

トピックス

ダイヤモンド状炭素 (DLC) コーティングの高密着性プロセス法の開発

東京電機大学の平栗健二教授は、低融点金属や高分子有機化合物(ポリマー)材料に対し、高密着力で DLC コーティングを実現できる簡易手法を開発した。ダイヤモンド状炭素 (DLC (Diamond-Like Carbon)) は、抗血栓性、細胞親和性、抗菌性等の新たな魅力的特性が見いだされ、産業界や医療界からバイオマテリアルとしての期待が高まっている。DLC を医療分野でバイオマテリアルとして応用するためには、医療デバイスとして使用頻度の高い金属 (SUS や Ti など) やポリマー (PS や PC など) にコーティングする必要がある。低融点金属やポリマーへの DLC コーティングは剥離の発生が課題であり、基材との密着性を向上させ

るプロセスの開発が必要である。一般に密着性の改善には作製時に基材の加熱や高温プロセスの採用が有効であるが、ポリマーは熱可塑性を持つことから熱プロセスの付与は適さない。

今回開発したのは、極めて低コストで実現できる①電極構造を改良したプロセス、②基板前処理法の二つである。電極改良は、化学的気相成長プロセスのプラズマ密度を増強させることが可能で、ポリマーや低融点金属への DLC コーティングの密着性向上に有効であることがわかった。前処理法は、短時間でのプラズマ照射プロセスであり、二つの方法と

も安価で容易に導入可能な特徴を持つ。開発プロセスで作製した DLC の剥離強度を比較したところ、約 2 倍の密着強度を得ることができた (表 1 参照)。特に、改良電極で作製した DLC の剥離強度は 9.7[N] であり、医療デバイスに十分な能力を発揮する。今後は、医療用デバイスへの表面コーティング技術として期待される。

(東京電機大学 教授 平栗健二、連絡先: 〒120-8551 東京都足立区千住旭町 5、

E-mail : hirakuri@mail.dendai.ac.jp)

URL <http://nanodevicelab.jp/>

[2016年7月16日]

表 1 開発コーティング法による密着性の向上 (標準法の値を 1 で規格化)

コーティングプロセス	SUS	ポリマー
標準コーティング	1	1
改良電極コーティング	2.8	1.8
プラズマ前処理	1.6	2.7

3D プリンターを用いて 高比剛性セラミックス部材を作製

TOTO (株) は 3D プリンターを用いて高比剛性セラミックス (反応焼結 SiC) 部材を作製する技術を開発した。既存の製造方法とほぼ同等の物性や緻密性を持ちながら、図 1、図 2 のようなトラス構造や入れ子構造等の複雑形状のセラミックス部材を作製することが可能である。

3D プリンターは、成形型が不要な造形技術



図 1 トラス構造

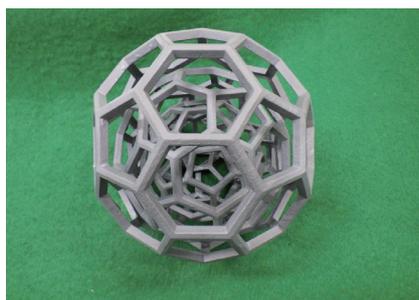


図 2 入れ子構造

であり、従来技術では製造不可能な複雑形状部材を作製できることや開発期間の大幅短縮などのメリットから、ものづくりへの応用が注目されている。しかし、3D プリンターを用いた造形方法は樹脂や金属では実用レベルにきているが、セラミックスでは光造形法による小部材の製造に成功している程度に留まるなど、開発の初期段階にある。

今回開発したのは、セラミックス粒子と熱可塑性樹脂粒子を混合した粉末を用いて、粉末層の形成とレーザーによる選択加熱を繰り返す粉末積層造形と呼ばれる方法である。レーザー加熱により熱可塑性樹脂が溶融し、セラ

ミックス粒子を結合することで、成形体を作製することができる。さらに、この成形体を脱脂、Si 含浸焼成することでセラミックス部材を作製する。粉末積層造形では成形体の充填率が低いため、これまで材料物性が低い反応焼結 SiC しか作製できなかった。当社では成形体に特殊な処理を施すことで物性の大幅な改良に成功し、比剛性 113、曲げ強度 290MPa と既存の鋳込み成形素材並みの物性を達成した。今後、更なる物性改良に取り組むとともに、半導体製造装置や液晶パネル製造装置などの軽量高剛性構造部材への展開を検討する。

本研究は、総合科学技術・イノベーション会議の戦略的イノベーション創造プログラム (SIP) 「革新的設計生産技術」(管理法人: NEDO) によって実施されたものです。

(TOTO (株) 総合研究所 素材研究部 上席研究員 安藤正美 連絡先: 〒253-8577

神奈川県茅ヶ崎市本村 2-8-1、E-mail : masami.ando@jp.toto.com)

URL <http://www.hcmt.website/>

[2016年7月20日]

粉末光触媒シートによる ソーラー水素製造

東京大学堂免一成教授らの研究グループは、1% 超の太陽光水素エネルギー変換効率で水を水素と酸素に分解でき、大面積展開に適する粉末光触媒シートを開発した。

粉末光触媒による水の分解反応は、太陽エネルギーを用いて安価な水素を大規模に製造する反応であり、人工光合成の中核となる技術として注目されている。太陽光を有効に利用する手法として、吸収端波長の長い水素生成光触媒と酸素生成光触媒を組み合わせ、二段階の光励起を利用して水を分解する Z スキーム型水分解反応が知られている。しかし、従来の手法では二種類の光触媒粒子間での電荷授受の効率が低いために、効率よく水を分解することは難しかった。

今回開発したのは、粒子転写法という手法を用いて水素生成光触媒 (La, Rh 共ドー

プ SrTiO₃) と酸素生成光触媒 (Mo ドープ BiVO₄) の粉末が導電性材料 (Au 薄膜) に固定化されたシート状の光触媒である。粒子転写法を用いることで、粒界抵抗および接触抵抗の小さい光触媒と導体の接合体を作製することが可能となり、光触媒粒子間で効率的な電荷授受が可能となった。さらに、光触媒/導体の接合体の加熱処理による接触抵抗の低減、表面修飾による逆反応の抑制、反応条件の最適化による水分解活性の向上の結果、粉末光触媒からなる系としては圧倒的に高い 1.1% の太陽光水素エネルギー変換効率を達成した。

粉末光触媒シートは純水に沈めて太陽光を照射するだけで水を分解して水素と酸素に分解することができる。そのため、水電解に特有な pH 勾配や溶液抵抗の影響を受けにくく、高活性を維持したまま大面積に拡張可能である。また、支持電解質、緩衝液、外部電源等を必要としないため、極めて単純で安価なシステムを構築できる可能性がある。実際に、

大量生産に適したスクリーン印刷法を用いて粉末光触媒シートを作製したところ、水を水素と酸素に定期的に分解することができた。

今回粉末光触媒シートに使用した光触媒材料は比較的吸収端波長が短く、波長が 520 ~ 540 nm 程度までの可視光しか利用することができない。今後、より長波長の可視光を利用可能な光触媒材料を光触媒シートに応用していくことで、より高い太陽光水素エネルギー変換効率を達成できると期待される。

本研究は (国研) 新エネルギー・産業技術総合開発機構「二酸化炭素原料化基幹化学品製造プロセス技術開発 (人工光合成プロジェクト)」のもと行われた。

(東京大学大学院工学系研究科 教授 堂免一成 連絡先: 〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1, Email: domen@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp) URL <http://www.domen.t.u-tokyo.ac.jp/>, http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100533.html

[2016 年 7 月 20 日]

高リチウムイオン伝導性酸化物 固体電解質を開発

日本特殊陶業 (株) は、酸化物固体電解質 Li₇La₃Zr₂O₁₂ の置換元素を検討することにより、室温で高いリチウムイオン伝導率を示す材料を開発した。

高安全、高エネルギー密度の二次電池実現を目指して、従来の電解液に代えて固体電解質を用いる全固体電池の開発が盛んに行われている。全固体電池には硫化物型と酸化物型の二種類があり、リチウムイオン伝導率は硫化物固体電解質の方が高いものが報告されているが、安全性および大気中安定性の面では酸化物固体電解質が優れており、伝導率の向上に向けた研究が行われている。

当社では、Kiel 大の Weppner 教授らにより報告され、リチウム金属に安定な酸化物固体電解質として現在最も注目を集めている Li₇La₃Zr₂O₁₂ (LLZ) 系材料の開発を行っている。化学量論組成の LLZ は、高温で高イオン伝導性を有する立方晶となるが、室温では低リチウムイオン伝導性の正方晶となるため、元素置換により室温で立方晶を安定化させる試みが行われている。当社は、リチウムサイトのマグネシウム置換とランタンサイトのストロンチウム置換の組み合わせを選択した。リチウムサイトの一部をイオン半径の近いマグネシウムで置換する報告は従来にはなく、このマグネシウム置換により立方晶が安定化することを見いだした。さらにストロンチウム添加により格子サイズを制御し、25℃で 1.4 × 10⁻³S/cm と酸化物としては最高水準となる値

を達成した。

リチウム含有材料では、焼成時にリチウムの揮発が起き、焼結を阻害するために焼結密度の向上にはリチウム揮発量の制御が必要である。粉末粒度の調整、焼成温度・時間の制御のみならず、出発原料へのリチウム過剰添加やパウダーベッド法での焼成などによるリチウム揮発量を制御する手法を併用し、相対密度 90% 以上、粒界がほぼ見られない組織を有する焼結体が作製できた。

本固体電解質は全固体電池用途のみならず、空気電池用セパレータなどへの応用も期待される。

(日本特殊陶業 (株) 技術開発本部 彦坂英昭 連絡先: 〒485-8510 愛知県小牧市大字岩崎 2808, E-mail: h-hikosaka@mg.ngkntk.co.jp)

[2016 年 7 月 21 日]

全固体電池の性能向上へ

京都大学の小久見善八名誉教授らの研究グループ (尾原幸治特定助教 (現 高輝度光科学研究センター)、三井昭男特定研究員 (現 トヨタ自動車) 等) は、車載用の次世代電池として有望な全固体電池の性能を左右する固体 (ガラス) 電解質について、その高いイオン伝導性の構造的要因を解明することに成功した。

全固体電池は電解質を固体にした液体を含まない二次電池であり、安全性を高められる等の特徴がある。同電池の実現には有機電解液に代わる優れた固体電解質の開発が必要不可欠であることから、室温で高いイオン伝導率を示すリン含有硫化物系のリチウムイオン伝

導ガラスが固体電解質材料として注目されている。しかし、そのガラス構造とリチウムイオン伝導の相関性 (リチウムイオンが流れる仕組み) についてはこれまで明らかになっておらず、イオン伝導に寄与するガラス構造の理解不足が新材料の開発におけるボトルネックとなっていた。

今回の研究では、硫化物ガラス電解質の構造を放射光 X 線や中性子による回折、ラマン分光などで調べ、得られたデータをもとにしたコンピュータシミュレーションを通じ、ガラスの骨格構造の高い分極 (電荷の偏り) 効果がリチウムイオンの伝導性に重要な役割を果たしていることを明らかにした。

今回の研究成果より、ガラス構造に含まれるリンの割合を減らすことで骨格構造の分極

効果を高めること、添加物として電子をより多く含む元素を加えることなどが、さらに高いイオン伝導率を持つ硫化物ガラスを開発するための指針として提案できる。今後は本研究で得られた指針を基にした新材料開発を進めるほか、分極効果とイオン伝導性の相関性についてより詳細な解明も目指す。

この研究は、NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業により執り行われた。

((公財) 高輝度光科学研究センター 利用研究促進部門 尾原幸治 連絡先: 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1, E-mail: ohara@spring8.or.jp)

URL <http://www.rising.saci.kyoto-u.ac.jp>

[2016 年 7 月 21 日]