

# A16 貝殻に由来した微構造をもつ顆粒状リン酸カルシウムのアンモニアガス吸着挙動

(名大院工<sup>1</sup>) ○加賀康太<sup>1</sup>・中村仁<sup>1</sup>・鳴瀧彩絵<sup>1</sup>・大槻主税<sup>1</sup>

E-mail: [ohsuki@chembio.nagoya-u.ac.jp](mailto:ohsuki@chembio.nagoya-u.ac.jp)

【緒言】リン酸カルシウム化合物の一種であるヒドロキシアパタイト (HAp) は有害ガスや重金属に対する優れた吸着特性を示し、環境浄化用吸着材への応用が期待されている。HAp 吸着材の性能は、微構造制御による比表面積の増大で向上する。本研究では、貝殻の持つ特異な微構造を活かして、高比表面積を持つ HAp の調製を試みた。貝殻から、熱処理により、多糖やタンパク質を除去し、これをテンプレートにした HAp を合成し、アンモニア (NH<sub>3</sub>) ガスに対する吸着特性を調べた。

【実験】アサリまたはカキの貝殻の粉碎物を 500°C で 24 時間熱処理し、顆粒状試料を得た。これらの試料 1.00 g を 1.00 mol/L (M) の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液 30 mL に浸漬し、160°C で 24 時間水熱処理した。得られた試料を超純水で洗浄し、40 °C で乾燥して試料を得た。表 1 に、試料名をまとめた。得られた試料の結晶相、微構造と比表面積をそれぞれ粉末 X 線回折 (XRD)、走査電子顕微鏡 (SEM) と窒素ガス吸脱着測定により評価した。試料 1.00 g を窒素ガス 3 L を封入したテドラー<sup>®</sup>バッグに入れ、そこに NH<sub>3</sub> ガスを 100 ppm の濃度となるように導入した。室温で 6 時間保持した後テドラー<sup>®</sup>バッグ内の NH<sub>3</sub> ガスの濃度を検知管で測定した。比較試料には市販の HAp 粉末 (太平化学産業製 HAP-100) を用いて同様に測定した。

表1 調製条件と試料名

試料名	原料	熱処理時間 (h)	水熱処理時間 (h)
m-HT	アサリ	24	0
m-HT/Hyd	アサリ	24	24
o-HT	カキ	24	0
o-HT/Hyd	カキ	24	24

【結果と考察】粉末 XRD により、m-HT と o-HT ではカルサイト、m-HT/Hyd と o-HT/Hyd では HAp が主な結晶相であることが分かった。熱処理した試料を (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 水溶液にて水熱処理すると、HAp を主な結晶相とする材料となった。SEM 像から水熱処理した試料の表面で、鱗片上の析出物が顕著に観察された。m-HT/Hyd を入れたバッグ内の NH<sub>3</sub> ガス濃度は、6 時間後に 3.4 ± 1.1 ppm まで、o-HT/Hyd を入れたバッグ内では、検出限界以下まで減少した。市販の HAp では、59 ± 9 ppm まで減少した。m-HT/Hyd と o-HT/Hyd、及び市販の HAp の比表面積は、それぞれ 5.76, 14.55 および 0.66 m<sup>2</sup>・g<sup>-1</sup>であった。以上の結果から、貝殻を出発原料に用いることで、貝殻の微構造に由来して比表面積が増大した HAp の顆粒が得られ、高い効率で NH<sub>3</sub> ガスの吸着が起こることが確かめられた。

## A17 B<sub>4</sub>C 薄膜の熱分解によるホウ素ドーピンググラフェンの作製

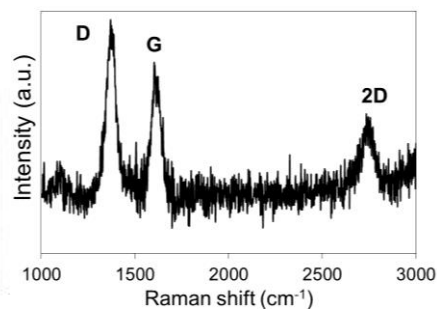
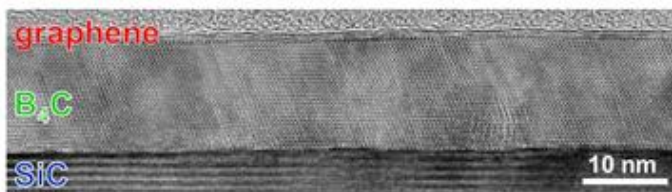
(名古屋大学<sup>1</sup>) ○高田奈央<sup>1</sup>・乗松航<sup>1</sup>・楠美智子<sup>1</sup>

E-mail: takata.nao@j.mbox.nagoya-u.ac.jp

**【緒言】** グラフェンは炭素原子 1 層分厚さの二次元ナノカーボン材料であり、高移動度、高機械的強度などの優れた特性を持つことから電子デバイスへの応用が期待されている。炭化ケイ素 (SiC) を真空中や不活性ガス雰囲気下で高温処理することにより絶縁性基板上に直接グラフェンを形成する SiC 表面分解法は、注目を集めている手法の 1 つであるが、他の炭化物からもグラフェンが生成することが分かってきた。これまでに我々は、炭化ホウ素 (B<sub>4</sub>C) 粒子の表面分解により、ホウ素がドーピングされたグラフェンの形成に成功した[1]。ホウ素のドーピングにより、新規特性の可能性が期待されるが、直接的な物性評価には至っていない。そこで今回我々は、SiC 基板上に B<sub>4</sub>C 薄膜を作製し、その熱分解によって基板上に大面積なホウ素ドーピンググラフェンを形成し、さらにその特性評価を行った。

**【実験方法】** 基板は、4H-SiC (000-1) 単結晶ウェハを 5x5 mm<sup>2</sup>に切り出し、HF 溶液で表面の自然酸化膜を除去したものをを用いた。まず、パルスレーザー堆積法(PLD)法により、10<sup>-4</sup> Pa 以下の真空中、基板温度 1600°C で B<sub>4</sub>C 薄膜を作製した。次に、得られた B<sub>4</sub>C 薄膜を大気圧 Ar 雰囲気中、1500°C で加熱を行うことで、表面にグラフェンを形成した。試料は原子間力顕微鏡 (AFM)、反射高速電子回折 (RHEED)、透過型電子顕微鏡 (TEM)、ラマン分光分析、および Hall 効果測定により評価した。

**【結果と考察】** Figure 1 に、グラフェン化後の TEM 像を示す。SiC 基板上に広範囲にわたって B<sub>4</sub>C 薄膜が成長していることが分かる。この B<sub>4</sub>C 薄膜は、SiC 基板と [11-20]<sub>B<sub>4</sub>C</sub>//[11-20]<sub>SiC</sub> の方位関係を持ってエピタキシャル成長していることが分かった。また、表面には 2~3 層程度のグラフェンが観察された。この試料から得られたラマンスペクトルを Figure.2 に示す。明瞭な 2D バンドが観測されたことから大面積なグラフェンの存在が確認された。また、D バンドの強度が大きいことからホウ素ドーピングが示唆される。当日はさらにホウ素ドーピンググラフェンの電気特性についても報告する。



**Figure 1** TEM image of graphene grown on B<sub>4</sub>C/SiC. **Figure 2** Raman spectrum of graphene derived from B<sub>4</sub>C.

[1]W. Norimatsu, K. Hirata, Y. Yamamoto, S. Arai and M. Kusunoki, J. Phys: Condens. Matter., 24, 314207 (2012).

## A18 AD法における $\alpha$ -アルミナ膜の組織制御

(JFCC<sup>1</sup>・横浜国大<sup>2</sup>) ○田中誠<sup>1</sup>・川島直樹<sup>1</sup>・北岡諭<sup>1</sup>・横江大作<sup>1</sup>・加藤文晴<sup>1</sup>・長谷川誠<sup>2</sup>

E-mail: [m\\_tanaka@jfcc.or.jp](mailto:m_tanaka@jfcc.or.jp)

【緒言】我々は、これまで、航空機ジェットエンジンの高圧タービン部材として期待されている SiC 繊維強化 SiC マトリックス複合材料を対象とした放射熱反射機能を有する新規の耐環境保護膜 (EBC) について提案してきた<sup>1)</sup>。放射熱反射 EBC は、二種類の耐熱性酸化物を用いた周期積層膜で、二相間の屈折率差を利用して放射熱反射機能を発現する。これまで、低屈折率材として $\alpha$ -アルミナ、高屈折率材として Al 固溶  $Y_2Ti_2O_7$  を選定し、緻密質膜が形成可能なエアロゾルデポジション (AD) 法を用いて周期積層膜の作製について検討してきた。その取り組みの中で、AD 法により成膜した $\alpha$ -アルミナ膜は、(0001)面が基板面と平行となる繊維集合組織が形成される傾向にあることを見出した<sup>2), 3)</sup>。 $\alpha$ -アルミナの(0001)面は、その他の結晶面に比較して表面エネルギーが小さく化学的安定性、機械的強度、耐摩耗性に優れることから、高温水蒸気に対する耐食性の向上が期待できるとともに、切削チップのコーティング等、幅広い産業分野での適用が見込まれる。しかしながら、形成される集合組織形態と AD 成膜条件の関係については、十分に調べられていない。AD 法による集合組織の形成は、成膜中に原料粒子が基板に衝突する際の $\alpha$ -アルミナ粒子のすべり系の活動によって説明できることが報告されており<sup>4)</sup>、基板への衝突時に生じる衝撃応力、すなわち、衝突速度が集合組織の形成と密接な関係を持つことが予想される。そこで、本研究では、AD 成膜時の原料粒子の基板への衝突速度を変化させ、形成される $\alpha$ -アルミナ膜の集合組織制御について検討した。

【実験方法】AD 成膜における原料粒子の基板への衝突速度  $V$  は飛行時間差法により測定し、キャリアガス種 ( $N_2$ ,  $He$ ) ならびにガス流量を変化させることで衝突速度を制御した。基板には、放射熱反射 EBC の構成材である Al 固溶  $Y_2Ti_2O_7$  を用いた。形成した膜の集合組織形態は、(01 $\bar{1}$ 2)、(11 $\bar{2}$ 3)、及び (11 $\bar{2}$ 6)面の XRD 極点測定を行い、測定結果に基づいて結晶方位分布関数を算出し、完全正極点図により評価した。また、蛍光分光法を用いて膜内の歪みを評価した。膜の微細組織は、SEM 及び TEM を用いて観察した。

【結果及び考察】Fig. 1 に AD 法により形成した $\alpha$ -アルミナ膜の(0001)面の完全正極点図を示す。低速衝突の場合、極密度の高い位置が中心に存在し、(0001)面繊維集合組織が形成された。一方、中速衝突では、 $\alpha$ -アルミナの劈開面である(10 $\bar{1}$ 4)面の繊維集合組織が形成され、さらなる速度の増加に伴い集合組織形態はランダム配向に近づくことがわかった。SEM による膜の断面観察の結果、低速衝突では緻密質膜が形成し、衝突速度の増加に伴い多孔質膜が形成することがわかった。また、低速衝突により形成した膜の TEM 観察では、粒子の塑性変形が観察されるとともに、蛍光スペクトル測定では、衝突速度が低速になるにつれて歪みが大きくなることが明らかとなった。以上より、低速衝突条件では原料粒子の塑性変形により粒子間の隙間を埋めながら膜形成することで緻密質膜となり、高速衝突条件では原料粒子の破碎を伴いながら堆積することで多孔質膜が形成するものと考えられる。

【謝辞】本研究の一部は、JST-ALCA の一環として実施したものである。

【参考文献】1) 田中誠ら, 材料, 64 (2015) 431.

2) M. Hasegawa et al., Mater. Trans., 57 (2016) 1714.

3) M. Tanaka et al., J. Euro. Ceram. Soc., 37 (2017) 4155.

4) 小室雅大ら, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム講演予稿集, 1B07 (2016).

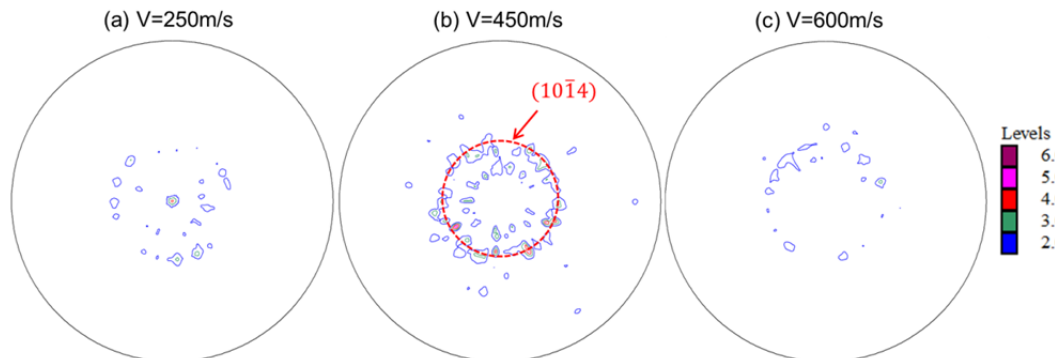


Fig. 1 The (0001) pole figures for the  $Al_2O_3$  layer coated in the conditions of (a) low impact velocity (250m/s), (b) medium impact velocity (450m/s), and (c) high impact velocity (600m/s).

## A19 高次構造制御された酸化ニオブナノ粒子の水熱合成

(名工大) ○ 淵上輝顕・木俣良介・柿本健一

E-mail: fuchigami.teruaki@nitech.ac.jp

### 【緒言】

酸化ニオブナノ粒子は有機合成におけるルイス酸触媒として、またリチウムイオン電池のアニードとしての利用が期待されている。高い触媒活性やイオン伝導性を得るためには、ナノ粒子の複雑な高次構造を制御し、界面を効果的に利用する必要がある。本研究では、液中に遊離している有機酸イオンがナノ粒子の核生成、粒成長過程に影響すると考え<sup>[1]</sup>、有機酸を添加した水熱合成による高次構造制御を目的としている。本検討では、シュウ酸を添加した水熱合成により酸化ニオブナノ粒子を合成し、シュウ酸イオン濃度と高次構造、諸特性の関係を調査した。

### 【実験方法】

0.02 mol/L シュウ酸ニオブ錯体水溶液に無水シュウ酸を 0-0.4 mol/L になるように添加し、300 RPM で攪拌しながら 200 °C、2 時間加熱して酸化ニオブナノ粒子を合成した。遠心分離と加水を繰り返して 3 回洗浄した後に、60 °C で乾燥させた。TEM および SEM を用いてナノ粒子の微細構造観察を、BET 法により比表面積を測定した。

### 【結果と考察】

図 1 に合成した酸化ニオブナノ粒子の TEM 像を示す。シュウ酸を添加せずに合成した試料では、短軸長 8 nm、長軸長 60 nm 程度のロッド状構造が観察された。一方、シュウ酸を 0.4 mol/L 添加した試料では、短軸長 3-5 nm のナノロッドが放射状に成長したウニ状構造が観察された。この結果から、シュウ酸イオンがロッド状構造の形成に寄与している、また遊離のシュウ酸イオン濃度が核生成と粒成長過程に影響していると考えられる。表 1 に BET 比表面積を示す。ウニ状酸化ニオブナノ粒子では、単分散ナノロッドの十倍以上のサイズにも関わらず、表面の特異なナノ構造によって、190 m<sup>2</sup>/g と大きな比表面積を示した。講演では高次構造と物性の関係について議論する。

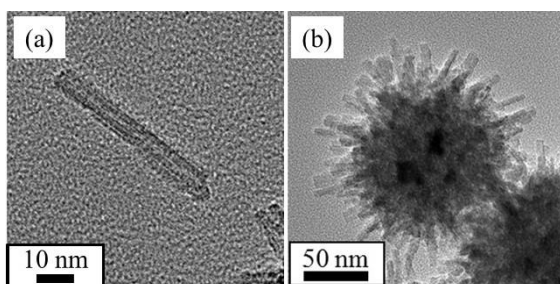


図 1 シュウ酸添加量を変えて水熱合成した酸化ニオブ粒子の TEM 像(a) 0 mol/L、(b) 0.4 mol/L

表 1 シュウ酸添加量を変えて合成した酸化ニオブ粒子の BET 比表面積

シュウ酸添加量 (mol/L)	形状	BET 比表面積 (m <sup>2</sup> /g)
0	ロッド	285
0.4	ウニ	190

### 【参考文献】

[1] Teruaki Fuchigami and Ken-ichi Kakimoto, J. Mater. Res., 32, 17 (2017) 3326-3332

## 【緒言】

1975年にポリカルボシラン(PCS)による炭化ケイ素(SiC)繊維作製法が発明され<sup>[1]</sup>、現在は炭化ケイ素繊維を用いた複合材料作製法およびSiC繊維作製法改良の研究が盛んである<sup>[2]</sup>。

その一方で、SiC繊維作製法改良に対する需要も存在しており、その需要の1つとして「炭化ケイ素繊維の低コスト化」が挙げられる。このSiC繊維が高騰する原因として、「原材料であるPCSの価格(¥80,000/kg)」と「繊維状PCS(生糸)の短繊維化による歩留まりの低下」の2つが挙げられている。短繊維化については、紡糸直後の生糸表面に生成している無数のクラックが非常に容易に進展することが原因として知られている。

これらの問題を達成するための方法として、PCSと構造が近似しており、かつPCSに対して相溶性の良好なシロキサン系ポリマーをポリマーブレンド法により混合する方法を着想した。一部のシロキサン系ポリマーはPCSに構造が近似している上に安価(～¥9,000/kg)であり、かつ熱硬化性を有している。その為、シロキサン系ポリマーの混合により原料コストを低下させた上で、生糸表面からのクラック進展を熱硬化性で阻止して短繊維化を解消できるという、理にかなった方法である。

本研究では、PCSに対して数種類のシロキサン系ポリマーを混合した場合の特性の変化、および生糸・SiC系繊維の強度を測定し、シロキサン系ポリマーを混合する方法の妥当性について、紡糸性と繊維強度を中心に考察を行った。

## 【実験方法】

ポリカルボシラン(以下PCS、日本カーボン製)に対し、複数のシロキサン系ポリマー(ポリメチルフェニルシロキサン(以下PMPHS、信越シリコーン製)、ポリシルセスキオキサン(以下PSQ、Wacker Chemie AG製)、またはPMPHSとPSQの混合ポリマーを用意し、任意の比率でPCSとシロキサン系ポリマーをポリマーブレンド法にて混合した試料ポリマーを複数作製した。

これらの混合ポリマーをArでガスシールしながら加熱し、回転粘度計(RB85、東機産業製)を用いて加熱時の粘度を測定した。次に、同じポリマーを用いて溶融紡糸を行い、繊維用引張試験機(Model-1305VC、アイコーエンジニアリング製)を用いて溶融紡糸直後の繊維の引張強度を測定した。その後、これらの繊維を、大気流通下にて200℃で加熱して酸化不融化を行い、不融化後にAr雰囲気下1000℃で加熱し、繊維の焼成を行った。この時、400～600℃における繊維内の結合をFT-IRにて測定し、焼成後の繊維をXRDにて分析した。最後に、上記繊維用引張試験機にて、焼成後の繊維の引張強度を測定した。

## 【結果と考察】

PCSに対し、PMPHSは最大で30wt%まで相溶が可能であり、かつ、PMPHSの混合量が増加するにつれて紡糸可能な温度域が低温側にシフトする傾向にあった。一方、PSQもPMPHSと同等以上の相溶性を有していたものの、紡糸可能な温度域が高温側にシフトする傾向にあった。また、PMPHSを混合した場合に比べ、PSQを混合すると熱酸化不融化しづらい傾向にあることも判明した。

その他の結果や考察等については、当日報告する。

## 【参考文献】

1. S. Yajima, et al., *Chem. Lett.*, (1975) 931
2. K. Okamura, et al., *J. Inorg. Organomet. Polym.*, 2 (1992) 172