

課題番号 : F-17-IT-0017

利用形態 : 機器利用

利用課題名(日本語) : 低環境負荷プロセスにより作製した機能性セラミックス材料の構造観察

Program Title(English) : Structure observation of solution-processed functional ceramics films and particles

利用者名(日本語) : 久保田雄太¹⁾, 大村 葵¹⁾, 小室瀬奈¹⁾, 亀井雄樹¹⁾, 水島奈美¹⁾, 高橋 慧¹⁾, 松下伸広¹⁾

Username(English) : Y. Kubota¹⁾, A. Omura¹⁾, S. Komuro¹⁾, K. Kamei¹⁾, N. Mizushima¹⁾, K. Takahashi¹⁾, N. Matsushita¹⁾

所属名(日本語) : 1)東京工業大学 物質理工学院 材料系

Affiliation(English) : 1)Department of Materials Science and Engineering, School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

キーワード/Keyword 溶液プロセス、酸化亜鉛、ナノ構造、形状・形態観察、分析

1. 概要(Summary)

本年度は塩基性ガスアシスト液中成膜法による ZnO 膜の作製、オレイン酸添加クエン酸錯体法による固体酸化物燃料電池空気極材料 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ (LSCF) の低温焼結、気液界面に配列した界面活性剤を用いたフェライトナノシートの作製と Mg 合金の表面処理による耐食性向上に関する研究を行った。これら溶液プロセスの各パラメータが与える試料の構造への影響を走査型電子顕微鏡にて観察した。

2. 実験(Experimental)

【利用した主な装置】

走査型電子顕微鏡

【実験方法】

上記の SEM 装置を用いて、ZnO 膜、LSCF 焼結体、フェライトナノシート、Mg 合金それぞれの表面/断面構造、断面粗さの評価等に用いた。

3. 結果と考察(Results and Discussion)

塩基性ガスアシスト液中成膜法で作製した ZnO 膜の (a)表面および(b)断面の SEM 像を Fig.1 に示す。溶媒に水に代えてエチレングリコールを用いることで、水酸化亜鉛を含まない酸化亜鉛膜の作製に成功した。

LSCF 焼結体についてはクエン酸法に界面活性剤のオレイン酸を組み合わせた新規溶液プロセスによって焼成温度を従来の約半分である 500°C へ低温化する事を成功した。焼成の際に添加したオレイン酸が熱源として働くことが低温焼成に重要であり、その量の最適化により単相化も可能である事が明らかになった。仮焼成後の粒子表面状態観察を FE-SEM 装置で行った。

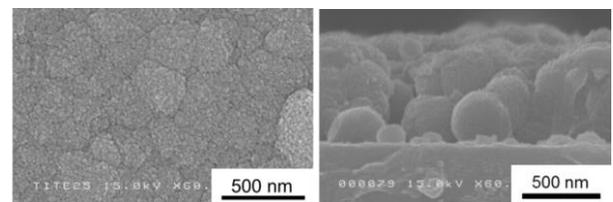


Fig.1 (a)Surface and (b)Cross-sectional SEM image of ZnO film deposited by basic gas assisted liquid phase deposition.

フェライトナノシートについては、気液界面において整列した界面活性剤をソフトテンプレートとして Co 置換フェライトナノシートの作製を試みたが Co 置換フェライトナノシートの積層化やナノ粒子の凝集が起きた。溶液成分を変えることで単層に近い均一なナノシートが作製できたが、 Co_3O_4 を主成分とするコバルト鉄酸化物となった。大きなシートの概形観察を FE-SEM で行った。

Mg 合金の表面処理による耐食性向上では、代表的な AZ91D 表面への陽極酸化処理、水熱処理を行い、その耐食性への影響を調査した。その結果、 Na_3PO_4 溶液を電解液とした陽極酸化法による AZ91D マグネシウム合金表面への酸化膜付与を 5 分間行った試料では薄い酸化被膜が基板表面を一様に覆い、耐食性試験

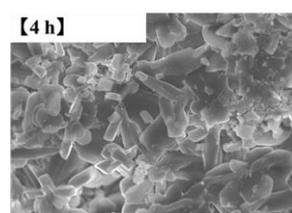


Fig.2 Surface SEM image of sample hydrothermally treated at 150°C for 4hours in 0.5 M Na_3PO_4 aq.

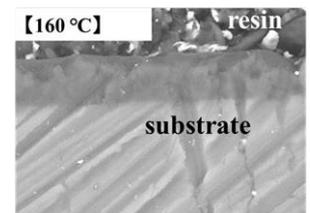


Fig.3 Cross-sectional SEM image of sample hydrothermally treated at 160°C for 2hours in 5 wt% NaOH aq.

の結果 30 ~ 40 %耐食性の向上が見られた。 Na_3PO_4 溶液を用いた水熱処理を施した試料では、Fig.2 に示す様に表面を緻密な膜が覆い、大幅に耐食性を改善することが出来た。これは一部が Mg 置換された Na_3PO_4 の結晶であることが類推された。 NaOH 溶液を用いた水熱処理については Fig.3 に断面図を示すが、ち密な膜が表面に形成され耐食性が向上した。この表面層は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ であることが分かった。

4. その他・特記事項 (Others)

(論文) 東工大総合理工学研究科物質電子化学専攻博士論文

(1) 亀井雄樹: Microstructures and Magnetic Properties of Bottom-Up Solution-Processed Two-Dimensional Ferrite Nanostructures、平成 28 年 1 月

(論文) 東京工業大学物質理工学院材料系修士論文

- (2) 大村 葵: 低環境負荷な塩基性ガスアシスト液中成膜法による酸化セリウム膜及び酸化亜鉛膜の作製、平成 30 年 2 月
- (3) 小室瀬奈: 界面活性剤を用いた固体酸化物形燃料電池材料 LSCF の低温作製条件の探索および特性評価、平成 30 年 2 月
- (4) 水島奈美: 溶液プロセスによるコバルト置換フェライトナノシートの形態制御、平成 30 年 2 月
- (5) 高橋 慧: 生体吸収性材料に向けた溶液プロセスによる AZ91D マグネシウム合金の耐食性制御、平成 30 年 2 月 (発表)

- (1) 亀井雄樹, 松下伸広ほか: 「液液界面を利用した遷移金属置換フェライトナノシートの作製」、粉体粉末冶金協会平成 29 年度春季大会、平成 29 年 5 月 31 日(水)~6 月 2 日(金)、早稲田大学国際会議場
- (2) 小室瀬奈, 松下伸広ほか: 「溶液プロセスによる燃料電池空気極材料の低温作製プロセスの探索」、第 6 回 JACI/GSC シンポジウム、2017 年 7 月 3-4、東京国際フォーラム、東京
- (3) 大村葵, 松下伸広ほか: 「新規低環境負荷溶液プロセスの開拓と酸化亜鉛薄膜の作製」、第 33 回日本セラミックス協会 関東支部研究発表会、2017 年 9 月 4-5 日、ニューウェルシティ湯河原、熱海市
- (4) 水島奈美, 松下伸広ほか: 「界面活性剤による界面を利用して作製したフェライトナノシート」、粉体粉末冶金協会平成 29 年度秋季大会、2017 年 11 月 9 日~10 日、京都大学

(5) Yuta Kubota, Nobuhiro Matsushita et al.: "Cerium Oxide Film Preparation at Ambient Temperature and Atmosphere", 2017 MRS Fall Meeting & Exhibit, Nov 26 - Dec 1, 2017, Hynes Convention Center and Sheraton Boston Hotel, Boston, USA

(受賞)

- (1) 大村 葵: 「新規低環境負荷溶液プロセスの開拓と酸化亜鉛薄膜の作製」、第 33 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会、奨励賞、2017 年 9 月
- (2) 大村 葵: 「金属酸化物薄膜の作製を可能にする低環境負荷気液共沈プロセスの開拓」、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、優秀発表賞、2017 年 9 月
- (3) 森 智史: 「金属 Mn-Zn-Fe フェライト複合材料を用いた低鉄損磁気コアの開発」、日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム、最優秀発表賞、2017 年 9 月
- (4) 水島奈美: 「ソフトテンプレートを用いた置換フェライトナノシートの作製」、第 16 回三大学無機材料合同研究会優秀発表賞、2017 年 9 月
- (5) 林 真樹: 「水熱電気化学法を用いた CoCrMo 合金表面の酸化物ナノ構造制御とアパタイト誘導能」、第 16 回三大学無機材料合同研究会 奨励賞、2017 年 9 月
- (6) 林 懐恩: "Direct Conductive Area Patterning on Solution-Process Transparent Zinc Oxide", The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, Best Poster Presentation Award, 2017 年 11 月
- (7) 水島奈美: 「気液界面におけるソフトテンプレートを利用した置換フェライトナノシートの新規溶液プロセス」、電気学会マグネティックス技術委員会奨励賞、2018 年 3 月 (謝辞)

当研究室の今年度の博士 3 年、修士 2 年の学生が東工大ナノテクノロジー・プラットフォーム(微細加工プラットフォーム)による FE-SEM 観察により博士論文、修士論文に不可欠な画像を多数得ることができました。ここに感謝致します。

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- (1) 亀井雄樹, 若山健一, 岸哲生, 矢野哲司, 松下伸広: 「鉄-オレート錯体を用いた大型磁性酸化鉄ナノシート合成の検討」、J. Jpn. Soc. Powder Metallurgy, vol. 64[7], 2017.

6. 関連特許 (Patent)

「なし。」