

ポリマーブラシ修飾機能性セラミックスの薄膜作製 と基材特性に与える影響に関する研究

金子, 智也

<https://hdl.handle.net/2324/4475176>

出版情報 : Kyushu University, 2020, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



博士論文

ポリマーブラシ修飾機能性セラミックスの
薄膜作製と基材特性に与える影響に関する研究

九州大学大学院 総合理工学府
物質理工学専攻

2021 年 1 月

金子 智也

目 次

第1章 序論

1-1 混合導電性セラミックスを用いた酸素分離	1
1-2 セラミックス薄膜作製法の特徴と課題	3
1-3 薄膜作製に向けたセラミックス粒子分散法の特徴と課題	4
1-4 ポリマーブラシ修飾の特徴と課題	7
1-5 本研究の目的と概要	9
参考文献	10

第2章 機能性セラミックス粒子に対するポリマーブラシ修飾

2-1 諸言	14
2-2 実験方法	15
2-2-1 PMMA ブラシ修飾	15
2-2-2 PMMA ブラシ形態評価	16
2-2-3 修飾 PMMA ブラシ測定手法	18
2-3 結果と考察	19
2-3-1 リガンド種による PMMA ブラシ修飾状態変化の追跡	19
2-3-2 CeO ₂ 粒子上における PMMA ブラシ鎖長の制御	21
2-3-3 CeO ₂ 粒子上における PMMA ブラシ形態評価	22
2-3-4 CeO ₂ 粒子粒径による PMMA ブラシ修飾状態変化の追跡	25
2-4 本章のまとめ	28
参考文献	29

第3章 球形 CeO₂ 粒子に対する PMMA ブラシ修飾機能性による 粒子間相互作用変化

3-1 緒言	30
3-2 実験方法	31
3-2-1 試料調製	31
3-2-2 走査型電子顕微鏡観察	31
3-3 結果と考察	32
3-3-1 PMMA ブラシ鎖長による良溶媒中における粒子分散性の制御 ..	32
3-3-2 PMMA ブラシ鎖長による粒子配列および粒子間相互作用の制御	36
3-4 本章のまとめ	47
参考文献	48

第4章	表面反応を利用する機能性セラミックスに対する PMMA ブラシ修飾 および La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物組成による 重合開始剤固定化状態変化	
4-1	緒言	49
4-2	実験方法	50
4-2-1	試料調製	50
4-3	結果と考察	51
4-3-1	SrFeO _{3-δ} に対する PMMA ブラシ修飾状態の確認	51
4-3-2	SrFeO _{3-δ} 粒子表面における重合開始基固定化状態の追跡	53
4-3-3	ペロブスカイト型 La _{0.1} Sr _{0.9} Co _x Fe _{1-x} O _{3-δ} に対する 重合開始基固定化状態の追跡	56
4-4	本章のまとめ	62
	参考文献	63
第5章	重合開始剤固定化による La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の 化学状態および特性変化	
5-1	緒言	64
5-2	実験方法	65
5-2-1	X 線吸収分光法	65
5-2-2	昇温酸素脱離測定	65
5-3	結果と考察	67
5-3-1	PMMA ブラシ修飾による CeO ₂ 粒子の化学状態変化	67
5-3-2	PMMA ブラシ修飾による La-Sr-Co-Fe 系 ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離特性変化	69
5-3-3	BHE 固定化による La-Sr-Co-Fe 系 ペロブスカイト型酸化物の化学状態変化	70
5-3-4	BHE 固定化による La-Sr-Co-Fe 系 ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離特性変化	78
5-4	本章のまとめ	85
	APPENDIX	86
	参考文献	94
第6章	総括	95
	謝辞	98

第 1 章

序論

1-1 混合導電性セラミックスを用いた酸素分離

機能性セラミックスには、ポリマー等と比較して高い誘電特性や酸素イオン選択透過性などの優れた機能を持つものがあり[1-12]、これらの特性は薄膜化による向上が見込まれる。医療用酸素製造や固体酸化物燃料電池の空気極への応用が期待される混合導電性セラミックスは、酸素イオン電導性と電子伝導性を併せ持ち、外部回路を必要とせず、小型・省エネルギーで 100 % の酸素分離が可能である点が特長である。一方で、酸素透過量を増大させるため 1000 °C 程度の高温駆動が求められ、ガス封止接合材との熱膨張差や結晶構造変化による膜破壊・性能低下が問題となる。そのため、混合導電体セラミックスの実用化に向けて、酸素透過量を維持しつつ駆動温度を低温化することが不可欠である。

酸素分離膜は多くの場合、以下のワグナー式に従って酸素を透過する[14, 15]。

$$j(\text{O}_2) = -\frac{RT}{4F^2L} \int_{\ln(p(\text{O}_2)')}^{\ln(p(\text{O}_2)'')} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d\ln(p(\text{O}_2)) \quad (1-1)$$

ここで、 $j(\text{O}_2)$ は酸素透過速度、 R は気体定数、 T は駆動温度（絶対温度）、 F はファラデー一定数、 L は膜厚を示す。また、 $p(\text{O}_2)'$ 、 $p(\text{O}_2)''$ は膜両面の酸素分圧、 σ_i 、 σ_e はそれぞれイオン伝導度と電子伝導度を示す。酸素透過量 $j(\text{O}_2)$ を一定に保ちつつ駆動温度 T を低温化するには、膜厚 L を小さくする必要がある。ワグナー式が成り立つのはバルク中の酸化物イオン拡散が律速過程である場合で、酸素分離膜単体では膜厚 500 μm 程度で表面反応が律速段階となる[16, 17]。これまでも表面反応を改善するための表面修飾が行われており[17, 18]、さらなる薄膜化による酸素透過速度向上が期待される。

このように、酸素透過能を維持した駆動温度の低温化には、混合導電性セラミックスの緻密薄膜化が有効である。しかし、一般にセラミックス薄膜作製法として用いられるスパッタリング・蒸着法やゾル-ゲル法、ポリマーを混合する方法は、合成可能なセラミックス種が限定されること、および多量のポリマーによる機能喪失が問題となる[2-4,

19-24]。

粒子表面修飾法の 1 つに、基材表面に対して共有結合で固定した重合開始基を起点としてリビング性の高い原子移動ラジカル重合でポリマーをブラシ状に成長させる手法がある。この手法では、ブラシ間の相互作用を通じた粒子間相互作用制御が期待されるため[25-29]、粒子凝集抑制などの効果が見込まれる。一方で、粒子表面に対する重合開始基の固定化は、基材粒子表面の化学状態および特性に対しても影響を与える可能性がある[26, 30]。

1-2 セラミックス薄膜作製法の特徴と課題

スパッタリングや蒸着法では、原料ターゲットに対して凝集エネルギーや化学結合エネルギーを超えるエネルギーを、プラズマや熱、光などによって与える。ターゲットからはじき出された原子はターゲットに対向した基板に堆積され、目的物質の薄膜が作製される。ターゲットとしては固体を用いるが、導入ガスとして O_2 や N_2 のような活性ガスを混合する反応性スパッタリングでは、組成中にこれらのガス成分を含む物質を合成することもできる[31,32]。本手法では、基板に対する接着性が高い緻密膜を、精度よく膜厚を制御しながら製膜できる。また、基板温度等の制御により、結晶構造や配向性を制御できる[31,33-35]。しかし、本手法では原料元素ごとに揮発性やスパッタ率が異なるために組成ずれが生じ、目的物質ごとに成膜パラメータの探索を行う必要がある[36, 37]。

ゾル-ゲル法を応用した手法では、金属アルコキシドのような金属有機化合物や硝酸塩などの無機塩、溶媒のアルコール、加水分解のための水、触媒としての酸を混合した溶液を原料とする。加水分解・重合を行った原料ゾルを、ディップコーティングやスプレー法などの種々の塗布法で基板に対してコーティングし、乾燥・加熱を行うことによって目的物質の調製および薄膜形成を行う。本手法では、比較的低温で均一組成のセラミックスを合成可能であるとともに、容易に種々の形状に成形可能である。また、スパッタリングと比較して装置が簡便であり、小面積から大面積までの膜を作製できる[38]。一方で、ゾル-ゲル法を利用した成膜では、対象となる物質ごとに調製法を確立する必要があるとともに、高温焼結が必要な場合は焼結プロセスにより有機成分が分解する点が問題となりうる。また、ゾル化に必要な原料が、目的とする機能性セラミックスの合成を阻害したり不純物となったりする可能性がある。さらに、ゲル化に伴う硬化収縮が大きく、成形時に破壊などの問題を引き起こす[38-40]。

これらの手法では、材料合成と薄膜作製を同一プロセスで行う。このため、目的とするセラミックスの組成や構造に応じて、原料選択から各プロセスのパラメータに至るまで、最適条件を探索する必要がある。既に他の手法で合成可能であると確認されているセラミックスでさえ、薄膜化には長い時間を要する点が最も大きな課題である。

1-3 薄膜作製に向けたセラミックス粒子分散法の特徴と課題

従来のセラミックス薄膜作製法の課題は、材料合成と薄膜作製を同一のプロセスで行うことにより引き起こされる。そこで、これらのプロセスを独立させることにより、機能性セラミックスを比較的容易に薄膜化可能になると期待される。具体的には、種々の機能性セラミックス粒子を調製し、この粒子を溶媒に分散させた懸濁液を用いて緻密薄膜とする手法が挙げられる。

セラミックス粒子分散懸濁液は、超音波処理やボールミル処理により粒子を分散させることで作製する。懸濁液中の分散粒子間には **van der Waals** 力が働き、粒子が近接すると引力によって再凝集が進む。懸濁液をセラミックス薄膜作製に用いるためには、粒子濃度をある程度高くする必要があるのに対し、この再凝集を防ぐためには粒子濃度を低くしなければならない。そこで、再凝集を防ぐため粒子間に **van der Waals** 力の引力的相互作用を低減する、斥力的相互作用を導入する必要がある。具体的には、溶媒を極性溶媒として粒子表面の電気二重層間の斥力を用いる方法や、粒子表面に分散剤を導入する方法がある[41]。電荷による安定化は溶媒が極性溶媒に限られることや、塩の添加が必要となることから、一般には分散剤を導入する方法が用いられる。

分散剤混合法では、再凝集を防ぐために主に高分子を混合する[41]。粒子表面に吸着させた高分子間の斥力によって、立体安定化 (**steric stabilization**) と呼ばれる分散安定化が達成される。具体的手順は、粒子を分散させた希薄溶液に分散剤とする高分子を混合するのみであり、容易に粒子分散状態を安定化できる。しかしながら、混合した高分子は立体安定化の他に、粒子間引力を生じる枯渇相互作用および架橋相互作用をもたらす。枯渇相互作用は溶液中で粒子に吸着していない高分子同士が粒子間に引力を生じ、架橋相互作用は高分子が同時に複数の粒子に吸着することによって粒子間に引力を生じる。

枯渇相互作用は図 1.1 に示すように、朝倉・大沢モデルによって説明される。非吸着高分子は、粒子の周囲の空間のうち斜線で示した自身の半径 L より粒子に近い領域には侵入できず、高分子が運動可能な自由体積が減少する。粒子がこの半径 L より近接することで、高分子が運動可能な自由体積が増加するため、非吸着高分子の存在により粒子間に引力がもたらされる。この引力の強さは高分子濃度に比例するため、粒子間斥力による立体安定化を保つには、非吸着高分子濃度を低くする必要がある。ここで、高分子は鎖長が長いほど粒子表面に対して安定に吸着することから、長鎖高分子の混合が、非吸着高分子濃度の低下に向けて有効である。

しかしながら、長鎖の高分子は表面被覆率が低い粒子上では複数の粒子表面に吸着し、架橋相互作用による凝集を引き起こす可能性がある。これを避けるために表面被覆率を上昇させると、機能性の低い高分子分散剤量が増大する。さらに、薄膜形成のためには粒子をマトリックスポリマーに混合する必要がある場合がある。このとき、セラミックス粒子量は 50 vol. %に満たないことも多く、セラミックス粒子含有率が低くなるとともに、収縮による破壊が起こりうる[39, 42-45]。

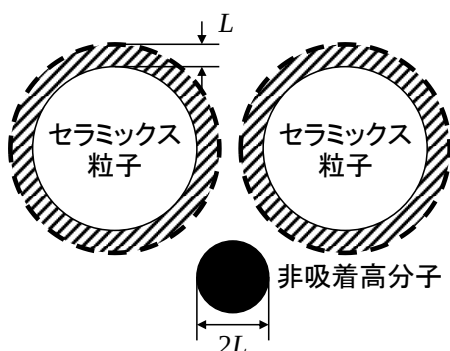


図 1.1 枯渇相互作用についての朝倉-大沢モデル

シランカップリング剤固定化法では、超音波処理やボールミル処理によって粒子を分散させた後、シランカップリング剤を粒子表面に固定化することで粒子の再凝集を防ぐ。シランカップリング剤はアルコキシド基と有機官能基を持ち、アルコキシド基側が粒子と結合することにより、粒子表面が有機官能基で被覆され粒子分散状態が安定化される(図 1.2)。

シランカップリング剤はポリマーと比較して小さい分子であり、多量体化せずとも分散剤としての機能を発現できるため、ごく少量の添加で粒子を分散される。また、高分子分散剤は粒子表面に対して物理的に吸着することから、系の温度上昇に伴って脱離するが、シランカップリング剤は粒子と化学結合を形成するため、比較的高温まで粒子分散状態を安定化させられる。しかしながら、シランカップリング剤はボールミルの過剰なエネルギーや乾燥によって、それ自身が相互に結合し粒子を再凝集させる可能性がある[46-49]。この課題を解決するために、シランカップリング剤固定化手法や相互に結合しづらいシランカップリング剤の開発が進められているものの、再凝集の問題を完全に解決するには至っていない。また、高分子分散剤混合法と同様に、製膜には多量の高分子が必要となる[46, 49, 50]。

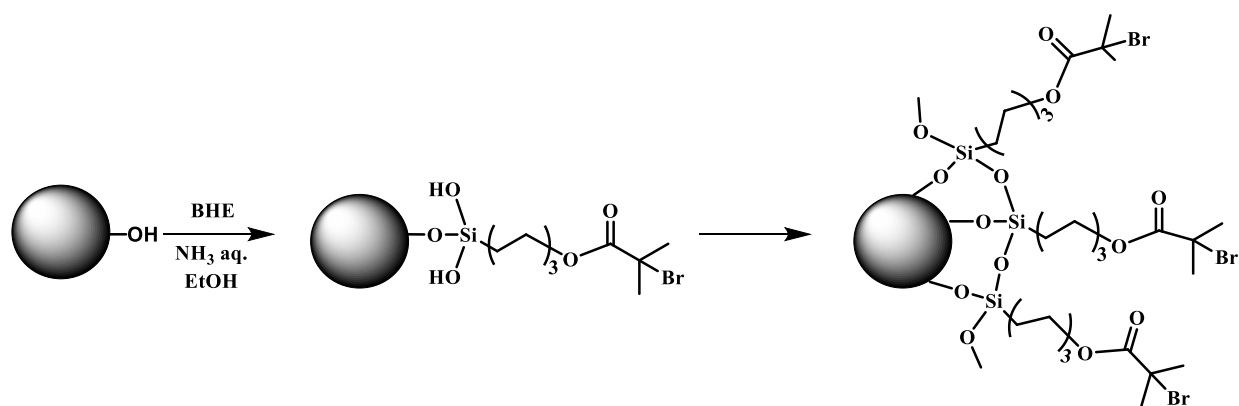


図 1.2 基材に対するシランカップリング剤固定化機構の概略図

1-4 ポリマーブラシ修飾の特徴と課題

ポリマーブラシ修飾では、通常の高分子混合で図 1.3(a)に示すループ・トレイン・テールモデルで表されるように粒子表面に吸着する高分子が、(b)に示すように鎖の末端のみが固定されブラシ状となる。ブラシ状ポリマーは高密度に存在するため、非常に強く引き伸ばされ、通常と異なりブラシの長さが鎖長に比例すると知られている[41, 51]。この形態の違いが、ポリマーブラシの高反発特性やサイズ選択性といった特性をもたらす[25, 52-54]。さらに、これらの特性を利用することにより、少量のポリマーで粒子分散状態を安定化させられる上、粒子間にポリマーの絡み合いによる相互作用をもたらす[28, 55, 56]。

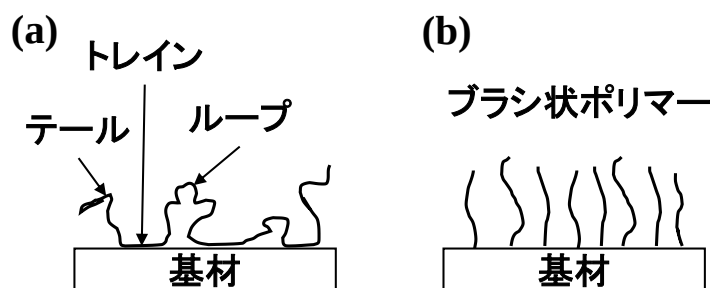


図 1.3 ポリマーの基材に対する吸着機構の模式図 (a)ループ・トレイン・テールモデル (b) ポリマーブラシングラフト

ポリマーブラシ修飾法には、重合を行ったポリマーを粒子に対して修飾する **grafting to** 法と、粒子上の重合開始点を起点として粒子上で重合を行う **grafting from** 法がある。**grafting to** 法は簡便である一方、粒子表面に対して結合したポリマーが形態エントロピーを増大させるためにランダムコイル形態をとり、他のポリマーが粒子表面に到達するのを妨げる。このため、粒子表面に修飾されたポリマーブラシ密度を表すグラフト密度はポリマーの分子量によって規定され、高反発特性や低摩擦性といった特性を発現する濃厚ポリマーブラシ領域への到達は困難である[25, 57, 58]。**grafting from** 法では粒子表面で重合を行うが、ポリマー分子量分布（Polydispersity Index; PDI）が高い重合法では、生長の早いポリマーが **grafting to** 法と同様にランダムコイル形態をとり他のポリマーの生長を阻害する。そこで、Polydispersity Index (PDI) の小さい、つまりリビング性の高い重合方法で重合を行う必要がある。

リビング性の高い重合法として、一般的に Matyjaszewski、Sawamoto により 1995 年に独立に報告された原子移動ラジカル重合法（Atom Transfer Radical Polymerization; ATRP）が用いられる[59-61]。この手法では、遷移金属錯体を触媒、ハロゲン末端を持つ有機化合物を重合開始剤としてラジカル重合を行う。ここで、重合

反応時は重合末端がラジカルとなった活性種と、末端がハロゲンでキャップされて不活性なドーマント種とが平衡となる（図 1.4）。この平衡が大きくドーマント種側に傾くことから、ラジカル間の結合形成による停止反応が起こりづらく、リビング性が高い重合が可能である。また、他のリビング重合法としてニトロキシド媒介重合（Nitroxide-Mediated Polymerization; NMP）、可逆的付加-開裂連鎖移動重合（Reversible Addition/Fragmentation Chain Transfer Polymerization; RAFT）重合がある。しかしながら、NMP では重合速度が遅いため、他の手法と比較して高い温度での長時間重合や加圧を必要とする場合もある。また、重合可能なポリマー種が制限されるため、汎用性が比較的低い。RAFT は ATRP と同様位に早い重合速度を持ち、最も簡単に分子量を精度よく制御できる。しかしながら、チオエステルを混合する必要があり、生成ポリマー中にチオカルボニル基を含むことから、機能性セラミックス上におけるポリマー重合には適さない[62-67]。

いずれの重合法においても、修飾ブラシ特性については基板を基材としたものに対する研究が先行しており、粒子上に修飾したブラシ特性に関する報告例は比較的少ない[52, 53, 57, 58, 68-70]。また、ポリマーブラシ修飾では基材に化学結合で固定化された重合開始基を起点として重合を行うため、基材表面近傍の化学状態が変化すると考えられる。しかしながら、粒子上修飾ブラシによる粒子間相互作用に対する影響や、化学状態変化に伴う特性変化は明らかになっていない。

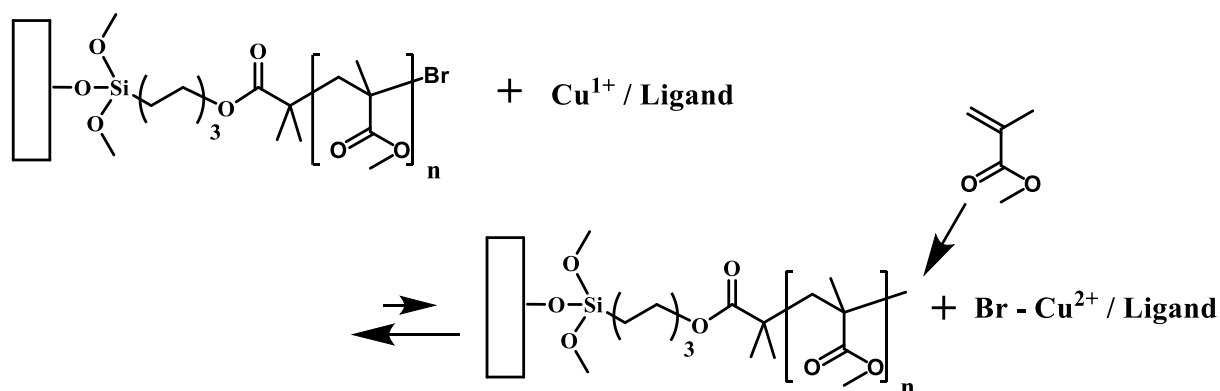


図 1.4 シランカップリング剤固定化を行った基材に対するポリマー修飾機構

1-5 本研究の目的と概要

機能性セラミックスは酸素透過膜や強誘電体としての応用が期待されるが、これらは薄膜化によって低温駆動や酸素透過量増大、静電容量増大といった省エネルギー化、機能向上や、原料使用量削減が期待される。従来のセラミックス薄膜作製法では、材料合成と薄膜形成を同一プロセスで行うことが多く、目的とするセラミックスごとに原料選択から各プロセスのパラメータに至るまで、最適条件を探索する必要がある。このため、他の手法で合成が確認されているセラミックスでさえ薄膜化まで長い時間を要することがあり、材料合成プロセスを分離した薄膜作製手法が望まれる。

そこで、本研究では機能性セラミックスの機能を維持した薄膜作製を目的とした。機能性セラミックス粒子表面にシランカップリング剤を固定化し、これを起点としたポリマーブラシ修飾により分散安定化を図るとともに、このポリマーブラシ修飾粒子を用いた薄膜作製を試みた。さらに、ポリマーブラシ修飾粒子の分散状態から粒子間相互作用を検討するとともに、酸素透過セラミックス表面へのポリマーブラシ修飾が化学状態や酸素脱離特性に与える影響を追跡した。

参考文献

- [1] M.S. Saveleva, K. Eftekhari, A. Abalymov, T.E.L. Douglas, D. Volodkin, B.V. Parakhonskiy, A.G. Skirtach, *Front. Chem.*, **7**:179 (2019) 1-21.
- [2] X. Lu, L. Zhang, Y. Tong, Z.Y. Cheng, *Compos. B.*, **168** (2019) 34-43.
- [3] Y. Kobayashi, T. Tanase, T. Tabata, T. Miwa, M. Konno, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **28** (2008) 117-122.
- [4] Y. Bai, Z.-Y. Cheng, V. Bharti, H.S. Xu, Q.M. Zhang, *Appl. Phys. Lett.*, **76** (2000) 3804-3806.
- [5] E.N. Bunting, G.R. Shelton, A.S. Creamer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 114-124.
- [6] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B.D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.*, **26** (2001) 721-798.
- [7] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mater. Res. Bull.*, **23** (1988) 51-58.
- [8] 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添昇, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **97** (1989) 467-472.
- [9] 寺岡靖剛, 福田泰三, 三浦則雄, 山添昇, *日本セラミックス協会学術論文誌*, **97** (1989) 533-538.
- [10] J. Sunarso, S.S. Hashim, N. Zhu, W. Zhou, *Prog. Energy Combust. Sci.*, **61** (2017) 57-77.
- [11] D.B. Meadowcroft, *Nature*, **226** (1970) 847-848.
- [12] H. Lu, J. Tong, Y. Cong, W. Yang, *Catal. Today*, **104** (2005) 154-159.
- [13] R.J.D. Tilley 著, 陰山洋 訳, ペロブスカイト 物質の化学 万能物質の構造と機能, 化学同人 (2018) 2-4, 140-141, 146-147, 240.
- [14] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catal. Today*, **12** (1992) 1-105.
- [15] K. Brinkman, T. Iijima, H. Takamura, *Solid State Ion.*, **181** (2010) 53-58.
- [16] 高村仁, *表面技術*, **56** (2005) 491-496.
- [17] Y. Hayamizu, M. Kato, H. Takamura, *J. Membr. Sci.*, **462** (2014) 147-152.
- [18] W.K. Hong, G.M. Choi, *J. Membr. Sci.*, **346** (2010) 353-360.
- [19] 鄒紅昱, 西岡浩, 大沢明, 谷典明, *応用物理*, **65** (1996) 1248-1252.
- [20] T. Kuroiwa, T. Honda, H. Watari, K. Sato, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31** (1992) 3025-3028.
- [21] K.L. Choy, *Prog. Mater. Sci.*, **48** (2003) 57-170.
- [22] K. Feng, E.M. Akinoglu, F. Bozheyev, L. Guo, M. Jin, X. Wang, G. Zhou, M.J. Naughton, M. Giersig, *J. Phys. D.*, **53** (2020) 495501-495511.

- [23] K.K. Ho, K.P. Mohanchandra, G.P. Carman, *Thin Solid Films*, **413** (2002) 1-7.
- [24] 北畠真, 和佐清孝, *表面化学*, **5** (1984) 514-520.
- [25] 辻井敬亘, 大野工司, 榊原圭太 著, 高分子学会 編集, *高分子科学 One Point 5 ポリマーブラシ*, 共立出版 (2017) 4-10, 16-18, 22-23, 2-4, 13-24.
- [26] J. Yang, M.R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **100** (2020) 101180-101230.
- [27] M. Penelas, C.B. Contreras, J.M. Giussi, A. Wolosiuk, O. Azzaroni, G.J.A.A.S. Illia, *Colloids Surf. A*, **574** (2019) 12-20.
- [28] Y. Huang, Y. Zheng, A. Sarkar, Y. Xu, M. Stefik, B.C. Benicewicz, *Macromolecules*, **50** (2017) 4742-4753.
- [29] 加藤隆史, 菊池裕嗣, 吉尾正史, 一川尚広, 関隆広, 竹岡敬和, 今井宏明, 安田琢磨, 秋吉一成, 佐々木善浩 著, 高分子学会 編集, *最先端材料システム One Point 3 自己組織化と機能材料*, 共立出版 (2012) 59-60.
- [30] X. Zhang, S. Zhao, F. Wang, Y. Ma, L. Wang, D. Chen, C. Zhao, W. Yang, *Appl. Surf. Sci.*, **403** (2017) 71-79.
- [31] 隅山兼治 著, *クラスター・ナノ粒子・薄膜の基礎 形成過程, 構造, 電気・磁気物性*, 内田老鶴圃 (2016) 35-36, 103-113.
- [32] B.J.H. Stadler, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 93-99.
- [33] D. Turnbull, *Metall. Trans. A*, **12A** (1981) 695-708.
- [34] B.W. Sloope, C.O. Tillee, *J. Appl. Phys.*, **36** (1965) 3174-3181.
- [35] K. Wasa, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **28** (2015) 1665-1680.
- [36] 直江正彦, 山中俊一, *応用物理*, **48** (1979) 557-564.
- [37] M. Takahashi, S. Saito, M. Tsunoda, *J. Vac. Soc. Japan*, **50** (2007) 22-27.
- [38] 作花済夫 著, *ゾル-ゲル法の応用 -光, 電子, 化学, 生体機能材料の低温合成-*, アグネ承風社 (1997) 6-9, 11-14, 18.
- [39] Y. Tanaka, *J. Ceram. Soc. Japan*, **107** (1999) 47-53.
- [40] 作花済夫, *表面技術*, **57** (2006) 390-395.
- [41] P. Bartlett, W. Briscoe, T. Cosgrove, S. Davis, J. Eastman, J. Eastoe, D. Fermin, R. Hughes, N.O.A. Kwamena, J.P. Reid, P.Reynolds, R. Richardson, J. Riley, J. von Duijnevelt, B. Vincent 著, T. Cosgrove 編, 大島康之 訳, *コロイド科学 -基礎と応用-*, 東京化学同人 (2014) 4, 16, 46-48, 189-190, 167-168..
- [42] H.Windlass, P.M. Raj, D. Balaraman, S.K. Bhattacharya, R.R. Tummala, *IEEE Trans. Electron. Pack.*, **26** (2003) 100-105.
- [43] T. Hu, H. Jantunen, A. Uusimäki, S. Leppävuori, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **24** (2004) 1111-1116.

- [44] Y. Wang, X. Wu, C. Feng, Q. Zeng, *Microelectron. Eng.*, **154** (2016) 17-21.
- [45] H. Luo, C.M. Cardinal, L.E. Scriven, L.F. Francis, *Langmuir*, **24** (2008) 5552-5561.
- [46] 松川公洋, 渡瀬星児, *日本接着学会誌*, **51** (2015) 441-449.
- [47] 神谷秀博, *オレオサイエンス*, **16** (2016) 57-63.
- [48] F. Ahangaran, A.H. Navarchian, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **286** (2020) 102298-102307.
- [49] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 6322-6356.
- [50] M. Iijima, M. Kobayakawa, M. Yamazaki, Y. Ohta, H. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009) 16342-16343.
- [51] S.T. Milner, *Science*, **251**(1991) 905-914.
- [52] H. Sakata, M. Kobayashi, H. Otsuka, A. Takahara, *Polym. J.*, **37** (2005) 767-775.
- [53] M. Minn, M. Kobayashi, H. Jinnai, H. Watanabe, A. Takahara, *Tribol. Lett.*, **55** (2014) 121-129.
- [54] M. Kobayashi, T. Matsugi, J. Saito, J. Imuta, N. Kashiwa, A. Takahara, *Polym. Chem.*, **4** (2014) 731-739.
- [55] Y. Huang, A. Takata, Y. Tsujii, K. Ohno, *Langmuir*, **33** (2017) 7130-7136.
- [56] K. Ogura, K. Morioka, Y. Tsujii, S.Y. Hsu, M.H. Wagner, *Rheol. Acta*, **54** (2015) 637-645.
- [57] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, M. Matsumoto, T. Fukuda, *Macromolecules*, **33** (2000) 5602-5607.
- [58] S. Yamamoto, M. Ejaz, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **33** (2000) 5608-5612.
- [59] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **117** (1995) 5614-5615.
- [60] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules*, **28** (1995) 1721-1723.
- [61] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.*, **101** (2001) 2921-2990.
- [62] 上垣外正己, 佐藤浩太郎 著, 高分子学会 編集, *高分子基礎科学 One Point 1 精密重合 I: ラジカル重合*, 共立出版 (2013) 76-79, 87-88.
- [63] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules*, **26** (1993) 2987-2988.
- [64] C.J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 11185-11186.
- [65] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **58** (2005) 379-410.
- [66] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **59** (2006) 669-692.

- [67] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **62** (2009) 1402-1472.
- [68] T. Ishikawa, M. Kobayashi, A. Takahara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2** (2010) 1120-1128.
- [69] M. Kobayashi, A. Takahara, *Chem. Lett.*, **12** (2005) 1582-1583.
- [70] B. Hojjati, P.A. Charpentier, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **46** (2008) 3926-3937.

第 2 章

機能性セラミックス粒子に対する ポリマーブラシ修飾

2-1 緒言

従来、ポリマーブラシ修飾は主に SiO_2 や Si のような、化学状態変化の少ない安定な基板に対して行われてきた[1-4]。また、基材機能にはほとんど注目されず、基材上でポリマーをブラシ形態とすることで発現する特性に注目されてきた[5, 6]。このため、現在まで機能性セラミックス粒子に対するポリマーブラシ修飾は、ほとんど試みられてこなかった[7, 8]。ポリマーブラシ修飾を種々の機能性セラミックス粒子に応用するためには、多様な組成のセラミックスに対するポリマーブラシ修飾法、およびポリマーブラシ形態の制御法について検討する必要がある。さらに、粒子表面に対するポリマーブラシ修飾では、曲率によって粒子表面からの距離の増大に伴い鎖間斥力が減少する。これがブラシ分子量の増大にともなうブラシ形態・特性の変化を引き起こす[9]。そこで本章では、粒子形態が球状に制御された CeO_2 粒子を用い、ポリマーブラシ修飾および分子量制御を通じた形態制御を試みた。

2-2 実験方法

2-2-1 PMMA ブラシ修飾

ポリマーブラシ修飾は、シランカップリング剤である (2-Bromo-2-methyl)propionyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) を重合開始点として粒子上に固定化し、これを起点として表面開始原子移動ラジカル重合 (Surface Initiated Atom transfer radical polymerization; SI-ATRP) によって行った。

本研究では、修飾するポリマーとしてポリメタクリル酸メチル (Poly(methyl methacrylate); PMMA) を選択した。球形粒子上に修飾した PMMA ブラシの形態は Ohno らによって報告されており、分子量から形態を推定できる[9]。また、球形粒子を用いることで、次章で行う粒子間相互作用の評価において粒子簇合の影響を排除できる。重合触媒 CuCl を酸化させ CuCl_2 とすることで重合が停止するため、重合中は図 2.1 に示す手順に従い Ar 封止下で重合を行った。

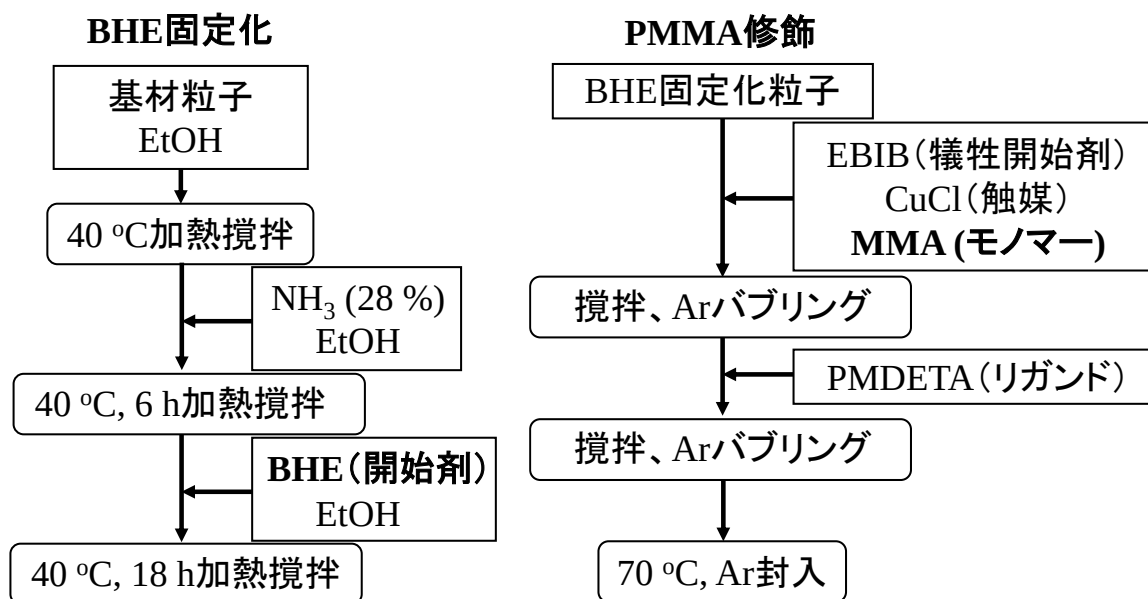


図 2.1 重合開始剤 BHE 固定化および PMMA ブラシ修飾手順

本研究では、球形に形態制御された CeO_2 粒子分散液（直径 $d = 40, 200 \text{ nm}$ 、北興化学工業株式会社）を用いた。水中に分散した粒子を $100 \text{ }^\circ\text{C}$ で蒸発乾固させた後、Air 流通下、 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ で 5 h 焼成を行い、粒子を被覆する分散剤を除去したうえで実験に用いた。

2-2-2 PMMA ブラシ形態評価

球形粒子上に修飾された PMMA ブラシ形態は、Daoud-Cotton による星形ポリマーのスケーリングモデルを修正したモデルによって決定される[9]。PMMA ブラシは次の式(2-1)に示す、濃厚・準希薄転換半径 r_c を境として、それより内側では剛直に伸長した濃厚ブラシ形態を、外側では比較的柔軟な準希薄ブラシ形態をとる。

$$r_c = r_0 \sigma_0^{*\frac{1}{2}} v^{*-1} \quad (2-1)$$

ここで、 r_0 は粒子半径、 σ_0^* はグラフト密度、 v は排除体積パラメータである[10]。ブラシがいずれの領域にあるかは、式(2-1)とポリマー層膜厚 h が濃厚領域にあることを示す条件式(2-2)から求められる判別式(2-3)を用いて判定する。

$$r = r_0 + h < r_c \quad (2-2)$$

$$\left(\frac{r_0}{2a\sigma_0^{*\frac{1}{2}}} \right) (\sigma_0^* v^{*-2} - 1) \quad (2-3)$$

ここで、 a はフィッティングパラメータであり、粒子の場合は 1.15、基板の場合は 1.51 をとる[9]。修飾 PMMA ブラシの分子量から求められる伸びきり鎖長 L_c が式(2-3)より大きい場合は濃厚領域に、未満の場合は準希薄領域にあるとわかる。このため、準希薄領域にあるブラシも基材粒子近傍には濃厚領域を持つ（図 2.2）。

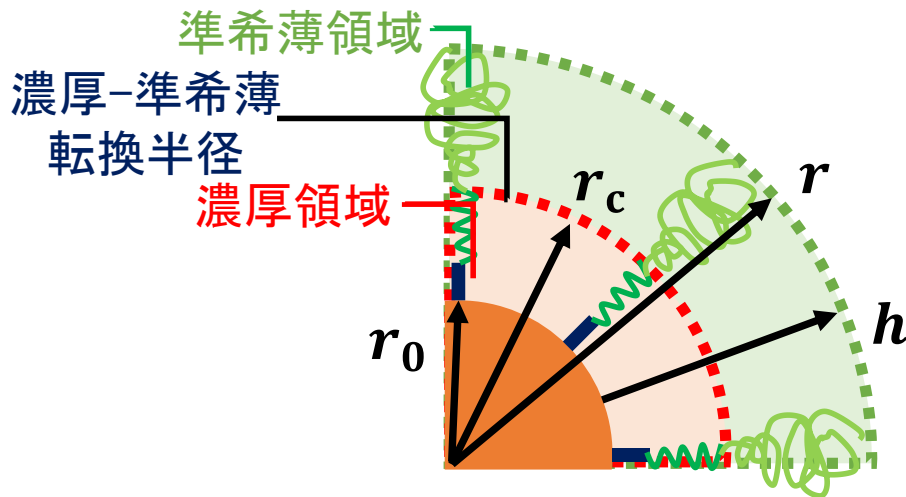


図 2.2 ポリマーブラシ構造の模式図

ただし、グラフト密度が低く次の式(2-4)に当てはまるような場合は、濃厚領域が存在せずすべてが準希薄ブラシとなる。

$$v^* \geq \sigma_0^{*\frac{1}{2}} \quad (2-4)$$

濃厚領域、あるいは準希薄領域にある場合のブラシ膜厚 h はそれぞれ以下の式(2-5)、(2-6)を用いて決定される。

$$h \left(1 + \left(\frac{h}{2r_0} \right) \right) = aL_c \sigma_0^{*\frac{1}{2}} \quad (2-5)$$

$$(h + r_0)^{\frac{5}{3}} = A \left(1 + (5 + \sigma_0^* v^{*-2}) \left(\frac{r_0}{10aL_c \sigma_0^{*\frac{1}{2}}} \right) \right) \quad (2-6)$$

ここで、 A は以下の式(2-7)で表される。

$$A = \frac{5}{3} aL_c r_0^{\frac{2}{3}} \sigma_0^{*\frac{1}{3}} v^{*\frac{1}{3}} \quad (2-7)$$

このモデルでは PMMA ブラシを円柱状と仮定しているため、ブラシ膜厚を用いて次の式(2-8)のように表面占有率 σ' を決定できる。

$$\sigma' = \frac{4\pi r^2 s \sigma}{4\pi(r_0 + h)^2} \quad (2-8)$$

ここで、 s は PMMA ブラシ 1 本の占有断面積である。PMMA ブラシの特性は表面占有率によって大きく変化するため、特に濃厚ブラシにおいてブラシ修飾粒子の挙動を考えるうえで表面占有率が重要である。

2-2-3 修飾 PMMA ブラシ測定手法

PMMA ブラシの分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC、HLC8120GPC、Tosoh 株式会社)測定により見積もった。溶媒にテトラヒドロフラン(Tetrahydrofuran; THF)を用い、測定温度を 313K とした。粒子上に固定された重合開始基 BHE、および粒子上に固定されない重合開始基 Ethyl 2-bromoisobutyrate (EBIB) を起点として重合された PMMA は、同程度の分子量を持つと報告されている[11]。よって、分子量は比較的容易に測定可能な、EBIB から重合した PMMA を用いて見積もった。

粒子上に存在する PMMA ブラシの重量は、熱重量測定(TG、TG/DTA7300、株式会社日立ハイテクサイエンス)により求めた。測定条件は、温度範囲 50 – 650 °C、昇温速度 10 °C/min、流通ガス N₂ (200 mL/min) とした。また、基準物質は α -Al₂O₃ とし、測定用パンには Al を用いた。

粒子の比表面積は、N₂ 吸着測定(BEL-SORP mini II-S、日本ベル株式会社)により求めた。相対圧 0.01 – 1 まで測定を行い、比表面積は BET 法により解析した。なお、前処理として、真空下において 120 °C、2 h 保持した。

PMMA ブラシと基材粒子との結合を直接観測することは困難であるため、PMMA のガラス転移点の変化から間接的に基材粒子への固定化を確認した。ガラス転移点は示差走査熱量測定(DSC、DSC6300、エスアイ・ナノテクノロジー株式会社)を用いて行った。測定温度範囲は 45 – 250 °C、昇降温速度は 10 °C /min、流通ガスは N₂ (100 mL/min) とした。ガラス転移点は熱履歴や昇温速度に温度やピークの大きさが変化する。そのため、本研究では上に示す条件で 2 回昇温を行い、2 回目のデータを用いた。

2-3 結果と考察

2-3-1 リガンド種による PMMA ブラシ修飾状態変化の追跡

PMMA ブラシ修飾に用いた ATRP は、重合に用いるリガンド種によって重合速度や分子量のばらつきが変化すると知られている[12]。先行研究で主に用いられるリガンドである dN-bipy は、比較的分子量のばらつきが小さいが、2 座配位子で触媒に対して 2 倍の物質量を必要とするうえ、他のリガンドと比較して高価である。工業的な利用を見据えると、より安価なリガンド種への変更が必要である。そこで、dN-bipy より安価で必要量が少ない 3 座配位子である PMDETA を用いた MMA ブラシ重合を行うこととした。このリガンドを用いた重合は、上述の利点の他に dN-bipy と比較して重合速度が速いうえ、得られるポリマー分子量のばらつきが小さい特長を持つ。

まず、SiO₂ 粒子に対して先行研究と同様の手法で重合開始剤を固定化し、続けてリガンド種を dN-bipy から PMDETA へ変更して重合を行った。一般に、PMMA ブラシ分子量の制御は重合時間によって行うが、PMDETA は重合速度が速く従来と同条件では分子量制御が難しいため、触媒濃度を dN-bipy を用いた先行研究の 40 %とした[11]。PMDETA を用いて 20 h 重合を行い、SiO₂ 粒子上に修飾した PMMA ブラシの分子量を GPC によって測定したところ、数平均分子量 $M_n = 45,300$ 、重量平均分子量 $M_w = 47,600$ であった。また、Polydispersity Index (PDI、1 に近いほど分子量のばらつきが小さいことを示す) が 1.05 と非常にばらつきが小さいとわかった。これより、PMDETA を用いても PMMA ブラシ修飾が可能であるとわかった。

次に、CeO₂ 粒子に対して dN-bipy をリガンドとして PMMA ブラシ修飾を行い、基材による重合進行に対する影響を検討した。先行研究と同程度の触媒濃度で 19h 重合を行ったところ、 $M_n = 72,600$ で $M_w = 91,600$ 、PDI = 1.26 の PMMA ブラシ生長が確認された。続いて、リガンドを PMDETA に変更し PMMA 修飾を行ったところ、重合時間 22h で PMMA 分子量が $M_n = 23,900$ 、 $M_w = 31,800$ 、PDI = 1.32 であった。これは、PMDETA をリガンドとした SiO₂ の場合と比較すると分子量が半分程度であり、また dN-bipy をリガンドとした CeO₂ と比較しても分子量は 30 %程度であった。

ここで、CeO₂ 粒子に対して PMDETA をリガンドに用いると、重合が進行しなかった原因を重合時のリガンドの挙動から考察した。リガンドは触媒 CuCl に配位し、ドーマント種である粒子上に固定化された重合開始基 BHE 末端部から Br を引き抜くことにより重合を進行させる (図 2.1)。このとき、リガンドが CuCl 触媒中ハロゲン元素より粒子上の重合開始基末端ハロゲン元素に優先的に配位し、その結果として重合が十分に進行しない可能性が考えられた。そこで、従来は触媒、リガンド、モノマーを BHE 固定化粒子の分散溶液に同時に混合していたプロセスを、触媒とリガンドのみを混合し、

リガンドを触媒に十分配位させたのち、モノマーとともに粒子分散溶液に混合するプロセスに変更した。これにより、従来法で混合した場合は青緑色であった重合中の懸濁液が、黄緑色に変化した。この手法で、触媒濃度は変えず重合時間を 17.5h に短縮して重合を行ったところ、得られた PMMA ブラシの分子量は $M_n = 71,400$, $M_w = 99,200$, $PDI = 1.38$ であり、dN-bipy を用いた場合と同程度であった。以上より、基材とリガンドとの間に相互作用が存在する可能性が示唆されたため、以降の機能性セラミックスに対する PMMA ブラシ修飾では、リガンド混合プロセスを変更して重合を行うこととした。

表 2.1 SiO₂、CeO₂ 粒子上における PMMA ブラシ分子量

基材 粒子	リガンド	MMA 濃度 [M]	CuCl 濃度 [M]	重合時間 [h]	M_n	M_w
SiO ₂	PMDETA	0.1	0.01	20	45,300	47,600
CeO ₂	dN-bipy	0.1	0.016	19	72,600	91,600
CeO ₂	PMDETA	0.1	0.01	22	23,900	31,800
CeO ₂	PMDETA	0.1	0.01	17.5	71,400	99,200

CeO₂ 粒子上への PMMA ブラシの固定化を、PMMA ブラシ修飾 CeO₂ 粒子と、同じ系中で重合した粒子上に固定されていない PMMA のガラス転移点を比較することで評価した。図 2.3 に、それぞれの試料に関する DSC 測定結果を示す。いずれにおいても、115 – 130 °C の前後でベースラインのシフトが見られた。ガラス転移点の前後ではベースラインのシフトが見られること、また PMMA のガラス転移点は 105 °C 程度であると報告されている[13, 14]。さらに、この値は分子量等の条件によって容易にシフトするため、このベースラインシフトはガラス転移に対応すると考えられた。粒子上に固定されていない PMMA はガラス転移点が 120 °C であるのに対し、PMMA ブラシ修飾 CeO₂ 粒子では 125 °C とガラス転移点が 5 °C だけ上昇した。ここで、いずれの PMMA も同じ分子量、分子構造であることから、ガラス転移点の上昇は PMMA 鎖の分子運動抑制に起因すると考えられる。つまり、PMMA ブラシ修飾粒子では、PMMA 鎖が粒子上に固定化されるために、ガラス転移点の上昇が生じる。以上より、PMMA ブラシが CeO₂ 粒子上に固定されたと確かめられた。

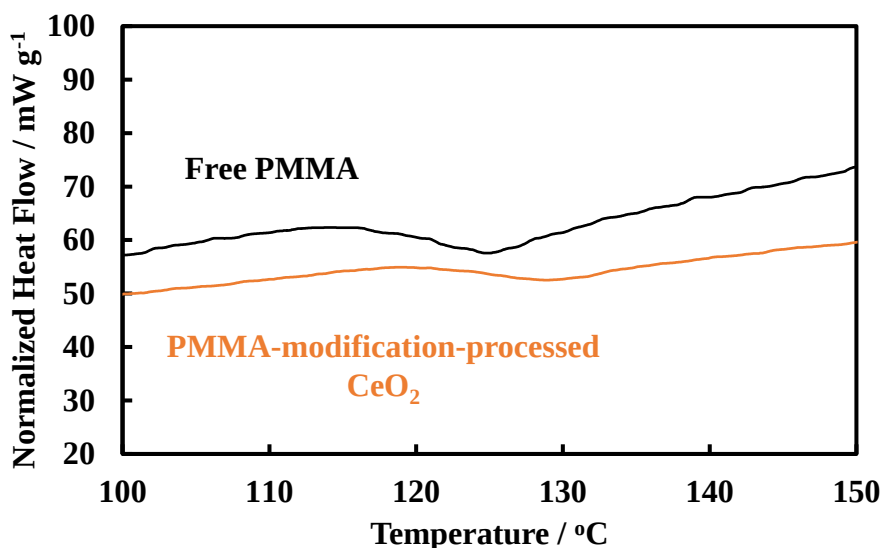


図 2.3 PMMA ブラシ修飾処理を行った直径 200 nm の CeO_2 粒子および粒子上に固定化されていないフリーPMMA についての DSC 測定結果

2-3-2 CeO_2 粒子上における PMMA ブラシ鎖長の制御

PMMA ブラシのサイズ排除性や剛直性といった特性は、ブラシ形態により大きく異なる。この形態を制御するため、PMMA ブラシ分子量の制御が重要である。そこで、前節の手法を用いて CeO_2 粒子上における PMMA ブラシ鎖長制御を試みた。

表 2.2 に、PMMA ブラシの重合条件と分子量を示す。いずれの条件においても、PMMA の生長が確認された。触媒濃度と重合時間より、リガンドを dN-bipy とした 2 つの PMMA は、得られる分子量が同程度になると予測された。また、PMDETA の反応速度定数は dN-bipy の 2 倍超であるため、リガンドを PMDETA、触媒濃度を 0.05M、重合時間を 1 h としたもののについても、同程度の分子量を示すと期待された。この予測に対し、触媒を dN-bipy とし重合時間を 3 h とした PMMA では、他より 50 %程度大きな分子量が得られた。ATRP では、触媒の酸化により重合速度の低下や停止が生じると知られている[15]。よって、重合時間 3 h で PMMA がより長く伸長した系中では酸素濃度が低く、触媒 CuCl の酸化が抑制されたと示唆された。次に、PMDETA を用いて 17.5 h 重合した場合、重合時間 1 または 1.5 h の PMMA 分子量を基準とすると分子量は 50,000 程度、重合時間 3 h のものを基準とすると 75,000 程度まで成長すると予測された。実際に得られた分子量は、重合時間 3 h の PMMA 分子量から予測されるものと同程度であったことから、この系中の酸素濃度も低く、触媒の酸化が抑制されたと考えられた。

以上の結果より、系中酸素濃度に差があったと考えられるものの、数万程度のオーダーでは分子量が重合時間に比例しており、重合時間によってある程度の分子量制御が可能であるとわかった。ただし、より精密な分子量制御に向けては、系中の酸素濃度の制御や還元剤の添加による触媒価数の制御が必要である。

表 2.2 CeO₂ 粒子($d = 200 \text{ nm}$)上における PMMA ブラシ分子量

リガンド	MMA 濃度 [M]	CuCl 濃度 [M]	重合時間 [h]	M_n	M_w
PMDTA	0.1	0.05	1	12,900	16,400
dN-bipy	0.1	0.1	1.5	14,100	16,000
dN-bipy	0.1	0.05	3	21,600	25,300
PMDTA	0.1	0.01	17.5	71,400	99,200

2-3-3 CeO₂ 粒子上における PMMA ブラシ形態評価

PMMA ブラシ修飾は基材粒子表面上に固定化した重合開始基を起点として行われるため、ブラシ形態の評価に向けて重合開始基 BHE 固定化後の比表面積を確認する必要がある。そこで、BHE 固定化を行った $d = 200 \text{ nm}$ の CeO₂ 粒子に対して N₂ 吸着測定を行った。得られた吸脱着等温線（図 2.4）は I 型と II 型を併せたような形状であり、ヒステリシスはほとんど見られなかった。低相対圧の領域で I 型のように吸着量が増大した後は高相対圧の領域までほとんど変化を示さなかったことから、マイクロポアの存在が示唆された。また、高相対圧の領域で II 型のように吸着量が増大したことから、マクロポアの存在も示唆された。そこで、BJH プロット（図 2.4）より細孔分布を確認したところ、容積最大である細孔径は直径 2.06 nm のメソポアであり、吸脱着等温線の低圧領域における吸着はこれに由来すると明らかになった。次に大きな容積を持つのは直径 100 nm 程度であり、これが高圧領域の吸着挙動を起こしたとわかった。しかしながら、本研究で用いた CeO₂ 粒子径が 200 nm 程度であることから、これは粒子上の細孔ではなく、PMMA ブラシ修飾には関与しない粒子間間隙であると考えられた。

次に、直径 2.06 nm のメソポアの PMMA ブラシ修飾に対する寄与を考える。メソポアの開口部面積が 3.33 nm^2 であるのに対して、PMMA ブラシの断面積は 0.54 nm^2 と仮定される。BET 法およびそれを利用した BJH 法では、細孔形状として円筒形の細孔が仮定されるため、細孔底面には最多で 5 本の PMMA ブラシが修飾される。しかしながら、グラフト密度から PMMA ブラシが修飾されたのは粒子表面のうち 30 % 程度であったため、細孔底面に修飾された PMMA ブラシは最大で 2 本程度で、CeO₂ 粒子に修飾された PMMA ブラシ鎖数である数万・10 万程度に対する寄与は小さいと考えられる。また、細孔底面に固定された BHE からのみ重合が進行した場合、PMMA ブラシは十分に生長・伸長し細孔外部まで到達できるが、細孔内側面部に固定された BHE から重合が進行した場合、PMMA ブラシは十分に伸長できず細孔外部に到達できない、あるいはモノマーの供給が断たれたり、ポリマー末端間が反応したりすることにより重合が終了すると考えられた。さらに、PMMA ブラシ重合の起点となる重合開始基 BHE 層は少

なくとも 1 nm 超の厚さを持ち、細孔内側面部に固定化された場合、メソポアは封孔される。以上より、細孔内部から細孔外部まで到達する PMMA ブラシはほとんど存在しないと示唆された。これより、PMMA ブラシ形態の推定に用いる粒子比表面積は N_2 吸着測定から求めた細孔を含むものではなく、粒子外形から求められるものが適当である。

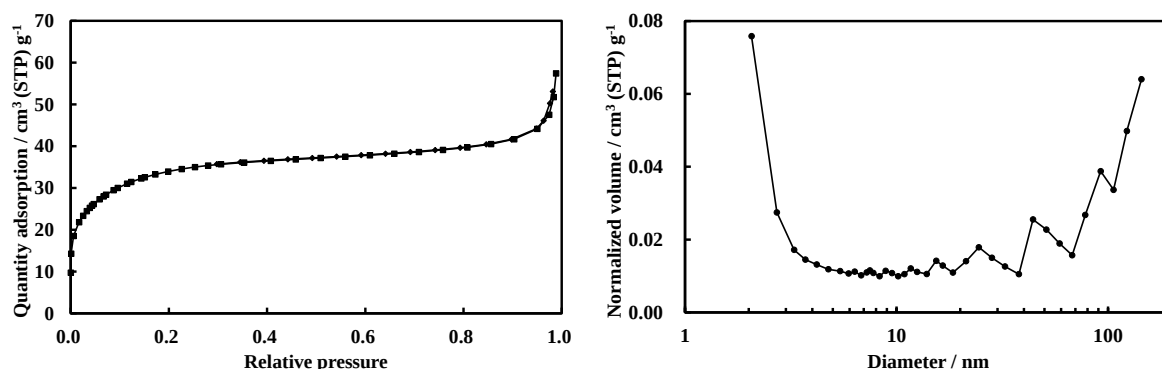


図 2.4 重合開始剤 BHE 固定化を行った直径 200 nm の CeO_2 粒子に対する N_2 吸着測定の (左) 吸脱着等温線 (右) BJH プロットによる細孔分布

PMMA ブラシの設計分子量を 10k, 20k, 600k と変更して修飾を行った直径 $d = 200$ nm の CeO_2 粒子について、PMMA 分子量を GPC により測定した。その結果、それぞれ重量平均分子量 $M_w = 16000, 25300, 91600$ であった。比較的低い分子量でモノマー転化率が 100 % 程度であったのに対し、高い分子量ではモノマー転化率が 15 % 程度にとどまったのは、重合に必要な $CuCl$ 触媒の失活によると考えられる。

図 2.5 に PMMA 修飾 CeO_2 粒子について行った TG 測定結果を示す。ラジカル重合の場合、PMMA の熱分解は末端の熱分解と主鎖の熱分解の 2 段階で進行と報告されている[16, 17]。よって、250 °C より高温域において見られる重量減少が粒子上に修飾された PMMA の熱分解に対応すると考えられる。

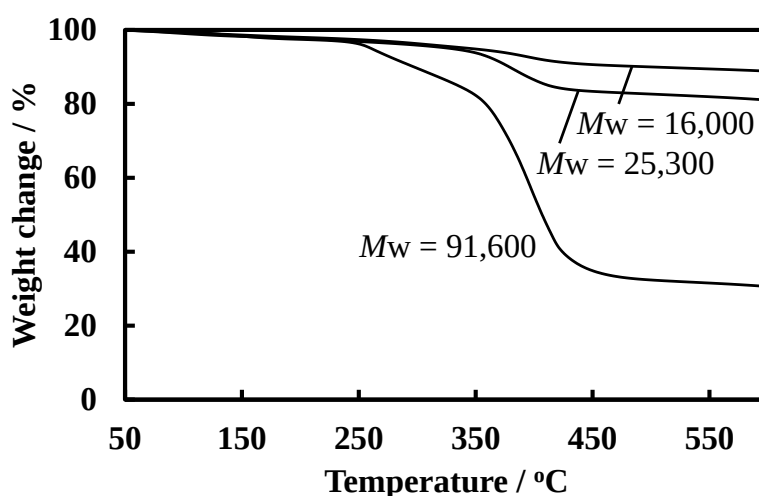


図 2.5 各重量平均分子量 M_w の PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子に関する TG 測定結果

TG 測定より得られた粒子上の修飾 PMMA ブラシ重量、重量平均分子量 M_w 、および粒子直径 $d = 200 \text{ nm}$ を用い、PMMA ブラシの形態を推測した (表 2.3)。グラフト密度は粒子表面の単位面積あたりに修飾されている PMMA ブラシの本数を、表面占有率はブラシ層最外面における PMMA ブラシの面積占有率を、ブラシ層厚さは基材表面からブラシ層最外面までの距離を示す (図 2.6)。いずれの試料においても、PDI が $1.13 - 1.26$ と小さく、分子量分布が小さいと確認された。また、分子量の大きいものほど高密度に PMMA ブラシが修飾されていたが、いずれの試料においても PMMA ブラシは濃厚領域にあり、円柱状に伸長していると推測されたため、表面占有率は分子量に反比例して低下した。

表 2.3 直径 200 nm の CeO_2 粒子に対して修飾した PMMA ブラシ形態

分子量 [g/mol]	16,000 PDI = 1.13	25,300 PDI = 1.17	91,600 PDI = 1.26
グラフト密度 [chains/nm ²]	0.49	0.59	0.90
粒子表面に占める比率 [%]	26.7	32.3	48.8
ブラシ層の厚さ [nm]	21.5	35.1	116.8
表面占有率 [%]	18.7	18.3	10.7

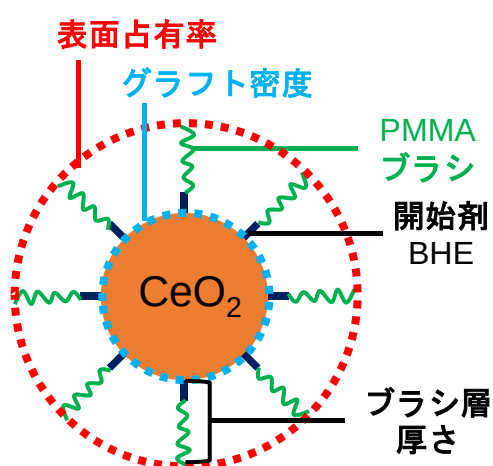


図 2.6 グラフト密度、ブラシ層厚さ、表面占有率についての概略図

2-3-4 粒径による PMMA ブラシ修飾状態変化の追跡

PMMA ブラシの形態には基材粒子の粒径も影響を与える。そこで、粒子直径 $d = 40$ nm の球形 CeO_2 粒子に対して PMMA ブラシ修飾を行い、ブラシ形態について $d = 200$ nm の場合と比較した。表 2.4 に、直径 $d = 40$ nm の球形 CeO_2 粒子に対して修飾した PMMA ブラシの形態を示す。 $M_w = 10,700 - 60,200$ までの分子量を持つブラシが得られ、 $d = 40$ nm の粒子上においても $d = 200$ nm の粒子上と同様に PMMA 重合を行い、分子量を制御できるとわかった。一方で、 $d = 40$ nm の粒子上におけるグラフト密度は $d = 200$ nm の場合と比較して低く、いずれの分子量においても PMMA ブラシは準希薄領域にあると推定された。

本実験では、いずれの基材粒子とも CeO_2 粒子であるうえ、PMMA ブラシ修飾プロセスは粒径によらず同一であることから、PMMA ブラシ生長の起点である BHE の数は $d = 40, 200$ nm のいずれの粒子上においても同一であると考えられた。次に、PMMA ブラシの濃厚-準希薄転換半径 r はグラフト密度の $1/2$ 乗 $\sigma^{1/2}$ と粒子半径 r_0 に比例する。このため、半径が 80 % 縮小すると、濃厚領域をとりうる分子量も 80 % 縮小する。このとき、測定した PMMA ブラシ分子量から計算すると、 $d = 40$ nm の粒子上においても $d = 200$ nm の粒子上と同様に濃厚ブラシを得られると予測された。この予測に対して、 $d = 40$ nm の粒子上では、いずれの分子量においてもグラフト密度が $d = 200$ nm の場合より低く、修飾 PMMA ブラシは準希薄領域にあると推定された。ここで、グラフト密度を変化させる要因として、以下の二つが考えられる。

1) 重合開始基に対して触媒が接近する際の立体障害変化

重合開始基の炭素鎖長を長くする、あるいは触媒にリガンドが配位した錯体をより小さなものとする、立体障害が小さくなるため、より高いグラフト密度を得られると報告されている[18]。本研究では、触媒・リガンドを統一しているため、重合開始基に注目する。重合開始基数が変化せずに粒径が縮小すると、最外部で重合開始基が占める割合、つまり重合開始基の表面占有率は低下する。このため、重合開始基に対して触媒・リガンドが接近するときの立体障害が小さくなり、グラフト密度を増大させると考えられる。

2) 早く生長したブラシによる近傍ブラシの成長阻害

粒径が小さくなるのに伴い、わずかに PMMA 重合が進行するのみでブラシ鎖間距離は大きく離れ、ブラシ間斥力が小さくなる。重合プロセス中に一部の PMMA が早く生長すると、ブラシ鎖間斥力が小さいため、屈曲し他の重合活性点を被覆する。このため、一部の早く生長したブラシのみが成長を続け、最終的に得られるグラフト密度が低下する。

以上の考察より、粒径の小さな粒子上では以下のように重合が進行すると考えられる。まず、触媒・リガンドの接近を阻害する立体障害が小さいため、重合開始基に対してより多くの MMA モノマーが結合し、重合のごく初期段階ではより高いグラフト密度となる。しかしながら、重合の進行に伴い一部のブラシのみが伸長し、グラフト密度が低下する。

ポリマーブラシの形態や特性はグラフト密度により変化するため、ブラシ特性制御に向けて粒子径の小さな粒子上におけるグラフト密度の向上を検討する必要がある。本研究で粒径の小さい粒子上のグラフト密度が低下した原因は、成長の早いブラシによる成長阻害であると考えられた。そのため、粒子径に応じて BA₆TREN や MA₆TREN などリビング性の高い ATRP を実施可能なリガンドの選択が重要である（図 2.7） [12]。

表 2.4 直径 40 nm の CeO₂ 粒子に対して修飾した PMMA ブラシ形態

分子量 [g/mol]	10,700 PDI = 1.14	24,100 PDI = 1.18	60,200 PDI = 1.20
グラフト密度 [chains/nm ²]	0.14	0.23	0.60
粒子表面に占める比率 [%]	7.7	12.8	27.1
ブラシ層の厚さ [nm]	7.8	20.0	42.2
表面占有率 [%]	4.1	9.2	2.9

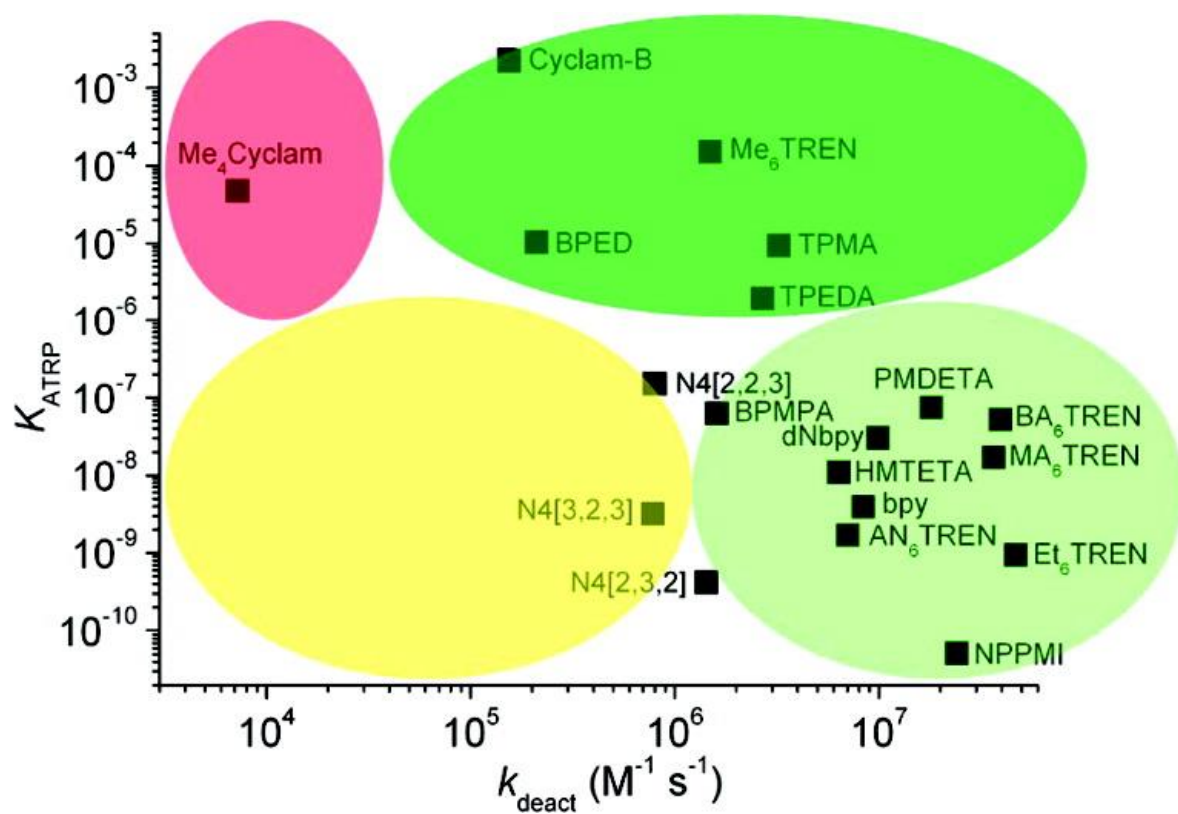


図 2.7 リガンド種による ATRP 平衡定数と重合停止反応の反応速度定数比較[12]

2-4 本章のまとめ

本章では、 CeO_2 粒子を用いて従来の SiO_2 や Si と同様に、機能性セラミックス粒子に対する PMMA ブラシ修飾およびブラシ形態制御が可能であることを明らかにした。このとき、機能性セラミックス粒子とリガンドとの相互作用が存在するが、重合手法を変更することでこの相互作用を抑制できると示唆された。さらに、粒子径の異なる CeO_2 粒子に対する PMMA ブラシ修飾を試みた結果、粒子径によらず粒子表面への PMMA ブラシ修飾および分子量制御とも可能であるとわかった。一方で、粒子径が小さくなるとグラフト密度が低下すると明らかとなり、ブラシ形態・特性制御に向けて粒子径に応じた重合手法や原料の選択が必要であるとわかった。

参考文献

- [1] S.G. Boyes, W.J. Brittain, X. Weng, S.Z.D. Cheng, *Macromolecules*, **35** (2002) 4960-4967.
- [2] A.M. Granville, W.J. Brittain, *Macromolecules*, **25** (2004) 1298-1302.
- [3] L. Li, W. Hu, L. Chi, H. Fuchs, *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 5315-5319.
- [4] C. Carbonell, D. Valles, A.M. Wong, A.S. Carlini, M.A. Touve, J. Korpanty, N.C. Gianneschi, A.B. Braunschweig, *Nat. Commun.*, **11** (2020) 1244.
- [5] S. Wang, Z. Wang, J. Li, L. Li, W. Hu, *Mater. Chem. Front.*, **4** (2020) 692-714.
- [6] M. Li, C.W. Pester, *Polymers*, **12** (2020) 1553-1580.
- [7] M.N. Tchoul, S.P. Fillery, H. Koerner, L.F. Drummy, F.T. Oyerokun, P.A. Mirau, M.F. Durstock, R.A. Vaia, *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1749-1759.
- [8] M. Ejaz, V.S. Puli, R. Elupula, S. Adireddy, B.C. Riggs, D.B. Chrisey, S.M. Grayson, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **53** (2015) 719-728.
- [9] K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **40** (2007) 9143-9150.
- [10] M. Daoud, J.P. Cotton, *J. Physique*, **43** (1982) 531-538.
- [11] K. Ohno, T. Morinaga, K. Koh, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **38** (2005) 2137-2142.
- [12] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N.V. Tsarevsky, M.L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **130** (2008) 10702-10713.
- [13] S. Yamamoto, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **35** (2002) 6077-6079.
- [14] 山本勝宏, 嶋田繁隆, 辻田義治, 坂口真人, *高分子論文集*, **53** (1996) 823-828.
- [15] A.J.D. Magenau, N.C. Standwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Science*, **332** (2011) 81-84.
- [16] Y.N. Sazanov, E.P. Skvortsewichev, E.B. Milovskaya, *J. Therm. Anal.*, **6** (1974) 53-58.
- [17] J.R. MacCallum, *Makromol. Chem.*, **83** (1965) 137-147.
- [18] J. Yan, X. Pan, Z. Wang, J. Zhang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **49** (2016) 9283-9286.

第 3 章

球形 CeO_2 粒子に対する PMMA ブラシ修飾による 粒子間相互作用変化

3-1 緒言

PMMA ブラシの形態を制御することで、ブラシの反発性、サイズ選択性といった特性が変化する。これらの特性変化に伴って、ブラシ修飾粒子間相互作用が変化し、溶媒中における分散性や薄膜中の粒子配列に影響を及ぼすと考えられる。これらの粒子挙動を制御するためには、修飾ポリマーブラシ間の相互作用を明らかにする必要がある。また、修飾ポリマーは修飾ポリマー層まで含めた粒子外形を変形させる[1]。修飾ポリマーは、曲率の小さい表面では剛直に伸長するものの、曲率が大きくなるほど屈曲する。そのため、粒子形態は長鎖ブラシを修飾するほど均一な球形に近づく。粒子の均一配列に向けて、粒子形状の均一化も重要な因子であるため、ポリマーブラシ修飾が粒子形状の変化に与える影響を理解することも重要である。そこで、PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子で薄膜を作製し、粒子間相互作用変化および粒子形状変化について検討を行った。

ここで、従来のコロイド粒子配列膜の作製として、液面上のドロップキャスト膜に対する加圧、あるいは溶媒の比重を粒子と同程度に調整したコロイド溶液中での熱力学的なコロイド結晶形成が多く行われている[1-3]。機能性セラミックスは平面以外の形状や積層化が求められる場合があるが、上述の方法ではこれらの膜の作製は困難である。この課題を解決するためには、基板に対する直接ドロップキャスト、スプレーコーティングあるいはインクジェット印刷が有効な手法になり得る。いずれの手法でも、塗布後に流動性が残っているウェット膜では、表面張力によるレベリングが生じ粒子が自己集積的に充填されると考えられる[4]。この挙動に対する修飾ブラシの影響を明らかにするために、より簡便かつ近接する液滴の影響がないドロップキャスト法によって薄膜作製を試みた。

3-2 実験方法

3-2-1 試料調製

● PMMA ブラシ修飾

本章では第 2 章と同じ、粒子直径 $d = 200 \text{ nm}$ の CeO_2 粒子を用いた。

● 薄膜作成

PMMA 修飾 CeO_2 粒子は膨潤状態で 0.30, 0.60 vol.% となるように秤量し、トルエンに分散させた。このトルエン分散液 10 – 240 μL を、ガラス基板上に広げた 1 mL の精製水あるいは濃硫酸で洗浄を行ったガラス基板上に直接ドロップキャストした。常温で乾燥させた基板上的粒子配列膜に対して Pt スパッタを行い、SEM 観察を行った。

3-2-2 走査型電子顕微鏡観察 (Scanning electron microscopy; SEM)

ドロップキャストにより作製した薄膜中の粒子分布を観察するために、SEM 観察を行った。SEM 観察には、JSM-6340F (日本電子株式会社) を用いた。ドロップキャストを行ったガラス基板をサンプル台に乗る程度に分割し、Pt スパッタを行ったものについて、加速電圧 5, 15 kV で二次電子像の観察を行った。

3-3 結果と考察

3-3-1 PMMA ブラシ鎖長による良溶媒中における粒子分散性の制御

PMMA ブラシ修飾粒子の分散性や薄膜形成、薄膜強度には、PMMA ブラシの高反発特性、サイズ排除特性、相互貫入・絡み合いが重要な役割を果たす。これらの特性は、ブラシ分子量や粒子間界面であるブラシ層最外面の表面占有率によって、大きく変化する。そこで、PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子について、良溶媒中における粒子分散性変化を観察し、分子量・表面占有率との相関を検討した。

まず、PMMA ブラシ修飾の起点となる BHE 固定化による良溶媒中での分散性変化について確認するため、表面修飾を行っていない CeO_2 粒子 (As-synthesized CeO_2)、重合開始基 BHE の固定化を行った CeO_2 粒子 (CeO_2 -BHE) をテトラヒドロフラン (THF) 中に分散させ静置した。図 3.4 に分散直後、および 30 min 静置後の観察写真を示す。表面修飾を行っていない CeO_2 粒子は、超音波による分散処理から撮影までの数秒間で沈降が始まったのに対し、BHE 固定化を行った粒子はほとんど沈降が見られなかった。30 min 静置後はいずれも沈降が進行したが、表面修飾を行っていない粒子と比較して BHE 固定化粒子は白濁しており、沈降が完全には終了しなかった。これより、BHE の固定化のみでも、ある程度は粒子分散性を向上させられるとわかった。

次に、修飾 PMMA ブラシ分子量による分散安定性変化を検討するため、分子量の異なる PMMA ブラシを修飾した CeO_2 粒子を良溶媒である THF 中に分散させ静置した時間変化を観察した写真を図 3.5 に示す。いずれの試料も分散処理直後は沈降が見られず、静置開始から 2 h 経過まではほとんど変化が見られなかった。3 h 経過後は $M_w = 35,000$ 以外の試料について沈降が確認され、それ以降は時間経過とともに試料間の差が大きくなった。11 h 経過以降は $M_w = 16,000 - 35,000$ では分子量が小さい粒子ほど沈降速度が大きく、 $M_w = 91,600$ は分子量が小さい $M_w = 25,300$ と同程度の沈降状態であった。

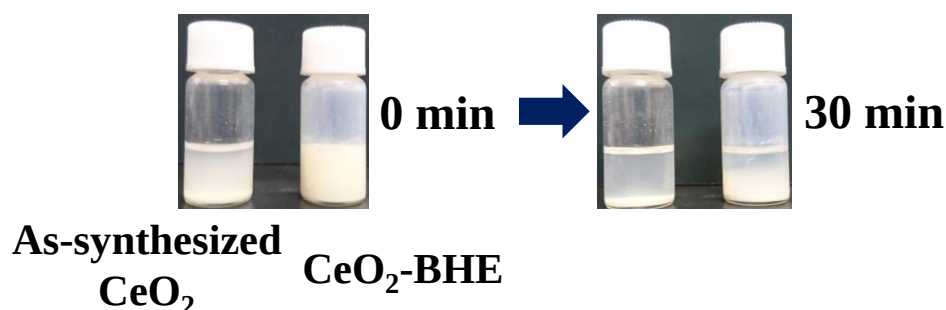


図 3.4 重合開始基固定化前後の CeO_2 粒子沈降速度比較写真
(左) 重合開始基 BHE 固定化前、(右) 重合開始基 BHE 固定化後

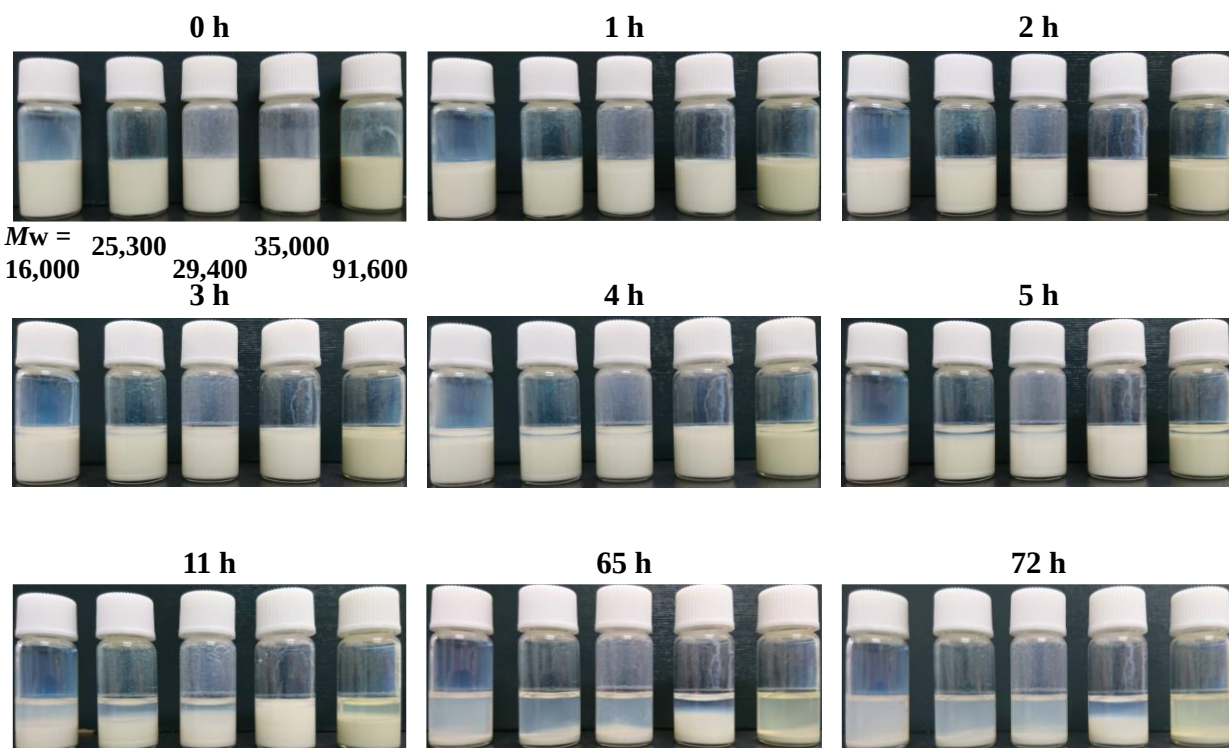


図 3.4 PMMA 修飾 CeO_2 粒子の THF 溶液中における沈降速度比較写真 左から順に $M_w = 16000, 25300, 29400, 35000, 91600$

PMMA の密度は 1.19 g/cm^3 であり、ブラシ形態をとり密度が上昇しても、基材 CeO_2 粒子の密度が 7.13 g/cm^3 であることを考慮すると、PMMA ブラシ層が厚いほど PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子の密度は小さくなる。THF 溶液中における $200 - 400 \text{ nm}$ の粒子の沈降速度は Stokes の式により決定される。Stokes の法則は粒子形状が球形であること、および粘性が慣性より十分に大きいこと、つまりレイノルズ数 Re が十分に小さいことを前提とする。基材 CeO_2 粒子は球形であり、さらにポリマーブラシ修飾によって良溶媒中における粒子形状は剛体球に近づくため[1]、観察を行った PMMA 無頼修飾 CeO_2 粒子は Stokes の法則を適用できる形状である。レイノルズ数は以下の式で表される。

$$Re = \frac{\rho_f v d}{\eta}$$

ここで、 ρ_f は分散媒密度、 v は粒子沈降速度、 d は粒子直径、 η は分散媒粘度である。本研究において、 $\rho_f = \rho_{\text{THF}} = 889 \text{ kg m}^{-3}$ 、 $d = 2.0 \times 10^{-7} - 4.0 \times 10^{-7} \text{ m}$ 、 $\eta = 0.486 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ であるため、これが 1 未満となる粒子速度は $v < 2.7 - 1.3 \text{ m s}^{-1}$ である。これに対して、今回の観察では最も沈降が速かった $M_w = 16,000$ の粒子でも 1.5 cm 程度の THF 中を沈降するのに 11 h 以上かかった。ここで、均一粒径粒子群の沈降速度は図 3.5 に示すように、粒子濃度の上昇に伴って減少すると知られている[5]。本実験で

用いた THF 分散液中の粒子濃度は 0.5 vol.% 程度であるため、図 3.5 よりこの沈降速度は単一粒子の沈降速度とほとんど同一であるとわかる。よって、本実験で観察を行った PMMA ブラシ修飾粒子の沈降には Stokes の式を適用できる。

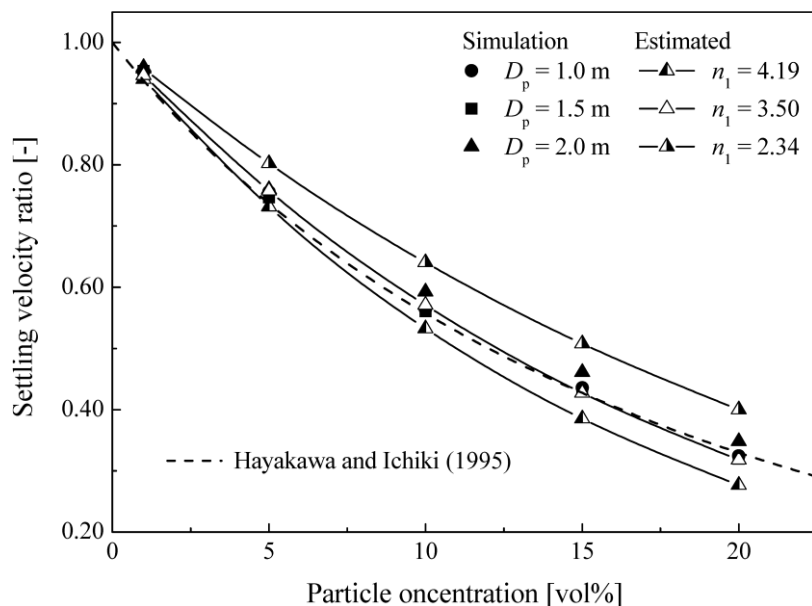


図 3.5 均一粒径粒子群の濃度と沈降速度の関係[5]

Stokes の式を以下に示す。

$$v = \sqrt{\frac{4(\rho_p - \rho_f)gd}{3\rho_f C_d}}$$

ここで、 g は重力加速度、 ρ_p は粒子密度、 C_d は抵抗係数を示す。本実験においてレイノルズ数 $Re \ll 1$ であるため、抵抗係数 C_d は以下のように近似できる。

$$C_d = \frac{24}{Re}$$

これより、Stokes の式は以下のように表される。

$$v = \frac{g(\rho_p - \rho_f)}{18\eta} d^2$$

分散媒密度および分散媒粘度は一定であるとして、PMMA ブラシ修飾による粒子径増

大と粒子密度低下の影響を検討することで、PMMA ブラシ修飾によって良溶媒中の沈降速度がどのように変化するかを予測できる。

PMMA ブラシ修飾後の粒子密度 ρ_p' および、粒子半径 r' は以下のように表される。

$$\rho_p' = \left(\rho_{\text{CeO}_2} \frac{4}{3} \pi r^3 + \rho_{\text{PMMA}} \frac{4}{3} (r'^3 - r^3) \right) \div \frac{4}{3} \pi r'^3$$

$$r' = r + h$$

ここで、 ρ_{CeO_2} と ρ_{PMMA} はそれぞれ CeO₂ と PMMA の密度、 r は基材粒子半径、 h はブラシ層厚さを示す。これらを用いて求められる PMMA 修飾粒子の終端沈降速度 v' と PMMA ブラシ未修飾 CeO₂ 粒子の終端沈降速度 v_0 の差は、以下のように表される。

$$v' - v_0 = \frac{4gr^2}{18\eta} \left(\rho_{\text{PMMA}} \left(X^2 - \frac{1}{X} \right) + \rho_{\text{CeO}_2} \left(\frac{1}{X} - 1 \right) + \rho_{\text{THF}} (1 - X^2) \right)$$

ただし、 $X = \frac{r+h}{r}$ であり、 ρ_{THF} は THF の密度を示す。このとき、括弧内を 0 とする方程式について、判別式が正となることから、PMMA 修飾 CeO₂ 粒子はあるブラシ層厚さまでの PMMA 修飾によって THF 中の沈降速度が低下するものの、閾値を超える厚さの PMMA 修飾により沈降速度が増大し、最終的には修飾前の粒子を超える沈降速度を示すと予想される。本実験の場合、 $X = 2.14$ において、つまり PMMA ブラシ層厚さが 114 nm のとき沈降速度が最低となる。 $M_w = 91,600$ のブラシ層厚さは 116 nm であると求められるため、本実験で観察した試料中では最も沈降が遅いと予測された。

観察結果がこの予測と異なったのは、PMMA ブラシ間の相互貫入および絡み合いの発生が要因であると推測される。いずれの分子量においても、PMMA ブラシは良溶媒中で比較的剛直に伸長した濃厚領域にある。しかし、短鎖ブラシの表面占有率が 20 % 程度であるのに対し、長鎖ブラシは 10 %であった。このため、長鎖ブラシでは相互貫入および絡み合いが容易に起こったと示唆された。

溶媒中の粒子分散性は、本研究で目的とする粒子の緻密充填に対して重要な因子である。表面占有率の低い $M_w = 91,600$ で起こったと考えられる相互貫入・絡み合いは、この溶媒中粒子分散性に対しては不利となる。しかしながら、表面処理を行っていない粒子や重合開始基の BHE のみを固定化したものと比較すると、粒子分散性の向上が確認されており、また、薄膜形成および薄膜の強度向上に対しては有利に働く可能性がある。

3-3-2 PMMA ブラシ鎖長による粒子配列および粒子間相互作用の制御

薄膜中粒子配列制御に向け、乾燥膜中における PMMA ブラシ修飾粒子間相互作用を制御する必要がある。そこで、PMMA 修飾 CeO_2 粒子のスラリーを基板上にドロップキャストして粒子配列膜を作製し、粒子間相互作用とブラシ分子量、表面占有率の相関を検討した。PMMA ブラシ修飾粒子のドロップキャストには溶媒としてトルエンを用い、滴下先としてガラス基板上に広げた精製水を用いた。このとき、図 3.6 に示すようにトルエン、水、大気の三相界面にはそれぞれの界面張力が働く。

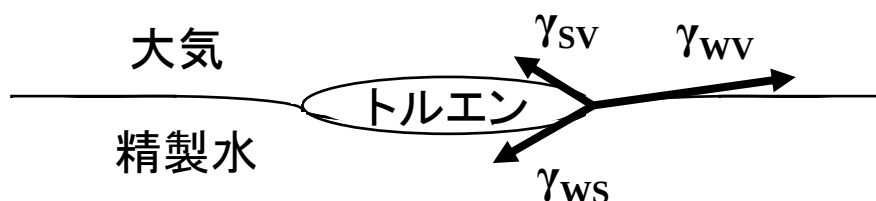


図 3.6 精製水、トルエン、大気の三相界面に働く力の模式図

ここで、拡張係数 $S = \gamma_{wv} - \gamma_{sv} - \gamma_{ws}$ が正となるため、トルエンは分散質である PMMA 修飾粒子とともに水上に広がり、薄膜を形成すると考えられる。

BHE 修飾粒子、および PMMA 修飾 CeO_2 粒子を 0.60 vol.% となるようにトルエンに分散させ、硫酸処理を行ったガラス基板上に広げた 1 mL の精製水上にドロップキャストを行った。なお、滴下粒子量は基板全面に単粒子膜を形成できる量とした。トルエンスラリーを精製水上にドロップキャストし、乾燥させた粒子配列膜の肉眼観察写真を図 3.7 に示す。ドロップキャスト前の粒子は乳白色であったが、PMMA 修飾粒子は一部が薄青色を呈していた。粒子径は 200 nm 超であり、最密に充填された場合の光路長差は 400 nm 超となる。これより、PMMA 修飾粒子、特に短鎖ブラシ修飾粒子の一部は密に配列して構造色を呈したと示唆された。これに対して、BHE 修飾粒子は色に変化が見られなかったことから、粒子が規則的に配列してなかったと考えられる。しかし、程度の差はあるもののいずれも粒子が偏在しており、均一な膜形成には至らなかった。ドロップキャスト後の粒子拡散挙動においても、ドロップキャスト直後は基板全面に拡散した粒子が、基板辺縁部で水面が湾曲した部分に落ち込んだり、トルエンの揮発に伴って一部に凝集したりする動きが確認された。

それぞれの粒子分布状態をより詳細に確認するため、SEM によって観察した写真のうち低倍率のものを図 3.8 に、高倍率のものを図 3.9 に示す。いずれの粒子についても、肉眼で粒子が凝集している部分は避け、均一に分散している部分を観察した。図 3.8 の低倍率での観察より、肉眼で均一に分布しているように見える部分においても粒子が広

く存在しない部分があり、膜が形成されなかったとわかった。最も広く粒子が分布したように見える $M_w = 16,000$ においても、1 mm に満たない島が形成されているのみであった。他の粒子においても島が見られたが、いずれも $M_w = 16,000$ と比較すると小さく、 $M_w = 25,300$ では1つの島が $10\ \mu\text{m}$ 程度であった。

図 3.9 でそれぞれの島について高倍率で観察したところ、分子量によって粒子の分散状態に差が見られた。BHE 修飾粒子では粒子が分散しているものの、緻密に充填されなかった。これに対して、PMMA 修飾粒子はいずれも比較的密に充填された。 $M_w = 16,000$ はほぼ単層で密に充填され、 $M_w = 25,300$ は密であるもののテラスを形成しながら複数層が積層し、 $M_w = 91,600$ は塊状の凝集体を形成した。

BHE 固定化粒子と PMMA 修飾粒子の比較より、BHE 固定化のみでは良溶媒中における粒子分散安定性を十分に向上させ、緻密に粒子を充填することが困難であるとわかった。また、各分子量における粒子凝集状態を良溶媒中における沈降速度と併せて考えると、表面占有率の低下とともに PMMA ブラシ間の相互貫入・絡み合いが多く起こり、粒子を再凝集させるとわかった。しかし、最も表面占有率が高く均一に粒子が分布すると思われる $M_w = 16,000$ においても、図 3.7 で確認されたように、水上へのドロップキャストでは基板全面に均一に粒子を分布させることは困難であった。

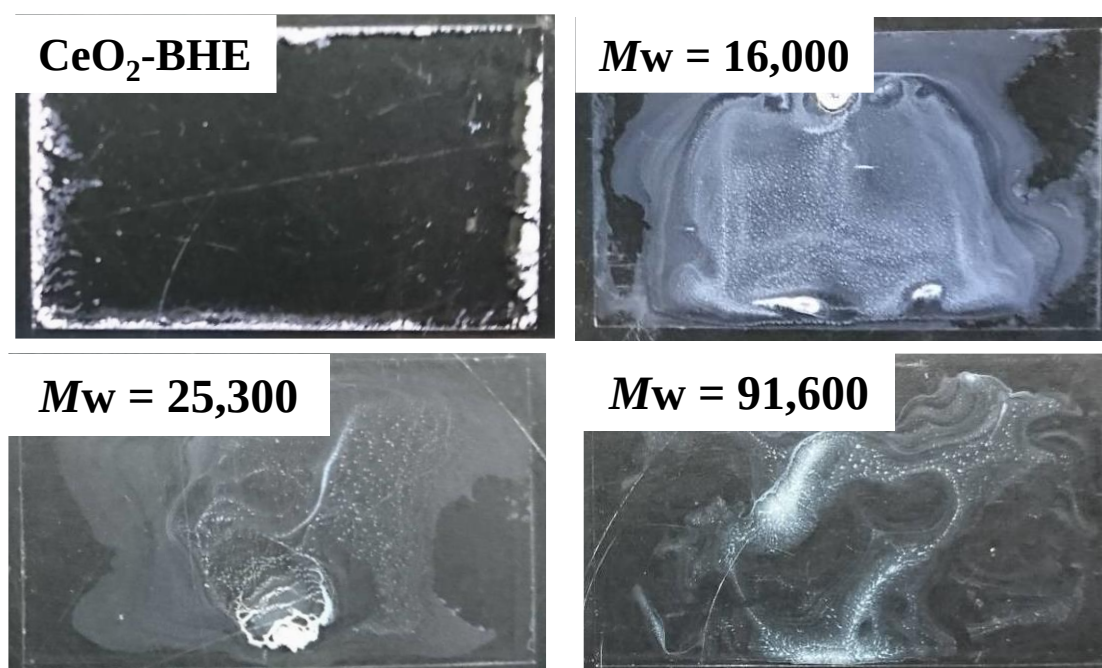
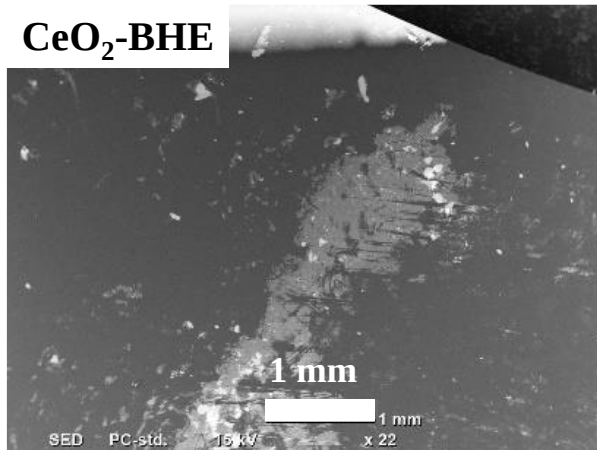


図 3.7 精製水上にドロップキャストした BHE または PMMA 修飾 CeO_2 粒子配列膜の写真

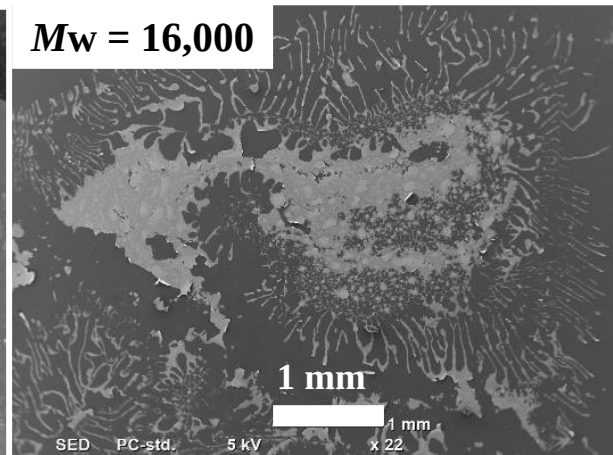
粒子量 0.60 vol.% のトルエンスラリーを 1 mL の精製水上にドロップキャストした

(左上) BHE 固定化粒子、(右上) $M_w = 16,000$ 、(左下) $M_w = 25,300$ 、(右下) $M_w = 91,600$

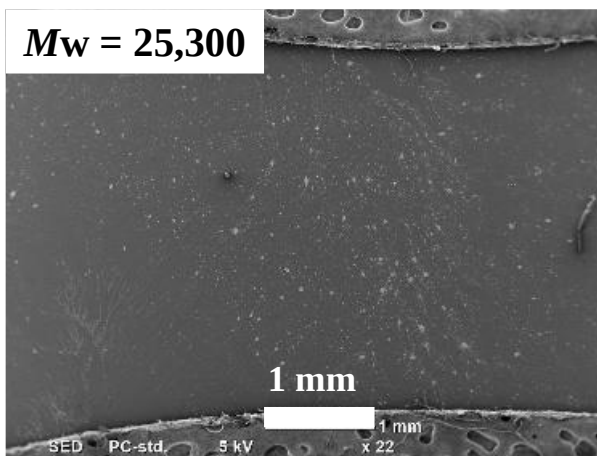
CeO₂-BHE



$M_w = 16,000$



$M_w = 25,300$



$M_w = 91,600$

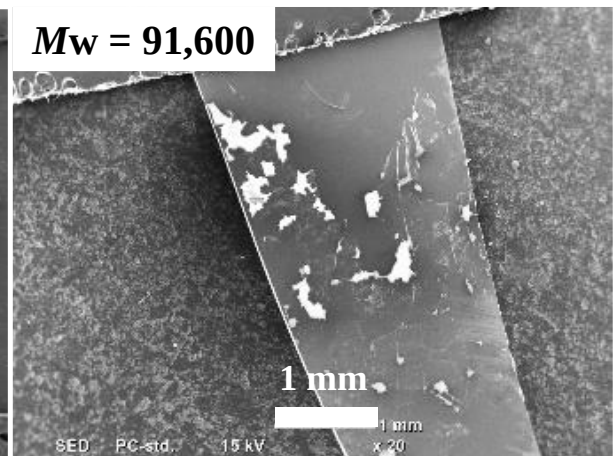


図 3.8 精製水上に 0.60 vol.%のトルエンスラリーのドロップキャストを行った BHE または PMMA 修飾 CeO₂ 粒子の低倍率 SEM 画像

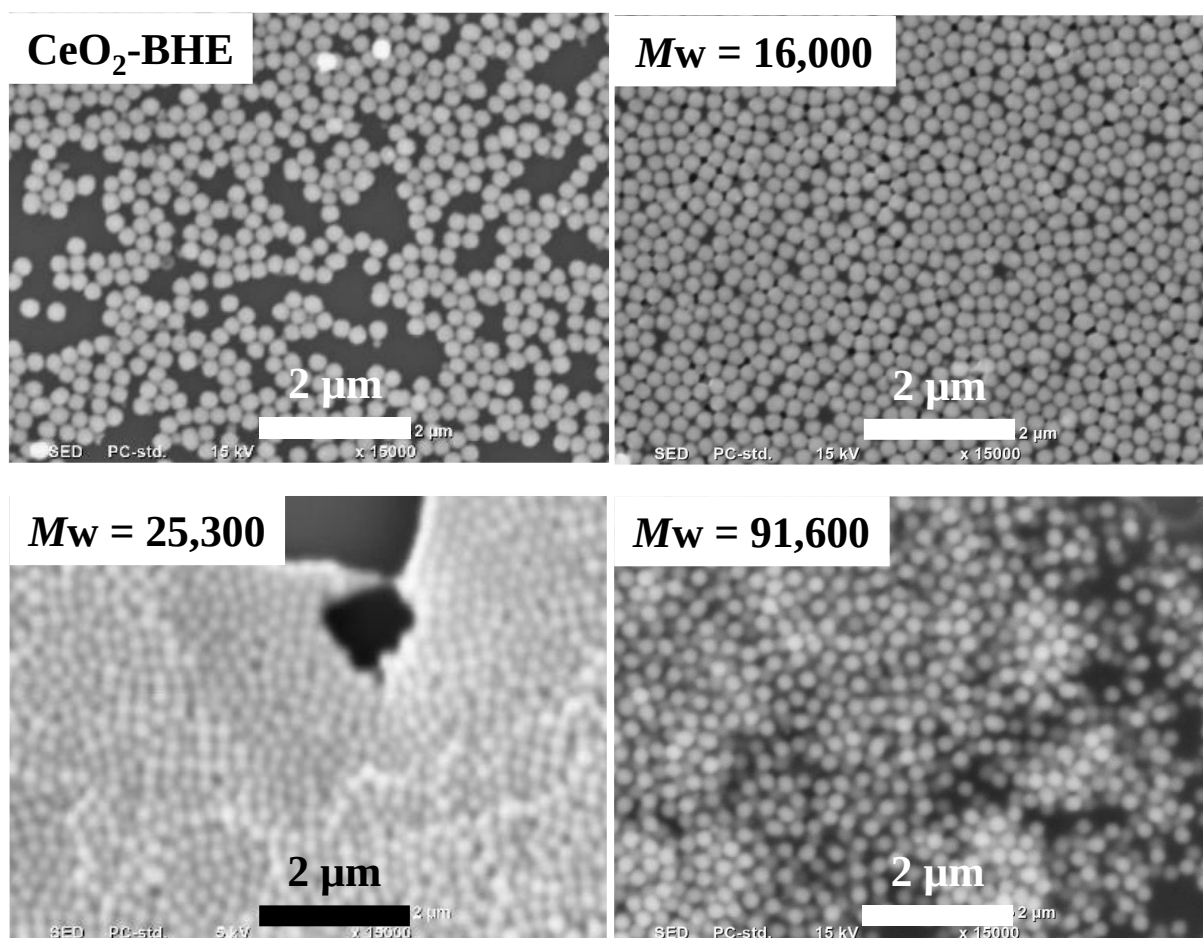


図 3.9 精製水上にドロップキャストを行った BHE または PMMA 修飾 CeO_2 粒子の高倍率 SEM 画像

本研究で目標とする酸素分離膜等の用途では大面積の成膜が必要である。また、種々の形状や複数のセラミックスの積層体を形成することを考慮すると、水上への置換は実用に適さない。そこで、スプレーコーティングなどへの応用を見据え、硫酸による表面処理を行ったガラス基板上へ直接ドロップキャストを試みた。

図 3.10 に、トルエンスラリーを硫酸処理後のガラス基板上に、ドロップキャストした観察写真を示す。表面修飾を行っていない粒子は、基板上に凝集体が偏在し乳白色であることから、分散せず薄膜も形成しなかったとわかった。PMMA 修飾粒子はいずれも基板全面に粒子が分布しており、広く構造色とみられる青色が確認されたことより、基板全面にわたって比較的均一に分布したと示唆された。

より詳細な観察のための SEM 写真のうち低倍率のものを図 3.11 に、高倍率のものを図 3.12 に示す。図 3.11 より、ブラシ修飾粒子はいずれも基板全面にわたって粒子が分布したとわかった。表面占有率の高い短鎖の $M_w = 25,300$ では最密充填ではないものの観察範囲全体にわたって粒子 2 層程度の比較的均一な粒子分布が見られた。これに対し、

表面占有率の低い長鎖の $M_w = 91,600$ では比較的大きな凝集体や粒子の存在しない領域が見られた (図 3.12)。いずれにおいても粒子間の一部に糸のようなものが観察されたことから、程度の差はあるもののいずれの分子量においても PMMA ブラシの相互貫入・絡み合いが起こったと考えられる。特に、長鎖では観察画像中央部を左右に横断する亀裂部分に、PMMA ブラシ絡み合いの痕跡が多く見られた。

以上より、基板に対するドロップキャストによって、大面積の均一製膜が可能であると明らかになった。また、粒子間相互作用は水上ドロップキャスト膜と同様に、表面占有率によって変化するとわかった。

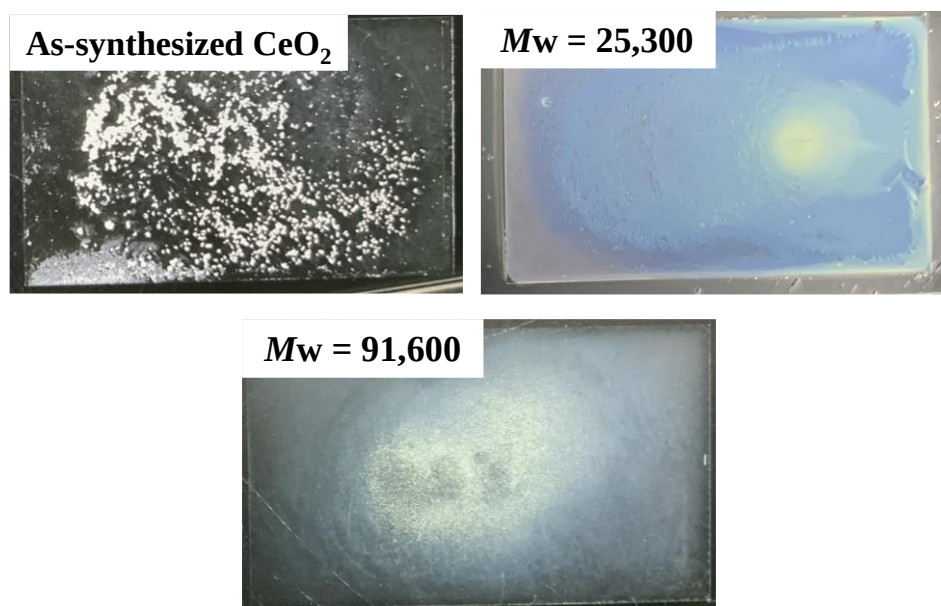


図 3.10 ガラス基板上にドロップキャストした PMMA 修飾 CeO_2 粒子配列膜の写真
PMMA ブラシを修飾した CeO_2 粒子量 0.60 vol.% のトルエンスラリーを硫酸で処理したガラス基板に 160 μL だけドロップキャストした

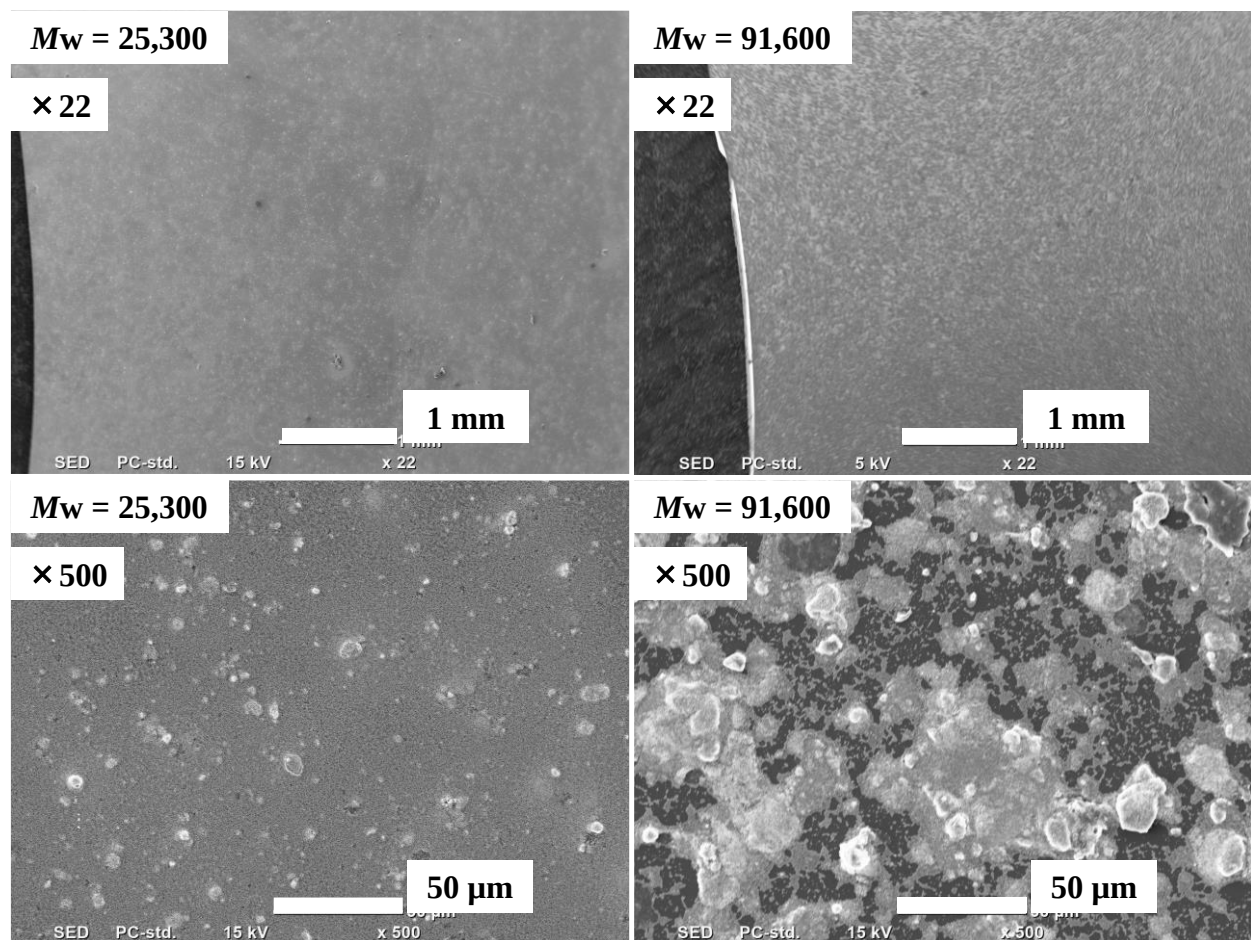


図 3.11 ガラス基板にドロップキャストした PMMA 修飾 CeO_2 粒子の低倍率 SEM 像

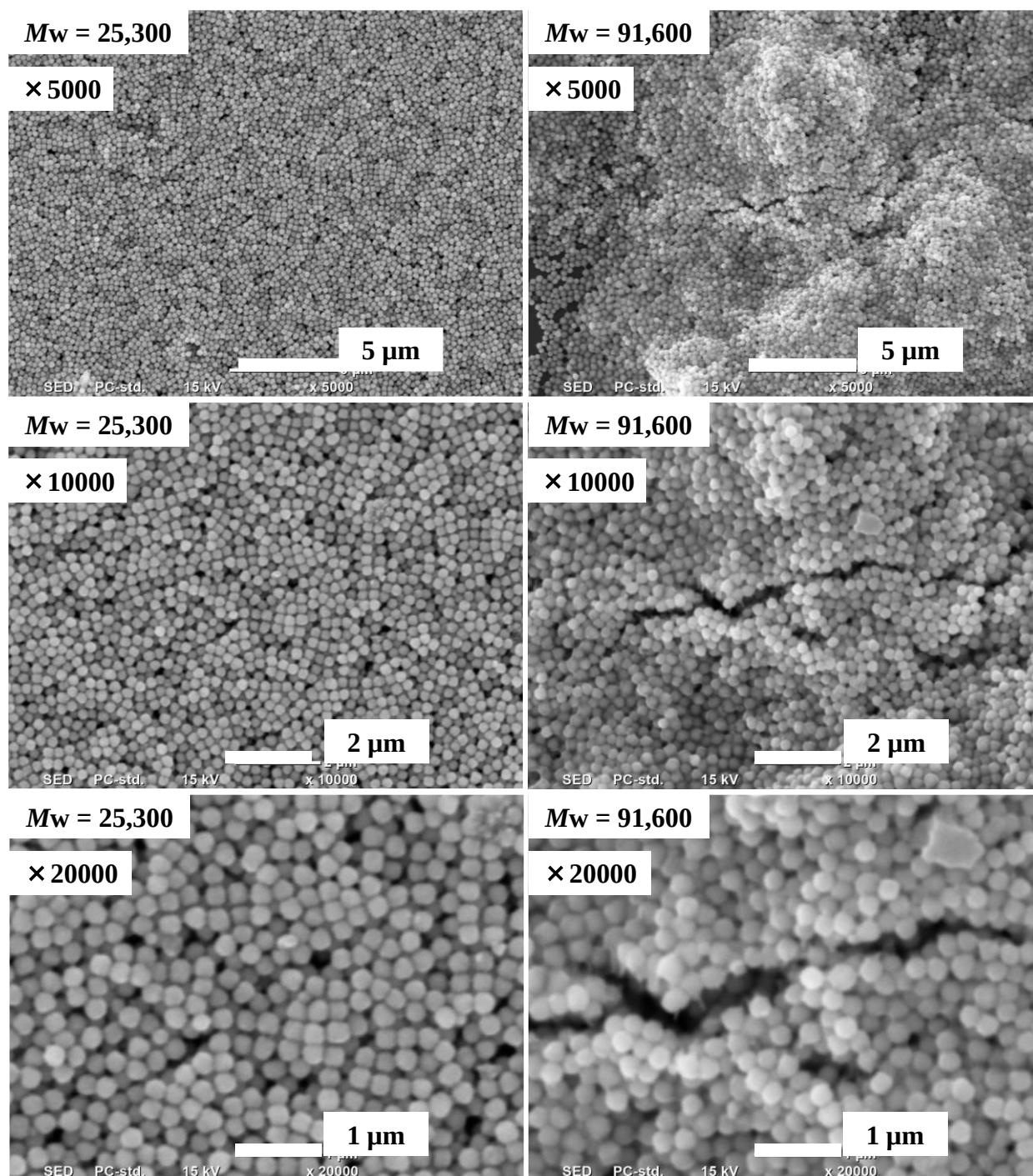


図 3.12 ガラス基板にドロップキャストした PMMA 修飾 CeO_2 粒子の高倍率 SEM 像

次に、倍率 10,000 倍の SEM 画像について二次元高速フーリエ変換（2D-FFT）を行い、粒子配列の規則性を評価した。図 3.13 に各分子量の SEM 画像について、2D-FFT の結果を示す。2D-FFT 処理は Image J を用いて、8-bit グレースケールの画像に対して行った。短鎖において中心部から等間隔の明確な境界を持つリング状の縞が確認された。一方で、長鎖では境界が不鮮明なリングが見られており、さらに、短鎖においては 4 重までの縞が明確に確認されたが、長鎖では明確に確認できる縞は 2 重までであった。これらより、短鎖は長鎖と比較して広い範囲にわたって、より規則的に粒子が配列したと示唆された。

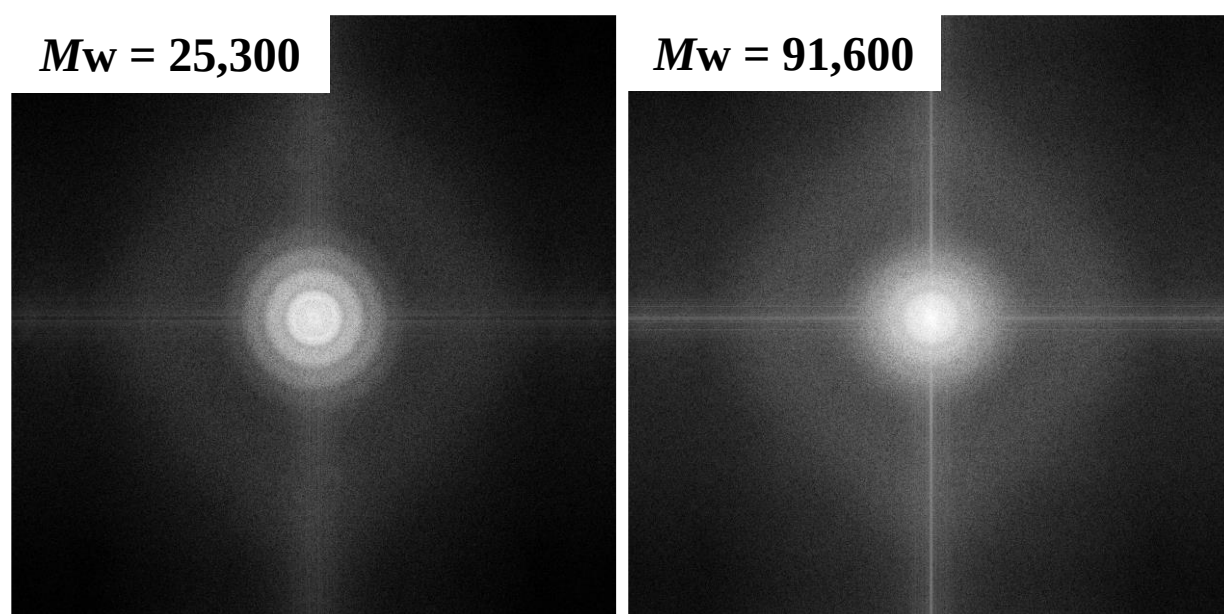


図 3.13 ガラス基板上にドロップキャストを行った PMMA 修飾 CeO_2 粒子の倍率 10,000 倍の SEM 画像についての 2D-FFT 画像

修飾された PMMA ブラシの分子量は大きく異なることから、粒子径や粒子の形状が基材由来のものから変化したと考えられる。そこで、SEM 画像中の粒子について粒子径および形状の確認を行った。倍率 15,000 倍の SEM 画像を用いて短鎖では 325 個、長鎖では 426 個の粒子をカウントし、粒子の大きさおよび円形度の分布を求めた。円形度 Circularity は以下の式で定義される値で、1 に近いほど真円に近いことを示す。

$$R = \frac{4\pi S}{L^2}$$

ここで、 R は円形度、 S は面積、 L は周囲長を示す。

図 3.14 に各分子量における粒径分布を、図 3.15 に円形度の分布を、表 3.1 にこれらの値を示す。短鎖ブラシ修飾粒子は長鎖ブラシ修飾粒子と比較して平均粒子径が 30 nm 小さく、円形度が高く、いずれの標準偏差も小さかった。それぞれのブラシが乾燥することによるブラシ層厚さの収縮率は、短鎖ブラシで 32.0 %、長鎖ブラシで 66.9 %であった。また、図 3.16 に示す N_2 吸着測定結果からわかるように、PMMA ブラシ修飾および乾燥に伴って吸着量および細孔容積が大きく減少した。さらに、BET 法による比表面積も PMMA ブラシ未修飾 CeO_2 粒子では $159 \text{ m}^2/\text{g}$ であったものが、短鎖ブラシ修飾後は $20.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、長鎖ブラシ修飾後は $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ へ減少した。これらより、乾燥に伴って粒子表面に垂直な方向へのブラシ収縮だけでなくブラシの屈曲が生じ、さらにその屈曲の大きさは分子量と表面占有率に応じて変化すると示唆された。

楕円体型粒子に対する長鎖ブラシの修飾を行った先行研究では、より長鎖のブラシ修飾が良溶媒中で粒子形状を球形に近づけると確認されたが[1]、乾燥状態ではこれと異なる現象が確認された。ここで、ブラシ修飾粒子は溶媒の乾燥に伴って粒子間に圧縮応力が加わるとともに、ブラシの収縮に伴って絡み合いを起こした粒子間では引張応力が働くと考えられる。これらの応力印加の結果、PMMA 修飾粒子形状が変形したと示唆される。

ここで、長鎖ブラシの方が大きく変形したのは、同じ濃厚領域にあっても表面占有率の差によってブラシ間斥力が異なり、長鎖ブラシが短鎖ブラシより柔軟であるためだと推測された。本研究では、鎖長の増大に伴ってブラシ間隔は低下し、表面占有率は長鎖で 10.7 %、短鎖で 18.3 %であった。このため、ブラシ末端部を比較すると短鎖ブラシがより剛直だと考えられる。

以上より、粒子形状の均一性はブラシ分子量と表面占有率により変化するとわかった。具体的には、粒子形状の均一性向上には表面占有率の高い長鎖ブラシ修飾が有効であると考えられた。

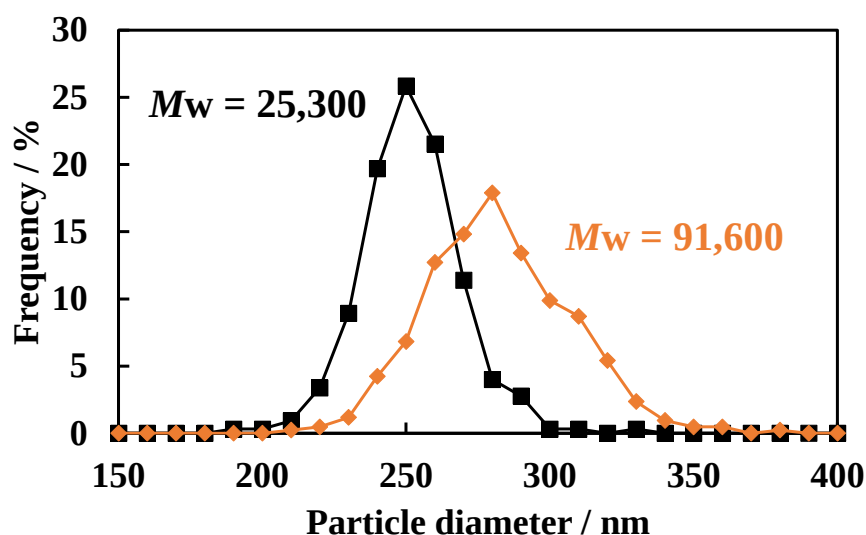


図 3.14 各分子量の PMMA 修飾 CeO_2 粒子の粒子直径分布

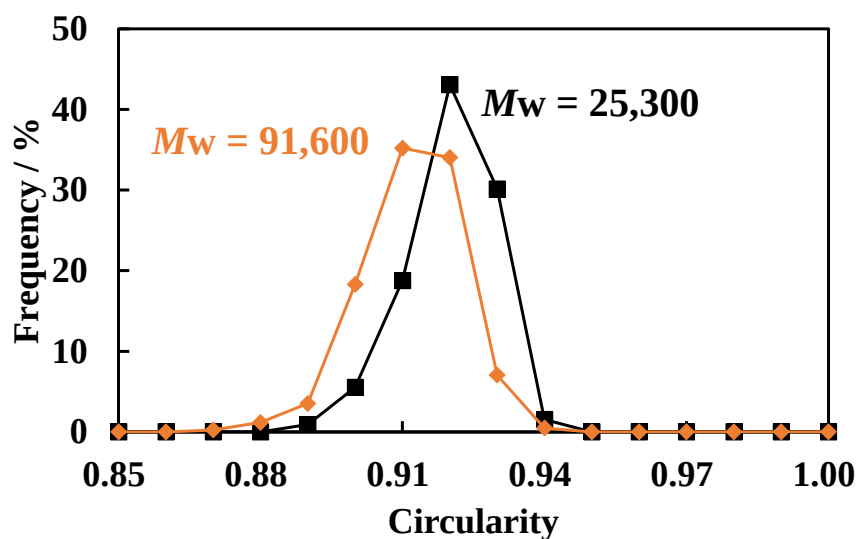


図 3.15 各分子量の PMMA 修飾 CeO_2 粒子の円形度分布

表 3.1 各分子量の PMMA 修飾 CeO_2 粒子の粒子径および円形度

修飾 PMMA 分子量 M_w	粒子直径 [nm]	標準偏差	円形度	標準偏差
25,300	247.7	17.2	0.915	0.008
91,600	277.2	24.8	0.907	0.010

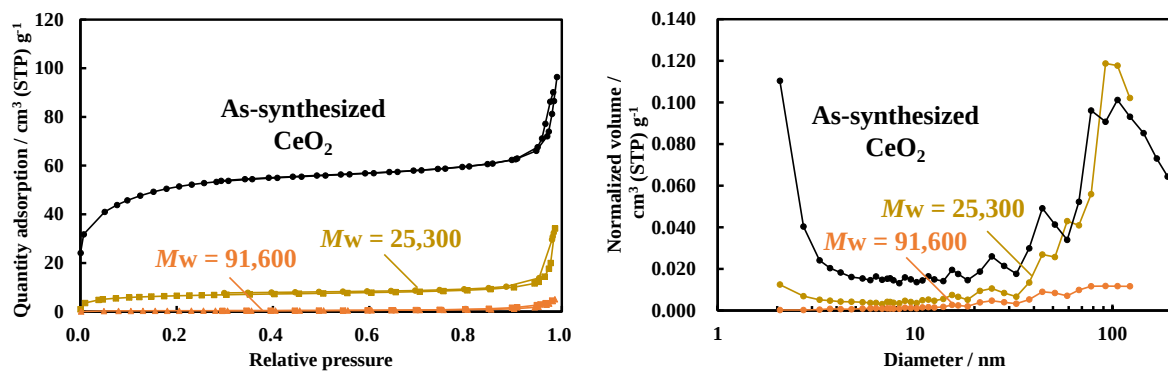


図 3.16 $M_w = 25,300$ および $91,600$ の PMMA ブラシ修飾前後の CeO_2 粒子についての吸脱着等温線（左図）および BJH プロット（右図）

3-4 本章のまとめ

粒子直径 $d = 200 \text{ nm}$ の CeO_2 粒子に分子量の異なる PMMA ブラシを修飾し、良溶媒中における粒子沈降速度を確認した。Stokes の式から本研究で調製した濃厚 PMMA ブラシでは分子量の増大とともに沈降速度が低下すると予測されたが、表面占有率の低い $M_w = 91,600$ では沈降速度が増加した。これより、PMMA ブラシは比較的剛直に伸長する濃厚領域にあっても表面占有率の低下とともに相互貫入および絡み合いを起こすと考えられた。そこで、PMMA 修飾粒子のトルエンスラリーをドロップキャストしたところ、表面占有率の高い短鎖ブラシ修飾粒子では規則的な粒子配列が見られた一方で、長鎖ブラシ修飾粒子ではブラシ間絡み合いの痕跡が見られた。これらより、ブラシ間相互作用はブラシ形態ではなく表面占有率により決定されることを見出した。さらに、表面占有率の低いブラシを修飾した粒子では、粒子形状が球形から変化すると明らかになった。

以上より、緻密膜作製には粒子間相互作用の制御が重要であり、粒子間相互作用や粒子形状は表面占有率と分子量により制御できると明らかになった。具体的には、ブラシ間の絡み合いを利用するためには表面占有率の低いブラシ修飾が、粒子形状の均一化には表面占有率の高いブラシ修飾が有効であるとわかった。

参考文献

- [1] Y. Huang, T. Sasano, Y. Tsujii, K. Ohno, *Macromolecules*, **49** (2016) 8430-8439.
- [2] M. Rey, T. Yu, K. Bley, K. Landfester, D.M.A. Buzza, N. Vogel, *Langmuir*, **34** (2018) 9990-10000.
- [3] K. Ohno, T. Morinaga, S. Takeno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Macromolecules*, **39** (2006) 1245-1249.
- [4] J.A. Pelesko 著, 鈴木宏明 訳, *自己組織化 自然界の法則に学ぶ未来のエンジニアリング*, 森北出版株式会社 (2015) 108-109.
- [5] 西浦泰介, 下坂厚子, 白川善幸, 日高重助, *化学工学論文集*, **32** (2006) 341-347.

第 4 章

表面反応を利用する

機能性セラミックスに対する

PMMA ブラシ修飾および

La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型

酸化物組成による

重合開始剤固定化状態変化

4-1 緒言

酸素透過セラミックスは PMMA 重合を阻害する酸素を容易に脱離することから、酸素透過セラミックス粒子上において PMMA 重合が可能であるかを検討する必要がある。また、酸素透過セラミックスは BHE 固定化サイトである金属カチオンが複数存在する組成が多く、粒子上に存在する BHE の絶対量はもとより BHE の固定化カチオンサイトを決定する因子も明らかにされていない[1]。

本章では、酸素透過セラミックス上における PMMA ブラシ重合状態について検討を行うとともに、組成を変化させたペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ に対し BHE の固定化を試みた。BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の比表面積変化から表面被覆状態を評価し、BHE 固定化量を決定する因子の解明を試みた。

4-2 実験方法

4-2-1 試料調製

本章で用いた La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物は、アモルファスリンゴ酸前駆体法 (Amorphous Malate Precursor method; AMP 法) によって合成した。この手法では、固相反応法と比較して組成が均一な粒子を得られる。本研究では、表 4.1 に示す金属硝酸塩・酢酸塩、ヒドロキシカルボン酸であるリンゴ酸を出発原料として用いた。まず、目的組成である La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の化学量論比に従って秤量後、イオン交換水に溶解させ、試料中金属イオン物質量の 1.5 倍のリンゴ酸 (1 mol の ABO_3 であれば金属イオン量は 2 mol となるのでリンゴ酸添加量は 3 mol) を加えた。この混合溶液を加熱・攪拌して濃縮し、約 350 °C で 2 h の蒸発乾固させた後、メノウ乳鉢で約 20 min 粉碎して前駆体を得た。この前駆体を 850 °C で 5 h 仮焼成を行い、メノウ乳鉢で粉碎したものを、Air 100 mL/min 流通下において、1050 °C で 5 h 焼成を行うことで目的の La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物を得た。

表 4.1 La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物出発原料

試薬			純度	メーカー
A-site	硝酸ランタン六水和物	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	-	Wako
	硝酸ストロンチウム	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	> 99.0 %	SIGMA
B-site	酢酸コバルト四水和物	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	> 99.0 %	Wako
	硝酸鉄九水和物	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	> 99.0 %	キシダ化学
有機酸	DL-リンゴ酸	$\text{HOCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$	> 99.0 %	キシダ化学

なお、重合開始基 BHE の固定化、および PMMA ブラシ修飾は前章までと同様の手法で行った。

4-3 結果と考察

4-3-1 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に対する PMMA ブラシ修飾状態の確認

図 4.1 に $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子に対して開始剤 BHE を固定化した後 ($\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -BHE) の、 N_2 吸脱着等温線と BJH 法による細孔分布を示す。なお、BET 法により求められる比表面積は $1.81 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。吸脱着等温線は II 型と III 型を併せたような形状であることから、細孔が存在しないか、あるいはマクロポアが存在する可能性がある。マクロポアの詳細な分析に N_2 吸着測定は向かないものの、細孔分布に注目すると 100 nm を超える孔の存在が示唆された。一方、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子に対する二次電子観察画像 (図 4.2) からは、 100 nm を超える孔は確認されなかった。これより、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上にはほとんど孔が存在せず、細孔分布でみられた 100 nm 超の孔は粒子凝集体内の間隙に対応すると考えられた。つまり、PMMA ブラシの生長を阻害する微細孔が存在しないことから、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子については BET 法より求められた比表面積を用いて PMMA ブラシ形態を予測することとした。

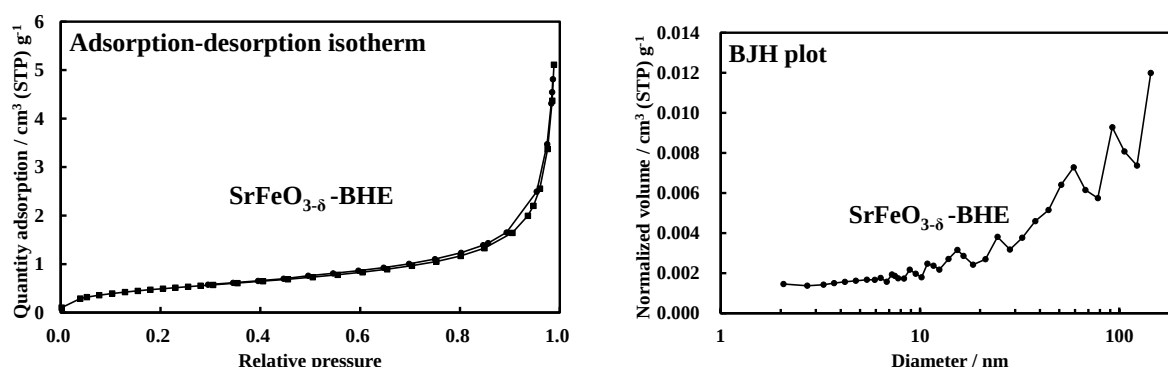


図 4.1 開始剤 BHE 固定化後のペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の N_2 吸脱着等温線および BJH 法による細孔分布

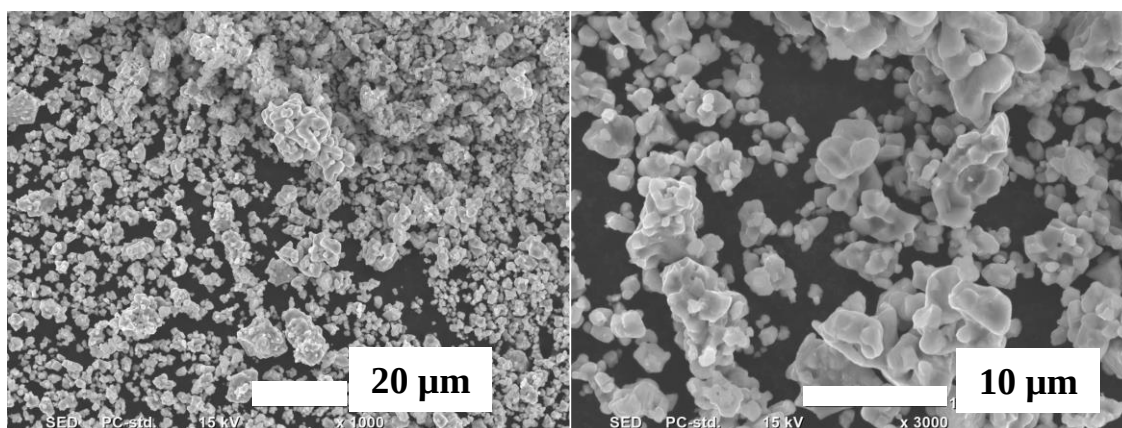


図 4.2 開始剤 BHE 修飾前のペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の SEM 観察画像

前述の仮定に基づき、 $\text{SrFeO}_{3.8}$ に対して修飾した PMMA ブラシの形態を求めた（表 4.1）。 $M_w = 4,500$ のブラシは濃厚領域、 $M_w = 9,100$ は準希薄領域にあると予測された。ここで、粒子サイズは数百 nm – 数 μm とばらつきがあるため、形態予測の計算においては粒径 1 μm の球形であることを仮定した。

$M_w = 4,500$ のブラシは表面占有率が CeO_2 ($M_w = 91,600$) を超えたものの、分子量は非常に小さかった。この原因として、第 2 章で述べたリガンドと基材粒子との相互作用、あるいは触媒 CuCl が $\text{SrFeO}_{3.8}$ からの酸素供給によって酸化されることが考えられる。そこで、この原因を確かめるために、ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ から酸素を脱離させたブラウンミラライト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ を調製し、これに対して PMMA ブラシ修飾を行った。

ブラウンミラライト型構造の $\text{SrFeO}_{3.8}$ に修飾した PMMA ブラシの形態を表 4.2 に示す。ブラウンミラライト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ では、ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ と同じ重合条件であっても、分子量が大きくなる傾向が見られた。特に、 $M_w = 60,200$ についてはペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ 上の $M_w = 9,100$ のブラシと比較して原料濃度は 1.5 倍、重合時間は 1.3 倍であったが、分子量は 6.6 倍に増大した。PMMA ブラシの重合度は重合時間に正比例するため、この分子量の大幅な増大は基材 $\text{SrFeO}_{3.8}$ 粒子による触媒酸化の抑制に起因すると示唆された。一方、グラフト密度はペロブスカイト型とブラウンミラライト型でほとんど違いが生じておらず、重合開始剤 BHE の固定化量は同じであると考えられる。

表 4.1 ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3.8}$ に対して修飾した PMMA ブラシ分子量

分子量 [g/mol]	4,500 PDI = 1.29	9,100 PDI = 1.68
グラフト密度 [chains/nm ²]	0.25	0.09
粒子表面に占める比率 [%]	13.7	5.3
ブラシ層の厚さ [nm]	> 4.8	> 6.4
表面占有率 [%]	> 13.9	> 5.3
ブラシ形態	濃厚	準希薄

表 4.2 ブラウンミラライト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ に対して修飾した PMMA ブラシ分子量

分子量 [g/mol]	6,400 PDI = 1.38	54,500 PDI = 1.20
グラフト密度 [chains/nm ²]	0.17	0.05
粒子表面に占める比率 [%]	9.5	2.9
ブラシ層の厚さ [nm]	> 5.6	> 29.9
表面占有率 [%]	> 9.6	> 2.7
ブラシ形態	濃厚	準希薄

4-3-2 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子表面における重合開始基固定化状態の追跡

$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子のグラフト密度は、酸素脱離処理前後とも $d = 200 \text{ nm}$ の CeO_2 粒子より低かった。PMMA ブラシ形態制御のために、グラフト密度を向上させる必要がある。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上でグラフト密度が低かった原因として、BHE 固定化量が CeO_2 粒子と比較して少ない、あるいは $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上では BHE に対して重合する PMMA 量が少ないことが考えられる。赤外分光法や X 線光電子分光を用いた、 SiO_2 やサファイヤ基板に対する BHE 固定化やその定量が先行研究により報告されている[2, 3]。しかしながら、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上に固定化される BHE 量はこれらと比較して少ないため、BHE 固定化や固定化状態の直接観察は困難である。そこで、BHE 固定化前後（固定化前を As-synthesized $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ とする）の N_2 吸脱着挙動から粒子表面での BHE 被覆状態を推察した。表 4.3 にペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子に対する N_2 吸着測定結果を BET 法で解析して得られた、BHE 固定化前後の比表面積を示す。

図 4.3 に $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子に対する BHE 固定化前後の N_2 吸着測定結果を示す。BHE 固定化前に注目すると、吸脱着等温線は BHE 固定化後と同じく II 型と III 型とを併せたような形状で、細孔が存在しないかマクロポアの存在が示唆された。また、H3 型に相当するヒステリシスが観察されることから、スリット型細孔あるいは平板に近い形状の粒子凝集体の存在が示唆された。BJH プロットから求めた細孔分布では、メソポア程度の細孔が存在しており、径が大きくなるほど容積が増大し、54 nm において最大容積を示した。さらに、BHE 固定化後においては吸脱着等温線のヒステリシスが観察されなくなり、90 nm 以上の細孔容積が大きく増大した。このヒステリシスの変化は、非球形

の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子が凝集しスリット状の細孔を形成していたものが BHE 固定化前処理のホモジナイズ処理によって解砕されたが、BHE 固定化により粒子が再凝集したことを示唆する。なお、BET 法により求められる比表面積は、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ では $1.83 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.81 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 0.7% 減少した。

表 4.3 ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化による比表面積変化

組成	BHE 固定化前比表面積 [m^2/g]	BHE 固定化後比表面積 [m^2/g]	変化率 [%]
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	1.83	1.81	-0.7

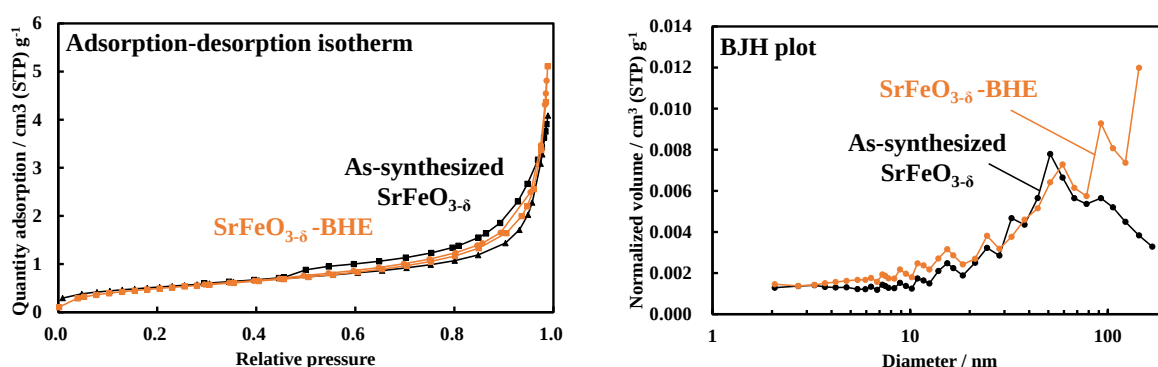


図 4.3 BHE 固定化前後の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子に関する N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

細孔容積分布は、径の大きな細孔についての変化が強調される。このため、BHE 固定化によりどの径の細孔が増減したかを判定することは困難である。そこで、円柱と仮定した各細孔径における細孔の深さの変化を細孔径毎にプロットした (図 4.4)。各細孔の平均深さが細孔径によらないとすると、これは細孔数の変化を示す。図 4.4 より細孔数の変化を評価すると、BHE 固定化によって比表面積がわずかに減少したが、ほとんどの径で細孔数が増加するとわかった。特に、 2 nm 程度をはじめとして比較的小さいメソポアが大きく増加し、大きな径の細孔数はほとんど変化が見られなかった。

ここで、BHE などのシランカップリング剤は、加水分解によって形成されたシラノール基が相互に反応してシロキサン結合を形成する可能性が指摘されている (図 4.5) [1]。このため、細孔数の増大は粒子に対して直接固定される BHE 量が非常に少なく、過剰となった BHE が塊状凝集体を形成し、新規表面を創出したと考えられる。また、塊状凝集体を形成した BHE は重合開始点としての寄与が小さいため、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上の PMMA ブラシのグラフト密度が CeO_2 粒子上と比較して低くなったと示唆される。

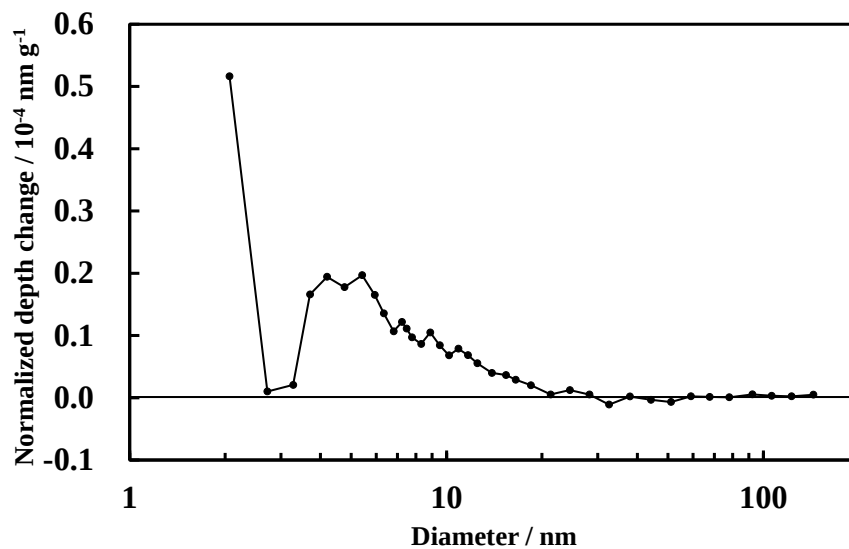


図 4.4 BHE 固定化による $\text{SrFeO}_{3.6}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

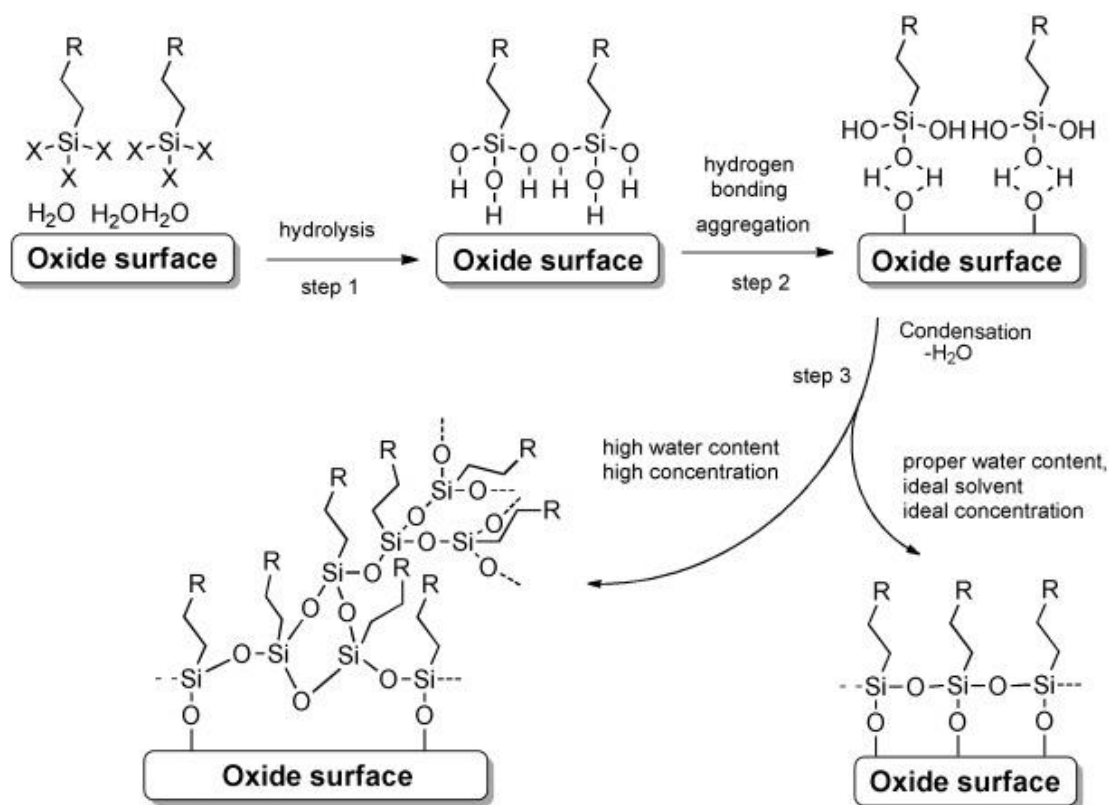


図 4.5 BHE 塊状凝集体形成のイメージ図[1]

4-3-3 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ に対する重合開始基固定化状態の追跡

セラミックス粒子に対する BHE 固定化量を決定する要因は未だ解明されていない。本研究では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上に直接固定される BHE 量が少ない原因を明らかにするため、Sr および Fe の一部を置換したペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ について BHE 固定化状態を検討した。表 4.4 に BHE 固定化を行う前後の比表面積を示す。なお、本研究では A サイトカチオンである La: Sr の比率は 1:9 で固定し、B サイトカチオンである Co: Fe 比を 1:9 – 9:1 まで変化させた。

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1919) の BHE 固定化前後 (固定化前を As-synthesized LSCF1919、固定化後を LSCF1919-BHE とする) の吸脱着等温線を比較する (図 4.6)。BHE 固定化前後とも、 N_2 吸脱着等温線は II 型と III 型を併せたような形状を有していることから、マクロポアの存在が示唆された。しかしながら、BHE 固定化後は比較的低い相対圧の領域からわずかに吸着量が多くなり、BET 法により見積もった比表面積は $1.41 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.63 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 14.9 % 増大していた。さらに、細孔分布は分布形状に大きな変化は見られないが、ほとんどの細孔径において容積が増加した。図 4.7 の細孔深さの変化から細孔数の変化を求めると、2 nm をはじめとした小径の細孔数は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較して大きく増加した。これより、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較して多量の BHE 凝集体が固定されていると考えられる。

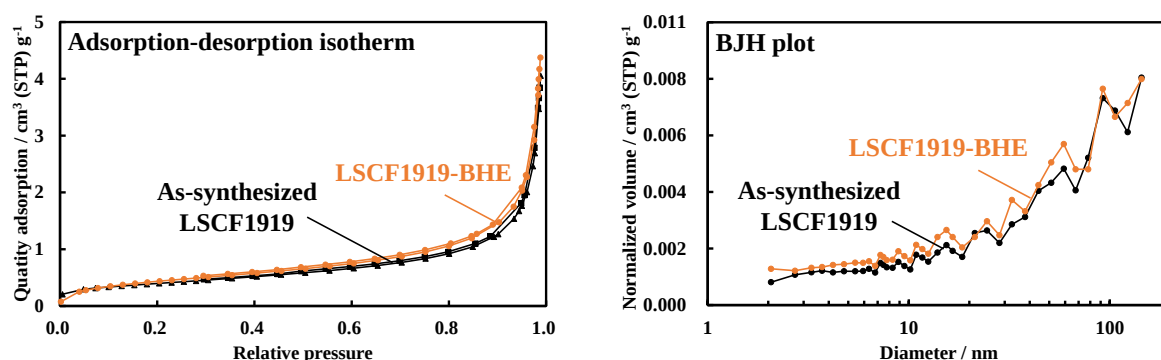


図 4.6 BHE 固定化前後の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子についての N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

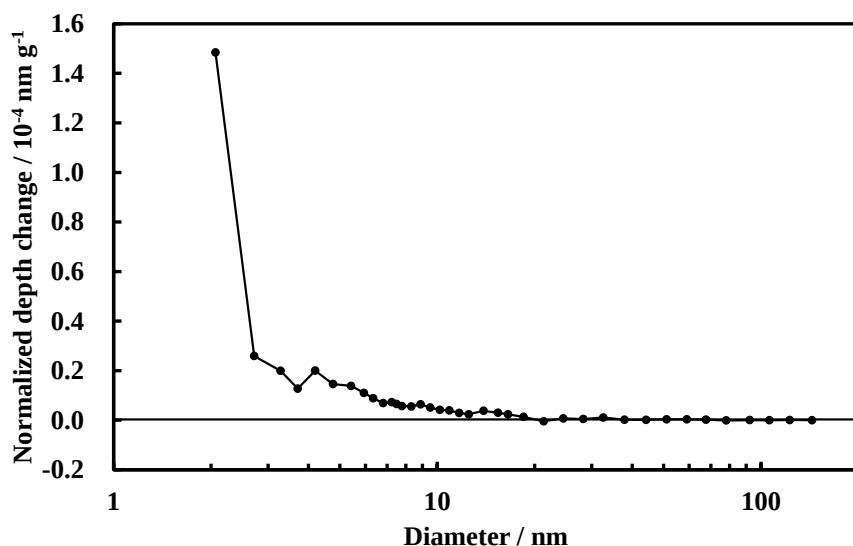


図 4.7 BHE 固定化による $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

図 4.8 の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1937) に対する BHE 固定化前後（固定化前を As-synthesized LSCF1937、固定化後を LSCF1937-BHE とする）の N_2 吸脱着等温線は II 型および III 型を併せたような形状を有しており、マクロポアが存在する可能性がある。細孔容積分布は 20 nm の細孔を除いて細孔容積が増大したが、分布形状は BHE 固定化前後でほとんど変化が見られなかった。なお、このときの比表面積は $1.62 \text{ m}^2/\text{g}$ から $1.84 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 13.0 % 増加した。図 4.9 から細孔径毎の細孔数変化を見積もると、比較的小さいメソポアの細孔数が増加する傾向が見られた。以上より、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子上においても BHE 凝集体形成量は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ より多いと考えられる。

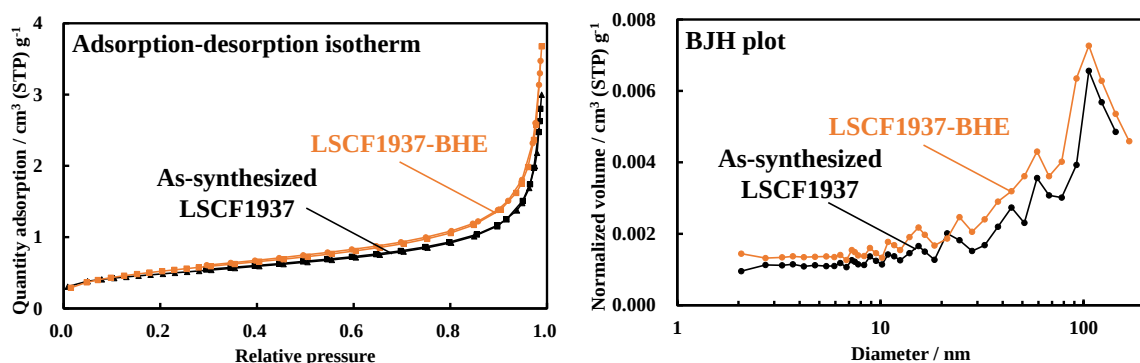


図 4.8 BHE 固定化前後の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子についての N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

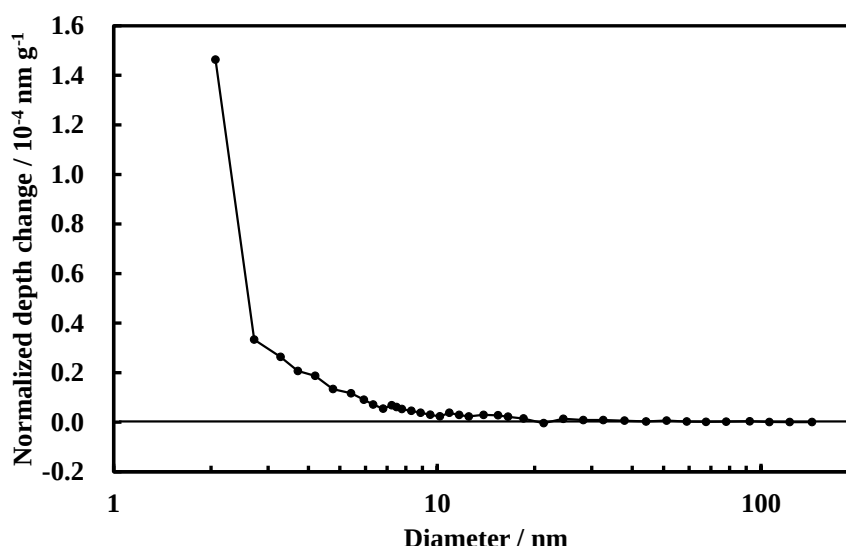


図 4.9 BHE 固定化による $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

図 4.11 の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1955) に対する N_2 吸脱着等温線および細孔分布に注目すると、この組成においても BHE 固定化前後（固定化前を As-synthesized LSCF1955、固定化後を LSCF1955-BHE とする）とも II 型および III 型に近い形状を有しており、マクロポアが存在すると考えられる（図 4.10）。一方で、BHE 固定化後は相対圧とともに吸着量が大きく増大し、比表面積は $1.17 \text{ m}^2/\text{g}$ から $2.31 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 93.5 % 増加した。また、細孔分布形状も変化は見られないが、いずれの細孔径においても大きく容積が増大した。図 4.11 から細孔径毎の細孔数の変化を評価すると、2 nm の孔は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の場合の 6 倍以上に増加し、それより大きな径においても他の組成と比較して大きく細孔数が増加するとわかった。ここで、細孔数の増大は BHE 凝集体に由来すると考えられることから、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子上では他の組成と比較して多量の塊状凝集体が形成されたと示唆される。この塊状凝集体の増加は、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子に直接固定された BHE 量が増加することで、近接 BHE 同士が架橋したことに起因すると考えられる。

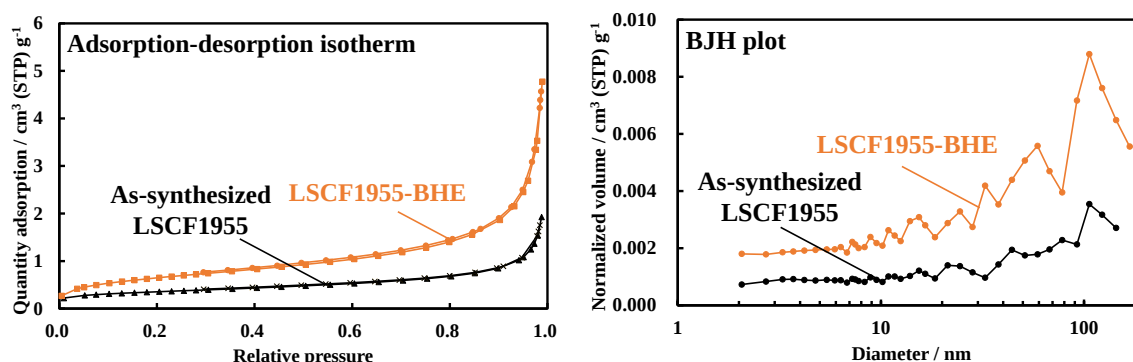


図 4.10 BHE 固定化前後の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子についての N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

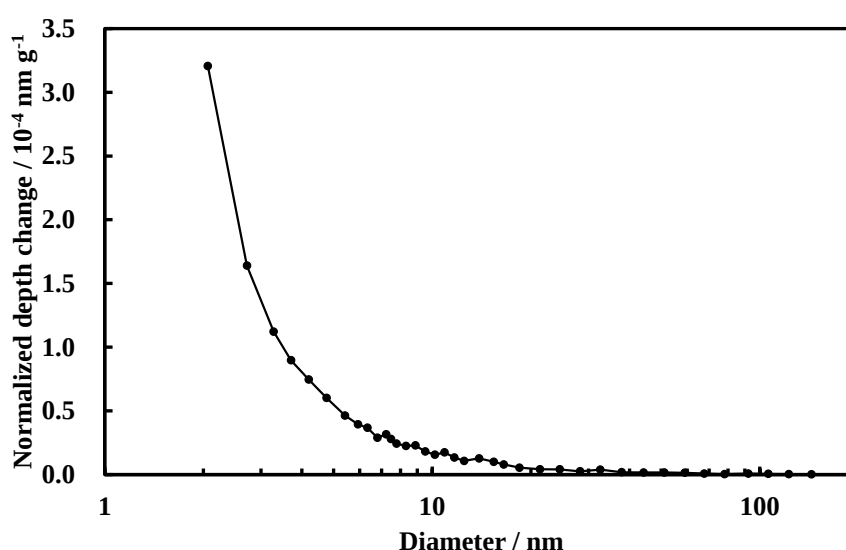


図 4.11 BHE 固定化による $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

図 4.13 に示した $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1973) の N_2 吸脱着等温線の形状も II 型あるいは III 型に対応するが、これまでの組成とは異なり BHE 固定化後は吸着量の減少が見られ、比表面積が $3.86 \text{ m}^2/\text{g}$ から $3.43 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 11.3 % 減少した。ただし、BHE 固定化前を As-synthesized LSCF1973、固定化後を LSCF1973-BHE とした。細孔容積分布はいずれも最大容積が 106 nm の孔であり、分布形状にも大きな変化は見られなかった。さらに、細孔数は 5 nm 以上では増加したが、それより小さい径の細孔数が大きく減少した (図 4.13)。このため、BHE は多量の塊状凝集体を形成せずに、比較的均一に粒子表面に固定されると判断した。ただし、5 nm 程度の細孔数が増加したことから、凝集体形成が完全には抑制されないと示唆される。

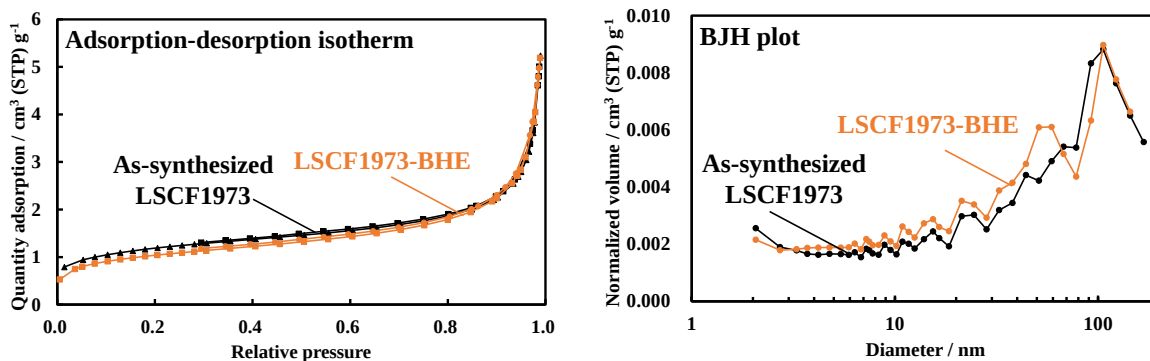


図 4.12 BHE 固定化前後の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子についての N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

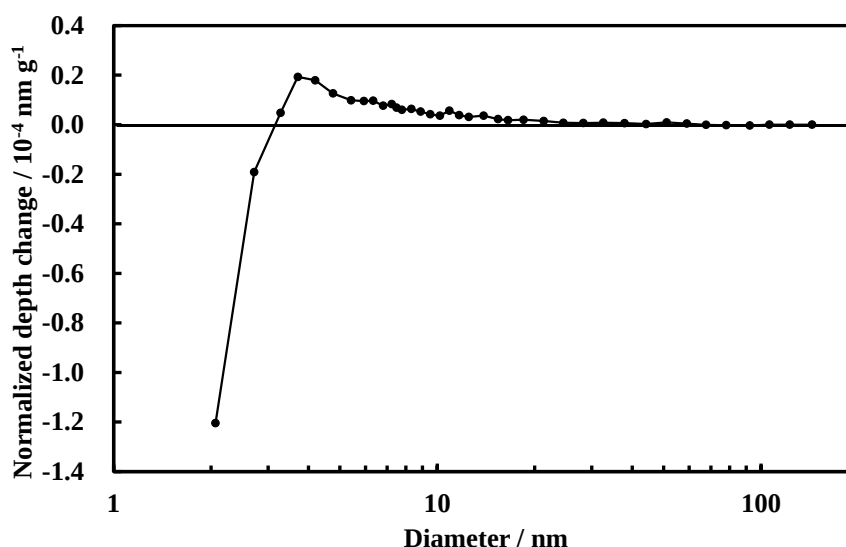


図 4.13 BHE 固定化による $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1991) の N_2 吸脱着等温線 (図 4.14) も II 型および III 型を併せたような形状を有していたが、BHE 固定化後の吸着量は大きく減少し、比表面積は $1.55 \text{ m}^2/\text{g}$ から $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ へ 59.1 % 減少した。ただし、BHE 固定化前を As-synthesized LSCF1991、固定化後を LSCF1991-BHE とした。細孔容積分佈は 5 nm 程度より小さい細孔において容積が大きく減少し、それより大きなメソポアではほとんど変化が見られなかった。一方で、マクロポアの領域では、大きな細孔がわずかに小さい径へシフトしたような分布形状変化が見られた。図 4.15 から、細孔径 5 nm 以下の細孔数も大きく減少したことから、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 上では BHE は塊状凝集体を形成せず、均一に固定化されたと示唆される。

以上の結果から、Co 組成比の増大に伴う、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子上で形成される BHE 凝集体量の減少傾向が明らかとなった。これより、Co は Fe と比較して多くの BHE が固定化されると示唆される。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子上では BHE 固定

化量が比較的多い Co が存在しないために、過剰となった BHE が粒子上で凝集体を形成しグラフト密度が低下したとわかる。ただし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対する高グラフト密度の PMMA ブラシ修飾が報告されていることより[4]、BHE 固定化量は元素種ではなく、化学種によって決定されると明らかになった。

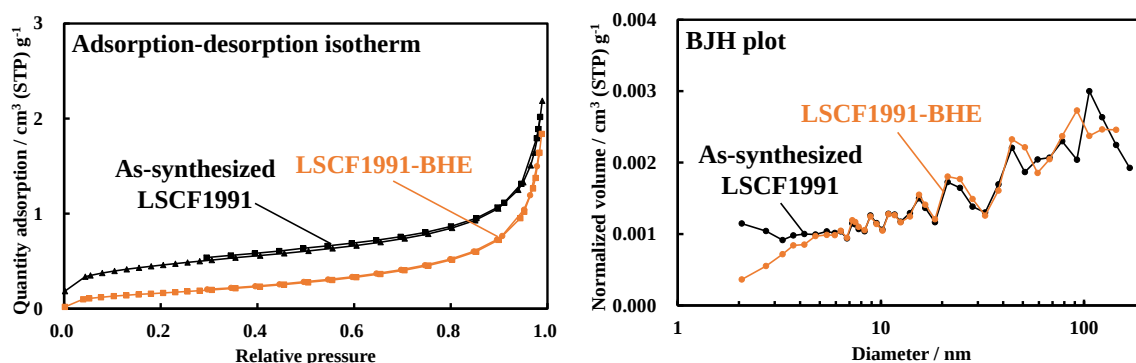


図 4.14 BHE 固定化前後の $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子についての N_2 吸脱着等温線および細孔分布比較

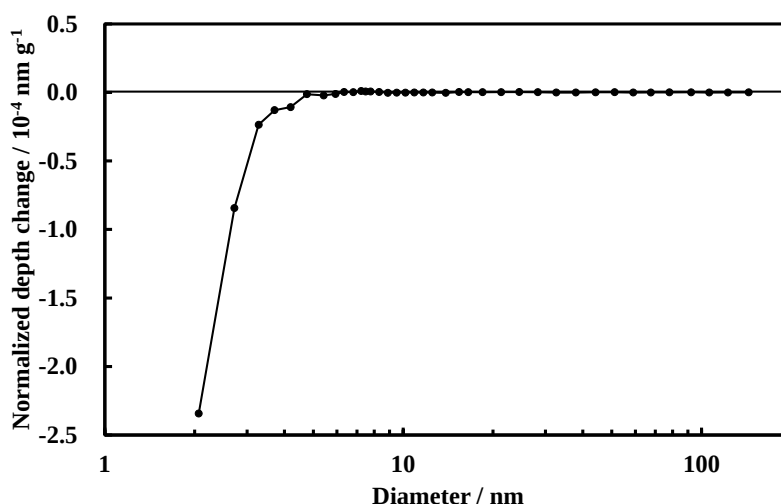


図 4.15 BHE 固定化による $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の細孔深さ変化の分布

表 4.4 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の BHE 固定化による比表面積変化

組成	BHE 固定化前	BHE 固定化後	変化率 [%]
	比表面積 [m^2/g]	比表面積 [m^2/g]	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	1.41	1.63	+14.9
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	1.62	1.84	+13.0
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	1.17	2.31	+93.5
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	3.86	3.42	-11.3
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	1.55	0.63	-59.1

4-4 本章のまとめ

本章では、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子を用いて化学状態や酸素透過能を持つ機能性セラミックスに対する PMMA ブラシ修飾を試みた。さらに、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ に対する BHE 固定化状態の検討から、化学種ごとに BHE 固定化量が異なり、 Fe^{4+} のように BHE 固定化量が少ない化学種組成比が大きい粒子上では、BHE が塊状凝集体を形成しグラフト密度が低下すると示唆された。これより、基材組成制御が BHE 固定化状態、ひいてはブラシ形態制御に影響すると明らかとなった。

参考文献

- [1] S.P. Pujari, L. Scheres, A.T.M. Marcelis, H. Zuilhof, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53** (2014) 6322-6356.
- [2] 海野雅史, 山田保治, 今井高史ら 著, シランカップリング剤の反応メカニズムと処理条件の最適化, 技術情報協会 (2010) 24-31.
- [3] 島田千喜, 上田重実, *The TRC News*, (2019) 1-4.
- [4] Y. Huang, T. Sasano, Y. Tsujii, K. Ohno, *Macromolecules*, **49** (2016) 8430-8439.

第 5 章

重合開始剤固定化による La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型 酸化物の化学状態および特性変化

5-1 緒言

PMMA ブラシおよび重合開始基 BHE は基材粒子表面と化学結合を形成するため、特に基材粒子表面近傍の化学状態を変化させる可能性がある。機能が主にバルクに由来する誘電体材料等では、この化学状態変化は材料全体の特性に対して大きな影響を与えないと考えられることから、PMMA ブラシ修飾に伴う機能性粒子の表面化学状態変化や機能性変化はほとんど確認されてこなかった[1, 2]。しかしながら、酸素透過セラミックスのように表面機能が重要な機能性材料では、表面近傍の化学状態変化によって材料全体の機能が大きく阻害される可能性がある。そこで、本章では PMMA ブラシ修飾および BHE 固定化による化学状態変化や特性変化から、表面機能を維持した PMMA ブラシ修飾手法を検討した。

5-2 実験方法

5-2-1 X線吸収分光法 (X-ray absorption spectroscopy; XAS)

PMMA ブラシ修飾粒子および BHE 固定化粒子について、化学状態変化を明らかにするため XAS 測定を行った。CeO₂ 粒子中 Ce L₃-edge、SrFeO_{3-δ}、La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} (LSCF1991) 粒子中 Sr K-edge、Co K-edge、Fe K-edge について、九州シンクロトロン光センター-SAGA-LS BL07 および BL11 で、透過法により測定を行った。

5-2-2 昇温酸素脱離測定 (Temperature programmed desorption of oxygen; O₂-TPD)

La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物 (LSCF) の酸素脱離挙動は、O₂-TPD 測定により評価した。なお、本測定は、酸素センサにイットリア安定化ジルコニアを酸素センサとして用いた固定床流通式 TPD 装置により行った。参照極側には純酸素 ($p(\text{O}_2) = 99.5\%$) を、測定極側に酸素分圧既知 ($p(\text{O}_2) = 9.94 \times 10^{-3}$ 、 9.79×10^{-1} 、 9.17 、 21.0%) の O₂/N₂ バランスガスを流通させ、酸素分圧の自然対数と起電力の関係から検量線を作成し (図 5.1)、流通ガス中酸素分圧を決定した。

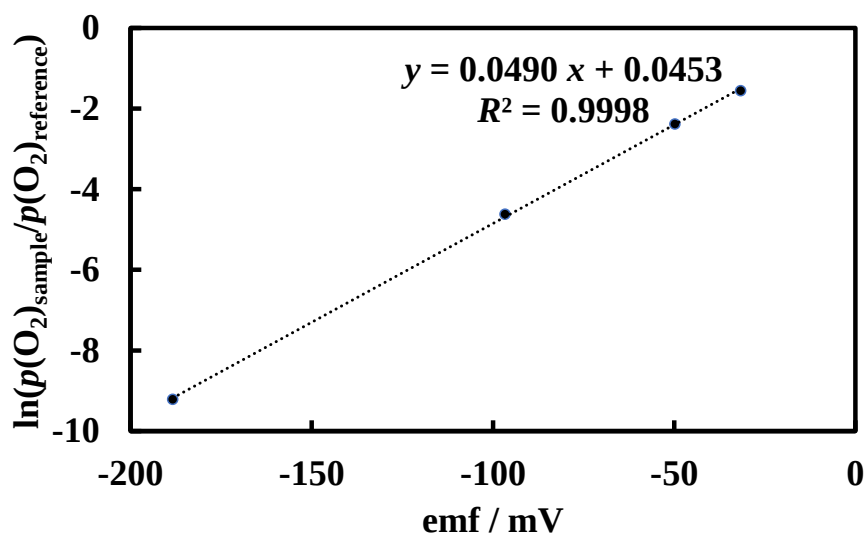


図 5.1 O₂-TPD の検量線

O₂-TPD 測定は図 5.2 のプロファイルに従って行った。BHE 固定化前後の試料（それぞれ As-synthesized LSCF, LSCF-BHE）について、N₂ 100 mL/min 流通下、昇温速度 10 °C/min として、測定を行った。LSCF-BHE については、測定後に流通ガスを Air 100 mL/min として同じ温度条件で焼成し、酸素吸着処理を行った。焼成による酸素吸着処理を行った試料（Sintered LSCF-BHE）について、1 回目と同一条件で測定を行い、酸素脱離挙動の追跡を行った。

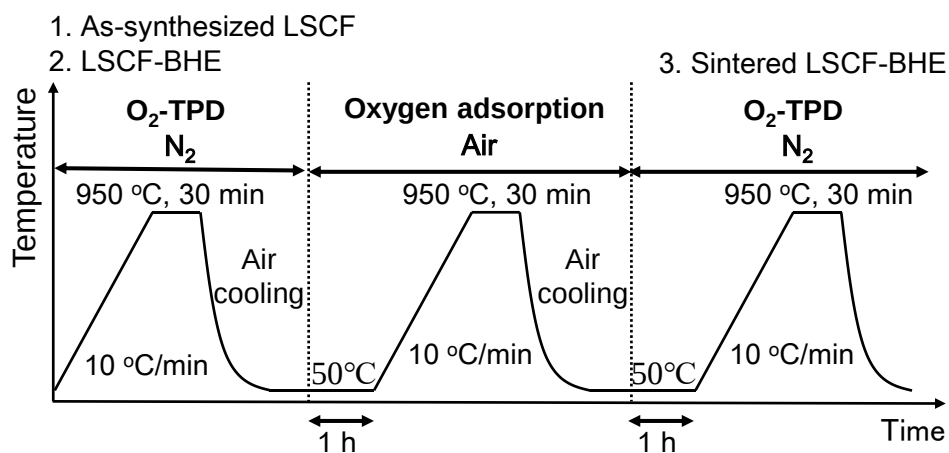


図 5.2 O₂-TPD の温度プロファイル

5-3 結果と考察

5-3-1 PMMA ブラシ修飾による CeO₂ 粒子の化学状態変化

PMMA ブラシ修飾による化学状態変化の検討には、 $d = 200 \text{ nm}$ の CeO₂ 粒子を用いた。PMMA 修飾を行っていない粒子 (As-synthesized CeO₂)、短鎖 ($M_w = 25,300$) および長鎖 ($M_w = 91,600$) の PMMA ブラシ修飾を行った粒子の Ce L₃-edge について XAS 測定を行った結果を図 5.3 に示す。短鎖 PMMA ブラシを修飾するとホワイトラインピークの強度が低下し、長鎖ブラシを修飾するとさらに大きく低下した。さらに、吸収端位置は分子量に依存して変化し、短鎖ブラシと比較して長鎖ブラシではより低エネルギー側へのシフトが確認された (図 5.4)。図 5.4 右図に、規格化した X 線吸収量が 0.5 となる E_0 のエネルギー変化を示す。短鎖ブラシ修飾および長鎖ブラシ修飾 CeO₂ 粒子の E_0 は、未修飾粒子と比べてそれぞれ 0.20 eV、0.28 eV 低エネルギー側へシフトした。

CeO₂ 中の Ce L₃-edge で確認される明瞭な 2 つのホワイトラインピークと 1 つのプレエッジピークは、図 5.5 に示す 4 つのピークの重ね合わせにより構成される[3]。これらのピーク面積より、Ce⁴⁺と Ce³⁺の存在比を求められる[3]。そこで、ピークフィッティングにより、ブラシ修飾 CeO₂ 粒子における Ce⁴⁺/Ce³⁺比の定量を試みた。なお、各ピークを中心エネルギーやフィッティング結果は巻末に示す。

各ピークの面積比から求めた Ce⁴⁺の割合は、PMMA ブラシ分子量の増大に伴い減少した (図 5.6)。これは、分子量の増大に伴って E_0 のエネルギーが低エネルギー側へシフトした挙動と一致した。

しかし、長鎖ブラシは短鎖と比較して分子量が 3 倍超であったのに対し、還元量は短鎖ブラシ修飾時より 41 %増加したのみであった。

さらに、PMMA ブラシ中の官能基が BHE を介して長距離を隔てた Ce に影響を与えるとは考え難い。

これに対し、本検討に用いた長鎖ブラシのグラフト密度は短鎖ブラシより 52 %高い値であった。以上より、基材表面のカチオン還元に対しては、PMMA ブラシの生長よりもグラフトの影響が大きいと示唆される。

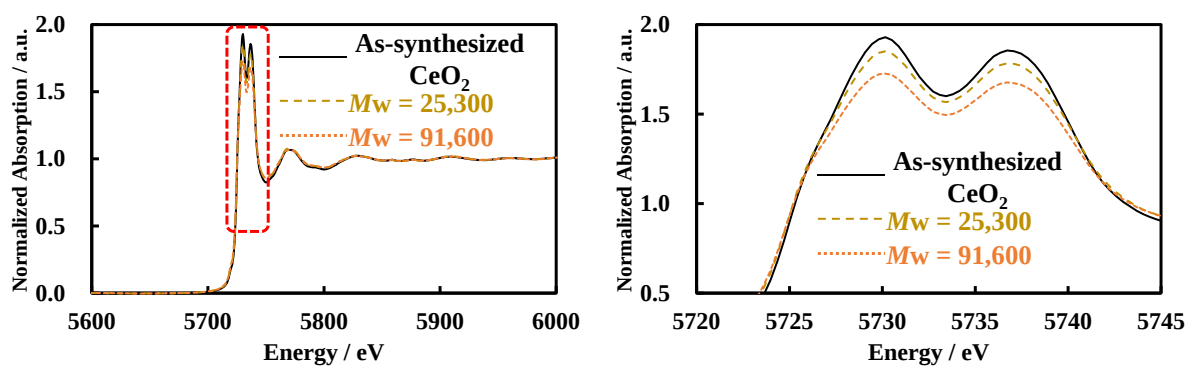


図 5.3 PMMA ブラシ修飾前後の CeO_2 ($d = 200$ nm) 粒子中 Ce L_3 -edge についての XAS スペクトル

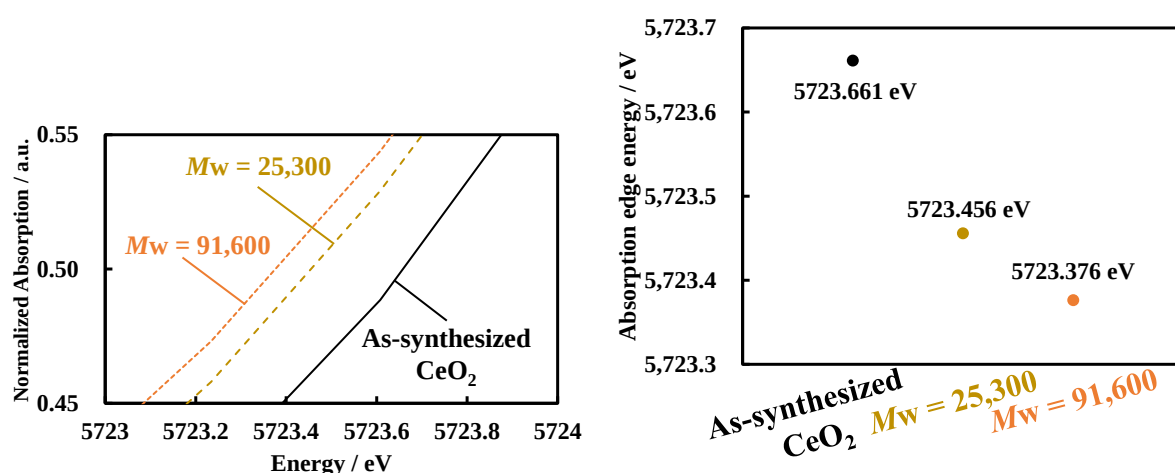


図 5.4 PMMA ブラシ修飾前後の CeO_2 ($d = 200$ nm) 粒子中 Ce L_3 -edge の E_0 変化

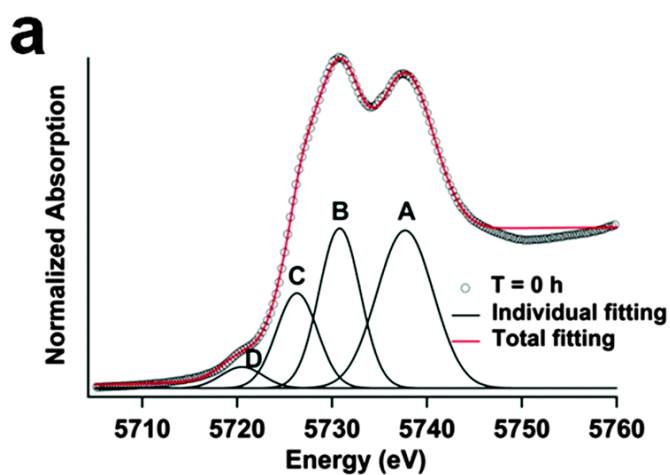


図 5.5 Ce L_3 -edge のフィッティングに用いた 4 つのピーク [3]

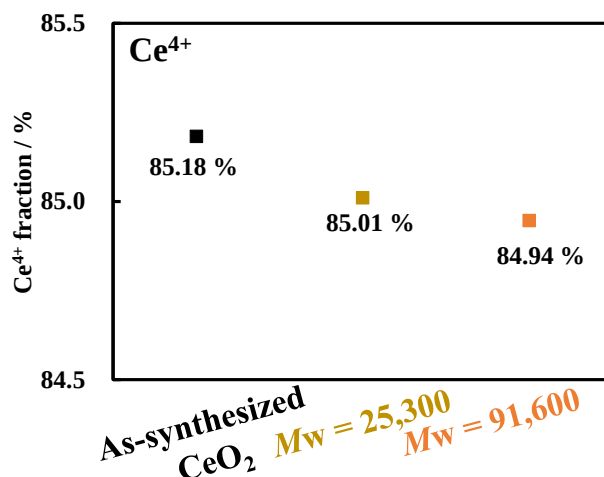


図 5.6 PMMA 修飾前後の CeO₂ ($d = 200$ nm) 中 Ce⁴⁺比の変化および L₃-edge 構成各ピークの面積変化

5-3-2 PMMA ブラシ修飾による La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離特性変化

PMMA ブラシ修飾による基材カチオン還元が基材特性に与える影響について検討した。なお、表面被覆の影響を小さくするために、グラフト密度が最も高く、PMMA 分子量が最も小さい SrFeO_{3-δ} 粒子の酸素脱離特性変化を追跡した。

図 5.7 にペロブスカイト型 SrFeO_{3-δ} 粒子 (As-synthesized SrFeO_{3-δ}) および $M_w = 4,500$ の PMMA ブラシを修飾したペロブスカイト型 SrFeO_{3-δ} 粒子 (SrFeO_{3-δ}-PMMA) について、N₂ 流通下の O₂-TPD で測定した酸素脱離挙動を示す。PMMA 修飾を行っていない SrFeO_{3-δ} 粒子は 250 – 430 °C にかけて結晶構造変化を伴わない α 酸素脱離、430 – 800 °C にかけてブラウンミラライト型への相転移によると考えられる β 酸素脱離が見られた[4]。一方で、PMMA ブラシ修飾粒子は明確な α 酸素脱離ピークが見られなかった。β 酸素脱離については、PMMA ブラシ未修飾粒子と同様に 430 °C から脱離開始したが、ピーク温度は 630 °C から 600 °C に低下し、酸素脱離速度は上昇した。また、PMMA ブラシの分解および燃焼のために脱離酸素が消費されたと考えると、1 g 当りの総酸素脱離量は 29.6 mg から 17.6 mg へ 40 % 減少したと見積もられた (表 5.1)。

PMMA ブラシ修飾粒子では α 酸素脱離ピークが消失し、酸素脱離量が減少したことから、PMMA 修飾によるカチオン還元に伴い酸素が脱離したと考えられる。一方で、β 酸素脱離速度は増大したことから、β 酸素脱離開始時点の酸素量は PMMA 修飾粒子の方が多いと考えられる。また、PMMA ブラシは 450 °C までに熱分解することから、α 酸素脱離はカチオン還元と表面被覆のいずれか、あるいは双方のために高温化する可能性が示唆された。

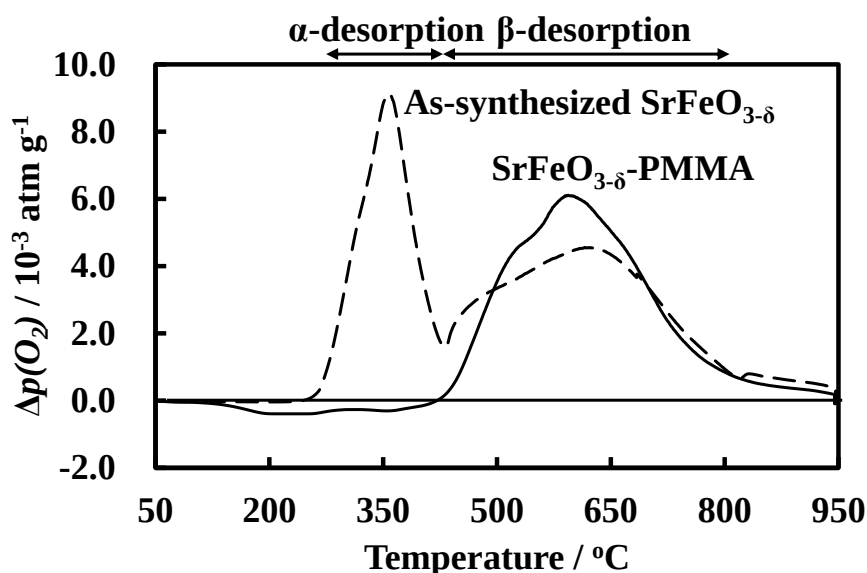


図 5.7 PMMA ブラシ修飾前後のペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の酸素脱離挙動変化

表 5.1 PMMA ブラシ修飾前後の $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の酸素脱離ピーク温度と酸素脱離量

試料	α 酸素脱離ピーク	β 酸素脱離ピーク	酸素脱離量
	[°C]	[°C]	[mg/g]
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$	360	630	29.6
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -PMMA	-	600	17.6

5-3-3 BHE 固定化による La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の化学状態変化

1) BHE 固定化 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の化学状態変化

PMMA ブラシ修飾において基材と直接結合するのは BHE であり、BHE 固定化は基材化学状態に対してより大きな影響を与えられる。さらに、薄膜形成に向けて焼成を行う場合、BHE 中の Si と基材との反応が予測される[5]。そこで、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子について、BHE 固定化および BHE 固定化に続けて Air 流通下 950 °C で焼成を行った。BHE 固定化前を As-synthesized $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 、BHE 固定化後を $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -BHE、BHE 固定化後に焼成したものを Sintered $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -BHE とし、それぞれの粒子に対し、Fe K-edge XAS 測定を行った。なお、 E_0 変化を価数へ変換する検量線は巻末に示す。

E_0 から求めた Fe の価数は、BHE 固定化前後とも $\text{Fe}^{3.7+}$ とほとんど変化を示さなかったのに対し、焼成後は $\text{Fe}^{3.6+}$ まで還元された (図 5.8(a)、(b))。また、プレエッジピークはいずれの粒子においても変化が見られなかったが、ホワイトラインピーク強度は E_0 変化と同様に焼成を行った試料のみ減少した (図 5.8(c)、(d))。

3d 遷移金属のプレッジピークは 1s 軌道から 3d 軌道への電気四重極遷移に対応する。ただし、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ においては Fe の 3d 軌道が最近接元素である O の 2p 軌道と d-p 混成軌道を形成するため、Fe の 1s 軌道から O の 2p 軌道への電気双極子遷移も寄与する[6]。また、プレッジピーク強度に対しては、d 電子数が影響を与えるとわかっており、d 電子数が少ないほどプレッジピーク強度が上昇する。これは、p-d 混成軌道中の Fe の 3d 軌道の空きが多くなると、O の 2p 軌道からの電荷移動遷移 (Ligand-to-metal charge transfer; LMCT) が大きくなり、結果として、Fe の 1s から O の 2p への遷移確率が大きくなるためである。さらに、ホワイトラインは Fe の 1s から 4p への電気双極子遷移に起因する。

BHE 固定化を行った試料では、プレッジ、ホワイトライン、価数のいずれも変化しなかったため、BHE 固定化は Fe に対してほとんど電子授受を行わず、また p-d 混成軌道の状態が変化するほどの結晶構造変化も起こさないとわかった。したがって、BHE は Fe に対してほとんど固定されないと明らかとなった。これに対し、BHE 固定化後に焼成を行った試料では、プレッジは変化しなかったが、還元されホワイトラインの強度が減少した。このため、焼成により Fe の 4p 軌道に対して電子供与が行われたと示唆される。

La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型セラミックスの電子伝導性は d-p 混成軌道によるものであることから[7]、BHE 固定化および焼成は少なくとも電子伝導性に対しては影響を与えないとわかった。また、バルク中の酸素イオン拡散の活性化エネルギーは格子定数や B サイトカチオンを中心とする BO_6 八面体の対称性に影響されることから[8]、バルク中の酸素イオン拡散についても、BHE 固定化および焼成による変化はほとんどないと考えられる。

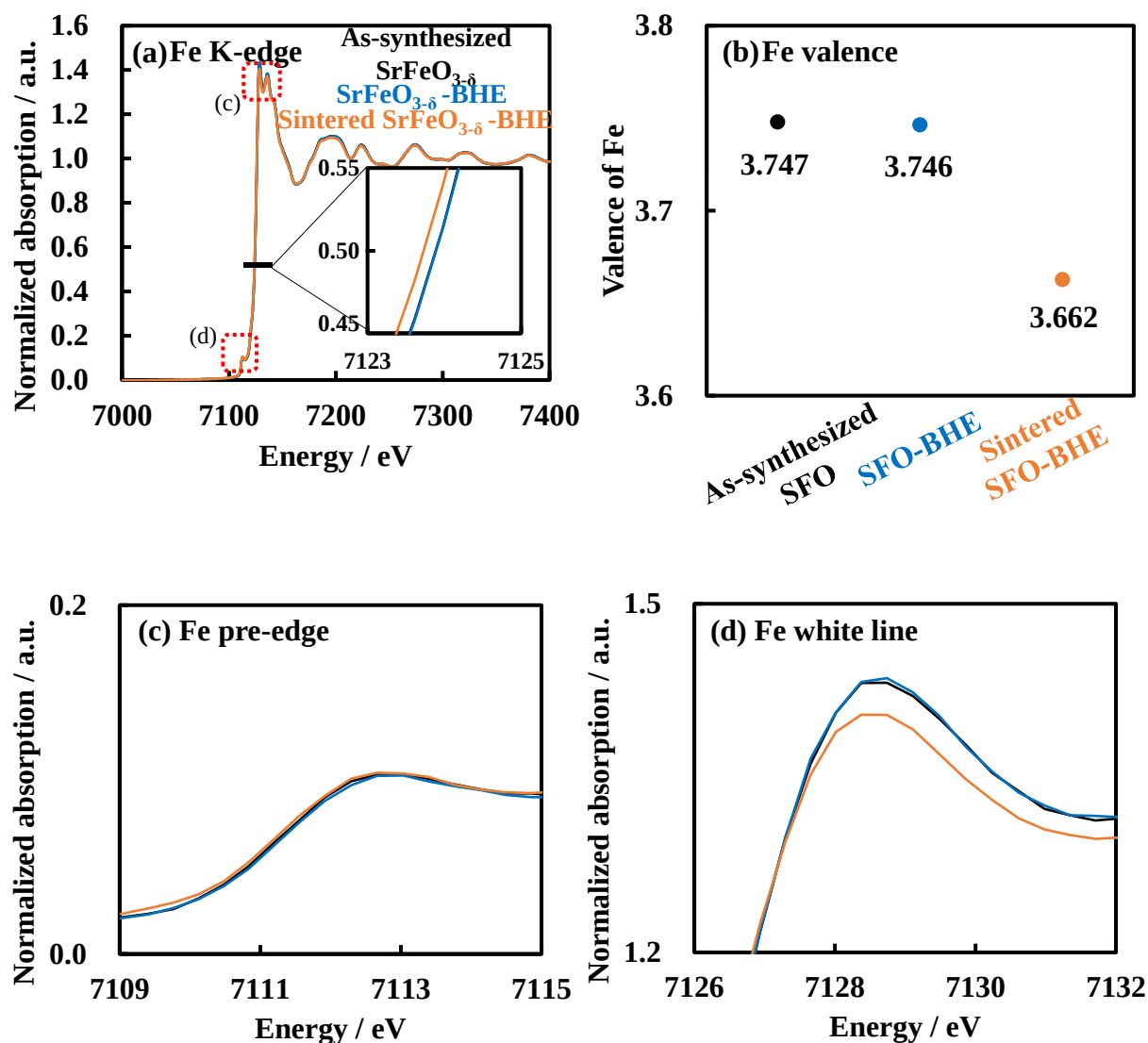


図 5.8 ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化前後および BHE 固定化粒子を焼成した粒子の Fe K-edge に関する XAS スペクトルおよび価数変化 (a) XAS スペクトル全体および E_0 変化 (b) E_0 より求めた Fe の価数変化 (c) プレエッジ領域の拡大図 (d) ピークトップの拡大図

次に、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の A サイトカチオンである Sr について、K-edge XAS 測定による化学状態変化の追跡を行った。 E_0 は BHE 固定化により 0.04 eV だけ高エネルギー側へシフトしたが、焼成により BHE 固定化前より低エネルギー側へ大きくシフトした (図 5.9(a), (b))。ホワイトライン強度は BHE 固定化後にわずかに上昇したが、焼成後は BHE 固定化前より低下した (図 5.9(c))。

Sr の K-edge は Sr の 1s 軌道から 5p 軌道への電気双極子遷移によるものである。BHE 固定化に伴うホワイトラインの強度低下と E_0 の高エネルギー側へのシフトから、Sr の 5p 軌道から電子が吸引され、わずかに酸化されたと示唆される。同様に、焼成後は BHE 固定化前より多くの電子を供与され、還元されたと考えられる。これは、BHE 中の Si

と Sr が Sr_2SiO_4 を形成することによると推測される[5]。 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 中 Sr-O 間距離は 2.7 Å で 12 配位あるのに対し、 Sr_2SiO_4 中ではほとんどの Sr-O 間距離が 2.8 Å まで増大し配位数も 6 または 7 まで減少する。このため、焼成により Sr が還元されたと考えられる。ここで、Fe が焼成時に還元したことを併せて考えると、 Sr_2SiO_4 形成に伴う電荷補償や、およびペロブスカイト相崩壊にともなう Fe 酸化物形成が起こった可能性が示唆される。以上より、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ では主に Sr に対して BHE が固定化されると明らかになった。

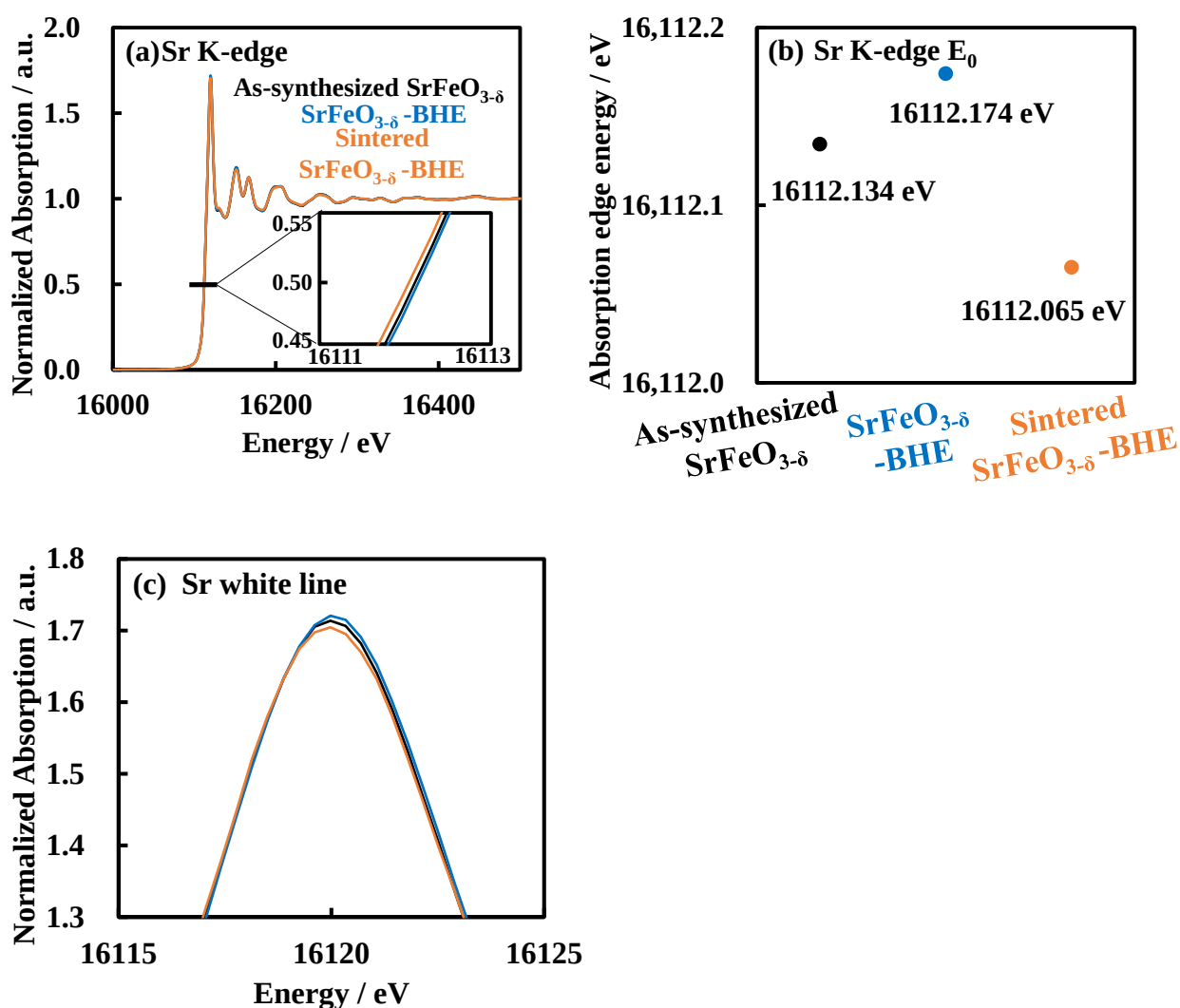


図 5.9 ペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化前後および BHE 固定化粒子を焼成した粒子の Sr K-edge に関する XAS スペクトルおよび E_0 変化

2) BHE 固定化 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の化学状態変化

次に、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF1991) 粒子に対し、BHE 固定化および BHE 固定化後に Air 流通下 950 °C で焼成を行った。ここで、BHE 固定化前を As-synthesized LSCF1991、BHE 固定化後を LSCF1991-BHE、BHE 固定化後に焼成したものを Sintered LSCF1991-BHE とした。それぞれの粒子に対し、Co, Fe, Sr K-edge XAS 測定を行った。

まず、Co K-edge に注目すると、BHE 固定化していない $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 中 Co の価数は $\text{Co}^{3.8+}$ と求められたが、BHE を固定化することで $\text{Co}^{3.7+}$ に還元され、その後の焼成により $\text{Co}^{3.9+}$ へ酸化された (図 5.10)。プレッジピークは BHE 固定化によりわずかに低エネルギー側へシフトするとともに強度が増加したが、いずれも焼成後は BHE 固定化前とほとんど同程度に戻った。一方、ホワイトラインピークは BHE 固定化により強度が低下したものの、焼成後は BHE 固定化前を超えて強度が上昇した。Co のプレッジピークは、Fe と同様に Co の 1s 軌道から 3d 軌道への電気四重極遷移、および Co の 3d 軌道と O の 2p 軌道の混成により許容となる Co の 1s 軌道から O の 2p 軌道への電気双極子遷移によるものである[9, 10]。また、ホワイトラインピークも同様に Co の 1s 軌道から 4p 軌道への遷移に起因する。

BHE 固定化試料の大きな還元挙動およびホワイトラインピークの強度低下から、BHE の固定化により Co の 4p 軌道への電子供与が行われたと判断できる。さらにプレッジピークの変化より、 Co^{4+} が還元されて Co^{3+} が増加し、 CoO_6 八面体の対称性が変化したと考えられる。焼成後は BHE 固定化前を超えてホワイトライン強度が上昇したことから、Co の 4p 軌道から電子が他へ移動し酸化したとわかる。これは、BHE から供与されていた電子を失ったことに加え、 Sr_2SiO_4 形成に伴って La よりイオン半径の大きい Sr が欠損し、Co-O 間距離が小さくなったことによると推察される。このとき、プレッジピークが BHE 固定化前のエネルギーへシフトしたことから、 Co^{4+} の割合が増加したことで CoO_6 八面体の対称性は BHE 固定化前と同程度に戻ったとわかる。以上より、BHE 固定化が $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 中で Co が寄与する電子伝導性、イオン電導性にイオン電導性に影響を与える可能性が示唆された。

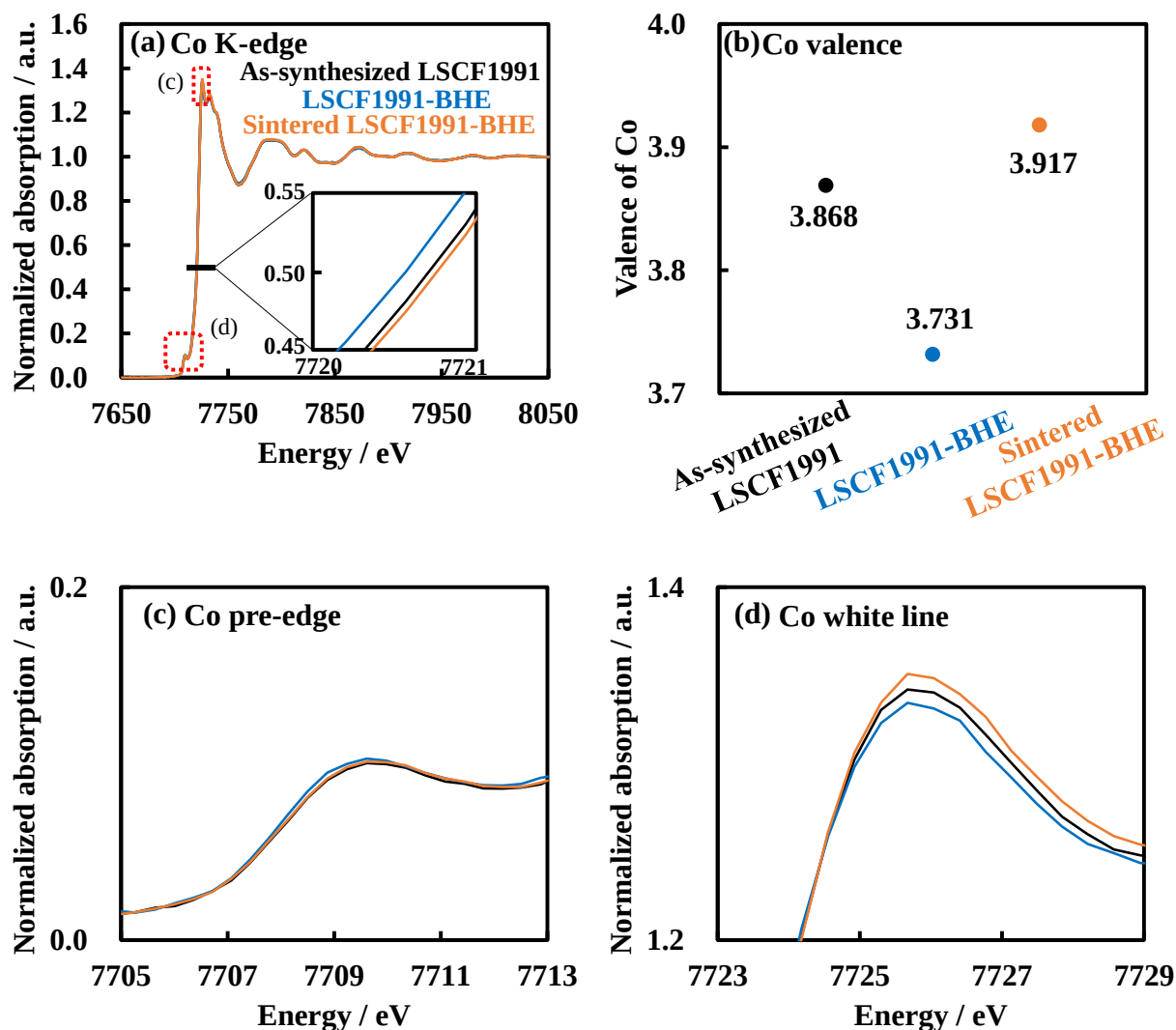


図 5.10 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化前後および BHE 固定化粒子を焼成した粒子の Co K-edge に関する XAS スペクトルおよび価数変化 (a) XAS スペクトル全体および E_0 変化 (b) E_0 より求めた Co の価数変化 (c) プレエッジ領域の拡大図 (d) ピークトップの拡大図

次に、Fe K-edge XAS 測定結果から、Fe の化学状態変化を検討した。 E_0 変化より求めた Fe の価数は、BHE 固定化前後とも $\text{Fe}^{3.8+}$ と求められたが、焼成により $\text{Fe}^{3.9+}$ へわずかに酸化した (図 5.11(b))。プレエッジピークはほとんど変化が見られなかったが、ホワイトラインピークは BHE 固定化によって強度が低下し、焼成後は強度が上昇した。ただし、焼成後のホワイトラインピーク強度は、BHE 固定化前と比較すると低いままであった。

プレエッジピークが BHE 固定化後、焼成後ともに変化しなかったことから、いずれの処理においても Fe が寄与する電子伝導性、イオン電導性は変化しないと示唆される。これに対し、ホワイトラインピークは BHE 固定化により強度が低下し、価数変化は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ と比較して大きかった。これより、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 中の Fe は $\text{SrFeO}_{3-\delta}$

中の Fe と比較して、多量の BHE が固定されると示唆される。これは、Co に固定化された BHE が粒子表面を被覆するように多量体化したことで、粒子表面の BHE 濃度が増加したためであると考えられる。焼成後は BHE 固定化前を超えて酸化すると確認されたが、ホワイトラインピーク強度はそれほど大きく上昇しなかった。このため、イオン半径が La^{3+} より大きい Sr^{2+} の欠損に伴い、Fe-O 間距離が小さくなったと示唆される。

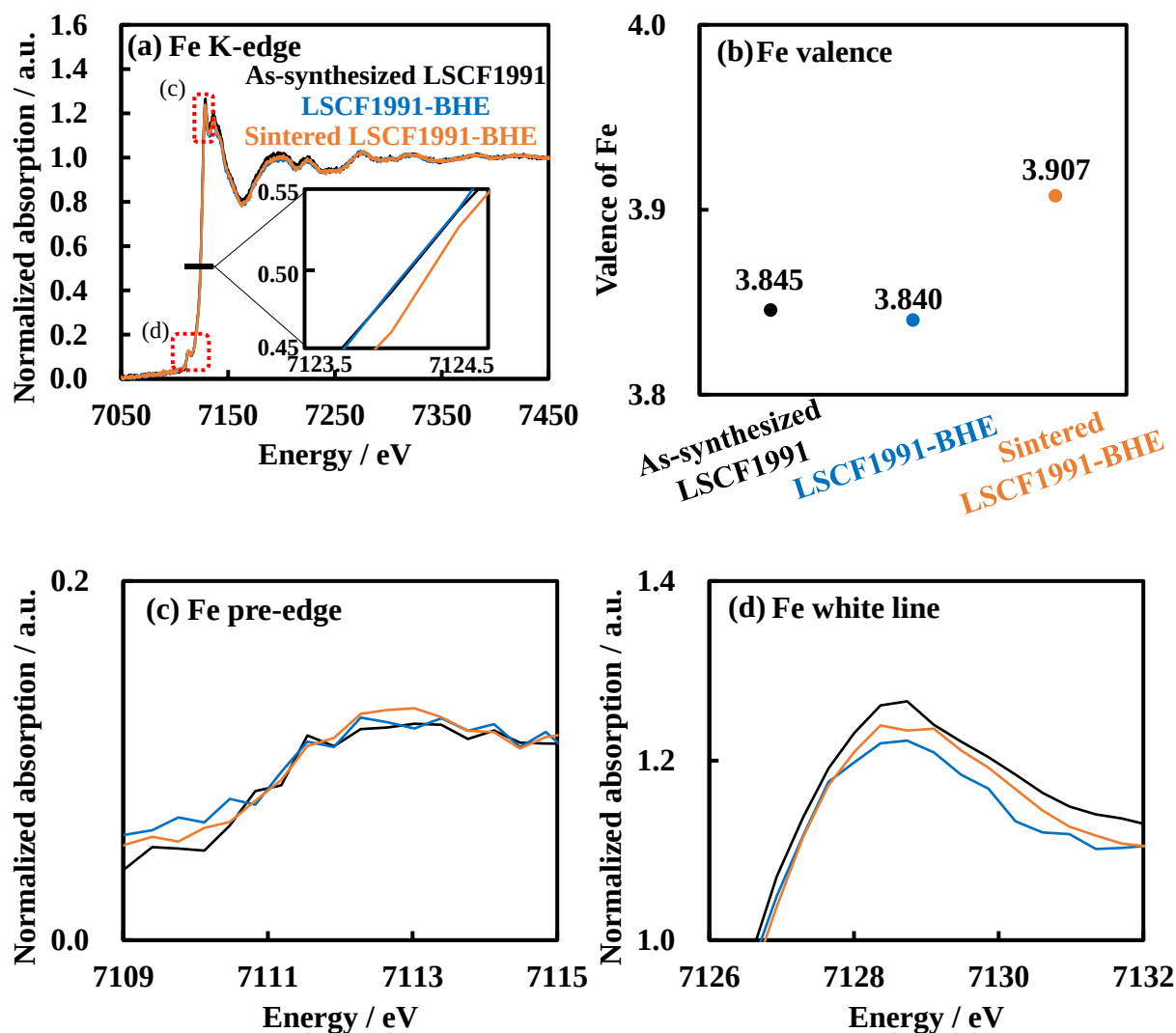


図 5.11 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化前後および BHE 固定化粒子を焼成した粒子の Fe K-edge に関する XAS スペクトルおよび価数変化 (a) XAS スペクトル全体および E_0 変化 (b) E_0 より求めた Fe の価数変化 (c) プレエッジ領域の拡大図 (d) ピークトップの拡大図

さらに、Sr K-edge XAS 測定結果から、Sr の化学状態変化を検討した。 E_0 は BHE 固定化により低エネルギー側へ 0.19 eV シフトした後、焼成後は BHE 固定化前よりわずかに高いエネルギーにシフトした (図 5.12(a), (b))。さらに、ホワイトラインピーク強度は BHE 固定化により低下した後、焼成により BHE 固定化前よりわずかに高くなった (図 5.12(c))。BHE 固定化による Sr の還元挙動は、Fe の場合と同様に、粒子表面を被覆するように BHE が多量体化し、粒子表面で BHE 濃度が上昇したことに起因すると考えられる。

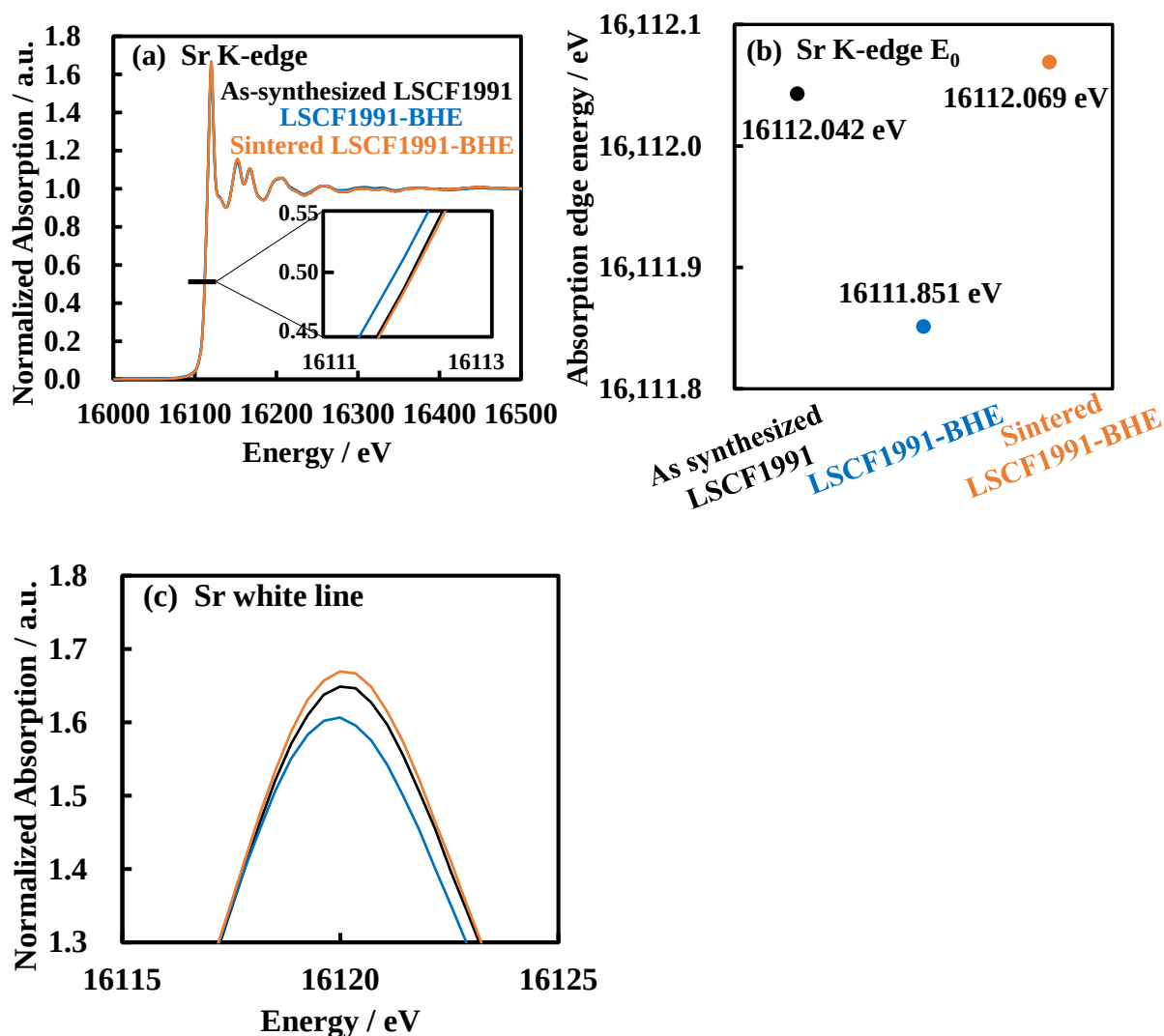


図 5.12 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ 粒子の BHE 固定化前後および BHE 固定化粒子を焼成した粒子の Sr K-edge に関する XAS スペクトルおよび E_0 変化

3) BHE 固定化量を決定する因子

SrFeO_{3-δ} 粒子および La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} 粒子に関する化学状態変化追跡より、BHE はカチオンに電子を供与し、固定化されるとわかった。さらに、La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} では、Co が最も強く BHE と相互作用すると明らかになった。SrFeO_{3-δ} および La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} のいずれにおいても、B サイトカチオンは主に 4 価であり、Co⁴⁺ および Fe⁴⁺ はそれぞれ図 5.13 に示す電子配置を持つ。BHE が固定されるとき、Fe⁴⁺ では d 軌道が O 八面体結晶場により分裂した軌道のうち、高エネルギー側の e_g 軌道に電子が入り、ほとんど安定化されない[11, 12]。これに対し、Co⁴⁺ では低エネルギーの t_{2g} 軌道に電子が入り大きく安定化する。このため、Co に対してより多くの BHE が固定されたと考えられる。

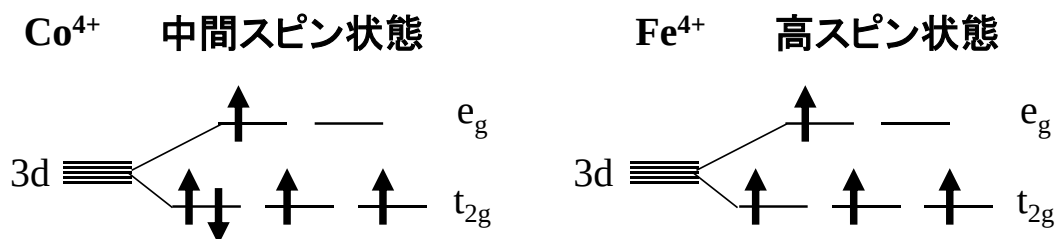


図 5.13 ペロブスカイト型 La_{0.1}Sr_{0.9}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ} 中 Co⁴⁺ および Fe⁴⁺ の電子配置

5-3-4 BHE 固定化による La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型酸化物の酸素脱離特性変化

BHE 固定化前後の SrFeO_{3-δ} 粒子に対し、O₂-TPD により酸素脱離挙動変化を追跡した。さらに、BHE 固定化粒子は 1 回目の O₂-TPD 後に Air 100 mL/min 流通下で 950 °C、30 min の焼成を行った後、2 回目の O₂-TPD により焼成後の酸素脱離挙動を追跡した。図 5.14 に各試料の N₂ 流通下における酸素脱離挙動を、また表 5.2 に各試料の酸素脱離量を示す。BHE 固定化粒子は α 酸素脱離が高温化し、明確に分離したピークが見られなかった。β 酸素脱離の最大ピーク温度は 630 °C で変化しなかったが、脱離速度が大きく増加した。BHE 固定化前の酸素脱離量は 1 g 当り 29.6 mg であったのに対し、BHE 固定化後は 27.4 mg へ 10 % 程度減少した。BHE 固定化粒子を焼成すると、α 酸素脱離ピークが 380 °C まで低温化するとともに酸素脱離速度が上昇し、β 酸素脱離と明確に分離して BHE 固定化前に近い酸素脱離挙動を示した。β 酸素脱離についてはピーク温度に変化は見られなかったが、酸素脱離速度が低下した。また、酸素脱離量は 1 g 当り 27.9 mg へと増加した。

α 酸素脱離ピーク温度が BHE 固定化および焼成により大きく変化したのに対し、前節で $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ の B サイトカチオンである Fe カチオンの化学状態は BHE 固定化による変化を示さなかった。また、酸素透過セラミックスに対して SiO_2 を乳鉢混合するのみでも酸素収脱着ピーク温度が上昇することから[5]、BHE による表面被覆が酸素脱離ピーク温度を上昇させると考えられる。

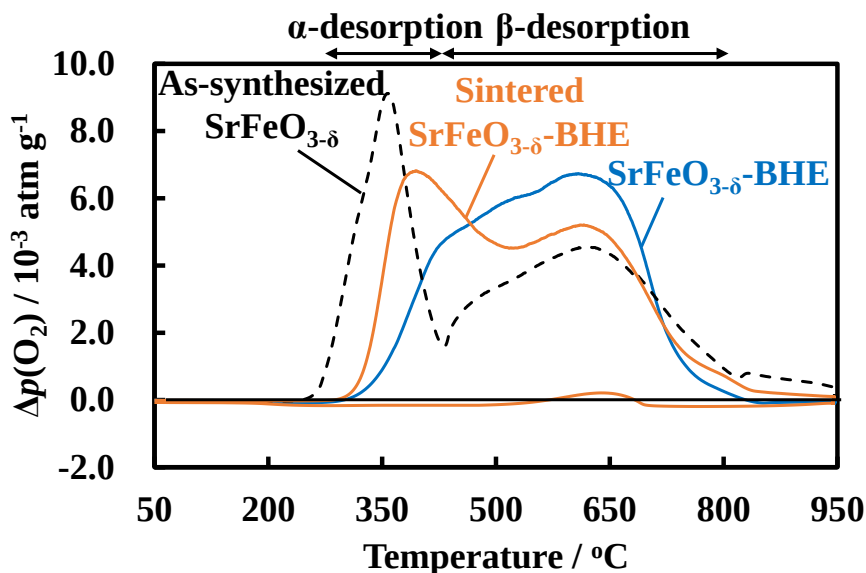


図 5.14 BHE 固定化と焼成によるペロブスカイト型 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の酸素脱離挙動変化

表 5.2 焼成前後の BHE 固定化 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の酸素脱離ピーク温度および酸素脱離量

試料	α 酸素脱離ピーク [°C]	β 酸素脱離ピーク [°C]	酸素脱離量 [mg/g]
As-synthesized $\text{SrFeO}_{3-\delta}$	360	630	29.6
$\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -BHE	-	630	27.4
Sintered $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ -BHE	400	630	27.9

次に、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ についても同様に、BHE 固定化前後および焼成後の酸素脱離挙動を追跡した。いずれの組成においても、 α 酸素脱離ピーク温度は BHE 固定化により上昇し、焼成後により低下する傾向が見られた (図 5.15)。BHE 固定化による脱離ピーク温度の上昇幅は $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ で最大となり、それより Co が多い組成では上昇幅が小さくなった (表 5.3)。また、酸素脱離量は Co/Fe 組成比 $\frac{x}{1-x}$ の増大に伴い、BHE 固定化により大きく減少し、焼成により大きく増加する傾向が見られた (図 5.16, 表 5.4)。特に $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ では他の組成と比較して、酸素脱離量が大きく変化した。

酸素脱離温度上昇の要因として、カチオン還元と表面被覆が考えられる。前節より、Co/Fe 組成比が大きいほど、カチオン還元量が増大するとわかった。これに対し、Co/Fe 組成比と BHE 固定化試料の酸素脱離ピーク温度上昇幅が一貫した相関関係を示さなかったため、表面被覆がカチオン還元より大きく酸素脱離ピーク温度を上昇させるとわかった。一方、酸素脱離量変化幅は Co/Fe 組成比に比例しており、酸素脱離量には B サイトカチオンの還元が大きく影響すると明らかになった。ここで、BHE 固定化時に Co カチオン還元に伴い酸素が脱離し酸素脱離量の減少が生じたが、焼成により BHE の影響が除かれることで、酸素脱離量が回復したと推測された。Co/Fe 比が 1 を超えると大幅に酸素脱離量が増加したことから、Co/Fe 組成比が閾値 1 を超えるとカチオン還元量は大幅に増加すると考えられた。さらに、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ では BHE 固定化により酸素脱離量が増加し、焼成により減少したことから、Co 組成比が別の閾値 0.4 より小さい場合は、BHE 固定化に伴う B サイトカチオンの状態変化が異なると示唆された。

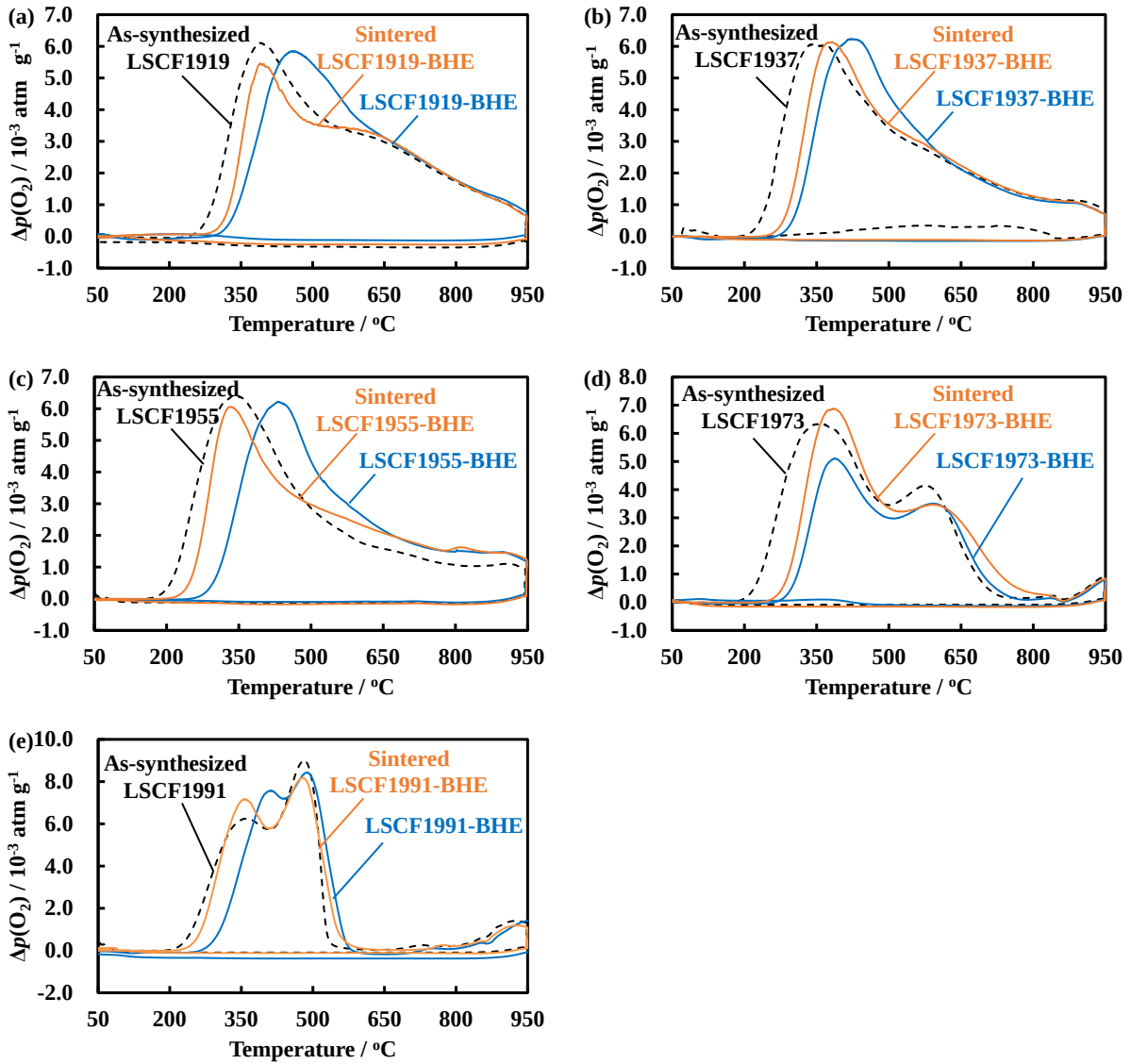


図 5.15 BHE 固定化および焼成によるペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素脱離挙動変化 (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$

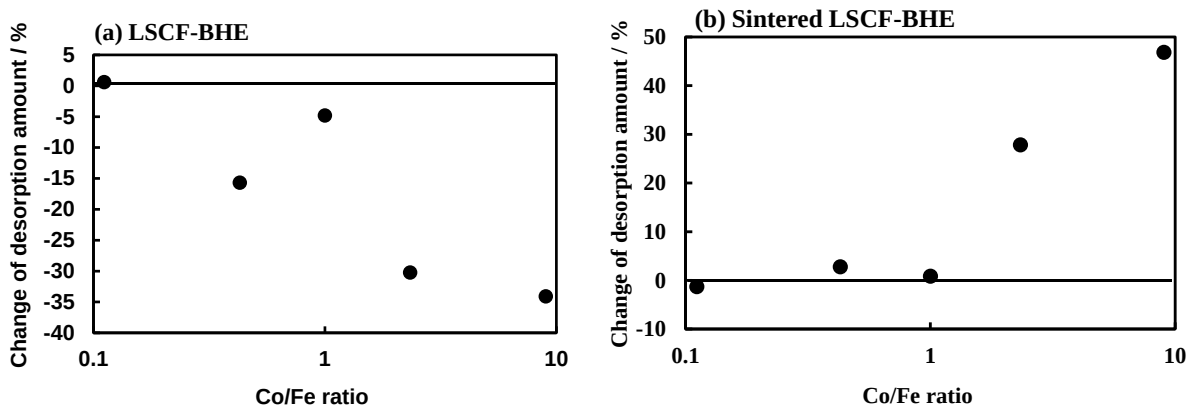


図 5.16 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の Co/Fe 組成比 $\left(\frac{x}{1-x}\right)$ と酸素脱離量変化の相関 (a) BHE 固定化による変化 (b) BHE 固定化後の焼成による変化

表 5.3 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の BHE 固定化および焼成による α 酸素脱離ピーク温度変化

組成	BHE 固定化前 [°C]	BHE 固定化後 [°C]	焼成後 [°C]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	390	460	390
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	340	420	380
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	340	430	330
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	350	385	380
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	350	410	355

表 5.4 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の BHE 固定化および焼成による酸素脱離量変化

組成	BHE 固定化前の 脱離量 [mg/g]	BHE 固定化後の 脱離量 [mg/g]	焼成後の脱離 量 [mg/g]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	27.29	27.45	27.09
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	30.40	25.63	26.34
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	28.90	27.51	27.74
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	29.01	20.24	25.87
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	27.29	17.99	26.42

これらの酸素脱離の活性化エネルギー変化を追跡することにより、BHE 固定化および焼成が酸素脱離特性に与える影響をより詳細に検討した。活性化エネルギーは Amenomiya により提案された方法により決定した[13]。昇温速度を変化させて O_2 -TPD を行い、以下の(5-1)、(5-2)に示す値をそれぞれ縦軸、横軸としたグラフの傾きから活性化エネルギーがわかる。

$$2 \ln(T_d) - \ln(\beta) \quad (5-1)$$

$$(RT_d)^{-1} \times 10^3 \quad (5-2)$$

ここで、 T_d は酸素脱離ピーク温度[K]、 β は昇温速度[K/min]、 R はガス定数である。酸素脱離速度を変化させて測定した酸素脱離挙動、およびそれらから活性化エネルギーを求める際に作成したグラフは章末に示す。

図 5.17 にペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素脱離活性化エネルギー変化を、また表 5.5-7 には BHE 固定化前後および焼成後の各組成の活性化エネルギーを示す。 α 酸素脱離の活性化エネルギー変化は、組成ごとに一貫した傾向を示さなかった。BHE 固定化による活性化エネルギー増大は $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ が最大となるが、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ では低下した。焼成後は $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ において焼成前より活性化エネルギーが低下した。また、 β 酸素脱離の活性化エネルギーは BHE 固定化および焼成により増大した。

α 酸素脱離について、BHE 固定化および焼成によって活性化エネルギーの低下が確認されたことから、カチオン化学状態変化が表面特性を向上させる可能性が示唆される。ただし、活性化エネルギー変化と組成比に一貫した傾向が見られなかったことから、活性化エネルギーは表面被覆と化学状態変化の競争によって決定されと考えられる。また、前章で $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ と $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ が同様の BHE 固定化状態を持つと示唆されたのに対し、活性化エネルギー変化は大きく異なったことから、カチオン化学状態変化が Co/Fe 組成比 0.4 を閾値として変化すると明らかとなった。また、 β 酸素脱離の活性化エネルギーが増加したことから、表面処理により結晶構造変化をある程度抑制できる可能性が示唆された。

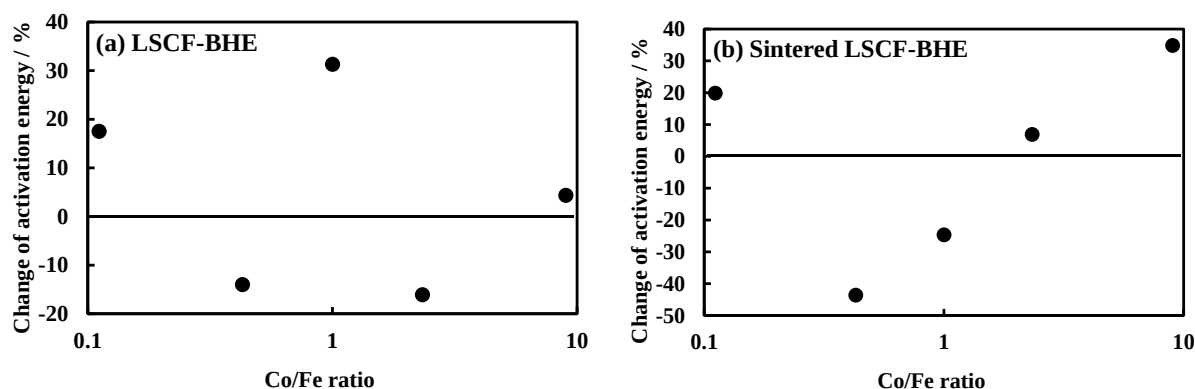


図 5.17 ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の Co/Fe 組成比 ($\frac{x}{1-x}$) と α 酸素脱離活性化エネルギー変化の相関 (a) BHE 固定化による変化 (b) BHE 固定化後の焼成による変化

表 5.5 BHE 固定化前ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素脱離活性化エネルギー

組成	α 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]	β 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	88.07	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	198.22	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	129.10	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	138.87	94.90
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	90.66	81.16

表 5.6 BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素脱離活性化エネルギー

組成	α 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]	β 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	103.51	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	170.44	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	169.52	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	116.54	121.51
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	94.60	85.40

表 5.7 焼成を行った BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の酸素脱離活性化エネルギー

組成	α 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]	β 酸素脱離の活性化 エネルギー [kJ/mol]
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$	124.06	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$	96.07	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$	127.71	
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$	124.55	150.61
$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	127.56	102.51

5-4 本章のまとめ

本章では、PMMA ブラシ修飾および BHE 固定化による化学状態変化および酸素脱離特性変化を評価した。分子量の異なる PMMA ブラシ修飾を行った CeO_2 粒子に関する化学状態を追跡することで、PMMA ブラシ修飾が金属カチオンを還元し、その影響は PMMA ブラシ生長より PMMA ブラシグラフトが支配的であると明らかになった。また、短鎖ブラシ修飾 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 粒子の酸素脱離挙動追跡から、カチオン還元が酸素脱離量を減少させると示唆された。しかしながら、酸素脱離温度の上昇に関しては表面被覆も寄与しており、いずれが支配的であるかは明確な結論を得るには至らなかった。

基材と直接結合する BHE のみを固定した La-Sr-Co-Fe 系ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の化学状態追跡から、BHE 固定化によってカチオンが還元されると明らかとなった。ここで、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ 中の Co, Fe の電子配置から、電子供与を受けて安定化する化学種に対して、BHE が固定化されやすいと示唆された。また、組成比によりカチオン状態変化が異なったため、BHE の固定化状態によってカチオン化学状態変化が異なると示唆された。さらに、BHE 固定化に伴う活性化エネルギー低下が確認され、カチオン還元による表面特性向上の可能性が示唆された。

以上の結果より、BHE が固定化されやすい化学種の組成比制御を通して、カチオン化学状態変化を制御し、表面特性を維持するのみならず、向上させられる可能性が示唆された。

APPENDIX

1) $d = 200$ nm の CeO_2 粒子の Ce L_3 -edge のピークフィッティング結果

5-3-1 において、 $d = 200$ nm の CeO_2 粒子の Ce L_3 -edge を構成する各ピークを図 5.4 に示したようにエネルギーの高い順に A, B, C, D とした。A, B, D は Ce^{4+} に、C は Ce^{3+} によるものである。また、それぞれのエネルギーは A: 5737.0 eV、B: 5730.0 eV、C: 5726.3 eV、D: 5720.5 eV である。A, B は Ce の $2p_{3/2}^3$ 軌道にある電子がホールを残して 5d 軌道に励起されることに対応する。B ではこれに加えて O の 2p 軌道にリガンドホールを残して、Ce の 4f 軌道に電子が移る。終状態はそれぞれ $2p4f^05d^*$ 、 $2p4f^15d^*L$ と表される。ここで、2p は $2p_{3/2}^3$ 軌道にホールが、 $5d^*$ は 5d 軌道に励起電子が、L は酸素の 2p 軌道にリガンドホールが存在することを示す。D は本来禁制である Ce の 2p 軌道から 4f 軌道への電気双極子遷移であるが、5d 軌道との重なりにより一部が許容となるために見られるピークである。また、終状態は $2p4f^*$ と表される。C は Ce^{3+} の存在によるものとされる。 Ce^{4+} と Ce^{3+} の比を定量するために、いずれのピークも上に示したエネルギーを中心とするガウス関数とし、吸収端におけるエッジジャンプはアークタンジェントで Athena を用いてピークフィッティングを行った[14]。この結果得られた各ピーク面積の変化を示す (図 A)。各ピークの面積比から、 Ce^{4+} および Ce^{3+} の割合を定量した。

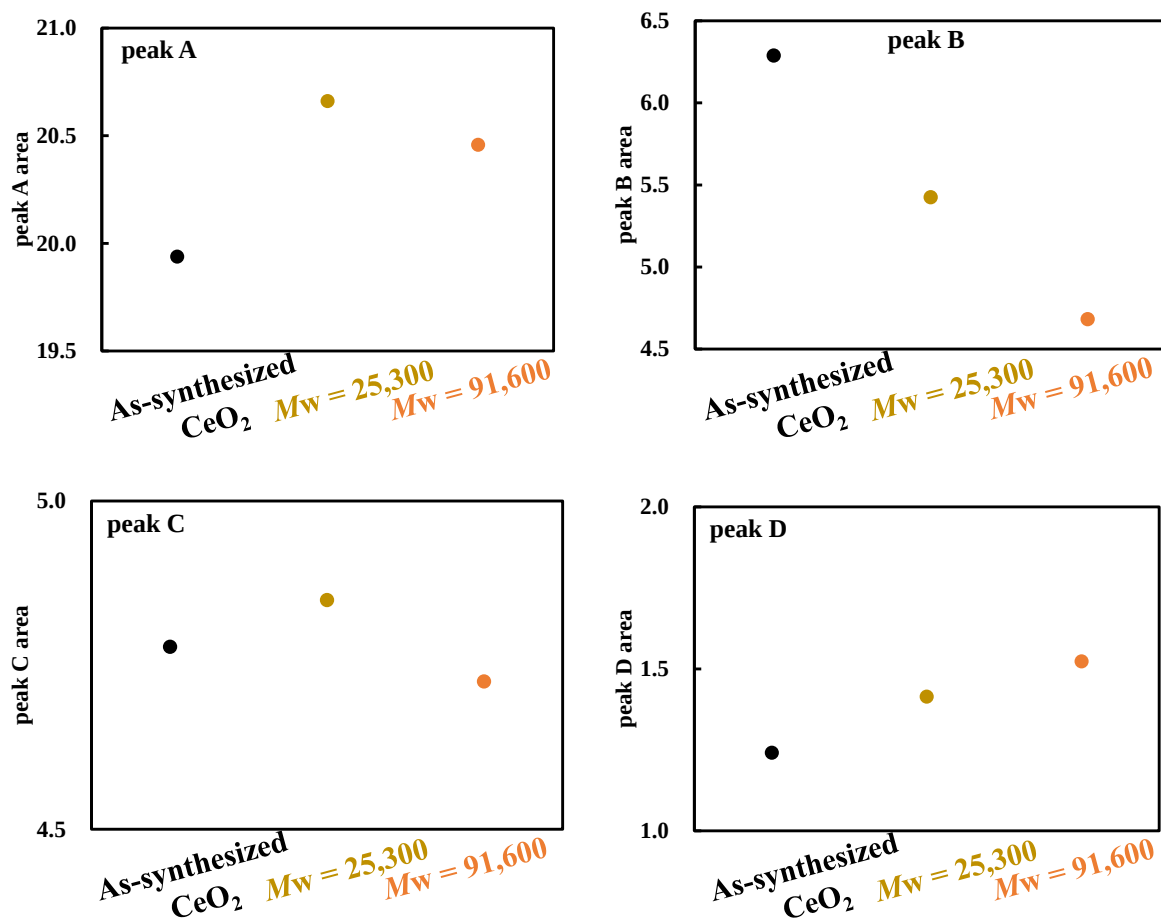


図 A PMMA 修飾前後の CeO₂ ($d = 200$ nm) 中 Ce⁴⁺比の変化および L₃-edge 構成各ピークの面積変化.

2) Co, Fe K-edge の E_0 から各カチオンの価数への変換

5-3-3 において、Co, Fe K-edge の E_0 から各カチオンの価数へ変換するのに用いた検量線を図 B に示す。ヨードメトリーによって価数を確認した Co および Fe のそれぞれについて、XAS により E_0 を測定して作成した。

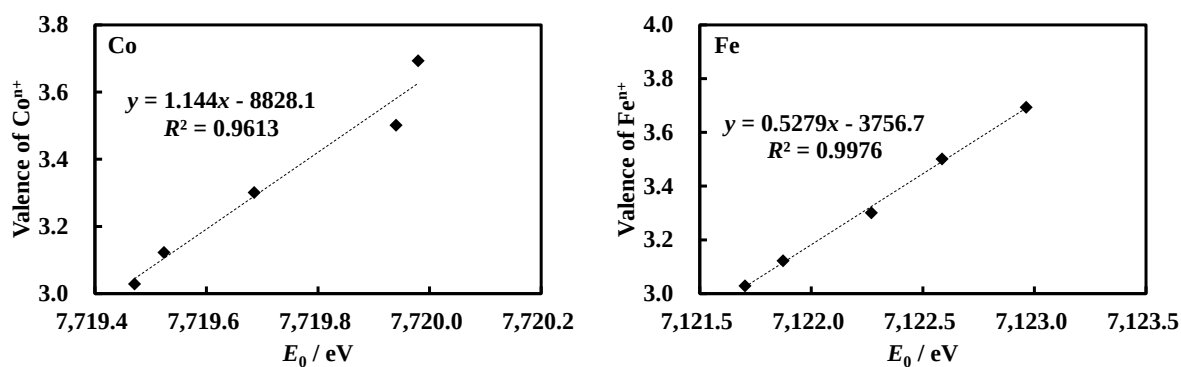


図 B Co および Fe K-edge の E_0 と価数の相関.

3) ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の可変昇温速度における酸素脱離挙動

5-3-4 において酸素脱離の活性化エネルギーを求めるのに用いた昇温速度を変化させた O_2 -TPD の結果および活性化エネルギーを求めるためのグラフを図 C・H に示す。活性化エネルギーを求める方法として、他に Ozawa により提案されたものがあるが本研究内では大きな差は見られなかった[15]。

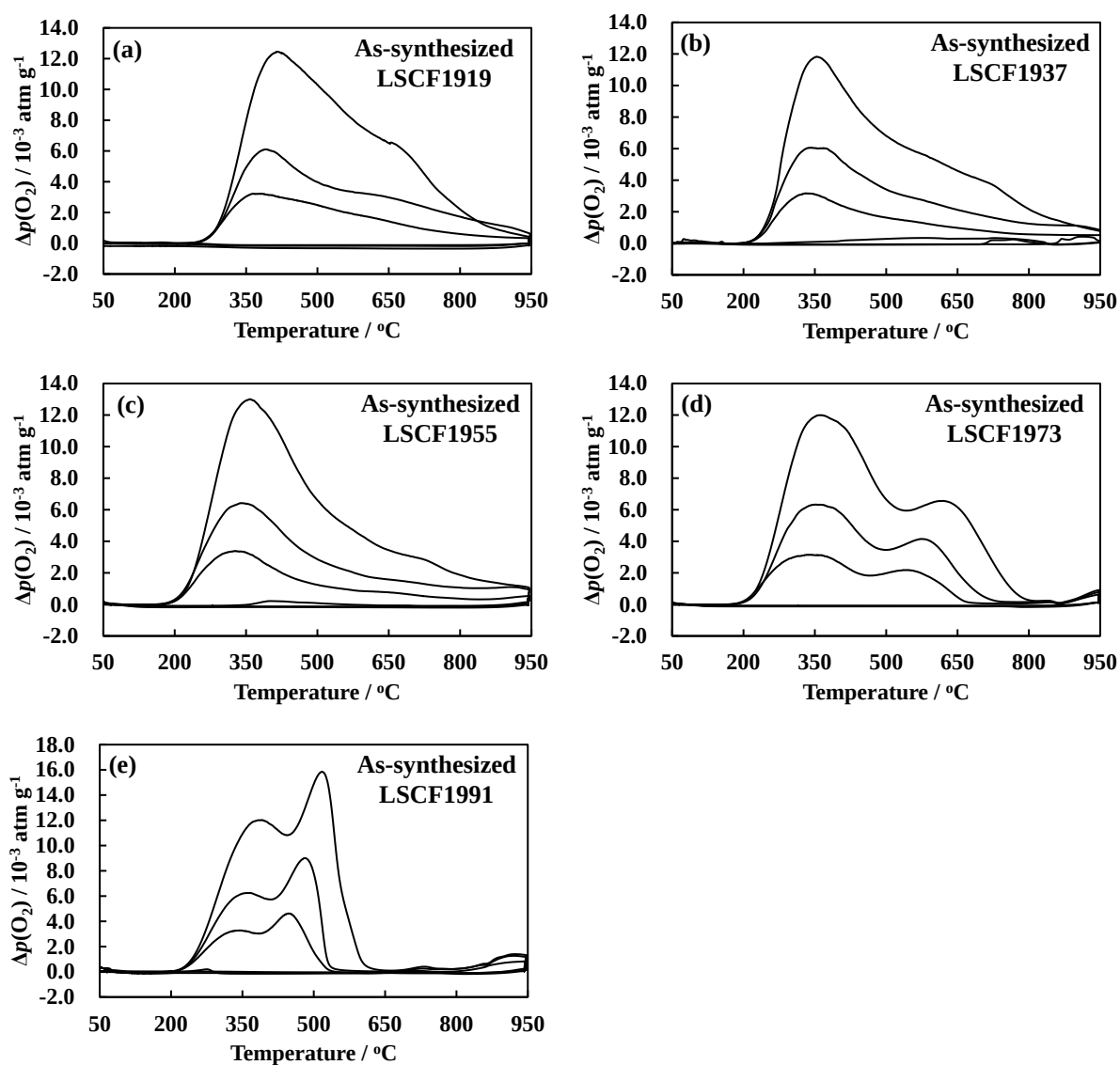


図 C ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の昇温速度 5, 10 20 °C/min における酸素脱離挙動 (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$

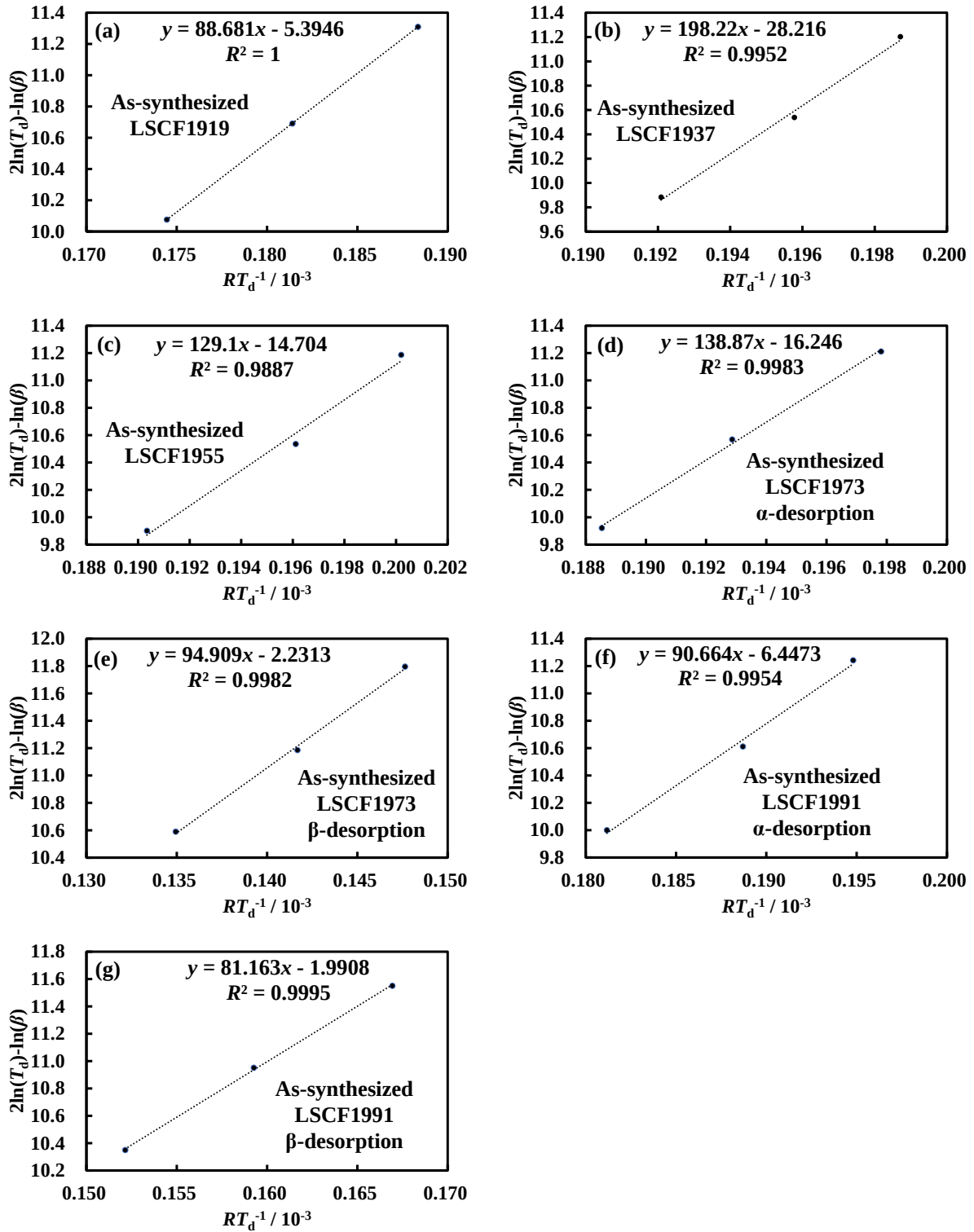


図 D ペロブスカイト型 La_{0.1}Sr_{0.9}CoxFe_{1-x}O_{3-δ} の昇温速度を変更して行った酸素脱離測定のパーク温度より酸素脱離の活性化エネルギーを求めるための Amenomiya によるプロット. ここで、 T_d はピーク温度、 β は昇温速度、 R はガス定数である. (a) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.1}Fe_{0.9}O_{3-δ} α -desorption (b) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.3}Fe_{0.7}O_{3-δ} α -desorption (c) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-δ} α -desorption (d) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.97}Fe_{0.3}O_{3-δ} α -desorption (e) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.7}Fe_{0.3}O_{3-δ} β -desorption (f) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} α -desorption (g) La_{0.1}Sr_{0.9}Co_{0.9}Fe_{0.1}O_{3-δ} β -desorption.

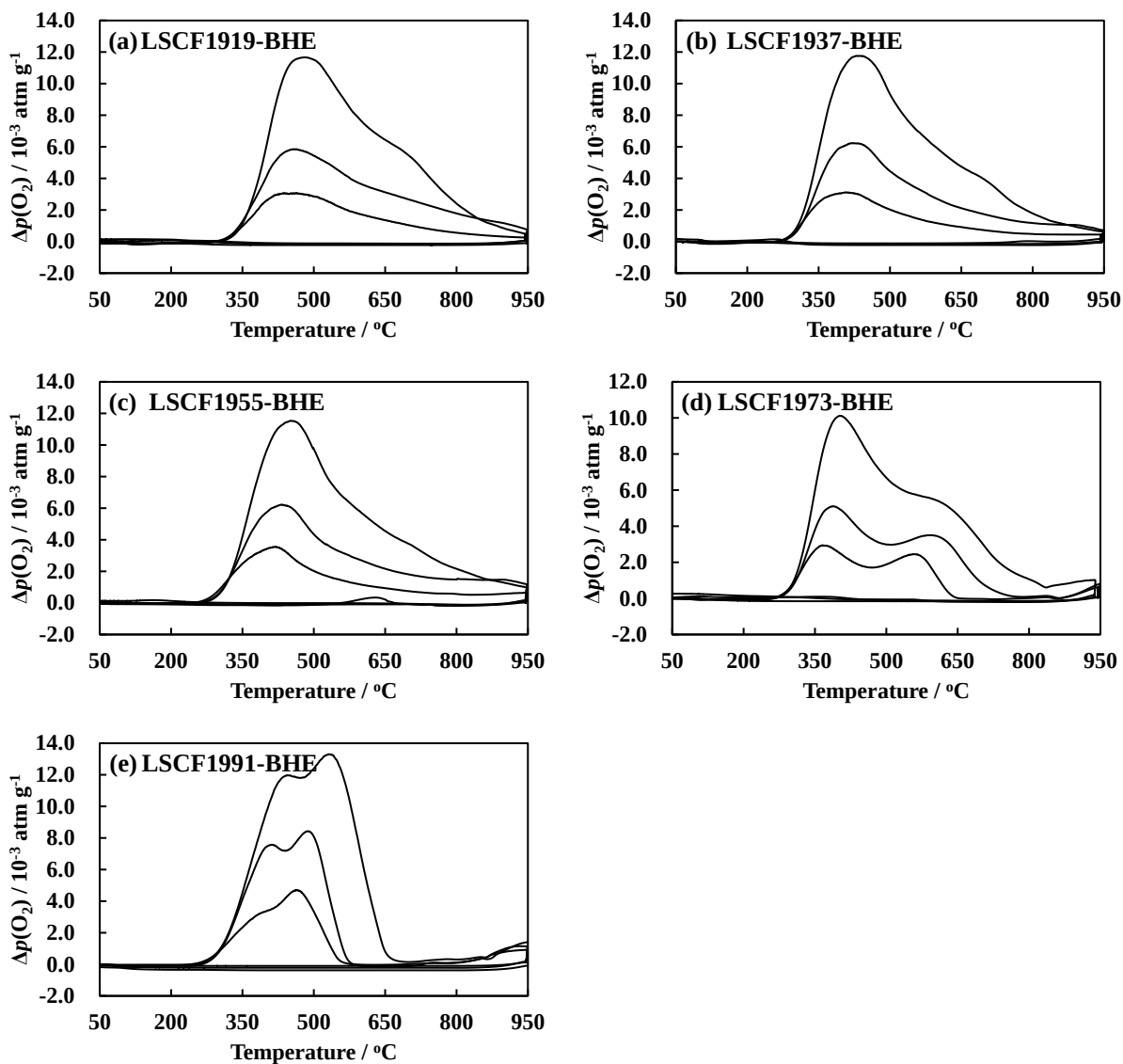


図 E BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の昇温速度 5, 10 20 °C/min における酸素脱離挙動 (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$

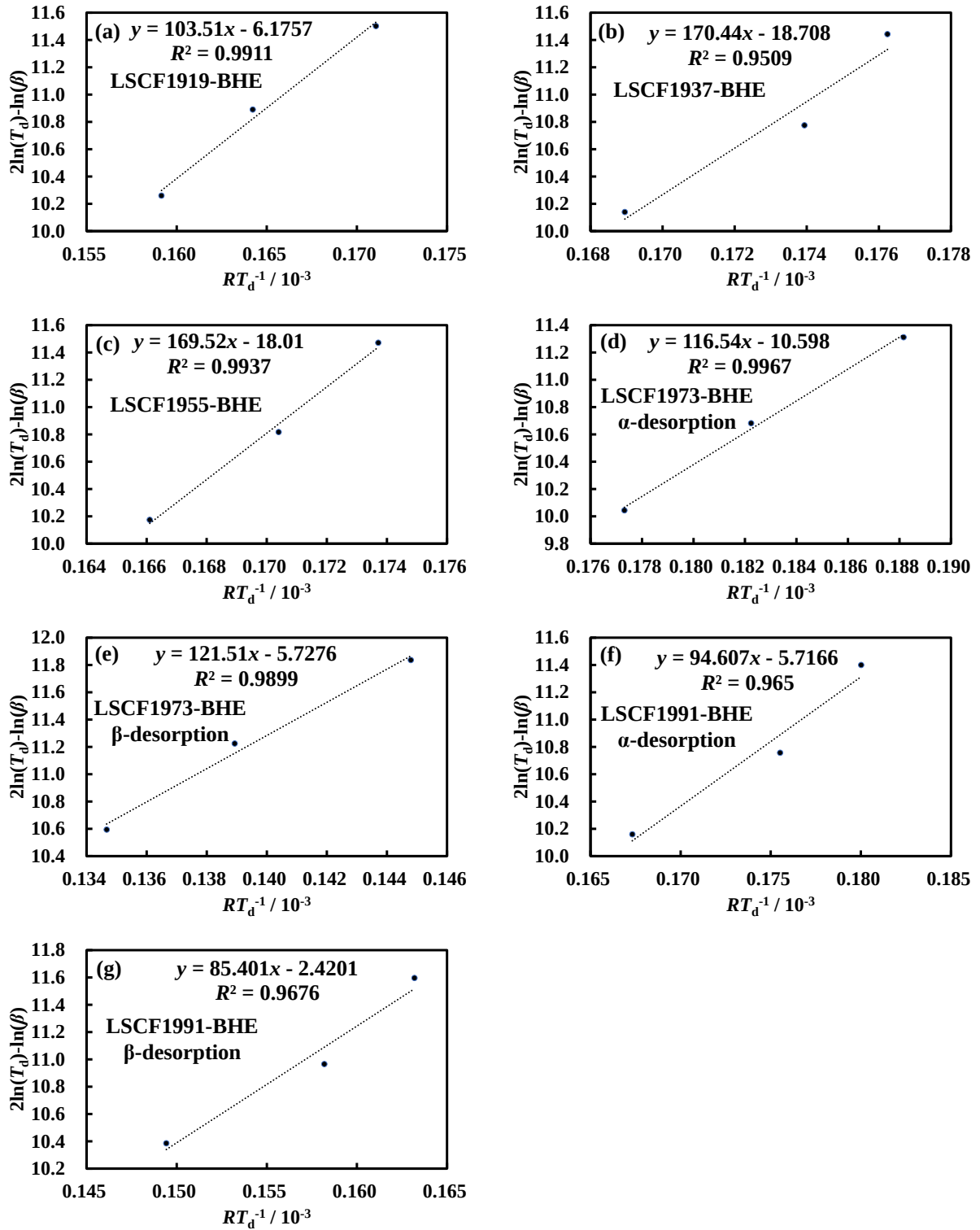


図 F BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の昇温速度を変更して行った酸素脱離測定のパーク温度より酸素脱離の活性化エネルギーを求めるための Amenomiya によるプロット. ここで、 T_d はパーク温度、 β は昇温速度、 R はガス定数である. (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.97}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ β -desorption (f) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (g) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ β -desorption.

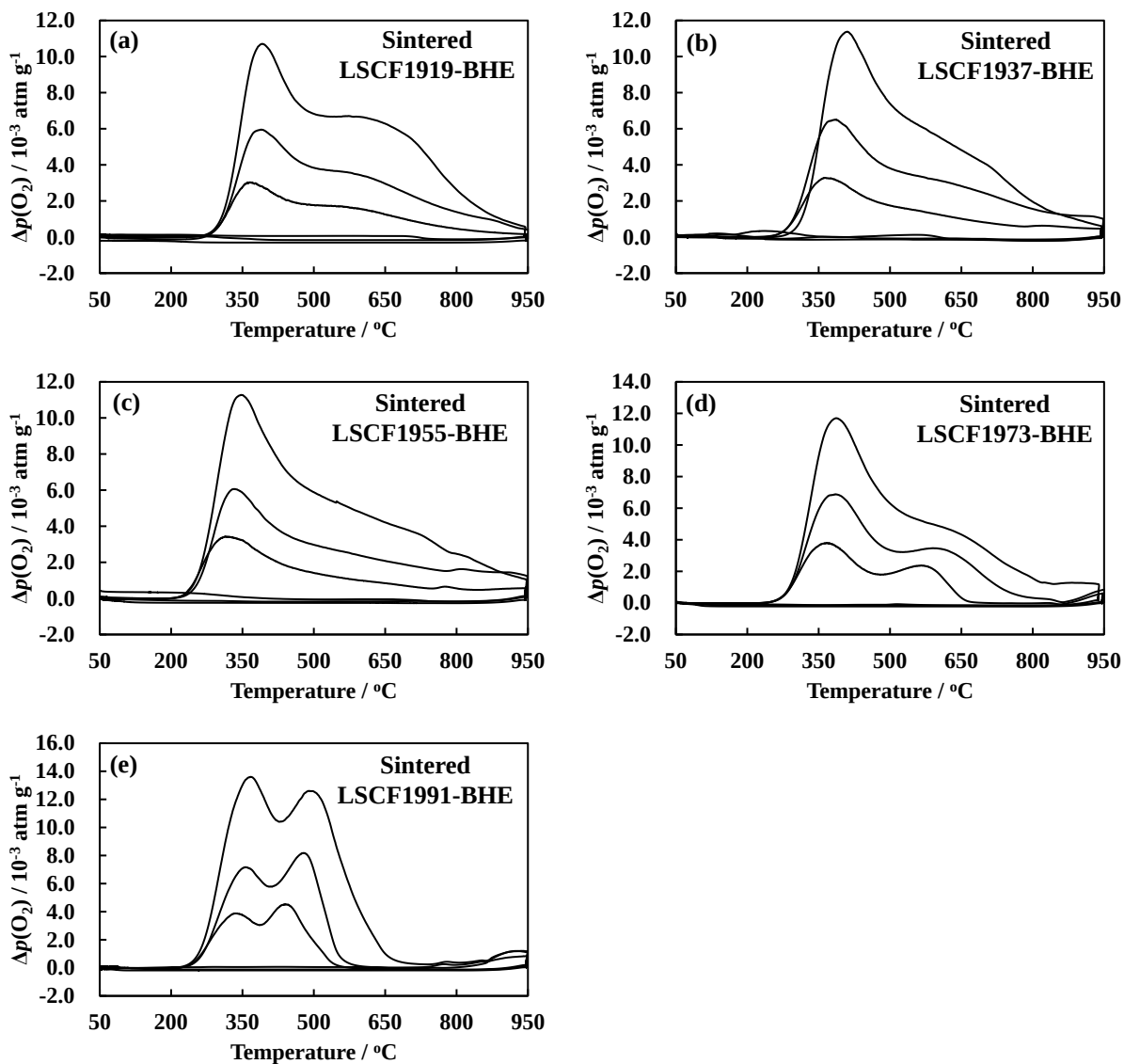
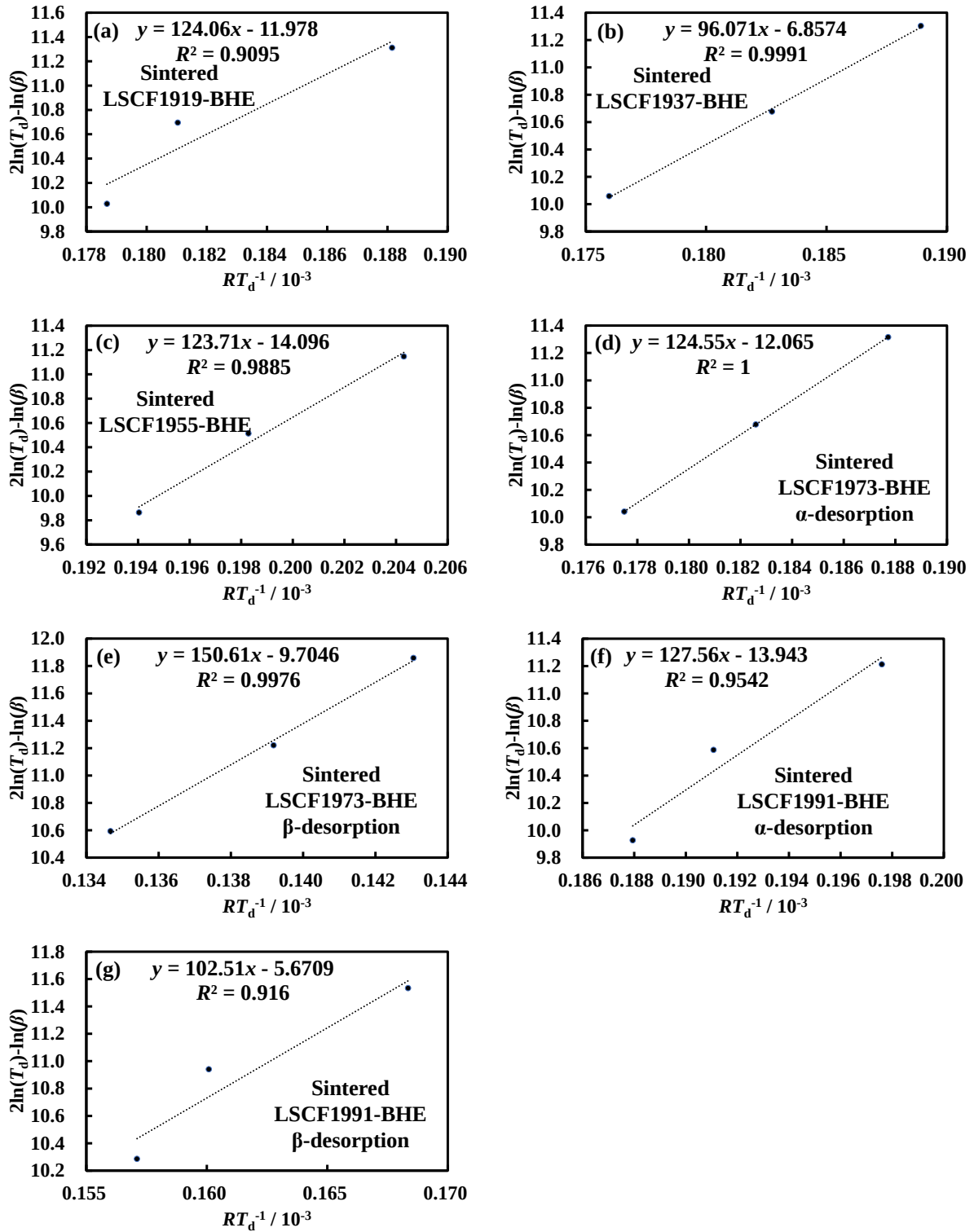


図 G 焼成を行った BHE 固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の昇温速度 5, 10 20 °C/min における酸素脱離挙動 (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$



図H 焼成を行ったBHE固定化ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ の昇温速度を変更して行った酸素脱離測定のパーク温度より酸素脱離の活性化エネルギーを求めるためのAmenomiyaによるプロット. ここで、 T_d はパーク温度、 β は昇温速度、 R はガス定数である. (a) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (b) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (c) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (d) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.97}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (e) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{3-\delta}$ β -desorption (f) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ α -desorption (g) $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ β -desorption.

参考文献

- [1] F.E. Bouharras, M. Raihane, B. Ameduri, *Prog. Mater. Sci.*, **113** (2020) 100670-100708.
- [2] Y. Qiu, E. Rojas, R.A. Murray, J. Irigoyen, D. Gregurec, P.C. Hartmann, J. Fledderman, I.E. Lopis, E. Donath, S.E. Moya, *Nanoscale*, **7** (2015) 6588-6598.
- [3] T.S. Wu, Y. Zhou, R.F. Sabirianov, W.N. Mei, Y.L. Soo, C.L. Cheung, *Chem. Comm.*, **52** (2016) 5003-5006.
- [4] 長野智, 九州大学総合理工学府, 平成 27 年度修士論文
- [5] 金子智也, 九州大学総合理工学府, 平成 29 年度修士論文
- [6] T. Yamamoto, *Adv. X-Ray Anal.*, **38** (2007) 45-65.
- [7] J.B. Goodenough, *Chem. Mater.*, **26** (2014) 820-829.
- [8] T. Itoh, M. Inukai, N. Kitamura, N. Ishida, Y. Idemoto, T. Yamamoto, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 6943-6953.
- [9] M. Medarde, C. Dallera, M. Grioni, J. Voigt, A. Podlesnyak, E. Pomjakushina, K. Conder, Th. Neisius, O. Tjernberg, S.N. Barrio, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 054424-1 – 054424-10.
- [10] O. Haas, C. Ludwig, U. Bergmann, R.N. Singh, A. Braun, T. Graule, *J. Solid State Chem.*, **184** (2011) 3163-3171.
- [11] S. Tsubouchi, T. Kyōmen, M. Itoh, *Netsu Sokutei*, **30** (2003) 180-188.
- [12] O. Haas, U.F. Vogt, C. Soltmann, A. Braun, W.-S. Yoon, X.Q. Yang, T. Graule, *Mater. Res. Bull.*, **44** (2009) 1397-1404.
- [13] R.J. Cvetanović, Y. Amenomiya, *Adv. Catal.*, **17** (1967) 103-149.
- [14] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, **12** (2005) 537-541.
- [15] T. Ozawa, *Netsu Sokutei*, **31** (2004) 125-132.

第 6 章

総括

機能性セラミックスはポリマー等と比較して高い誘電特性や、イオン選択性など特異な機能を有し様々な分野で利用されており、またこれらの特性は薄膜化による向上が見込まれる。一例として、酸素製造機や固体酸化物燃料電池の空気極としての応用が期待されている混合導電性セラミックスは、薄膜化により低温駆動が可能になる。しかしながら、従来のセラミックス薄膜作成法では材料合成と薄膜形成を同一プロセスで行うことが多く、目的セラミックス種ごとに原料選択から各プロセスのパラメータに至るまで最適条件を探索する必要がある。このため、他の手法で合成が確認されているセラミックスでさえ、薄膜化まで長い時間を要する場合があります、材料合成プロセスを分離した薄膜作製手法が望まれる。そこで、本研究では機能性セラミックスの機能を維持した薄膜作製を目的として、機能性セラミックス粒子表面へのポリマーブラシ修飾により分散安定化を図るとともに、ポリマーブラシ修飾粒子間の相互作用を明らかにした。さらに、混合導電性セラミックスに対するポリマーブラシ修飾が酸素脱離特性に与える影響と重合開始剤とセラミックスの界面相互作用を議論し、重合開始剤が選択的に固定化されるサイトを提案した。

第 1 章では従来の機能性セラミックスの薄膜作製法、ポリマーブラシ修飾とそれを用いた薄膜作製の利点および課題、本研究の目的について論じた。

第 2 章では CeO_2 粒子を用いて、機能性セラミックス粒子表面への PMMA ブラシ修飾、およびその形態制御法を検討した。その結果、リガンドが触媒のみならず基材とも相互作用し、重合が阻害される可能性が示唆された。これに対し、従来の重合法をわずかに変化するのみで、機能性セラミックスに対しても PMMA ブラシ修飾が可能であること、および修飾ブラシ形態を制御できることを明らかにした。

第 3 章では PMMA ブラシ修飾粒子の粒子間相互作用を検討した。PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子の良溶媒中における分散性を評価した結果、PMMA ブラシ修飾は粒子分散性を向上させると確認された。また、表面占有率の低い長鎖ブラシ修飾粒子は、表面占有率の高い短鎖ブラシ修飾粒子より分散性が低下した。ブラシの表面占有率はブラシのサイズ選択性や柔軟性を変化させ、相互貫入や絡み合いに影響する。これより、表面占有

率の低い長鎖ブラシは絡み合いによって粒子凝集体を形成し、分散性が低下すると示唆された。また、PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子で形成させた乾燥膜中で、表面占有率の高い短鎖ブラシ修飾粒子が基板全面に均一に分布したのに対し、表面占有率の低い長鎖ブラシ修飾粒子は偏在し、粒子間にポリマー間絡み合いの痕跡が確認された。以上より、修飾ブラシの鎖長および表面占有率により、粒子間相互作用を制御できると明らかになった。

第4章では混合導電性セラミックスである、ペロブスカイト型 $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) 表面への PMMA ブラシ修飾および形態制御法を検討した。第2章で確立した重合法を用いて LSCF 表面上に PMMA ブラシ修飾を行った結果、重合が進行した一方で、グラフト密度が低くブラシ形態制御は困難であった。

そこで、Co/Fe 組成比を変化させた LSCF 粒子に対して重合開始基 BHE を固定化し、比表面積および細孔分布変化から BHE 固定化量および固定化状態を検討した。その結果、Co/Fe 比の低い組成で、比表面積および細孔数が増大したことから、BHE が塊状凝集体を形成すると示唆された。また、Co/Fe 組成比と比表面積および細孔数変化に相関が見られたことから、LSCF 表面へ直接固定される BHE 量は Co/Fe 比に応じて変化し、Fe は Co より BHE が固定されにくいとわかった。ただし、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に対して多量の BHE が固定されることから、BHE は元素種ではなく化学種に応じて結合するサイトが決定されると示唆された。以上より、化学種により BHE 固定化サイトが決定され、BHE の固定化状態はその組成によって変化すると明らかになった。

第5章では PMMA ブラシ修飾と BHE 固定化による、化学状態変化と特性変化について検討した。PMMA ブラシ修飾 CeO_2 粒子に対する XAS の結果、Ce $\text{L}_{3\text{-edge}}$ XANES のホワイトライン強度が修飾前より低下したことから、PMMA ブラシ修飾によってカチオンが還元されると明らかになった。また、BHE 固定化 LSCF では、Fe の化学状態がほとんど変化しなかったのに対して、Co は大きく還元されたことから、Fe より Co に多量の BHE が固定されるとわかった。LSCF 中の Co および Fe の電子配置に注目すると、BHE 固定化による電子供与により Co は Fe より大きく安定化することから、BHE は Co に優先的に配位すると示唆された。さらに、カチオン還元に伴う特性変化を明らかにするため、BHE 固定化 LSCF の酸素脱離活性化エネルギーを評価した。その結果、活性化エネルギーの低下が確認され、表面修飾による特性向上の可能性が示唆された。

本研究では、機能性セラミックスに対するポリマーブラシ修飾法、およびその形態制御法を確立するとともに、基材と表面修飾材との相互作用を明らかにした。特に、ポリマーブラシ修飾の起点となるシランカップリング剤固定化量の化学種依存性を明らかにした点で学術的に重要な結果であり、ポリマーブラシ修飾を利用した多様な新規複合材料開発に対する基礎的知見を与えた点で意義があると考えられる。また、本研究で得られた知見は、化学種組成による BHE 固定化状態制御が可能であることを示しており、新

たな有機・無機ハイブリッド材料の新規応用法創製に繋がる。さらに、本研究で得られたポリマーブラシ修飾の基材化学状態、特性に対する影響に関する知見は、表面特性向上の可能性を示したことから、ポリマーブラシ修飾が粒子分散、成形技術としての利用にとどまらず、新たな表面機能改質法として応用されることも期待される。

謝辞

本研究の遂行および本論文の作製に際しまして、ご指導、ご鞭撻を賜りました九州大学大学院 総合理工学研究院 准教授 西堀麻衣子先生に厚く御礼を申し上げます。西堀先生には学部 4 年生の研究室配属時から 6 年にわたり、研究面のご指導にとどまらず、日頃から温かく見守っていただき、また折に触れて励ましていただきましたことを心より感謝申し上げます。特に最終年度は COVID-19 感染拡大の影響で、非常に混乱した状況であったにもかかわらず、以前と同様に丁寧にご指導を頂きましたことは、研究遂行における助けとなっただけでなく、心の支えにもなっておりました。重ねて深く感謝いたします。

本研究の審査にあたりまして、九州大学大学院 総合理工学研究院 教授 島ノ江憲剛先生、九州大学大学院 総合理工学研究院 教授 大瀧倫卓先生には、大変お忙しい中、有益なるご助言とご教示を賜りましたことを感謝申し上げます。島ノ江先生には学部生の頃より、さまざまな場面でご指導を賜り、また生活面まで気にかけていただきましたことを重ねて感謝申し上げます。また、大瀧先生には研究遂行に際して、快く装置を利用させていただきましたことにつきましても深く感謝いたします。

九州大学先端物質科学研究所 教授 高原淳先生、大阪工業大学 工学部 応用科学科 准教授 平井智康先生には、ポリマーブラシ修飾に関して多くの助言を頂き、また快くさまざまな装置を使用させていただきましたことを、感謝申し上げます。

九州大学大学院 総合理工学研究院 准教授 渡邊賢先生、助教授 末松昂一先生には、研究室所属の修士課程時にとどまらず、博士課程においても研究に対してご指導を頂きましたこと、生活面についても気にかけていただきましたことを感謝申し上げます。

九州大学大学院 総合理工学研究院 准教授 末國晃一郎先生には、快く装置を利用させていただいただけでなく、何度も無理なお願いを聞き入れていただきました。この場を借りてお詫びするとともに、感謝を申し上げます。

当研究室の神谷和孝博士（現 AichiSR）、小西優子博士（現マイクロトラック・ベル株式会社）、濱田あゆみ様には、本研究の研究テーマ選定時からさまざまな場面で、ご助言を賜りましたことを感謝いたします。とりわけ神谷和孝博士には、学部 4 年時から放射光実験や研究室における実験について、仔細にわたってご指導をいただきました。深く感謝申し上げます。小西優子博士、濱田あゆみ様には、博士課程で初めて行うポリマー重合などについて、丁寧にご指導をいただきましたことを感謝いたします。また、濱田あゆみ様、島ノ江・渡邊研究室 久富典子様には、研究遂行にあたって事務手続き等でも大変お世話になりました。心より感謝申し上げます。

学部 4 年生の研究室配属以来、多くの卒業生、在校生とともに研究に励んできました。

ともに過ごしたすべての皆様に感謝いたします。とりわけ内山智貴博士（現京都大学 助教授）、長野智様（現 株式会社クラレ）には、在学時のみならず卒業後も気にかけていただき、折に触れてご指導や励ましを頂きましたことを深く感謝いたします。また、同期の二宮翔君、奥田龍之介君とは互いに励まし合い、心の支えとなっていました。深く感謝するとともに、今後のますますの活躍を祈ります。後輩の宮野陽君とは、一緒にポリマーブラシに関するテーマを立ち上げたと考えています。宮野君との議論によって、ここまで研究を進められました。感謝するとともに、宮野君の考えに沿ってさらに研究を推し進めることを願います。

公益財団法人 石橋奨学会、公益財団法人 ウシオ奨学会のご支援なくしては、就学に多大な困難を抱えていたと考えております。故石橋健前理事長、牛尾治朗前理事長をはじめ、財団でお世話になりました皆様に感謝するとともに、社会へ貢献することを改めて誓います。

最後となりましたが、不自由なく学生生活を送らせてくださった母に、厚く感謝いたします。困難な状況においても、常に見守り励ましていただけたおかげで、挫けそうになってもなお進んでこられました。ありがとうございます。