

 茨城県 IBARAKI Prefectural Government MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2018PM0007 実験課題名(Title of experiment) 小角中性子散乱法による有機無機ハイブリッドナノ粒子の自己組織構造解析 実験責任者名(Name of principal investigator) 蟹江澄志 所属(Affiliation) 東北大学	装置責任者 (Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA/BL20 実施日(Date of Experiment) 2019/1/26

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

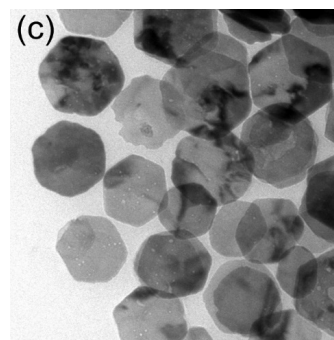
1. 実験目的(Objectives of experiment) 無機ナノ粒子への精密有機修飾は、磁性流体、磁気粘性流体、ナノインクなどの微粒子分散系機能性材料の開発に繋がる。申請者らはこれまでに、精密にサイズ・形態制御した無機ナノ粒子表面に dendrimer (JACS, 134, 808 (2012), Chem, 2, 860 (2017).) やポリマー (Chem. Lett., 45, 119 (2016); Chem. Lett., 46, 303 (2017)) などを精密修飾することで、自己組織性を有する有機無機ハイブリッド材料を開発してきた。例えば、量子ドットへ液晶性および自己組織性を有する dendron を密に修飾すると、dendron の性質が量子ドットに転写され、量子ドット自身がナノ組織構造を形成する。さらにこの際、ナノ組織構造の形成に由来した量子ドットの発光—消光の制御が可能であり、次世代高効率太陽電池の開発に繋がる材料を開発してきた。これまで実験責任者らは、ナノ粒子からなる自己組織構造の解析には、小角 X 線散乱測定により行ってきた。この手法は、ナノ粒子の空間位置を特定する上では極めて有益な手法である。しかしながら、表面に精密修飾した dendrimer やポリマーなどの炭化水素については、散乱強度が極めて弱いことから、これまで解析することが不可能であった。一方で、ナノ粒子への自己組織性を付与する上では、dendron などの炭化水素の空間的位置 (packing structure) が重要な役割を担っている。そこで、これらの空間的位置を帰属する手法として、iMATERIA における小角中性子散乱測定に着目した。本装置によれば、コントラスト変調法により、ナノ粒子のみならず有機物の空間位置の把握・解析が可能となる。得られる成果は、ナノ粒子への自己組織性を付与する上で重要な指針を提示し、次世代高機能性材料開発において重要な知見となる。
--

2. 試料及び実験方法

Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

2.1 試料 (sample(s))

右の TEM 写真に見られる六角平盤型マグネタイトナノ粒子 (平盤の平均粒径は 177 nm). 平盤状粒子の表面には, 数平均分子量が 66,900 のポリメタクリル酸メチル鎖を表面開始ラジカル重合法により導入している. この表面ポリマー修飾粒子とイオン液体 (エチルメチルイミダゾリウム ビストリフルオロメタンスルホンアミド) を重量比で 1 : 3 に混合したものと, イオン液体単独を測定サンプルとした.



2.2 実験方法(Experimental procedure)

サンプルを iMATERIA 標準の小角散乱計測用の試料セル(タイコ型セル)に封入し, 測定を行った. ダブルフレーム運転(12.5Hz)にて, 中性子波長範囲 1Å~10Å を対象に, 計測を実施した. 円環平均の結果得られた1次元プロファイルを図1に示す. 横軸は散乱ベクトル $q(=4\pi/\lambda)\sin\theta$, ここで λ は中性子波長、 2θ は散乱角)である. なお、 q 範囲 $0.07\sim 5\text{nm}^{-1}$ は小角バンクから得られたものであり、 $5\sim 40\text{nm}^{-1}$ は低角バンクから得られたものである。

3. 実験結果及び考察 (実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。)

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

図1に、iMATERIA で測定した表面 PMMA 修飾六角平盤状マグネタイトナノ粒子とイオン液体との 1 : 3 混合物（黒点）とイオン液体単独（紫点）の散乱パターンを示す。また、図2に SPring-8 BL19B2 で測定した SAXS 散乱パターンを示す。SAXS からは、六角平盤状マグネタイトナノ粒子の粒子間距離が 236 nm であると帰属された。用いた粒子の平盤の一辺は平均で 177 nm であることから、リोटロピック液晶状態を形成することで、粒子間距離が拡大したと理解できる。一方、SANS 測定では、 q 値の関係で、六角平盤状マグネタイトナノ粒子に由来する情報を取得することができなかった。図1において観察されている $q = 0.1$ から 1.0 の範囲での散乱強度の増大は、SAXS に置いても観察されており、マグネタイト粒子からの散乱であろうことが伺える。当初の目的では、PMMA 鎖に関する情報が得られることを期待したが、明確な情報を取得するには至らなかった。用いたイオン液体と PMMA 鎖にコントラスト差が乏しいことに由来すると考えられる。

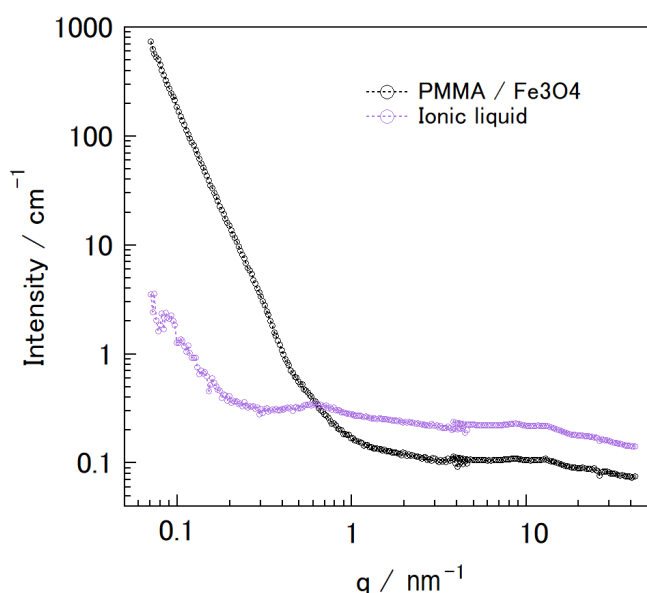


図1. PMMA 修飾六角平盤状ナノ粒子のリोटロピック液晶とイオン液体の SANS パターン。

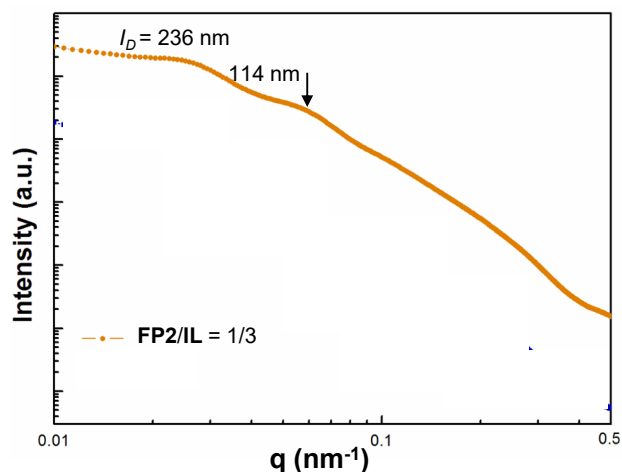


図2. PMMA 修飾六角平盤状ナノ粒子のリोटロピック液晶の SAXS/USAXS パターン。

4. 結論(Conclusions)

本実験では、表面有機修飾ナノ粒子が規則構造を形成する際に、SAXS では観察できない炭化水素鎖の空間的配置を明らかとするため、iMATERIA における小角中性子散乱測定に着目し、PMMA 修飾された六角平盤型マグネタイト粒子からなるリोटロピック液晶に対し、SANS 測定を行った。PMMA 鎖に由来する散乱の取得を期待したが、リोटロピック液晶相形成のために溶媒として用いたイオン液体からの散乱を考慮すると、PMMA に由来する散乱を帰属するには至らなかった。また、今回の測定 q レンジが、ナノ粒子の散乱をフィッティングするには十分ではなかったため、さらなる解析が困難であることが明らかとなった。さらに粒径の小さなナノ粒子を用いた散乱実験が必要であろう事が示された。