

分析電子顕微鏡システム利用研究成果、その XIII

第2 材料分析研究室運営委員会*

Research works accomplished by using the electron microscope system: XIII

Committee of Materials Analysis Laboratory II

Abstract

Some of the works that have been performed with the electron microscope system during the period of August 2001 to July 2002 are presented. They include: 1) Interface reaction between ZnS and ZnSe, 2) Change in electrical resistivity with D03 \Rightarrow B2 transformation of Fe-27 at % Al alloys, 3) Hydroxyapatite formation from calcium carbonate powder, 4) Mechanical property and morphology of biodegradable poly(butylene succinate), 5) Gelation process and morphology of poly(vinylidene fluoride)/organic solvent gel, and 6) Electron micrographs of barium titanate powder cold isostatic pressed under 1 GPa.

Key-words: Interface reaction, electrical resistivity, hydroxyapatite, biodegradation, time-resolved FT-IR spectrum, barium titanate.

第1章 硫化亜鉛とセレン化亜鉛の 界面反応

山本修¹、安西誉²、笹本忠¹

¹応用化学科、²応用化学科学部生

1.はじめに

環境汚染やエネルギー需要の増大により、化石燃料や原子力による発電に加えて、高い光電変換効率の多積層型太陽電池の開発が精力的に行われている。この太陽電池の構成は、電極材として酸化インジウム-酸化スズ系(ITO)及びモリブデン(Mo)など、光電変換材として硫化亜鉛(ZnS)及びセレン化亜鉛(ZnSe)などが提案されている。さらに、より高い変換効率を目指して硫化物中にセレンイオンを固溶した材料も研究されている。¹⁾ この固

溶体は MS_xSe_{1-x} と表され、金属硫化物のイオウサイトにセレンが固溶したタイプであると報告されているが、硫化物とセレン化物との反応において、イオウ及びセレンのどちらのイオンが拡散しやすいか明確になっていない。すなわち、 MS_xSe_{1-x} あるいは $MS_{1-x}Se_x$ のいずれであるか分かっていない。

そこで本研究では、ZnS と ZnSe との間の固相反応により、陰イオンの拡散状態をエネルギー分散型 X 線分析により検討した。

2.実験

出発原料として、ZnS(関東化学、純度：99.9%)及び ZnSe(関東化学、純度：99.9%)を用いた。それぞれの粉末を圧力 70MPa でペレット状とした後、高純度アルゴン中(99.999%)、1100℃で 3h 加熱処理するこ

* 第2 材料分析研究室運営委員会： 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（2002 年 9 月現在）。

とによって、ZnS 及び ZnSe の焼結体を得た。これら焼結体の密度は約 93%であった。得られたそれぞれの焼結体の表面を $3.0\mu\text{m}$ のダイヤモンドペーストで研磨した後、ZnS 及び ZnSe の研磨面を接触させ、アルミナボート上に設置した。このボートをアルゴン中種々の温度で 3h 加熱した。

加熱後のサンプルの断面についてエネルギー分散型 X 線分析(EDX)により、イオウ及びセレンの拡散状態を検討した。

3.結果と考察

ZnS 及び ZnSe 焼結体の結晶構造は、それぞれ六方晶及び立方晶であった。

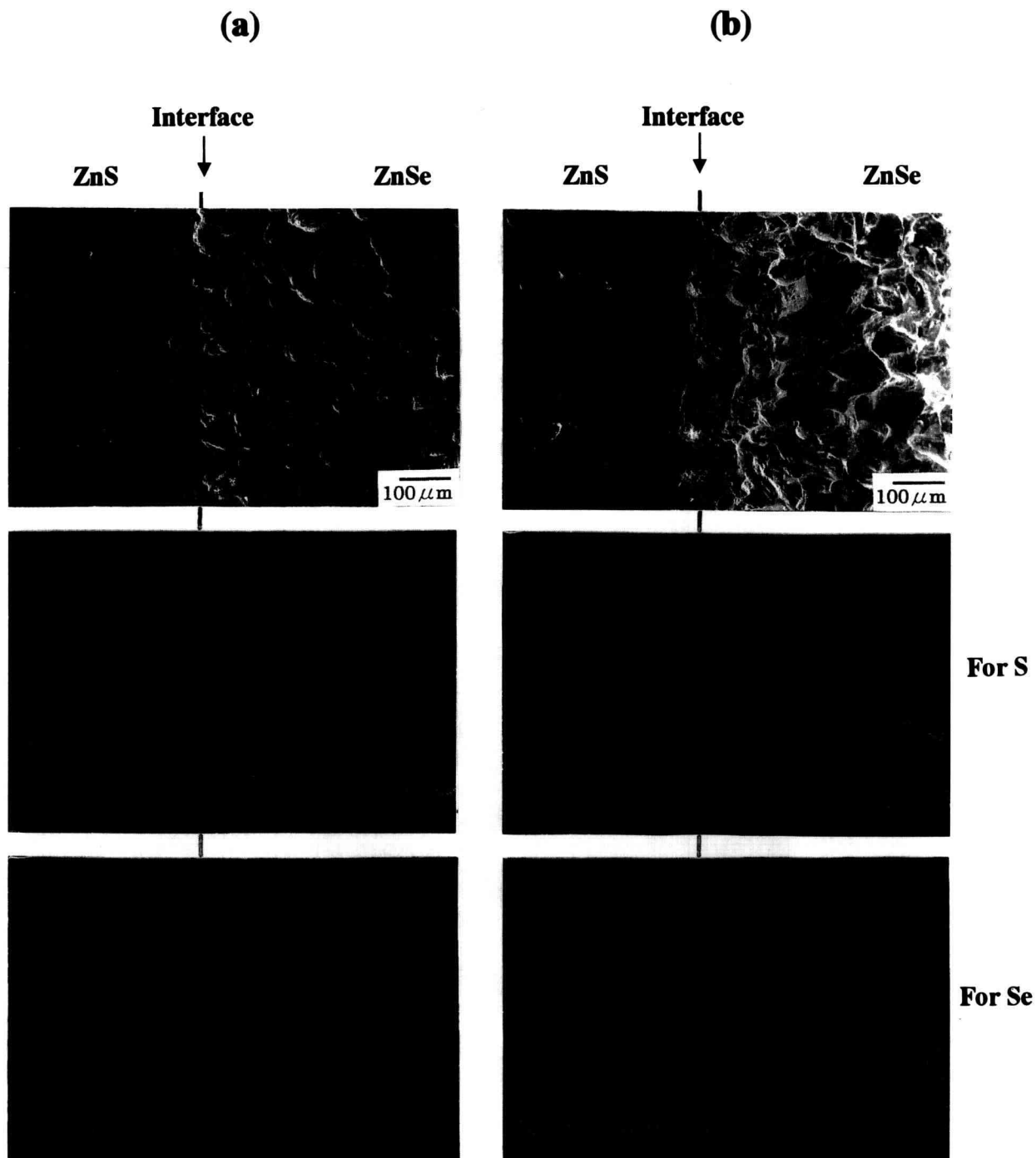


Fig. 1-1 The results of line analyses.

Fig.1-1(a)及び(b)に 1100 及び 1200°Cで加熱処理したサンプルのEDXの結果をそれぞれ示す。1100°Cでは、ZnSe 中にイオウの存在が認められ、反応界面から ZnSe 焼結体に向うイオウ濃度は約 100 μ m まで急激に減少し、それ以上で緩やかに減少した。しかし、ZnS 中にセレンの存在は認められなかった。1200°Cの場合、1100°Cの場合と同様に ZnS 中にセレンは認められない。しかし、ZnSe 中にはイオウの存在が見られ、1100°Cの場合と比較すると、イオウは高い濃度で ZnSe 中に存在した。すなわち、これらの結果は、加熱処理温度の増加に伴い ZnS 中のイオウは ZnSe に拡散することを示している。セレン及びイオウのイオン半径は、それぞれ 198 及び 184pm である。ZnS にセレンが拡散・固溶するには、セレンのイオン半径がイオウの半径より小さい必要がある。しかし、イオン半径はイオウよりセレンの方が大きい。したがって、ZnS 及び ZnSe 中の陰イオン半径の大小によって、ZnS 中のイオウは ZnSe 中に拡散し、ZnSe 中のセレンは ZnS 中に拡散しなかったと考えられる。

4.まとめ

EDX 分析の結果から、ZnS 中のイオウは ZnSe 中に拡散し、ZnSe 中のセレンは ZnS 中に拡散しないことが分かった。

文献

- 1) P. Gupta, S. Chaudhuri and A. K. Pal, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **26** (1993) 1709.
- 2) I. K. Sou, K. S. Wong, Z. Y. Yang, H. Wang and G. K. L. Wong, *Appl. Phys. Lett.*, **66** (1995) 1915.

第2章 Fe-27at%Al 合金における $D0_3 \Rightarrow B2$ 変態による電気抵抗の変化

三井和博

1. はじめに

Fe-27at%Al 合金は、室温で Fig. 2-1(a) に示すような $D0_3$ 型の規則構造をとるが、820 K以上の温度では Fig. 1 (b)に示すような B2 型の規則構造をとる¹⁾。従って、この合金の $D0_3 \Rightarrow B2$ 変態はこれまで報告してきたような規則-不規則転移ではなく、規則-規則転移である。しかし2つの規則構造を比較すると、Fe 原子が格子の正しい位置を占める割合は変わらないが、Al 原子については B2 構造より $D0_3$ 構造の方がより規則的な配列をとることになる。すなわち、Al 原子についてはこの変態を一種の規則-不規則転移と見ることができる。

また、この合金は 660 K 付近に磁気転移があり、この温度より高温では強磁性体から常磁性体に変わる。しかし、この合金の電気抵抗変化に関する報告では、磁気転移による影響を明確にしてない²⁾。

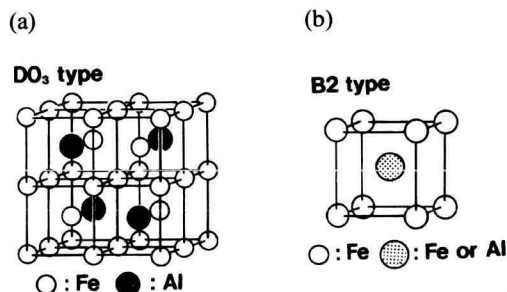


Fig. 2-1. Unit cells of $D0_3$ type ordered structure (a) and B2 type ordered structure (b).

本研究では、これまで報告してきた実験的な手法を用いて³⁾、Fe-27at%Al 合金の $D0_3 \Rightarrow B2$ 変態に伴う電気抵抗変化を与える実験式を求め、さらに磁気転移による電気抵抗変化の影響も考慮した上で、実測結果と計算結果との比較を行う。

2. 実験方法

試料となる合金のインゴットは、純度 99.99%の Fe および Al を使い、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厚さ 5mm 程度に切断した後、1173 K、21.6 ks の均質化熱処理をほどこした。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、さらに残りのインゴットを 0.5mm 程度の厚さに切断し、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、合金組成は、2相共存領域のない Fe-27at%Al とした。

DSC 測定は、SEIKO 電子工業製 SDM5500 DSC300 を使い、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は、5%過塩素酸-95%エタノール混液を用い電解研磨を行った後、イオン薄膜化装置を用いて作成した。

3. 結果および考察

Fig. 2-2 は Fe-27%Al 合金を 693 K で 57600 s 等温時効した試料の電子顕微鏡写真で、(a)が明視野像、(b)は(d)の(111)規則格子斑点による暗視野像、(c)は(d)の(200)基本格子斑点による暗視野像、(d)が (a)の制限視野電子線回折像である。

(a)の明視野像では元の B2 構造に由来する規則ドメインと思われる存在が認められ、その大きさも 1000~5000 Å とかなり大きく成長していることがわかる。また、この明視野像は(b)の(111)規則格子斑点による暗視野像とはちょうど反対のコントラストになっており、この規則ドメインが DO_3 構造に引き継がれていることがわかる。これに対して(c)の(200)斑点の横にある拡散した斑点による暗視野像では、200~500 Å 程の細かいコントラストが見られ、(a)の明視野像とは異なるドメインの存在がわかる。また、このドメインには筋状のコントラストも見られ、(b)の規則ドメインが微細なサブ構造をもつことがわかる。(d)の電子線解析像では、明るい(422)基本格子斑点のほかに、 DO_3 構造に特有な(111)、(211)などの規則格子斑点が認められることから DO_3 構造であることが確認できる。

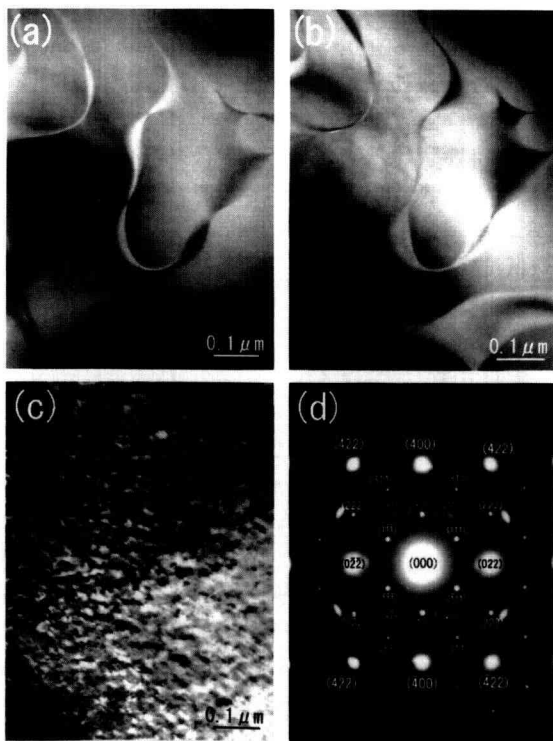


Fig. 2-2. Electron micrographs of the sample annealed at 693 K for 57600s. (a) bright field image, (b) dark field image with (111) spot, (c) dark field image with (200) spot and (d) selected-area diffraction pattern.

一般に金属の電気抵抗 ρ は、温度に依存しない非熱成分である残留抵抗 ρ_0 と、温度と直線的な相関をもつ熱成分の和として与えられるが、この合金の場合は充満した状態に近い d バンドの影響があるため、温度係数は室温以上では温度の上昇とともに減少し、 ρ と温度との相関を直線で近似できない。また規則合金の場合、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、 ρ に関する式は以下のように書くことができる。

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

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 ρ_{Tc} で規格化すると、以下のように書くことができる。

$$\begin{aligned}\rho(T)/\rho_{Tc} &= \rho_0(S)/\rho_{Tc} + \\ &\quad [d(\rho(S)/\rho_{Tc})/dT]f(T)\end{aligned}\quad (2)$$

したがって、規則合金の電気抵抗は残留抵抗 $\rho_0(S)$ 、温度係数 $\xi(S)$ および $f(T)$ を適当な近似式で与えることができれば、任意の温度および規則度での $\rho(T)/\rho_{Tc}$ の値を推定できる。そこで、以下に $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ と S との関係および $\xi(S)$ と S との相関を求めた。

Fig. 2-3 は、 $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ 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。多少ばらつくものの直線的な関係のあることがわかる。この直線の傾き n はおよそ 2 となることから、 $\rho_0(S)/\rho_{Tc}$ は、近似的には S の 2 乗に対して直線的に減少することになる。

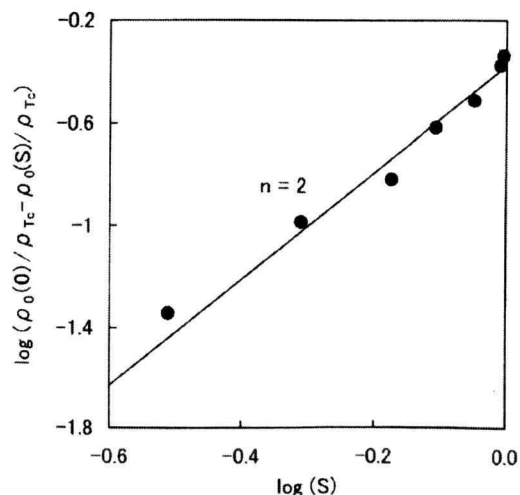


Fig. 2-3 Relationship between $\log[\rho_0(0)/\rho_{Tc} - \rho_0(S)/\rho_{Tc}]$ and $\log S$ in the Fe-27at%Al alloy.

Fig. 2-4 は、室温以下での温度係数、 $\xi(S) = [d(\rho(S)/\rho_{Tc})/dT]_{250}$ と S との相関を求めるために、 $\log[\xi(S) - \xi(0)]$ を $\log(S)$ に対してプロットしたものである。明らかに、Fig. 2-3 と同様な直線関係のあることがわかり、

直線の傾きがおおよそ $n=2$ となることから、 $\xi(S)$ は S の 2 乗に対して直線的に増加するといえる。

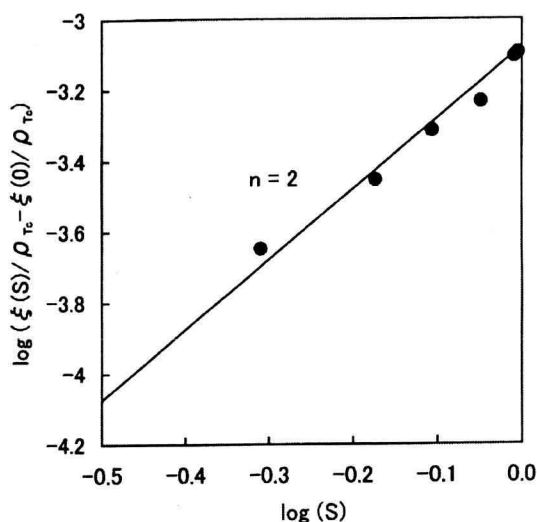


Fig. 2-4 Relationship between $\log[\xi(S) - \xi(0)]$ and $\log S$ in the Fe-27at%Al alloy.

ところで、室温から 500K までは原子の再配列が起こるには温度が低すぎるため、規則度の変化は起こっていないと考えられる。そこで、電気抵抗の温度依存性を表す関数 $f(T)$ を温度の 2 次関数として近似し、室温から 500K までの電気抵抗の実測結果と一致するようにパラメータを決めると、 $f(T)$ は以下の式で表される。

$$f(T) = T - (T-300)^2 / 1200 \quad (3)$$

以上の結果を基に得た S との相関式に、測定結果から求めた各パラメータの値を代入すると、(2)式は次のようになる。

$$\begin{aligned} \rho(T) / \rho_{Tc} &= \rho_0(1) / \rho_{Tc} - (\rho_0(1) / \rho_{Tc} - \rho_0(0) / \rho_{Tc}) S^2 \\ &\quad + [\xi(0) + (\xi(1) - \xi(0)) S^2] f(T) \\ &= 0.78 - 0.493 S^2 + (2.82 + 8.75 S^2) \times \\ &\quad [T - (T-300)^2 / 1200] \times 10^{-4} \quad (4) \end{aligned}$$

この(3)式の近似が十分であれば、昇温過程中的 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. 2-5 は、実測結果、(4)式および磁気転移による影響を考慮して計算した結果を比較したものである。図からわかるように、A の(4)式によって計算した曲線は実測結果に 600K 付近まではほぼ一致している。しかし、 T_c での電気抵抗の値は実測結果よりかなり小さくなっている。この原因は、660K 付近にある磁気転移による電気抵抗の増加が考慮されていないためと考えられる。この合金の磁気転移による電気抵抗変化を実験により知ることは不可能であるが、幸い高橋らは強磁性-常磁性転移に伴う電気抵抗変化を予測している⁴⁾。そこで、本合金における磁気転移による影響を高橋らによって報告されている結

果をもとに推定した。推定するにあたって、磁気転移による残留抵抗の最大増加量は、Fig. 2-5 の実測結果における T_c での値と曲線 A の T_c での値との差、すなわち 0.0518 とし、転移温度 T_m は 660K とした。その結果を Fig. 2-5 の曲線 B に示す。

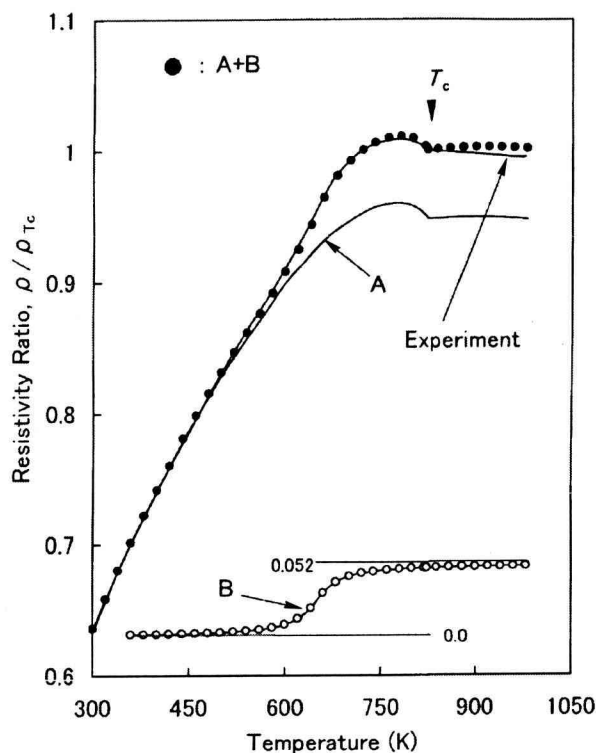


Fig. 2-5 Comparison between the experimental $\rho(T) / \rho_{Tc}$ curves obtained by resistivity measurement, A curves calculated using equation (4) and solid circles indicating value of $\rho(T) / \rho_{Tc}$ obtained by A+B, where B shows the residual resistivity change by magnetic transformation.

磁気転移による残留抵抗の増加を含めた電気抵抗全体の変化を求めるため、(4)式の計算値に曲線 B の各値を加えた結果 (曲線 A+曲線 B) を Fig. 2-5 に ● で示す。● で示した値は全体的に実測結果に非常に近い値をとっており、特に T_c 以下の温度においては実測結果とほぼ一致している。このことは電気抵抗変化の主要因は $D0_3 \rightarrow B2$ 変態によるものであるが、磁気転移の影響もまた無視できないことを示している。さらに T_c 以上の温度に関しても、温度係数が負の値をとっていないものの、かなり実測結果に近い値を示していることがわかる。

参考文献

- 1) M. J. Marcinkowski and N. Brown, J. Appl. Phys., 33, 537 (1962).
- 2) P. L. Rossiter, J. Phys. F, 10, 1459 (1980).
- 3) K. Mitsui, M. Takahashi and T. Banndai, Phil. Mag. B, 71, 55(1995).
- 4) M. Takahashi and K. Mitsui, J. M. M. Materials, 182, 329 (1998).

第3章 炭酸カルシウム粉末からのアパタイト生成

神谷倫代¹、麻生千香²、島田恵理子³、伊熊泰郎³、
吉村昌弘⁴

1 ハイテク・リサーチ・センター、2 応用化学科学
部生、3 応用化学科、4 東京工業大学応用セラミ
ックス研究所

1 はじめに

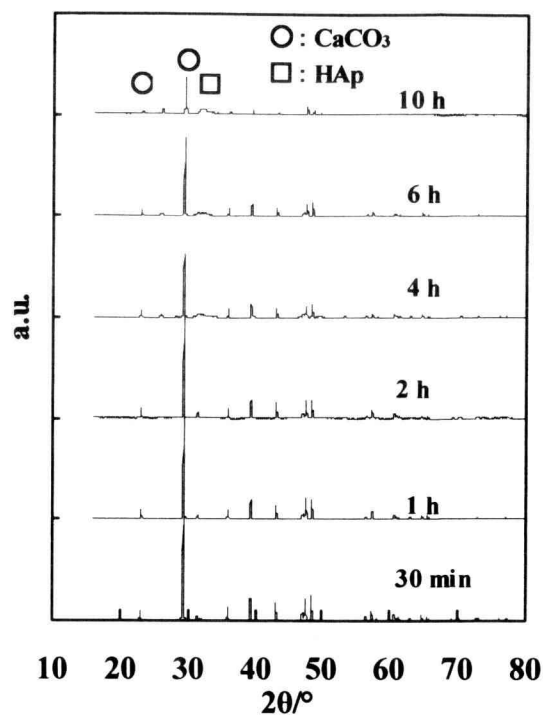
アパタイトは一般に数百℃以上の高温で合成、焼成して作られるが、室温に近い温度でこれを合成することも必要である。その1つに、炭酸カルシウムとリン酸塩の反応を用いる方法¹⁾があるが、この反応の詳細については未知である。本研究では、炭酸カルシウムとリン酸水素二アンモニウムの反応を各種温度で行い、この反応についての知見を得ることを目的とした。

2 実験方法

炭酸カルシウムには関東化学社の粉末を使用した。2 mol・dm⁻³のリン酸水素二アンモニウム水溶液 100ml に炭酸カルシウム 1g を入れ、40～80℃で5分～24時間反応させた。その後、固体試料を吸引ろ過、乾燥し、その反応の進行をX線回折で調べ、反応に伴う試料の形状変化をSEMで観察した。

3 結果と考察

リン酸水素二アンモニウム水溶液と炭酸カルシウム粉末を40℃で反応させ、反応後の粉末試料をX線回折で調べた。その結果をFig. 3-1に示す。反応時間が短い場合(0.5～2 h)は炭酸カルシウムのみのピークが見られるが、その強度は反応時間とともに小さくなっていることが分かる。反応時間が長い場合(4～10 h)は、炭酸カルシウムのピーク以外に水酸アパタイトのピークが見られる。この水酸アパタイトのピーク強度は、反応時間が長くなるにつれ大きくなることが分かる。60℃や80℃では反応時間が短い場合でも水酸アパタイトのピークが現われ、反応時間とともに炭酸カルシウムのピークが小さくなり、水酸アパタイトのピークが大きくな



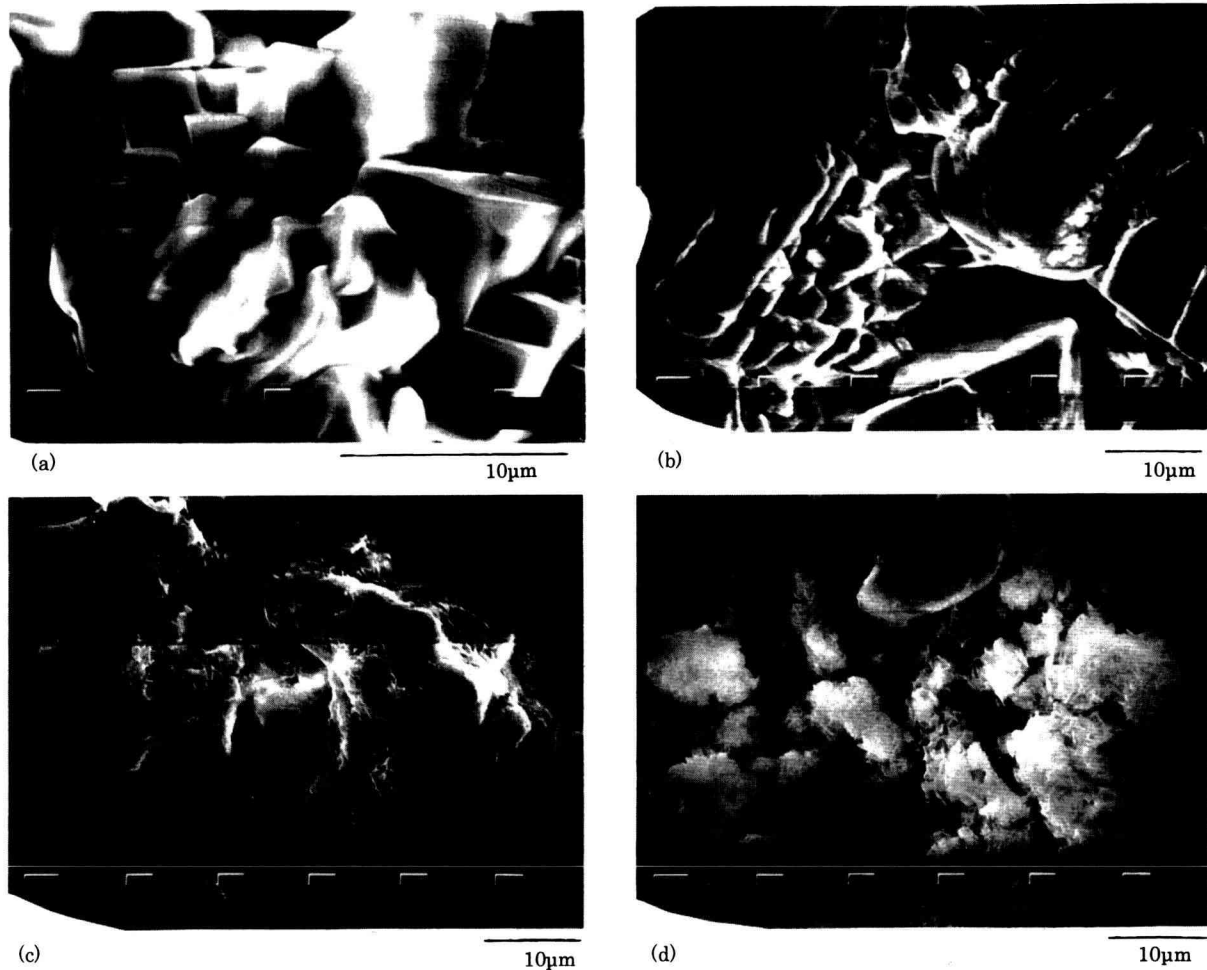


Fig. 3-2 SEM photographs of samples. (a) before reaction, (b) after reaction at 40°C for 30 min, (c) after reaction at 40°C for 2 h, and (d) after reaction at 40°C for 6 h.

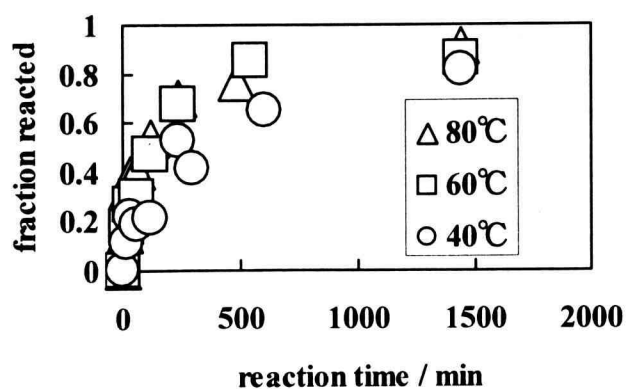


Fig. 3-3 Temperature dependence of fraction reacted for CaCO_3 .

速過程は、炭酸カルシウムの溶解反応または水酸アパタイトの析出反応であると考えられる。

参考文献

- 1) 上田ら, Inorganic Materials, 5, 28-35 (1998).
- 2) 笠原ら, Inorganic Materials, 6, 53-56 (1999).

第4章 生分解性ポリブチレンサクシネートの分解にともなう力学強度とモルホロジー変化

瀧川裕貴¹・和田理征²・岡部 勝³

¹応用化学専攻 博士前期課程学生

²一般科

³応用化学科

1. はじめに

環境汚染が問題となっている今日、日用品などあらゆるものに使用されているプラスチックは、そのほとんどが廃棄された後、ゴミとなっている。そして、それを焼却すると、ダイオキシンなどの有害物質を生じ、大気汚染につながる。そこで、今日では、機能的には従来のプラスチックと変わらず、自然環境中で分解する生分解性プラスチックが注目されてきている。¹⁾ 材料としてのより広い応用面を考えた場合、自然環境中での分解率や分解過程を知ることは重要である。これまで、分解率に関する実験報告は多く行われているが、分解にともなう変化する力学特性の報告は少ない。

本実験では、化学合成系の生分解性プラスチックであるポリブチレンサクシネート(PBS)を試料に用い、フィルムに成形後、土壤中に一定期間埋め込み、生分解にともなう応力-ひずみ曲線の経時変化を測定した。また、生分解されたフィルム表面のモルホロジー変化を走査型電子顕微鏡(SEM)により観察した。

2. 実験

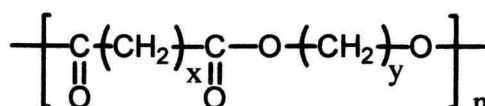
用いた試料は、昭和高分子(株)製の2種類のバイオノーレ(PBS#1003、PBSA#3003)で、物性値を表4-1に示した。なお、表中の \bar{M}_w は重量平均分子量で、 X_c は結晶化度である。

まず、ホットプレス機を用い、120℃又は150℃で試料を完全に融解させた後、圧縮してフィルムを作製した。そのフィルムをダンベルカッター(平行部の幅と長さ:1.9×3.5mm)で切り取り、試験片とした。これを土壤中(深さ約20cm)に埋め、一定期間

経過後、取り出した。次に、引っ張り試験機(引っ張り速度:約15mm/min)で破断するまで、一軸延伸した。また、フィルム表面のモルホロジーをJSM-T20型のSEMで観察した。

Table4-1. Physical properties of samples

Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	X_c (%)
PBS#1003 *1	8.3	35~45
PBSA#3003 *2	9.9	20~30



*1) $x=4, y=4$

*2) $x=2, y=4$; and $x=4, y=4$

3. 結果及び考察

図4-1及び図4-2に、一定期間土壤中に埋め込んだ試験片の応力-ひずみ曲線(S-Sカーブ)を示す。図4-1は試料PBS#1003で、図4-2はPBSA#3003の結果である。

図中の×印で示した破断点での伸びひずみに着目すると、いずれの試料においても分解前のものと比較すると、埋め込み日数が経過していくと、ひずみは大きく減少している。一般に、材料のひずみは、試料の分子量に依存することが知られている。このことから考えると、フィルムを構成している高分子鎖が土壤中の微生物などによって切断され、分子量の低下を引き起こしていることが予想できる。

コハク酸と1,4-ブタンジオールとの交互共重合体であるPBS#1003に比べ、コハク酸・アジピン酸と1,4-ブタンジオールとのランダム共重合体であるPBSA#3003は、3ヶ月目が測定できないほど分解されてしまった。このことは、結晶化度の低い試料(PBSA#3003)ほど分解されやすいことを意味し、生分解はポリマーの結晶部分に比べ、非晶部分で起ると考えられる。

次に、分解後のPBS#1003及びPBSA#3003のフィルム表面のSEM写真を

図4-3に示す。埋め込み日数が経過するほど、いずれの試料においても表面の凹凸が増し、穴の数も増加していく傾向が見られる。

また、フィルム表面の全体に分解が起こっていないことから、土壌中の微生物はフィルム中で構造の弱い部分（おそらく非晶部分）から集中的に攻撃し、分解していると考えられる。

4. まとめ

1) 土壌中でのフィルムの埋め込み日数が増加していくと、一軸延伸によるフィルムの伸びひずみは著しく低下する。このことは、フィルムを構成する高分子鎖が切断され、分子量が低下していることを意味している。

2) X_c の低い試料の方が力学強度の低下が著しいことから、分解は結晶部分より非晶部分から起こると考えられる。

5. 文献

1) 土肥義治,「生分解性プラスチックハンドブック」,(株)エヌ・ティー・エス,p.582-592 (1995).

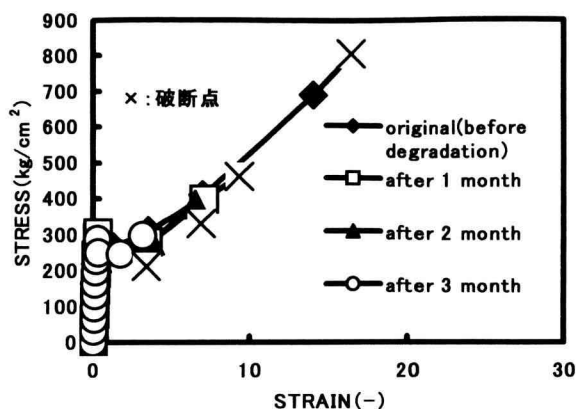


Fig. 4-1. Stress - strain curves of PBS#1003.

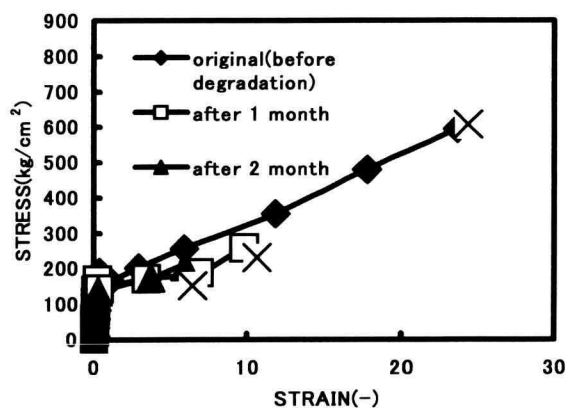


Fig. 4-2. Stress - strain curves of PBSA#3003.

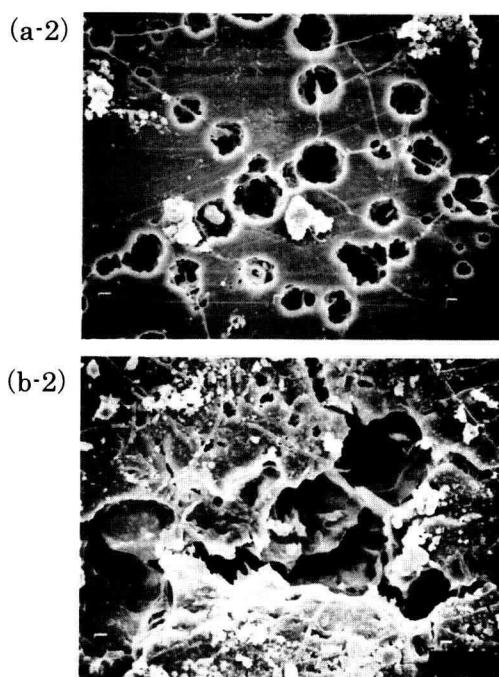
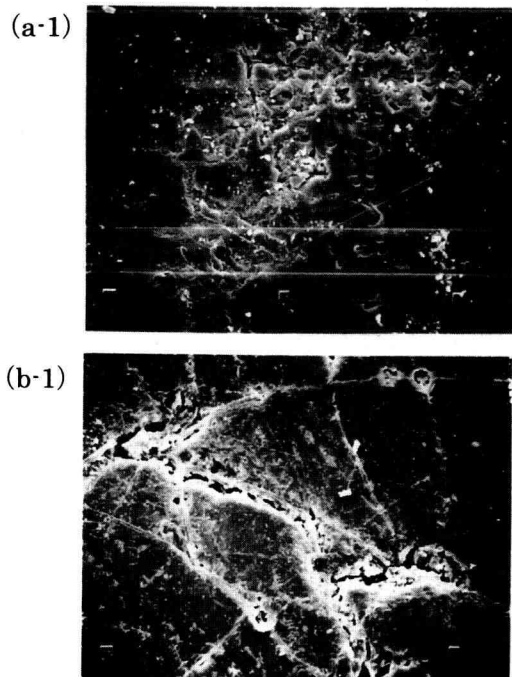


Fig.4-3. Surface morphologies of biodegraded films.

(a-1)After 1 month (PBS#1003) (a-2)After 3 month(PBS#1003)
(b-1)After 1 month(PBSA#3003) (b-2)After 3 month(PBSA#3003)

第5章 ゲル電解質としてのポリ(フッ化ビニリデン)/有機溶媒系ゲルのゲル化過程とモルホロジー

有岡由夏¹・和田理征²・岡部 勝³

¹ 応用化学専攻 博士前期課程学生

² 一般科

³ 応用化学科

1. はじめに

ポリエチレン類と同様に、フッ素系ポリマーは耐薬品性、耐溶剤性、耐熱性、耐候性に優れた結晶性ポリマーであり、多くの分野で利用されている。

以上の性質に加え、本研究で扱うポリ(フッ化ビニリデン)(PVdF)は、加工性にも優れ、ケトンやラクトン中において、熱可逆性ゲルを形成することが報告されている。¹⁾²⁾最近、この種のフッ素系ゲルは、ポリマーバッテリーのゲル電解質として注目され始め、その応用的研究がさかんに行われている。しかし、PVdF ゲルのゲル化過程やゲル構造については不明な点が多い。

本研究では、ゲル電解質として用いられている PVdF ゲルのゲル化過程とゲル構造を調べるために、IR 測定及びモルホロジー観察を行った。

2. 実験

実験に用いた試料は、クレハ化学製のホモポリマー(PVdF850)1種類である。ゲル化溶媒には、 γ -ブチロラクトンを用いた。表5-1に、試料の融点(T_m)と結晶化度(X_c)を示した。これらの値は、DSC 測定より求めたものである。

Table5-1. Physical properties of PVdF850

$\bar{M}_w \times 10^{-4}$ a)	T_m (°C) b)	X_c (%) c)
30.7	177.9	61.7

a) Weight-average molecular weight.

b) Melting temperature.

c) Degree of crystallinity.

所定量の試料と溶媒をアンプル内に入れ、170°Cの油浴中で 15 分毎に攪拌を行い、試料を溶解させた。次にアンプルを 30°Cの恒温槽中で 6 時間以上静置し、ゲルを作製した。

PVdF 鎖のコンホメーション形成の追跡には、FT-IR(JEOL JIR-3505 型)の ATR 法(全反射赤外吸収法)を用い、5 分間隔でスペクトル変化を測定した。また、ゲルのモルホロジー観察には、JSM-T20 型の SEM により行った。

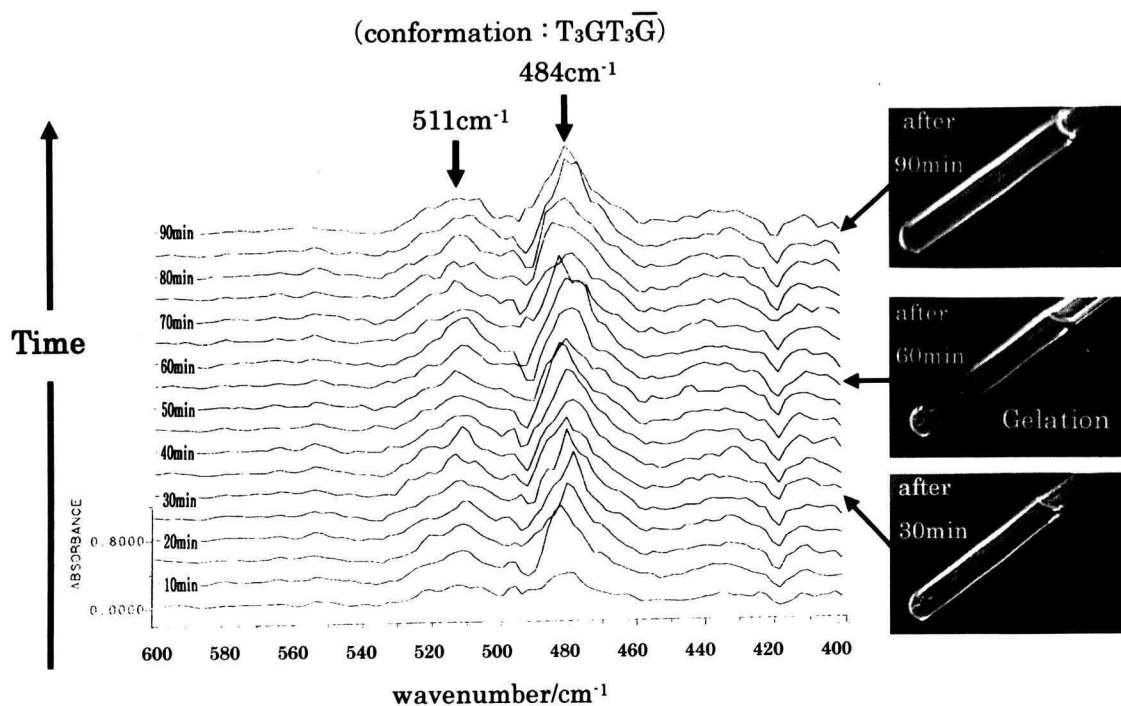
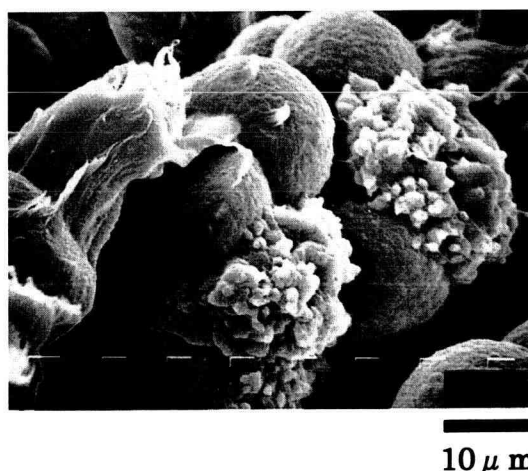
3. 結果および考察

時分割 FT-IR 測定により得られた PVdF/ γ -ブチロラクトン系のスペクトル変化を図 5-1 に、SEM による PVdF ゲルのモルホロジーを図 5-2 に示した。

ここに示したスペクトルは、溶液から溶媒のスペクトル変化を差し引いた差スペクトルである。なお、スペクトルの左に示した時間は、PVdF 溶液を IR セルに入れてからの経過時間である。また、それぞれの時刻におけるゲル化過程を、試験管傾斜法により示した。

図 5-1 に示したように、 511cm^{-1} と 484cm^{-1} の両方に強い吸収スペクトルが見られる。これは、 $T_3GT_3\bar{G}$ のコンホメーションの形成に由来する吸収ピークである³⁾ことより、PVdF 鎖は、最初ランダムコイル鎖から徐々に $T_3GT_3\bar{G}$ のコンホメーションを形成して結晶化し、ゲル化に至ると考えられる。時間を追ってゲル化の様子を観察していくと、ゲル化する 60 分後あたりからメニスカス上部に溶媒がはじき出される現象(シネリシス)が見られた。このことは、ポリマーの結晶化にともなって、ゲル化が起こることを意味している。

図 5-2 を見ると、PVdF のゲル中には球状形態をもつ凝集体(球晶)が数多く観察できる。これらの球晶間のすき間に溶媒を閉じ込めて、ゲルを形成していると考えられる。

Fig.5-1. FT-IR spectra obtained for PVdF850 in γ -butyrolactone.Fig.5-2. Morphology of lyophilized gel($\times 1500$).

4. まとめ

- 1) 時分割 FT-IR 測定の結果より、PVdF/ γ -ブチロラクトン系のゲルは、ランダムコイル鎖から $T_3GT_3\bar{G}$ のコンホメーションを形成し、ゲル化する。
- 2) PVdF/ γ -ブチロラクトン系のゲル中には、球状形態をもつ凝集体(球晶)が存在し、これらの球晶同士の接触や重なりによって、ゲルの網目構造が形成されていると考えられる。

5. 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) 和田理征, 「ポリ(フッ化ビニリデン)のゾル-ゲル転移とゲル化機構に関する研究」, 博士学位論文(神奈川工科大学), 2001年3月.
- 3) E.Benedetti, A.D'Alessio, C.Bertolutti, P.Vergamini, N.D.Fanti, M.Pianca, and G.Moggi, *Polym. Bull.*, **22**, 645(1989).

第6章 1 GPa 加圧したチタン酸バリウム粉末の

電子顕微鏡写真

井川博行・竹本 稔
応用化学科

1. はじめに

発表者らはチタン酸バリウムの諸性質の寸法依存性に興味を持ち、結晶子径と強誘電体相転移温度の関係に注目している[1, 2]。その研究の一つにおいて、高温加熱により合成されたチタン酸バリウム粒子の粉碎による微細化を行っていて、予想外の現象に気付いた。即ち、静水圧の圧力の印加によりX線回折が顕著の拡散する現象である。そこで、同現象に関連して次などを報告した[3]。即ち、圧力による結晶子の減少、格子歪みの増加、さらには加熱によるものとの状態への回帰、さらに原料試料の正方ー立方転移エンタルピー-295.0 Jmol⁻¹ (401.7 K)が 1.0GPa の CIP 1 回により 19.7 Jmol⁻¹ (403 K)まで激減する。そこで、これら粉末の高分解能電子顕微鏡観察につき報告する。

2. 実験方法

原料は市販のチタン酸バリウム粉末である(共立マテリアル(株) BT-HP9DX、平均粒径: 0.7 μm)。この原料は固相反応により合成されているが、主に粉碎過程に生成したと思われる表面水和層の存在が、その加熱減量曲線より明らかである[3]。その表面水和層を除去するために 1100 °C で 2 h 加熱して出発原料とした。試料粉を生ゴムで包み静水圧(< 1 GPa)を印加 (CIP) した。質量 5g - 8g の出発原料につき圧力印加、除圧を 4 回まで繰り返し、それをほぐして別の固まりを作るのを一連の操作とし、20 回までの圧力印加、除圧を繰り返した。

本学に設置されている走査型電子顕微鏡にて観察した。さらに、本学の透過電子顕微鏡にて予備観察を行った後、マイクログリッドで掬った粉末につき JEM-3000F(日本電子)にて加速電圧 300 kV にて詳細な観察を行った。

3. 結果と考察

図 6-1 は走査型電子顕微鏡写真 ((a) : 出発試料、(b) : 0.5 GPa CIP 試料、(c) : 1.0 GPa CIP 試料、(d) : 1.0GPa CIP20 回繰り返し試料) である。1.0 GPa CIP では出発試料と同一粒子径であり、さらにほぼ同一の外観である。(d)

では微細化した部分の存在、さらには角が取れて丸くなった外形が認められるが、出発試料の形態

が基本的には 20 回の繰り返しの後も維持されている。

図 6-2 に示した電子顕微鏡写真は(a) : 出発原料([110])、(b) : 1.0 GPa の CIP 1 回([110])、(c) : 1.0 GPa の CIP 20 回([100]) ; 括弧内は電子線の入射方向である。なお、*c/a* 軸比が 1 に近く両軸を区別できないため、立方晶とみなして表示する。(a)はきれいな構造像がほぼ表面まで見られる。(b)ならびに(c)では構造像の壊れた領域の帯がほぼ平行に並んでいる。焼結体の CIP では XRD に顕著な変化は起きていない[3]。従って、粒子の接触部に発生した高い圧力により(b)や(c)のように局部的に格子が押し潰されたと言える。転移熱の激減から、高压による影響は表面近傍だけではなく粒子内部にまで及ぶことが明らかである。なお、(c)では粒子表面に 50 nm 程度の非晶質層が見られた。これが本来的か、あるいは操作途中での汚損起源の現象かは不明である。

4. 謝辞

透過電子顕微鏡観察では龍谷大学理工学部の浦部和順教授、中野裕美実験講師、白神達也助手に全面的にお世話になったことを記して深謝する。なお本研究の試料は、本学科で卒業研究を行った櫻井政信君ならびに杉谷彰君が作製した。また、本研究は科学研究費補助金・基盤研究(B)(13450360)により支援されている。

参考文献

- [1] H. Ikawa, pp.19-28 in Ceramic Transactions Vol. 32, eds. K. M. Nair et al., Am. Ceram. Soc. (1993).
- [2] H. Ikawa, N. Munekata, T. Ozeki, M. Takemoto, and T. Shirakami, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn., 27 [4] pp. 707-710 (2002).
- [3] H. Ikawa, M. Sakurai, A. Sugitani, M. Takemoto, N. Inoue, T. Atake, and T. Shirakami, Ferroelectrics, 269 225-30 (2002).

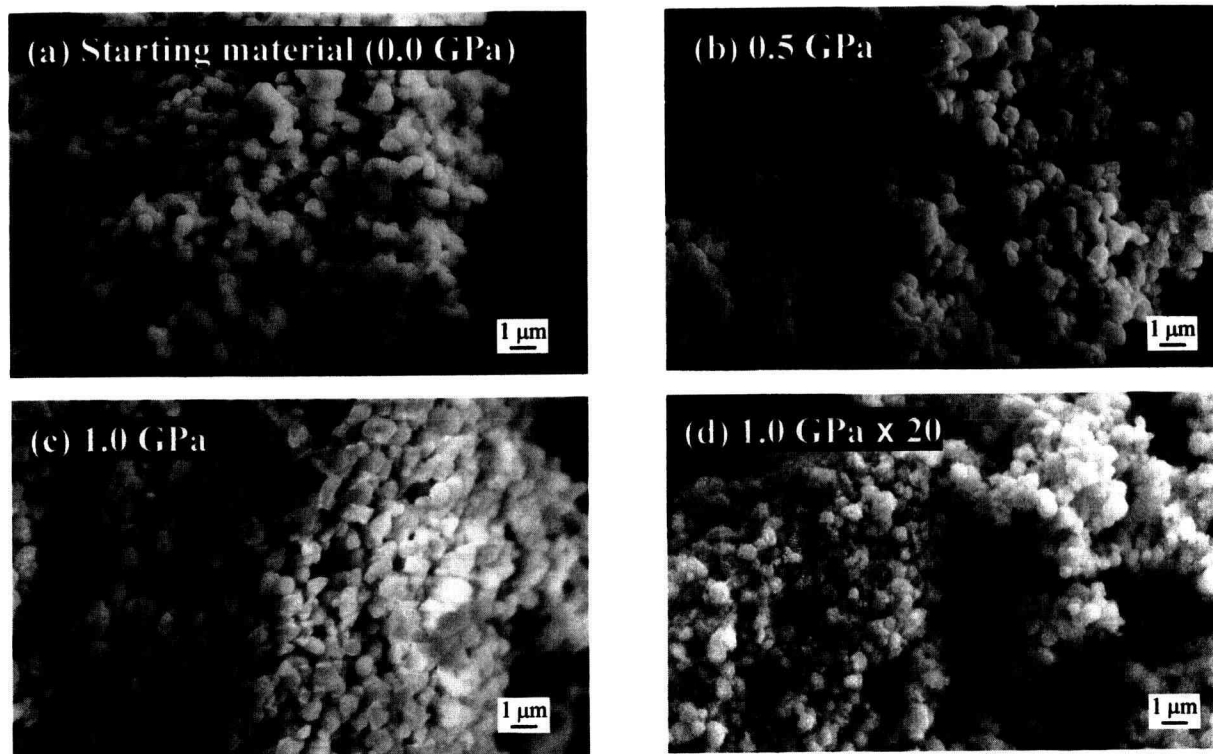


Figure 6-1 SEM micrographs of barium titanate specimens. (a): starting material, (b): CIPed under 0.5 GPa, (c): CIPed under 1.0 GPa, (d) CIPed under 1.0 GPa for 20 times.

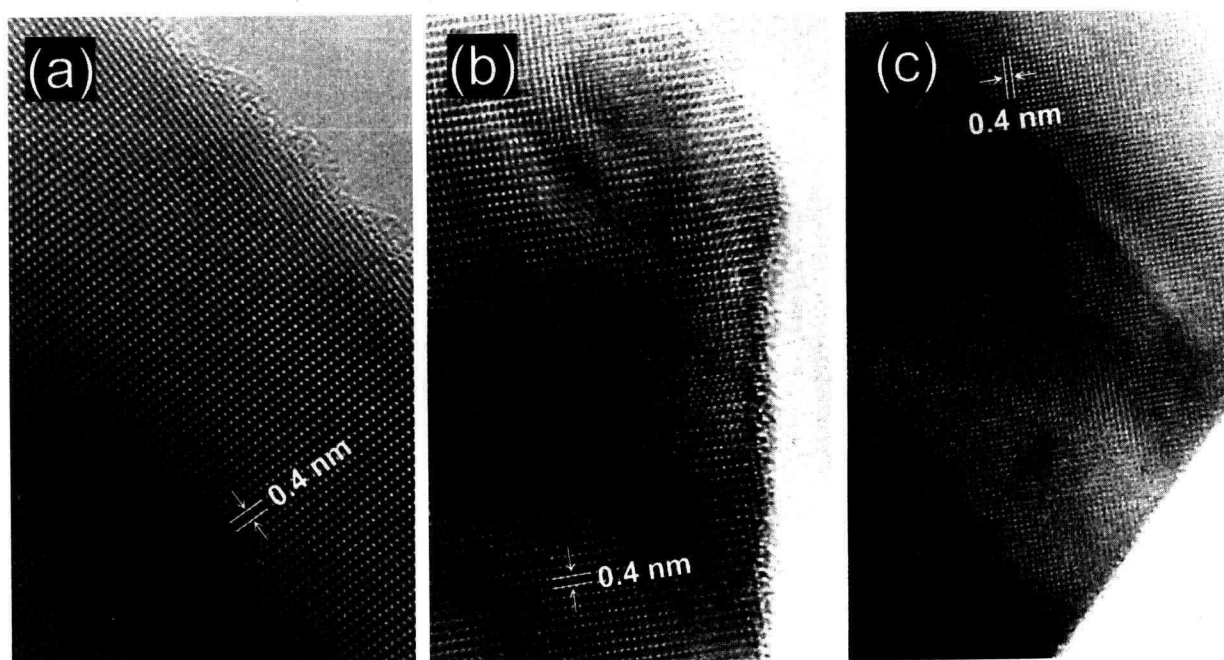


Figure 6-2 High resolution structure images of barium titanate. (a): starting material, (110) plane, (b): CIPed under 1.0 GPa, (110) plane, (c): CIPed under 1.0 GPa for 20 times, (100) plane.