

## B02 BaTiO<sub>3</sub> ナノチューブアレイおよび CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の 作製と複合化

(豊橋技科大) OIrna Puteri、大浦健太郎、Tan Wai Kian、河村剛、武藤裕行、松田厚範

E-mail: matsuda@ee.tut.ac.jp

### 【緒言】

「強磁性」と「強誘電性」を併せ持つマルチフェロイック材料は、電場の変化により磁化を、磁場の変化により誘電分極を制御できるため、大容量のメモリデバイスなどへの応用が期待されている。マルチフェロイック材料は、気相法で作製されるものが多く報告されているが、その作製コストの高さが実用化に向けた課題となっている(N. M. Aimon *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2263, 2015)。我々のグループでは、低コストで組成や構造の制御が容易な液相法により、マルチフェロイックナノ複合体の作製を試みており、本発表ではその複合体の構成要素となる BaTiO<sub>3</sub> ナノチューブアレイ(BTO-NTs)と CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子(CFO-NPs)の合成と、その構造評価、また、複合化への取り組みについて報告する。

### 【実験方法】

陽極酸化法で作製した TiO<sub>2</sub> ナノチューブアレイ(TNTs)を水酸化バリウム Ba(OH)<sub>2</sub> 溶液中で水熱処理して、多孔質 BTO-NTs 膜を作製した。一方で、モノイソプロパノールアミン (MIPA)溶液中に塩化コバルト六水和物および塩化鉄六水和物を添加し調製した溶液を 100°Cで 2 時間攪拌させて CFO-NPs を合成した。作製した BTO-NTs および CFO-NPs を走査型電子顕微鏡(SEM)、X 線回折装置(XRD)および透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて構造評価を行った。

### 【結果と考察】

Fig.1(a)と(b)に作製した BTO-NTs 膜の表面および破断面 SEM 像を示す。Fig.1(a)より、BTO-NTs 表面は 40~50 nm の細孔を形成していることを確認した。Fig.1(b)より、BTO-NTs 膜は 2~3 μm の膜厚であり、チューブ構造を形成していることを確認した。Fig.2 に調製した CFO-NPs の TEM 像を示す。2~4 nm 程度の粒径を持つ CFO-NPs が観察された。BTO-NTs および CFO-NPs の誘電特性と磁気特性、およびそれらの複合化に向けた取り組みについては当日議論したい。

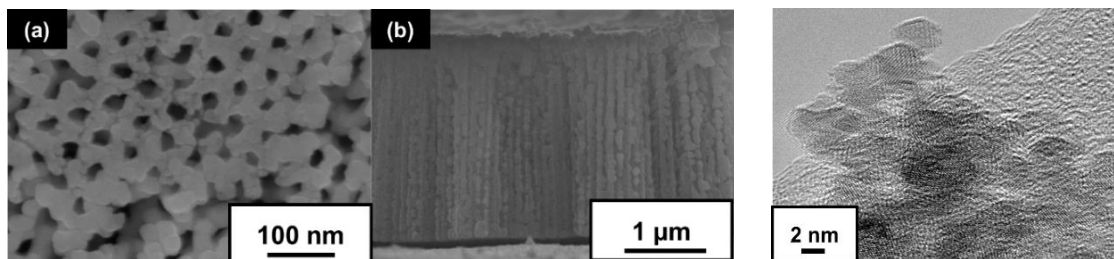


Fig. 1 SEM images of BTO-NTs after hydrothermal treatment at 180°C for 2 hrs. (a) surface, and (b) cross section. Fig. 2 TEM image of CFO-NPs.

謝辞：本研究は、日本学術振興会の頭脳循環を加速する戦略的国際研究ネットワーク推進プログラム(R2802)の一部として実施された。

## B03 静電相互作用を利用した複合顆粒作製と構造設計

(豊橋技科大) ○井上颯太・横井敦史・河村剛・松田厚範・武藤浩行

問合せ先 E-mail: muto@ee.tut.ac.jp

### 【緒言】

複合材料の開発において、所望の特性を効果的に発現させるためには微構造設計は極めて重要である。しかし、ボールミルなどを用いて機械的に混合する従来法では、材料同士の良好な混合状態を得ることが困難であり、得られた複合材料の微構造が不均一になってしまうことが知られている。当研究室では、出発原料の良好な混合状態を得る手法として、母材となる粒子表面に、添加物となるナノ物質を吸着させた複合化技術に関する検討を行ってきた。これにより、マトリックス内にナノ物質が均一に分散した複合材料の得ることができている。当該手法はナノ物質を高分散させるには有効であるが、複合組成範囲に制限があり広範囲な組成比での複合材料を作製するには不向きである。

本研究では、静電相互作用によるヘテロ凝集を利用した造粒プロセスを提案し、顆粒内部の粒子が均一に分散した、組成範囲の広い複合顆粒の作製法の確立を目的とした。

### 【実験方法】

原料粒子には、平均粒径 140 nm のアルミナ粒子(TM-DAR、大明化学工業社製)と平均粒径 100-300 nm のジルコニア粒子(TZ-3YS-E、東ソー株式会社製)を用いた。ポリアニオンの PSS(Poly(sodium- 4-styrene sulfonate))を用いてアルミナ粒子の表面電荷を負に調整し、イオン交換水に分散させサスペンションを作製した。また、ジルコニア粒子は表面電荷の調整を行わずイオン交換水に分散させサスペンションを作製した。アルミナとジルコニアの体積分率が 1 : 1 になるようにサスペンションを容器に入れ、ローテータにより数日間回転(40 rpm)させることにより複合顆粒を作製した。作製した顆粒を用いて、一軸加圧成型(40 MPa)し 1400°C で 2 時間焼結させた。

### 【結果と考察】

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  複合顆粒の全体像の SEM 画像を図 1 に示す。得られた顆粒は表面形状が滑らかな真球状となっていた。また、得られた顆粒を用いて得られた焼結体の断面 SEM 画像を図 2(a)に、比較のために同体積分率で秤量した粉末を乳鉢混合した際に得られた焼結体の断面 SEM 画像を図 2(b)にそれぞれ示す。明るい粒子がジルコニアで暗い粒子がアルミナである。顆粒から作製した焼結体は乳鉢混合で作製した焼結体と比較してより均一な構造を得ることができている。従って、図 1 に示した顆粒内でも 2 種類の粒子が比較的均一に混合された状態で存在していることを示唆している。

謝辞：本研究の一部は、内閣府 SIP(戦略的イノベーション創造プログラム/革新的設計生産技術)の支援により実施された。

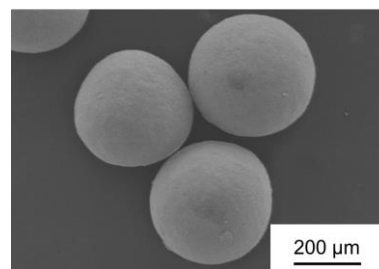


Fig.1 SEM image of composite granule

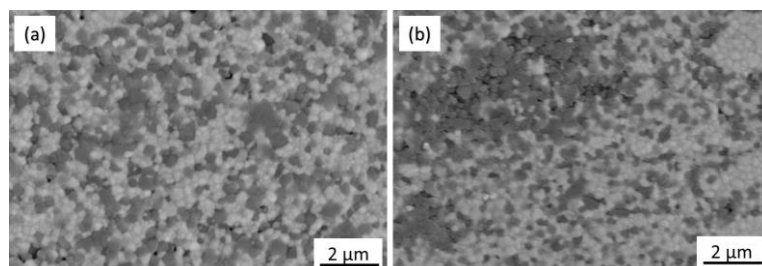


Fig.2 SEM images of sintered body. (a): composite granules and (b): mixed powder

## B04 三次元造形物をテンプレートとした複合材料の組織制御

(豊橋技科大) ○小笠原亮太, 横井敦史, 河村剛, 松田厚範, 武藤浩行

問合せ先 E-mail: muto@ee.tut.ac.jp

### 【緒言】

複合材料の微構造を制御する手法は確立されていないのが現状である。例えば、樹脂材料をマトリックスとした複合材料を考えた場合、導電性の付与にはカーボンナノチューブ (CNT)、熱伝導性の向上には窒化ホウ素 (BN) 等々、特性向上のために、種々のセラミックス添加物が添加される。しかしながら、基本的には、樹脂原料にそれらの添加物を混合していくだけの単純なプロセスであることから、微構造を積極的に制御することは不可能である。本研究では、添加物の「配置」が制御されたセラミックス添加樹脂複合材料の作製手法を提案することとした。

### 【実験方法】

3D プリンタを用いて、複数本のピラーを有する「剣山形状」の構造体を作製しテンプレートとした。直径 0.7-1.4 nm の CNT、または、平均粒径 5  $\mu\text{m}$  の BN をテンプレート表面に静電吸着させ、複合構造体を作製する。表面電荷調整のため、界面活性剤であるデオキシコール酸ナトリウム (SDC) を用いて親水化処理をした後、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド (PDDA)、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム (PSS) を用いて任意の表面電荷に調製した。テンプレートの表面電荷を最終的には正、添加物である CNT および BN を負に調製した。それぞれのサスペンションにテンプレートを浸漬することで、テンプレート内のピラー表面に CNT、BN を均一に吸着させた。複合テンプレートの空隙にエポキシ樹脂を充填し緻密なバルク体を得た。

### 【結果と考察】

図 1 に作製したテンプレート中のピラーの一部の SEM 写真を示す。用いた 3D プリンタの精度による限界から表面には凹凸が観察されている。ピラー表面に、CNT、BN をそれぞれ吸着させた表面観察結果を図 2 (a)、(b)それぞれ示す。CNT、BN とともに、ピラー表面に均一に吸着している様子が確認できた。樹脂を充填した結果、ピラーに沿って吸着した添加物が樹脂に埋め込まれた複合材料を得ることができた。今回のピラー状テンプレートでは、得られたバルク体の厚み方向に垂直な CNT 導電パス、または、BN 熱伝導パスを簡単に導入できる。この知見から、3D プリンタの利点を生かして任意形状の造形物をテンプレートに用いれば、所望する三次元内部構造を制御した複合材料を作製できると結論される。

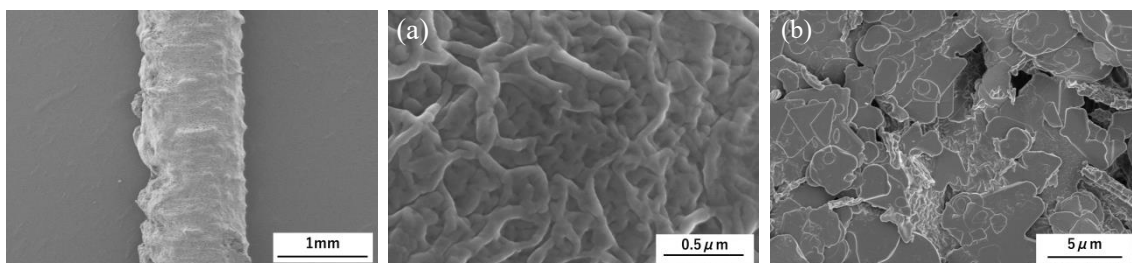


Fig.1 SEM images of pillar

Fig.2 SEM images of (a): CNT and (b): BN coated pillar surface

謝辞:本研究の一部は、内閣府 SIP(戦略的イノベーション創造プログラム/革新的設計生産技術)の支援により実施された。

## B05 HAp/TiO<sub>2</sub> 複合粒子の合成とその応用

(名工大 セラ研) ○小林史明、辛韻子、洪正洙、西川治光、白井孝

E-mail: shirai@nitech.ac.jp

### 【諸言】

工場や自動車などから排出される VOC ガスは環境汚染などの環境問題に悪影響をもたらしており、効率の良い分解/除去技術の開発が求められている。一般的には、Pd、Pt などの貴金属触媒を用いた熱分解法が用いられるがコスト面、希少資源の有効利用の観点から代替材料への移行が必要である。そこで今回注目した材料はヒドロキシアパタイト（以下 HAp）である。HAp は生体親和性やイオン交換性、高吸着性などの特性を持つことから多機能性材料として幅広く応用されている。近年では、熱誘起による活性ラジカルの生成が示唆されたことから、揮発性有機化合物 (VOC) ガスの酸化分解触媒としての研究が行われている。しかし現段階で HAp は低温での触媒能が低いという問題がある。そこで本研究では低温で触媒能を持ち、活性が高いという特性を持つ酸化チタンをゾルゲル法により HAp に担持させた。酸化チタンを HAp に担持させることで HAp の吸着特性・高分解性と酸化チタンの低温での触媒特性の相互作用によって低温で高分解能をもつ触媒材料の開発が期待できる。今回は、ゾルゲル法によって得られた HAp/TiO<sub>2</sub> 複合粒子の物性評価と VOC ガス分解特性について測定を行い、複合粒子の FT-IR による構造解析・ESR 測定によるラジカル挙動と VOC ガスの分解特性との相関性を調査した。

### 【実験方法】

球形ヒドロキシアパタイト（太平化学産業）を原料として TBOT（チタン(IV)テトラブトキシド）を用いてゾルゲル法により液相合成をした。酸化チタンは非常に加水分解が速いため、合成の際酢酸を用いてキレート化を行った。得られたゲルをエタノールで洗浄し、24時間乾燥させ、550°Cで3時間焼結させて複合粒子を得た。また HAp (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) のリンと酸化チタンのチタンのモル比 (Ti/P) を 0.5、5、10、15 の4条件に振りそれぞれで液相合成を行った。

### 【結果と考察】

図1にそれぞれの複合粒子の XRD の結果を示した。どの条件においても、HAp (Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) とアナターゼ型酸化チタンのピークを確認することができ、HAp と酸化チタンの複合化を確認した。また (Ti/P) が大きくなるに伴いアナターゼ型酸化チタンのピーク強度は HAp のピーク強度と比べて大きくなるのが分かる。これは酸化チタンの担持量が増えたことにより検出されやすくなったからだと考えられる。

構造解析、ラジカル挙動、VOC ガス分解特性に関しては当日議論する。

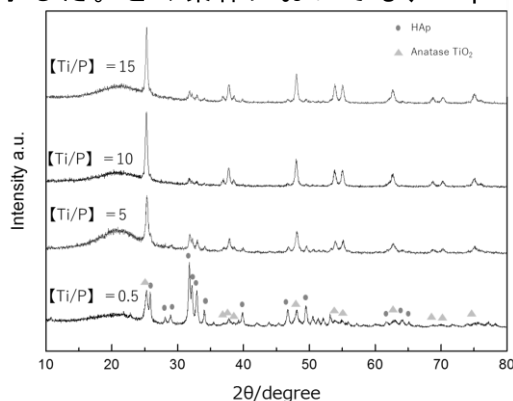


図1 各条件での XRD 結果