

# 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、そのⅧ

## 分析電子顕微鏡システム運営委員会\*

Research works accomplished by using the electron microscope system: VIII  
Committee of Electron Microscope System

### Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1996 to spring 1997 are presented. They include: 1) increase in electrical resistivity during ordering in thermally disordered Cu-13at%Pd alloy, 2) blend of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(methyl methacrylate) (PMMA), 3) low-temperature preparation of CdSe thin film by chemical bath deposition, 4) morphology and electronic states of electrochemically synthesized polyaniline, and 5) crystallization and gelation of poly(vinylidene fluoride) in organic solvent.

Key-words: electrical resistivity of Cu-13at%Pd, blend, cadmium selenide, polyaniline, dilatometry

## 第1章 急冷不規則化した Cu-13at%Pd 合金の規則化過程での電気抵抗の増加

三井和博

### 1. はじめに

一般に規則合金の電気抵抗は、規則化の進行とともに減少するが、 $L1_2$  型の規則構造をとる  $Cu_3Pd$  合金では、規則-不規則転移温度( $T_c$ )直下で一旦増加してから減少するという挙動を示す<sup>1)</sup>。電気抵抗のこのような増加の原因は、これまで報告してきたように規則化した方が電気抵抗の温度係数が高くなるためである<sup>1,2)</sup>。しかし、この合金を不規則化した後、加熱昇温すると規則化過程に、温度係数の変化から予想される以上の電気抵抗の増加が生じる。

本研究は、不規則化した Cu-13at%Pd 合金の規則化過程で生じる電気抵抗の増加が、 $T_c$  直下で生じる電気抵抗の増加とは異なる原因によるものであることを明らかにし、電気抵抗の増加と規則構造の形成過程との関係を調べたものである。

### 2. 実験方法

合金試料は、原料に純度 99.99% の Cu および Pd を用い、高純度アルゴン雰囲気中アーク溶解炉により溶製し

た。溶製したインゴットは 3mm 程度まで圧延した後、均質化熱処理を施した。均質化熱処理後のインゴットから、示差操作熱量(DSC)測定用の試料を成形し、残りのインゴットを 0.2mm 程度に圧延して、電気抵抗測定用の試料および電子顕微鏡観察用の試料を作成した。なお、合金組成としては、急冷不規則化によって導入される、過剰空孔の影響を受けにくい Cu-13at%Pd 合金とした。

DSC 測定は、SEIKO 電子工業製 SDM5500 DSC300 を用い、高純度窒素ガス雰囲気中、5K/min の昇温速度で行い、標準試料には Pt を用いた。電気抵抗の測定は、直流電位差計(四端子)法により約 0.4A の電流を通電し、 $10^{-3}$  Pa 程度の真空中において 5K/min の昇温速度で行った。試料の微細組織の観察ならびに、結晶構造の解析には日本電子社製透過電子顕微鏡 JEM-2000CX を用い、加速電圧 200kV で行った。なお、電子顕微鏡観察用の薄膜試料の作成には、電解研磨液に 5%過塩素酸-95%エタノール混液を用いた。

### 3. 結果および考察

一般に金属の電気抵抗  $\rho$  は、温度に依存しない非熱成分である残留抵抗  $\rho_0$  と、温度に依存する熱成分の和として与えられるが、規則合金の場合、いずれの成分も規則度パラメーター  $S$  の関数となるので、以下のように書くことができる<sup>3)</sup>。

\* 委員会の構成は次のとおり： 委員長：本間輝武、委員：万代敏夫、三井和博、三澤章博、荻田陽一郎、宝川幸司、宇野武彦、笹本忠、伊熊泰郎(1997年9月現在)。

$$\begin{aligned}\rho(T) &= \rho_0(S) + \xi(S)T \\ &= \rho_0(S) + (d\rho(S)/dT)T\end{aligned}\quad (1)$$

また、試料間のばらつきを避けるため、 $T_c$ での電気抵抗の値  $\rho_{Tc}$  で規格化すると、以下のように書くことができる。

$$\rho(T)/\rho_{Tc} = \rho_0(S)/\rho_{Tc} + (d(\rho(S)/\rho_{Tc})/dT)T \quad (2)$$

したがって、規則合金の電気抵抗も残留抵抗  $\rho_0(S)$  や温度係数  $\xi(S)$  が温度によって変化しなければ、温度とともに直線的に増加することになる。そこで、 $\rho_0(S)$  と  $S$  との関係および  $\xi(S)$  と  $S$  との関係がわかると、昇温過程中的の  $S$  の変化から電気抵抗の変化を推定することができる。

Fig. 1-1 は、 $\rho_0(S)$  と  $S$  との相関を求めるために、 $S$  の異なる値を持つ試料の残留抵抗から求めた  $\log[\rho_0(0)/\rho_{Tc} - \rho_0(S)/\rho_{Tc}]$  を  $\log(S)$  に対してプロットしたものである。 $S$  が 0 に近くなる点、すなわち  $T_c$  付近を除いて両者にはほぼ直線的な関係のあることがわかる。したがって、 $T_c$  付近でのばらつきを無視すれば、この直線の傾きから  $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$  は、近似的には  $S$  の 4.5 乗に比例して減少することになる。

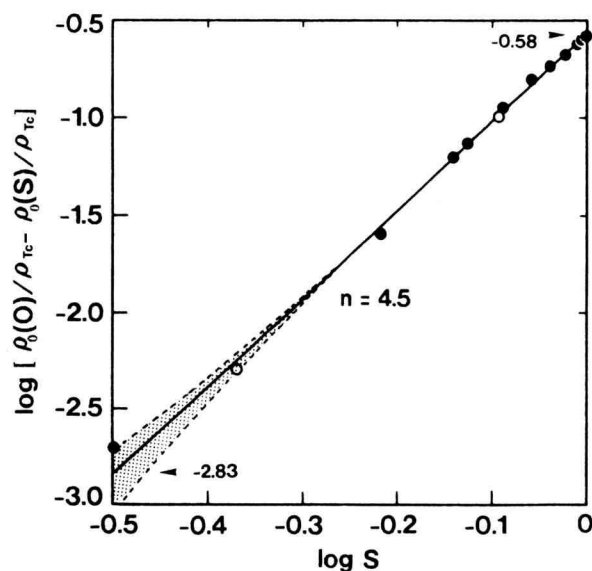


Fig. 1-1 Relationship between  $\log[\rho_0(0)/\rho_{Tc} - \rho_0(S)/\rho_{Tc}]$  and  $\log S$  in Cu-13at.%Pd alloy. The solid and open circles are for the samples used in the resistivity and DSC measurement, respectively.

Fig. 1-2 は、340K での温度係数  $[d(\rho(S)/\rho_{Tc})/dT]_{340}$  を  $S^2$  に対してプロットしたものである。明らかに、 $\xi(S)$  と  $S^2$  との間には直線関係のあることがわかる。したがって温度係数の方は、 $S$  の 2 乗に比例して増加すると見ることができる。そこで、(2)式をパラメーターの含む形で書き、Fig. 1-1 および Fig. 1-2 から各パラメーターの

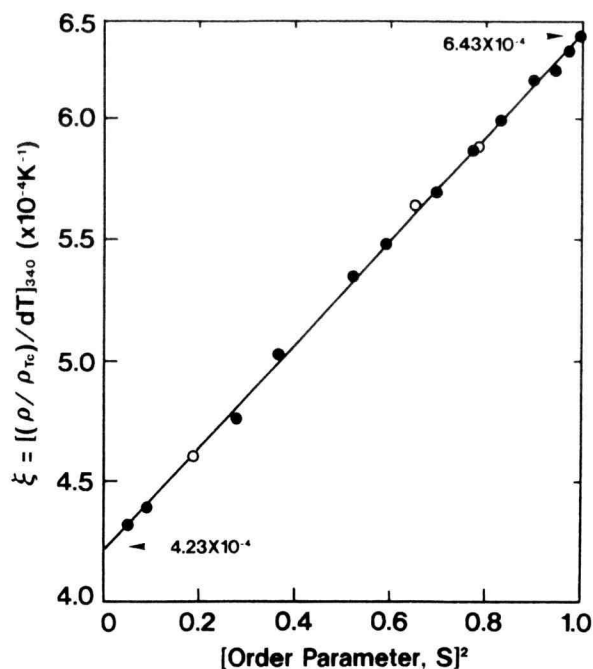


Fig. 1-2 Relationship between  $\xi(S) = d(\rho(S)/\rho_{Tc})/dT$  of resistivity ratio at 340 K and  $S^2$  in Cu-13at.%Pd alloy. The solid and open circles have the same meaning as in Fig. 1-1.

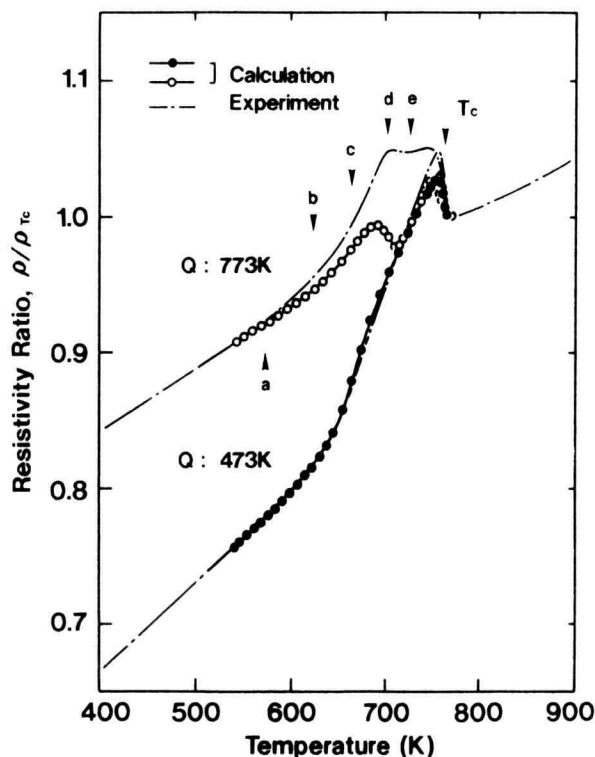


Fig. 1-3 Comparison between the experimental  $\rho(T)/\rho_{Tc}$  curves obtained by resistivity measurement and  $\rho(T)/\rho_{Tc}$  curves calculated using equation (3) from the DSC data. The open and solid circles indicate the results for fully ordered and disordered samples, respectively.

値を求めて代入すると、(2)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \rho(T)/\rho_{Tc} &= \rho_0(1)/\rho_{Tc} - (\rho_0(1)/\rho_{Tc} - \rho_0(0)/\rho_{Tc})S^{4.5} \\ &\quad + \{d(\rho_0(0)/\rho_{Tc})/dT + (d(\rho_0(1)/\rho_{Tc})/dT \\ &\quad - d(\rho_0(0)/\rho_{Tc})/dT)S^2\}T \\ &= 0.678 - 0.263S^{4.5} \\ &\quad + (4.23 + 2.11S^2)T \times 10^{-4} \end{aligned} \quad (3)$$

この(3)式の近似が十分であれば、昇温過程中の  $S$  の変化から求めた電気抵抗曲線と、電気抵抗測定により直接求めた昇温電気抵抗曲線とはほぼ一致するはずである。

Fig. 1-3 に 473K で十分規則化した試料と、773K から急冷し不規則化した試料について、両者を比較した結果を示す。図から明らかなように、473K で十分規則化した試料では、計算結果は実測結果と比較的よく一致して

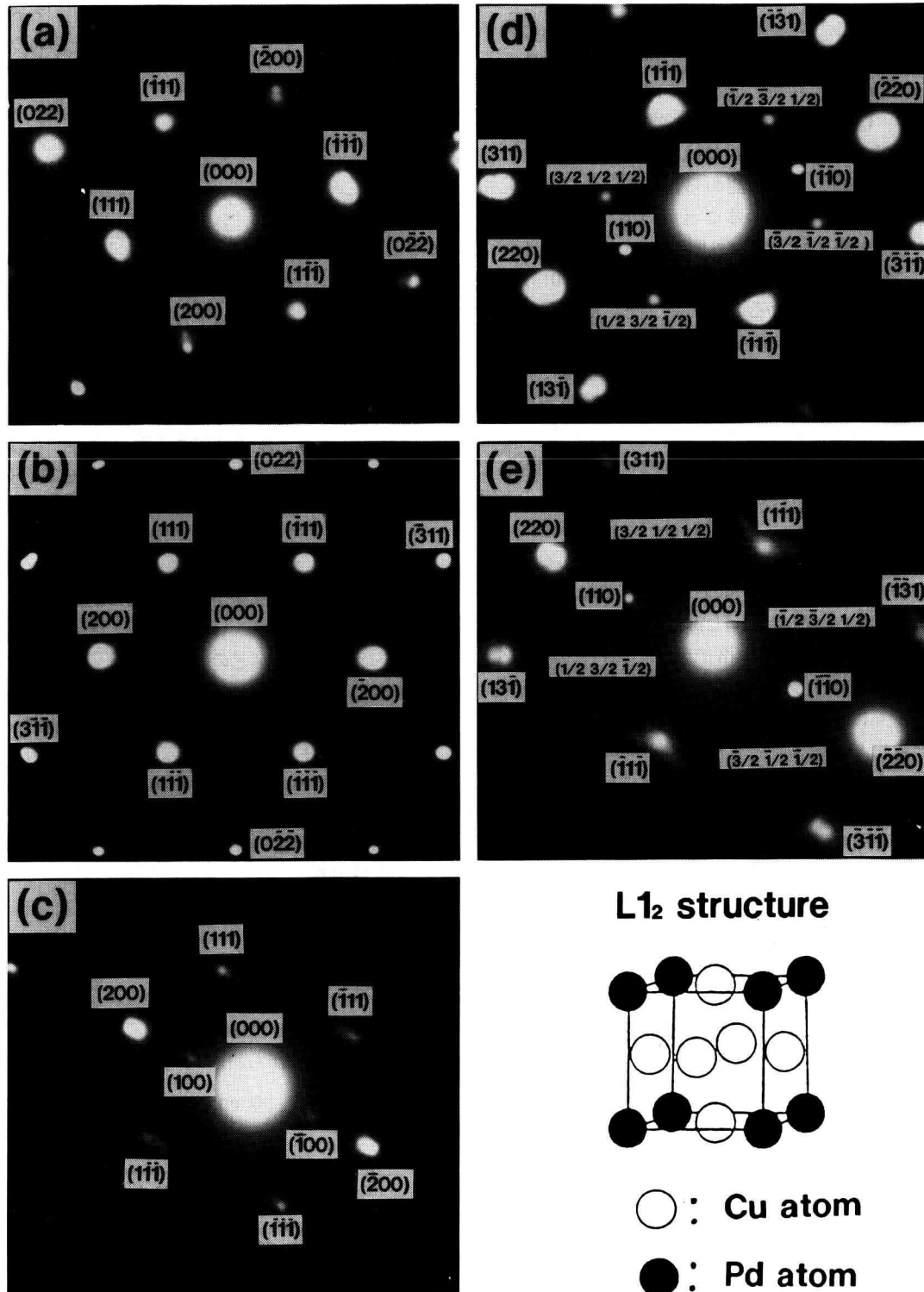


Fig. 1-4 Selected-area diffraction patterns of samples prepared at different stage of ordering by continuous heating. Ordering conditions for (a), (b), (c), (d) and (e) in relation to the change in resistivity are shown in Fig. 1-3 as (a), (b), (c), (d) and (e), respectively.

いる。これに対し、急冷不規則化した試料では、計算結果が 700K 付近での電気抵抗の増加を再現できていない。このことは、(3)式が本合金の不規則状態から規則状態への非平衡転移過程を表わすのに、不十分であることを意味している。これは、本合金の規則化過程では、計算から推定されるよりもかなり大きな、電気抵抗の異常増加があるためと考えられる。

この原因を明らかにするために、急冷不規則化した試料を 5K/min の速度で昇温し、Fig. 1-3 の a、b、c、d、e の温度から直ちに急冷したときの試料の結晶状態を調べた。Fig. 1-4 に各試料についての電子線回折像を示す。

(a)の 573K まで加熱した試料では、規則格子斑点が認められず、ほとんど不規則のままであることがわかる。(b)の 623K まで加熱した試料では、非常にわずかな拡散した斑点が(100)斑点付近に認められることから、短範囲規則状態の発達してきていることがわかる。(c)の 663K まで加熱した試料では、かなり明瞭な(100)規則格子斑点が認められる。しかしこの斑点の周りに{100}方向へのびたハローが認められることから、まだ短範囲規則状態が残っていること、およびドメインの成長に異方性のあることが予想される。(d)の 701K まで加熱した試料では、明瞭な(110)規則格子斑点が認められ、長範囲規則状態は十分に発達していると考えられるが、 $L_{12}$  型の規則格子では形成されることのない(3/2 1/2 1/2)斑点が現れている。このことは、(311)方向の積層に 1 周期ごとの変調が起こることを示すもので、電気抵抗の増加が最大となる温度では、一種の長周期規則構造が形成されると考えられる。このような変調は(e)の 725K まで加熱した試料でも認められるが、(3/2 1/2 1/2)斑点は拡散して強度も弱く、その代わりに(111)基本格子斑点の{311}方向にストリークを引いたサテライトが認められる。これは、変調の周期が徐々に長くなることによって、通常の  $L_{12}$  型の構造へと変化していくことを示している。

以上のことから、不規則試料の昇温過程で現れる電気抵抗の異常増加は、非平衡転移過程で生じる変調構造の発達と関係していると考えられる。

## 参考文献

- 1) K. Mitsui and M. Takahashi, Phil. Mag. Letters, 68, 137 (1993).
- 2) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Banndai, Phil. Mag. B, 71, 55(1995).
- 3) 平林 真、岩崎 博、「規則格子と規則-不規則変態」、日本金属学会、p. 79(1971).

## 第2章 ポリフッ化ビニリデン(PVDF)とポリメチルメタクリレート(PMMA)のブレンド

本間輝武・田崎美智子

### 1 緒言

結晶性のポリフッ化ビニリデン (PVDF) と無晶性のポ

リメチルメタクリレート (PMMA) は互いに相溶性のあるポリマーとして知られており、その溶解性について多くの研究報告<sup>1)</sup>がある。ポリマーとポリマーが互いに溶解するという事は分子状に双方のポリマーが溶けあっていることである。そのことは結晶の融点降下<sup>1b)</sup>、NMR、あるいはIRの特性スペクトルのシフト<sup>1d)</sup>等により情報が得られる。

これら測定法の多くでは、高温溶融時にin situ的に測定できないので、溶融冷却した固相の状態に関する情報が得られているに過ぎない。ガスクロマトグラフィの手法により、ポリマー/ポリマーブレンドの相溶状態を Flory-Huggins の相互作用パラメータ  $\chi$  を通じて、この値を測定しようとする逆相ガスクロマトグラフィ法(IGC)が導入されて研究されてきた。 $\chi$  が相溶状態を与えるパラメータとすれば、IGCでは、その測定は高温の溶融温度で行うことができるので、その温度での熱力学的相溶状態を直接得ることができる。加えて、その測定の比較的容易さを考えると、IGC法でブレンド状態の判定を行う方法は充分価値のあるものと考えられる。

IGC によるポリマーブレンド研究対象とされる 2 元ポリマーブレンド系はすでにいくつか見られる<sup>1a, 1b)</sup>。特に相溶性の組成依存性に関しての報告が多い。PVDF/PMMAブレンド系では、PVDFの組成割合50wt%以下ではPVDFの結晶の析出は起こらない<sup>1b)</sup>とされている。

本研究はPVDF/PMMAブレンド系の組成割合依存性を50/50(w/w)を中心として、75/25、25/75のブレンド比のものについて、まず、IGCで高温溶融状態で調べることから始めた。得られた  $\chi$  値を通してみると、50/50のものが最も相溶性の良い結果が得られた。この高温溶融状態で相溶性のよいPVDF/PMMA系が、冷却されて固相状態になった場合にこの特性がどのように反映しているかについて調べるために高温溶融状態から急速にクエンチして、組成比の異なる各試料について偏光顕微鏡(POM)、プラズマ処理後のSEMおよびX線、DSC、FTIR、そして引っ張り試験等の測定を行った。ここではクエンチした試料の表面をプラズマで処理して、アモルファス部分をを取り除いた後に見られるPVDFの結晶状態をSEMで観察したものについて報告する。

## 2 実験

### 2.1 試料

ポリフッ化ビニリデン(PVDF)およびポリメチルメタクリレート(PMMA)は Table 2-1 に示すような特性のものをを用いた。いずれも粉末状のものである。

Table 2-1 Materials used in this work

Materials	Tm(°C)	Tg(°C)	$M_w \times 10^{-5}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w/M_n$
PMMA	99	20.2	48.5	4.2	
PVDF	177	-40	4.7	16.6	2.8

### 2.2 溶融クエンチ試料の作製

所定重量比のPVDFとPMMAをとり、①乳鉢で少量の水と混合して練り合わせる。②170~180℃のホットプレス上で第一回目の成膜、③この混合物を170~180℃のオープンロール上で混練りを行った。④混練り物を細切してアルミの型枠に入れ、170~180℃のホットプレスでプレス

後、⑤液体窒素中に投入してクエンチした。⑥再度細切し、再びホットプレス (170~180℃) でプレス成形後、⑦液体窒素中にアルミニウム型ごと投げ入れて、本研究急冷試料とした。試料の表面の無晶性部分をプラズマでエッチング (CF<sub>4</sub>の気流下、13.56MHzでプラズマの出力を変えて、表面を処理) したPVDFのモルホロジーについて観察した。

### 3 結果および考察

IGCで得られた180℃での比保持容量 $V_F$ からPVDF/PMMAのブレンドにおける相互作用パラメータ $\chi_{23}$ を求めてプロットしたものがFigure 2-1である。プローブによる違いが各カラムについて見られるが、いずれもブレンド比 50/50のものがネガティブで最低の値を示した。このことは 50/50のブレンドのものが相溶性が最良であることを示唆している。

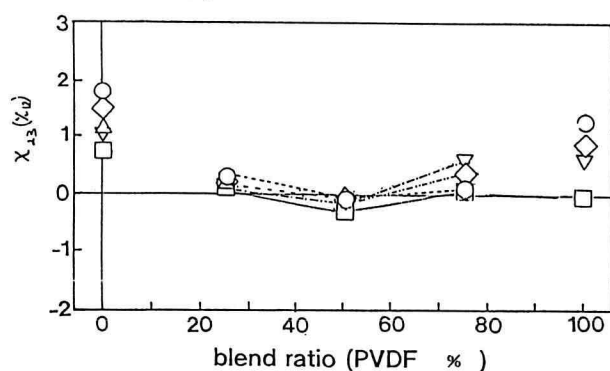


Figure 2-1 Composition dependence of  $\chi_{12}$  and  $\chi_{23}$  for PVDF/PMMA systems at 180 °C, OCT:octane, TOL:toluene, EA:ethyl acetate, EtOH:ethyl alcohol, n-PrOH:n-propyl alcohol, ( $\chi_{12}$ ) of left side:PMMA/probe interaction parameter and right side: PVDF/probe interaction parameter.

#### 3.1 プラズマ処理とSEM像

PVDF/PMMAの溶融ブレンドの表面をCF<sub>4</sub>でプラズマエッチングを行ったあとの表面をSEMで観察したものをFigure 2-2に示した。PVDF/PMMA=75/25 (Figure 2a)および25/75 (Figure 2b)の試料のプラズマエッチング後のSEM像である。CF<sub>4</sub>で表面のアモルファス部分を削り取るとPVDFの球晶の部分が現れてきていることがわかる。しかし50/50のブレンドには他の組成比のような明瞭な結晶形態 (Figure 2-3) はみられなかった。

### 4 結論

ポリフッ化ビニリデン (PVDF) とポリメチルメタクリレート (PMMA) の相溶性について Flory-Hugginsの相互作用パラメータ ( $\chi$  パラメータ) をインパースガスクロマトグラフィ (IGC) で求めた。PVDF/PMMA=50/50 (w/w) のものが最良の相溶性を示唆する $\chi$ 値が得られた。このことを他の測定で確かめた。ブレンド試料をIGC測定時と同じ温度で十分に混ぜ合わせ、この溶融ブレンドを液体窒素で急冷した。

POM, DSC, あるいはFTIR等のオーバーオールを観察からPV

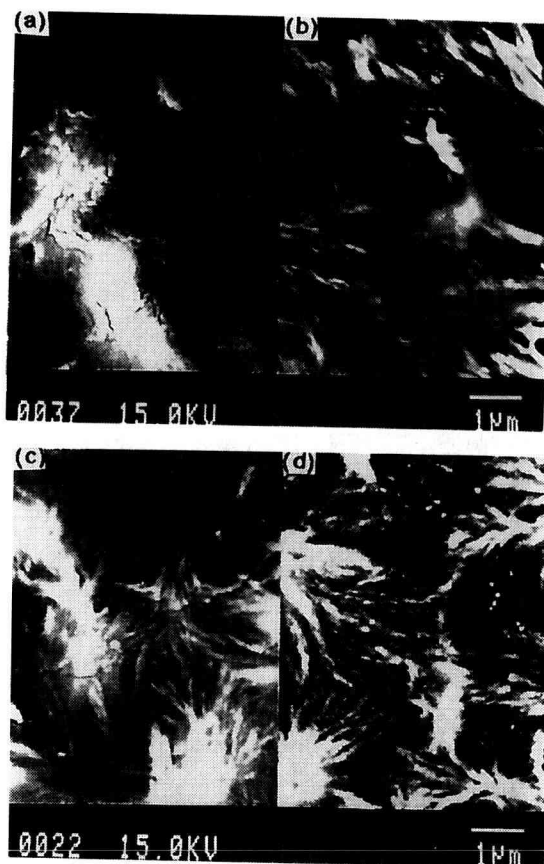


Figure 2-2a SEM images of PVDF/PMMA (75/25) systems after plasma exposure, (a) t=0, (b) 30w, t=5min, (c) 60w, t=5min, (d) 90W, t=5min.

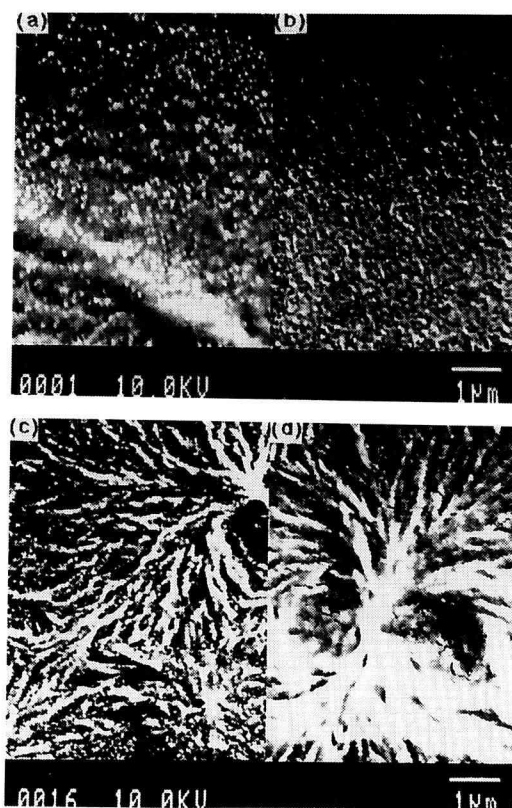
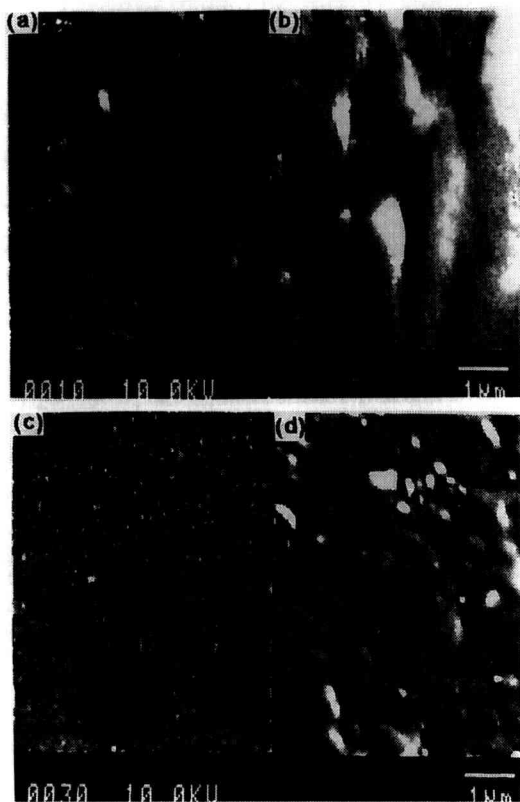


Figure 2-2b SEM images of PVDF/PMMA (25/75) systems after plasma exposure, (a) t=0, (b) 30w, t=5min, (c) 60w, t=5min, (d) 90W, t=5min.





**Figure 2-3** SEM images of PVDF/PMMA (50/50) systems after plasma exposure.  
(a)  $t=0$ , (b) 30w,  $t=5\text{min}$ , (c) 60w,  $t=5\text{min}$ , (d) 90W,  $t=5\text{min}$ .

DF/PMMA=50/50の試料では、急冷による結晶の生成は他の組成比のものとは比べて少ないかあるいは認められなかった。またプラズマエッチングした表面のSEM観察からもこのことが確かめられた。これらの結果から  $180^\circ\text{C}$ においてはPVDF/PMMA=50/50の場合が相溶状態が最良であり、これはIGCの測定結果、すなわちFlory-Hugginsの相互作用パラメータが最小値を示すこととよく一致していることがわかった。

## 文献

- 1) 例えば a) G.DiPaola-Beranyi, S.J.Fletcher, and P.Degre, *Macromolecules*, 15, 885 (1982). b) T.Nishi and T.T. Wang, *Macromolecules*, 8, 909 (1975). c) Y.Hirata and T. Kotaka, *Polymer J.*, 13, 273 (1981). d) W.Kaufmann, J. Petermann, N.Reinolds, E.L.Thomas and S. L. Hau, *Polymer*, 30, 2147 (1989).

## 第3章 化学浴法によるセレン化カドミウム薄膜の低温合成

山本 修・笹本 忠

### 1. はじめに

カドミウムカルコゲナイト薄膜は、シリコン系太陽電池に替わる次世代太陽電池の光電変換材料として期待されている。この太陽電池は、透光性酸化物セラミックス/金属硫化物/金属セレン化物/モリブデンの多層の薄膜で構成されており、光電変換は硫化物層とセレン化物

層との間で生じる<sup>1,2)</sup>。現在、この光電変換の有力な候補材料として、硫化カドミウム及びセレン化カドミウムなどが挙げられている。その理由は、これら材料のバンドギャップが太陽光のエネルギー分布とほぼ一致していること、光の吸収係数が大きいことなどのためである。

これらカルコゲナイト薄膜の合成の多くは、化学浴法 (Chemical bath deposition) が採用されているが<sup>3-6)</sup>、セレン化カドミウム薄膜の合成に関する報告は見出されない。その理由の一つとして、溶液中のセレンイオンは水と急速に反応し、容易に酸化セレンの沈殿を生成すること、カドミウムイオンとセレンイオンとの間の反応が極めて遅いため、基材表面上でセレン化カドミウムの核が生成しないことが挙げられる。

そこで本研究では、カドミウムに種々のカルボン酸を配位してカドミウムのセレン化反応速度を制御し、基材表面上のセレン化カドミウム薄膜の合成条件の確立、形成状態の観察及び結晶構造について調べた。

## 2. 実験

セレン化カドミウム薄膜の合成は次の手順で行った。まず、塩化カドミウム及びジカルボン酸の各種錯化剤をそれぞれ蒸留水に溶かし、濃度  $0.05\text{mol/l}$  の塩化カドミウム溶液及び濃度  $0.5\text{mol/l}$  の錯化剤水溶液を調製した。この2つの溶液を容量比で1となるように混合し、カドミウム錯体水溶液とした。一方、セレンウレア水溶液は、セレンの酸化防止剤として亜硫酸ナトリウムを蒸留水に溶かして濃度  $0.01\text{mol/l}$  とし、この溶液に濃度が  $0.05\text{mol/l}$  となるようにセレンウレアを溶かして調製した。これらカドミウムとセレンウレアの2つの調製液を塩化カドミウムに対してセレンウレアがモル比で1となるように混合し、セレン化カドミウム前駆体溶液とした。得られた前駆体溶液中にガラス基材を浸し、 $70^\circ\text{C}$ で3時間保持することによって基材表面上にセレン化カドミウム薄膜を形成した。得られた薄膜の結晶構造を薄膜 X 線回折測定により決定し、その形成状態を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

## 3. 結果と考察

均一な薄膜を基材表面上に形成するためには、カドミウムの配位子の種類によりセレン化反応速度を制御する必要があった。そこで、薄膜形成における配位子の効果を検討した。

錯化剤として、マロン酸、酒石酸、コハク酸及びクエン酸の各ナトリウム塩を用いて行った結果、マロン酸ナトリウムを錯化剤として用いた場合、基材表面上にセレン化カドミウム薄膜の形成が認められたが、その他の錯化剤については形成が認められなかった。そこで、マロン酸ナトリウムを錯化剤として前駆体溶液を調製し、この溶液に基材を浸して  $70^\circ\text{C}$ で1、2及び3時間保持し、得られたセレン化カドミウム薄膜の形成状態を SEM に

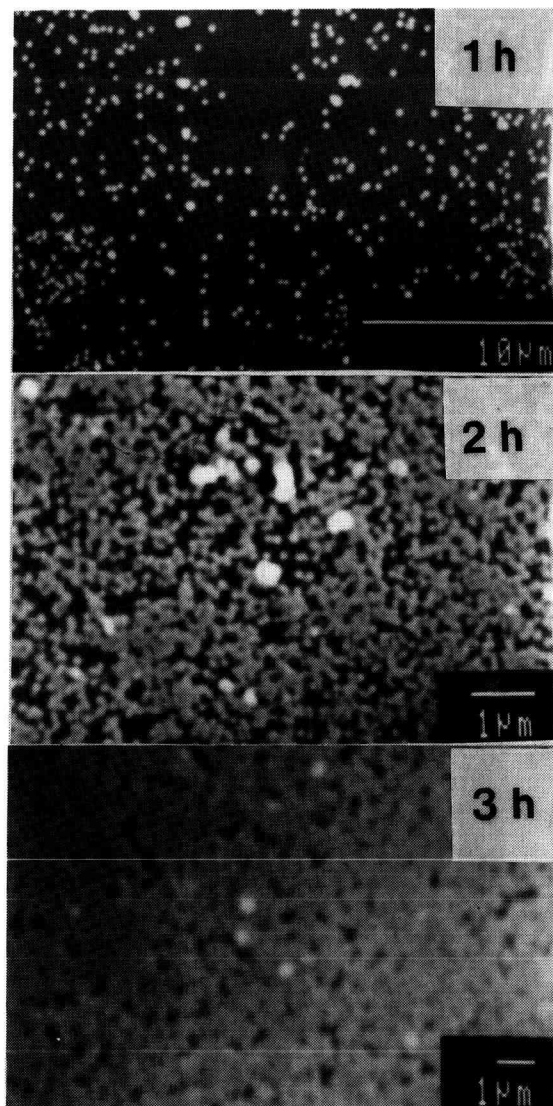


Fig.3-1 SEM micrographs of CdSe formed on the surface of the substrates. The preparation condition being at 70°C for 1, 2, 3h.

より観察した。その結果を Fig.3-1 に示す。

1 時間保持した場合、基材表面に粒径が約  $0.2 \mu\text{m}$  のセレン化カドミウム微粒子が分散しているのが判る。2 時間保持した後の基材表面には、セレン化カドミウム微粒子の核が多数形成しており、3 時間保持によりそれら核微粒子が成長して、粒径が約  $0.5 \mu\text{m}$  の微粒子で構成されたセレン化カドミウム薄膜が形成していることが判った。

3 時間の保持で得られた基材表面上のセレン化カドミウム薄膜の結晶構造を調べるために、薄膜 X 線回折測定を行った。その結果を Fig.3-2 に示す。

六方晶のウルツ鉱型構造に相当する 100、002、101 及び 110 の各回折ピークが認められる。そして、立方晶の閃亜鉛鉱型構造に相当する回折ピークは、111 及び 220 に立方晶の回折ピークとの重なりとして現れ、 $49.9(2\theta/\text{degree})$  付近に 311 回折ピークが認められる。この結果

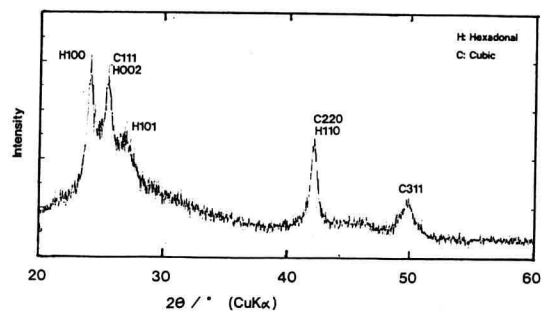


Fig.3-2 XRD pattern of CdSe thin film on the substrate.

から、基材表面上に形成したセレン化カドミウム薄膜の結晶構造は、立方晶と六方晶の 2 相共存であることが判った。また、エネルギー分散型 X 線分析により薄膜の組成を分析したところ、カドミウムが約 60at.%、セレンが約 40at.%であることが判った。

これまでの結果より、均一なセレン化カドミウム薄膜をガラス基材表面上に形成するには、錯化剤としてマロン酸ナトリウムを用いて調製した前駆体溶液を 70°C で 3 時間保持することが最適であることが判った。

#### 文献

- 1) H.-W.Schock, MRS Bull., Oct., 42(1993).
- 2) H.Neumann, E.Nowark, G.Kuhn, Drysy.Res.Technol., 16, 1369(1981).
- 3) I.Kaur, D.K.Pandya, K.L.Chopra, J.Electrochem.Soc., 127, 943(1980).
- 4) P.J.Sebastian, P.K.Nair, Adv.Matter.Optics Electro., 1, 211(1992).
- 5) R.C.Garrie, J.Phys.Chem., 82, 218(1978).
- 6) P.J.Sebastian, J.Campos, P.K.Nair, Thin Solid Films, 227, 190(1993).

#### 第 4 章 電解合成条件によるポリアニリンの形態と電子状態

島田恵理子・伊熊泰郎

##### 1. 緒言

導電性高分子には、その合成の簡便さや安定性から実用化が先行しているものがある一方で、導電機構が定量的に解明されているものが少ないのが現状である。その主な原因として、一般にこれらの高分子が、単結晶などのように秩序性の高い形態で得られにくいことがあげられる。

ポリアニリン(PAn)もそのひとつで、二次電池材料などとして用いられている。ポーラロンなどのモデル<sup>1)</sup>で定性的に導電機構を理解することは可能だが、本質的に

異方性のある高分子凝集体の導電機構を解明するには、秩序性の高い試料が必要不可欠となる。現在、そうした形態の PAn の調製法についてはほとんど報告がない。

そこで本研究では、電気メッキ(金属)の分野では電析状態への影響が知られている、電極面近傍の電場の均一性<sup>2)</sup>を利用して、秩序性の高い PAn の合成が可能かどうか、またその形態と電子状態との関係を調べた。

## 2. 実験方法

電解液には、1.0 mol/dm<sup>3</sup> アニリンおよび 2.0 mol/dm<sup>3</sup> HCl 混合水溶液を、十分に窒素で脱気したのち用いた<sup>3, 4)</sup>。電極には用途に応じて二種類のものを使用した。PAn の光学吸収測定用には ITO 透明電極 (30  $\Omega$ /cm<sup>2</sup>, ジオマテック社製, 25×35 mm) を、形態観察用には Pt 箔 (5×5mm, 10×10mm) をガラス薄板(25×35mm) 中央に市販の絶縁性樹脂で張り付けたものを、それぞれ作用極とした。どちらの場合も、対極には Pt 板(25×35mm)を使用した。両電極は、間隔を 2 から 40mm まで変え、互いに平行に向き合うように電解槽に配置した。

これらの実験は、すべて窒素雰囲気中、室温で行った。PAn は定電位 +0.80 V (vs. Ag/AgCl sat. KCl 参照電極)<sup>3~5)</sup>にて、一定の電気量(0.2~5.0 Coulomb)になるように合成した。

PAn の光学吸収特性は、ITO 電極上任意の部位で、250 から 1200nm の光を電極面に垂直に入射して測定した。Pt 電極に析出した PAn の形態は、SEM で観察した。

## 3. 結果と考察

本実験で、ITO 上に析出した PAn(〜2 Coulomb) の光学吸収スペクトルは、析出部位によらず、以前アモルファス粉末で得られたもの<sup>3)</sup>と定性的にほぼ同じであった。Fig. 4-1 は そのスペクトルのうち、最もエネルギーの低い  $\lambda_{\max}$ <sup>3)</sup> (850nm 付近の吸収ピーク)を、析出部位(x) に対してプロットしたものである。ここで、電極中央部を x=0mm とし、その絶対値は中央からの距離を表している。電極間隔が狭い場合は、 $\lambda_{\max}$  のエネルギーは、ITO の中央に析出したものが最も低く、周辺に遠ざかるにつれ高くなる傾向が見られたが、電極を離すにつれ中央付近でのエネルギーが高くなり、やがて前述のような析出部位との明らかな相関関係は見られなくなった。これは、析出した PAn が電極面に垂直な方向について、より電極間隔が狭く、より中央に近いほど、少ないエネルギーで電子状態が遷移することを示している。

Pt 電極上中央に析出した PAn の SEM 写真(Fig. 4-2a)と 周辺部でのもの(Fig. 4-2b)を比較すると、明らかに中央部の PAn の形態は秩序性があり、周辺部では乱れていることがわかる。電極を離すと、秩序性のある形態

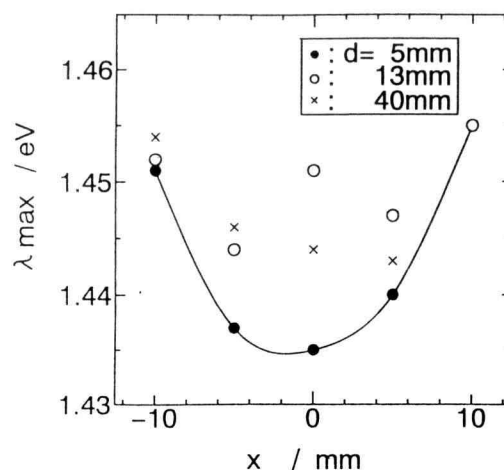


Fig. 4-1  $\lambda_{\max}$  of PAn vs. distance (x) from the center line on ITO electrode.

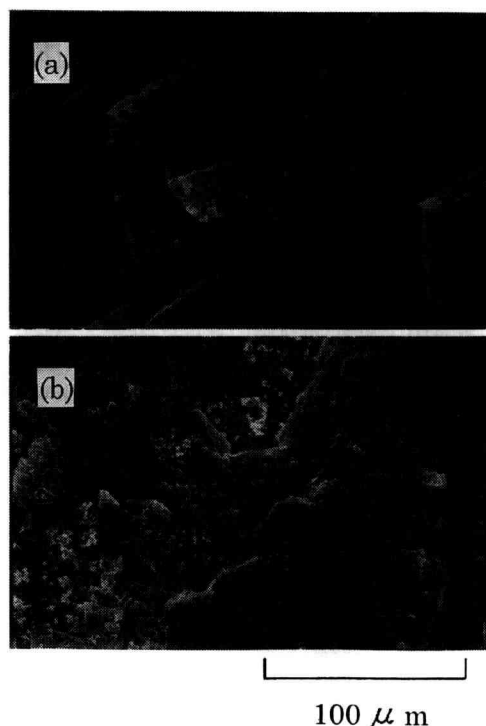


Fig. 4-2 SEM micrographs of PAn surface synthesized potentiostatically (d=2mm, 0.3 Coulomb). (a)center, (b)side.

のものは見られなくなった。このように、析出部位で形態に違いが生ずるのは、電極面近傍の電場の均一性に差があるためと考えられる。電極間隔が狭い場合、電極面中央付近の電場は均一であり、等電位面が極面に対して平行かつ平らになる。このとき中央から離れた部位では周囲からの電解質の供給により、等電位面はゆがんだものになっている。間隔を広くするに従い、電場は不均一になり、等電位面は電極面中央から離れるように湾曲する。つまり、平らで電極面に平行な等電位面で放電する



反応種(アニリニウムイオン)は、秩序性のある形態の PAn を形成しやすく、曲がった面で放電すれば乱れた形態になりやすいと解釈できる。

以上の形態観察と光学吸収スペクトルの結果から、秩序性のある PAn は、本実験の場合電極に垂直な方向について、乱れた形態のものより低いエネルギーの  $\lambda_{\max}$  が示すことがわかる。前述のように、これは電子状態の遷移に必要なエネルギーであり、特に導電性高分子では電導性のひとつの目安になる<sup>9)</sup>ことから、少なくともこの方向に関して、前者の場合はより電子が動き易いということになる。

#### 4. 結論

電気メッキの分野において析出物への影響が知られている、電極面近傍の電場の均一性を利用し、秩序性の高い PAn の電解重合が可能かどうか、また形態と電子状態の関係について調べた。その結果、電極間隔が狭いとき、電極中央部に秩序性のある形態の PAn を得ることができた。形態の異なる PAn の光学吸収スペクトルの比較から、秩序性のあるものと乱れた形態のものでは電子状態が異なり、少なくとも前者の一方方向については、より少ないエネルギーで電子が遷移することが確認された。

#### 文献

- 1) H. Kuzmany, N. S. Sariciftci, H. Neugebauer and A. Neckel, *Phys. Rev. Lett.*, **60**, 212(1988)
- 2) R. C. DeMattei, R. A. Huggins and R. S. Feigelson, *J. Cryst. Growth*, **34**, 1(1976)
- 3) E. Shimada and K. Tachibana, *Denki Kagaku*, **62**, 518(1994).
- 4) E. Shimada and K. Tachibana, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4078(1995).
- 5) Y. Sun, A. G. MacDiarmid and A. J. Epstein, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 529(1990).
- 6) K. Kaneto, S. Hayashi, S. Ura and K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **54**, 1146 (1985).

### 第 5 章 ポリ(フッ化ビニリデン)の有機溶媒中における結晶化とゲル化

佐藤 裕一・岡部 勝

#### 1. 緒 言

結晶性ポリマーであるポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)をシクロヘキサノンや 3-ペンタノンなどの環状及び直鎖状ケトン類に溶媒の沸点近傍で溶解させ、その熱溶液を室温で静置しておく、やがてポリマーの結晶化にともない熱可逆性ゲルが生成することが知られて

いる。<sup>1-3)</sup>

本報告では、PVdF 溶液が時間経過につれ結晶化してゲル化していく過程を詳細に調べるために、PVdF 溶液のディラトメトリーの測定を行った。また、PVdF 溶液が結晶化していく様子を偏光顕微鏡下で直接観察するとともに、ゲル中に生成する結晶のモルホロジーを走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察し、ゲルの構造を考察した。

#### 2. 実 験

試料には、呉羽化学工業(株)製の 4 種類の PVdF を用いた。試料の重量平均分子量 ( $\overline{M}_w$ ) はジメチルアセトアミド (DMA) 中、25℃での固有粘度  $[\eta]$  の測定から推算した。表 5-1 が示すように、これら 4 種類の試料は、結晶化度 ( $X_c$ ) の値はほぼ同じであるが、 $\overline{M}_w$  が異なる試料である。溶媒には、シクロヘキサノンを使用した。

ディラトメーターの測定は次の通りである。まず、所定の濃度になるように PVdF 溶液をアンブル中に調製し、

Table 5-1. Physical properties of PVdF samples

Sample	$\frac{from [\eta]^*}{\overline{M}_w \times 10^{-4}}$	from DSC	
		$\frac{T_m}{^\circ C}$	$\frac{X_c^{**}}{\%}$
PVdF850	30.7	177.9	61.7
PVdF1000	37.2	177.1	60.7
PVdF1100	42.7	177.2	59.9
PVdF1600	82.7	176.7	59.0

\*  $[\eta](100\text{cm}^3/\text{g}) = 2.01 \times 10^{-4} \overline{M}_w^{0.675}$

(in dimethylacetamide at 25°C)

Y. Rosenberg, A. Sigmann, M. Narkis, and S. Shkolnik, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 535(1991).

\*\*  $X_c = (\Delta H_m / 104.7 \text{ J g}^{-1}) \times 100 (\%)$

G. J. Welch, *Polymer*, **15**, 429(1974).

これを一旦 180℃のグリセリン浴中に入れ、試料を完全に溶解させた。次に、この熱溶液をディラトメーターに移し 10 分間室温で静置して冷却した後、 $30 \pm 0.03^\circ\text{C}$  の恒温槽に固定した。やがてシクロヘキサノン中の PVdF は時間経過とともに結晶化していくが、その結晶化過程を水銀柱の高さ変化  $h_t$  で追跡した。

#### 3. 結果および考察

時間経過につれ溶液中のポリマーは結晶化し、それに伴い水銀柱の高さ  $h_t$  は低下していくが、この様子の 1 例を  $6\text{g}/100\text{cm}^3$  の濃度について示したグラフが図 5-1 である。さらに、この図のデータをもとに、次式の Avrami 式<sup>4)</sup>を両対数プロットしたものが図 5-2 である。なお式(1)で、 $h_0$  は時刻  $t=0$  での水銀柱の高さで、 $h_\infty$  は結晶化が終了した時の高さである。

$$\ln \left( \frac{h_0 - h_\infty}{h_t - h_\infty} \right) = k t^n \quad (1)$$

図 5-2 のプロットを見ると、分子量の異なるいずれの試料についても、各試料ごとに勾配の異なる 2 本の直線

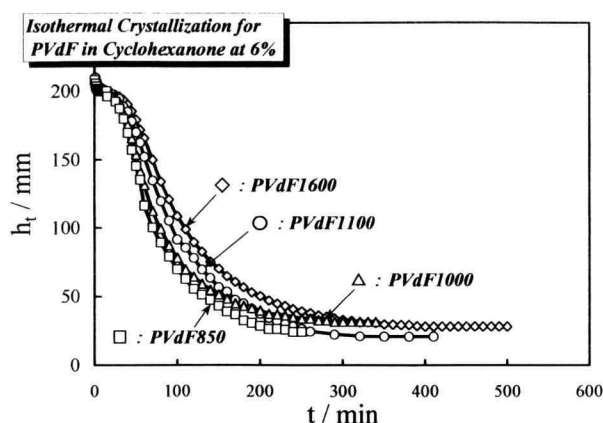


Fig.5-1. Relation between  $h_t$  and  $t$ .

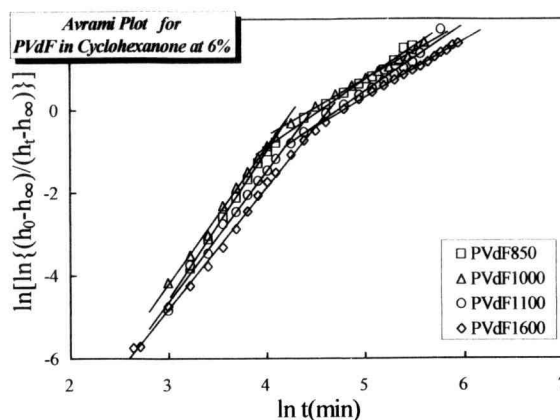


Fig.5-2. Avrami plot according to Eq.(1).

が得られた。そこで、これらの直線の勾配  $n$ (つまり、式(1)の Avrami 指数)を最小二乗法で求めたところ、前半の勾配が急激な直線部分(一次結晶化領域)では、 $n=2.9\sim 3.6$  の値となった。これに対し、後半の緩やかな勾配をもつ直線部分(二次結晶化領域)では、 $n=1.3\sim 1.6$  となった。しかも、分子量が小さい試料ほど前半の一次結晶化領域では、 $n$  の値は大きくなる傾向を示した。

本研究で得られた一次結晶化領域での  $n \approx 3\sim 4$  の値は、一般的にはその結晶成長の形態は球晶状であることが知られている<sup>4)</sup>。そこで実際に、PVdF/シクロヘキサノン

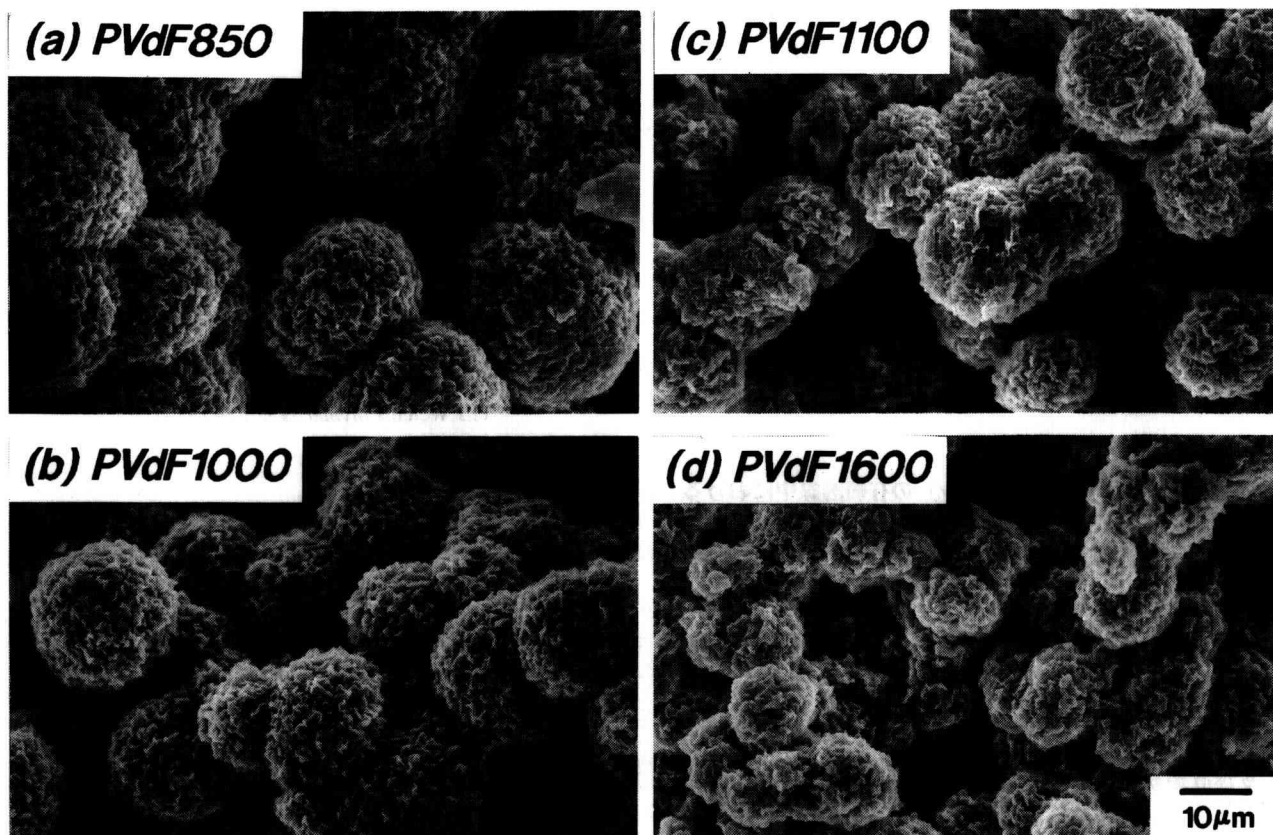


Fig.5-3. Morphologies of lyophilized PVdF/Cyclohexanone gels.

系にどのような結晶が形成されるかを、各試料のゲルを凍結乾燥させ走査型電子顕微鏡で観察したところ、いずれの試料においても、図 5-3 のような球晶が存在する事が明らかとなった。また、球晶核が発生し時間とともに成長していく過程を偏光顕微鏡の直交ニコル下で直接観察したところ、時間とともに結晶核が次々に発生し、成長していく様子が観察できた。また、図 5-2 における各系の 2 本の直線の交点付近の時刻になると、系内に成長した球晶が互いにぶつかり合って接触したり、重なり合っている様子が見られた。このような状況下になると、系全体は不動化し、ゲル化する。

#### 4. 結 論

- (1) PVdF/シクロヘキサノン系溶液の結晶化にともなう Avrami 指数  $n$  は、一次結晶化領域で約 3~4 の値となり、分子量が増大するにつれ、 $n$  の値は小さくなる傾向を示す。

- (2) 分子量の異なるいずれの系にも、核から放射状に伸びて成長した球晶が見られる。
- (3) Avrami プロットは分子量の異なるすべての試料について、それぞれ勾配の異なる 2 本の直線となるが、各直線の交点付近の時刻になると球晶同士の接触やぶつかり合いが起こり、系は寒天状にゲル化する。

#### 文 献

- 1) 田崎美智子, 小野寺亜貴子, 本間輝武, 高分子論文集, **50**, 533(1993).
- 2) J.W.Cho, H.Y.Song, and S.Y.Kim, Polymer, **34**, 1024(1993).
- 3) M.Tazaki, R.Wada, M.Okabe, and T.Homma, J.Appl.Polym. Sci., **65**, 1517(1997).
- 4) 例えば, 「高分子科学の基礎」, 高分子学会編, 東京化学同人, p.166, 1978 年.