

研究論文

自己集積化したBaTiO₃/ポリフッ化ビニリデンコンポジットの材料組織と α - β 相転移

山崎 陽菜¹, 武田 真理子¹, 高木 優香², 永田 肇², 阿部 聡子¹, 打越 哲郎³, 宗像 文男^{1*}

¹ 東京都市大学総合理工学研究科, 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1.

² 東京理科大学理工学部, 〒278-8510 野田市山崎 2641.

³ 国立研究開発法人物質・材料研究機構, 〒305-0047 つくば市千現 1-2-1.

Material Texture and α - β Phase Transition of Self-assembled BaTiO₃/Polyvinylidene Fluoride Composites

Haruna YAMAZAKI¹, Mariko TAKEDA¹, Yuka TAKAGI², Hajime NAGATA²,
Satoko ABE¹, Tetsuo UCHIKOSHI³ and Fumio MUNAKATA^{1*}

¹ Graduate School of Integrative Science and Engineering, Tokyo City University, 1-28-1 Tamadutsumi Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan.

² Faculty of Science and Technology, Tokyo University of Science, 2641 Yamazaki, Noda 278-8510, Japan.

³ National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba 305-0047, Japan.

Received December 25, 2021; Revised February 12, 2022; Accepted February 15, 2022

ABSTRACT

The effect of self-assembled barium titanate (BT) aggregates in polyvinylidene fluoride (PVDF) matrix on the α - β phase transition was investigated. The self-assembled BT/PVDF composites were prepared with and without dispersant in the self-assembled process. The addition of dispersants increased the average secondary particle area (S) of the BT particles and promoted the BT/PVDF/BT hetero-interface. FT-IR showed that the α - β phase transition of the composites enhanced with increasing S . The Cole-Cole plot was estimated the existence of orientation polarization and interface polarization. According to these results, we proposed a BT/PVDF/BT hetero-interface model based on the double Schottky barrier model.

KEY WORDS

BaTiO₃/PVDF, phase transition, hetero-interface, double Schottky barrier model, aggregates

1 緒 言

近年、強誘電体の誘電特性、焦電特性、圧電特性及び絶縁破壊強度を制御・向上させるために、強誘電体ポリマーであるポリフッ化ビニリデン (PVDF) に高誘電率を有するセラミックス酸化物を添加した強誘電性複合材料が注目されている^{1,2)}。特に非鉛系のチタン酸バリウム (BaTiO₃, BT) /PVDF 複合材料は多くの電気機械用途に適している。

通常 PVDF を圧電体センサとして用いる場合、 α 相から圧電性を示す β 相への相転移が必須となり分極処理が行われている³⁻⁵⁾。以前に Sharma らは、PVDF に BT を添加した際、Ti イオンと F イオンの結合が電荷蓄積能力を高め、PVDF 相転移を誘発させたと報告している⁶⁾。一方、Liu らは第一原理計算を組み合わせた AFM-IR 測定により、極性界面領域の形成が複合材料の分極に寄与すると指摘している^{7,8)}。

我々は、チタン酸バリウム (BT)/ポリ-L-乳酸 (PLLA) 複

合材料において、自己集積化プロセスによる BT 粒子群形成が誘電特性に影響を与えること示し、BT 粒子群内の BT/ポリマー/BT ヘテロ界面形成が重要であると報告した⁹⁻¹¹⁾。また、BT/PVDF 複合材料においても、自己集積化プロセスによる BT 粒子群形成が誘電率向上に寄与することを報告した¹²⁾。自己組織化現象は、一般的に非平衡開放系の化学システムで提唱されており、ペロウソフ・ジャボテンスキー反応に代表される溶液系で検討されている¹³⁾。特に、反応-拡散系 (反応拡散方程式) における拡散プロセスでの活性因子と抑制因子の競合反応によってパターン形成が生じる。既報⁹⁻¹²⁾のような固体粒子の混練過程では、活性因子と抑制因子を凝集力と分散力に置き換え、反応拡散系における拡散過程を混練過程と見なすことによって、凝集力と分散力の関係で自己組織化の進行による二次粒子群の大きさを議論することができる。一般的に自己組織化は自己集積化と散逸構造の2つに分類され、フィラーの添加量が低い場合、平衡系の自己集積化プロセスが適応されると考えられる。

* Corresponding author, E-mail: fmunakat@tcu.ac.jp

本研究では, BTの添加がPVDFの α - β 相転移に及ぼす影響について検討する. 特に自己集積化したBT粒子群内のBT/PVDF/BTヘテロ界面の形成に注目し, 分散剤添加効果について検討した. また, BT粒子群の形態特徴を評価するために, マルチフラクタル解析を用いて材料組織について議論した.

2 実験方法

2.1 試料作製

BT/PVDF複合材料は, BT粉末 (Fuji Titanium Industry Co., Ltd., Japan) とPVDF (Arkema S.A., KYNAR® 711) から作製した. 複合材料の作製プロセスとして, PVDFを約483 Kで融解させ, BTの体積分率10 vol.%を添加した. 10 rpmで30分間混練後, 空気中で冷却させ, 分散剤無添加のBT/PVDF複合材料を作製した. 同条件で, 分散剤ポリエチレングリコール (PEG) (FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Japan, PEG 1000) とBTを添加したBT/PVDF複合材料を作製した. BTを添加していないPVDF試料, 分散剤無添加BT/PVDF複合材料と分散剤添加BT/PVDF複合材料を用意した. 各試料をシート状に成形し, 360 Kで一軸圧延し, 元の長さの102%, 厚さ0.23 mmに伸ばした後, 353 Kで12.5 kV/mmの静電界を印加した.

2.2 材料特性評価

試料の結晶構造をフーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) (Spectrum One, PerkinElmer) を用いて測定した. 測定条件として, ATR法にて測定範囲1500-650 cm^{-1} とした. 得られた試料断面を卓上型分析走査電子顕微鏡 (SEM) (TM3000, 株式会社日立ハイテクノロジーズ) を用いて表面観察を行った. 観察したSEM画像を二値化処置し, 解析画像とした. 解析画像を基に, 黒点面積を黒点粒子数で割り, BT/PVDF複合材料内のBT粒子群の平均二次粒子面積 (S) を導出した. また, 自己集積化された複合材料の形態と分散性をするために, 解析用画像を基にマルチフラクタル解析を行った¹⁴⁾. 初めに解析用画像を正方形のボックス r で分割し, 二値化した粒子群を被覆する正方形の数を $N(r)$ とし, i 番目のボックスに含まれている点の個数を $N_i(r)$ 個とした. 点が含まれている確率は $p_i(r)$ とした. 各 r 値におけるこの確率での実数 q ($-\infty < q < \infty$) は

$$P_r^q = \sum_{i=1}^{N(r)} [P_i(r)]^q \quad (1)$$

となる. q を用いた時の一般化次元 D_q は

$$D_q = \frac{1}{q-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln P_r^q}{\ln r} = \frac{1}{q-1} \lim_{r \rightarrow 0} \frac{\ln N(q, r)}{\ln r} \quad (2)$$

より得られる. また, 式(2)に $q = 0, 1, 2$ を代入する事で D_0, D_1, D_2 が得られ, 各々, 容量次元, 情報次元, 相関次元と呼ばれる. 一般に, D_0, D_1, D_2 の関係は, $D_2 \leq D_1 \leq D_0$ であることが報告されている¹⁵⁾. ただし, $D_0 = D_1 = D_2$ という等式が成り立つのは, フラクタルが統計的に, あるいは正確に自己相似で均質な場合に限られる¹⁵⁾. D_0, D_1, D_2 は

各々形態, 配置, 分散という粒子の材料学的パラメーターに対応している. 作製した試料の誘電特性を評価するために, 100 Hz から 40 MHz の範囲での複素誘電率の実部 (ϵ') と虚部 (ϵ'') を Agilent 4294A 交流インピーダンス分析装置を用いて 298 K で測定した.

3 結果

Fig. 1 に BT/PVDF 複合材料の卓上型分析走査電子顕微鏡 (SEM) 像とその二値化処理した画像を示す. Fig. 1 の二値化した画像の黒色部は BT 粒子群を示し, 白色部は PVDF を示している. Fig. 1 から, 分散剤添加 BT/PVDF 複合材料と分散剤無添加 BT/PVDF 複合材料の BT 粒子群を比較すると, 分散剤添加 BT/PVDF 複合材料の方が BT 粒子群の形成が促進されていることを示した. 既に報告したように, BT 粒子群の形成には界面エネルギーなどの分子間力による凝集力が影響していると考えられている¹²⁾. この際, 分散剤は BT/PVDF 界面の形成を促進している. 界面形成に伴って生じる界面エネルギーの増加を抑制する凝集力と, 混練過程におけるせん断力が働くことで, 分散と凝集のプロセスを介して, BT 粒子群の大きさが調整されていると考えられる.

Fig. 2 に PVDF 試料, BT/PVDF 複合材料における FT-IR スペクトルを示す. PVDF 結晶構造において, α 相は 763, 796, 853, 974 cm^{-1} のピーク付近に, β 相は 872, 1071, 1400, 1425, 1454 cm^{-1} のピーク付近に, また, 841 cm^{-1} のピーク付近にて β - γ 相が観測される¹⁶⁻¹⁹⁾. 本実験においては, Sharma ら⁹⁾ の論文から BT/PVDF 複合材料のピークを特徴づける. PVDF 試料と BT/PVDF 複合材料を比較すると, BT/PVDF 複合材料の方が α 相のピーク (762, 795, 853, 974 cm^{-1}) が減少し, β 相のピーク (840, 870, 1069, 1400, 1429 cm^{-1}) が増加す

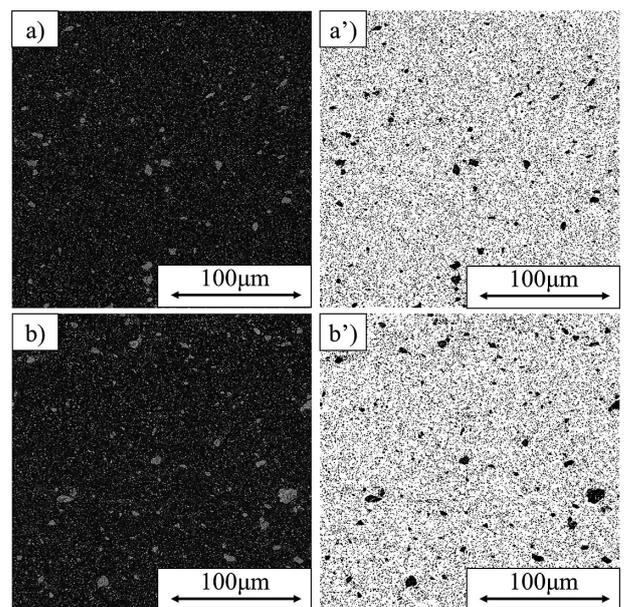


Fig. 1 Cross sectional SEM images (a and b) and image processing pictures (a' and b') of BT/PVDF composite sheet without dispersant (a, a') and BT/PVDF composite sheet with dispersant (b, b').

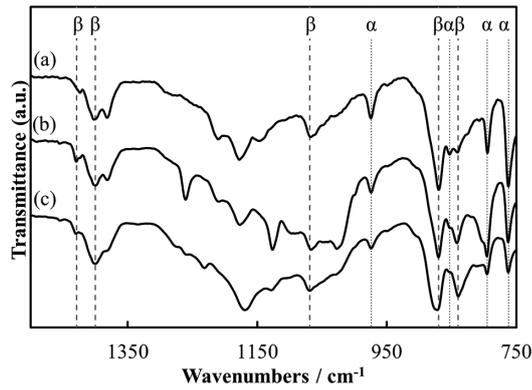


Fig. 2 FT-IR spectra of a) PVDF sheet, b) BT/PVDF composite sheet without dispersant and c) BT/PVDF composite sheet with dispersant.

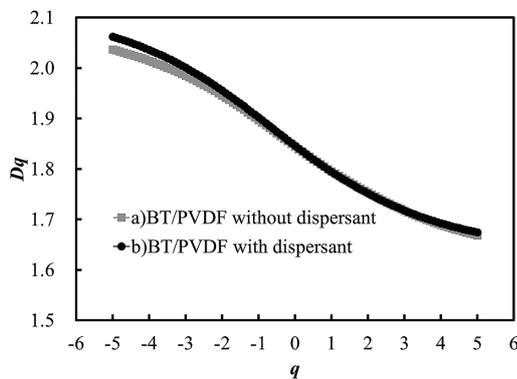


Fig. 3 Multifractal spectra curves $D[q]-q$ for BT/PVDF composite sheets with and without dispersant.

る結果が示された。また、BT/PVDF 複合材料内では分散剤を添加した試料の方が α 相の減少と β 相の増加の傾向が顕著に現れ、α-β 相転移を確認した。

Fig. 1 に示した二値化処理をした解析用画像を基に、マルチフラクタル解析を行い、BT/PVDF 複合材料中の自己集積化した BT 粒子群の特徴把握を試みた。Fig. 3 は、BT/PVDF 試料の一般化次元の結果を示しており、この結果に基づいて D_0 、 D_1 、 D_2 を決定した。Table 1 に S 、 D_0 、 D_1 、及び D_2 を示す。以前の報告では、 D_0 はセラミックス粒子群の形態に、 D_1 は配置エントロピーに、 D_2 は粒子間の分散性（連結性）を評価できることを明らかにした¹⁴⁾。Table 1 より S は、分散剤無添加試料よりも分散剤添加試料の方が高い値を示した。一方で、 D_0 、 D_1 、 D_2 は分散剤添加による影響はほとんどなかった。

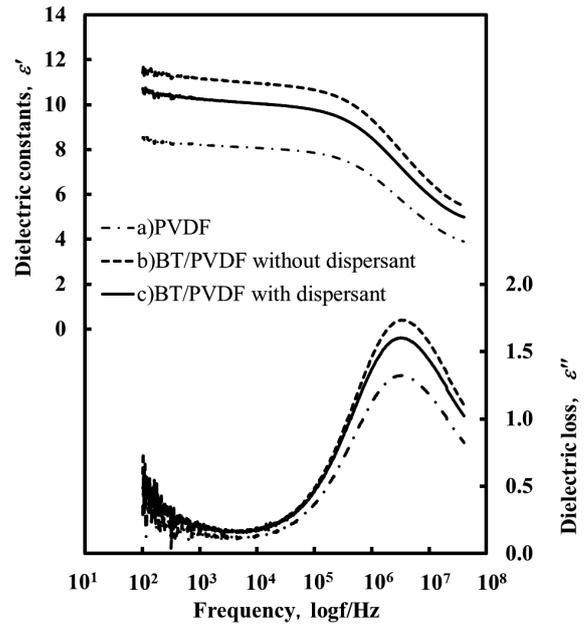


Fig. 4 Plots of ϵ' and ϵ'' of a) PVDF sheet, b) BT/PVDF composite sheet without dispersant and c) BT/PVDF composite sheet with dispersant in relation to the frequency.

したがって分散剤添加試料は、形態、配置、分散の関係を維持したまま BT 粒子群形成が促進され、BT 粒子群面積が増加した。このことから、BT 粒子群面積の大きさに伴い、BT/PVDF/BT ヘテロ界面が形成されたと考えられる。

Fig. 4 に PVDF 試料、BT/PVDF 複合材料の ϵ' と ϵ'' の周波数依存性を、1 kHz における ϵ' のデータを Table 1 に示す。Fig. 4 から、いずれの試料においても誘電緩和が観測された。また PVDF 試料よりも BT/PVDF 複合材料の方が ϵ' は高い値を示し、特に分散剤無添加試料において高い ϵ' が得られた。

4 考 察

既報⁹⁻¹²⁾では、BT/ポリマー複合材料の BT 粒子群形態と誘電特性との関係を議論しており、BT/ポリマー/BT ヘテロ界面を有した BT 粒子群形成が誘電特性の寄与を指摘した。これらの結果から、Fig. 4 の BT/PVDF 複合材料は、BT/PVDF/BT ヘテロ界面を有した BT 粒子群を形成したため、 ϵ' が向上したと考えられる。しかし、分散剤添加試料は BT 粒子群を形成したにも関わらず、分散剤無添加試料よりも低い ϵ' を示した。一般的に β-PVDF の複素誘電率 ϵ' は α-PVDF よりも小さい値を示す²⁰⁾。FT-IR の結果から、PVDF 試料よりも BT/

Table 1 Characteristic of a) PVDF sheet, b) BT/PVDF composite sheet without dispersant and c) BT/PVDF composite sheet with dispersant.

	Average secondly particle area of BT particles (S)/ μm^2	Capacity Dimension (D_0)	Entropy dimension (D_1)	Correlation dimension (D_2)	Dielectric constant (ϵ')
a) PVDF	-	-	-	-	8.23
b) BT/PVDF without dispersant	1.06	1.85	1.80	1.76	11.15
c) BT/PVDF with dispersant	1.31	1.84	1.79	1.75	10.27

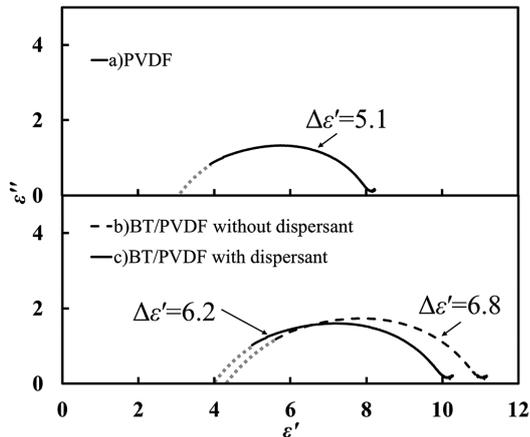


Fig. 5 Cole-Cole plot of a) PVDF sheet, b) BT/PVDF composite sheet without dispersant and c) BT/PVDF composite sheet with dispersant.

PVDF 複合材料の方がβ相は増加した。さらにBT/PVDF 複合材料内で比較した場合、分散剤添加試料の方がβ相は増加した。このことから、分散剤添加試料はβ相を多く含有しているため、 ϵ' が低下したと考えられる。このことは、BT粒子群形成によって α - β 相転移が促進したことを示している。

次に、Fig. 4を基にFig. 5にPVDF試料及びBT/PVDF複合材料のCole-Coleプロットを示す。Fig. 5から、全ての試料において半円よりも扁平な円弧を示した。したがって、今回の試料において単一分散でないことを示唆された。また、Fig. 5から円弧を外挿して得られる ϵ' の両端の差 $\Delta\epsilon'$ を比較すると、BTを添加した試料の方が $\Delta\epsilon'$ は増加した。このことは、PVDFの緩和挙動が配向分極のみならず界面分極の成分も含むことが考えられる。また、BT/PVDF複合材料内で比較すると分散剤を添加した方が $\Delta\epsilon'$ は減少した。β相の割合が増加したため、配向分極と界面分極の成分が重なり、 $\Delta\epsilon'$ が小さくなったと考えられる。

以上のことからFig. 6にBT/PVDF/BTヘテロ界面の模式図を示す。Fig. 6のようにBT粒子群内のBT/PVDF/BTヘテロ界面では、ショットキー障壁が形成され、このPVDFの粒界層で電荷が蓄積されることで α - β 相転移を促進させたと考え

られる。LiuらはAFM-IR測定によりBT/PVDF界面におけるPVDFの α - β 相転移を観察し、その結果に基づいてBT/PVDF界面の極性粒界面モデルを提案した^{7,8)}。このモデルと我々のモデルは非常に整合性があり、今回のモデルの妥当性を示している。このモデルに基づいて粒子群を導入した材料組織を構築することで誘電特性の向上が期待できる。

5 結 論

自己集積化したBT粒子群のPVDF結晶構造に与える影響について、SEM観察による二次粒子群の形態、フーリエ変換赤外分光法 (FT-IR) と複素誘電率のCole-Coleプロット解析から以下の結果が得られた。

- 1) FT-IR結果から、分散剤を添加することで α - β 相転移の促進が示された。
- 2) SEMによる形態観察及びマルチフラクタル解析から、分散剤を添加することで、BT粒子群の形態・配置・分散を維持したままBT粒子群面積が増加した。このことから、BT/PVDF/BTヘテロ界面の形成促進が示唆された。
- 3) 複素誘電率の結果から、分散剤を添加した試料の方が ϵ' が低い β 相の割合が高いと考えられた。
- 4) Cole-Coleプロットから配向分極と界面分極の関与が示唆され、 $\Delta\epsilon'$ の大きさから分散剤添加することで β 相の増加が示された。

以上の結果から、ショットキー障壁モデルに基づいたBT/PVDF/BTヘテロ界面モデルを提案した。この界面モデルに基づいて、BT/PVDF複合材料の分散剤添加によるBT粒子群形成が α - β 相転移を促進させ、誘電特性を向上させるという材料組織制御の指針を示した。

謝 辞

この研究を遂行させるにあたり、マルチフラクタル解析にご協力いただいた東京都市大学の佐藤圭浩氏に感謝申し上げます。

本研究の一部は、東京都市大学ナノ科学技術学際研究センターの支援を受けたものです。

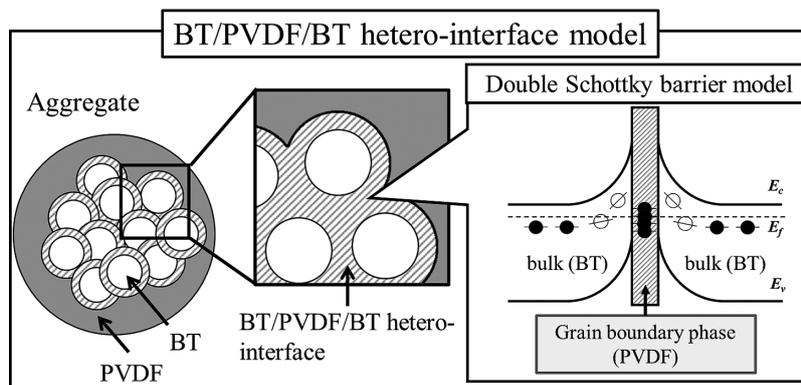


Fig. 6 Schematic of BT/PVDF/BT hetero-interface near the BT particle.

文 献

- 1) P. Barber, et al.: *Materials*, **2** (2009) 1697-1733.
- 2) C. J. Dias, et al.: *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, **3** (1996) 706-734.
- 3) H. Kawai: *Jpn J. Appl. Phys.*, **8** (1969) 975-976.
- 4) M. Takeda, et al.: *I.E.E.J. Trans. S.M., IEEJ Trans. SM*, **140** (2020) 43-49.
- 5) B. P. Mahale, et al.: *Micro & Nano Letters*, **6** (2011) 540-542.
- 6) M. Sharma, et al.: *J. Mater. Sci.; Mater. Electron*, **29** (2018) 10875-10884.
- 7) Y. Liu, et al.: *Adv. Mater.*, **32** (2020) 2005431.
- 8) Y. Liu, et al.: *Nature Materials*, **19** (2020) 1169-1174.
- 9) F. Munakata, et al.: *Mater. Lett.*, **221** (2018) 147-149.
- 10) M. Takeda, et al.: *J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy*, **66** (2019) 122-127.
- 11) M. Takeda, et al.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **129** (2021) 135-142.
- 12) M. Takeda, et al.: *J. Ceram. Soc. Japan*, **130** (2022) 21-28.
- 13) I. R. Epstein, J. A. Pojiman, O. Steinbock: *Chaos*, **16** (2006) 037101.
- 14) F. Munakata, et al.: *Journal of Alloys and Compounds*, **853** (2021) 156570.
- 15) A. Posadas, et al.: *Nonlinear Processes in Geophysics*, **16** (2009) 159-168.
- 16) A. L. Gomes, et al.: *Polym. Chem.*, **3** (2012) 1334-1343.
- 17) R. Gregorio, M. Cestari, et al.: *J. Mater. Sci.*, **31** (1996) 2925-2930.
- 18) S. Liu, S. Xue, W. Zhang, et al.: *J. Mater. Chem. A* **2** (2014) 18040.
- 19) M. Sharma, K. Sharma, S. Bose: *J. Phys. Chem. B* **117** (2013) 8589-8602.
- 20) W. Xia, Z. Zhang: *IET Nanodielectrics*, **1** (2018) 17-31.