

「第46回セラミックス基礎科学討論会」参加報告

長岡技術科学大学 物質・材料系

本 間 剛

Report on the 46 th Symposium on Basic Science of Ceramics

Tsuyoshi Honma

Nagaoka University of Technology

2008年1月10～11日の2日間の日程で、第46回セラミックス基礎科学討論会が、名古屋国際会議場において開催された。今回は基礎科学部会長である名古屋大学の河本邦仁教授を中心とする実行委員の方々のお世話によって執り行われた。例年、大学入試センター試験の関係で1月下旬に開催されていたのだが、今年は1月上旬に開催されたことで参加者にとっては正月気分を払拭する効果もあったのではないかと感じた。

昨年秋の名古屋工業大学での秋期シンポジウム、11月の豊橋技科大でのガラスおよびフォトニクス材料討論会、そして今回の基礎科学討論会と、今年度はセラミックス協会関連の学会が愛知に集中したのも印象的であった。会場へは地下鉄が最寄りにありアクセスの良く、また静かな場所であった。筆者は雪の降る長岡を出発したのだが、会期中は2日ともに良い天候に恵まれた。

懇親会の挨拶で河本教授より、ここ数年参加

〒940-2188 新潟県長岡市上長岡町 1603-1

TEL 0258-47-9312

FAX 0258-47-9300

E-mail: honma@mst.nagaokaut.ac.jp

者数の減少の問題、特に企業からの参加者の減少が目立ったが今回の参加者数は昨年の370名を大幅に上回る460名（一般：約275名、学生：約185名）を超えたことについて報告があったが、本会の趣旨である基礎研究の重要性が再認識されていることの現れであると見受けられる。学会は7会場に分かれて行われ、合計で278件の講演があった。セッションごとの内訳は、構造材料、発光・光学材料、解析・シミュレーション、プロトン伝導体・燃料電池、新規化合物、薄膜、合成、光触媒・表面、環境・エネルギー材料、磁性・センサ材料、生体関連材料、解析、粒子・粉体、固体電解質、電池材料、誘電・圧電・熱電材料、ガラス、特定セッションであるケミカルデザイン、元素戦略であった。

本稿では筆者が聴講した講演で印象に残った発表の一部を紹介させていただく。

・「エンジン排ガス中で発電する固体酸化物型燃料電池」（講演番号：1D-16）

産総研の富田らはエンジン排ガス中に未燃焼の炭化水素、酸素が含まれることに着目

し、発表者らが以前から研究している単室式固体酸化物型燃料電池 (SC-SOFC) を使って、エンジン排ガス中での発電について発表した。SC-SOFC では電極の触媒活性の違いから発電するため、燃料と空気の混合ガス中での発電が可能であること、ガスシールする構造を必要としないため、構造が単純であり、対衝撃性に優れることから自動車への搭載に都合がよい。実際に燃料電池を 250 CC バイクに搭載し、1500-5500 rpm の回転数で 5-8 V の OCV を示すことが報告された。

- ・「ブラウンミラライト構造を有する $\text{GdBaCo}_2\text{O}_5$ の燃料電池電極特性」(講演番号: 1D-18)

岡山大学の浅沼らは SOFC において低温で動作するカソード材の探索を行い、中でもペロブスカイト型酸化物に類似のブラウンミラライト型 $\text{GdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ の Ba サイトを Sr で置換していくと斜方晶→正方晶→立方晶構造へ変化し、発電特性は無置換 ($x=0$) の場合において最大となり、 $x=0.5$ において最小であった。Ba, Sr 混合系ではカソード表面にできる亀裂がオーミック抵抗を増大させ、それが機能差の要因になったものと考察していた。

- ・「薄膜リチウム二次電池用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極薄膜と LiNbO_3 電解質薄膜の液相合成と特性評価」(講演番号: 2D-07)

大阪府立大の木下らはリチウム二次イオン電池用 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 負極材および LiNbO_3 電解質薄膜を液相法により作製し、得られた二層膜の電気化学特性についての報告があった。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 結晶はプラトーが平坦で充放電中の体積変化が少ないことから負極として注目されている。一方、 LiNbO_3 結晶は強誘電体として広く知られているが、非晶質体はリチウム

イオン伝導性を有することが報告されている。発表者らは Li 源に LiOCOCH_3 を用いた場合、焼成すると目的結晶である $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 以外に TiO_2 が析出するが、原料に LiOC_2H_5 を使用することで TiO_2 の析出を抑制できることが報告された。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 膜上に LiNbO_3 非晶質薄膜をオーバーコートすることで充放電特性を測定したところプラトー電位 1.55 V (vs Li), 初期放電容量 150 mAhg^{-1} を示しセルとして機能していることを見出した。液相法は他の薄膜作製法に比べて簡便であり、負極および電解質共に同一の成分から作製できることから今後の展開が期待される発表であった。

- ・「C12A7 エレクトライドの合成有機試薬としての応用: 水中でのピナコール反応」(講演番号: 2G-02)

今年度から特定セッションに指定された元素戦略のセッションでは、東工大の細野秀雄教授から、最近注目されている $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7) エレクトライドの新たな応用に関する報告があった。C12A7 エレクトライドはこのセッションの象徴的な材料であり、これまで電子デバイスへの応用に着目し、電界電子放出源、有機 EL ディスプレイのカソード等への応用が検討されていた。発表では C12A7 エレクトライドを用いた有機合成への応用についての報告があった。通常、有機金属試薬を用いた有機合成では有機金属試薬が加水分解しないように有機溶媒中で反応を行うのが一般的であるが、C12A7 エレクトライドを還元剤として使うと水中で C-C 結合を形成するカップリング反応が 70% 以上の高収率で起こることを見出した。金属カリウムと同程度の仕事関数を有する C12A7 エレクトライドが水との反応でケージが破壊すること、および界面でのゲル層の生成により中で緩やかに反応するメカニズムを説明していた。

- ・「ガラス被覆多孔質チタニアワイヤを用いたオンデマンド光触媒援用パターンニング」(講演番号:2F-13)

東京理科大の荒井らは光触媒反応を用いた新規な加工方法として、熔融、相分離によりTiO₂-SiO₂多孔質ワイヤの持つ光透過性と光触媒機能を応用し、自己組織化膜上に局所的に疎水性-親水性のパターンニング形成についての報告があった。TiO₂-SiO₂-Al₂O₃粉体をCIP成形し原料棒を作製し、熔融・延伸によりワイヤを作製後にクラッドを形成するためガラスキャピラリーに入れ再熔融することで作製したワイヤに紫外光を導入することで、シリコン基板上に形成した自己形成膜の親水-疎水パターンニングが達成される。パターンニングのメカニズムとしてチタニアの光励起による酸素活性種の形成と、活性種が基板表面に到達しさらに光励起により達成されると考察していた。パターンニングの不均一性の原因としてクラッドを透過した紫外光強度の不均一性、基板表面上での紫外光の散乱の可能性を指摘していた。今後パターンニングの更なる位置選択性、微細化が期待される。

- ・「フッ化水素酸へのガラスの溶解速度」(講演番号:2F-21)

著者が座長を務めた講演の中から2件ほど紹介する。長岡技術科学大学の伊丹らはフッ化物に高い耐食性を持つガラスを開発することを目的とし、フッ化水素中におけるリン酸塩ガラスの耐フッ化水素酸性を測定し、既に検討されているシリカガラスとの比較についての発表があった。室温下47%フッ化水素酸に浸漬し、エッチング後5wt%の重量減少した時間を比較すると50CaO-50P₂O₅が10分でSiO₂ガラスの30分よりも速く、50

ZnO-50P₂O₅は4300分を要することが分かった。発表者らはフッ化水素との反応性が反応物の生成エネルギーに基づいていると考察し、多成分系のガラス(60P₂O₅-14CeO-4.5B₂O₃-12ZnO-0.5Pr₆O₁₁₋₅Cr₂O₃-5BaO)を作製し、エッチングを施したところ5wt%の重量減少に65000分を要することを報告した。今後、透明かつ更なる耐食性の高いガラス開発が期待される。

- ・「Si NMR化学シフトに対するホウ素の影響評価」(講演番号:2F-23)

岡山大学の浅野らはホウケイ酸塩ガラスにおいて、¹¹Bおよび²⁹Si MAS NMRスペクトルから見積もられる非架橋酸素(NBO)量が一致しないことについて、²⁹Si MAS NMRのピーク分離がアルカリケイ酸塩ガラスの結果に基づいていることに問題があることに着目し、SiO₄ユニットにBO₄ユニットが配位することで低磁場側へ化学シフトするのではないかという仮説を立て、²⁹Si NMR化学シフトが受ける影響についての報告があった。作成したモデルクラスターの分子軌道計算を行うことで、SiO₄ユニットを取り囲むBO₄ユニットの数が増えることで低磁場シフトすることを見出し、発表者らの提案している仮説の妥当性を証明した。種々の手法によりガラスの構造モデルが明らかにされているが、本発表はホウケイ酸塩ガラスの構造解析において考慮すべき重要な研究であると感じた。

次回の第47回セラミックス基礎科学討論会は、京都大学の横尾俊信教授を実行委員長として、2009年1月8~9日に大阪国際会議場において開催される予定である。ガラスのセッションが今年以上に盛り上がることを期待したい。