

令和 4 年 6 月 12 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的研究（開拓）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H05341・20K20357

研究課題名（和文）焼成不要の環境低負荷水熱法による緻密化プロセスの開発

研究課題名（英文）Development of densification process by environmental low load hydrothermal method without firing at high-temperatures

研究代表者

中平 敦（Nakahira, Atsushi）

大阪府立大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：90172387

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 19,900,000円

研究成果の概要（和文）：セラミックス材料（ゼオライトやメソポーラス材料、金属有機構造体などのナノポーラス材料、各種層状材料、各種酸化物セラミックスなど）をモデルマテリアルとして、新規改良型水熱プロセス処理において溶解・再析出メカニズムを制御し、焼成することなしに、無焼成で緻密化を最適化するプロセスの開発することを目標に研究開発を行った。特に現在の水熱プロセスをベースプロセスに水溶液溶媒下にて中低温域（100～300℃）の新規改良型水熱プロセス処理を行なうことで、さまざまなプロセス因子を最適化することで各種セラミックスを100～300℃の温度域にて緻密化を可能とするバルクプロセスを開発できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

セラミックスは通常、高温処理による焼成プロセスにて製造されるが、本研究により得られた成果により高温焼成不要な改良型水熱プロセスを確立できると、エネルギー消費を低減し、更に高温での焼成にともなう二酸化炭素排出を抑えられる。これらの研究成果により、省エネルギープロセスの実現が可能となり、さらにカーボンフリーへの貢献が期待できるため、環境低負荷な製造プロセスの実現につながる重要な要素技術開発となり、持続可能な社会の実現に向け大きく貢献できる。

研究成果の概要（英文）：Development of a new improved hydrothermal process treatment using dissolution/precipitation mechanism was carried out for various ceramic materials (a zeolite, mesoporous material, nanoporous materials such as Metal Organic Framework, various layered materials, various oxide ceramics, etc.) as model materials. We conducted research and development with the goal of developing a process that optimizes densification without firing without firing. In particular, by performing a new and improved hydrothermal process treatment in the mid-low temperature range (100 to 300 °C) under an aqueous solution solvent using the current hydrothermal process as the base processing, various processing factors can be optimized by optimizing various processing factors. We were able to develop a bulking process that enables densification of ceramics in the temperature range of 100 to 300 °C.

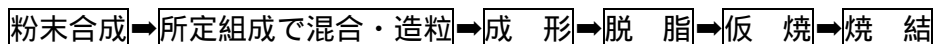
研究分野：セラミックス

キーワード：セラミックス 水熱 プロセッシング 無焼成 構造評価

## 焼成不要の環境低負荷水熱法による緻密化プロセスの開発

### 1. 研究開始当初の背景

セラミックスの合成は、概ね以下のようなプロセスにて進められ、出発セラミックス原料を種々の手法で成形し、その後、仮焼や焼結などの高温での熱処理焼成プロセスを経て作製される。



仮焼や焼結などの焼成プロセスによる高温処理が行われる際に、多大なエネルギーを消費するため、セラミックス合成において革新的な省エネルギープロセスが求められている。さらに脱脂などを含めた高温での焼成プロセスにおいては、多くの CO<sub>2</sub> 発生をともなっており、原発事故以降、化石資源利用による火力発電が急増する昨今、ますます CO<sub>2</sub> 発生を抑制する方策が求められている。このような状況の下、今後もセラミックス合成において CO<sub>2</sub> 削減と省エネルギーが重要なテーマであり、この CO<sub>2</sub> 削減と省エネルギーを可能にするような新規プロセス開発が求められている。

水熱プロセスによる材料合成の研究は古くから行われ、セラミックスナノ粒子やナノ金属微粒子等を合成され、有用なナノ材料の合成プロセスの一つ位置づけられてきた。この水熱プロセスは、現在、未利用でほぼ廃棄されている熱エネルギー源（100～300℃）を利用できるという大きな利点を持っており、CO<sub>2</sub> 削減と省エネルギーにつながる可能性を有する環境低負荷合成プロセスであり、これらの水熱プロセスをベースとしたセラミックス合成プロセスはいまだ多くの可能性を持つポテンシャルの高いプロセッシングとして位置づけられている。

そこで本研究では、セラミックスを対象として、水熱プロセスをベースとしたプロセスにて、焼成不要の環境低負荷水熱法による緻密化プロセスの開発を目指した基礎的研究を進めることとし、CO<sub>2</sub> 削減と省エネルギーを可能にするような新規プロセス開発に向けた研究を進める事とした。

### 2. 研究の目的

従来、マイクロポーラスおよびメソポーラス材料（ナノポーラス材料）、さらには層状ナノ空間を有する粘土様構造を有するセラミックスは、ナノポーラス構造や層状ナノ空間を保持したままでのバルク化に向けた緻密化は困難であった。例えば通常の熱処理プロセスにて高温にて焼成しバルク化を試みれば、緻密化が進行する過程で、熱処理にともない拡散現象によりこれらの細孔は消失し、最終的には細孔構造の保持は不可能であり、多孔構造を保持した多孔体のバルク化は不可能であった。

そこで、本研究では、高温での焼成不要の環境低負荷水熱法による緻密化プロセスの開発のためのモデル材料としてナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスをターゲットに、これらセラミックスを合成し、これらを出発原料として、ナノポーラス構造や層状ナノ空間を保持したままでのセラミックス材料のバルク化を可能とするプロセスの開発を目的とした。

### 3. 研究の方法

モデル材料として、ナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスとして、ナノポーラスシリカやナノポーラスアルミナを界面活性剤を鋳型とした分子鋳型法（テンプレート法）にてソフトケミストリープロセスにて合成した。更に、一部 Cs 吸着能の高いモルデナイトなどのゼオライトを対象に、ソフトケミストリープロセスである水熱プロセスをベースとしてナノポーラス材料を合成した。併せて無機有機ハイブリッド材料の MOF（金属有機構造体：Metal Organic Framework: 以下 MOF と表記）材料などの各種の新規ナノポーラス材料をソフトケミストリープロセスにて合成した。さらに層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスとして、ハイドロタルサイトなどの層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスを、共沈法などのソフトケミストリープロセスにて合成し出発原料を合成した。

合成した原料は、乾燥後、種々のキャラクタリゼーション（XRD、FT-IR、SEM、TEM など）を行い、目的の構造（ナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する微細構造）を有するセラミックスであることを確認した。

次いでそれを出発原料として、現在の水熱プロセスをベースに水溶液溶媒下にて中低温域（100～300℃）の新規改良型水熱プロセス処理を行なうことで、各種セラミックスを 100～300℃ の温度域にて緻密化を可能とするバルク化プロセスの開発を進めた。特に、水熱下での溶解析出プロセスを制御すべく、従来水熱プロセスを改良し、さらに水熱などのプロセス時のパラメーターとして、例えば、溶媒および添加溶媒、溶媒量、反応水熱温度、反応水熱時間、水熱時の圧力などのパラメーターの最適化を進め、緻密化を可能とするパラメーター解明とその知見による水熱プロセスの改良を行った。種々の材料合成時、100～

300 での改良型水熱プロセス処理を行ない、その得られたバルクセラミックス試料を評価することにより、中低温度域で緻密化させるために必要な合成パラメーターを明らかにし、その得られた成果を水熱処理プロセスの改良にフィードバックして、プロセスの改良および刷新を進め、本研究の目的に合致するプロセス確立を進めた。得られたバルクセラミックス試料のキャラクタリゼーションは、主に XRD、FT-IR、SEM、TEM などにより進め、さらに一部のサンプルについては放射光施設での XAFS などの分光学的手法による構造解析を行った。

#### 4. 研究成果

本研究ではナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する粘土様の構造を有する各種セラミックスを対象に、緻密化を達成し、細孔を保持したままバルク化を試み、高温での焼成不要の環境低負荷水熱法による緻密化プロセスの開発を進めた。

水熱プロセスをベースとして合成プロセスにてナノポーラスシリカやナノポーラスアルミナ、さらにモルデナイトなどのゼオライトなどのナノポーラス材料の合成に成功した。併せて、無機有機ハイブリッド材料の MOF をソフトケミストリープロセスにて合成した。さらに各種組成のハイドロタルサイトなどの層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスの合成に成功した。次いで、これらセラミックス材料は目的の構造(ナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する微細構造)を有するセラミックスであることを種々のキャラクタリゼーションにより確認し、次のステップのための出発原料とした。

メソポーラスシリカおよびメソポーラスアルミナを原料として、改良型水熱プロセスにて加圧しながら、水熱条件を実現することで、メソポーラス構造を有したまま緻密なバルク状メソポーラスシリカ体やバルク状メソポーラスアルミナ体を作成できた。本研究で得られたこれらバルク体は、出発原料のメソポーラス粉末の比表面積に近い高比表面積を持つバルク体であり、緻密化と共にメソポーラス構造を維持されていることが明らかとなった。緻密なメソポーラスシリカバルク体はパラメータを最適化することで透光性を有する緻密バルク体が得られることが分かった。

Cs 吸着能の高いモルデナイトなどのゼオライトを対象にして、水熱プロセスにて合成したモルデナイトを出発原料として合成した。次いでそれを用い、改良型水熱プロセスにて加圧しながら、水熱条件を実現することで、ナノポーラス構造を有したまま緻密なバルク体を作成することができた。これら緻密バルク体は、概ね出発ゼオライト粉末に近い、高比表面積を持つバルク体であり、緻密化と共にナノポーラス構造が維持されることが本研究で明らかとなった。

無機有機ハイブリッド材料の一つである ZIF-8 (Zeolitic Imidazolate Framework) は、Zn イオンを金属源、2-メチルイミダゾールを有機配位子源とする MOF の一種であり、優れた耐水性・耐熱性(～350 )を有し、天然ガスの精製材等としての応用が期待されているが、これらを出発原料として改良型水熱プロセスにて加圧しながら、水熱条件を実現することで、MOF 構造を有したまま緻密なバルク体を作成することができた。更に本プロセスは、他の MOF 材料にも有効な緻密化プロセスであることが明らかとなった。

各種組成を取るハイドロタルサイトなどの層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスを、共沈法などのソフトケミストリープロセスにて合成し出発原料を合成し、それを用い、改良型水熱プロセスにて加圧しながら、水熱条件を実現することで、層状ナノ空間を有する層状構造を保持したまま、緻密なバルク体を作成することができた。さらに、緻密なハイドロタルサイトバルク体はパラメータを最適化することで透光性を有する緻密バルク体が得られることが分かった。

以上のように、ナノポーラス材料や層状ナノ空間を有する粘土様セラミックスを対象に、緻密化を達成し、細孔を保持したままバルク化が可能であることを明らかにした。特に、パラメータを最適化することで、水溶液溶媒を僅かに添加し 100 ～ 300 での改良型水熱プロセス処理によって、溶解・再析出メカニズムを制御し、最適化することにより、セラミックスを高温焼成することなくバルク化(緻密化)できるプロセスを確立できた。これにより、水熱合成できる材料系は概ね溶解・再析出メカニズムにより合成されるので、水熱プロセスや他のソフトケミストリープロセスなどで合成できる材料にはすべてこのバルク化(緻密化)プロセスが応用可能となるという汎用的なプロセスに展開できることを示す。また、他の無機有機ハイブリッド材料(MOF など)にも十分適用可能なプロセスでもあることが明らかとなった。

本研究で確立した本改良水熱プロセスに関する研究を進めれば、最終的に、高温熱処理プロセスを不要とした省エネルギー型の緻密化プロセスが実現し、その結果、セラミックスバルク合成において CO<sub>2</sub> 削減にも大きく貢献できる環境低負荷な合成プロセスの構築に繋がると期待される。更に本改良水熱プロセスでは、ほぼ未使用の熱源である 100～300 のエネルギー源を利用できるので、本研究を通じて、開発した改良水熱プロセスが省エネルギー・環境低負荷なプロセスとして、一層貢献できる重要な成果であることを明らかにすることができた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 吉田要	4. 巻 38
2. 論文標題 電子顕微鏡による細孔内カチオンの原子スケール構造解析	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ゼオライト	6. 最初と最後の頁 95-102
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kaname Yoshida	4. 巻 6
2. 論文標題 Atomic-scale imaging of zeolites with transmission electron microscopy	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Accounts of Materials & Surface Research	6. 最初と最後の頁 40-48
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 吉田要
2. 発表標題 その場電子顕微鏡観察による貴金属触媒能評価
3. 学会等名 第15回触媒劣化セミナー
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kaname Yoshida
2. 発表標題 Problems for direct observations of chemical and physical reactions with electron microscopes
3. 学会等名 ICMaSS2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田要・酒井求・田中秀樹・松方正彦・佐々木優吉
2. 発表標題 ゼオライト細孔内銀クラスターの構造解析
3. 学会等名 日本顕微鏡学会第77回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 板垣 陽地, 神澤 恒毅, 宮本 典彦, 村田 秀信, 徳留 靖明, 中平 敦
2. 発表標題 超臨界流体を用いた表面修飾金属酸化物微粒子の乾燥
3. 学会等名 第15回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 川鍋 僚, 村田 秀信, 徳留 靖明, 中平 敦
2. 発表標題 溶液法により合成したハイドロキシアパタイトの組成への Mg イオン添加の影響
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉住 真衣, 荒木 加永子, 榎村 眞一, 徳留 靖明, 村田 秀信, 中平 敦
2. 発表標題 強制薄膜式リアクターを用いた合金ナノ粒子の合成
3. 学会等名 第15回日本セラミックス協会関西支部学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉田 要
2. 発表標題 その場電子顕微鏡観察による貴金属触媒能評価
3. 学会等名 第15回触媒劣化セミナー
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kaname Yoshida
2. 発表標題 Problems for direct observations of chemical and physical reactions with electron microscopes
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS2021)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 南 雄也, 村田 秀信, 徳留 靖明, 吉田 要, 中平 敦
2. 発表標題 様々な骨格構造を持つAg添加ゼオライト蛍光体の合成
3. 学会等名 日本材料学会第6回材料WEEK
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 川鍋 僚, 村田 秀信, 中平 敦
2. 発表標題 化学量論組成ハイドロキシアパタイトナノ結晶の合成と焼結挙動
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2020年～2021年

1. 発表者名 中村寿樹, 武藤則男, 中平敦
2. 発表標題 過熱水蒸気加熱炉の紹介と過熱水蒸気を利用したセラミックスの高速脱脂
3. 学会等名 第2回 過熱水蒸気新技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2020年 ~ 2021年

1. 発表者名 中村天斗, 村田秀信, 徳留靖明, 中平 敦
2. 発表標題 LDHの気相再水和に関する湿度の影響
3. 学会等名 日本材料学会セラミック材料部門委員会第155回公開 委員会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村寿樹, 和田匡史, 永井敬大, 矢野 仁, 北岡 諭, 武藤則男, 中平 敦
2. 発表標題 過熱水蒸気によるセラミック成形体脱脂工程の短縮および、過熱水蒸気利用技術の紹介
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 南 雄也, 村田秀信, 徳留靖明, 中平 敦
2. 発表標題 遊星回転水熱合成法によるCHA型ゼオライトの合成 と 評価
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Nakamura, H. Murata, Y. Tokudome, A. Nakahira
2. 発表標題 Effect of Humidity on Rehydration of Layered Double Hydroxides in Air
3. 学会等名 The 13thPacificRim Conference of Ceramic Societies (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中村寿樹、武藤則男、中平 敦
2. 発表標題 過熱水蒸気によるアルミナ成型体の高速脱脂及び、脱脂成型体の残炭測定
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中村寿樹、武藤則男、中平 敦
2. 発表標題 過熱水蒸気によるセラミックス押出成型体の高速脱脂
3. 学会等名 粉体粉末冶金協会 平成29年度秋大会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉田 要  (Yoshida Kaname)  (00397522)	一般財団法人ファインセラミックスセンター・その他部局等・上級研究員   (83906)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件



8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------