

酸化物における結晶構造変化と伝導経路

東工大・総理工 八島正知 産総研・ユビキタスエネルギー部門 野村勝裕
京大・化研 伊藤嘉昭 京大院理・堀口大
東北大・金研 大山研司

1. はじめに

蛍石型構造やペロブスカイト型構造を有する酸化物は優れたイオン伝導性を示す。しかしながら、イオンが伝導する経路や結晶構造とイオン伝導度の相関はわかっていない。我々の研究グループでは、東北大学の金研の山口泰男教授（現名誉教授）グループ（現 山田和芳教授グループ）と共同して金研の中性子粉末回折装置HERMESや単結晶回折装置のための高温試料加熱装置の開発に成功した。本研究課題ではHERMESとこの加熱装置を利用して、酸化物の結晶構造変化を調べることを目的とする。

2. 研究経過

日本原子力研究所において、東北大金研山田研が管理している回折装置HERMESを用いて酸化ビスマス(Bi_2O_3)の高温中性子回折実験を実施した。単色化した波長 $1.8 \text{ \AA}$ の中性子を用いた。

3. 研究成果

酸化ビスマス(Bi_2O_3)の格子定数の温度依存性を中性子回折データのリートベルト解析により、 26° と 778°C の間で調べた。格子定数 a_α^* , b_α^* , c_α^* , a_α と α 相と δ 相の単位胞体積は温度の上昇と共に増加した。一方、 α 相の β 角は減少した（図1）。ここで a_α^* は擬蛍石格子に基づいて指数付けされた α 相の格子定数 a である。 a_α^* , b_α^* および c_α^* 軸に沿った熱膨張係数はそれぞれ 26.7, 6.6 および $9.0 (10^{-6} \times ^\circ\text{C}^{-1})$ となり、大きな異方性を示した。 $_{-}$ 相転移点において格子定数と単位胞体積は不連続に変化した（図2）。従って、この相転移は1次である。

4. まとめ

東北大金研山田研が管理している回折装置HERMESを用いて酸化ビスマス(Bi_2O_3)の格子定数の温度依存性を明らかにすることが出来た。それにより、酸化ビスマスの単斜相の熱膨張は強い異方性を示すことが明らかとなった。

5. 発表論文

“Temperature Dependence of Lattice Parameters and Anisotropic Thermal Expansion of Bismuth Oxide”,
M. Yashima, D. Ishimura, K. Ohoyama, J. Am. Ceram. Soc., Vol.88 (2005) in press.

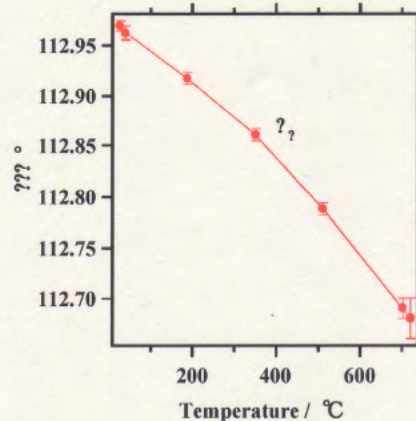


図1：酸化ビスマスの β 角の温度依存性

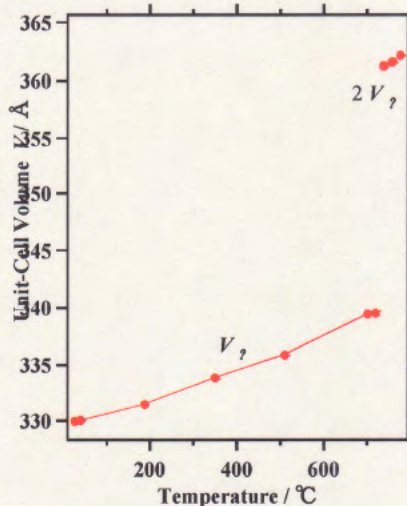


図2：酸化ビスマスの単位胞体積の温度依存性

イオンビーム照射による高分子表面への微細突起生成とその炭素化による機能性炭素の開発

理研・先端技術開発支援センター 小林知洋、 東北大・金研 永田晋二

1. はじめに

ポリテトラフルオロエチレン (PTFE, $-C_2F_4-$) はイオン照射によって表面に高アスペクト比の突起が成長し、表面積が著しく増大することが知られている。これまでの我々の研究により、イオン衝撃がもたらす局所的蒸発により表面に微細な凹凸が形成されること、照射による加熱効果によってその凸部が延伸することが分かっている。この現象を利用した PTFE 表面の超撥水化や異物質との接合形成の研究が行われている。本研究では突起化した PTFE 表面をアルカリ金属蒸気により脱フッ素化することにより、微細突起を炭素化することを試みている。突起の成長方向が制御できることから電子放出材料としての応用が期待される他、表面積の増大により電池電極やガス吸着材、触媒担体などへの利用が考えられ、機能材料として有望視している。ここでは金属 Na によって脱フッ素化を行い、生成した炭素突起のナノ構造解析を行った結果を報告する。

2. 研究経過

厚さ 0.5mm の PTFE シートに対し、小型線型加速器を用いて 80keV で N^{2+} イオン照射を行った。イオンビーム電流密度および照射量は突起密度が最大となることが分かっている $5\mu A/cm^2$ 、 $5 \times 10^{16} ions/cm^2$ とした。照射後の試料片を金属ナトリウムとともにガラス管中に真空封入し、200℃で 2~72 時間加熱し金属蒸気に曝すことにより脱フッ素化を行った。塩酸洗浄後、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及びラマン分光により微細構造解析を行った。

3. 研究成果

PTFE 突起はその形状を保ったまま炭素化することが可能であった (Fig.1)。突起は導電化したため、特に金などを蒸着しなくても SEM 観察が可能となった。一方基板部分はチャージアップしている。今回生成した突起は非常に脆く、断面試料作製時に折れてしまう例が見られた。エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX) による組成解析の結果、フッ素を 30-99% の間で脱離させることが可能であったが、真空封入時の試料とナトリウム金属との間隔やナトリウム表面の酸化状態によって脱フッ素の進行速度が大きく異なったため、反応時間で組成を制御するには至らなかった。

ラマン分光測定からは、D ピーク ($1350cm^{-1}$) 及び G ピーク ($1560cm^{-1}$) の 2 つのピークを持つアモルファス炭素のスペクトルが得られた。D/G ピーク強度比と脱フッ素化率との関係を Fig.2 に示す。この挙動から、脱フッ素化率の上昇に伴いグラファイト網面が発達すると考えられる。脱フッ素処理前の突起は不導体である上、電子線により分解、蒸発してしまうため TEM 観察が不可能であった。Na 曝露後および塩酸洗浄後の TEM 像をそれぞれ Fig.3、Fig.4 に示す。Fig.3 に見られる微粒子は NaF であり、突起の内部にも存在している。塩酸洗浄後は NaF が完全に除去されていることが判明し、EDX の結果とも一致した。突起が数 nm~10nm の微細胞から成っていることが明らかになった。空隙部分は NaF 粒子の流失によりできたと考えられる。このことより、試料表面は突起化の効果と合わせて非常に大きな表面積を持つことが予想される。一方 TEM ではグラファイト積層構造は観察されず、Raman 分光から推測されたグラファイト構造の成長は裏付けられなかった。また、突起成長軸に対する配向構造も見られなかった。Na 原子の浸入、NaF の流出の過程で PTFE の持つ配向性は完全に破壊されたと考えられる。

4. ま と め

炭素化された PTFE 突起試料は微細胞構造を持ち、非常に大きな表面積を持つことが予想される。今後、細孔径分布及びガス吸着特性を調べ、構造観察との対応を検討する予定である。

5. 発表 (投稿) 論文

“Carbon projections on PTFE surface prepared by ion irradiation and chemical defluorination”, T.Kobayashi and M.Iwaki, To be published in Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B.

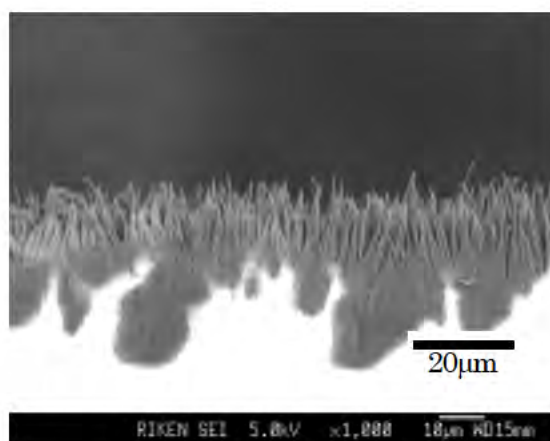


Fig.1 A cross-sectional SEM micrograph of irradiated and defluorinated PTFE

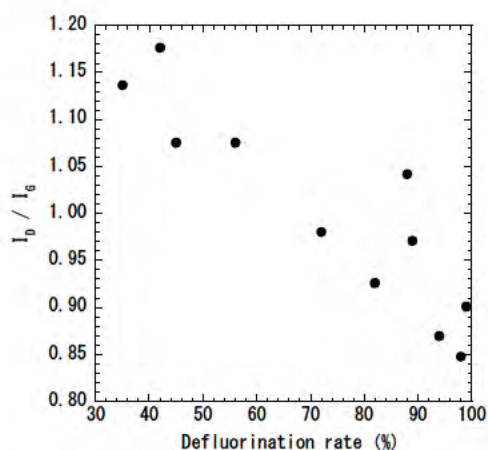


Fig.2 The D/G peak ratio calculated from Raman spectra

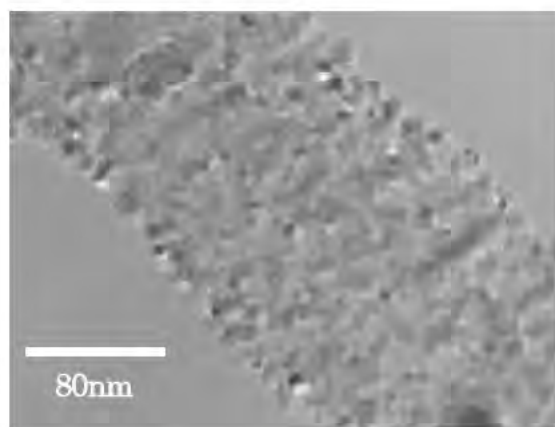


Fig.3 A TEM micrograph of PTFE protrusion exposed at sodium vapor for 12 hours.

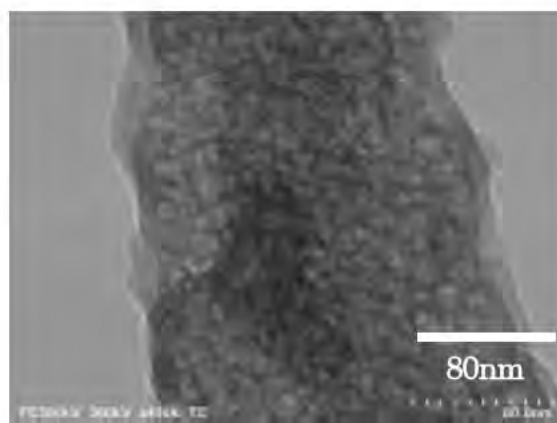


Fig.4 A TEM micrograph of protrusion defluorinated and rinsed with HCl.

前駆体法による炭化物系コーティング材のナノ構造解析究

大阪府立大学 成澤雅紀・遠藤裕士・間瀬博 東北大学金属材料研究所 神山智明

1. はじめに

有機ケイ素高分子から形状付与、不融化、および焼成という経路を利用して、セラミックスを得る前駆体法は、これまで主として高耐熱性繊維、高耐熱性複合材料の分野で発展を遂げてきた。しかし、さまざまな有機溶媒に対して溶解性を有する前駆体ポリマーの特性に鑑みた場合、金属基盤上への塗布、焼成による耐食性セラミックスコーティングの形成は今後有望な研究領域と考えられる。現在、前駆体法を応用した耐熱性塗料（炭化物主体）としてチラノコート（宇部興産）等が、市販される段階にいたっているが、セラミックスフィラーや有機助剤が大量に配合されており、前駆体自身の役割、特性については、良く知られていない。

2. 研究経過

ポリマーとしての形状付与性を満たした上で、塗布、焼成によるセラミックスコーティングを可能とする要素としては、1)焼成時の質量残存率、2)焼成時の密度変化、3)焼成時の強度、4)基板との密着性などをあげることができる。特に質量、密度が広範な温度領域において急峻な変化を起こさないことは、重要な要件と考えられる。また、このような条件を満たし、焼成時の形状安定性に優れる前駆体には、側鎖として Si-H 基を構造中に有するポリマーが多いことも経験的に知られている。当研究室では Si-H 基を分子構造中に有するとともに、1273K 焼成時の質量残存率が 94%にのぼる熱硬化性ポリマー、MSP、poly[(phenylsilylene)-ethynylene-1,3-phenylene ethynylene]のコーティング原料としての適用について、研究を行ってきた。単純な塗布、焼成によって、2-3 ミクロン程度のコート層を得ることができるが、成分としては極めて炭素分が高いこと、焼成後にグラッシーカーボンに近い状態となり、機械的に脆性であること、などの問題がある。本研究では、前駆体段階でアルコキシド (Ti,Zr,Ta) を添加することにより、組成の改変、ナノ構造、および力学特性に与える影響について調べた。

3. 研究成果

アルコキシド添加によって架橋した MSP の焼成 (-1273K) は、3 段階で進行することがわかった。まず、-450K まではアルコキシル基の分解により 10%程度の質量減少が見られ、その後 800K までは 1%以内の減少にとどまる。800K 以降は 10%程度の減少が見られ、これは MSP 単独での炭化反応（水素、ベンゼンの脱離）に起因するものと思われる。1273K 焼成時の XRD パターンは、ほぼアモルファスな構造を示しているが、Ti アルコキシド添加の場合は、TiC と TiO₂ の混在、Zr アルコキシドの添加は ZrO₂ の存在が、可能性として示されていた。1273K 焼成物の小角 X 線散乱パターンの解析によれば、いずれもドメイン回転半径サイズの分布として、0.1-4 nm を示しているが、Ti アルコキシド添加の場合は、さらにサイズの大きい領域まで、長いテイルを有しており、既に一部 TiC に近い構造が出来ている可能性が高い。さらに高温の 1823K まで焼成したところ、質量減少は 7%程度にとどまる一方、Ti 添加 MSP では TiC が完全に生成し、Zr 添加 MSP では ZrC と ZrO₂ の混在が見られた。

4. まとめ

MSP をアルコキシドで修飾し、焼成することにより、初期の目標どおり、比較的低温で炭化物系セラミックス相をナノレベルで焼成物中に作りこむことが可能であることがわかった。ステンレスへの塗布、焼成により、MSP と同等の 2-3 ミクロンのコーティング膜の付与も可能である。ただし、MSP 単独焼成の場合に比べて、機械的強度や密着性の向上に直接的に結びつく結果は得られなかった。焼成物はナノ結晶よりも、比較的ガラスに近い性質のものとなっていることが示唆される。

1. 発表論文

“Synthesis and Nanostructure Characterization of Carbon Base Hybrid Ceramics Derived from Si-H Containing Resin - Alkoxide Mixtures”, M. Narisawa, Y. Endoh, E. Tanaka, R. Nishimura, M. Mabuchi, K. Okamura, M. Itoh, T. Kamiyama, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66 (2005) 565-570.

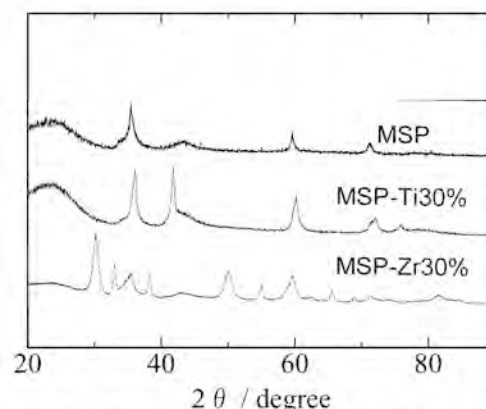


Fig. 1 XRD patterns of pyrolysis products at 1823K.

X線小角散乱による木材細胞壁ナノ構造の応力依存性

宮城教育大 鈴木 弘志

1. はじめに

木材を構造材料として利用する際に考慮すべき機械的性質は、細胞壁のナノ構造に左右される。特にセルロース・ミクロフィブリル傾角 (MFA) はヤング率などの力学的な性質を支配する。杉など針葉樹材では斜面に生育する場合、幹の根元に圧縮あて材が形成される。あて材は、荷重による変形および MFA が通常材よりかなり大きく異なることが知られている。しかし、その変形機構および構造との関係については現在のところ明確でない。

本研究では、木材細胞壁ナノ構造およびその応力変化を明らかにするために、あて材および通常材について伸張下での *in situ* 時分割型 X 線小角散乱測定を行った。さらに木材の降伏点前後の変形挙動を明らかにするために、変形回復および応力緩和試験を行い、ナノ構造の変化と対応させることを試みた。

2. 研究経過

杉あて及び通常材の dry (気乾含水率) および wet (繊維飽和点以上の含水率) の状態で、引張試験を行いながら、同時に X 線小角散乱 (SAXS) 測定を行った。測定した SAXS データに細胞壁の形状を考慮に入れて補正を行い、散乱の方位角分布を計算しミクロフィブリル傾角の応力変化を求めた。

次に、杉材の変形、変形の時間依存性および変形回復の挙動を把握するため、引張試験、引張の途中で除荷と載荷を断続的に繰り返すサイクル試験および応力緩和試験を行った。引張およびサイクル試験の載荷、除荷時のクロスヘッド速度は同一とし、除荷は所定のひずみまでと荷重ゼロまで戻す方法で行った。

3. 研究成果

杉あて材の荷重-変位曲線には、通常材には見られない降伏点が存在しその前後で荷重曲線の勾配が大きくことなること、サイクル試験では載荷と除荷時の荷重曲線の勾配が通常材ではほぼ等しいが、あて材では載荷時の勾配は除荷時より小さく降伏点の前後で勾配に大きな変化がないことが判明した。また、除荷により通常材 dry ではそれまでの変形はほぼ瞬時にゼロに戻るが、wet は瞬時に戻らず回復に時間を要し明確な塑性変形は観測できない。

応力緩和試験では、通常材 dry の緩和による応力低下は小さいこと、あて材 wet では緩和が顕著であるが応力低下はゼロに至らず、一定の応力に達すると緩和は停止することが明らかになった。

杉のミクロフィブリル傾角 (MFA) は、通常材では引張応力に対して破断直前までほぼ直線的に減少する。あて材では MFA の応力に対する変化が降伏点の前後で大きく異なり、後者の MFA 減少の勾配は前者よりかなり大きい。あて材の荷重-変位曲線における降伏点前後の変化と MFA の減少が明確に対応していることを初めて確認することができた。

4. まとめ

杉材は、dry および wet とともに大部分が弾性変形であり、残りの一部分が粘弾性変形である。杉あて材では、ある応力に達すると荷重勾配が低下し変形が増大を示し降伏点が見られるが、通常材では観測されない。通常材に比べて降伏点以降のあて材の変形はかなり大きい、明確な塑性変形は観測できない。降伏点前後の荷重-変位曲線の変化と MFA の減少との間には明確な対応関係が存在し、あて材では2つの異なる変形機構が存在すると考えられる。

5. 発表 (投稿) 論文

Structure of cellulose microfibrils and the hydration effect in *Cryptomeria japonica*: a small-angle X-ray study.

H.Suzuki and T.Kamiyama, J Wood Sci., 50(2004) 351-357 【Field Number:23】

Structural change in *Cryptomeria japonica* under tensile stress.

T.Kamiyama, H.Suzuki and J.Sugiyama, J.Struct. Biol.,submitted. 【Field Number:23】