

信州大学審査学位論文

Na マイカおよびプロトンマイカの
イオン伝導に与える影響因子の解明

2020 年 3 月

毛見隼之介

目 次

第 1 章 緒論.....	1
1. 1 はじめに.....	2
1. 2 マイカの組成, 構造および特徴.....	3
1. 2. 1 マイカの組成および構造.....	3
1. 2. 2 マイカと同形置換.....	4
1. 2. 3 Na マイカのイオン伝導.....	5
1. 2. 4 プロトン伝導マイカ.....	6
1. 3 本研究の目的.....	8
1. 4 本研究の概要.....	8
参考文献.....	10
第 2 章 Na マイカのイオン伝導に与える負電荷の分布および Na ⁺ イオンの位置の影響.....	13
2. 1 はじめに.....	14
2. 2 実験方法.....	14
2. 2. 1 Na マイカの合成.....	14
2. 2. 2 Na テニオライトの微細化.....	15
2. 2. 3 Na マイカ粉末の成形および焼成.....	15
2. 2. 4 Na マイカの評価.....	15
2. 3 結果および考察.....	16
2. 3. 1 生成物の結晶相および構造.....	16
2. 3. 2 Na マイカ構造中の Na ⁺ イオンの位置.....	20
2. 3. 3 Na マイカのイオン伝導.....	24
2. 4 まとめ.....	26
参考文献.....	27
第 3 章 Ge 置換 Na-テニオライトのイオン伝導に与える ditrigonal hole の大きさと Na ⁺ イオンの位置の影響.....	30
3. 1 はじめに.....	31
3. 2 実験方法.....	31
3. 2. 1 Ge 置換 Na テニオライトの合成.....	31

3. 2. 2	Ge 置換 Na テニオライト粉末の成形および焼成.....	32
3. 2. 3	Ge 置換 Na テニオライトの評価.....	32
3. 3	結果および考察.....	32
3. 3. 1	生成物の結晶相および構造.....	32
3. 3. 2	Ge 置換 Na テニオライト構造中の Na ⁺ イオンの位置.....	37
3. 3. 3	Ge 置換 Na テニオライトのイオン伝導.....	41
3. 4	まとめ.....	42
	参考文献.....	44
第 4 章 プロトンテニオライトの調製およびイオン伝導.....		47
4. 1	はじめに.....	48
4. 2	実験方法.....	48
4. 2. 1	粒子サイズの異なる Na テニオライト粉末の調製.....	48
4. 2. 2	Na テニオライトのイオン交換.....	49
4. 2. 3	イオン交換体の成形およびプロトンテニオライトの調製.....	49
4. 2. 4	調製したイオン交換体およびプロトンテニオライトの評価.....	49
4. 3	結果および考察.....	50
4. 3. 1	イオン交換体およびプロトンテニオライトの結晶相および構造.....	50
4. 3. 2	Na テニオライトの微細化におけるイオン交換および プロトン化へ与える影響.....	51
4. 3. 3	プロトンテニオライト構造中のプロトンの結合状態.....	51
4. 3. 4	プロトンテニオライトのイオン伝導.....	54
4. 4	まとめ.....	56
	参考文献.....	57
第 5 章 総括.....		60
5. 1	各章のまとめ.....	61
5. 2	今後の展望.....	62
研究業績一覧.....		64
謝辞.....		67

第 1 章

緒論

第1章 緒論

1.1 はじめに

マイカ（雲母）は天然に存在し、人工的にも合成可能な鉱物の一種である。また、マイカの構造は Fig. 1-1 に示すようび層状構造であり、その粒子は鱗片状形態を示す。層と層（層間）の結合が非常に弱いため、層間に沿った劈開性を示し^{1,3)}、さらに、非常に高い電気抵抗を有し、高温でも安定である⁴⁾。そのため、工業的には、化粧品やガスバリア材などに用いられ^{5,6)}、特に電気絶縁体としては高温でも安定な材料として知られている⁴⁾。

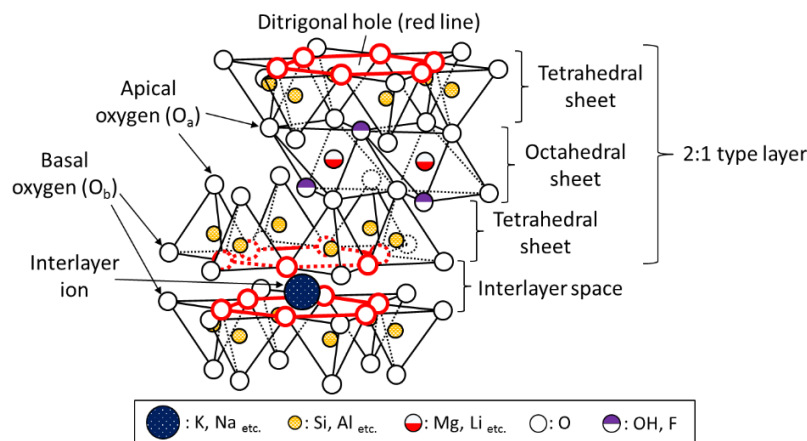


Fig. 1-1 Structure of mica.

代表的な合成マイカとしてフッ素金雲母（KFP: $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$ ）が知られており、非常に高い電気絶縁性（電気抵抗）を有するため電気絶縁体としてよく扱われている。その一方で、KFPの単結晶において、層間に対して平行方向の電気抵抗が、垂直方向の電気抵抗よりも5桁程度低いことが報告されている⁷⁾。この電気抵抗の異方性は劈開面（層間）に沿った K^+ イオン層があるためであり、 K^+ イオンが層間に沿って移動することを示唆する。それでもなおフッ素金雲母が電気絶縁性に優れているのは、 K^+ イオンが層間に対して大きく、Fig. 1-1中の赤線で示す2つのditrigonal holeにぴったりはまり込んでいるためと考えられる。そのため、イオン半径が K^+ イオンより小さい Na^+ イオンやプロトンを層間イオンとしたNaマイカおよびプロトンマイカでは、層間イオンの可動性がより高くなることが予測される。このNaマイカおよびプロトンマイカが高いイオン伝導性を示すならば、新規イオン伝導体としての可能性が見出される。特にプロトンマイカが、中温域（300～600℃）で高いプロトン伝導性を示しかつ安定であるならば、中温燃料電池の固体電解質としての応用が期待できる。後に示すように、プロトンマイカは層間イオンが Na^+ イオンであるNaマイカからのイオン交換を通じて作製されるため、Naマイカの性質がプロトンマイカの性質にも大きく影響する。そのため、プロトンマイカの作製に最適なNaマイカを選択も重要である。

1.2 マイカの組成、構造および特徴

1.2.1 マイカの組成および構造

マイカの一般化学式は以下の用に表される⁸⁾。



Xは層間の陽イオン (K^+, Na^+, Ca^{2+} 等), Yは八面体シート中の陽イオン ($Al^{3+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mg^{2+}$ 等), Zは四面体シート中の陽イオン (Si^{4+}, Al^{3+} 等)を表す。天然および水熱合成法で生成および合成されたマイカはOH⁻イオンを有しており、固相反応法および熔融法で合成されたマイカはF⁻イオンを有している。マイカの構造的な特徴としては、Fig. 1-1に示すように、2:1型の層状構造をとることにある。これは、頂点酸素 (O_a)を内側に向かい合せた2枚の四面体シートの上に1枚の八面体シートが入り、四面体シートの頂点酸素が八面体シートの酸素を共有することで1つの層(2:1層)を形成し、この層が積み重なった層状構造(2:1型構造)である。この2:1層は四面体あるいは八面体シート中の陽電荷不足により負の電荷を生じるため、それを補うように2:1層と2:1層の間(層間)に層間イオンが存在する。このとき、層間イオンは6つの底面酸素 (O_b)で形成される2つのditrigonal holeにはめ込まれる形で2:1層を結び付けている。

前述のKFPは四面体シート中の Si^{4+} イオンと Al^{3+} イオンが3:1のモル比で存在する。このようなマイカは三ケイ素型マイカと呼ばれる。 Si^{4+} イオンよりも価数の小さい Al^{3+} イオンが入るため、四面体シートで負電荷を生じ、それを層間イオンである K^+ イオンが補償することで電荷の平衡を保つ。これに対してテニオライト(KTA: $KMg_2LiSi_4O_{10}F_2$)は四面体シート中を占める陽イオンが Si^{4+} のみである。このような雲母は四ケイ素型マイカと呼ばれる。また、八面体シート中の Mg^{2+} イオン一部が Li^+ イオンに置換することによって八面体シートに負電荷を生じ、それを層間イオンである K^+ イオンが補償することで電荷の平衡を保つ。さらに、四ケイ素マイカ(KTSM: $KMg_{2.5}Si_4O_{10}F_2$)はKTAと同じ四ケイ素型マイカであるが、置換ではなく八面体シート中に Mg^{2+} イオンの欠陥を生成することによって負電荷を生じる。また、四ケイ素型マイカは八面体シートで負電荷を発生させるため、四面体シートで負電荷を発生させる三ケイ素型マイカよりも層と層間イオンの間の静電的相互作用が弱い、すなわち、層と層間イオンの結合が弱いと考えられる。この層と層間イオンの結合の強さは層間イオンの可動性、すなわち、イオン伝導性に影響し得るため、この両者の電荷平衡方式の違いはマイカのイオン伝導に重要な要素となり得る。

また、八面体シートにはそのシートの構成により3八面体型と2八面体型が存在する。これらの構造上の違いをFig. 1-2に示す¹⁾。単位格子中の3つの八面体の中心に全て陽イオンが存在するものを3八面体型、3つの八面体の中心のうち2つに陽イオンが存在して1つが空位になっているものを2八面体型という。KFPでは、 Mg^{2+} イオンが3つの八面体すべてを占め、KTAでは、3つの八面体のうち2つを Mg^{2+} イオン、1つを Li^+ イオンが占めている3八面体型に属する。一方、KTSMでは、3つの八面体あたり2.5

個分を Mg^{2+} イオンが占め、残りの 0.5 個分は空隙となっていることから、2 八面体型と 3 八面体型の中間の八面体シートを構成しているとされている。

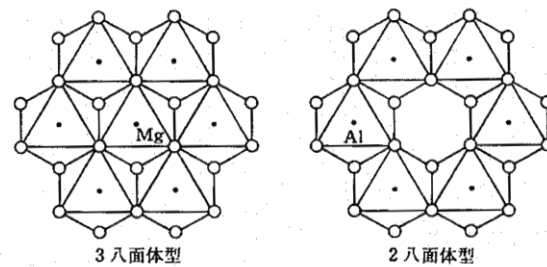


Fig.1-2 Structure of octahedral sheet. ¹⁾

1.2.2 マイカの同形置換

マイカは第 1 章 1.2.1 節の一般式に示すように、層間、四面体シートおよび八面体シート中に多種の陽イオンが同形置換し得るため、置換する陽イオンのイオン半径がマイカ構造に非常に大きな影響を与える。Fig. 1-3 にマイカ結晶と格子定数 a および b 、底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ 、四面体回転角 α および八面体偏平角 ψ の間の関係図を示す。Kitajima ら ⁹⁻¹¹⁾ は、四面体シート中の Si^{4+} イオンを Ge^{4+} イオン、 Al^{3+} イオンおよび Ga^{3+} イオンで置換したフッ素マイカにおいて、四面体位置の陽イオンの平均イオン半径が増加するに伴って、Fig. 1-3 (a) および (b) に示す b 、 $c \cdot \sin\beta$ および α が増加することを報告した。また、四面体シートで電荷平衡方式をとる方が、八面体シートで電荷平衡方式をとる場合と比べて、負電荷が頂点酸素よりも底面酸素の方へ局在化して、Fig. 1-3 (c) に示す ψ が大きくなることも報告されている ¹⁰⁾。また、Kitajima ら ^{12, 13)} は KTA および KTSM の八面体陽イオンである Mg^{2+} イオンを Ni^{2+} イオンおよび Co^{2+} イオンで置換した Ni 置換および Co 置換四ケイ素型マイカを合成した。それら置換体の a および b の値は、未置換体と比べて、Ni 置換体は減少し、Co 置換体は増大した。これは、 Ni^{2+} イオンおよび Co^{2+} イオンのイオン半径が Mg^{2+} イオンよりもそれぞれ小さいおよび大きいため、八面体シートがそれぞれ収縮および膨張するためである。一方、これら置換体の格子定数 c は、Ni 置換体では減少した a および b よりも減少率が大きくなり、Co 置換体では増大した a および b とは逆に減少した。これは、Fig. 1-3 (c) に示す八面体偏平角 ψ の増大による八面体層の c 軸方向の収縮のために生じた。さらに、Mariychuk ら ¹⁴⁾ は八面体位置に Fe^{2+} イオンを置換し、層間イオンを Cs^+ イオンとしたテニオライト ($Cs[Fe_2Li][Si_4]O_{10}F_2$) (以下 Fe 置換テニオライトと呼称) を合成した。この Fe 置換テニオライトは、層間イオンが同じく Cs^+ イオンであるスメクタイト ($Cs_{0.6}[Mg_{2.4}Li_{0.6}][Si_4]O_{10}F_2$) と比べて、 a および b の値がより大きくなった。これは比較的イオン半径の大きい Fe^{2+} イオンの置換による八面体シートの膨張のためである。一方、両者の c においてはほとんど差がみられなかった。これは、Fe 置換テニオライトの大きい a および b のために拡大した ditrigonal hole に Cs^+

イオンがより深くはまり、層間が狭くなったためである。このように、置換する陽イオンの大きさによって、マイカの格子定数、構造的歪みおよび ditrigoal hole の大きさが変化する。特に、ditrigoal hole の大きさは、層と層間イオンの結合の強さおよび層間イオンの結合状態に影響を与えると考えられる。したがって、マイカの同形置換による構造変化に伴う層間イオンの結合状態の変化は、層間イオンの可動性に影響を与えると考えられるため、マイカのイオン伝導性を考慮するための重要な要素であるといえる。

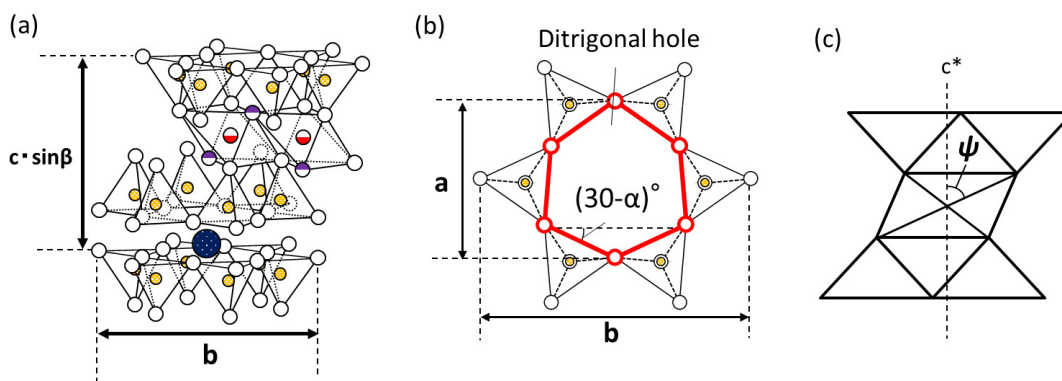


Fig. 1-3 Relationship between mica crystal and structural parameters. a, b: lattice constant, $c \cdot \sin\beta$: basal spacing, α : tetrahedral rotation angle, and ψ : octahedral flattening angle.

1.2.3 Na マイカのイオン伝導

Taruta ら¹⁵⁾は、層間イオンが Na^+ イオンである Na フッ素金雲母 (NFP: $\text{NaMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) 多結晶体が 500°C で $8.3 \times 10^{-8} \text{ S/cm}$ のイオン伝導度を示したことを報告した。この伝導度は、KFP の層間に対して垂直方向の伝導度 (500°C で 10^{-13} – 10^{-12} S/cm)⁷⁾ よりも 4-5 桁高く、平行方向の伝導度 (500°C で 10^{-8} – 10^{-7} S/cm)⁷⁾ とほぼ同等であった。KFP 試験体が単結晶であるのに対し、NFP 試験体は多結晶体でかつ多孔質でもあることから、この結果は、NFP のイオン伝導性が実質的に KFP のイオン伝導度よりも高いことを示唆する。すなわち、 K^+ イオンよりもイオン半径の小さい Na^+ イオンの方がマイカ層間中のイオン伝導種としてより可動性が高いことがいえる。また、Taruta ら¹⁵⁾は単位格子当たりの電荷が NFP の 2 倍量である Na-4-マイカ ($\text{Na}_4\text{Mg}_6\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{20}\text{F}_4$) 多結晶体のイオン伝導度は NFP のそれよりも 3 桁以上高い (500°C で 10^{-4} S/cm 程度) ことも報告した。この Na-4-マイカの高いイオン伝導性は、層間のイオン伝導種 (Na^+ イオン) の量が NFP よりも相対的に多いためと考えられた。また、Salles ら¹⁶⁾は層間イオンが Li^+ , Na^+ , K^+ および Cs^+ イオンであり、八面体 Al^{3+} イオンを Mg^{2+} イオンで置換したモンモリロナイトおよび四面体 Si^{4+} イオンを Al^{3+} イオンで置換したバイデライトにおける層間イオンの運動の活性化エネルギーについて報告している。層間イオンが Na^+ イオンの場合、モンモリロナイトの活性化エネルギーはバイデライトのそれよりも低くなった。これは、モンモリロナイトの同形置換サイトと層間イオンまでの距離がバイデライトのそれよりも長いからである。このように、いくつかの Na マイカのイオン伝導度やに活性化エネルギーにつ

いての報告はみられるが、Na マイカのイオン伝導度と Na マイカ中の Na⁺イオンの詳細な結合状態や可動性の間の明確な関係性はまだ報告されていない。第 1 章 1.2.4 節で述べるように、プロトンマイカは Na マイカからイオン交換を通じて作製されることから、Na マイカ中の Na⁺イオンの結合状態や可動性を考慮する必要がある。Na マイカの層間に可動性の高い Na⁺イオンの量が多い程、イオン交換に有利であり、イオン伝導性も高いと考えられるため上記の関係性の解明はプロトンマイカの作製においては非常に重要である。

1.2.4 プロトン伝導マイカ

プロトン伝導マイカはマイカ構造中にプロトン (H⁺) を有するマイカであり、Na マイカから作製が可能である。湿潤あるいは水中環境下において、Na マイカは層間イオンの Na⁺イオンの高い水和エネルギーのために層間に水分子が入り込む膨潤特性を示し、大きな水分子によって層間が広がるために Na⁺イオンが他の陽イオンと容易に交換 (イオン交換) することが可能である¹⁷⁻²⁰⁾。Fig. 1-4 に示すように、Na マイカを水中で攪拌させながら膨潤させた後、オキソニウムイオン (H₃O⁺イオン) あるいはアンモニウムイオン (NH₄⁺イオン) を含む水溶液を用いてイオン交換することでイオン交換体が調製される。このような層間イオンとして H₃O⁺イオンおよび NH₄⁺イオンを有する粘土鉱物においてイオン伝導性がみられることが報告されている。Aliouane ら²¹⁾は、Na 型モンモリロナイト (Na-MMT) を 0.1M HCl 水溶液を用いてイオン交換することで層間に H₃O⁺イオンを有する H-MMT を作製した。その H-MMT のプロトン伝導性は、湿度が増加するのに伴って増大し、RH (相対湿度) = 0.88 の時に 6.0×10⁻³ S/cm の最も高い伝導度を示した。これは、プロトンが H-MMT 層間中の水分子間の化学交換を通じて移動しており、水分子が多く入ることによってプロトンの移動が容易となるためである。また、Taruta ら²²⁾は、固相反応法で作製した Na-4-マイカを 1.0 M NH₄Cl 水溶液を用いてイオン交換することで NH₄⁺イオン交換体を作製した。イオン交換体は 700 および 800°C で加熱しても層間に NH₄⁺イオンが残存し、700 および 800°C で加熱した NH₄⁺イオン交換体のイオン伝導度はそれぞれ 700°C で 5.5×10⁻⁷ および 2.2×10⁻⁷ S/cm を示した。700 および 800°C で加熱したイオン交換体の活性化エネルギーから、これらの伝導機構は NH₄⁺イオンの移動によるものであった。さらに、Fig. 1-4 に示すように、イオン交換体を熱処理することによって H₃O⁺あるいは NH₄⁺イオンを分解 (H₂O あるいは NH₃ を除去) させ、マイカ構造中にプロトンが残存したプロトンマイカを調整することが可能である。Taruta ら²²⁾は、上記の Na-4-マイカの NH₄⁺イオン交換体を 900°C で加熱することで NH₄⁺イオンが分解してプロトンとなることを報告した。また、この 900°C で加熱した NH₄⁺イオン交換体のイオン伝導度は 700°C で 1.7×10⁻⁷ S/cm を示した。さらに、その活性化エネルギーから、900°C で加熱したイオン交換体の伝導機構はマイカ構造中のプロトンの移動によるものであることが示された。このように、プロトン伝導マイカのイオン伝導度や伝導

機構に関する報告はいくつかみられるが、いずれも中温燃料電池の固体電解質としてはイオン伝導度がまだ不十分であり、 H_3O^+ および NH_4^+ イオン交換体の場合、中温域で時間の経過に伴って H_3O^+ イオンおよび NH_4^+ イオンの分解が進行すると推察される。そのため、長期的に安定な中温燃料電池の固体電解質として運用するためには、イオン交換体よりもプロトンマイカを用いる方が有効であるといえる。また、より高いプロトン伝導性を有するプロトンマイカの作製のためには、イオン交換体のイオン交換率やプロトンマイカ構造中のプロトンの結合状態がプロトン伝導にどのような影響を及ぼすか検討する必要があると考えられる。イオン交換率が高い程、プロトンマイカ調製時のプロトンの量も増大するため、十分なイオン交換はプロトンマイカのプロトン伝導に有利であるといえる。Sondi ら²³⁾およびVdović ら²⁴⁾は粘土鉱物において、比表面積の増大に伴ってイオン交換容量が増大することを報告した。そのため、Na マイカの微細化はイオン交換に有効であると考えられる。また、非常に小さな陽イオンであるプロトンは周りの電子雲に強く引かれ、電気的に陰性な原子と容易に共有結合するため、マイカ構造中のプロトンは四面体あるいは八面体の頂点に位置する陰イオン（頂点酸素 (O_a)、底面酸素 (O_b) あるいはF-イオン) に結合すると考えられる。しかし、このプロトンの結合状態とプロトン伝導性の間の関係を考察した報告例はない。プロトンマイカ中のプロトンの結合状態および伝導メカニズムを明確にすることができれば、プロトンマイカを新規のプロトン伝導体としての可能性を見出すだけでなく、より高いプロトン伝導性を有するプロトンマイカの作製に向けての今後の指針を指し示すことが可能である。

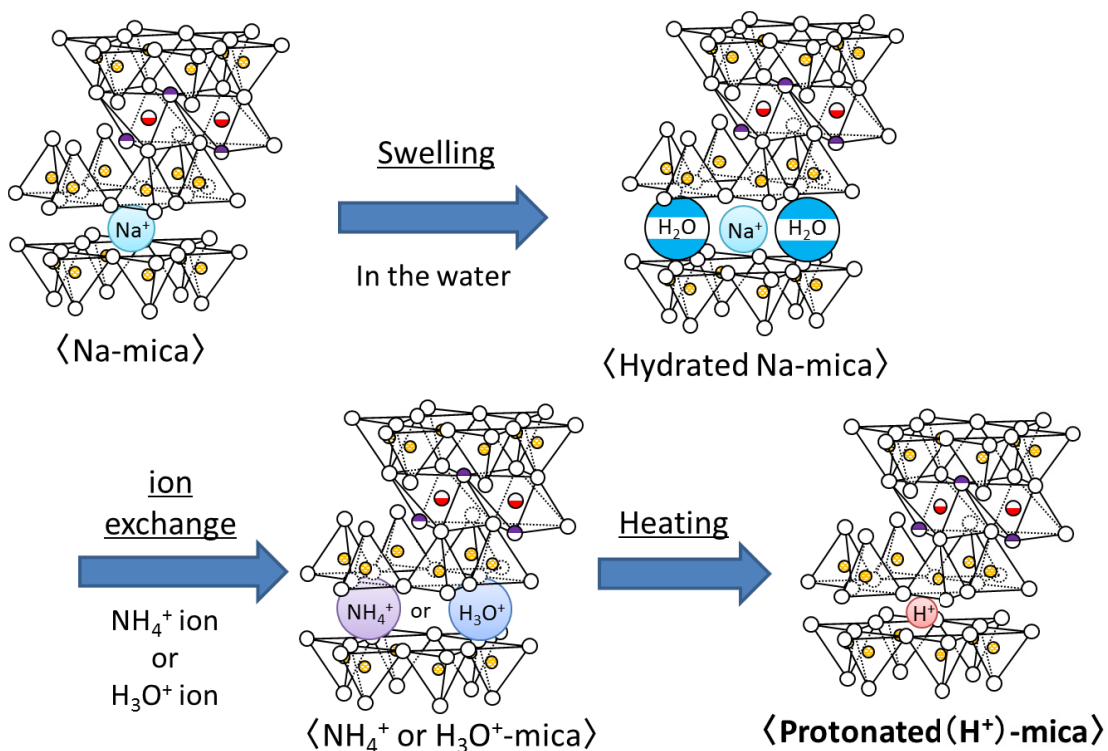


Fig. 1-4 Schematic illustration of ion-exchange and protonation of Na-mica.

1.3 本研究の目的

第1章 1.2.4 節で述べたように、プロトンマイカは Na マイカからイオン交換を通じて調製されるため、Na マイカ構造中の Na⁺イオンの可動性が高ければイオン交換率も高くなり、プロトンマイカの調製時にプロトンが多く生成されると考えられる。また、Na マイカ構造中の Na⁺イオンの可動性が高ければ、Na マイカのイオン伝導性も高いと考えられるため、プロトンマイカの調製においてイオン伝導性の高い Na マイカの選択が重要である。しかし、Na マイカのイオン伝導性について詳細な検討はこれまで行われてきていないため、Na マイカの構造中、発生する負電荷の位置および Na⁺イオンの位置などの Na マイカのイオン伝導性に影響を与え得る因子を解明する必要がある。また、Na マイカの微細化は NH₄⁺イオン交換率の向上に有効と考えられるが、プロトンマイカのイオン伝導性にどのような影響を及ぼすか検討されたことがない。さらに、プロトンマイカ中のプロトンの結合状態とプロトン伝導性の関係においても明確にされていないため、より高いプロトン伝導性を有するプロトンマイカの作製のためには検討すべき事項である。

そこで、本論文では、より高いイオン伝導性の Na マイカおよびプロトンマイカの調製を目指して、それらのイオン伝導へ影響を与える因子の解明を目的とした。特に、Na マイカにおいては、マイカ構造中で発生する負電荷の分布および層間イオンである Na⁺イオンの位置に着目し、プロトンマイカについてはイオン交換とプロトンの結合状態に着目した。

1.4 研究の概要

本論文は5章で構成され、以下に各章の概要を示す。

第1章では、マイカの構造的特徴とイオン伝導について概説し、よりイオン伝導性の高い Na マイカおよびプロトンマイカの調製において、Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導へ影響を与える因子の解明が重要であることを明らかにし、本論文の目的を述べた。

第2章では、Na テニオライト (NTA: NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂)、Na 四ケイ素マイカ (NTSM: NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂) および Na フッ素金雲母 (NFP: NaMg₃AlSi₃O₁₀F₂) (それぞれ試料名を TA, TSM および FP と呼称) を合成し、マイカ構造中の負電荷の分布や Na⁺イオンの位置が Na マイカのイオン伝導に与える影響を検討した。Na⁺イオンに、八面体位置の Na⁺イオン、層間で水和した Na⁺イオン、底面酸素に取り囲まれた Na⁺イオンおよび ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンが観測され、その位置によって Na⁺イオンの可動性が異なることが見出された。TA は最も高いイオン伝導度を示し、これは TA が TSM よりも可動性 Na⁺イオンを多く有しており、TA の負電荷が八面体シートで生じるために四面体シートで負電荷を生じる FP よりも層と層間イオンの結合が弱いことが要因であった。一方で、TA にもイオン伝導にあまり寄与しない ditrigonal hole の奥に位置する

Na⁺イオンがみられ、これは TA の ditrigonal hole の奥の F⁻イオンの有効負電荷が大きく、また、ditrigonal hole の間隙が小さいことが原因と考えられた。そのため、TA のイオン伝導度をさらに向上させるためには、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンが容易に層間に戻ることができるように、ditrigonal hole の間隙を拡大させることが有効と考えられた。

第3章では、NTA の ditrigonal hole を拡大させるために、四面体シート中の Si⁴⁺イオンをよりイオン半径の大きい Ge⁴⁺イオンで同形置換し、マイカ構造中の Na⁺イオンの位置やイオン伝導に与える影響を検討した。合成した Ge 置換 NTA (NaMg₂LiSi_{4-x}G_xO₁₀F₂, x = 0, 1, 2, 3, 4) の格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ の関係について、x = 0-3 までは Ge 置換量の増加に伴ってともに増加する直線的関係がみられたが、x = 4 でその関係から逸脱した。これは、Si⁴⁺イオンよりも大きい Ge⁴⁺イオンを置換することによる b の増大の効果を、同時に生じる構造的歪み（四面体の回転）の増大による b の減少の効果が上回ったためと考えられた。また、この Ge 置換量の増加に伴う構造的歪みの増大は、ditrigonal hole の間隙の縮小を引き起こした。x = 0-3 では Ge 置換量に伴って ditrigonal hole の間隙が Na⁺イオンのサイズに近くなるため、底面酸素と Na⁺イオンの間の結合が強くなり、その結果、Ge 置換量に伴ってイオン伝導度が低下した。x = 4 では大きい構造的歪みのために ditrigonal hole の間隙が Na⁺イオンのサイズよりも小さくなり、そのため、3つの底面酸素および F⁻イオンを頂点としたこれまでにみられなかった四面体配位の Na⁺イオンが観測された。この四面体配位の Na⁺イオンは非常に拘束力が強いいため、結果として、x=4 の Ge 置換 NTA のイオン伝導度が最も低くなった。すなわち、マイカの構造的歪みが Na⁺マイカの Na⁺イオンの位置およびイオン伝導に大きく寄与することがわかった。また、第2章および第3章より、構造的歪みが小さく、可動性の高い Na⁺イオンを多く保有し、層と層間イオンの結合が三ケイ素型マイカよりも弱い四ケイ素型マイカである NTA がプロトンマイカの作製に有効と考えられた。

第4章では、NTA の層間イオンの Na⁺イオンを NH₄⁺イオンとイオン交換し、そのイオン交換体を熱処理して得られたプロトンマイカのイオン伝導性を検討した。ボールミル粉碎および遊星ボールミル粉碎した NTA（それぞれ試料名を BTA および PTA と呼称）の比表面積は TA よりも増大し、BTA および PTA の NH₄⁺イオン交換効率は TA と比較して 10%以上向上した。特に、PTA の比表面積は最も大きくなり、最も高いイオン交換率（95.9%）を示したことから、微細化は NH₄⁺イオン交換率の向上に有効であることがわかった。また、TA, BTA および PTA から調製したプロトンマイカ（それぞれ H⁺-TA, H⁺-BTA および H⁺-PTA）構造中のプロトンは頂点酸素と結合し、-OH として存在していた。また、イオン伝導度は H⁺-PTA > H⁺-BTA > TA の順に高く、H⁺-PTA は最も高いイオン伝導度（ 7.97×10^{-5} S/cm）を示した。これは、微細化によってイオン交換で層間に挿入される NH₄⁺イオンが多くなり、特に、H⁺-PTA のプロトンの量が多いことが要因と考えられた。さらに、400~600°Cでのイオン伝導度から算出した活性化エネルギーから、

H⁺-TA, H⁺-BTA および H⁺-PTA 中のプロトンは頂点酸素だけでなく底面酸素も介して移動していると推察された。以上のことから、Na マイカの微細化はイオン交換およびプロトンマイカのイオン伝導の向上に有効であり、プロトンマイカ中のプロトンは結合する位置に関わらず、頂点酸素および底面酸素を介して移動すると考えられた。

第 5 章では、Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導に関して明らかになった点のまとめ、および今後のイオン伝導性マイカの課題と展望を述べ、総括とした。

参考文献

- 1) 前野昌弘, “そこが知りたい粘土の科学”, 日刊工業新聞社, 東京 (1993).
- 2) 白水晴雄, “粘土鉱物学 - 粘土化学の基礎 - 新装版”, 朝倉書店, 東京 (2010).
- 3) 須藤談話会 (編), “粘土科学への招待 粘土の素顔と魅力”, 三共出版, 東京 (2000).
- 4) Rouman, L., and Peinan, Z., Phlogopite-based glass ceramics, *J. Non-Cryst. Solids*, **80**, 600-604 (1986).
- 5) 太田俊一, “合成マイカとその応用”, 粘土科学, **44**, 31-36 (2004).
- 6) 太田俊一, “ナトリウム四ケイ素雲母の膨潤特性とガスバリア能”, 粘土科学, **50**, 12-17 (2004).
- 7) 楯功, 北島罔夫, 大門信利, ルツボ降下法によるフッ素金雲母の結晶育成条件と電気絶縁抵抗の温度依存性, 工業化学雑誌, **71**, 976-980 (1968).
- 8) 岩生周一, 長沢敬之助, 宇田川重和, 加藤忠蔵, 喜田大三, 青柳宏一, 渡邊裕, “粘土の辞典”, 朝倉書店, 東京 (1985).
- 9) 北島罔夫, 稲田達也, 田草川信雄, Ga 置換によるフッ素雲母の赤外線吸収スペクトル及び格子定数の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 649-655 (1989).
- 10) 北島罔夫, 稲田達也, 田草川信雄, Al 置換によるフッ素雲母の赤外線吸収スペクトル及び格子定数の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 476-482 (1990).
- 11) 北島罔夫, 三宅和幸, 田草川信雄, Ga 及び Al 置換による Na 型フッ素雲母の構造と膨潤性の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1212-1218 (1991).
- 12) 北島罔夫, 井原義博, 田草川信雄, Ni²⁺置換フッ素四ケイ素雲母の合成と性質, *J. Ceram. Soc. Japan*, **103**, 1057-1062 (1995).
- 13) 井原義博, 北島罔夫, Co²⁺置換フッ素四ケイ素雲母の合成と性質, *J. Ceram. Soc. Japan*, **105**, 881-885 (1997).
- 14) Mariychuk, R., Baumgartner, A., Wagner, F. E., Lerf, A., Dubbe, A., Moos, R., and Breu, J., Synthesis, structure, and electric conductivity of ferrous tainiolite and its oxidative conversion into coarse-grained swellable smectite, **19**, 5377-5387 (2007).
- 15) Taruta, S., Shimodaira, S., Yamaguchi, T., and Kitajima, K., New synthetic method and ionic conductivity of Na-4-mica, *Materials Letters*, **60**, 464-466 (2006).
- 16) Salles, F., Vinot, S. D., Bildstein, O., Jullien, M., Maurin, G., Giuntini, J. C., Douillard, J. M.,

- and Damme, H. V., Ionic Mobility and Hydration Energies in Montmorillonite Clay, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14001–14009 (2008).
- 17) Komarneni, S., Pidugu, R., and Amonette, J. E., Synthesis of Na-4-mica from metakaolinite and MgO: characterization and Sr²⁺ uptake kinetics, *J. Mater. Chem.*, **8**, 205-208 (1998).
 - 18) Kodama, T., and Komarneni, S. Na-4-mica: Cd²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ ion exchange, *J. Mater. Chem.*, **9**, 533-539 (1999).
 - 19) Kodama, T., and Komarneni, S., Alkali metal and alkaline earth metal ion exchange with Na-4-mica prepared by a new synthetic route from kaolinite, *J. Mater. Chem.*, **9**, 2475-2480 (1999).
 - 20) Suzuki, N., Yamamoto, D., Anaguchi, N., Tsuchiya, H., Aoki, K., Kanzaki, Y., The ion-exchange property of some layered inorganic materials with potassium ion, rubidium ion and cesium ion, and selective cesium ion-exchange of synthetic mica, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **73**, 2599-2603 (2000).
 - 21) Aliouane, N., Hammouche, A., De Doncker, R.W., Telli, L., Boutahala, M., Brahimi, B., Investigation of hydration and protonic conductivity of H-montmorillonite, *Solid State Ionics*, **148**, 103-110 (2002).
 - 22) Taruta, S., Kaga, T., Yamaguchi, T., and Kitajima, K., Thermal transformation and ionic conductivity of ammonium ion-exchanger prepared from Na-4-mica, *Mater. Sci. Eng. B*, **173**, 271-274 (2010).
 - 23) Sondi, I., Stubičar, M., Pravdić, V., Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **127**, 141-149 (1997).
 - 24) Vdović, N., Jurina, I., Škapin, S. D., and Sondi, I., The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling — revisited, *Applied Clay Science*, **48**, 575-580 (2010).

第 2 章

Na マイカのイオン伝導における負電荷の
分布および Na^+ イオンの位置の影響

第2章 Naマイカのイオン伝導における負電荷の分布

および Na⁺イオンの位置の影響

2.1 はじめに

第1章では、層間に可動性の高い Na⁺イオンの量が多い Na マイカがイオン交換に有利であり、プロトンマイカの調製に非常に有利であることを示した。この可動性の高い Na⁺イオンを多く保有する Na マイカはイオン伝導性も高いと考えられるが、Na マイカのイオン伝導性について詳細な検討はこれまで行われていない。そのため、Na マイカ構造中で発生する負電荷の位置、電荷の大きさおよび Na⁺イオンの位置などの Na マイカのイオン伝導性に影響を与え得る因子を解明することが必要である。

代表的な Na マイカに、Na テニオライト (NTA: NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂)、Na 四ケイ素マイカ (NTSM: NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂) および Na フッ素金雲母 (NFP: NaMg₃AlSi₃O₁₀F₂) がある。四ケイ素型の NTA および NTSM は八面体シートで陽電荷不足を生じるのに対し、三ケイ素型の NFP は四面体シートで陽電荷不足を生じる。このような、マイカの負電荷の分布の違いによって層と Na⁺イオンの静電的な結合力が異なり、それがイオン伝導に影響を及ぼす可能性がある。また、NTA および NFP は八面体中心が全て陽イオンで占められているのに対し、NTSM は八面体中心の一部が空隙となっており、Na⁺イオンの分布に影響を及ぼすと考えられる。

そこで、本章では、熔融法によって調製された3種類の Na マイカ (NTA、NTSM、および NFP) について、Na マイカのイオン伝導度に影響を与え得る影響因子を検討した。研究の目的は以下の2項目とした。

- ① 調製した Na マイカの構造および Na⁺イオンの位置を詳細に決定し、それら Na マイカのイオン伝導度を測定する。
- ② Na マイカの負電荷分布および Na⁺イオンの位置が Na マイカのイオン伝導度に与える影響を検討する。

2.2 実験方法

2.2.1 Na マイカの合成

Na マイカの組成、NTA (NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂)、NTSM (NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂) および NFP (NaMg₃AlSi₃O₁₀F₂)、となるように、試薬 NaF の (純度 99.0%, 和光純薬)、LiF (純度 98.0%, 和光純薬)、MgF (純度 98.0%, 和光純薬)、MgO (純度 98.0%, 関東化学)、Al₂O₃ (和光純薬) および SiO₂ (和光純薬) を秤量し、乳鉢にて乾式および湿式 (溶媒; 2-プロパノール) でそれぞれ 10 分間混合した。その混合物を封筒型の白金容器に充填し、封をせずに 60°C で 24h 乾燥させ、乾燥後直ちに白金容器を密封して熔融した。NTA お

よび NTSM 組成とした混合物は 1450°C で熔融した後、前者は 5°C/min で室温まで冷却し、後者は 5°C/min で 950°C まで冷却した後、直ちに炉外放冷した。NFP 組成とした混合物は 1350°C で 2h 熔融し、熔融後、直ちに炉外放冷した。得られた結晶塊は粉碎し、100mesh のふるいに通しマイカ粉末とした。NTA, NTSM および NFP の組成としたマイカ粉末をそれぞれ TA, TSM および FP と表す。

2.2.2 Na テニオライトの微細化

TA については、微細化した試料も作製した。TA 粉末 30g, ジルコニアビーズ（ビーズ径 3 mm）800g および脱イオン水 150 ml をジルコニアポット（YTZ, 容量 700ml, ニッカトー）に入れ、120rpm で 48h ボールミル粉碎した。粉碎後、得られたスラリーはフリーズドライし、100 mesh のふるいを通して微細化した TA 粉末とした。この微細化した TA 粉末を BTA と表す。

2.2.3 Na マイカ粉末の成形および焼成

イオン伝導度測定のために、得られた TA, TSM, FP および BTA 粉末を 200MPa の圧力で静水圧成形して、約 4 mm×3.5 mm×25 mm の棒状成形体とし、150°C で 24h 乾燥させた後、700°C で 1h 焼成した。700°C で 1h 焼成したのは、イオン伝導度の測定では、測定時の温度を室温から上昇し、最高 600°C としたためである。焼成した TA, TSM, FP および BTA をそれぞれ h-TA, h-TSM, h-FP および h-BTA と表し、次の評価についてはイオン伝導度測定を除いて、粉碎した粉末を使用した。

2.2.4 Na マイカの評価

TA, TSM, FP, BTA, h-TA, h-TSM, h-FP および h-BTA の結晶相は粉末 X 線回折（XRD）装置を用いて同定した。X 線源、管電圧、管電流、測定範囲および走査速度はそれぞれ CuK α , 30 kV, 15 mA, 4-70° および 2° /min とした。また、生成したマイカの格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ について、標準試料を Si とした内部標準法に従って求めた。マイカが単斜晶であることから、 b および $c \cdot \sin\beta$ はマイカの(003)面および(060)面の面間隔 (d_{003} および d_{060}) より求めた。 d_{003} および d_{060} に対しての 2θ の測定範囲をそれぞれ 25-30° および 55.5-63° とし、走査速度を 0.2° /min として測定した。

マイカ試料中の元素の結合状態はフーリエ変換赤外分光光度計（Fourier transform infrared spectrometer: FT-IR）および X 線光電子分光計（X-ray photoelectron spectroscopy: XPS）を用いて分析した。FT-IR では、積算回数を 40 回、分解能を 4 cm⁻¹, 測定範囲を 700~1200 cm⁻¹ として測定し、XPS では、パスイエネルギーを 55 eV として測定した後、電子結合エネルギーは試料に蒸着させたカーボン（C 1s）より補正した。

マイカ構造中の Na⁺イオンの位置は、Na⁺イオンの ²³Na 核についてマジック角回転核磁気共鳴（magic angle spinning nuclear magnetic resonance : MAS NMR）装置を用いて分

析することで評価した。粉末試料を 4 mm ジルコニアロータに詰め、マジック角で 10 kHz で回転させた。共鳴周波数は 132.29 MHz, パルス時間 (P 1) は 2.00 μ s, 緩和待ち時間 (D 1) は 5.0 s, 積算回数は 512 回, 標準試料は NaCl (7.21 ppm) を基準とした。

h-TA, h-TSM, h-FP および h-BTA のイオン伝導については、棒状焼成体を用いて、試料を加熱して、温度を 400–600°C とし、インピーダンスアナライザを用いて、交流四端子法に従って測定した。

2.3 結果および考察

2.3.1 生成物の結晶相および構造

調製した試料の XRD パターンを Fig. 2-1 に示す。XRD 分析は、全ての試料において 150°C で 24h 乾燥後に行った。TA および FP の XRD パターンについて、非水和の Na マイカ相が唯一の結晶相として観測された。TSM の XRD パターンについて、非水和および水和した Na マイカ相だけでなく、リヒテライトおよび α -クリストバライトも観測された。BTA の結晶相は、TA で観測されたものと同様であるが、ボールミルによって結晶性は低くなった。

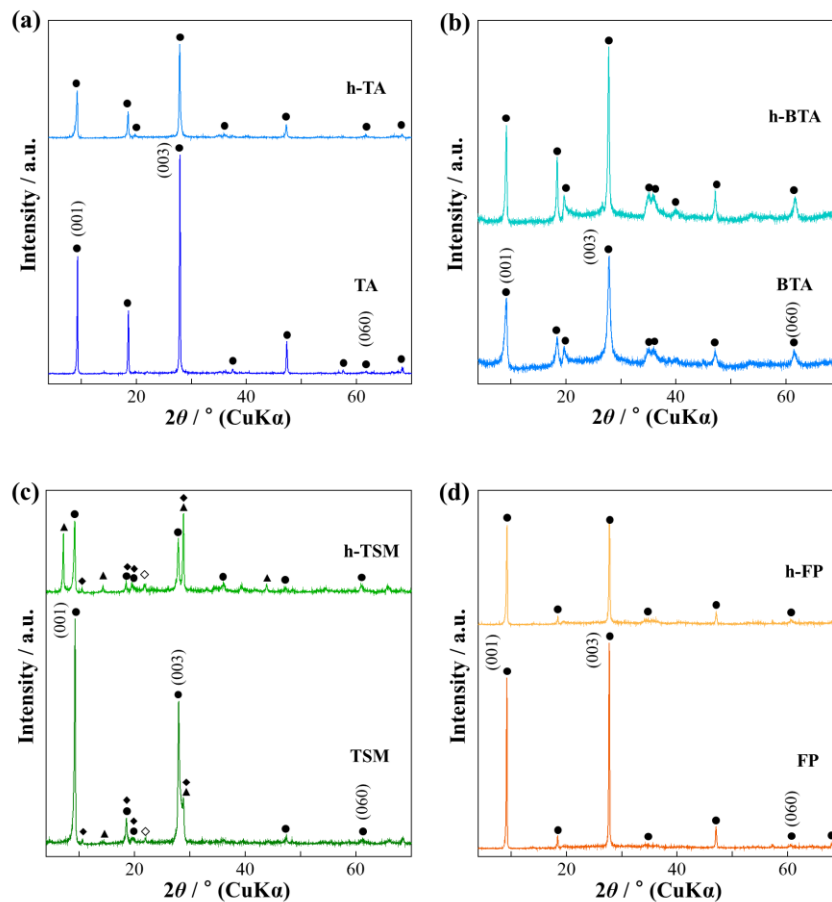


Fig. 2-1 XRD patterns of (a) TA and h-TA, (b) BTA and h-BTA, (c) TSM and h-TSM, and (d) FP and h-FP. (●): dehydrated mica, (▲): hydrated mica, (◆): richterite and the (◇): α -cristobalite.

本章で調製したマイカおよび報告されているマイカの格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ の関係を Fig. 2-2 に示す。また、Na マイカの構造および ditrigronal hole の模式図を Fig. 2-3 に示す。"digrigronal hole"は四面体シート中の 6 つの四面体で形成される 6 員環であり、マイカにおける四面体シートと八面体シートの間寸法 mismatches のために "hexagonal" から "digrigronal" へ対称性が低下している¹⁾。また、その歪みが大きいほど、Fig. 2-3 (b) に示される四面体回転角 α が増大する。Toraya ら²⁾は四ケイ素マイカ (KTSM: $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の α は 1.42° と小さく、わずかに歪んでいることを報告している。Na マイカの α は、その層間イオンを K^+ イオンとしたマイカの α よりも大きくなる傾向にある³⁾ ことから、TSM の 6 員環も ditrigronal hole であると考えられる。また、TA および FP の α は、Kitajima ら³⁾によって示された計算方法に従って求めたところ、それぞれ 3.9° および 8.5° であった。これより、本章で合成した Na マイカの 6 員環はいずれも hexagonal hole というよりも ditrigronal hole であるといえる。Fig. 2-2 に示すように、TA および BTA の b および $c \cdot \sin\beta$ は報告されている NTA の値⁴⁾ とほぼ一致した。さらに、TA および BTA の b および $c \cdot \sin\beta$ は報告されているテニオライト (KTA: $\text{KMg}_2\text{LiSi}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の b および $c \cdot \sin\beta$ ^{4,6)} よりも小さくなった。これらの結果は、TA および BTA が NTA であることを示す。NFP の格子定数は報告されていないため、FP の b および $c \cdot \sin\beta$ は報告されているフッ素金雲母 (KFP: $\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$) の b および $c \cdot \sin\beta$ ^{4,7)} と比較した。FP の b は KFP のそれよりもわずかに小さく、FP の $c \cdot \sin\beta$ は KFP のそれよりもかなり小さくなり、NTA のそれに近くなった。これらの結果は、FP の層間イオンが K^+ イオンよりも小さい Na^+ イオンが存在することによるもので、FP が NFP であることを示唆する。TSM の $c \cdot \sin\beta$ は報告されている NTSM のそれ⁴⁾ とほぼ一致するが、TSM の b は報告されている NTSM のそれ⁴⁾ よりも大きくなった。後述(第 2 章 2.3.2 節)するように、TSM の Na^+ イオンは層間だけでなく、八面体シートの陽イオン欠陥サイトにも存在する。それゆえ、TSM の八面体シートに存在する Na^+ イオンが Kitajima ら⁴⁾によって報告されている NTSM の八面体シートに存在する Na^+ イオンよりも多いために八面体の寸法が増大し、結果として TSM の b が NTSM のそれ⁴⁾ よりも大きくなったと考えられる。また、NTSM の八面体位置の Na^+ イオンが多く存在するほど、層の負電荷が低下するため、負電荷を有する層と層の間寸法の斥力が低下し、層間域が狭まると推測される。すなわち、NTSM の八面体位置の欠陥へ Na^+ イオンが配置することによって、八面体シートが層間に対して平行方向だけでなく、垂直方向にも伸長する一方、層間域は逆に収縮してこの伸長の効果を打ち消す。その結果、TSM の b は Kitajima ら⁴⁾によって報告されている NTSM の b よりも大きくなる一方、TSM の $c \cdot \sin\beta$ は報告されている NTSM のそれ⁴⁾ とほぼ一致した。

700°C で加熱後、TSM の b や FP の b および $c \cdot \sin\beta$ に変化がみられなかったが、TA および BTA の b および $c \cdot \sin\beta$ はそれぞれ減少および増大し、TSM の $c \cdot \sin\beta$ は増大した。TSM の加熱による $c \cdot \sin\beta$ の増大は、後述(第 2 章 2.3.2 節)するように、TSM の八面体

Na⁺イオンの量が加熱によって増大することが主な要因と考えられるが、他の **b** および $c \cdot \sin\beta$ の変化はこの後の FT-IR 分析を基に考察した。

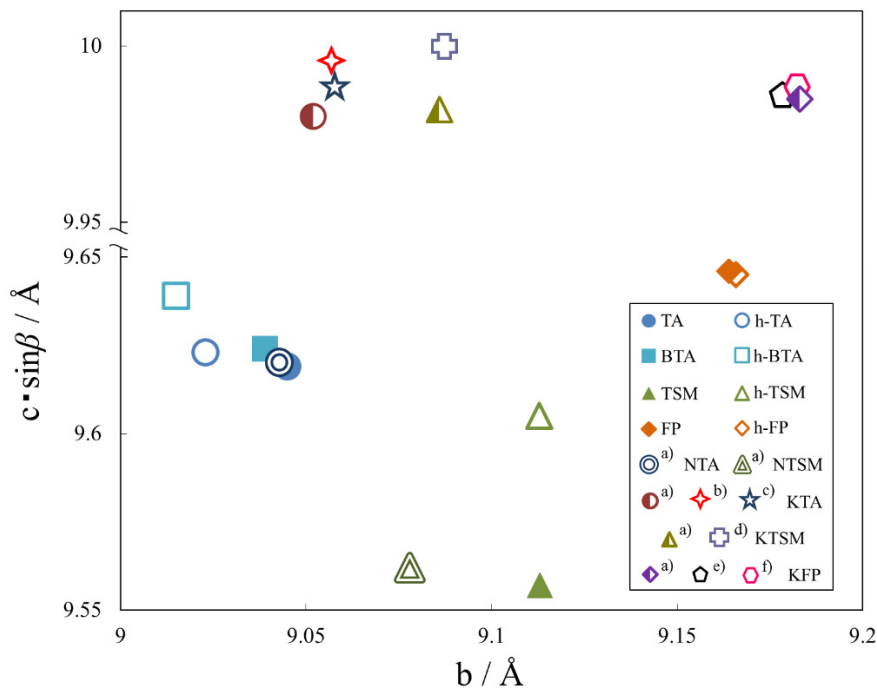


Fig. 2-2 The relation between lattice constant b and basal spacing ($c \cdot \sin\beta$) of the micas in prepared specimens and the micas reported by Kitajima *et al.* (1975)^{a)}, Traya *et al.* (1977)^{b)}, Kitajima *et al.* (1991)^{c)}, Traya *et al.* (1977)^{d)}, Lyng *et al.* (1970)^{e)}, and JCPDS card No.16-344^{d)}.

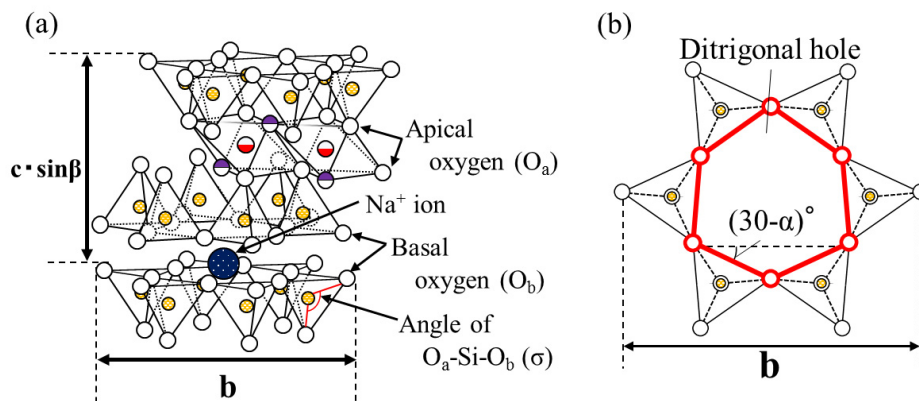


Fig. 2-3 Schematic illustrations of (a) Na-mica structure and (b) ditrigonal hole of mica.

調製した試料の FT-IR スペクトルを Fig. 2-4 に示す。テニオライトの 1100 cm^{-1} および 985 cm^{-1} 付近のバンドはそれぞれ $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ の Si-O_a (頂点酸素) 伸縮振動モード (a_1^1) および Si-O_b (底面酸素) 伸縮振動モード (e_1^1) に割り当てられる^{6, 8-10}。そのため、TA に現れる 1112 cm^{-1} および 975 cm^{-1} の吸収ピークはマイカ中の $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ の a_1^1 および e_1^1 振動モ

ードによるものである。また、Toraya ら⁹⁾および Kitajima ら¹⁰⁾によると、 a_1^1 および e_1^1 バンドの間隔は Si-O_a および Si-O_b の結合距離の差の程度に対応している。四ケイ素型マイカでは八面体シートで負電荷を発生するため、八面体シートを構成する陰イオン (O_a および F-イオン) の有効負電荷が増大するため、四ケイ素型マイカである TA 中の Si-O_a 結合距離は Si-O_b 結合距離よりも短くなる。そのため、TA においては同じ Si-O 結合でも a_1^1 および e_1^1 バンドに分離した。また、同じ四ケイ素型マイカである TSM では、 a_1^1 および e_1^1 バンドは 1088 cm⁻¹ および 989 cm⁻¹ で観測され、TA の a_1^1 および e_1^1 バンドと比較して、それぞれより低波数およびより高波数側へシフトした。Kitajima ら⁹⁾によると、このようなシフトは層電荷の減少から生じるとされている。そのため、後述 (第 2 章 2.3.2 節) するように、TSM 中の Na⁺イオンの一部が八面体シートへ配置されるために、TSM の層電荷は TA のそれよりも小さくなることで、Kitajima ら⁹⁾が報告した a_1^1 および e_1^1 のシフトが生じたといえる。一方、三ケイ素型マイカでは四面体シートで負電荷を発生するために、O_a および O_b の有効負電荷が同程度、すなわち Si-O_a および Si-O_b 結合距離がほぼ等しくなり、単一のバンドとなる^{5,10)}。そのため、三ケイ素型マイカである FP の a_1^1 および e_1^1 の吸収ピークは 1000 cm⁻¹ 付近で単一の吸収ピークとして現れた。

700°C で加熱後、TA の a_1^1 バンドはより高波数側へシフトし、 e_1^1 バンドはせず、結果として a_1^1 バンドと e_1^1 バンドの間隔は大きくなった。前述のように、 a_1^1 バンドと e_1^1 バンドの間隔は Si-O_a および Si-O_b の結合距離の差の程度に対応している。それゆえ、TA および h-TA の IR スペクトルは、TA の Si-O_a 結合距離が加熱により収縮するが、Si-O_b 結合距離は変化がないことを示唆する。Si-O_a 結合距離が収縮すると、O_a は O_b に近づくため、O_a と O_b の間の斥力が増大する。そのため、O_a-O_b 間距離が加熱により伸長し、一方で Si-O_b 結合距離は変化しないため、O_a-Si-O_b 結合角 (Fig. 2-3 (a) 中の σ) が拡大し、底面酸素間距離 (O_b-O_b) が収縮する。結果として、TA の b および $c \cdot \sin\beta$ が加熱によってそれぞれ収縮および伸長した。同様に、BTA の a_1^1 バンドは加熱により高波数側へシフトし、 e_1^1 バンドはシフトしなかった。ただし、BTA の a_1^1 バンドの加熱によるシフトは TA のそれよりも大きくなり、その結果、h-BTA の b は h-TA のそれよりも小さくなった。

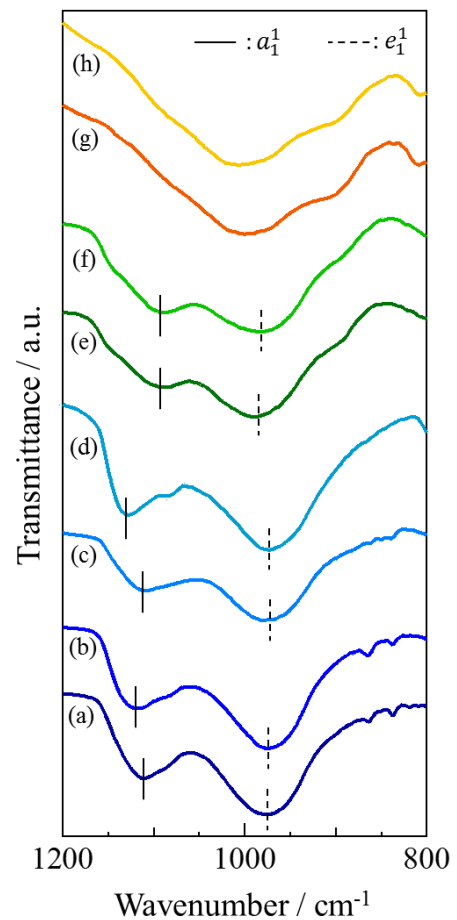


Fig. 2-4 FT-IR spectra of (a) TA, (b) h-TA, (c) BTA, (d) h-BTA, (e) TSM, (f) h-TSM, (g) FP and (h) h-FP.

TSM の a_1^1 バンドおよび e_1^1 バンドは加熱によるシフトがみられず、これは TSM の四面体がほとんど変化しなかったことを示す。他方、TSM 中の Na^+ イオンは加熱により八面体位置へ配置されるため、TSM の b および $c \cdot \sin\beta$ の増加が生じるべきである。しかし、実際は加熱によって $c \cdot \sin\beta$ が増加し、一方、 b はほとんど変化しなかった。これは、加熱による八面体位置 Na^+ イオンの増加に伴う八面体扁平角 ψ (Fig. 1-3 (c)) の変化による影響が考えられるが、現時点では明確になっていない。FP の 1000 cm^{-1} のバンドは加熱してもほとんどシフトしなかったことから、FP の四面体は加熱によってほとんど変化せず、そのために FP の b および $c \cdot \sin\beta$ も加熱によって変化しなかったと考えられる。

2.3.2 Na マイカ構造中の Na^+ イオンの位置

調製した試料の ^{23}Na MAS NMR スペクトルを Fig. 2-5 に示す。TA, BTA, TSM および FP は試料調製後に乾燥せずに、h-TA, h-BTA, h-TSM および h-FP は前述 (第 2 章 2.2.3 節) したように、棒状成形体を 700°C 加熱後に粉砕し、一晚以上大気中で保存した後に NMR 測定を行った。NMR の主なピークとして、(i) 約 38 ppm , (ii) 約 $-5 \sim -10 \text{ ppm}$, (iii) 約 -20 ppm および (iv) 約 -27 ppm の 4 つのピークが観測された。それらの (i) 約 38 ppm , (ii) 約 $-5 \sim -10 \text{ ppm}$ および (iii) 約 -20 ppm のピークはそれぞれ八面体中の Na^+ イオン¹¹⁾ (Fig. 2-6 (a)), マイカ層間で水和した Na^+ イオン¹²⁾ (Fig. 2-6 (b)) および O_b に取り囲まれた非水和 Na^+ イオン^{12, 13)} (Fig. 2-6 (c)) とすることができる。Fig. 2-6 (c) に示す、 Na^+ イオンは、実際には ditrigonal hole 中で偏在すると考えられるが、Fig. 2-6 (c) 中では Na^+ イオンは便宜的に ditrigonal hole の中心に描写している。一方、Casal ら¹⁴⁾ および Perdígón ら¹⁵⁾ は、約 -27 ppm のピークは非水和の Na^+ イオンとしているが、その詳細は明確にしている。さらに、Casal ら¹⁴⁾ は合成ヘクトライトの ^{23}Na MAS NMR スペクトルには -21.6 ppm および -29.1 ppm にピークが出現し、この二つのピークは同一の Na^+ イオンに起因すると報告している。FP および h-FP の NMR スペクトルでは、約 -20 ppm に大きなピークが観測されたが、約 -27 ppm にピークは観測されなかった。それゆえ、TA の約 -20 ppm および約 -27 ppm のピークは異なる場所に位置する Na^+ イオンによるものと推測された。四ケイ素型マイカの NTA の有効負電荷は八面体シートで生じる。それゆえ、TA 中の O_a および F-イオンの有効負電荷が O_b よりも大きくなるため、ditrigonal hole の奥に位置する F-イオンに層間にある一部の Na^+ イオンが引き付けられ、 O_b に取り囲まれる Na^+ イオンの位置 (Fig. 2-6 (c)) を通り過ぎて ditrigonal hole の奥へ入り込むと考えられる。このように、約 -27 ppm のピークは Fig. 2-6 (d) に示す ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na^+ イオンによるものと考えられる。さらに、約 -27 ppm のピークは負側にショルダーを有する。このショルダーピークは、TA における ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na^+ イオンを引き付ける F-イオンの有効負電荷の違いによるものと考えられる。TA 中の F-イオンは、最近接に八面体陽イオンである Mg^{2+} イオンあるいは Li^+ イオンの計 3 つの陽イオンがあり、 Mg^{2+} イオンと Li^+ イオンの比が 2:1 である。しかし、TA 中にこの比

にならない F⁻イオンが存在しており、結果として F⁻イオンの有効負電荷の大きさがその比によって変化する。例えば、Mg²⁺:Li⁺=1:2あるいは0:3のF⁻イオンの有効負電荷は、Mg²⁺:Li⁺=2:1のそれより大きいために、約-27 ppmのピークよりも負側にショルダーピークが生ずる。また、より有効負電荷の小さいMg²⁺:Li⁺=3:0となるF⁻イオンも存在する可能性があり、この場合は約-27 ppmのピークはより正側にもショルダーピークが生ずる。TAなどのNMRスペクトルでは、約-27 ppmの負側のショルダーピークは現れるが、正側のショルダーピークは明確に観測されなかった。しかし、約-20 ppmのピークと約-27 ppmのピークの間には谷がみられないことから、その間にMg²⁺:Li⁺=3:0のF⁻イオンによるピークが存在すると推察される。このように、F⁻イオンの有効負電荷の大きさが、ditrigrinal holeの奥に位置するNa⁺イオンの化学シフトに影響を及ぼすことが本研究で明らかとなった。

上記から、各試料中のNa⁺イオンの位置は以下のように特定した。

NTAであるTAおよびBTAは、層間で水和したNa⁺イオン (Fig. 2-6 (b))、O_bに取り囲まれた非水和のNa⁺イオン (Fig. 2-6 (c))

および ditrigrinal hole の奥に入り込んだNa⁺イオンの3種のNa⁺イオンを有しており、Fig. 2-6 (b)に示すNa⁺イオンが最も多いといえる。h-TAおよびh-BTAでは、Fig. 2-6 (b)に示すNa⁺イオンは加熱のために脱水してその量が減少し、一方で、Fig. 2-6 (c)および(d)に示すNa⁺イオンは増大した。

NTSMであるTSMは主に八面体サイト中のNa⁺イオン (Fig. 2-6 (a)) および層間で水和したNa⁺イオン (Fig. 2-6 (b)) を有しており、さらに、O_bに取り囲まれた非水和のNa⁺イオン (Fig. 2-6 (c)) および ditrigrinal hole の奥に入り込んだNa⁺イオンもわずかに有していた。また、TSMのXRDパターン (Fig. 2-1 (c)) でみられたリヒテライトの構造中にはNa⁺イオンがあり、リヒテライトの²³Na MAS NMRスペクトルには約-23 ppmにピークが現れる¹⁶⁾。それゆえ、TSMのスペクトル中の約-20 ppmのブロードなショルダー

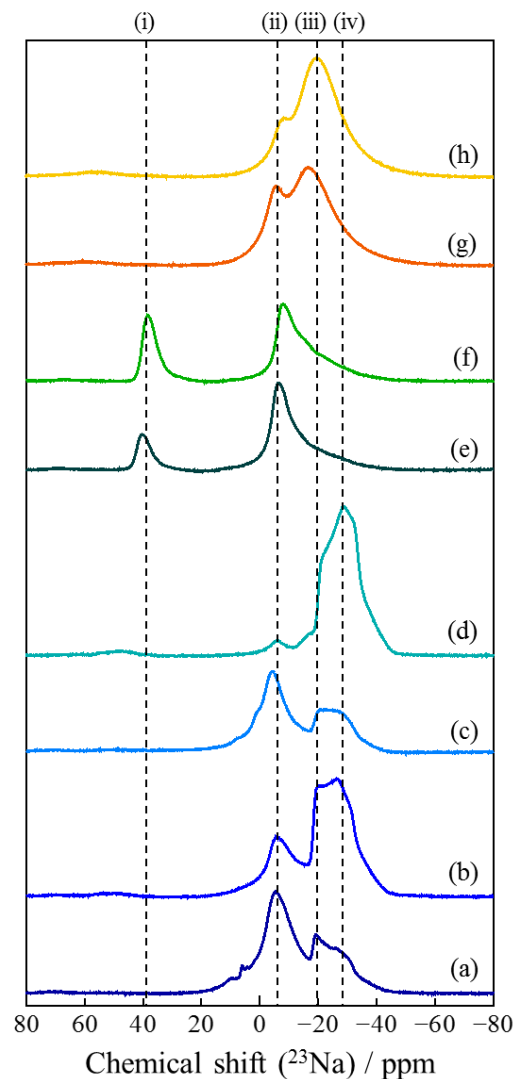


Fig. 2-5 ²³Na MAS NMR spectra of (a) TA, (b) h-TA, (c) BTA, (d) h-BTA, (e) TSM, (f) h-TSM, (g) FP and (h) h-FP.

ピークは Fig. 2-6 (c) の Na^+ イオンだけでなく、TSM 中のリヒテライト構造中の Na^+ イオンも含まれる。h-TSM では、Fig. 2-6 (b) に示す Na^+ イオンが減少し、Fig. 2-6 (c) に示す Na^+ イオンは増大した。

NFP である FP は、層間で水和した Na^+ イオン (Fig. 2-6 (b)) および O_b に取り囲まれた非水和の Na^+ イオン (Fig. 2-6 (c)) を有していた。NFP では SiO_4 四面体の一部が AlO_4 四面体となることで負電荷が発生するため、FP 中の非水和の Na^+ イオンはおそらく AlO_4 四面体に接近すると考えられる。加熱後、Fig. 2-6 (b) に示す Na^+ イオンが減少し、Fig. 2-6 (c) に示す Na^+ イオンが増大した。

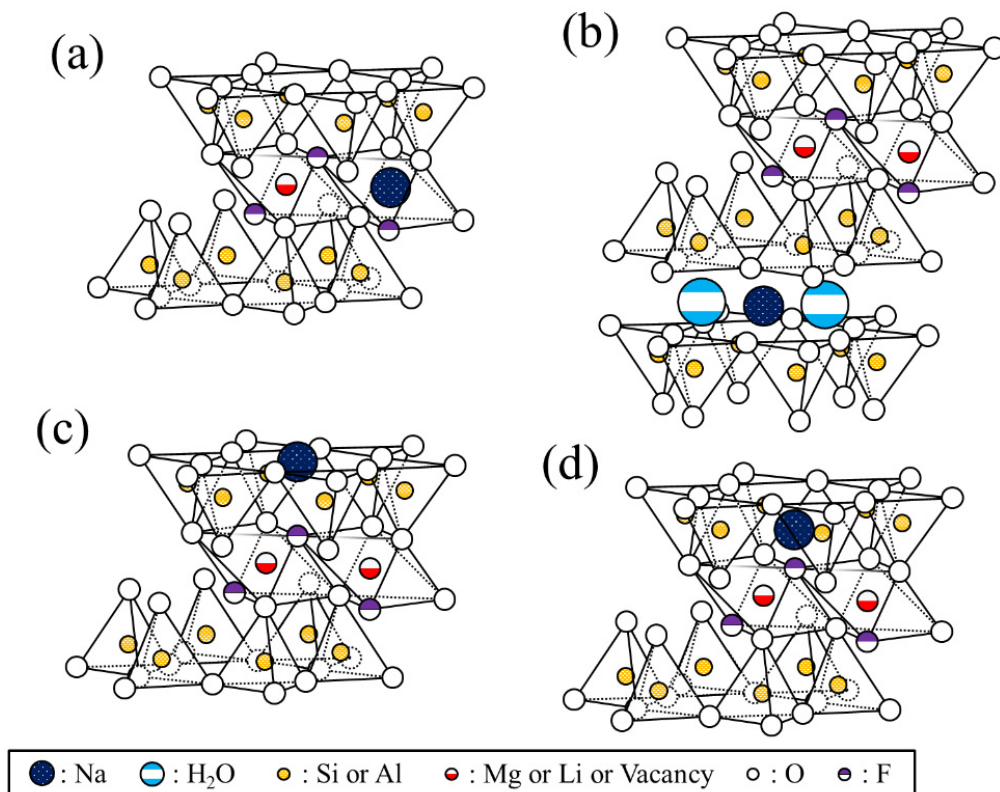


Fig. 2-6 Schematic illustrations of mica with Na^+ ions corresponded to the peaks of (a) approximately 38 ppm, (b) approximately -5 ~ -10 ppm, (c) approximately -20 ppm and (d) approximately -27 ppm in ^{23}Na MAS NMR spectra of micas.

調製した試料の $\text{Na } 1s$ および $\text{F } 1s$ に関する XPS スペクトルをそれぞれ Fig. 2-7 および Fig. 2-8 に示す。また、BTA および h-BTA の XPS スペクトルは、TA および h-TA のそれらと大きな違いがみられなかったため図示していない。Soma ら¹⁷⁾の報告によると、 $\text{Na } 1s$ に関する NTSM の XPS スペクトルの 1073.4 eV および 1070.9 eV に現れるピークはそれぞれ交換性および非交換性 Na^+ イオンであることが報告されている。これより、TA および TSM の $\text{Na } 1s$ の 1073.6 eV および 1073.4 eV に現れたピークは層間域に位置する交換性 Na^+ イオン (Fig. 2-6 (b) および (c)) によるもので、一方、TSM の $\text{Na } 1s$ の

1070.9 eV に現れたピークは八面体中に位置する非交換性 Na⁺イオン (Fig. 2-6 (a)) によるものといえる。また、TA 中の ditrigonal hole の奥へ入り込んだ Na⁺イオン (Fig. 2-6 (d)) は 6 つの O_b だけでなく、有効負電荷の大きい F⁻イオンに引き付けられているため、その電子密度は層間域に位置する Na⁺イオンよりも大きい (Fig. 2-6 (b) および (c))。それゆえ、TA の Na 1s の 1071.8 eV のショルダーは ditrigonal hole の奥へ入り込んだ Na⁺イオン (Fig. 2-6 (d)) によって現れた可能性がある。さらに、FP の O_b の有効負電荷は TA および TSM よりも大きいため、O_b 付近に存在する Na⁺イオン (Fig. 2-6 (b) および (c)) の電子密度が TA および TSM よりも大きい。そのため、Na⁺イオンの原子核と電子の間の結合エネルギーが低下する。その結果として、FP では Fig. 2-6 (b) および (c) にある Na⁺イオンの Na 1s のピークは TA および TSM での Fig. 2-6 (b) および (c) にある Na⁺イオンの Na 1s のピーク (1073.6 eV および 1073.4 eV) よりも低エネルギー側 (1072.8 eV) に現れたと考えられる。h-TA において、NMR 分析では Na⁺イオンの移動がみられたが、Na 1s における XPS スペクトルに大きな変化がみられなかった。他方、h-TSM では TSM における約 1073.4 eV および約 1070.9 eV のピーク強度がそれぞれ低下および増大した。これは、TSM の層間 Na⁺イオンが焼成によって八面体位置へ配置されたため、²³Na MAS NMR の結果と一致する。

F 1s に関する XPS スペクトルは全ての試料でただ一つのピークが現れ、TA のピークは TSM および FP のそれよりも小さい結合エネルギーを示した。これは、TA における F⁻イオンの大きな有効負電荷および短い Na⁺イオン-F⁻イオン間距離のために F⁻イオンの電子密度が大きいことが要因と考えられる。

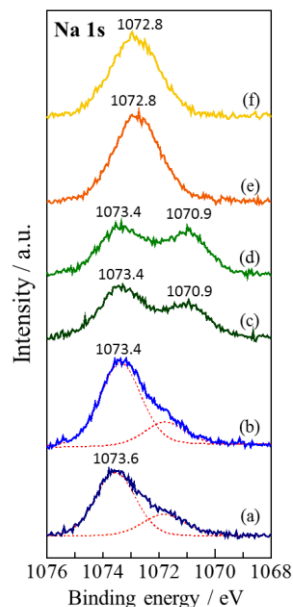


Fig. 2-7. XPS spectra for Na 1s of (a) TA, (b) h-TA, (c) TSM, (d) h-TSM, (e) FP and (f) h-FP.

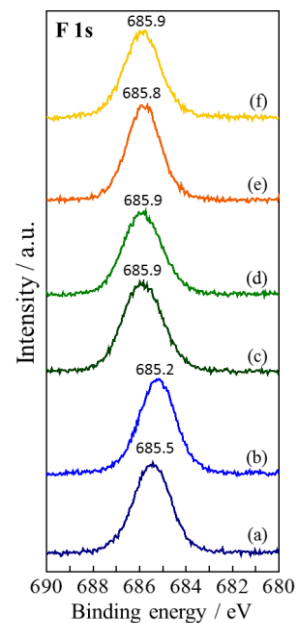


Fig. 2-8. XPS spectra for F 1s of (a) TA, (b) h-TA, (c) TSM, (d) h-TSM, (e) FP and (f) h-FP.

2.3.3 Na マイカのイオン伝導

h-TA, h-TSM, h-FP および h-BTA の $1/T$ に対する $\ln(\sigma T)$ のアレニウスプロット (σ : イオン伝導度, T : 温度) を Fig. 2-9 に、およびそれら試料の 400, 500 および 600°C でのイオン伝導度, 活性化エネルギーおよび相対密度を Table 2-1 に示す。h-TA, h-TSM および h-FP の 600°C でのイオン伝導度は、それぞれ 6.61×10^{-4} S/cm, 2.26×10^{-7} S/cm および 1.08×10^{-7} S/m を示した。八面体位置の Na^+ イオン (Fig. 2-6 (a)) は、非交換

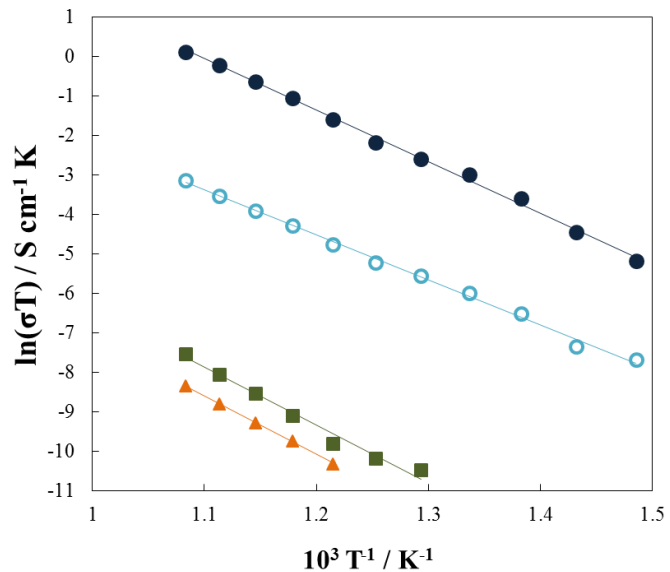


Fig. 2-9 Arrhenius plots of h-TA (\bullet), h-BTA (\circ), h-TSM (\blacksquare) and h-FP (\blacktriangle).

性 Na^+ イオンである¹⁷⁾ことからマイカ構造中を移動することが困難であり、層間で水和した Na^+ イオン (Fig. 2-6 (b)) は伝導度測定温度域 (400~600°C) では水分子が取り除かれて、イオン伝導に寄与すると考えられる。 O_b に取り囲まれた Na^+ イオン (Fig. 2-6 (c)) も高温で伝導種となると考えられるが、そのためには Na-O_b 結合を切断する必要がある。*ditrigona hole* の奥に入り込んだ Na^+ イオン (Fig. 2-6 (d)) は有効負電荷の大きい F⁻ イオンに引き付けられているため、それが伝導種となるためには、 Na-F 結合および Na-O_b 結合両方の切断が必要であり、大きなエネルギーが必要となる。そのため、Fig. 2-6 (d) に示す Na^+ イオンはイオン伝導にほとんど寄与しないと考えられる。h-TA および h-FP のイオン伝導度の差はマイカ構造中の負電荷分布の違いによって生じたと考えられる。h-TA および h-FP の活性化エネルギーはそれぞれ 1.1 および 1.3 eV であり、それぞれ層間イオンが Na^+ イオンであるモンモリロナイトおよびバイデライトの活性化エネルギー (1.02 および 1.18 eV)¹⁸⁾に近い値を示した。八面体シートで負電荷を発生する h-TA およびモンモリロナイトは O_a および F⁻ イオンの有効負電荷が増大するが、四面体シートで負電荷を発生する h-FP およびバイデライトは O_a および O_b の有効負電荷が増大する。すなわち、発生する負電荷の分布によって有効負電荷が増大する陰イオンが異なる。したがって、h-TA の層間イオンと有効負電荷の大きい陰イオンまでの距離が h-FP のそれよりも長いため、h-TA の層と層間イオンの結合は h-FP のそれよりも弱い。そのため、h-TA の Fig. 2-6 (b) および (c) にある Na^+ イオンは h-FP のそれらよりも層間域での可動性が高く、その結果、h-TA は h-FP よりも低い活性化エネルギーとはるかに高いイオン伝導度を示した。h-TSM も h-TA と同様に八面体シートで負電荷を生じるが、h-TSM は八面体位置にある非伝導性 Na^+ イオンを保有しており、その結果、伝導種である層間

域にある Na⁺イオンが h-TA のそれよりも少ない。それゆえ、h-TSM は h-TA よりも非常に低いイオン伝導度を示したと考えられる。h-BTA のイオン伝導度は 600°C で 2.02×10^{-5} S/cm を示し、NTA の 10 分の 1 以下に低下した。この要因として h-TA および h-BTA の ditrigonal hole の大きさの違いが挙げられる。ditrigonal hole は Fig. 2-3 (b) に示すように格子定数 b と関連性があり、 b が小さい程 ditrigonal hole も小さくなると考えられる。h-BTA の b が h-TA より小さいことから、h-BTA の ditrigonal hole は h-TA より小さく、Na⁺イオンと O_b の結合距離が短くなるため、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンがより安定となる。そのため、NMR 測定において h-BTA の ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンが h-TA のそれよりも多くなる。さらに、h-BTA の O_b に取り囲まれた Na⁺イオンも同様な理由で h-TA よりも安定となり、この Na⁺イオンの可動性が低下すると考えられる。その結果、h-BTA では可動性の高い Na⁺イオンの量が減少し、h-BTA のイオン伝導度は h-TA よりも低くなった。

以上のことから、Na マイカのイオン伝導性は、負電荷の分布および Na⁺イオンの位置の影響を大きく受けることが明らかとなった。八面体シートで負電荷が発生し、八面体 Na⁺イオンのような非可動性 Na⁺イオンを保有しない h-TA は最も高いイオン伝導度を示したが、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンのような可動性の低い Na⁺イオンも保有していた。h-TA と同様に八面体シートで負電荷が発生する h-TSM では、その b が h-TA のそれよりも大きい、すなわち、h-TSM の ditrigonal hole が h-TA のそれよりも大きく、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンがほとんどみられなかった。これは大きな ditrigonal hole であるために Na⁺イオンと O_b の結合距離が長くなったことが要因と考えられる。これより、NTA の ditrigonal hole を拡大させることによって、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンが減少し、イオン伝導性を向上させることができると考えられる。

Table 2-1 Ionic conductivities (S/cm), which were measured at 400°C, 500°C and 600°C, activation energies (eV) and relative densities (%) of h-TA, h-BTA, h-TSM and h-FP.

sample	Ionic conductivity / S/cm			Activation energy / eV	Relative density / %
	400°C	500°C	600°C		
h-TA	9.79×10^{-6}	1.07×10^{-4}	6.61×10^{-4}	1.1	63.3
h-BTA	6.41×10^{-7}	4.17×10^{-6}	2.02×10^{-5}	1.0	64.9
h-TSM		3.66×10^{-8}	2.26×10^{-7}	1.3	73.5
h-FP		2.90×10^{-8}	1.08×10^{-7}	1.3	74.7

2.4 まとめ

本章では、Na テニオライト (TA), Na 四ケイ素マイカ (TSM) および Na フッ素金雲母 (FP) を溶融法により合成し、TA についてはボールミルでさらに粉砕した Na テニオライト (BTA) も作製した。得られた Na マイカの結晶相, 格子定数, Na⁺イオンの位置およびイオン伝導について検討し、以下のことが明らかとなった。

- 1) 作製した TA および FP の格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ はそれぞれ報告された Na テニオライトおよび Na フッ素金雲母のそれらとほぼ同等であった。一方、作製した TSM の格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ は報告された Na 四ケイ素マイカのそれらと比べ、それぞれ大きくおよび小さくなった。BTA は TA よりも結晶性が低くなった。また、TA および BTA の b および $c \cdot \sin\beta$ は加熱によってそれぞれ収縮および伸長した。TSM は加熱によって $c \cdot \sin\beta$ が伸長したが、 b はほとんど変化せず、FP は加熱によって b および $c \cdot \sin\beta$ いずれも変化しなかった。
- 2) Na マイカ中の Na⁺イオンの位置が ²³Na MAS NMR および XPS 分析によって特定された。すべての Na マイカで、層間で水和した Na⁺イオンおよび O_b に取り囲まれた Na⁺イオンが観測された。TSM では層間の Na⁺イオンだけでなく八面体シート中の空隙サイトに配置した Na⁺イオンも存在していた。TA および BTA は ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na⁺イオンを保有しており、加熱によって増加した。また、このような Na⁺イオンは TSM および FP ではほとんどみられなかった。
- 3) h-TA, h-TSM および h-FP のイオン伝導度はそれぞれ 600°C で 6.61×10^{-4} S/cm, 2.26×10^{-7} S/cm および 1.08×10^{-7} S/cm であった。TA は四ケイ素型マイカであり、FP は三ケイ素型マイカであるため、TA の層と層間イオンの間の結合は FP のそれよりも弱い。その結果、h-TA のイオン伝導度は h-FP のそれよりもはるかに高くなったと考えられた。一方、TSM は四ケイ素型マイカであるが、八面体中に位置する非伝導性の Na⁺イオンを保有するため、結果として h-TSM は伝導種である層間の Na⁺イオンが TA よりも少なくなり、そのイオン伝導度は TA よりも低くなった。h-BTA は ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na⁺イオンを TA よりも多く有するため、h-BTA のイオン伝導度は TA よりも低くなった。
- 4) 本章では Na マイカのイオン伝導性に影響を及ぼす因子を検討した。考察の結果、負電荷の分布および Na⁺イオンの位置が Na マイカのイオン伝導に大きな影響を及ぼすことが明らかとなった。負電荷の分布については、四面体シートよりも八面体シートで負電荷を発生させる方が、Na⁺イオンの位置としては八面体 Na⁺イオンおよび ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na⁺イオンが少ない方が、Na マイカのイオン伝導に有効であった。最も高いイオン伝導度を示した h-TA では、可動性の Na⁺イオンを多く保有する一方で、可動性の低い ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na⁺イオンも保有していた。サイズがより大きな ditrigonal hole を有する h-TSM では、その Na⁺イオンがほとんどなかったことから、h-TA の ditrigonal hole を拡大することにより、h-TA の

イオン伝導の向上が期待される。

参考文献

- 1) Donnay, G., Donnay, J. D. H., and Takeda, H., Trioctahedral one-layer micas. II. Prediction of the structure from composition and cell dimensions, *Acta Cryst.*, **17**, 1374-1381 (1964).
- 2) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structure of tetrasilicic potassium fluor mica, $\text{KMg}_{2.5}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, *Z. Kristallogr.*, **144**, 42-52 (1976).
- 3) 北島 圀夫, 三宅和幸, 田草川信雄, Ga 及び Al 置換による Na 型フッ素雲母の構造と膨潤性の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1212-1218 (1991).
- 4) 北島 圀夫, 大門信利, ナトリウム型フッ素四ケイ素雲母 $[\text{NaMg}_{2.5}(\text{Si}_4\text{O}_{10})\text{F}_2]$ の合成とその膨潤特性, 日本化学会誌, **6**, 991-995 (1975).
- 5) Kitajima, K., Taruta, S., and Takusagawa, N., Effects of layer charge on the IR spectra of synthetic fluorine micas, *Clay Minerals*, **25**, 435-440 (1991).
- 6) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structure of taeniolite, $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, *Z. Kristallogr.*, **146**, 73-83 (1977).
- 7) Lyng, K., Markali, J., Krogh-Moe, and J., Lundberg, N.H., On the crystallization in aluminosilicate glasses containing fluoride and magnesia, *Phys. Chem. Glasses*, **11**, 6-10 (1970).
- 8) Ishii, M., Shimanouchi, T., Comotti, and Nakahira, M., Far Infra-red absorption spectra of layer silicates, *J. Chem. Phys.*, **46**, 387-392 (1967).
- 9) Velde, B., Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite. *Am. Miner.*, **63**, 343-349 (1978).
- 10) Kitajima, K., and Takusagawa, N., Effects of tetrahedral isomorphic substitution on the IR spectra of synthetic fluorine micas. *Clay Minerals*, **25**, 235-241 (1990).
- 11) Cattaneo, A. S., Bracco, S., Comotti, A., Galimberti, M., Sozzani, P., and Eckert, H., Structural characterization of pristine and modified fluoromica using multinuclear Solid-State NMR, *J. Phys. Chem. C.*, **115**, 12517-12529 (2011).
- 12) Laperche, V., Lambert, J.F., Prost, R., and Fripiat, J.J., High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica: ^{23}Na , ^{111}Cd , and ^{133}Cs vermiculities, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8821-8831 (1990).
- 13) Liang, J.J., and Sherriff, B.L., Lead exchange into zeolite and clay minerals: A ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na solid-state NMR study. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, **57**, 3885-3894 (1993).
- 14) Casal, B., Aranda, P., Sanz, J., and Ruiz-Hitzky, E., Interlayer adsorption of macrocyclic compounds (crown-ethers and cryptands) in 2:1 phyllosilicates: II. structural features, *Clay Minerals*, **29**, 191-203 (1994).
- 15) Perdigón, A.C., Pesquera, C., Cota, A., Osuna, F.J., Pavón, E., and Alba, M.D., Heteroatom

- framework distribution and layer charge of sodium Taeniolite, *Applied Clay Science*, **158**, 246-251 (2018).
- 16) Sherriff, B.L., Jenkins, D.M., Kunath-Fandrei, G., Goetz, S., and Jager, Ch., ^{23}Na , ^{29}Si , and ^{71}Ga MAS-NMR spectroscopy of synthetic gallian-fluor-amphiboles, *Am. Mineral.*, **84**, 1033-1040 (1999).
- 17) Soma, M., Tanaka, A., Seyama, H., Hayashi, S., and Hayamizu, K., Bonding states of sodium in tetrasilicic sodium fluor mica. *Clay Science*, **8**, 1-8 (1990).
- 18) Salles, F., Vinot, S. D., Bildstein, O., Jullien, M., Maurin, G., Giuntini, J. C., Douillard, J. M., and Damme, H. V., Ionic Mobility and Hydration Energies in Montmorillonite Clay, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 14001–14009 (2008).

第 3 章

Ge 置換 Na-テニオライトのイオン伝導
に与える ditrigonal hole の大きさと
Na⁺イオンの位置の影響

第3章 Ge置換Na-テニオライトのイオン伝導に与える

ditrigoal hole の大きさと Na⁺イオンの位置の影響

3.1 はじめに

第2章では、3種類のNaマイカ(Naテニオライト(NTA), Na四ケイ素マイカ(NTSM)およびNaフッ素金雲母(NFP))のうち、NTAが最も高いイオン伝導度を示すことが明らかとなったが、NTAには ditrigoal hole の奥に位置する可動性の低いNa⁺イオンの存在も見出された⁹⁾。そのため、NTAの伝導度を向上させるには、そのようなNa⁺イオンを少なくする必要がある。そこで、NTAの ditrigoal hole を大きくすることができれば、加熱によって一端 ditrigoal hole の奥へ移動したNa⁺イオンでも、再び層間に戻るNa⁺イオンが増加し、NTAのイオン伝導度の向上に寄与すると推測した。

マイカ四面体中の陽イオンをよりイオン半径の大きい陽イオンで置換することは、マイカの格子定数を大きくして、ditrigoal hole を拡大させるための方法の1つと考えられる。このような同形置換、例えば、マイカ四面体中のSi⁴⁺イオンに対するAl³⁺イオン、Ga³⁺イオンおよびGe⁴⁺イオンの同形置換が行われている²⁾⁻¹¹⁾。特に、NTAのSi⁴⁺イオンを全てGe⁴⁺イオンへ置換すると、格子定数aおよびbはより大きくなったことが報告されている¹¹⁾。この変化は、ditrigoal hole の大きさに影響を及ぼすと推察される。しかし、Geを置換したNTAの ditrigoal hole の大きさおよびNa⁺イオンの詳細な位置については報告されておらず、イオン伝導の報告例もない。

そこで、本章では、NTAのSi⁴⁺イオンをGe⁴⁺イオンへ同形置換したGe置換NTA(NaMg₂LiSi_{4-x}Ge_xO₁₀F, x=0-4)を溶融法により合成し、得られたマイカの ditrigoal hole の大きさおよびNa⁺イオンの位置がそのイオン伝導度へ与える影響を検討した。研究の目的は以下の2項目とした。

- ① 調製したGe置換NTAの構造およびNa⁺イオンの位置を詳細に決定し、それらGe置換NTAのイオン伝導度を測定する。
- ② Ge置換NTAの ditrigoal hole の大きさおよびNa⁺イオンの位置がそのイオン伝導度へ与える影響を検討する。

3.2 実験方法

3.2.1 Ge置換Naテニオライトの合成

Ge置換NTAの合成はKitajimaらの報告¹¹⁾を参考に行った。原料として試薬特級のNaF(純度99.0%, 和光純薬), LiF(純度98.0%, 和光純薬), MgO(純度98.0%, 関東化学), SiO₂(和光純薬)およびGeO₂(純度99.99%, 関東化学)を用いた。これらの試薬をGe置換NTAの組成(NaMg₂LiSi_{4-x}Ge_xO₁₀F₂(x=0-4))となるように秤量し、乳鉢にて

乾式および湿式（溶媒；2-プロパノール）でそれぞれ10分間混合した。その混合物を白金容器に充填し、封をせずに60°Cで24h乾燥させ、乾燥後直ちに白金容器を密封して溶融した。Kitajimaら¹¹⁾は、SiO₂含有量が多い混合物は1400°Cで、GeO₂含有量が多い混合物は1300°Cで溶融したが、本研究では、x = 0, 1, 2, 3 および 4 の組成の混合物の溶融温度を、それぞれ1450, 1400, 1350, 1350 および 1250°Cとした。溶融時間は2hとし、その後、5°C/minで室温まで降温させてマイカ結晶塊とした。得られた結晶塊を乳鉢で粉砕し、100meshのふるいを通してマイカ粉末とした。それらx = 0, 1, 2, 3 および 4 のGe置換NTA粉末を、それぞれG0, G1, G2, G3 および G4 と示す。

3.2.2 Ge置換Naテニオライト粉末の成形および焼成

イオン伝導度測定のために、得られたG0, G1, G2, G3 および G4 粉末を第2章2.2.3節と同様に成形および焼成し、棒状試料を調製した。焼成したG0, G1, G2, G3 および G4 をそれぞれh-G0, h-G1, h-G2, h-G3 および h-G4 と表し、次の評価についてはイオン伝導度測定を除いて、粉砕した粉末を使用した。

3.2.3 Ge置換Naテニオライトの評価

G0, G1, G2, G3, G4, h-G0, h-G1, h-G2, h-G3 および h-G4 の結晶相、元素の結合状態、Na⁺イオンの位置およびイオン伝導度について、第2章2.2.4節で述べた方法と同様に評価した。

3.3 結果および考察

3.3.1 生成物の結晶相および構造

700°Cで1h焼成したh-G0~h-G4のXRDパターンをFig. 3-1に示す。これらについては、試料を分析用ホルダーに詰めそのまま90°Cで24h乾燥した後、直ちに分析した。いずれもマイカの回折ピークのみ観測され、特に(001)面からの回折ピークが強く現れた。また、図示していないが、焼成前のG0~G4のXRDパターンもh-G0~h-G4と同様にいずれもマイカの回折ピークのみ観測され、特に(001)面からの回折ピークが強く現れた。一方、60°付近に現れるマイカの(060)面からの回折ピークは回折強度を拡大す

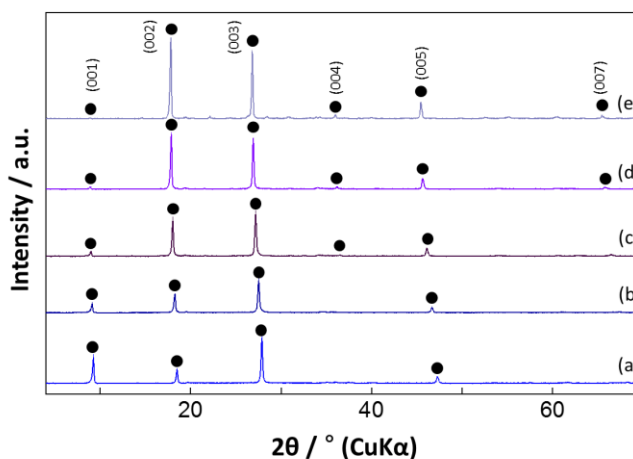


Fig. 3-1 XRD patterns of (a) h-G0, (b) h-G1, (c) h-G2, (d) h-G3 and (e) h-G4. ●: diffraction peaks from (00*l*) planes of mica.

ると明瞭に現れるが、h-G3 の(060)面からの回折ピークは G3 のそれと比較して高角度側へ大きくシフトしていた。すなわち、G3 は加熱によって格子定数 b が小さくなることが示された。

次に、G0~G4 の FT-IR スペクトルを Fig. 3-2 に示す。G0 は第 2 章で調製した TA と同じ試料であるため、G0 における 1112 cm^{-1} および 975 cm^{-1} のバンドはマイカ中の $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ の a_1^1 および e_1^1 振動モードに割り当てられる。この $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ の a_1^1 および e_1^1 によるバンドは、いずれも Ge 置換量の増加に伴って低波数側へシフトした。これは、 Si^{4+} イオンよりイオン半径の大きい Ge^{4+} イオンの置換によって四面体が膨張し、それに伴って Si-O_a および Si-O_b 結合が伸長するためである。また、G4 では Si^{4+} イオンを含まないため、これらのバンドは観測されなかった。他方、Kitajima ら¹¹⁾によると、G4 と同組成の Ge 置換 Na テニオライト ($\text{NaMg}_2\text{LiGe}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$) の 880 cm^{-1} および 780 cm^{-1} 付近のバンドはそれぞれ $(\text{Ge}_2\text{O}_5)_n$ の Ge-O_a (頂点酸素) 伸縮振動モード (a_1^1) および Ge-O_b (底面酸素) 伸縮振動モード (e_1^1) に帰属される。そのため、G4 における 896 cm^{-1} および 787 cm^{-1} のバンドはマイカ中の $(\text{Ge}_2\text{O}_5)_n$ の a_1^1 および e_1^1 振動モードに割り当てられ、Ge 置換量の減少に伴って、前者は低波数側へ、後者は高波数側へシフトした。G1 ではそれらが重なり、約 850 cm^{-1} で一つのバンドとして観測された。これは、Ge 置換量が少ないほど、 GeO_4 四面体がより小さい SiO_4 四面体によってその形状を制限され、 Ge-O_a および Ge-O_b 結合距離に大きな差が生じないためである。また、G0 では Ge^{4+} イオンを含まないため、これらのバンドは観測されなかった。本章で調製した Ge 置換 NTA の FT-IR スペクトルは、G2 を除いて Kitajima ら¹¹⁾が報告した同組成の NTA および Ge 置換 NTA の IR スペクトルとほぼ一致した。G2 と同組成の Ge 置換 NTA の FT-IR スペクトルについて、Kitajima らは報告していない。

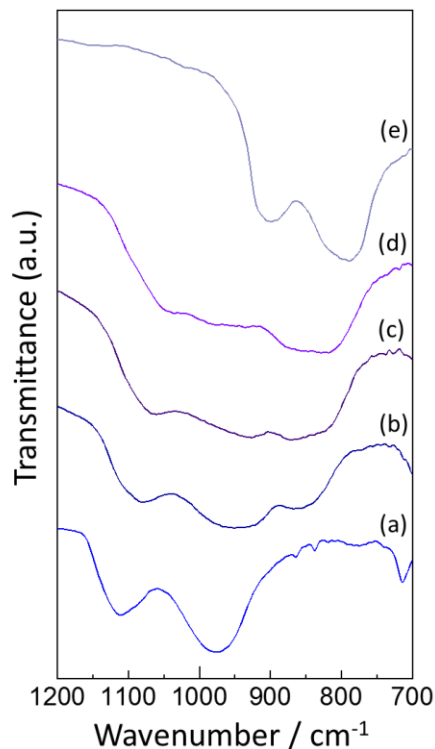


Fig. 3-2 FT-IR spectra of (a) G0, (b) G1, (c) G2, (d) G3 and (e) G4.

G0~G4 および h-G0~h-G4 の格子定数 b と底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ の関係を Fig. 3-3 に示す。G0 および G4 の格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ は、Kitajima ら¹¹⁾が報告した同組成の NTA および Ge 置換 NTA のそれらと一致した。さらに、G0~G3 の b および $c \cdot \sin\beta$ は、後述の Fig. 3-3 に示すように直線関係にあった。これは Kitajima ら^{8,9)}が報告した K-テニオライト (KTA) の Ge 置換体の b および $c \cdot \sin\beta$ と同様の变化であった。

以上より、本研究で合成した G0~G4 は、 Si^{4+} を Ge^{4+} で置換した完全固溶系をなしており、Kitajima ら¹¹⁾が合成した同組成の NTA および Ge 置換 NTA と同一のものが得ら

れたといえる。

Fig. 3-3 には Kitajima ら^{8,9)}が報告した KTA の Ge 置換体、さらに Kitajima ら¹¹⁾が合成した NTA および NTA の Si^{4+} を全て Ge^{4+} に置換した Ge 置換体 (それぞれ G0 および G4 と同組成) の b と $c \cdot \sin\beta$ の関係についても示している。Kitajima ら¹¹⁾は本研究の G1, G2 および G3 と同組成の Ge 置換 NTA を作製しているが、それらの b および $c \cdot \sin\beta$ に関する詳細は記載していないため、Fig. 3-3 には図示していない。Kitajima ら^{8,9)}が作製した KTA の Ge 置換体の b および $c \cdot \sin\beta$ は、 Si^{4+} イオンよりもイオン半径のより大きい Ge^{4+} イオンの増加により、両者ともに大きくなる直線関係を示した。一方、本研究で合成した Ge 置換 NTA の G0~G3 の b および $c \cdot \sin\beta$ も、Ge 置換量の増加に伴い、両者ともに大きくなる直線関係を示したが、G4 の b および $c \cdot \sin\beta$ はその直線関係から逸脱し、G3 と比較して $c \cdot \sin\beta$ は大きくなったが、 b は小さくなった。このように、Ge 置換 NTA の b の変化は、Kitajima ら^{8,9)}が作製した Ge 置換 KTA の変化と異なることが見出された。

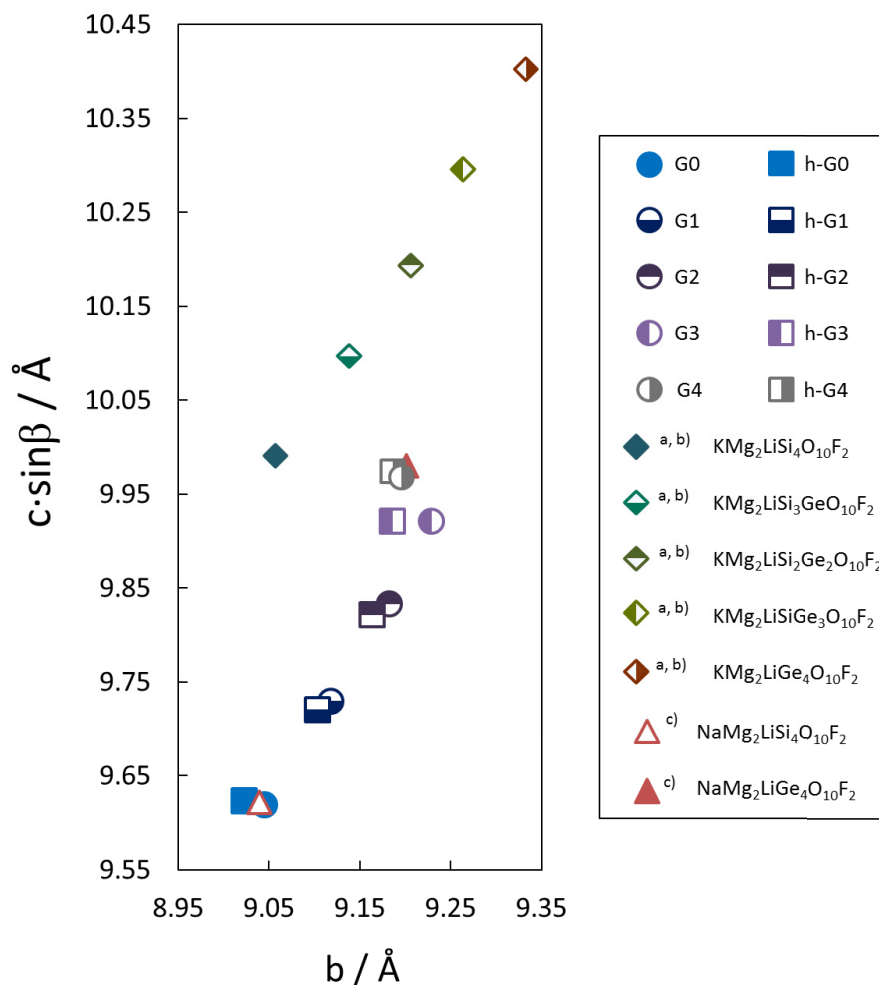


Fig. 3-3 Relationship between lattice constant b and basal spacing ($c \cdot \sin\beta$) of Na-micas prepared in this study, K-micas reported by Kitajima et al.^{a, b)} and Na-micas reported by Kitajima et al.^{c)}.

この Ge 置換 NTA の b の変化は、以下に示す(1)式から推察できる。(1)式はマイカ構造 (Fig. 3-4 (b)) の四面体回転角 α 、底面酸素間距離 e_b および b の関係を示す¹²⁾。特に、 α はマイカ構造の四面体シートと八面体シートの大きさのミスフィットによる構造的歪みの大きさの指標として用いられる。

$$\alpha = \cos^{-1}(b/2\sqrt{3} \cdot e_b) \quad (1)$$

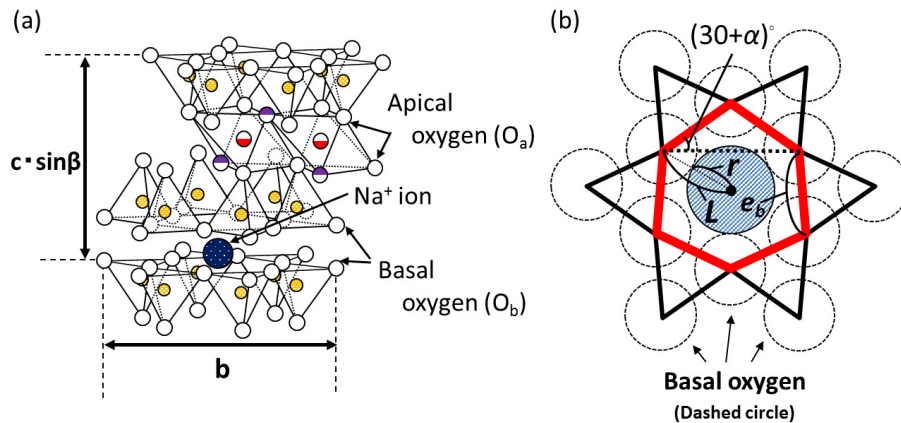


Fig. 3-4 Schematic illustrations of (a) Na-mica structure and (b) ditrigrinal hole of Na-micas. e_b : bottom oxygen distance, α : tetrahedral rotation angle, L : distance from center of ditrigrinal hole to center of basal oxygens which are regarded as circles and are the nearest ones from center of ditrigrinal hole, and r : distance from the center of ditrigrinal hole to the nearest surfaces of their basal oxygens.

Toraya ら^{3),13)}は KTA およびその Si^{4+} イオンを全て Ge^{4+} イオンに置換した KTA の e_b について求めている。また、Kitajima ら¹¹⁾は Toraya ら^{3),11)}の e_b を基に Ge 置換 NTA の e_b を算出している。この Kitajima らが求めた e_b および本研究で測定した b より、G0~G4 の α を求めた。それらを Table 3-1 に示す。(1)式を変形すると、

$$b = 2\sqrt{3} \cdot e_b \cdot \cos \alpha \quad (2)$$

と表すことができ、 b は e_b が大きいほど増大し、 α が大きいほど縮小することがわかる。ここで、(2)式より、Table 3-1 に示す G0~G4 の e_b および α の全ての組み合わせ (25 通り) に対して b を算出し、 e_b および α による b の変化を Fig. 3-5 に示す。この図より、 e_b が大きくなるほど、あるいは α が小さくなるほど、 b が大きくなることわかる (Fig. 3-5 の奥へいくほど b が大きくなる)。また、図中には、G0~G4 のそれぞれの e_b , α および b に対応する点を示した。G0~G3 では Ge 置換量の増加に伴って e_b および α のいずれも増大し、 b も増大した。これは、 e_b の増大による b を増大させる効果が、 α の増大による b を縮小させる効果よりも大きかったためといえる。一方、G4 は G3 よりも b が小さくなった。これは、Fig. 3-5 をみると、 α の増大による b を縮小させる効果が、 e_b の増大による b を増大させる効果がより大きいためであることわかる。すなわち、G3 か

ら G4 へ Ge の増加によって、マイカにはさらに大きな構造的歪みが生じ、結果として G4 の b および $c \cdot \sin\beta$ は Fig. 3-3 の直線的関係から逸脱したといえる。Ge 置換 K-テニオライトでは、Ge 置換 NTA よりも α が小さい^{8,9)} ために、 e_b の増大の効果が格子定数 b へより大きく影響を与えるため、Ge 置換 K-テニオライトの b および $c \cdot \sin\beta$ の関係は Fig. 3-3 のように G4 まで直線性が保たれたと考えられる。h-G3 の b と $c \cdot \sin\beta$ の関係も直線から逸脱しているが、これは加熱により構造的歪が生じ、 α が大きくなることで格子定数 b が小さくなったためと考えられる。

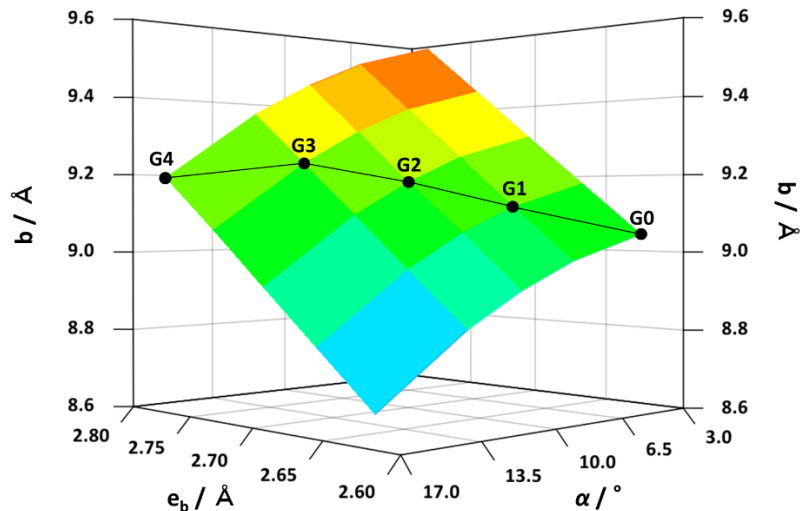


Fig. 3-5 Influence of bottom oxygen distance (e_b) and tetrahedral rotation angle (α) on lattice constant b of Ge-substituted Na-taeniolites.

次に、得られた α および e_b を用いて、ditrignonal hole の大きさについて、底面酸素の体積を考慮して評価した。Fig. 3-4 (b)に示すように ditrignonal hole にある間隙の大きさは2次元的には半径 r の円として評価できる。底面酸素も2次元的に円として表すと、この半径 r の円は、最近接の3つの底面酸素と接する円になる。そこで、半径 r の円の中心から最近接の底面酸素の中心までの距離を L とすると、 L は(3)式で表される。

$$L = r + 2.617\text{\AA}/2 = e_b \cos(30^\circ + \alpha) / \cos 30^\circ \quad (3)$$

ここで、 $2.617\text{\AA}/2$ は G0 の e_b の半値であり、これを本研究で得られた Ge 置換 NTA の底面酸素のイオン半径と仮定する。これより、 r は(4)式で表される。

$$r = 2e_b \cos(30^\circ + \alpha) / \sqrt{3} - 2.617\text{\AA}/2 \quad (4)$$

これらの式より、各試料について算出した L および r を Table 3-1 に示す。G0~G4 の r は Ge 置換量の増加に伴って縮小し、特に G3 から G4 へは著しく小さくなった。このように、イオン半径が大きい Ge を置換して b が大きくなっても、マイカの大きな構造的歪みのために ditrignonal hole の間隙は小さくなることが示された。また、全ての試料でこの間隙は加熱により小さくなった。

Table 3-1 Bottom oxygen distance (e_b)¹¹⁾, tetrahedral rotation angle (α), distance (L) from center of ditrigonal hole to center of basal oxygens which are regarded as circles and are the nearest ones from center of ditrigonal hole, and distance (r) from the center of ditrigonal hole to the nearest surfaces of their basal oxygens.

Sample	$e_b / \text{Å}$	$\alpha / ^\circ$	$L / \text{Å}$	$r / \text{Å}$
G0	2.617 ¹¹⁾	3.86	2.51	1.20
G1	2.656 ¹¹⁾	7.69	2.43	1.12
G2	2.694 ¹¹⁾	10.3	2.37	1.06
G3	2.733 ¹¹⁾	12.9	2.31	1.00
G4	2.773 ¹¹⁾	16.9	2.19	0.88
h-G0	2.617 ¹¹⁾	5.55	2.46	1.15
h-G1	2.656 ¹¹⁾	8.31	2.41	1.10
h-G2	2.694 ¹¹⁾	10.9	2.35	1.04
h-G3	2.733 ¹¹⁾	14.0	2.27	0.96
h-G4	2.773 ¹¹⁾	17.0	2.18	0.87

3.3.2 Ge 置換 Na テニオライト構造中の Na⁺イオンの位置

G0~G3 および h-G0~h-G3 の ²³Na MAS NMR スペクトルを Fig. 3-6 に示す。これらのスペクトルには (i) -5 ~ -10 ppm, (ii) 約-20 ppm および(iii) 約-27 ppm に 3 種類のピークが現れた。第 2 章 2.3.2 節より、Fig. 3-6 (i), (ii) および(iii)のピークに対応する Na⁺イオンは、それぞれ層間で水和した Na⁺イオン (Fig. 3-7 (a))¹⁴⁾, 底面酸素に取り囲まれた Na⁺イオン (Fig. 3-7 (b))^{14), 15)} および ditrigonal hole の奥に入り込んだ Na⁺イオン (Fig. 3-7 (c))¹⁾ といえる。また、Fig. 3-6 では、全ての試料で約-27 ppm のピークのより負側に矢印で示すショルダーピークがみられた。このショルダーピークも、第 2 章 2.3.2 節より ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンに起因していると考えられ、その Na⁺イオンと結合している F⁻イオンに隣接する 3 つの八面体陽イオンである Mg²⁺イオンおよび Li⁺イオンの比の違いによって生じたピークであるといえる。G0~G3 では、Ge 置換量の増加に伴って、(i) および(iii)のピークが弱くなり、(ii)のピークが強くなった。すなわち、Fig. 3-7 (a) および Fig. 3-7 (c) に示す Na⁺イオンが減少し、Fig. 3-7 (b) に示す Na⁺イオンが増加した。Fig. 3-7 (b) の Na⁺イオンは 6 つの底面酸素に取り囲まれているが、ditrigonal hole の構造的歪みのために 6 つの内 3 つの底面酸素が Na⁺イオンに近づくため、Fig. 3-7 (b) の Na⁺イオンの配位数は 6 配位よりも 3 配位に近いと推察される。ここで Table 3-1 に示した r に注目すると、G0~G3 の r は、それぞれ 1.20 Å, 1.12 Å, 1.06 Å および 1.00

Å と Ge 置換量の増加に伴って小さくなった。これらは Shannon¹⁶⁾が求めた 4 配位の Na⁺ イオンの有効イオン半径 (0.99 Å) よりも大きく、G3 の r は置換 Na⁺ イオンの有効イオン半径にほぼ等しくなった (なお、Shannon は 3 配位の Na⁺ イオンの有効イオン半径は求めていないため、4 配位の有効イオン半径を代用した。)。 r が小さいほど、Fig. 3-7 (b)の Na⁺ イオンは底面酸素までの距離が近くなるため、底面酸素とより強く結合して安定になったと考えられる。結果として、G0~G3 では、Ge 置換量の増加に伴って Fig. 3-7 (b)の Na⁺ イオンが増加したといえる。他方、それらを加熱した h-G0~h-G3 では、加熱前の試料と比べて(i)のピークは弱くなり、(ii)および(iii)のピークは強くなった。これより、Fig. 3-7 (a)にある Na⁺ イオンは加熱により脱水したことで減少し、Fig. 3-7 (b)および(c)の位置へ移動したといえる。その中でも、加熱した h-G0 および h-G1 では、加熱前よりも(iii)のピークが(ii)のピークよりも強くなり、Fig. 3-7 (b)よりも Fig. 3-7 (c)にある Na⁺ イオンが多くなった。これは、G0 および G1 では、ditrigoal hole の隙間が大きいいため、Na⁺ イオンは加熱により ditrigoal hole の奥へ移動することが容易であったためと考えられる。他方、加熱した h-G2 および h-G3 では、加熱前と同様に(ii)のピークが(iii)のピークよりも強かった。これは、G2 および G3 では、上述のように Fig. 3-7 (b)の底面酸素に取り囲まれた Na⁺ イオンがより安定であるために、Fig. 3-7 (a)にある Na⁺ イオンが加熱によって脱水しても、Fig. 3-7 (b)の位置にまでしか移動せず、ditrigoal hole のさらに奥へ移動した Na⁺ イオンが少なかったためと考えられる。

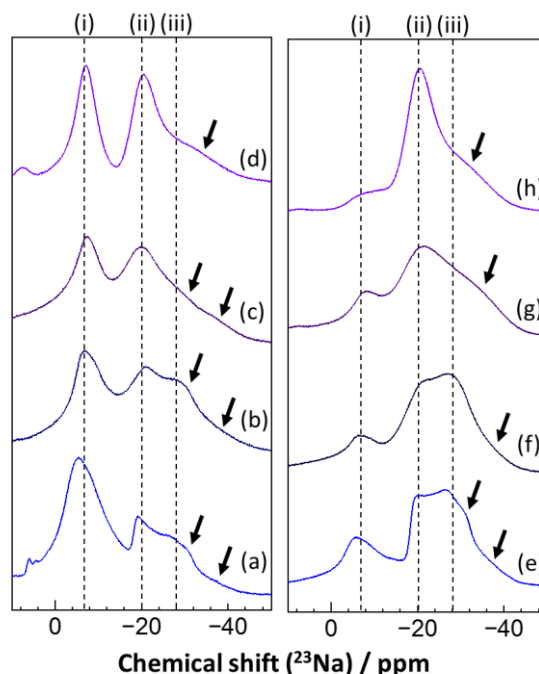


Fig. 3-6 ²³Na MAS NMR spectra of (a) G0, (b) G1, (c) G2, (d) G3, (e) h-G0, (f) h-G1, (g) h-G2 and (h) h-G3. Dotted lines of (i), (ii) and (iii) show detected peaks at -5 ~ -10 ppm, approximately -20 ppm and approximately -27 ppm, respectively. The arrows indicate shoulder peaks related with peak at approximately -27 ppm.

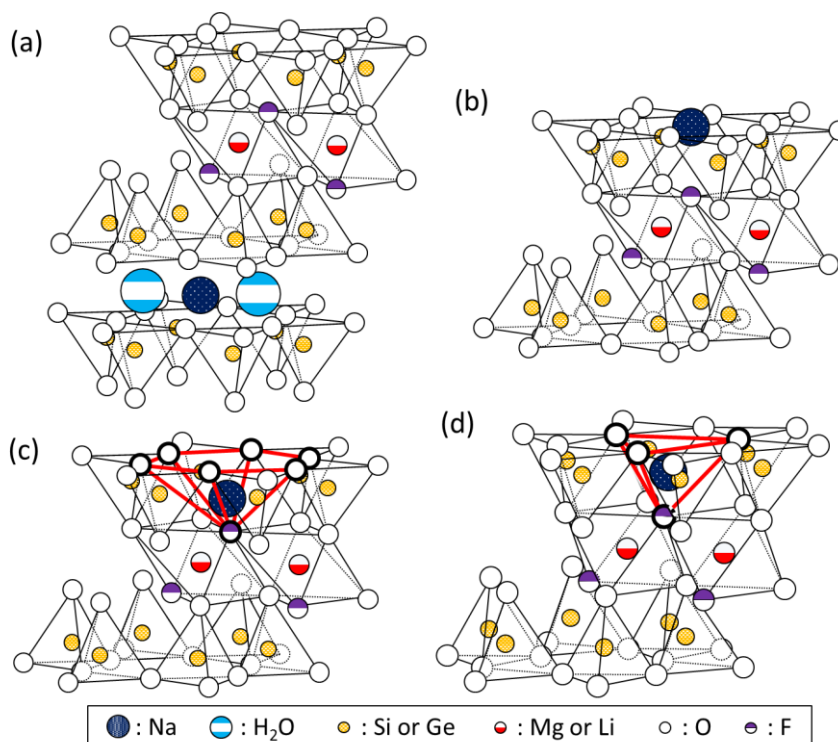


Fig. 3-7 Schematic illustrations of mica with Na^+ ions corresponded to the peaks of (a) $-5 \sim -10$ ppm, (b) approximately -20 ppm and (c) approximately -27 ppm, and (d) approximately -15 ppm in ^{23}Na MAS NMR spectra of micas.

次に、G4 および h-G4 の ^{23}Na MAS NMR スペクトルを Fig. 3-8 に示す。それらのスペクトルは、(i) $-5 \sim -10$ ppm の小さなピーク、新たに(iv) 約 -15 ppm に非常に大きなピークおよび Fig. 3-8 中に黒丸で示す小さなピークが現れた。特に、約 -15 ppm のピークは、これまでに報告されているマイカの ^{23}Na MAS NMR スペクトルには現れていない。そのピーク幅が非常に狭いことから、これに関連する Na^+ イオンは対称性の高い配位を取っていることが推測される。また、G4 の r は Table 3-1 に示すように 0.88\AA と、4 配位の Na^+ イオン半径 (0.99\AA)¹⁶⁾ よりも明らかに小さい。これより、G4 の Na^+ イオンは Fig. 3-7 (b) のように底面酸素に取り囲まれた位置に配置することは困難である。また、 r が小さい場合、Fig. 3-7 (a) のように層間域に Na^+ イオンが存在するならば、 Na^+ イオンのわずかな部分しか ditrigonal hole の間隙に入ることができないため、 Na^+ イオンは層間を押し広げる。これにより、 $c \cdot \sin\beta$ は Ge 置換による増加分だけでなく、さらに大きく増大するはずである。しかし、Fig. 3-3 でみられるように、G3 から G4 へ Ge 置換量が増加しても、 $c \cdot \sin\beta$ の増加分は小さい。したがって、G4 および h-G4 には、Fig. 3-7 (a) のような層間域にある Na^+ イオンがほとんど存在していないといえる。これは、Ge 置換 Na 型テニオライトの膨潤相が不安定であり、室内環境の温度および湿度で容易に脱水すること⁹⁾からも裏付けられる。以上のことから、G4 および h-G4 の ^{23}Na MAS NMR スペクトルにみられる約 -15 ppm のピークは、ditrigonal hole の奥に入り込み、3 つの底面酸素

および F⁻イオンを頂点とした四面体の中心に存在する Na⁺イオン (Fig. 3-7 (d)) によるものと推測される。この Fig. 3-7 (d)の Na⁺イオンと Fig. 3-7 (c)の Na⁺イオンの違いは、次のように考えられる。G0~G3 は G4 と比べて α が小さいため、それらの ditrigonal hole の構造的歪みは G4 ほど大きくない。そのため、Na⁺イオンは Fig. 3-7 (c)の太線で示すように六角錐型の配位をとると考えられ、Na⁺イオンは六角錐の頂点に存在する 6 つの底面酸素および F⁻イオンの遮蔽の影響を受ける。一方、G4 の ditrigonal hole は構造的歪みが大きいため、Na⁺イオンは Fig. 3-7 (d)の太線で示すように四面体型の配位をとると考えられ、Na⁺イオンは 3 つの底面酸素と F⁻イオンの遮蔽の影響を受ける。このように、Fig. 3-7 (d)にあ

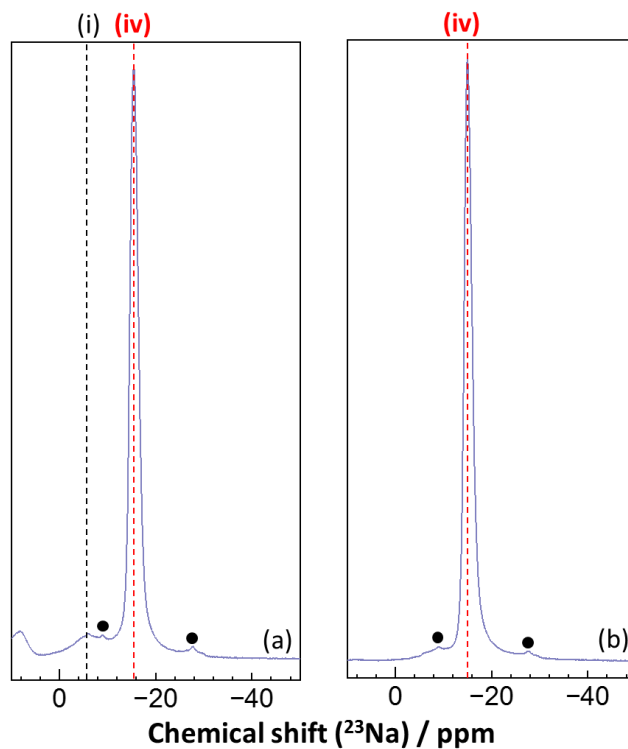


Fig. 3-8 ²³Na MAS NMR spectra of (a) G4 and (b) h-G4. Dotted lines of (i) and (iv) show detected peaks at -5 ~ -10 ppm and approximately -15 ppm, and closed circles show peaks originated from Na⁺ ions surrounded tetrahedrally by three basal oxygens and a fluoride ion.

る Na⁺イオンは Fig. 3-7 (c)にある Na⁺イオンよりも配位数が小さいため、その Na⁺イオンによるピーク (Fig. 3-8 (iv)) は、Fig. 3-7 (c)にある Na⁺イオンによるピーク (Fig. 3-6 (iii)) よりも正側に位置したと考えられる。また、(iv)のピークは負側にわずかに裾野が広がっている。この裾野は、約 -21 ppm に小さなピークが存在したために現れたと推察され、この約 -21 ppm のピーク、約 -15 ppm のピークおよび Fig. 3-8 中に黒丸で示すピーク (約 -9 ppm および約 -27 ppm で観測) は等間隔に現れている。したがって、これらのピーク (約 -9, -15, -21 および -27 ppm) は、前述した Fig. 3-6 (iii)のピークおよびそのショルダーピークと同様に、ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンに結合した F⁻イオンに隣接する Mg²⁺:Li⁺比の違いによって生じたピークであると推察される。それら約 -9, -15, -21 および -27 ppm のピークは、それぞれ Mg²⁺: Li⁺比が 3:0, 2:1, 1:2 および 0:3 であると考えられ、G4 の組成 (NaMg₂LiGe₄O₁₀F₂) の Mg²⁺:Li⁺比である 2:1 に対応する約 -15 ppm のピーク (Fig. 3-8 (iv)) が最も強く現れたといえる。また、前述のように、Fig. 3-7 (d)の Na⁺イオンは 4 配位であり、7 配位である Fig. 3-7 (c)の Na⁺イオンよりも配位数が小さいために Fig. 3-8 (iv)のピークが Fig. 3-6 (iii)のピークよりも正側に現れることか

ら、-9, -21 および-27 ppm のピークも Fig. 3-6 のショルダーピークよりも正側に現れた。G4には-5 ~ -10 ppm に小さなピークが現れており、Fig. 3-7 (a)の水和した Na⁺イオンがわずかに存在している。しかし、そのピークは加熱した h-G4 では消失し、Fig. 3-7 (a)の Na⁺イオンはほとんどなくなり、さらに Fig. 3-7 (d)の Na⁺イオンが増加したと考えられる。

3.3.3 Ge 置換 Na テニオライトのイオン伝導

h-G0~h-G4 の伝導度のアレニウスプロット (σ : イオン伝導度, T: 温度) を Fig. 3-9 に、400, 500 および 600°C でのそれら試料のイオン伝導度、活性化エネルギーおよび相対密度を Table 3-2 に示す。Table 3-2 より各温度でのイオン伝導度は、Ge 置換量の増加に伴って低下したことがわかる。緒言で述べたように、本研究では NTA の Si⁴⁺イオンをよりイオン半径の大きい Ge⁴⁺イオンで置換することにより ditrigonal hole を拡大し、イオン伝導の向上を図った。しかし、実際には ditrigonal hole の間隙 (大きさ r) は、Ge 置換量の増加に伴って小さくなった。一方、h-G0~h-G3 においては、Ge 置換量が増加すると、Fig. 3-7 (c)の Na⁺イオンは少なくなったものの、底面酸素との結合がより強い Fig. 3-7 (b)の Na⁺イオンが増加したことで、結果としてイオン伝導度が低下したと考えられる。また、h-G4 においては、多くの Na⁺イオンが Fig. 3-7 (d)に位置し、狭い ditrigonal hole の奥に閉じ込められているため、可動性が低く、結果としてイオン伝導度が最も低くなったと考えられる。

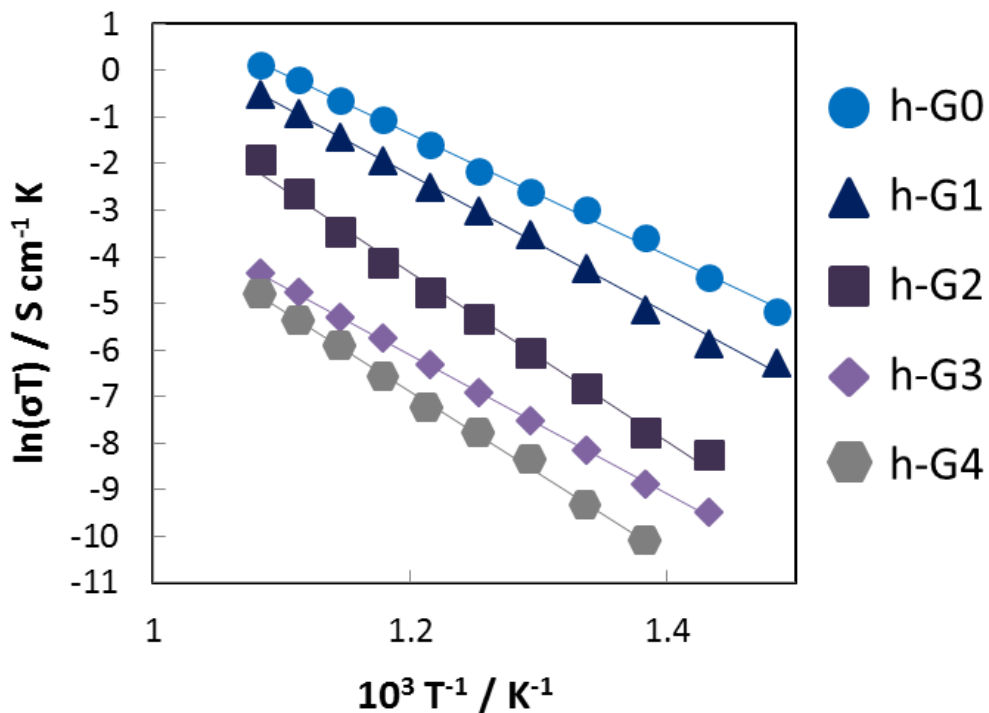


Fig. 3-9 Arrhenius plots of h-G0, h-G1, h-G2, h-G3 and h-G4.

Table 3-2 Ionic conductivities (S/cm), which were measured at 400°C, 500°C and 600°C, activation energies (eV) and relative densities (%) of h-G0, h-G1, h-G2, h-G3 and h-G4.

sample	Ionic conductivity / S/cm			Activation energy / eV	Relative density / %
	400°C	500°C	600°C		
h-G0	9.79×10^{-6}	1.07×10^{-4}	6.61×10^{-4}	1.1	63.3
h-G1	2.99×10^{-6}	3.94×10^{-5}	2.82×10^{-4}	1.3	69.1
h-G2	3.83×10^{-7}	3.11×10^{-6}	3.61×10^{-5}	1.6	71.4
h-G3	1.29×10^{-7}	7.42×10^{-7}	5.82×10^{-6}	1.3	72.2
h-G4	4.59×10^{-8}	3.52×10^{-7}	3.68×10^{-6}	1.5	69.4

以上より、Na マイカのイオン伝導は、第 2 章で示した Na マイカの負電荷の分布およびマイカ構造中の Na⁺イオンの位置だけでなく、本章で示した ditrigoal hole の間隙の大きさによっても影響を受けることがわかった。

本章のような結果となった理由としては、四面体シートと八面体シートとのミスフィットが Ge 置換量の増大に伴って増大したことが原因である。本来、四面体シートの寸法は八面体シートの寸法よりも大きいためミスフィットが生じ、それを解消するために四面体の回転が生じる¹²⁾。NTA の四面体位置の Si⁴⁺イオンをよりイオン半径の大きい Ge⁴⁺イオンで置換することにより四面体シートの寸法がより大きくなるため、四面体シートと八面体シートとのミスフィットが大きくなり、その結果、Ge 置換量に伴う四面体回転角 α の増大によって ditrigoal hole の間隙が縮小した。したがって、四面体シートの寸法の拡大だけでなく、八面体シートの寸法の拡大も考慮することで ditrigoal hole の拡大が期待される。

3.4 まとめ

本章では、Na テニオライト (NTA) のイオン伝導度の向上を目的に、NTA の Si⁴⁺イオンを Ge⁴⁺イオンへ同形置換した Ge 置換 NTA (NaMg₂LiSi_{4-x}Ge_xO₁₀F, x = 0, 1, 2, 3, 4) を合成し、得られた Ge 置換体の ditrigoal hole の大きさおよび Na⁺イオンの位置がそのイオン伝導度へ与える影響を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。(x = 0, 1, 2, 3 および 4 の Ge 置換 NTA を、それぞれ G0, G1, G2, G3 および G4 と示し、それらを成形し 700°C で 1 時間加熱した試料を、それぞれ h-G0, h-G1, h-G2, h-G3 および h-G4 と示す。)

- 1) 本章で合成した Ge 置換 NTA は、Kitajima らが合成した Ge 置換 NTA¹¹⁾とほぼ同一であった。

- 2) Ge 置換 NTA の格子定数 b および底面間隔 $c \cdot \sin\beta$ の関係は、G0~G3 までは Ge 置換量の増加に伴って b および $c \cdot \sin\beta$ の両者がともに増大する直線関係にあったが、G4 の b および $c \cdot \sin\beta$ の関係は、その直線から逸脱した。この逸脱は、G4 の大きな構造的歪みによる結果と考えられた。
- 3) Ge 置換 NTA の ditrigonal hole の間隙の大きさは Ge 置換量の増加に伴って小さくなった。これは Ge 置換量に伴う構造的歪みの増大が主な要因であった。その結果、G0~G3 および h-G0~h-G3 の ditrigonal hole の間隙は、Ge 置換量の増加に伴って Na^+ イオンよりも大きなサイズから Na^+ イオンと同程度のサイズへと変化し、G4 および h-G4 の ditrigonal hole の間隙は、 Na^+ イオンよりも小さくなった。また、G0~G3 および h-G0~h-G3 の結果より、イオン半径の大きい四面体陽イオンを同形置換することで格子定数 b が大きくなっても、ditrigonal hole の間隙は大きくなりなことがわかった。
- 4) G0~G3 および h-G0~h-G3 には、層間域にある水和した Na^+ イオン、底面酸素に取り囲まれた Na^+ イオンおよび ditrigonal hole の奥に入り 6 つの底面酸素と F-イオンを頂点とする六角錐型の配位をした Na^+ イオンが存在した。Ge 置換量の増加に伴い、底面酸素に取り囲まれた Na^+ イオンがより多くなる傾向にあった。これは、ditrigonal hole の隙間がより小さくなり、 Na^+ イオンと底面酸素の結合がより強くなることで、その位置にある Na^+ イオンがより安定になったためと考えられた。
- 5) 焼成すると、水和した Na^+ イオンは減少し、h-G0 と h-G1 では、ditrigonal hole の奥に入った Na^+ イオンがより多くなり、h-G2 と h-G3 では、焼成前と同様に底面酸素に取り囲まれた Na^+ イオンがより多くなった。
- 6) G4 および h-G4 の NMR スペクトルには、対称性の高い非常に強いピークが現れた。これは、これまでに報告例のないピークで、3 つの底面酸素と ditrigonal hole の奥にある F-イオンが配位した 4 配位の Na^+ イオンによるものと考えられた。これも、G4 および h-G4 の大きな構造的歪の結果によるものと考えられた。
- 7) 本章では NTA の Si^{4+} イオンをよりイオン半径の大きい Ge^{4+} イオンで置換することにより ditrigonal hole を拡大し、イオン伝導の向上を図った。しかし、実際には ditrigonal hole の間隙は、Ge 置換量の増加に伴って小さくなり、h-G0~h-G4 のイオン伝導度は Ge 置換量の増加に伴って低下した。これは、h-G0~h-G3 では、ditrigonal hole の間隙がより小さくなることで、底面酸素に取り囲まれた Na^+ イオンがより安定になったため、h-G4 では、ditrigonal hole の間隙が Na^+ イオンよりも小さくなることで、 Na^+ イオンが ditrigonal hole の奥に閉じ込められたため、と考えられた。これらより、Na マイカのイオン伝導は、ditrigonal hole の間隙の大きさの影響を受け、その間隙が小さいほどイオン伝導は低下することが明らかになった。イオン半径の大きな Ge^{4+} イオンを四面体位置に同形置換したにもかかわらず、ditrigonal hole の間隙が縮小したのは、Ge 置換によってマイカの四面体シートと八面体シートの寸

法の差がより大きくなり、四面体シートの歪みがより大きくなったためである。したがって、四面体シートの寸法を大きくするだけでなく、八面体シートの寸法の変化も考慮した Na マイカの合成が今後の課題である。

参考文献

- 1) Kemi, J., Yamaguchi, T., Okada, T., and Taruta, S., Influence of negative charge distribution and locations of Na⁺ ions on ionic conductivity of Na-micas, *Clay Science*, **23**, 31-39 (2019).
- 2) Kitajima, K., and Daimon, N., The swelling of Ge-taeniolite series micas with water, *Chem. Lett.*, **2**, 535-538 (1973).
- 3) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structures of germanate micas, $\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$ and $\text{KLiMg}_2\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, *Z. Kristallogr.*, **148**, 65-81 (1978).
- 4) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structures of germanate micas, $\text{KMg}_3\text{Ge}_3\text{AlO}_{10}\text{F}_2$, *Mineral. J.*, **9**, 221-230 (1978).
- 5) Kitajima, K., Daimon, N., and Kondo, R., Hydration and dehydration characteristics of synthetic water-swelling fluoromicas: comparisons between silicates and germanates, *Clay Minerals*, **13**, 167-175 (1978).
- 6) 平尾穂, 小林孝, 酒井康司, 川浦 昇, ゲルマニウムフッ素金雲母($\text{KMg}_3\text{AlGe}_3\text{O}_{10}\text{F}_2$)—フッ素四ゲルマニウム雲母($\text{KMg}_{2.5}\text{Ge}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$)系の固溶性, 日本化学会誌, **6**, 727-732 (1979).
- 7) 平尾穂, フッ素ケイ酸雲母—フッ素ゲルマニウム酸雲母系における固溶体の生成, 日本化学会誌, **9**, 1339-1344 (1980).
- 8) 北島罔夫, 稲田達也, 田草川信雄, Ga 置換によるフッ素雲母の赤外線吸収スペクトル及び格子定数の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 649-655 (1989).
- 9) 北島罔夫, 稲田達也, 田草川信雄, Al 置換によるフッ素雲母の赤外線吸収スペクトル及び格子定数の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **98**, 476-482 (1990).
- 10) Kitajima, K., and Takusagawa, N., Effects of tetrahedral isomorphous substitution on the IR spectra of synthetic fluorine micas. *Clay Minerals*, **25**, 235-241 (1990).
- 11) 北島罔夫, 三宅和幸, 田草川信雄, Ga 及び Al 置換による Na 型フッ素雲母の構造と膨潤性の変化, 日本セラミックス協会学術論文誌, **99**, 1212-1218 (1991).
- 12) Donnay, G., Donnay, J. D. H., and Takeda, H., Trioctahedral one-layer micas. II. prediction of the structure from composition and cell dimensions. *Acta Cryst.*, **17**, 1374-1381 (1964).
- 13) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structure of taeniolite, $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, *Z. Kristallogr.*, **146**, 73-83 (1977).
- 14) Laperche, V., Lambert, J.F., Prost, R., and Fripiat, J.J., High-resolution solid-state NMR of exchangeable cations in the interlayer surface of a swelling mica: ²³Na, ¹¹¹Cd, and ¹³³Cs vermiculites, *J. Phys. Chem.*, **94**, 8821-8831 (1990).

- 15) Liang, J.J., and Sherriff, B.L., Lead exchange into zeolite and clay minerals: A ^{29}Si , ^{27}Al , ^{23}Na solid-state NMR study. *Geochem. Cosmochim. Acta.*, **57**, 3885-3894 (1993).
- 16) Shannon, R. D., Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Cryst.*, **A32**, 751-767 (1976).

第4章

プロトンテニオライトの調製
およびイオン伝導

第4章 プロトンテニオライトの調製およびイオン伝導

4.1 はじめに

第2章および第3章では、Naマイカの負電荷分布および構造的歪みによるNaマイカ構造中のNa⁺イオンの位置や結合状態がNaマイカのイオン伝導性に大きな影響を及ぼすことが明らかにされた。これらの結論から、Naマイカのイオン伝導度をさらに向上させるには、(1)四面体シートよりも八面体シートで負電荷を発生させる(層と層間イオンの結合が弱い)、(2)八面体位置にNa⁺イオンが位置しない(八面体シート中の陽イオン空隙を有さない)、および(3)構造的歪みによる ditrigonal hole の縮小が小さいことが必要であることが示唆された。

第1章1.2.4節で述べたように、プロトンマイカはNaマイカのNH₄⁺イオン交換を通して調製される。このとき、層間に存在し、可動性の高い(拘束力の低い)Na⁺イオンは容易にイオン交換されると推察される。本研究において、このようなNa⁺イオンを多く保有することから、NTAの使用がプロトンマイカの調製に最も有効であるといえる。

また、第1章1.2.4節で述べたように、Naマイカ粒子の微細化はNH₄⁺イオンとの交換率の向上に有効であるが、プロトンマイカのイオン伝導性に対する効果は報告されていない。また、プロトンマイカ中のプロトンの結合状態とイオン伝導性の関係も報告されていない。そのため、より高いイオン伝導性を有するプロトンマイカの調製に与える原料Naマイカの微細化の影響を解明することも重要である。

そこで、本章では、よりイオン伝導性の高いプロトンマイカの調製を目的として、粗粉碎(溶融合成後、得られた結晶塊を粉碎した状態)および微細化したNTAをNH₄⁺イオン交換したイオン交換体を調製し、それを熱処理してプロトンマイカを調製し、以下の3項目を検討した。

- ① 微細化によるプロトンマイカの調製への影響を検討する。
- ② 調製したプロトンマイカの結合状態を検討し、これらのプロトンマイカのイオン伝導度を測定する。
- ③ 微細化がプロトンマイカのイオン伝導度に与える影響およびプロトンの結合状態とプロトンマイカのイオン伝導性の関係を検討する。

4.2 実験方法

4.2.1 粒子サイズの異なるNaテニオライト粉末の調製

第2章2.2.1節および2.2.2節と同様の方法で、Naテニオライト(TA)粉末およびそれをボールミル粉碎したNaテニオライト(BTA)粉末を得た。また、より微細化したNaテニオライト粉末を得るために、TA粉末を遊星ボールミルした。TA粉末6.0g、ジルコニアビーズ(ビーズ径0.5mm)100gおよび脱イオン水30mlをジルコニアポット

(容量 70ml) に入れ、500rpm で 30min+ レスト 1min を 1 セットとし、1 セットごとに回転方向を入れ替えて 6 セット、合計 3h 遊星ボールミル粉砕した。遊星ボールミル後、得られたスラリーをフリーズドライし、100 mesh のふるいに通して粉末とした。この遊星ボールミル粉砕によって微細化した TA を PTA と表す。

4.2.2 Na テニオライトのイオン交換

TA 粉末 2.5g を 100ml の脱イオン水に加えて 90°C で 1 時間攪拌した。そこへ、NH₄Cl 試薬 (純度 ≥ 99.5%, 和光純薬) を用いて調製した 1.0 mol/L NH₄Cl 水溶液 50 ml を加え、さらに 90°C で 1 時間攪拌してイオン交換した。イオン交換終了後、混合した溶液を遠心分離し、上澄みを取り除いて固相を取り出した。その固相に脱イオン水を加え、再び遠心分離をして洗浄を行い、これを 5 回繰り返した。洗浄した固相をガラス皿に移し、60°C で 24h 乾燥させた。乾燥後、乳鉢で粉砕し、100 mesh のふるいに通して NH₄⁺イオン交換体粉末を得た。この TA から作製されたイオン交換体を NH₄⁺-TA と表す。

BTA および PTA は、それぞれ第 2 章 2.2.2 節のボールミル粉砕および第 4 章 4.2.1 節の遊星ボールミル粉砕して得られたスラリーを用いて次のようにイオン交換した。スラリー中のマイカがマイカ質量: スラリー体積が 2.5g: 100ml となるように脱イオン水で希釈してスラリーを調製し、この調製したスラリー 100ml を 90°C で 1 時間攪拌した。その後、TA と同様に NH₄⁺イオン交換体粉末を調製した。この BTA および PTA から調製したイオン交換体をそれぞれ NH₄⁺-BTA および NH₄⁺-PTA と表す。

4.2.3 イオン交換体の成形およびプロトンテニオライトの調製

イオン交換体のプロトン化および得られたプロトンテニオライトのイオン伝導度測定のために、NH₄⁺-TA, NH₄⁺-BTA および NH₄⁺-PTA 粉末を第 2 章 2.2.3 節と同様に成形および焼成して、棒状試料を作製した。焼成した NH₄⁺-TA, NH₄⁺-BTA および NH₄⁺-PTA をそれぞれ H⁺-TA, H⁺-BTA および H⁺-PTA と表し、次の評価についてはイオン伝導度測定を除いて、焼成体を粉砕した粉末を使用した。

4.2.3 調製したイオン交換体およびプロトンテニオライトの評価

TA, BTA, PTA, NH₄⁺-TA, NH₄⁺-BTA, NH₄⁺-PTA, H⁺-TA, H⁺-BTA および H⁺-PTA の結晶相, 元素の結合状態およびイオン伝導度について、第 2 章 2.2.4 節と同様の方法で評価した。

TA, BTA および PTA の粒子形態は、走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscopy: SEM) で評価し、それらの比表面積は窒素吸脱着法による自動比表面積/細孔分布測定装置を用いて測定した。

NH₄⁺-TA, NH₄⁺-BTA および NH₄⁺-PTA イオン交換率についてはエネルギー分散型 X 線分析 (energy dispersive X-ray spectrometry: EDS) 装置を用いて、試料中の原子数濃度が

ら以下の(7)式より求めた。

$$\text{Ion exchange ratio (\%)} = \frac{n_{\text{N}}}{n_{\text{N}} + n_{\text{Na}}} \times 100 \quad (7)$$

ここで、 n_{N} および n_{Na} はそれぞれEDSより得られたイオン交換体試料中の窒素およびナトリウムの原子数濃度から求めた物質量を表す。

マイカ構造中のプロトンの状態はマジック角回転核磁気共鳴 (magic angle spinning nuclear magnetic resonance : MAS NMR) 装置を用いて ^1H 核について分析し、評価した。粉末試料を4 mm ジルコニアロータに詰め、マジック角で8 kHzで回転させた。共鳴周波数は500.13 MHz、パルス時間(P1)は4 μs 、緩和待ち時間(D1)は5 s、積算回数は32回、標準試料は H_2O (4.877 ppm)を基準とした。

4.3 結果および考察

4.3.1 イオン交換体およびプロトンテニオライトの結晶相および構造

TA, BTA および PTA とそれらのイオン交換体および熱処理後試料のXRDパターンをFig. 4-1に示す。BTA および PTA は微細化することで、TA よりも結晶性が低下したがNTA 単一相であった。イオン交換体について、いずれも(00 l)面からの回折ピークが低角度側へシフトしたことから、NTA の層間の Na^+ イオンがイオン交換によってよりイオン半径の大きい NH_4^+ イオンに交換され、層間が押し広げられたことがわかる。また、 NH_4^+ -TA ではNTA による小さな回折ピークが観測されたが、 NH_4^+ -BTA および NH_4^+ -PTA ではNTA による回折ピークは観測されなかった。すなわち、微細化によってイオン交換効率が向上したことが示唆される。さらに、 NH_4^+ -BTA および NH_4^+ -PTA ではプロトンテニオライトによる回折ピークが観測された。700 $^{\circ}\text{C}$ 加熱処理後の試料について、いずれも(00 l)面からの回折ピークが高角度側へシフトした。これより、層間の NH_4^+ イオンが分解して層間が狭くなったことがわかる。また、 H^+ -BTA および H^+ -PTA では膨潤相がみられたが、いずれの試料もマイカ結晶相以外の回折ピークが観測されなかったことから、焼成してもマイカ構造は分解せずに保たれているといえる。

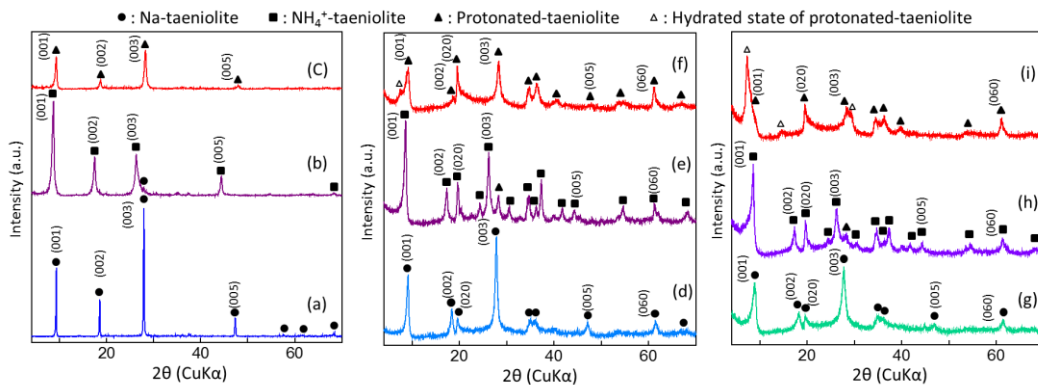


Fig. 4-1 XRD patterns of (a) TA, (b) NH_4^+ -TA, (c) H^+ -TA, (d) BTA, (e) NH_4^+ -BTA, (f) H^+ -BTA (g) PTA, (h) NH_4^+ -PTA and (i) H^+ -PTA.

4.3.2 Na テニオライトの微細化におけるイオン交換および

プロトン化に与える影響

Fig. 4-2 に TA, BTA および PTA の粒子の SEM 画像を示す。TA は原料を溶融して得られた結晶塊を 100mesh のふるいに通しているため、その粒子サイズは 150 μm 以下の大きな粒子が観測された。BTA は TA をボールミルで粉砕して得られるため、その粒子サイズは数 μm 程度と微細になった。PTA は TA を遊星ボールミルで粉砕して得られ、その粒子サイズは 1 μm 以下と BTA よりも微細になった。これは、遊星ボールミルより効率的に TA 粒子が粉砕されたことを示す。また、Table 4-1 に TA, BTA および PTA の比表面積およびイオン交換率を示す。TA の比表面積は 1.43 m^2/g と最も小さく、マイカ粒子と NH_4Cl 水溶液との接触面積が小さいために、TA のイオン交換率は最も低い約 82% を示した。そのため、 NH_4^+ -TA の XRD パターンで残存した NTA による小さな回折ピークが観測されたと考えられる。一方、BTA および PTA の比表面積はそれぞれ、10.7 および 14.6 m^2/g と TA よりも明らかに大きい比表面積が得られた。そのため、マイカ粒子と NH_4Cl 水溶液との接触面積が大きくなり、BTA および PTA のイオン交換率はそれぞれ 93.2 および 95.9% と TA のそれよりも 10% 以上向上した。この結果は、粘土鉱物では、その比表面積の大きい程イオン交換容量が増加した従来の報告^{1,2)}と一致する。したがって、TA についても微細化はイオン交換効率の向上に有効な手段であり、特に、遊星ボールミル粉砕した PTA は最も大きな比表面積を有し、最も高いイオン交換率を示した。

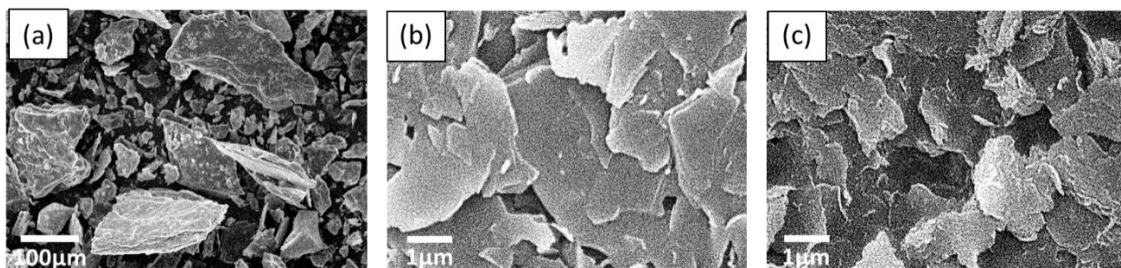


Fig. 4-2 SEM images of particles of (a) TA, (b) BTA and (c) PTA

Table 4-1 Specific surface area (SSA / m^2/g) and ion exchange ratio (%) of TA, BTA and PTA

Sample	SSA / m^2/g	Ion exchange ratio / %
TA	1.43	81.8
BTA	10.7	93.2
PTA	14.6	95.9

4.3.3 プロトンマイカ構造中のプロトンの状態

NH_4^+ -TA および H^+ -TA の ^1H MAS NMR スペクトルを Fig. 4-3 に示す。なお、 NH_4^+ -

BTA および NH_4^+ -PTA の ^1H MAS NMR スペクトルは NH_4^+ -TA のそれと、 H^+ -BTA および H^+ -PTA の ^1H MAS NMR スペクトルは H^+ -TA のそれと類似したため、図示していない。NMR の主なピークとして、(i) 約 6.2 ppm, (ii) 約 3~5 ppm および (iii) 約 1.8 ppm の 3 つのピークが観測された。Fig. 4-3 中の (i), (ii) および (iii) のピークはそれぞれ NH_4^+ イオン^{3,4)}、水分子^{4,5)} および $-\text{OH}$ 基^{3,5)} のプロトンに起因する。 NH_4^+ -TA の ^1H MAS NMR スペクトルでは、 NH_4^+ イオンによる大きなピークが観測された。また、 $-\text{OH}$ 基によるピークも観測された。これは Fig. 4-1 (e) および (h) に示す NH_4^+ -テニオライトの XRD パターンでプロトンテニオライトによるピークが観測されたことの裏付けとなる。また、 H^+ -TA の ^1H MAS NMR スペクトルでは、 NH_4^+ イオンに起因するピークが著しく低下したことから、加熱処理によって NH_4^+ イオンが分解したことがわかる。また、 H^+ -TA には水分子に起因する大きなピークが観測される一方、11 ppm 付近に現れる H_3O^+ イオンによるピーク⁶⁾ が観測されなかった。これより、 NH_4^+ イオンが分解して生成したプロトンは $-\text{OH}$ 基となった後に、プロトンテニオライト中で水分子と結合して H_3O^+ イオンとなることがないことが明らかとなった。

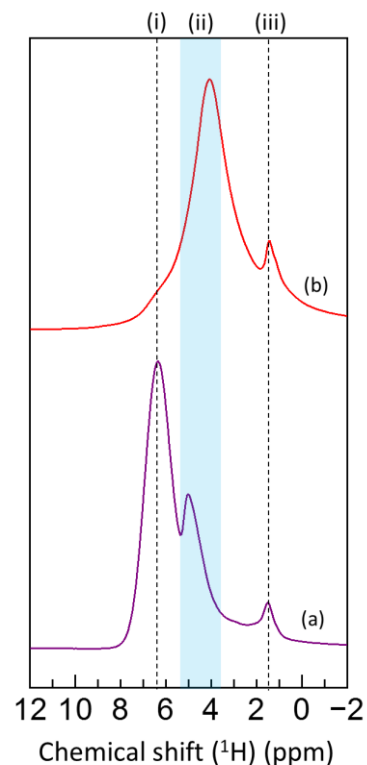


Fig. 4-3 ^1H MAS NMR spectra of (a) NH_4^+ -TA and (b) H^+ -TA.

TA, NH_4^+ -TA および H^+ -TA の O 1s の XPS スペクトルを Fig. 4-4 に示す。なお、BTA および PTA の XPS スペクトルは TA と、 NH_4^+ -BTA および NH_4^+ -PTA の XPS スペクトルは NH_4^+ -TA と、 H^+ -BTA および H^+ -PTA の XPS スペクトルは H^+ -TA と類似したため、図示していない。TA では、約 532 eV のピークと約 531 eV のショルダーピークが現れた。NTA は八面体シートで負電荷を発生するため、頂点酸素 O_a の有効負電荷が底面酸素 O_b のそれよりも大きくなる。すなわち、 O_a の電子密度が O_b のそれよりも高くなり、結果として、原子核と電子の結合エネルギーが小さくなる。つまり、Fig. 4-4 (a) のより低い結合エネルギーのショルダーピークは TA 構造中の O_a に起因する。このショルダーピークは NH_4^+ -TA では観測されるが、 H^+ -TA では消失し、約 532 eV のピークのみが観測された。これは、前述したプロトンテニオライト中のプロトンが $-\text{OH}$ 基の状態で存在することと合わせると、Fig. 4-5 に示すように、プロトンテニオライト中のプロトンは O_a と結合して $-\text{OH}$ 基の状態で存在することを示唆する。つまり、次のような変化が起きた。加熱処理によって NH_4^+ イオンが分解してプロトンが生成すると、プロトンは有効負電荷の大きい O_a に引き付けられて結合する。このプロトンと O_a の結合は O_a の有効負電荷の低下、すなわち、 O_a の電子密度の低下を引き起こすため、 O_a に起因する約

531 eV のピークがより高結合エネルギー側へシフトし、結果として、 H^+ -TA では O_a に起因する約 531 eV のショルダーピークが消失したと考えられる。一方、 O_b に起因する 532 eV のピークがシフトしていないことから、 O_a のような有効負電荷の変化が生じなかった、すなわちプロトンが O_b に結合していないと考えられる。以上のことから、マイカ構造中にプロトンが生成された場合、有効負電荷の大きい酸素原子と結合することが解明された。

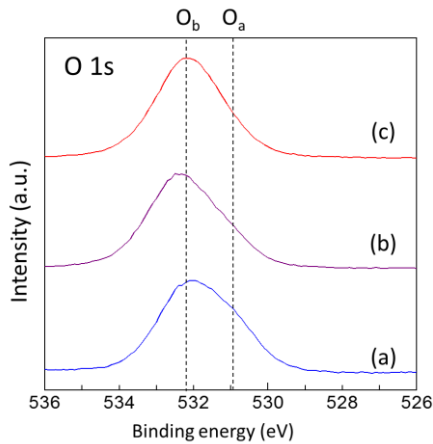


Fig. 4-4 XPS spectra of (a) TA, (b) NH_4^+ -TA and (c) H^+ -TA.

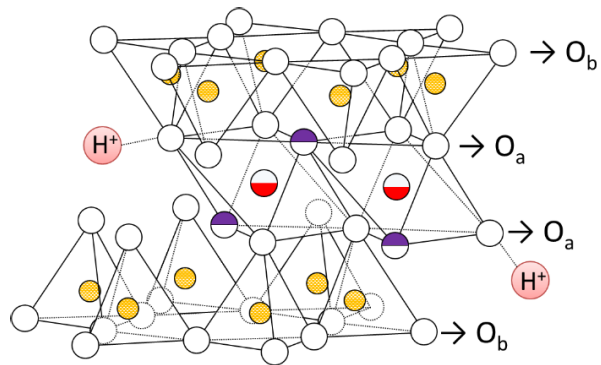


Fig. 4-5 Schematic illustration of protonated-taeniolite structure.

TA, NH_4^+ -TA, H^+ -TA, H^+ -BTA および H^+ -PTA の FT-TR スペクトルを Fig. 4-6 に示す。なお、BTA および PTA の FT-IR スペクトルは TA と、 NH_4^+ -BTA および NH_4^+ -PTA の FT-IR スペクトルは NH_4^+ -TA と類似していたため図示していない。1423 cm^{-1} のバンド (Fig. 4-6 (i)) は NH_4^+ イオンに起因する吸収ピーク⁷⁾であり、 NH_4^+ -TA で明瞭に表れ、 H^+ -TA では小さくなるが、完全に消失しなかった。また、第 2 章 2.3.1 節で述べたように、TA にみられる 1112 cm^{-1} および 975 cm^{-1} のピークはマイカ中の $(Si_2O_5)_n$ の a_1^1 および e_1^1 振動に起因し⁸⁻¹¹⁾、それぞれ Si- O_a および Si- O_b の結合距離に依存してピーク位置が変化する^{8,11)}。TA 構造中の O_a の有効負電荷は O_b のそれよりも大きく、 O_a は Si^{4+} イオンとより強く結合するため、Si- O_a 結合距離が Si- O_b 結合距離よりも短くなり、TA の a_1^1 バンドと e_1^1 バンドに間隔が生じている。 NH_4^+ -TA (Fig. 4-6 (b)) でもこの間隔が変わらない

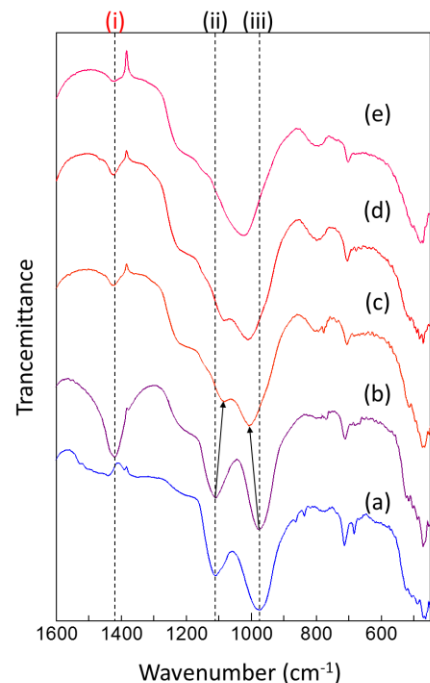


Fig. 4-6 FT-IR spectra of (a) TA, (b) NH_4^+ -TA, (c) H^+ -TA, (d) H^+ -BTA and (e) H^+ -PTA.

が、 H^+ -TA ではこの間隔が狭まる。これは、前述したプロトンと O_a の結合による O_a の有効負電荷の低下によって、 O_a と O_b の有効負電荷の差が小さくなり、その結果、 $Si-O_a$ 結合距離と $Si-O_b$ 結合距離の差が小さくなったことが要因と考えられる。特に、 H^+ -PTA ではこの a_1^1 および e_1^1 によるピークが重なり一つの吸収ピークとなったといえる。これより、 H^+ -PTA 構造中には、より多くのプロトンが生成したことが推察される。

4.3.4 プロトンマイカのイオン伝導

H^+ -TA, H^+ -BTA および H^+ -PTA の伝導度のアレニウスプロット (σ : イオン伝導度, T: 温度) を Fig. 4-7 に、400, 500 および 600°C でのそれら試料のイオン伝導度、活性化エネルギーおよび相対密度を Table 4-1 に示す。 H^+ -BTA の 600°C でのイオン伝導度は H^+ -TA の約 2 倍となり、これはイオン交換率の向上によるプロトン生成量の増加が主要因と考えられる。また、 H^+ -PTA の 600°C でのイオン伝導度は H^+ -BTA の約 1.5 倍となり、これはわずかなイオン交換率の向上だけでなく、FT-IR 分析より推察された H^+ -PTA 構造中のプロトンの量が H^+ -BTA のそれよりも多いことが主要因と考えられる。

ここで、活性化エネルギーに注目すると、 H^+ -TA, H^+ -BTA および H^+ -PTA の活性化エネルギーはそれぞれ 0.8, 0.8 および 0.7 eV を示し、これは本研究と同様な手順で Na-4-マイカから調製されたプロトンマイカの活性化エネルギー (0.70 eV)⁷⁾ とほぼ一致する。これは、本試料と Na-4-マイカから調製されたプロトンマイカのプロトンの伝導メカニズムが同様であるためと考えられる。Na-4-マイカは NFP と同様に四面体シートで負電荷を発生させるため、 O_a と O_b の有効負電荷の差が小さいと考えられる。すなわち、プロトンテニオライトとは異なって、プロトンは O_a および O_b の両方に結合しており、 O_a と O_b を介して伝導すると推察される。一方、第 4 章 4.3.3 節に示すように、八面体位置で負電荷を発生する NTA は O_a の有効負電荷が O_b よりも大きくなるが、プロトンマイカとした際にプロトンが O_a に局在して、結果として O_a と O_b の有効負電荷の差が小さくなる。そのため、プロトンテニオライト構造中のプロトンは低温では O_a に局在するが、イオン伝導を測定した 400~600°C では O_a と O_b を介してプロトン伝導すると推察される。したがって、プロトンテニオライトとプロトン化した Na-4-マイカは同様な活性化エネルギーを示したと考えられる。しかし、プロトン化した Na-4-マイカのイオン伝導度は 700°C で 10^{-7} S/cm とはるかに低い。プロトン化した Na-4-マイカ試料の相対密度が 58.6%⁷⁾ であることから、密度による差ではないと考えられる。また、Na-4-マイカの単位格子当たりの層電荷は通常のマイカの倍になるため、 O_a および O_b の有効負電荷はかなり大きいため、プロトンに対する拘束力が H^+ -TA よりも強い可能性がある。しかし、Na-4-マイカは、 NH_4^+ イオンとのイオン交換率が 95.4%⁷⁾ であったことから、加熱後、プロトン化した Na-4-マイカの構造中には、 H^+ -TA よりも多量のプロトンが生成していると考えられる。そのため、多量のプロトンが O_a および O_b と結合し、 O_a および O_b の大きな有効負電荷が相殺されてプロトンに対する拘束力はそれほど大きくないと考え

られる。そのため、 O_a および O_b の有効負電荷の大きさはプロトン伝導性に影響を与えていない。プロトンテニオライトとプロトン化したNa-4-マイカの伝導度の差は、おそらくマイカ構造中の酸素間距離によるものと推察される。Na-4-マイカの四面体シートには Si^{4+} イオンよりもイオン半径の大きい Al^{3+} イオンが存在しているため、四ケイ素型マイカであるテニオライトと比較して四面体の平均サイズが大きいといえる。これは、 H^+ -TAの b が 9.097 \AA であるのに対し、Na-4-マイカの b が 9.18 \AA ⁷⁾と大きいことから裏付けられる。そのため、プロトンテニオライトの酸素間距離はプロトン化したNa-4-マイカのそれよりも短く、プロトンがジャンプする距離がより短くなる。その結果、プロトンテニオライトのイオン伝導度がプロトン化したNa-4-マイカのそれよりも高くなったと考えられる。したがって、プロトンの結合位置よりも、酸素間距離の短いマイカ構造中にプロトンが結合することがプロトンマイカのプロトン伝導において重要であるといえる。

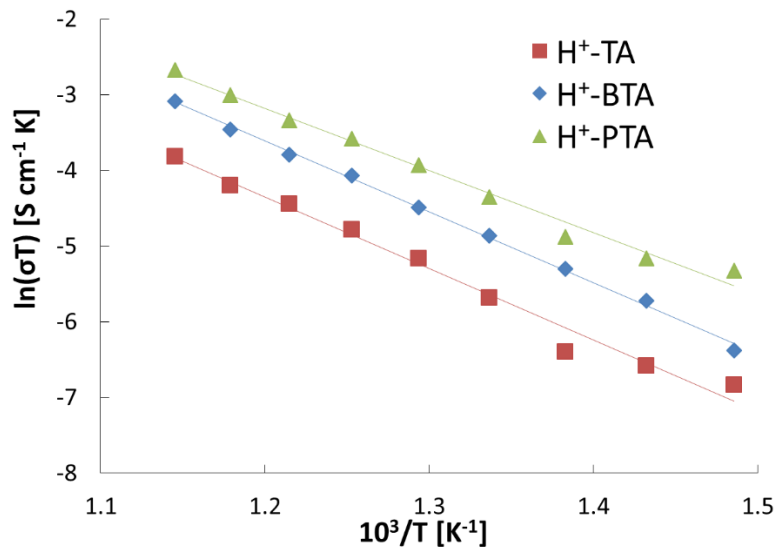


Fig. 4-7 Arrhenius plots of H^+ -TA, H^+ -BTA and H^+ -PTA.

Table 4-2 Ionic conductivities (S/cm), which were measured at 400°C, 500°C and 600°C, activation energies (eV) and relative density (%) of H^+ -TA, H^+ -BTA and H^+ -PTA.

sample	Ionic conductivity / S/cm			Activation energy / eV	Relative density / %
	400°C	500°C	600°C		
H^+ -TA	1.68×10^{-6}	7.56×10^{-6}	2.58×10^{-5}	0.8	53.2
H^+ -BTA	2.55×10^{-6}	1.46×10^{-5}	5.26×10^{-5}	0.8	49.7
H^+ -PTA	7.28×10^{-6}	2.55×10^{-5}	7.97×10^{-5}	0.7	51.4

以上のことから、よりイオン伝導性の高いプロトンマイカの調製には、微細な（比表面積の大きな）Na マイカ粒子の調製、十分なプロトンの生成および酸素間距離の短い Na マイカの選択が重要と考えられる。微細化においては、本研究では遊星ボールミルによるマイカ粒子の粉碎が最適であり、粉碎条件の変更によってより大きな比表面積を有する Na マイカ粒子が得られる可能性がある。しかし、粉碎に専用のポットおよびビーズ扱っているため、コンタミの存在には気を付けなければいけない。NH₄⁺イオンをすべてプロトン化するには、マイカ構造が分解せず、NH₄⁺イオンのみが分解する温度域で加熱する必要がある。本章では詳細に触れていないが、本研究の NH₄⁺イオン交換テニオライトは 700°C を超える温度で加熱するとマイカ構造が分解するため、700°C で加熱した。しかし、第 4 章 4.3.3 節の FT-IR スペクトルおよび ¹H MAS NMR スペクトルで見られるように、NH₄⁺イオンに関連するピークがいずれも完全に消失しなかった。H⁺-BTA と H⁺-PTA のプロトンの生成量にも差が出たように、おそらく NH₄⁺イオンすべてが分解していないと考えられる。そのため、焼成条件（例えば、低い温度で長時間の加熱等）およびイオン交換後の乾燥方法の再考（例えば、フリーズドライ等）、あるいはマイカの熱安定性およびマイカ組成による NH₄⁺イオン分解の容易さの検討等が必要である。酸素間距離の短い Na マイカの選択は、最も難しい課題であるといえる。酸素間距離、特に底面酸素間距離が短いマイカにおいては第 3 章で述べたように ditrigonal hole の間隙が小さくなると考えられ、組成によっては Ge 置換 NTA のように Na⁺イオンの可動性を低下させる。大きな陽イオンの置換によって ditrigonal hole の間隙を大きくして、層間の可動性 Na⁺イオンが増加して、イオン交換率が向上しても、酸素間距離の伸長のためにプロトン伝導性が低下する可能性がある。層間に可動性の高い Na⁺イオンがより多く存在し、なおかつ酸素間距離が短い Na マイカの候補として、四面体位置に B³⁺イオンを導入、あるいは八面体位置に Al³⁺イオンを導入したマイカが挙げられる。

4.4 まとめ

本章では、NH₄⁺イオンを NTA の層間イオンである Na⁺イオンとイオン交換を行い、イオン交換された NTA を熱処理して層間の NH₄⁺イオンを分解することでプロトンテニオライトを作製した。よりイオン伝導性の高いプロトンマイカとするために、NTA の微細化がイオン伝導度に与える影響および生成したプロトンの結合状態とプロトン伝導性の関係を検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。（熔融法によって合成した NTA、それをボールミル粉碎した NTA および遊星ボールミル粉碎した NTA をそれぞれ TA, BTA および PTA と示す。また、それらを NH₄⁺イオンでイオン交換した試料をそれぞれ NH₄⁺-TA, NH₄⁺-BTA および NH₄⁺-PTA と示し、さらにそれらを成形し 700°C で 1 時間加熱した試料を、それぞれ H⁺-TA, H⁺-BTA および H⁺-PTA と示す。）

- 1) BTA および PTA は粉碎したために、TA よりも結晶性が低下したが NTA 単一相であった。また、TA, BTA および PTA をイオン交換すると、層間の Na⁺イオンが NH₄⁺

イオンに交換されて層間が広がり、それらを加熱処理すると NH_4^+ イオンが分解して層間が狭まった。

- 2) 比表面積は $\text{PTA} > \text{BTA} > \text{TA}$ の順に大きく、比表面積が大きい程 NH_4^+ イオンとの接触面積が増大するため、PTA が最も高いイオン交換率 (95.9%) を示した。
- 3) NH_4^+ -テニオライトの加熱処理によって生成されたプロトンは、有効負電荷の大きい O_a に引き付けられ、 $-\text{OH}$ 基の状態で存在していた。特に、FT-IR 分析から H^+ -PTA は最も多くプロトンを生成したと推察された。
- 4) H^+ -TA, H^+ -BTA および H^+ -PTA のイオン伝導度はそれぞれ 600°C で $2.58 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$, $5.26 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ および $7.97 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ であった。 H^+ -BTA はイオン交換体のイオン交換率が H^+ -TA よりも 10%以上高いために、プロトンの生成量が多くなり、結果として H^+ -BTA のイオン伝導度が H^+ -TA よりも高くなった。 H^+ -PTA はイオン交換体のイオン交換率が H^+ -BTA よりも数%高く、さらに FT-IR 分析よりプロトンの生成量が H^+ -BTA よりも多いために、結果として H^+ -PTA のイオン伝導度が H^+ -BTA よりも高くなった。
- 5) 本章では Na マイカの微細化によるプロトンマイカのイオン伝導に与える影響およびプロトンの結合状態とプロトン伝導性の関係を検討した。NTA の微細化によってマイカ粒子の比表面積が拡大し、プロトンを生成する NH_4^+ イオンの交換率が向上するため、プロトンテニオライトのイオン伝導度において、Na マイカの微細化は有効な手段であることが明らかとなった。また、プロトンマイカ構造中のプロトンにおいては、その結合位置によるプロトン伝導性への寄与は小さく、酸素間距離の短いマイカ構造中にプロトンが存在することがより高いプロトン伝導性に関与することが明らかとなった。特に、酸素間距離の短い Na マイカにおいては、 Na^+ イオンの可動性およびマイカの安定性を踏まえた同形置換が必要であり、今後の大きな課題である。

参考文献

- 1) Sondi, I., Stubičar, M., Pravdić, V., Surface properties of ripidolite and beidellite clays modified by high-energy ball milling, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **127**, 141-149 (1997).
- 2) Vdović, N., Jurina, I., Škapin, S. D., and Sondi, I., The surface properties of clay minerals modified by intensive dry milling — revisited, *Applied Clay Science*, **48**, 575-580 (2010).
- 3) Noma, H., Tateyama, H., Nishimura, S., and Inoue, K., ^{29}Si and ^1H NMR of expandable mica ion-exchange by NH_4^+ , *Chemistry Letters.*, **26**, 199-200 (1997).
- 4) Alba, M. D., Castro, M. A., Chain, P., Naranjo, M., and Perdígón, A. C., Structural study of synthetic mica–montmorillonite by means of 2D MAS NMR experiments, *Phys. Chem. Minerals*, **32**, 248-254 (2005)
- 5) Carroll, D. L., Kemp, T. F., Bastow, T. J., and Smith, M.E., Solid-state NMR characterisation

- of the thermal transformation of a Hungarian white illite, *Solid-state NMR*, **28**, 31-43 (2005)
- 6) Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., and Tse, J.S., NMR chemical shifts of dilute ¹H in inorganic solids, *Chem. Phys. Letters*, **120**, 427-432 (1985)
 - 7) Taruta, S., Kaga, T., Yamaguchi, T., and Kitajima, K., Thermal transformation and ionic conductivity of ammonium ion-exchanger prepared from Na-4-mica, *Mater. Sci. Eng. B*, **173**, 271-274 (2010).
 - 8) Toraya, H., Iwai, S., Marumo, F., and Hirao, M., The crystal structure of taeniolite, $\text{KLiMg}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{F}_2$, *Z. Kristallogr.*, **146**, 73-83 (1977).
 - 9) Ishii, M., Shimanouchi, T., Comotti, and Nakahira, M., Far Infra-red absorption spectra of layer silicates, *J. Chem. Phys.*, **46**, 387-392 (1967).
 - 10) Velde, B., Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite. *Am. Miner.*, **63**, 343-349 (1978).
 - 11) Kitajima, K., and Takusagawa, N., Effects of tetrahedral isomorphic substitution on the IR spectra of synthetic fluorine micas. *Clay Minerals*, **25**, 235-241 (1990).10)

第 5 章

総括

第5章 総括

5.1 各章のまとめ

本論文は5章で構成され、以下に各章の概要を示す。

第1章では、マイカの構造的特徴とイオン伝導について概説した。その上で、マイカのイオン伝導に関連する知見を見出すことの重要性を明らかにした。また、本論文の目的として、Na マイカについては、マイカ構造中で発生する負電荷の分布および層間イオンである Na⁺イオンの位置に着目し、プロトンマイカについては、イオン交換とプロトンの結合状態に着目して、Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導性の向上を目指して、それらのイオン伝導へ影響を与える因子を解明することを述べた。

第2章では、Na テニオライト (NTA: NaMg₂LiSi₄O₁₀F₂) , Na 四ケイ素マイカ (NTSM: NaMg_{2.5}Si₄O₁₀F₂) および Na フッ素金雲母 (NFP: NaMg₃AlSi₃O₁₀F₂) を合成し、マイカ構造中の負電荷の分布や Na⁺イオンの位置が Na マイカのイオン伝導に与える影響を検討した。Na⁺イオンに、八面体位置の Na⁺イオン, 層間で水和した Na⁺イオン, 底面酸素に取り囲まれた Na⁺イオンおよび ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンが観測され、その位置によって Na⁺イオンの可動性が異なることが考えられた。層間で水和した Na⁺イオンおよび底面酸素に取り囲まれた Na⁺イオンは高温でイオン伝導性を示すことが推察された。一方で、八面体位置の Na⁺イオンは強く拘束されているためにイオン伝導にほとんど寄与しないと考えられた。NTA は最も高いイオン伝導度を示し、これは NTSM よりも伝導性 Na⁺イオンを多く保有していること、および NFP よりも層と層間イオンの結合が弱いことが要因であった。一方で、NTA にもイオン伝導にあまり寄与しない ditrigonal hole の奥に位置する Na⁺イオンがみられた。このように ditrigonal hole の奥に Na⁺イオンが位置してしまうのは NTA の ditrigonal hole が小さいことが原因と考えられた。そのため、NTA のイオン伝導度をさらに向上させるためには、ditrigonal hole を拡大させ、その Na⁺イオンを少なくすることが有効と考えられた。

第3章では、NTA の ditrigonal hole を拡大させるために、四面体シート中の Si⁴⁺イオンをよりイオン半径の大きい Ge⁴⁺イオンで同形置換し、マイカ構造中の Na⁺イオンの位置やイオン伝導に与える影響を検討した。合成した Ge 置換 NTA (NaMg₂LiSi_{4-x}G_xO₁₀F₂, x = 0, 1, 2, 3, 4) の格子定数 b および底面間隔 c·sinβ の関係は、x = 0-3 までは Ge 置換量の増加に伴ってともに増加する直線的関係がみられたが、x = 4 の b および c·sinβ はその直線関係から逸脱した。これは、Si⁴⁺イオンよりも大きい Ge⁴⁺イオンを置換することによる b の増大の効果よりも、同時に生じる構造的歪み (四面体の回転) の増大による b の減少の効果が強く現れた結果と考えられた。また、この Ge 置換量の増加に伴う構造的歪みの増大は、ditrigonal hole の間隙の縮小を引き起こした。x = 0-3 では Ge 置換量に伴って ditrigonal hole の間隙が Na⁺イオンのサイズに近くなるため、底面酸素と Na⁺イオンの間の結合が強くなり、結果として、Ge 置換量に伴ってイオン伝導度が低下した。

$x = 4$ では大きい構造的歪みのために ditrigonal hole の間隙が Na^+ イオンのサイズよりも小さくなり、そのため、3つの底面酸素および F イオンを頂点としたこれまでにみられなかった四面体配位の Na^+ イオンが観測された。この四面体配位の Na^+ イオンは非常に拘束力が強いと、イオン伝導にあまり寄与しないと考えられた。結果として、 $x = 4$ で最もイオン伝導度が低くなった。すなわち、マイカの構造的歪みが Na マイカの Na^+ イオンの位置およびイオン伝導に大きく寄与することがわかった。また、第 2 章および第 3 章より、層間域に最も多くの Na^+ イオンを保有し、層と層間イオンの結合が弱いと考えられる NTA がプロトンマイカの調製に相当と考えられた。

第 4 章では、NTA の層間イオンの Na^+ イオンを NH_4^+ イオンとイオン交換し、そのイオン交換体を熱処理して得られたプロトンテニオライトを調製し、Na マイカの微細化がイオン伝導度を与える影響およびプロトンの結合状態とプロトン伝導性の関係を検討した。ボールミル粉碎あるいは遊星ボールミル粉碎すると NTA の比表面積が拡大し、 NH_4^+ イオン交換効率が 10% 以上向上した。特に、遊星ボールミルした NTA の比表面積が最も大きくなり、最も高いイオン交換率 (95.9%) を示した。このように、微細化は NH_4^+ イオン交換に有効であることが示された。また、プロトンテニオライト構造中のプロトンは頂点酸素と結合し、 $-\text{OH}$ として存在していることが明らかとなった。特に、イオン伝導度については、遊星ボールミルした NTA から作製したプロトンテニオライトが最も高い値 ($7.97 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$) を示した。これは微細化によって NH_4^+ イオンが多く層間に挿入されたこと、および最終的に生成したプロトンの量が最も多かったことが要因であった。また、酸素間距離の短いマイカ構造中にプロトンが存在することがより高いプロトン伝導性に関与することが明らかとなった。

第 5 章では、Na マイカおよびプロトンマイカのイオン伝導に関して明らかになった点のまとめ、および今後のイオン伝導性マイカの課題と展望を述べ、総括とした。

5.2 今後の展望

本論文ではマイカのイオン伝導に関する影響因子の解明を目的として、組成の異なる Na マイカおよび Ge 置換を行った Na マイカではマイカの構造、電荷補償機構および Na^+ イオンの位置とイオン伝導の関係性、プロトンマイカでは、微細化によるプロトンマイカのプロトン伝導性への影響およびプロトンの結合状態とイオン伝導の関係を検討してきた。Na マイカについては、八面体位置で負電荷を生じる、可動性の高い Na^+ イオンが層間域に多く存在する、そして構造的歪み（四面体の回転）がほとんど生じないことがイオン伝導において正に働く要因であることが明らかとなった。一方、プロトンマイカについては、Na マイカの微細化がプロトンマイカのプロトン伝導性の向上に有効であること、そしてプロトンは結合位置に関わらず、酸素間距離の短いプロトンマイカ構造中に存在することが重要であることが明らかとなった。

マイカは、イオン伝導についてのこのような関係性はほとんど研究されていないが、

その分伸びしろがある材料として非常に期待できる。例えば、Na マイカで最もイオン伝導度が高かった NTA の層間イオンの量を可変させ、それに伴う構造や Na⁺イオンの位置の変化の関連性を検討することで、電荷密度に伴う伝導種の在り方の解明につながるため非常に興味深い。また、Ge 置換 NTA の Ge 置換量の増加に伴う構造的歪みは、八面体シートの寸法を拡大するような置換を行うことによって解消される可能性もある。さらに、四面体シートと八面体シートの両方で負電荷を発生させ、その程度を可変させることで層間イオンの位置や可動性がいずれに依存するかの解明につながる可能性がある。さらに、プロトンマイカにおいては、フッ素マイカ中の F⁻イオンを OH⁻イオンとすることで伝導種となるプロトンが増大し、プロトン伝導性が向上する可能性がある。

このように、マイカとイオン伝導の関係はまだまだ明かされていないことが多いため、その解明および改善によってその可能性を広げることが重要である。Na⁺イオンの可動性、イオン交換率およびマイカ構造の安定性において十分な Na マイカの作製は非常に困難を極めると考えられるが、それを達成した先にプロトン伝導体として十分な働きをするプロトンマイカが得られると期待したい。最後に、本論文で示したマイカのイオン伝導と影響因子の関係性を基に、今後のマイカのイオン伝導性の飛躍的な向上を期待することを述べ、本論文の纏めとする。

研究業績一覧

1. 学術論文

- [1] Kemi, J., Yamaguchi, T., Okada, T., and Taruta, S., Influence of negative charge distribution and locations of Na⁺ ions on ionic conductivity of Na-micas, Clay Science, **23**, 31-39 (2019).
- [2] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Ge 置換 Na-テニオライトの Na⁺ イオンの位置およびイオン伝導, 粘土科学, (2020 in press)

2. 国際会議発表

- [1] Kemi, J., Yamaguchi, T., Okada, T., and Taruta, S., Effects of milling on NH₄⁺ ion-exchange of Na-taeniolite and ionic conductivity of protonated-taeniolite, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13), Abstract 29-P-S02-18, Okinawa, Japan, October (2019)

3. 国内学会発表

- [1] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, 新規プロトン伝導体としての H⁺マイカの作製および特徴付け, 日本セラミックス協会 2019 年年会, 講演予稿集 1B18, 東京, 3 月 (2019)
- [2] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Na フッ素マイカの組成および微細化による NH₄⁺イオン交換およびプロトン伝導度への影響, 日本セラミックス協会 第 8 回若手研究発表交流会, 予稿集なし, 神奈川, 12 月 (2018)
- [3] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Na マイカのアンモニウムイオン交換によるプロトン型マイカの作製, 第 62 回粘土科学討論会, 講演予稿集 B1, 東京, 9 月 (2018)
- [4] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Na テニオライトの構造およびイオン伝導度に与える Ge 置換の影響, 日本セラミックス協会 2018 年年会, 講演予稿集 2F07, 宮城, 3 月 (2018)
- [5] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Na フッ素マイカの同形置換による Na イオンの状態の変化およびイオン伝導度への影響, 日本セラミックス協会 第 7 回若手研究発表交流会, 予稿集なし, 東京, 12 月 (2017)
- [6] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, 二価遷移金属を同形置換した Na フッ素マイカの Na⁺イオンの状態およびイオン伝導, 日本セラミックス協会 第 30 回秋季シンポジウム, 講演予稿集 2K06, 兵庫, 9 月 (2017)
- [7] 毛見隼之介, 山口朋浩, 岡田友彦, 樽田誠一, Na フッ素マイカのイオン伝導

度に影響を与える構造的要因, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 講演予稿集 1P041, 東京, 3 月 (2017)

[8] 毛見隼之介, 山口朋浩, 樽田誠一, Na 型フッ素マイカのイオン伝導度に影響を与える因子, 第 32 回日本セラミックス協会 関東支部研究発表会, 講演予稿集 1A09, 山梨, 9 月 (2016)

[9] 毛見隼之介, 山口朋浩, 樽田誠一, Na 型テニオライトのイオン伝導度を与えるかさ密度の影響, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 講演予稿集 1P177, 東京, 3 月 (2016)

[10] 毛見隼之介, 山口朋浩, 樽田誠一, 微細化・薄片化および NH_4^+ イオン交換した Na 型テニオライトの加熱挙動とイオン伝導, 第 10 回日本フラックス成長研究発表会, 講演予稿集 1P60, 長野, 12 月 (2015)

[11] 毛見隼之介, 山口朋浩, 樽田誠一, 微細化・薄片化した Na 型テニオライトの NH_4^+ イオン交換とイオン伝導, 第 31 回日本セラミックス協会 関東支部研究発表会, 講演予稿集 P50, 長野, 9 月 (2015)

4. 受賞

[1] 第 32 回日本セラミックス協会 関東支部研究発表会, 奨励賞. (2016 年 9 月)

謝辞

本論文における研究および執筆を進めるに当たり、信州大学工学部教授の樽田誠一先生ならびに同准教授の山口朋浩先生に多大なご指導、ご鞭撻を賜りましたことを心から御礼申し上げます。また、本論文の審査にあたり、岐阜大学工学部教授の伴隆幸先生、信州大学工学部教授の錦織広昌先生ならびに信州大学工学部准教授の岡田友彦先生にご指導いただきました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

また、X線光電子分光（XPS）分析においてカーボン科学研究所の小畑美智子氏に、固体 ^{23}Na および ^1H MAS NMR 分析において 信州大学工学部准教授の岡田友彦先生にご協力いただきました。記して、ここに深く御礼申し上げます。

さらに、信州大学工学部物質工学科および総合工学系研究科の皆様方をはじめ、多くの方から暖かい御助言およびご協力をいただきました。無機化学材料研究室の大学院生、卒業研究生の皆様方には多大なる御助言、ご協力をいただきました。記して、ここに深く御礼申し上げます。