りん酸ジルコニウム
に関する研究

1985

科学技術庁

無機材質研究所研究報告書第43号

The use of NIMS library items is restricted to research and education purposes. Reproduction is not permitted.

目　　次

1.　研究概要及び構成 …… 1

1. 1　はじめに …… 1

1. 2　研究概要 …… 1

1. 3　研究グループ構成員 …… 2

1. 4　溶液内成長研究会 …… 2

1. 5　執筆分担 …… 2

2.　ZrO_2–P_2O_5–H_2O 系の相関係 …… 3

2. 1　序　　論 …… 3

2. 2　実験およびその結果 …… 3

3.　りん酸ジルコニウムによる分子包接 …… 6

3. 1　序　　論 …… 6

3. 2　α-および γ-りん酸ジルコニウムによるピリジンの包接 …… 7

3. 3　α-および γ-りん酸ジルコニウムによるヒスタミンおよび塩基性アミノ酸の包接 …… 11

3. 4　りん酸ジルコニウムおよび銅モンモリロナイトとシクロデキストリンとの複合化 …… 19

3. 5　ZrO_2–P_2O_5–H_2O 系への包接結晶化法の適用——ナシコン型化合物の合成 …… 25

3. 6　θ-りん酸ジルコニウムの直接合成 …… 28

3. 7　結論および残された問題 …… 28

4.　骨格構造を持つりん酸ジルコニウムと関連化合物に関する研究 …… 31

4. 1　結晶構造の特徴について …… 31

4. 2　調べた物質と研究手段 …… 33

4. 3　ナシコン型構造を持つ $HZr_2(PO_4)_3$ とその関係物質の合成 …… 34

4. 4　ラングバイン石型構造を持つ $HZr_2(PO)_4)_3$ とその関連物質の合成 …… 36

4. 5　$NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)_3M_2(PO_4)_3$ 系の相関係と一連の新化合物(M : Al, Y, In) …… 41

4. 6　$NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の合成と熱処理に伴う構造と組成の変化 …… 43

4. 7　$CsTi_2(PO_4)_3$ の合成の検討 …… 45

5.　$HZ_2(PO_4)_3$ 及び $H_3OZr_2(PO_4)_3$ の物性 …… 48

5. 1　緒　　言 …… 48

5. 2　実験方法 …… 48

5. 3　複素誘電率の温度依存性 …… 48

5. 4　プロトン伝導……49
6.　りん酸八カルシウム（OCP）に関する研究……52
6. 1　OCP の合成……52
6. 2　OCP の陰イオン吸着性……56
6. 3　OCP の陽イオン吸着性……60
6. 4　OCP の触媒性……62
6. 5　OCP とジカルボン酸の複合化……65
7.　りん酸ジルコニウムの化学的性質と合成に関する研究……68
7. 1　りん酸ジルコニウムの分析……68
7. 2　りん酸ジルコニウムの合成……68
7. 3　りん酸ジルコニウムの化学的性質に関する考察……68
8.　結晶構造および物質設計に関する研究……71
8. 1　序　　論……71
8. 2　結晶構造に関する研究……72
8. 3　無機結晶構造データベースの試作と研究……74
9.　関連研究Ⅰ　アパタイトの圧密に関する研究……85
10.　関連研究Ⅱ　非晶質 $As_2S_3Ag_x$ 系における構造変化
—ホスト・ゲストハイブリット……88
10. 1　緒　　言……88
10. 2　実験方法……88
10. 3　実験結果……88
10. 4　構造変化……89
10. 5　ホスト・ゲストハイブリッド……91
11.　残された問題と将来の展望……94
12.　研究成果……95
12. 1　発表論文……95
12. 2　特許出願……97
12. 3　表　　彰……97

1. 研究の概要及び構成

1.1 はじめに

本報告書は，第15研究グループが昭和55年4月から昭和59年3月までの5ヶ年間に行った，りん酸ジルコニウム（$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$）およびこれに関連する物質に関する研究の成果をまとめたものである．

りん酸ジルコニウムは，全く人工的に創り出された無機化合物であり，天然鉱物として未だその存在が確認されていない．1960年 Clearfield によって初めて合成されて以来，その優れた化学的安定性，イオン交換能が注目を集め，特にアンモニウム・イオンに対する交換能に関し，宇宙飛行士の水分回収材，人工透析液の再生材としての可能性が検討され，後者については一部実用化されて来ている．

本研究では，りん酸ジルコニウム及び関連物質について，相平衡，結晶育成，イオン交換，分子吸着，イオン導電性，焼結，物質設計など多面的な調査を行った．本報告書が今後この分野の研究者の参考資料になれば，幸甚この上ない．

1.2 研究概要

りん酸ジルコニウムそのものの合成方法については，これ迄にも幾つかの報告がなされているが，ZrO_2—P_2O_5—H_2O 系の相関係については，殆んど情報が得られていなかった．そこで水熱条件下（室温～1200℃，常圧～20kb）において，相平衡の研究を行い，同条件下での相関係を明らかにし，同時に α-$Zr(OH)PO_4$（低圧型），β-$Zr(OH)PO_4$（高圧型）の2つの新しい結晶相を発見した．

一方，りん酸ジルコニウム（以下 ZrP と略記），および同じ含水層状酸素酸塩である銅モンモリロナイト（以下 Cu-Mont と略記），りん酸カルシウム（以下 OCP と略記）による有機分子の吸着，包接に関する研究を行い，α-ZrP，Cu-Mont，がそれ自身包接性分子であるシクロデキストリンを更に単位格子胞の尺度で包接することを見出すとともに，OCP についてはコハク酸をはじめ一連のジカルボン酸を規則的に包接することを発見し，共にこの種の化合物が機能性有機分子の固定化にとって有用であることを明らかにした．

更に，りん酸ジルコニウムの［$Zr(PO_4)_2$］網状構造が化学的に極めて安定である点に着目し，その3次元化による新しい化合物の導出を試み，ZrO_2-P_2O_5-H_2O-NH_3 系での合成実験から，$N_4HZr_2P_3O_{12}$，$(H_3O)Zr_2P_3O_{12}$，$HZr_2P_3O_{12}$ を端成分とする NASICON 型構造の新物質群を見出しかつこれらの物質のイオン導電性を中心とする物性を明らかにした．また新物質 $CsTi_3P_5O_{19}$ を見出した．

また，キャラクタリゼーション関係では，一般に精密定量法が極めて困難なりん酸ジルコニウムの湿式分析法について幾つかの改善点を見出すと同時に，本研究で見出された新物質のうち，β-$Zr(OH)PO_4$，$NH_4Zr_2P_3O_{12}$，$(H_3O)Zr_2P_3O_{12}$，$HZ_2rP_3O_{12}$，および $CsTi_3P_5O_{19}$ の結晶構造を明らかにするとともに，新物質の設計を目的とした無機結晶構造データベースを試作し，その有用性を検証した．

他方，焼結の基盤技術としてのりん酸カルシウムの圧密化に関する研究を HIP 化学反応という見地から進め，高強度アパタイト焼結体の製法を確立した．また，非晶質 As_2S_3Agx について，Ag の量とイオン導電性の相関関係を構造との関連において明らかにした．

尚，以上の諸研究のうち，りん酸ジルコニウムに関する研究の一部は，昭和59年度より科学技術振興調整費による「ハイブリッド化構造設計技術による新材料創製のための基盤技術に関する研究」の一環として，またりん酸カルシウム系化合物に関する研究」は昭和60年度より，特加研究「生体機能性セラミックスに関する研究」としてそれぞれ発展して行ったことを附記する．

本研究の推進に当り，グループ員各名の研究に深い理解を示され，かつ適切な御助言を頂いた客員研究官の飯山敏道，中林宜男両先生に深い謝意

を表する次第である．

1.3　研究グループ構成員

りん酸ジルコニウム（$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$）研究グループの構成員並びに客員研究官の官職，氏名任期は次の通りである．

第15研究グループ　　昭和55年4月発足

総合研究官

後藤　優（55年4月～59年3月）

主任研究官

上野　精一（55年4月～59年3月）
広田　和士（56年4月～59年3月）
岡村富士夫（55年4月～59年3月）
小野　晃（55年4月～59年3月）
大庭　茂樹（55年4月～59年3月）
門間　英毅（55年4月～59年3月）
太田　正恒（55年4月～59年3月）
（58年4月1日主任研究官）
木島　剛（55年4月～59年3月）
（56年4月1日主任研究官）

客員研究官

飯山　敏道（55年4月～59年3月）
中林　宜男（55年4月～59年3月）

1.4　溶液内成長研究会

回	年月日	議　題	出　席　者
8	55. 6.16	材料科学における結晶学的研究—生体関連無機材料—	R.A. Young (Georgia Institute of Technology，米国)
9	55. 9.11 ～ 55. 9.12	①2，3の強誘電性，強弾性酸化物の相転移について ②イオンの易動度と誘電破壊の関連について	丸茂　文幸（東工大）

1.5　執筆分担

本報告はグループの全員が分担執筆した．各執筆者の担当事項について研究グループ全員の寄与を相当含むことはいうまでもない．各章，節の担当区分は次のとおりである．

1.　後藤　優　　7.1～7.2　大庭　茂樹
2.　小野　晃　　7.3　上野　精一
3.　木島　剛　　8.　岡村富士夫
4.　小野　晃　　9.　広田　和士
5.　太田　正恒　　10.　太田　正恒
6.　門間　英毅　　11.　後藤　優

2. ZrO_2–P_2O_5–H_2O 系の相関係について

2.1 序　論

この系についてはイオン交換体として α-$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$[1]（以後 α-ZrP と略）また低熱膨脹性物質として $Zr_2O(PO_4)_2$[2,3] が主な研究対象となっている．最近，ナシコン型化合物の低熱膨脹特性に関連して ZrO_2-P_2O_5 系の相図のみなおしがおこなわれた[4]．我々は α-ZrP の安定性を高温高圧下で調べたが，この際高圧相の $Zr(OH)PO_4$ を新らしく合成できた[5]．ここでは低圧相を α-$Zr(OH)PO_4$ とし，高圧相を β-$Zr(OH)PO_4$ とする．この高圧相の結晶を中心とした高圧実験の結果を記述する．

第1図に問題にしている系における6つの結晶相の組成を図示した．この図では500℃を想定しているが，$Zr_3(PO_4)_4$ の H_2O 存在下での高圧下の安定関係は不明であるので便宜的な相図である．また流体の組成も概念的なもので，この図の H_2O/P_2O_5 の比は1100℃前後での ZrP_2O_7，$Zr_2P_2O_9$ と H_2O との相平衡から求めたものを図示したにすぎない．

2.2 実験およびその結果

2.2.1 合成法

試薬特級の $NH_4H_2PO_4$，ZrO_2，$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ および H_3PO_4 を使用していくつかのタイプの出発物質を得た．たとえば，$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と H_3PO_4 溶液を混合してゲルを作成し，これを加熱して ZrP_2O_7 組成の粉体とし，これに ZrO_2 を加えて Zr/P が1になる混合物とした．同じく Zr/P が1である混合物を $NH_4H_2PO_4$ と ZrO_2 の混合物からも作成した．これらがピストンシリンダー型高圧装置を使った高圧実験の出発物質である．いくつかの実験では ZrP_2O_7 組成の粉体をそのまま使用した．これは比較的大きな単結晶を作成する目的で使用した．

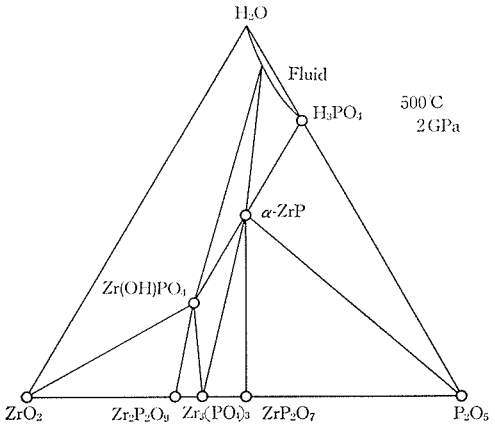


図1　ZrO_2-P_2O_5-H_2O系の結晶相

等モル溶液の $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ と H_3PO_4 から沈澱物を作成し，これを室温付近で乾燥させてゲルを作り，これを 0.2 GPa 以下でのタトル型高圧容器を使用した高圧実験の出発物質とした．0.2 GPa 以下では結晶性の ZrP_2O_7 を使用した場合，反応はほとんど進行せず相平衡における逆反応の実験が不可能であったので，ここでは出発物質としてゲルのみを使用した．

1 GPa 以上の圧力での実験ではピストンシリンダー型高圧装置[6]を使用した．圧力媒体の構成は NaCl に10％の MoS_2 を加えた中空の円柱状圧粉体を一番外側に配置し，順次内側に向ってカーボンヒーター，円柱状の NaCl 圧粉体そして中心部に長さ約4 mm の白金カプセルを置いた．更に，白金カプセルとカーボンヒーターの接触を防止するためシリカパイプを配置してある．白金カプセルには出発物質と水が封入されている．白金カプセルに接してその上方に MgO セラミックスがあり，これを通して熱電対が白金カプセルと接する様に置かれる．圧力セル全体の長さは 40 mm で直径は 12.7 mm である．カーボンヒーターの内径は 6 mm である．

圧力はみかけの値をそのまま採用し，まさつ補正はしていない．温度はアルメル・クロメル熱電対で測定し，この熱電対の mV の値を加熱用のコントローラーの信号としている．実験時間は48～72時間である．

0.2 GPa 以下での実験では金パイプに出発物質と水を封入し，1週間 600℃ 以下の所定の温度で

加熱した．圧力容器の概要およびX線，DTA，IR等の方法・装置は第4章に記述されるものと本質的に同じである．

2.2.2　実験結果

第2図に白丸で示した様に β-$Zr(OH)PO_4$ は，1.5 GPa 以上の圧力で合成された．ワイセンベルグ写真では，斜方晶系で Cmca あるいは C2ca，a=0.6607，b=0.8657，c=1.171 nm である。X線粉末データは β-$Zr(OH)PO_4$ と $Zr_2O(PO_4)_2$ とでは第1表に示した様にお互いにたいへん似ている．これは両者の結晶構造に類似点が多い事を示唆している．

β-$Zr(OH)PO_4$ は 410～670℃ の間に脱水が認められ，その量は 4.2 wt% で理論値 4.4% とほぼ一致している．IR スペクトルでは 3560 cm^{-1} に強い OH 伸縮振動の吸収ピークが認められる（第3図）．EPMA での分析では ZrO_2=60.32，P_2O_5=35.26，合計=95.58 で理論値とよく一致する．

ZrP_2O_7 と水を使用した実験では大きなサイズの多量の β-$Zr(OH)PO_4$ と α-ZrP が生成している．これは P_2O_5 成分が水に溶解して固相の Zr/P が増大したためである（第1図参照）．実験後の流体相にはリン酸成分が多く，流体相をつけた薬包紙は黒こげに変化する．流体相にリン酸が濃集し易いのは 400℃ 以下でも認められ，この場合にも結晶が大きく成長している．この理由で，大型の β-$Zr(OH)PO_4$ の結晶を得るのに ZrP_2O_7 を使

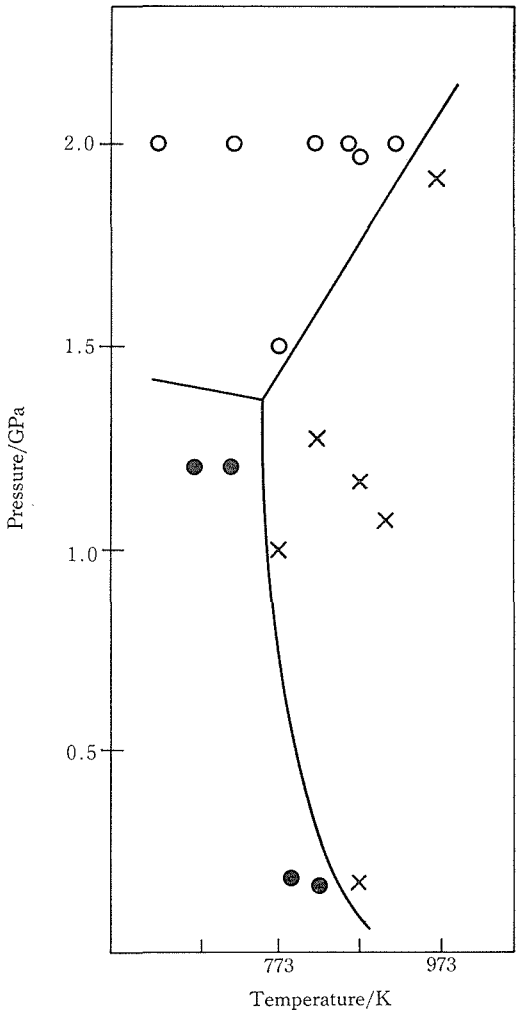


図2　合成結果
白丸：β-$Zr(OH)PO_4$，黒丸：α-$Zr(OH)PO_4$，
×：$Zr_2O(PO_4)_2$

表1　合成物の線粉末回析データ

	β-$Zr(OH)PO_4$		$Zr_2O(PO_4)_2$	
hkl	d/nm	I	d/nm	I
002	0.586	55	0.594	50
020	0.433	40	0.433	60
021	0.406	66	0.406	74
112	0.391	38	0.394	50
022	0.349	33	0.349	43
200	0.330	100	0.331	100
113	0.314	36	0.316	52
004	0.295	17	0.296	13
023	0.290	36	0.292	32
220	0.262	7	0.263	15
131	0.258	39	0.258	88
114	0.256	55		
132	0.241	28	0.241	33
204	0.219	9		
040	0.2167	5		
041	0.2130	14	0.2125	16
311	0.2100	7		
025	0.2060	15	0.203	15
312	0.2004	20	0.201	38
320	0.1960	11	0.197	22
006	0.1956	17		
043	0.1896	24	0.1897	31
313	0.1874	8	0.1886	9
116	0.1833	14	0.1853	28
026	0.1782	6	0.1801	18
331				
314	0.1728	38	0.1735	66
332	0.1679	8	0.1682	16
151	0.1657	29	0.1657	50
151	0.1657	29	0.1657	50

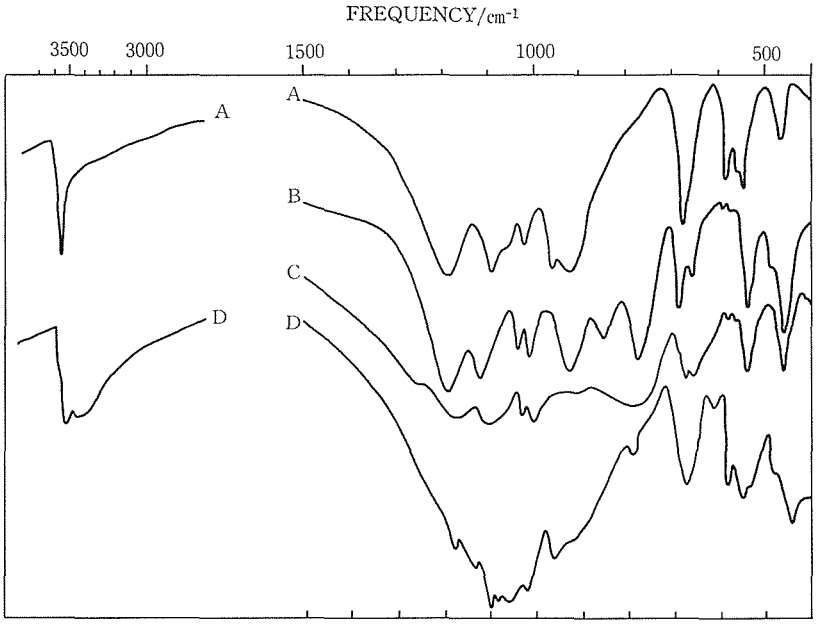


図3　合成物のIRスペクトル
A：β-$Zr(OH)PO_4$，B：$Zr_2O(PO_4)_2$，Aのsampleを加熱して合成.
C：$Zr_2O(PO_4)_2$(高圧で作成)，D：α-$Zr(OH)PO_4$.

用している．この様な現象は圧力が 1.5 GPa 以下になるとはっきりしなくなる．

1.2 GPa 以下で α-$Zr(OH)PO_4$ が合成された．X 線粉末データは文献値[7]と類似している．IRスペクトルでは 3560 cm^{-1} に OH ピークが認められる．電子回折では常に直交した格子軸のパターンが得られ，斜方晶系ではないかと予想されている．第2図では 0.2 GPa，約 540℃ では α-$Zr(OH)PO_4$ が不安定で $Zr_2O(PO_4)_2$ が生成するとなっている．しかしこの温度域では反応が遅く（一度生成した α-$Zr(OH)PO_4$ が $Zr_2O(PO_4)_2$ に変化する速度が遅い），安定域は更に低温側にずれる可能性が高い．

$Zr_2O(PO_4)_2$ の結晶構造[8]は稜を共有した ZrO_7 多面体からなる鎖からなり，これは4配位のP原子によって結びつけられている．ただし，鎖は ZrO_7 同志が1つの酸素原子を共有している部分もある．この酸素原子が水和によって OH になって，すなわち Zr_1-O-Zr_2 が Zr_1-OH と Zr_2-OH（Zr_1，Zr_2 は別々の鎖を意味する）となって β-$Zr(OH)PO_4$ が生成すると推測される．$Hf(OH)_2SO_4$ では $[Hf(OH)_2]_n^{2+}$ の鎖が4配位のS原子で結びつけられている[9]．鎖はお互いに独立しており，直接的に結びついていない．この構造の基本形態は β-$Zr(OH)PO_4$ と類似していると思われる．

参考文献

1) A. Clearfield and J.A. Stynes, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 117 (1964)
2) D.E. Harrison, H.A. McKinstry and F.A. Hummel, *J. Amer. Chem.Soc.*, **37**, 277 (1954)
3) I. Yamai, T. Oota and S. Kawaminami, *Ann. Rep. Ceram. Engin. Res. Lab. Nagoya Inst, Techn.* **9**, 23 (1982)
4) J. Alamo and R. Roy, *J. Amer. Ceram. Soc.* **78**, 80 (1984)
5) A. Ono and F.P. Okamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **58**, 1051 (1985)
6) 福長脩，高圧力，8，1856 (1970)
7) N.G. Chernorukov, I.A. Korshunov and M.I. Zhuk, *Russ. J. Inorg. Chem.* 28, 934 (1984)
8) V.W. Gebert and E. Tillmanns, *Acta. Crystallogr., Sect. B.* **31**, 1768 (1975)
9) M. Hansson, *Acta. Chem. Scand.*, **27**, 2455 (1973)

3. リン酸ジルコニウムによる分子包接

3.1 序　論

ホスト成分によってつくられた分子規模の空洞にゲストとなる化学種が収納され，安定な複合体すなわち包接化合物を形成する現象は数十年来主として物理化学者達の研究の対象とされてきた．そしてその蓄積を背景に近年，包接空間を用いた有機合成や不安定化学種の固定化など，ホスト化合物を機能材料として活用する試みが有機系ホストを中心に進められている[1,2]．ここでは，包接現象の無機材料科学への応用という立場から，ホスト化学種の一つであるリン酸ジルコニウム系を主素材として，(1)有機分子（イオン）の吸着・分離，(2)機能性無機—有機複合体（＝ハイブリッド材）の合成，(3)無機多孔体（＝デハイブリッド材）の合成に関する研究を行なった．

リン酸ジルコニウムは ZrO_6 八面体と PO_4 四面体の結合様式の違いにより層状リン酸塩と三次元骨組構造リン酸塩の二系列に分けられる．

化学式 $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$（略号：ZrP）で示される層状リン酸ジルコニウムは，ジルコニウムとリン酸基から成る一種の二次元ヘテロポリマー層を構成単位とする層状化合物である（図1）[3]．その基本化合物として α 型（n=1，層間距離 7.6 Å）と γ 型（n=2，同 12.3 Å）があり，いずれも陽イオンを交換吸着し，極性分子を層間包接（インターカレート）する性質がある。無機イオン交換特性に関する研究は60年代に始まり，耐熱性イオン交換膜，放射性廃棄物処理材への応用とも関連し数多くの研究が行なわれてきており[4]，また生体関連材料として，そのアンモニウムイオン吸着能が血液透析液の再生に活用されている[5]．一方，包接特性については，α-ZrP によるアルキルアミン[6~9]，ピリジン[8]，アミド[9] 等の層間包接に関する研究が行なわれているが，γ-ZrP の包接特性に関するデータは極めて少ない．また，上記(1)の視点から ZrP を生体用吸着剤として応用するための基礎となる，生体関連有機化合物の包接挙動に関する研究例は皆無であり，僅かに関連研究として先に我々が行った中性アミノ酸の ZrP 表面への吸着に関する研究がある[10]．さらに，視点(2)による ZrP と有機化合物との複合化に関する研究として，α- またはγ-ZrP とラウリル酸[11]やポリエーテル[12]との複合体の合成およびそのガスクロ用充てん剤への応用[11]などがあるが，いずれも有機成分としてはアルキル鎖等の単純な素材が用いられている．しかし，それ自体として触媒能などの有用な性質を備えた素材を組み込むことができれば，より高度の機能をもった複合体を仕立てることができるであろう．

三次元骨組構造リン酸ジルコニウム $M_2Zr(PO_4)_3$（M：一価陽イオン）は一群のリン酸ケイ酸ジルコニウム塩 $M_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$（$0 \leq x \leq 3$）の端成分であり，ナシコン(NASICON) と呼ばれ

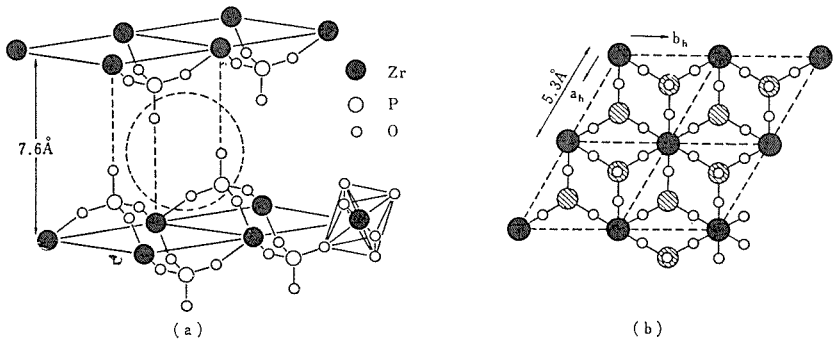


図1　(a) α-リン酸ジルコニウム結晶の構造モデル（層間距離7.6A）[3]
(b) 同・C軸からの投影図[3]

る同族体の一つ $NaZr_2Si_2PO_{12}$ が高い Na^+ イオン導電性を示すことから，近年注目されるようになった[13]．また，この系列に関しては，イオン導電体として注目される以前に，リン酸ケイ酸ジルコニウム(またはチタニウム)系ゲルによる被照射ウランからのプルトニウムの分離特性ならびにそのイオン交換特性が検討されている[14,15]．一方，三次元骨格形成能をもつ原子の組み合わせは，ゼオライト ZSM-5[16] や多孔質リン酸アルミニウム[17]の例にみられるように，有機塩基をゲストとする包接化合物を焼成することにより特有の構造をもったミクロ多孔体を形成する可能性がある．すなわち，視点(3)に基づく研究の対象となりうる．

以上のような観点から，まず典型的なゲスト分子であるピリジンと生体関連有機化合物であるヒスタミンおよび塩基性アミノ酸類の α-ZrP と γ-ZrP に対する包接挙動を検討した（3.2，3.3節）．ついで，筒状のホスト化合物であり，酵素モデルとして知られるシクロデキストリンと ZrPおよび同じく層状ホストである銅モンモリロナイトとの複合化を試みた（3.4節）．得られた複合体は複数のホスト成分から成る複合ホストとしての初めての例である．

さらに ZrO_2-P_2O_5-SiO_2-H_2O 系と第4級アンモニウムイオンとの包接化合物の生成のねらいとして両者の水熱反応挙動を検討した（3.5節）．また α-ZrP の高水和物である θ-ZrP の溶液からの直接合成法を見い出すと共に，水和数に関する定量的考察を加えた（3.6節）．

尚，本章での研究を通して用いたリン酸ジルコニウムの二種の基本多形のうち，γ 型の結晶構造は解析されていないが，構造の基本的特徴は図1に示した α 型に類似しているものと推定されている[18~20]．

3.2 α-および γ-リン酸ジルコニウムによるピリジンの包接[21,22]

3.2.1 はじめに

α-リン酸ジルコニウム（α-ZrP）によるピリジンの包接挙動については既に山中らの報告[23]がある．ここでは，α-ZrP と γ-ZrP とのホスト相としての基礎特性を比較することを主目的として，液相包接によりえられた α- および γ-ZrP とピリジンとの複合体（層間化合物）の組成・構造の常温および加熱分析と包接に伴う反応熱の測定を行ない，複合体の生成・分解機構を調べた．

3.2.2 実験方法

(1) 試料

α-ZrP は先に調製した試料（参考文献10の試料 ZrP-H）を用いた．γ-ZrP は Clearfield らの方法[24]に準じて作製した．$NaHPO_4$ 2.7モルと HCl 0.9 モルを含む沸騰溶液 450 cm^3 に $ZrOCl_2$ の 1 M 溶液 225 cm^3 を撹拌しながら滴下した後，そのまま14日間還流し，γ-ZrP の Na 置換体をえた．この沈澱生成物をろ過後，2 N HCl で処理したプロトン型に変え，さらに液中の塩素イオンを指標にして水洗・ろ過を十分くり返した後室温で乾燥し，γ-ZrP の試料とした．ピリジンは脱水，蒸留後使用した．

(2) 包接実験と熱量測定

固体試料（ZrP）0.1 g を種々の濃度のピリジン水溶液 20 cm^3 に加え，25±0.5℃ で3日間振とうした．遠心分離後，液相の pH とピリジン濃度を測定した．残留固相は相対湿度 60±5% の空気中で乾燥後，分析した．包接に伴う反応熱(25℃)を双子型熱量計（東京理工製）を用いて測定した．

(3) 加熱実験

熱重量分析（TG）は常法によった．高温X線回折は，試料温度を 20℃ または 40℃ 間隔で段階状に昇温していき，所定の各温度で10分間保持した後 $2\theta=7\sim15$℃ の範囲を 2θ 走査速度 1°/分 で測定した．試料温度は NH_4NO_3 の IV→III，III→II，II→I の各転移温度を参照して較正した．

(4) 酸強度の測定

ZrP 試料の酸強度を Namba ら[25]の方法により評価した．

3.2.3 ピリジンの包接反応

山中ら[23]によれば，α-ZrP によるピリジン(Py)の包接は(1)式に従って層間距離 10.9 Å の一水和物が生成する．

$$Zr(HPO_4)_2\cdot H_2O(7.6\,\text{Å}) \xrightarrow{Py(水)} Zr(HPO_4)_{1.55}(PyHPO_4)_{0.45}\cdot H_2O(10.9\,\text{Å}) \quad \cdots\cdots(1)$$

しかし，追実験を行なった結果，生成する複合体は，後に示す TG の結果から，一水和物ではなく，熱的安定性を異にする2種類の層間水を等量含む二水和物であることが判った（(2)式）．

$$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O(7.6\,\text{Å}) \xrightarrow{Py(水)} Zr(HPO_4)_{1.55}(PyHPO_4)_{0.45} \cdot 2H_2O(10.9\,\text{Å}) \quad \cdots\cdots(2)$$

すなわち，ピリジンは1分子当り2.2個の水分子を伴って包接され，層間距離が 3.3 Å だけ増大する．

一方，γ-ZrP は α-ZrP の場合と同様な滴定曲線を与え，層間距離12.3Å の複合体 $Zr(HPO_4)_{1.56}(PyHPO_4)_{0.44} \cdot 0.7H_2O$ を形成した（(3)式）．

$$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O(12.3\,\text{Å}) \longrightarrow Zr(HPO_4)_{1.56}(PyHPO_4)_{0.44} \cdot 0.7H_2O \quad \cdots\cdots(3)$$

複合体の式量当りのピリジン含量は α-ZrP の場合とほとんど同じである．しかし，包接様式の違いは際立っており，γ-ZrP では層間距離を保持したまま，ピリジン1分子が層間水3分子と入れ代りに層間包接されるのが特徴である．

3.2.4　包接の熱力学

図2に，α- および γ-ZrP によるピリジンの包接に伴って発生する熱，$-\Delta H^\circ_x$ と ZrP の式量当りのピリジンの包接モル数 x との関係を示す．いずれの場合も包接反応は発熱的に進む．$-\Delta H^\circ_x$ と x は直接関係にあり，その傾きで与えられるピリジン1モル当りの微分反応熱 $-\Delta H^\circ_x = \dfrac{\partial \Delta H^\circ}{\partial x}$ は，この場合，包接の積分反応熱 $-\Delta H^\circ$ に等しい．

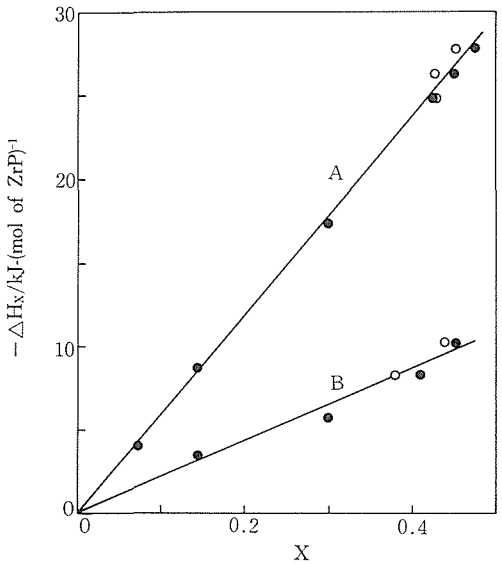


図2　α-ZrP(A) および γ-ZrP(B) に対するピリジンの包接熱($-\Delta Hx^\circ$)と包接量(x, 式量当りのモル数) との関係．xの値はTG(○)または溶液分析(●)から求めた．

表1　ピリジンの包接に伴う熱力学量の変化

熱力学量a	ホスト相		備考
	α-ZrP	γ-ZrP	
ΔH^0	−59.3±0.4	−21.9±0.5	測定値
ΔH_h^0	−16.8	20.6	
ΔH_h^0(h)	−15.1	20.6	
ΔH_h^0(l)	−1.7	0	
ΔH_g^0	−42.5	−42.5	
ΔH_g^0(t)	−20.0	−20.0	
ΔH_g^0(p)	−22.5	−22.5	
ΔS_h^0	−55.9	76.2	
ΔS_h^0(h)	−55.9	76.2	
ΔS_h^0(l)	～0	0	
ΔS_g^0	47.3	47.3	
ΔS_g^0(t)	17.2	17.2	
ΔS_g^0(p)	30.1	30.1	
ΔS^0	−8.6	123.5	
ΔG^0	−56.7	−58.7	

aΔHとΔGは$kJmol^{-1}$, ΔSは$Jk^{-1}mol^{-1}$を単位とする．

その結果を表1に示す．

ピリジンの包接に伴うホスト相からのリン酸の溶出量は，α-ZrP では 0.095 mmol g^{-1}，γ-ZrP では 0.025 mmol g^{-1} であり，ピリジンの包接量の 3 mol % 以下である．従って，ホスト相の加水分解に起因する熱効果は無視できる程度であると考えてよい．そこで，ホスト相とゲスト分子（ピリジン）の包接後と包接前のエンタルピー差をそれぞれ ΔH°_h，ΔH°_h，エントロピー差を ΔS°_g，ΔS°_g とおくと，ΔH° および全エントロピー変化 ΔS° は(4)，(5)式のように書ける．

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_h + \Delta H^\circ_g \quad \cdots\cdots(4)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S^\circ_h + \Delta S^\circ_g \quad \cdots\cdots(5)$$

さらに，ΔH°_hを包接反応に伴う水和状態の変化による寄与 ΔH°_h(h)と層状格子の変位（膨脹または収縮）による寄与 ΔH°_h(l)に分けると，

$$\Delta H^\circ_h = \Delta H^\circ_h(h) + \Delta H^\circ_h(l) \quad \cdots\cdots(6)$$

同様に，

$$\Delta S^\circ_h = \Delta S^\circ_h(h) + \Delta S^\circ_h(l) \quad \cdots\cdots(7)$$

式(2)および(3)の反応によってピリジン1モルが包接される際，α-ZrP は水 2.2 モルを層間に取り込み，γ-ZrP は反対に層間水を 3.0 モルを放出する．この層間水の出入りに伴うエンタルピーとエントロピーの変化は，同じ温度における氷の融解と水の凝固に伴う各々の変化量で近似してよいであろう．水の標準熱力学関数[26]から見積った25℃

における氷の融解熱 6.85 kJ mol^{-1} と融解エントロピー 25.4 Jk^{-1} mol^{-1} を用いると，$\Delta H^\circ_h(h)$ と $\Delta S^\circ_h(h)$ の値が得られる．さらに，γ-ZrP の場合は，層間距離の変化がないから $\Delta H^\circ_h(l) \simeq 0$, $\Delta S^\circ_h(l) \simeq 0$ である．α-ZrP に対する $\Delta S^\circ_h(l)$ 値も $\Delta S^\circ_h(h)$ に比べて無視できると思われる．

γ-ZrP については式(4)，(6)から $\Delta H^\circ_g = -42.5$ kJ mol^{-1} がえられる．この ΔH°_g 値は，ピリジンが水溶液中から固体内へ移る時の変化量，$\Delta H^\circ_g(t)$ と固体中で P-OH 基と反応してピリジニウムイオンになる際の変化量，$\Delta H^\circ_g(p)$ との和である．すなわち

$$\Delta H^\circ_g = \Delta H^\circ_g(t) + \Delta H^\circ_g(p) \quad \cdots\cdots(8)$$

同様に

$$\Delta S^\circ_g = \Delta S^\circ_g(t) + \Delta S^\circ_g(p) \quad \cdots\cdots(9)$$

ここで，$-\Delta H^\circ_g(t)$ は固体ピリジンの融解エンタルピー ΔH°_f と液体ピリジンの水への溶解エンタルピー ΔH°_s の和であり，$-\Delta S^\circ_g(t)$ も同様に ΔS°_f と ΔS°_s の和に等しいとおくことができる．固体ピリジンのエンタルピーとエントロピーデータ[27]の補外により 25℃ における ΔH°_f と ΔS°_f の値は各々 10.3 kJ mol^{-1}, 39.3 Jk^{-1} mol^{-1} である．これらの値と $\Delta H^\circ_s = 9.71$ kJ mol^{-1}, $\Delta S^\circ_s = -56.5$ Jk^{-1} mol^{-1} [28]から，$\Delta H^\circ_g(t)$ と $\Delta S^\circ_g(t)$ の値がえられる．従って，γ-ZrP に対する $\Delta H^\circ_g(p)$ も求まる．α-ZrP に対する $\Delta H^\circ_g(p)$, ΔH°_g 値は，α-ZrP と γ-ZrP の酸強度に差がない（表2）ことを考慮すると，γ-ZrP に対する値に等しいとみなすことができる．さらに，$\Delta S^\circ_g(p)$ 値は，水溶液中でのピリジンのプロトン化反応のエントロピー（= 30.1 Jk^{-1} mol^{-1}）[29]で近似すると，ΔS°, ΔG° が計算できる．

以上の結果を表1にまとめて示す．γ-ZrP に対する ΔH° の実測値と $\Delta H^\circ_h(h)$, $\Delta H^\circ_h(t)$ の計算値を用いて見積った $\Delta H^\circ_g(p)$ 値（-22.5 kJ mol^{-1}）は溶液内でのプロトン化反応に対する実測値，20.1 kJ mol^{-1} [29]とほぼ一致する．一方，層間距離の増加によるホストのエンタルピー変化は正となるはずであるが，α-ZrP に対する $\Delta H^\circ_h(l)$ は，-1.7 kJ mol^{-1} となった．これは，$\Delta H^\circ_h(h)$, $\Delta H^\circ_g(t)$, $\Delta H^\circ_g(p)$ などの見積りの近似度が粗いことと α-ZrP に対する $\Delta H^\circ_h(l)$ 値が高々 2～3 kJ mol^{-1} 程度であることを意味しているものと考えられる．

表2　水中での α- 及び γ-ZrP の酸強度[a]

	H_0				
	+4.8	+3.3	+1.5	−3.0	−5.6
α-ZrP	+	+	−	−	−
γ-ZrP	+	+	−	−	−

[a] ＋　酸性色，　－　塩基性色

3.2.5　ピリジン複合体の熱分解機構

α-ZrP と γ-ZrP のピリジン複合体（各々 α-複合体，γ-複合体と呼ぶ）の熱的安定性と熱分解挙動には際立った違いがあることが判った．

(1)　α-複合体

α-複合体 $Zr(HPO_4)_{1.55}(PyHPO_4)_{4.45} \cdot 4H_2O$ を加熱していくと，20℃ から 142℃ の間で同量の水が2段階で脱離し，142℃ でピリジンの脱離，440℃ 付近でリン酸水素基の縮合が起こる（図3）．脱水挙動は，α-複合体が熱的に不安定で 70℃ 以下で脱離する水と，より安定に保持され，70℃ 以上で脱離する水を等量保持していることを示している．そこで，これらを各々タイプⅠ，Ⅱの水と名付ける．図4に示したX線図形によれば，α-複合体は最初の脱水過程で層間距離 10.4 Å の相（M相とする）と 9.94 Å の相（M′相とする）に分かれる．さらに第2の脱水過程でこれらの2相は各々層間距離 11.1 Å の相と 7.40 Å の相に変わる．この 7.40 Å 相は α-ZrP の無水型である ζ-ZrP[30]に相当する。これに対し，11.1 Å 相は，その層間距離が増加していることから考えて，α-複合体そのものよりピリジン含量の高い無水型であると推定される．142℃ 以上では，この 11.1 Å 相がピリジンの脱離と共に消失し，α-複合体は完全に ζ-ZrP に変わる．それ以降の分解過程は α-

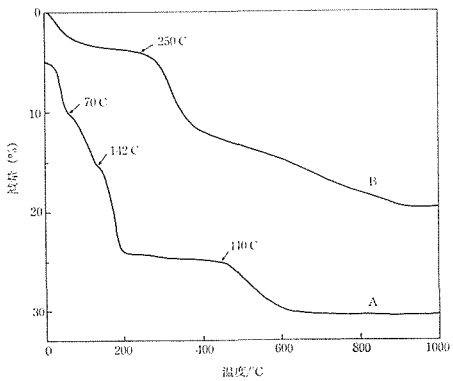


図3　ピリジン複合体のTG曲線 (A) α-ZrP (B) γ-ZrP

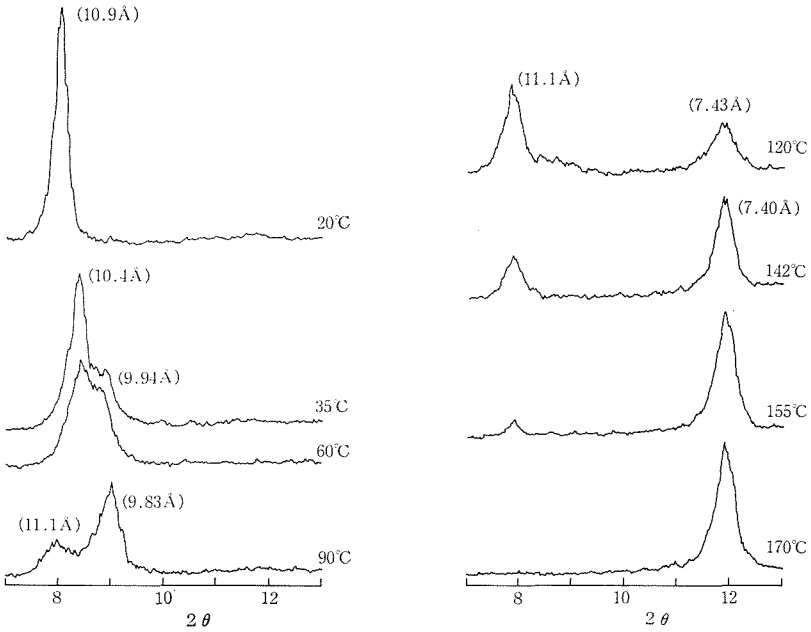


図4　種々の温度における α-ZrP-ピリジン複合体のX線パターン
括弧内に回折ピークに対応する層間距離を示す.

ZrP の場合[30]と同じである.

以上の結果から，上記のタイプⅠとタイプⅡの水は共に層間に包接された層間水であり，またこの層間水の脱離によって空孔が生成することによりピリジン分子の層間拡散が誘起されるため，α-複合体は，(10)式に示すように，ピリジン含量の増加した相とピリジンを全く含まない相への分離を経て無水型の ζ-ZrP に転換し，以下 α-ZrP と同じ分解経路をたどるものと結論される.

$$\mathrm{ZrP(Py)\cdot 2H_2O}(10.9\text{Å}) \xrightarrow[-\mathrm{H_2O(I)}]{30-70^\circ\mathrm{C}}$$
$$\mathrm{M}(10.4\text{Å})+\mathrm{M'}(9.94\text{Å})$$
$$\xrightarrow{70-140^\circ\mathrm{C}} \overline{\mathrm{ZrP(Py)}}(11.1\text{Å})+\zeta\text{-ZrP}(7.4\text{Å})$$
$$\xrightarrow{140^\circ\mathrm{C}<} \zeta\text{-ZrP}(7.4\text{Å}) \longrightarrow \alpha\text{-}\mathrm{ZrP_2O_7} \qquad \cdots\cdots(10)$$

(2)　γ-複合体

γ-複合体は，まず相分離を伴なわない一段の脱水（図3）により層間距離 12.0 Å の無水の相に変わる．この相は，180℃ 付近より結晶性が低下し始め，250—350℃ でピリジンの脱離とリン酸水素基の部分縮合が進行して，層間距離 10.8 Å の低結晶質相になる．すなわち，γ-複合体の熱分解経路は(11)式のようにまとめられる.

$$\mathrm{ZrP(Py\cdot 0.8H_2O}(12.3\text{Å}) \xrightarrow[-\mathrm{H_2O}]{30-100^\circ\mathrm{C}}$$
$$\mathrm{ZrP(Py)}(12.0\text{Å}) \xrightarrow[\text{不規則化}]{180^\circ\mathrm{C}} \text{低結晶質}\cdot$$
$$\mathrm{ZrP(Py)}(11.9\text{Å}) \xrightarrow[-\mathrm{Py}]{250-350^\circ\mathrm{C}} \mathrm{ZrP}(10.8\text{Å})$$
$$\longrightarrow \alpha\text{-}\mathrm{Zr_2P_2O_7} \qquad \cdots\cdots(11)$$

3.2.6　ピリジン複合体の構造と熱安定性

(1)　α- および γ-複合体の構造

α-複合体の層間距離とそのホスト相の無水型である ζ-ZrP の層間距離との差 3.5 Å はピリジン分子のファンデルワールス厚み 3.4 Å[31]にほとんど等しい．これは，ピリジン分子が α-ZrP の層間でその分子面をリン酸層に平行にして単分子層を形成していることを示している．直径 7.3 Å 厚さ 3.4 Å のピリジン分子が，この単分子層内で，六方最密型に配列しているとすると，ピリジン分子の占有する実効面積は $2\sqrt{3}\times(7.3/2)^2=46.1$ Å である．これに対して，α-ZrP における P-OH 基の占有面積は 24.3 Å^2[10]であるから，ピリジンの理論含量は $x=24.3/46.1=0.53$ となる．そこで，$x=0.53$ と $x=0.45$（実測値）との差すなわちピリジン分子間のすき間が分子容 14 Å^3 の水分子によって埋められているとすると，その量は α-ZrP の式量当り 0.8 モルと見積られる．これ

は，α-複合体の式量当りに含まれる水2モルのうち，1モルはホスト相の層間表面 P-OH 基に二座配位型の水素結合[32]により強く捕捉され，残り1モルはピリジンと共に層間に取り込まれてそのすき間を埋めていることを意味する．タイプⅡとⅠの水を各々この2種の水に帰属させると，複合体の脱水挙動がよく説明される．

γ-複合体と γ-ZrP の無水型である β-ZrP[24] の層間距離の差 2.9 Å はピリジン分子のファンデルワースル厚さ 3.4 Å より 0.5 Å だけ小さい．Clearfield ら[20] によれば，γ-ZrP 中の水分子は隣り合ったリン酸層に表面の P-OH 基を結ぶ水素結合橋を形成している．従って，γ-複合体では，この層間水の 65% が，α-複合体の場合と同様に分子面をリン酸層と平行に向けたピリジン分子によって置換され，残りの水がそのすき間を埋めていると考えられる．

(2) α- および γ-複合体の熱的安定性

α- および γ-ZrP と強塩基である n-ブチルアミンとの複合体は共に 230℃ でアミンを放出する[18]．これに対して，ピリジン複合体の脱ピリジン温度は，前節でみたように，ホストによる差が顕著である．すなわち，α-複合体においては，層間水の脱離によりピリジン分子の層間拡散が誘起され，142℃ でピリジンが脱離してしまうが，一方 γ-複合体では，ピリジンが脱水温度よりもさらに 100℃ 以上高い温度域まで保持される．これは，α-複合体では包接層の構造がピリジン分子間に存在する水分子により補強され，安定化されているのに対し，γ-複合体では，ピリジン分子がホスト骨格そのものに強く束縛されていることを意味する。さらに，γ-複合体におけるゲスト分子の脱離温度を比べると，強塩基である n-ブチルアミンよりも弱塩基であるピリジンの方が 20℃ も高い．従って，γ-ZrP 骨格のピリジンに対する強い束縛力は，P-OH 基とピリジニウム基の間の静電的力よりもむしろピリジン分子と γ-ZrP 層間に形成された空洞の壁との間に働くファンデルワールス力や疎水結合力などの結合力，すなわち包接化合物に特有の結合力に由来しているものと理解される．そしてこの種の結合力が後に (3.3.5) 述べるホストのゲストに対する形状選択効果を生み出すと考えられる．

3.3 α-および γ-リン酸ジルコニウムによるヒスタミンおよび塩基性アミノ酸の包接[33,34]

3.3.1 はじめに

リン酸ジルコニウムを血液透析に応用した前述の例[5] は，この化合物の生体に対する毒性が無視できるという点に着目したものである．これはアパタイトなど少数に限られている生体関連無機材料の枠を広げる意味において興味深い．我々は，先に[10] リン酸ジルコニウムの生体用吸着材としての利用をめざす立場から，α-リン酸ジルコニウムに対する中性アミノ酸の表面の吸着性を調べ，包吸着機構等を明らかにした．ここでは，塩基性アミノ酸である L-ヒスチジン (His, pI 7.47)，L-リジン (Lys, pI 9.74) および L-アルギニン (Arg, pI 10.76) と関連生体アミンであるヒスタミン (Hist) の α- および γ-リン酸ジルコニウムに対する層間吸着性を検討した．図5に His, Lys, Arg の構造式を示す．これらのアミノ酸からカルボキシル基を除いた化合物が各々ヒスタミン，ペンタメチレンジアミン (PMDA, 別名カダベリン)，アグマチン (Agm) と呼ばれる生体アミンである．メチレン基 2, 4 または7個をもつジアミンの α- および γ-ZrP に対する包接特性についてすでに報告があり[18]，Agm は不安定でフリー塩基として入手できないので，関連アミンとしては Hist のみを詳しく調べた．

3.3.2 実験方法

ZrP 試料は前節で使用したものと同じである．アミノ酸とヒスタミンは特級試薬をそのまま使用した．

ZrP 試料 0.1 g を種々の濃度のアミノ酸または

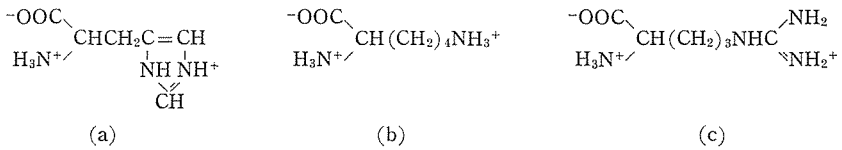


図5 アミノ酸の構造式 (a) L-ヒスチジン (b) L-リジン (c) L-アルギニン

アミン溶液 4 cm³ に加え，25±0.5℃ で 4 日間振とうした．遠心分離後，上澄み液の pH およびアミノ酸濃度を文献10の方法で，溶出したリン酸の濃度を比色法により測定した．固相は 25℃，相対湿度51％の空気中で乾燥した後，X 線回折，TG，IR の測定と電子顕微鏡観察を行なった．

3.3.3 α- および γ-リン酸ジルコニウムによるヒスタミンの包接

前節において，α- および γ-ZrP とピリジンとの複合体の熱的安定性に際立った差があることを示した．ヒスタミンの場合には，図 6 に示すように，α-ZrP と γ-ZrP に対する吸着挙動に著しい違いが見い出された．滴定曲線（図 7）は，ヒスタミンの吸着が α-ZrP に対しては 3 段階，γ-ZrP に対しては 1 段階で進むことを示唆しているが，これはX線回折の結果（図 8）と一致した．すなわち，α-ZrP の場合には，ホスト相の減少と並行して層間距離 10.5 Å の複合体（以下同様の複合体を 10.5 Å 相などと呼ぶ）がまず現れ，以下順

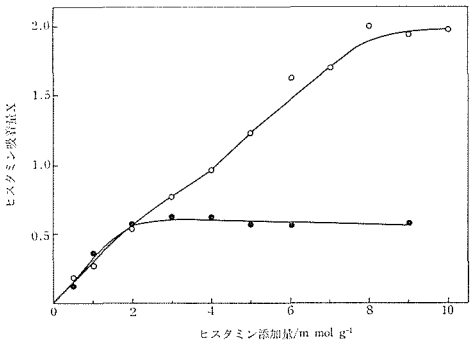


図 6　ZrP に対するヒスタミンの吸着曲線（xは式量当りのモル数）○ α-ZrP ● γ-ZrP

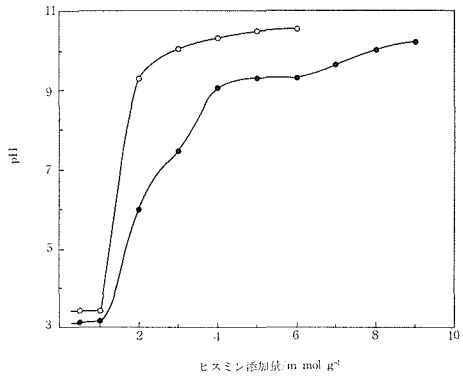


図 7　液相 pH ヒスタミン添加量の関係 ○ α-ZrP ● γ-ZrP

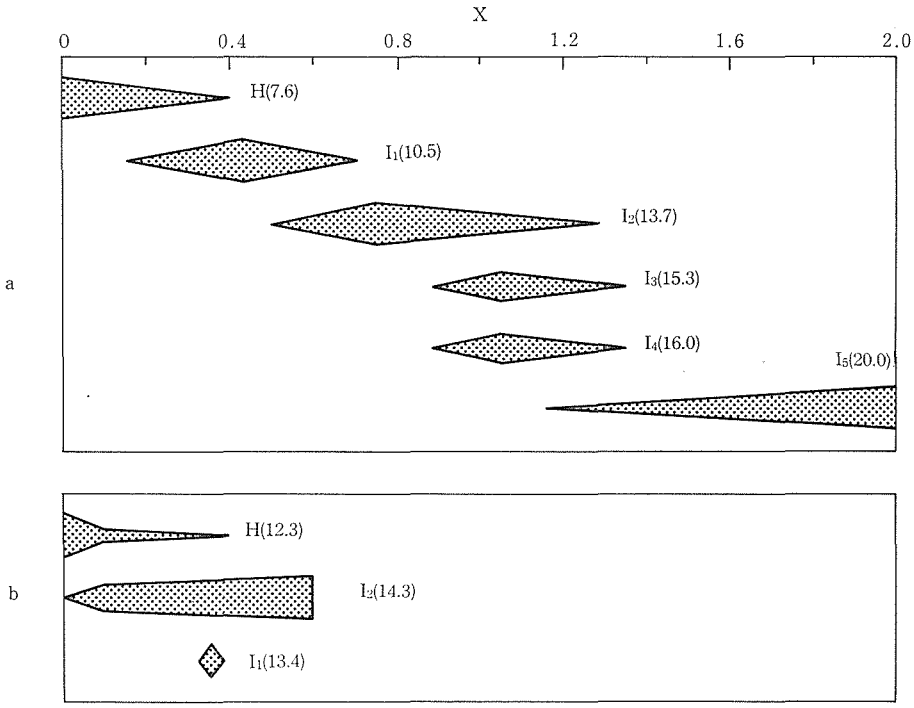


図 8　ZrP-ヒスタミン系の相関係（H はホスト相，I_1～I_5 は複合相で括弧内はその層間距離/Å）(a) α-ZrP (b) γ-ZrP

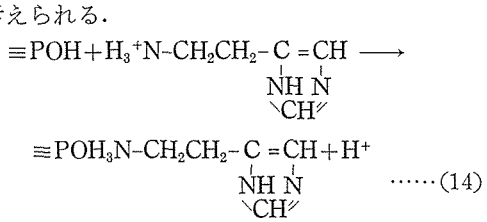
表3　ZrP-ヒスタミン複合体の層間距離と組成

ホスト相	複合相の記号	層間距離 /Å	包接層の厚さ Δ/Å	組　成
α-ZrP	I_1*	10.5	3.1	$Zr(HPO_4)_2$ $(Hist)_{0.3}\cdot H_2O$
	I_2*	13.7	6.3	$Zr(HPO_4)_2$ $(Hist)_{0.8}\cdot 2.4H_2O$
	I_3	15.3	7.9	——
	I_4	16.0	8.6	——
	I_5*	20.0	12.6	$Zr(HPO_4)_2$ $(Hist)_2\cdot 3H_2O$
γ-ZrP	I_1	13.7	4.3	——
	I_2*	14.3	4.9	$Zr(HPO_4)_2$ $(Hist)_{0.6}\cdot 1.5H_2O$

* 印は単一相としてえられたもの.

に 13.7 Å, 15.3 Å, 16.0 Å, 20.0Å の各相の生成が認められた．この中で，10.5 Å, 13.7 Å, 20.0 Å の3相が各段階において単一相として存在する主要な相であり，残りの2相は 13.7 Å 相が 20.0 Å へ移行する際の中間相として生成した．これに対して，γ-ZrP の場合には，ホスト相が消失する階段の直前で層間距離 13.4 Å の相が一部共存相として派生することを除けば，ヒスタミン添加量の全域に亘って 14.3 Å 相のみが生成した．表3に生成した複合体の包接層の厚さと組成を示している．以下，包接反応および複合体の構造について考察する．

我々は先に中性アミノ酸の α-ZrP 表面への吸着は，表面プロトンが α-NH_3^+ 基に置換されることにより進行することを示した[10]．同様に，ヒスタミンのアミノ基の pKa (=9.78) がイミダゾール基の pKa (=5.76) より大きいことを考慮すると，ヒスタミン分子は(14)式に従って α- または γ-ZrP 層間表面の P-OH 基に結合し，生成したプロトンは溶液中の遊離の水酸イオンを中和すると考えられる．



……(14)

包接層の厚さは複合体と ζ-ZrP または β-ZrP の層間距離の差 Δ で与えられる(表3)．一方，ヒスタミン分子の伸び切り鎖長と厚さは各々10.1, 4.0 Å である．従って，α-ZrP をホストとする包接では，ヒスタミン分子はまず，分子軸をリン酸層に平行にした低充塡率（x＝0.27）の単分子層(10.5 Å 相）を形成する．以下，ヒスタミン含量の増加と共に，包接層内のヒスタミン分子は次第に傾いてゆき，ヒスタミンを 7 mmol g^{-1} 以上添加すると，ヒスタミン分子が全ての POH 基に結合し，各分子軸がリン酸層に対し 45° の傾きをもつ2分子層が形成される．これに対して，γ-ZrP の場合は，厚さ 4.0 Å 以下の純単分子層を経由せず，ゲスト分子がリン酸層に対してやや傾いて配列した x＝0.6 の準単分子層（厚さ 4.9 Å）が直接構築される．そしてこの包接層が形成されると，ヒスタミン分子をさらに包接することはできない．

ヒスタミンの α- および γ-ZrP に対する包接挙動のこのような違いは両ホストの構造の差異に帰着されるが，これについては後に議論する．

3.3.4　α-リン酸ジルコニウムによる塩基性アミノ酸の包接

L-ヒスチジン (His), L-リジン (Lys) および L-アルギニン (Arg) の α-ZrP に対する吸着曲線を図9に示す．これらの吸着曲線は，His と Arg の吸着は1段階，Lys の吸着は2段階で進むことを示している．またアミノ酸の吸着に伴ってホスト相が部分的に加水分解を受け，リン酸の溶出が観測された．このリン酸成分の溶出は，Lys の吸着中期と Arg の吸着後期において特に著しい．

塩基性アミノ酸の α-ZrP への吸着は層間表面への吸着すなわち層状包接であり，X線回折から求めた複合体（層間化合物）の生成ダイヤグラムを図10に示している．包接量の低い領域では，いずれの場合も，層間距離 10.9～13.2 Å の2つの複合体相 (I_1 と I_2) が段階的または並行して生成した．包接量がさらに増えると，構造の不規則化が始まり，His と Arg の複合体は x＝1.18で完全なX線非晶質パターンを示した．しかし，Lys

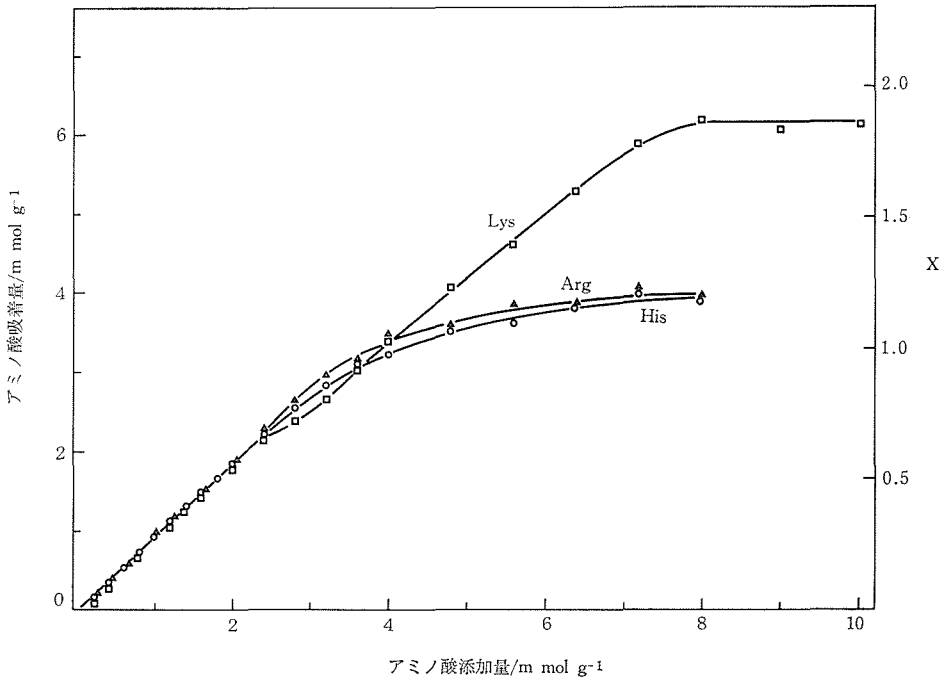


図９　α-ZrP に対する塩基性アミノ酸の吸着曲線

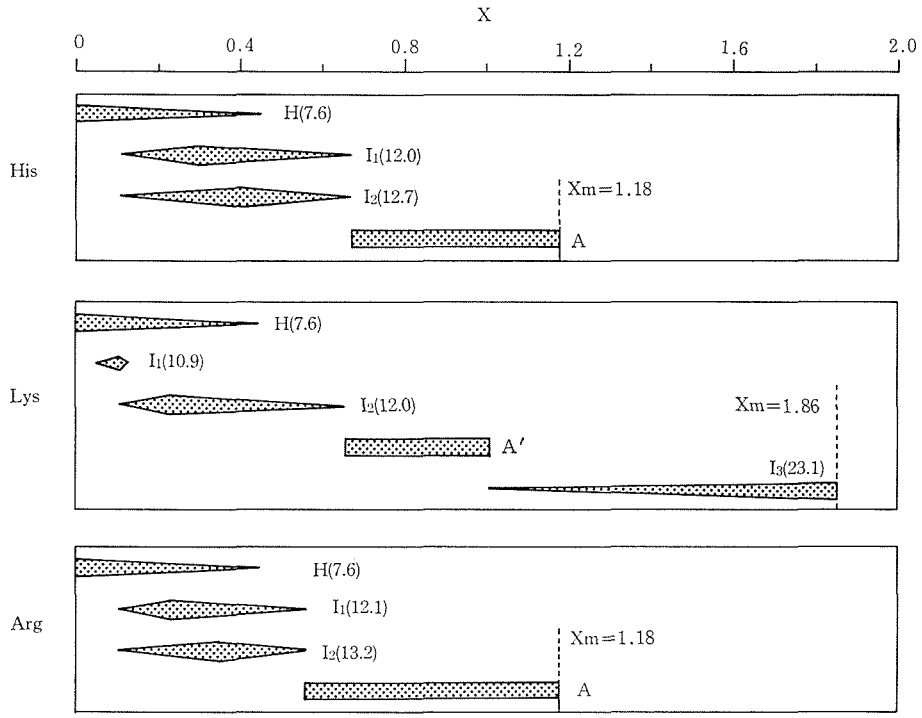


図10　α-ZrP-塩基性アミノ酸系の相関係（A は非晶質相，A′は準結晶質相を示す）

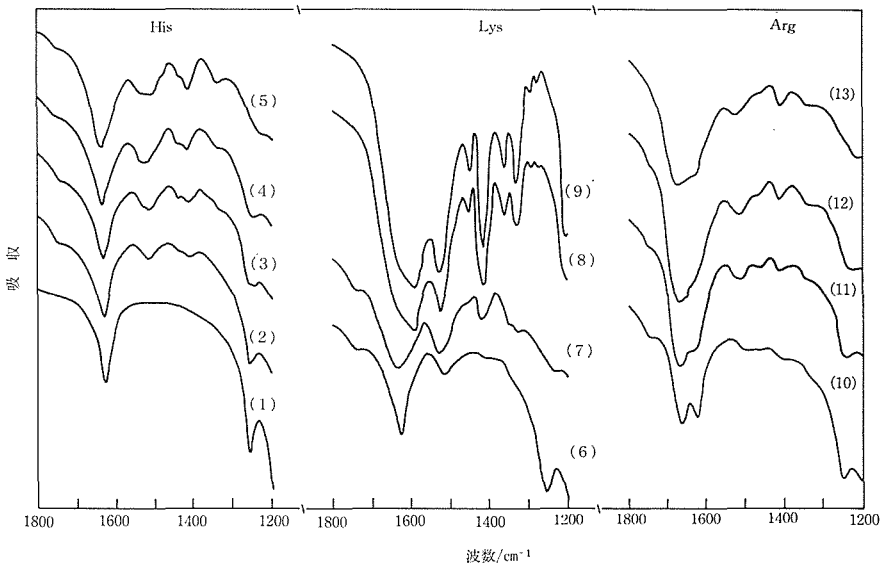


図11　α-ZrP(1)とそのアミノ酸複合体の赤外吸収スペクトル　アミノ酸添加量(mmolg^{-1})
:0.6(2), 1.0(3), 1.6(4), 2.4(5), 0.4(6), 2.4(7), 5.6(8), 10.0(9), 0.4(10), 1.0(11), 2.0(12), 2.8(13)

の場合は，完全な非晶質化には至らず，構造の不規則化が最も進んだ段階でも，複合体のX線図形には d=2.64 Å の中程度の強さの回折線と d=4.52 および 1.33 Å の2本の微弱な回折線が認められた（これら3本の回接線は各々ホスト相である α-ZrP の (020), (110), (040) 反射に相当している）．すなわち，Lys 複合体はホスト相のもつ構造の規則性の一部を保持した準結晶質状態にとどまった．そしてこの準結晶質複合体は x≈1.0 で始まった再結晶化の結果，層間距離 23.1 Å をもつ第3の相 (I_3) のみから成る結晶質複合体に転換した．この I_3 相の組成は $Zr(HPO_4)_2(Lys)_{1.85}\cdot H_2O$ である．

図11に複合体の IR スペクトルを示す．いずれのアミノ酸についても，初期の段階で 1740 cm^{-1} に COOH 基の C=O 伸縮振動モードに基づく弱い吸収が認められる．これはα-ZrP に包接されたアミノ酸のカルボキシル基が陰イオン型の COO^- ではなく，中性型の -COOH になっていることを意味し，pH<4 では，アミノ酸が $NH_3^+CH(COOH)RH^+$ として存在することに対応している．これに対して，アミノ酸の高濃度溶液から得られた複合体では，1740 cm^{-1} バンドが消失 (Lys と Arg) または弱まる傾向 (His) にあり，アミノ酸のカルボキシル基は $-COO^-$ になっていると考えられる．この場合も溶存アミノ酸が，pH>4 のために，$NH_3^+CH(COO^-)RH^+$ になっていることに対応している．

以下，塩基性アミノ酸の α-ZrP に対する包接機構と生成する複合体の構造について考察する．

まず，His, Lys, Arg の有する塩基性グループの pKa 値の大小関係は，Arg のグアニジノ基 (pKa=13.2)>Lys の ε-アミノ基(pKa=10.3)>α-アミノ酸基 (pKa=9.0)>His のイミダゾール基 (pKa=6.0) である．これと IR の結果を考慮すると，His, Lys および Arg の各アミノ酸分子は(15)～(17)式に従って α- または γ-ZrP の層間表面の POH 基に結合すると考えられる．

$$\text{His}: \equiv POH + {}^{-}OOC(N_3H^+)CHCH_2C(NH)(CH)=CH(NH^+) \longrightarrow$$

$$\equiv {}^{-}OOC(POH_3N)CHCH_2C(NH)(CH)=CH(NH^+) + H^+ \quad \cdots\cdots(15)$$

$$\text{Lys}: \equiv POH + {}^{-}OOC(H_3N^+)CH(CH_2)_4NH_3^+ \longrightarrow$$

$$\equiv POH_3N(CH_2)_4CH\langle{}^{COO^-}_{NH_3^+} + H^+ \quad \cdots\cdots(16)$$

$$\text{Arg}: \equiv POH + {}^{-}OOC(H_3N^+)CH(CH_2)_3NHC\langle{}^{NH_2}_{NH_2^+}$$

$$\longrightarrow \equiv POH_2N(H_2N)CNH(CH_2)_3CH\langle{}^{COO^-}_{NH_3^+} + H^+ \quad \cdots\cdots(17)$$

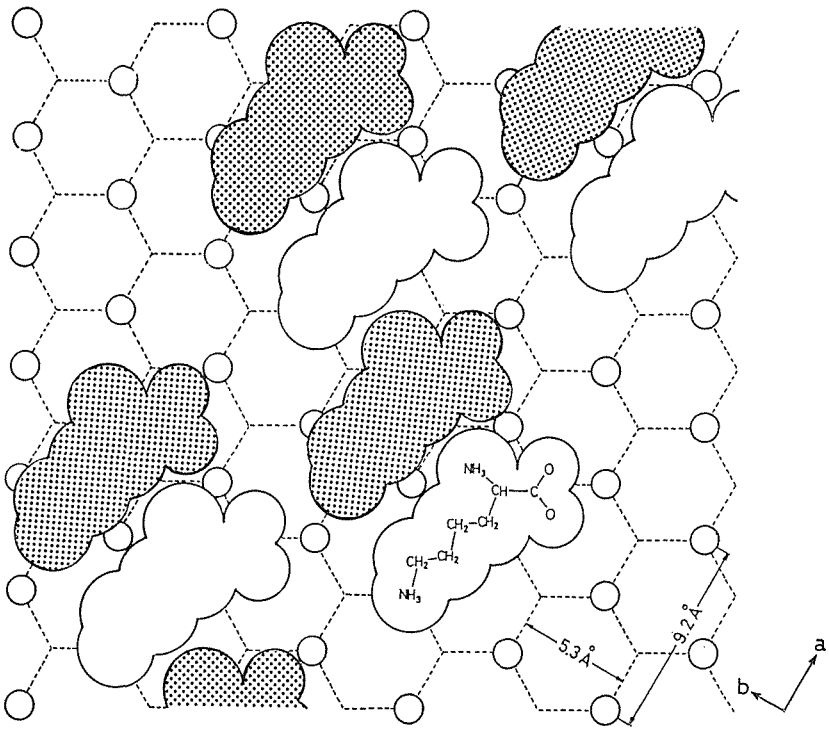


図12　α-ZrP 層間におけるアミノ酸単分子層の配列モデル（図はリジンの場合）
影をつけて示した分子は上層の POH 基に結合している

上の反応によって生成したプロトンはヒスタミンの場合と同様に遊離水酸基との中和に使われる．

His, Lys, Arg の複合体 I_1, I_2 中の包接層の厚さは，各々 4.4 と 5.1 Å，3.3 と 4.4 Å，および 4.5 と 5.6 Å と見積られる．His の 3.3 Å 値を除く値はいずれも対応するアミノ酸分子の厚み（表4）に等しいかまたはやや大きい．従って，包接前期において生成する複合体中のアミノ酸は α-ZrP 層間で分子軸をリン酸層に平行（I_1 相）またはやや傾けて（I_2 相），単分子層を形成していると考えてよい．

層間表面にある OH 基は，図1に示したように a, b 軸に沿って各々 5.3, 9.2 Å の間隔を保ち，ほぼ6回対称をなすように位置している．また，隣り合った上下2つの ZrP 層は下層の上向きの OH 基が上層の Zr 原子のすぐ真下にくるような位置関係にある．一方，前に述べたように，包接量の増加に伴って，単分子層複合体の準結晶質化 (Lys) または完全非晶質化 (His, Arg) が起こるが，この時，ホスト相の (020) 反射が準結晶質状態 (Lys) または構造が極度に不規則化した状態 (His, Arg) での唯一の主要反射として観測された．このことはアミノ酸複合体が単分子層型からより包接量の多い状態へ移る際に，a 軸に沿った乱れが起き易いこと，すなわち，アミノ酸の単分子層をのせた，隣り合う2枚の ZrP 層が互いに a 軸に沿って滑り易いことを意味し，従ってアミノ酸分子が a 軸配向していることを示唆している．さらに，アミノ酸の分子サイズ（表4）を考慮すると，単分子層複合体中のアミノ酸分子は，長軸を a 方向に向けて，a 軸に沿って並んだ OH サイトのうち三つおきの列中の一つおきのサイトに結合し，図12に示すような配列をしていると推定される．

$x \approx 0.25$ で複合体の構造の不規則化が始まる（図11）ことは，上の単分子層配列モデルに基づく包接量 $x \leq 2/(4\times2) = 0.25$ となることで説明できる．すなわち，$x > 0.25$ では，アミノ酸分子の配列状態は単分子層型から二分子層型へ移行し，その過程で分子配列および基層（リン酸層）の周期性に乱れが誘起されるからである．しかし，この種の乱れが完全な非晶質構造に行きつくか (His, Arg)，あるいは，最終的に乱れを解消して二分子層型に落ちつくか (His) はホストとゲストの構

造特性によって決まる．この場合の支配的因子は，ゲスト側にあり，P-OH 基に嵩高い基が隣接している His と Arg では，分子の動きが制限されるために包接空間内でのゲスト分子同士の立体化学的な整合が抑止され，構造の不規則化が促進される．これに対して，Lys の場合は，そのような立体障害がないため，構造の決定的な乱れには至らず，分子がリン酸層に対し 45° 傾いた，二分子層型複合体を形成すると解釈される．

3.3.5 γ-リン酸ジルコニウムによる塩基性アミノ酸の包接

His, Lys, Arg の γ-ZrP に対する吸着曲線は添加量 4 mmol g^{-1} 以上で平たん化し，1 g 当りの最大吸着量は α-ZrP の場合よりも小さい(図13)．図14に示すように，包接量の低い領域では，α-ZrP の場合と同様に単分子層型の 14.1 Å (His), 14.0, 16.0 Å (Lys), 13.5 Å (Arg) の各複合体が生成した．これらの相とホスト相の共存域は α-ZrP の場合に比べ狭い．Lys と Arg の場合，x≳0.7では，α-ZrP に対する His, Arg の例と同様に，形態の無定形化と構造の不規則化が進行し，リン酸の溶出量も 0.8 mmol g^{-1} のレベルに達した．しかし，X線図形は，山中ら[19]により指数付けされた (020) 反射に相当する d=3.3 Å の強い回折線と (040) 反射等に対応する 2 本の弱い回折線を与え，α-ZrP に対する Lys の例と同様に，ホスト相の規則性が一部保存されていることを示唆している．これは単分子層構造におけるゲスト分子の配列に関する情報を含んでいると考えられるが，γ-ZrP の構造の詳細が不明であるので立ち入った議論はできない．

一方，His の場合，x≃0.6付近から単分子層型複合体が減少し，代って層間距離 22.9 Å の新しい相が現われ，x≈0.9 で高結晶質の単一相となった．この相の組成は $Zr(HPO_4)_2(His)_{0.9}\cdot 3H_2O$ であり，その構造は α-ZrP-Lys の I_3 相と同様に二分子層型である．また，His の全包接過程を通じて，ホスト相の形態（リボン状）がそのまま保たれ，リン酸の溶出も 0.02 mmol g^{-1} 程度の極めて低いレベルに抑えられた．これは，His 複合体が，基本骨格を保持しつつ，単分子層型から二分子層型へ移行することを反映している．

さらに，His 複合体の組成を $Zr(HPO_4)_2(His)_x\cdot yH_2O$ と表すと，y と x の間には図15のような関係があることが判った．図14と図15の結果を総合すると，γ-ZrP による His の包接過程は，x～0.2 で組成 $Zr(HPO_4)_2(His)_{0.2}\cdot 19H_2O$, 層間距離 14.1 Å の単分層型複合体 ($I_{1a}$ 相) が生成し，ついで x～0.4で，層間距離を保持したまま組成 $Zr(HPO_4)_2(His)_{0.4}\cdot 0.8H_2O$ の第 2 の相 (I_{1b} 相) へ変わり，最後に二分子層型の 22.9 Å 相に移行する 3 段階から成ることが判る．I_{1a} あるいは I_{1b} 相が生成する際に層間水が排除されるのはピリジンの包接の場合と同様である．これに対して，二分子層型の生成過程では His 1 分子当り，水 3.3 分子が包接される．

すでにみてきたように，塩基性アミノ酸，アミンに対する α- および γ-ZrP のホストとしての特性の違いは高濃度域において顕在化する（表4）．前節において，α-ZrP に対する His, Lys, Arg の包接挙動の違いを P-OH 基に結合した各アミノ酸分子の屈曲性 (flexibility) の差に帰着させた．しかし γ-ZrP の場合，複合体の構造の不規則化は Lys と Arg で起こり，His では二分子層型が形成されるので，ゲスト分子の特性のみによってその包接挙動を説明することはできな

表4　α-ならびに γ-ZrP のアミノ酸およびアミン包接化合物（最終生成物）の特性値

ホスト			α-ZrP				γ-ZrP			
ゲスト分子	δ_1[a] (Å)	δ_2[b] (Å)	層間距離 (Å)	Δ-値[c] (Å)	包接量[d]	包接の型[e]	層間距離 (Å)	Δ-値[c] (Å)	包接量[d]	包接の型[e]
His	10.5	4.4	—	—	1.2	A	22.9	13.5	0.9	二分子層
Lys	21.1	4.3	23.1	15.7	18.5	二分子層	—	—	1.0	A′
Arg	13.1	4.3	—	—	1.2	A	—	—	0.83	A′
Hist	10.1	4.0	20.0	12.6	2.0	二分子層	14.3	4.9	0.6	単分子層
PMDA	11.4	4.0	15.5	8.1	1.0	二分子層	18.4	9.0	1.0	二分子層

[a] 最大分子鎖長　[b] 最小分子厚　[c] 包接層の厚さ　[d] ZrP 式量当りのモル数　[e] A 非晶質　A′ 準結晶質

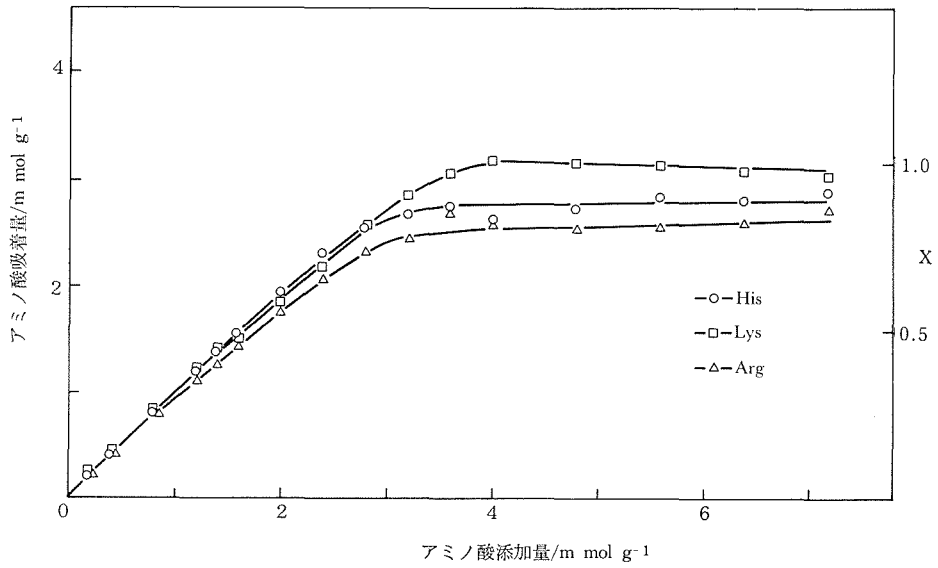


図13　γ-ZrP に対する塩基性アミノ酸の吸着曲線

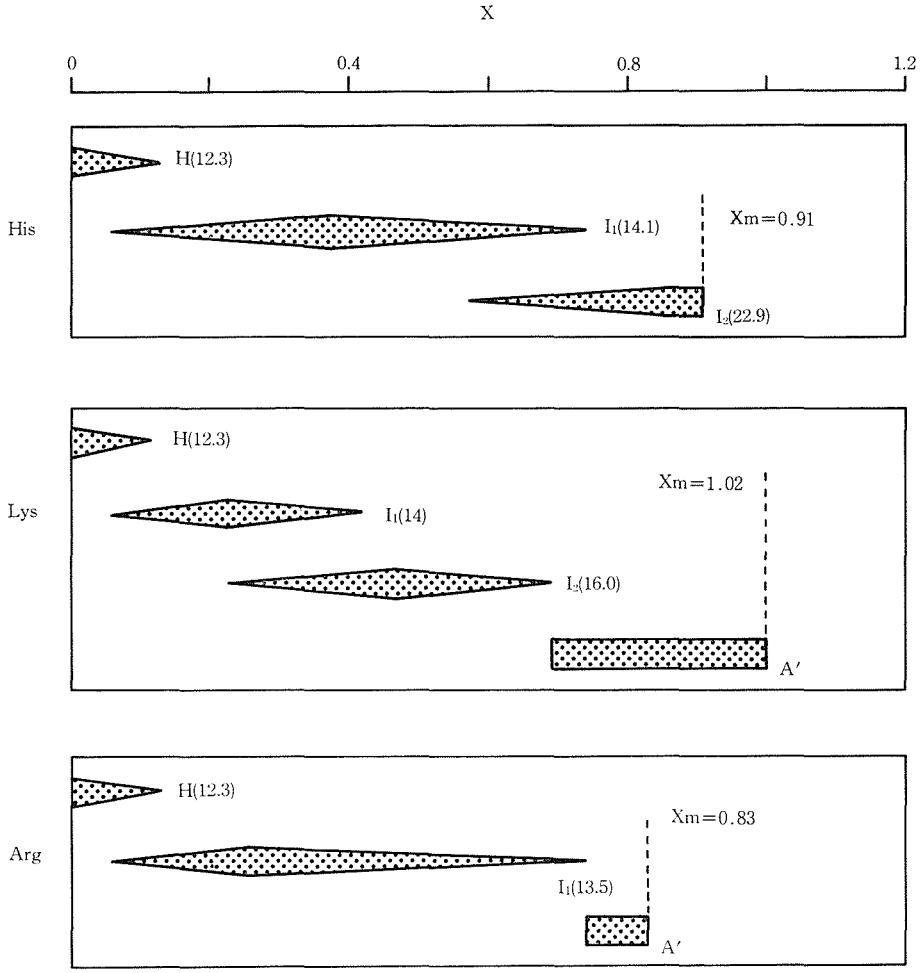


図14　γ-ZrP-塩基性アミノ酸系の相関係

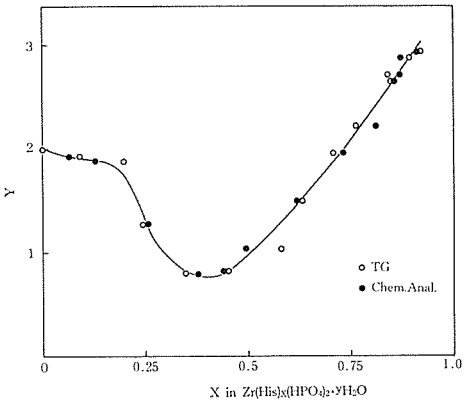


図15　γ-ZrP-His 複合体の His 含量 (x) と含水量(y)との関係

い．そこで考えられるのは，γ-ZrP では，ゲスト分子の結合サイトである P-OH 基が α-ZrP より密に配列し，しかも隣接する ZrP 層から突き出した P-OH 基が上下に対向しているという構造上の特徴である．さらに，水分子が層間架橋することや Lys, Arg の高含量相が完全な非晶質に至らないことは，上下の ZrP 層間に α-ZrP の場合よりも強い親和力が働くことを示唆している．γ-ZrP のホストとしてのこのような構造特性を考慮すると，Lys, Arg では，ゲスト分子間の立体障害を分子の屈曲のみによっては緩和できないために構造の不規則化が起こり，一方 His に対しては形状選択効果が働いて二分子層型の包接構造を形成するものと理解される．この形状選択効果は Hist に対しても認められ，Hist 溶液の濃度を十分高くしても単分子層型複合体の二分子層型への移行は起こらない．γ-ZrP のピリジン複合体の高い熱安定性も前に述べたようにこの種の効果のためであると考えられる．

3.4　リン酸ジルコニウムおよび銅モンモリロナイトシクロデキストリンとの複合化——無機・有機複合ホストの合成[35~37]

3.4.1　はじめに

包接化合物のホストとなる化学種は，包接空間の構築様式により，多数のホスト分子がゲスト分子と複合化合物を形成することによって結果的に包接骨格を形成するもの (in-site 型) と分子内または構造内に予め空洞を内蔵したもの (ready-made 型) に分けられる．また包接空間の形状に注目すると，筒状，層状およびかご状の3つの型になる．すでに，in-site 型の尿素やビシクロ化合物，ready-made 型のシクロデキストリン，クラウン化合物，α-リン酸ジルコニウムやモンモリロナイトのような層状無機化合物などをホストとする多くの包接化合物が合成され，その中から前に述べたような機能をもった各種のホストが見い出されてきた[1,2]。しかしながら，これまで知られている包接化合物はいずれも単一の化学種をホスト成分とするものであった．しかし一般には2種以上のホスト成分を組み合わせた複合ホストがありうる．すなわち，複数成分間の相乗・協同効果を利用した，単一種にない機能をもったホストが考えられる．そしてホスト成分の1つとして層状リン酸ジルコニウムを選べば，これはリン酸ジルコニウムと機能性分子の複合化という序論で述べた視点の具体化でもある．

このような観点から，第2のホスト成分として単分子型ホスト化合物であるシクロデキストリン (図16) をとり上げ，まず層状リン酸ジルコニウムとの複合化を検討し，ついで同じく層状ホストである銅モンモリロナイトとの複合化を試みた．

シクロデキストリンは，デンプンの構成単位である D-グルコース 6～9 個から成る環状重合体であり，重合度6のものから順に α-CD, β-CD, γ-CD, δ-CD (CD：シクロデキストリン) と呼んでいる．分子量は 1000 程度であり，中央部に直径 5—8 Å 程度の空洞をもち，側鎖として触媒活性なアルコール基を備え，また各様の修飾が可能である．このため特定の化学種を包接してしかもそれに化学反応を起こさせるという基質特異的な触媒作用を示し，酵素モデルとして広範囲に研究されている[35]．さらに，プロスタグランディンなどの医薬品を中心とする不安定化学種のマイクロカプセル化や光学異性体の分離などにも応用されている[1,38]．従って層状化合物との複合体は，層状と筒状の二つの包接格子を組み合わせた複合ホストとなり，上に述べたようなシクロデキストリンの機能の高度化と多様化をもたらすことが期待される．

3.4.2　実験方法

ZrP 試料は前と同じである．銅モンモリロナイトは，月布産モンモリロナイト ($Ca_{0.09}Na_{0.16}$-

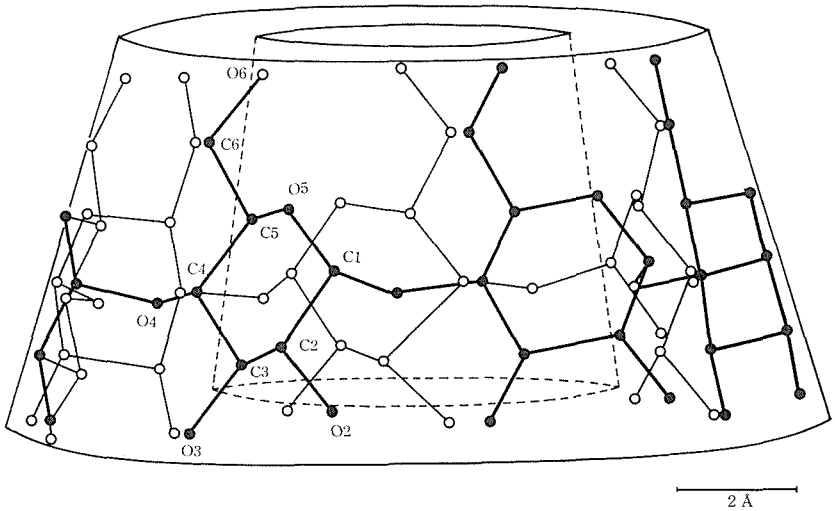


図16　β-シクロデキストリンの化学構造

$K_{0.03})(Al_{1.48}Fe_{0.13}Mg_{0.40})[Si_{3.99}Al_{0.01}]O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ を 1 N $CuCl_2$ 溶液に浸漬して室温で10日間攪拌し，十分水洗した後，凍結乾燥して得られた．α- および β-CD は市販試薬を用いた．β-CD の一級位エチレンジアミン置換体であるモノ-(6-β-アミノエチルアミノ-6-デオキシ)-β-シクロデキストリン(以下 CDen と略)は，松井らの方法[36]に従い，β-CD の1級位の1つをピリジン中でトシル化し，エチレンジアミンと反応させた後，CM-セルロースカラムで単離精製した得られた．

固体試料 40 mg と α- または β-CD の飽和水溶液あるいは，種々の濃度の CDen 水溶液との懸濁液を 25℃ で 7～10 日間振とうした．遠心分離後，40℃ で乾燥した固相の X線回折，TG による分析と液相の pH および銅イオン濃度（原子吸光法）の測定を行った．

3.4.3　リン酸ジルコニウムとの複合化

手始めに α- および γ-ZrP と α- および β-CD の全ての組み合わせについて複合化の可否を調べたが，予想された様に複合体は生成しなかった．また前述の CDen に対しては α-ZrP のみが複合体を形成することが判った．

α-ZrP 1 g 当りの CDen の吸着量(x) および複合体と ζ-ZrP (α-ZrP の無水型) との層間距離の差 (ΔL) は CDen の添加量 (n) に対して図17のように変化した．但し，ZrP に関する実験で用いた CDen 試料は精製が完全でなく，溶離液中の HCO_3^- 根との塩 CDen・H_2CO_3 を多く含んでいる．層間距離のデータは CDen が α-ZrP の層間へ包接されることを示している．この CDen の包接はホスト相が ΔL=21.5 Å の複合体へ漸次転化することにより進行したが，単一相はえられず，さらに n>1 m $molg^{-1}$ では複合体の層間距離が拡がると共に構造が急激に不規則化した．すなわち高結晶性複合体を単一相として得ることはできていない．

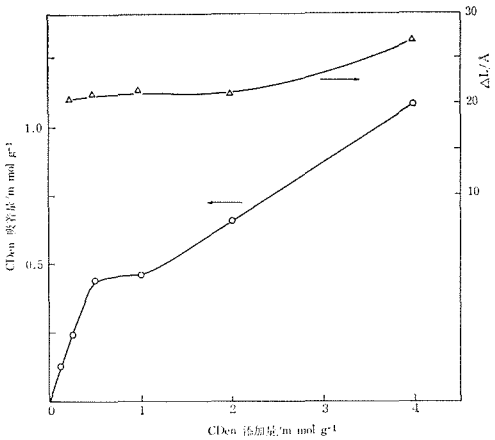


図17　α-ZrP に対する CDen の吸着量と包接層の厚さ(ΔL)の変化

CDen の母体である β-CD の幾何学的寸法は外径 15.4 Å，内径 7.0 Å，厚さ 10.0 Å(O_3 から O_6 までの距離 6.0 Å) であり，また β-CD 2分子が二級水酸基側で水素結合して二量体を作っているとするとその厚さは 6.0×2+2.8+2.0×2=18.8

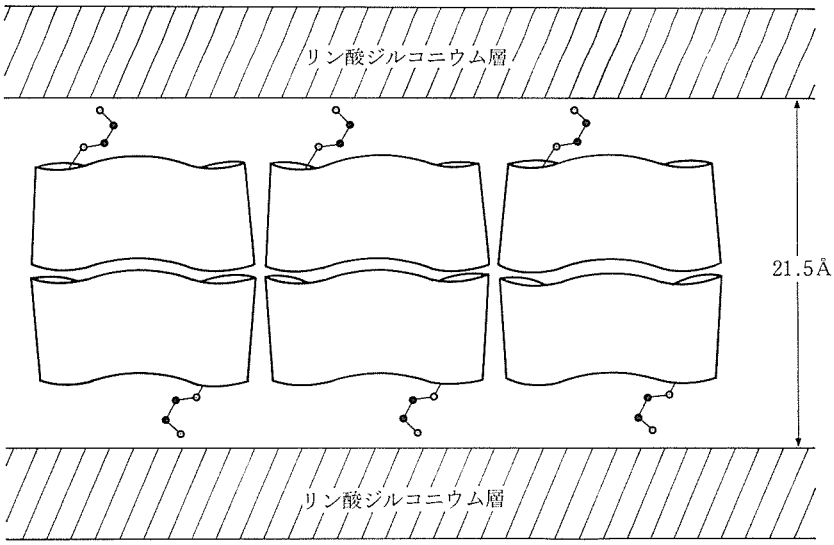


図18　CDen-α-ZrP 複合体の構造モデル

Å となる．CDen では，trans-zigzag 型のエチレンジアミン (en) 鎖がボンド $\overline{C_5C_6}$ に対して ganche＋ または ganche－ 方向に伸びていると仮定してゲスト分子層の厚さを見積ってみると，en 鎖が ganche－ 方位をもつ CDen の二量体の厚さ 22.4 Å が実測値 (21.5 Å) に近い．従って ΔL＝21.5 Å 相は図18に示すような構造をもっていると推定される．

3.4.4　銅モンモリロナイトとの複合化

モンモリロナイトは，層状ケイ酸塩の一種で，負に帯電した，典型組成 $(Al, Fe, Mg)_{2-3}(Si, Al)_4O_{10}(OH)_2$ のシリケート層と Na^+, K^+, Cu^{2+} などの層間イオンから成る．そして層間イオンの種類に応じてナトリウムモンモリロナイトなどと称し，アミンやアルコールのような極性分子を層状包接する性質がある[40]．一方，前述の CDen は溶液中で銅イオンと錯体を形成すると報告されている[39]．そこで銅モンモリロナイトと CDen との複合化を試みた．CDen 試料は十分に精製して用いた．

(1)　複合反応

CDen の銅モンモリロナイトに対する吸着曲線を図19に示す．また生成物の層間距離は吸着の進行と共に図20のように変化した．これらの結果は CDen がモンモリロナイト層間へ2段包接されることを示している（包接層の厚さ Δ は複合体の層間距離とシリケート層の厚さ 9.5 Å[40] の差に相当

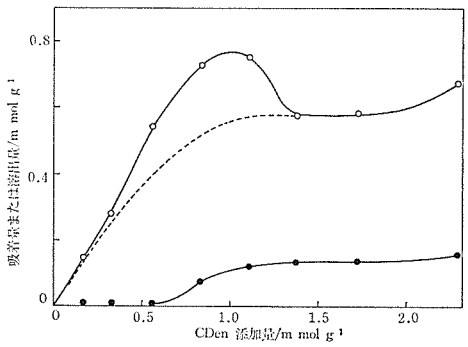


図19　銅モンモリナイトと CDen の複合反応—CDen の吸着量(○)と Cu^{2+} の溶出量(●)の変化

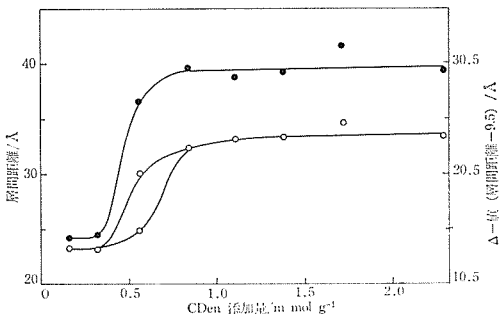


図20　CDen-Cu(II)- モンモリナイト複合相の層間距離の変化（Δ 値は包接層の厚さ）
● 湿潤状態　○ 乾燥状態

し，図20に与えてある）．すなわち複合体相はまず Δ=13.7 Å の相として生成し，ついで包接量の増加と共にその層間距離を増し，最終的に Δ=23.9 Å の相になる（乾燥した複合体の Δ 値が2つに分かれているのは含水量の異なる2つの相が混在しているためと思われる）．Δ=13.7 Å と 23.9 Å の各相（以下では各々複合体 I, II と呼ぶ）の CDen 含量は 0.28 mmol g^{-1}，0.58 mmol g^{1-}（=110℃で乾燥した銅モンモリロナイト試料 1 g 当り）と見積られた．但し，前者の値は，複合体 I の試料中に一部ホスト相が残存していることを無視して求めた．

用いた銅モンモリロナイト試料は 0.691 mmol g^{-1} の銅を含むが，CDen の包接過程末期にこの銅の部分溶出が起こり，総溶出量は 0.144 mmol g^{-1} に達した（図19）．この値はちょうど，包接前の母ホスト相中の銅の量と負に帯電したシリケート層の組成から見積られる Cu^{2+} の計算量 0.546 mmol g^{-1} との差 0.145 mmol g^{-1} に相当する．従って，母ホストに含まれる銅には溶離性の異なる二つのタイプがあり，一つ（Cu_{int}，0.547 mmol g^{-1}）はシリケート層の負電荷を中和する陽イオンとして層間に強く保持され，もう一つ（Cu_{ex}，0.144 mmol g^{-1}）は恐らく塩化物などの中性化学種として結晶表面にゆるく捕捉されているものと考えられる．

図21に液相の CDen 濃度と pH を CDen の添加量に対してプロットしている．図19，21は銅イオンの溶離が CDen の平衡濃度の増加に並行して起こることを示唆している．ここで CDen が水溶液で Cu^{2+} イオンと錯体を形成し易い[39]ことを考慮

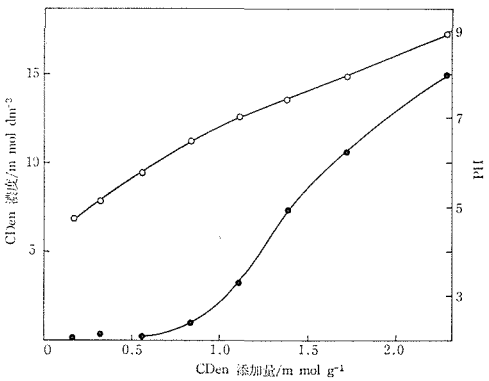


図21　銅モンモリナイトと CDen の複合反応における液相の CDen 濃度（●）および pH（○）と添加量との関係

すると，液相の CDen 濃度の上昇は固相からの銅イオンの溶出とそれに続く液相での錯体形成を誘起促進し，ついには溶離性の高い Cu_{ex} が完全に溶出してしまうものと理解される．

一方，CDen の吸着曲線が極大を示す現象（図19）は以下のように説明できる（但し，母ホスト 1 g 当りの CDen の添加量を n とする）．まず CDen の吸着曲線は Cuint との錯形成による吸着と別種の機構に基づく吸着の和と考えられる．層間包接による第1の吸着は図19の点線で示した単調増加曲線によって近似できであろう．そして第2の吸着としては結晶表面での CDen-Cu_{ex} 錯体の形成および同じく表面の SiOH ないし AlOH 基の解離によって生じたプロトンと $CDenH^+$ カチオンとのイオン交換吸着の二つが想定されうる．しかし n=0.5～1.0 mmol g^{-1} において，第2の機構に基づく CDen の吸着量が増加するのとは逆に Cu_{ex} の含有量はむしろ減少しており，従って前者の可能性は考えられない．そこで後者について検討した．まず液中の CDen がカチオン型になっているとすると，pH が上昇すなわちプロトン濃度が減少していくにつれて表面 SiOH あるいは AlOH 基の解離が起こり易くなるであろう．従って n の増大の結果として溶液 pH が上昇すると，この表面プロトンとのイオン交換による CDen の吸着は単調に増大すると予想される。しかし，n≃1.0 mmol g^{-1}（極大点）での平衡溶液の pH（=pH_c=67）が CDen の NH および NH_2 基の pKa 値（5.6 と 2.9）の平均 $\overline{pKa}$(=7.4) にかなり近いことから，溶中 CDen は pH=$\overline{pKa}$ 付近では CD-$NH(CH_2)_2NH_3^+$（カチオン型），また pH>$\overline{pKa}$ では CD-$NH(CH_2)_2NH_2$（中性分子）の形で主として存在していると考えられる．それ故 pH>$\overline{pKa}$ すなわち n>1.0 mmol g^{-1} ではイオン交換に基づく CDen の吸着は逆に減少することになる．以上のことより，CDen の吸着は層間での CDen-Cu_{int} 錯体の形成と結晶表面への $CDenH^+$ の交換吸着による二つの寄与からなるとすると CDen の吸着曲線の示す極大現象をよく説明できる．なお pH_c の $\overline{pKa}$ からのずれはイオン強度などの液性に関係しているものと思われる．

(2)　複合体の組成と構造

複合体 I と II の組成および CDen 層の厚さ（Δ 値に相当）に関するデータを表5にまとめて示

表5　CDen-Cu(II)-モンモリロナイト複合体の組成と構造パラメーター

	複合体 I	複合体 II
組成*	$(CDen)_{0.11}Cu_{0.26}$ Mont・2.1H_2O	$(CDen)_{0.22}Cu_{0.21}$・Mont・2.5H_2O
母ホスト1g当りのCDen含有量(mmolg^{-1})		
実測値	0.28	0.58
計算値	0.298	0.596
ESRパラメーター		
$g_{\perp}$	2.078	2.062
$g_{//}$	2.263	2.202
$A_{\perp}/G$	≃0	0≃
$A_{//}/G$	182	178
包接層の厚さ(Å)		
実測値	13.7	23.9
計算値	13.5	22.0(尾-尾型)　25.8(頭-頭型)
複合構造の型	単分層型	二分子層型

*　Mont＝$(Al_{1.84}Fe_{0.13}Mg_{0.4})[Si_{3.99}Al_{0.01}]O_{10}(OH)_2$

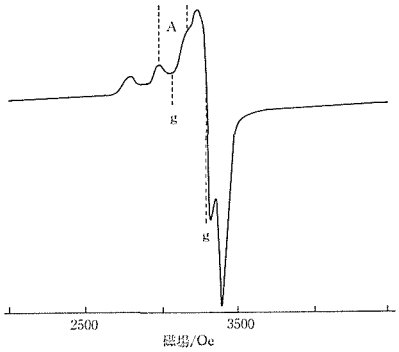
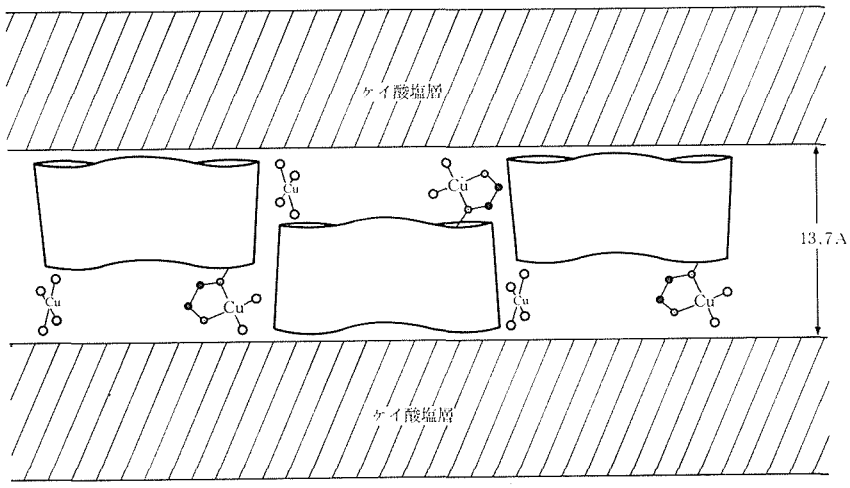


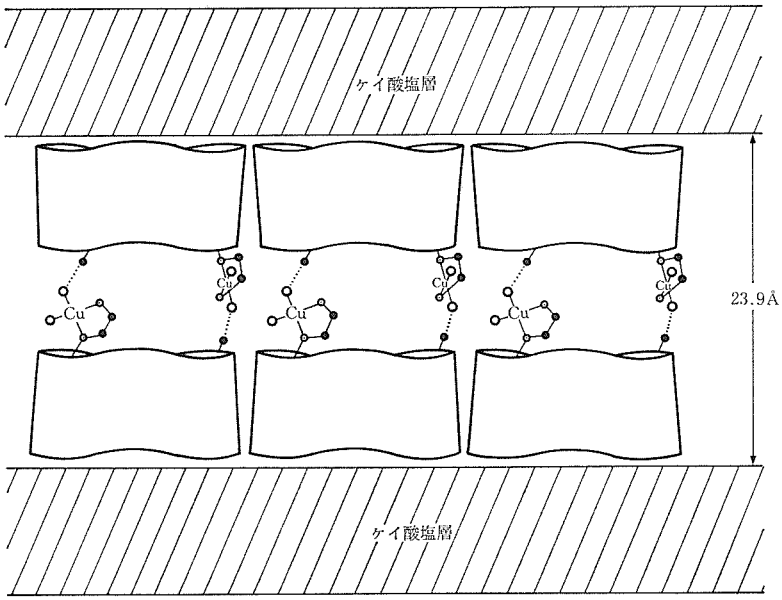
図22　CDen-Cu(II)-モンモリナイト複合体IIのESRスペクトル

す．まず複合体I，IIはCDenとCuを各々1：2，1：1の比で含んでいる．また複合体の無配向試料は図22のようなESRスペクトルを示し，これより求めたg-因子とhfs値（表5）はCu(II)イオンがモンモリロナイト層間でCDenとアミノエチルアミノ基（en）および水分子を配位子とする平面正方形型の混合配位子錯体 $[Cu(II)(en)(H_2O)_2]^{2+}$ を形成することを示している．そこでCDenとCu(II)の1：1錯体が，複合体Iでは図23(a)のような単量体層をつくり，複合体IIでは同図b)，(c)のように，tail-to-tail型または



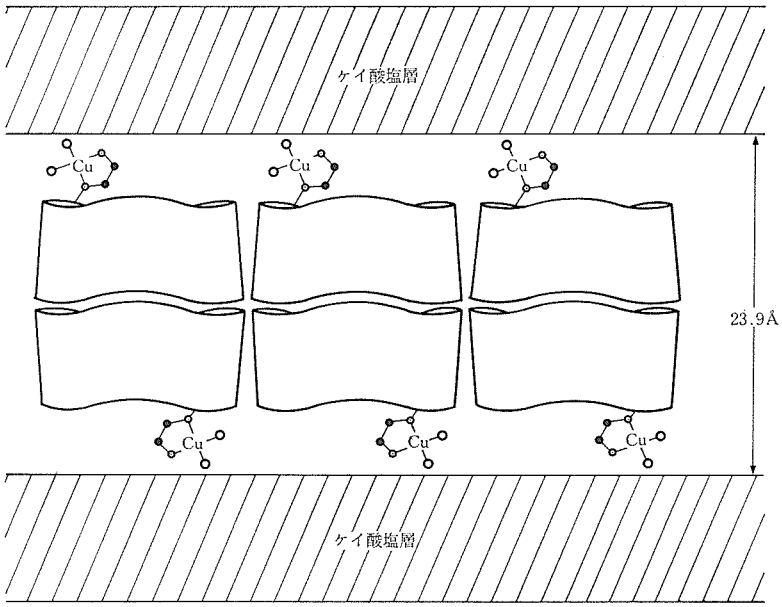
(a)

図23　CDen-Cu(II)-モンモリナイト複合体I(a)とII(b,c)の構造モデル ● C ⊙ N ○ H_2O



(b)

図23



(c)

図23

head-to-head 型の二量体層を形成しているとすると，β-CD の結合距離と結合角に関するデータを用いて計算した各複合体の包接層の厚さは表5のようになる．すなわち複合体Ⅰについては⊿の実測値と計算値がよく一致し，複合体Ⅱについては実測値は二つの型の計算値の中間にある．一方，直径 15.4 Å の CDen-Cu 一量体または二量体が六方最密充填配置をしているとすると CDen 1分子当りの実効占有面積は $2\sqrt{3}\times(15.4/2)^2$ すなわち 205 Å^2 である．これと銅モンモリロナイトの単位格子当りの式量 752.6 および単位格子の1面の面積 46 Å^2 を組み合わせると，複合体ⅠとⅡの CDen 含量は各々 (46/205)/752.6＝0.298 mmol g^{-1}，2×0.298＝0.596 mmol g^{-1} となり，

各実測値とかなりよく一致する．以上の結果より図23に示した2つの複合体の構造モデルは共に妥当なものであると結論される．但し複合体Ⅱについては(b)，(c)2つの選択の余地が残り，一次元フーリエマップなどのより詳しい情報が必要である．

3.5 ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系への包接結晶化法の適用——ナシコン型化合物の合成[41]

3.5.1 はじめに

序論に述べた観点からリン酸ケイ酸ジルコニウム系のミクロ多孔体を合成することを目的として，各種の第4級アンモニウムイオン共存下での ZrO_2-P_2O_5-SiO_2-H_2O 系および ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系の水熱反応特性を調べた．その結果，いずれの系についても出発原料である第4級アンモニウムイオンそのものを包接した三次元骨組構造を有する化合物，すなわち主目的物であるミクロ多孔体の前駆体を得ることはできず，また特に ZrO_2-P_2O_5-SiO_2-H_2O 系についてはその他の結晶質固溶体の生成も認められなかった．しかし ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系においては数種の層間化合物またはナシコン型構造をもつ化合物が得られた．ここでは第4級アンモニウム塩としてテトラメチルアンモニウム（TMA）塩を用いた例について述べる．尚，この系の反応がえられた化合物のうち，ナシコン型の $(NH_4)_xH_{1-x}Zr_2(PO_4)_3 \cdot yH_2O$ $(0.6 \leq x \leq 1.0)$ と $HZr_2(PO_4)_3$ については，本研究に先行して $L_1Zr_2(PO_4)$ の塩酸処理[42]によりプロトン置換体が，α-ZrP のアミン（またはアンモニウム）置換体を出発原料とする水熱法[43]あるいは NH_4-OH-ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系の水熱法[44]により $x=1$ のアンモニウム置換体とプロトン置換体が相ついで合成されている．

3.5.2 実験方法

1M臭化テトラメチルアンモニウム溶液と1M $ZrOCl_2$ 溶液の1：1混合溶液1容に1M リン酸1.5容または4容を加えた後，10％水酸化テトラメチルアンモニウム溶液を用いて pH を 0.8～9 に調整した．この反応混合物（または沈殿ゲル）をテフロン製容器または金カプセルに封入し，160, 220, 280, 310, 350℃ の各温度で2～10日間反応させ，生成物を遠心分離後，水洗，乾燥した．一部生成物についてはその 0.01～0.02 g を水 3 cm^3 に懸濁し，1M MCl（M＝Li, Na, K, Cs）0.5 cm^3 を加えて 25℃ で平衡に達せしめた後，上澄み液の pH の減少量から溶離プロトンを定量した．

3.5.3 結果および考察

(1) TMA-ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系の反応ダイヤグラム

反応生成物のX線分析の結果，図24に示す反応ダイヤグラムがえられた．図中，NASICON(I)とNASICON(II) は各々 $NaZr_2(PO_4)$ と $KZr_2(PO_4)_3$ によく似たX線パターンを与える2つの相を示している．他の相の名前（数字）は各X線図形中の最低角の回折線の与える面間隔（Å単位）を示している．まず300℃以下では，12.6, 10.5および9.9 の3つの相が単一相としてえられる領域があり，また9.2および8.6の相はNASICON(I)相と共存した．これに対して300℃以上においては，pH 1～9 ではNASICON(II) 相が単一相としてえられ，pH 0.8 では NASICON(I) 相を含むいくつかの低結晶質の混合物が生成した．

単一相としてえられた 12.6, 10.5 および 9.9 の相のうち，高結晶質の後の2相は，元素分析と

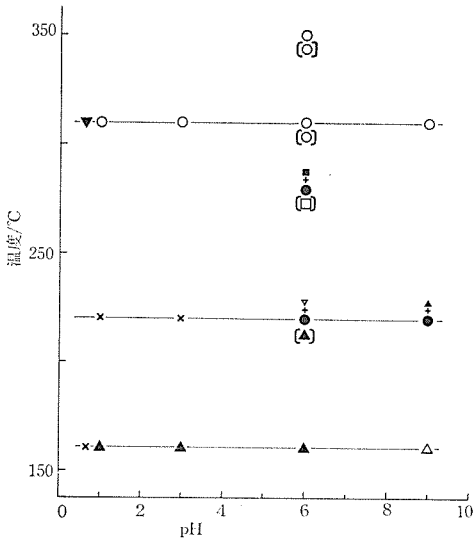


図24 TMA-ZrO_2-P_2O_5-H_2O系の反応ダイヤグラム
● NASICON(I) ○ NASICON(II) △ 12.6 ▲ 10.5 □ 9.9 ■ 9.2 ▽ 8.6 × 非晶質 ▼ NASICON (I) 相を含む複数の低結晶質相の混合物（括弧内はP/Zr＝4の反応混合物を用いた場合を示す）

表6　$(NH_4)_xH_{1-x}(PO_4)_3$ の合成条件と組成

試　料	反　応　条　件 P/Zr比	pH	T/℃	t/h	組　　成	格　子　定　数[a] a/Å	c/Å
A	4	6	310	60	$(NH_4)_{1.0}Zr_2(PO_4)_3\cdot 0.07H_2O$	8.669	24.23
B	1.5	6	350	120	$(NH_4)_{0.62}H_{0.38}Zr_2(PO_4)_3\cdot 0.13H_2O$	8.694	24.19

[a] 六方晶

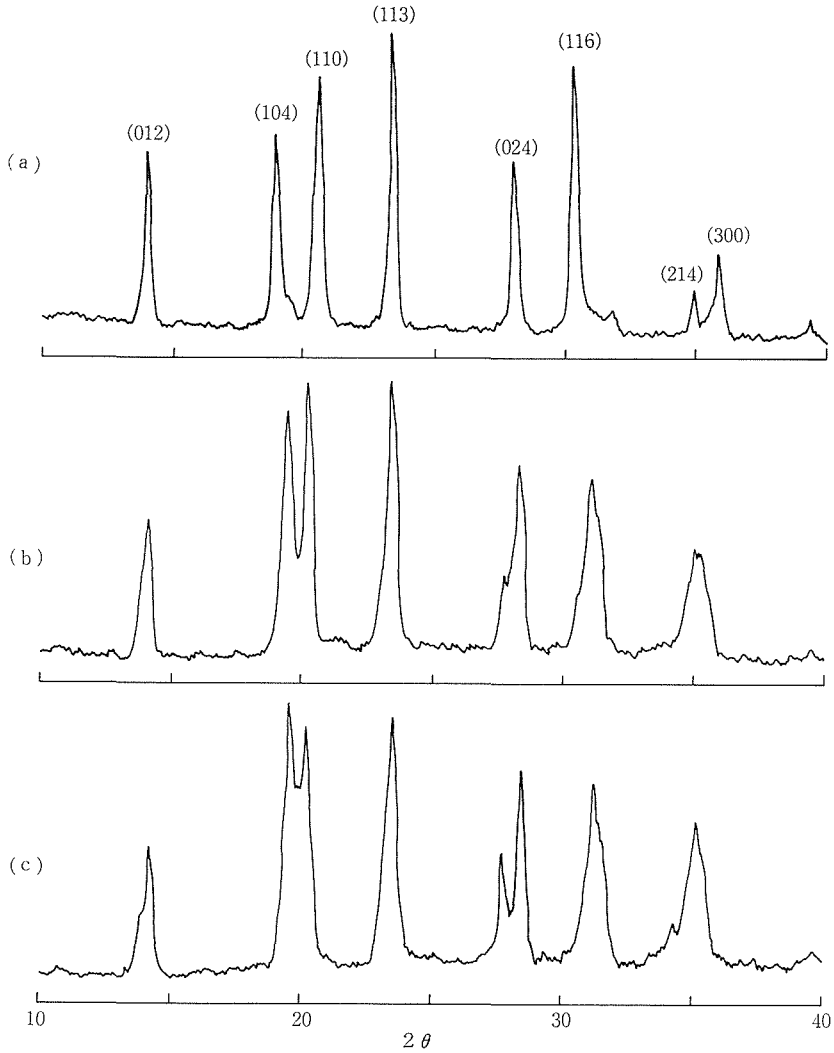


図25　(a) $NH_4Zr_2(PO_4)_3\cdot 0.07H_2O$ および (b), (c) その焼成物のX線回折パターン
(a) 試料A(表6)　(b) 試料A-1(表7)　(c) 試料A-2(同)

TGの結果より各々 $ZrH_{1.52}(TMA)_{0.48}(PO_4)_2\cdot 0.6H_2O$ と $ZrH_{1.54}(TMA)_{0.46}(PO_4)_2\cdot 0.4H_2O$ の組成をもつ α-リン酸ジルコニウムの TMA 層間化合物であると同定された.

ナシコン型化合物のうち, NASICON(I)相は単一相としてえられなかったため確かな同定はできていない. X線パターンから $MZr_2(PO_4)$ のプロトン置換体と推測されるが, NASICON (II) からえられるプロトン置換体と異なりアルカリイオンとの交換は認められなかった. 一方, NASICON (II)相は, Zr と P の湿式分析と C, H, N 分析の結果から, ナシコン型のアンモニウム置換体$(NH_4)_x$

表7　$(NH_4)_xH_{1-x}(PO_4)_3$ およびその焼成物のイオン交換特性

試料	焼成条件 前駆体	温度/℃	時間/h	イオン交換容量/meq g^{-1} Li^+	Na^+	K^+	Cs^+
A					0.015		
A-1	A	600	1	1.95	1.99	0.088	0.039
A-2	A	600	2	1.78	1.83		
A-3	A	600	12	1.25	1.47	0.087	0.042
B					0.008		
B-1	B	520	12	1.54	1.43	0.027	0.009

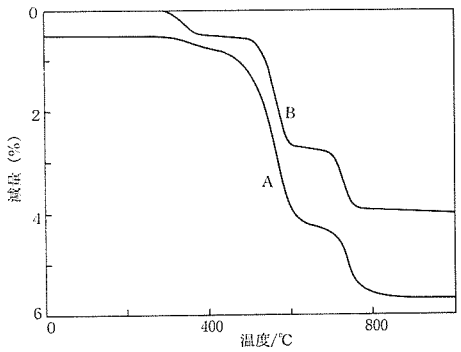


図26　試料AとBのTG曲線

$H_{1-x}Zr_2(PO_4)_3 \cdot yH_2O$ ($0.6 \leq x \leq 1.0$, $y \leq 0.3$) と同定された．この化合物に含まれる NH_4^+ イオンはTMAイオンの熱分解により生じたものと考えられる．代表的な反応条件および生成物の組成とX線図形を表6と図25(a)に示す．反応ゲルのP/Zr比が2より小さいほどまたは反応温度が310℃より高いほど x 値は小さくなる傾向が認められた．

(2)　ナシコン型化合物の構造と性質

ナシコン型リン酸ジルコニウム $MZr_2(PO_{43})$ (M=Li, Na, K, Ag) は ZrO_6 八面体と PO_4 四面体が交互に三次元的に連結した骨組構造をもち，M^+ イオンはそのすき間に式量当り4個あるサイトのうちの1つを占めている[13]．本研究でえられたアンモニウム置換体 $(NH_4)_xH_{1-x}Zr_2(PO_4)_3 \cdot yH_2O$ (以下，単に NH_4^+ 置換体と呼ぶ) も，そのX線回折ピークが表6の六方格子パラメータを用いて指数付けできることから，上記アルカリ金属置換体と同型の構造をもっていると考えられる．また表6の結果によれば NH_4^+ 置換体は NH_4^+ のイオン半径が大きいためにLi型，Na型，およびK型[13]に比してa軸方向に縮み，b軸方向に伸びた構造を有している．

NH_4^+ 置換体を加熱していくと（図26），280～350℃で脱水し，400～640℃でアンモニアが脱離してプロトン置換体 $HZr_2(PO_4)_3$ に変わる．このプロトン型への転換は赤外スペクトル上で1440 cm^{-1} の NH_4^+ 変角バンドが消え，3645 cm^{-1} にOH伸縮バンドが現われることより確認した．アンモニアの脱離に続く重量減少はリン酸基の縮合に基づいている．

NH_4^+ 置換体はイオン交換性を示さないが，その焼成物であるプロトン置換体は Li^+ および Na^+ イオンを選択的に収着する（表7）．例えば，試料A-1に注目すると，Li^+ および Na^+ 交換容量は $HZr_2(PO_4)$ の理論交換容量2.14 meq g^{-1} にかなり近いが，K^+ と Cs^+ の場合は理論値の22～55分の1程度である．またA-1のX線回折およびIR吸収パターンは Li^+ および Na^+ との交換後各各 $LiZr_2(PO_4)$ および $NaZr_2(PO_4)_3$ の各パターンに変化するのに対し，KCl とCsCl で処理した場合はいずれのパターンも変化を示さない．これらの事実は $HZr_2(PO_4)_3$ 中のプロトンが水和していない裸の Li^+ および Na^+ イオン（イオン半径は各0.74 Å と1.02 Å）と交換し，イオン半径の大きい K^+ (1.38 Å) と Cs^+ (1.70 Å) は表面のプロトンとのみ交換することを示している．Hong[13]によれば，$NaZr_2(PO_4)_3$ において ZrO_6 八面体と PO_4 四面体の連結によってできる隘路の直径はNa-O距離と O^{2-} イオンの半径との差の2倍すなわち2.3 Å と見積られる．この隘路の直径は Li^+ および Na^+ イオンが $Zr_2P_3O_{12}^-$ 骨格間の透き間を拡散するには十分の大きさであるが，K^+ および Cs^+ イオンには小さすぎる．よって，アルカリ金属イオンの収着において $HZr_2(PO_4)_3$ の示す選択性は，$HZr_2(PO_4)_3$ が $NaZr_2(PO_4)_3$ と同規模の結晶内隘路を有し，この隘路がイオンふるい効果を発揮するためと解釈される．また焼成物のX線回

折パターンは図24のように焼成条件により微妙に変化し，さらに $LiZr_2(PO_4)_3$ の塩酸処理によってえられるプロトン置換体のイオン交換能は極めて小さい．これは，$HZr_2(PO_4)_3$ には安定型と NH_4^+ 置換体からの NH_3 の脱離によって生ずる準安定型があり，そのうち後者のみがイオン交換能を有することを示唆しているように思われる．

試料 A-1 を用いた測定の結果によれば，$HZr_2(PO_4)_3$ の酸強度は Ho≧3.3 で α-リン酸ジルコニウムに比べてやや弱い[41]．

3.6 θ-リン酸ジルコニウムの直接合成[42]

3.6.1 θ-ZrP の水和数について

層間距離 10.4 Å の θ-リン酸ジルコニウム（θ-ZrP）は，α-ZrP の高水和相の一つで，従来，八水和物 $ZrHPO_4 \cdot 8H_2O$ とされてきた[3]．これに対して，Alberti らは 6±1 水和物であると報告しており[43]，その水和数は確定していない．しかし，θ-ZrP と α-ZrP の層間距離の差が 2.8 Å，α-ZrP の POH 基当りの占有面積が 24.3 Å[2][10]，水分子1個の体積が 14 Å^3 であることを考慮すると，θ-ZrP の水和数の計算値として 24.3×2.8/14＝5.9 がえられ，これは Alberti らの結果を支持する．同様に，層間距離 11.5 Å のもう一つの高水和相の水和数は 7.8 となり，Alberti らの測定値 8±1 をよく説明する．以上の結果より，θ-ZrP は八水和物ではなく，六水和物 $Zr(HPO_4)_2 \cdot 6H_2O$ であると考えられる．

3.6.2 θ-ZrP の直接合成

θ-ZrP は Cs^+, Ba^{2+} などイオン半径の大きな陽イオンに対する交換能が高く，α-ZrP と共にイオン交換体として有用である．この θ-ZrP は従来 α-ZrP を Na^+ イオン交換後，塩酸で再生する方法[43]またはこの Na 置換体をさらにメタノール層間化合物に変換した後に水洗するという方法[44]により合成されてきた．これに対して，ここで新たに見い出した方法は中間処理過程なしに溶液から直接 θ-ZrP を生成させるものである．

表8は原料溶液の濃度と反応温度を変化させた際にえられる生成物を示したものである．これより θ-ZrP の標準的製法は，「0.05 M オキシ塩化ジルコニウム溶液と 6 M リン酸を 1：1（体積比）の割合で混合し，94～95℃ で 48 時間反応させた後，ロ過，水洗し，湿潤状態で保存する」と要約される．尚，θ-ZrP が水の沸点よりやや低い温度の希薄溶液から生成するのは，水和水6分子のうち，α-ZrP 中の水に相当する1分子が ZrP 層表面に強く二座結合しているのに対して，残りの6分子はこの表面単分子層の上に弱く捕捉され，比較的脱離し易いためと解釈される．

3.7 結論および残された問題

(1) α および γ-ZrP の有機分子包接特性

1) ピリジン（Py）は α- および γ-ZrP と，それぞれ，$Zr(HPO_4)_{1.55}(PyHPO_4)_{0.45} \cdot 2H_2O$, $Zr(HPO_4)_{0.44} \cdot 0.7H_2O$ の組成を有する層間化合物を生成した．γ-複合体ではホスト空洞とゲスト分子間に“包接力”が作用し，Py の脱離温度は α, 複合体に比し 110℃ も高い．

2) α および γ-ZrP による Py の包接反応に関する熱力学量を求め，層間の拡大に伴うエンタ

表8　調製条件と生成物組成の関係

出発溶液の濃度/moldm^{-3} ZrOCl	出発溶液の濃度/moldm^{-3} H_3PO_4	反応温度/℃	生成物の組成(%) θ-ZrP (10.4Å)	生成物の組成(%) α-ZrP (7.6Å)	結晶度[b]
2	6	*ca.* 105 (reflux)	0	100	H
2	6	94	54	46	L
0.4	6	94	84	16	M
0.2	6	94	93	7	H
0.05	6	*ca.* 105 (reflux)	85	15	H
0.05	6	94	100	0	H
0.05	6	80	100	0	M
0.05	6	60	100	0	L

[a] 熟成時間 48 h　　[b] H 高，M 中，L 低

ルピー変化等の見積りを試みた.

3) ヒスタミン (Hist) は α-ZrP と二分子層型複合体, γ-ZrP と単分子層型複合体を生成することが判った.

4) 塩基性アミノ酸の L-ヒスチジン (His), L-リジン (Lys) および L-アルギニン (Arg) は, 低濃度域ではいずれも α- および γ-ZrP と単分子層型複合体を生成する. これに対し高濃度域では, His が γ-ZrP と二分子層型複合体, Lys が α-ZrP と同じく二分子層型複合体を形成するが, それ以外は全て非晶質または準結晶質の複合体に変わることが判った. これらの挙動はホストおよびゲスト分子の構造に基づいて大略説明できた.

5) 層状ホストとしての α-ZrP の特徴は, 弱塩基性分子と単分子層型, 強塩基性分子と二分子層型複合体を形成する傾向がある. 一方, ゲストの立体障害が働いて非晶質化し易いことである. これに対して γ-ZrP は, α-ZrP に比しゲスト分子に対する形状選択性が認められ, 強塩基とも安定な単分子層型複合体を形成するケース (Hist) がみられる.

6) 複数アミノ数の混合吸着の問題は未検討課題として積残された. 従って, α- および γ-ZrP の生体用吸着剤としての応用の可能性の評価を下すには至らなかった.

(2) 機能性無機—有機複合体

1) 複合ホストの初めての例として, 二分子層型 CDen-α-ZrP 複合体 (CDen : β-シクロデキストリンのエチレンジアミン誘導体) と単分子層型および二分子層型 CDen-Cu(II)-モンモリロナイト複合体を合成した. 特に後者についてその生成機構を詳しく検討した.

2) 上記複合体の包接および触媒特性の検討はこれからの課題であるが, 今後 CD 系化合物を含む様々な複合ホストの合成とこれら新複合体の人工酵素あるいはマイクロカプセル化剤としての応用等に興味がもたれる.

(3) ZrO_2-P_2O_5-H_2O系への包接結晶化法の適用

有機塩基の包接効果を利用して新しいミクロ多孔体を得ることを目的として, テトラメチルアンモニウム (TMA)-ZrO_2-P_2O_5-H_2O 系の 160～350 C° における反応ダイヤグラムを作成し, 単一相生成物として 2 種類の TMA 層間化合物とナシコン型リン酸ジルコニウム $(NH_4)_xH_{1-x}Zr_2(PO_4)_3 \cdot yH_2O$ ($0.6 \leq x \leq 1$, $y \leq 0.3$) をえた. 後者は 400～640℃ で NH_3 を放出して H 型に変わり, これは Li^+ および Na^+ イオンと選択的に交換する。

(4) θ-ZrP の直接合成

α-ZrP の六水和物である θ-ZrP は従来間接的な方法により作られていたが, $ZrOCl_2$ の稀薄溶液とリン酸を 94～95℃ で混合反応させることにより直接合成する方法を見い出した.

参 考 文 献

1) 竹本喜一, "包接化合物の化学", 東京化学同人 (1969).
2) 竹本喜一, 化学総説" 分子集合体—その組織化と機能" No. 40, 18 (1983).
3) A. Clearfield, G.H. Nancollas, and R. Blessing, "Ion Exchange and Solvent Extraction," eds J.A. Marinsky and Y. Marcus, Marcel Deeker, New York, 1973, Vol.5, Ch. 1.
4) G. Alberti, Accounts Chem. Res. **11**, 163 (1978).
5) A. Gordon, O.S. Better, M.A. Greenbaum, L.B. Marantz, T. Hral and M.H. Maxwell, *Tran. Am. Soc. Aartif. Int. Orgams.*, **17**, 253 (1971).
6) C.B. Amphlett and L.A. MacDonald, *Proc. Chem. Soc.*, **276**, (1962).
7) E. Michel and A. Weiss, Z. Naturforsch, **20b**, 1306 (1965).
8) S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 323 (1976).
9) D. Behrendt, K. Benke and G. Lagaly, *Angew. Chem. Int. Ed.* **15**, 544 (1976).
10) T. Kijima, Y. Sekikawa and S. Ueno, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **43**, 849 (1981).
11) L. Maya, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **15**, 207 (1979).
12) 山中昭司, 山坂孝一, 服部信, 日本化学会第43春季年会講演予稿集 I, 625 (1981).
13) H. Y-P. Hong, *Mat. Res. Bull.*, **11**, 173 (1976); J.B. Goodenough, H. Y-P. Hong and J.A. Kafalas, *ibid.*, **11**, 203 (1976).
14) K.V. Barsukova and G.N. Radionova, Radiochemic **10**, 84 (1968).
15) S.J. Naqvi, D. Huys and L.H. Baetsle, *J. Inog. Nucl. Chem.*, **33**, 4317 (1971).
16) U.S. Patent 3702886.
17) S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 1146 (1982).
18) U. Constanition. *J, Inorg. Nucl. Chem.*, **43**, 1895 (1981).
19) S. Yamanaka and M. Tanaka, *ibid.*, **41**, 45 (1979).
20) A. Clearfield and J.M. Garces, *ibid.*, **41**, 879 (1979).

21) T. Kijima, *Thermochem. Acta*, **59**, 95 (1982).
22) T. Kijima and M. Goto, *ibid.*, **63**, 33 (1983).
23) S. Yamanaka, Y. Horibe and M. Tanaka, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 323 (1976).
24) A. Clearfield, R.H. Blessing and J.A. Stynes, *ibid.*, **30**, 2249 (1968).
25) S. Namba, N. Hosonuma and T. Yashima, *J. Catal.*, **72**, 61 (1981).
26) 日本化学会編, "化学便覧　基礎編Ⅱ" (改訂2版) 868 (1975).
27) K. Li, *J. Phy. Chem.*, **61**, 782 (1957).
28) L. Sacconi, P. Paoletti and M. Ciampolini, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3828 (1960).
29) J.J. Christensen, R.M. Izatt, D.P. Wrathall and L.D. Hansen, *J. Chem. Soc.*, 1212 (1969).
30) A. Clearfield and S.P. Pack, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1283 (1975).
31) L. Pauling, "The Nature of the Cjemical Bond", Cornell Univesity Press, New York, 3rd edn., 1960, Chap. 7.
32) J.M. Troup and A. Clearfield, *Inorg. Chem.*, **16**, 3311 (1977).
33) T. Kijima,S. Ueno and M. Goto, *J. Chem. Soc. Soc. Dalton Trans.*, 2499 (1982).
34) T. Kijima and S. Ueno, *ibid.*, in Press.
35) T. Kijima, J. Tanaka, M. Goto and Y. Matsui, *Nature*, 310, 45 (1984).
36) 木島剛, ペトロテック, 8巻, 310 (1985).
37) T. Kijima, M. Kobayashi and Y. Matsui, J. Inclusion Phenomena, 2, 807 (1985).
38) M.L. ベンダー, M. コミヤマ, "シクロデキストリンの化学", (小宮山真, 平井英史訳) 学会出版センター (1975).
39) Y. Matsui, T. Yokoi and K. Machida, *Chem. Lett*, 1037 (1976).
40) B.K. Theng, "The Chemistry of Clay-Organic Reactions" chap. 1 (Adam Hilger 1974).
41) T. Kijima and Y. Yajima, *Bull. Chem. Jap.* **58**, 570 (1985).
42) T. Kijima, *Bull. Chem. Soc. Jap*, **55**, 3031 (1982).
43) G. Alberti, U. Constantino and J.S. Gill, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 1733 (1976).
44) V. Constantino, *J. Chem. Palton Ptrans.*, 402 (1979).

4. 骨格構造を持つリン酸ジルコニウムと関連化合物に関する研究

4.1 結晶構造の特徴について

この章ではナシコン型およびラングバイン石型化合物を取り扱うため，最初にそれらの構造の幾何学的特徴についてまとめておく．

$NaZr_2(PO_4)_3$ や $KZr_2(PO_4)_3$ の結晶構造解析によると，PO_4 4面体と ZrO_6 8面体がお互いに頂点をすべて共有し合い，1つの4面体の周りには4個の8面体が，1つの8面体の周りには6個の4面体が存在する[1,2]．この様な三次元骨格構造の化学式は $[Zr_2(PO_4)_3]^-$ となるはずである．$NaZr_2(PO_4)_3$ は空間群 $R\bar{3}c$ で a=0.8804 nm, c=2.2758 nm（六方晶系で記述）である。c軸方向に ZrO_6 の8面体が配列しており，O_3ZrO_3, Na, O_3ZrO_3 のくり返しからなる“柱”が形成されていて，これを1本の円柱にたとえれば[3]，円柱の集合体はc軸からみて六方最密充填をなしている．この円柱をお互いに結びつけているのがP原子であり，4つの酸素原子に配位している．1つのP原子は3つの円柱を結びつけている．これは第1図に示した様に，c軸に垂直な面への投影図によく表現されている．

(110) に投影した第2図では円柱同志の結びつきがよく表現されている．この図で黒丸は M_1 サイトであり，Naが占めている．M_1 サイトは2つの ZrO_6 で囲まれた8面体 NaO_6 である．M_1 サイトの周囲には6個のサイズの大きい空隙が配置しており，この M_2 サイトは M_1 サイトを中心に8

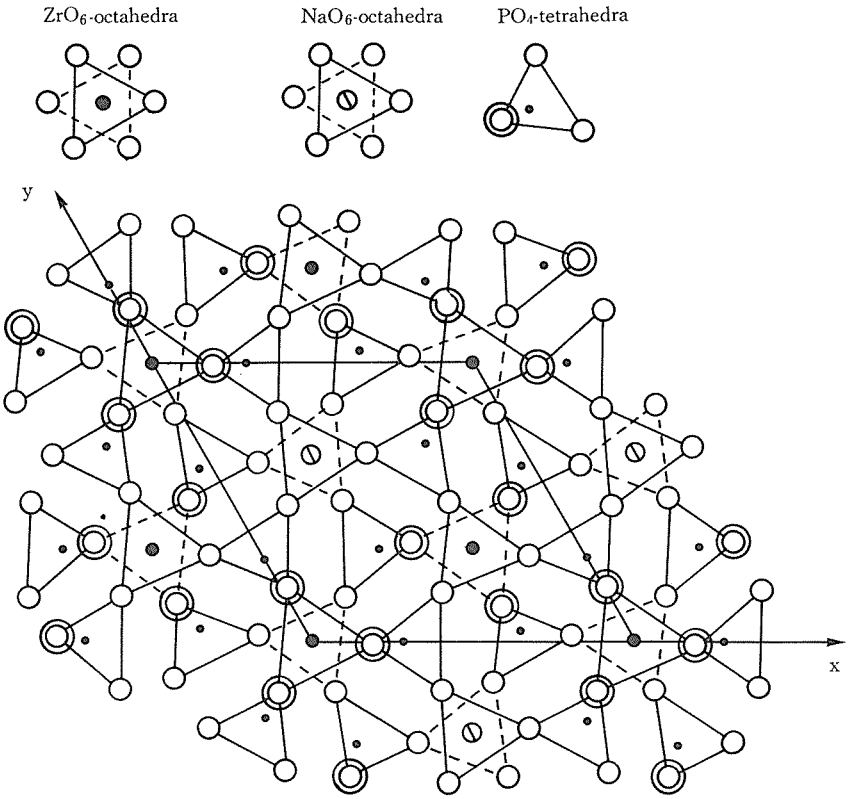


図1　$NaZr_2(PO_4)_3$ の(001)面への投影図　8面体と4面体が頂点共有で結びついている

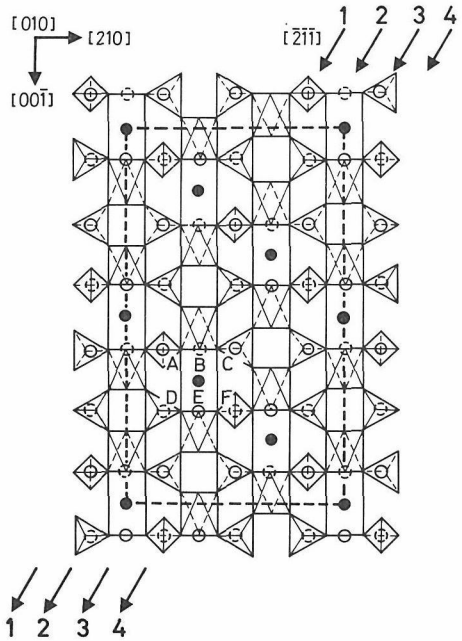


図２　(110)面への投影図
黒丸：M_1サイトのNa　白丸：M_2サイトの空孔
1, 2, 3, 4：M_2-M_2-M_2 配列の方向と位置．C軸方向の M_1, O_3ZrO_3, O_3ZrO_3 という配列に注意

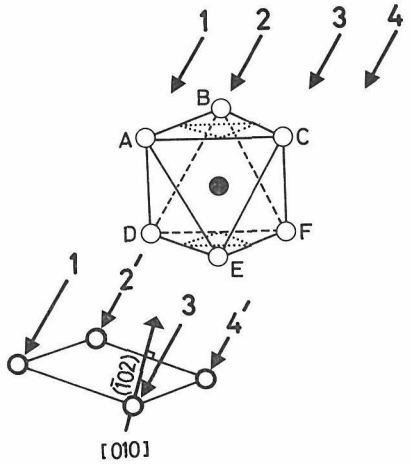


図３　M_1サイトを中心とする M_2 サイトのつくる８面体とその投影図　番号は第２図と同じ意味

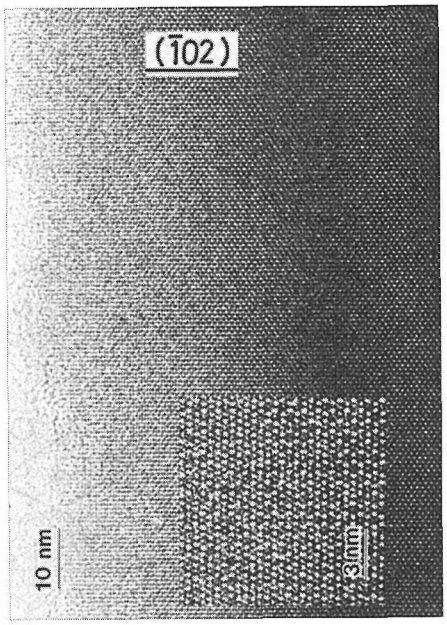


図４　ナシコシ型化合物 $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の電顕像
第２図の [$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$] の方向からビーム照射

面体を形成している(第３図)．第２，３図の白丸はこの M_2 サイトを意味している．$Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ の場合は M_2 サイトを Na が占めているが，$NaZr_2(PO_4)_3$ では空孔となっている．この空孔は化学式で示される組成に関して３個存在する．

M_2 サイトだけが配列している方位は，当然空孔が配列しただけの方向であり，電子顕微鏡で結晶構造像をこの方向から撮れば，空孔の配列に対応した白く輝いた点が写し出されよう．M_2-M_2-M_2 の配列には２種類あり，２個の PO_4 と２個の ZrO_6 が構成する４個の酸素原子がつくるひし形の隘路をへだてて連結している場合（第２，３図の１と４の方向）と，M_1 サイトのそばを通る場合（第２，３図の２と３の方向）の２つである．この〔$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$〕からみた電顕像[4]を第４図に示した．図中の平行四辺形をなす白い点は第３図から予期された形態と同じである．なお，この電顕像は $R\bar{3}c$ の $(NH_4)Ti_2(PO_4)_3$ について撮られている．

a 軸方向にも M_1-M_1-M_1 の配列が認められる．この場合の隘路は M_2-M_2-M_2 の配列の場合と類似のひし形である．ここを Na が通過するには空隙のサイズが小さすぎる事がわかっている[5,6]．

骨格構造が作り出す結晶内部の空間配列は以上の様であるが，これらの空隙の分布から M_1-M_2-M_1 の連結の仕方も必然的に生じる．この場合，M_1 サイトの周囲には６個の M_2 サイトが８面体を形成しているから，連結の状態は３次元的になる．この場合の隘路は $M_1O_6(NaO_6)$ の酸素が構成する三角形の中心部付近の空間にある[5]．この M_1-M_2-M_1 の方向がイオンの移動経路とみなさ

れている．

高温下でのX線構造解析によると ZrO_6 と PO_4 は温度による結合状態の変化はほとんどない[5,6]．従がって，熱膨脹は4面体と8面体の結びつき方の変化で起こることになる．室温での結晶構造でもこの結びつき方は十分に“伸びきっている”ので，高温でも熱膨脹はそれ程大きくないと予想される．実際に，M_1 サイトが空孔である

$NbZr(PO_4)_3$ では熱膨脹率が小さい事がわかっている[7]．以上がナシコン型化合物の構造の基本的特徴である．

六方晶系と同じ化学組成の立方晶系の $KTi_2(PO_4)_3$ の存在が知られている．この構造はラングバイン石 $K_2Mg_2(SO_4)_3$ と類似したものである[8]．六方晶系のナシコン型化合物では O_3TiO_3, K, O_3TiO_3 の円柱がc軸方向にみられるが，ラングバイン石型構造では立方体にみられる4つの3回回転軸の方向に，お互いに交差しない4種類の円柱が組み合わさっている[3]．円柱はK, □, O_3TiO_3, O_3TiO_3 から構成されている（□はKが入り得る空孔）．この円柱をお互いに結びつけているのが4配位のP原子である．

骨格構造の部分部分はナシコン型構造に類似しているが，アルカリ金属の占める位置ではかなり大きな差がみられる．ナシコン型構造では M_1 と M_2 のサイト数は化学式 $NaZr_2(PO_4)_3$ あたり合計4個であったが，ラングバイン石型構造の場合ではアルカリ金属原子の占め得るサイトの数は化学式 $KTi_2(PO_4)_3$ あたり2個である．この2個のサイトは全体として大きなサイズのだ円体形をしている．ここに1個だけアルカリ金属原子があって隣りのもう1ヶ所が空孔である場合には，かなり大きなひずみが入るはずである．実際には三次元の骨格構造が強固であるため構造は安定に保持される．この事実は小論で詳しく述べるはずである．

ラングバイン石型構造でもアルカリ金属原子の入り得るサイトはお互いに連結されており，この通路を通ってイオン伝導が起り得る[9]．ただし，この通路の構造の詳しい具体的な記載はみあたらない．実際にはこのタイプの構造を持つイオン伝導体は知られていないが，著者の研究によって一連の化合物が創造されている[10]．

ラングバイン石型構造と比較的類似したものにeulytine構造が知られているが，得られた合成物に類似結晶は見い出されていない．

4.2 調べた物質と研究手段

すでに述べた様にナシコン型構造やラングバイン石型構造を持つ物質ではイオンが移動し得る三次元的な通路が存在する．この通路の特性（たとえばイオンとの相互作用）は一つの研究課題として重要であろう．この事を念頭において，アルカリ金属原子の塩化物を含む水溶液と問題の化合物とのイオン交換反応の研究[11]や，どの様な化学組成の物質がナシコン型構造をとり，ラングバイン石型構造をとらないかなどの研究，更に合成物の熱処理に伴なう組成変化と構造変化の追跡をおこなった[11,12]．電気伝導度などの物性は共同研究として研究された．

今回主な研究対象とした物質はすべてリン酸塩であり，Siを含まず，NaやZrを各種の原子で置換したものである．合成した物質を列挙すると次の様である．

$HZr_2(PO_4)_3$
$DZr_2(PO_4)_3$
$LiZr_2(PO_4)_3$
$NaZr_2(PO_4)_3$
$(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$
$KZr_2(PO_4)_3$
$(NH_4)Zr_2(PO_4)_3$
$CsZr_2(PO_4)_3$
$Zr_4P_6O_{23}$
$K_2Ti^{4+}Ti^{3+}(PO_4)_3$
$(NH_4)_2Ti^{3+}Ti^{4+}(PO_4)_3$
$CsTi_3P_5O_{19}$
$Ti_4P_6O_{23}$
$K_2ZrY(PO_4)_3$
$K_2ZrIn(PO_4)_3$
$(NH_4)_2ZrY(PO_4)_3$
$(NH_4)_2ZrSc(PO_4)_3$
$(NH_4)_2ZrIn(PO_4)_3$
$(NH_4)_{1+x}Zr_2Al_{2-x}(PO_4)_3$
$Rb_2ZrY(PO_4)_3$
$Cs_2ZrIn(PO_4)_3$

これらの物質ではナシコン型構造とラングバイン石型構造の両方をとるものや，片方のみのものなど各種あるが，この区別はしていない．これらの

物質の合成法とその特性を記述する．なお，大部分は新化合物である事を付記しておく．

ほとんどの結晶は水熱合成法によって作成した．2種類の高圧容器を使用し，高温ではタトル型の高圧容器を用い，260℃ 以下の低温ではテフロンでライニイングしたステンレス容器を使用した．前者での実験方法は次の様である．まず厚さ0.18 mm で太さ6 mm の金カプセルに試料を封入し，これを高圧容器に入れ，所定の温度の電気炉で加熱した．温度はカプセルの近くにおいた（圧力容器内部に入れた）シース熱電対で測定した．圧力はハイゼ社製のブルドン管圧力計で測定した．実験後は空冷した．

後者の場合には，ゲルを容積 20 cm^3 のテフロン製容器内で作成し，それにテフロンのふたをして閉じ，このふたをステンレスの円柱を押し付けることによって圧力を保持した．高圧容器は全体を電気乾燥器に入れ，230℃ に保った．圧力は自発的に発生する圧力であり，主に容器に入れた水の量によって決定されている．実験後は自然空冷した．実験終了後，溶液の pH が測定できる場合はその値を求めた．その後合成物を水洗し，50℃以下で乾燥させた．

X線粉末回折によって合成物の同定と格子定数の測定をした．測定は Ni フィルターを通した Cu $K\alpha$ 線により，走査速度 0.25°2θ/min でおこない，内部標準試料として SiO_2 あるいは KCl を使用した．赤外吸収スペクトルの測定は通常の KBr ペレット法で，日立製 EPI-G3 のスペクトロメーターを使った．測定範囲は 4000～400 cm^{-1} である．熱分析は約10～20 mg を使用し，アルバック TA 1500 で測定し，昇温測度はすべて 10 K/min で空気中でおこなった．十分なサイズの結晶が合成された場合，単結晶のX線による研究と電子線マイクロアナライザー（JXA 5 A）による化学分析をおこなった．測定条件については個々の場合について後に記述する．

4.3　ナシコン型構造を持つ $HZr_2(PO_4)_3$ とその関連物質の合成

高イオン伝導体であるナシコン（$Na_3Zr_2SiP_2O_{12}$）の端成分である $NaZr_2(PO_4)_3$ に関して，Na を Li, Ag, Cu, K, Rb, Tl, Cs で置換することが出来る．これは安定な化合物として酸化物の混合物から合成することが可能で，この様なイオン半径の著しくことなるイオンを含む一連の物質は稀れであり，この構造の一つの特徴となっている．この特性から考えて，Na を NH_4, H_3O, H などで置換できるであろう．H型（$HZr_2(PO_4)_3$）が得られれば，適当な状況下ではHが骨格構造中を移動し，アルカリ金属イオンとのイオン交換反応が起こるであろう．

4.3.1　合成法

使用した試薬は試薬特級の $NH_4H_2PO_4$, NH_4OH, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ である．0.15 $moldm^{-3}$ の $NH_4H_2PO_4$ を200 cm^3，0.1 $moldm^{-3}$ のオキシ塩化ジルコニウム溶液を 200 cm^3 を用意し，これらを混合し pH を3.8から4.8に NH_4OH 溶液で調整した．約2時間後，沈澱物を吸引沪過した．この際，pH 値を保持するため，水での洗浄はしない．pH が3.8より酸性だと未同定の物質が不純物として生成し，4.8よりアルカリ性だと立方晶系のラングバイン石型構造の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ が不純物として出来てしまう．

ゲルを約 45℃ で乾燥させ，固形物を粉砕し金カプセルに封じ込んだ．この時，水を0～20 wt% 加えた．合成条件は，350～650℃:0.1～0.25 GPa:24～48 h である．

H型と MCl(M:Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4) 水溶液とのイオン交換反応は 0.1 $moldm^{-3}$ の水溶液 10 cm^3 と H 型 20 mg とでおこない，pH メーターで反応の進行を追跡した．反応生成物は X 線，DTA, IR で調べた．

4.3.2　合成物の特性

合成物はK型と類似したX線パターンを示し，不純物を認め難い．IR スペクトルでは NH_4^+ の吸収バンドが 3300 cm^{-1} 付近と 1435 cm^{-1} にみられる．熱分析では 300℃ 付近で少し減量（脱水）し，520℃ 付近から顕著な減量と発熱が起こる．これは 650℃ で終了し，その後更にわずかな減量が起こり，約 750℃ 付近から第2の顕著な減量（脱水）が起こる．900℃ ではほとんど減量が終了する．

第1の減量は脱アンモニアであり減量の理論値と実験値はよく一致する．この減量の終了温度は合成条件の違う試料で変化があり，20～40℃ の差がある．失なわれるアンモニアの量は温度の関数であり，時間に依存しない．ただし，ここでは20～60分程度の時間についてであり，650℃ で48時

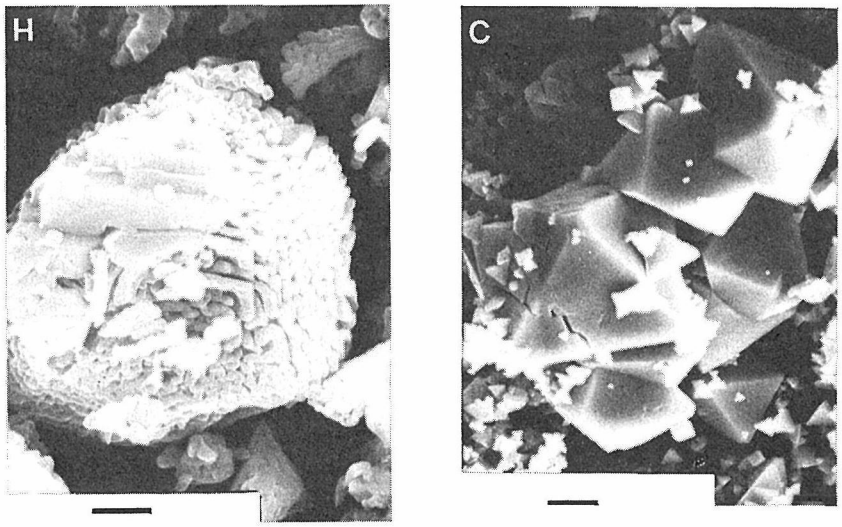


図5　"六方晶系" $HZr_2(PO_4)_3$ と立方晶系 $Zr_4P_6O_{23}$ の形態
H："六方晶系"，C：立方晶系，スケール：2μm

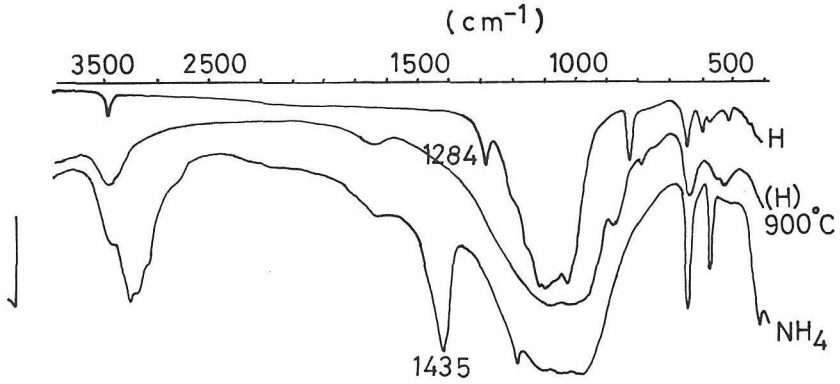


図6　IR スペクトル　NH_4：六方晶系 $NH_4Zr_2(PO_4)_3$，(H)：$Zr_2P_6O_{23}$，H：$HZr_2(PO_4)_3$

間加熱すると ZrP_2O_7 などが生成してしまう．

脱アンモニアによって H 型に変化する．520～650℃ では両者が共存するが，H 型は NH_4 型の表面部分から内部へとその量が増大していく．そのため走査型電子顕微鏡（SEM）の観察では，すべてH型になった試料とかなり H 型が残っているものとで形態上の区別はできない．H 型の SEM 像を第5図に示した．H型は小粒子の集合体となっているが，個々の粒子間でかなり良好な格子方位の一致がみられる．

H型の脱水により $Zr_4P_6O_{23}$ が生成する．ただし，完全に脱水せず，少しHが残存している．完全に脱水させようと，温度を上昇させると ZrP_2O_7 が分解生成物として出来てしまう．H型の脱水の際，650～750℃ で 4～7 時間程度の長時間をかけて少しずつ脱水すると，六方晶系のナシコン型構造の $Zr_4P_6O_{23}$ が得られる．

4.3.3　H 型の特性と H_3O 型の合成

第6図にはH型およびそれを 900℃ で急速に脱水したものと NH_4 型の IR スペクトルを掲示した．3560 cm^{-1} の鋭いピークは OH の伸縮振動による．H型は室温では六方晶系ではなく現在の所よくわかっていない．これを高温粉末X線装置で測定すると，約 220℃ 以上では六方晶系のナシコン石型化合物と同じX線粉末回折パターンを示す．DTA-TG によっても，加熱過程では 150℃ 以下では吸水による重量増加があり，引き続いて約 150～215℃ で脱水がみられ，約 220℃ で転移熱のピ

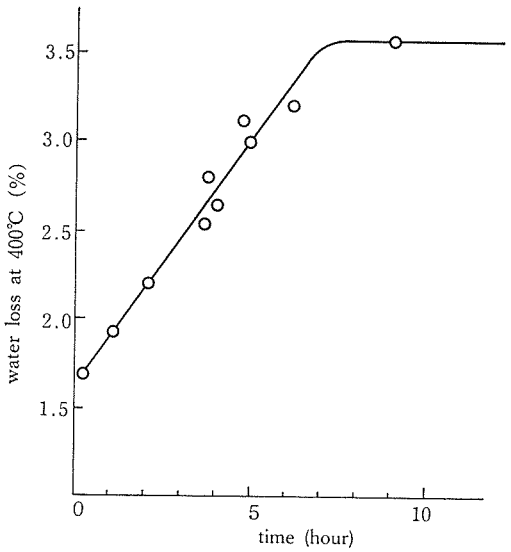


図7　$HZr_2(PO_4)_3$ と H_2O との反応
実験条件：100MPa，100℃

ークがみられる．冷却によって，相変態の発熱ピークとそれに引き続く吸水による重量増加が起る．冷却速度を遅くした場合，室温で最大1.5wt%の H_2O が含有される．

H型は室温に数ヶ月保つと吸水の結果六方晶系に変化する．吸水反応を70～400℃，0.1GPaの条件で起こさせると，H_3O 型が形成する[11]．金パイプ中に水とH型を封じ込み，これを大気圧下で100℃で反応させると，第7図の様にゆっくりと反応が起こり，約8時間で H_3O 型に近い化合物が得られる．なお，約2wt%の吸水による重量変化が起ったH型は六方晶系となっている．

H_3O 型は $Zr_4P_6O_{23}$ と水との反応によっても得られる．380℃，0.1GPa で12時間の合成条件で目的物が得られる．長い時間の熱処理やより高温での合成では H_3O 型が分解してしまう．350℃以下では反応が極めて遅い．

4.3.4　イオン交換反応

H型と NaCl や LiCl 水溶液との室温での反応ではHとNaやLiとの交換反応が極めて速く，数分にしてH型から出て来た H^+ による溶液の pH 低下はほぼ終了してしまう．生成物は H_2O を含有したLiおよびNa型である．イオン半径がNaよりずっと大きいK, Rb, NH_4, Cs を含む水溶液とはH型の結晶表面にあるHを除いて反応は遅い．しかし，60日後にはIRスペクトルで1435 cm^{-1} の NH_4^+ の振動スペクトルが確認できる程度には交換反応は進行する．RbCl と KCl の場合には，少量の Rb, K がH型に固溶され，H型の相変態温度が低下する（ただし，不純物の Na や Li が固溶した可能性もある）．

H_3O を含有したH型と NaCl や LiCl 水溶液との反応では H_3O が多い程反応の進行が遅くなる．完全に反応が終了するまでには2～4日かかる．この理由として次の事が考えられる．H_3O^+ が存在するため格子定数が大きくなりイオンの移動通路が大きくなっているので，イオン半径の小さい Na はすばやく結晶表面付近の M_1 サイトを占めてしまう，するとイオン半径の大きい H_3O^+は，Na が多くなったために M_1 や M_2 サイトが小さくなった表面部分を通って結晶内部から外部へ通過するのが難かしくなる．その結果反応が遅くなるのであろう．

H型の合成は Clearfield et al(1984)[13] が著者と独立に $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ から合成している．また著者の研究の終了以後に Kijima(1985)[14] も作成している．すべて水熱装置を用い，基本的に NH_4 型を作成してH型を得ている．しかしながらH型の熱的変化などの基本的な解釈や事実すら著者のデータと違う点がある事に注意せねばならない．たとえば $Zr_4P_6O_{23}$ の存在を著者以外は気づいていない．また水熱条件下の合成でHが存在する $(NH_4)_xH_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$が得られたと Kijima(1985) は主張している．著者の実験ではHは H_2O の存在下で容易に H_3O になってしまうのでこれは信じがたい事である．

4.4　ラングバイン石型構造を持つ $HZr_2(PO_4)_3$ とその関連物質の合成

4.4.1　立方晶系ラングバイン石型構造の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の合成

出発物質として $(NH_4)_2HPO_4$, $NH_4H_2PO_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ を使用した．これらの試薬を所定の割り合いに混合し，高圧容器に入れ，水を加えてゲルを得た．第1表の試料8-45はこの方法で合成し，試薬の全量は8.9gで，水は9 cm^3 である．これ以外では水溶液にとかした試薬を高圧容器内で混合してゲルを得た．多くの場合試薬の全量は4.2gで水は12 cm^3 である．試薬の混合比は P/Zr が3/2になる様に混合している．高圧容器はテフロンをライニングしたものを使用してい

表1　立方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の合成数値は I(R)/I(C)，ただし，I(R)：六方晶系の012の強さ，I(C)：立方晶系の111の強さ

sample	time/h	pH	V/cm³	product*, comment
8-45	96	8.68	9	0.06
7-38	95	n.d.	7	0.05
7-44	72	8.82	12	0.16 (NH_4OH added)
8-28	96	8.66	12	0.120+amp(+)
7-43	72	8.55	12	0.083
8-27	73	8.09	12	0.186+amp(++)
7-45	27	7.95	12	0.67+amp(++)
8-39	115	7.05	13.4	0.83+amp(+)
7-42	72	1.75	12	0.90
7-14	72	1.01	10	1.8
7-69	72	0.35	12	0.86 (HCl added)

*: I(R)/I(C), amp: amorphous material, +present
++: abundant, V: volume of water added

る．ゲルはテフロン棒や竹の棒で十分によく混合した．溶液の pH は $(NH_4)_2HPO_4$ と $NH_4H_2PO_4$ の比で調整し，一部 NH_4OH や HCl をも使用した．

実験の温度は 230℃ である．

実験後，pH メーターによって溶液の pH を室温で測定した．$NH_4Zr_2(PO_4)_3$ には立方晶系と六方晶系の両方が存在するが，今回の方法では両者が共在している．これらの量比の一つの目安として，立方晶の 111 と六方晶の 012 のX線回折ピークの強さの比，I(R)/I(C) を求めた．これらのX線ピークは 2θ が 14～15° の付近にあるもので，これらのピークの高さを I とした．I(R)/I(C) は立方晶の量が pH や実験時間によって変化していく様子を知るための便宜上のものである．

4.4.2　実験結果

合成結果の代表例を第1表にあげた．この表から明らかな様に，同じ時間では合成後の溶液の pH が高い方が立方晶の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ が多い．特に pH が 8 を超えると急に立方晶が増加する．ただし極く少量の未同定物質のX線ピークが 2θ 12° 付近に出現する．実験時間が 72 h より短かいと非晶質物質が多く，立方晶物質も少ない．例えば7-45は 72 h とすれば pH 8.6 以上になるであろうと思われ，時間以外は7-43と同じ合成条件である．

非晶質物質の存在はX線回折パターンで低角度に高いバックグランドがみられるので知る事ができる．また SEM では屈曲した面で囲まれた物質として観察できる．試薬（g）と水（cm³）の比を増大させると，非晶質物質が出現し難くなる傾向がある（第1表の8-45，7-38）．

表2　立方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ のX線データ

h	k	l	d/nm	I
1	1	1	0.5893	75
2	1	0	0.4562	100
2	1	1	0.4164	33
2	2	1	0.3398	30
3	1	0	0.3222	86
3	1	1	0.3072	40
3	2	0	0.2829	25
3	2	1	0.2723	75
4	0	0	0.2547	4
4	1	0	0.2472	9
4	1	1	0.2402	2
3	3	1	0.2334	3
4	2	1	0.2225	8
3	3	2	0.2174	4
4	2	2	0.2082	13
4	3	0	0.2037	11
5	1	0	0.1999	8
5	1	1	0.1963	12
5	2	0	0.1895	35
5	2	1	0.1861	14
4	4	0	0.1802	7
5	2	2	0.1775	15
6	1	0	0.1675	7
5	3	2	0.1654	20

第2表に立方晶系の NH_4 型のX線データを表示しておく．

4.4.3　立方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の熱的変化と $DZr_2(PO_4)_3$ の合成

合成物の DTA 曲線では 750℃ 付近から 870℃ 付近にのみ大きな一つの減量がみられる．これは脱アンモニアと脱水が同時に起こっていることを示唆している．実際に 890℃ に 30 min 加熱した試料の IR スペクトルには OH の吸収ピークも NH_4^+ の吸収ピークもない．加熱前後の SEM 像には特に形態に変化はなく，六方晶系の場合と著しくことなる．加熱前後のX線粉末パターンも類似しているが加熱後の立方晶系の $Zr_4P_6O_{23}$ の方が格子体積が小さい．立方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の SEM 像，IR スペクトル，立方晶の $Zr_4P_6O_{23}$ の IR スペ

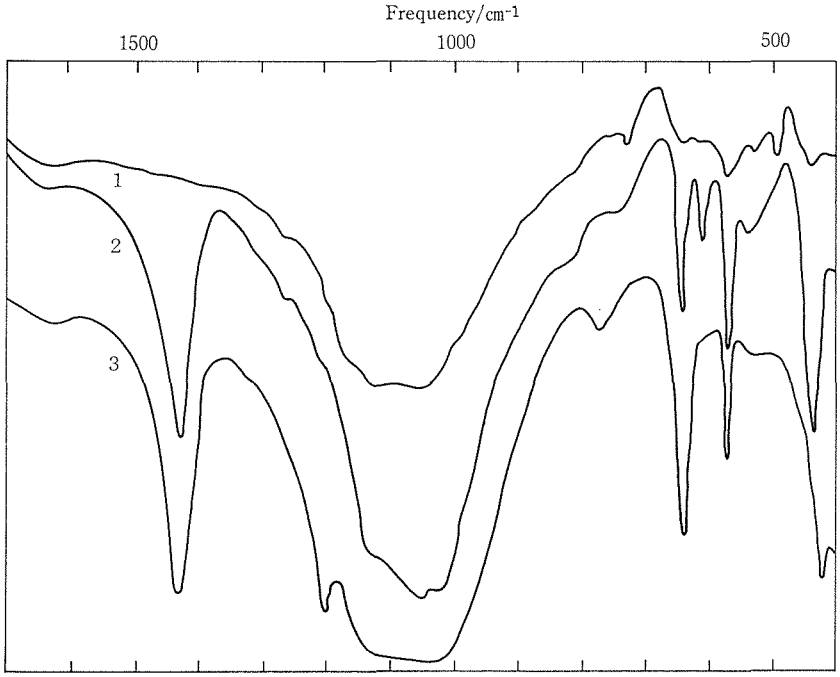


図8　IR スペクトル
1：立方晶系の $Zr_4P_6O_{23}$，2：立方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$，3：六方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$

表3　$(D_3O)Zr_2(PO_4)_3$の合成
C: 立方晶系，R: 六方晶系，出発物質は少量の六方晶系を含む立方晶系の$Zr_4P_6O_{23}$.

sample	Temp/°C	time/h	$Zr_4P_6O_{23}$/g	D_2O/g	main products
1	375	2	0.127	0.084	no reaction
2	378	4.5	0.181	0.136	$(D_3O)Zr_2(PO_4)_3$(C+R)
3	378	8.5	0.144	0.013	$(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$(R)+u.p.
4	400	5.5	0.309	0.311	$(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$(R+C)+u.p.
5	410	8	0.2	0.2	$(H_2O)Zr_2(PO_4)_3$(R)+u.p.

R: rhombohedral, C: cubic, u.p.: unknown phases

クトルを第8図と第5図に示した．

立方晶系の $Zr_4P_6O_{23}$ も水熱処理により $(H_3O)Zr_2(PO_4)_3$ に変換させることができる[10]．ここでは D_2O による水熱処理について記述する．

立方晶系の $Zr_4P_6O_{23}$ と D_2O（Merck 社製・99.95%）を金カプセルに封じ，375～410°C，0.1 GPa で実験した．$Zr_4P_6O_{23}$ は封入直前に 600°C 以上に加熱して，十分に脱水してから D_2O を加えた．実験前後の重量変化の測定と金カプセルを加熱して膨脹させることによって，カプセルのリークをダブルチェックした．実験後，室温で約2時間乾燥させてX線データをとり，試料の一部を 430°C に加熱した．一つの実験（第3表の2）では取り出した試料を未乾燥のまま 430°C に加熱してD型化合物を得た．そして直ちに IR スペクトルを測定した．

実験結果を第3表にまとめた．これらはすべてリークのない実験例である．No. 2 の試料の場合，未乾燥のまま IR 測定用の試料を得たが，この結果は第9B図に示した様に 3500 cm^{-1} 付近に極く弱い OH のピークがあり，2500 cm^{-1} 付近には強い OD の伸縮振動のピークがある．815 cm^{-1} 付近のピークは立方晶系のH型にみられたものと同一で，1280 cm^{-1} と 820 cm^{-1} 付近のピークは六方晶系の NH_4 型起源の H 型にみられたものと同様なピークである．X線データでは主に六方晶系の NH_4 型起源のH型（NH_4 型を 650°C で加熱して得られる H 型）と立方晶系の H 型見い出され

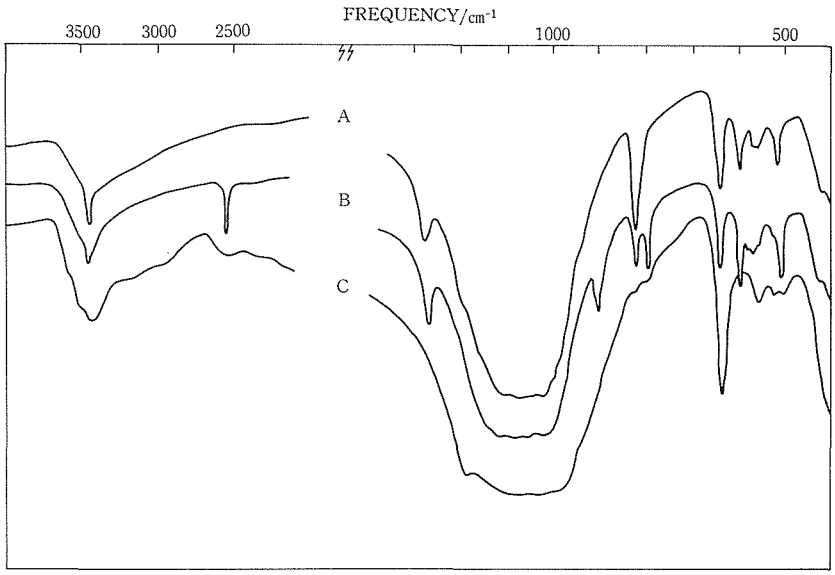


図9　D- 型 の IR スペクトル
A：Bの試料を8日後測定したもの．B：430°C10分で作成したD-型．C：D_3O-型

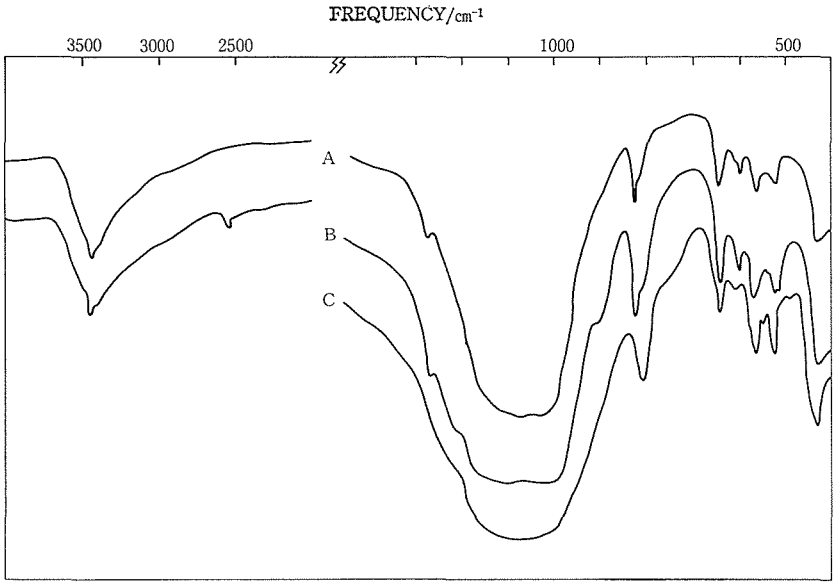


図10　(D, H)-型 の IR スペクトル
A：生成物を40分間空気中に放置してから得た $HZr_2(PO_4)_3$.
B：生成物を未乾燥のまま 430°C に加熱して得た $(D, H)Zr_2(PO_4)_3$(大部分は立方晶系)
C：純粋に立方晶系のみの $HZr_2(PO_4)_3$

る．この試料について8日後 IR のデータをとると，OD のピークは全く見い出せず，3500 cm^{1-}の OH 伸縮振動の強いピークが新しく見い出せる．この事実は空気中で H と D の交換が起こったことをはっきりとしめしている．同様の現象は D_3O 型についても認められ，8日後には H_3O 型となっていた．

No. 2 の試料以外はすべて IR の測定では OD 伸縮振動のピークがなかったり，極めて弱い．No. 5 の様に，圧力媒体もすべて D_2O を使用した場合にも，OD の 2500 cm^{-1} 付近のピークは極めて弱く，代わりに 3500 cm^{-1} 付近の OH のピークが強

い．X線では同定不能な酸化物が少量みられるが，その他はNo.2の生成物と本質的な差は認められない．(H_3O) 型がNo.2以外で得られた理由は，生成物を乾燥させる際，空気中に放置したため，結晶中の D_3O のD原子が空気中の H_2O の水素原子と速かに反応したためである．

以上の結論を更に確立するため，H_2O と D_2O を混合し，IRスペクトルで液体のODとOH伸縮ピークの強さがほぼ同じ水を使用して，0.1 GPa，385℃，4hの $Zr_4P_6O_{23}$ の水和実験をした．生成物を直ちに430℃で脱水したものと，空気中に40分間放置した後に430℃で加熱したもののIRスペクトとを比較した．前者では弱いODピークが2500 cm^{-1} 付近に認められ，後者では認められなかった．2500 cm^{-1} 付近には前者では幅広い弱いピークが認められ，後者では存在しない（第10図参照）．鋭いピークはナシコン型化合物の $DZr_2(PO_4)_3$ で，幅広いピークは立方晶系のものであろう．X線では大部分は立方晶系である．

以上，空気中のHと結晶中のDとは非常に速かに反応する．これは $HZr_2(PO_4)_3$ の水和速度が遅い事[11]と非常に対照的である．

4.4.4　立方晶系の骨格構造の特性

立方晶系の骨格構造の特性を知るために，アルカリ金属イオンとのイオン交換反応を室温で調べた．また得られた生成物の格子定数を求めた．イオン交換反応はLiとNaについて認められ，Kより大きなサイズのイオンでは認めがたい．反応は六方晶系の場合と同様に速く，約30分でpHがほぼ一定となる．たとえば，LiCl溶液 (0.1 mol·dm^{-3})12 cm^3 とH型0.2gとの反応では，はじめpH 6.55が25分後にはpH 2.30となる．その後，ゆっくりとpHは低下し3時間後でpH 2.10となる．2日後にはpH 1.7となる．六方晶系の場合よりpHが一定になる時間がかかる理由は，主に粒子の大きさの差であろう（第5図）．六方晶系のH型では粒子のサイズは約4000Å（厚さについて）であるが，立方晶系のものでは約1 μm以上である．

立方晶系のK型化合物はイオン交換反応では作成できない．

そこで，試薬としては $(NH_4)_2HPO_4$ ではなくて K_2HPO_4 を使用して，立方晶系の $KZr_2(PO_{43})$ を作成した．反応生成物は立方晶と六方晶の混合物であった．試料を空気中で加熱すると立方晶は約850℃より高温で分解しはじめ，X線粉末回折パターンの強度が低下する．しかし，格子定数の変化は認められない．第4表にこの格子定数とそのほかの立方晶系の化合物の格子定数を記載した．この表で*印は500℃の加熱によって脱水した結晶を意味している．脱水によって格子定数が小さくなるのは，H_2O が結晶格子に存在しているからである．このデータから明らかなように，NH_4 がLi, Hに置換しても格子定数は少し小さくなるが，その違いは以外と小さい．以上のデータから，ラングバイン石型構造の3次元骨格構造は変形しに

表4　立方晶系の化合物の格子定数

crystalline material	lattice constant/Å
NH_4 $Zr_2(PO_4)_3$	10.192
K $Zr_2(PO_4)_3$	10.199
(H_3O) $Zr_2(PO_4)_3$	10.19
Na $Zr_2(PO_4)_3$	10.19
Li $Zr_2(PO_4)_3$	10.168*
Li $Zr_2(PO_4)_3$	10.182
H $Zr_2(PO_4)_3$	10.165
$Zr_4P_6O_{23}$	10.146

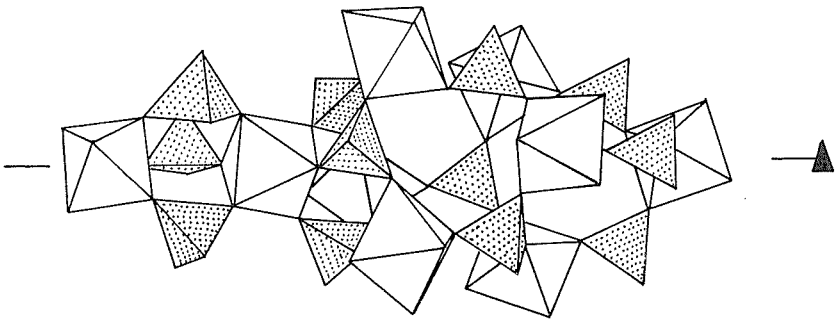


図11　ラングバイン石型構造のアルカリ金属原子を取り囲むサイト（概念図）

くい強固な性質を持ち，Na が移動できる空孔が存在することがわかる．アルカリ金属元素の存在するサイトは楕円体をしており，頂点を共有する3つの ZrO_6 と3つの PO_4 がつくる六員環が6個と，2つの ZrO_6 と2つの PO_4 のつくる四員環が3個このサイトをとり囲む(第11図)．六員環のサイズは Na が移動出来るほど十分に大きいと考えられる．

4.5 $NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)_3M_2(PO_4)_3$ 系の相関係と一連の新化合物（M：Al, Y, In）

ナシコン型構造にできるだけ多くの NH_4^+ を導入し，それを熱処理して H^+ の多いナシコン型化合物を得る方法を検討した．多くの NH_4^+ を導入するにはその分電荷の少ないイオンを導入する必要がある．そこで表題の系について相関係を調べた．

4.5.1 実験方法

使用した試薬は $NH_4H_2PO_4$, ZrO_2, Al_2O_3, Y_2O_3 と In_2O_3 である．これらを所定の比率に従がって乳鉢中で混合し，水熱実験の出発物質とした．この物質の (M+Zr)/P の比はもちろん 2/3 に等しく調合した (M：Y, Al, In)．出発物質の NH_4/P 比は当然1である．出発物質は金パイプに封じたが，この際 H_2O は加えていない．実験時間は40～50時間で，例外としこれより長い合成実験もした．圧力は 0.1～0.15 GPa である．

4.5.2 実験結果

$NH_4Zr_2(PO_4)_3$：この物質は 340℃ で立方晶系ラングバイン石型の構造であった．反応が遅いため H_2O を入れたが，それでも常に少量の ZrO_2 が生成物にみられた．350℃ 以上では六方晶系の $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ が出現し始める．$NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の熱的変化はすでに発表されているので参照されたい[10]．

$NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)_3Y_2(PO_4)_3$：実験結果を第12図にまとめた．横軸は出発物質の Y/(Y+Zr) 比であり（以後の図では横軸は出発物質の値），黒丸はラングバイン石型構造（立方晶系）の結晶 (C) であり，白丸および白色部は六方晶系ナシコン型化合物 (R) を意味している（以後の図もすべて同じ）．450℃ 以下では立方晶系は a=1.021 nm と 1.040 nm の両方の共存がみられる．後者の値

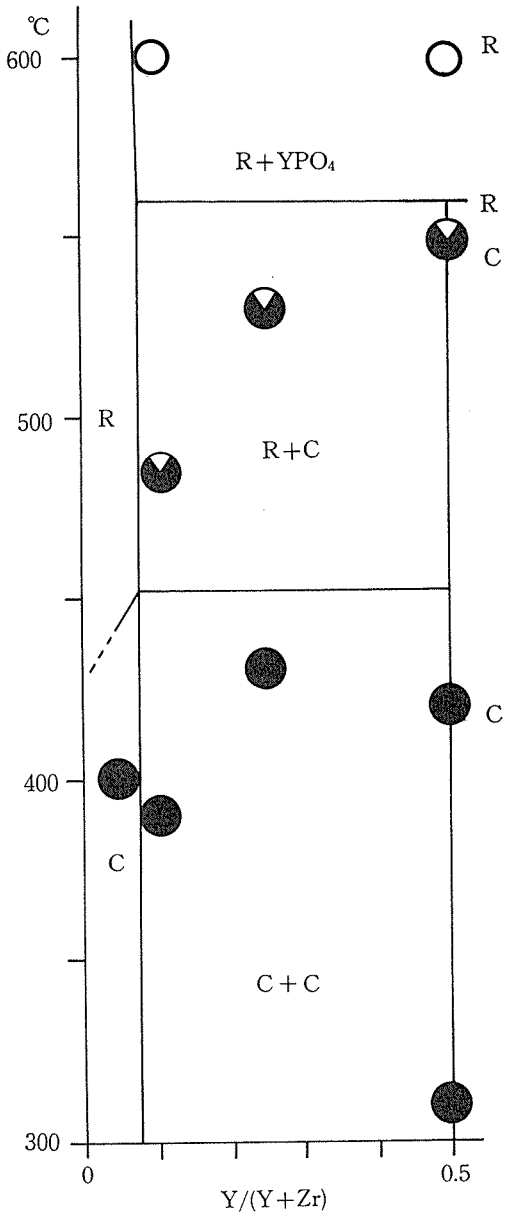


図12 $NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)Y_2(PO_4)_3$ 系の相関係
R：六方晶系(白丸)，C：立方晶系(黒丸)，
横軸：出発物質の組成．

が Y/(Y+Zr)=0.5 の出発物質から作成した立方晶系の結晶と同一である．450℃ から 560℃ までは六方晶系と立方晶系がみかけ上共存している．560℃ 以上では六方晶系と YPO_4 がみられる．

$NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)_3Al_2(PO_4)_3$：実験結果は第13図にまとめてある．500℃ 以下では主に立方晶系の結晶が生成しているが，ZrO_2, $AlPO_4$, $(NH_4)_3Al_2(PO_4)_3$ なども認められる．これらは

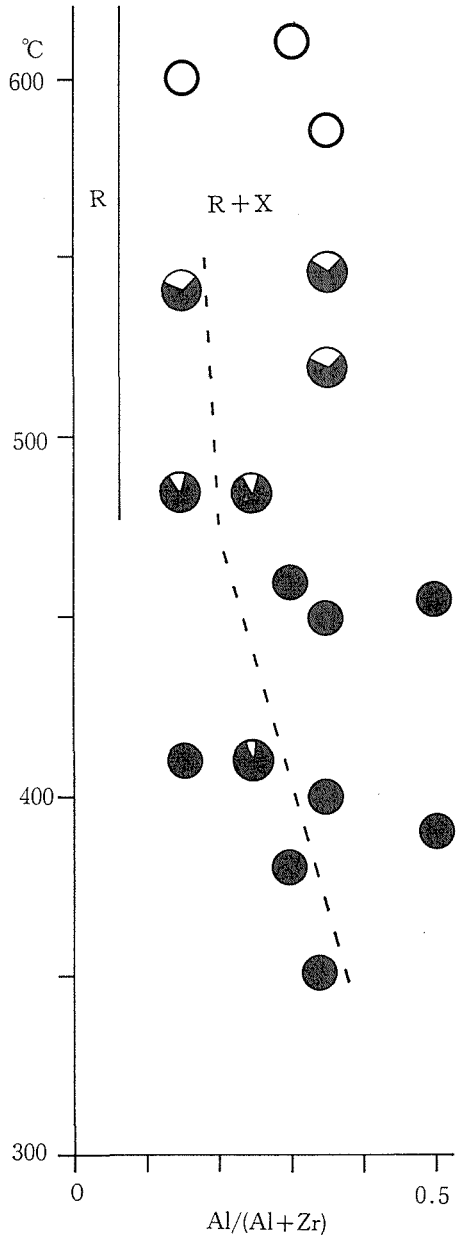


図13　$NH_4Zr_2(PO_4)_3$-$(NH_4)_3Al_2(PO_4)_3$ の相関係．X：$(NH_4)_3Al_2(PO_4)_3$
記号は第11図参照．

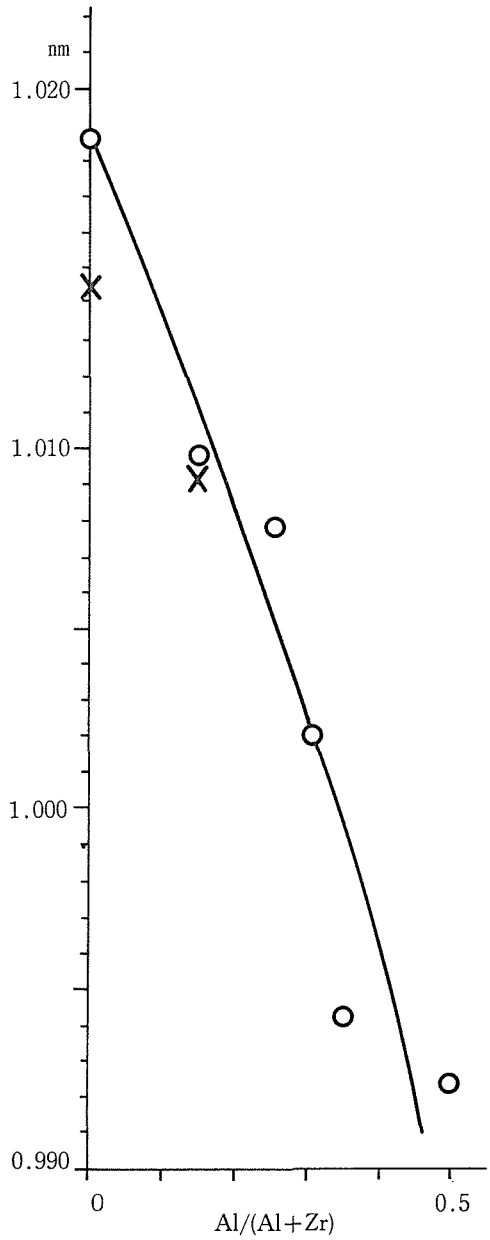


図14　合成結晶の格子定数と出発物質の組成
×：加熱して NH_3 と H_2O を放出させて得た立方晶系の格子定数

Al/(Al＋Zr) 比が増大する程多い傾向にあり，点線より右側ではかなり多い．500～550℃ では六方晶系の化合物もみられ，常に $(NH_4)_3Al_2(PO_4)_3$ が存在する．これは Al を多く含有していた立方晶系の結晶が分解していることを示唆している．実際に短い時間での生成物は立方晶系のみが存在する．550℃ 以上では立方晶系の物質は存在しない．六方晶系の結晶は格子定数 a＝0.8667 nm であり，Al を含まないものに類似している．

第14図に立方晶系の結晶の格子定数を示した．出発物質に Al が多い方が格子定数が小さく，これは立方晶系の結晶にかなり Al が固溶している事を示唆している．

以上の様に酸化物の混合物からは純粋な相とし

て NH_4^+ の多い化合物は得られなかった．そこで，我々はゲルを作成して Al とアンモニウムイオンの多い化合物の合成を試みた．ゲルの作成法は $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ の合成の場合と同じであるが，Al 源は $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ を使用した．pH は 5.0 とした．Al/(Al+Zr) は0.166に調整した．これを380 C° 0.15 GPa，24時間で水熱処理して，純粋な六方晶系の NH_4 型化合物が得られた．格子定数は a=8.643 Å，c=24.514 Å であった．580℃ での加熱処理でH型が生成する．

Al が16.6% より多い化合物は現在できていない．たとえば Al/(Al+Zr)比を 0.3 とすると，ゲル作成時の溶液の pH 値が安定化せず，時間とともに低下しつづける．得られたゲルを原料とした水熱合成では相当量の $AlPO_4$ が不純物として出現する．

合回の合成実験では立方晶系の $(NH_4)_2ZrY(PO_4)_3$ が新化合物として得られたが，Y を Sc, In に置換した化合物も合成可能である．これらも Sc_2O_3 や In_2O_3 を Y_2O_3 の代わりに使用して合成されている[10]．また NH_4 の代わりに K, Rb, Cs を置換させれば同様に立方晶系の化合物が得られる[15]．

4.6 $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の合成と熱処理に伴なう構造と組成の変化

いままでは三次元骨格構造の8面体に必ず ZrO_6 が存在する化合物を記載して来た．ここでは TiO_6 を主とする化合物に注目していく．TiO_2 を含むナシコン型化合物に注目した場合，著しい特徴は水熱合成によって得られる結晶が ZrO_2 を主とする場合と比べて大きなサイズであることである．そのため電顕像によるナシコン型化合物の詳しい解析が可能となった．EPMA による分析も可能である．第2に，ZrO_2 を含む系には対応する化合物のない結晶相が TiO_2 を含む系には存在し，ナシコン型化合物の合成条件が非常にせまい温度域となる．しかも高温（580℃）では Ti^{4+} が Ti^{3+} に還元される事もある[16]．

4.6.1 合成法

$NH_4H_2PO_4$ と TiO_2 を出発物質とし，P/Ti 比が 1/1，2/1と3/2となる様な3種類の混合物を使用した．これらを金カプセルに封入したが，この際水を加えていない．合成時間は48時間とし，圧力は 0.15～0.20 GPa とした．生成物は水で洗浄後研究試料とした．EPMA による結晶の分析は TiO_2 と ZrP_2O_7 の単結晶を標準試料として使用し，補正計算は Bence-Albee の方法[17]に従がった．

表5　$NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の合成

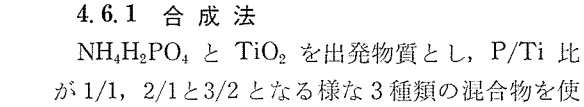
P/Ti ratio of starting material	temperature (℃)	crystalline products
3/2	580	123+(111)
3/2	535	123+(111)
3/2	520	123+111
3/2	509	111
3/2	480	111+(123)
3/2	480	111
1/1	530	111+123
1/1	520	111+(123)
1/1	470	111+(u)^n
1/1	400	111
2/1	590	123+(111)
2/1	570	123+(111)
2/1	550	123+111
2/1	525	111+(n)
2/1	460	111+(u)^n

123: $NH_4Ti_2P_3O_{12}$, 111: NH_4TiPO_5, u: undetermined phase, ( ): minor product,

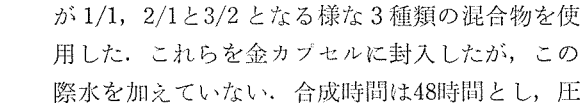
4.6.2 実験結果

第5表に合成結果をまとめて示した．低温では NH_4TiPO_5 が主要生成物であり，高温（570℃）ではナシコン型化合物 $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ が主に生成する．P/Ti が3/2の場合 580℃ 以上では少量の小さい TiP_2O_7(？) が生成している．これは室温でアルコールを吸収して黄色に変色する．第5表からわかる様に純粋な $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ を合成するのは困難である．得られたナシコン型結晶は最大 1 mm 程度で rhombohedral な形態を持つ．包有物として $NH_4H_2PO_4$ がみとめられる．比較的大きなサイズの結晶をメッシュなどを使って集め，熱分析の試料とした．

ナシコン型化合物の生成は次の様な反応(1)によると考えられる．570℃ 以下では反応(2)が起こっていると思われる．



$$3NH_4H_2PO_4+2TiO_2= NH_4Ti_2(PO_4)_3+2NH_3+4H_2O \quad \cdots\cdots(1)$$



$$3NH_4H_2PO_4+2TiO_2= 2NH_4TiPO_5+2H_2O+NH_4H_2PO_4 \quad \cdots\cdots(2)$$

合成の際 H_2O を加えなかった理由は反応式(1)－(2)から明らかな様に，H_2O を加えると右辺の NH_4TiPO_5 の安定域が広がるためである．

4.6.3　$NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の特性

DTA-TG 曲線によると約6.5～6.7wt％の減量が 670～860℃ にみられるがこれに対応する発熱ピークは弱い．これは NH_3 と H_2O の脱ガスが同時に発生し，$HTi_2(PO_4)_3$ が生成しない事を示唆している．900℃まで加熱した試料では TiP_2O_7 と $Ti_5P_4O_{20}$ が認められる．770℃で長時間加熱すると少しずつ脱ガスが起こり，最終的には TiP_2O_7 と $Ti_5P_4O_{20}$ が生成するが，その中間段階では部分的に NH_4^+ の失なわれたナシコン型化合物が存在する．たとえば，770℃で80分間大きなサイズの結晶を加熱した場合，$(NH_4)_{0.06}Ti_2P_3O_{11.53}$の化合物となり，IRスペクトルにはOH伸縮振動は認められない．EPMA の分析値では事実上 $Ti_4P_6O_{23}$ と区別できない組成である．更に加熱すると重量変化が認められなくなり，NH_4^+ が完全に失なわれたと判断される．今回の実験では TiP_2O_7 と $Ti_5P_4O_{20}$ の他にナシコン型化合物($Ti_4P_6O_{23}$)がX線粉末データで確認できる．ナシコン型化合物の格子定数は a＝0.841 nm，c＝2.224 nm である．

$Ti_4P_6O_{23}$ も水和反応によって $(H_3O)Ti_2(PO_4)_3$ の生成が $Zr_4P_6O_{23}$ の場合と同様に期待できるが，水熱処理ではナシコン型化合物は分解してしまう．

4.6.4　電子顕微鏡による研究

上記の脱ガスに伴なう構造変化を電顕により追跡研究した．$NH_4Ti_2(PO_4)_3$ 単結晶を破砕し，結晶の縁の部分を1MV の電顕（H-1250）で撮影した電顕像と回折パターンを解析した[4]．詳細は Horiuchi and Ono（投稿中）に発表予定であり，ここでは概略を紹介したい．

ナシコン型化合物 $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の構造について，すでに記述した様に M_2-M_2-M_2 の配列（第2図〔$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$〕の方向）で示される空孔の配列が電顕像では白い点として直視できる（第4図）．この〔$\bar{2}\bar{1}\bar{1}$〕から電子線を照射した場合の回折パターン（第15図左）では（$\bar{1}02$）に直交する方向にストリークが観察される．このストリークの強さは結晶片ごとに相違がみられる．$NH_4Ti_2(PO_4)_3$ を60分加熱したものでは，光学的観察では小さな割れ目が多数みられ，もともとの結晶はお互いに消光角がわずかに違う多数の小さな結晶の集合体となっている．電顕では（$\bar{1}02$）に直交する方向のストリークが消え，大部分の結晶片には弱いスポットが $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の回折点の中間にあらわれる（第14図中央）．一連の回折パターンの観察によると，超格子のaおよびc軸のサイズは元の格子の2倍となっている．第4図に対応する電顕像では（第16図）小さなドメインの集合となっており，ドメイン間ではお互いに方位のずれがみられる．ただし，電顕像にみられる白い点列は連続的に周辺のドメインに移化している．

以上の観察により，超格子は $NH_4Ti_2(PO_4)_3$ の基本的骨格構造を保ちながら形成されていることが示されたといえる．$Ti_4P_6O_{23}$ はこの化学組成式に対応して1個の酸素欠損があるはずであり，この空孔の第17図に示す様な規則的配列が超格子の成因と考えられる[4]．小数の結晶片では電顕像に（$\bar{1}02$）にほぼ平行的なバンドが発達しており，

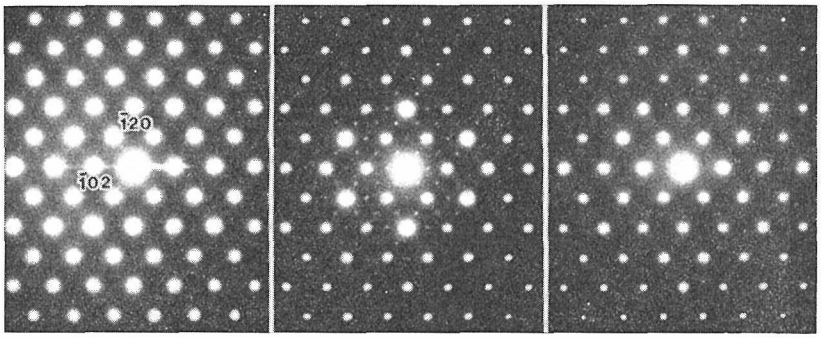


図15　電子回折写真
左：$NH_4Ti_2(PO_4)_3$，中央：770℃，60分加熱したもの，右：中央の結晶片と同じ熱処理したもの．一部の結晶片についてみられる．

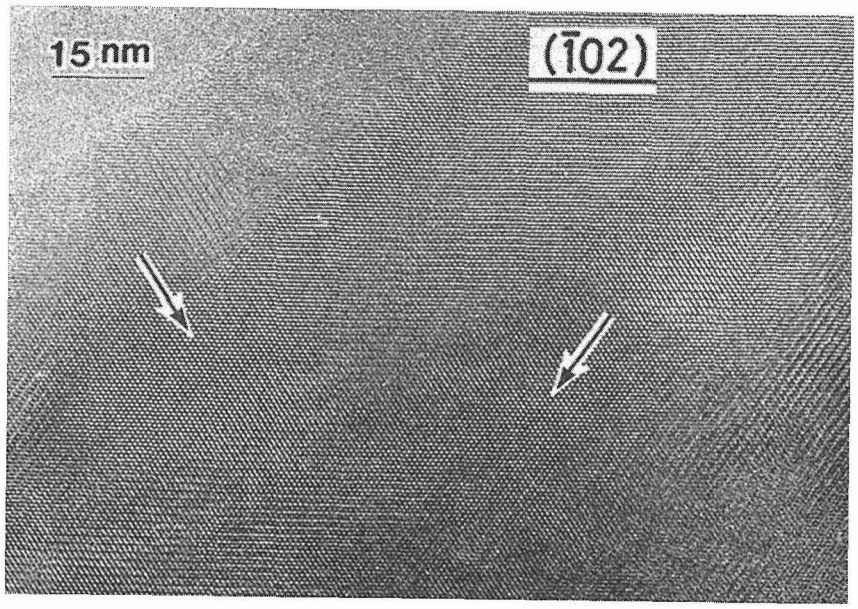


図16　$Ti_4P_6O_{23}$ に近似した組成の化合物の電顕像
結晶はいくつものドメインの集合体からなる．

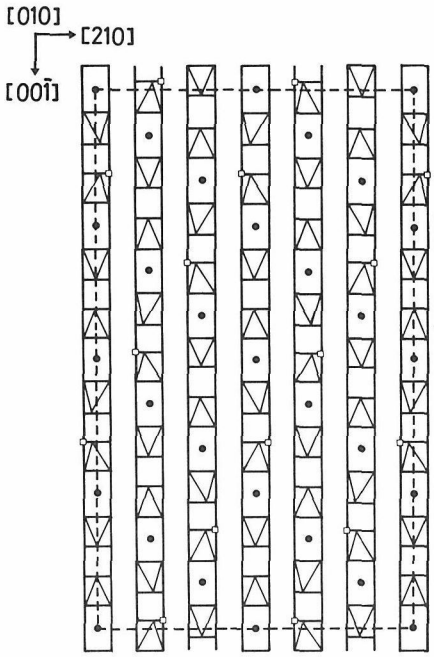


図17　超格子のモデル
図2参照．PO_4 は除いてある．

電顕像のパターンは各々のバンドによって違っている．これらの結晶片は割れの近傍の様に大きなひずみが入った部分に相当するものと推測される．この部分では超格子も（1̄02）に直交するストリークもみられない（第15図右）．ストリークがない事は NH_4^+ が非常に少ない事に対応していると考えられる．すなわち，NH_4^+ の一部分が M_1 サイトから M_2 サイトに移動している確率が十分に高く，（1̄02）の面間隔にふらつきが生じる．これがストリークの原因であろう．ところが NH_4^+ が少ないとこの様なふらつきが小さく，ストリークは出ない．

4.7　$CsTi_2(PO_4)_3$ の合成の検討

アルカリ金属原子を含むリン酸ジルコニウムでは Li, Na, K, Rb, Cs 含有のナシコン型化合物 $MZr_2(PO_4)_3$ が存在する（M：アルカリ金属原子）．ところが $MTi_2(PO_4)_3$ については Cs 以外の化合物は知られている[18]が，$CsTi_2(PO_4)_3$ の合成の報告がない．そこでこの物質の作成を試みた[15]．

4.7.1　実験法

試薬特級の Cs_2CO_3, $NH_4H_2PO_4$, TiO_2 を使用した．これらを $CsTi_2(PO_4)_3$ あるいは $CsTi_3P_5O_{19}$ となる様に調合し，その混合物を白金ルツボ中で約300～750℃まで徐々に温度をあげて，NH_3 や H_2O を除去した．得た固形物を乳鉢中で紛砕し，白金カプセル（6×0.2×40 mm）に入れ，数分間1100℃に加熱して，完全に揮発性成分を除いた後，白金パイプに封入した．

試料は1000℃から1100℃までは約190時間，

表6　$CsTi_3P_5O_{19}$ の粉末X線データ

$CsTi_3P_5O_{19}$ a)		hkl	$CsTi_3P_5O_{19}$ b)	
d/nm	I		d/nm	I
0.753	14	020	0.830	9
0.705	70	021	0.598	9
0.608	12	130	0.493	15
0.461	53	220	0.4541	15
0.448	40	$11\bar{2}$	0.4146	50
0.4287	47	131		
0.4167	100	022	0.3830	9
0.3931	15	041	0.3744	86
0.3782	80	310	0.3531	66
0.3656	65	$22\bar{2}$	0.3393	60
0.3612	75	150	0.3195	9
0.3525	14	241	0.3180	12
0.3249	60	202	0.3114	14
0.3217	50	311	0.3085	100
0.3017	100	$15\bar{1}$	0.3030	28
0.2960	40	$33\bar{1}$	0.2999	12
0.2915	65	060	0.2769	25
0.2769	50	331	0.2721	12
0.2688	55	113	0.2618	11
0.2615	20	313	0.2445	35
0.2523	15	062	0.2320	14
0.2458	10	263	0.1940	8

a)　1055℃ で合成

1100℃ 以上では1時間から72時間，1気圧下で白金電気炉で加熱した．実験後は水中へ急冷した．比較的大きなサイズの結晶は1300から1200℃までゆっくり温度を下げて合成した．いくつかの単結晶のワイセンベルグ写真とプレセション写真をとって空間群を決めた．また自動4軸X線回折計（グラファイトモノクロメータ使用した M_0K_a）で格子定数とX線強度測定をおこなった．合成結晶は研磨薄片を作成し，EPMA を使用して分析した．標準試料は TiP_2O_7 を使い，Cs_2O は定量せず3成分の合計が100％になる様に Cs_2O を決めた．

4.7.2　実験結果

出発試料の組成をCs，Ti，Pの比が1：2：3にした場合，すべての温度でガラスと結晶が合成され，純粋な $CsTi_2(PO_4)_3$ は形成されなかった．EPMA の分析では1275℃以下で出現する結晶相は $CsTi_3P_5O_{19}$ かそれより1～2wt％程度 Cs_2O が多く，かつ P_2O_5 が少ない場合が多い．$CsTi_3P_5O_{19}$ 組成に調合した出発試料では1275℃以下では大部分が $CsTi_3P_5O_{19}$ でこの他に少量の TiP_2O_7 が認められた．これは吸湿性の $Cs_2CO_3 \cdot NH_4H_2PO_4$ の定量が難しいため，出発試料に Cs_2CO_3 が少なかったためであろう．1275～1315℃ではガラスと TiP_2O_7 が合成される．

室温でのX線粉末データでは1100℃以上ではすべて同じX線パターンであり，単結晶で決めた空間群 C2/c あるいは Cc で単斜晶系 a＝1.0966，b＝1.6572，c＝0.8754(nm)，β＝100.0°1 の値を用いて hkl を決めた．結果を第6表に示した．

1055～1080℃で作成した結晶のX線粉末データは第5表に示されている様に上述のものとは全く違う．EPMA の分析では結晶の組成は均一である．1040℃での合成では以上のX線パターンとはまた違うパターンが得られるが，EPMA ではかなり著しい組成の不均一が粒子間と粒子内部に認められる．

以上から明らかな様に $CsTi_2(PO_4)_3$ の合成はできない．1000℃以下の水熱合成でも，現在の所成功していない．

なお，$(NH_4)_2Ti^{3+}Ti^{4+}(PO_4)_3$ についての合成はすでに報告があるが[16]，ラングバイン石型化合物の $Cs_2Ti^{3+}Ti_4{}^{+}(PO_4)_3$ については合成できる可能性はあり，研究課題として残されている．

参考文献

1) L. Hagman and P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* **22**, 1822 (1968).
2) M. Sljukic, B. Matkovic and B. Prodic, *Z. Kristallogr.* **130**, 148 (1969).
3) M. O'Keefe and S. Andresson, *Acta Crystllogr. Sect. A.*, **33**, 914 (1977)
4) S. Horiuchi and A. Ono, *J. Solid State Chem.* to be published.
5) D. Tranqui, J.J. Capponi, J.C. Jouvert and R.D. Shannon, *J. Solid State Chem.* **39**, 219 (1981).
6) H. Kohler, H. Schultz and O. Melinikov, *Mater. Res. Bull.*, **18**, 1143 (1983).
7) 太田敏孝，山井厳，窯業基礎討論会演旨，113 (1985).
8) R. Masse, A. Durif, J-C. Guitel and I. Tordjman, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **95**, 47 (1972).
9) V.B. Kalinin and S. Yu. Stefanovich, *Inorg. Mater.* **18**, 1342 (1982).
10) A. Ono, *J. Mater. Sci. Lett.* **4**, 936 (1985).
11) A. Ono, *J. Mater. Sci.* **19**, 2691 (1984).
12) A. Ono, *J. Solid State Chem.* **56**, 260 (1985).
13) A. Clearfield, B.D. Roberts and M.A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.* **19**, 219 (1984).

14) T. Kijima and Y. Yajima, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 570 (1985).
15) A. Ono, *ibid.* **58**, 3039 (1985).
16) A. Ono, *ibid.* **58**, 381 (1985).
17) A.E. Bence and A.L. Albee, *J. Geol.* **93**, 500 (1970).
18) R. Masse, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 437 (1970).

5. $HZr_2(PO_4)_3$ 及び $H_3OZr_2(PO_4)_3$ の物性

5.1 緒　　言

Na^+ イオン伝導度の大きい結晶として，β-Al_2O_3[1]，ナシコン系（$Na_{1+x}Zr_2Si_xP_{3-x}O_{12}$）がよく知られている[2,3,4]．$HZr_2(PO_4)_3$ 及び $H_3OZr(PO_4)_3$ 結晶は，上記ナシコン系一般組成式において x＝0 とおき Na を H 及び H_3O に置換した化学式を有する新化合物で，1984年に Clearfield（テキサス大学）[5,6]，Ono（無機材研）[7] により夫々独立に合成された（第4章参照）．本結晶は水熱条件下で得られる $NH_4Zr_2(PO_4)_3$ 中間体を経て合成され，室温で前者（Hタイプ）は，$HZr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$（n＝～0.4）と表わされる．加熱に伴い160℃付近で脱水現象，220℃付近で六方晶への相転移現象を示す．他方，後者（H_3O タイプ）は，室温では，$H_3OZr_2(PO_4)_3 \cdot mH_2O$（m＝～0.17）と表わされ，160℃付近の脱水に伴ない $HZr_2(PO_4)_3$ と変化し，再度室温に下げても H_3O タイプには戻らない．Hタイプ，H_3O タイプ共にナシコン系化合物と同様に，各種1価イオンや水分子の入る2種類のサイト M1（1ヶ所/化学式），M2（3ヶ所/化学式）を有する．以下では，これら両タイプの複素誘電率，インピーダンス（又はアドミッタンス）の温度依存性の測定により，H_3O, H_3O^+, H^+ イオンの挙動とイオン伝導性について言及する．

5.2 実験方法

H 及び H_3O タイプの試料合成法は，第4章に記述されているためここでは省略する．電気測定用のペレットの作製は以下の手順で行った．各紛末試料を室温にて，2200 kg/cm² の圧力で円板状（13 ϕ×0.9～1.2 mm）に成型し，その両面に Pt 電極をスパッターした（電極材料として白金黒を使用した場合は，高温部で電極部がはく離しやすく，キャパシタンスは増大して行くがコンダクタンスは飽和してくる等の不都合が発生しやすい）．室温付近の表面伝導をさけるためガードリング配置とした．複素誘電率，複素アドミッタンス測定を5 HZ～13 MHZ，室温～350℃（H_3O タイプに対しては，室温～140℃），空気中（実験室内湿度65±10％）で行った．さらに電子伝導性のチェックのため直流電圧印加による電流値をエレクトロメーターで測定した．

5.3 複素誘電率の温度依存性[9]

図1はHタイプ紛末試料の 5℃/分 の昇温速度における DTA, TG 曲線を示す．DTA 曲線からは，203℃ に脱水に起因する大きな吸熱ピーク，231℃ には六方相への転移にもとづく小さなピークが見出される．他方，TG 曲線からは，164～210℃ 間で大きな重量減少があることが分る．H_3O タイプも類似の様相を示すが，脱水点より高温側の熱履歴に対して非可逆であるため，誘電測定は 140℃ 以下に限定した．

H_3O タイプの複素誘電率 ε'（実部），ε''（虚部）の温度（T℃）及び周波数依存性（fHz）は図2のように得られた．約 30℃ 以下の ε', ε''-T 曲線の上昇は，主として電極界面や結晶粒間の H_2O 分子の挙動を反映したものと推察される．加熱と共に 120℃ 付近で極小値を示し，さらに温度の上昇と共に，各曲線とも増加に転じているが，これは，M1 サイトの H_3O^+, M2 サイトの水分子の動きが活発になるためと推察される．又，周波数の増大と共に各 ε', ε'' 値は減少する．室温における ε', ε'' の値は，周囲の湿度，ペレットの熱履歴の影響を受けやすい．

次にHタイプの ε', ε''-T 曲線（図3）の考察を

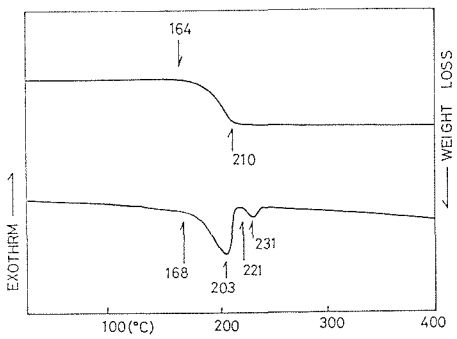
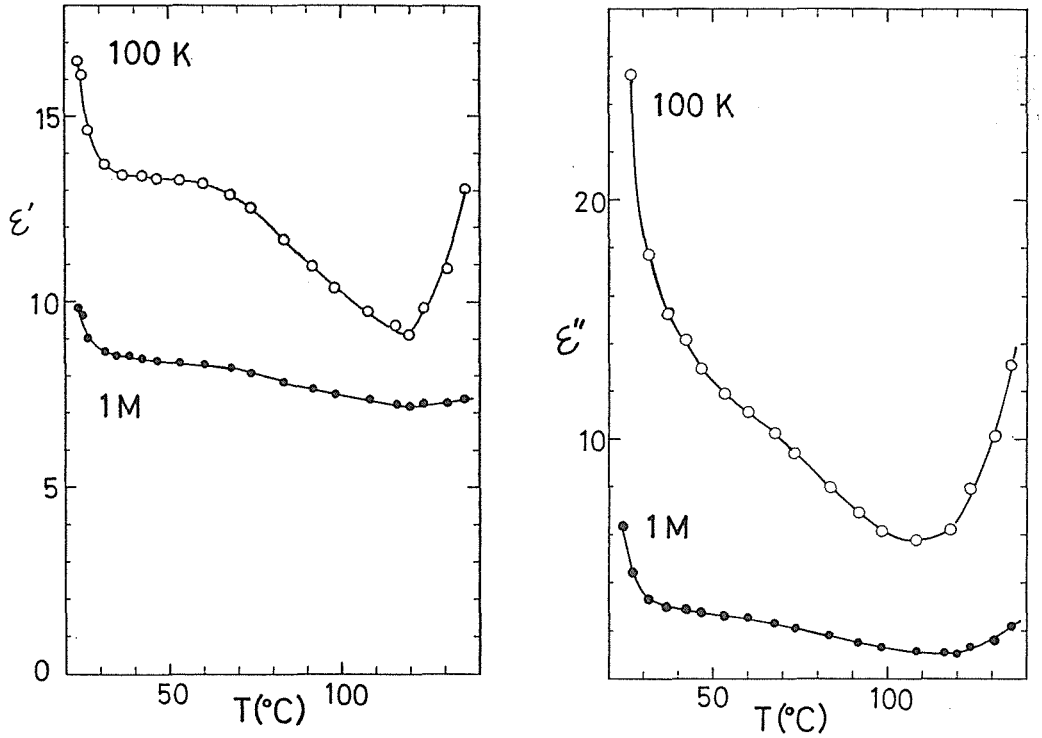
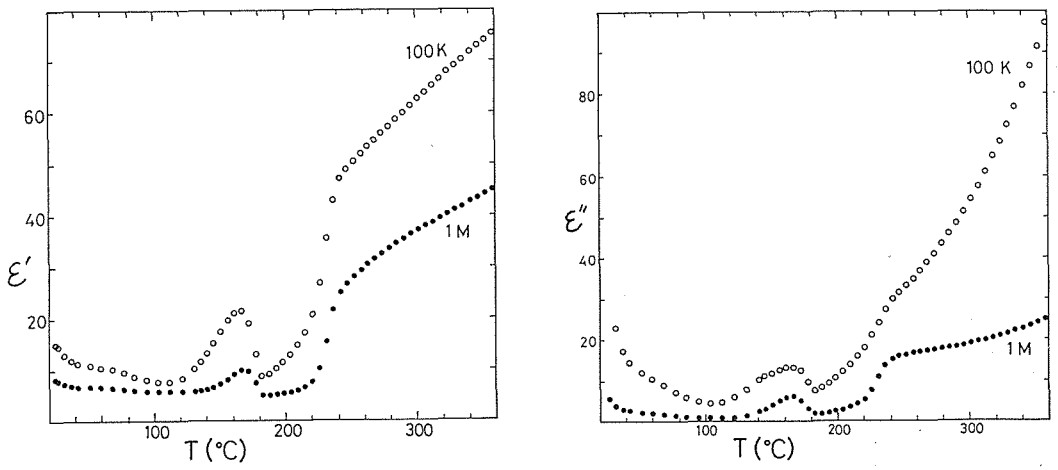


図1　DTA, TG曲線（Hタイプ）．昇温速度 5℃/分



(a) ε′（実部）　　(b) ε″（虚部）

図2　H_3O タイプの複素誘電率の温度依存性（測定周波数＝100kHz, 1MHz:昇温速度＝約10°C/時）



(a) ε′（実部）　　(b) ε″（虚部）

図3　Hタイプの複素誘電率の温度依存性（測定周波数＝100kHz, 1MHz:昇温速度＝約10°C/時）

行う．M2 サイトの脱水にともなうピークが 160 C° 付近に見られる．さらに 220°C 付近からの相転移にともない急激な立上りが ε′, ε″共に観測された．M2 サイトからの脱水が完了した後の試料の組成式は，$HZr_2(PO_4)_3$ と表わされることにより 220°C より高温側の ε′, ε″ の急激な上昇は，M1 サイトの H^+ イオンの挙動を反映したものである．

5.4　プロトン伝導[10]

前節では複素誘電特性を明らかにしたが，本節ではHタイプのプロトン伝導性の側面から検討す

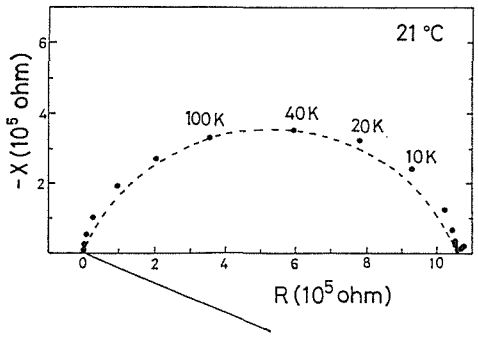


図4　複素インピーダンス(Hタイプ)
R：レジスタンス，X：リアクタンス
(ペレット＝0.119cm×0.322cm²)

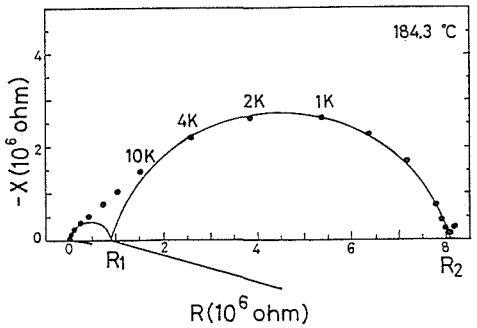


図5　複素インピーダンス(Hタイプ)
(ペレット＝0.119cm×0.322cm²)

る．ペレットの直流電気伝導度は，交流値のそれに比べ非常に小さく電子伝導性はほとんど無視できる．複素インピーダンス($Z=R+jX$, $j=\sqrt{-1}$)プロットの典型例を図4，5に示す．室温近傍では，各データ点が点線(図4)で示した円弧上に乗らないことが分る．粒内，粒間からの伝導機構が重畳し，簡単な等価回路では解釈できない．温度上昇と共に，低周側の大きな円弧と高周波側の小さな円弧が見え始める図5において，その両円弧の境の R 値を R_1 とし，低周波側の円弧と R 軸のもう一つの交点の値を R_2 とする．低周波側の円弧の中心は R 軸のかなり下側にある．この原因として多結晶試料において見られる緩和時間の分散があるが，他の要因も考慮すべきかは現時点では不明である．次に R_1, R_2 値から求めた伝導度を夫々 σ_1, σ_2 とし，それらの温度変化を追ってみると図6のようになる．但し σ_1 値は小円弧と大円弧の境が不鮮明であるため誤差バーは大きくなっている．図6から明らかなように，σ_2-1/T プロットは相転移点を超えた約240℃以上から直線

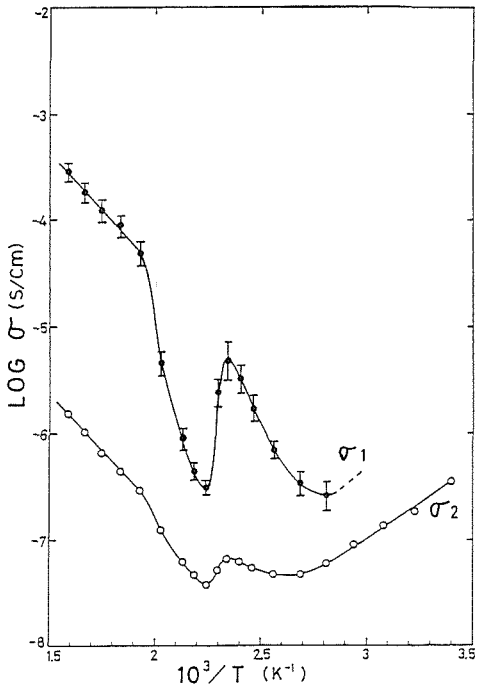


図6　伝導度の温度依存性(Hタイプ)
(σ_1, σ_2はそれぞれR_1, R_2より計算．
加熱曲線，約10℃/時)

を与えており，この傾きから活性化エネルギーE_2＝0.43 ev が得られる．Clearfield らのデーター[6]と比較すると絶対値で1ケタ弱低い導電率値を与えるが，活性化エネルギーはほとんど良く一致している．ただし Clearfield らが得た伝導度の温度変化の図からは，何ら脱水，相転移現象の兆候が見られない．次に σ_1 の温度変化を見てみると，σ_2 よりも1～2ケタ位大きな値を示している．240 C° 以上の温度範囲に限ると Clearfield らの σ 値よりさらに約1ケタ大きく，又活性化エネルギー E_1＝～0.43 ev が得られる．σ_2-1/T 曲線よりも σ_1-1/T 曲線の方が明らかにより鮮明に脱水，相転移現象を反映している．

ここで本プレス試料に対して，図7のような等価回路を仮定し，上記の σ_1, σ_2 の温度依存性を考慮すると，次式のように R_1, R_2 は与えられる．

$$R_1=R_b$$

$$R_2=R_b+R_{gb}$$

ここで R_b は粒内抵抗，R_{gb} は粒界抵抗を意味する．つまり R_2 はペレット全体としての抵抗を表わしている．Clearfield らの σ 値と本データーの R_2 値との大きな差は，試料ペレットの作製法と粉

表1　$MZr_2(PO_4)_3$ (M=H, H_3O, Li, Na) 結晶のイオン伝導
(d:distorted, イオン半径(Å):R(Li^+)=0.68, R(Na^+)=0.97, R(H_3O^+)=1.4)

組　成	結晶構造	単位胞体積 V(Å³)	イオン伝導度 σ_i(s/cm)(温度)	活性化エネルギー E(eV)	HP(ホットプレス) CP(コールドプレス)	文献他
$HZr_2(PO_4)_3$	d-六方 ?	——	2×10^{-6}(200°C)	0.44	CP	6)
〃	d-六　方	——	7×10^{-8}(200°C)	——	CP	10)
〃	六方 ($R\bar{3}C$)	——	7×10^{-7}(300°C)	0.43	CP	10)
〃 (粒内)	〃	——	1.2×10^{-4}(300°C)	~0.43	CP	10)
$H_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$	〃	1551.6			(800°C処理)	H^+欠陥, 7)
$H_3OZr_2(PO_4)_3$	六　方	1577.9	3.5×10^{-7}(100°C)	——	CP	6)
〃	〃	1573.7		——	CP	7)
$LiZr_2(PO_4)_3$	d-六　方	——	1.3×10^{-6}(200°C)	0.56	HP	8)
$NaZr_2(PO_4)_3$	六　方	1528.5	2.6×10^{-5}(200°C)	0.53	HP	8)

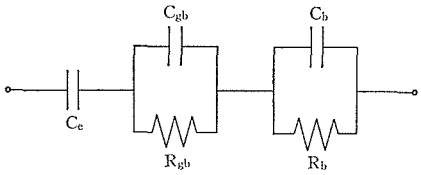


図7　試料（ペレット）の等価回路
C_e=電極界面容量, C_{gb}=粒界容量,
C_b=粒内容量, R_{gb}=粒界抵抗,
R_b=粒内抵抗

末結晶合成条件の違いに起因するものと推察される．表1には，$MZr_2(PO_4)_3$ (M=H, H_3O, Li, Na) の伝導度値と活性化エネルギー等の比較を示した．ペレット作製法や測定温度領域の相違等により，現時点では M の置換効果等の系統的知見を引き出すのは困難であると思われる．

参考文献

1) Y.F.Y. Yao and J.T. Kummer, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **29**, 2453 (1967).
2) H.Y-P. Hong, *Mater. Res. Bull.* **11**, 173 (1976).
3) J.B. Goodenough, H.Y-P. Hong and J.A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* **11**, 203 (1976).
4) U. Von Alpen, M.F. Bell and H.H. Höfer, Solid State Ionics. **3/4**, 215 (1981).
5) A. Clearfield, B.D. Roberts and M.A. Subramanian, *Mater. Res. Bull.* **19**, 219 (1984).
6) M.A. Subramanian, B.D. Roberts and A. Clearfield, *Mater. Res. Bull.* **19**, 1471 (1984).
7) A. Ono, *J. Mater, Sci.* **19**, 2691 (1984).
8) B.E. Taylor, A.D. English and T. Berzins, *Mat. Res. Bull.* **12**, 171 (1977).
9) M. Ohta, F.P. Okamura, K. Hirota and A. Ono, *J. Mater. Sci. Lett.* in press
10) 太田正恒，岡村富士夫，小野晃，第12回固体イオニクス討論会要旨集，65 (1985).

6. リン酸八カルシウム (OCP) に関する研究

6.1 OCP の合成[1)]

6.1.1 緒　言

OCP($Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O$) は生体内硬組織（骨，歯，結石）中，リン酸塩肥料と土壌との反応初期生成物中，あるいはしばしば水酸アパタイト($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, 以下 HAp(Ca/P=1.67)) やブルッシャイト ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) の湿式沈澱合成物中に，それぞれ検出される[2~4)]．生体内においては，非化学論組成の水酸アパタイト ($Ca_{10-z}(HPO_4)_z(PO_4)_{6-z}(OH)_{2-z} \cdot nH_2O$; HAp(Ca/P < 1.67) へ，そしてさらに安定な HAp(Ca/P=1.67) へ転化していく傾向がみられる[1,4)]．すなわちOCPは生体内での石灰化過程におけるアパタイト析出における前駆物質のひとつと考えられている．OCP はこのような生物学上の重要性をもつだけでなく，生体セラミックスとして近年とくに注目されているアパタイトに類似した化合物であることから，アパタイトと同様の材料としての活用も期待できる．

OCP とアパタイトとの類似性は結晶構造，結晶学的データにおいてみることができる(図1)．図中で実線と破線とからなる大きい六角形の各コーナーは HAp 構造の P サイトに，小さい六角形の各コーナーは HAp での Ca サイトにそれぞれ対応する．HAp 中の OH は OCP 中では六角形中央にある H_2O および PO_4 の O に対応する．すなわち点線で示した菱形が HAp 単位格子に相当する“アパタイト構造層”(以下 A 層) である．A 層間は $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (ブルッシャイト) に相当する含水含水素層 (以下 B 層) となっている．リン酸カルシウムのなかでは $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ が $CaSO_4 \cdot 2H_2O$(セッコウ) と類似の層状構造をもつ代表例であるが，OCP もアパタイト様層状化合物とみなすことができる．

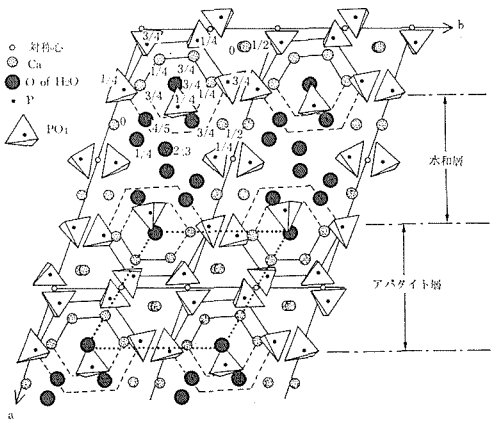


図1　OCP の結晶構造[2)]

本節ではこのように生物化学的，結晶化学的そして材料として興味のある OCP について，その新しい合成法について検討した．OCP の合成の基本は，アパタイトや $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の析出をおさえるために，比較的低濃度の Ca^{2+} および PO_4^{3-} 含有水溶液を用いかつ pH を特定の範囲内に制御することである．たとえば，難水溶性の $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ を原料として低濃度条件を満たし，pH 6 以上でゆっくり加水分解させる方式がこれまで広く採用されてきた．ここでは $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ よりもっと難水溶性である α-$Ca_3(PO_4)_2$ (以下 α-TCP) が使えるかどうか詳しく調べた．

6.1.2 実験方法

α-TCP は試薬 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ と試薬 $CaCO_3$ とから次式に従って合成した．

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[10\text{時間}]{500^\circ C} \gamma\text{-}Ca_2P_2O_7$$

$$\gamma\text{-}Ca_2P_2O_7 + CaCO_3 \xrightarrow[5\text{日}]{1000^\circ C} \beta\text{-}Ca_3(PO_4)_2$$

$$\xrightarrow[2\text{時間}]{1300^\circ C} \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$$

得られた α-TCP は 200 メッシュ通過まで微紛破した．

加水分解実験は以下のとおりである．α-TCP (1 g) を 40～80℃ に保持した反応液 (水，50 ml) 中に分散し，直ちに分散液の pH を3～7.5範囲の所定値に pH スタット装置により自動制御する．分散液はマグネチックスターラと窒素ガスのバブルによって激しく攪拌しておく．3時間反応させたのち固相分を口過・水洗・アルコール洗したのち室温で乾燥した．反応生成物は X 線回折 (Cu

表1　α-TCPの加水分解によるOCPの合成

実験 No.[a]	加水分解条件 温度(℃)	pH	時間(h)		合成OCP Ca/P(モル比)	H_2O(%)	比表面積(m^2/g)
Ⅰ	70	4.7	3		1.35	11.0	24
Ⅱ	70	4.7	3		1.35	11.1	21
Ⅲ	65	4.7	3		1.35	10.9	25
Ⅳ	50	5.4	3		1.34	11.1	—
				(理論値)	(1.33)	(11.0)	—

a)　反応液：Ⅰ～Ⅲは H_2O，Ⅳは 0.5mol/dm^3 CH_3COONa を使用した．

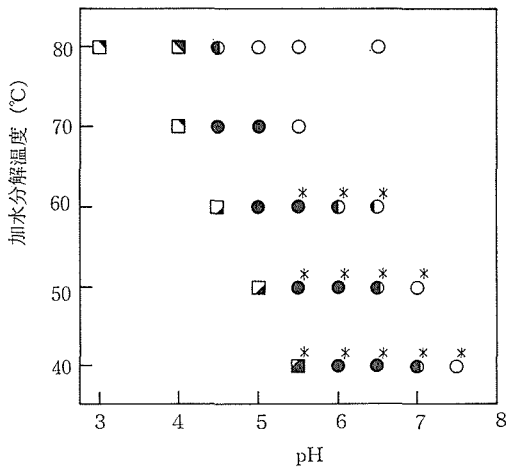


図2　α-TCP の加水分解生成物（3時間後）
●:OCP，◑:OCP＋HAp(Ca/P<1.67)，
◥:$CaHPO_4$＋OCP，◪:$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$＋OCP
＊:未反応 α-TCP 残留

Kα 線使用）と赤外吸収スペクトル（KBr 錠剤法）によって同定した．得られた OCP については，化学分析，走査形電子顕微鏡観察（SEM），加熱脱水構造変化，および水溶液中での安定性などの分析・測定を行った．

6.1.3　合　成

図2は加水分解条件（温度，pH）と反応生成物との関係である．OCP の生成領域はアパタイトと $CaHPO_4$(≳70℃)あるいは $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$(≲60℃) の生成領域の間の比較的せまい範囲に限られていた．このような中間条件で生成した OCP が組成・構造的にもアパタイト—$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ (A層-B層)系の層状複合体になることは興味深い．これより OCP の合成を行った結果を表1に示した．再現性も良く，また反応促進には酢酸ナトリウムの添加が有効であった．これらの基本反応は pH (40℃ の場合) によって

pH<6：$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_2O \longrightarrow 2CaHPO_4 \cdot 2H_2O + Ca(OH)_2$

pH6～7：$3Ca_3(PO_4)_2 + 7H_2O \longrightarrow Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O + Ca(OH)_2$

pH≳7：$(10-z)Ca_3(PO_4)_2 \xrightarrow{H_2O} 3Ca_{10-z}(HPO_4)_z(PO_4)_{6-z}(OH)_{2-z} \cdot nH_2O + 2(1-z)H_3PO_4$

の3通りになる．

6.1.4　粒子形態

種々の加水分解条件で得られた OCP 粒子の SEM 観察像を図3に示す．各粒子は短ざく～テープ状微結晶の凝集粒子となっており，これらの微結晶は OCP 構造の[001]方向と(100)面に沿って成長したものと推定される[2,4]．

6.1.5　加熱変化

OCP の加熱脱水と加熱構造変化についてのこれまでの報告[6,9]をまとめると，

$$Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot 5H_2O \xrightarrow[(\sim 100^\circ C)]{-mH_2O} Ca_8(HPO_4)_2(PO_4)_4 \cdot (5-m)H_2O$$

$$\xrightarrow[(150^\circ C\sim)]{-(4-m)H_2O} 1/2Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 3CaHPO_4$$

$$\xrightarrow[(200^\circ C\sim)]{-1.5H_2O} 1/2Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 +$$

$$2/3Ca_2P_2O_7 \xrightarrow[(600^\circ C)]{-0.5H_2O} 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_2P_2O_7$$

のようになる．ただし各温度は必ずしも確定されてはいない．たとえば最終段階の熱分解は Fowler ら[6]によれば 600～700℃ に急な減量を示す．一方，Anderson ら[8]は 700～800℃ に同様の減量を観察した．

ここでは本実験で合成した OCP を用いてその熱変化を詳しく検証した．図4は OCP の加熱重量変化である．図中には HAp(Ca/P=1.53) の曲線も比較のために示した．これより 600℃ までの OCP の曲線は文献[6,8]のものとほとんど同じであ

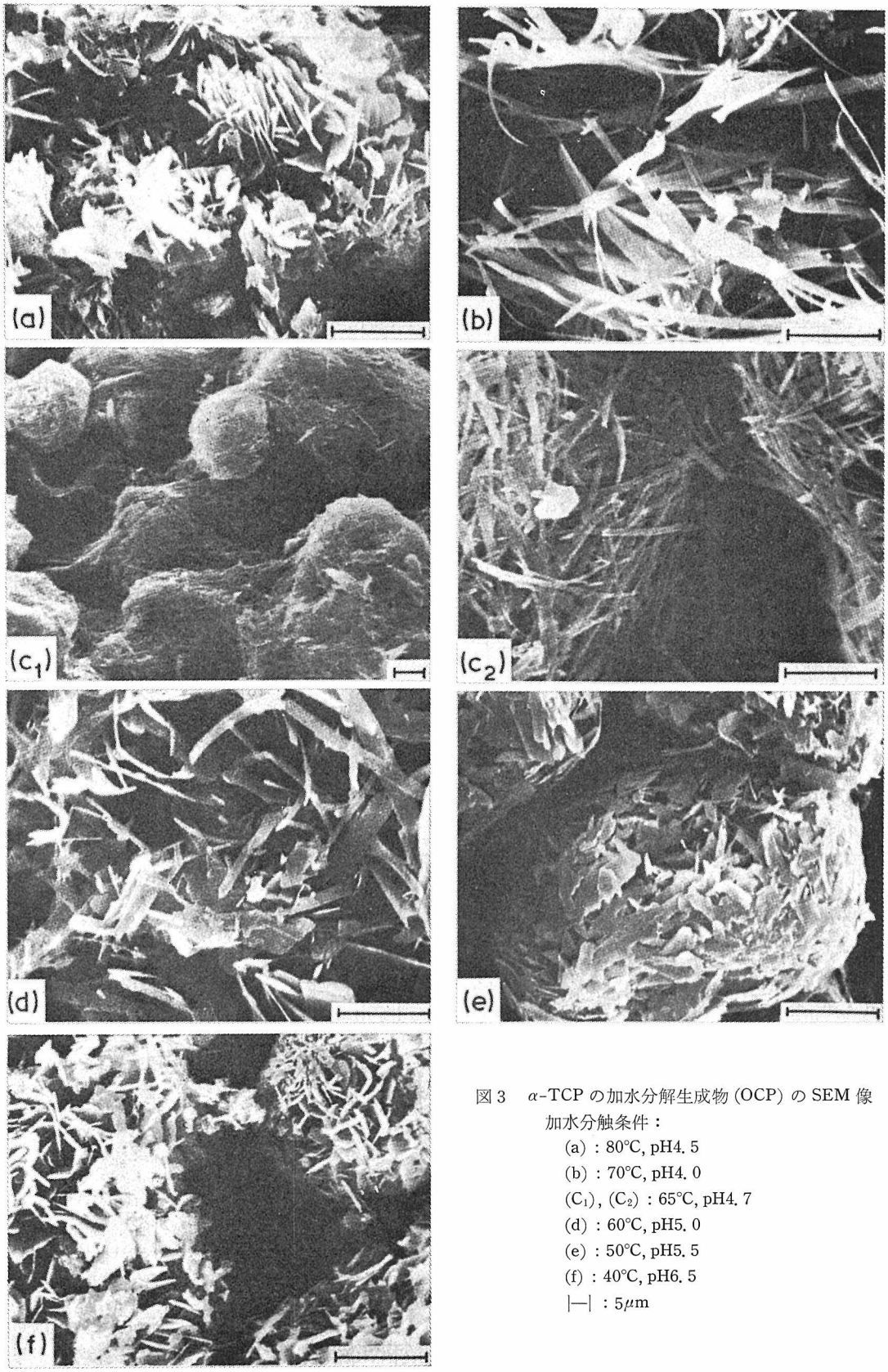


図3　α-TCP の加水分解生成物 (OCP) の SEM 像
加水分触条件：
(a)：80℃, pH4. 5
(b)：70℃, pH4. 0
(C_1), (C_2)：65℃, pH4. 7
(d)：60℃, pH5. 0
(e)：50℃, pH5. 5
(f)：40℃, pH6. 5
|—|：5μm

った．600℃ 以上の曲線は最終段階の分解が緩慢であることを示唆しており，仮りに急な減量が生じた場合には HAp(Ca/P<1.67) の混在を示すものと推定される．表2は加熱各段階での試料をX線回折と赤外吸収スペクトルで調べた結果であ

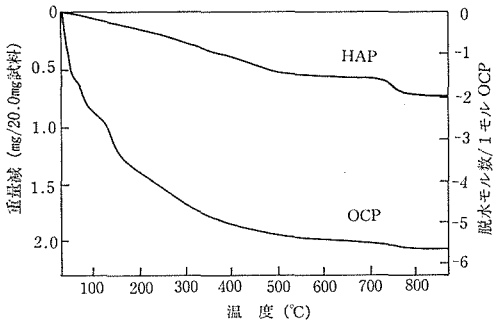


図4　OCP および HAp(Ca/P=1.53) の TG 曲線

る．加熱とともに OCP の d_{100} 面間隔の収縮が生じ，つづいて HPO_4^{2-} 基の減量と OH^- 基の出現，そして 250～300℃ にかけて OCP⟶アパタイトの変化が生じ，同時に HPO_4^{2-} の消減と OH^- の増加がみられた．500℃ 以上になるとアパタイト⟶β-$Ca_3(PO_4)_2$ の分解が除々に進み，最終的には $Ca_3(PO_4)_2+Ca_2P_2O_7$ 混合物を生成した(>800℃)．$CaHPO_4$ の中間生成は確認できなかった．このような結晶相の変化は文献データと一致するが，温度に関しては若干のズレを認めた．

6.1.6　水溶液中での安定性

OCP は熱力学的にみると，酸性液中では $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ にたいして，塩基性～弱酸性液中ではアパタイトにたいして，それぞれ不安定相である[9]．そこで実際にどのくらい不安定なのか共存イオンと pH に関して調べてみた(表3)．F^- の

表2　O C P の 加 熱 構 造 変 化

加熱温度 (℃)	加熱時間 (h)	X線回折結果 (d_{100}, Å)[a]	赤外吸収スペクトル結果 OH	HPO_4	P_2O_7	TCP
室　温	240	OCP(18.7)	×	○	×	×
200	1	OCP(17.0)	△	△	×	×
250	1	OCP(15.7)	○	×	○	×
300	1	Ap	○	×	○	×
500	1	Ap	○	×	○	○
500	20	Ap, TCP	○	×	○	○
600	20	Ap, TCP, Py	○	×	○	○
700	1	Ap, TCP, Py	○	×	○	○
700	20	TCP, Py, Ap	○	×	○	○
800	1	TCP, Py	×	×	○	○
800	20	TCP, Py	×	×	○	○

a)　Ap：アパタイト，TCP：$Ca_3(PO_4)_2$，Py：$Ca_2P_2O_7$

表3　O C P の 水 溶 液 中 で の 安 定 性

浸漬水溶液 pH	F^- (ppm)	Cd^{2+} (ppm)	Cu^{2+} (ppm)	浸漬条件 温度 (℃)	時間 (h)	反応生成物 生成相	Ca/P (モル比)	OH基の有無
12.0	0	0	0	40	3	Ap, OCP	—	—
11.3	0	0	0	40	3	OCP, Ap	—	○
6.0	0	0	0	40	216	OCP	1.36	×
5.8	0	0	0	40	3	OCP	1.36	×
6.9	200	0	0	40	3	Ap	1.53	○
7.2～5.9	0	10～950	0	40	0.25～220	OCP	—	×
5.0～4.5	0	500～1000	0	40	0.25～240	OCP	—	—
5.1	0	475	250	40	260	OCP	—	—
4.8	0	475	500	40	0.25	OCP	—	—

共存の影響は著しく，容易に OCP⟶アパタイトの転化が生じた．OH^- の増加 (pH 11.3, 12.0) も少し影響を示すが，F^- ほどではなかった．Cd^{2+} や Cu^{2+} には特に OCP の安定性に関わる様子は認められなかった．

6.1.7 結　論

(1) OCP は α-TCP の加水分解によって再現性良く合成できる．化学組成は Ca/P モル比＝1.35±0.01，H_2O 含量＝11.0±0.1%，比表面積は 21～26 m^2/g であった．

(2) OCP 粒子は [001] 方向と (100) 面に沿って成長した短ざく状微結晶の凝集体からなる．

(3) OCP の加熱変化は従来の結果とほぼ同じであることを確認した．

(4) OCP は水中では熱力学的に不安定相であるが，実際には F^- 共存や高濃度 OH^- 共存下を除けばかなり安定に存在できる．

参考文献

1) H. Monma, *J. Mater. Sci.* **15**, 2428 (1980).
2) W. E. Brown, *Nature*, **196**, 1048 (1962).
3) E.E. Berry and C.B. Badiel, *Spectrochim. Acta*, 23*A*, 1781 (1967).
4) H. Monma, S. Ueno, M. Tsutsumi and T. Kanazawa, *Yogyo-kyokai-shi*, **86**, 5318 (1978).
5) H. Furedi-Milhofer, B. Purgaric, Lj. Brecevic and N. Pavkovic, *Calcif. Tiss. Res.*, 8, 142 (1971).
6) W.E. Brown, J.P. Smith, J.R. Lehr and A.W. Frazier, *Nature*, **196**, 1050 (1962).
7) B.O. Fowler, E.C. Moreno and W.E. Brown, *Arch. Oral Biol.*, **11**, 477 (1966).
8) E.E. Berry, *Bull. Soc. Chim. Fr.* (Special issue), 1765 (1968).
9) C.W. Anderson, R.A. Beebe and J.S. Kittelberger, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1631 (1974).

6.2 OCP の陰イオン吸着性[1)]

6.2.1 緒　言

OCP はその組成・構造から推察して，アパタイトと同程度あるいはそれ以上の化学的活性を有するものと期待される．ここでは OCP の材料化学的性質のひとつとして，これまでたんに言及されているだけであった OCP の F^- に対する高吸着性[2,3)]を種々のカルシウム塩と比較しながら詳しく検討した．一般に F^- とリン酸カルシウムとの化学的相互作用は，虫歯予防などの生物化学的視点からだけでなく，リン酸塩肥料の製造や排水処理などの工業化学的側面においても重要な研究課題となっている．

6.2.2 実　験

OCP およびこれと比較した試料の調製は表4にまとめて示した．F^- 水溶液は，試薬特級 NaF を蒸留水に溶かして，200 ppm と 1000 ppm とした．

F^- の吸着実験は以下のとおりである．所定温度に保った F^- 水溶液 50 ml をマグネチックスターラと N_2 ガスのバブルによってかきまぜておき，この中に試料粉末 1 g を投入し，液中 $[F^-]$ の変化をフッ素イオン選択性電極(東亜電波報 F-125) によって記録した．イオン電極の指示値 (a_{F^-}) を $[F^-]$ に近似して考えた．これが妥当であるかどうかは F^- 吸着実験後の液相について標準 F^- 液添加法によってチェックした．F^- の吸着によって pH が 5 以下になったり固相からの溶解成分が多い場合には，それぞれ HF_2^- や HF の生成およびイオン強度が大きくなり，$a_{F^-} < [F^-]$ の関係になる．しかし，さいわい本実験でのこの

表4　F^- 吸着実験に用いた試料

試　料	調　製　法	試料の特徴
OCP	6.1参照	Ca/P＝1.35, H_2O＝11.0%, 比表面積＝24m^2/g, 薄片状微結晶
HAp-A	α-$Ca_3(PO_4)_2$をpH8.0, 80°Cで2時間加水分解	Ca/P＝1.53, H_2O＝5.2%, 比表面積＝13m^2/g
HAp-B	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$をpH8.5, 40°Cで3時間加水分解	Ca/P＝1.51, H_2O＝7.8%, 比表面積＝66m^2/g
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	メルク製特級試薬	比表面積≈1m^2/g
$CaHPO_4$	小宗化学製特級試薬	比表面積≈4m^2/g, 板状微結晶
α-TCP	6.1参照	比表面積≈1m^2/g
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	和光純薬製特級試薬	

ような場合はいずれも最終 [F^-] が初期 [F^-] に比べて非常に低くなっていたので，F^- 吸着量を求めるのに電極指示値を補正せずに用いても不都合はなかった．

F^- を吸着した試料については，これを沪過・水洗・風乾してから，F^- 吸着量，吸着前後における重量変化，組成・構造変化（化学分析，X 線回折，赤外吸収スペクトル測定）などについて調べた．

6.2.3 F^- 吸着能の比較

各試料による [F^-] の減少曲線を図5に，3時間後での残留 [F^-]，F^- 吸着量および F^- 吸着に伴う諸変化を表5にまとめた．最終 [F^-] を各試料で比較すると，

初期 [F^-]＝200 ppm の場合

$CaHPO_4 < OCP < CaHPO_4 \cdot 2H_2O \ll CaSO_4 \cdot 2H_2O < HAp(Ca/P=1.51) < HAp(Ca/P=1.53) \ll \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$

初期 [F^-]＝1000 ppm の場合

$CaSO_4 \cdot 2H_2O \approx CaHPO_4 < CaHPO_4 \cdot 2H_2O \ll OCP < HAp(Ca/P=1.51) \approx HAp(Ca/P=1.53) < \alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$

のようになった．最終 [F^-] は試料の吸着容量だけでなく F^- の吸着形態（フッ素アパタイト $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$；以下 FAp，あるいは CaF_2）に依存する．たとえば，OCP による F^- 吸着は FAp への転化によって行われるが（実際にはフッ素水酸固溶ア

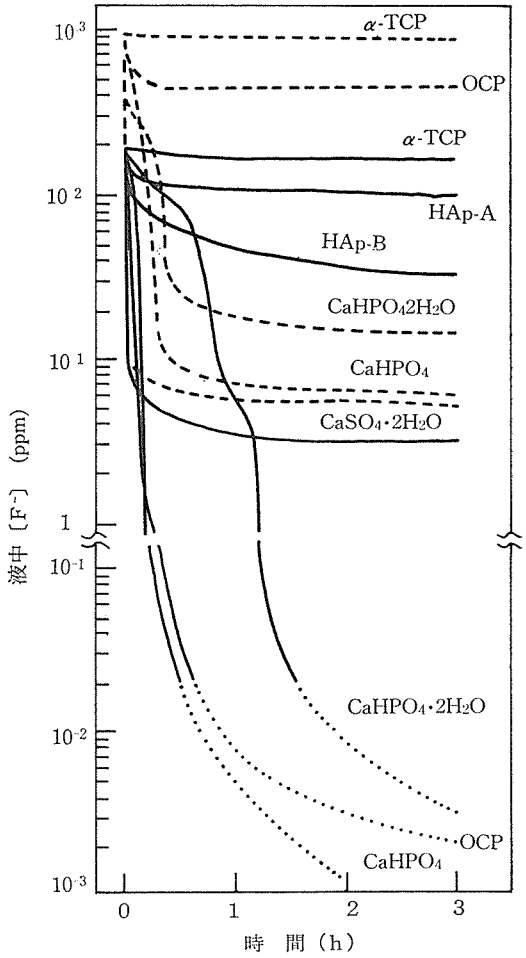


図5 F^-吸着曲線(40℃)
初期 [F^-]＝1000ppm(……)，200ppm(—)

表5 OCP および各種カルシウム塩によるF^-吸着と関連変化

試料	初期[F^-] (ppm)	40℃，3時間後 [F^-] (ppm)	pH	反応生成物 F^-吸着量 (mmol/g)	重量変化 (%)	結晶相[a]	アパタイトのOH基の有無
OCP	0	0	5.9	—	−5	OCP	×
	200	≪0.02	6.2	0.5	−6	Ap	○
	1000	460	6.8	1.4	−9	Ap	○
HAp-A	200	103	—	0.3	−1	Ap	—
	1000	760	7.1	0.6	−2	Ap	—
HAp-B	200	28	7.5	0.5	−4	Ap	○
	1000	690	8.4	0.8	−5	Ap	○
$CaHPO_4$	200	≪0.02	4.4	0.5	−11	M＞Ap	×
	1000	8	3.4	2.6	−25	Ap	×
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	200	≪0.02	4.7	0.5	−23	B≫Ap	×
	1000	17	3.9	2.6	−39	Ap	×
α-TCP	200	160	9.6	0.1	−1	α-TCP	—
	1000	850	10.4	0.4	−1	α-TCP	—
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	200	3	5.6	0.5	−20	G, CaF_2	×
	1000	6	5.8	2.6	−29	G, CaF_2	×

a) Ap：アパタイト，M：モネタイト($CaHPO_4$)，B：ブルッシャイト($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)，α-TCP：$\alpha\text{-}Ca_3(PO_4)_2$，G：石こう($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)

パタイト $Ca_{10}(PO_4)_6(F, OH)_2$ を経由して FAp 組成に近づく)，そのときの最大吸着容量は OCP→FAp であるから 1.63 mmol/g と計算される．従って 1000 ppm F^- では吸着容量以上の F^- 量であるので最終 [F^-] はあまり下げられないが，200 ppm F^- では FAp の溶解度 (～0.001 ppm F^-) に相当する [F^-] にまで下げられる．$CaHPO_4$ および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$-200 ppm F^- 系も同様に説明されるが，1000 ppm F^- の場合は FAp 生成を考えた F^- 吸着容量 (1.47 mmol/g, 1.16 mmol/g) 以上の吸着量を示した．これは FAp⟶CaF_2 反応の進行を示唆している．CaF_2 の生成は F^- 吸着容量を高めることになるけれども，最終 [F^-] は CaF_2 の溶解度 (～8 ppm F^-) が限度である．FAp→CaF_2 反応は酸性領域での高 [Ca_2^+] と高 [F^-] の条件で生じるようである．

6.2.4　F^- 吸着過程

F^- の吸着は $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ をのぞいて，いずれも初期段階（～20分）での急速過程とその後の緩慢過程とからなる．HAp の場合はアパタイト構造を保持したままでの $OH^- \rightleftharpoons F^-$ 置換反応（イオン交換反応）であるが，その他の場合は化学反応による F^- 捕捉であった．α-$Ca_3(PO_4)_2$ は高温 (～80°C) にすると α-$Ca_3(PO_4)_2$⟶HAp⟶FAp の過程で F^- を吸着するが[2]，本実験条件 (40°C) では HAp への転化がほとんど進まないので F^- 吸着が生じないと解釈できる．OCP, $CaHPO_4$ および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の場合も無 F^- 液中で HAp へ転化しうるから同様の過程を考えることができる．そこで HAp の中間生成を経由するかどうか検討した．表6は無 F^- 液中での相変化である．表5，表6の結果からアパタイトへの転化速度の大小を比べると，

F^- 液中 (→FAp)：OCP＞$CaHPO_4$＞$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

無 F^- 液中(→HAp)：$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$＞$CaHPO_4$ ≈OCP

のようになった．HAp への転化の容易であるほど FAp への転化も容易なわけでないことから，これらの試料の場合には HAp を中間生成する反応よりも直接的に FAp へ転化する反応の方が優勢であることを意味している．

$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ による特異な [F^-] の吸着過程は F^- の吸着が単純でないことを暗示している．

表6　無F^-液中におけるOCP, $CaHPO_4$および$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$の相変化

試料	初期 pH	40°C, 3時間後のpH	反応生成物 結晶相[a]	重量変化 (%)	アパタイトのOH基の有無
OCP	11.3	10.0	OCP	−7	—
	12.0	11.8	Ap, OCP	—	○
$CaHPO_4$	11.2	7.8	M	−6	—
	12.0	7.9	Ap, M	−11	○
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	11.2	10.3	B	−5	—
	12.0	7.3	Ap	−30	○

a)　Ap:アパタイト，M:$CaHPO_4$，B:$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

表7　OCP, $CaHPO_4$ および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ による F^- 吸着量の温度依存性(初期[F^-]＝200ppm)

試料	温度 (C°)	40°C, 3時間後 [F^-] (ppm)	反応生成物[a]
OCP	40	≪0.02	Ap
	30	≪0.02	Ap＞OCP
	25	0.02	Ap≈OCP
$CaHPO_4$	40	≪0.02	M＞Ap
	30	0.02	M＞Ap
	25	0.1	M＞Ap
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	40	≪0.02	B≫Ap
	30	30	B, Ap
	25	80	B

a)　Ap：アパタイト，M：$CaHPO_4$，B：$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

表7は吸着温度を変えた場合の結果である．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の F^- 吸着能は 30℃ 以下になると急に失われた．一方，OCP と $CaHPO_4$ にはそのような特異性は認められない．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons CaHPO_4 + 2H_2O$ の転移温度は液組成によって変わるのではっきりしないが，一般には 40℃ 前後である．これより，

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \xrightarrow[\gtrsim 40℃]{} CaHPO_4 \xrightarrow{F^-} FAP$$

のごとき F^- 吸着過程をとっているものと推定される．

6.2.5 F^- 吸着反応機構

OCP と $CaHPO_4$ による F^- 吸着過程の温度依存性は反応速度論的取扱いが容易と推察される．40℃ での F^- 吸着速度は大きすぎたので，25～35℃ 範囲について検討した．両試料とも薄片状微結晶であるから，ある種の金属板が酸化するような造膜反応（侵食型不均一反応）を仮定した．すなわち反応が進んでも反応界面面積は変化しないとみなして導出された数種の速度式について検討した．その結果を図6，図7に示す．OCP-F^- 系反応は反応速度が生成物被膜（FAp）の厚さに反比例（拡散律速）し，かつ $[F^-]$ が反応進行に伴って減少するという条件で導出された式[5] に合致した（$-d[F^-]/dt = k[F^-]/([F^-]_0 - [F^-])$；$[F^-]_0$ は初期 $[F^-]$，k は見掛け速度定数）．見掛け活性化エネルギーE は 12 k cal/mol であった．$CaHPO_4$-F^- 系反応は被膜（FAP）の生長速度が被膜の厚さに無関係に一定となり，界面反応が律速段階となる場合の式[5]に合致し（$-d[F^-]/dt = k$），E

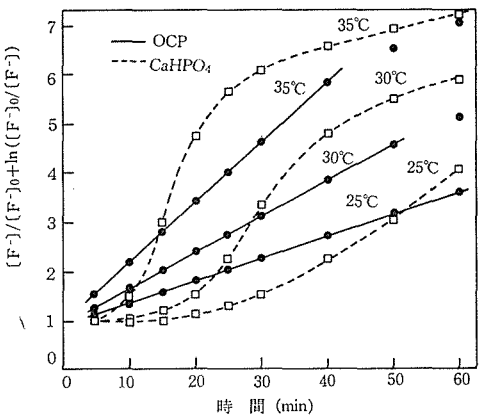


図6　F^- 吸着等温曲線の造膜反応解析式によるプロット（$[F^-]$：液中F^-濃度．$[F^-]_0$：初期 $[F^-]$ で 200 ppm）

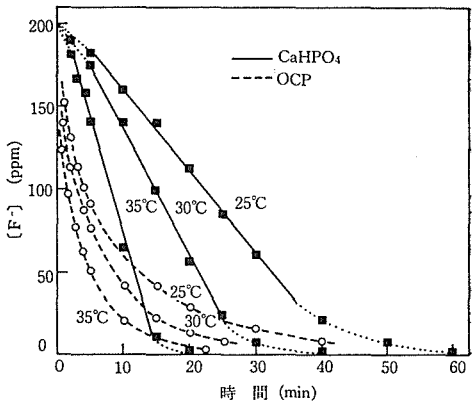


図7　F^-吸着等温曲線の直線則によるプロット（$[F^-]$：液中F^-濃度，初期 $[F^-] = 200$ ppm）

= 15 k cal/mol であった．OCP-F^- 系反応の界面反応が容易であろうことは OCP とアパタイトとの構造近似から考えて妥当である．

6.2.6 結　論

(1) OCP による F^- 吸着は OCP⟶FAp 反応に基づくものであり，その吸着容量内であれば液中 $[F^-]$ を 0.02 ppm 以下にまで下げられる（25～40℃），$CaHPO_4$（25～40℃）および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$（40℃）でも FAp の生成とともに同様の F^-吸着能を示したが，pH 降下と試料の大きな溶解損失を伴った．

(2) OCP⟶FAp 反応による F^- 吸着容量をこえると，OCP では $[F^-]$ を十分に下げることはできない．一方，$CaHPO_4$ および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$では，FAp⟶CaF_2 反応を継起するため，CaF_2 の溶解度に相当する $[F^-]$ までは下げられる．しかし，pH 降下と試料の溶解損失はいちじるしい．

(3) OCP⟶FAp 反応は OCP 上の FAp 被膜の形成により拡散律速され，$CaHPO_4$⟶FAp 反応では界面反応律速であった．

(4) その他，HAp，α-TCP は大きな F^- 吸着能を示さなかった．石こうの F^- 吸着容量は大であったが，CaF_2 の溶解度以下には $[F^-]$ を下げられない．

参 考 文 献

1) 門間英毅，上野精一，石膏と石灰，No. 172，11 (1981).
2) 門間英毅，上野精一，石膏と石灰，No. 163，6 (1979).
3) W.E. Brown, J.P. Smith, J.R. Lehr, A.W. Frazier, *Nature*, **196**, 1050 (1962).
4) L.C. Bell, A.S. Posner, J.P. Quirk, *J. Colloid*

Interface Sci., **42**, 250 (1973).
5) 鍵谷勤, "化学反応の速度論的研究法 (上)", 化学同人 (1974), p. 395, 406.

6.3 OCP の陽イオン吸着性[1)]

6.3.1 緒　言

難水溶性リン酸カルシウムの無機イオン吸着特性に関する研究は，排水処理技術ばかりでなく生体内での歯骨や結石の化学的挙動を探る上でも重要である．これまでとくに HAp(Ca/P＜1.67) の，たとえば陽イオン（アルカリ土類イオン，Cu^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+} など）[2~8)] および陰イオン (OH^-, F^-, CO_3^{2-}, PO_4^{3-}, SiO_4^{4-} など) に対するイオン交換性あるいは共沈性が数多く研究されてきた．HAp 以外には，Cu^{2+} に対するブルッシャイト ($CaHPO_4 \cdot 2H_2O$)[14)] および F^- に対するブルッシャイト[15)]や非晶質リン酸カルシウム[16,17)] の各吸着特性が調べられている．

OCP は HAp(Ca/P＜1.67) に組成・構造的によく似ており，これと同様の化学的性質を有するものと期待される．すでに OCP の F^- 吸着能が HAp および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ よりも優れていることと F^- 吸着反応機構を明らかにした(6.2)．ここでは OCP の金属イオン吸着特性を HAp および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ と比較し検討した．金属イオンとしては，生体有害無機イオンとして関心の高い Cd^{2+} と HAp 中に微量固溶して特異な触媒活性を発現する Cu^{2+}[18,19)] の 2 種をえらんだ．

6.3.2 実　験

OCP, HAp-B(以下単に HAp), および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の各試料は表 4 に示したものと同じである．Cd^{2+} および Cu^{2+} 水溶液は市販特級試薬 $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ および $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$(一部 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ も使用）から調製した．

吸着実験は，紛末試料/金属イオン含有液（≲1000 ppm)＝1 g/50 ml, 40℃, 15 分間かきまぜ，の条件で行った．一部 0.2 mol/dm³ 溶液中での実験も行った．吸着実験溶液中の金属イオン濃度の時間変化はイオン電極によって測定した．イオン電極の指示値は活量であり，本来，応答速度（95%指示で約10秒）や溶液のイオン強度によって濃度とは異なるはずだが，イオン電極使用の実験では比較的に希薄な溶液であるので，イオン濃度に近似できるものとして取り扱った．各金属イオンの定量には EDTA 滴定法も適宜併用した．Ca^{2+} は EDTA 滴定法で，PO_4^{3-} はバナドモリブデン酸比色法で，それぞれ定量した．X 線回折は Cukα 線で，赤外吸収スペクトルは KBr 錠剤法で行った．

6.3.3 Cd^{2+}, Cu^{2+} 吸着過程

図 8，図 9 は各試料による液中 Cd^{2+} および Cu^{2+} イオン吸着による濃度変化である．濃度は初めの 2 分ぐらいで急速に生じ，10～15分後にはほぼ残留濃度に達した．これらの金属イオン吸着過程は F^- 吸着過程 (6.2) にくらべて著しく速い．

表 8 は Cd^{2+} 吸着前後での液相と固相の分析結果である．各試料中に HPO_4^{2-} として含有されている"H^+"は，Cd^{2+} 吸着前後での pH 変化が小さかったことから，陽イオン交換性はもたぬといえる．Cd^{2+} の吸着は，950 ppm Cd^{2+} 溶液での溶出 Ca^{2+} と吸着 Cd^{2+} との比 (R≈1) から判断して，$Ca^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+}$ のイオン交換反応によっている．初期 $[Cd^{2+}]$ が低い場合でも Cd^{2+} は同じようにイオン交換によって吸着されると思われるが，同時に試料自体の溶解に基づく溶出 Ca^{2+} 量が相対的に多くなるので，1：1 交換の特徴が不明確であった．Cd^{2+} 吸着剤としての性能を比較すると，HAp が

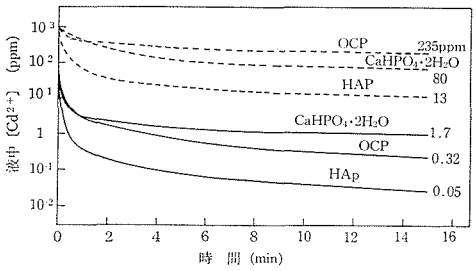


図 8　Cd^{2+} 吸着曲線 (10℃)
初期 $[Cd^{2+}]$＝950 ppm (……), 100 ppm (—)

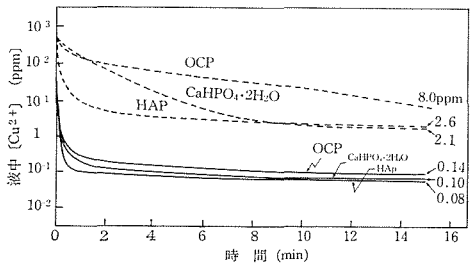


図 9　Cu^{2+} 吸着曲線 (40℃)
初期 $[Cu^{2+}]$＝200 ppm (……), 50 ppm (—)

表8　OCP, HAp および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ による Cd^{2+} の吸着前後における固相と液相の諸変化

試料	初期[Cd^{2+}] (ppm)	Cd^{2+}吸着後の液相 [Cd^{2+}] (ppm)	[Ca^{2+}] (ppm)	[PO_4^{3-}] (ppm)	R[a] (モル比)	Cd^{2+}吸着後の固相 結晶相[b]	Cd/(Ca+Cd) (モル%)	(Ca+Cd)/P (モル比)
OCP	0	—	84	390	—	OCP	—	1.36
	10	<0.01	42	130	10.9	OCP	0.06	1.34
	100	0.32	70	140	2.0	OCP	0.48	1.34
	950	235	260	140	1.0	OCP	3.80	1.35
HAp (Ca/P=1.51)	0	—	45	330	—	HAp	—	1.53
	10	<0.01	30	160	8.9	HAp	0.05	1.51
	100	0.05	60	180	1.6	HAp	0.49	1.52
	950	13	350	190	1.0	HAp	4.43	1.52
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	0	—	50	165	—	B	—	1.00
	10	0.08	45	95	12.6	B	0.08	1.00
	100	1.7	80	120	2.3	B	0.74	1.00
	950	80	410	450	1.3	B	6.24	1.02

a)　溶出 Ca^{2+} 量/吸着 Cd^{2+} 量のモル比
b)　B : $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$

表9　OCP, HAp および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ による Cu^{2+} の吸着前後における固相と液相の諸変化

試料	初期[Cu^{2+}] (ppm)	Cu^{2+}吸着後の液相 [Cu^{2+}] (ppm)	[Ca^{2+}] (ppm)	[PO_4^{2-}] (ppm)	R[a] (モル比)	Cu^{2+}吸着後の固相 結晶相[b]	Cu/(Ca+Cu) (モル%)	(Ca+Cu)/P (モル比)
OCP	0	—	84	390	—	OCP	—	1.36
	50	≈0.1	70	160	2.4	OCP	0.45	1.34
	500	8	360	240	1.1	OCP	4.51	1.35
	1000	15	620	300	1.0	OCP	8.83	1.37
HAp-B	0	—	45	330	—	HAp	—	1.53
	50	<0.1	70	230	2.3	HAp	0.42	1.49
	500	2	400	270	1.1	HAp	4.16	1.53
	1000	70	610	310	1.0	HAp	7.54	1.54
$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	0	—	50	165	—	B	—	1.00
	50	<0.1	80	160	2.6	B	0.65	1.00
	500	3	450	640	1.4	B	6.28	1.03
	1000	20	800	1090	1.3	B, X	11.7	1.07

a)　溶出 Ca^{2+} 量/吸着 Cu^{2+} 量のモル比
b)　B : $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, X : $CuHPO_4 \cdot H_2O$ 又は $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$

もっとも優れており，OCP は HAp と同じぐらいの濃度にまで Cd^{2+} を除去できるけれども吸着容量は小さい．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ は吸着容量は大きいが濃度はあまり低くできないことがわかった．

表9は Cu^{2+} 吸着前後での液相と固相の分析結果である．$Ca^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+}$ の1：1イオン交換反応の生じていることは Cd^{2+} の場合と同様にして支持できる．Cu^{2+} は，Cd^{2+} と異なり，アパタイト構造を形成できるイオンではないが[20]，このように HAp の Ca サイトの少なくとも8％ぐらいまでは置換固溶しうると考えられる．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の場合は，溶出 PO_4^{3-} 量および (Ca+Cu)/P 比の増大，さらにX線回折によるリン酸銅(II)化合物の検出などから，

$$CaHPO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow (Ca, Cu)HPO_4 \cdot 2H_2O$$
$$\longrightarrow CuHPO_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$$

のような Cu^{2+} 吸着過程を考えることができる．Cu^{2+} 吸着において $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ が大きな能力をもつと判定するならば[14]HAp および OCP も低初濃度では同程度の能力 (OCP≲$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ ≲HAp) をもつといえる．高初濃度 (1000 ppm) になると，$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ では溶出 PO_4^{3-} 量がいちじくしく多くなり，一方 HAp では Cu^{2+} 濃度をあまり下げられず，結局，OCP が比較的すぐれた Cu^{2+} 吸着剤であった．

表10は濃度溶液にした場合の固相生成物の分析結果である．Cd^{2+} 吸着に関して HAp はイオン交換形式 (Ca^{2+} に対する交換率で約10モル％Cd^{2+})

表10　濃厚 Cd^{2+} および Cu^{2+} 水溶液からの吸着反応生成物

溶液	試料	反応生成物		
		結晶相[a]	MO/(CaO+MO) (モル%)	(Ca+M)/P (モル比)
0.2mol/dm³Cd^{2+}	OCP	OCP	5.9	1.50
	HAp-B	HAp	9.6	1.59
	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	Cd_5P	97.9	1.23
0.2mol/dm³Cu^{2+}	OCP	X_1, HAp	50.3	1.74
	HAp-B	HAp, X_2	27.4	1.63
	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	X_3	76.3	1.76

a)　Cd_5P : $Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$, X_1～X_3 : おそらく Ca^{2+}を部分固溶した $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$

b)　M : Cd 又は Cu.

であると判断されるが，OCP（同6モル%Cd^{2+}）では (Ca+Cd)/P>1.33 となっておりアパタイト構造への変化も若干ともなっていると思われる．$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$(同98モル%Cd^{2+}) ではほぼ $Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ の化学量論組成物を生成する化学反応形式を示した．Cu^{2+} 吸着の場合はいずれもイオン交換反応から化学反応へ移行しており，HAp, OCP, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ の順にリン酸銅(II)系化合物を生成しやすかった．結局，イオン交換容量においては HAp がもっとも大きいが，吸着容量では化学反応に移行しやすい $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ がもっとも大となり，OCP は両者の中間の性能を示した．

6.3.4 結　論

(1) OCP, HAp および $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ による M^{2+}(Cd^{2+} あるいは Cu^{2+}) の液相吸着は $Ca^{2+} \rightleftharpoons M^{2+}$ イオン交換反応によって初め進む．イオン交換容量は少なくとも，HAp (10モル%Cd^{2+}, 8モル%Cu^{2+}), OCP(4モル%Cd^{2+}, 9モル%Cu^{2+}), $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$(6モル%M^{2+}), であった．これ以上に吸着量を増加させると（高濃度 M^{2+} 溶液にする），ひきつづき $Cd_5H_2(PO_4)_4 \cdot 4H_2O$ あるいは Ca^{2+} 固溶 $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ を生じる化学反応へ移行する．

(2) M^{2+} の吸着反応性は，HAp<OCP<$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$, の順に大となった．

(3) Cu^{2+} 吸着は Cd_2^{+} 吸着よりも容易であった．

参考文献

1) 門間英毅，上野精一，日化，**1982**, 1859.
2) C.Y.C. Pak, F.C. Bartter, *Biochim. Biophys. Acta*, **141**, 410 (1971).
3) W.V. Loebenstein, *J. Colloid Interface. Sci.*, **36**, 234 (1971).
4) M. Kukura, L.C. Bell, A.M. Posner, J.P. Quirk, *J. Phys. Chem.*, **76**, 900 (1972).
5) T. Suzuki, T. Hatsushika, Y. Hayakawa, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **1**, 77, 1059 (1981).
6) O. Fujino, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **48**, 1455(1975).
7) R.Z. Legeros, M.H. Taheri, G.B. Quirolgiro, J.P. Legeros, *Proc. Int. Congr. Phosphorus Comp.*, 2nd., 89 (1980); *Chem. Abstr.*, **94**, 98396x(1981).
8) 青木秀希，赤尾勝，岩井津一，東京医歯大医器材報告，**10**, 63 (1976).
9) 中垣正幸，嶋林三郎，福田ひとみ，第31回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集，2B04 (1978); 第32回同要旨集，2B02 (1979) など．
10) 松野清一，山田さつき，中田勇一，坂本直紀，石膏と石灰，No. 171, 10 (1976).
11) 森正枝，渡辺修一，若山晴夫，安藤淳平，石膏と石灰，No. 140, 14 (1976).
12) A. Knappwost, U. Lepper, *Z. Naturforsch.*, **A**, **22**, 975 (1967).
13) R.Z. Legeros, *Nature.*, **206**, 403 (1965).
14) 牧俊夫，大久保正敏，日比，**1976**, 50.
15) E.J. Duff, *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **22**, 483 (1972).
16) 金澤孝文，梅垣高士，柴繁伸，日化第41春季年会講演予稿集，**I**, 3I08 (1980).
17) Ö. Hasvold, S. Dahm, *Calcif. Tiss. Res.*, **22**, 425 (1977).
18) M. Misono, W.H. Hall, *J. Phys. Chem.*, **77**, 791 (1973).
19) W.T. Reichle, *J. Catal.*, **17**, 297 (1970).
20) E.R. Kreidler, F.A. Hummel, *Amer. Mineral.*, **55**, 170 (1970).

6.4 OCP の触媒性[1)]

6.4.1 緒　言

各種リン酸カルシウムのなかで唯一の実用触媒として知られるのは 0.5～1.0% Cu^{2+} を含有した

表11 リン酸カルシウム触媒の調製

触媒群	リン酸カルシウム触媒 略記	化学式	Ca/P (モル比)	調製
A	OCP	6.1.1参照	1.35	α-TCP の加水分解(本文参照)
	HAp-B	本文参照	1.51	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$の加水分解(本文参照)
	DCPD	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1.00	市販試薬
B	γ-C_2P	γ-$Ca_2P_2O_7$	1.00	DCPDを500℃, 18日間加熱
	β-C_2P	β-$Ca_2P_2O_7$	1.00	DCPDを900℃, 3時間加熱
	α-C_2P	α-$Ca_2P_2O_7$	1.00	DCPDを1300℃, 24時間加熱
C	β-TCP	β-$Ca_3(PO_4)_2$	1.50	γ-C_2P+$CaCO_3$混合物を1000℃, 5日間加熱
	α-TCP	α-$Ca_3(PO_4)_2$	1.50	β-TCPを1000℃, 2時間加熱
	Al-TCP	Al固溶β-TCP	1.44[a]	α-TCP+0.25$AlPO_4$混合物を1400℃, 7時間加熱
D	HAp-S	$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$	1.67	β-C_2P-CaO-H_2O(水蒸気)系固相反応[8,9]
	FAp	$Ca_{10}(PO_4)_2F_2$	1.67	β-TCP-CaF_2系固相反応[10]
	CAp	$Ca_{10}(PO_4)_2Cl_2$	1.67	β-C_2P-CaO-$CaCl_2$系固相反応[10]

a) (Ca+Al)/P モル比

HAp であり，これはクロロベンゼンの加水分解触媒として非常に有効である (Raschig のフェノール合成法)[2]. HAp はその結晶構造の骨格を保ったままで多種多様の元素置換が可能であり，それ故，触媒成分の担体としてばかりでなく触媒機構の研究に大変有利な物質となっている. HAp (Ca/P<1.67) はアルコールの脱水反応のみを進める酸触媒であり[3]，その酸性質は HPO_4 および OH サイトを占めた H_2O 分子の分極に基づくブレンステッド酸と OH サイトの空孔によるルイス酸が指摘されている[4]. 一方，HAp(Ca/P=1.67) は塩基性質が優先し，アルコールの脱水素アルドール縮合，CO_2 被毒テスト，1-ブテンの異性化，酸触媒の担体，などによって詳しく検討されている[5~7].

ここでは OCP 及び各種リン酸カルシウム類を，(i) 組成・構造が似ているもの (A)，(ii) 組成が同じで構造が異なるもの (B, C)，(iii)構造が同じで組成はやや異なるもの (D)，(iv)Ca/P 比が異なるもの (A～D)，の各観点から分類してそれぞれの触媒としての特徴を明らかにすることを試みた. テスト反応には2-プロパノールとエタノールの熱分解を用いた.

6.4.2 実　験

表11に本実験に用いたリン酸カルシウムの合成方法をまとめて示す. OCP は α-TCP 紛末を pH 4.8 で，70℃，3時間加水分解して合成した[11]. HAp-B は DCPD 紛末を pH 8.5 で 40℃，3時間加水分解して合成した ($Ca_{9.06}(HPO_4)_{0.94}(PO_4)_{5.06}(OH)_{1.06} \cdot 3.4H_2O$)[12]. 2-プロパノール ($CH_3CH(OH)CH_3$) とエタノール ($CH_3CH_2OH$) は試薬をそのまま使用した. 酸性度および酸強度は 0.01N の n-ブチルベンゼンのベンゼン溶液の Hammett 指示薬を用いた滴定によって測定した. アルコールの熱分解実験は，N_2 ガスをキャリアー (20 ml/min) としてアルコール蒸気を触媒 0.5 g 充塡のパイレックス製反応管 (直径 6 mm) 内に導入し，流出気体をガスクロマトグラフで分析・定量した. 導入気体中のアルコール分圧は 5.9 KPa とした.

6.4.3 酸性度，酸強度

各種リン酸カルシウム類の酸塩基性質に関する文献データを検討すると，A および B 群は酸触媒で C および D 群は酸強度 (Ho) が +3.3～+9.3 の間を示す両性触媒であることが推察される. 実測によれば OCP と HAp の最強酸強度は 300～500℃ 範囲で $+3.3<Ho\leq+4.8$ を示し，$Ho\geq+7.1$ の塩基点は認められなかった. 図10は OCP の酸性度の加熱温度変化である. 加熱とともに酸性度は増加し，300～400℃ で極大を示したのち減少した. また加熱によって $Ho\leq+3.3$ の未加熱試料 ($+3.3\leq Ho\leq+4.8$) よりも強い酸点が出現した. このような酸性質の加熱変化は，HPO_4^{2-}，OH サイトの空孔，格子水および吸着水の加熱脱水あるいは縮合変化に対応させて説明できる[3,4,11~14]. たとえば，酸性度の増減は HPO_4^{2-} 基の生成 (PO_4^{3-}+格子 $H_2O \rightarrow HPO_4^{2-}+OH^-$) と消滅 ($HPO_4^{2-} \rightarrow 1/2\,P_2O_7^{4-}+H_2O\uparrow$) に対応する.

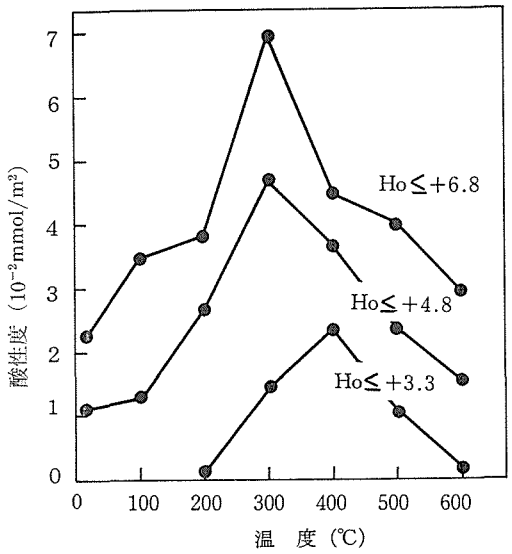


図10　OCP の酸性度の温度変化
(H_0＜＋1.5 の酸 性度はなし).

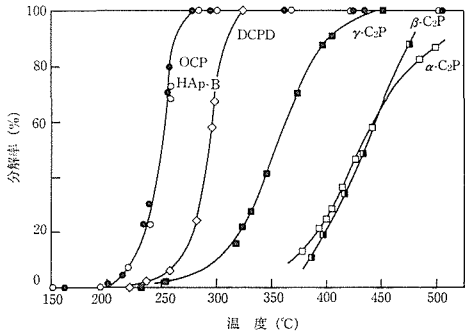


図11　2-プロパノールの各種リン酸カルシウム上での熱分解の温度変化
($-H_2$ 反応/$-H_2O$ 反応＝0)

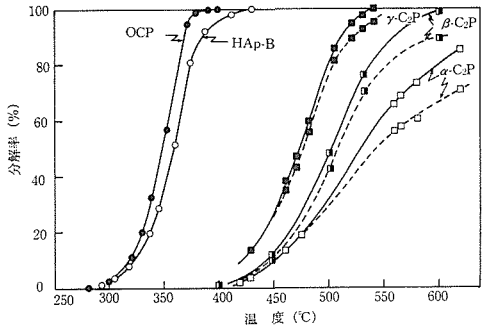


図12　エタノールの各種リン酸カルシウム上での熱分解の温度変化
(OCP, HAp-B：$-H_2$反応/$-H_2O$反応＝0, γ-, β-, α-C_2P：$-H_2$ 反応/$-H_2O$ 反応≳0, —は-H_2O と -H_2 の全反応率, …は-H_2O の反応率)

6.4.4　アルコールの脱水・脱水素

A～D 群の触媒上での2-プロパノールおよびエタノールの熱分解は主に次のような分子内での脱水あるいは脱水素反応であった．ヘキサジエンのような分子間反応生成物[15]は検出されなかった．

$$CH_3CH(OH)CH_3 \xrightarrow{-H_2O} CH_3CH{=}CH_2$$
(プロピレン)

$$\xrightarrow{-H_2} CH_3COCH_3$$ (アセトン)

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{-H_2O} CH_2{=}CH_2$$ (エチレン)

$$\xrightarrow{-H_2} CH_3CHO$$ (アセトアルデヒド)

A～D 群の各触媒上での各アルコールの熱分解率温度変化の例を図11，図12に示す．各触媒の活性や分解反応の選択性を比較した結果を表12にま

表12　各種リン酸カルシウム触媒上でのアルコールの熱分解

触媒			2-プロパノール[a]			エタノール		
群	記号	Ca/P (モル比)	$-H_2O$	$-H_2$	分解率 50% (℃)	$-H_2O$	$-H_2$	分解率 50% (℃)
A	OCP	1.35	◎	×	255	◎	×	350
	HAp-B	1.51	◎	×	255	◎	×	360
	DCPD	1.00	◎	×	295	—	—	—
B	γ-C_2P	1.00	◎	×	355	◎	×	470
	α-C_2P	1.00	◎	×	430	◎	△	500
	β-C_2P	1.00	◎	×	430	◎	△	500
C	α-TCP	1.50	◎	×	445	○	○	600
	β-TCP	1.50	△	○	480	△	○	550
	Al-TCP	1.44[b]	△	○	520	×	◎	580
D	CAp	1.67	△	○	480	×	◎	560
	FAp	1.67	×	◎	460	×	◎	545
	HAp-S	1.67	×	◎	410	×	◎	520

a)　$-H_2O$ および $-H_2$ は分子内脱水および脱水素を意味する．◎は顕著，○は中位，△は少々，×は微少あるいは無，を示す．b)　(Ca＋Al)/P モル比

とめた．活性の指標として分解率50%における温度を用いた．このような活性や選択性を定量的に説明することはむづかしいが，次のような傾向をみることができた．

① HPO_4^{2-}, H_2O を含む A 群は $-H_2O$ に高選択性を示す（酸触媒の特徴）．

② $P_2O_7^{4-}$ を含む B 群も $-H_2O$ に高選択性をもつ．

③ アパタイト（D 群）は $-H_2$ に高選択性を示す（塩基触媒の特徴）．Cl→F→OH のように組成を変えるほど塩基触媒としての性質が顕著になる．

④ HPO_4^{2-}, H_2O を含まない場合（B, C, D 各群），Ca/P 比の増加とともに $-H_2O$ 反応から $-H_2$ 反応へ移行する（組成要因）

⑤ 構造を安定化するとともに（B 群，C 群），$-H_2O$ 反応から $-H_2$ 反応へ移行する（構造要因）

⑥ $-H_2$ 反応は 2-アルコール類よりも 1-アルコール類の方が容易と推察される．

その他，$-H_2O$ 反応の等温過程を解析したところ，反応は 0 次速度式（$d\alpha/dt=k$; α は反応率，は t 反応時間，k は速度定数）に従い，活性化エネルギーは 30～38 kcal/mol であった．0 次速度式は触媒表面からの分解生成物（プロピレン，エチレン，水）の脱着が律速段階であることを示唆している．

参 考 文 献

1) H. Monma, *J. Catal.*, **75**, 200 (1982).
2) W.T. Reichle, *J. Catal.*, **17**, 297 (1970).
3) J.A.S. Bett, L.G. Christner, W.K. Hall, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 5535 (1967).
4) S.J. Joris, C.H. Amberg, *J. Phys. Chem.*, **75**, 3167 (1971).
5) 田中祐二，卜部和夫，泉有亮，日化第41春季年会講演予稿集 I，502(1980)；第48回触媒討論会(A)講演予稿集，274 (1981).
6) Y. Imizu, M. Kadoya, H. Abe, *Chem. Lett.*, **1982**, 415.
7) Y. Izumi, S. Sato, K. Urabe, *Chem. Lett.*, **1983**, 1649.
8) 門間英毅，金澤孝文，日化，**1972**，339.
9) B.O. Fowler, *Inorg. Chem.*, **13**, 207 (1974).
10) H. Monma, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 1816 (1975).
11) H. Monma, *J. Mater. Sci.*, **15**, 2428 (1980).
12) 門間英毅，工業材料，**28**，97 (1980).
13) J.A.S. Bett, W.K. Hall, *J. Catal.*, **10**, 105(1968).
14) H. Monma, S. Ueno, T. Kanazawa, *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, **31**, 15 (1981).
15) T. Sodesawa, H. Nakajima, F. Nozaki, *Chem. Lett.*, 607 (1979).

6.5 OCP とジカルボン酸の複合化[1~3]

6.5.1 緒　言

OCP は前述(6.1.1)したように生物学的にも生体関連材料としても HAp と同様に注目されるべき物質である．OCP はこれまで層状化合物としてとらえてその諸性質を検討した例はない．たしかにその結晶構造からみていわゆる層間化合物を形成しうる層状物質のような層間結合の弱さはなさそうである．OCP の層構造においては，A 層間は B 層中の Ca-HPO_4-Ca を支柱として比較的しっかり支えられており，支柱間には H_2O 分子が介在している，とみることができる．ここでは A 層間（すなわち B 層内）の化学的性質を調べる目的で，有機質との相互作用の仕方（層間にインタカレーションするかどうか）について検討した．

なお，一般にリン酸カルシウムと有機質との相互作用については数多く研究されてきたが，HAp の場合にのみグリシンイオン（$H_2NCH_2COO^-$）が OH^- トンネル構造部分に入り込めるという[4,5]例があるが，その他すべて表面吸着型の相互作用を示している．

6.5.2 実　験

α-TCP および標準 OCP 粉末試料は6.1.2に述べた方法に準じて合成した．OCP と有機質との相互作用に関する実験は予備的実験に基づいて以下のように実施した．有機質としては水溶性の直鎖状の飽和アルキルジカルボン酸（HOOCRCOOH; $R=CnH_2n(n=0\sim6)$）を選定した．ジカルボン酸に対する OCP の作用は OCP 生成反応系にジカルボン酸イオンを共存させる方式を採用した．すなわち，初期 pH 6.0～6.4 に調整した 0.25 mol/dm^3 のジカルボン酸水溶液中において，α-TCP→OCP 反応を 40℃，3 時間の条件で試み，得られた OCP 生成物について X 線回折，化学分析および結晶構造上の特徴からジカルボン酸複合の有無と複合した場合のモデルを検討した．

6.5.3 OCP の d_{100} 面間隔拡大と化学組成

シュウ酸（n=0）水溶液においてはシュウ酸カ

表13　ジ　カ　ル　ボ　ン　酸　複　合　O　C　P

複合ジカルボン酸 (HOOCCnH₂n COOH)		生成したOCP相					
		面間隔(nm)			Ca/P	化学組成	
名　前	n	d_{100}	d_{010}	d_{002}	(モル比)	z	m
なし(標準OCP)		1.87	0.936	0.342	1.34	0	5.1
マロン酸	1	1.96	—	0.343	1.43	0.42	≈5
コハク酸	2	2.14	0.939	0.342	1.55	0.83	5.5
グルタル酸	3	2.23	0.937	0.343	1.42	0.35	≈5
アジピン酸	4	2.36	0.941	0.342	1.56	0.86	6.7
ピメリン酸	5	2.44	0.936	0.342	1.38	0.22	≈6
スベリン酸	6	2.61	0.938	0.342	1.57	0.92	7.6

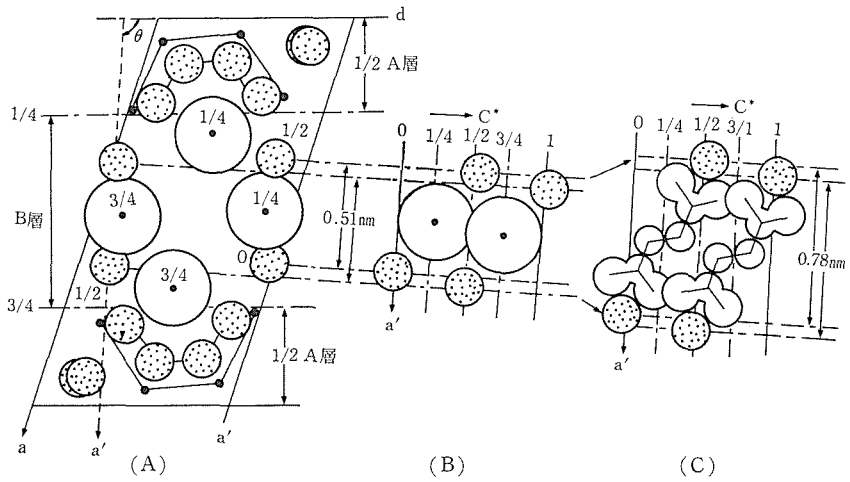


図13　簡略化したOCP構造(A)，および[-Ca-O_2HPO_2-Ca-]と[-Ca-$OOCC_2H_4COO$-Ca-]の模式図
(●：P，⊙：Ca，⊙：O_2HPO_2，C*：a−b面に垂直な方向，$\theta=94°$).

ルシウムを生じるだけであった．他のジカルボン酸水溶液(n=1〜6)の場合にはOCP相が得られた．表13はそれらの面間隔，Ca/P比および関連データを示したものである．明らかにジカルボン酸の共存によってOCP相の底面間隔(d_{100})の拡大とCa/P比の増大が認められた．OCP構造を保持したままでのこのような変化は，OCP-ジカルボン酸系相互作用がOCP結晶表面上ではなく構造内で生じていること，すなわち $^-OHPO_3^-$ ⇄ $^-OOCRCOO^-$ 置換を示唆している．化学組成は見掛け上 $Ca_8(HPO_4)_{2-z}(RC_2O_4)_z(PO_4)_4\cdot mH_2O$；$m\geq5$ のように表わせる．このような現象は $CaHPO_4\cdot2H_2O$ のような層状結晶や他のリン酸カルシウム類においては知られていないOCPの大きな特性である．

6.5.4　ジカルボン酸イオンの配置モデル

図13-(A)はOCP構造(図1)をさらに簡略にした図である．OCPはB層内に2種の HPO_4 を含み，そのひとつは[-Ca-O_2HPO_2-Ca-]としてA層間を支える柱を形成し，他は HPO_4 のOをアパタイト構造のOHサイトに相当するA層内の安定位置に配してA層と結合している．実験から測定されたジカルボン酸複合OCPのzは1.0を越えることはなかったことから，この2種の HPO_4^{2-} のうち一方のみが $RC_2O_4^{2-}$ と交換可能と考えられる．この考えに沿って支柱の HPO_4^{2-} を $RC_2O_4^{2-}$ で交換した配置モデルをコハク酸を例にして図13-(B)，(C)に示した．図14は得られた d_{100} あるいは支柱長の計算値(各イオンの形はすべて平面形に仮定した)と実測値をnに対してプロットしたものである．n=1を除いて，この配置モデルが妥当であることを示していた．n=1の場合は2つのカルボキシルイオン基が近くなり，平面形をとれないため，計算値が不正確になったと考える．

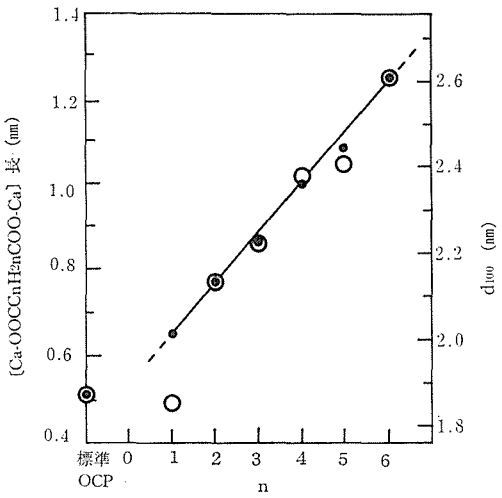


図14　ジカルボン酸複合 OCP の底面間隔(d_{100})と支柱長.(●：実験値，○：計算値)

6.5.4 結　論

(1) OCP は飽和直鎖状アルキルジカルボン酸イオン，$CnH_2nC_2O_4^{2-}$;n=1～6，と複合化することが見い出された.

(2) 複合体は，OCP の A 層間を支える HPO_4^{2-} が $CnH_2nC_2O_4^{2-}$ によって置換された組成となり，一般式 $Ca_8(HPO_4)_{2-z}(CnH_2nC_2O_4)_z(PO_4)_4 \cdot mH_2O$;$0 \leq z \leq 1$, $m \geq 5$ を提示した.

(3) ジカルボン酸イオンの複合によって OCP 構造の底間隔 d_{100} は 1.87 nm から 1.96～2.61 nm まで拡大した.

(4) 複合体中でのジカルボン酸イオンの配置モデルを提案した.

参 考 文 献

1) H. Monma, M. Goto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 3843 (1983).
2) H. Monma, *Bull. Chem. Soc. Jpm.*, **57**, 599 (1984).
3) H. Monma, M. Goto, *J. Mater. Sci. Lett.*, **4**, 147 (1985).
4) C. Rey, J.C. Trombe, G. Montel, *C.R. Hebd. Seanas Acad. Sci.*, *C.* **283**, 465 (1976).
5) 小寺正克，日本口腔科学会雑誌，**27**，296 (1978).

7. りん酸ジルコニウムの化学的性質と合成に関する研究

7.1　リン酸ジルコニウムの分析

リン酸ジルコニウムのジルコニウムとリン酸の組成比を決定する方法を検討するために，次のことを行った．

① リン酸ジルコニウムをフッ化アンモニウムで溶かす．

② この溶液にクペロインを加え，ジルコニウムを沈殿させる．

③ 残液に試薬を加え，リン酸の定量を行う．

この方法の大略を次に示す．

1：フッ化アンモニウムを用い，試料を白金中で溶解した後，ビーカーにうつす．この溶液に過塩素酸等の酸を加えた後，クペロインを加え，沈殿を生成させ，その沈殿をロ過する．この沈殿を白金ルツボで加熱分解して酸化ジルコニウムとして定量する．

2：このロ液中に存在するクペロインを分解し，さらに白金皿上で蒸発乾固を行った後，希塩酸を用いて溶解させる．不溶解物があればロ別する．ロ液をアンモニア水で中和後，硝酸で酸性にし，硝酸アンモニウム溶液と硝酸を加え，加熱する．更にモリブデン酸アンモニウム溶液を加え，沈殿を生成させる．冷却後，2～3時間放置する．この上澄みをロ過し，ビーカー中の沈殿を硝酸アンモニウムと硝酸を含む溶液で洗浄する．その際，稀アンモニア水で，ロ紙上の沈殿およびビーカー中の沈殿を溶解する．さらに，このモリブデン酸アンモニウムを用いた操作を1～2回繰り返へした後，この沈殿を希アンモニア水で溶解する．フェノールフタレインの淡紅色が残るまでこの溶液に塩酸を加える．この溶液にマグネシア混液を加え沈殿を生成させ，さらに，アンモニア水を加え，数時間以上放置する．沈殿をロ別し，希アンモニア水で洗浄し，白金ルツボ中で，炭化，灰化して，$Mg_2P_2O_7$ として秤量し，リン酸を定量する．

この分析法では，ジルコニウムの定量は正確に行えるが，リン酸の定量については，フッ素を使用しているので，ビーカーからのケイ酸の溶出が考えられ，単にマグネシア混液を用いるだけでは有効でなく，さらにこの方法を2～3回繰り返えして行っても，リン酸の定量は100％をこえる場合が多かった．

7.2　リン酸ジルコニウムの合成

オキシ塩化ジルコニウム濃度を一定として，リン酸濃度を規定濃度比にして，20，40，80倍にした水溶液を作製して，リン酸ジルコニウムの生成条件を調べた．この場合，フッ素をオキシ塩化ジルコニウムに対し，各実験において，7倍の割合で添加している．70℃ における結果を図に示す．図1に示すように，リン酸濃度が高くなれば，α，γ リン酸ジルコニウムの生成領域は，低 pH の方向に変化している．α-リン酸ジルコニウムは，pH 3～pH 2 以下の領域で生成し，γ-リン酸ジルコニウムは pH 6～pH 2 の範囲で生成することがわかった．

7.3　リン酸ジルコニウムの化学的性質に関する考察

概要　水溶液中におけるジルコニウムの溶存状態を記し，関連してリン酸ジルコニウムの溶解方

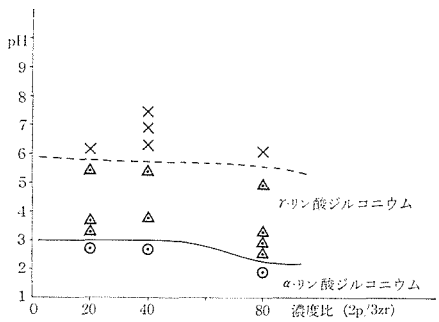


図1

法を紹介する．ついでリン酸ジルコニウムと関連化合物のイオン交換性の比較，化学薬品に対する耐久性，放射線に対し特性が変らなかった例を示す．

7.3.1 溶液中のジルコニウムイオン

以前大した根拠なしに ZrO_2^{2+} イオンの存在が考えられていたが一番普通なジルコニウムの可溶性化合物 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ の結晶のX線構造解折の結果[1] $[Zr(OH)_2 \cdot 4H_2O]_4^{8+}$ 単位の存在が明らかになり，水溶液中においてもこのジルコニウムの四量体になっている事が分った．濃塩酸中ではジルコニウムに塩素か配位した陰イオン $ZrCl_6^{2-}$ なども生成する．

硝酸，過塩素酸の場合は，硝酸イオンは若干配位しやすく，過塩素酸イオンは殆んど配位しない．これに対し硫酸イオンは，ジルコニウムと錯体をつくり易く，硫酸溶液中から，正硫酸塩 $Zr(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$ が晶出し，又溶液中では，ジルコニウムは，硫酸イオンを配位した陰イオンもつくっている．

この他，シュウ酸，フッ化水素酸などもジルコニウムと可溶性錯体をつくる．又アルカリ性で炭酸イオンと錯体もつくる．

7.3.2 リン酸ジルコニウムの溶解方法

文献によると以下の各種の方法が記されている．

① 0.5 g のヒ酸リン酸ジルコニウムを 10 ml の王水にとかす[2]．

② 0.2 g のリン酸ジルコニウムを 20 ml のシュウ酸の飽和溶液にとかす[3]．

③ 0.1 g のリン酸ジルコニウムを 1～2 ml の 40％フッ化水素酸にとかす[3]．

④ 0.4 g のリン酸ジルコニウムをフッ化アンモニウム 10％ 溶液 10 ml に加熱してとかす[3]．

⑤ リン酸ジルコニウムを 1 M フッ化水素アンモニウム (NH_4HF_2) 水溶液にとかす[4]．

⑥ ジルコニウム合金 1 g を硫酸アンモニウムと硫酸 (15 g＋10 ml) にとかす[5]．

⑦ ジルコニウム合金 1 g をフッ化水素酸(1＋6)と塩酸 8 ml にとかす[6]．

これらの方法は，いずれも1に記したジルコニウムの安定な錯イオン生成を利用した方法を考えられる．このうち⑥の方法は，ジルコニウムと硫酸の結合よりもジルコニウムとリン酸の結合の舌が強いからリン酸ジルコニウムの溶解には使用できないが，⑦の方法はフッ化水素酸のガラス腐食を一部塩酸を使用する事によりおさえたものでリン酸ジルコニウムの溶解に応用できるかもしれない．

表1 各種イオン交換体

化合物	化学式	層間距離 (Å)
α-リン酸チタン	$Ti(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7.56
α-リン酸ジルコニウム	$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$	7.56
α-ヒ酸チタン	$Ti(HAsO_4)_2 \cdot H_2O$	7.77
α-ヒ酸ジルコニウム	$Zr(HApO_4)_2 \cdot H_2O$	7.82

7.3.3 リン酸ジルコニウムと関連化合物のイオン交換性の比較

Alberti ら[7] のリン酸チタンとリン酸ジルコニウムのイオン交換反応性を比較した論文によれば α-リン酸チタンは α-リン酸ジルコニウムよりもイオン交換体としてかたい性質をもっている．更にヒ酸化合物も含めた α 型層状イオン交換体の陽イオンの拡散に対する立体的障害は α-ヒ酸ジルコニウムが一番小さく α-リン酸ジルコニウム，α-ヒ酸チタン，α-リン酸チタンの順に大きくなると，各種イオン交換体の層間距離は表1に示す通りだが，イオン半径の大きいルビジウムとセシウムイオンに対しては，α-ヒ酸ジルコニウムが一番イオン交換しやすく，α-リン酸ジルコニウムがこれにつぎ，残る2種は酸性ではイオン交換しない．カリウムイオンに対しては，ヒ酸チタンはリン酸チタンより酸性の強い所でもイオン交換できる．

7.3.4 リン酸ヒ酸ジルコニウムの化学薬品への耐久性

リン酸ジルコニウムの塩酸に対する溶解度として昔の報告がある[8] それによると，α-リン酸ジルコニウムは6規定塩酸及び10規定塩酸に 1 l あたりそれぞれ 40 mg, 74 mg 溶解する．

近年 Singh[2] が調製したヒ酸リン酸ジルコニウムが，ルビシウムなど一価イオンに対しすぐれたイオン交換体であり，化学安定性，熱安定性も大変よろしいと記している．この物質は，ジルコニウム，ヒ素リンの原子比が1：2：1になるよう沈殿法でつくった混合物であり，混合割合等をいろ

表2　ヒ酸リン酸ジルコニウムの化学安定性

試料番号	試薬	温度	各成分の溶解量(mg/l) Zr	As	P
1	HNO_3 5N	室温	4	5	8
	10N	〃	8	14	26
2	HCl 5N	〃	7	6	10
	10N	〃	11	17	28
3	H_2SO_4 5N	〃	6	8	13
4	NaOH 5N	〃	4	21	32
7	HNO_3 5N	沸点4時間	7	5	12

注　NaCl, 0.1N酸では溶解量検出できず.

いろ変えた各種サンプルについて，表2のような化学安定性の値を出している．表から分かるように，この物質は，強酸，強アルカリに対しても安定である．

7.3.5　ヒ酸リン酸ジルコニウムの放射性に対する安定性

上記の資料について，ガンマ線照射実験も行われた[9]この物質は，米国，ブルックヘブン国立研究所のコバルト60照射装置によって約10億ラドのガンマ線をあてた．比較のため，有機イオン交換樹脂 Dowex-50 についても同様の実験を行った．

照射後のヒ酸リン酸ジルコニウムは外観，イオン交換容量，5M硝酸に対する溶解度は，照射前に比べ実験誤差の範囲で変化しなかったのに対し，有機イオン交換樹脂は，黒褐色の粘い物質に変り，交換容量は半分程残っていたが，硝酸に大部分とけてしまった．

参考文献

1) A. Clearfield and P.A. Vaughan, *Acta Cryst.* 9. 555 (1956).
2) N.J. Singh and S.N. Tandon, *Jour. Radioanal. Chem.* **49**, 195 (1979).
3) V. Vesely and V. Pekárek, *Jour. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 697 (1963).
4) S.E. Horsley and D.V. Nowell, *Jour. Appl. Chem. Biotechenol.* **23**, 215 (1973).
5) JIS H 1667 (1968).
6) 中村靖，能登善徳，分析化学，**31**，413 (1982).
7) G.A. Alberti, U. Costantino and M.L.L. Giovagntti, *Gazz. Chim. Ital.* **110**, 61 (1980).
8) G. Von Hevesy and K. Kimura, *Jour. Am. Chem. Soc.*, **47**, 2540 (1925).
9) N.J. Singh, S.N. Tandon and J.S. Gill, *Radiochem. Radioanal. Letters*, **41**, 79 (1979).

8. 結晶構造および物質設計に関する研究

8.1 はじめに

本研究課題で取上げたりん酸ジルコニウム：$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$ 及びその関連化合物（以下りん酸ジルコニウム系化合物と略記）は，化学的には，2次元，3次元の網状構造負イオンを有する固体酸・塩・アルカリとして特徴づけられる．この種の系列化合物には，他にゼオライト，雲母・粘土などのアルミノけい酸塩やチタン酸塩，タングステン酸塩，モリブデン酸塩などが挙げられ，一般的特徴としては，イオン交換性，分子吸着性，触媒能さらにはイオン導電性などが知られている．

結晶化学的には，これらの化合物は，いずれもその網状構造イオン（縮合酸素酸基）が，多価正イオン T，M を中心としてこれに配位する酸素イオンの数が4個の TO_4 四面体または MO_6 八面体を単位とし，これらの配位多面体が頂点の酸素イオンを交互に共有することにより構成されている点に特徴がある．一方において，各系列化合物について，これら2種類の多面体の繋がり方をより詳細に比較して見ると，これ迄に良く知られている例としては，a)網状構造が四面体のみから構成されて居る場合（ゼオライト），b)四面体のみから構成されている網状構造と八面体のみから構成されている網状構造の双方から成り立っている場合（雲母・粘土），c)網状構造が八面体のみから構成されている場合（チタン酸塩，タングステン酸塩，モリブデン酸塩）の3種類が主なものであるが，りん酸ジルコニウム系化合物はこれらに対し，「四面体と八面体の双方が一つの網状構造を形成している」点に結晶化学的な特徴がある．タングスト（又はモリブド）りん酸塩，同けい酸塩，$(NH_4)_2SiP_4O_{13}$ などもこのタイプの網状構造の一種と見なすことが出来る．

ただし，この中でも特にりん酸ジルコニウム系化合物には，四面体どうし，あるいは八面体どうしの酸素共有が全く無く，四面体，八面体が交互に酸素を共有することにより網状構造が構成されている点で極めてユニークである．

これ迄の議論は，網状構造の幾何学的構成から見たりん酸ジルコニウム系化合物に関するものであるが，その化学的安定性を想起しつつ PO_4 四面体，ZrO_6 八面体の中心元素であるりん（P），ジルコニウム（Zr）と酸素原子との化学結合の性質を対比すると，この化合物の結晶化学的特徴が鮮明となる．すなわち，P，Zr 共にいわゆる多価正イオンであるが，両者の電気陰性度[1]を比較して見ると前者が2.1と比較的大きな値であるのに対し，後者はアルカリ土類金属に近い値1.4である．このことは P-O 結合が共有性を主体としているのに対し，Zr-O 結合はイオン性が強い結合である事を示唆している．PO_4 四面体自体は，SiO_4 四面体同様その置かれた条件によって縮合し，いわゆるポリ酸基を形成するが，その際2個の P 原子とこれらによって共有される O 原子との間の P-O 距離は，2個の P 原子が共にその O 原子との間に強固な共有結合を形成しようと O 原子の電子状態を奪い合う結果，個々の P-O 結合は弱め合うことになり，これを反映してどちらの P-O 距離も，アルカリ金属，アルカリ土類金属のオルト酸塩におけるそれに較べて著しく伸長する．この傾向は単にポリりん酸基の場合のみならず，電気陰性度の大きい異種の正イオンが P 原子と酸素原子を共有する場合にも認められる．ところでりん酸ジルコニウム系化合物の場合，P-O 距離は通常のオルトりん酸塩並の1.503－1.534 A という値をとっており，共有性の強い P-O 結合はこれと O 原子を共有する Zr-O 結合の影響を受けることなく温存されて居ることが判る．これは Zr-O 結合が P-O 結合に較べて著しく弱いことを意味するものでは決してない．この場合，P 原子と O 原子を共有する Zr 原子はむしろ外殻電子を O 原子に与えて正イオンと成り，その結果負イオン化した P-O 系との間の強いクーロン力によって Zr-O 結合を構成していると考えるのが最も妥当である．すなわち共に多価正イオンでありながら P 原子，Zr 原子が O 原子を共有する場合，前者の電気陰性度が後者に比し著しく大き

いため両原子の間で電子を奪い合うことなく，共有性の強い P-O 結合，イオン性の強い Zr-O 結合が共存し得るのである．

りん酸ジルコニウム系化合物に於ける網状構造の，アルミノけい酸塩のそれに匹敵する化学的安定性は上述のような化学結合の機構に由来するものであると推論される．このような観点から，本章の研究においては，新たに見出された幾つかのりん酸ジルコニウム系化合物の結晶構造を明らかにすることにより，この網状構造の構成機構を明らかにすると共に，これに既知の結晶構造データを含めたりん酸塩の結晶構造に関する限定データベースを試作し，その数値解析より各元素固有の化学的性質と結晶中に於けるこれらの間の相関関係を明らかにすることを目的とした．

8.2　結晶構造に関する研究

8.2.1　β-$Zr(OH)PO_4$ の結晶構造

本化合物は，第2章の「ZrO_2-P_2O_5-H_2O の相関係に関する研究」において，1.5 GPa 以上の圧力下で見出された新物質であり，光学顕微鏡下において平均径約 0.01 mm，平均長約 0.1 mm の針状結晶として確認され，かつ直交ニコル下において伸長方向に対し直消光を示した．この事実より結晶学的主軸がその伸長方向と一致すると判断し，この方向を回転軸として，CuKa 線による回折線の測定を，振動写真及びワイセンベルグ写真の撮影に依り行った．まず振動写真の対称性から伸長軸に垂直な鏡面ないし鏡映面の存在が確認された．さらに試料結晶を伸長軸に関して回転することによって得られたワイセンベルグ写真の消滅則から試料の可能な空間群をCmca(対称心あり)，C2ca(対称心なし)に限定することができた．一方，回折写真の測定から求めた格子定数の概値は a=0.66，b=0.87，c=1.17 nm であり，比重測定値との比較から単位格子胞中に $Zr(OH)PO_4$ を8個含むことが判明した．構造解析のためのデータ収集に先立って格子定数の精密化を行った結果得られた格子定数の最終値を，これと組成的に近い既知物質 $Zr_2P_2O_9$[2] のそれと共に表1に示す．格子定数の精密化に引続いて $0<2\theta>120(°)$ の角度範囲（MoKa 線使用）で採集された5500個の独立な反射について，ローレンツ・偏光因子の補正をほどこして構造因子の測定値 Fo を得た．なお，

表1　新物質 $Zr(OH)PO_4$ と $Zr_2P_2O_9$ の結晶データ

	$Zr(OH)PO_4$	$Zr_2P_2O_9$
空　間　群	Cmca	Cmca
a (Å)	6.607(1)	6.624(1)
b (Å)	8.657(2)	8.637(2)
c (Å)	11.718(2)	11.872(2)
V (Å^3)	672.1(5)	679.2(4)
d (g/cm^3)	3.7	3.8

試料の寸法が十分に小さかったので吸収効果の補正を省略した．表1からも明らかな様に，本物質は，$Zr_2P_2O_9$ と空間群が同じであるばかりでなく格子定数も極似している．そこで，$Fo \geqq 3\sigma Fo$ の反射1993個を用い，$Zr_2P_2O_9$ の原子パラメターにもとずいて差フーリエ合成を行うことにより Zr，P の位置に関する情報を得，引続き数次にわたる差フーリエ合成を経て水素を除くすべての原子位置を決定した．この段階での R は 0.21 であったが，ついで最小2乗法による構造の精密化を進めた段階で，差フーリエ合成において酸素原子の周辺部にわずかな正のピークが見出され，これを水素原子によるものと仮定してピーク位置に相当する原子パラメータを与え，他の原子と共に精密化を続けた結果，水素原子を除いて異方性温度因子を用いたモデル(水素の温度因子は等方性で固定)で最終的に，R=0.056，wR=0.042 を得た．なお，同モデルで観測されたすべての反射に就いて R=0.062，wR=0.053 である．これらの図からも明らかな様に，新物質 B-$Zr(OH)PO_4$ は，構造的に $Zr_2P_2O_9$ ときわめて共通した要素を有しており，ZrO_7 多面体が稜線を逐次共有することによって形成される $(ZrO_6)_\infty$ 鎖を，稜線以外の酸素原子を共有する PO 四面体が連繋することに依って結晶構造が成り立っている．第2章に於て既に指摘されて居る通り，これと類似した構造を持つ化合物には，$Hf(OH)_2SO_4$ などが有るが，酸素が5配位以上の MOn 多面体の稜線共有により形成された $(MO_{n-2})_\infty$ 鎖がさらに TO_4 四面体に依って繋ぎ合わせられた構造を持つ例としては，既に mullte をはじめ，andalusite，sillmianite，kayanite などの SiO_2-A_2O_3 系の化合物が古くから知られて居り，この構造パターンは，酸素酸塩にごく一般的に見出されるものと考えられ，結晶化学的のみならず，温度－圧力－化学ポテンシャ

ルに関連した固相の凝集機構を論ずる立場からも興味深い.

8.2.2 新物質 $CsTi_3P_5O_{19}$ の結晶構造

本物質は第2章に於ける「骨格構造を持つりん酸ジルコニウム関連化合物に関する研究」において，アルカリ金属の NASICON 型化合物のうち，未だその存在が確認されていない Cs 塩の場合の検討の過程において，水熱法により得られた物である.

得られた試料は塊状ないし短柱状の無色透明な最大径 1 mm 程度の単結晶であった．吸収効果を考慮し，回折実験に先立って金属製ナイフにより外形の調整を行い， 0.05×0.10×0.30 mm のほぼ直方体に近い形状の試料片を得，ワイセンベルグ法およびプリセッション法による X 線回折写真の撮影を行った．その結果，可能な空間群は C 2/c（対称心あり）もしくは Cc（対称心なし）であることが判明した．引続き，四軸型単結晶自動回折装置を用いて MoKa 線による回折強度を測定したが，これに先立ち同装置上において格子定数の精密化を行った．結果を表2に示す．なお回折強度の測定は $0<2\theta<80(°)$ の範囲で行い，非等価な反射5077個を測定し，これらについてローレンツ，偏光因子，ならびに吸収効果の補正を行ったが，このうち $Fo>3\sigma Fo$ を満す反射のみを観測可能な反射として実際の構造解析に用いた.

一方，格子定数及び密度の測定値(表2)から単位格子胞当り $CsTi_3P_5O_9$ を4個宛含むことが明らかとなった．ここで空間群が C2/c であると仮定すると，物質を構成する4個の元素のうち最も散乱因子の大きい Cs は単位格子胞中に4個宛含まれることになるが，統計的分布がない物とすると，空間群 C2/c において Cs 原子の占有し得る同価点は，以下の5通りである.

① 4e : 0, y, 1/4 : 0, y, 3/4.
② 4d : 1/4, 1/4, 1/2 ; 3/4, 1/4, 0.
③ 4c : 1/4, 1/4, 0 ; 3/4, 1/4, 1/2.
④ 4b : 0, 1/2, 0 : 0, 1/2, 1/2.
⑤ 4a : 0, 0, 0 ; 0, 0, 1/2.

そこで，Cs の散乱因子が共存する他の元素に比し圧倒的に大であることを考え合わせ，構造解析の当初においては構造因子 F に対する Cs のみの効果を検討することとし，Cs 原子を上記の5通りの同価点に位置せしめた場合の各々に就いて構造因子を計算し，その観測値 Fo との比較を行った結果，Cs 原子は③の同価点を占有して居ることが判明した．次に Ti 原子に就いても同様の検討を進めることに依ってその位置を見出すことが出来た．以上の過程を経て Cs, Ti 原子の位置が決定したので，この段階で数次に亘り差フーリエ合成を行うことによって残る P, O 両原子を見出すことが出来た．この時点での R 因子は 0.25 であったが，引続き最小自乗法による構造の精密化を行い，最終的に R=0.056, wR=0.034 を得た．なお，このモデルでは測定したすべての反射に就いて R=0.062, wR=0.043 である．得られた最終的な原子パラメターを，構造の c 軸投影図を図3それぞれ示す．図3からも明らかなように新物質 $CsTi_3P_5O_{19}$ は TiO 八面体，PO 四面体が交互に酸素原子を共有し合うことによって構成される一種のトンネル構造を有しており，この点りん酸ジルコニウム系化合物とその結晶化学的特徴を一にするものである.

表2 新物質 $CsTi_3P_5O_{19}$ の結晶データ

空間群	C2/c
格子定数	
a(Å)	10.967
b(Å)	16.573
c(Å)	8.754
β(°)	100.12
V(Å^3)	
d_{meas} (g/cm^3)	3.85
d_{calc} (g/cm^3)	3.88
Z	4

8.2.3 水素を含む新しい NASICON 型化合物の結晶化学

本研究に用いられた試料も第4章の研究に於て見出された．すなわち系 ZrO_2-P_2O_5-H_2O において第4成分として NH_3 を導入することにより，水素を含む系の合成実験が試みられた結果，共通に NASICON 型の網状構造負イオン $[Zr_2P_3O_{12}]_\infty$（図4）を持つ3種類の新しい化合物 ①$NH_4r_2ZP_3O_{12}$，②$HZr_2P_3O_{12}$，および③$H_3OZr_2P_3O_{12}$ と，その中間組成の化合物群が発見された．合成法に起因する制約から，いずれの場合も得られる結晶は径が 10 μm 以下の微結晶であったため，本研究では格子位相幾何学的な立場からこれら3物質の結晶化学的研究を進めた.

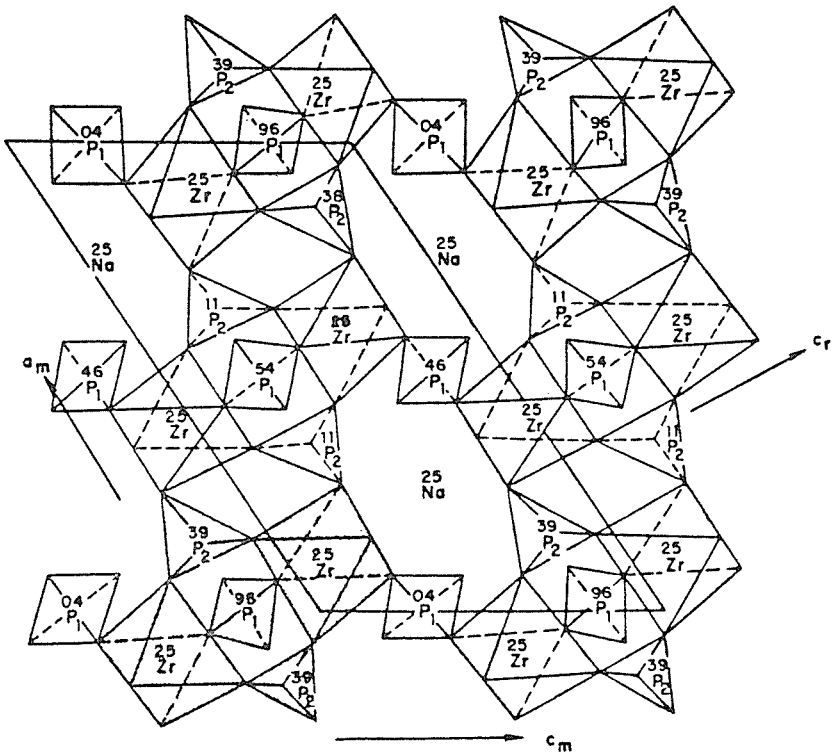


図1　NASICON 型化合物の結晶構造（Hong より）

上にも述べた通り，得られた試料は何れも微結晶の集合体であったので，X 線回折に依る構造研究には紛末法を採用した．実際には各試料をメノウ製乳鉢にて十分粉砕した後，試料部の表面積 30×20 mm，深さ 0.2 mm のガラス製試料ホールダーに充塡し，Phillips 社製 PW-1130 型粉末 X 線回折装置を用いて，CuKa 線による回折線強度を $5<2\theta<165$(o) の角度範囲で測定した．NH_4 塩，H_3O 塩は共に Na 塩（$NaZr_2P_3O_{12}$）と同じく三方晶系であったが，H 塩は，対応する回折線の分岐の状況から三斜晶系に属することが判明した．ただし，H 塩の場合その三斜格子は，いわゆる NASICON 固溶体に於ける単斜相の C2/c 格子と良く対応したので，既知の NASICON 型構造化合物（図1）との比較の都合上，底心格子と成る空間群 C_1 を採った．続いて各々について，ユニークな回折線のみについて指数付けを行って格子定数の概値を求めた後，Na 塩の原子パラメターと共に入力パラメターとし，第4研究グループ泉博士の協力を得て Riedweldt 法に依る構造パラメターの精密化を行った．こずれの場合においても水素原子を除き各原子の位置が見出された．

$[Zr_2P_3O_{12}]_\infty$ 網状構造は室温に於てある値以上の大きさを有する正イオンに関しては三方晶構造をとり主として① PO 四面体，ZrO 八面体の間の連繋角② Zr-O を中心とした結合路離によって構造調整を行うが，イオン半径が極度に小さく成ると最早三方晶構造が維持出来なくなり，より自由度の大きい三斜相に移行することがわかる．

参考文献

1) L. Pauling, "化学結合論", p. 79, (共立出版1968).
2) W. Gebert and E. Tillmanns, *Acta Cryst.*, **B31**, 1768 (1975).
3) Bragg, Sir L., Claringbull, G.F., and Taylor, W.H., "Crystal Structures of Minerals" —The Crystalline State, Vol. 4, 190 (1964).

8.3　無機結晶構造データベースの試作と研究

8.3.1　研究の背景

ライフサイエンスにおける遺伝子組み換え，新材料開発における材質設計など，物質の新機能，高機能を追求する科学技術分野では，21世紀へかけて原子・分子レベル，さらには電子レベルでの

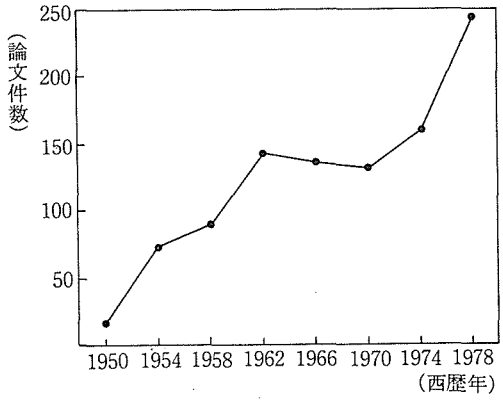


図3　結晶構造関係論文数の変遷 Acta Crystallographica に発表された C-H 結合を含まない化合物の結晶構造関係ファクトデータを記載した論文件数の変遷

「構造制御」時代を迎えようとしている.

無論こうした流れを生じた背景には，今日に至るまでのそれぞれの分野における基礎理論の充実と実験技術の進歩があることはいうまでもない. X線・粒子線の回折を利用した構造解析の発展によって，有機物，無機物を問わず，膨大な数にのぼる物質中の原子配列が明らかにされ，物質の成り立ちに関するわれわれの認識が量・質両面において高度化した実情があることも等しく指摘されるべきである.

上述の物質構造に関するデータのうち，結晶構造データ，中でも四軸単結晶回折計による X 線強度測定が普及し始めた1960年代後半以降のそれは，一般に高精度であり，かつ多くの物質についてのデータが充実してきている(図3). これらをデータベース化した場合，単に個々の物質の結晶構造を必要に応じて詳細に検討できるばかりでなく，複数の物質に関するデータを一定の基準に従って処理することも可能になるわけであり，その有用性には計り知れないものがある.

中でも有機物と異なり，わずかな例を除いて「分子」という有限確定の特性単位を持たない無機化合物においては，結晶構造が常に物性の出発点となる. 本稿においては，こういった観点から無機結晶構造データの特徴，問題点，および材料 CAD を中心とした用途を紹介する.

8.3.2　無機結晶構データの特徴

結晶の特質はその原子配列が三次元の周期性を有する点にある. したがって個々の結晶構造は三

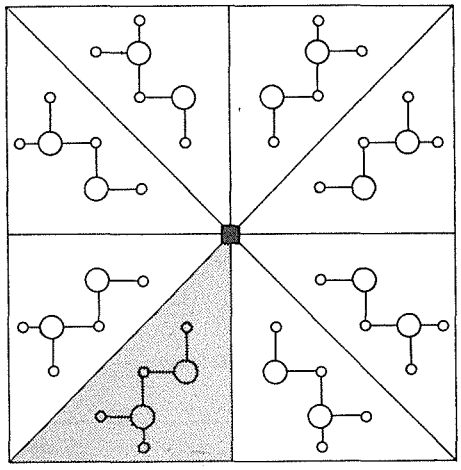


図4　非対称単位の説明　図全体が単体格子胞の内容に相当する. この例では非対称単位(灰色の部分)の原子配列を与えると，4回回転軸と紙面に垂直な鏡面対称（太線）により，単位格子胞に含まれる原子が全て導出される

つの基本的な方位に関しての周期，およびこれらの方位のなす角，そして周期構造の単位部分に相当する原子配列によって完全に記述することができる. 結晶構造解析（決定）とは，正しくこれらの記述を与えることに相当する.

今日，専門誌に発表される結晶構造データは，一般に世界共通の表記方式をとっており，この点データベース作成上極めて好都合である. より具体的には，上述の三つの基本軸（主軸）の周期および軸角に関する6個の数値データの組（格子定数），単位部分（単位格子胞）中の各原子位置について占有元素の種類，座標値，および原子位置の静的動的変動の程度を示す温度因子の組（原子パラメータ）より成る.

これまで述べたことからも明らかなように，結晶構造を完全に記述するためには，単位格子胞内に含まれるすべての原子位置について原子パラメータが与えられることが必要である. しかし多くの場合，単位格子胞内の原子配列に一定の対称性があって，実際にはその対称性によって関係づけられない原子位置（非対称単位）のみについての，原子パラメータと対称性との組み合わせにより，単位格子胞の内容を表すことができる(図4). この方法によって，個々の結晶構造の記述に必要な原子パラメータを数分の一ないし数十分の一で

原文献における結晶構造記述の実例

a 9.609(3), b 8.652(2), c 5.74(2) Å, β 106.06(2)°; V 421.35(21) Å^3; Z 4. The calculateddensity is 3.44g cm^{-3}.

($CaAlAlSiO_6$ 空間群 C2/C) Okamura, Ghose and Ohashi Amer. Minera 1.59(5/6)549-557(1974) より)

	x	y	z	Beq	β_{11}
M1 (Al)	0	.90934(7)	1/4	.613(8)	.00156(5)
M2(Ca)	0	.31117(4)	1/4	.733(6)	.00228(3)
T (Al+Si)	.28802(4)	.09693(4)	.21337(7)	.529(6)	.00132(4)
01	.10519(11)	.08210(11)	.12264(19)	.822(13)	.00242(9)
02	.36571(11)	.26707(12)	.30988(21)	.917(14)	.00272(10)
03	.35524(11)	.01881(12)	.97977(20)	.843(13)	.00182(9)

	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
M1 (Al)	.00168(6)	.00704(17)	0	.00022(7)	0
M2 (Al)	.00180(4)	.00784(11)	0	.00050(5)	0
T (Al+Si)	.00148(4)	.00652(12)	−.00004(3)	.00065(5)	−.00020(5)
01	.00259(10)	.00838(29)	.00065(7)	.00122(13)	.00042(14)
02	.00222(10)	.01115(32)	−.00020(8)	.00139(14)	−.00009(14)
03	.00302(11)	.00947(30)	.00005(8)	.00092(13)	.00004(14)

済ませることができる．三次元の周期構造におけるこの対称性の通り数は全部で230種類あることがわかっており，空間群と呼ばれ一定の規約に従って簡単な記号で表現される．

以上を要約するに，結晶構造は次のデータ項目で記述される．

(1) 空間群

(2) 格子定数

① 3軸長 a, b, c

② 3軸角 α, β, γ

(3) 非対称単位内の原子パラメータ各原子位置について

① 原子位置名と占有元素 (site name)

② 多重度 (multiplicity)

③ 座標値 (coordinates)

④ 温度因子 (temperature fa(2)tors)

参考までに無機化合物についての結晶構造記述の実例を表に挙げた．

前節では，結晶構造の一般的な記述方法について述べた．一方，無機化合物には一般に分子という概念が存在しないことも先に言及した通りであるが，結晶構造そのものにおいても，有機物に見られない特徴がいくつかあり，このことから，無機化合物特有の記述項目が必要になってくる．これらについて，以下に順を追って説明する．

まず第一には固溶体 (solid solution) の存在である．まず磁性材料等として有名なチタン酸バリウム $BaTiO_3$ を例に挙げると，この構造で Ba の一部を Pb で連続的に置換することが可能であるが，このような結晶を $BaTiO_3$-$PbTiO_3$ 固溶体と呼ぶ．

第二には，上の固溶体とも関連があるが，組成が異なっていても同じ構造型 (structure type)をとる場合が多い．無機化合物では，同一の構造型の結晶構造を系統的に比較することがしばしば行われるので，分類項目として構造型を併記することが望ましい．

第三の特徴は，不定比性 (non-stoichiometry) および欠陥の存在であろう．鉄の化合物では，Fe^{2+}, Fe^{3+} 2種類のイオンが共存する場合が多く報告されているが，特に酸化物，硫化物において FeO, FeS の Fe^{2+} を順次 Fe^{3+} で置換していくと，正負イオン間の電荷のバランスの関係で Fe^{2+} イオン3個が Fe^{3+} イオン2個と空サイト (vacancy) 1個とで置換される．その結果，Fe : O, Fe : S が簡単な整数比で表現できないような化合物を生じる．不定比性は，鉄に限らず一般に2種類以上のイオン値が存在する元素の化合物について認められる現象である．

不定比化合物の範疇には入らないが，これと類

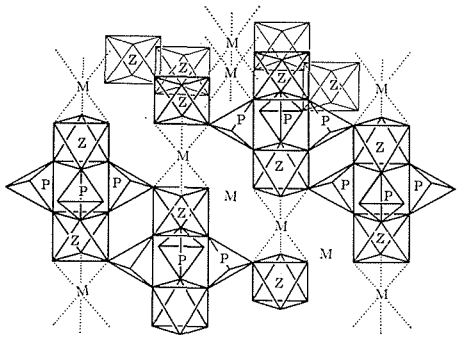


図5　$NaZr_2P_3O_{12}$ の結晶構造 Na, Zr, P の各原子位置を各々 N, Z, P で表している．図中左上から右下にかけて斜めにNを結ぶチャンネルがあり，各Nにおいて紙面内上下方向の軸まわりに120°の周期で交叉しており，結晶全体で3次元のトンネル構造を形成している．NaにはN点の他に2個のN点間の中点Mにサイトが存在する．
(Hong ('76) より N-H: Mater. Res. Bull. **10**, 220—240, ('76) より)

似した現象が固溶体においても認められる．その典型例として，Na の超イオン導電体である NASICON (Natrium Superionic Conductor の略)の固溶体：$Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$ ($0 \leqq x \leqq 3$) を挙げることができる．すなわち，この固溶体において負イオンと見なし得る元素は酸素のみであり，広義の酸化物に属する．残り4元素はすべて正イオン (Na^+, Zr^{4+}, P^{5+}, Si^{4+}) を形成する．再び前出の組成式に戻ると，この固溶体の組成を $x=0$ から漸次変化させていくと，x が増大するにつれて Na, Si の含有量は増大し，P のそれは減少する．一方 Zr の量は不変である．この変化を結晶全体のイオン価のバランスから見た場合，P_5^+ イオン1個を Si^{4+} イオン，Na^+ イオン各1個の組で漸次置き換えていく過程として解釈できる．しかし，この置換が起こる度ごとに1個のイオンが2個のイオンで置き換えられることになる．この置換のメカニズムは，$NaZr_2P_3O_{12}$ の結晶構造(図5)を見ると明らかとなる．すなわち，その結晶構造中で正イオンの占める原子位置には，Na について2種類，Zr, P について各1種類があるが，Na の2種類の位置だけはまだ完全に満たされていない．そこで $P^{5+} \rightleftharpoons Si^{4+} + Na^+$ の置換が進行すると，(1)i^{4+} は P^{5+} の位置を置き換え，Na^+ は不完全に満された Na の位置を充塡していく．そして x がその上限3に達した段階では，P 位置は完全に Si^{4+} に置き換えられ，Na 位置は2種類とも Na^+ によって完全に占有される．

第四の特徴は，多像 (Polymorphism) と多形 (polytypism) の存在である．化学組成が同一でありながら，結晶構造が2種類以上存在する場合を指している点で似ているが，前者が，明白な共通の構造単位を持つとは限らないのに対し，後者の場合，共通の構造単位として，単位層が存在し，その積み重なりを以て結晶構造を記述できる．前者の例として SiO_2, $AlPO_4$ における石英型相，トリジマイト型相，クリストバライト型相の関係，後者の例として雲母，SiC などがある．これらについては，化学組成が同じであることから，どのようにしてこれを区別するか，存在条件が明白である場合その表記をどうするかという共通の問題がある．さらに，多形の場合については，その構造的特徴から，一般に非対称単位よりはるかに少ない単位である単位層とその積み重なりのモードとの組をもって表現するのが適当であろう．

この他，無機結晶には対称が高いものが多く，構造型と格子定数丈で結晶構造を記述できる場合も少なくなう．

8.3.3　データベース整備上の諸問題の検討と試作

以上，結晶構造の一般的記述方法ならびに無機結晶構造の特徴について概略を述べた．それでは，

現在，無機結晶構造データベースの整備が最も進んでいるのは西ドイツである．すなわちボン大学の Institute for Inorganic Chemistry では，Bergerhoff と Brown[1] が中心となって無機結晶構造データベースの整備を進めた結果，現在までに，3万強の無機物質の結晶構造に関するデータを収録し終えている．データ項目としては，物質名(鉱現名)，化学式，結晶構造データ(格子定数，空間群，位置座標，温度特性，R 因子など)，測定条件，結晶構造に関する情報，原文献などである．そして上述の3万強の結晶構造のうち，約32,000例については，上述のデータ項目が完備しているということである．このデータベースは，既に IC-SD (Inorganic Crystal Structure Database) という名称で，西ドイツの情報センターである INKA を通じて一般利用（有料）が可能である．

一方，ボン大学におけるICSD整備着手とほぼ時を同じくして，東京大学理学部[2]，無機材質研究所[3]において，それぞれ鉱物学，材料科学への応用を主眼とした無機結晶構造データベースの整備が開始され，今日に至っている．

前章2.1で述べた通り，通常の結晶構造の記述に必要なデータ項目は，①空間群，②格子定数，③各原子のパラメータである．しかしながら，データベースの整備の目的は，言うまでもなくその有効かつ広汎な活用ないし利用にあり，データベースの収録項目やその形式も，整備を担当する側がどのような活用を計画ないし想定するかによって大幅に違ってくる．

筆者らが結晶構造データベースの整備に着手した直後の動機は，「結晶構造と性質の関係」を利用した無機材質設計のための無機結晶構造データベースの整備の必要性，である．新しい材質の設計については，その合成条件も含まれるべきであるとの観点から，データベースの試作にあたっては，結晶構造を記載した原文献から，合成方法に関する情報も可能なかぎり収録する方針で臨んだ．現在のところ試作的規模の段階であり，また比較的早期に，データベース全体を同時に活用する事情もあって，酸化物，中でもりん酸塩を中心に整備を進めてきている．

実際の収録には以下のような過程を経た．すなわち，最初に研究所内設置の電話端末を利用してJOIS-CASにより化合物群名，例えば〔OXIDE〕*〔CRYSTAL STRUCTURE〕をキーワードとして文献検索を行い，文献リストをオフラインにより入手した．リスト（抄録なし）に挙げられた文献の中には，タイトルとキーワード群から明らかに結晶構造データが報告されていないとわかる例もかなりあったので，これらを除外し，残りについて実際に文献複写を行った．こうして得られた個個々の文献の内容について内容を検討し，結晶構造が報告されている場合，一定の様式を持った原票（NIRIM CARD）（図10）に転記し，これに基づいてパンチカード化を行った．

計算機処理が可能な形への変換（この例ではパンチカード化）は，原票に基づいて行われるわけであり，その意味で原票の様式は重要である．以下図10に基づいて収録される各項目を解説する．原票は各行80字から成り，一行の記録がちょうどBIM（パンチ）カード一枚の内容として納まるようになっている．第1行以下の収録内容は次の通りである．第1行は化学組成式，物質名/鉱物名，第2行は天然産/合成の別，産状/合成法，共生鉱物/共存化合物，生成時の成分系の7元素近似，生成温度・圧力，構造型，第3～4行は晶系，空間群，単位格子胞当たりの組成式単位の含有量，構造解析時の温度・圧力条件，データ源（文献），第5行は格子定数，比重測定値，第6行は第5行の測定誤差を，それぞれ収録している．第7行以下の原子位置につき2行1組で原子パラメータを収録している．すなわち1組のうちの先の行は，サイト記号，単位格子胞中の多重度，占有している元素の種類と占有率，および原子座標，後の行は温度因子を収録している．また測定数値にはいずれも誤差を添記している（図7）．

文献の解読と，必要なデータ項目の抽出が完全に自動化されるまでには，まだかなりの時日を要するであろう．したがって当分の間は，人間が文献に目を通し，一定の基準に従って計算機処理の可能な形式にまでもっていくという操作が必要であろう．この仮定に立つかぎり，文献からのデータ抽出段階における人間の誤謬や疲労を最低限にとどめることが必要になってくる．

こういった観点から結晶構造データベースの整備上の問題点を見直してみよう．まず第一に挙げられるのは，各項目の配列の順序である．幸い，結晶構造解析の論文は，一般に論旨の流れが一定しており，この流れに沿って原票への転記，あるいはシステムへのキーボードによる打ち込みが行われることがいちばん望ましい．前節で紹介したNIRIM CARDの場合もこの流れを意識して各データ項目の配列を決定している．

次に個々のデータ項目の表記方法である．NIRMI CARDの場合，先に述べた収録者の立場を最も尊重しようと，化学組成をはじめ，各種の記号，表現等はほぼ完全に原文献の通りとした．これにより収録者は，原則的には，文献中の記号，数値をほぼ機械的に転記すればよくなった．実際上最も問題となるのは，表記単位が文献によってまちまちな場合である．温度，圧力や原子パラメータの中の温度因子がその例であるが，これらの場合には，原文献の数値に単位シンボルを併記する手段をとった．

NIRIM CARD (CRYSTAL DATA—Initial) Form—2—

01	Chemical Composition						Material/Mineral	Name
02	N/S	Occur./Method	Paragen./Coexis.	7—system Aprx.	TK/C/F/E	PB/KB/PSI/V	Structure Type	
03	Sym.	Space Group	Z	Conversion Matrix	in situ P	in situ T	Source of Data	
04	Source of Data							
05	a(A)	b(A)	c(A)	α(°)	β(°)	γ(°)	V(A^3)	D(meas.)
06	σa(A)	σb(A)	σc(A)	$\sigma\alpha$(°)	$\sigma\beta$(°)	$\sigma\gamma$(°)	σV(A^3)	σD(meas.)
07	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x σ	y σ	z σ
08	β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ	Decim.	
09	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x σ	y σ	z σ Deci.
10	β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ	Decim.	
11	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x σ	y σ	z σ Deci.
12	β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ	Decim.	
13	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x σ	y σ	z σ Deci.
14	β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ	Decim.	
15	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x σ	y σ	z σ Deci.
16	β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ	Decim.	

National Institute for Researches in Inorganic Materials

(a)

図6 NIRIM CARD の様式と記入例. (a)記入していない initial card. の各構造毎にこのカードが最初に来る. 原子位置の種類が多くこの一枚に記入し切れない場合は7行目以降の様式よりなる sequetial card に続けて記載する. (b), (c) $Sn_3O(OH)PO_4$ に見る記載例.

NIRIM CARD

(CRYSTAL DATA—*Initial*)　　Form—2—1

01	Chemical Composition					Material/Mineral	Name
	SN3O(OH)PO4						
02	N/S	Occur./Method	Paragen./Coexis.	7—system Aprx.	TK/C/F/E	PB/KB/PSI/V	Structure Type
	S10	AQUEOUS HYDR	SN2(OH)PO4	SNO H P F			
03	Sym.	Space Group	Z	Conversion Matrix	in situ P	in situ T	Source of Data
	MONO	P 21/C	4			25C	
04	Source of Data						
							ICH80 19 92551256

	a(A)	b(A)	c(A)	α(°)	β(°)	γ(°)	V(A³)	D(meas.)
05	4.8851	11.4652	12.3622	90.00	105.81	90.00	666.2	
06	σa(A)	σb(A)	σc(A)	σα(°)	σβ(°)	σγ(°)	σV(A³)	σD(meas.)
	0.007	0.02	0.02	0.0	0.1	0.0		

	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	σ	y	σ	z	σ	
07	M1		SN	1.00		5788	1	3.60	7	20088	6	14555

	β11	σ	β22	σ	β33	σ	β12	σ	β13	σ	β23	σ		Decim.
08	0.116	3	0.1777	3	0.152	3	0.025	2	0.019	2	0.005	3	U	44444

	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	σ	y	σ	z	σ	Deci.
09	M2	1.0	SN	1.00		2197	1	3.967	7	4388	6	14555

	β11	σ	β22	σ	β33	σ	β12	σ	β13	σ	β23	σ		Decim.
10	0.108	2	0.241	3	0.123	3	-0.033	2	0.045	2	-0.023	3	U	44444

	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	σ	y	σ	z	σ	Deci.
11	M3	1.0	SN	1.00		8226	1	1.426	3	4131	6	14555

	β11	σ	β22	σ	β33	σ	β12	σ	β13	σ	β23	σ		Decim.
12	0.217	3	0.184	3	0.157	3	-0.021	3	0.095	2	-0.009	3	U	44444

	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	σ	y	σ	z	σ	Deci.
13	T	1.0	P	1.00		0693	5	1.567	2	1859	2	1444

	β11	σ	β22	σ	β33	σ	β12	σ	β13	σ	β23	σ		Decim.
14	0.094	9	0.173	12	0.102	10	0.008	8	0.023	7	0.005	9	U	44444

	Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	σ	y	σ	z	σ	Deci.
15	X1	1.0	O	1.00		-0243	16	0.839	7	2733	7	1444

	β11	σ	β22	σ	β33	σ	β12	σ	β13	σ	β23	σ		Decim.
16	2.21	3	0.17	4	0.19	3	-0.02	3	0.14	3	0.00	3	U	33333

National Institute for Researches in Inorganic Materials

図6　(b)

NIRIM CARD (CRYSTAL DATA—*Sequential*) Form—2—

Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
X2	1.0	θ 1.0 0			0.8337	0.7268	0.8972	7 4444
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
0.23 3	0.23 4	0.14 3	- 0.03 3	0.07 3	- 0.03 3	U		3 3333
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
X3	1.0	θ 1.0 0			3.685 1.6	2.0 6.3 8	2.38.0	6 4444
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
0.16 3	0.34 4	0.14 3	- 0.05 3	0.03 3	0.05 3	U		3 3333
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
X4	1.0	θ 1.0 0			8.58 8.6 1.7	2.5 5.4 8	1.35.7	7 4444
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
0.25 3	0.28 4	0.14 3	0.14 3	0.07 3	0.07 3	U		3 3333
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
X5	1.0	θ 1.0 0			2.669 1.3	2.0 7.5 6	4.97.8	6 4444
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
0.08 2	0.11 3	0.14 3	0.02 2	0.01 2	0.02 2	U		3 3333
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
X6	1.0	θ 1.0 0			8.41.5 1.4	3.1 4.3 7	3.60.8	6 4444
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
0.13 3	0.17 4	0.14 3	- 0.01 2	- 0.08 8	0 3	U		3 3333
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.
Site	Mult.	Occp. 1	Occp. 2	Occp. 3	x	y	z	Deci.
β_{11} σ	β_{22} σ	β_{33} σ	β_{12} σ	β_{13} σ	β_{23} σ			Decim.

National Institute for Researches in Inorganic Materials

図6 (c)

```
SN3O(OH)PO4
S10AQUEOUS HYDR.SN2(OH)PO4       SNO H P F
MONOP 21 / C        4                                          25C
                                                                ICH80  19  925512556
    4.8851    11.465    12.362     90.00    105.81     90.00     666.2
     .0007      .002      .002       .00       .01       .00
M1        SN   1.0 0                          .5788 1    .36062 7    .20088 61455
     .0116 3     .0177 3     .0152 3     .0025 2     .0019 2     .0005 3 U444444
M2     1.0SN   1.0 0                          .2197 1    .39677 7    .43872 61455
     .0108 2     .0241 3     .0123 3-    .0033 2     .0045 2-    .0023 3 U444444
M3     1.0SN   1.0 0                          .8226 1    .14263 7    .41311 61455
     .0217 3     .0184 3     .0157 3-    .0027 3     .0095 2-    .0009 3 U444444
T      1.0P    1.0 0                          .0693 5     .1567 2     .1859 21444
     .0094 9     .017312     .010210     .0008 8     .0023 7     .0005 9 U444444
X1     1.00    1.0 0                   -    .024316     .0839 7     .2733 71444
      .221 3      .017 4      .019 3-     .002 3      .014 3      .000 3 U333333
X2     1.00    1.0 0                          .083717     .0726 8     .0892 71444
      .023 3      .023 4      .014 3-     .003 3      .007 3-     .003 3 U333333
X3     1.00    1.0 0                          .368516     .2063 8     .2380 61444
      .016 3      .034 4      .014 3-      005 3      .003 3      .005 3 U333333
X4     1.00    1.0 0                          .858617     .2554 8     .1357 71444
      .025 3      .028 4      .014 3      .014 3      .007 3       007 3 U333333
X5     1.00    1.0 0                          .266913     .2075 6     .4978 61444
      .008 2      .011 3      .014 3      .002 2      .001 2      .002 2 U333333
X6     1.00    1.0 0                          .841514     .3143 7     .3608 61444
      .013 3      .017 4      .014 3-     .001 2-     .008 8         0 3 U333333
```

図7　図6 (b), (c) に記入した $Sn_3O(OH)PO_4$ の結晶構造データをパンチカード化し，電算機に入力した後，出力させて得られたリスト

以上，今回の例は，徹底して収録者の立場に立ったデータの整備方法をとったが，その分だけユーザにしわ寄せがいくことになる．例えば，化学組成は物質名（鉱物名）で検索する場合，どのような表記によっても目的とするデータに到達するような配慮や，構造データに基づいた物理化学的計算に際しては適切な単位に変換することが必要になるであろう．そのために，一種の directoyr program を作成することが要求されると思われる．

冒頭にも述べた通り，無機化合物には，一般に分子，分子式といった概念が存在しない．それだけに無機化合物の同定は無論のこと，その詳細な検討には結晶構造データが不可欠となる．その応用方法として種々の例が考えられるが，結晶構造データベースのみとしての応用方法，および他のデータとの併用による活用の2種類に大別される．

最も基本的な活用方法は，結晶構造の視覚による理解である．すなわち空間群，格子定数，および原子パラメータに基いて結晶構造をグラフィックディスプレイ上に表示することにより，ともすれば製作に手間取り，かつ場所を取りがちだった模型に代えることができるようになる．この場合，ソフトウエアを工夫することによって，グラフィックディスプレイ上で結晶構造を任意の方向から，あるいは，任意の断面について観察したり，さらには立体視することも可能である．

昨今，色調の調節が可能な高分解能カラーディスプレイや，これを利用するためのソフトウエアが数多く開発・市販されてきており，これらを駆使した結晶構造の図形表示が，程なく結晶化学，材料科学等の分野において日常的に活用されるようになるであろう．

次に実用的な活用として，X線紛末回折像のシミュレーションが考えられる．無機化合物の合成に携わる研究者にとって，自分の合成した物質を同定する必要がしばしば必要となる．現在この目的のために最も盛んに用いられている方法は，まずその物質の紛末試料について X 線回折像を測定し，これをアメリカ結晶学会の JCPDS (Joint Committee for Powder Diffracion System) が中心になって整備した X 線紛末回折データファイルと対比・同定する方法である．しかし，これにエントリーされていない物質もかなりの数にのぼる．これを補う有効な手段として，紛末 X 線回折像のシミュレーションが考えられる．すなわち，結晶構造データから逆にその物質の期待される X 線紛末回折像を計算し，同定のためのデータとして利用する方法である．このシミュレーションを行うソフトウエアも，既にいくつか開発されている．

より専門的な活用としては，結晶構造データベースの一部もしくは全部について何らかの演算処理を実行することにより，原子間の結合に関係したパラメータを求める試みが考えられる．今日まで報告された最も代表的かつ一般的な例は，Shannon と Prewitt によるイオン半径の導出である．それ以前においては，モル屈折から間接的に求めた O--，F- のイオン半径を基準として求めた Goldschmidt のイオン半径や，量子力学的に算出された Pauling のイオン半径が主として用いられていたが，結晶構造解析の結果求まった実際の原子間の結合距離を首尾よく説明できない場合も少なくなかった．1969年，Shannon と Prewitt は，それまでに報告されていた無機結晶の構造データを厳選し，これらを一定の基準に従って数値処理することにより，実際の原子間距離をよりよく説明できるイオン半径を導出した[4]．彼らの与えたイオン半径は，イオン価はもちろん，配位数，スピン状態の影響をも考慮したものである．なお，これらのイオン半径については，1976年，その後蓄積した構造データをも考慮して若干の修正が加えられ，さらに信頼度が向上した[5),6)]．

以上述べた通り，イオン半径という結晶化学的定数はその単純な加算により，現実の結晶内における任意の原子間の結合距離の近似値をかなり正確に説明ないし予測することができる．もともと，イオン半径の概念は，イオンが不可変な半径を持った剛球であるという仮定に基づいている．しかしながら実際の無機結晶における原子間の結合は，純粋にイオン間の静電結合により成り立っている場合はむしろ稀である．ダイヤモンドにおける炭素原子間の結合や，SiO_4，PO_4，SO_4 といった四面体型酸素酸基における中心原子 (Si, P, S) と配位している4個の酸素原子との間の結合は共有性の強いものであり，一方グラファイト

や，六方晶窒化ホウ素（hBN）の原子層間を結び付けているのは主としてファンデルワールス力的な弱い引力であることがこれまでにわかっている．以上はいずれも非イオン性結合の典型例であるが，大多数の無機結晶における各原子間の化学結合は，これら各種典型結合が様々な割合で混ざり合った状態である．同じ事を繰り返すことになるが，イオン半径は2原子間の結合距離の目安を与えるにすぎない．未知の無機物質の結晶構造を高精度裡に予測するためには，結合距離のみならず結合角に関する情報をも導出できることが不可欠である．しかしながら，特に無機結晶において結合角を精度高く予測するためには，結晶を構成する各元素が，周囲をとりまく他の原子（同じ元素のこともあり得る）との間にどのような配位多面体をどの程度強固に形成する傾向があるかを明らかにする必要がある．前にも述べた通り，近年無機結晶構造データは数多く蓄積してきており，これらの系統的な解析から上述の傾向が半経験論的に求まることが期待される．

結晶構造の予測自身は，必ずしも結晶構造データそのものの活用とは言い切れない．なぜならば，純粋に化学結合論に基づいて，ある化学組成の固体（結晶）の与えられた温度・圧力条件下における構造を予測しようという試みが考えられるからである．しかしながら現段階において，純理論的に結晶構造の予測を行うことは極めて困難であって，何らかの形で既知の結晶構造に関する知識に拠らざるを得ないのが実情である．また現在のところある構造型を仮定した上で結晶構造を予測する方法が専ら行われている．現在，具体的には，1)イオン半径の和から各原子間の結合距離，結合角の標準値を与えておき，個々の結合距離，結合角の標準値からの偏差が最小となるように原子配列を求める方法や，2)完全なイオン結合を仮定し，クーロン力を中心として結合エネルギーの総和が最小となるように原子配列を決定する方法，が主として試みられている．いずれの方法もこれまでに改良が重ねられ，実際の結晶構造をかなり正しく予測できるようになってきている．しかしながら，単に結晶構造のみならず更にその性質をも正しく予測するためには，個々の原子間結合の性質，強度をも含めた結晶構造の予測が不可欠であり，これを実現するためには前項の後半で述べた新しい結晶化学的定数の導出が重要となる．

今日までの固体科学の進歩によって，無機結晶の構造と性質の関係（structure property relaontiships）がかなり解明されてきた．その一つに熱膨張を挙げることができる．すなわち，ケイ酸塩を主な対象として1970年代に盛んに進められた高温度下での in situ な結晶構造解析によって結晶構造と熱膨張との関係が明らかになった．熱膨張率は，単なる熱力学的な定数としてのみならず，材料科学の分野においても，セラミックスの耐熱衝撃性や積層薄膜作成上の異種結晶間の整合性を判断する基準として極めて重要である．今後，結合状態をも含めた結晶構造の高精度の予測が可能となるにつれて，実測データとの対照による熱膨張の予測が新しい無機材質の設計において重要な役割を演じることになるであろう．このほか，二次元，三次元のトンネル（骨格）構造を有する結晶の構造と，イオン導電性，イオン交換性，分子吸着性等の諸特性との関係も実験・理論両面での研究が進められてきており，これらの機能の予測に関しても，結晶構造データは直接間接に活用されていくであろう．以上はいずれも原子分子レベルでの結晶の性質に関する応用例であるが，電子レベルでの物性予測の分野でも，化合物半導体の設計において，バンドギャップと結晶構造との間の基本的関係が活用されており，材料設計の分野を中心に，結晶構造データベースはますますその重要度を増すであろう．

参考文献

1) I.D. Brown, The Standard Crystallographic File Structure. Acta Cryst. A39, 216—224 (1983).
2) M. Miyamoto, H. Takeda, K. Fujino and Y. Takeuchi, The ionic compressibilities and radii estimated for some transition metals in olivine structures. Mineral. J., 11, 172—179 (1982).
3) 岡村富士夫，無機結晶構造データ・ベースの試作，セラミックス．8. 683—684 (1973).
4) R.D. Shannon and C.T. Prewitt, Effective Ionic Radii in Oxides and Fluorides. Acta Cryst. B25, 925—946 (1969).
5) R.D. Shannon, Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Cryst. A32, 751—779 (1976).
6) R.D. Shannon, Revised values of effective ionic radii. Acta Cryst. B26, 1046—1048 (1970).

9. 関連研究Ⅰ　アパタイトの圧密に関する研究

粉体を緻密な多結晶体にしたい場合には通常融解しない程度に加熱した状態に保持して，表面生成の自由エネルギー変化が減少することに伴う緻密化が進行するのを待つ．このとき圧力を作用させると，粉体粒子間の空隙が消滅する過程を促進することができる．これを加圧焼結に呼ぶこととすると，この加圧焼結が特に望ましい．又は有効である場合がある．それは，1）焼結が進行する温度では変質，分解乃至気化が起ってしまう．2）常圧焼結体では得られる焼結体中には通常若干の空孔が残留しているが，この空孔が実用上問題で除去する必要がある．等の場合である．

リン酸塩素の化合物の焼結作製造は，従来極くわずかしか知られておらず，常圧焼結では焼結しにくいことが判明している．このため焼結体製造上の問題を検討するための例題としてハイドロオキシアパタイトを択んで検討を行った．

リン酸塩系の化合物では，加熱すると脱水反応が起って，融点に達する前に変化してしまうことが多い．ハイドロオキシアパタイトでも脱水反応が起こる．

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = Ca_{10}(PO_4)_6O + H_2O$$

この反応は空気中では800℃よりも高い温度範囲で進行してオキシアパタイトを生成する．ハイドロオキシアパタイトの常圧焼結は1050℃～1300℃の温度範囲で行はれるので，オキシアパタイトを含む焼結体が得られることとなる．このことは木島等によって見出され報告されている[1]．

このような脱水反応を阻止し，高純度なハイドロオキシアパタイト焼結体を得るのに加圧焼結法は適当と期待できる．静水圧加圧焼結法を用いた場合，圧力がハイドロオキシアパタイトの焼結にどのような効果を有するかを検討するために以下の実験を行った[2]．

用いた耐圧容器は常用最高1500 kgf/cm², 1400 C°で，Pt・Rh(40 wt%Rh)を抵抗発熱体とし，3個の発熱帯を各独立制御して試料室 35 ϕ×120 h (mm)を±2℃の温度範囲で一定温度に保つことができる装置で試作品である．

試料粉は先づゴム袋に封入排気してから室温で1 ton/cm²の油圧を加え空孔率約60 vol%の圧紛体とした後，施盤加工によって円柱状に切り出し，金カプセル中に排気して溶接封入した．

図1には加圧焼結処理前後のカプセル外観を示した．加圧加熱によって体積は大巾に収縮し，0.2 mm～0.3 mmの厚さの金カプセル表面にはちりめん状のしわを生ずる．

実験当初は数vol%程度の空孔が残留した焼結体が得られたが，カプセル中に残留する空気を注意深く排気し，且つ比較的長時間加圧，加熱状態に保持することによって空孔検出が困難な，緻密焼結体が得られた．各種の方法で得られるハイドロオキシアパタイト紛末の粒径は0.1～0.3 μmと小さく，この圧紛体から残留空気を排気するには1昼夜程度の排気時間が必要であった．

図2には，化学量論比ハイドロオキシアパタイトの破面を示した．半透明乃至透明の外観を有する焼結体で1000℃，1500 kgf/cm²に2時間保持することによって得られた．この破面から，粒径は1 μmを下廻るものと推定される．図3には焼結体の切断研磨面のエッチングを試みたSEM写真を示した．この焼結体は800℃，1500 kgl/cm²，2時間保持によって得られたものである．

ハイドロオキシアパタイトの加圧焼結で最も意外に思はれた点は，焼結温度が低くても緻密とな

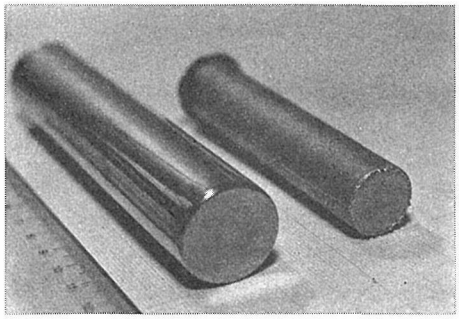


図1　静水圧加圧焼結に用いた試料が容器に封入されている状態．
左；焼結前，右；焼結後

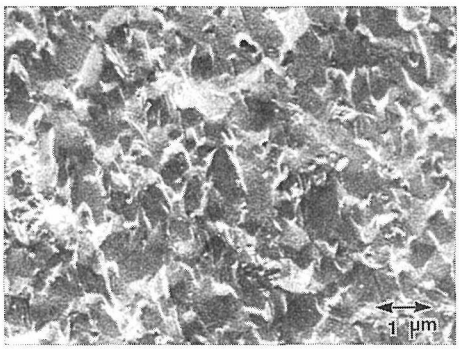


図2　化学量論組成（Ca/P＝1.67）のハイドロオキシアパタイト透明焼結体の破面．1000℃，1500kgf/cm²，2時間保持

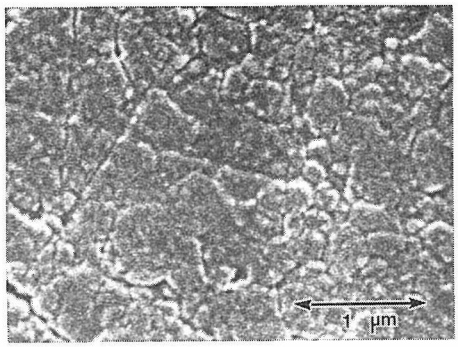


図3　化学量論比ハイドロキシアパタイト焼結体のエッチング面．800℃，1500kgf/cm²，2時間保持，酢酸5 wt％水溶液5秒浸漬

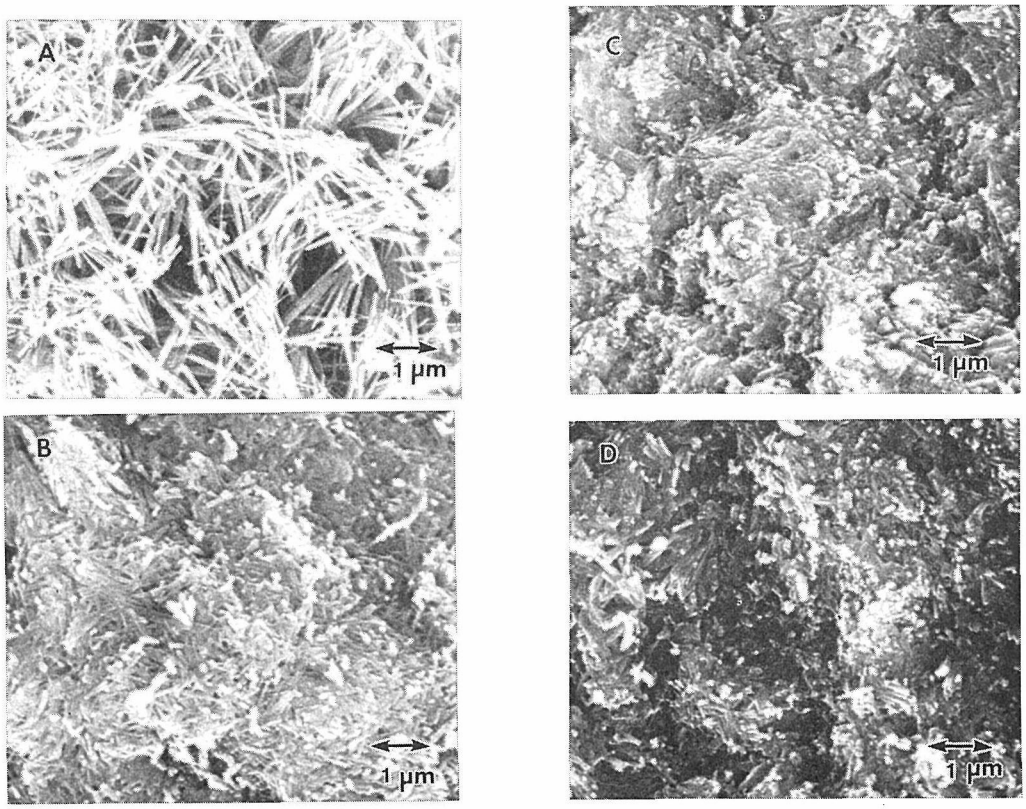


図4　非化学量論組成（Ca/P＝1.58）ハイドロオキシアパタイトの焼結．
A．出発原料粉．
B．560℃，1500kgf/cm²，5時間保持．
C．350℃，1500kgf/cm²，8時間保持．
D．200℃，1500kgf/cm²，59時間保持．

ることであった．図4，図5には非化学量論比のハイドロオキシアパタイト焼結体の破面を SEM 写真で示した．図4では，出発粉体として針状結晶粉を用い，これが圧密されている状態によって緻密化が進行する様子を示そうと試みた．図4 B は 560℃，1500 kgf/cm² に5時間保持した場合，図4C は 350℃，1500 kgf/cm² に8時間保持した場合を示している．560℃ で処理した試料では結晶粒間にわずかに間隙が残っているように見えるが，350℃ で処理した試料では結晶粒が互に密着している様子が見られ，350℃ でも焼結が進行し得ることが分かる．図4D は 200℃ で15時間保持した場合で焼結は起っていると見える．

図5には 200℃，1500 kgf/cm² に15時間保持し

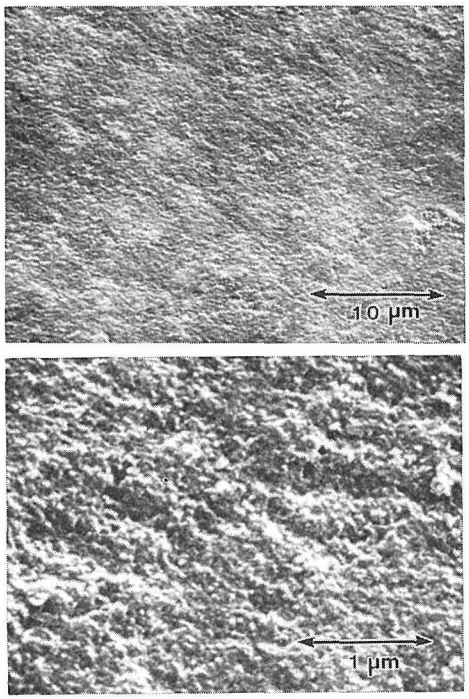


図5　非化学量論組成 (Ca/P＝1.53) ハイドロオキシアパタイト焼結体の破面．200℃, 1500 kgf/cm, 15時間保持．

て密度 3.02 g/cm³ に達した試料の破面を示した．認め得るような空孔は存在していない．粒成長も全く起っていない．1500 kgf/cm² 程度の圧力でも，緻密化は広い温度範囲で起ることが結論される．このようにして得られた焼結体の曲げ強度測定を行った結果では，6.2～8.7 kgf/mm² 程度の範囲にあって，常圧焼結に於ける 11 kgf/mm² 程度の強度に比較して約7割程度の強度を示した[3]．

加圧焼結によって比較的低い温度でも緻密化が進行するという現象は非化学量論ハイドロオキシアパタイトで顕著に認められる．この非化学量論ハイドロオキシアパタイトには数分子の水が結晶水の形で含有されており全部を除くには 600℃ 程度迄加熱することが必要である．加圧焼結においては，粉体はカプセルに封入されているので，結晶水の水分子は失はれることなく系に存在し圧密過程の進行に寄与している可能性があるとも考えられる．

ハイドロオキシアパタイトの焼結に及ぼす圧力の効果については青木等が，ホットプレス装置を用いて 700 kgf/cm² までの圧力範囲で実験を行い，焼結終了温度を 900℃ 迄低下させられることを報告している[4]．ハイドロオキシアパタイトの焼結では圧力が緻密化を保進することが著しく，そのため加圧焼結によれば脱水反応が生ずる可能性がない状態で緻密化した焼結体を得ることができると結論できる．

参考文献

1) T. Kijima and M. Tsutsumi, *J. Am. Ceram. Soc.* **62**, 455—460 (1979).
2) 広田和士，長谷川安利，門間英毅，窯業協会誌，**90**, 680—82 (1982).
3) M. Akao, H. Aoki, K. Kato, *J. Material Science* **16**, 809—812 (1981).
4) 青木秀希，赤尾勝，三浦直樹，加藤一男，宗宮重行，吉村晶弘．窯業協会昭和57年年会講演要旨集 B-3, p. 16 (1982).

10. 関連研究Ⅱ　非晶質 $As_2S_3Ag_x$ 系における構造変化—ホスト・ゲストハイブリッド

10.1 緒　言

本研究は，ナシコン系化合物（$Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$）（第5章参照）が最も注目されている特性，つまりイオン伝導現象の関連から，さらにはホスト（As_2S_3）・ゲスト（Ag^+イオン）ハイブリッド（10.5節参照）の見地から非晶質 $As_2S_3Ag_x$ 系（$0.1 \leqq x \leqq 0.5$）を取り上げ，その Ag 量増大に伴う非晶質 As_2S_3 の構造変化並びに化学的性質を追究したものである[1]．

本系の属する非晶質カルコゲナイド-Ag 系には，Ag^+ イオンの光インタカレーションやイオン伝導現象を呈する例が多く，光メモリーやLSI超微細加工における無機フォトレジスト材料としての応用という見地から注目されてきた（特に Ge-Se-Ag 系では最高 10 Å 程度の精度が原理的に得られることが示された[2]）．

以下では，比較的高濃度の Ag を含むメルトからの徐冷等の熱処理により得られるガラス相を調べ，Ag 量増大にともなう構造変化の考察を行うとともに，試料表面のエッチングを施し化学的性質を明らかにした．

10.2 実験方法

試料の合成法は以下の手順で行った．6ナインの As，5ナインの S，Ag を $As_2S_3Ag_x$（x=0.1, 0.25, 0.35, 0.4, 0.5）の組成になるようにシリカチューブに真空封入し（約 12 g/バッチ），850 C°，10時間揺動炉で溶融後，210℃ まで炉中放冷し（約4時間），2時間アニール後試料を得た．EPMA 分析は，～400 μm/min 程度の試料スキャンが必要（試料のコンタミ等によるカウントの経時変化をさける）なため，Ag 量の多い試料（$x \geqq 0.4$）や相分離領域の比較的大きい所で測定した．

試料表面の化学エッチングは 0.1 M，NaOH，0.25 M，$NaHCO_3$ の 1：1～1：2 混合液 50 ml に 31％ H_2O_2 数滴を加えた溶液中室温にて60分浸して行った．

10.3 実験結果

得られた試料の X 線紛末回折から，$x \leqq 0.4$ では結晶ピークは見出されないが，x=0.5 では，trechmamite[3]（$AgAsS_2$）微結晶による小さなピークが見出された．EPMA 分析から，全試料とも Ag-rich 相と Ag-poor 相に相分離していることが分った（表1）．$x \leqq 0.35$ の試料に対しては，Ag-rich 領域が分析可能な程度の径を有しないため定量分析は困難であった．図1における Ag-rich 内の小さな暗部は Ag-poor 相である．x=0.5では，全体として逆に Ag-poor 相は Ag-rich 相に囲まれる．Ag 量の増大と共に Ag rich

表1　$As_2S_3Ag_x$ メルトからのガラス相分離

x	Ag-poor 相	Ag-rich 相
0.4	$As_2S_{2.7\pm0.2}Ag_{0.07\pm0.01}$	$As_2S_{3.4\pm0.2}Ag_{1.0\pm0.1}$
0.5	$Aa_2S_{2.6\pm0.2}Ag_{0.07\pm0.01}$	$As_2S_{3.5\pm0.2}Ag_{1.2\pm0.1}$

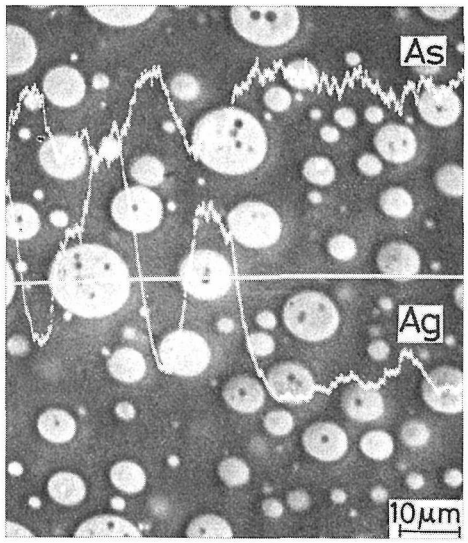


図1　AgL_α, AsL_α X線強度（任意単位）
（x=0.4相分離ガラス面，白線沿い）
白い部分が Ag-rich 相

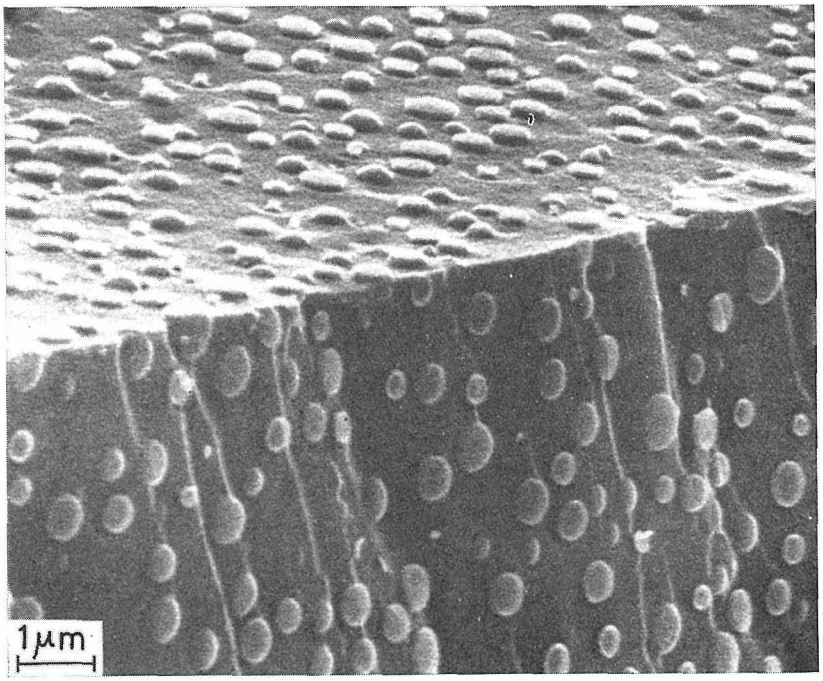


図2　相分離ガラス（$x=0.25$）破断面のエッチング処理後の表面構造

表2　As-S-Ag 結晶.（比重値の文献は，文献(6)を参照）

鉱物名	化学式	結晶構造	構造単位	比重
Orpiment	As_2S_3	単斜	As_6S_{12} 環	3.46
↓	↓		↓	↓
Trechmanite	$AgAsS_2$（又は $As_2S_4Ag_2$）	六方	As_3S_6 群	4.78
Smithite	〃（〃）	単斜	〃	4.88
↓	↓		↓	↓
Xanthoconite	Ag_3AsS_3（又は $As_2S_6Ag_6$）	単斜	AsS_3 角錐	5.54
Proustite	〃（〃）	六方		5.57
↓	↓		↓	↓
Argenite	Ag_2S（α，高温型）	立方		7.32
Acanthite	〃（β）	単斜		7.326

相は，$AgAsS_2$ 組成へ近づくが，Ag-poor 相では Ag 成分の変化は小さく S 成分のみ減少する．

図2は x=0.25 の試料の破断面をエッチングして得られた表面構造である．Ag-poor 領域が選択的に溶解しており，又 Ag-rich 領域は小さな球形を呈していることがよく分る．

10.4　構造変化

As-S-Ag 系の結晶鉱物として，表2で示された組成が知られている．EPMA による分析結果は，その実験誤差が多少あるけれども次のことを示している．つまり Ag 量の増大と共に Ag-rich 相の組成は trechmanite 或は smithite[4] のそれに近づき，他方 Ag-poor 相では Ag 量の変化は小さく，S 量のみ減少する．

次に図3にこれまで報告されたメルトの急冷法によって得られたガラス形成領域を示す[5,6]．これらの領域にはかなりの不一致が認められるが，少なくとも本研究で見出された Ag-rich 組成の周辺に広がっており，又 x=0.4 と 0.5 における Ag-poor 相はガラス形成領域の境界付近にあることが分る．なお，ガラス形成領域の大きな不一致の原因は，冷却速度や使用された始源物質の純度の相異等によるものと思われる．

結晶 As_2S_3（鉱物名，Orpiment）[7] は層状構造を有しており，各層は本質的には As_6S_{12} 環（又は群）（図4）から構成されている．As_2S_3 ガラスも Orpiment に似た層状構造を有し，As_6S_{12} 環が正

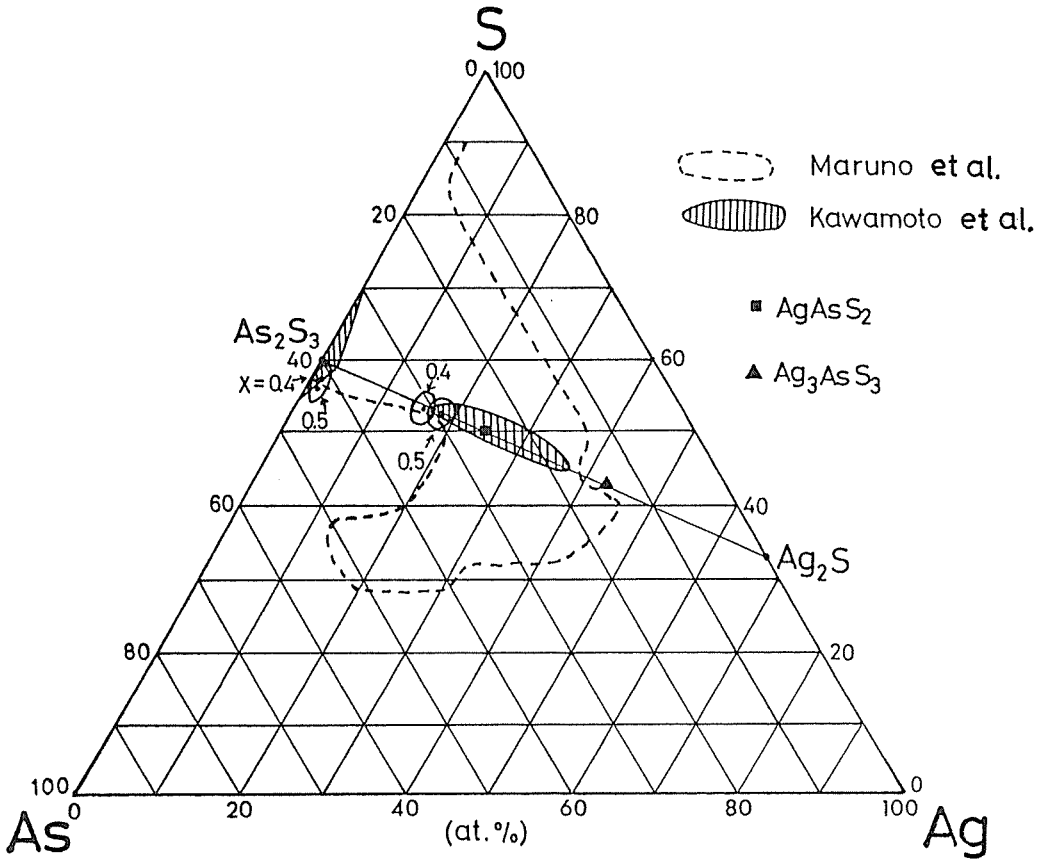


図3　As-S-Ag 系におけるガラス形成領域

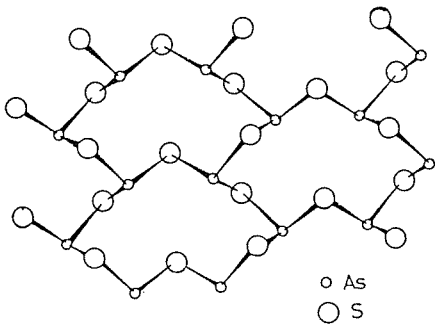


図4　As_2S_3 結晶(orpiment)における層.
(010) 面への投影

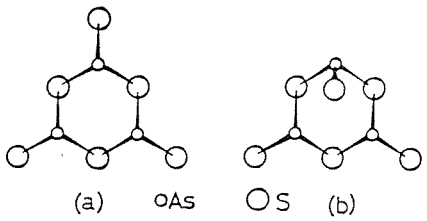


図5　$AgAsS_2$ 結晶における As_3S_6 群
(a) trechmanite　(b) smithite

規から歪んだり，さらには6ヶ前後の個数の $AsS_{3/2}$ 四面体が互いに連結したような環から構成されていると考えられている[8,9].

他方，trechmanite や smithite を構成する主たる構造単位は As_3S_6 群である(図5). これらの鉱物結晶では As_3S_6 群が Ag^+ イオンで互に連結されている(図6). proustite[10] や xanthoconite[11] の構造単位は AsS_3 ピラミッドである. S 量の少ない As_2S_y(y<3) ガラスでは As-As 結合が生じている[8]. Ag 濃度の低い領域（おそらく，x ≲0.1）では Ag^+ イオンのインタカレーションが生じていると考えられている. 結晶構造とガラス構造の類似点や特徴を相対比することにより，Ag 量の増大にともなう構造変化を以下のように記述することができる. 本実験の条件下で，As_2S_3 ガラスに対し Ag 量を増大させて行く時，Orpiment に似た $(AsS_{3/2})_n$ 層状構造が徐々に崩壊し，微量の Ag を含む As_2S_y(y<3) 網目構造，及び As_nS_{2n} 群（n の平均値は3～6であり，Ag 量

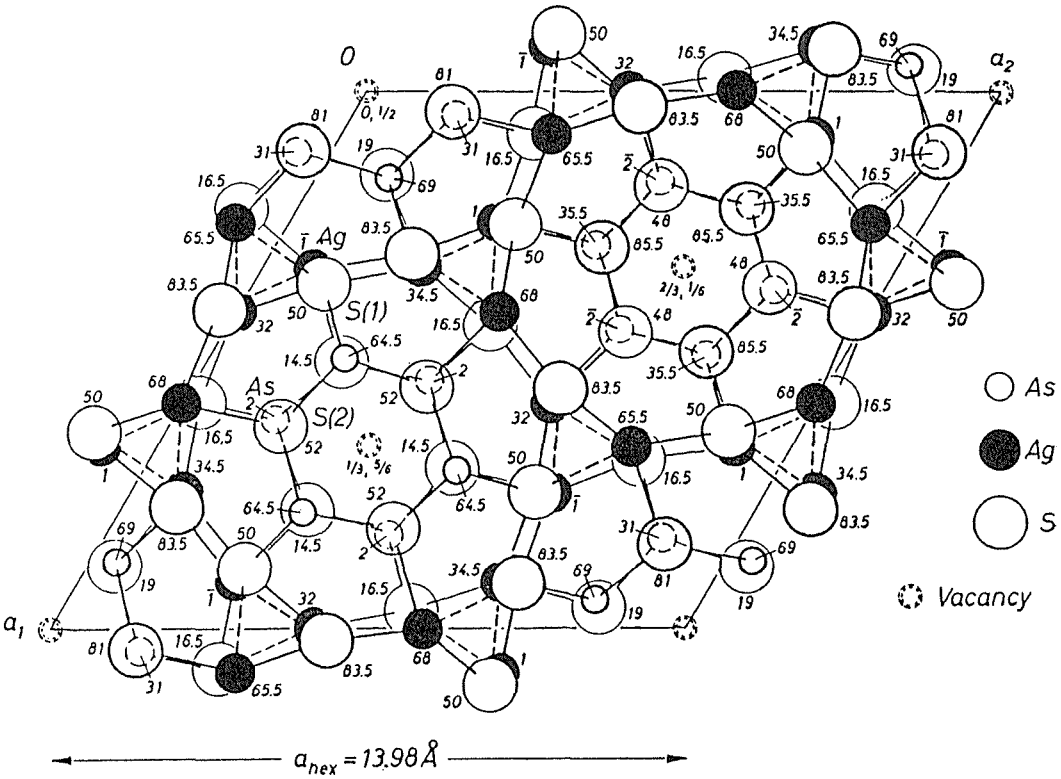


図 6　Trechmanite 結晶構造.

(0001)面への投影,　83_5 は $Z=\frac{83.5}{100}$ を意味する.（文献(3)より修飾）

の増大と共に減少する）が互に Ag^+ イオンで連結もしくは直結した網目構造の二構造に分化して行くと推察される.

10.5　ホスト・ゲストハイブリッド

ここでは本系のような Ag-カルコゲナイド系や本報告書の主題である一連のリン酸ジルコニウム化合物の持つ特徴であるインタカレーションやイオン伝導性を“ホスト (host)・ゲスト (guest) ハイブリッド (hybrid)”という見地から見直し，新物質探索や新機能材料の創製への過程を整理してみるのも今後の参考になると思われる. “hybrid” を辞書で引くと名詞としては，雑種，混血児，混成物，混成語等とある. さらに化学用語と

表 3　次元及び構造制御（実例では各過程が重畳する場合が多い）

	分　類	制　御　過　程
次元制御	① 成形・加工(サイズ)	塊状←→粉末←→微粉末
	② 結晶成長(サイズ)	粉末結晶→単結晶→大型単結晶
	③ 〃 (形態)	→板状→鱗片状→針状→繊維
	④ 膜合成	→厚膜→薄膜→積層薄膜→人工格子
	⑤ 微粒・焼結	→微粒子(→超微粒子)→焼結体
	⑥ 集合状態	3 次元(立体)←→2 次元(面)←→1 次元(線)←→0 次元(孤立)
構造制御	① 結晶・磁気構造	秩序構造←→秩序構造（相転移，多形，多像）
	② 規則性	秩序構造←→無秩序構造（長・短範囲，主・副格子，スピン）
	③ 表面・界面	→表面・界面制御構造
	④ 欠陥	欠陥構造→欠陥制御構造
	⑤ イオンパス，空孔	イオンパス・空孔構造→イオンパス・空孔制御構造

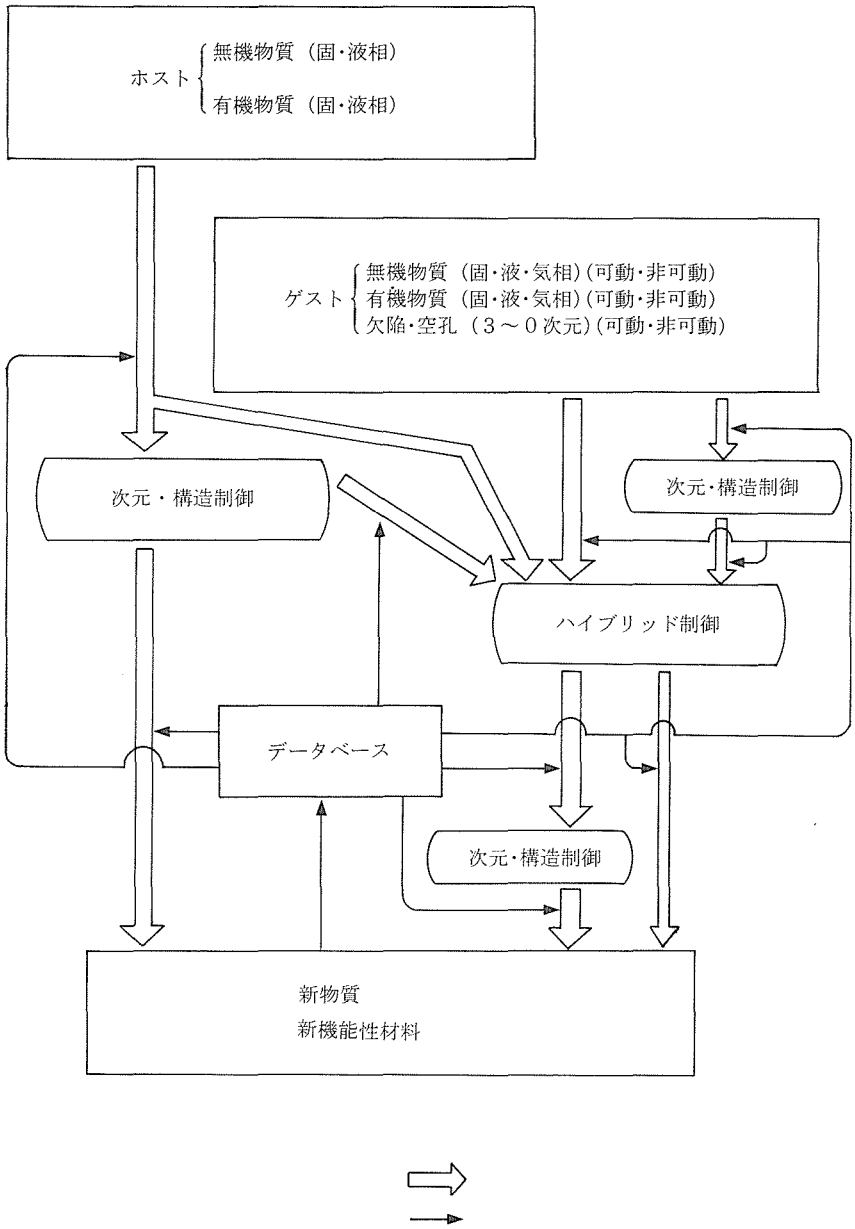


図7　ホスト・ゲストハイブリッドと物質と情報の流れ.
物質の流れ：⇨
情報の流れ：→（可動・非可動はハイブリッド後の状態）

しては混成軌道（hybridized orbital）の混成にあたるわけであるが，ここでは軌道の混成という狭い意味ではなく，異質な物質（欠陥も含む）間の原子・分子レベルでの混成という広い概念を有している．又，有機化学で用いるホスト・ゲストの意も図7のように広義にとらえられている．ホストとして無機・有機の両者があり，固・液相が考察の対象となる．ゲストとしては，無機・有機物質の固・液・気相ならびに欠陥・空孔も対象となる．さらにこれらはすべて可動（mobile）と非可動（unmobile）に分類できる（長・短距離に応じて）．

次に，次元及び構造制御の各過程を表3に例示した．ここで注意すべきは，たとえば欠陥を意図的に導入し欠陥構造を作り出すのはハイブリッド操作の範ちゅうに入る．従って表3における構造

制御④の欠陥構造の前に失印がないのはこのためである．ホストとゲストから新物質，新機能性材料への道程を物質と情報の流れで結んでみると，第7図が得られる．ここで情報の流れを示す失印の各先端は，次元設計，構造設計，ハイブリッド設計の各素過程に対応し，これらを適宜組合せた集合及び各素過程間の情報を制御する利用技術全体が物質設計，材料設計と呼ばれるべきものであることは明らかである．

参 考 文 献

1) M. Ohta, M. Tsutsumi, F. Izumi and S. Ueno, *J. Mater. Sci.*, **17**, 2431 (1982).
2) A. Yoshikawa, S. Hirota, O. Ochi, A. Takeda and Y. Mizushima, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **20** (2) L81 (1981).
3) T. Matsumoto and W. Nowacki, *Z. Krist.* **129**, S. 163 (1969).
4) E. Hellner and H. Burzlaff, *Naturwiss.* **51**, 35 (1964).
5) S. Maruno, M. Noda and T. Yamada, *J. Ceram. Soc. Japan* **81**, 445 (1973).
6) Y. Kawamoto, M. Agata and S. Tsuchihashi, *J. Ceram. Soc. Japan* **82**, 502 (1974).
7) N. Morimoto, *Mineral J.*, **1**, 160 (1954).
8) S. Tsuchihashi and Y. Kawamoto, *J. Non-Cryst. Solids*, **5**, 286 (1971).
9) T. Fujiwara, S. Itoh and M. Okazaki, *J. Non-Cryst. Solids* **45**, 371 (1981).
10) D. Harker, *J. Chem. Phys.*, 4, 381 (1936).
11) V.P. Engel and W. Nowacki, *Acta Cryst.* **B24**, 77 (1968).

11. 残された問題と将来の展望

今回の我々の研究においては，課題物質であるりん酸ジルコニウム（$Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$）を一つのモデル物質として把え，1)りん酸ジルコニウムによって代表される含水層状酸素酸塩のセパレータ機能に関する研究，2)りん酸ジルコニウムの化学的に安定な網状構造の3次元化による新しい固体酸の創製に関する研究，を主軸として展開した．

1)の研究では，α-ZrP，銅モンモリロナイトの層間に，それ自身包接化合物であるシクロデキストリンを更に包接させた新しい複合化合物が見出され，一方においてりん酸八カルシウムが一連のジカルボン酸を層間に配列させた化合物を生成することを新たに見出した．これらの成果により，酵素，触媒，セパレータなど機能性有機分子の固定化の可能性が大きく開かれた．しかしながら，この種の化合物には共通に，結晶寸法が極めて小さいこともあって，水素結合も含めた結晶構造の詳細は未だ明らかでないが，これが明らかにされた場合，包接機構に関する基本的な手がかりを得られ，優れた包接能を有する無機材質の創製に大きく寄与することになるであろう．

2)の研究では，りん酸ジルコニウムに特有の，PO_4 四面体と ZrO_6 八面体とが交互に頂点酸素を共有することにより構成される骨格構造が化学的，熱的にも極めて安定であり，かつ成分的にも，ゼオライトに比肩しうる程の広がりを持つことが明らかにされた．しかしながら，研究期間の制約もあり，アルキルアミンの利用による新しい固体酸の合成法は幾度か試みたものの未だ確立するに至っていない．今後の研究が期待されるところである．

12. 研　究　成　果

12.1 発表論文

木島　剛
"Direct Preparation of θ-Zirconium Phosphate"
Bull. Chem. Soc. Jpn., **55**, 3031 (1982)

木島　剛
"Formation and Thermal Decomposition of Pyridine Intercalates of α- and γ-Zirconium Phosphates"
Thermochem. Acta., **59**, 95 (1982)

木島　剛，上野精一，後藤　優
"Uptake of Amino Acids by Zirconium Phosphates. Part 2 Intercalation of L-Histidine, L-Lysine and L-Arginine by α-Zirconium Phosphate"
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2499 (1982)

木島　剛，後藤　優
"Heats of Pyridine Intercalation with α- and γ-Zirconium Phosphates"
Thermochem. Acta, **63**, 30 (1983)

木島　剛，田中順三，後藤　優，松井良夫
"A Complex of Copper (II)-montmorillonite with a Modified Cyclodextrin"
Nature., **310**, 45 (1984)

木島　剛
"有機—無機ハイブリッド材料"
「イオン性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査」
調査研究報告書（科学技術庁）54

木島　剛，矢島祥行
"Reaction in the System $N(CH_3)_4$-ZrO_2-P_2O_5-H_2O. Preparation and Characterization of Framework Zirconium Phosphates $(NH_4)_x$-$H_{1-x}Zr_2(PO_4)_3$ and $HZr_2(PO_4)_3$"
Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 570 (1985)

木島　剛，小林美智子，松井良夫
"Complexation of Copper(II)-Montmorillonite with a modified Cyclodextrin"
J. Inclusion Phenom., **2**, 807 (1985)

木島　剛
"無機・有機複合ホスト"
ペトロテック，**8**, 310 (1985)

木島　剛，上野精一
"Uptake of Amino Acids by Zirconium Phosphate. Part 3 Intercalation of L-Histiodine, L-Lysine, and L-Arginine by γ-Zirconium Phosphate"
J. Chem. Soc. Dalton Trans., 印刷中

木島　剛，田中順三，後藤　優，松井良夫
"A Complex of Copper(II)-montmorillonite with a modified Vyvlodextrin"
Nature-Matlers Arising 印刷中

門間英毅
"リン酸八カルシウム"
石膏と石灰，No. 166, 33 (1980)

門間英毅
"Preparation of Octacalcium Phosphate by the Hydrolysis of α-Tricalcium Phosphate"
J. Mater. Sci., **15**, 2428 (1980)

門間英毅，上野精一
"リン酸八カルシウムおよび関連リン酸カルシウム塩によるフッ素イオンの吸収"
石膏と石灰，No. 172, 11 (1981)

門間英毅
"Catalytic Behavior of Calcium Phosphate for Decompositions of 2-Propanol and Ethanol"
J. Catal., **75**, 200 (1982)

門間英毅，上野精一
"リン酸カルシウム類によるカドミウム (II) および銅 (II) イオンの吸収"
日本化学会誌，**1982**, 1859

門間英毅，後藤　優
"Succinate-complexed Octacalcium Phosphate"
Bull. Chem. Soc. Jpn. **56**, 3843 (1983)

門間英毅

"The Incorporation of Dicarboxylate into Octacalcium Bis(hydrogenphosphate) Tetrakis(phosphate) Pentahydrate"
Bull. Chem. Soc. Jpn., **57**, 599 (1984)

門間英毅，後藤　優
"Thermal Alteration of Succinate-Complexed Octacalcium Phosphate"
J. Mater. Sci. Lett., **4**, 147 (1985)

門間英毅
"各種セパレータ"
イオン性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査研究成果報告書，**36** (1984)

門間英毅
"リン酸八カルシウム-ジカルボン酸系複合化合物"
無機材研ニュース，**85**，1 (1984)

門間英毅，後藤　優
"Behavior of the $\alpha \rightleftarrows \beta$ Phase Transformation in Tricalcium Phosphate"
窯業協会誌，**91**，473 (1983)

門間英毅，堤　正幸，後藤　優，梅垣高士，金澤孝文
"α-リン酸三カルシウムの焼結"
窯業協会誌，**92**，157 (1984)

門間英毅，後藤　優，甲村　保
"リン酸カルシウムの水和と凝結に及ぼす添加物の影響"
石膏と石灰，No. 188，11 (1984)

広田和士，長谷川安利，門間英毅
"Densification of Hydroxyapatite by Hot Isostatic Pressing"
窯業協会誌，**90**，680 (1982)

門間英毅，小野　晃，太田正恒，岡村富士夫
"硫酸カルシウムナトリウム水酸アパタイトの性状"
石膏と石灰，No. 176，9 (1982)

門間英毅
"生体材料アパタイト"
Proc. 1st Korea-Japan Seminar on New Caramics, 472 (1984)

門間英毅
"硬組織修復セラミックス"
科学技術フォーラム '85 概要報告，科技庁計画局，114 (1985)

太田正恒，羽田　肇，上野精一
"The Small Anomaly in the Temperature Dependence of the Electrical Conductivity of Iron Containing Phosphate Glasses"
J. Non-Cryst. Solids, **46**, 379 (1981)

太田正恒，堤　正幸
"The Relationship Between the Morphology by Brushite Crystals Grown Rapidly in Silica Gel and Its Structure"
J. Cryst. Growth, **56**, 652 (1982)

太田正恒，堤　正幸，泉富士夫，上野精一
"Phase Separation and Structural Change Accompanying the Introduction of Silica to Arsenic Trisulphide Glass"
J. Mater. Sco., **17**, 2431 (1982)

太田正恒，岡村富士夫，広田和士，小野　晃
J. Mater. Sci. Lett (印刷中)

岡村富士夫
"無機結晶構造データ・ベースの試作"
セラミックス，No. 8，**18** (1983)

岡村富士夫
"超イオン導電体の設計理論の現状と問題点"
昭和58年度産業材料理開発システム調査報告書，230 (1984)

岡村富士夫
"新しいトンネル構造を有する NASICON材料"
イオン性ハイブリッド化素材についての現状と創製の可能性に関する調査 35
科学技術庁 (1984)

岡村富士夫
"リン酸とその塩類の化学"
「化学と工業」**37**，4，78 (1984)

岡村富士夫
"無機結晶構造データベースとその応用"
情報管理，**28**，1，50 (1985)

小野　晃，岡村富士夫
"Preparation and Properties of the New High Pressure Phase β-$Zr(OH)PO_4$"
Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 51 (1985)

小野　晃
"Fe-Mg Partitioning between Ilmenite and Spin -el"
Jour. Japan. Assoc. Min. Pet. Econ.

Geol., **78**, 6, 221 (1983)

小野　晃
"Preparation and Properties of $HZr_2P_3O_{12}$ and Related Compounds"
J. Mater. Sci., **19**, 2691 (1984)

小野　晃
"Phase Relations in the System $NH_4Ti_2P_3O_{12}$-$NH_4Zr_2P_3O_{12}$"
Bull. Chem. Soc. Jpn., **58**, 381 (1985)

小野　晃
"Preparation and Properties of $NH_4Ti_3O_{12}$ in the Pseudobinary System $NH_4H_2PO_4$-TiO_2"
J. Solid State Chem., **56**, 260 (1985)

小野　晃
"Phase Relations in the System $NH_4Zr_2(PO_{43})$-$(NH_4)_3M_2(PO_4)_3$: M=Y, Al or In"
J. Mater. Sci. Letters, **4**, 936 (1985)

12.2　特許出題

出願年月日	出願番号	発明の名称	発明者
57. 11. 10	57—197355	アパタイト質セメント硬化物の生成法	門間英毅
57. 7. 14	57—122292	人工歯または人工骨用インプラント材の製造法	広田和士 門間英毅 長谷川安利 後藤優
58. 1. 18	58—6034	人工骨または人工歯用インプラント材の製造法	広田和士 稲葉逸朗 門間英毅 長谷川安利 後藤優 後藤優
58. 3. 31	58—57011	リン酸カルシウム質セメント硬化物の生成法	門間英毅 後藤優 甲村保
58. 6. 13	58—105532	水酸アパタイト焼結体の製造法	広田和士 稲葉逸朗 木島剛 後藤優
58. 6. 17	58—108892	燐酸八カルシウムと有機酸との複合化合物およびその製造法	門間英毅
58. 6. 17	58—108893	〃	〃
58. 10. 18	58—194670	〃	〃
58. 10. 31	58—204270	リン酸アンモニウムジルコニウム化合物及びその製造法	小野晃
58. 10. 31	58—204271	リン酸水素ジルコニウム化合物及びその製造法	小野晃

12.3　表　彰

表彰者名	表彰名	表彰の名称	表彰年月日
門間英毅	石膏石灰学会論文賞	カルシウムのリン酸塩，とくにアパタイトの材料化学的研究	56. 6. 18
門間英毅 上野精一	科学技術庁注目発明選定証	多孔質アパタイト成形体の製造法	59. 4. 18

発 行 日　昭和60年11月28日

無 機 材 質 研 究 所 研 究 報 告 書 第 43 号

りん酸ジルコニウムに関する研究

編集・発行　科学技術庁　無機材質研究所
〒 305　茨城県新治郡桜村並木1丁目1番
筑波研究学園都市
電話　0298-51-3351