

# 分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XI

## 第 2 材料分析研究室運営委員会\*

### Research works accomplished by using the electron microscope system: XI

#### Committee of Materials Analysis Laboratory II

#### Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period from spring 1999 to spring 2000 are presented. They include: 1) conformation and morphology of poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 2) microstructure of manganite ceramics sintered with additive, 3) solid solution formation reaction between CeO<sub>2</sub> doped with Y and ZrO<sub>2</sub> doped with Y, and 4) manufacture of iron-coated monodisperse particles.

Key-words: poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) gel, magnetoresistance, interdiffusion coefficient, iron-coated particle

## 第 1 章 フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレンコポリマーのコンホメーション形成とモルホロジー

和田理征・田崎美智子・岡部 勝

### 1 はじめに

ポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)には、大別すると、 $\alpha$ 型(コンホメーション: TGT $\bar{G}$ ),  $\beta$ 型(T<sub>3</sub>GT<sub>3</sub> $\bar{G}$ ),  $\gamma$ 型(TTT...)と呼ばれる結晶変態が存在することが知られている。PVdF はフッ素系の高分子であり、ビニリデンフルオライド(VdF)とヘキサフルオロプロピレン(HFP)とのコポリマーのゲル化物は、現在リチウムポリマー二次電池の電解質として注目されている。著者らはこれまでに PVdF ホモポリマーのケトン類中やラクトン類中でのゾル-ゲル転移に関する一連の研究を行ってきた。<sup>2)-4)</sup>

本研究では、このような現状をふまえ、PVdF ホモポリマーより結晶化度の低い VdF/HFP コポリマーのゲル化過程とゲル構造を検討するために、コポリマーのコンホメーション形成を FT-IR で追跡するとともに、このコポリマーゲルのモルホロジーを調べることを目的とした。

### 2 実験

試料には、呉羽化学工業(株)より提供された 2 種類の VdF/HFP コポリマーを用いた。表 1-1 に試料の物性値を示す。モノマーである HFP の含量は CO-2300 の方が多く、固体の融点も低い。ゲル化溶媒には、シクロヘキサノンを用いた。FT-IR の測定は、ATR 法(全反射赤外吸収法)で行った。1 回の測定で 50 回走査させ、これらの平均を記録した。

まず、VdF/HFP コポリマーをシクロヘキサノン中で完全に溶解させ、この溶液を ATR のセル

\* 第 2 材料分析研究室運営委員会 (旧分析電子顕微鏡システム運営委員会) : 委員長: 伊熊泰郎、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 (2000 年 9 月現在)。

Table 1-1. Physical Properties of Copolymers

| Sample  | $\bar{M}_w \times 10^{-4}$ | $T_m$<br>°C | $X_c$<br>% |
|---------|----------------------------|-------------|------------|
| CO-2100 | 40.0                       | 153         | 49.0       |
| CO-2300 | 25.0                       | 138         | 38.0       |

$\bar{M}_w$ : weight-average molecular weight.

$T_m$ : Melting temperature.

$X_c$ : Degree of crystallinity.

に入れ、溶液を入れた時刻から5分間隔でFT-IRのスペクトル変化を追跡した。また、モルホロジーの観察は、コポリマーゲルを取り出し、冷却しながら乾燥させた後、走査型電子顕微鏡(SEM)により行った。

### 3 結果および考察

VdF/HFP コポリマーが溶液中でいかなるコンホメーションを形成していくかを時分割 FT-IR 法で追跡した。Fig.1-1 はシクロヘキサノン中で測定した FT-IR スペクトルの時間変化である。(a) は CO-2100 であり、(b) は CO-2300 である。

(a)のスペクトルを見ると、 $532\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが現れ、時間経過とともに吸収ピークは徐々に増大していく傾向が見られる。また、(b)も(a)と同様に  $532\text{cm}^{-1}$  に吸収ピークが現れ、時間経過とともに増大している。Beneditti ら<sup>5)</sup>の報告を考慮すると、この  $532\text{cm}^{-1}$  に現れる吸収ピークは TGTG のコンホメーション形成に起因したものである。

Fig. 1-1 の(a),(b)に示したスペクトル変化を比較すると、結晶化度の大きい(a)では、溶液を入れた時刻から 20 分後に吸収ピークが現れ始めているが、結晶化度の低い(b)では、この時刻には吸収ピークは現れず、40 分後に現れている。つまり、試料の結晶化度が低下すると、溶液中でのコンホメーション形成は非常に遅れる。

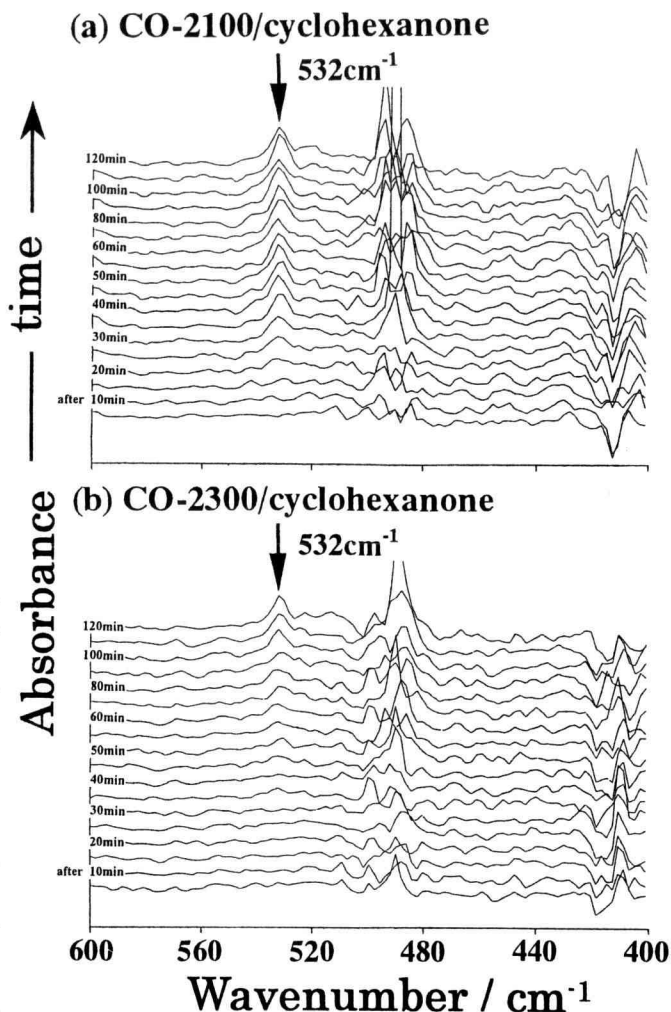
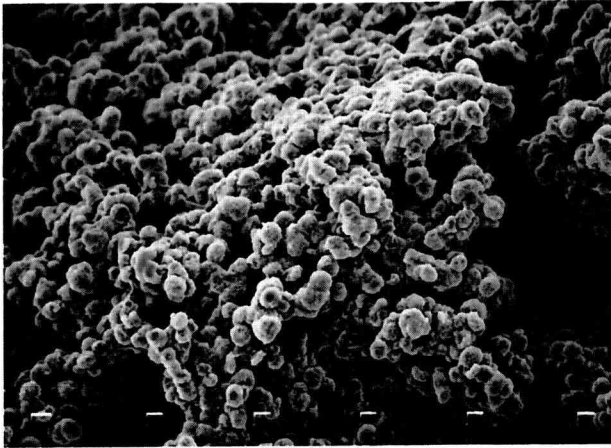


Fig.1-1. FT-IR spectra of VdF/HFP copolymers.

次に、TGTG のコンホメーションを形成して結晶化し、ゲル化したコポリマーゲルの一部を取り出し、SEMによりモルホロジーの観察を行った。Fig.1-2に、SEMにより観察したモルホロジーを示す。(a)と(b)は、それぞれ CO-2100 および CO-2300 である。これらの写真を見ると、いずれの試料においても球晶が見られる。結晶化度の高い(a)の CO-2100 では完全な球状形態をしているのに対し、結晶化度の低い(b)の CO-2300 では、球晶がアモルファス領域に浮かんでいるようなモルホロジーが観察された。つまり、試料の結晶化度が低下すると、いわゆる海島構造のような構造を形成することがわかる。

(a) CO-2100/cyclohexanone system



(b) CO-2300/cyclohexanone system

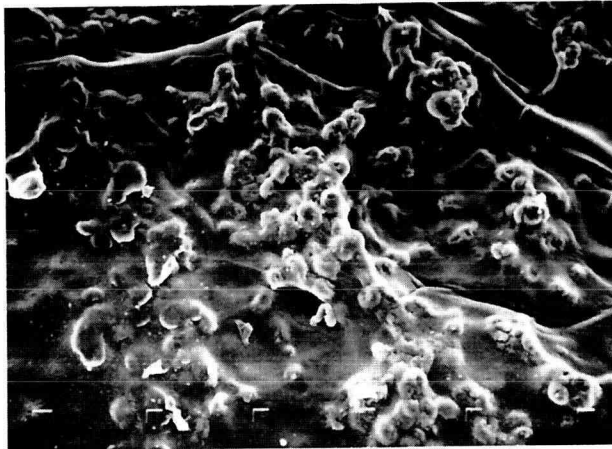


Fig.1-2. Morphologies of lyophilized gels.

以上のことをまとめると、

1. VdF/HFP コポリマーのシクロヘキサノン中でのポリマー鎖は、はじめ熱溶液中ではランダム鎖であったものが、冷却にともない TGTG のコンホメーションを形成しながら球晶へ成長し、やがて系全体はゲル化に至る。

2. 溶液がゲル化する時間は、試料の結晶化度に依存し、結晶化度が大きくなるとゲル化時間は短くなる。つまり、コポリマーのゲル化は高分子鎖の結晶化に付随して起こる。

文献

- 1) K.Tashiro, M.Kobayashi, and H.Tadokoro, *Macromolecules*, **14**, 1757(1981).

- 2) M.Tazaki, R.Wada, M.Okabe, and T.Homma, *J.Appl.Polym.Sci.*, **65**, 1517(1997).
- 3) 佐藤裕一, 和田理征, 田崎美智子, 岡部 勝, 日化, No.7, 481(1998).
- 4) 和田理征, 佐藤裕一, 田崎美智子, 岡部 勝, 日化, No.4, 253(1999).
- 5) E.Benedetti, A.D'Alessio, C.Bertolutti, P.Vergamini, N.D.Fanti, M.Pianca, and G.Moggi, *Polym.Bull.*, **22**, 645(1989).

## 第2章 不純物を添加して焼結した複合マンガン酸化物セラミックスの微細組織

竹本 稔・井川博行 (応用化学科)

### 2.1 緒言

従来の金属系材料よりも大きな磁気抵抗を示し、超高密度磁気記録ヘッド材料への応用が期待されたことから、複合マンガン酸化物の研究が広く行われている。複合マンガン酸化物は遷移金属酸化物の一種であるが、高温超伝導体のように遷移金属酸化物の物性はイオン置換によるキャリアドープによって行われるのがほとんどであった。しかし、最近、同一の化学組成でも単結晶試料とセラミックス試料で磁気抵抗の特性が異なることが指摘された<sup>1)</sup>。これは複合マンガン酸化物における、材料組織の制御による磁気抵抗特性の改善の可能性を示唆している。セラミックス試料における磁気抵抗特性には限界が何らかの寄与をしていると考えられているが、詳細は不明である。そこで本研究では複合マンガン酸化物に不純物を添加して焼結したセラミックス試料を作製し、その試料の組織の観察および磁気抵抗特性を調べることを目的とした。

### 2.2 実験方法

$\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_4$  を  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$  の組成になるよう秤量、混合後、酸素気流中  $1000^\circ\text{C}$  で 12h 仮焼した。仮焼粉に  $\text{SiO}_2$  を所定量添加し、冷間静水圧プレスによりペレット状に成型した。成型体を酸素気流中  $1500^\circ\text{C}$  で 2h 焼結した。

粉末 X 線回折計 (RINT2500VHF, Rigaku) で生成相の同定を行った。焼結体試料表面を研磨し、濃塩酸でエッチングし、走査型電子顕微鏡 (JXA-840A, 日本電子) を用いて組織および化学組成の分析を行った。直流四端子法により試料の電気抵抗率を測定した。磁気抵抗は磁場印加に伴う電気抵抗率の変化率として定義した。試料の磁化は試料振動型磁束計を用いて測定した。

### 2.3 結果および考察

SiO<sub>2</sub>の添加によって、無添加試料では1 μm程度であった粒径が15 μm程度に肥大化し、さらに粒子の形状は丸みを帯びるように変化した。SiO<sub>2</sub>を1mol%添加して焼結した試料のSEM写真をFigure 2-1 (a)に示す。添加試料中には写真中央部にみられるような二次相が焼結体試料中に散見される。EDXによる組成分析によるとこの二次相の組成はMn-richであることがわかった(Fig. 2-1 (b))。添加量が多くなると確かに微量のMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>がX線回折により確認される。したがってSiO<sub>2</sub>とMn酸化物による液相の生成が焼結を進行させており、主結晶粒の組成は若干Mn-poorであると推測される。

磁化の温度変化の測定から、無添加試料の強磁性転移温度は364 KでSiO<sub>2</sub>の添加により転移温度は低下する(0.03 mol%添加試料で357 K、0.1 mol%添加試料で346 K、1.0 mol%添加試料で341 K)ことがわかった。これらの転移温度の変化は添加に伴う主結晶粒の組成変動によるものであると考えられる。電気抵抗率の温度変化から無添加試料は温度の低下により371 Kで半導体-金属転移を示すことがわかった。無添加試料のこれら磁氣的、電氣的な相転移温度は既往の研究<sup>2)</sup>とよく一致している。一方SiO<sub>2</sub>添加試料では室温以上の温度で半導体的挙動を示したが、それぞれの強磁性転移温度付近で抵抗率-温

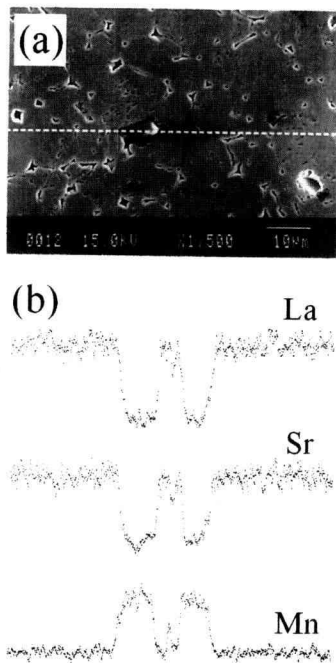


Figure 2-1 (a) SEM photograph and (b) EDX signals (arbitrary scale), measured along the white dotted line in (a), of the sample sintered with SiO<sub>2</sub> of 1.0mol%.

度曲線に変曲点が観測された。Figure 2-2 に  $12 \times 10^5 \text{ Am}^{-1}$  ( $\sim 15 \text{ kOe}$ )の磁場印加の下での磁気抵抗の温度変化を示す。無添加試料では強磁性転移付近で下向きのピークが見られるが、これは転移温度付近における特有の現象で、通常の単結晶および多結晶試料で見られる。一方、添加試料では強磁性転移が観測されるにもかかわらず、無添加

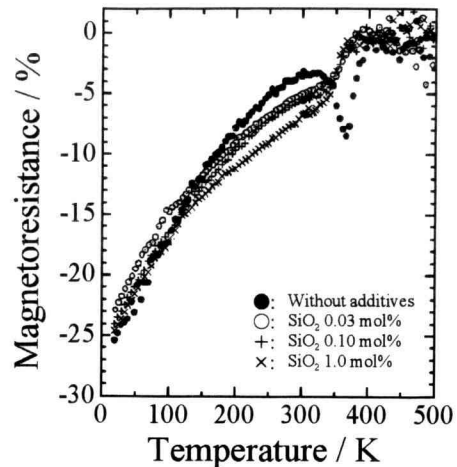


Figure 2-2 Temperature dependence of magnetoresistance measured under  $12 \times 10^5 \text{ Am}^{-1}$  ( $\sim 15 \text{ kOe}$ ).

試料のようなピークが観測されない。むしろ転移温度付近でステップ状に磁気抵抗が増加しているように見える。このためSiO<sub>2</sub>の添加によって、室温付近における磁気抵抗が増加している。さらに測定温度を下げると、低温では添加、無添加によらず、ある固有な値に収束するように見える。

複合マンガン酸化物では本研究の無添加試料のように強磁性転移温度付近で磁気抵抗が現れるため、磁気抵抗の温度安定性が悪いという欠点があった。不純物を意識的に添加し、焼結することによって磁気抵抗値の増大と温度依存性が改善されるという現象は応用上極めて興味深い。粒界部の化学組成と構造を明らかにすることが本研究における次の課題となる。

#### 参考文献

- 1) H.Y.Hwang, S-W.Cheong, N.P.Ong and B.Batlog, Phys. Rev. Lett. 77, 2041 (1996).
- 2) A.Urushibara, Y.Morimoto, T.Arima, A.Asamitsu, G.Kido and Y.Tokura, Phys. Rev. B51, 14103 (1995).

### 第3章 Y添加CeO<sub>2</sub>とY添加ZrO<sub>2</sub>の固溶体生成反応

(神奈川県立大学) 伊熊泰郎、水間裕子、島田恵理子、(住友金属鉱山) 市村博司

#### 1. はじめに

酸化セリウムは蛍石型構造の酸化物で酸素拡散係数が大きく、その利用が期待されている。最近、須田ら<sup>1)</sup>

は  $\text{CeO}_2$  粉末をジルコニアボールで粉砕すると  $\text{Zr}^{4+}$  が  $\text{CeO}_2$  中に固溶すると報告した。これが固溶によるのなら拡散が関与している。この問題だけでなく、酸化セリウムの今後の利用を考えると、酸化ジルコニウムとの相互拡散の情報は重要である。無添加  $\text{CeO}_2$  と無添加  $\text{ZrO}_2$  で固溶体を生成すると  $\text{ZrO}_2$  の結晶構造が変化するので反応の進行を判断するのが難しい。そこで、本研究では Y 添加  $\text{CeO}_2$  と Y 添加  $\text{ZrO}_2$  の間の固溶体生成反応を調べることを目的とした。

## 2. 実験方法

粉末混合物による実験と、焼結体を用いた拡散対による実験の2種類を行った。粉末混合物による実験では、8 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{CeO}_2$  ( $\text{Y-CeO}_2$ ) と 8 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  添加  $\text{ZrO}_2$  ( $\text{Y-ZrO}_2$ ) の混合物を作製し、混合しないものと混合したものを別々に 1200~1600°C の温度に加熱した。その後、試料の粉末 X 線回折を行い、存在する相を調べた。拡散対による実験では焼結体を作製した。Y- $\text{CeO}_2$  あるいは Y- $\text{ZrO}_2$  の粉末を加圧成形し、1400°C の温度で焼結した。密度を測定し、相対密度が 95% 以上のものの表面を鏡面研磨した。次に、これら研磨面が接するように組み合わせ、電気炉内に

セットし、1600°C で 5 h 加熱した。2相の界面(反応面)に垂直な方向に切断、研磨して SEM の EDX で Ce と Zr の分布を測定した。

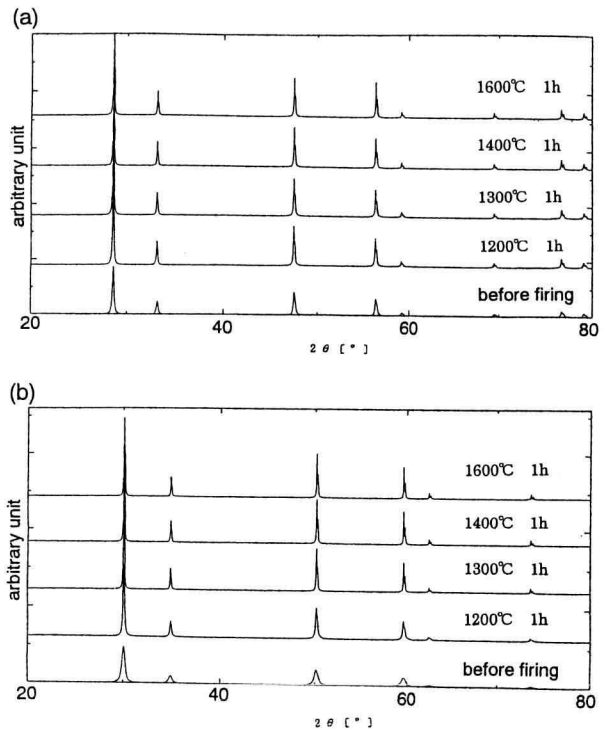


Fig. 3-1. X-ray diffraction patterns of (a) Y- $\text{CeO}_2$  and (b) Y- $\text{ZrO}_2$  after firing at various temperatures.

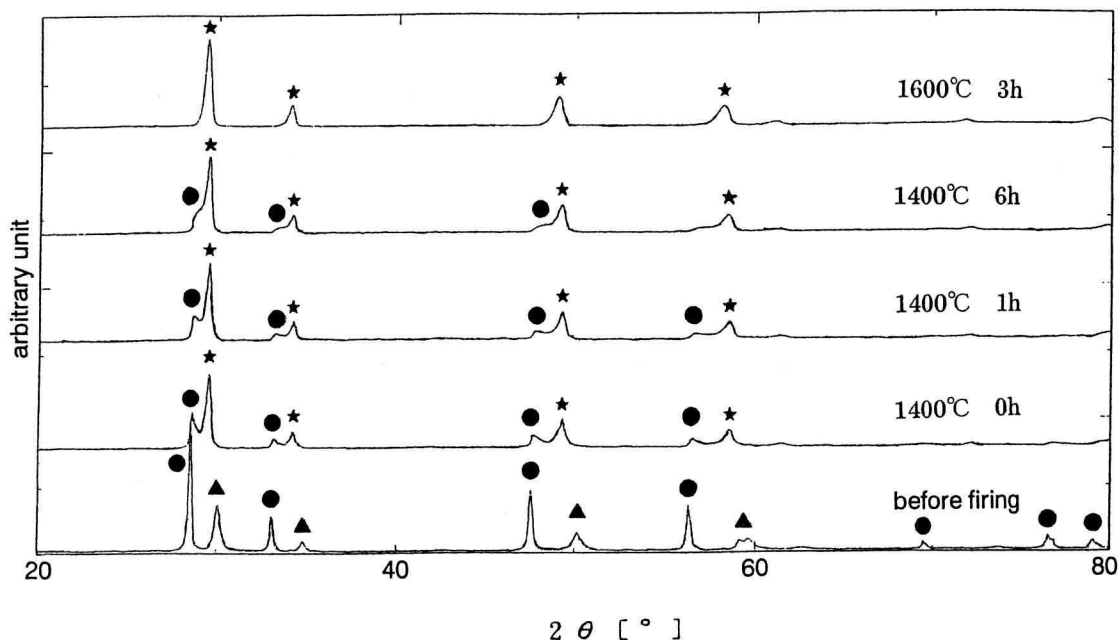
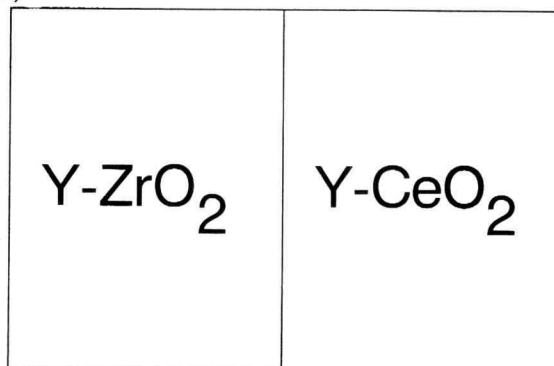


Fig. 3-2. X-ray diffraction pattern of Y- $\text{CeO}_2$  (●) and Y- $\text{ZrO}_2$  (▲) mixture after firing. ★ = solid solution.

### 3. 結果と考察

Y-CeO<sub>2</sub> 粉末と Y-ZrO<sub>2</sub> 粉末をそれぞれ単独で 1200~1600°C に加熱した後、X線回折を行った。その結果をそれぞれ Fig. 3-1 (a)と(b)に示す。両方の試料とも加熱前に比べて加熱後のX線回折ピークの方が高くなっている。しかし、ピークの位置は変化していない。すなわち、これらの物質を加熱すると結晶性は良くなるが相変態しないこと、他の化合物を生成しないことが分かる。混合物を 1400°C に加熱した結果を Fig. 3-2 に示す。未加熱試料の結果と比べて加熱後のものではピークの位置に変化がある。反応初期では Y-CeO<sub>2</sub> も Y-ZrO<sub>2</sub> もピークがシフトし、相互拡散で固溶が進行したことが分かる。しかし、反応の後半では Y-CeO<sub>2</sub> 側のピークが消えて Y-ZrO<sub>2</sub> 側のピークが高くなることから、Y-CeO<sub>2</sub> が Y-ZrO<sub>2</sub> 側へ吸収される形で反応が完了したことが分かる。

(a)



(b)



Fig. 3-3. Diffusion couple. (a) Schematic diagram of sample, and (b) distribution of Zr analyzed by EDX.

粉末の反応は 1400°C (Fig. 3-2) でもかなり早く進行する。これを定量的に評価するには相互拡散係数を求めるのが良い。そこで Fig. 3-3 (a) のような拡散対を作製し、1600°C で 5h 加熱した。2 相界面に垂直な面において、SEM の EDX で Zr の濃度分布を測定した結果を Fig. 3-3 (b) に示す。図の横軸は試料の場所、縦軸は Zr の濃度である。得られた結果を Boltzmann-Matano の式で解析し、Zr の相互拡散係数は  $1.5 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  と求めた。これは 15 mol % CaO 添加立方晶 ZrO<sub>2</sub> 中の酸素拡散係数<sup>2)</sup> より約 7 桁小さく、12 mol % CaO 添加 ZrO<sub>2</sub> 中の Zr の拡散係数<sup>3)</sup> とほぼ等しいものであった。同様に Ce の濃度分布を測定し、それを解析して Ce の相互拡散係数は  $1.2 \times 10^{-16} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  となった。これは CeO<sub>2</sub> 中の酸素拡散係数<sup>4)</sup> より 6 桁小さい。なお、Ce の拡散係数は報告されていないので、それとの比較はできない。これらの結果から Zr と Ce の相互拡散係数はこれらの物質の酸素拡散係数より小さいことが明らかになった。

### 4. まとめ

8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 CeO<sub>2</sub> と 8 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 添加 ZrO<sub>2</sub> を単独で 1600°C まで加熱しても結晶構造の変化はないが、これらの混合物を加熱すると X線回折ピークがシフトし、固溶が進行することが明らかとなった。拡散対を用いた実験から Zr や Ce の濃度分布を求め、それを解析して得られた相互拡散係数は立方晶 ZrO<sub>2</sub> や CeO<sub>2</sub> の酸素拡散係数より小さいものであった。

文献 1) 須田ら、日本セラ協年会講演予稿集、p.558 (1997).

2) Y. Oishi and K. Ando, in "Transport in Nonstoichiometric Compounds," p. 189-202 (1985).

3) W. H. Rhodes and R. E. Carter, J. Am. Ceram. Soc., **49**, 244-49 (1966).

4) M. Kamiya, et al., J. Electrochem. Soc., **147**, 1222-27 (2000).



## 第4章 鉄コーティング単分散シリカ粒子の製造—トリ-*i*-ブトキシ鉄とトリ-イソプロポキシ鉄による被覆

木俣 光正、  
荒川 大悟、辻川 浩雄

### 1. 緒言

単分散シリカ粒子の上に金属アルコキッドを成長させることにより、粒径のさらに大きい単分散粒子を得ることができる。昨年度に引き続き<sup>1)</sup>, EMR 流体の分散粒子モデルとして使用可能な酸化鉄被覆単分散シリカ粒子の製造を試みた。被覆用の酸化鉄源として当初トリ-*i*-ブトキシ鉄(以下TNBI)を使ったが、製造中止で手に入らなくなったため、後半はトリ-イソプロポキシ鉄(以下TIPI)を使った。結果としてTNBIとTIPIの反応性の違いを試験することとなり、また生成した酸化鉄粒子の還元が進行しすぎた結果、鉄被覆の単分散粒子となってしまった。

### 2. 実験

実験装置、及び方法は昨年<sup>2)</sup>と同様、自作したシリカ単分散粒子にコーティングを行った。反応時の反応物として水、親水性溶媒として 2-メチル 2-ブタノール、疎水性溶媒として 1-オクタノールの混合物を用いた。反応時間はいずれも約24時間とした。できた粒子は昨年と同じ方法で乾燥、水素還元した後、SEMによる粒径測定、X線回折による被覆物質の確認を行った。本年度は磁化曲線の測定も行った。

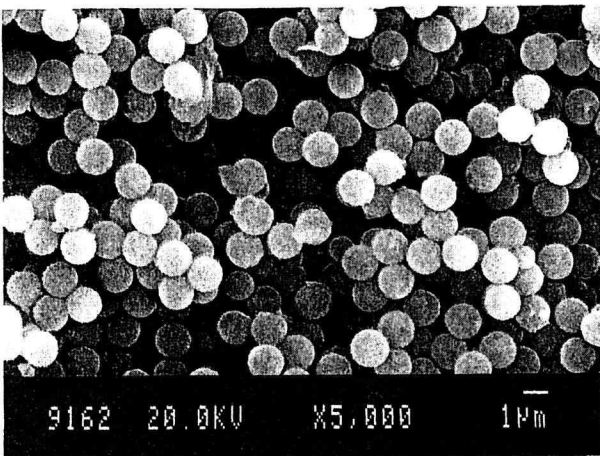


Fig.4-1 SEM photograph of iron-coated monodisperse particles FE9916

## 3. 結果

### 3. 1. TNBIによるコーティング

均一にコーティングを行うためには  
a分散剤としてヒドロキシプロピルセルロース(HPC)を加える  
b親水性溶媒の比率を大きくしない。  
c反応時間は24時間を超えないようにする。  
ことで単独の酸化鉄粒子の発生を押さえ、均一な粒径の酸化鉄コーティング粒子が得られることが分かった。

### 3. 2. TIPIによるコーティング

TNBIによるコーティングと同様の結果が得られた。反応条件により一概に言えないが、TIPIの方が反応速度がやや遅いため、同じ条件で反応させたときの膜厚はやや薄く、得られる結論に多少の相違が見られた。  
a加えるHPCの量は多すぎたはいけない。  
b親水性溶媒の比率はTNBIより大きくても良いが、大きくしすぎたはいけない。  
c反応時間は24時間を超えないようにする。  
TIPIを用いて得られた単分散粒子のSEM写真をFig.4-1に示す。CV値は0.9%である。被覆反応の反応速度を調べた結果をFig.4-2、及びFig.4-3に示す。Fig.4-2はTNBIによる結果で、主要部の反応速度は1次反応で表されるが、自触媒反応であるらしく主要反応の始まるまでの時間は親水性溶媒比により大きく影響されている。一方TIPIの反応速度はきれいな1次反応で表されるが、その速度定数は、Fig.4-3に示す通り水の濃度に影響されている。

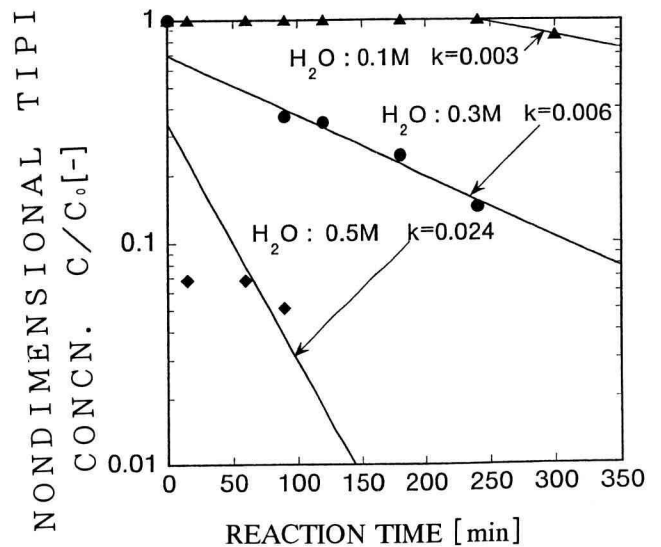


Fig.4-2 Concentration decrease of TNBI during the coating. Volumetric fraction of hydrophilic solvent is 30%, and initial concentration of TNBI is  $0.05\text{mol}/\text{dm}^3$ .

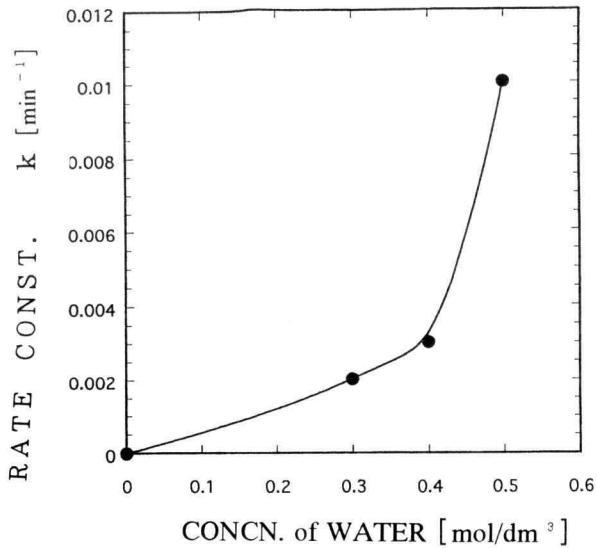


Fig.4-3 1st order coating rate constants of TIPI. Volumetric fraction of hydrophilic solvent is 30%.

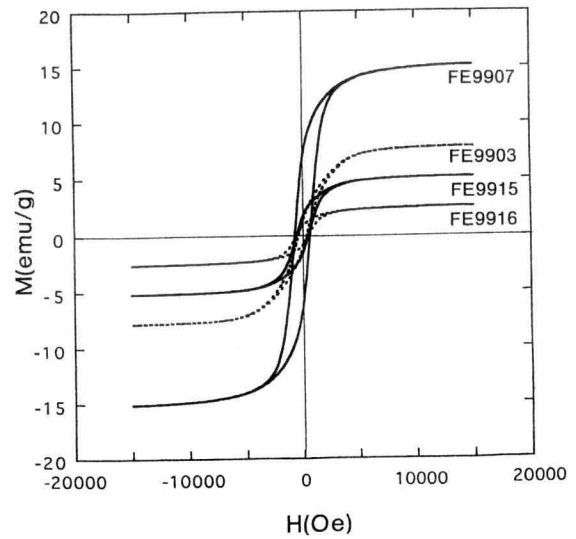


Fig4-4 Magnetization curves of iron-coated particles

酸化鉄でコーティングされた粒子を水素気流下で還元し、得られた粒子のX線回折を調べたところ、鉄のピークのみが認められた。マグネタイトを得ることを目的としたが、還元しすぎたものと考えられる。

**Fig.4-4** に水素還元した粒子の磁化曲線を示す。磁化の強さはあまり強くはないが、いずれもヒステリシス特性を示しており、磁性体であることが確認できた。TNBI (FE9907, FE9903)の方がTIPI (FE9915, FE9916)よりも強い磁性を示しており、膜厚の厚い方が磁化の強さは強い。これは金属鉄の量によるものと考えられる。

#### 4. 結論

単分散シリカ微粒子にTNBIまたはTIPIをコーティングすることにより、単分散磁性粒子を作ることができた。

#### 5. 参考文献

1) 木俣光正、辻川浩雄; 神奈川工科大学研究報告 B-24, 146(2000)

本研究は財団法人ホソカワ粉体工学振興財団の助成を受けた。ここに記して感謝の意を表す。