



小角散乱法によるゾルゲル反応のその場観察 2

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

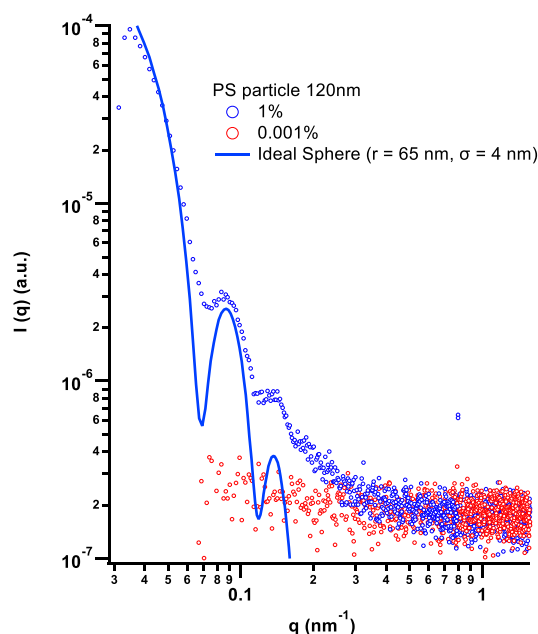
ゾルゲル反応を利用した微粒子の合成、およびその凝集体の構造解析、特に反応後の最終構造の観測に走査型電子顕微鏡観察がよく用いられる。顕微鏡観察は、直感的に理解しやすく、有効な手段である。一方、電子顕微鏡観察は、反応途中の観測は特殊環境、あるいは特殊な系を除けばほぼ不可能とあってよい。一方、小角散乱法は、その場観察にとっても適しており、溶液のゾル状態から、反応が進行し、固体状態に至るまで観測が可能である。本実験では、シリカ微粒子のゾルゲル合成過程を小角散乱法で観測し、最終的には構造形成（形やサイズ）に何が影響をもたらすのかを明らかにする。

2. 実験内容

ゾルゲル反応の反応時間と観察可能な濃度などの最適化を行うために、PS 微粒子の濃度違いの SAXS 測定を実施した。PS 微粒子は濃度 1%と 0.001%の水分散状態で測定を行った。さらに、反応場を石英キャピラリー内での静置とビーカー内での攪拌による反応進行度の違いを評価した。カメラ長 4m、X 線波長 0.092nm とした。検出器は Pilatus 1K を 2 台並べて用いた。

3. 結果および考察

図 1 に PS 微粒子からの小角散乱プロファイルを示す。濃度は 1wt%（青丸）と 0.001wt%（赤丸）の試料を用いた。完全孤立粒子状態を作るため、濃度を 0.001wt%濃度としたが、十分な散乱強度は得られなかった（測定の積算時間は 60 秒）。一方、1wt%試料では、PS 微粒子からの散乱は十分観測されることが分かる。特徴的な振動パターンが見られ、球状粒子の散乱関数（次式）を用いて Fitting を行った。



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

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。さらに R_S がガウス分布していると仮定して計算を行った。ピークの位置をほぼ再現できるように計算を行った結果 R_S は 65 nm（標準偏差 4 nm）の粒子であることが理解できる。

ゾルゲル反応に関しては、反応をキャピラリー内で進行させた場合（静置）とビーカー内で攪拌させて行った場合において、反応の進行度に違いがみられた。キャピラリー内で反応液を静置したほうが、ビーカー内で攪拌しながら反応を行った場合と比べると、前者がより反応進行度が大きい結果であった。この違いに関しては、物理攪拌の影響と温度条件の不一致など考慮すべき問題があり、今後の課題とする。