

形状の異なる 2 種類の EDTA 錯体を原料とした金属酸化物膜の合成 Synthesis of metal oxide films using two types of metal-EDTA complexes as source materials

○菊池 泰斗¹、中村 淳^{2,1}、小松 啓志¹、齋藤 秀俊¹ (1.長岡技科大,2.中部キレスト)

°Taito Kikuchi¹, Atsushi Nakamura^{2,1}, Keiji Komatsu¹, Hidetoshi Saitoh¹

(1.Nagaoka Univ. Tech. 2.Chubu Chelest Co., Ltd.)

E-mail: hts@nagaokaut.ac.jp

【緒言】本研究室では、金属イオンをキレートしたエチレンジアミン四酢酸(EDTA)粉末を金属酸化物合成の原料として用いている¹⁾。EDTA は、金属イオンと 1:1 で金属錯体を形成しフレイムの中で錯体を燃焼させ、分解酸化を経て、金属酸化物が合成できる。Y と Er を担持した EDTA 金属錯体を混合した機械混合原料と分子混合原料では、得られる酸化物結晶が異なる²⁾。機械混合原料から作製した膜では Y₂O₃ の立方晶と Er₂O₃ の立方晶と単斜晶が得られ、一方分子混合原料から作製した膜では (Y,Er)₂O₃ の立方晶が得られた。更に、Er³⁺ をキレートした EDTA 錯体と Y³⁺ をキレートした acac 錯体を市販のミキサーにて機械的に混合した粉末を原料として同様に加熱・分解・酸化させると Er₂O₃ 緻密膜と Y₂O₃ 多孔質膜の 2 相からなる酸化物膜が得られた³⁾。つまり、錯体原料のマクロ、ナノレベルの混合状態を制御することで得られる酸化物膜を制御できるのではないかと考えた。そこで全率固溶をする Y₂O₃-Er₂O₃ 系⁴⁾ をモデルに中空状の (Y,Eu)-EDTA 錯体と結晶性の Er-EDTA 錯体の混合粉末原料を酸素雰囲気中に投入し、得られる酸化物膜の結晶構造と形態を調査した。

【実験方法】出発原料には中空状の (Y,Eu)-EDTA と結晶性の Er-EDTA (中部キレスト製) を用いた。この 2 種類の粉末を質量比が 1 : 9 となるように (Y,Eu)-EDTA と Er-EDTA を秤量し、市販のミキサーにて混合して混合原料を作製した。調整した混合原料を粉体供給装置 (5MPE : Sulzer Metco 製) に投入し、キャリアガスに N₂ を用いてスプレーガン (6P-II : Sulzer Metco 製) へ搬送し、原料供給量を 5 g/min とし H₂-O₂ 炎に導入した。その後、スプレーガンと基板間の距離を 100, 130, 150 mm としブラスト処理した SUS304 基板 (20×50×1 mm³) 上に堆積を行った。スプレーガンを基板に対して上下方向に走査速度 50 mm/s で 3 往復させた。1 往復毎に 5 分間のインターバルを設けた。使用した原料は熱重量・示差熱分析 (TG-DTA) にて重量減少が起こる温度を測定した。各試料の結晶構造は X 線回折 (XRD) 法を用いて評価し、表面及び断面の微細構造を走査型電子顕微鏡 (SEM) 法で評価した。また、エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を行い膜の元素分析を行った。

【結果と考察】大気雰囲気下での TG-DTA 分析結果より (Y,Eu)-EDTA は 314 °C と 471 °C の 2 か所で発熱ピーク及び重量減少が確認できた。前者は EDTA の熱分解、後者は炭酸塩の分解にそれぞれ由来していると考えられる。一方 Er-EDTA は 365 °C で発熱ピーク及び重量減少を確認した。Figure 1 に得られた堆積物の XRD プロファイルを示す。各堆積物は Er₂O₃ の立方晶と単斜晶、及び (Eu_{0.05},Y_{0.95})₂O₃、(Eu_{0.2},Y_{0.8})₂O₃ の ICDD カードと一致した。本来全率固溶する Er₂O₃ 相と Y₂O₃ : Eu 相は互いに固溶していなかった。断面観察から異なるコントラストを有する緻密な膜組織が確認され、EDX 結果から Er と Y のカウントがそれぞれ別の領域で見られた。以上より異なる 2 種類の酸化物相を共存させることが可能であることが明らかとなった。

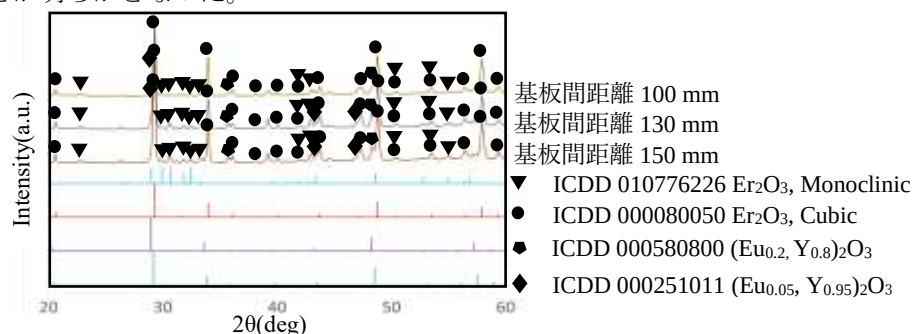


Fig.1. 堆積物の XRD プロファイル。

- 1) K. Komatsu et al, J. Therm. Spray Tech., 23(2014) 885-889.
- 2) 関矢 他、第 73 回応用物理学会学術講演会 14a-C9-3(2012).
- 3) 菊池 他、第 79 回応用物理学会学術講演会 21p-234B-2(2018).
- 4) E.R. Andrievskaya et al, J. Eur Ceram Soc., 28(2008)2363-2388.