

異相界面制御による環境調和型先進材料の創製と特性評価

大阪大学・工・マテリアル応用工学専攻 田中敏宏、平井信充

1. はじめに

環境調和型材料プロセスの構築は 21 世紀の材料工学の目指すべき課題のひとつである。対象とする物質・材料は、従来のいわゆる動脈系材料工学で対象としていたものとは異なる場合も多く、例えば、鉄と銅のように、本来は混合を避けるべき物質群も含まれるため、これまで蓄積されてきた知見では対処できない状況や、新たに発現する現象⁽¹⁻³⁾に直面するなど多くの問題を抱えている。このような課題を背景とした再資源化プロセスの開発に対しては、1) 理想的な分離手法を開発する、または、2) 新たな物質の組み合わせに対して、むしろ新規に発現する特性を有効に利用することによって新素材の開拓を進めるという大きな 2 つの流れがある⁽⁴⁾。ただし、後者の視点に立っても原子レベルでの混合を利用するプロセスを選択すると、再資源後のさらなる物質循環が困難であるため、異相界面の特性を利用した複合材ならびにその材料プロセスの開発を目指す手法が理想的であると考えられる。

そこで本研究では、静脈系材料プロセスの開発上新たに対象となる物質に敢えて着目し、「**異相界面を有効に利用した環境調和型先進材料の創製と特性評価、ならびに再資源化静脈系プロセスの開発**」を目指し、具体的には次のような課題に取り組んだ。

(1) 動脈系副産物の高付加価値化

製鉄プロセス副産物の一つである黒鉛を利用した

(A) 層間にインターカレートした金属ナノ微粒子 - 黒鉛複合材の創製

(B) 特異吸着能付加炭素系材料の創製

(2) 難リサイクル材の再資源化

構造材料として最も蓄積量が多く、かつ今後の材料リサイクルにおいて問題となる Fe と Cu の組み合わせによる新規現象の機構の解明とその応用に関する検討

(3) 省エネルギー再資源化プロセスの検討

廃棄セラミックスの再資源化・機能先進材料の創製を目的とした水熱合成・水熱インターカレーション装置の試作

2. 動脈系副産物の高付加価値化-その 1

- 黒鉛をホストとするパラジウムナノ粒子の作製およびその水素吸蔵特性 -

2-1 本研究の目的と背景

近年、科学技術の急速な発展に伴う資源・エネルギーの枯渇問題や環境問題が深刻である。そこで 21 世紀を担う 2 次エネルギーとして、原料が水であり、クリーンかつ豊富といった特徴を有する水素エネルギーが注目されている。水素を媒介とするエネルギーシステムの実用化に向けて、安全かつ効率的な水素の貯蔵・輸送技術の開発が、現在最も重要な課題の一つである。水素の貯蔵方法の中でも、水素吸蔵合金に代表される、固体に水素を吸蔵させる方法は、気体水素や液体水素よりも高い水素密度で水素を貯蔵することができ、コンパクトで安全な貯蔵方法である。しかしながら、水素吸蔵合金は、水素吸収・放出に伴う体積膨張・収縮の繰り返しと

あいまって微粉化し、水素吸蔵合金の性能が低下することが知られている。また、水素吸蔵合金は多元系である場合が多く、原子レベルでの元素の混合はリサイクルの観点から問題があることから、新たな発想に基づく水素吸蔵材料の開発が求められている。

一方、我々は、黒鉛の層間にパラジウム微粒子を作製することに成功している⁽⁵⁾。この黒鉛をホストとするパラジウムナノ粒子(以下 Pd-GIC)は黒鉛の層間の影響あるいは量子サイズ効果によって新しい性質を持つことが期待できる。実際、結晶構造がバルクには存在しない構造を有したり、磁気特性が変化することがわかっている⁽⁶⁾。

そこで本研究では Pd-GIC の水素吸蔵特性の評価を行った。特に、これまでの研究に用いてきた天然黒鉛以外に、新たに製鉄プロセス副産物であるキッシュ黒鉛を用いた Pd-GIC の作製とその水素吸蔵特性の評価も行った。

2-2 試料の作製

Pd-GIC の作製方法を以下に述べる(図 1 参照)。実験には、天然黒鉛(平均粒径 270 μm)とキッシュ黒鉛(平均粒径 15 μm)の 2 種類をホストとして用いた。

まず、前駆体である塩化パラジウム - 黒鉛層間化合物 (PdCl_2 GIC) を作製した。具体的には、黒鉛と PdCl_2 を混合し、塩素ガス雰囲気中 600 °C で一週間加熱保持することにより、昇華した塩化パラジウムを黒鉛層間にインターカレートした。得られた PdCl_2 GIC については XRD 測定を行い、ステージ構造(ゲストのインターカレートによって得られる構造)が得られているかの確認を行った。その結果、天然黒鉛では 7 層おきに PdCl_2 がインターカレートしているのに対し、キッシュ黒鉛はすべての層にインターカレートしていることがわかった。

次に、前駆体である PdCl_2 GIC を溶液中で還元して、Pd-GIC を作製した。還元溶液はナフタレン 0.5g、テトラヒドロフラン 20ml、リチウム線 0.13g を混合して作製した。リチウムワイヤーは酸化しやすいため作業はアルゴン雰囲気グローブボックスの中で行った。溶液に超音波を照射するとリチウムワイヤーの溶解が促進する。作製した還元溶液の中に PdCl_2 - GIC を入れ 3 日間グローブボックスの中で放置した。これによりリチウムイオンが層間の塩化パラジウムの塩素と反応して、 PdCl_2 がパラジウムに還元される。その後、吸引濾過により、還元溶液中から粉末状の Pd - GIC を抽出した。

得られた試料の TEM による透過電子回折像を図 2 (a) に示す。ホストとして黒鉛からのスポットに加え、いくつかのリングパターンが見られる。指数付けを行ったところ、バルクのパラジウムのパターンとほぼ一致した。図 2 (a) の赤丸で示したリングパターンから得られる暗視野像を図 2 (b) に示す。直径 10nm 前後のパラジウム微粒子が散在していることがわかる。ホストにキッシュ黒鉛を用いた場合もほぼ同様の結果が得られた。

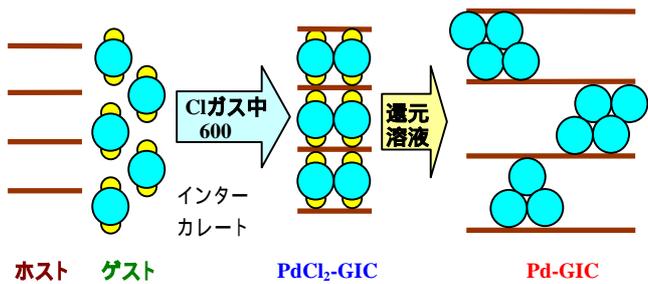
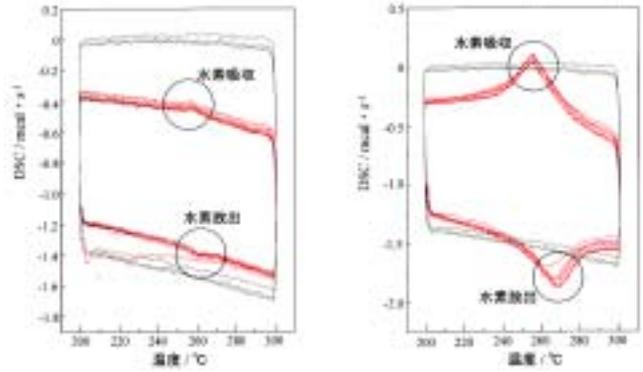


図1 黒鉛をホストとするパラジウムナノ粒子(Pd-GIC)の作製方法の模式図



(a)天然黒鉛 (b)キッシュ黒鉛

図3 Pd-GIC の水素吸蔵特性 (高圧示差走査熱量計による熱分析結果: 水素圧 10 気圧)

3. 動脈系副産物の高付加価値化-その2

- 製鉄プロセス副産物を原料とする膨張黒鉛の作製および比表面積、高密度評価 -

3-1 本研究の目的と背景

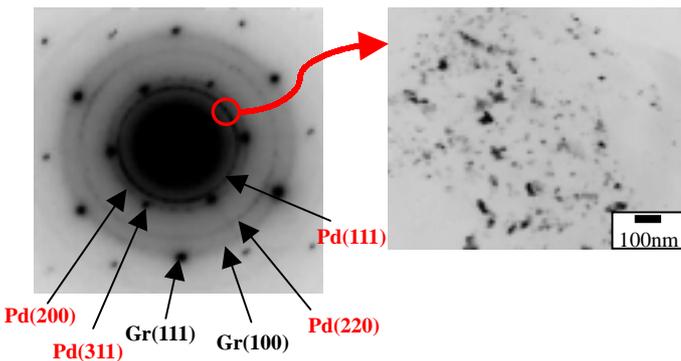
黒鉛は層状構造であり、面内は強い共有結合で結ばれているのに対し、面間はファンデルワールス力程度の弱い共有結合で積層しているに過ぎない。そのため、黒鉛(ホスト)の層間にはゲストと呼ばれる様々な物質を容易に挿入することができる。このようにして得られた化合物を黒鉛層間化合物(Graphite Intercalation Compounds、以下 GIC)という。このGICを急熱すると、層間にインターカレートした化合物が分解され、層間から急激に抜け出る。それと同時に黒鉛はC軸方向に大きく膨張し、層間が大きく広げられアコーディオンのような形の黒鉛となる。このようにしてGICを膨張させて得られた黒鉛が膨張黒鉛(Exfoliated Graphite)である⁽⁷⁾。膨張黒鉛の特徴として、比表面積(単位面積あたりの表面積)が大きく、嵩密度(見かけの密度)が小さいということが挙げられる。この特徴を生かして、船舶事故により海上に流出した重油や有機溶媒等の高粘度液体の吸着・回収材としての利用が現在最も注目されている。

現在、膨張黒鉛のホストには通常天然黒鉛が用いられているが、製鉄プロセスにおける副製品であるキッシュ黒鉛や石炭系コールタールを出発原料とする各種ピッチコークス等、製鉄プロセスにおける副産物として得られる炭素材料を膨張黒鉛の原料とすることができれば、資源の有効利用、環境保護の両面で優れている。

そこで、本研究では、ホストに製鉄プロセスにおける副産物として得られる炭素材料を用いて膨張黒鉛を作製し、比表面積及び嵩密度の評価を行い、ホストに天然黒鉛を用いた場合との比較を行った。また、大きい比表面積及び小さい嵩密度が得られるホストの条件についても検討を行った。

3-2 実験方法

本研究では以下の手順で膨張黒鉛の作製を行った。作製手順の模式図を図4に示す。まず、ホストとゲストおよび酸化剤を容器に入れる。酸化剤はホスト層間を酸化し、正の電荷を持たせ、極性を有するゲストのインターカレート量を増加する目的で添加する。これらが入った容器に3日間超音波照射を行うことによって、ホストの層間にゲストをインターカレートしたGICを作製した。得られたGICについてはXRD測定を行い、ステージ構造(ゲストのインターカレートによって得られる構造)が得られているかの確認を行った。その後、GIC



(a) 透過電子回折像 (b)暗視野像

図2 天然黒鉛をホストとするPd-GIC

2-3 水素吸蔵特性

バルクのパラジウムは、水素を吸収する際に発熱し、放出する際に放熱する。そこで、得られた試料について高圧示差走査熱量計により水素吸蔵特性の評価を行った。水素雰囲気中(水素圧 10 気圧)において 200 から 300 の間で昇降温を繰り返した。結果を図3に赤線で示す。図3(a)がホストに天然黒鉛を用いた場合、(b)がホストにキッシュ黒鉛を用いた場合である。参考のため、パラジウムをインターカレートしていない各黒鉛の測定結果を黒線で示す。図3に示すように、いずれの場合も 250 ~ 270 近傍に発熱及び吸熱のピークが観察された。バルクのパラジウムは水素圧 10 気圧において 243 で水素の吸収放出を行うことが知られており、Pd-GICもほぼ同じ温度で水素の吸収放出を行うことがわかった。また、図3に示すように、キッシュ黒鉛をホストとして用いた場合の方が多くの水素を吸収放出していることがわかった。この理由については、天然黒鉛をホストとした場合、7 層おきに PdCl₂ がインターカレートしているのに対し、キッシュ黒鉛をホストとした場合、すべての層にインターカレートしていることから、後者の方が存在するパラジウム微粒子の量が多いためであると考えている。

2-4 まとめ

本研究では、天然黒鉛や製鉄プロセスの副産物であるキッシュ黒鉛をホストとしたパラジウムナノ粒子(Pd-GIC)の作製を行った。また得られた Pd-GIC は水素吸蔵能を有することがわかった。更に、天然黒鉛を用いた場合と比較して、キッシュ黒鉛をホストとして用いた場合の方がより多くの水素を吸収放出していることがわかった。

をガスバーナーで急熱し、ゲストの急激な気化により層間が膨張した膨張黒鉛を作製した。膨張黒鉛のSEM像を図5に示す。得られた膨張黒鉛については再度XRD測定を行い、膨張化(=ステージ構造の崩壊)の確認を行った。本研究ではホストとして、石炭系コールタールを出発原料とする各種ピッチコークス、脱硫酸化処理を施したキッシュ黒鉛及び天然黒鉛を用いた(表1参照)。また、ゲストには H_2SO_4 、 $HCOOH$ 、 Br_2 、 CH_3SO_3H 、酸化剤には CrO_3 、 $KMnO_4$ を用いた。作製した膨張黒鉛について、BET法による比表面積評価及び高密度評価を行った。

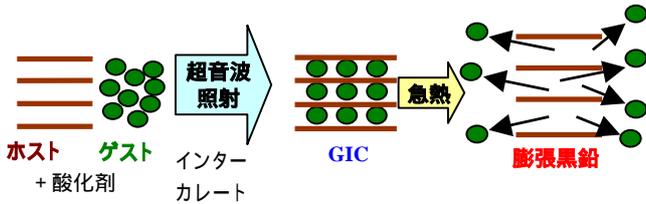


図4 膨張黒鉛の作製方法の模式図

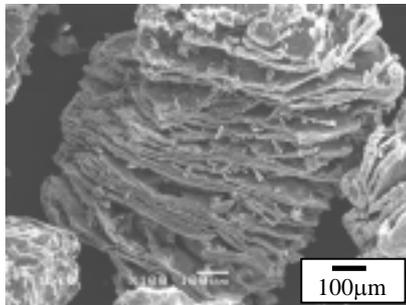


図5 膨張黒鉛のSEM像

表1 各ホストの平均粒径、比表面積、高密度

ホスト	作成条件 粒径	平均粒径 $d(\mu m)$	比表面積 $A(m^2 g^{-1})$	高密度 $\rho(g cm^{-3})$
生コークス	コールタールを600で蒸留	25.6	0.83	0.47
か焼コークス	生コークスを1300で蒸留	25.5	0.32	0.68
ノードルコークス	か焼コークスに杓素添加	26.8	0.27	0.73
等方性コークス	2800熱処理	26.8	0.70	0.73
キッシュ黒鉛	脱硫酸化処理 粒径 $d < 5 \mu m$	< 5	9.8	0.31
	脱硫酸化処理 粒径 $d < 15 \mu m$	< 15	5.8	0.33
天然黒鉛		269	1.4	0.52

小↑黒鉛化度
大↓

3-3 試料作製条件の最適化

以下では試料作製条件の最適化を行った結果を述べる。

まず、天然黒鉛1gをホスト、 H_2SO_4 をゲストとし、酸化剤の種類及び量を変えて膨張黒鉛の作製を行い、得られた膨張黒鉛の比表面積から、添加する酸化剤についての検討を行った。ゲストは急熱時に殆ど気化するため、過剰に添加しても問題が無いので、本研究では反応に充分な量(黒鉛1gに対して20ml以上)を添加した。用いた酸化剤は CrO_3 と $KMnO_4$ の2

種類である。結果を図6に示す。図6に示すように、いずれの酸化剤を用いた場合においても、酸化剤の添加量が1g以下の場合には、酸化剤の添加量の増加に伴い膨張黒鉛の比表面積が増加するが、1g以上の場合には、それ以上酸化剤を添加しても比表面積は大きく変化しないことがわかった。また酸化剤に CrO_3 を用いた場合の方が、 $KMnO_4$ を用いた場合と比較して、得られる比表面積が約10倍程度大きいことがわかった。以上の結果より、ホスト1gに対して CrO_3 を1g以上添加することが最適条件であることがわかった。よって以下ではホスト1gに対して CrO_3 を1g添加して実験を行った。

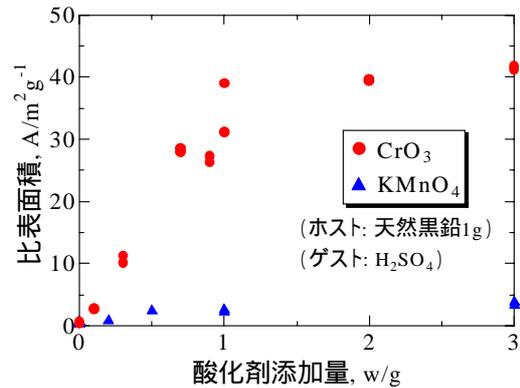


図6 膨張黒鉛の比表面積の酸化剤依存性

次に、天然黒鉛1gをホスト、 CrO_3 1gを酸化剤とし、ゲストの種類を変えて膨張黒鉛の作製を行い、得られた膨張黒鉛の比表面積から、添加するゲストについての検討を行った。用いたゲストは H_2SO_4 、 $HCOOH$ 、 Br_2 、 CH_3SO_3H の4種類である。結果を図7に示す。図7に示すように、ゲストに H_2SO_4 や CH_3SO_3H を用いた場合の方が、 $HCOOH$ や Br_2 を用いた場合と比較して、大きな比表面積が得られることがわかった。以上の結果より、ゲストには H_2SO_4 や CH_3SO_3H の利用が適当であることがわかったが、 H_2SO_4 は CH_3SO_3H に比べて極めて安価であることから、以下ではゲストに H_2SO_4 を用いた。

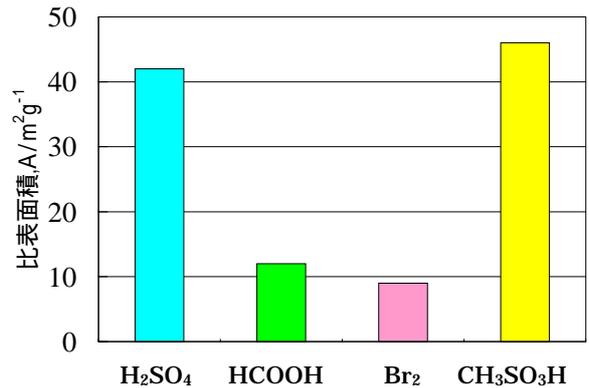


図7 膨張黒鉛の比表面積のゲスト依存性

3-4 製鉄プロセス副産物をホストとする膨張黒鉛の比表面積および高密度評価

前節で述べたように最適な試料作製条件(ゲストに H_2SO_4 を用い、ホスト1gに対して CrO_3 を1g添加する)が決定したので、次に、ホストの種類を変えて膨張黒鉛の作製を行い、比表面積及び高密度を評価した。用いたホストは表1に示した7種類である。

まず、比表面積の測定結果について図8に示す。同図に示すように、黒鉛化度の大きいキッシュ黒鉛やニードルコークス、等方性コークスを用いた膨張黒鉛の比表面積は、天然黒鉛を用いたものと同程度以上まで増大することがわかった。また、ホストの黒鉛化度が大きいほど、得られる膨張黒鉛の比表面積は大きくなることがわかった。

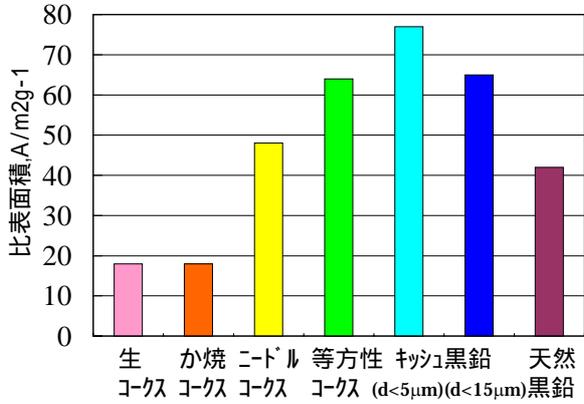


図8 膨張黒鉛の比表面積のホスト依存性

次に、高密度の測定結果を図9に示す。同図に示すように、天然黒鉛以外を用いた膨張黒鉛の高密度には殆ど差が無く、天然黒鉛を用いた場合の高密度が極端に小さくなることがわかった。この差がホストの粒径の違いによるのか、それ以外の要因によるのかを調べるために、天然黒鉛から粒径の比較的小さいものを篩により選別し(平均粒径 $d \geq 200 \mu\text{m}$, $d < 270 \mu\text{m}$)、それをホストとして膨張黒鉛を作製し、その高密度を測定した。その結果、篩による選別後の膨張黒鉛 ($d \geq 200 \mu\text{m}$) の高密度は 0.35 g cm^{-3} であり、選別前の膨張黒鉛 ($d \geq 270 \mu\text{m}$) の高密度より4倍程度も増加することがわかった。以上より、膨張黒鉛の高密度は、ホストの粒径の影響を大きく受けており、ホストの粒径が大きいほど、高密度の小さい膨張黒鉛が得られることがわかった。

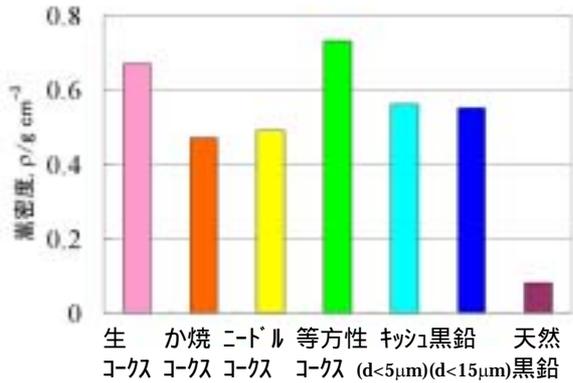


図9 膨張黒鉛の高密度のホスト依存性

3-5 まとめ

ホストに製鉄プロセスにおける副産物として得られる炭素材料を用いて膨張黒鉛を作製し、比表面積及び高密度の評価を行った。製鉄プロセスにおける副産物として得られる炭素材料を膨張黒鉛の原料とすることは可能であり、また、黒鉛化度が大きく粒径の大きい黒鉛をホストとすることによって、有機溶媒や重油等の高粘度液体の吸着材に応用した場合の性能向上が期待できることがわかった。

4. 難リサイクル材の再資源化

- 表面酸化した固体鉄上の液体 Cu および In の特異拡張濡れ現象 -

4-1 本研究の目的と背景

固体金属表面に酸化物が存在すると液体金属との濡れ性が悪くなることは一般に知られており、例えば、半田付けを行う際に、表面を磨いたり、あるいはフラックスを用いるのは、この酸化物層を除去するためである。ところが、固体鉄と液体銅の組み合わせに対しては、固体鉄の表面を一旦酸化し、次に液体金属が酸化しない雰囲気下において上記の表面酸化した固体鉄と液体 Cu を接触させると、液体 Cu は固体鉄の表面を拡張濡れる。図10はこの様子を示した結果であり、(a)は表面の酸化物を除いた純鉄の棒の先に Cu の液滴を接触させたときの様子で、液滴と固体 Fe が接触した部分にのみ、液滴が濡れている。一方、(b)は表面を予め酸化させた固体 Fe の棒と液体 Cu とを接触させた結果であり、液体 Cu は棒の先に接触させたただけであるが、表面を拡張して濡らしていることがわかる。さらに、酸化の度合いの強いほうがより拡張濡れが進行することがわかった。

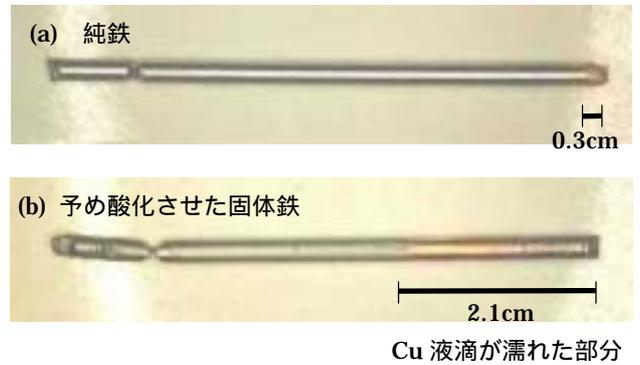


図10 : 液体 Cu と表面酸化した固体 Fe の棒[(a)純鉄を用いた場合、(b)予め酸化させた固体鉄の場合]との濡れ性(試料の右端に Cu 液滴を接触させた場合の結果)

また、容器形状の固体鉄に対しては、図11に示すように、容器内の底に入れた液体銅は、容器の内壁を這い上がり、外側の表面全体を濡らすほど、特異な拡張濡れ性を示す。

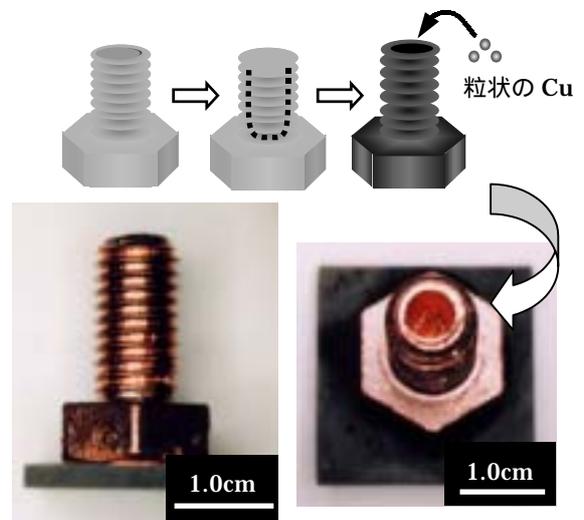


図11 ボルト形状の固体鉄上に特異拡張濡れした銅

以上の現象は著者らが見つけたもので、特異拡張濡れと称しているが、そのメカニズムは明確でない。固体表面の微細な気孔が毛細管現象を引き起こしている可能性もあり、また、液体金属とは通常濡れ性を示さない酸化物が関与していることも特徴である。ただし、この2つの点を考慮すると、セラミックスと金属の接合にこの現象を応用できる可能性がある。特にセラミックスの表面に広い範囲で金属相を密着させることができ、新たな複合材料の創成プロセスに応用できると考えている。特にこのプロセスの特徴として金属層内には微細な気孔が自発的に形成されるので、大きな表面積を必要とする新規化学電池(例えば燃料電池など)の電極材としての用途も考えられる。

しかしながら、前述のように、この特異拡張濡れ現象の成因は明らかでなく、基礎的なメカニズムを理解する必要がある。生成機構が明らかになれば、鉄と銅のみならず、他の物質の組み合わせや応用面の拡張も期待できる。そこで本研究では、この特異拡張濡れ現象のメカニズムの解明を目的として、下記の実験を行った。

- 1) Cu 以外の液体金属による特異拡張濡れの可能性の検討
- 2) 表面酸化した固体表面形状の影響
- 3) 表面酸化した酸化物相の影響(あるいは、気相中酸素分圧の影響)

4-2 実験結果

先ず最初に、Cu 以外の液体金属に対しても特異拡張濡れが生じるかどうかを調べるために、広い温度範囲でメカニズムの検討ができる低融点の Sn と In に着目した。前述の図 10、11 と同様の実験を行ったところ、液体 Sn も Cu 同様に特異拡張濡れを生じることがわかった。しかしながら、液体 Sn 中への Fe の溶解度が大きいいため、固体鉄表面が溶解し、表面構造が変化し、平坦な固体表面が得られないことがわかった。

そこで、Sn と同様な物性を有し、融点がさらに低い In に着目して、特異拡張濡れの可能性を調べた。その結果、In を用いると、Cu と同じく拡張濡れが生じることがわかった。特に、In の場合には、Fe の溶解度が小さいために、Cu の場合よりも、薄い膜状の拡張濡れが生じることが明らかとなった。また融点が低いことから、粘度が十分に低い 500 程度の温度でも特異拡張濡れを生じることがわかった。

次に、特異拡張濡れが生じやすい表面構造の検討を行った。固体 Fe 表面層に微細な気孔が均一に存在する場合、拡張濡れが生じやすい。このような表面層のみに微細な気孔を生成させるためには、固体 Fe を種々の温度で酸化させ、その後、還元して酸素を除去すればよいことがわかった。特に、800 で 20 分程度酸化した後、H₂ を含む雰囲気下で、還元すれば良好な微細気孔を有する固体 Fe 表面が得られた。その一例を図 12 に示す。

図 12 に示すように、表面から 100 ミクロン程度の厚さの層内に 3 次元状のポーラス層が生じ、この微細組織内に液体金属が毛細管現象を伴いながら拡張濡れする。

次に上記で得られた微細気孔を有する固体 Fe 表面に液体 In と液体 Cu の液滴を一部に接触させ、表面上を特異拡張濡れさせた試料の表面構造を図 13 に示す。

特に、In の場合には、図 13 (a)に示すように、表面の網目状の構造に沿って拡張濡れしていることがわかった。一方、Cu の場合には、表面全体を濡らし、網目構造は観察されない。

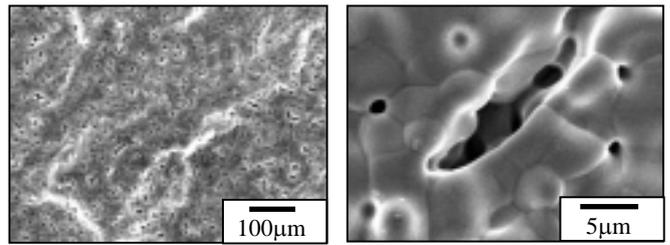
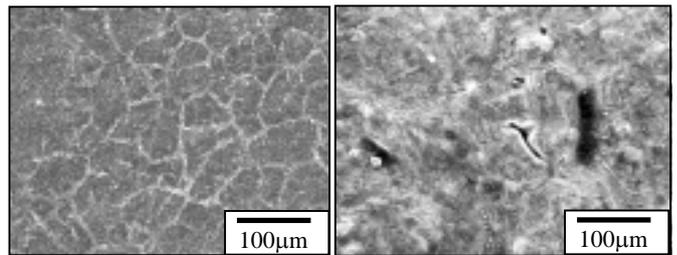


図 12 微細な気孔を有する固体 Fe 表面



(a)In (b)Cu
図 13 拡張濡れが生じた固体鉄の表面構造

次に液体 Cu を対象として、表面に存在する酸化物の条件を明確にするために、気相雰囲気中の酸素分圧を制御できる装置を作製し、酸素分圧を変化させて特異拡張濡れ現象を観察した。その結果を図 14 に示す。同図は気相中の酸素分圧とその気相と平衡共存する固体 Fe 上の酸化鉄の種類、ならびに、その条件下で得られた拡張濡れ実験後の試料を示している。この結果から、気相中の酸素分圧が低く、純鉄が安定に存在できる領域では良好な特異拡張濡れが生じるが、高酸素分圧下において表面相がマグネタイト相(Fe₃O₄)では、拡張濡れは生じないことがわかる。ただし、純鉄と共存するウスタイト相(FeO)の場合には、酸化物が存在しても液体 Cu が FeO を分解・溶解する現象を駆動力として拡張濡れが生じることがわかった。このことは、上述のように、酸素分圧を制御すれば、セラミックス上に酸化鉄層をバインダーにして金属層を広い面積にわたって接着できる可能性を示している。

そこで、セラミックス表面に酸化鉄を密着させ、その面上に Cu を拡張濡れさせ、異相を積層させて、セラミックスと金属の接合材を作製した。積層構造を有する試料ができたが、中間層の酸化鉄層を薄くすることが今後の課題であり、セラミックス表面への酸化鉄の焼結条件を現在検討している。

4-3 まとめ

本実験では、特異拡張濡れ現象の生成機構について検討し、そのメカニズムを明らかにすることができた。この拡張濡れには、表面の微細な気孔を必要とし、表面酸化した固体鉄を還元することによって得られる表面構造が最適であることがわかった。また、Cu 以外にも Sn や In でも同様な現象が生じることがわかった。さらに Cu を対象とした場合、固体鉄表面にウスタイト相が存在しても特異拡張濡れが生じることが明らかとなり、このウスタイト相の液体 Cu への分解・溶解反応が駆動力になっていることも明らかとなった。このことを利用して、セラミックス上へ酸化鉄層を介して Cu を薄い膜状に接合させることもでき、新たなセラミックス-金属接合のプロセス開発の基礎的な知見を得ることができた。

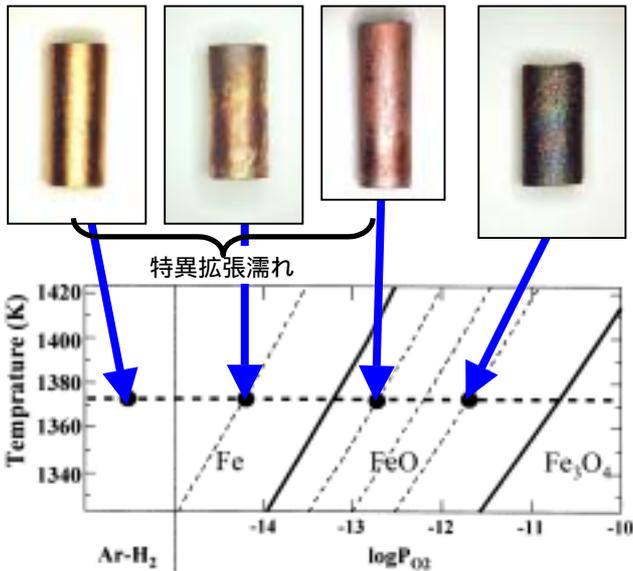


図 14 Fe-Cu系における酸素分圧による特異拡張濡れの生成条件の変化

5. 省エネルギー再資源化プロセスの検討 - 水熱合成・水熱インターカレーション装置の試作 -

本研究では、エネルギーの省力化とプロセス上、環境負荷の小さな物質を利用した材料プロセスを目指して、水熱合成プロセスに着眼した。

第一に、熱電材料の創製を目指し、特に、高水圧環境を利用して、異相界面の配向性を制御することによって、高性能の熱電材料の作製を目的として、Nagira ら⁽⁸⁾が開発を進めている $\text{-Na}_x\text{Co}_2\text{O}_4$ に着目した。この物質は、金属並みのキャリア濃度を持つため、酸化物としては低い電気抵抗率であり、一般の金属に比べて一桁以上高い熱電能を有している。さらに、結晶構造は層状構造であり、これに起因して電気抵抗率は特異方位性を有する。ただし、焼結体の配向性を向上させる必要がある。そこで、水熱合成法を利用して、水溶液に原料を溶解させ、圧力を印加した状態で反応を生じさせることによって配向性を有する焼結体母材の作製を計画した。

第二に、異相界面の有効利用を目指し、層状構造を有する材料の作製を目的として、粘土材料の合成に着目した。粘土材料は層状構造を有し、黒鉛と同様、その層間を利用した材料創製が期待できる。一方、製鉄プロセスにおける副産物である高炉スラグは、粘土の成分の一つであるケイ酸カルシウムに近い化学組成を有していることから、粘土材料の原料として期待でき、年間生成量が約 2500 万トンにも達する高炉スラグを原料とする粘土材料の創製は、資源の有効活用として有効であると考えられる⁽⁹⁾。

第三に、低エネルギーで層状材料の層間に異種材料を挿入する水熱インターカレーションに着目した。通常、インターカレーションには、物質を層間に挿入するために必要なエネルギーの供給が必要である。そのため、数百 以上の高温保持が必要であったり、今年度の本研究結果で述べたように、塩素ガスや CrO_3 等、毒性のある添加剤が必要であることが多い。しかしながら、水熱インターカレーションは、水の有する水和エネルギーを利用できるので、環境負荷を抑え、かつ低温でのインターカレーションが期待できる⁽¹⁰⁾。

以上の目的に必要な水熱合成・水熱インターカレーション装置の試作を行った。現段階では、装置の設計、試作に留ま

っているが、圧力制御が十分に行える装置を完成させることができた。圧力印加駆動部を中心とする装置の概略図を図 15 に、試作した装置の概観を図 16 に示す。

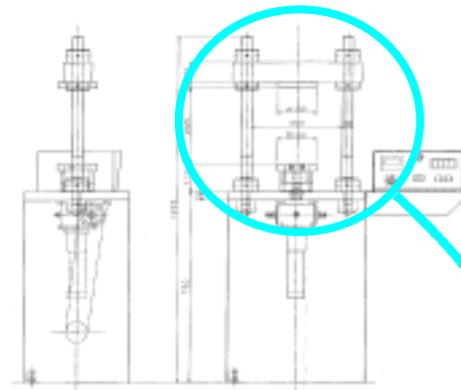


図 15 水熱合成・水熱インターカレーション装置



図 16 試作した水熱合成装置(圧力制御部)の概観

6. 終わりに

本研究では、静脈系材料プロセスの開発上新たに対象となる物質に着目し、異相界面制御による環境調和型材料の試作とその特性評価を行った。本年度の成果を生かし、新たに試作した水熱合成装置を利用して、さらに環境負荷の小さな材料プロセスに基づいた異相界面制御による先進材料の創製を今後試みる計画である。

7. 文献

- (1) 田中敏宏他：熱処理, 41 (2001) 1.
- (2) C. P. Wang et al.: Science, 297 (2002) 990.
- (3) 柴田浩司他：ふえらむ, 7 (2002) 252.
- (4) 大澤嘉昭：ふえらむ, 7 (2002) 261.
- (5) J. Walter et al.: Physics Letters A, 254 (1999) 65.
- (6) M. Suzuki et al.: Physical Review B, 62 (2000) 14171.
- (7) 岩下哲雄, 稲垣道夫: 日本化学会誌, 12 (1992) 1412.
- (8) T. Nagira et al.: Material Transaction, 44 (2003) 155.
- (9) 宮脇律郎他：粘土科学, 34 (1994) 11.
- (10) K. A. Carrado: Ind. Eng. Chem. Res., 31 (1992) 1654.

