイカの構造変化

本マイカ結晶化ガラスのイオン伝導は，マイカ層間の Li^+ イオンが層間を移動することで生ずると考えられた．また，添加した希土類はマイカ層間に存在していると推測された．そのため，マイカ層間を変化させると，イオン伝導や希土類の発光に影響がでると考えられた．特に，層間が広がることで，層間イオンが動きやすくなり，イオン伝導の向上が期待された．そこで，マイカの層間を広げるため，層間の Li^+ イオンの一部を価数が異なりイオン半径の大きなアルカリ土類金属イオン(Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+} イオン)と置換することを試みた[8),9)]．作製した結晶化ガラスの組成は，$Li_{1+x}Mg_3AlSi_{3(1+x)}O_{10+6.5x}F_2$ ($x=0.5$) で MgF_2 を約 5 mass%添加したもので，そのLi成分をモル比でLi：M＝1：1(M：Ca, Sr あるいは Ba)とした．Ca と置換すると，母ガラスは半透明で，マイカが析出しにくくなった．Ba と置換すると，母ガラスにもマイカが析出して，母ガラスは割れた．Sr と置換した場合のXRDパターンと外観写真を図8に示す．マイカは650℃で析出し，850℃でも，析出結晶相がほぼマイカ単一相の結晶化ガラスが得られ，800℃でも，透明性を維持した．このように透明なマイカ結晶化ガラスの作製には，Sr との置換が有効であった．これらにさらに Eu_2O_3 を添加した結果，Ca 置換の場合，透明な母ガラスが得られるようになったが，マイカの析出に変化はなく，Sr 置換の場合，得られたマイカ結晶化ガラスの透明性は低下した．また，Ba 置換の場合，透明な母ガラスが得られ，それを加熱すると 650℃でマイカが析出し，800℃以下で透明なマイカ結晶化ガラスが得られたが，マイカのピークは比較的弱く，マイカ析出量はあまり多くないと推測された．その Ba 置換の場合で，Eu_2O_3 を添加し，800℃で加熱して得られた透明な結晶化ガラスの TEM 写真を図9に示す．50 nm 以下のマイカが析出しており，マイカの層状構造も確認される．また，マイカ同士が“House of cards”構造を形成していることが観察された．この結晶化ガラスは市販のコンクリート用ドリルで穴をあけることができた．

析出したマイカの底面間隔は，図6に示すように，イオン半径の大きなアルカリ土類金属を添加すると大きくなった．これより，アルカリ土類金属イオン

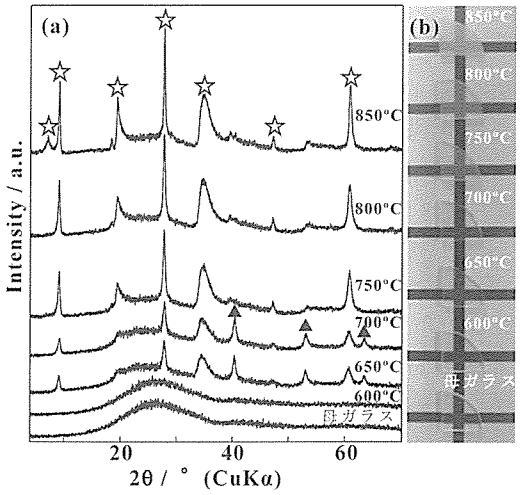


図8　Sr 置換試料の(a)XRD パターンと(b)外観写真[9]
☆：マイカ，▲：コンドロダイト

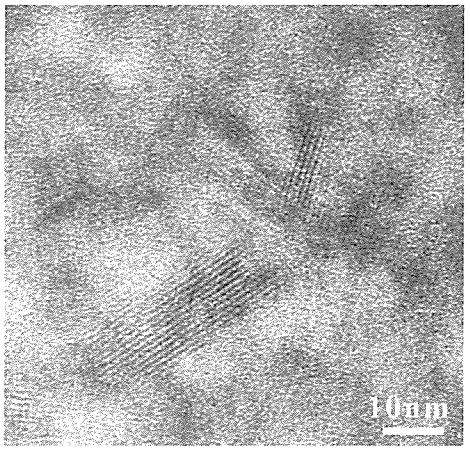


図9　Li：Ba＝1：1 で Eu_2O_3 を添加した母ガラスを 800℃で加熱して得られた透明なマイカ結晶化ガラスの TEM 写真[9]

は層間イオンとしてマイカ層間に入っていることがわかる．また，格子定数 b もイオン半径の大きなアルカリ土類金属を添加するとより大きくなる傾向にある．これより，アルカリ土類金属イオンが層間に入ると，マイカは三ケイ素型マイカにより近い構造になるといえる．

アルカリ土類金属および希土類を添加したマイカ結晶化ガラスの伝導度(表1)は，それらを添加することで低下する傾向がみられた．これはアルカリ土類金属イオンや希土類イオンが層間に入ると，層間の Li^+ イオンが減少するためと考えられ，層間が広がることによるイオン伝導への効果はみられなかった．

Eu 添加試料の発光特性はアルカリ土類金属を添加しても，発光および励起スペクトルのピーク位置には変化なく，発光ピークの強度が低下した．

5 おわりに

筆者らは，マイカの層間を利用した新規リチウムイオン伝導体の作製を目的として，層間イオンを Li^+ イオンとしたLi-マイカが析出した結晶化ガラスの作製を試みてきた．その結果，550℃以上の温度下では，$10^{-3}\,Scm^{-1}$ を超える伝導度を示すマイカ結晶化ガラスが得られた．これは，はからずも，透明な結晶化ガラスになり，透明なセラミックス系材料の中で，機械加工ができる唯一のものである．

透明性を光学材料として応用することを目的に，希土類を添加した．希土類を添加しても透明なマイカ結晶化ガラスが得られ，希土類特有の発光がみられた．添加した希土類は層間イオンとしてマイカ結晶中に入っていることが推測された．マイカは多種多様の元素と同形置換が可能であるので，機能性を示す元素をマイカ構造中に取込むことや，第2相として析出させることができれば，この透明な材料に多様な機能を付加できると考えられる．Eu^{3+} が Eu^{2+} イオンに還元されたように，現在この還元現象を利用して，金属ナノ粒子が析出した透明なマイカ結晶化ガラスの作製を試みている．

他方，この透明な材料の曲げ強度などの機械的特性はまだ検討していないが，バルクとして利用する他に，析出したマイカをナノシートとして取出し応用することも可能である．

以上のように，マイカ結晶化ガラスは，1970年代から利用されている材料であるが，多種多様の機能が得られる可能性をいまだに残した材料である．

文　献

1) W. Höland, G. Beall, "Glass-Ceramic Technology", The American Ceramic Society, Westerville, Ohio, (2002) p. 124–134, 236–241.
2) 盾　功，北島圀夫，大門信利，工業化学雑誌，**71**, 976–980 (1968).
3) S. Taruta, T. Ichinose, T. Yamaguchi, K. Kitajima, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 5556–5563 (2006).
4) S. Taruta, M. Suzuki, T. Yamaguchi, K. Kitajima, *J. Non-Cryst. Solids*, **354**, 848–855 (2008).
5) 北島圀夫，表面，**19**, 83–97 (1981).
6) S. Taruta, M. Matsuki, H. Nishikiori, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, *Ceram. Int.*, **36**, 1303–1309 (2010).
7) S. Taruta, Y. Iwasaki, H. Nishikiori, T. Yamakami, T. Yamaguchi, K. Kitajima, K. Okada, *Mater. Sci. Eng. B*, **177**, 504–509 (2012).
8) 黒岩美鈴，"希土類とアルカリ土類金属を添加した透明なマイカ結晶化がタスの作製と性質"，修士学位論文，信州大学，(2009).
9) 樽田誠一，"透明な新規層状ケイ酸塩系ガラスセラミックスのナノ構造と機能に関する研究"，共同利用研究報告書，東京工業大学応用セラミックス研究所，(2010), p. 118–120.

筆者紹介

樽田誠一　信州大学工学部教授　博士(工学)

1989年東京工業大学大学院理工学研究科無機材料工学専攻博士課程中退，同年信州大学工学部助手，講師，助教授を経て，2007年教授，現在に至る．

連絡先　〒380-8553　長野県長野市若里4-17-1
(勤務先)

(2013. 6. 7受付)
(2013. 7. 11受理)