

(様式第5号)

X線光電子分光法による無機ナノ粒子-ポリマーブラシ界面の 化学状態解析

Chemical state analysis of polymer-brushes / inorganic-nanoparticles interface by Photoelectron spectroscopy

西堀麻衣子・宮野陽・二宮翔

Maiko Nishibori・Kakeru Ninomiya

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

表面にポリメタクリル酸メチル（PMMA）を修飾した無機粒子の界面相互作用に関する情報を得ることを目的として、重合開始剤の固定化に寄与するSiを対象にSi L吸収端XANESスペクトル計測を実施した。その結果、重合開始剤を固定化した粒子表面のSiは酸化数の高い状態であること、また、基材の組成によりSiの状態が変化している可能性が明らかとなった。

(English)

Surface-modified inorganic nanoparticles with poly(methyl methacrylate) (PMMA) brushes were prepared by using surface-initiated atom transfer living radical polymerization (SI-ATRP) from (2-bromo-2-methyl)propionyloxyhexyltriethoxysilane (BHE) anchored on particles surface. To understand the interaction between the inorganic particles and polymerization initiator, Si L-edge near edge x-ray fine structure was measured. The results of this study suggested that the chemical state of Si on the particle surface immobilized with polymerization initiator was different depending on the surface composition of substrate.

2. 背景と目的

無機ナノ粒子を規則的に集積させた構造体や緻密膜は、新たな機能を発現する光学材料や電子材料の開発には欠かせないものとなっている（例えば[1-4]）。一方で、高機能な無機ナノ粒子の利用には、インク中で粒子を安定に分散させるために高分子分散剤が過剰量必要となることや、不規則な粒子形状を反映した構造を形成するなどの課題がある（例えば[5, 6]）。そこで我々は、無機ナノ粒子の表面をポリメタクリル酸メチル（PMMA）ブラシで修飾した高分子/無機複合粒子を合成し、表面を高分子で修飾することによる粒子形態制御および高分散化を検討するとともに、合成した複合粒子を用いた薄膜作製に取り組んでいる。

本研究で用いた合成法では、重合開始基を含むシランカップリング剤の加水分解で生じたシラノール基が、無機粒子表面のヒドロキシ基と水素結合することによりネットワークを形成する。その後、これらの一部が脱水縮合反応することによりSi-O-M結合を形成し、重合開始基が粒子表面に固定化

されると考えられる。そのため、無機粒子表面へのポリマーブラシ修飾が、無機粒子そのものの機能や特性に与える影響を検討する必要がある。我々はこれまでに、合成した PMMA-CeO₂ 粒子に対する Ce K 吸収端 XANES スペクトル計測により、重合開始剤を CeO₂ 表面に固定化すると Ce との界面で共有結合の形成を示唆する結果を得ている[7]。

さらに、PMMA ブラシを表面に修飾した種々の無機粒子に対し PMMA 分解温度を熱重量測定により評価した結果、基材および修飾剤の組み合わせに応じて、その温度が変化することがわかった。これは、無機基材の表面組成や修飾する有機分子によって無機/有機界面での相互作用が異なることを示唆している。

本課題では、表面に PMMA ブラシを修飾した無機粒子の界面構造および無機/有機界面相互作用に関する情報を得ることを目的として、重合開始剤の固定化に寄与する Si を対象として光電子分光 (PES) および XANES スペクトル計測を実施した。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

計測には、これまでに得ている結果から、SiO₂やTiO₂などのヒドロキシ基が比較的多い金属酸化物に加え、表面組成比が異なるBaTiO₃などの複合金属酸化物、化学的に安定な表面を有するダイヤモンドを用いた。Fig.1に、一例としてCeO₂粒子表面に対するポリマーブラシ修飾スキームを示す。修飾するポリマーには、重合が容易な汎用性ポリマーであるPMMAを選定した。PMMAブラシ修飾粒子の合成は、あらかじめシランカップリング反応により表面に固定化された開始剤 ((2-bromo-2-methyl)propionyloxyhexyltriethoxysilane : BHE) から表面開始原子移動リビングラジカル重合 (SI-ATRP) 法によりPMMAを生長させることで行った。

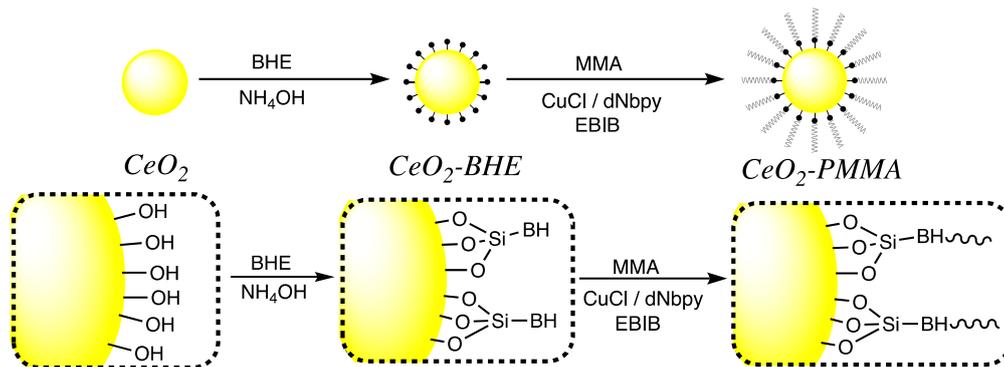


Fig. 1 CeO₂ 粒子表面に対するポリマーブラシ修飾

4. 実験結果と考察

すべての基材について、赤外吸収分光計測による PMMA 由来ピークの確認、および TG 測定による PMMA に由来する重量減少の確認から、SI-ATRP 法により粒子表面へ PMMA が修飾できたことを確認した。本研究で重合開始剤として用いた BHE の場合、まずシランカップリング剤の加水分解で生じたシラノール基が、粒子表面のヒドロキシ基と水素結合を形成する。その後、脱水縮合反応により界面で M-O-Si 結合 (M:金属元素) を形成し、固定化されると考えられる。つまり、Si が含まれていない基材の Si の化学状態変化は、基材界面で生じた M-O-Si 結合に起因するものとなる。今回、すべての試料に対し PES 測定を実施したものの、表面に存在する高分子の影響と考えられるチャージアップが激しく、十分な情報を得るには至らなかった。そこで、表面に BHE を固定化した試料に対する Si L 吸収端での XANES スペクトル計測を実施した。

Fig.2 に、BHE を固定化した BaTiO₃、BaTi₂O₅ およびダイヤモンド粒子の Si L 吸収端 XANES スペクトルを示す。なお、本スペクトルは全電子収量により収集した。すべての粒子の吸収ピークが、標準試料として計測した SiC の吸収ピークより高エネルギー側にシフトしていた。このことから、BHE を固定化した粒子表面の Si は酸化数の高い状態であることが示唆される。また、BHE を固定化した BaTiO₃、BaTi₂O₅ およびダイヤモンド粒子の間でも、わずかにピークシフトが生じており、基材の組

成により Si の状態が変化している可能性が明らかとなった。

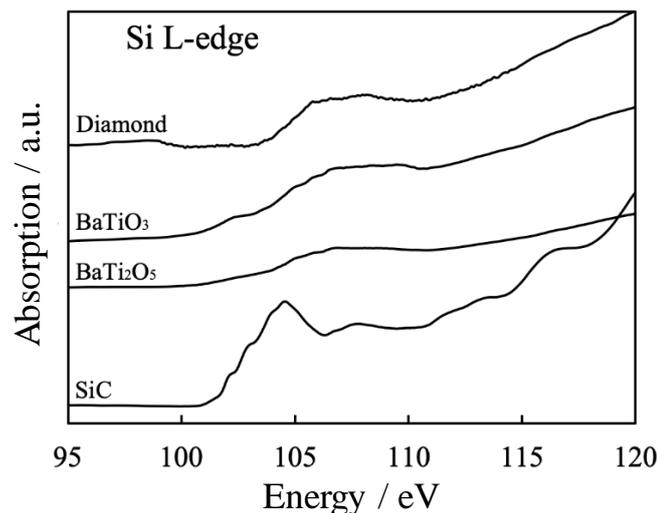


Fig. 2 BHE を固定化した BaTiO₃、BaTi₂O₅およびダイヤモンド粒子の Si L 吸収端 XANES スペクトル。
なお、SiC のみ表面処理を施していない。

5. 今後の課題

BHE の固定化では、シランカップリング反応を用いているため多量体形成の可能性が考えられる。今後、表面に固定化する BHE 濃度を制御し、多量体形成の影響を考慮した局所構造解析を実施する。これにより粒子表面での BHE 被覆率を求めるとともに、界面での結合状態を議論する。

6. 参考文献

- [1] S. Kawasaki et al., Nature communications, 7, 11818 (2016)
- [2] A. Stein et al., Chemical society reviews, 42, 2763-2803 (2013)
- [3] H. Cong et al., Chemical society reviews, 42, 7774-7800 (2013)
- [4] T. Brezesinski et al., Advanced functional materials, 16, 1433-1440 (2006)
- [5] T. Zhou et al., ACS Applied materials and interfaces, 3(7), 2184-2188 (2011)
- [6] K. Suematsu et al., Composites Part B: Engineering, 104, 80-86 (2016)
- [7] 西堀麻衣子, 触媒技術セミナー, 2018

7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

ポリマーブラシ修飾、重合開始基含有シランカップリング剤、界面相互作用、軟 X 線吸収分光

9. 研究成果公開について (注: ※2 に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文 (査読付) 発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後 2 年以内です。例えば 2018 年度実施課題であれば、2020 年度末 (2021 年 3 月 31 日) となります。

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文 (査読付) 発表の報告

(報告時期: 2021 年 3 月)