

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：16401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655195

研究課題名(和文)水蒸気による固相反応の促進

研究課題名(英文)Acceleration of solid state reactions by water vapor

研究代表者

柳澤 和道 (Yanagisawa, Kazumichi)

高知大学・教育研究部総合科学系・教授

研究者番号：90145110

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：水蒸気を導入することにより固相反応が促進され、低温で単相が合成できることを、チタン酸塩、ジルコニウム酸塩、ケイ酸塩などの合成において実証し、水蒸気の役割について考察した。さらにフラックス成分を添加して水蒸気を導入することにより、目的物の生成温度を大幅に低下することができた。この水蒸気導入法は、クリソタイルの熱分解物とセメント成分との反応を促進することができ、アスベスト含有廃棄物中の無害化にも効果があることがわかった。

研究成果の概要(英文)：Water vapor accelerated the solid state reactions and single phases of titanates, zirconates, silicates and so on were prepared at low temperatures. The role of water vapor was discussed. Furthermore, the addition of flux such as NaCl to the starting mixtures and the heat treatment in water vapor remarkably lowered the formation temperatures of desired silicates. Water vapor accelerated the reaction of the chrysotile decomposed material and cement components, so that the reaction in water vapor is useful to detoxify the waste containing asbestos.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：固相反応 水蒸気 低温合成 チタン酸塩 ケイ酸塩 アスベスト無害化

1. 研究開始当初の背景

固相反応によるセラミックス粉末の合成では、固体内でのイオンの拡散により反応が進行するために、目的粉末を単相で得るためには高温、長時間の反応が必要である。反応を加速するためには、微細な粒子を原料として用い、原料粉末をよく混合することにより、反応が開始できる部位を増やし、反応完了までのイオンの拡散距離を小さくする方法がよく用いられる。一方、固相反応場に水蒸気を導入することにより、固相反応が著しく加速される現象を見出した。具体的な例としては、水蒸気を導入することにより、アルカリ土類金属のチタン酸塩や ケイ酸二カルシウムの固相反応による生成温度を低下させることができた。

2. 研究の目的

上述したように、固相反応によるセラミックス粉末の合成において、反応系内に水蒸気を導入することにより反応が著しく促進された。本研究では、チタン酸バリウムの生成反応を中心として、水蒸気が促進した素反応を究明し、その素反応の組合せにより水蒸気が促進効果をもたらす反応系を推察し、実際にその効果をさまざまな系で確認する。最終的には、水蒸気の固相反応促進効果が普遍的なものであることを実証し、その応用に関しても検討する。

3. 研究の方法

原料粉末は市販試薬の炭酸塩（ヒドロマグネサイト、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム）と酸化物（ルチル、非晶質シリカ、ジルコニア）を主に用いた。合成しようとする化合物の組成に応じて必要量を量りとり、ステンレス製ボールミル(280 rpm, 6 h)による乾式混合、あるいはFritsch Pulverisette 5のジルコニア製遊星ボールミル(200 rpm, 1 h)により湿式混合した。

固相反応は水蒸気発生装置を取り付けた横型管状炉(図 1)を用いて、大気圧下の空気中および水蒸気中で焼成をおこなった。混合粉末はアルミナ製のボート上に載せ、所定の温度に加熱された管状炉内に挿入した。水蒸気中での焼成では、蒸留水を 2 mL/min の流量で 300 に加熱した蒸発器に供給し、生成した水蒸気を管状炉内に導入した。このときの水蒸気流量は約 2.5 L/min である。空気中での焼成では、蒸発器を取り外した管状炉内でおこなった。

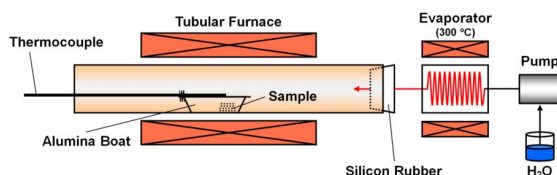


図 1 試料焼成用管状炉

生成物中の結晶相の定性および定量分析は、CuK 線を用いた粉末 X 線回折測定 (Rigaku Rotaflex RAD-RC)によりおこなった。BaTiO₃ 相の定量は内部標準法を用いた。生成物は比表面積測定 (Yuasa-ionics NOVA-1200)、粒度分布測定 (Shimadzu SALD-710)、走査電子顕微鏡観察 (Hitachi S-530) により評価し、また ¹⁸O の測定のために 2 次イオン質量分析 (ATOMIKA SIMS40) を行った。

4. 研究成果

水蒸気により加速される素反応の究明

これまでの研究により、炭酸バリウムと酸化チタンとの固相反応では、(1)炭酸バリウムの熱分解、(2)水酸化バリウムの生成による物質移動、(3)酸化チタン粒子表面上での反応、(4)空孔が生成することによるチタン酸バリウム格子内でのイオンの体積拡散、以上の四つの反応を促進しているものと推察した。これらの反応のうち水蒸気の影響が最も大きな過程を検出するために、反応の初期、中期、末期段階で ¹⁸O を含む水を反応系に導入し、試料中の ¹⁸O 量を測定した。その結果から、¹⁸O は明らかに試料中に取り込まれ、その取り込まれた量は反応温度と ¹⁸O を含む水を導入する時間に強く依存することが分かった。すなわち反応温度が高温であるほど、¹⁸O を含む水を導入する時間が長いほど、試料中に ¹⁸O が多量に含まれることはわかったが、どの段階で水蒸気が反応を促進しているのかの識別は困難であった。また、反応が完結したチタン酸バリウム圧粉体やルチル圧粉体の焼結時においても水の存在は緻密化を促進し、実際に ¹⁸O を含む水を導入した場合、¹⁸O が焼結体中に取り込まれることを確認した。

上記の素反応のうち、水蒸気が強く影響をおよぼす反応を調べるために、新たに炭酸バリウムとジルコニアとの固相反応を実施した。その結果、水蒸気によるジルコン酸バリウムの生成促進作用が観察され、その効果は、チタン酸バリウムの場合と比較し低温で顕著であることがわかった。この系では、炭酸バリウムの分解に起因する前述のチタン酸バリウムの生成素反応(1)と(2)は同じであり、酸化チタンとジルコニアとの違いは(3)と(4)とに現れるはずである。水蒸気を導入した固相反応によるジルコン酸バリウムの生成が、チタン酸バリウムの生成よりも高温では進行しにくかったことから、水蒸気は特に素反応(1)、(2)、(3)を促進しているものと考えられる。

水蒸気導入効果の複酸化物合成への応用

これまでの研究では、バリウムなどの 2 価金属イオンのチタン酸塩、ケイ酸塩の生成が、水蒸気の導入により加速されることを確認してきた。さらに、この効果を発展、応用させるためにいくつかの実験を行った。

・タングステン酸塩

タングステン酸バリウム合成を試みたところ、単相を得るために空気中では 650℃、2 時間の焼成が必要であるが、水蒸気を導入すると 525℃ まで焼成温度を低下できることが確認できた。

・ジルコン酸塩

市販試薬をジルコニア源として使用した場合、低温での水蒸気の導入効果は顕著であったが、900℃ 以上の温度ではその効果は薄れ、未反応のジルコニアがわずかに残存した。この原因は、ジルコニア源の粒子が大きいため反応を完結させるまでのバリウムイオンの拡散距離が長くなってしまったためと考えられる。そこで、オキシ塩化ジルコニウム水溶液をアンモニア水中に滴下し、得られた沈殿物を 750℃ で焼成して合成した微細な単斜晶ジルコニア粒子(比表面積から求めた粒子径は 68nm)をジルコニア源として使用した。

図 2 に 750℃ の焼成により得られた試料の XRD パターンを示す。水蒸気中では 750℃ で 12 時間の焼成によりほぼ単相のジルコン酸バリウムが合成できた。このように、原料粉末の粒径を小さくすることによって、水蒸気による固相反応の加速はより顕著に出現し、水蒸気は固体内拡散も促進することが示された。

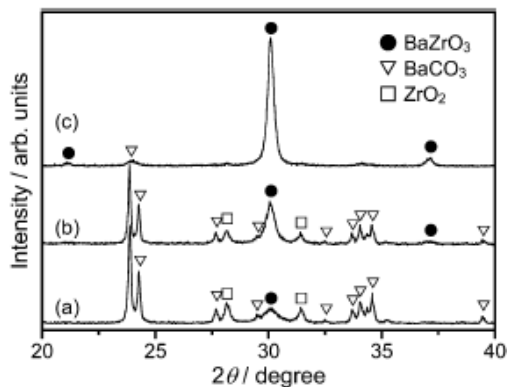


図 2 750℃ の焼成により得られた試料の XRD パターン a 空気中 12 時間, b 水蒸気中 2 時間, c 水蒸気中 12 時間

・フラックス成分の添加

これまでの研究で、バリウムなどの 2 価金属イオンと単純酸化物との反応において水蒸気の導入効果が顕著に表れるのは、水酸化物の蒸気圧の高いバリウムやストロンチウムの系であった。そこで、水酸化物の蒸気圧が低いカルシウムの系においても、さらに水蒸気の効果をも高めるために、フラックス成分の塩化ナトリウムを原料粉末に添加することを試みた。

原料は市販の炭酸カルシウムと非晶質シリカであり、等モル量の混合粉末に塩化ナトリウムを 50wt% 添加した。塩化ナトリウムを

添加した試料は、焼成後、水洗した。

図 3 に(a)塩化ナトリウム無添加, 空気中 850℃, (b) 塩化ナトリウム添加, 空気中 700℃, (c) 塩化ナトリウム添加, 水蒸気中 575℃ の条件で 2 時間焼成して得られた試料の XRD パターンを示す。塩化ナトリウムを添加しない場合には、低温では $\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ が生成した。塩化ナトリウムを添加せずに空気中 850℃ で焼成すると、主な相として -CaSiO_3 が生成しているものの、不純物が残存していた。水蒸気を導入した場合には、800℃ の焼成により結晶性の高い -CaSiO_3 が単相で得られた。一方、塩化ナトリウムを添加し空気中で焼成した場合には、 $\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ を経由することなく 700℃ の低温で -CaSiO_3 が直接単相で得られた。さらに水蒸気を導入することにより、575℃ で単相の -CaSiO_3 が合成できた。このように、塩化ナトリウムの添加と水蒸気の導入により、空気中での焼成と比較し -CaSiO_3 の生成温度を 275℃ 以上低下させることができた。

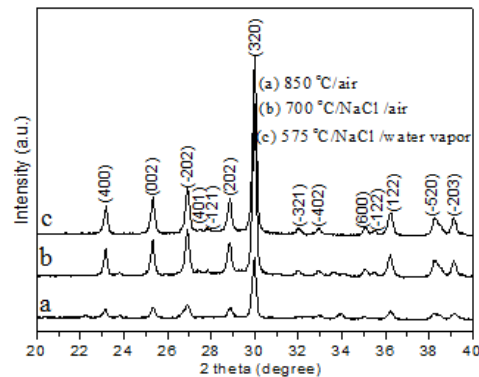


図 3 異なる条件での 2 時間の焼成により生成した -CaSiO_3

アスベスト含有廃棄物中のアスベストの無害化への応用

ケイ酸マグネシウム系の繊維状天然鉱物であるアスベストは、優れた物理的、化学的特性を有し、特にセメントを主体とする母材中にアスベストを添加して製造された建築材料は、大量に使用されてきた。しかし、アスベストの吸引により、肺疾患を引き起こすことが医学的に証明されて以来、日本ではアスベストの製造、使用は禁止され、アスベスト含有製品は廃棄物として適正な方法により回収され、多くは安定型最終処分場への埋め立て処理が行われている。しかし、アスベスト含有廃棄物はその量が非常に多く、最終処分場の枯渇が懸念されている。この問題を解消するためには、アスベスト含有廃棄物中のアスベストの無害化処理を行い、その処理物を再利用しなければならない。アスベストの無害化には、アスベストを別な物質に変換する非アスベスト化とアスベストの繊維状の形状を破壊する非繊維化を同時に達成する必要があり、唯一認可されているアスベスト無害化方法は、熔融法である。この熔融処理は 1500℃ 以上の高温が必要であるために、

莫大なエネルギーが必要であり、現実的ではない。一方、アスベスト含有廃棄物にフッ化カルシウムなどの添加物を加え、低温で溶融させる方法もあるが、処理物の再利用には問題を残す。日本で主に用いられてきたアスベストはクリソタイル($Mg_3Si_2O_5(OH)_4$)であり、クリソタイルは750以上で加熱することにより脱水、分解する。この比較的低温での熱分解法は、非アスベスト化には有効であるが、1000の加熱処理でも位相差顕微鏡でクリソタイルと同定できる物質や繊維形状の物質が多量に残存し、それを取り除くためにはさらに高温、長時間の熱処理が必要である。

水蒸気を導入して熱処理を行う方法を、アスベスト含有廃棄物中のアスベストの無害化技術としての応用を検討した。廃棄物としては、クリソタイルを含有したセメント製品を対象とした。この方法では、単なる熱分解法と比較して、クリソタイル分解物とセメント成分との固相反応が促進されるために、クリソタイル分解物の繊維状の形態を容易に破壊できることが期待される。

クリソタイルが水を放出して熱分解すると、ケイ酸マグネシウムが生成する。このケイ酸マグネシウムがセメント成分と反応を起こすと、カルシウムを含有したケイ酸マグネシウムが生成する。実際に、クリソタイルを18%含むセメント製品である波板を、空気中と水蒸気中で900、2時間加熱した後の試料では、水蒸気中で加熱した試料の方が、セポライト($Ca_2MgSi_2(O,OH)_7$)やメルウイナイト($Ca_3Mg(SiO_4)_2$)のようなケイ酸マグネシウムとカルシウムが反応した化合物が、低温から生成することを確認した。図4は、ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4)と炭酸カルシウムを900で2時間、空気中と水蒸気中で加熱した後の試料のXRDパターンである。明らかに水蒸気中では、ケイ酸マグネシウムとカルシウムの反応が促進されたことがわかる。

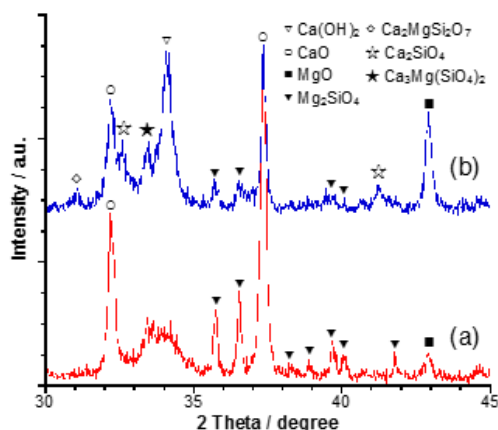


図4 ケイ酸マグネシウム(Mg_2SiO_4)と炭酸カルシウムの混合物を900、2時間加熱した後の試料のXRDパターン (a)空気中、(b)水蒸気中

民間企業との共同研究において、5%クリソタイル含有住宅屋根スレートや18%クリソタイル含有スレート波板を、実規模焼成炉で水蒸気を導入しながら950まで昇温し温度を10分間保持する加熱条件により、透過型電子顕微鏡による試験においてクリソタイルと疑われる繊維は検出できないことを確認している。このように、水蒸気導入加熱法はアスベスト含有廃棄物の分解方法として有効である。この方法による処理物は、添加物を使用していないのでクリソタイル含有セメント製品と全く同じ組成変を有し、そのままセメント原料としての再利用が可能である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計2件)

Takahiro KOZAWA, Kazumichi YANAGISAWA, Anri YOSHIDA, Ayumu ONDA, Yoshikazu SUZUKI, Preparation of $-CaSiO_3$ powder by water vapor-assisted solid-state reaction, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121, 103-105 (2013)
DOI: 10.2109/jcersj2.121.103

Takahiro KOZAWA, Kazumichi YANAGISAWA, Yoshikazu SUZUKI, Water vapor-assisted solid-state reaction for the synthesis of nanocrystalline $BaZrO_3$ powder, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121, 308-312 (2013)
DOI: 10.2109/jcersj2.121.308

〔学会発表〕(計3件)

Yanagisawa, K., Kozawa, T., Onda, A, Low Temperature Preparation of Titanates by Solid State Reactions in Water Vapor Atmosphere, The 30th Japan-Korea International Seminar on Ceramics, 北九州, 11/20-22 (2013)

柳澤和道, 小澤隆弘, 恩田歩武, 澤田晃也, 石渡寛之, 高浪哲郎, 過熱蒸気を利用したアスベスト無害化技術の開発, 日本セラミックス協会第26回秋季シンポジウム, 長野, 9/4-6 (2013)

小澤隆弘, 鈴木義和, 柳澤和道, 水蒸気雰囲気下での促進固相反応によるジルコン酸バリウム合成, 日本セラミックス協会第25回秋季シンポジウム, 名古屋, 9/19-21 (2012)

6. 研究組織

(1)研究代表者

柳澤 和道 (YANAGISAWA KAZUMICHI)
高知大学・教育研究部総合科学系・教授
研究者番号: 90145110