

(様式第4号)

有機溶媒中で合成したナノクリスタルの構造解析 Structural analysis of nanocrystals synthesized in organic solvent

上原雅人
Masato Uehara

産業技術総合研究所
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

1. 概要

ナノ粒子はバルク材料とは異なる特性をもつことで注目されている。我々は、有機溶媒中で合成した CdSe ナノ粒子を as-synthesized 状態で構造評価することを目的とし、その粒子径評価について小角散乱実験を行い、電子顕微鏡の結果と比較した。

(English)

Nanocrystal materials attract some attention because of the different properties from bulk materials. In order to estimate the structure of as synthesized nanocrystals, we used X-ray scattering at small angle. We synthesized the CdSe nanocrystals in an organic solvent, and consequently estimated the particle size by scanning transmission electron microscopy and small angle X-ray scattering.

2. 背景と研究目的：

ナノ粒子はバルク材料とは異なる特性をもつことで注目され、触媒、ディスプレイ等の発光素子およびバイオマーカーなどへの利用にむけ、高機能化が望まれている。我々の研究グループは、様々なナノ粒子について、ナノメートルレベルでの粒径制御や複合構造制御などを行ってきた。これらのナノ粒子の特性は、結晶型や粒子径に強く影響を受けるため、その構造を詳細に解析することは、ナノ粒子の実用化において重要である。

一方、液相合成技術の発展により、粒子径の揃ったナノ粒子が液相で製造されるようになった。このようなナノ粒子を構造解析する場合、一般に抽出や乾燥など、液体からの分離回収処理が必要である。しかし、ナノ粒子は非平衡状態であることから、この処理により構造が変化してしまう場合があり、合成した試料をそのまま液中で構造解析することの要求が高まっている。

本研究では、液相合成したナノ粒子について、液体からの分離回収処理を行わない、as-synthesized 状態での構造評価を目的とし、放射光を利用した小角散乱による粒子径の評価を行った。申請者らは、CdSe ナノ粒子の粒子径制御(粒度分布、 $C_v < 10\%$)をナノメートルオーダーで成功し、様々な蛍光を発する粒子を合成している。粒度分布は小角散乱に強く影響を与えることから、粒度分布の小さい CdSe を測定対象とした。

3. 実験内容：

本研究では、有機溶媒中で合成したナノ粒子の as-synthesized 状態での構造解析を目的とし、溶液中の小角散乱実験を行う。測定試料は、CdSe ナノ粒子であり、あらかじめ電子顕微鏡で粒子径を評価した試料 (A : 2.5nm、B : 3.1nm、C : 4nm) を測定した。ナノ粒子が分散している合成溶液を、カプトンキャピラリ(内径 0.5mm、外径 0.6mm)に充てんし、BL15の小角

散乱測定システムを用いて行った。入射光のエネルギーを12.0keVとし、記録にはイメージングプレートを用いた。

4. 結果、および、考察：

予め、走査型透過電子顕微鏡観察を用いて、分離回収した粒子について観察したところ、それぞれ、A：2.5nm、B：3.1nm、C：4nmの平均粒子径であった(Fig.1)。本実験では、分離回収前の as-synthesized 状態の合成溶液(CdSe濃度：0.1wt%以下)を用いて、小角散乱による粒子径評価を行った。

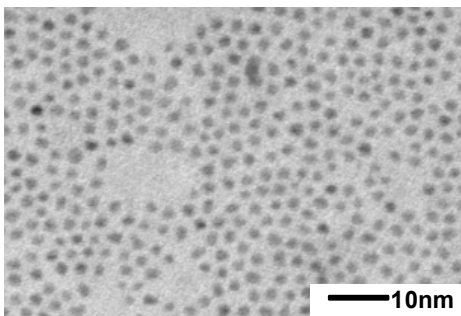


Fig.1 STEM image of sample B (mean size: 3.1nm).

バックグラウンド補正後のスペクトルにおいて、いずれの試料でも q 値が 1nm^{-1} 以下に微弱ながら散乱が確認できたので(Fig.2)、Guinier 解析を行った(Fig.3)。球形で近似した結果、それぞれ $R_g=2.3, 3.5, 4\text{nm}$ で、比較的良い一致を示した。電子顕微鏡の結果とほぼ同等の値であった。この結果により、放射光を用いることで、液相合成したナノ粒子の as-synthesized 状態での粒子径評価が十分可能であることが示された。また、本試料の粒子径評価において、分離回収処理の影響は大きくないと示唆された。

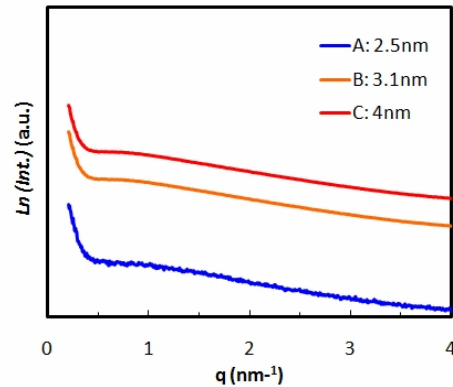


Fig.2 Small angle X-ray scattering spectra of CdSe nanocrystals (as-synthesized).

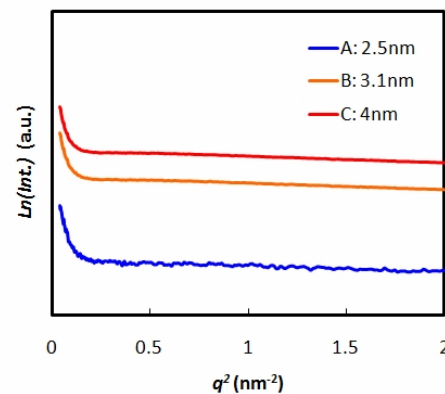


Fig.3 Guinier plots for small angle X-ray scattering spectra of CdSe nanocrystals (as-synthesized).

5. 今後の課題：

回収処理前後での粒子径の大きな変化はないことは明らかになった。今後は、詳細な広角散乱などで結晶性について調査する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

特になし

7. 参考文献

1) S. Mattoussi et al, *J. Chem. Phys.*, **105**, 9890 (1996)

8. キーワード

・小角散乱

X線を物質に照射して散乱する X線のうち、散乱角が小さいものを測定し物質の構造情報を得る手法。微粒子の他、合金の内部構造といった数ナノメートルレベルでの規則構造の分析に用いる。