

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20560687

研究課題名(和文) セラミックス水系サスペンションの電気泳動堆積における無気泡固化成形技術の確立

研究課題名(英文) Establishment of Processing Technology of Nonporous Ceramic Bodies by Electrophoretic Deposition from Aqueous Suspensions

研究代表者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)

独立行政法人物質・材料研究機構・ナノセラミックスセンター・主席研究員

研究者番号：90354216

研究成果の概要(和文)：

セラミックス水系サスペンションの電気泳動堆積プロセスにおいて問題となる電極基板表面でのガス発生を、(1) 直流電場制御、(2) 基板材料の選択、(3) 溶媒への添加剤の3つの視点から効果的に抑止するプロセス条件を検討し、DC パルス電場(矩形波)の利用、パラジウム基板の利用から効果的に防止できることを実証した。

研究成果の概要(英文)：

The suppression of bubble generation, which is usually a serious problem in the electrophoretic deposition process using aqueous ceramic suspensions, was investigated in terms of the following three approaches: (1) control of DC application, (2) selection of substrate material, and (3) chemical additives to a suspension. It was demonstrated that the utilization of pulsed DC and palladium substrate could effectively suppress the bubble generation during EPD.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：コーティング、粒子積層プロセス

1. 研究開始当初の背景

セラミックス粒子を溶媒中で帯電、分散させ、その懸濁液に外部電場を印加することにより、粒子を泳動させて電極基板上に堆積固化させる電気泳動堆積法(EPD法)は、印加電圧・電流の制御や電極配置の工夫により膜厚や堆積場所の制御が比較的容易であることから、膜厚の制御された粒子積層体の作製や粒子アセンブリ法として利用されている。サスペンションに電場を直接印加するため、水系溶媒を用いると電気分解反応によ

り電極基板上で激しく発生する無数の気泡が堆積体へ内包されることが大きな問題とされてきた。印加電圧を水の理論電気分解電圧(25°C 1気圧で1.23V、実際の水の電気分解電圧は、電極における過電圧と堆積層および溶液の抵抗に起因する電圧降下のため、この値よりやや高い)より低く設定すれば電気分解は防げるが、粒子のモビリティは極端に低く、成形速度が速いというEPDプロセスの利点が生かされない。そのため、従来のEPDプロセスでは、多くの場合で非水系溶媒

が選択されてきた。しかし、低コスト・低環境負荷プロセスの必要性、また多岐にわたる分散剤が活用できるなどの利点から、水系溶媒への転化が求められている。

2. 研究の目的

本研究は、セラミックス水系サスペンションの電気泳動堆積プロセスにおいて問題となる電極基板表面でのガス発生を防止し、高密度な粒子堆積膜や成形体を作製する条件を探索する基礎研究である。そこで、

- (1) 直流電場制御による気泡の防止
- (2) 基板材料の選択による気泡の防止
- (3) 溶媒の調製による気泡の防止

の3つの視点から、気泡の抑止を検討し、セラミックスの電気泳動成形プロセスにおける水系サスペンションへの転化の普及に資することを目的とした。

3. 研究の方法

直流電場の制御については、電源にパルス電場（矩形波）が発生できるソースメータを用い、ピーク電圧およびON/OFF時間を変化させて、気泡発生が抑止されかつ均一な堆積層が形成されるパルス通電条件を検討した。各通電条件下において、基板直前におけるスラリーをマイクロピペットで採取・分析して、通電に伴う基板近傍でのスラリーの状態変化から固化過程を考察した。基板材料については、ステンレス、Niの他に、水素吸蔵特性に優れたV、V-15%Ni、Pdを用いて基板材質が気泡発生に及ぼす差異を比較した。溶媒の添加剤としてはアスコルビン酸を選択した。以上の実験は、主としてアルミナ水系サスペンションを用いて行なった。

4. 研究成果

(1) 直流電場制御による気泡の防止

水系サスペンションにDCパルス電場（矩形波）を印加すると、気泡発生のない良好な膜質の堆積層が形成できることができた。そこで、DCパルスの印加で気泡抑制の可能な理由およびDCパルスEPDによる粒子固化のメカニズムを考察した。特にDC印加時におけるカソードおよびアノード近傍における溶媒pHの変化、および堆積体のpHを実測したところ、通電時に電極近傍でpHが大きく変化する現象を観察した。また、電極基板上に堆積した固化成形層のpHが、等電点付近のpHに一致していることが確認された。

通常のコロイドプロセスでは、安定したサスペンションの調製しやすさにより粒子を正、負どちらに帯電させるかが選択される。その場合、EPDプロセスでは、粒子表面の帯電極性の正負に依存して負または正極側に粒子が堆積する。しかし、ゼータ電位の絶対値が同じサスペンションでも、正極側と負極

側で堆積量が異なり、膜質に差があるケースが認められた。そこで、中性付近に等電点を持つアルミナを用い、通電時の基板近傍におけるサスペンションpHの変化を比較したところ、カソード側では、アノード側に比べpH変化が大きく、より強い凝集効果が作用することが示唆された。また、アノードデポジションで堆積量や膜質が劣る場合において、アニオン性分散剤で粒子を修飾し等電点を酸性側に少しずらすと、堆積量や膜質が著しく改善されることがわかった。また、カソードデポジションを対象に、陰極で発生する水素量に及ぼすDCパルス周波数の影響を調べるため、水素吸収能に特に優れたパラジウム陰極板を精密天秤に吊るした状態で通電時の重量増加を連続的に調べた。その結果、パルス幅を短くするほど重量増加は少なくなり、水素発生量が減少することが判明した。このことから、DCパルスによる気泡抑制の理由が、水の電気分解反応自体を抑制することに起因することがわかった。以上より、ON/OFFのスイッチングを速くすると、イオン泳動の動静はスイッチング速度に追従できるが、電気二重層を従えて進む粒子は追従できず慣性で泳動を続け、この速度差から気泡を発生させずに粒子の堆積が可能となる条件が存在すると考えられた。

これまでの実験で、DC印加時におけるカソードおよびアノード近傍における溶媒pHの実測から、通電による基板近傍のpHローカリゼーションシフトを確認しており、このpHが粒子の等電点に近いと粒子堆積が起こりやすいことが経験的に示された。そこで、粒子表面を高分子電解質で修飾し等電点を意図的に制御したサスペンションを作製して、粒子が堆積しやすいサスペンションの調製条件を検討した。その結果、DC印加時におけるカソードおよびアノード近傍における溶媒pHが粒子の等電点に近い状態に粒子表面のチャージを制御することで、粒子堆積が起こりやすくなることが実証できた。また、EPD法による粒子堆積メカニズムが、粒子間の静電反発ポテンシャルが失われることによりファンデルワールス力で凝集するという古典的DLVO理論で説明できることが実証された。

(2) 基板材料の選択による気泡の防止

fcc系金属であるパラジウムに対し、bcc系金属は水素拡散の活性化エネルギーが小さく拡散係数も大きい。特に、周期律表の5a族に属する金属（V、Nb、Ta）は水素固溶度も大きく、水素精製プロセスにおける水素分離膜に应用されている。そこで、非パラジウム系水素分離膜合金として注目されている5a族金属のうち、資源量も多く廃触媒や燃焼灰などからも回収可能であるバナジウム系金

属を選び、それらを EPD プロセスの電極基材に用いた場合の水素気泡の抑止効果について検討した。

カソードデポジション時における水素気泡発生を電極基板で吸収し抑止することを目的とし、優れた水素吸蔵金属として知られる V、V-15%Ni、Pd で水素気泡の比較したところ、V および V-15%Ni では気泡の発生は抑制できず、唯一 Pd 基板の使用時で気泡生成の抑制された緻密な固化成形体が作製可能であった。

(3) 溶媒の調製による気泡の防止

サスペンションの調製という視点から水素気泡の発生防止可能性について検討した。アノードデポジション時における電極基板での酸素気泡の発生防止を、還元剤として知られるアスコルビン酸をサスペンションへ添加することにより防止する方法を試みた。短時間の EPD であれば、気泡の抑制された堆積膜の形成が可能であったが、長時間にわたる酸素気泡発生の抑止はできなかった。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 10 件)

- ① L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Experimental verification of pH localization mechanism of particle consolidation at the electrode/solution interface and its application to pulsed DC electrophoretic deposition (EPD),” J. Europ. Ceram. Soc. 30 (2010) 1187-1193. 査読有
- ② M. Mishra, S. Bhattacharjee, L. Besra, H.S. Sharma, T. Uchikoshi, Y. Sakka, Effect of pH localization on microstructure evolution of deposits during aqueous electrophoretic deposition (EPD) J. Europ. Ceram. Soc. 30 (2010) 2467-2473. 査読有
- ③ T. Kitabatake, T. Uchikoshi, F. Munakata, Y. Sakka, N. Hirosaki, “Emission Color Tuning of Laminated and Mixed SiAlON Phosphor Films by Electrophoretic Deposition,” J. Ceram. Soc. Jpn. 118 (2010) 1-4. 査読有
- ④ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Fabrication of c-axis oriented zinc oxide by electrophoretic deposition in a rotating magnetic field, J. Europ. Ceram. Soc. 30 (2010) 1171-1175. 査読有
- ⑤ L. Kreethawate, S. Larpkiattaworn, S. Jiemsirilers, L. Besra, T. Uchikoshi, “Application of Electrophoretic Deposition for Inner Surface Coating of Porous Ceramic Tubes,” Surface and Coatings Technology 205 (2010) 1922-1928. 査読有
- ⑥ T. Kitabatake, T. Uchikoshi, F. Munakata, Y. Sakka, N. Hirosaki, “The optical and mechanical properties of SiO₂ coated SiAlON phosphor films,” Trans. Mat. Res. Soc. Jpn. 35 (2010) 713-716. 査読有
- ⑦ 打越哲郎, 鈴木達, “コロイド粒子の電気泳動現象を用いたナノ粒子集積技術,” セラミックス 45 (2010) 88-92. 査読無
- ⑧ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Application of constant current pulse to suppress bubble incorporation and control deposit morphology during aqueous Electrophoretic deposition (EPD),” J. Europ. Ceram. Soc. 29 (2009) 1837-1845. 査読有
- ⑨ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Pulsed-DC Electrophoretic deposition (EPD) of aqueous alumina suspension for controlling bubble incorporation and deposit microstructure,” Key Eng. Mater. 412 (2009) 30-44. 査読有
- ⑩ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Bubble-free aqueous electrophoretic deposition (EPD) by pulse-potential application,” J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3154-3159. 査読有

[学会発表] (計 16 件)

- ① T. Kitabatake, T. Uchikoshi, F. Munakata, Y. Sakka, N. Hirosaki, “Characterization of SiO₂/SiAlON Phosphor Composite Films Prepared by Using SiO₂ Coated Phosphor,” 日本セラミックス協会 2010/11/14-18 大阪国際会議場
- ② L. Kreethawate, S. Larpkiattaworn, S. Jiemsirilers, T. Uchikoshi, “Inner Surface Coating of Non-Conductive Tubular Substrate Using Electrophoretic Deposition,” 日本セラミックス協会 2010/11/14-18 大阪国際会議場
- ③ 打越哲郎, L. Kreethawate, 松田元秀, 松永知佳, 鈴木達, 目義雄, “電気泳動体積と水熱合成法による多孔質アルミナ管内壁への L 型ゼオライト膜の合成,” 粉体粉末冶金協会秋季講演大会 2010/11/09-11 京都大学百周年時計台記念館
- ④ 打越哲郎, L. Kreethawate, 松田元秀, 松永知佳, 鈴木達, 目義雄, “アルミナ多孔質円筒内への L 型ゼオライト粒子の電気泳動体積,” 無機マテリアル学会第 121 回学術講演会 2010/11/04-05 東北大学青葉記念館
- ⑤ T. Uchikoshi, L. Besra, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Cathodic and Anodic Electrophoretic Deposition on Alumina Aqueous Suspension by Pulsed-DC

- Application,” 4th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics 2010/06/21-23 メルパルク横浜
- ⑥ T. Uchikoshi, “New developments in electrophoretic deposition processing,” 12th International Ceramics Congress 2010/06/06-11 Palazzo dei Congressi, Montecatini Terme, Italy
- ⑦ 北島拓哉, 打越哲郎, 宗像文男, 目義雄, 広崎尚人, “Ca-a-SiAlON:Eu/SiO₂ コンポジット膜の蛍光特性,” 日本材料科学会平成 22 年度学術講演大会 2010/06/04 工学院大学新宿キャンパス
- ⑧ T. Uchikoshi, T. Kitabatake, F. Munakata, Y. Sakka, N. Hitosaki “Optical and Mechanical Properties of Eu Doped Ca- α -SiAlON Phosphor Films Prepared on Silica Glass Substrate,” 3rd International Symp. on SiAlON and Non-Oxides 2010/06/01-04 Dedeman Cappadocia H. & Convention Center, Turkey
- ⑨ 打越哲郎, 鈴木達, L. Besra, 目義雄, “直流パルス EPD によるアノード・カソードデポジション,” 第 48 回セラミックス基礎科学討論会 2010/01/12-13 沖縄コンベンションセンター (沖縄県)
- ⑩ 打越哲郎, 鈴木達, 目義雄, “外場を用いた液中セラミックス成形技術,” 日本セラミックス協会秋季シンポジウム 2009/09/16-18 愛媛大学 (愛媛県)
- ⑪ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Possibility and Diversity of Electrophoretic Deposition Process,” 2nd Int’l Conference from Nanoparticles and Nanomaterials to Nanodevices and Nanosystems, 2009/06/28-07/03 Rhodes Palace Resort, Rhodes, Greece
- ⑫ T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka, “Application of Electrophoretic Deposition for Ceramics Coating on Nonconductive Substrate Materials,” 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology 2009/05/31-06/05, Hyatt Regency H. Vancouver, Canada
- ⑬ T. Uchikoshi, “How do you prepare your suspension for EPD? -some points on getting better deposits,” Interactive meet on Electrophoretic deposition (EPD-2009), 2009/03/24, Inst. Minerals & Materials Tech., India
- ⑭ 打越哲郎, L. Besra, 鈴木達, 目義雄, “水系サスペンションの DC パルス EPD における粒子固化過程,” 日本セラミックス協会 2009/03/16~18, 東京理科大学 (野田市)
- ⑮ L. Besra, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y.

Sakka, “Pulsed-DC Electrophoretic deposition (EPD) of aqueous alumina suspension for controlling bubble incorporation and deposit microstructure,” 3rd International Conf. on Electrophoretic Deposition: Fundamentals and Applications, 2008/10/05~09, 淡路夢舞台国際会議場 (淡路市)

- ⑯ 打越哲郎, L. Besra, 鈴木達, 目義雄, 水系サスペンションの直流パルス EPD, 日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 2008/09/17~19, 北九州国際会議場 (北九州市)

〔図書〕 (計 1 件)
打越哲郎 (共著) “初歩から学ぶ粉体技術,” (2010) pp.87-94 工業調査会

〔産業財産権〕
○出願状況 (計 1 件)
名称: 波長変換部材、その製造方法、および、それを用いた発光器具
発明者: 打越哲郎/北島拓也/広崎尚登
権利者: 物質・材料研究機構
種類: 特許
番号: 特願 2010-030812
出願年月日: 2010 年 2 月 16 日
国内外の別: 国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

打越 哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)
独立行政法人物質・材料研究機構・
ナノセラミックスセンター・主席研究員
研究者番号: 90354216

(2) 研究分担者

鈴木 達 (SUZUKI TOHRU)
独立行政法人物質・材料研究機構・
ナノセラミックスセンター・主幹研究員
研究者番号: 50267407

目 義雄 (SAKKA YOSHIO)
独立行政法人物質・材料研究機構・
ナノセラミックスセンター・センター長
研究者番号: 00354217

(3) 連携研究者

西村 睦 (NISHIMURA CHIKASHI)
独立行政法人物質・材料研究機構・
燃料電池材料センター・センター長
研究者番号: 20344434