

石灰岩を原料とした導電性マイエナイト型化合物の作製

Fabrication of conductive mayenite type compound derived from limestone

平成 25 年度入学 ミネラルプロセッシング分野 杉山 博信

1. 研究の目的

細野らによって報告された導電性マイエナイト型化合物(以下 $C_{12}A_7:e^-$)は、電気を通すセラミックスとして注目を集めてきた。近年では、 CO_2 を室温で吸着・分解する性質が報告され(Toda et al., 2013)、触媒材料としての利用も期待されている。しかしながら、現在までに製品利用された例はなく、その原因の一つとして、高純度原料を用いる必要があるためのコスト高が挙げられる。性能をおとさずに安価な原料で代替することができれば、より広範な利用価値が見出せると思われる。代替原料の候補として石灰岩が考えられるが、石灰岩に含まれる不純物によって、 $C_{12}A_7:e^-$ の生成が阻害されたり特性が発揮されなかったりする可能性がある。そこで、石灰岩を用いて $C_{12}A_7:e^-$ 作製を試み、作製された物質の CO_2 吸着能についても検討を行った。

2. 実験方法

産地の異なる5つの石灰岩(S-01~05)を用意した。めのう乳鉢を用いて粉碎し、それぞれの石灰岩粉末と $\gamma-Al_2O_3$ (純度99.99%)粉末を質量比251:149で混合した後、10MPaで圧粉した。試料の周囲をカーボンシートで覆った上で、直方体の炭素坩堝内に入れ、窒素雰囲気下、1600°Cで1時間の焼結により試料を作製した。

$C_{12}A_7:e^-$ は、特有の籠状構造ができ、その籠の中に電子が包接されることによって導電性が発現するが、この構造に由来する固有の光吸収帯を有するために濃緑色~黒色を呈する(Matsuishi et al., 2003)。そのため、 $C_{12}A_7:e^-$ の合成の成否は、生成物の色から判別することができる。生成が確認された試料に関しては、4端子法による電気伝導率の測定、XRD 分析、及び GC/MS 分析を行った。

3. 実験結果

S-01、もしくは S-04 を原料として焼成した試料が濃緑色を呈した。この2試料の電気伝導率は、S-01 で 0.634 S/cm、S-04 で 0.630 S/cm であった。得られた値は、高純度原料(99.99% $CaCO_3$)を用いて同様のプロセスで作成した試料の値と同程度であり、一般に $C_{12}A_7:e^-$ とみなされる値の範囲(10^{-4} S/cm 以上、 10^3 S/cm 未満)内である。また、XRD 分析によりマイエナイト型化合物に特有の籠状構造が確認された(図1)。これらの結果から、 $C_{12}A_7:e^-$ の生成とその他に主要な相がみられないことが確認された。

GC/MS の結果からは CO の脱離ピークが確認されたが、 N_2 と O_2 は検出されなかった(図2)。脱離した CO は大気中の CO_2 由来であると推定され(Toda et al., 2013)、石灰岩を用いて作成した $C_{12}A_7:e^-$ が室温・大気中下で N_2 、 O_2 より CO_2 を選択的に吸着していること、 CO_2 を CO に分解する触媒能を有することが確認できた。

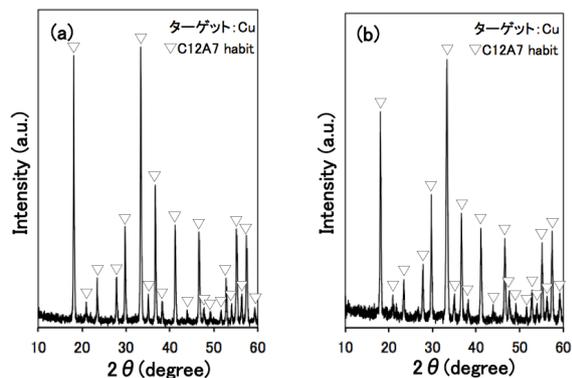


図1 石灰岩を原料とした $C_{12}A_7:e^-$ に対する XRD パターン (a) S-01, (b) S-04

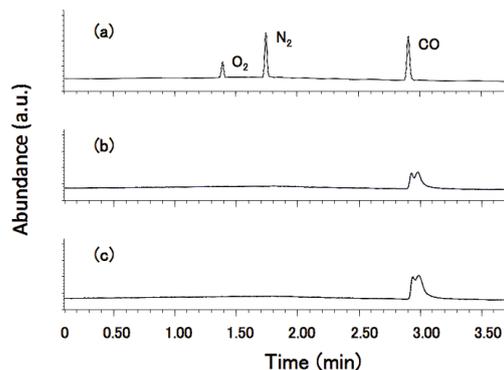


図2 石灰岩を原料とした $C_{12}A_7:e^-$ の気体脱離ピーク (a) 参照試料($CO+N_2+O_2$ ガス), (b) S-01, (c) S-04