



小角 X 線散乱によるポリマーブラシ修飾ナノ粒子上に担持した Pd ナノ粒子の形態評価

二宮 翔、西田 凌馬、宮野 陽、西堀 麻衣子
東北大学

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

1. 背景と研究目的

高分子鎖を基材上に固定化したポリマーブラシは、ブラシ間のナノ空間によりサイズ排除性を有することから、ブラシ間距離（グラフト点間の距離）に応じたサイズの分子やイオンを選択的に取り込むことができる[1]。我々はこの性質を利用し、表面にポリマーブラシを付与した金属酸化物粒子を調製し、粒子表面への Pd 担持を試みるとともに、反応中の Pd 化学状態変化を X 線吸収微細構造（XAFS）測定により追跡し、Pd 析出過程への担体とポリマーの影響を検討してきた。本課題では、ポリメタクリル酸メチル（PMMA）ブラシ修飾 SiO₂ 上での X 線照射による粒子析出過程を、その場小角／広角 X 線散乱（SAXS/WAXS）測定により追跡した。

2. 実験内容

PMMA ブラシ修飾 SiO₂（PMMA-SiO₂）の調製は、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法により PMMA を生長させることで行った。調製した PMMA-SiO₂ と [PdCl₄]²⁻ 水溶液の混合物をキャピラリーに充填し、これに対して X 線を照射することで反応を進行させた[2]。反応中の SAXS/WAXS プロファイルは、入射 X 線エネルギー 13.5 keV、カメラ長 1.1 m の条件で収集した。なお、SAXS 測定には PILATUS 2M 検出器を、WAXS 測定にはフラットパネルを使用し、露光時間は 60 s とした。

3. 結果および考察

ポリマーブラシ未修飾粒子と [PdCl₄]²⁻ を混合した溶液に対し、X 線照射時間にもなう SAXS プロファイルの変化を追跡したところ、明確な経時変化は確認できなかった。一方、PMMA-SiO₂ と [PdCl₄]²⁻ を混合した溶液に対して同様の測定を実施したところ、X 線照射時間に応じて SAXS プロファイルの低角

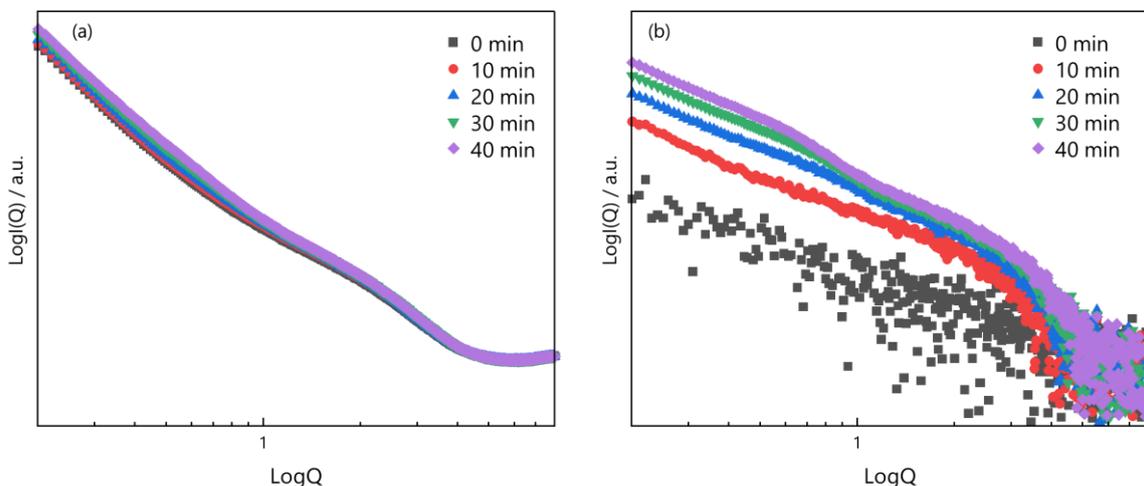


Fig. 1 PMMA-SiO₂/[PdCl₄]²⁻混合溶液に対する繰り返し SAXS 測定結果

(a) SAXS プロファイル (b)測定開始時の SAXS プロファイルを基準とした差分スペクトル

側の散乱強度が増加することを確認した (Fig. 1(a))。このことは、試料に X 線を照射することで粒子が析出したこと、および SAXS 測定により粒子析出過程が追跡できたことを示している。

X 線照射開始 (=測定開始) 時の SAXS プロファイルを基準として差分プロファイルを求めたところ、X 線照射開始直後から 20 分照射までは $Q=1.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近に変曲点をもつ単調減少プロファイルを、20 分照射以降は $Q=0.6 \text{ nm}^{-1}$ 付近にピークを持つプロファイルを示した (Fig. 1(b))。このことは、X 線照射開始時 (=反応初期) に核形成が生じた後、20 分照射以降で粒成長あるいは粒子凝集が生じたと考えられる。今後より詳細な解析を行い、析出過程のダイナミクスの理解につなげる。

4. 参考文献

- [1] Y. Tsujii, *et al.*, *Adv. Polym. Sci.* **2006**, *197*, 1-45.
- [2] S. Horiuchi *et al.*, *Adv. Mater.* **2003**, *17*, 1449.