電場応答性ナノ粒子/有機ハイブリッドの合成と評価

Synthesis and Characterization of Field-Responsive Nanoparticle/Organic Hybrid

04124

研究者 名古屋大学エコトピア科学研究所 教授 余 語 利 信 Toshinobu Yogo

Nanocrystalline PbTiO_3 particle/polymer hybrid was synthesized in situ through hydrolysis of modified metal-organics below 100°C . PbTiO_3 precursor was synthesized from lead acetate, titanium isopropoxide and polymerizable diketonate ligand in 2-methoxyethanol. The modified PbTi alkoxide was hydrolyzed yielding PbTiO_3 particles embedded in polymer matrix through chemical bonds. The nanocrystalline particles were identified to be PbTiO_3 by EDX and electron diffraction. A fluid consisting of PbTiO_3 particle/polymer hybrid and silicone oil revealed a typical electrorheological (ER) behavior on applying DC field. The ER behavior was found to depend upon the synthesis conditions of the hybrid.

研究目的

無機・有機ハイブリッド材料は無機成分、有機成分の組み合わせにより、新規な物性や機能を有する材料として注目されている。無機相、有機相としては、分子、粒子、シート、3次元マトリックスなど多くの組み合わせが知られている。ナノ粒子は、サイズ効果などの特異な物性のために近年注目されているが、粒子自信が凝集しやすいなどの問題点も有しているため、合成プロセスに工夫が必要である。金属-有機化合物からin situ法によりナノ粒子/有機ハイブリッドを合成する手法を用いて、ナノ粒子の凝集を防ぎながら、有機マトリックスに化学結合で固定されたナノ粒子/有機ハイブリッド材料を合成することができる。

著者らは、金属-有機化合物前駆体を用いたin situ合成法により、チタン酸バリウムナノ粒子/有機ハイブリッドやニオブ酸カリウム粒子/有機ハイブリッドの合成について報告してきている。¹⁻³⁾ これらの報告例に示すように、複合金属-有機化合物に配位子を化学

結合により導入し、配位子の重合と金属-有機化合物の加水分解により、ペロブスカイトナノ結晶粒子を 100°C 以下の条件でin situ合成できる。これらのハイブリッドでは、ナノペロブスカイト結晶粒子がマトリックスに化学結合で固定されていることが特徴である。

本研究では、ペロブスカイト型強誘電体として知られているチタン酸鉛について、ナノ粒子/有機ハイブリッドの合成を検討した。まず、重合性配位子を有するチタン酸鉛前駆体を合成し、その加水分解によりナノ粒子の合成について調べた。続いて、得られたハイブリッドの電場応答性について検討した。

研究成果の概要

1.1 研究方法

等モル量の酢酸鉛とチタンイソプロポキシドを2-メトキシメタノール中で反応させ、チタン・鉛 (PT) 複合金属-有機化合物を調製した。この複合金属-有

機化合物に対して、1当量の2-(メタクリロキシ)エチルアセトアセテート(MEAA)を加え、PT/MEAA前駆体溶液を合成した。この前駆体を種々の条件下で加水分解して、生成物を得た。生成物はIR, TEM, EDX, 電子線回折, DTA-TGなどを用いて分析した。

合成したハイブリッド粉末をシリコンオイル(JS500)に混合し、超音波処理をした後、室温で24時間かくはんし、サスペンションを得た。粘性測定装置(Haake社, VT550)を用いて、電極間に直流電圧を印加しながら、ハイブリッド-シリコンオイルの流動特性を評価した。ハイブリッドのサスペンションを透明電極を有するガラス基板上に塗布して、光学顕微鏡で電場印加時の様子を観察した。

1.2 研究成果

1.2.1 前駆体およびチタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドの合成

図1に配位子であるメタクリロキシエチルアセトアセテート(MEAA), MEAAとチタン・鉛複合アルコキシドを反応させて合成した前駆体およびその加水分解生成物であるハイブリッドのIRスペクトルを示した。

図1(b), 1(c)に示した前駆体およびハイブリッドでは、 $1545, 1403\text{cm}^{-1}$ にメタクリロキシエチルアセトアセテートのスペクトルにない吸収が観測された。 $1545, 1403\text{cm}^{-1}$ の吸収はC-C-Oの1.5重結合および

図1 生成物のIRスペクトル

- (a) メタクリロキシエチルアセトアセテート
- (b) PT/MEAA前駆体
- (c) PTナノ粒子/MEAAハイブリッド

C-C-CHの1.5重結合による吸収帯であり、 β -ジケトンの配位を示すものである。PTナノ粒子/MEAA(10当量 H_2O)において、 β -ジケトン配位を示す吸収が確認されていることから、加水分解反応後もジケトン配位子がナノ粒子に配位していると考えられる。また、これらの吸収がブロードになっており、配位子の2重結合の重合が進行し、ポリマーを生成していることが考えられる。さらに、PTナノ粒子/MEAA(10)では 600cm^{-1} 付近の金属-酸素結合の吸収がブロードになっている。これは、アルコキシド結合が加水分解し、M-O-Mネットワークの形成が進行して、MO6多面体が生成したことを示している。

加水分解生成物のTEM像と電子線回折パターンを図2に示した。これより結晶性の粒子が生成しており、分散して存在していることが確認された。電子線回折パターンについては、同心円上にスポットが観察され、 d 値は PbTiO_3 のものと一致しており、結晶性のチタン酸鉛が生成していることが確認された。また、この領域のEDX分析により、チタンと鉛の組成比は1:1であることを確認した。

以上の結果より、前駆体溶液を加水分解反応することによって、有機配位子との結合を保ったまま結晶性の粒子が生成していることが確認された。生成相はチタン酸鉛であり、その粒子サイズはおおよそ10nm程度であった。

1.2.2 チタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドの電場応答性

1.2.1で合成したチタン酸鉛ナノ粒子/ポリマーハイブリッドをシリコンオイル中に分散し、その電気粘性特性を調べた。

図2 PTナノ粒子/MEAAハイブリッドの明視野像と電子線回折像

図3 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの流動曲線
1 kV/mm (●), 2 kV/mm (▲), 3 kV/mm (▼), 4 kV/mm (◆), 5 kV/mm (+)

シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションのずり速度-ずり応力曲線を図3に示した。外部電場を印加することにより、降伏応力が得られた。その値は4kV/mm印加時で20Pa, 5kV/mm印加時で35Paであった。

DTA-TGの結果より、PTナノ粒子/MEAA (10)ハイブリッドの中の無機相は73mass%であった。シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンション中には、7.3mass%のチタン酸鉛組成の相が含まれている。そこで、市販のPT粉末をシリコンオイル中に7.3mass%となるように分散させたサスペンションを調製し電気粘性効果を測定したところ、電気粘性効果は全く発現しなかった。このことから、チタン酸鉛粒子に有機配位子を導入することによって電気粘性効果が得られるようになったと考えられる。チタン酸鉛粒子の結晶成長時にジケトン基がナノ粒子表面に化学結合し、この化学結合により表面に存在する配位子は界面で静電相互作用を示すと推測される。

電気粘性効果においては、粒子のバルク分極よりも、界面分極が重要であることが指摘されている。したがって、本ハイブリッドにおいても、有機修飾剤とPbTiO₃間の化学結合が存在する界面での分極が重要であると考えられる。

加水分解量を5～50当量と変化させて合成したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドをシリコンオイル中に10mass%となるように分散させたサスペンションの電気粘性測定を行った。加水分解量に対して発生した降伏応力をプロットしたグラフを図4に示した。5当量, 10当量, 30当量と加水分解量が増加すると、発生した降伏応力も上昇している。30当量, 50当量では

図4 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの降伏応力と加水分解量
1 kV/mm (●), 2 kV/mm (▲), 3 kV/mm (▼), 4 kV/mm (◆), 5 kV/mm (+)

降伏応力の値はほとんど変化しておらず、飽和的な挙動を示している。

30当量, 50当量加水分解の試料は、150Pa程度の降伏応力が得られた。TEM観察によると、10当量, 30当量加水分解の試料では粒子サイズに大きな差は無いが、生成した結晶性粒子の量に差があると考えられる。これらのことが電気粘性効果に影響を与えていると考えられる。そこでハイブリッドの誘電率測定を行い、加水分解量の違いによる影響を検討した。5～50当量で加水分解したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドの誘電率測定の結果を図5に示した。加水分解量が大きくなるにつれて誘電率も上昇している。結晶性粒子が生成することによりハイブリッドの誘電率は上昇していると考えられる。しかし、10当量加水分解したハイブリッドと30当量加水分解したハイブリッドの誘電率

図5 各種加水分解量で合成したPTナノ粒子/MEAAハイブリッドの誘電率の周波数依存性
5当量 (□), 10当量 (○), 30当量 (△), 50当量 (▽)

の差は1程度であった。それに比べて、50当量加水分解したハイブリッドは高い誘電率を示した。この時30当量加水分解と50当量加水分解の場合の降伏応力は、図4に示すようにほとんど同じである。したがって、ハイブリッド自体の誘電率が電気粘性効果に直接影響しているとは考えにくい。

PT/MEAAハイブリッドで比較的大きな降伏応力が発生した30当量加水分解の試料を用いて、シリコンオイル中の分散量を変化させてサスペンションを調製した。印加電場に対して発生した降伏応力をプロットしたグラフを図6に示した。20mass%サスペンションの降伏応力は10mass%サスペンションのもののほぼ倍であった。5mass%サスペンションの降伏応力は低い値であり、分散量が少な過ぎたと考えられる。DTA-TGの結果より、PTナノ粒子/MEAA (30)中の無機相は70.5 mass%であった。メタクリロキシアセトアセテートの密度 1.12g/cm^3 、チタン酸鉛の理論密度 7.97g/cm^3 より、ハイブリッド中のチタン酸鉛体積分率は0.25であった。シリコンオイルの密度 0.87g/cm^3 を用いてサスペンションの体積分率を算出した。

図6 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (30)サスペンションの降伏応力と印加電圧
5 mass% (■), 10mass% (●), 20mass% (▲)

表1 PTナノ粒子/MEAA(10)－シリコンオイルサスペンション中の PbTiO_3 の体積分率

ハイブリッド		PbTiO_3	
Weight ratio (mass%)	Volume fraction (vol%)	Weight ratio (mass%)	Volume fraction (vol%)
5	1.6	3.53	0.4
10	3.3	7.05	0.8
20	7.1	14.1	1.8

その結果を表1に示す。表の右端欄からわかるように、サスペンション中のチタン酸鉛が1.8vol%以下というごく少量で電気粘性効果を発現していることがわかった。

シリコンオイル-10mass%PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションについて、電場印加に対する応答性の検討を行った。ずり速度を 2s^{-1} と一定とし、4 kV/mmの電場を印加することにより応答性を測定した。その結果を図7に示した。電場印加と同時にずり応力は急激に増加するが、その後は徐々に増加していき、15秒ほどで最大値に達した。最初の急激な応力の増加は、電極間に橋かけ構造が生成するためにおこる。最初に生成した橋かけ構造に対して、まわりのハイブリッド粒子が集まり、橋が太くなることにより、ずり応力が漸増すると考えられる。電場を除去すると、せん断応力は急激に減少して初期値に戻った。

電場印加に対するPTナノ粒子/MEAA (30)ハイブリッドの挙動を光学顕微鏡により観察した。電場印加前では粒子は分散している状態であった。電極間に1 kVの直流電圧を印加すると、電極間にはっきりと鎖状の構造を形成していることが確認された。この鎖状構造がずり流動に対して抵抗となるために電気粘性効果が発現すると考えられる。

以上の結果より、PT/MEAAハイブリッドは電気粘性効果を発現していることが確認された。その効果はハイブリッドの加水分解量に依存しており、30当量以上ではほぼ一定の値となった。また、粒子の分散量を増加させると発生した降伏応力は増加した。発生した降伏応力はシリコンオイル-20mass% PTナノ粒子/MEAA (30)サスペンションに4 kV/mmを印加した

図7 シリコンオイル-10mass% PTナノ粒子/MEAA (10)サスペンションの電圧on-offに対する応答 (印加電圧, 4 kV/mm)

ときに最大であり，およそ270Paであった。

引用文献

今後の研究の見通し

本研究で合成したナノ粒子／有機ハイブリッドは，従来のセラミックス粒子単身のゲスト材料に比べて，極めて少量で電場応答性を示すことが明らかとなった。本ハイブリッドは，セラミックス粒子に比較して，①ナノ粒子が有機物に埋め込まれているため金属容器に対する摩耗が少ない，②密度が小さいため沈降しにくいなどの特徴がある。そのため，電気粘性流体用の新規ゲスト材料として期待できる。今後は，ナノ粒子と有機マトリックスの界面結合の調査と確認，有機マトリックスの三次元構造や官能基の設計による，降伏応力の向上について検討する必要がある。また，電場応答性を用いる新機能性材料への展開も期待できる。

- 1) T. Yogo, H. Ukai, W. Sakamoto and S. Hirano, "Synthesis of PbTiO_3 /organic hybrid from metalorganic compounds", J. Mater. Res., 14 (8) 3275-3280 (1999).
- 2) T. Yogo, K. Banno, W. Sakamoto and S. Hirano, "Synthesis of a KNbO_3 particle/polymer hybrid from metalorganics", J. Mater. Res., 18 (7) 1679-1685 (2003).
- 3) T. Yogo, T. Yamamoto, W. Sakamoto and S. Hirano, "In situ synthesis of nanocrystalline BaTiO_3 particle-polymer hybrid", J. Mater. Res., 19 (11) 3290-3297 (2004).

本助成金による学会発表

- 1) 梅田隼史，坂本 渉，余語利信，「電場応答性ナノ結晶粒子／有機ハイブリッドの合成」平成17年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会，名古屋市，平成17年12月。