2011B3209, 2012B3209 BL24XU

マイクロビーム広角 X 線散乱法を用いたポリプロピレンのフィルムキャスティング計算機シミュレーションの評価

Evaluation of Computer Simulation for Film Casting Process of Polypropylene by Micro-beam Wide-angle X-ray Scattering

三田 一樹，奥村 浩士，内田 公典，伊崎 健晴
Kazuki Mita, Hiroshi Okumura, Kiminori Uchida, Takeharu Isaki

三井化学株式会社
Mitsui Chemicals Inc.

概要： 延伸フィルムの原反などを製造するフィルムキャスティングにおける高分子の結晶化を計算機シミュレーションにより予測する方法が奥村らによって提案されている［奥村ら，成形加工シンポジア'12 予稿集，115-116 (2012)］．本報告では奥村らの計算機シミュレーションの妥当性を検証するため，マイクロビーム広角 X 線散乱法を用いてポリプロピレンフィルムの厚み方向への結晶化度の変化を実測し，計算機シミュレーションによる予測値と比較した．その結果，両者が定性的に一致することが明らかとなった．

キーワード： マイクロビーム X 線，広角 X 線散乱，フィルム，ポリプロピレン

背景と研究目的

成形加工プロセスにおける高分子の結晶化のシミュレーションは，主に繊維で技術の開発が成されてきた．紡糸は細い糸が高速で走行するため，温度変化による粘度変化，非線形な粘弾性挙動，結晶化，特に高いひずみが発生するため配向結晶化が重要なファクターとなる．一方，延伸フィルムの原反などを製造するフィルムキャスティング（Fig. 1）においてはエアギャップで受ける変形は紡糸ほど大きくないが，キャスティングロール（CR）に接した溶融フィルムは瞬間的にロール温度付近まで冷却されるので冷却速度が非常に大きい．そのため，温度変化による結晶化の進行が最も重要なファクターとなる．結晶化は一般に結晶化誘導期とそれに引き続いて起こる結晶化過程の二つの過程を有する．後者の結晶化過程を計算機で取り扱うためのモデルは，1970 年代に Nakamura らによって研究された非等温結晶化のモデルが存在する [1]．しかしながら，前者の誘導期を計算機で取り扱うためのモデルが存在しないため，フィルムキャスティングの結晶化シミュレーションは困難であった．そこで奥村らは Nakamura モデルと Godovsky と Slonimsky が示した等温結晶化の誘導期を記述するモデル [2] を組み合わせてフィルムキャスティングの結晶化シミュレーションを行う方法を考案した [3]．Fig. 2 は結晶性ポリマーであるポリプロピレンについての奥村らのシミュレーション結果で，相対結晶化度をフィルム厚み方向に沿った位置 x に対してプロットした図である．ここで x はフィルム厚みで規格化した値であり，$x = 0$ は CR 面側，$x = 1$ は空気面側である．また，相対結晶化度の定義は参考文献 3 を参照されたい．フィルム内に生じた温度勾配によって，得られるフィルムの結晶化度が厚み方向に変化することを示している．

本報告ではこの計算結果の妥当性を検証するため，奥村らの計算条件に対応した製造条件で製造したフィルムについて，結晶化度の厚み方向への変化をマイクロビーム広角 X 線散乱 (MB-WAXS) 法により評価した結果を報告する．

実験

実験装置にはテクノベル社の二軸押出機 KZW15（スクリュー径 15 mmϕ，$L/D = 45$）を用い，バレル及びダイス温度を 250 ℃，ライン速度を 0.483 m/min，CR 温度を 70°C として製膜した．樹脂には（株）プラ

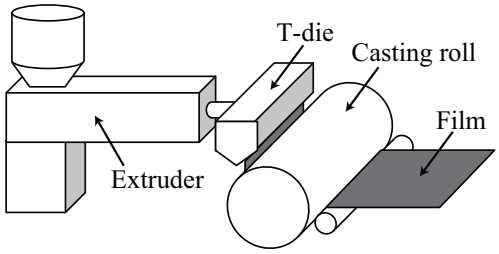

Fig. 1. Schematic illustration of film canting process.

イムポリマーのプライムポリプロ F113G®（MFR=3 g/10 min，230°C）を用いた．

MB-WAXS 測定は SPring-8 BL24XU にて行った．検出器はフラットパネルディテクター (FPD) で，X 線の波長は 0.1 nm とした．X 線はフィルムの横方向（TD：Transverse Direction）に沿って入射し，X 線照射位置を CR 面側から空気面側まで 1 μm 間隔で変化させて WAXS 測定を行った．フィルム厚みは 250 μm 程度，X 線ビームサイズはフィルム厚み方向に 0.3 μm，フィルム面内方向に 0.6 μm であった．

結果および考察

Fig. 3(a) にフィルムの中心部分，すなわち $x = 0.5$ の位置に X 線を照射して得られた 2 次元 WAXS パターンを示す．観察された全ての回折ピークはその散乱ベクトルの大きさからポリプロピレンの α 晶に帰属できたが，例えば 040 面からの回折に代表されるように，わずかではあるが異方性を有した．この特徴はフィルムの CR 面側から空気面側まで共通の特徴であった．そこで，方位角 μ を Fig. 3(a) 中に示したように定義し，$\mu = 85°$ から 95° の間を扇型平均したデータを用いて見かけの結晶化度 ϕ_c を求めた．Fig. 3(b) に得られた ϕ_c を位置 x に対してプロットした．Fig. 3(b) より結晶化度は CR 面側が最も高く，空気面側に向かうにつれ徐々に下がっていくことが分かる．本結果は奥村らの計算結果と一致する結果であり，CR 面側の方が空気面側よりも冷却効果が高く，結晶化速度が速くなる冷却条件となったことを示している．

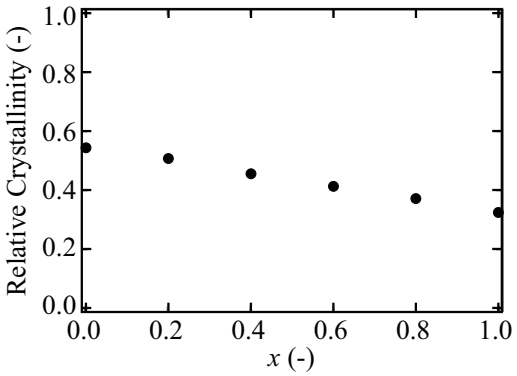

Fig. 2. Computer simulated relative crystallinities were plotted as a function of x.

まとめと今後の課題

MB-WAXS を用いてフィルムキャスティング結晶化シミュレーションの検証を行ったところ，冷却効果が高い CR 面側ほど結晶化度が高く，冷却効果が低い空気面側ほど結晶化度が低いという奥村らの計算と

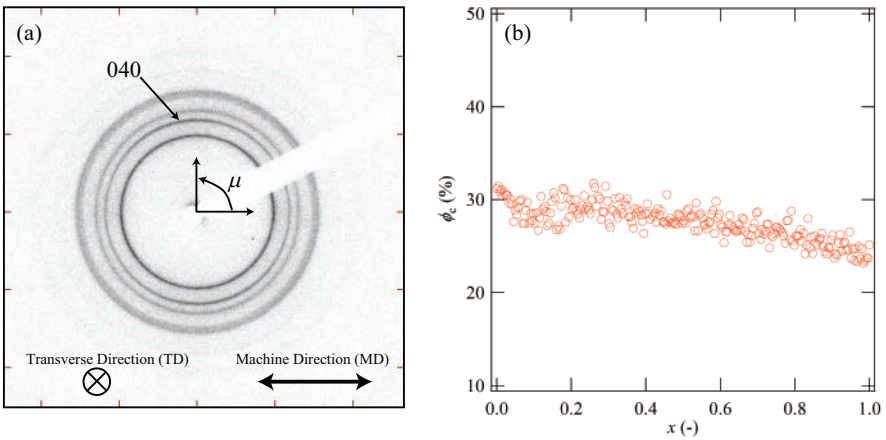

Fig. 3. (a) 2-dimentional MB-WAXS pattern obtained at $x = 0.5$. (b) ϕ_cs were plotted as a function of x.

同様の傾向を示す実測結果が得られた．結晶化シミュレーションの確からしさを正確に評価するためには，他の成形条件についても評価を重ねる必要があるものの，計算機シミュレーションと MB-WAXS で同様の傾向を示す結果が得られたことは意義深い．

事業への貢献

本研究により，フィルムキャスティングにおける結晶化シミュレーションを実現するために不可欠な重要な知見を得ることができた。今後の弊社事業に対して多大な貢献をもたらすことが期待される．

参考文献

[1] K. Nakamura, K. Katayama and T. Amano: *J. App. Polym. Sci.* **17**, 1031 (1973).
[2] Y. K. Godovsky and G. L. Slonimsky: *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Edit.* **12**, 1053 (1974).
[3] 奥村浩士，伊崎健晴：成形加工シンポジア*'12*予稿集, 115-116 (2012).

2011B3250，2012A3250 **BL24XU**

アパタイト型イオン伝導体の粒界特性評価

Effect of Grain Boundary on Chemical and Electrical Properties for Apatite-type Ion Conducting Ceramics

嶺重 温[1]，高野 秀和[2,3]，横山 和司[3]，松井 純爾[3]，津坂 佳幸[2,3]，篭島 靖[2,3]
Atsushi Mineshige[1]，Hidekazu Takano[2,3]，Kazushi Yokoyama[3]，Junji Matsui[3]，Yoshiyuki Tsusaka[2,3]，Yasushi Kagoshima[2,3]

兵庫県立大学 [1] 工学研究科，[2] 物質理学研究科，[3] 産学連携・研究推進機構放射光ナノテクセンター
University of Hyogo [1]Graduate School of Engineering, [2]Graduate School of Material Science, [3]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory

概要： 我々は固体酸化物形燃料電池（solid oxide fuel cell, SOFC）の次世代型電解質（イオン伝導体）として，アパタイト型構造を持つ酸化物イオン（O^{2-}）伝導性セラミックスに注目している．本課題では，本材料を実用材料とすることを目指す取り組みの一環として，SPring-8 兵庫県ビームライン BL24XU において放射光マイクロビームを用いた評価を実施した．特に，マイクロビームの特性を活かし，イオン伝導との関わりの深い粒界構造や，内部に存在する微量鉄不純物の状態に焦点を当てることで，これまで我々が耐久性向上の目的で経験的に行ってきた微量の鉄添加が材料にもたらす影響を調べることを目的とした．本課題により，鉄は材料の粒界構造を安定化し，それにより材料の高い化学的安定性がもたらされる，ということを強く示唆する結果が得られた．

キーワード： 固体酸化物形燃料電池，イオン伝導体，粒界，鉄添加

背景と研究目的

燃料電池は水素や，化石燃料などの化学エネルギーから電気エネルギーへ直接変換を行うことのできるデバイスであり，その変換効率が高いことから環境低負荷型発電システムとして，また災害時対応可能な分散電源として普及が大いに期待されている．中でもセラミックスを電解質に用いる SOFC は，白金などの貴金属触媒が不要である，アンモニア，バイオガス等種々の物質をも燃料として使用可能である，等の利点を有している．SOFC は国内で既に実用化がなされているが，その一層の普及に向けては変換効率の更なる向上，長寿命化，ならびに低コスト化が必要である．そのためには材料からのアプローチも重要であり，既存電解質や電極の特性を格段に向上する新しい材料の開発が望まれている．

現状の SOFC は作動温度が 700～1000°C と高温であり，高効率である半面，構成材料に耐熱材料を使用する必要があるなど，コストや材料選択性において不利な面もある．そこで SOFC の作動温度を幾分低温化させ，600 ℃程度で作動させる SOFC を開発することが一つの目標となっている．しかしそのためには，この温度でも十分なイオン伝導性を有する新しい固体電解質の開発が必須である．アパタイト型構造を持つランタンシリケート（LSO, 組成式;$La_{9.333+x}Si_6O_{26+1.5x}$）は高速に O^{2-} を輸送可能なイオン伝導体であり [1–3]，かつ伝導の活性化エネルギーが低いことが特徴である．そのため我々は，LSO を SOFC の作動温度低温化による信頼性向上とコスト低減を可能とする次世代型固体電解質材料の候補と位置付けている．

LSO のイオン伝導度は La/Si 比（即ち x）の値が高く（~0.667）なると高くなり，かつ焼成温度が 1700°C と非常に高温の際に最も高いが，そのような La 過剰型 LSO は化学的には不安定であり，室温，大気中の保存により緻密体が数日のうちに微紛化（自己崩壊）する．即ち，伝導性と安定性がトレードオフの関係にあることが実用化を阻む要因となっていた．我々はそのような La 過剰型 LSO へ極微量の鉄添加を行うこ

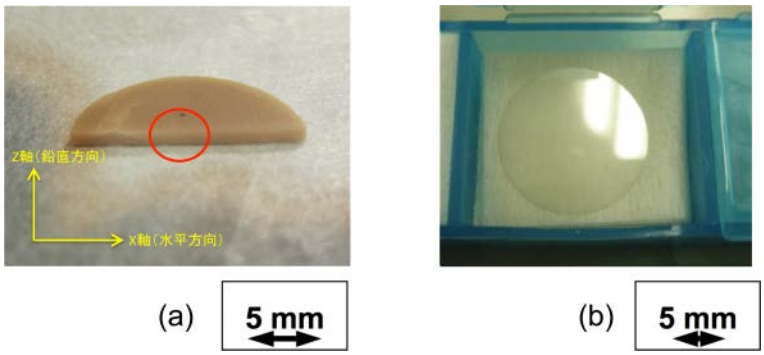

Fig. 1. LSO specimens for (a) XRF, XANES, and (b) XRD measurements.

とが，材料のイオン伝導性を損なうことなく安定性を飛躍的に向上させることを見出した [4]．このような鉄添加手法は工業的に見ても，あるいは学術的にも極めて興味深い．当該手法の確立と工業的応用のためには，鉄の状態解析の実施による自己崩壊抑制機構の理解が不可欠である．しかしながら添加した鉄は微量であり，その存在状態や存在位置について，これまでの検討では未だ全容が解明されていない．そこで本課題では，SPring-8/BL24XU においてマイクロビーム蛍光 X 線マッピング，X 線吸収端近傍構造（XANES）測定，マイクロビーム透過 X 線回折（XRD）測定を実施し，我々の開発した鉄添加 LSO において安定性向上を実現している鉄の役割を明らかとするため，鉄の存在位置や化学状態を微小領域分析によって調べることを目的とした．

実験

高イオン伝導性をもつ組成として La/Si 比が高く（$x = 0.667$），Si サイトに微量の Al をドープした組成 $La_{10}(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9}$ をベースとして，これに微量の鉄を添加した組成 $(1-\alpha)\{La_{10}(Si_{5.8}Al_{0.2})O_{26.9}\}$ $-\alpha(FeO\gamma)$, $\alpha = 0.005, 0.02, 0.05$ の円板状セラミックスを固相法により準備した．測定は ① シリンダー形状ミラーを用いて集光したマイクロビームを用いた蛍光 X 線マッピングおよび XANES 測定，ならびに ② ゾーンプレートを用いて集光したマイクロビームを用いた蛍光 X 線マッピングおよび透過 XRD 測定とし，試料の粒界構造ならびに鉄の状態分析の評価を実施した．測定 ① では Fig. 1(a) に示す LSO バルク試料を用いた．なおこの測定では，鉄の Kα 線領域に La-Lγ 線のテールが重なるため，微量に存在する鉄の状態を捉えられるかとの懸念があった．そこで鉄の K 吸収端手前，および吸収スペクトルのホワイトライン位置に相当するエネルギーの光を入射し，同一領域の蛍光マッピングを行って両者のコントラストイメージ間での差分処理により鉄の存在状態の確認を行った．次に，得られた鉄のマッピングにおいて，鉄の分布状態に違いの見られる領域二点を選び，水平方向 1 μm，鉛直方向 3 μm のマイクロビームを用いてそれらの位置での XANES 測定を実施した．

測定 ② の蛍光マッピング測定には Fig. 1(a) と同様の焼結体試料を用いた．試料焼結体の表面に，0.32 μm × 0.56 μm のビームサイズの X 線（入射エネルギー 8.9 keV）を入射し，走査ステップ 0.25 μm，走査点数 140 × 118 点，35 μm × 35 μm の視野で，MCA を用いて蛍光 X 線マッピングを実施した．測定 ② の透過 XRD 測定には Fig. 1(b) に示す薄片化処理を施した試料を用いた．カメラ長は 48.7 mm であった．

結果および考察

① シリンダー形状ミラーを用いた蛍光 X 線マッピングおよび XANES 測定

試料（$\alpha = 0.02$）の蛍光 X 線の強度マッピングを Fig. 2 に示す．Fig. 2 は Fig. 1(a) に示す試料断面の中央付近で x および z 方向を走査しながら (a) 鉄の K 吸収端位置に相当する光子エネルギー；7.116 keV，ならびに (b) 吸収スペクトル上のホワイトライン位置に相当する光子エネルギー；7.126 keV の入射光を用いて測定した結果である．さらに La 妨害線の影響を除く目的で，両マッピングデータ間の規格化処理を行った結果を Fig. 2(c) に示す．Fig. 2(c) より，イメージ上に非常に強い強度を持つ鉄の濃集領域と，ある程度

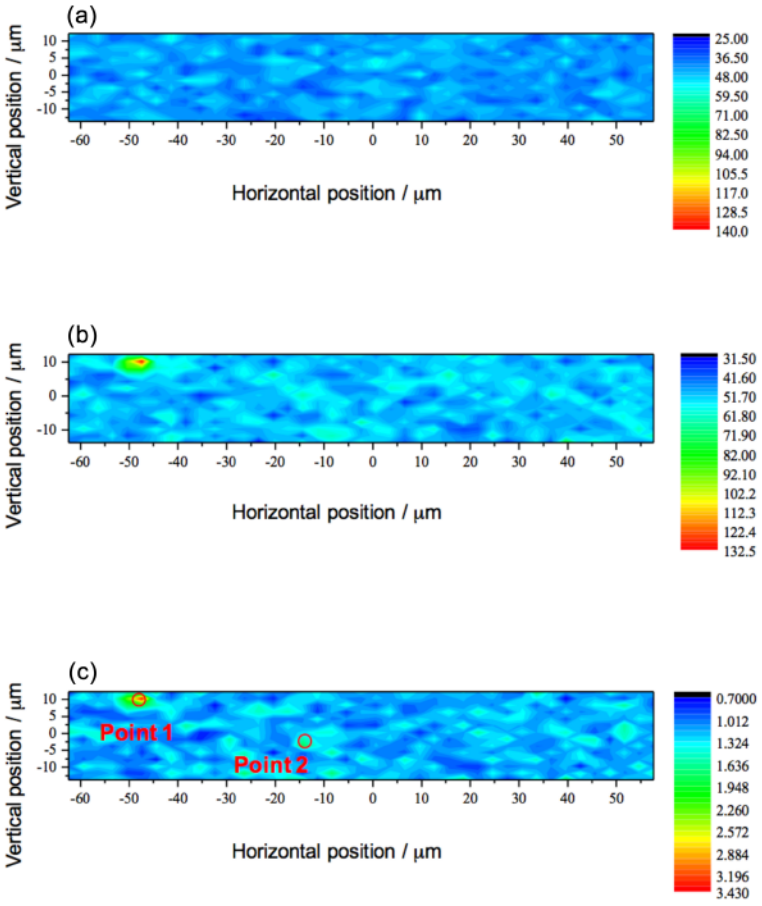

Fig. 2. SR microbeam XRF mapping for iron atoms in $\alpha = 0.02$ specimen measured at (a) 7.116 and (b) 7.126 eV. Mapping with normalized signal intensities at 7.126 eV to that at 7.116 eV was shown in (c).

の強度分布を持ち，全体に存在する数 μm の鉄の存在領域が確認された．このように，本手法は微量鉄の分布状態の評価に有効であることが分かった．

次に，鉄の濃集領域（Fig. 2(c) の point 1），および鉄濃度が比較的均一に分布している領域の一点（Fig. 2(c) の point 2）を選び，LSO 中に微量に存在する鉄の局所的な XANES 測定を行った．これら二つの位置で得られた XANES スペクトルを Fig. 3 に示す．鉄の濃度が低いため統計精度上の問題はあるが，この図より，point 1 および 2 では明らかに違うスペクトルを示すことが分かった．即ち，酸素配位状態等，存在状態の異なる少なくとも二種類の鉄が材料中に存在するということが本手法を用いることで初めて明らかとなった．このように本手法は，μm レベルで状態の異なる元素を識別可能な方法であると言える．この手法を適用することで，例えば粒内と粒界における鉄の状態の違いを見ている可能性があると考えられた．

我々はこれまで，JASRI ビームライン BL14B2 において実施した研究課題 2009B2043，2011B1967 ならびに 2012A1603 において，LSO に添加した鉄の状態解析を QXAFS によって実施してきた [5–7]．2009 年の課題では，$\alpha = 0.005$ 試料（鉄存在量；140 ppm）の鉄の観測に成功し，また，鉄の存在量が 10 倍の $\alpha = 0.05$ 試料については，鉄はほぼ 3 価の状態で四面体配位環境に存在することを EXAFS 解析により明らかとした．アパタイト型構造を取る LSO 中で Si は SiO_4 四面体（Si-O 距離 1.63-1.65Å）を形成しているため，その Si サイトに 3 価の鉄が置換しているものと判断された [5]．一方で我々は，鉄が Si サイトに置換固溶するだけでは安定性を改善する要因となるとは考えにくいため，添加した一部の鉄は粒界部の何らかの相の中に存在して試料の安定性を向上させているとの仮説を立てた．そこで 2011 年および 2012 年に実施した課題では，$\alpha = 0.01$ 試料の鉄の状態解析を実施し，多

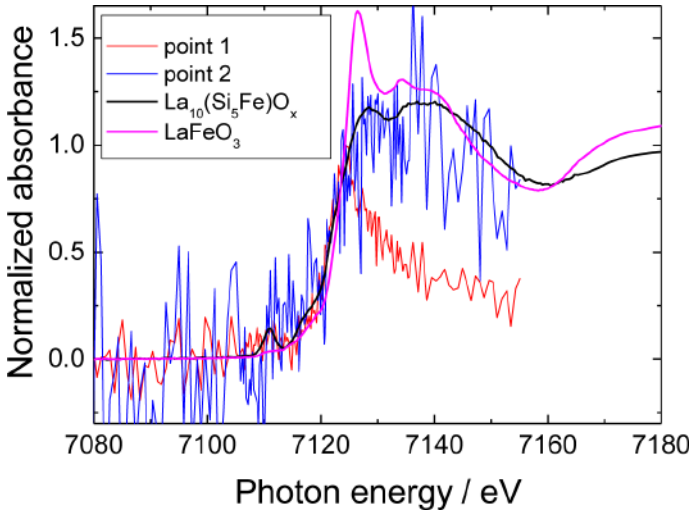

Fig. 3. XANES spectra measured at points 1 and 2 using SR microbeam. XANES spectra for $La_{10}(Si_5Fe)O_x$ and $LaFeO_3$ were also shown for comparison.

種の鉄化合物による参照スペクトルとの比較を実施したが，用いた鉄の単純および複合酸化物では試料のスペクトルを再現できず，唯一 LSO の Si サイトに意図的に鉄を多く固溶した試料 $La_{10}(Si_5Fe)O_{26.5}$ のみがスペクトルをよく再現でき，また両者の EXAFS 振動もよく一致したことから，添加された微量の鉄はやはり LSO の Si 位置に置換固溶され，La-Si-Fe-O アパタイト相を形成すると結論付けた [6, 7]．Fig. 3 に参照スペクトルとして黒線で示しているのは，2011B1967 において測定された Fe 置換 LSO 試料 $La_{10}(Si_5Fe)O_{26.5}$ のスペクトルであるが，point 2，即ち濃集していない鉄のスペクトルとこのスペクトルとの間に類似性が見られたことから，μm サイズで広く分布する鉄は固溶した鉄に相当するものと考えられた．一方，point 1 のスペクトルはこれらとは形状が全く異なっており，我々が仮説として立てた安定性向上を実現している異種の鉄の存在状態を示している可能性がある．しかし，用いた参照試料でこのスペクトルに対応するものはなく，現在のところ，鉄の状態がどのようになっているかは明らかとなっていない．Fig. 3 にあわせて示すペロブスカイト構造を取る $LaFeO_3$ は，スペクトルの形状が幾分類似している．この相は，La と Fe を含む酸化物として大気中において熱力学的に最安定相となり得る相であり，有力な候補である．

物質・材料研究機構（NIMS）の協力を得て課題番号 2011B4905 により BL15XU にて実施した $\alpha = 0.000$ および 0.005 の LSO 試料の XRD 測定による詳細な相関係評価によって，自己崩壊を起こした前者の XRD パターンには LSO 主相（空間群; $P6_3/m$）に加えて $La(OH)_3$ 相が第二相として僅かに見られること，また焼成直後の LSO 試料には LSO に加えて六方晶 La_2O_3 相が僅かに共存すること，一方，鉄を添加して自己崩壊を抑制できた試料においては La_2O_3，$La(OH)_3$ 両相の析出は見られないことが確かめられた．つまり，x の値の高い組成ではアパタイト相以外に La 過剰相として六方晶 La_2O_3 が共存しており，これが大気中の水との反応により $La(OH)_3$ を形成したということが分かった [8]．添加した一部の鉄が六方晶 La_2O_3 と反応して上述の $LaFeO_3$ 相の生成が仮におこったとすれば，水に対して不安定な六方晶 La_2O_3 相の生成を抑制して，その後の劣化反応の進行を阻止すると考えられ，鉄添加による安定化機構を説明することが可能である．しかしながら，放射光 XRD 測定をもってしても，$LaFeO_3$ 相は検出されていない．また，point 2 と $LaFeO_3$ 間でスペクトルの完全な一致は見られていないことから，明確なことは未だ分かっていない状況である．

② ゾーンプレートを用いた蛍光 X 線マッピングおよび透過 XRD

この手法を用いたマイクロビームによる蛍光 X 線マッピング測定を行う前に光学顕微鏡を用いて $\alpha = 0.05$ 焼結体試料の観察を行った．試料は数十 μm 程度のかなり大きな結晶粒を有していた．XRF スペクトルにおける La-Lα と Fe-Kα の分布状態を調べたところ，

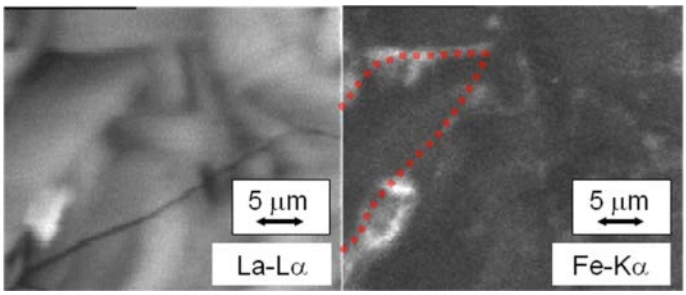

Fig. 4. XRF mapping of La-Lα and Fe-Kα for $\alpha = 0.05$ specimen using SR microbeam.

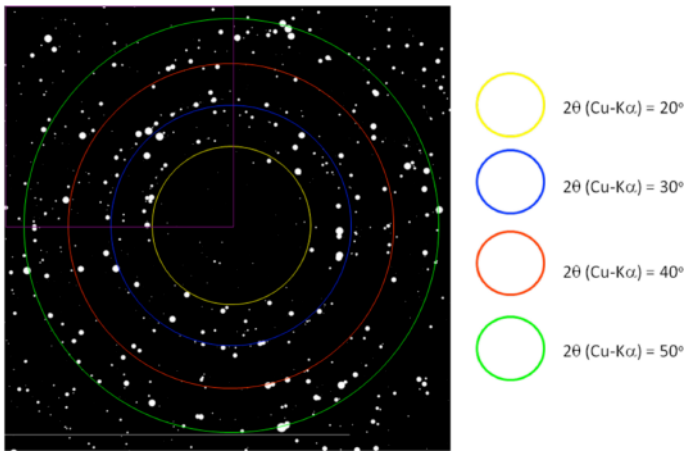

Fig. 5. XRD spots for $\alpha = 0.005$ specimen fired at 1873 K using SR microbeam.

Fig. 4 に示すように，Fe の分布は La の分布と大きく異なっていることが分かった．このマッピングは 0.5 μm ステップ，70 × 70 点（35 μm × 35 μm）で行ったものである．ただし試料，あるいは観察領域によっては，La と Fe の分布状態がほぼ一致する領域も見られたことから，Fig. 2 でもそうであったように，Fe の濃集は試料内の至る所で観測される現象ではなく，ごく限られた領域で見られるものと考えられた．しかし，La は結晶粒内にほぼ均一に存在しているのに対し，Fe の分布が結晶粒界に局在する傾向にあることが明らかとなった．上述の通り，La 過剰型 LSO には試料作製直後に化学的に不安定な六方晶 La_2O_3 相が共存しているが，これが恐らく粒界部分に局所的に濃集し，試料を大気中で長時間放置することによって大気中の水や二酸化炭素と反応を起こすと考えられる．これが最終的に $La(OH)_3$ となる過程で粒界の体積が膨張し，これを引き金とする粒界破壊により試料の崩壊が起こったのではないかと推測している．Fe の添加により，Si 位置に固溶しなかった一部は粒界に存在する La_2O_3 相に作用し，$LaFeO_3$ のような安定化合物の析出と粒界の安定化を図ったと考えられる．ここで得られた結果は，粒界に偏在する鉄の存在を示すものであり，上述の仮説を支持するものである．このように，LSO への微量鉄添加は化学的に不安定な相の消滅による粒界の安定化をもたらし，それによりイオン伝導度と化学的安定性をともに高い状態に保った LSO 材料の開発が可能になったものと考えられた．

透過 XRD 測定では，マイクロビームによる回折像が得られ，放射光 X 線を用いた蛍光マッピングと透過回折測定の同時測定に成功した．Fig. 5 に，1600°C で焼成した $\alpha = 0.005$ 試料の回折像を示す．同心円で示しているのは Cu-Kα 線に換算した 2θ 位置である．得られたスポットを円周積算することで，全領域の XRD パターンを得ることが可能である．さらにそれぞれの回折線を与える蛍光マッピング上の場所を特定できることから，通常の XRD 測定では確認できない，サブ μm レベルの微小領域での不純物や結晶相の識別，例えば粒界における不純物相の偏在が確認されると期待している．現在，その解析を進めており，

粒界に微小結晶が存在するかどうかを明らかにしたいと思っているが，今回の測定では回折点の強度が測定限界を幾分超えていたこともあり，不純物相に関する明確な情報は得られていない．不純物相の存在の確認はイオン伝導特性を支配する重要な因子であることから，今後，試料の測定と解析に再挑戦したいと考えている．

まとめと今後の課題

シリンダー形状ミラーおよびゾーンプレートを用いる二種の方法て得られたマイクロビーム放射光を利用し，酸化物セラミックス材料の蛍光 X 線マッピング，XANES，透過 XRD 測定の同時測定が可能となった．それにより，試料の粒界部と思われるところで微量元素の存在位置，存在状態の観測に成功し，マイクロビームを用いることの有用性が示された．我々は燃料電池の新しい電解質材料として期待される LSO について，微量の鉄を添加することによってその化学的安定性と高いイオン伝導性を兼備した材料を開発した．そこで，鉄が安定性向上に果たした役割を解明すべく，SPring-8 を横断的に利用し，種々の研究機関の協力を得，いろいろな測定を実施している．本課題では，兵庫県ビームラインの特長の一つである放射光マイクロビームを用いた測定・解析手法を用い，これまで解析のできなかった結晶の微小領域に焦点をあてた評価が可能となり，試料の粒界構造，ならびに添加した微量鉄不純物の状態の評価を行える体制が整った．

本測定により，$LaFeO_3$ ペロブスカイトと推定される安定化合物が粒界に形成され，これが LSO 試料の安定性を向上させるとの我々の仮説を強く支持する結果が得られた．本研究で確立されたマイクロビームを用いる手法による検討を続け，鉄の役割を明確にしたいと考えている．それにより特性に優れた LSO 材料の開発と高性能燃料電池の開発に結び付けたい考えである．

参考文献

[1] S. Nakayama, T. Kageyama, H. Aono, and Y. Sadaoka: *J. Mater. Chem.* **5**, 1801 (1995).
[2] S. Nakayama, and M. Sakamoto: *J Eur. Ceram. Soc.* **18**, 1413 (1998).
[3] H. Yoshioka: *Chem. Lett.***33**, 392 (2004).
[4] 嶺重 温, 矢澤 哲夫, 大西 芳樹, 舩橋 昂広, 特許公開 2012-188326.
[5] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 矢澤 哲夫, 重点産業利用課題報告書, 2009B2043.
[6] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 森 良平, 大渕 博宣, 梅咲 則正, 重点産業利用課題報告書, 2011B1967.
[7] 嶺重 温, 吉岡 秀樹, 森 良平, 大渕 博宣, 梅咲 則正, 重点産業化促進課題報告書, 2012A1603.
[8] 嶺重 温, 松下 能孝, 田中 雅彦, 勝矢 良雄, ナノネット報告書, 2011B4905.

2012B3331, 2013B3331 **BL08B2**

ポリビニルアルコールを用いたアクリル系エマルション皮膜の小角 X 線散乱 (SAXS) による構造解析

Structure Analysis of Emulsion Films Using Poly(Vinyl Alcohol) by Small Angle X-ray Scattering(SAXS)

山本 友之，井上 俊満，西原 優子，田村 直久
Tomoyuki Yamamoto, Toshimitsu Inoue, Yuko Nishihara, Naohisa Tamura

日本合成化学工業株式会社 中央研究所
Central Research Laboratory, The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.

概要： ポリビニルアルコール (PVOH) を界面活性剤として使用したエマルション皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリックスを占めるナノマトリックス構造をとっていると考えている．このエマルションに PVOH の貧溶媒であるジメチルホルムアミド (DMF) を添加すると相反転が起こり，PVOH がドメインになると期待される．この現象を SAXS 測定，動的粘弾性で確認したところ，DMF リッチな溶媒からキャストした皮膜は予想通り PVOH がドメインになっていたことが確認された．従って，水からキャストした PVOH 保護コロイド皮膜はナノマトリックス素材のひとつであることが分かった．

キーワード： エマルション，界面活性剤，ポリビニルアルコール，小角 X 線散乱，ナノマトリックス，相反転，動的粘弾性，貧溶媒

背景と研究目的

近年，環境問題への関心の高まりから有機溶剤系から水系への移行が急速に進行している．本報で扱うエマルションとは乳化重合により合成された高分子微粒子 (直径 50−500 nm) が界面活性剤によって水中に分散したもののことであり，有機溶剤を使用しない環境にやさしい素材である．この特徴を活かしてコーティング剤や塗料，粘着剤など，その用途と需要は年々拡大している．粒子を分散安定化させるための界面活性剤には低分子化合物以外に PVOH のような水溶性高分子も用いられ，これらは保護コロイドと呼ばれる．保護コロイドに PVOH を用いた粒子において，粒子表面で PVOH がコアのポリマーと反応しており，一種のグラフトポリマーであると見なす事ができる．今回用いた試料の場合，PVOH 量が 6~7 重量%であるにも関らず，その皮膜の弾性率は低分子界面活性を用いたものに比べて 2 桁ほど高い．このことはマイナー成分である PVOH がマトリックスになっていることを示唆している．一般に，ブロックまたはグラフトポリマーではメジャー成分がマトリックスに，マイナー成分がドメインになることが知られているので，本試料の様な構造は理解しがたい．

しかしながら，近年，河原によりマイナー成分がマトリックスになるナノマトリックスという概念が提唱されている [1]．もし，PVOH 保護コロイド皮膜がナノマトリックス素材であるならば，溶媒を PVOH に対して貧溶媒にすると相反転が起こり，PVOH がドメインになるのではないかと予想される．本報ではこれを確かめるべく貧溶媒からキャストした PVOH 保護コロイド皮膜の構造を評価した結果を報告する．

実験

PVOH としてゴーセネックス ®L-3266（日本合成化学工業株式会社製）を使用して，2– エチルヘキシルアクリレート (2EHA) の乳化重合を行い，エマルションを調製した．これに PVOH に対して貧溶媒である DMF を所定量添加して水:DMF の重量比が 10:0，8:2，5:5，3:7，1:9 の溶媒を調整し，PVOH に対して貧溶媒の程度の異なるエマルションを作成した．このエマルションを 80°C で 2 日間乾燥し皮膜化し，更に 2

日間真空オーブン中で残存 DMF を除去した．SAXS 測定はエマルションのコアサイズ (d_{SAXS}) と皮膜中の粒子間距離 (d_p) を評価するために，カメラ長 6080 mm で SPring-8 の BL08B2 で行った．エマルションは窓材にカプトン膜を使用した光路長 1 mm の溶液セルを使用し，濃度 5 重量%で測定した．溶媒中での流体力学的粒子径 (d_{DLS}) を評価するために動的光散乱測定 [NICOMP™ 380 ZLS (PARTICLE SIZING SYSTEM)] を，相反転が起こっているかどうかを確認するために，動的粘弾性測定 (昇温速度 3°C/min, 周波数 10 Hz，アイティー計測制御株式会社製 DVA-225) も実施した．

結果および考察

エマルション粒子構造　得られた散乱曲線を粒径分布がガウス分布に従う球モデルで解析して d_{SAXS} を算出した．但し，Water:DMF =1:9 では粒子構造が崩壊したために明瞭なフリンジ状散乱が測定されなかったので d_{SAXS} の算出は行っていない．Fig. 1 は d_{SAXS}, d_{DLS} と溶媒の DMF の重量分率との関係を示したものである．d_{SAXS} は Water:DMF =5:5 まではほとんど変化せず，Water:DMF=3:7 でやや増加した．一方，d_{DLS} は DMF 量の増加とともに大きくなった．これは未反応で残った PVOH が溶媒が貧溶媒になったので，グラフトした PVOH が多く存在する粒子表面部分に局在化したためではないかと考えている．

エマルション皮膜構造　Fig. 2 は皮膜中の粒子間距離 (d_p) と溶媒の DMF 量との関係を示したものである．皮膜の場合は Water:DMF=8:2 と 5:5 を境に大きく粒子間距離が低下した．Fig. 3 は種々の溶媒組成からキャストした皮膜の貯蔵弾性率 (E') の温度依存性を示したものである．比較のために水からキャストした PVOH とアニオン性低分子界面活性剤を使用した 2EHA(2EHA-AR) フィルムの結果も併記しておいた．0~80°C 付近の E' は DMF 量とともに単調に低下するのではなく，Water:DMF=8:2 と 5:5 の間での急激に低下した．

今度は種々の溶媒組成からキャストした皮膜および PVOH，2EHA-AR の複素弾性率 (E^* を Fig. 4 に示すような力学モデルで解析して，各皮膜中の PVOH の体積分率と力学モデルの算出を行った [2]．Fig. 4 の Model 1 および 2 の複合体の E^* はそれぞれ (1) お

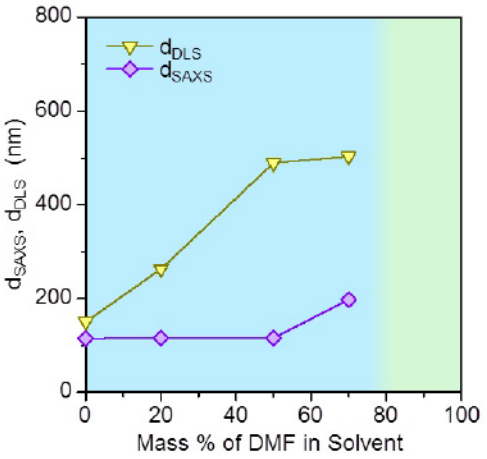

Fig. 1. d_{SAXS} and d_{DLS} in various solvent composition.

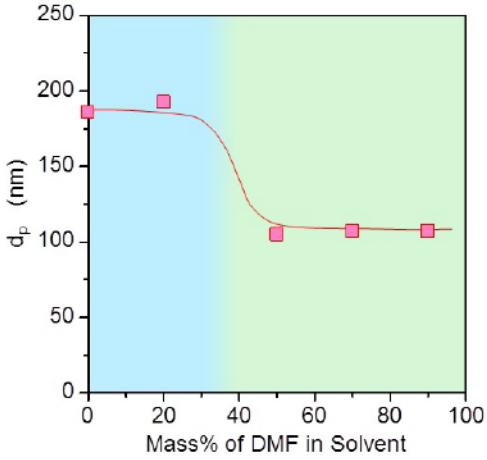

Fig. 2. Relationship between solvent composition and d_p in the emulsion films.

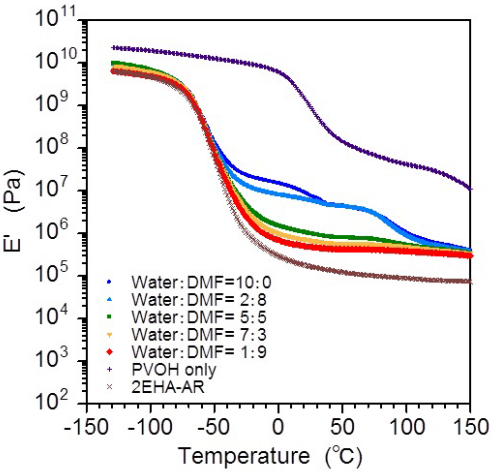

Fig. 3. Temperature dependence of E' for the emulsion films casted from various solvent compositions.

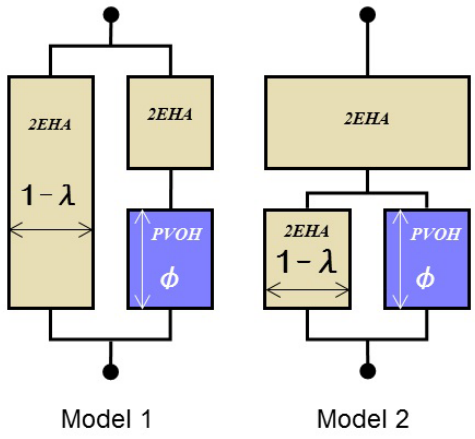

Fig. 4. Mechanical model for estimation of phase structure.

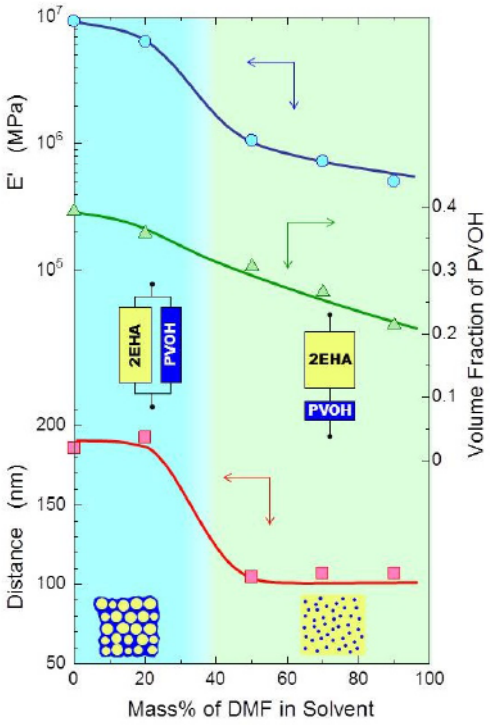

Fig. 5. Relationship between E', volume fraction of PVOH, mechanical model, d_p and solvent composition.

および (2) 式で表される．ここで E^*_{PVOH} および E^*_{2EHA} は PVOH，2EHA 単体の E^* である．

$$E^* = \lambda\left\{\frac{1-\phi}{E^*_{\mathrm{2EHA}}} + \frac{\phi}{E^*_{\mathrm{PVOH}}}\right\}^{-1} + (1-\lambda)\,E^*_{\mathrm{2EHA}} \tag{1}$$

$$E^* = \left[\frac{\phi}{(1-\lambda)\,E^*_{\mathrm{2EHA}} + \lambda E^*_{\mathrm{PVOH}}} + \frac{1-\phi}{E^*_{\mathrm{2EHA}}}\right] \tag{2}$$

Fig. 5 はフィルム中の粒子間距離と粘弾性から得られた 20°C での E'，PVOH の体積分率，力学モデルおよび予想される相構造をひとつにまとめたものである．PVOH の体積分率は DMF 量と共に単調に減少していったが，E' が大きく低下する DMF 組成域と粒子間距離が低下する領域が一致していること，また，力学モデルもこの領域で変化していることがわかる．これらのことから，Water:DMF=8:2 までは硬い PVOH がマトリックスを形成しているのに対し，それ以上の DMF リッチ溶媒組成からキャストしたものは相反転により 2EHA がマトリックスになったものと考えられる．

エマルションの場合は溶媒組成が Water:DMF=1:9 にならないと粒子が崩壊しなかったが，皮膜では Water:DMF=5:5 でも相反転が起こった．この相違は水と DMF の蒸発速度差に起因していると考えている．すなわち，DMF の沸点が 156°C と高いので製膜中に水が先に蒸発し，後半では DMF リッチになったために Water:DMF=5:5 でも相反転が起こったものと推定している．

以上のことより，水からキャストした PVOH 保護コロイド皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリックスを占めるナノマトリックス素材のひとつであることが分かった．

まとめと今後の課題

PVOH の保護コロイドエマルションを DMF リッチ組成からキャストすると PVOH がドメインを形成することがわかった．このことから，水からキャストした PVOH 保護コロイド皮膜はマイナー成分である PVOH がマトリックスを占めるナノマトリックス素材のひとつであるといえる．

今後は放射光の特性を活かし，製膜過程の相反転をリアルタイムで追跡できれば，相反転のダイナミクスが明らかになるものと期待している．

謝辞

本測定を行うに当たり，兵庫県立大学放射光ナノテクセンターの桑本様，李様，漆原様をはじめ，多くの方々にお世話になりました．この場を借りてお礼を申しあげます．

事業への貢献

保護コロイド系エマルション関係の事業は長年行っているが，本研究により保護コロイド系エマルション皮膜の本質が解明されたものと考える．更に，製膜方法によって皮膜のモルフォロジーを変えられる可能性が見出された．今後はこの知見を活かして，新規機能性保護コロイド系エマルションの開発へ繋げていく．

参考文献

[1] S. Kawahara *et. al.*: *Macromolecules* **41**, 4510-4513 (2008).
[2] 大坪泰文 他：「講座・レオロジー」, 高分子刊行会, p.104 (2001).

2013A3330, 2013B3330 **BL08B2**

In-situ Quick-XANES 測定による金属ナノ粒子焼結過程における銅価数変化の観察

In-situ Quick-XANES Characterization of the Cu Oxidation State in Metal Nanoparticles on Curing Process

福谷 (野田) 実希[1]，若林 みどり[1]，首藤 靖幸[1]，和泉 篤士[1]，横山 和司[2]，李 雷[2]，桑本 滋生[2]，漆原 良昌[2]，首藤 大器[2], 竹田 晋吾[2]，中前 勝彦[2]，松井 純爾[2]
Miki Noda Fukuya[1], Midori Wakabayashi[1], Yasuyuki Shudo[1], Atsushi Izumi[1], Kazushi Yokoyama[2], Lei Li[2], Shigeo Kuwamoto[2], Yoshimasa Urushihara[2], Motoki Sudo[2], Shingo Takeda[2], Katsuhiko Nakamae[2], Junji Matsui[2]

[1] 住友ベークライト株式会社，[2] 兵庫県立大学放射光ナノテクセンター
[1]Sumitomo Bakelite Co., Ltd., [2]Synchrotron Radiation Nanotechnology Laboratory, University of Hyogo

概要： 銅含有金属ナノ粒子インクの焼結過程における銅の化学状態変化について，蛍光法 Quick-XANES 測定によるその場観察を検討した．大気雰囲気下での 200°C 焼結過程において，銅の価数は 1 価から 2 価に変化し，この変化は 200°C 焼結開始から 6 min で完了することが明らかとなった．本測定手法が金属薄膜試料における銅の化学状態変化のその場観察に有効であることが確認された．

キーワード：XAFS, Quick-XAFS

背景と研究目的

近年，電子デバイス業界において，インクジェットやスクリーン印刷といった高速かつ高精度な印刷技術を利用して電子部品を製造するプリンテッドエレクトロニクス技術が注目を集めている．現行の電子部品の製造プロセスは一般的にはフォトリソグラフィー法によるものであるが，フォトリソグラフィー法は多数のプロセスを必要とし，さらに多量の廃液や廃棄物が排出されるという問題点があった．一方，プリンテッドエレクトロニクスではインクを必要な量だけ吐出するため，製造プロセスの簡略化や製造期間の短縮，低コスト化が可能であり，多岐に渡る展開が期待されている．

プリンテッドエレクトロニクスに適用可能な材料の一つとして，金属ナノ粒子インクの利用が有望視されている．金属は，ナノ粒子化によって表面積あたりの表面自由エネルギーが高くなり融点が降下するため，低温焼結が可能となる．一方でその活性の高さ故に容易に凝集・焼結してしまうため，保護剤による表面処理を施すことが必要となる．したがって，金属ナノ粒子を用いたインクの機能を制御するためには，インク状態および塗布・焼結後の粒子の形状，分散状態および化学状態を明らかにすることが重要である．

我々は銅を含有する金属ナノ粒子インクを用いた検討を進めている．銅は比較的安価な金属材料であるという利点があるが，焼結により酸化銅構造へ変化することで導電性が低下することが懸念されるため，焼結過程における価数変化およびその要因を把握することが重要である．X 線吸収微細構造 (XAFS) は原子の価数状態を把握する上で有効な手段である．これまでに，上記インク塗布膜について XAFS 測定を実施することにより，銅の化学状態は大気雰囲気下焼結後で 2 価，窒素雰囲気下焼結後では 1 価であるという結果を得ている [1]．本実験では，焼結過程における銅の化学構造変化および焼結条件が生成物に及ぼす影響を解明するために，Quick-XANES を用いた銅の化学情報の解析を検討した．

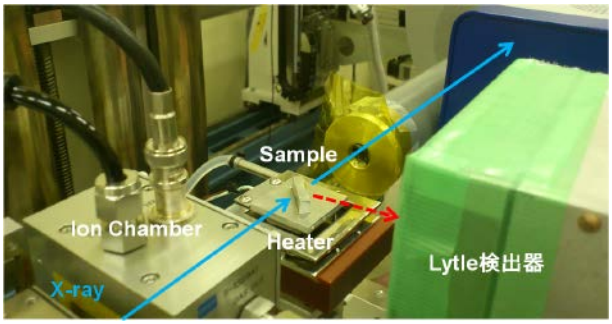

Fig. 1. Setup image of Quick-XANES experiments.

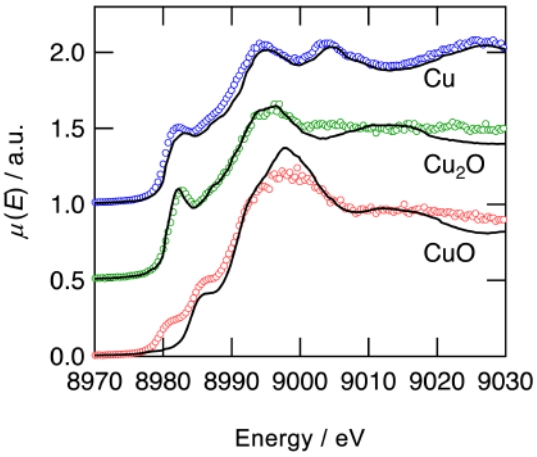

Fig. 2. Fluorescence XANES spectra of standard samples on Cu-K edge. Solid lines are transmission XANES spectrum measured at BL14B2 beamline.

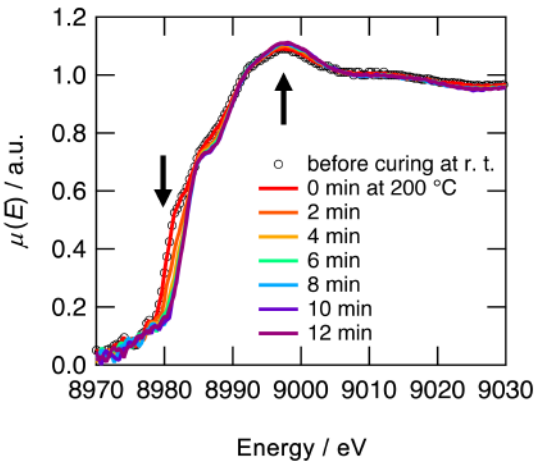

Fig. 3. Time evolution of XANES spectrum on Cu-K edge during curing process at 200°C.

実験

有機物保護剤により安定に分散させた銅含有金属ナノ粒子インク溶液をポリイミドフィルム上にスピンコートすることで，膜厚 200 nm 程度の金属ナノ粒子膜を製膜した．XANES 測定において十分な感度を得るために，得られたフィルムを数枚重ねてサンプルフォルダにセットした．

Quick-XANES 測定は BL08B2 第 2 ハッチ において実施した．走査エネルギー範囲は Cu-K 端付近の 8658–9207 eV，検出器としてサンプル前にイオンチャンバー，サンプル後に Lytle 検出器 (The EXAFS Company, USA) を用い， 2 min 間隔で in-situ 時分割測定を行った．SAXS および WAXS との同時測定を念頭に，XANES 測定は透過法ではなく蛍光法を採用した．Fig.1 に Quick-XANES 測定の試料周りの様子を示す．サンプルの加熱にはセラミックヒーターを用いた．サンプル周りを開放状態とすることによって，大気雰囲気下焼結の条件とした．サンプルは室温から 200°C まで+90°C/min で昇温後に 200°C で保持し，200°C 保持過程における XANES スペクトルの変化を観察した．

結果および考察

Fig.2 に，標準サンプル (Cu-foil, Cu_2O, Cu) の Quick-XANES スペクトルを示す．Cu-foil のスペクトルは，透過法の測定結果 [1] と比較し，各標準サンプル特有の吸収が観察されたことから，本実験の蛍光法のセットアップでも妥当な XANES スペクトルが得られていることが確認された．一方，Cu_2O および CuO に関しては完全な一致は得られず，その要因がセットアップに由来するものか，試料由来かは今後検証すべき課題である．

Fig.3 に，200°C 焼結過程における Quick-XANES スペクトルの経時変化を示す．加熱開始前のスペクトルにおいて，Cu-foil に特徴的な 9025 eV のピークが観察されないことから，焼結前の金属ナノ粒子中の銅は既に 1 価および 2 価に酸化されている状態であると考えられ，過去の透過法での検討結果とも一致した [1]．

200°C 焼結過程のスペクトルは 8980–8985 eV の強度減少と，8990–9005 eV の強度増加が確認され，このスペクトル変化は 0–6 min の間に観測された．こ

の結果から，200°C 到達直後から 6 min の間に，銅の価数が 1 価から 2 価に変化したことが明らかとなった．

以上より，今回検討したセラミックヒーターを用いた Quick-XANES 測定は，金属ナノ粒子塗布膜の焼結過程における化学状態変化のその場観察手法として有効であることが確認できた．一方，Cu_2O/CuO 比の変化の解析のために Fig.2 に示した標準試料のスペクトルを用いた linear combination fitting を検討したが，フィッティングは成功せず，Cu_2O/CuO 比を算出することができなかった．その要因については今後の検討課題であるが，今回は薄膜試料を用いた蛍光法の測定を検討したために，解析に必要な十分な S/N を有するデータが得られていない可能性が考えられる．

今後の課題

フィッティング解析によって焼結過程における金属ナノ粒子の化学状態変化をより詳細に解析するため，十分な S/N を有するスペクトルが得られる試料厚みおよび重ねる枚数を最適化する．数分という短時間で完了する化学状態変化をより詳細解析するため，時間分解能の短縮化を検討する．また，焼結雰囲気や温度が銅の価数変化に与える影響を評価し，焼結条件の最適化を検討する．さらに，蛍光法を採用した目的でもある SAXS および WAXS 同時測定を実施し，高次構造および結晶構造変化とあわせた解析を行い，階層構造と材料特性との関係を解明する予定である．

事業への貢献

本研究で得られた成果は, 回路材料向け金属ペースト材料開発において, 焼結過程の構造変化・物性発現メカニズム解明を行なう上での基礎的な手法確立に重要な役割を果たした. 今後は当社の回路材料事業, 半導体材料事業において複数の材料に適用し, 既存材料の品質向上, 新製品開発および知財確立に利用する予定である.

参考文献

[1] 野田実希，若林みどり，首藤靖幸，和泉篤士：SPring-8 利用課題実験報告書 2013B1574.