

一次元構造チタン酸塩の合成と材料特性

科学技術庁無機材質研究所
藤木 良規

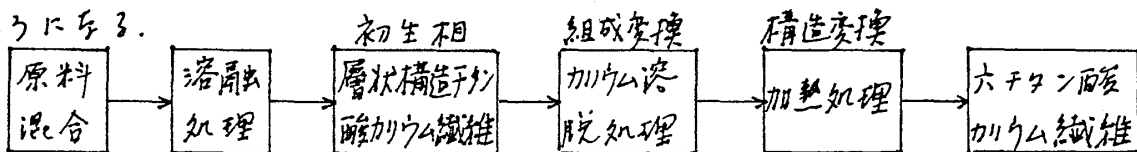
§1 はじめに

チタン酸塩の中でトンネル構造を示すものは殆んどがアルカリ金属塩である。このチタン酸アルカリ金属塩のトンネル構造はその幾何学的な枠組様式から六チタン酸アルカリ金属 $M_2O \cdot 6TiO_2$ (M はアルカリ金属) を代表とするその関連物質とホーランドイト型構造のオクトチタン酸塩 $A \cdot (B, Ti)_8O_{16}$ (A はアルカリ金属, B は二〜三価の金属元素) を代表とするその関連物質に大別される。前者の物質は六チタン酸カリウム $K_2Ti_6O_{13}$ が最も一般的で最近ではプラスチックの補強材や断熱材として発展している。後者の物質はカリウムプリデライト $K_xMg_{x/2}Ti_{8-x/2}O_{16}$ が最も一般的で一次元イオン導電体材料として研究の対象となっている。本報では六チタン酸カリウムとプリデライトの合成とその材料特性について述べる。

§2. 合成

A. 六チタン酸カリウム繊維の合成

本物質の合成法はフラックス法, 徐冷焼成法, メルト法の3種類を開発した。これらの方法の特徴は共通して初生相として層状構造を有するチタン酸カリウム繊維を育成することである。フラックス法は K_2MoO_4 をフラックスに使用して $K_2Ti_4O_9$ 繊維を育成する。徐冷焼成法は $K_2Ti_4O_9$ の分解溶融反応を利用して高温で液相と $K_2Ti_6O_{13}$ 固相に分解溶融し徐冷により両相を会合させて $K_2Ti_4O_9$ と $K_2Ti_2O_5$ の混合相繊維を育成する。これらの初生相繊維は二次処理をしてカリウムの溶出とその後の加熱によりトンネル構造へ繊維状態のまま変換するものである。これは長繊維を育成するための方法である。模式的な合成プロセスは次のようになる。



B. プリデライト単結晶の合成

プリデライトは $A(B, Ti)_8O_{16}$ の A 成分, B 成分を変えることにより種々組成を有するが、ここではフラックス法で合成した。 $K_2MoO_4 - MoO_3$ 系フラックスを用いて $1300^\circ C$ で溶融し $950^\circ C$ まで徐冷して針状の単結晶を育成した。結晶は c 軸に沿って伸長しトンネル軸と平行している。主要な柱面は $\{100\}$, $\{110\}$, $\{010\}$ である。プリデライトの構造はルチル構造の誘導体として考えらるがこれらの結晶面の発達も針状ルチルのそれとよく類似する。

§3. 材料特性

A. 六チタン酸カリウム繊維：一般的な短繊維の性質は表1のようである。実験室では繊維長10 mmまでは可能である。1370℃±15℃で調剤溶解するため耐熱性が高いこと、表2で示すように熱伝導率がいさく、また赤外線反射率が高いため断熱材料としての特性をもっている。繊維のモース硬度が4付近であることも重要な特性であり摩擦材料として適する。従ってアスベストの代替繊維として注目され自動車のブレーキライニング材等への利用が期待されている¹⁾。

表1. $K_2Ti_6O_{13}$ 繊維の性質

分散後の繊維長 (mm)	0.5~1.0
平均繊維径 (μm)	1
熔融温度 (°C)	1,371
比表面積 (m^2/g)	11
理論密度 (g/cm^3)	3.2
計算比熱 ($cal/g \cdot K$)	0.22
モース硬度	4

熱可塑性樹脂の補強材として機械的強度の改善のみならず耐熱性、耐摩耗性、表面平滑性などが向上し精密部品の製造に利用されている。電気的には絶縁体であり電線被覆材などにも用途がある。

表2. $K_2Ti_6O_{13}$ 変結体の機械的強度と熱的性質

各種焼結体	曲げ強度 (kg/cm^2)			ヤング率 ($10^6 kg/cm^2$)	熱膨張係数 ($10^{-7}/^{\circ}C$)	熱伝導率 ($kcal/m \cdot h^{\circ}C$)	最高使用温度 ($^{\circ}C$)
	室温	800°C	1200°C				
チタン酸カリウム	A*	1,500	997	—	1.0	—	1,200
	B	1,820	713	—	—	68	1,200
	C	1,900	—	—	—	—	1,200
マグネシア	—	1,000	—	—	2.1	140	2,200
ジルコニア	—	2,000	—	—	1.5	105	2,100
アルミナ	—	3,000	—	2,000	3.9	88	1,700
コーディエライト	—	780	—	320	0.3	20	1,400
β -スポジュメン	—	350	—	15	0.2	10	1,250

* チタン酸カリウム焼結体AとBは焼成法合成試料、Cはフラックス法合成繊維を摩砕した試料

B. プリデライト：プリデライトなどの一次元イオン導電体の特徴はイオンがトンネル中に存在する障壁を迂回して伝導することができないことによる導電率の特異な周波数依存性を示すことである。プリデライトの導電種としてはカリウムイオンが最も高いac導電率を示す。吉門²⁾により測定された結果の一例を図1に示す。彼らはBeyeler³⁾らにより提案された低周波領域での周波数依存性モデル（移動箱モデル）を用いて実測値と矛盾しない等価回路を提案し、それに基づいて解析した結果である。実測値と計算値が良く一致しモデルの妥当性を示している。図2は周波数無依存領域での実測値の温度依存性を示し、これから求めた活性化エネルギーは $K_{0.6}Mg_{0.8}Ti_{7.2}O_{16}$ 組成で 0.058 eV、300 Kでのac導電率は $1.3 S/cm$ で計算値には近い値となった。これらの研究は現在進行中である。

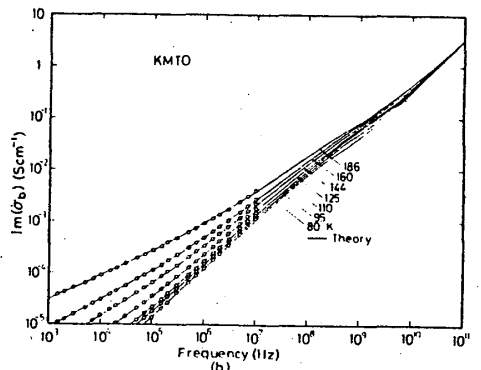
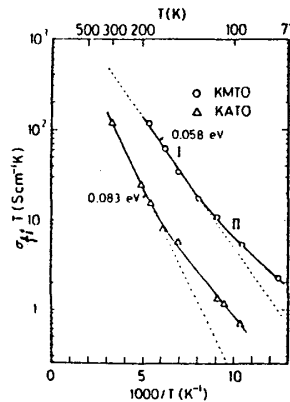
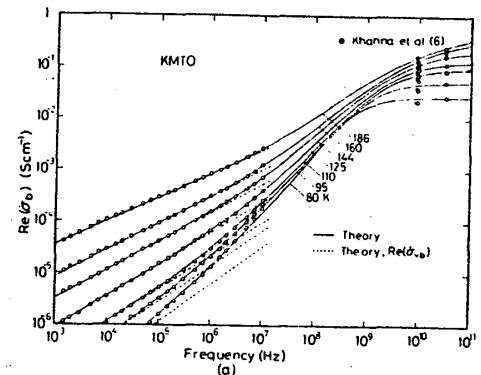


図2. σ_{ac} の温度依存性

図1. 等価回路で計算した σ_0 の周波数依存性

1) 藤木, 複材誌, 7, (1981) 131.

2) Yoshikado et al., Solid State Ionics, 1, (1982) 335.

3) Beyeler et al., Phys. Rev., 24, (1981) 2121.