二次元層状構造 γ 型リン酸ジルコニム ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・nH₂O の調製とそれらの特性

中山 享* 西島 孝一** 辻 久巳*** 塩見 正樹***

朝日太郎**** 中島 靖*****

Preparation of two-dimensional layered structure γ-type zirconium phosphate ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈•nH₂O and their characteristics

Susumu NAKAYAMA* Koichi NISHIJIMA** Hisami TSUJI*** Masaki SHIOMI*** Taro ASAHI**** Yasushi NAKAJIMA****

Nine kinds of $ZrH_{2,x}Li_xP_2O_8 \cdot nH_2O$ were prepared by partially and completely replacing H in γ - $ZrH_2P_2O_8 \cdot 2H_2O$ having a two-dimensional layered structure with Li. Then, the number of crystal waters, the interlayer distance, and the ionic conduction in the *ab*-plane direction and the *c*-axis direction under a constant pressure were investigated. The relationship between the amount of Li substitution and the number of crystal waters and the relationship between the amount of Li substitution and the interlayer distance showed the same tendency, and it was found that the number of crystal waters affected the interlayer distance. Also, anisotropy of ionic conduction was observed, and a correlation was observed between the ionic conductivity and the interlayer distance (number of crystal waters).

1. 緒 言

結晶性プロトン型リン酸ジルコニウムとしては、二次元層 状構造をとるものや三次元網目構造をとるものが知られてい る。そのうち、二次元層状構造をとるものでは、プロトン(H⁺) は ZrO₆ 八面体と PO4 四面体で形成される層状骨格構造の層 間に存在する。その層間には、H⁺の他に結晶水(H₂O)も存 在する。二次元層状構造プロトン型リン酸ジルコニウムには、 層間距離が違う a-ZrP(Zr(HPO4)₂·H₂O)や γ-ZrP(Zr(HPO4)₂· 2H₂O) がよく知られている。この二次元層状構造プロトン型 リン酸ジルコニウム中のH⁺は、水溶液中で容易に1価のアル カリ金属とはイオン置換することができる。また、 γ -ZrP (層 間距離 0.755 nm) は、 α -ZrP (層間距離 1.22 nm) よりも層間 が広いことが知られており、 γ -ZrP では室温でもH⁺伝導が観 測できる^[1,2]。本研究では、Fig.1 と Fig. 2 にそれぞれ結晶構 造図と電子顕微鏡写真を示す層間距離の広い γ -ZrP を用いて、 まず γ -ZrP 中のH⁺の一部およびすべてをLi⁺に置換した9種 類のサンプル (ZrH_{2*}Li,P₂O₈ · nH₂O) を調製した。Fig. 2 に示

令和2年12月 日受付 (Received Dec. , 2020)

^{*}新居浜工業高等専門学校生物応用化学科(Department of Applied Chemistry and Biotechnology, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

^{**}新居浜工業高等専門学校専攻科生物応用化学専攻(Applied Chemistry and Biotechnology Program, Advanced Engineering Course, National Institute of Technology, Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

^{***}新居浜工業高等専門学校エンジニアデザイン教育センター (Engineering design education center, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan

^{****}新居浜工業高等専門学校数理科(Faculty of Fundamental Science, National Institute of Technology (KOSEN), Niihama College, Niihama, 792-8580, Japan)

^{*****}第一稀元素化学工業株式会社、大阪市(Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo Co., Ltd., Osaka, 559-0025, Japan)



Fig.1 結晶性プロトン型リン酸ジルコニウム γ-ZrP
(ZrH₂P₂O₈・2H₂O) に提案されている結晶構造図.



Fig.2 γ-ZrP (ZrH₂P₂O₈・2H₂O) の電子顕微鏡写真.

すような板状結晶の γ-ZrP を積み重ねて、ab 面方向(長軸面 方向)と c 軸方向(短軸方向)のイオン伝導を測定した結果、 ab 面方向のイオン伝導が約2倍高く、イオン伝導の異方性が 観測した報告例もある^[3]。そこで、調製した(ZrH₂,Li,P₂O₈・ nH₂O)について、一定圧力の環境下での ab 面方向および c 軸方向のイオン伝導を測定すると共に、X 線回折測定から求 めた層間距離の変化との関係などについて調べた。

2. 実験

2-1 試料

第一稀元素化学工業㈱製の γ-ZrP (ZrH₂P₂O₈・2H₂O、商品名 CZP-200) 中の H と Li のイオン置換操作は、以下のように行 った。置換元素の Li 源として、水酸化リチウム (LiOH・H₂O、 富士フィルム和光純薬工業(株)、特級グレード)を用いた。 1.0 gの γ-ZrP と 100 mL の純水をビーカー中に入れ、室温に てマグネチックスターラーにて撹拌し、水に溶解しない γ-ZrP 粉末を十分に分散させた。この γ-ZrP 分散液中に、0.1 mol・ L⁻¹-LiOH 水溶液を所定量加え、さらに 15 分間 攪拌を行った。 吸引ろ過し、十分に純水洗浄をした後、80°Cにて 3 時間乾燥 した。さらに、3 日間以上大気中放置して測定用サンプルと した。

2-2 各種測定

得られた ZrH₂,Li_xP₂O₈・nH₂O の各サンプルは、白金パンに 10 mg 詰め、20 mL・min⁻¹の Air 気流中にて昇温速度 10 °C・ min⁻¹で、熱重量示差熱分析 (TG-DTA:リガク、TG8120) を 行い、重量減少結果から結晶水の数を決定した。また、CuKa1 を用いて 20=5~50° にて粉末 X 線回折 ((株)リガク、 MiniFlex II) を行い、各サンプルの最低角ピーク位置から層 間距離を求めた。さらに、各サンプルの ab 面方向および c 軸 方向のイオン伝導を、以下のようにして決定した。各サンプ ルを自作のアルミナセラミックス製モールドと用いて、大気 中室温にて一軸プレス機により 100 MPa の圧力を掛け続け ながら、プレス方向に垂直 (ab 面方向) およびプレス方向 (c 軸方向) の電気特性を周波数 100 Hz~10 MHz にてインピー ダンスメーター (HP4194A) を用いて測定した後、複素イン ピーダンス解析にてイオン伝導率を求めた。

3. 結果及び考察

3-1 Li 置換量と結晶水の数の関係

 γ -ZrP (ZrH₂P₂O₈·2H₂O)中の2個のHを0.4、0.6、0.8、1.0、 1.2、1.4、1.6、1.8、2.0個のLiにて置換した9種類のサンプ ル (ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈·nH₂O)を調製した。 γ -ZrP 中のHとLiの イオン置換操作後、ろ液中のLi量を原子吸光光度計((株)島 津製作所、AA-7000)によって測定し、LiOH水溶液として加 えたLiが全量置換されていることを確認した。TG測定によ ると、TG 重量減少曲線の形に違いはあるものの、各サンプ ル中の層間に存在する結晶水の重量減少は400°C辺りまで観 測された。400°C辺りまでの結晶水の重量減少量から各サン プルの結晶水の数(n)を決定した。その結果を、Fig.3に示 す。結晶水の数は1.07~1.95の間で変化した。Li置換量 1.0 付近まではLi置換量が増えるに従ってほぼ直線的に減少し て、Li置換量 1.0 で結晶水の数は1.07 であった。Li置換量 1.0~1.8 では結晶水の数は1.67 と増えた。



Fig.3 $ZrH_{2-x}Li_xP_2O_8 \cdot nH_2O$ のLi置換量xと結晶水の数nとの関係.

3-2 Li 置換量と層間距離の関係

二次元層状構造プロトン型リン酸ジルコニウム (α-ZrP お よび γ-ZrP) の粉末 X 線回折測定で最も低角側の 20=5~10° 付近に観測される X 線回折ピークの位置(20 角度、d 値)が、 それらの層間距離を示すものとされており、この X 線回折ピ ーク角度から各サンプルの層間距離を求めた。その結果を、 Fig.4 に示す。層間距離は Li 置換量 1.0 付近までは Li 置換量 が増えるに従って小さくなり、Li 置換量 1.0~1.8 では層間距 離はほぼ一定であり、Li 置換量 2.0 で層間距離は大きくなっ た。Li 置換量と層間距離の関係は、Li 置換量と結晶水の関係 とほぼ同様な傾向を示した。



Fig.4 ZrH2-xLixP2O8・nH2OのLi置換量xと層間距離との関係.

3-3 結晶水の数と層間距離の関係

次に、**Fig.5**に結晶水の数と層間距離の関係をまとめた。その関係から分かるように、層間に存在するとされる結晶水の 数が層間距離に大きく影響を与えているものと考えられる。



Fig.5 ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・nH₂Oの結晶水の数nと層間距離との関係.

3-4 Li 置換量と ab 面方向および c 軸方向の伝導率との 関係

各サンプルのイオン伝導は、**Fig.6**に示すようにプレス方向 に垂直(ab面方向)およびプレス方向(c軸方向)の2つを 測定した。**Fig.6**に示す電子顕微鏡写真は γ -ZrH2P2O8・2H2O であるが、Li置換した各サンプルの形態も同じであった。薄 い板状の長軸方向がab面であり、短軸方向がc軸方向であ る。



Fig.6 ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・nH₂O の電気特性測定方向. (a)プレス 方向に垂直(*ab* 面方向)、(b)プレス方向(*c* 軸方向).

ZrH_{0.8}Li_{1.2}P₂O₈・1.09H₂O のプレス方向に垂直(*ab* 面方向) およびプレス方向(*c* 軸方向)の複素インピーダンスプロッ トを、**Fig.7**に示す。ZrH0.8Li_{1.2}P₂O₈・1.09H₂O の *ab* 面方向の伝 導率は 4.4×10⁻⁶ S・cm⁻¹ であり、一方 *c* 軸方向の伝導率は 2.0×10⁻⁶ S・cm⁻¹ であった。その差は約 2 倍であり、 ZrH0.8Li_{1.2}P₂O₈・1.09H₂O にイオン伝導(H⁺伝導およびLi⁺伝導) の異方性が認められた。



Fig.7 ZrH_{0.8}Li_{1.2}P₂O₈・1.09H₂O の(a)プレス方向に垂直(*ab* 面 方向)および(b)プレス方向(*c* 軸方向)の複素インピーダン スプロット.

その他 8 種類の ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・nH₂O についても、同様にプ レス方向に垂直(*ab* 面方向)およびプレス方向(*c* 軸方向) の伝導率を測定したところ、すべてイオン伝導の異方性が観 測された。*x*=0 は H⁺伝導のみ、*x*=2.0 は Li⁺伝導のみ、その他 はH⁺とLi⁺の混合伝導と考えられる。伝導率と層間距離(結晶水の数)の間に相関性が認められる。



Fig.8 ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・nH₂O の Li 置換量 *x* と *ab* 面方向および *c* 軸方向の伝導率との関係.

4. 結 言

二次元層状構造を有する γ-ZrH₂P₂O₈・2H₂O 中の H を一部 およびすべて Li にイオン置換した 9 種類の ZrH_{2-x}Li_xP₂O₈・ nH₂O を調製した。そして、結晶水の数、層間距離、一定の圧 力下での *ab* 面方向および *c* 軸方向のイオン伝導を調べた。 Li 置換量と結晶水の関係および Li 置換量と層間距離の関係 は同様な傾向がみられ、結晶水の数が層間距離に影響を与え ていることがわかった。また、イオン伝導の異方性が観測さ れ、イオン伝導率と層間距離(結晶水の数)の間に相関性が 認められた。

参考文献

- [1] 阿部光雄、「無機イオン交換体の秘密をさぐる」、電気化 学および工業物理化学、48、344-353 (1980).
- [2] 長谷川禎告、「リン酸ジルコニウムの基礎的性質」、セラ ミックス、20、1090-1095 (1985).
- [3] Y-I. Park, J-D. kim, M. Nagai, "High proton conductivity in ZrP-PTFE composites", J. Mater. Sci. Lett., 19, 1735-1738 (2000).