

(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

Maiko Nishibori・Akira Miyano

- ※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）

表面にポリマーブラシ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) 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、ナノ粒子構造体や緻密膜の作製過程で、有機溶媒などの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。

本研究で用いたポリマーブラシ修飾法では、あらかじめ重合開始基を含むシランカップリング剤を任意の基材上に固定化後、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を生長させている。この第一段階で用いているシランカップリング剤の修飾機構は、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することにより Si-O-M 結合 (M: 金属元素) 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。このように、無機粒子表面上にシランカップリング剤が被覆されていることもあり、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、合成したブラシ修飾 CeO₂ 粒子 (PMMA-CeO₂) および重合開始剤修飾 CeO₂ 粒子 (BHE-CeO₂) に対する Ce K 吸収端 XANES スペクトル計測により、各修飾前後で Ce の化学状態が変化し、重合開始剤が 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、表面に重合開始剤である BHE ((2-bromo-2-methyl)propionyloxyhexyltriethoxysilane) を固定化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 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)

Fig. 1 に、一例として CeO₂ 粒子表面に対する BHE 修飾スキームを示す。無機粒子への BHE 固定化は、アンモニア水を用いた弱塩基性条件下にて 40 °C に加熱することで行った。NEXAFS 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。

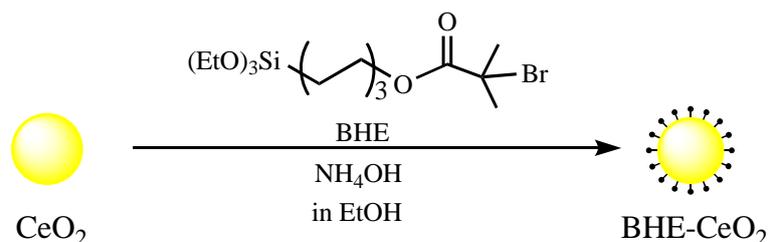


Fig. 1 CeO₂ 粒子表面に対する BHE 修飾

すべての重合開始剤修飾粒子について、赤外吸収分光計測による BHE 由来ピークの確認、および未修飾粒子と比較した有機溶媒への分散性の変化を観察した。その結果、粒子表面に BHE が修飾されていることが示唆された。BHE は前述のような機構で基材上に固定化され、基材/BHE-界面にて M-O-Si 結合を形成すると考えられる。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。

本測定で用いる粒子は表面を高分子で覆っており、チャージアップの影響が大きく十分な情報を得ることが困難であることが予想される。そこで今回の測定では、導電性を有するグラファイトを混合した試料を準備し、抑制を試みる比較実験も実施した。また、得られるスペクトルの不純物成分の影響を除去するために、シリケート成分を含まない接着剤を使用した銅テープを準備した。

4. 実験結果と考察

BHEを固定化したBaTiO₃、BaTi₂O₅、TiO₂、ダイヤモンド粒子および、基準試料として用いたSiC基盤とSi基盤のSi L吸収端XANESスペクトルをFig.2に示す。なお、本スペクトルは全電子収量法により収集した。

各BHE修飾粒子のSi-K NEXAFSスペクトルで見られる~106 eV付近のピークは、標準試料として計測したSiCのピーク (~104 eV) と比較して高エネルギー側にシフトしており、酸化被膜を含むSi基板のピークに近いことがわかった。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り、SiO₂の化学状態により近いことが示唆される。また、BHEを固定化したTiO₂、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。加えて、TiO₂を含めたBa-Ti酸化物粒子の比較では、Siの状

態がTi/Ba組成比に応じた変化をしていることが示唆された。

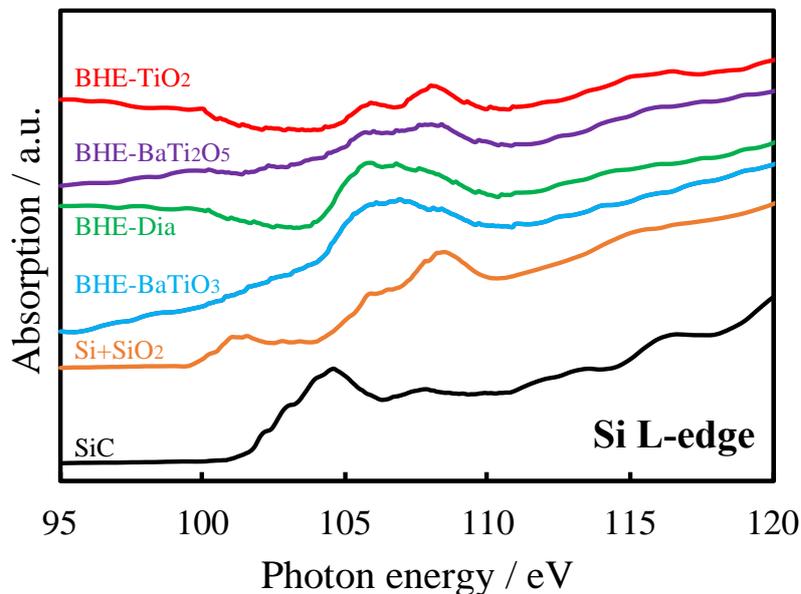


Fig. 2 BHE 固定化 BaTiO₃、BaTi₂O₅、TiO₂およびダイヤモンド粒子の Si L 吸収端 XANES スペクトル。なお、SiC、SiO₂は表面処理を施していない。

5. 今後の課題

今回、我々が用いた BHE の固定化手法ではシランカップリング反応を用いており、粒子表面に多量体を形成している可能性がある。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評価を実施するとともに、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)