

^{31}P CP MAS NMR によるナノ粒子表面の修飾有機分子の

結合状態

(産総研 計測フロンティア) ○千葉 亮、林 繁信

Bonding states of organic molecules modifying the surface of nano-particles probed by ^{31}P CP MAS NMR

(Research Institute of Instrumentation Frontier, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

Ryo Chiba and Shigenobu Hayashi

It is important that the surface of nano-particles is modified by chemical species having high affinity with the matrix in order to disperse uniformly nano-particles. In the present study, we have studied the bonding states of phosphate group of propylphosphonic acid (PPA) and decylphosphonic acid (DPA) on the surface of TiO_2 and ZrO_2 nano-particles by ^{31}P CP MAS NMR. The observed signals are broad ranging from 40 ppm to 10 ppm. The chemical shift is lower than that of the free acids. We found that the phosphate group binds to the surface of nano-particles by monodentate and bidentate forms. Additional peaks at 9.3 ppm and 7.3 ppm in DPA/ TiO_2 are assigned tridentate bonding states of phosphate group.

【序】ナノ粒子をマトリックス中に均一に分散するために、マトリックスと相溶性の高い化学種でナノ粒子表面を修飾することが重要である。そのためには、表面修飾剤は粒子表面に共有結合で強固に結合している必要がある。そこで、金属ナノ粒子と有機分子のハイブリッド試料を調製し、粒子表面の有機分子の結合状態を固体 NMR 法により調べた。

【実験】表面修飾剤としてプロピルホスホン酸(PPA)、デシルホスホン酸(DPA)を用い、二酸化チタンナノ粒子(アナターゼ型) TiO_2 および二酸化ジルコウムナノ粒子 ZrO_2 とのハイブリッド試料を調製した。それぞれの試料中のナノ粒子表面のリン酸基の結合状態を ^{31}P CP MAS NMR 法により調べた。測定には、Bruker ASX400 分光計 (共鳴周波数 161.98 MHz) を用いた。

【結果・考察】Figure 1a にプロピルホスホン酸(PPA)とプロピルホスホン酸で表面修飾した二酸化チタンナノ粒子試料(PPA/ TiO_2)と二酸化ジルコニウムナノ粒子(PPA/ ZrO_2)の ^{31}P CP MAS NMR スペクトルを示す。PPA では 37.4ppm に一本の鋭いピークが観測された。PPA/ TiO_2 と PPA/ ZrO_2 では、40 ppm から 10 ppm 付近まで広がっ

固体 NMR、ナノ粒子、表面修飾、結合状態

ちば りょう、はやし しげのぶ

たシグナルが観測され、複数のピークが確認された。Figure 1b にデシルホスホン酸 (DPA) と DPA で修飾した TiO_2 ナノ粒子と ZrO_2 ナノ粒子のスペクトルを示す。DPA では、31.1 ppm と 31.8 ppm に鋭い二つのピークを観測した。DPA/ TiO_2 では、28.4 ppm の鋭いピークと、40 ppm から 11 ppm に広がるブロードなシグナルが観測された。さらに 9.3 ppm と 7.3 ppm の位置に 2 本のピークが観測された。DPA/ ZrO_2 では、44 ppm から 10 ppm まで広がったシグナルが観測され、25.4 ppm、35.9 ppm の位置にピークが観測された。

ナノ粒子表面へリン酸基が吸着すると ^{31}P NMR シグナルが低周波数側へシフトし、このシフトの変化量はリン酸基の結合状態の違いを反映していることが既に報告されている [1]。PPA/ TiO_2 と PPA/ ZrO_2 ではリン酸基がナノ粒子表面と 1 座配位、2 座配位で結合していることがわかった。同様に、DPA/ TiO_2 と DPA/ ZrO_2 ではリン酸基が 1 座配位と 2 座配位でナノ粒子表面へ結合してことがわかった。また、DPA/ TiO_2 では、9.3 ppm と 7.3 ppm のピークが観測されたことから、3 座配位しているリン酸基も存在していることが明らかになった。PPA/ ZrO_2 では -4.2 ppm にもピークが観測されたが、これは炭素と結合が切れたリン酸であると考えられる。

^{31}P CP MAS NMR により、二酸化チタンナノ粒子と二酸化ジルコニウムナノ粒子の表面に結合している PPA と DPA のリン酸基の状態を明らかにした。

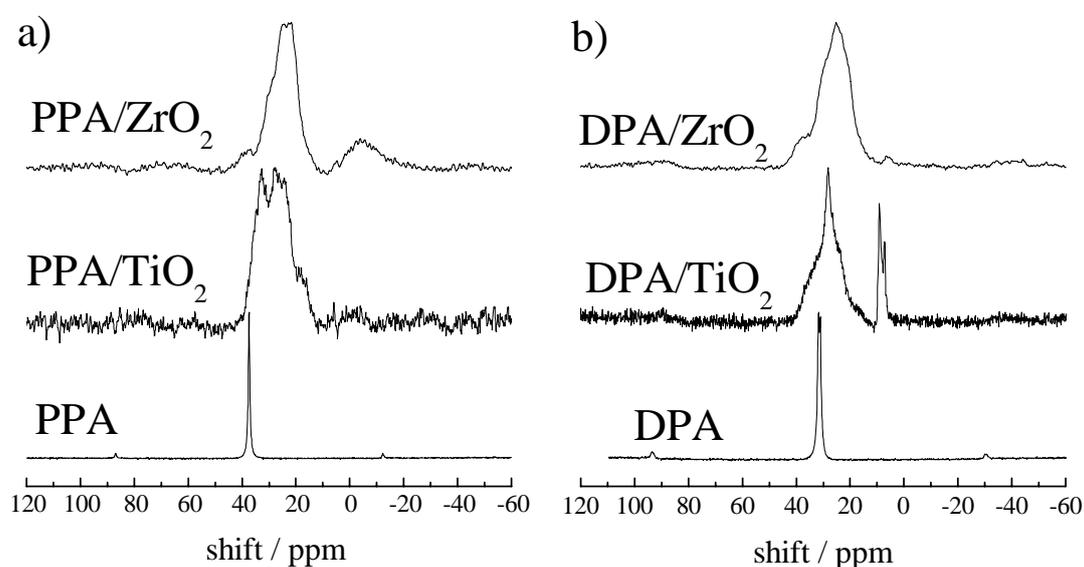


Figure 1: ^{31}P CP MAS NMR spectra of a) PPA, PPA/ TiO_2 , and PPA/ ZrO_2 , and b) DPA, DPA/ TiO_2 , and DPA/ ZrO_2 .

本研究は、NEDO 超ハイブリッド部材技術開発プロジェクトの支援を受けて行なわれたものである。

【参考文献】

[1]: W. Gao, L. Dickinson, C. Grozinger, F. G. M., and L. Reven, *Langmuir* **12**, 6429 (1996).