

SAXS を用いたセラミックス粒子集積膜の粒子配列構造解析

神谷 和孝¹⁾、西堀麻衣子²⁾、杉山 武晴³⁾、小椎尾 謙¹⁾、高原 淳¹⁾、寺岡 靖剛²⁾

1) 九州大学先導物質化学研究所、2) 九州大学大学院総合理工学研究院、

3) 九州大学シンクロトロン光利用研究センター

【緒言】セラミックス粒子集積膜を用いるガスセンサでは、ガスの拡散性が検知性能に影響を及ぼすため、粒子により形成される空隙が重要となる。セラミックス粒子集積膜の評価には、SEMによる表面形態観察などが用いられるが、集積膜の粒子配列の定量的な解析には適していない。そこで、本研究では、SAXS 測定によりセラミックス粒子集積膜の粒子配列の解析手法を確立することを目的として、規則性が異なる SiO₂ 粒子集積膜の SAXS 測定を行った。

【実験方法】SiO₂ 単分散粒子（粒径 110 nm）、水および非イオン性界面活性剤を超音波処理により混合し、スラリーを調製した。石英基板（膜厚 80 μm）上にスラリーを滴下後、室温で乾燥させ SiO₂ 集積膜を作製した。集積膜表面の粒子配列は SEM で確認した。SAXS 測定は、九州大学ビームライン（SAGA-LS / BL06、カメラ長 2687 mm、波長 1.3806 Å）で行った。

【結果と考察】SiO₂ 単分散粒子の SAXS プロファイルから、粒子径 117 nm と見積もることができた。SiO₂ 集積膜では単分散粒子のプロファイルに加え、異なるピークが確認できた。このピークは SiO₂ 粒子が最密充填することで粒子間に形成される空隙 (Air) の配列の規則性が向上したことに起因すると考え、解析により中心径 28 nm と見積もることができた。解析より得られた値は粒子間に形成される 4 配位空隙に内接できる球の直径に近く、集積膜中の SiO₂ 粒子が 4 配位で規則的に配列していることを示唆する。SEM で確認した表面の粒子配列の規則性が高い集積膜では、空隙によるピーク強度が強くなる結果が得られており、このピーク強度が粒子配列の規則性と相関があることが分かった。これらの結果は、SAXS 測定がセラミックス粒子集積膜のマクロ構造を定量的に評価する有益な手法であることを示唆する。

SAXSを用いたセラミックス粒子集積膜の粒子配列構造解析

神谷 和孝¹⁾、西堀麻衣子²⁾、杉山 武晴³⁾、小椎尾 謙¹⁾、高原 淳¹⁾、寺岡 靖剛²⁾

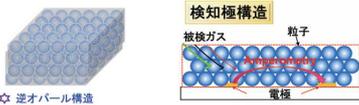
¹⁾九州大学先導物質化学研究所、²⁾九州大学総合理工学研究院、³⁾九州大学シンクロtron光利用研究センター

E-mail : kamitani.kazutaka.062@m.kyushu-u.ac.jp

研究背景

半導体式ガスセンサ

検知極材料の構造 発達した多孔質構造 → 高性能ガスセンサ



☆ ガス拡散性: 粒子の配列による形成される空隙の配列が重要

セラミックス粒子集積膜を検知極として用いる化学センサでは、粒子間に形成される空隙中のガスの拡散性が、感度、応答性、選択性などの化学センサの性能を決定するため、粒子径や粒子の配列により形成される空隙が重要である。しかし、セラミックス粒子集積膜内部の粒子配列の解析に適した手法がない。

目的

小角X線散乱 (SAXS) によるセラミックス粒子集積膜中の粒子配列の解析手法を確立することを目的とし、様々な配列状態の粒子集積膜のSAXS測定を行った。

実験方法

★ 粒子集積膜および逆オパール構造の調製

サンプル名	溶媒	分散剤	粒子
SiO ₂ 粒子	なし	なし	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO ₂ 粒子集積膜	水	F-127	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO ₂ 粒子集積膜LO	水	F-127	SiO ₂ 粒子 (粒径: 110 nm)
PS粒子	なし	なし	PS粒子 (粒径: 100 nm)
PS粒子集積膜	水	P-123	PS粒子 (粒径: 100 nm)

粒子集積膜の調製

粒子、溶媒、分散剤を混合後、超音波処理により、粒子分散スラリーを調製

石英基板上に滴下後、室温で乾燥

粒子集積膜

逆オパール構造酸化物の調製

PS粒子集積膜に塩化スズ溶液を滴下

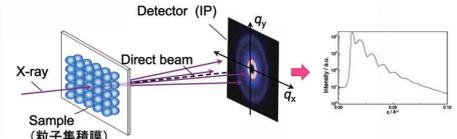
室温で乾燥後、450°Cで1h焼成

逆オパール構造

★ セラミックス粒子集積膜のSAXS測定

SAXS実験: 九州大学ビームライン (SAGA-LS/BL06)

SAXS実験条件
露光時間: 10 min
カメラ長: 2687 mm
測定法: 透過法
波長: 1.3806 Å
ビームサイズ: 1.0 × 1.0 mm
フラックス: 1.2 × 10¹⁰ photons / sec (Ring current: 290 mA)
検出器: イメージングプレート (300 × 300 mm)



実験結果と考察

単分散粒子および粒子集積膜のSAXSプロファイルのフィッティング

単分散球状粒子

SiO₂

Air

Air中にランダムに存在

1成分フィッティングモデル

"散乱体にSiO₂、母材にAir"

粒子集積膜

SiO₂

Air

Air中に規則的にSiO₂粒子が配列

2成分フィッティングモデル

"散乱体にAir(粒子間空隙)、母材にSiO₂"

フィッティング式 (2成分フィッティングモデル)

$$I(q) = \int_0^{\infty} |F(q, R)|^2 S(q) P_R^2(R) \frac{1}{R^2} dR + \int_0^{\infty} |F(q, R_{int})|^2 S(q) P_{R_{int}}^2(R_{int}) \frac{1}{R_{int}^2} dR_{int}$$

Single component: "散乱体にSiO₂、母材にAir"
Second component: "散乱体にAir(粒子間空隙)、母材にSiO₂"

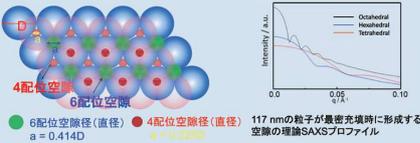
$$F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{iqr} dr$$

F(q): 形状因子
S(q): 構造因子
P(R): Γ分布関数
Δρ(r): 電荷密度差

$$S(q) = 1 + \int_V (n(r) - n_0) e^{iqr} dr$$

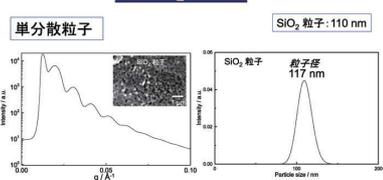
M: 球の半径
R: 分布関数
R₀: 平均粒子径
n(r): 粒子充填率

☆ 単分散粒子が最密充填時に形成する空隙

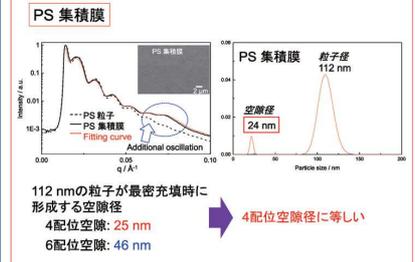
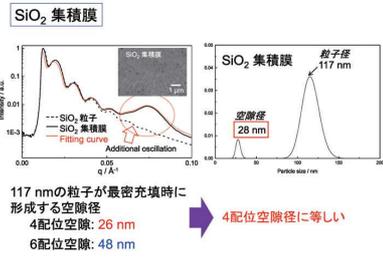
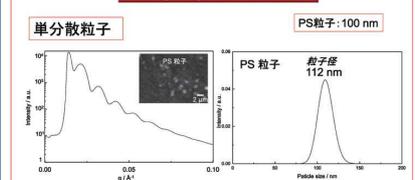


単分散粒子および粒子集積膜のSAXSプロファイル

SiO₂ 粒子

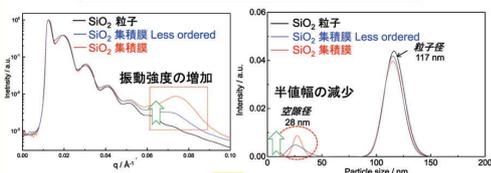


Polystyrene 粒子



粒子 in AirとAir(空隙)in粒子の二つの散乱系の線形結合で解析すると、粒子集積膜のSAXSプロファイルを再現でき、空隙サイズを見積もることが可能となる。

SiO₂粒子配列性によるSAXSプロファイルの変化



集積膜の粒子配列性の向上に伴い、振動強度の増加および空隙径が単分散化する。

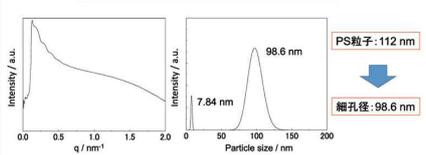
SiO₂粒子集積膜の粒子充填率

SAXS: 解析式中の構造因子より導出
SEM: SEM像の単位面積当たりの粒子数を計測
S(q) = 1 + ∫_V (n(r) - n₀) e^{iqr} dr
n(r): 粒子充填率

SiO ₂ 集積膜 Less ordered		SiO ₂ 集積膜	
SAXS	SEM	SAXS	SEM
42%	48%	58%	67%

★ SAXSプロファイルより粒子集積膜内部の粒子充填率に関する情報が得られる。

逆オパール構造のSAXSプロファイル



★ テンプレートに用いたPS粒子の粒子径より球状細孔の細孔径が大きく減少 → SnO₂形成時の体積収縮に伴う細孔径の減少

結論

- ☆ PS粒子、SiO₂粒子集積膜ともに粒子由来(粒子 in Air)と異なる振動が存在し、粒子間に形成される空隙の配列規則性由来(Air(空隙)in粒子)する振動であることがわかった。
- ☆ 粒子集積膜のSAXSプロファイルは、粒子 in AirとAir(空隙)in粒子の二つの散乱系の線形結合で再現でき、その解析から空隙径、粒子充填率に関する情報が得られることが分かった。
- ☆ SAXS測定により、集積膜内部の粒子充填率および規則配列性を評価できた。

★ SAXS測定は、粒子集積膜内部の粒子配列性を定量的に評価する手法となり得る。

謝辞

SAXS測定は、九州大学ビームライン(SAGA-LS / BL06)にて、課題番号2012IK006、2012IK004、2013IKN003、2014IKN006で実施した。

九州大学シンクロtron光利用研究センター
http://www.rcsl.kyushu-u.ac.jp/
E-mail : riyou@rcsl.kyushu-u.ac.jp