

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：34416

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26620199

研究課題名(和文)革新的なポリオキシメタレート基有機・無機ハイブリッドバルク材の開発

研究課題名(英文) Development of innovative organic-inorganic hybrid materials composed of polyoxometalates

研究代表者

幸塚 広光 (Kozuka, Hiromitsu)

関西大学・化学生命工学部・教授

研究者番号：80178219

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：ベンゾイルアセトン(BzAc)をはじめとするキレート剤の共存下で金属アルコキシドを加水分解し、濃縮・乾固して得られる有機・無機ハイブリッド材料について、キレート剤の量や加水分解のための水の量によって軟化温度が変化すること、それらが主として重合体の分子量の変化によるものであることがわかった。二体分布関数による構造解析の結果、BzAcにより修飾されたポリオキシチタネートはTiO<sub>6</sub>八面体が頂点共有および稜共有により連結していることがわかった。一方、低温TMA曲線及び低温DSC曲線上にはガラス転移特有の屈曲が見られ、この材料がガラス転移を示す新しい物質群に属するものであることを見出した。

研究成果の概要(英文)： Organically modified polyoxometalates were prepared by hydrolyzing metal alkoxides in the presence of chelating agents like benzoylacetone (BzAc), followed by concentration and drying. The softening temperature was found to be affected by the molecular weight of the polymerized species, which are varied with the amounts of the chelating agents and of the water for hydrolysis. Structural analysis based on pair distribution function suggested that the BzAc-modified polyoxotitanates are composed of TiO<sub>6</sub> octahedra that are linked by corner- and edge-sharing. The BzAc-modified polyoxotitanates showed glass transition in their low-temperature TMA and DSC curves, suggesting that such organically modified polyoxometalates could be a new class of glassy materials.

研究分野：無機材料化学

キーワード：有機・無機ハイブリッド ポリオキシメタレート オキシオリゴマー 配位多面体 金属錯体 キレート剤 熱可塑性 ガラス転移

### 1. 研究開始当初の背景

ポリオキシメタレート (POM) は、高屈折率、誘電性、磁性など、金属元素と配位構造の多様性に根ざしたさまざまな機能をもちうるため、その合成と構造解析に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、POM を「バルク材」とすることによってその物性を「機能」として顕在化させ、さらにはそのバルク材に優れた「成形性」を付与することによって機能材料として現実性を与えようとする研究は過去になかった。

そういう背景のもと、代表者は、常温で固体のβ-ジケトンによって化学修飾されたポリオキシタネートとポリオキシジルコネートを合成し、これらのバルク体が透明性、高い屈折率、熱軟化性をもつことを見出していた。熱軟化性は、「メルトキャスト」や「射出成形」による常温に近い温度での材料の成形・加工を可能とする。このような POM 基ハイブリッド材料を機能性バルク材として活用する道を拓くためには、成形性を制御する上で「熱軟化特性」を決定する因子、ならびに実用材としての必須要件である「力学的特性」「化学的耐久性」を決定する因子を学術的に明らかにしておく必要があると考えた。

### 2. 研究の目的

キレート剤によって化学修飾された金属アルコキシドを加水分解し、化学修飾された POM からなる有機・無機ハイブリッド材料を合成する。合成した有機・無機ハイブリッド材料の「熱軟化特性」「力学的特性」「化学的耐久性」に及ぼす「配位多面体の構造」「配位多面体の連結様式」「配位多面体の重合度」「重合体の形状」の効果明らかにする。

### 3. 研究の方法

キレート剤としてベンゾイルアセトン (BzAc) または cis-1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物 (HHPA) を用い、これらの共存下で、チタンテトライソプロポキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) チタンテトラ-n-プロポキシド ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4$ ) またはジルコニウムテトラ-n-プロポキシド ( $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4$ ) を加水分解し、濃縮・乾固し、試料とした。

熱軟化特性を TMA により調べ、ガラス転移挙動を低温 TMA 及び低温 DSC により調べた。力学的性質をダイナミック微小硬度系により、また、化学的耐久性を、アルコールと水への浸漬試験により調べた。

構造に関する知見を赤外分光法ならびに SPring-8 での高エネルギー X 線回折測定とそれから得られる二体分布関数により得た。また、合成したハイブリッド材料を構成する重合体の分子量を GPS により求めた。

### 4. 研究成果

#### (1) BzAc により化学修飾したポリオキシタネートの熱軟化特性について

BzAc 共存下で  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4$  を加水分解して合成したハイブリッド材料の熱軟化特性を調べた。乾燥温度を 120 から 200 まであげると軟化温度は上昇するが、250 で乾燥した試料は、熱軟化性を示さなくなった。一方、GPC 測定により、乾燥温度の上昇に伴って、重合体の分子量が増大することがわかった。分子量の増大は、乾燥温度の上昇とともに BzAc やプトキシ基が減少し、縮合反応が進行するためにおこるものと考えられるが、これが軟化温度の上昇の原因となっていると推察される。以上のように、ポリオキシタネートの分子量を制御することによって軟化温度が制御できることがわかった。

次に、キレート剤の量ならびにアルコキシドを加水分解する際に使用する水の量を制御することによって重合体の分子量を制御することができれば、軟化温度を制御することができると考え、BzAc によって化学修飾されたポリオキシタネート基ハイブリッド材料を対象とし、出発溶液における BzAc 量と  $\text{H}_2\text{O}$  量が軟化温度に及ぼす影響を調べた。その結果、出発溶液中の BzAc 量が少ないほど、また  $\text{H}_2\text{O}$  量が多いほど、試料の軟化温度が高くなることがわかった。一方、GPC 測定により、BzAc 量が少ないほど、また  $\text{H}_2\text{O}$  量が多いほど、重合体の分子量が大きくなることを確かめた。すなわち、BzAc 量が少ないほど、また  $\text{H}_2\text{O}$  量が多いほど、縮合反応が促進され、重合体の分子量が大きくなることが軟化温度上昇の原因であることがわかった。

#### (2) HHPA により化学修飾したポリオキシタネートとポリオキシジルコネートの熱軟化特性について

HHPA の共存下で  $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4$  及び  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7^n)_4$  を加水分解して合成したハイブリッド材料の熱軟化特性を調べた。ポリオキシジルコネートハイブリッド材料は、1回目の TMA 測定では約 200 で軟化したが、2回目の測定では約 90 で軟化した。1回目の TMA 測定の前後に測定した赤外 (IR) 吸収スペクトルから、1回目の TMA 測定前では  $\text{COO}^-$  が Zr に配位しており、1回目の TMA 測定後では  $\text{COO}^-$  が Zr にキレート配位していることがわかった。ブリッジ配位によって形成された架橋構造が昇温によってこわれることにより、軟化温度が低下したものと考えられる。このように、キレート剤の配位形態によって、熱軟化性は変化することがわかった。ただし、配位形態の変化による屈折率の変化は見られなかった。一方、ポリオキシジルコネートハイブリッ

ド材料でCOOはTiにキレート配位しており、TMA測定による昇温の前後で配位形態の変化は見られず、軟化温度は、1回目の測定で約40、2回目の測定で約50であった。

(3) BzAcにより化学修飾したポリオキソチタネートとポリオキソジルコネートの構造について

BzAcの共存下でTi(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>及びZr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を加水分解して合成したハイブリッド材料について、二体分布関数による構造解析を行った。ポリオキソチタネート基ハイブリッド材料は、乾燥温度、BzAc量、H<sub>2</sub>O量によらず、TiO<sub>6</sub>八面体により構成され、TiO<sub>6</sub>八面体同士は稜共有及び頂点共有により連結していることがわかった(図1)。ただし、TiO<sub>6</sub>八面体は、乾燥温度の上昇、BzAc量の減少によって稜共有の割合が増加することが示唆された。そして、この稜共有の割合の増加が軟化温度の上昇や軟化が見られなくなったもう一つの原因であると考えられる。

ポリオキソジルコネート基ハイブリッド材料もBzAc量、H<sub>2</sub>O量によらずZrO<sub>6</sub>八面体により構成されることがわかった。

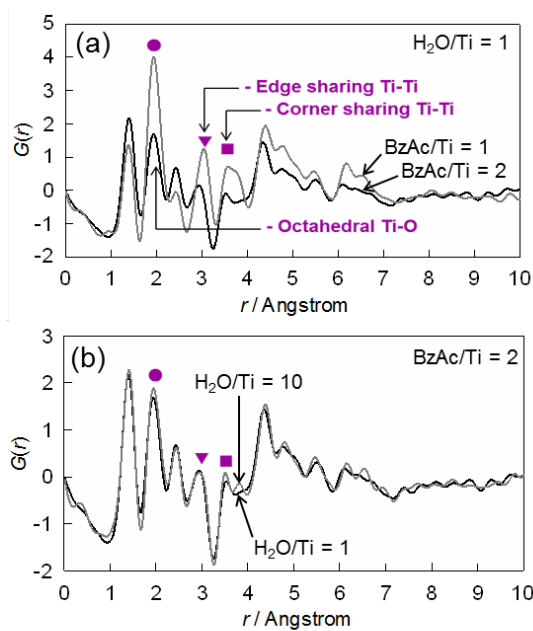


Figure 1 Pair distribution functions,  $G(r)$ , for the samples prepared from solutions of different BzAc and H<sub>2</sub>O contents.

(4) HHPAにより化学修飾したポリオキソチタネートとポリオキソジルコネートの構造について

HHPAの共存下でZr(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を加水分解して合成したハイブリッド材料について、二体分布関数による構造解析を行った。その結果、このポリオキソジルコネート基ハイブリッド材料ではZrO<sub>6</sub>八面体が稜共有により連結していることが示唆された。

一方、HHPAの共存下でTi(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>を加水分解して合成したハイブリッド材料ではTiO<sub>6</sub>八面体が稜共有及び頂点共有により連結していることが示唆された。

(5) BzAcにより化学修飾したポリオキソチタネートの化学的耐久性と力学的性質について

BzAcの共存下でTi(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>を加水分解して作製したハイブリッド材料について、化学的耐久性と力学的耐久性を評価した。この材料は、エタノールにはよく溶けるが、水にはほとんど溶けないことがわかった。エタノールにはBzAcがTi原子に配位したままの状態でも溶けるのに対して、水には加水分解によって脱離したBzAcが溶けることがわかった。試料が耐水性をもつのは、BzAcが水に溶けにくいと考えた。

試料は30-50 GPaのダイナミック硬さを示し、加水分解に使用する水の量が多い方がダイナミック硬さが大きくなる傾向が見られた。これは、水の量を増やすことによって、分子量の大きい重合体の割合が大きくなるためと考えた。また、表面近傍の方が内部よ

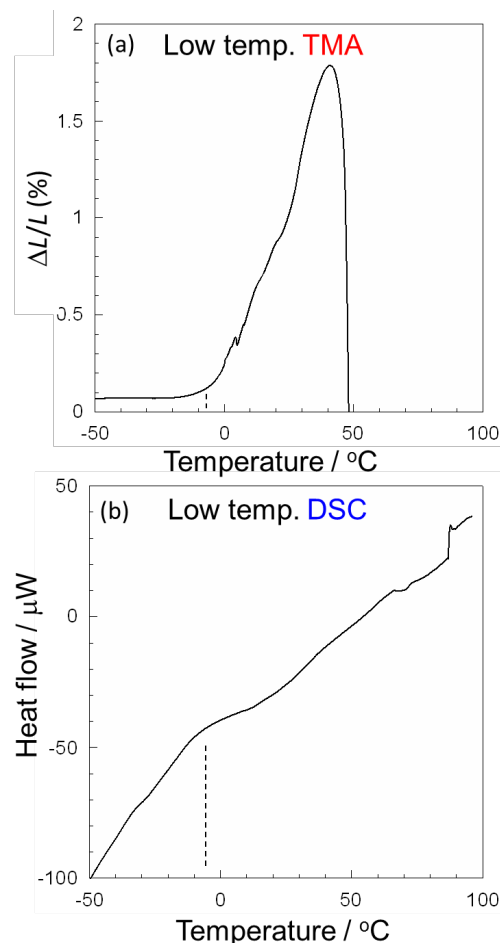


Fig. 2 Low temperature (a) TMA and (b) DSC curves of the sample prepared from the solution of BzAc/Ti = 2 and H<sub>2</sub>O/Ti = 1.

りもダイナミック硬さが大きく、表面が緻密になっていることが示唆された。これは、表面での加水分解が進行したためにおこるものと推察した。

(6) BzAc により化学修飾したポリオキソチタネートのガラス転移現象について

BzAc の共存下で  $Ti(OC_4H_9)_4$  を加水分解して合成したハイブリッド材料について、低温 TMA 及び低温 DSC 測定を行ったところ、TMA 曲線と DSC 曲線にガラス転移特有の屈曲が見られた(図2)。すなわち、この材料がガラス転移を示すことを見出した。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

S. Oda, H. Kozuka, H. Uchiyama, Thermoplastic softening behavior of organically modified polyoxotitanates: Effects of the amount of water and benzoylacetone for hydrolyzing alkoxides, J. Appl. Polym. Sci., 査読有, 132 巻, 2015, 42653-1 - 42653-8  
DOI: 10.1002/app.42653

S. Oda, H. Uchiyama, H. Kozuka, Thermoplasticity of sol-gel-derived titanoxanes chemically modified with benzoylacetone, J. Sol-Gel Sci. Techn., 査読有, 70 巻, 2014, 441-450  
DOI: 10.1007/s10971-014-3304-x

[学会発表](計7件)

幸塚広光, 山崎慎之介, グアイアコールにより化学修飾されたチタンオキソオリゴマーからなる非晶質材料の合成と性質, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2016 年 3 月 14~16 日, 早稲田大学西早稲田キャンパス(東京)

幸塚広光, 小田進也, 小原真司, 鈴木康太, 中野悠, 射場孝介, 内山弘章, 化学修飾されたポリオキソメタレートからなる新規有機・無機ハイブリッド材料の構造とガラス的熱的挙動, 日本セラミックス協会第 56 回ガラスおよびフォトンクス討論会, 2015 年 11 月 12~13 日, 愛知県産業労働センター(愛知県)

幸塚広光, 小田進也, 小原真司, 鈴木康太, 中野悠, 射場孝介, 内山弘章, 化学修飾されたポリオキソメタレートからなるバルク材料のガラス的挙動, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2015 年 9 月 16~18 日, 富山大学五福キャンパス(富山)

H. Kozuka, S. Oda, S. Kohara, K. Suzuki, H. Nakano, H. Uchiyama, Novel amorphous materials composed of organically modified polyoxometalates: Structure and thermoplastic properties, Sol-Gel 2015, 2015 年 9 月 6~11 日, Mielparque Kyoto and Hotel Granvia Kyoto (京都)

H. Nakano, H. Kozuka, H. Uchiyama, M. Ochi, Synthesis and properties of novel organic-inorganic hybrid materials from metal alkoxide solutions containing cyclic acidic anhydrides, Sol-Gel 2015, 2015 年 9 月 6~11 日, Mielparque Kyoto and Hotel Granvia Kyoto (京都)

幸塚広光, 小田進也, 小原真司, 鈴木康太, 中野悠, 射場孝介, 内山弘章, 化学修飾されたポリオキソメタレートからなる新規有機・無機ハイブリッド材料のガラス的挙動, 日本セラミックス協会関西支部第 10 回学術講演会, 2015 年 7 月 24 日, 京都大学宇治キャンパス(京都)

中野悠, 幸塚広光, 内山弘章, 環状酸無水物含有金属アルコキシド溶液を前駆体とする新しい有機・無機ハイブリッド材料の合成及び熱軟化特性, 日本セラミックス協会関西支部第 10 回学術講演会, 2015 年 7 月 24 日, 京都大学宇治キャンパス(京都)

S. Oda, H. Uchiyama, H. Kozuka, Thermoplastic properties and structural characterization of organically modified metalloxane bulk materials with optical transparency, 39th International Conference and Expo on Advanced Ceramics and Composites, Jan. 25-30, 2015, Daytona Beach (U.S.A.)

小田進也, 幸塚広光, (高輝度光科学研究センター)小原真司, 内山弘章, 熱可塑性と透明性を有する有機修飾メタロキサンバルク材料の短・中距離構造, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2015 年 1 月 8~9 日, 京都テルサ(京都)

中野悠, 幸塚広光, 内山弘章, 越智光一, 環状酸無水物含有ジルコニウムアルコキシド溶液を前駆体とする新しい有機・無機ハイブリッド材料の合成と熱軟化特性, 第 53 回セラミックス基礎科学討論会, 2015 年 1 月 8~9 日, 京都テルサ(京都)

中野悠, 幸塚広光, 内山弘章, 越智光一  
"環状酸無水物含有ジルコニウムアルコキシド溶液を前駆体とする有機・無機ハイブリ

ッド材料の創製及び物性評価, ニューセラミックス懇話会第 215 回特別研究会, 2014 年 12 月 15 日, たかつガーデン(大阪)

小田進也, 内山弘章, 幸塚広光, 熱可塑性と透明性を有する有機修飾チタノキサンバルク体の軟化温度に及ぼす溶液組成の効果, 日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム, 2014 年 9 月 9~11 日, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chemmater.kansai-u.ac.jp/ceramics/TOP.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

幸塚 広光 (KOZUKA, Hiromitsu)  
関西大学・化学生命工学部・教授  
研究者番号: 80178219

### (2) 研究分担者

内山 弘章 (UCHIYAMA, Hiroaki)  
関西大学・化学生命工学部・准教授  
研究者番号: 10551319