

令和 4 年 6 月 28 日現在

機関番号：10103

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K04764

研究課題名（和文）電気化学的な手法による複合材料膜の作成プロセスの構築と膜の特性評価

研究課題名（英文）Formation of composite films by electrochemical methods and its evaluation

研究代表者

佐伯 功（SAEKI, Isao）

室蘭工業大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50235090

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：泳動電着は溶媒中無機粉末を電場によって電極上に析出する。私達は泳動電着した多孔質の粉体膜の空隙に電気めっきによって金属を析出し、無機材料と金属の複合材料膜を作成、さらに膜を熱処理することによって、新たな機能性材料の合成を目指した。また、泳動電着メカニズムの解明を目指した。酸化アルミニウム、ヨウ素を加えたケトン溶媒を用いると、プロトン吸着した酸化アルミニウムが電場中泳動し析出することを明らかにした。炭化ケイ素、酸化マンガン電着層にニッケル、コバルトめっきが可能で、緻密な複合膜を得、酸化マンガンとコバルトからなる膜は800℃、4時間の加熱でマンガンコバルトスピネル酸化物に転換した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の結果から、従来確定していなかった無機粉体の泳動電着メカニズムを明らかにすることができた。今後は泳動電着によって成膜を目指す際に浴の設計に関する指針になると考えられる。また、本研究の独自性が高いと考えられる泳動電着とめっきの組み合わせによる緻密な複合膜は3つの粉体と2つのめっきからなる系で達成され、他の系でも同様に可能と考えられる。新しい複合材料膜の作成方法として、あるいは従来高温プロセスを必要とした超硬合金やコバルトマンガンスピネルの新しい作成方法として応用が可能であろう。さらに開発法で膜が得られ、また膜の厚さは自在にコントロールできる汎用性が今後の応用の広さにつながると考えている。

研究成果の概要（英文）： The electrophoretic deposition (EPD) technique enables to deposit of inorganic powders on an electrode surface with the application of an electric field in solvents where powders disperse. We examined the electrodeposition of metals in the space between EPD deposited porous power layers to obtain composite material films composed of inorganic materials and metals. The composite films were heat-treated to obtain functional compounds. In addition, we examined the EPD phenomena because the deposition mechanisms are still unclear.

It was found that the EPD occurred by the transport of positively or negatively charged ions to the electrodes in the electric field. The formation of aluminum oxide, silicon carbide, and manganese oxide filled with nickel and cobalt metals with the combination of EPD and the following electroplating. The manganese oxide with cobalt film was converted into a cobalt-manganese spinel oxide by post-annealing at 800 degree in C for 4 hours.

研究分野：表面処理，材料工学

キーワード：泳動電着 めっき 硬質材料膜 機能性膜

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究は泳動電着によって粉体粒子を膜として堆積した後、粉体粒子の空隙に電気めっきにより金属を充填し複合材料膜を得ようと考えている。すなわち要素技術として泳動電着と電気めっきがあるが、特に泳動電着挙動に関して科学的に明らかにする必要がある。まず、現在までに明らかになった事実に基づいて本研究の学術的背景と意義を述べる。

1-1. 泳動電着の学理 泳動電着は塗装を中心に多方面で利用されている技術であり、いくつかの電着メカニズムが報告されている。図1は $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ 粉体 (LSCF) の泳動電着メカニズムであり、少量の水とヨウ素を添加したケトン類を溶媒中に粉体を加えると、反応スキームにしたがって遊離したプロトンとヨウ化物イオンが粉体に吸着し、吸着粉体全体表面電荷(電位)を与える。もし電位がプラスであれば粉体は全てマイナス極(カソード)に、マイナスであればプラス極(アノード)に電着するはずである。LSCF の場合、電着はカソードで起こったが、他の粉体の場合、図2

に示すように、酸化物粒子の多くはカソードに電着するが、非酸化物粒子では両方の電極に電着し、加熱粉体では電着挙動が変わることが分かった。これより、従来提案されているメカニズムは妥当と考えられるが、このような溶媒中での粉体のゼータ電位および粉体の表面状態、粉体へのイオン吸着挙動を精密に調べ、粉体の泳動電着

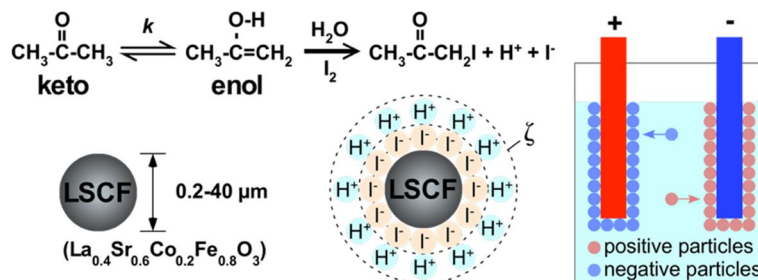


図1 ケトンからの LSCF 粉体の泳動電着メカニズム

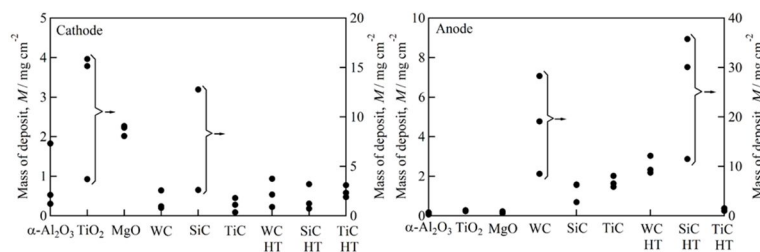


図2 各種粉体の泳動電着量 (右カソード, 左アノード)

に対する支配的なパラメータは何かを明らかにする必要がある。

1-2. 泳動電着膜の空隙率を決定する因子 これまでの研究において、粒径 $1\mu\text{m}$ の LSCF 粉体を泳動電着すると、電着条件や電着後の熱処理の有無にかかわらず一定の空隙率をもつ多孔質膜が得られることを見出した(図3)。この理由を粒子の形状と電着膜の空隙率から考えている。すなわち空間を多面体が充填した際の空隙率を計算によって求め、実験結果に当てはめたところ、

図4のように正多面体の面数と空隙率は一定の関係があり、私達が用いた 12-14 面体の LSCF 粉体はプロットにあてはまった。もし図4の関係が真実であれば、粒子形状をコントロールすることによって泳動電着膜の多孔度を任意に設定することが可能であることが示唆され、空隙に充填する金属と粉体の化学量比を制御でき可能性がある。よって、形状の揃った粒子粉体を用いて図4の関係を実測し明らかにすることは有意義と考えられる。

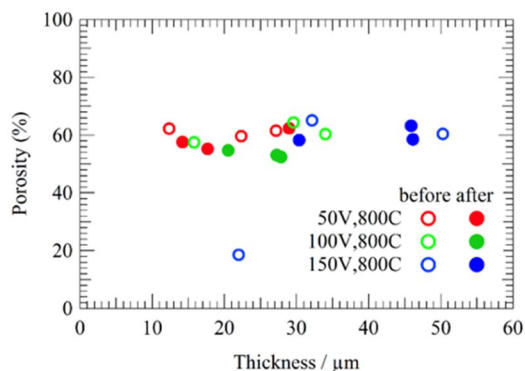


図3 電着 LSCF 粉体の厚さと空隙率

1-3. 泳動電着膜の空隙率を決定する因子 これまでの研究において、粒径 $1\mu\text{m}$ の LSCF 粉体を泳動電着すると、電着条件や電着後の熱処理の有無にかかわらず一定の空隙率をもつ多孔質膜が得られることを見出した(図3)。この理由を粒子の形状と電着膜の空隙率から考えている。すなわち空間を多面体が充填した際の空隙率を計算によって求め、実験結果に当てはめたところ、図4のように正多面体の面数と空隙率は一定の関係があり、私達が用いた 12-14 面体の LSCF 粉体

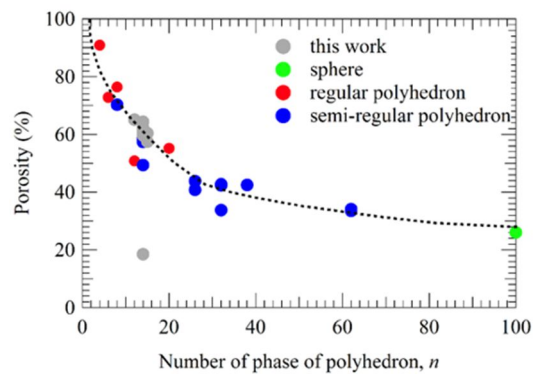


図4 充填した多面体の面数と空隙率

はプロットにあてはまった。もし図4の関係が真実であれば、粒子形状をコントロールすることによって泳動電着膜の多孔度を任意に設定することが可能であることが示唆され、空隙に充填する金属と粉体の化学量比を制御でき可能性がある。よって、形状の揃った粒子粉体を用いて図4の関係を実測し明らかにすることは有意義と考えられる

2. 研究の目的

本研究は学理的な目的と工学的な目的の2つからなり、学理的には未解明であった泳動電着メカニズムを確定し泳動電着の支配因子を解明することを目的とする。また、工学的な目的は、最終的には複合材料膜および機能材料膜を作成し、膜の性質を評価し、実用の膜としての性能を実証することである。

3. 研究の方法

3-1 泳動電着メカニズムの解明

溶媒としてアセトンおよびメチルエチルケトンを用い、水とヨウ素を添加した浴を作成した。浴に $\text{-Al}_2\text{O}_3$ および SiC 粉末を加え、陽極には炭素板、陰極には銅板を用い、銅板上の粉末析出量に対する温度、粉末添加量、ヨウ素添加量、水添加量、電解電圧の影響を測定し多変量解析によって諸因子の影響を指数として求めた。また、電解中の浴の挙動を録画し、泳動電着中での物質移動やガス発生を直接観察することによって反応メカニズムを推定した。

3-2 泳動電着膜の特性評価およびめっき充填による無機粉体-金属複合膜の作成と評価

(1) 浴に WC 粉末を加え所定量の泳動電着を行った後、風乾してから Ni めっき浴に浸漬し、 Ni 電気めっきを行った。めっき後の試料を液体窒素中で破断して断面を観察および元素分析を行った。さらに複合材料を SiC を相手材として摩耗試験を行った。

(2) 粉体を MnO 、めっき金属として Co を用い、(1)と同様の検討を行った。

3-3 作成した複合電着膜の熱処理による化合物への変換と特性の評価

MnO 泳動電着- Co めっき複合膜を 800°C の大気中で加熱し、試料を樹脂に包埋し、断面を研磨して観察および元素分析を行った。

4. 研究成果

4-1 泳動電着メカニズムの解明

(1) エチルメチルケトン浴に $-Al_2O_3$ 粉末を加えた浴からの泳動電着質量増加に対する諸因子の影響を多変量解析した結果を図5に示す。最も支配的な因子は電解電圧であり、電圧の増加とともに電着量が増加する。温度、粉体濃度、水濃度が増加すると電着量が増加したが、電圧ほどその影響は顕著ではなかった。一方、ヨウ素濃度はほとんど影響がなく、存在は必要だが多量に存在する必要はない。さらに、温度の影響は小さかった。加えて攪拌は必要であった。

メチルエチルケトン溶媒に粉体を加え、さらに水とヨウ素のどちらかもしくは両方を加えた、加えない浴を作成し、電解中の浴中流動を観察した結果、両方がない場合には粉体は時間とともに沈降し析出はなかった。両方が存在する場合には析出が起り、水だけでは析出はなく、ヨウ素だけを加えた場合にはわずかに析出した。これより水から解離したプロトンが粉体に表面電化を与えるのではなく、ヨウ素から乖離したヨウ化物イオン吸着が必須であることがわかる。また、粉体を加えず水を加えた場合には陰極上でガス発生が起こったがこれは水の分解による水素ガス発生と考えられる。以上の結果より、水の効果は明らかにできなかったが、ヨウ素が乖離して粉体に吸着して表面電位を変え、電場によって泳動するメカニズムが正しそうである。また、攪拌がない場合には析出せず沈降しており、電場効果だけで粉体が輸送されることはなく、攪拌動力で陰極近傍まで運ばれた荷電粒子のみが静電気力によって陰極に引きつけられ析出に至ると結論付けられた。

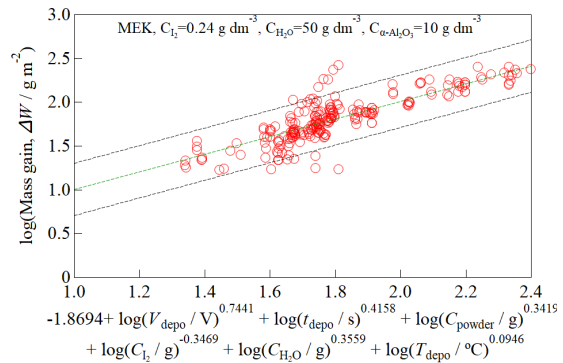


図5 $-Al_2O_3$ 泳動電着の際の電着質量と回帰式の関係

4-2 泳動電着膜の特性評価およびめっき充填による無機粉体-金属複合膜の作成と評価

メチルエチルケトン 250 cm³に水 0.6 g, ヨウ素 0.01 - 0.25 g, 更に SiC または WC 2.5 g を加えた浴を用い、電圧が 50 および 100 V で 10 min 電解して得られた試料に Ni めっきを行った後破断した試料の断面をそれぞれ図6, 7に示す。用いた SiC は軽元素化合物のため図中では暗く、一方 WC はタングステンが重金属のため明るく見えている。いずれも Ni に完全に充填されており、計画したとおり無機粉体と金属の複合材料膜が作成できたことがわかる。これらの摩耗試験を行ったところ、一般的な条件である 15 N で 400 ストロークの摩耗試験条件を大幅に超える 3200 ストロークの試験後にも SiC, WC 粒子は摩耗されず完全に残存していた。これより、作成した複合材料膜は十分な耐摩耗性を示したと言える。

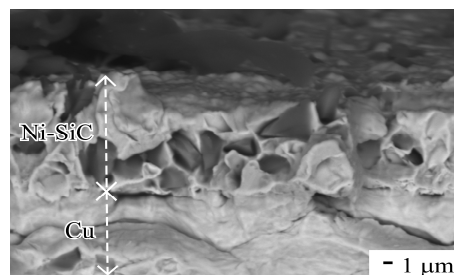


図6 SiC を 10 min, 50 V で泳動電着した膜に Ni めっきを行った断面形態

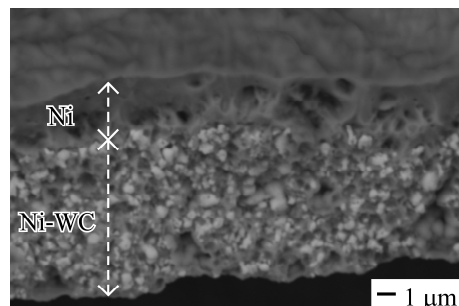


図7 WC を 10 min, 150 V で泳動電着した膜に Ni めっきを行った断面形態

3-3 作成した複合電着膜の熱処理による化合物への変換と特性の評価

メチルエチルケトン 250 cm³に水 0.6 g, ヨウ素 0.01 - 0.25 g, 更に MnO を 2.5g を加えた浴を用い, 電圧が 50 および 24 V で 10 min 電解して得られた試料に Co めっきを行った試料, さらに 800 °C で 4 時間熱処理した試料を樹脂に包埋し, 研磨後観察分析した結果を図 8 および 9 に示す。加熱前には数マイクロンサイズの MnO 粒子の空隙に Co が隙間なく充填されており, これを加熱すると元素の偏りはなく Mn, Co, O が全体にわたって均一に分布していることがわかる。X 線回折の結果, 酸化後の膜は Co_{1.5}Mn_{1.5}O₄ のコバルトマンガンスピネル酸化物の格子定数とほぼ一致しており, 泳動電着と電気めっきで作成した複合材料膜が化合物膜に転換できることを例示している。なお, この物質は固体酸化物型燃料電池セパレーターの拡散防止コーティング層として注目されているが, 従来塗布法で原料インクを塗布した後高温で焼成しなければ得られなかった。同等の膜が低温加熱で得られたことは工業的な価値があると考えられる。

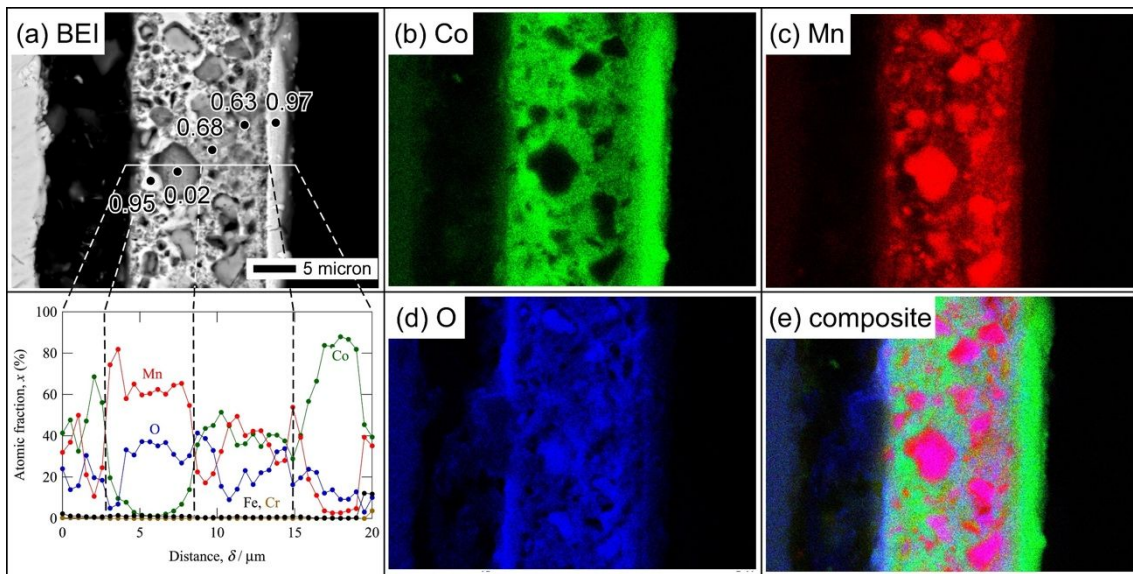


図 8 MnO を泳動電着後, Co めっきを行った試料の断面観察および元素分析結果

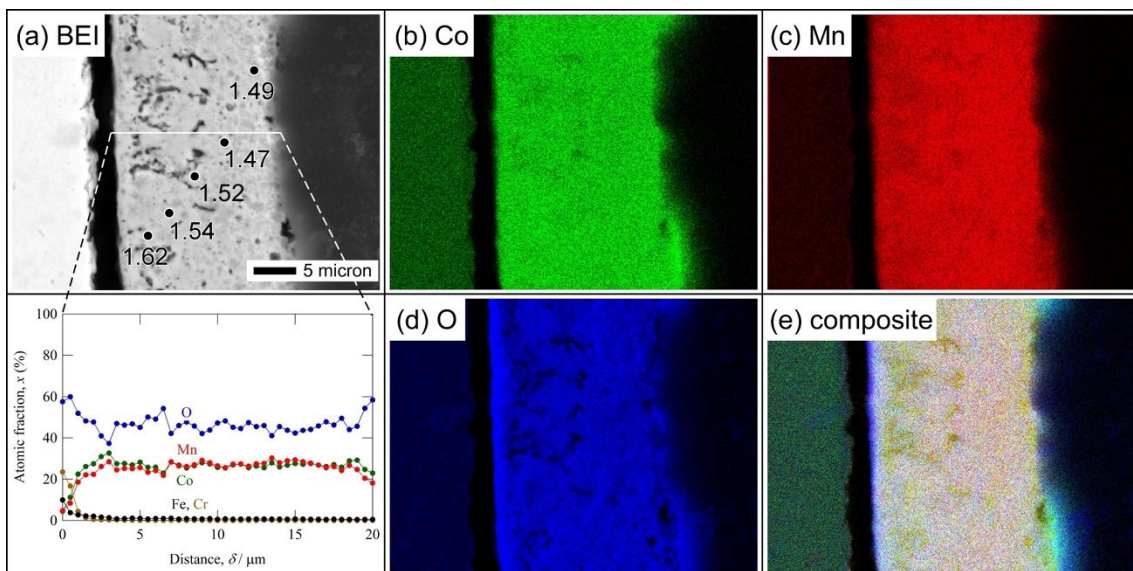


図 9 図 8 と同条件で作成した試料を 800 °C 大気中 4 時間酸化した試料の断面観察分析結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 1 Lu Gan, Xabier Montero, Saad Ahmed Sheikh, Isao Saeki, Hideyuki Murakami	4. 巻 406
2. 論文標題 Microstructure and area specific resistance of cathodic half cells for solid oxide fuel cells composed of perovskite-type cathodes and Co-alloy-coated ferritic stainless steel interconnects	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Surface and Coating Technology	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.surfcoat.2020.126659	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Isao Saeki, Takuma Harada, Isamu Tanaka, Tetsuya Ando, Lu Gan, Hideyuki Murakami,	4. 巻 60
2. 論文標題 Electroplating of Copper on Low Carbon Steel from Alkaline Citrate Complex Baths	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ISIJ International	6. 最初と最後の頁 2031-2037
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-747	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lu Gan, Toshiyuki Nishimura, Saad Ahmed Sheikh, Isao Saeki, Hideyuki Murakami	4. 巻 176
2. 論文標題 Thermal stability of the Co/W04 layer formed on ferritic stainless steel	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 2-9
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.corsci.2020.109037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Lu Gan, Hideyuki Murakami, Isao Saeki	4. 巻 61
2. 論文標題 Effect of W Content on the Oxidation and Electrical Behaviors of Co-W Coatings for SOFC Interconnects Fabricated by Electrodeposition	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Transactions	6. 最初と最後の頁 490-406
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2320/matertrans.MT-M2019319	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Lu Gan, Hideyuki Murakami, Isao Saeki	4. 巻 134
2. 論文標題 High temperature oxidation of Co-W electroplated type 430 stainless steel for the interconnect of solid oxide fuel cells	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Corrosion Science	6. 最初と最後の頁 162-168
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2320/matertrans.MT-MAW2019003	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Trakuldit Supicha and Isao Saeki
2. 発表標題 Development of a diffusion barrier layer for Cr ion by Fe-W electrodeposition and thermal oxidation
3. 学会等名 日本金属学会2022年春季講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 郡司祥宏, 佐伯功
2. 発表標題 濃厚塩浴3価クロムめっきに対する浴組成の影響
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐伯功
2. 発表標題 BiおよびBi化合物の電気めっき
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 郡司祥宏, 佐伯功
2. 発表標題 濃厚アルカリ・アルカリ土類塩化物溶液からの3価クロムめっき
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 郡司祥宏, 佐伯功
2. 発表標題 アルカリおよびアルカリ土類金属塩化物を支持塩とした濃厚塩浴からの3価クロムめっき
3. 学会等名 表面技術協会第144回講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Trakuldit Supicha, Isao Saeki and Hideyuki Murakami
2. 発表標題 Development of diffusion barrier layer for Cr ion by Fe-W electrodeposition followed by thermal oxidation
3. 学会等名 日本金属学会2021年秋期講演大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 佐伯功
2. 発表標題 複合電析および泳動電着を用いた複合材料膜の作成と機能
3. 学会等名 2021年電気化学秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Trakuldit Supicha, Isao Saeki and Hideyuki Murakami
2. 発表標題 Development of diffusion barrier layer for Cr ion by Fe-W electrodeposition and thermal oxidation
3. 学会等名 Interfinish2020 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺悠太, 佐伯功
2. 発表標題 -Al ₂ O ₃ およびSiC泳動電着メカニズムの解明
3. 学会等名 表面技術協会第138回講演大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡辺悠太, 佐伯功
2. 発表標題 -Al ₂ O ₃ およびSiCの泳動電着メカニズムの解明
3. 学会等名 日本鉄鋼協会・日本金属学会北海道支部2019年冬季講演大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 佐伯功, 渡辺悠太
2. 発表標題 ケトン溶媒からの無機粉体の泳動電着機構
3. 学会等名 表面技術協会第139回講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 インターコネクタ部材、および、インターコネクタ部材の製造方法	発明者 佐伯功	権利者 室蘭工業大学
産業財産権の種類、番号 特許、227819	出願年 2019年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------