

論文の内容の要旨

論文題目 Template-based growth of vanadium oxide nanorod arrays and their composites: synthesis by electrochemical and electrophoretic deposition and utilization for resource recovery from steelmaking slag
 (酸化バナジウムおよびコンポジットのナノロッドのテンプレートを用いた成長：電気化学法および電気泳動法による合成と製鋼スラグからの資源回収への利用)

氏名 高橋 克則

工業副産物の再利用は、現在の重要課題の1つであり、安全かつ効率的に利用する様々なアプローチが工学的に検討されている。鉄鋼スラグは、道路材料や土木材料などに以前から積極的に再利用されてきたが、最近では、海洋修復やヒートアイランド対策に利用する材料が提案され、より環境に配慮した使用方法が検討されている。

環境負荷の軽減方法の1つとして、副産物から付加価値の高い物質を抽出、利用することにより、天然原料の利用を抑制することが考えられる。低温で抽出できれば、鉄鋼工場における廃熱利用などによる総合的なエネルギー負荷軽減も期待できる。さらに、抽出時にナノ構造物等を直接製造できれば、従来の副産物利用とは異なる、新しい経済的な高度利用技術へ展開することが可能となる。

本報では、上記の観点から、新しいナノ構造物の合成方法として、水溶液からの電気化学的方法、電気泳動法とテンプレート法とを組み合わせナノロッドの形成方法を提案した。対象物質として、鉄鋼スラグ中に含まれるバナジウムに注目し、酸化バナジウムのナノロッドの合成を試みた。

まず初めに、酸化バナジウムナノロッドの様々な反応ルートからの基本合成技術の検討、

得られたナノロッドの電気化学的特性の評価を行った。その応用技術として、酸化バナジウムと酸化チタンの複合系のナノロッド、Ni ナノロッドを酸化バナジウム化合物でコーティングしたコアシェル構造のナノケーブルの合成と電気化学的特性評価を行った。さらに、実用技術の検討として、鉄鋼スラグからバナジウムを抽出し、その抽出液からの酸化バナジウムナノロッドの合成と特性評価を行い、実用化の可能性について検討した。

第1章では、鉄鋼スラグの最近の利用状況、水溶液からの電気化学的方法によるナノ構造物の形成について概観し、本研究の目的をまとめた。

第2章では、テンプレート法に、電気化学的な方法、ゾルゲル電気泳動法を組み合わせることによって、酸化バナジウムのナノロッドを水溶液から高速に形成することを検討した。2種類のイオン形態からの電気化学的反応、およびゾルからの電気泳動法の3つの反応経路を検討した結果、いずれからでも、均一な長さを持つナノロッドが広い範囲で形成された。電気化学的な方法ではナノロッドの径は、テンプレートの孔径の100%から85%の太さを持つ高充填なナノロッドが得られたのに対し、ゾルゲル電気泳動法では熱処理による収縮が50%程度と大きいナノロッドとなった。得られたナノロッドは、いずれのルートにおいても単結晶であり、成長方位は、 $\langle 010 \rangle$ であった。電気化学的方法では、幾何学的選択成長、電気泳動法の場合には、外部場の影響などによりエピタキシャルな凝集が起こったものと考えられる。

第3章では、得られた酸化バナジウムのナノロッドの電気化学的、電気クロミック的な特性について検討した。酸化バナジウムナノロッドは、薄膜と比較して早い充放電特性が確認され、薄膜と比較して5倍程度の電流密度が得られた。また、エレクトロクロミック特性においても、光透過率変化の応答性、飽和到達時間がともに早かった。これらは、ナノロッドが単結晶であり、リチウムイオンが拡散する酸化バナジウムのレイヤーが電極に対して垂直に分布しているためだと考えられる。

第4章では、複合酸化物系への展開として酸化バナジウムに酸化チタンを添加し、層間の結合力を弱めることによって、Li インターカレーションを容易にすることを検討した。毛細管力によりテンプレート中に酸化バナジウムと酸化チタンの複合ナノロッドを形成することができた。結晶性は酸化チタンを混合することで急激に低下することがわかった。電気化学特性は、酸化チタンを25%添加した条件が最も大きく、さらに酸化チタン添加量が多くなると、特性が低下することがわかった。

第5章では、電気容量の改善と電荷の授受の高速化のために複合構造への展開を検討し、導電体と酸化バナジウムの複合構造化を検討した。ニッケルのナノロッド上に30nm程度の $V_2O_5 \cdot nH_2O$ をコーティングしたナノケーブルを形成することができた。酸化バナジウムの単位重量あたりの電気容量は、最大10倍程度に増加し、通常のナノロッドに比べて高出力、高エネルギーになると計算された。

第6章では、各種の水溶液を用いて実際の製鋼スラグからのバナジウム抽出を検討し、抽出液からのテンプレート+電気化学法によるナノロッドの形成を行った。鉄鋼スラグからのバナジウム抽

出は、pH<1.5 の硫酸で効率的に行われた。抽出反応は、抽出済みの層内を拡散する速度に律速され、425 μ m以下のスラグからの回収率は 60%程度であった。抽出液から電気化学法によりナノロッドを合成した結果、酸化バナジウムを主相とするロッドが形成された。ただし、成長速度、ロッド密度は小さく、電流値が高い場合には、アルミニウム、鉄が主相となることがわかった。製造条件を最適化する必要があるが、最近の原料価格帯であれば天然原料に競合しうると試算された。

第7章において、本研究の結論と実用化のために残された課題をまとめた。