

X線小角散乱法によるセラミックス集積体のマクロ構造解析

○牛尾祐貴¹⁾、西堀麻衣子¹⁾、高橋智美¹⁾、神谷和孝²⁾、寺岡靖剛¹⁾

1) 九州大学大学院総合理工学府、2) 九州大学先導物質化学研究所

構造や粒径を精密に制御したセラミックス粒子を規則配列させた集積体は、バルク体とは異なる機能を発現することから、新規機能デバイスとして利用される。一般にこのような集積体の評価は、表面形態観察、比表面積・細孔容積測定などにより行われるが、マクロ構造と機能との相関を定量的に議論するには至っていない。本研究では、新たな評価手法としてX線小角散乱法に着目し、セラミックス粒子集積体中の粒子充填率や空隙径分布を定量的に評価することでマクロ構造の可視化を試みた。

セラミックス集積体の作製には、 CeO_2 コア-ポリビニルピロリドン(PVP)シェル粒子分散水溶液（北興科学工業株式会社製、68nm）を用いた。作製した粒子集積膜に対し、光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡（SEM）による表面形態観察と SAXS 測定を行った。

CeO_2 粒子集積膜の SAXS プロファイルにおいて、 $q=0.1\text{\AA}^{-1}$ 以上の領域に CeO_2 水溶液、水溶液を乾燥して得た CeO_2 粉末からの SAXS プロファイルとは異なる変化が見られた。粒子集積膜からの SAXS プロファイルを 2 成分系で解析した結果、 CeO_2 粒子径 62.4nm、空隙径 3.1nm、充填率 90% となり、最密充填構造時の理論値（4 配位空隙径 15nm、充填率 74%）と大きく異なることがわかった。 CeO_2 水溶液中には、架橋していない余分な高分子が多く存在していることが考えられる。そこで TG 測定により架橋していない高分子重量を算出し容積に換算すると、SAXS 測定で求めた空隙容積とよく一致することがわかった。したがって、コアシェル型 CeO_2 粒子を用いて作製した粒子集積膜は、溶媒中の高分子により形成される空隙が影響を受けていることが示唆される。

X線小角散乱法によるセラミックス集積体のマクロ構造解析

○牛尾祐貴¹⁾・西堀麻衣子¹⁾・高橋智美¹⁾・神谷和孝²⁾・寺岡靖剛¹⁾
 1)九州大学大学院総合理工学府、2)九州大学先端物質化学研究所

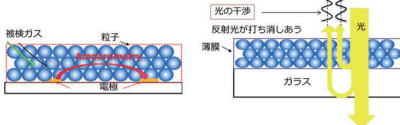
研究背景

粒子を微細かつ精密に集積化した構造体

⇒バルク材料とは異なる機能発現や新奇物性

☆ 半導体式ガスセンサ

☆ 反射防止膜



粒子の配列規則性・充填率と機能との相関の定量的な評価が求められる

一般的な粒子集積膜の評価法

評価法	顕微鏡法 (SEM)	N ₂ 吸着法	水銀圧入法
得られる情報	表面形態	比表面積	細孔容積
特徴	粒子局所的な形態観察で、定量的なバルクの情報得られない	細孔、空隙	バルク体としての物性は得られるが、配列の情報は得られない

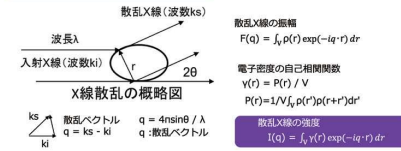
粒子配列の規則性、充填率を直接・定量的に評価できない

目的

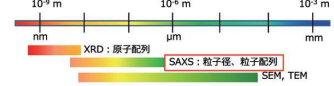
集積膜中の粒子配列規則性を非破壊で評価する手法の確立

⇒ X線小角散乱法 (SAXS; Small Angle X-ray Scattering) の利用

X線小角散乱 (SAXS) の原理

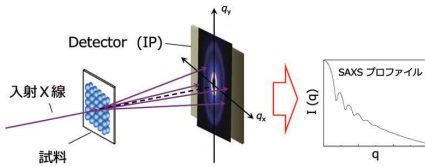


測定対象物のスケール



SAXSによる評価方法

SAXS測定時の試料配置と条件



九州大学ビームライン (SAGA-LS)

測定条件
 測定法: 透過法
 入射X線波長: 1.3806 Å
 カメラ長
 SiO₂集積膜: 2663 mm
 CeO₂集積膜: 2659 mm
 露光時間
 SiO₂集積膜: 100 sec
 CeO₂集積膜: 600 sec
 標準試料: 〰️酸銀

解析に用いるフィッティング式

1) 単分散粒子の場合

散乱X線強度 $I(q)$ = 粒子からの散乱

$$I(q) = \int_0^\infty |F(q, R)|^2 S(q) P_R^M(R) \frac{1}{R^2} dR$$

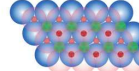
“空気が母材で、粒子が散乱体”

2) 単分散粒子集積膜の場合

散乱X線強度 $I(q)$ = 第1成分 (粒子からの散乱) + 第2成分 (空隙などからの散乱)

“空気が母材で、粒子が散乱体”

単分散粒子集積膜モデル



● 粒子 ● 4配位空隙 ● 6配位空隙

$$I(q) = \int_0^\infty |F(q, R)|^2 S(q) P_R^M(R) \frac{1}{R^2} dR + \int_0^\infty |F(q, R(4)_{N2})|^2 S(q) P_R^M(R(4)_{N2}) \frac{1}{R(4)_{N2}^2} dR(4)_{N2} + \int_0^\infty |F(q, R(6)_{N2})|^2 S(q) P_R^M(R(6)_{N2}) \frac{1}{R(6)_{N2}^2} dR(6)_{N2}$$

“粒子が母材で、4配位空隙が散乱体”
 “粒子が母材で、6配位空隙が散乱体”

結果と考察

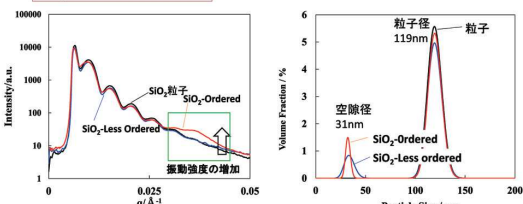
単分散SiO₂粒子を用いた基礎的な検討

SiO₂粒子集積膜の作製

理想的な単分散球状SiO₂粒子水溶液と界面活性剤を混合スラリーを調製
 スラリーをガラス基板上に10μL滴下
 室温、相対湿度100%RHで48時間静置
 ↓
 粒子集積膜
 * Micromod社製 (粒径119nm)

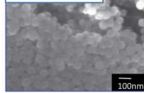


SiO₂粒子集積膜のSAXS測定

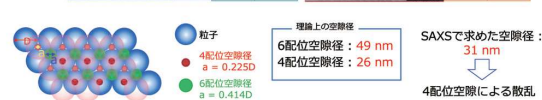
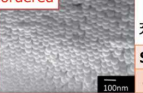


・ 粒子の規則配列で形成した空隙 (第2成分) による散乱強度の増加が生じる
 ・ 粒子配列の規則性が向上すると空隙径が単分散化する

Less ordered



ordered



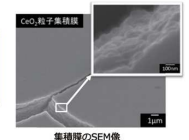
SAXS測定で粒子配列を定量的に解析することができた

CeO₂ナノ粒子 (コア:CeO₂, シェル:高分子) を用いた基礎的な検討

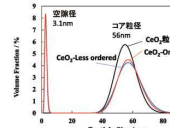
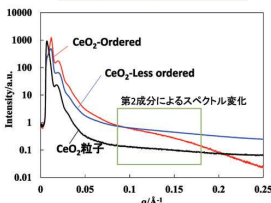
CeO₂粒子集積膜の作製

単分散球状コアシェル型CeO₂粒子**水溶液をガラス基板上に10μL滴下
 室温、相対湿度100%RHで48時間静置
 ↓
 粒子集積膜

単分散球状コアシェル型CeO₂粒子
 SAXS解析結果
 平均コア粒径: 55.3nm
 シェルの厚さ: 9.3nm
 **北興化学工業株式会社製



CeO₂粒子集積膜のSAXS測定



SAXSプロファイルの解析結果

Less ordered	ordered
充填率: 86%	90%
シェルの厚さ: 3.8nm	3.7nm

コア粒径: 55.0nm, シェルの厚さ: 3.7nmの粒子が最密充填した際の理論値は4配位空隙径: 15.0nm, 充填率: 74.0%
 解析結果の空隙径は理論値の1/5となり、充填率は16%上昇

溶液中の高分子が空隙に取り込まれている可能性

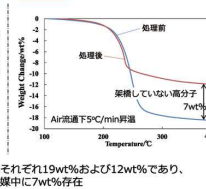
溶液中に存在する高分子体積の見積り

溶液中高分子の除去処理



処理前と後での高分子量はそれぞれ19wt%および12wt%であり、架橋していない高分子が溶液中に7wt%存在

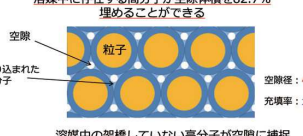
TG測定



高分子による空隙への影響

粒子が最密充填となる場合
 単位格子中の理論的な空隙体積: $1.79 \times 10^5 \text{ nm}^3$
 単位格子中の架橋していない高分子: $1.48 \times 10^5 \text{ nm}^3$

溶液中に存在する高分子が空隙体積を82.7%埋めることができる



SAXS測定により集積膜内部の構造を可視化することができた

まとめ

- 単分散球状SiO₂粒子を用いた集積膜: SAXS測定により粒子配列の規則性を定量的に評価することができた
 - コアシェル型CeO₂粒子を用いた集積膜: SAXS測定により粒子配列により形成される空隙が溶液中の高分子の影響を受けることがわかった
- ⇒ SAXS測定はセラミックス集積膜中の粒子配列の規則性や構造の可視化につながる

謝辞

SAXS測定は九州大学シンクロトロン光利用研究センターの支援を受け、グリーン・マテリアル課題(課題番号: 2014IKN002, 2014IKO13)としてSAGA-LS BL06 九州大学ビームラインで行いました。