

【研究活動報告】 有機系応用システム研究分野 (2001. 1~2001. 12)

教授: 村松 淳司

助 教 授: 佐藤 修彰

講 師: 松本 實

助 手: 山本 勝俊

研究留学生: Jhon Cuya, Bamber Davasuren

大学院生: 荒田 研

学部学生: 砂川 洋二, 柿本 一利

本研究分野ではナノハイブリッド素材の創製について研究活動を行っている。2001年の研究活動としては、以下のように概括される。

1. 核燃料の熱力学的研究

軽水炉に使う UO_2 燃料の高燃焼度化のため、Sc を含む三元系固溶体 $\text{Sc}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の酸素ポテンシャル ($\Delta\bar{G}_{\text{O}_2} = RT \ln p(\text{O}_2)$) や相関係について調べた。 $\text{Sc}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の格子定数は y 値の増加とともに直線的に減少した。 1200°C における $\text{Sc}_y\text{U}_{1-y}\text{O}_{2+x}$ の $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ は O/M 比がハイポ組成側およびハイパー組成側において緩やかに増加したが、O/M=2 において急激に増加した。この急変位置の O/M 比は y 値が増加しても大きく変化せず、Mg や Gd, Eu, Mg-Eu, Mg-Gd 添加固溶体と比べると、ハイポ組成側において燃焼による O/M 比の増加に対する $\Delta\bar{G}_{\text{O}_2}$ 増加の抑制効果が大きいと考えられた。

2. 遷移金属化合物薄膜の局所構造制御と機能評価

遷移金属化合物の薄膜を種々の方法を用いて形態および組成を精密に制御して作製するとともに、薄膜の機能評価を行った。まず、チタンアルコキサイドや四塩化チタンと水を用いた CVD 法により基板上にチタン酸化物のナノスケールの薄膜を作製し、AFM により微細構造を調べた。さらに、化合物蒸気圧や温度等の反応条件を変えることにより薄膜の局所構造を制御した。

次に、Nd:YAG パルスレーザーを用いるアブレーション法によるチタン酸化物薄膜の作製を行ない、レーザーのエネルギー、照射時間など照射条件と膜厚や構造との関係を明らかにするとともに、得られた薄膜の相関係、膜厚、形態について調べた。また、 CS_2 あるいは H_2S を用いて薄膜の硫化処理を行い、硫黄量の増加とともに UV 吸収特性が可視光側へシフトすることがわかった。

3. サイクル廃棄物の乾式処理に関する研究

核燃料サイクル廃棄物からウランを分離回収するとともに、残さを無害化する乾式プロセスの開発に関する基礎的な検討を行った。本年度は有機系廃棄物について、水蒸気によるリフォーミング(SR)を行った。酸素付加した水蒸気を用いることにより、効率的に分解、減容化できた。また、 ^{137}Cs や ^{60}Co などの RI を用いてホット試験を行い、減容率や除染係数におよぼす反応温度、酸素分圧の影響など最適な処理条件について調べた。

4. 強磁性 Ni_2MnGa 系の研究とインテリジェント(知能)材料としての次世代型形状記憶合金・超磁歪合金の開発

物理機能制御研究分野、流体科学研究所、大阪大学大学院基礎工学研究科、ラフバラ大学物理学科、ILL、カールスルーエ研究所との共同研究により、強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa 系の単結晶、バルク熔解材、放電プラズマ焼結材、スパッタ膜を作製し、Premartensite 状態、応力下相変態と結晶構造、ヤング率・機械的性質、軟X線内殻光吸収磁気円二色性観測による磁気スピン測定などの物性研究、バルク材での巨大磁歪の観測、スパッタ膜での磁場による形状記憶効果の確認とマイクロマシンの試作を行った。これより、強磁性形状記憶合金 Ni_2MnGa 系における 3d 系電子—格子相互作用を明らかにし、新素材インテリジェント(知能)材料としての次世代型形状記憶合金・超磁歪合金の開発研究を行った。Mn-Co-Ge 系合金の磁気特性の研究を行

った。

5. メソポーラスシリカ材料の単分散化

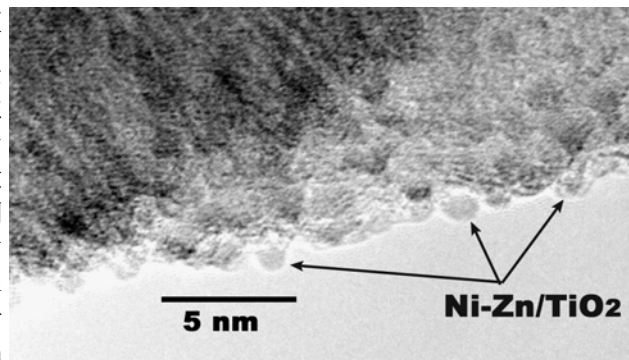
メソポーラスシリカ MCM-41 は広い表面積と均一な径のメソ細孔をもつため触媒担体や透過膜としての利用が期待されている。このような用途を考えたとき、その物性はシリカ粒子径に大きく依存すると考えられるため、メソポーラスシリカの合成条件の粒径への影響、及びその単分散化について検討した。Si 源として用いる TEOS を蒸留してから用いることにより、比較的小さく、整った粒径のメソポーラス物質を得ることができた。これは TEOS に含まれる不純物(エタノールや重合物)が蒸留によって取り除かれることにより、核生成をコントロールすることができたためと考えられる。母ゲル比、合成温度、Si 源などが粒径、粒子形状に及ぼす影響について現在検討中である。

6. 遷移金属酸化物メソポーラス材料の合成

遷移金属酸化物から構成されるメソポーラス物質はナノデバイスとしての応用が期待されているが、これらの物質は一般に構造規則性が低く、合成の再現性もよくない。そこで酸化ニオブを例に取り、そのメソポーラス体合成条件の最適化を図った。Nb 源として Nb(OEt)₅、あるいは Nb(OBu)₅ を用いて合成したところ、比較的加水分解速度の速い Nb(OEt)₅ を用いた場合のほうが生成物の構造規則性が高いことがわかった。また合成ゲル中の水分濃度についても、水分濃度が高い場合、つまり加水分解の進行が速い方が構造規則性の良い物質が得られることがわかった。母ゲル比、合成温度履歴の影響について現在検討中である。

7. 液相還元法による Ni-Zn 合金超微粒子の触媒機能

液相還元法によって調製した金属ナノ粒子触媒はその高い表面活性のために反応中凝集、凝結して失活することが多いが、適当な担体に担持することによって防止できる。本研究では、単独では金属まで還元されない Zn を含んだ、アモルファス Ni-Zn ナノ粒子を、スピンドル型アナタースチタニア単分散微粒子上に、選択的に還元析出させる新しい触媒調製法を開発した。Ni-Zn 粒子の選択析出反応における、仕込みの Zn/Ni 比の効果を調べたところ、Zn/Ni = 0.5 までは、還元反応は進行するがそれ以上 Zn を多くするとほとんど進行しなかった。写真は、Ni, Zn



ともに収率 100%を得た、Ni(12wt%)-Zn (Zn/Ni = 0.1) / TiO₂ 粒子の高分解能電子顕微鏡写真であり、3~10 nm のアモルファス状のナノ粒子がチタニア粒子上に分散していることがわかる。しかも、Zn を添加する方がより粒子のサイズが小さくなっていることが分かった。また、UV-vis 吸収測定によると、Zn の増加と共に、バンドギャップがレッドシフトする様子が観察され、Ni-Zn/TiO₂ の光触媒への応用について研究の展開をはかっている。

さらに本手法を、新しい耐酸化性薄膜の開発を念頭とした、ステンレススチール表面への Zn-Al 系金属化合物ナノ薄膜合成方法の開発研究に応用する研究を開始した。

その他、本研究分野においては、多元物質科学研究所内の各研究分野や、金属材料研究所、工学部、他大学、あるいは企業の研究所などと積極的に共同研究の展開をはかっており、融合システム研究部門に課せられた社会的要請に応えるべく、研究を進めている。