



小角散乱法によるゾルゲル反応のその場観察

山本勝宏

名古屋工業大学大学院 工学研究科

キーワード : 小角散乱, ゾルゲル反応, その場観察

1. 背景と研究目的

ゾルゲル反応を利用した微粒子の合成、およびその凝集体の構造解析、特に反応後の最終構造の観測に走査型電子顕微鏡観察がよく用いられる。顕微鏡観察は、直感的に理解しやすく、有効な手段である。一方、電子顕微鏡観察は、反応途中の観測は特殊環境、あるいは特殊な系を除けばほぼ不可能とあってよい。一方、小角散乱法は、その場観察にとっても適しており、溶液のゾル状態から、反応が進行し、固体状態に至るまで観測が可能である。本実験では、シリカ微粒子のゾルゲル合成過程を小角散乱法で観測し、最終的には構造形成（形やサイズ）に何が影響をもたらすのかを明らかにする。

2. 実験内容

シリカ微粒子の原料であるアルコキシシランをアルコール水溶液に混合し、そこにアルカリ添加による反応を進行させた。反応過程を小角散乱測定で観測し、構造に関する情報を得る。カメラ長 4 m、X 線波長 0.15 nm、試料は石英キャピラリーに詰めて反応を負いながら測定を行った。

3. 結果および考察

Fig.1 はゾルゲル反応過程に測定した SAXS プロファイルである。反応前 (赤○) では、散乱は全くなく均一な溶液であることを示唆している。反応時間とともに散乱強度が増大することが分かる。反応 4 時間までは球状粒子の下式の散乱関数で再現できるプロファイルであった。

$$F(q) \propto \left\{ (\rho_S - \rho_0) V_S \frac{3[\sin(qR_S) - qR_S \cos(qR_S)]}{(qR_S)^3} \right\}^2$$

粒子半径を R_S 、粒子内部の電子密度 ρ_S 、溶媒の電子密度 ρ_0 、粒子の体積 V_S をそれぞれ表す。反応 1 ~ 4 時間までにおいて、半径はガウス分布していると仮定し σ はその標準偏差を表す。反応の進行とともに、半径は増大し、1 時間から 3 時間で 1.84 倍、3 時間から 4 時間で 1.15 倍大きくなった。分布も狭くなっていくことも分かった。その間、散乱強度はそれぞれ、14 倍、2.1 倍となった。散乱強度は上式によると電子密度差が一定とすれば、 V_S の二乗に比例する。また一般に数密度にも比例する。そこで半径の増大から散乱強度を見積もってみる。1 時間から 3 時間の間では、体積増大から予想される散乱強度は 39 倍になる。実際は SAXS からの見積りが 14 倍であったので、粒子の数が減っていることを示唆している。概算で 3 個の粒子が合体して一つの粒子ができたものと考えられる。次の 3 時間から 4 時間にかけては体積増加のみから見積もられる散乱強度増加は 2.3 倍となり、実験の 2.1 倍に近いことが分かった。つまりこの間は、粒子の合体はなく一つの粒子が成長していったと考えられる。

