



ポリマー - 金属酸化物複合材料の化学状態分析

寺門修, 竹見直幸, 松岡大貴, 田中健, 平澤政廣
名古屋大学大学院工学研究科

1. 測定実施日

2015年2月19日 10時 - 18時30分 (2シフト), BL5S2

2. 概要

三酸化モリブデン含有アクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合ポリマー (CP/KL-MoO₃)におけるポリマーと金属酸化物の相互作用の解明を目的として、加熱後の試料の XANES 分析を行った。200°C-300°Cで MoO₃の一部が Mo 塩化物に転換することが示唆された。

3. 背景と研究目的

ポリマーと金属酸化物との複合材料は多様な用途に用いられている。しかし、機能性を十分に発揮させ、より高機能な材料を開発するに当たっては、ポリマーと金属酸化物の相互作用について十分な知見を得る必要がある。本研究においては、MoO₃を含有するアクリロニトリル-塩化ビニリデン共重合ポリマーを対象として、高温に加熱した際のポリマーの熱分解に及ぼす酸化物の影響について調査するために、様々な温度に加熱した試料の XANES 分析を行った。特に、加熱温度によるモリブデンの化学状態の変化について調査した。

4. 実験内容

本研究では塩素系樹脂として塩化ビニリデン-アクリロニトリル共重合ポリマー (以降、KL と略す) を使用した。KL に MoO₃ 粉末 (純度: 99.5%、Sigma-Aldrich 製) を所定量添加して KL-MoO₃ 混合粉末を作製後ペレット化し、200~600°C、アルゴン 100ml/min 流通下で 10min 間加熱試験を行った。

また、MoO₂ (純度: 99%、Strem Chemicals, Inc.)、平均粒径 3000 nm の

MoO₃(純度：99.9%、高純度化学研究所製)、MoCl₃ (純度：99.5%、Alfa Aesar) 、 MoCl₅ (純度：99%、和光純薬工業株式会社) 、 MoO₂Cl₂ (純度：99%、Sigma-Aldrich) 粉末をそれぞれ 9.8mg、11.0mg、15.2mg、21.3mg および 15.9mg 秤量し、メノウ製の乳鉢、乳棒を用いて窒化ホウ素 (BN) 粉末と混合した。この時、BN 粉末の量は、MoO₂、MoO₃、MoCl₃ については 111 mg、MoCl₅、MoO₂Cl₂ については 222 mg とした。混合粉末をペレット化し、XANES 分析の参照試料とした。

加熱前後の KL ペレット及び参照試料ペレットに対して、あいちシンクロトロン光センターの BL5S2 を用いて、Mo-K edge(約 20,002eV)近傍の XANES スペクトルを透過法により測定した。

300-600°Cで加熱後、KL ペレットは変形した。そこで、ペレットをすり潰して粉末状にした後、それぞれ約 85 mg の BN 粉末と混合し、圧縮器具を用いて直径 7 mm に圧縮し、測定に供した。300-600°Cで加熱後の試料については上記と同様に形状を統一して XANES 測定に用いた。加熱前の KL-MoO₃、200°Cで加熱後の KL-MoO₃、及び各参照試料はそれぞれ直径 8 mm のペレット状に成形し測定に用いた。

測定データは XAFS 解析ソフト Athena (ver. 0.9.20) を用いて解析した。

5. 結果および考察

Fig. 1 に KL-MoO₃ と参照試料の Mo の K-edge 近傍の XANES スペクトルを示す。加熱前の試料のスペクトルと 200°Cで加熱後の試料のスペクトルでは形状にほとんど違いがみられなかった。また、20,005 eV 付近と 20,020–20,040 eV に着目すると、これらのスペクトルは何れも参照試料の MoO₃ のスペクトルに近い形状となっていることから、この温度域では KL に添加した MoO₃ にあまり変化が起こっていないと考えられる。一方、300-600°Cで加熱した後の試料のスペクトルは、MoO₃ に特徴的なスペクトル (20,005 eV 付近の変曲点と 20,020–20,040 eV のへこみ) がなくなり、MoCl₃ 及び MoCl₅ のスペクトルに類似の形となっていた。よって、熱分解過程において MoO₃ の一部または全部が、MoCl₃ または MoCl₅ のような Mo 塩化物またはその他の化合物に転換していると考えられる。この点について、熱分解残渣の XPS 測定を行ったところ、低温におけ

る Mo 酸化物の塩化が示唆されたことから、塩化物生成が有力といえる。Mo 塩化物生成の原因として、200-300°Cの範囲で KL の脱塩化水素反応によって生じた HCl が一部の MoO₃ と反応し、それらが Mo 塩化物となったこと、あるいは Fig. 2 に示すような PVC における Mo の塩素引き抜き効果⁽⁴⁾と同様の反応が KL-MoO₃ で起こっていることなどが考えられる。後者のような反応が起こっている場合、ポリマー鎖同士の架橋反応を促進して緻密なチャーを形成している可能性がある。

また、Mo の K 吸収端エネルギーと参照試料の価数のプロットに、熱処理を行った Mo の K 吸収端エネルギー変化を重ねると、Fig.3 のようになった。

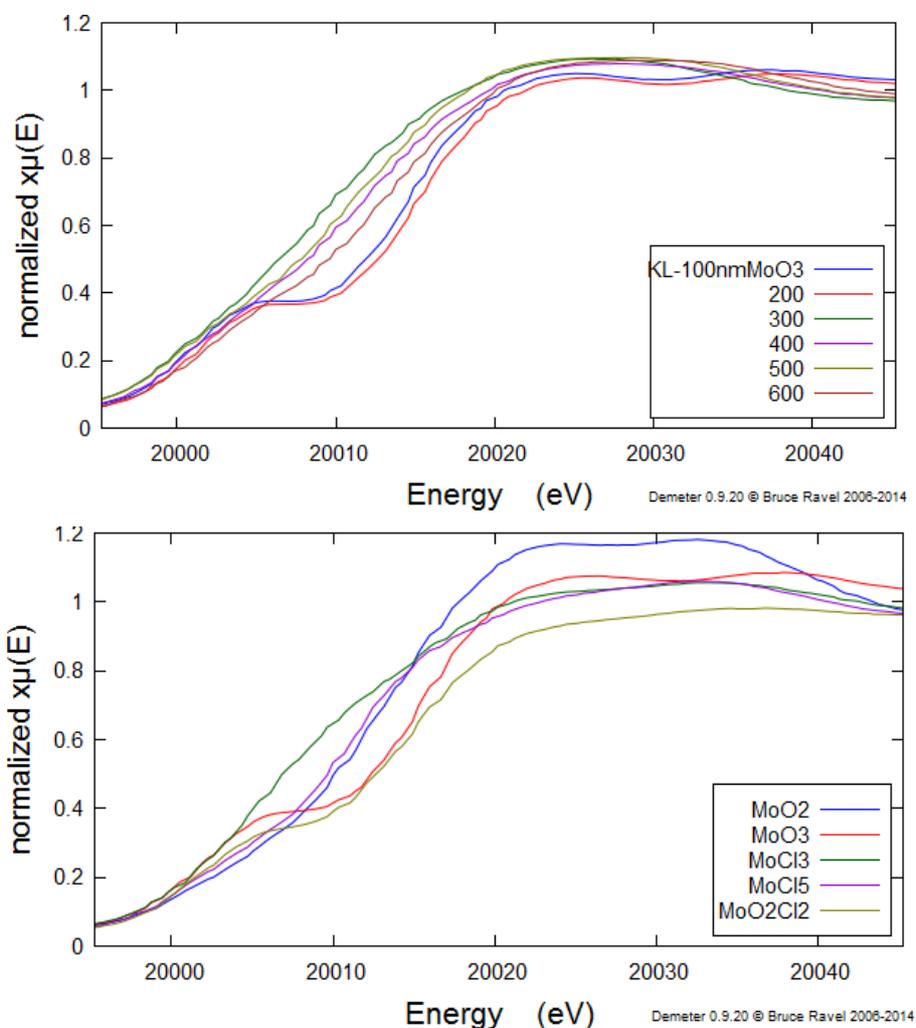


Fig.1 (上) KL-100 nm MoO₃ の Mo の K-edge XANES スペクトル, (下) 参照試料の Mo の K-edge XANES スペクトル (※) 上図中の 200-600 は加熱温度。

昇温に伴う価数のばらつきは見られるものの、**300°C**まで温度が上がると **Mo** の

還元が起き、さらに昇温すると **Mo** 価数が増加する傾向にある

ことがわかる。一般にポリマーの熱分解は還元性雰囲気であるから、加熱初期において **Mo** の還元が起き、

塩化物の生成も起きるが、昇温が進むにつれて、ポリマーの架橋反応に伴って、自らは酸化されて

価数の高い塩化物や酸化物に転換する可能性がある。

6. 今後の課題

Mo 塩化物がどのような機構で生成したのかについて、上記ポリマーの架橋度だけでなく、試料の **in situ** 加熱による **XANES** 測定など、さらなる検討を行う必要がある。

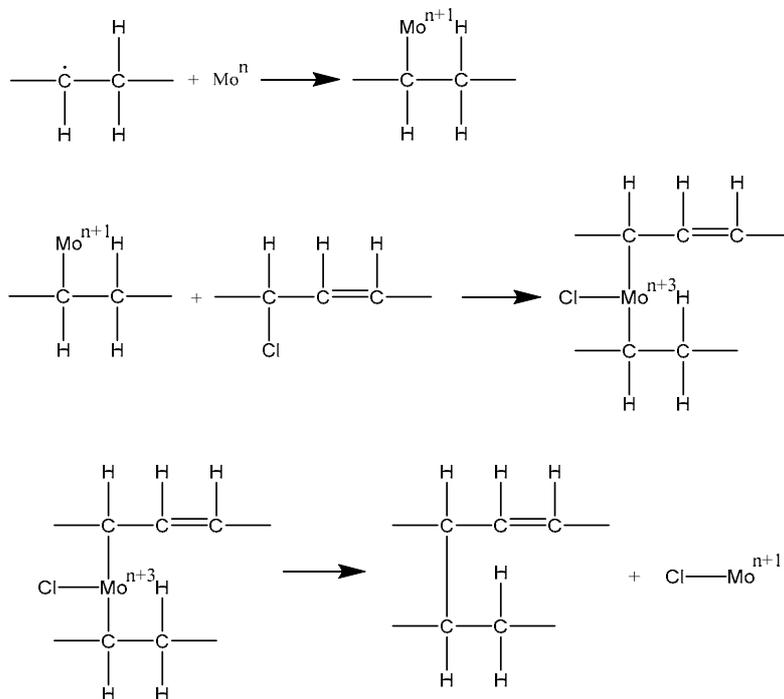


Fig. 2 Mo の塩素引き抜き効果の模式図

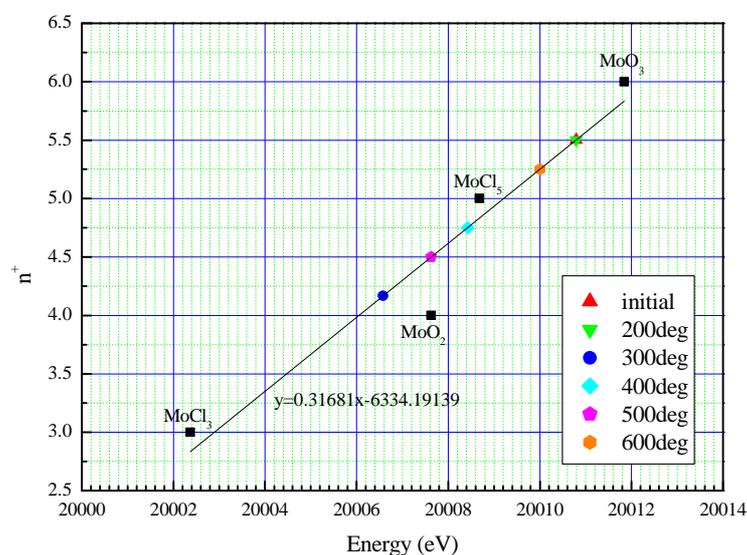


Fig.3 Mo の K 吸収端エネルギーと参照試料の Mo 価数の関係ならびに KL-100nmMoO₃ 混合物の昇温に伴う Mo の K 吸収端エネルギー変化

7. 参考文献

- (1) R.P. Lattimer, W.J. Kroenke, *J. Applied Polym. Sci.*, **26** (1981) 1191-1210.