

A11 遊星ボールミル処理による SiO 粉体の構造変化とその評価

(名工大 セラ研)

○LeeJeongBin・池内大道・XinYunJi・白井孝

E-mail: shirai@nitech.ac.jp

[緒言]

メカノケミカル(MC :MechanoChemical)法とは粒子に機械的なエネルギーを加えることによって粒子表面を活性化させる手法であり、一般的には遊星ボールミルを用いボールと粉末を高速で回転させ、ボールと粉末の衝突によりエネルギーを与え粉末表面にあらゆる変化を起こす。遊星ボールミルによって粉碎・せん断された粒子表面には結晶構造の歪みが生じ、イオンの溶出量が増加する効果が得られる。池内らは遊星 MC 処理をした SiO 粉末に塩基性溶液を滴下することで無焼成固化体を作製することに成功した¹⁾。しかし、アモルファス SiO₂とナノサイズの Si 粒子が SiO₂の亜酸化物で繋がっている SiO の構造を考慮すると²⁾、遊星ボールミルによって SiO 粒子の結合構造がどのように変化するのは明らかになっていない。したがって、本研究では SiO 粉末に様々な条件で遊星ボールミルを行い、処理前後の結合状態の変化を観察し、その応用について考察した。

[実験方法]

SiO 粉末(大阪チタニウムテクノロジーズ、平均粒径 5 μm)3g を 80ml のジルコニアポットにそれぞれ 5mm, 10mm, 15mm のジルコニアボール 40g と入れた。遊星ボールミル条件は回転速度を 300rpm にし、処理時間を 1 時間と 3 時間に変えながらボールサイズと処理時間による変化を観察した。ボールミル中のポット内部は SiO 粉末の酸化反応を防ぐため Ar 雰囲気置換した。評価は処理前の SiO と各条件での処理粉体に対して粒度分布、FT-IR、XRD、SEM、BET、ICP、SEM により評価した。

[結果]

まず、処理前後の粒度分布と SEM を観察したところ、平均 5 μm の原料粉体は遊星ボールミルによって粒径 1 μm 以下の粒子に粉碎、また粉碎された粒子同士が凝集して粒径 10 μm 以上の凝集体になっていることが確認できたが、処理条件による違いはなかった。BET と ICP により LiOH 溶液での比表面積あたりの Si⁴⁺イオン溶出量を測定した結果、処理後のサンプルのイオン溶出量が 2 倍から 7 倍まで増加していることが確認できた。XRD 結果からは 15mm のボールを用いたサンプルに対して Si 結晶のピークが検出され、いわゆる SiO の不均化反応が行われていることが確認でき、XPS 測定からも不均化反応の確認ができた。詳細については当日報告する。

1) 池内大道、第 28 回秋季シンポジウム、ケイ素系無機材料の表面活性とその応用、(2015)

2) AkihikoHirata, Nature Communication, 7:11591, DOI: 10.1038/ncomms11591, (2016)

A12 *b*軸配向シリカライト - 1 膜の合成における原料混合液調製条件の影響

(名古屋大学) ○杉下友亮・中村仁・鳴瀧彩絵・大槻主税

E-mail: ayae@chembio.nagoya-u.ac.jp

【緒言】 純シリカ MFI 型ゼオライトであるシリカライト - 1 は、高い疎水性を示し *b* 軸方向に直線状の細孔を有する。高度に *b* 軸配向したシリカライト - 1 の薄膜は、芳香族炭化水素の分離に適するため、その簡便な合成法が望まれている。本研究では、*b* 軸が基板に対して垂直に配向したシリカライト - 1 の薄膜を、原料混合物を石英基板上にコーティングして水蒸気処理するプロセスで作製した。原料混合物の熟成時間や、シリカ源の種類が、膜の配向性や形態に与える影響を調べた。

【実験】 シリカ源としてテトラエチルオルトシリケート (TEOS) を用いて、TEOS と水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPAOH) 水溶液を、モル比が $\text{TEOS}:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:0.32:2.7$ となるように混合した。一方、コイダルシリカ (CS) をシリカ源として、モル比が $\text{SiO}_2:\text{TPAOH}:\text{H}_2\text{O} = 1:0.32:5.19$ となるように調製した。これらのシリカ源の溶液を 0、15 分または 60 分間熟成した後、石英ガラスの基板にスピコートした。この試料をオートクレーブ中で水蒸気処理した。試料の結晶相を X 線回折 (XRD) により同定し、形態を電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) で観察した。

【結果と考察】 シリカ源として TEOS を用いた場合、XRD により原料混合物を熟成しない (0 分) 試料では、シリカライト - 1 の (0*k*0) 面に由来する回折線のみが検出され、15 分以上熟成した試料では、(0*k*0) 面以外に由来する回折線も検出された。TEOS を用いた場合では、FE-SEM によって、熟成しない試料 (Figure 1A) では、1 mm² にわたって平滑な表面が観察され、15 分以上熟成すると、300 nm 程度の結晶の凝集体が観察された。シリカ源として CS を用いた場合には、熟成していない試料および 15 分間熟成した試料において、(0*k*0) 面に由来する回折線のみが検出され、60 分間熟成した試料で、(0*k*0) 面に由来する回折線に加えて (501) 面に由来する回折線が検出された。FE-SEM によって、熟成を行っていない試料 (Figure 1B) および 15 分間熟成した試料では、シリカライト - 1 に特有のコフィン型の結晶を含む平滑な表面が観察され、60 分間熟成するとコフィン型の結晶と双晶を含む平滑な表面が観察された。以上より、シリカ源に TEOS, CS のどちらを用いても、原料混合物の熟成時間が短い場合に、高度に *b* 軸配向したシリカライト - 1 薄膜が得られた。熟成時間が短い原料混合物では、水蒸気処理する際に TEOS の加水分解、または CS の溶解が律速となり、急激な核形成が抑制され、高度に配向したシリカライト - 1 が得られたと考えられる。

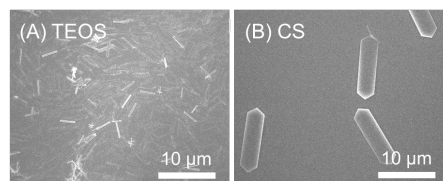


Figure 1. FE-SEM images of the surface of silicalite-1 film synthesized from reaction mixture containing (A) TEOS and (B) CS without aging.

A13 マイクロ波特異反応場を利用した金属酸化物合成と光触媒への応用

(名工大 セラ研) ○加藤邦彦・Sébastien Vaucher・洪正洙・辛韵子・白井孝*

E-mail*: shirai@nitech.ac.jp

【諸言】近年、蛍光灯等の室内光でも機能を発揮する「可視光応答型」光触媒の研究開発が盛んに行われている。可視光応答型酸化チタンは金属や非金属ドーピングにより得られるが [1,2]、可視光吸収が弱いことが課題であった。一方で、酸素欠損型 $\text{TiO}_2(\text{TiO}_{2-x})$ が可視光照射下において高活性を示すことが近年報告された [3]。しかし、作製過程で総計 170 時間超かつ 4 度の熱処理を経る必要があった。そこで本研究では、マイクロ波 (MW) の電界・磁界成分を分離した単独場 (シングルモード) において、各外場でのみ応答する物質を選択的に加熱することで、低エネルギー・高速で TiO_{2-x} を合成する全く新しい手法を開発した (図 1)。今回シングルモード MW 磁場加熱により金属酸化物 (TiO_{2-x}) を作製し、得られた材料が可視光照射下で高い光触媒活性を示したため報告する。

【実験方法】 2.45GHz シングルモードマイクロ波装置を用いて、金属チタン粉末を出力一定保持下で磁場加熱することにより目的物質を得た。この時、アルゴンと酸素の混合比を制御し酸素分圧を変化させた ($\text{Ar}:\text{O}_2=x:10-x$; $x=0\sim 10$)。結晶構造 (XRD)、Ti の価数 (XPS)、及び紫外-可視光応答性 (UV-vis) についてそれぞれ調査するとともに、可視光照射時の光触媒活性評価 (ローダミン B 分解実験) を行った。

【結果及び考察】 低出力 MW 磁場照射下 (20 W) において 2 分間の極めて短時間に急速昇温・降温を伴う熱履歴を持たせることに成功した (図 2)。得られた酸化物はルチル結晶であり、XPS 測定により酸化物表面において Ti^{3+} の存在が確認された。各条件における UV-vis スペクトルから、今回得られた酸化物は可視光全域で高い吸収がみられた。さらに光触媒活性評価では、一部の試料において標準物質 (P-25) に比べ比表面積が非常に低いにもかかわらず高活性を示した。

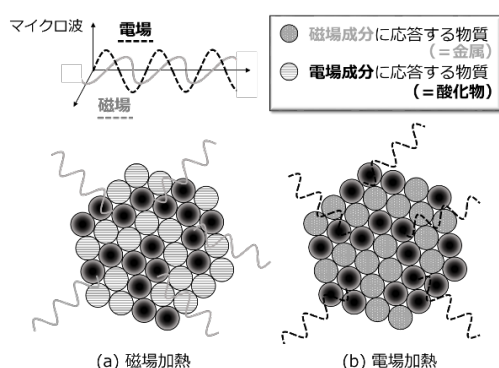


図 1 : マイクロ波加熱の特異性「選択加熱」

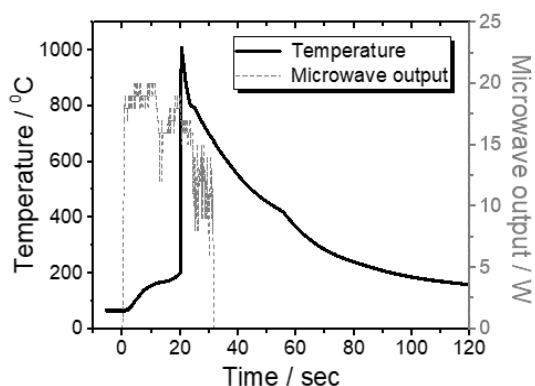


図 2 : マイクロ波磁場加熱における粒子の温度変化

[1] R. Asahi et al., *Science*, 293, 269(2001), [2] S. Klosek et al, *J. Phys. Chem. B* 105, 2815-2819 (2001), [3] X.Chen et al., *Science*, 331, 746 (2011)

A14 マイクロ波選択加熱による SiO/C 粉体への影響とその評価

(名工大 セラ研¹・EMPA²) ○野田啓尊¹、Sébastien Vaucher²、仙名保¹、藤正督¹、

辛韵子¹、洪正洙¹、白井孝¹

E-mail: Shirai@nitech.ac.jp

【諸言】

リチウムイオン二次電池の新規負極材料として SiO が注目されている。本研究室では、有機化合物の分解を利用し、SiO₂粒子と有機化合物を混合粉砕するメカノケミカル (MC) 反応により簡易的に SiO 粉体の合成を試みた。しかし、MC 処理後の試料には未分解の有機化合物が残存していると考えられるため、本研究では、MC 処理後の試料にマイクロ波加熱を施すことで未分解有機化合物を除去する事を試み、さらに加熱方法の違いによる試料の評価を行った。

【実験方法】

SiO₂と有機物の粉体を 9:1、8:2 の比で遊星ボールミル (Fritsch, Pulverisette5)により MC 処理を行った。また、これらの MC 処理後の試料をマイクロ波加熱装置を用いて 100W、Ar 雰囲気下で各有機化合物の熱分解温度まで加熱した。これらの試料を X 線光電子分光装置 (X-probe SSX-100, S. S. I 製)、核磁気共鳴装置 (JNM-ECA600 II, JEOL RESONANCE 製)、ラマン分光光度計 (NRS-3100, 日本分光(株)製)を用いて酸化還元状態、炭素成分の結合状態を評価した。

【結果と考察】

Fig. 1 より、MC 処理後の試料において原料の有機物には存在しない炭素間の sp² 結合を示すピークが現れた。MC 処理により有機物の構造が破壊され、再結合することで黒鉛構造が形成されたことが原因として考えられる。Fig. 2 の NMR スペクトルより、電気炉加熱後の試料のピーク位置と比べ MW 加熱後の試料の方が高周波数側に位置していることから、MW 加熱では SiO の構造変化は少ないことが分かった。

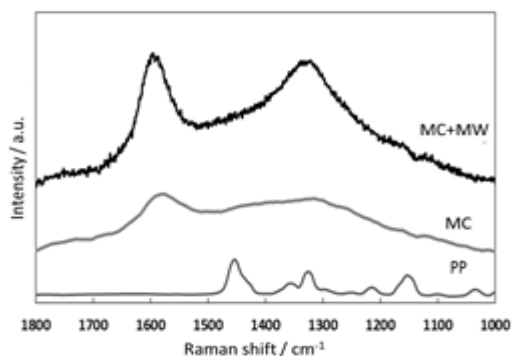


Fig. 1 Raman spectra of SiO₂+PP 9:1 powder

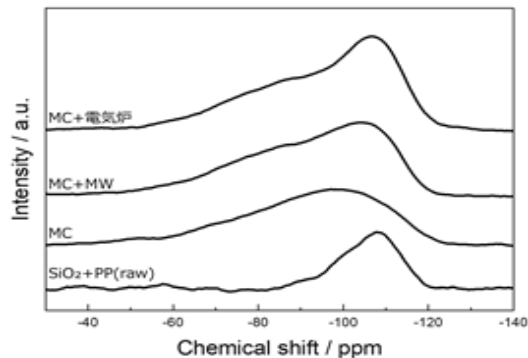


Fig. 2 NMR spectra of SiO₂+PP 9:1 powder

謝辞 本研究の一部は JST 国際科学技術共同研究推進事業により遂行された。

A15 原料粉体の違いが及ぼす表面変質への影響

(名工大セラ研) ○清水和加子・辛韵子・洪正洙・白井孝

E-mail: shirai@nitech.ac.jp

【緒言】

現在代表的な酸化物セラミックス材料として広く用いられているアルミナは、その用途、目的により様々な製法により製造されている。しかし製造方法の違いによりアルミナ粉体の純度や粒径、表面状態などが異なり、それらの違いによりその成形性、焼成性に多大な影響を与えると考えられる。そこで本研究ではアルミナ製造方法の違いが及ぼすスラリー作製時における表面状態の変化、得られるスラリー特性への影響について検討した。

【実験方法】

原料粉体はCVD法により製造されたアルミナ粉体A、バイヤー法により製造されたアルミナ粉体Bさらに金属アルコキシドの加水分解法により製造されたアルミナ粉体Cを用いた。これらの粉体に対して湿式遊星ボールミル処理、湿式転動ボールミル処理を行い、その表面状態をFT-IRとXRDにより評価した。また一部の条件に対し分散剤の吸着実験を行い、表面状態の変化により分散剤の吸着量に対してはどのような影響を与えるかを評価した。

【結果と考察】

Fig. 1はアルミナ粉体A, B, Cの原料粉体(a)と5mmのジルコニアボールを用いて3時間湿式遊星ボールミル処理を行った粉体(b)のIRスペクトルである。グラフ(a)では3種のアルミナ粉体間に大きな違いは見られないが、グラフ(b)ではアルミナ粉体BとCにのみアルミナ水和物であるバイヤライトのピーク(図中点線)が見られ、アルミナ粉体B, C間でもピーク強度に差があることがわかる。この結果から同条件の表面処理を行ってもアルミナ粉体の製造方法の違いにより水和挙動に影響を及ぼすことが分かる。当日は水和挙動に関するより詳細な評価に加え、分散剤吸着実験の結果について報告する。

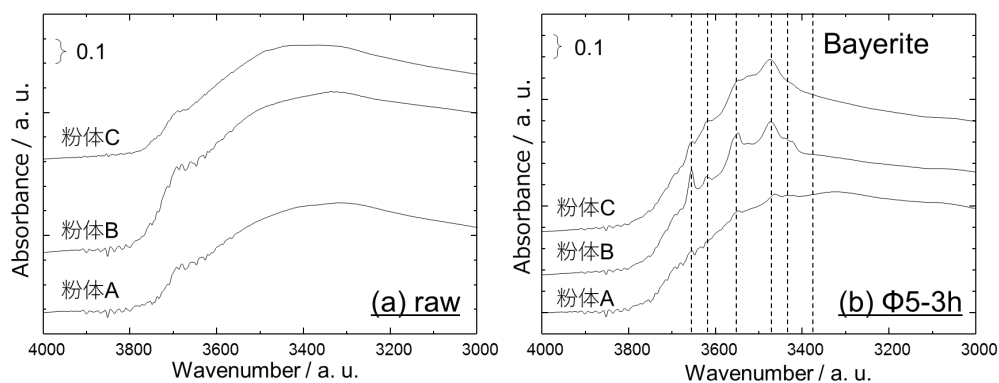


Fig. 1. 各粉体の原料粉体とボールミル処理後試料のIRスペクトル