



Title	Development and properties of porous lithium silicate glass-ceramics realized by cold sintering process associated with post-annealing
Author(s)	呂, 茜庚
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/96066
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏 名 (呂 茜 庚 LYU XIGENG)

論文題名

Development and properties of porous lithium silicate glass-ceramics realized by cold sintering process associated with post-annealing
 (低温焼結とポストアニーリングプロセスの組合せによる多孔質ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスの開発とその特性)

論文内容の要旨

低温焼結法(Cold Sintering Process, CSP)は、セラミックスやガラス、複合材料の粒子と溶媒の混合物を加熱加圧し、通常より遙かに低い温度(概ね300°C以下)で焼結する手法である。CSPとポストアニール処理を組み合わせた手法を用いることで、多孔質セラミックスやガラス材料を作製可能ではないかと着想した。本研究では、リチウムイオン電池や歯科材料、CO₂吸着材、浄水材料での応用が期待されているケイ酸リチウム系ガラスセラミックス(Li₂Si₂O₅(LD)およびLi₂SiO₃ (LM))に着目し、溶媒条件を検討することでその緻密化と多孔質化を試みた。本論文では、CSPとポストアニーリングプロセスを組み合わせることで、初めて多孔質ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスの開発に成功した。さらに、Si-OH基間の縮合反応で生じた水蒸気が発泡剤の役割を果たし、多孔質構造が得られることを明らかにした。

第1章では、高密度LD/LMガラスセラミックスの結晶化のメカニズムや微細構造、特性について概説し、多孔質LD/LMガラスセラミックスの応用可能性について述べた。また、CSP技術の研究進展、展望、課題について記述した。さらに、本論文の目的や各章の研究における着想・内容について詳述した。

第2章では、熔融急冷法とゾル-ゲル法の二種類の手法を用いて、多孔質LD/LMガラスセラミックスの作製に使用する様々なケイ酸リチウム粉末を合成した。熔融急冷法とゾル-ゲル法で得られた粉末は、共に非晶質ケイ酸塩構造を示し、その平均粒子径 d_{50} 値は熔融急冷法では4.5 μm であるのに対し、ゾル-ゲル法では64 nmの均一なナノ粒子であった。ゾル-ゲル法由来の粉末は、熔融急冷法で作製した粉末とは、化学的微細構造、熱挙動、結晶化挙動、表面形態が全く異なることを示した。加えて、ゾル-ゲル法合成時の塩酸の添加効果についても明らかにした。

第3章では、多孔質LD/LMガラスセラミックスへのCSP時に用いる水酸化カリウム(KOH)もしくは水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液の最適化を行った。CSP時の溶液中のカリウムイオン(K⁺)やナトリウムイオン(Na⁺)がケイ酸リチウム系ガラス材料の緻密化に与える影響と相関について解明した。300 MPa、180°C、30分間のCSP条件下で、熔融急冷法由来の粉末の解重合-縮合-溶解-析出過程を最も促進するKOH水溶液の濃度は20 mol/Lであった。一方、NaOH水溶液の最適濃度は10 mol/Lであり、KOHの場合と比べて低濃度であった。したがって、多孔質LD/LMガラスセラミックスのCSP時に使用する溶液として、KOH溶液ではなくNaOH溶液の方が適していると結論づけられた。

第4章では、CSPとポストアニーリング処理を組み合わせ、多孔質LDガラスセラミックスを作製した。具体的には、熔融急冷法により合成した粉末とNaOH水溶液を用いて、350 MPa、200°C、30分間の条件でCSPを行った後に、800°C、30分間のポストアニーリング処理を施した。NaOH濃度が5 mol/Lから20 mol/Lへと高くなるにつれて、Si-Oネットワークの解重合が促進され、CSP後の試料中にはSi-OH基が形成した。さらに、NaOH濃度の増加とともに、多孔質LDガラスセラミックスの全気孔率は25.6%から48.6%へと上昇し、平均球状細孔径は1.89 μm から13.40 μm へと拡大した。その一方で、曲げ強度は152.0 $\pm$ 6.8 MPaから77.4 $\pm$ 5.4 MPaへと低下した。細孔壁中に析出したLD結晶の体積分率が55.75%から76.85%へ、平均アスペクト比が4.18から6.53へと増加し、結果として多孔質LDガラスセラミックスの細孔壁部分のヤング率と硬度の向上に寄与したと考察した。

第5章では、用いる原料ガラス粉末を組成およびサイズ均一性に優れるゾル-ゲル法で合成し、CSPとポストアニーリングを併用した手法で、多孔質ケイ酸リチウムガラスセラミックスを作製した。第4章と同様にCSP時の溶液のNaOH濃度が増加するにつれて、解重合が促進され、全気孔率や平均球状細孔径が増大した。また、曲げ強度は17.3 $\pm$ 1.3 MPaから56.1 $\pm$ 1.2 MPaまで向上した。NaOH濃度の増加とともに、細孔壁内で析出した結晶は体積分率が増加し、LD相からLM相へと徐々に変化することが明らかとなった。以上から、多孔質ケイ酸リチウム系ガラスセラミックスの曲げ強度の上昇には、微細構造中の破壊が徐々に消失したことに加え、細孔壁がより強固になり、閉気孔の割合が増加することが寄与していると考察した。

第6章では、本研究の結果をまとめ、本論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (呂 茜 庚 LYU XIGENG)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	関野 徹
	副 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	吉矢 真人
	副 査	准教授	後藤 知代

論文審査の結果の要旨

本論文は、低温焼結法(Cold Sintering Process, CSP)とポストアニール処理を組み合わせた手法を用いた多孔質ガラスセラミックス創製を提案し、生体材料や浄化材料などに期待されるケイ酸リチウム系ガラスセラミックス($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (LD)および Li_2SiO_3 (LM))を対象とした低温緻密化および多孔質化プロセス構築、材料の結晶化や化学結合状態解明、多孔質構造化機構など一連の研究をまとめ、緒論、総括を含む全6章から構成されている。

第1章では、高密度LD/LMガラスセラミックスの結晶化機構、微細構造、特性について概説し、多孔質化による応用可能性について述べると共に、CSP研究の進展や課題を示し、本研究における着想や方法論、目的を述べている。

第2章では、熔融急冷法とゾル-ゲル法を用いてケイ酸リチウム粉末を合成し、共に非晶質構造を持つものの、前者はマイクロメートルサイズであるのに対し、ゾル-ゲル法では数10 nmの均一ナノ粒子であり、熔融急冷法粉末と化学結合・構造、熱挙動、結晶化挙動が大きく異なることや、合成時に添加する塩酸の効果について明らかにしている。

第3章では、多孔質LD/LMガラスセラミックスへのCSP時に用いる水酸化カリウム(KOH)及び水酸化ナトリウム(NaOH)水溶液添加の最適化を行い、溶液中のアルカリイオン(K^+ や Na^+)がガラスのCSP緻密化に与える影響と相関を考察し、メカニズムを解明している。また、300 MPa、180℃のCSP条件で作製した材料を中心に化学構造などを精査し、多孔質LD/LMガラスセラミックス形成に与えるアルカリイオンの機序ならびにNaOH溶液の優位性を考察している。

第4章では、NaOH水溶液を用いたCSPとポストアニール処理を組み合わせ、多孔質LDガラスセラミックスを作製し、NaOH濃度の上昇に伴いSi-Oネットワークの解重合が促進され、CSP後の試料中にSi-OH基が形成すること、これに伴い多孔質LDガラスセラミックスの全気孔率が上昇するとともに、その平均細孔径が13.4 μm まで上昇することや、細孔壁中に析出したロッド状LD結晶の体積分率の上昇(～76.9%)、平均アスペクト比の増加などの構造形成が多孔質LDガラスセラミックスのヤング率と硬度の向上に寄与していることを解明している。

第5章では、ゾル-ゲル法で合成したガラス粉末にCSPとポストアニール処理を併用し、多孔質ケイ酸リチウムガラスセラミックスを作製し、プロセス条件最適化で曲げ強度を 56.1 ± 1.2 MPaまで向上させることに成功し、これらが熱処理に伴うLD相からLM相への変化によること、微細構造中の破壊源の消失に加え、細孔壁がロッド状結晶性析出相により強化されると共に、閉気孔割合の増加が力学特性向上に寄与していることを明らかとしている。

第6章では、低温緻密化とポストアニールによる優位性やそのメカニズムなど、本研究で得られた一連の結果をまとめるとともに、本論文の総括を行っている。

以上のように、本論文は化学組成やサイズ制御されたガラス粉末にCSP法およびポストアニール法を適用し、通常のガラス合成プロセスより遙かに低温度である300℃以下で構造体の形成に成功すると共に、この過程におけるロッド状結晶相の析出による組織形成と、ガラスの化学構造由来で形成するSi-OH基の縮合に伴う蒸気を駆動源とした多孔質化の同時実現、ならびに、ガラス材料の微構造・複合組織・化学構造変化や力学的特性の解明およびプロセスとの相関を明らかにするなど、低温プロセスによるケイ酸リチウム系多孔質ガラスセラミックスに関する学術的および工学的な重要な知見を得ており、材料科学・工学分野の発展に貢献するところが大きい。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。