



有機修飾金属酸化物ナノ粒子の溶液中での分散・凝集挙動追跡

横 哲, 二宮 翔, 西堀 麻衣子
東北大学

キーワード：Small angle X-ray scattering, Surface-modified nano-particles, Aggregation, Solvent effect

1. 背景と研究目的

金属酸化物表面を有機分子で修飾することにより、金属酸化物ナノ粒子を溶媒中に高濃度に分散させた新たなナノフルイドを作製することが可能になった。ナノフルイド中の分散・凝集挙動は、流動性や熱伝達率などに影響するため重要である。しかし、ナノ粒子の分散凝集を、溶媒との親和性に基づいて理解し、その構造制御を行うことはなされていなかった^[1]。そこで本研究では、有機修飾金属酸化物ナノ粒子の溶液中での分散・凝集挙動を明らかにするとともに粒子によって構成される二次構造を捉えることを目的として、その場 X 線小角散乱 (SAXS) 実験を行った。

2. 実験内容

有機修飾ナノ粒子分散液は超臨界有機修飾法により作製した。なお、TEM 観察および XRD 測定から、粒径は約 6 nm 程度であることを確認した。有機修飾ナノ粒子のヘキサン分散液と貧溶媒のアセトンを自作の流通式装置を用いて混合し、その場 SAXS 測定を実施した。なお、流路長により制御した。混合時間は SAXS 測定はいち SR BL8S3 にて実施した。カメラ長は 4 m、入射 X 線エネルギーは 13.5 keV とし、検出器には PILATUS を用いた。

3. 結果および考察

有機修飾ナノ粒子分散液とアセトンの混合時間を制御した試料に対し、その場 SAXS 測定を実施した (Fig. 1)。その結果、混合時間 0.99 s では明瞭な振動構造が出現しなかったものの、混合時間の増加にともない散乱曲線に明瞭な振動構造が現れたことから、凝集構造は球状であることが示唆された。さらに低 Q 側の最大ピークトップ位置から凝集体の慣性半径を求めたところ、反応時間 1.54, 2.56 s ではそれぞれ 42.2, 46.6 nm となった。混合時間の経過とともに振動構造が明瞭化したことは、特定の大きさの凝集構造に収束していくことを示唆する。本研究では粒径分布が単分散となっていくことから、この時間スケールで生じる凝集体の成長機構は、凝集機構ではなく、むしろ液相粒子合成における LaMer モデルと類似した機構であることが示唆された。

次に、有機修飾ナノ粒子分散液に混合する貧溶媒を変更した際の SAXS 測定結果を示す (Fig. 2)。その結果、アセトンとヘキサンの混合比により凝集体のサイズと粒径の均一性が異なることがわかった。

4. 参考文献

[1] Hossain, M.Z., Hojo, D., Yoko, A., Seong, G., Aoki, N., Tomai, T., Takami, S., Adschiri, T., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 583, 123876 (2019)

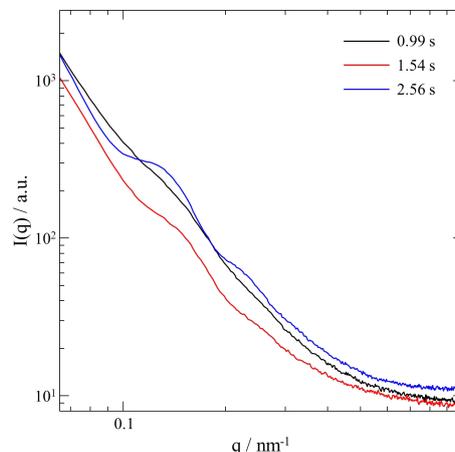


Fig. 1 有機修飾ナノ粒子分散液中ナノ粒子凝集構造の反応時間依存性

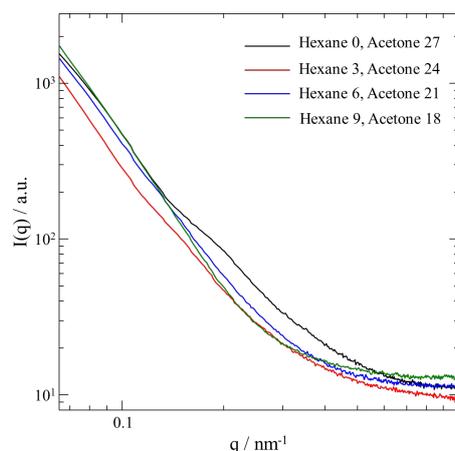


Fig. 2 有機修飾ナノ粒子分散液中ナノ粒子凝集構造の溶媒混合比依存性