



小角散乱法による溶媒分散微粒子の構造解析 2

山本勝宏
名古屋工業大学

キーワード：マイクロ相分離構造，シリカ微粒子

1. 背景と研究目的

互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、最終的な構造と濃度の相関を考察した。

2. 実験内容

濃度の異なる球状のシリカ微粒子を合成し、溶液の濃度ごとに最終段階の微粒子分散系の小角散乱測定を行った。カメラ長 4m、X線波長 0.15nm、試料は石英キャピラリーに詰めて反応させた。最終的に球状に成長させた微粒子の小角散乱測定を行った。

3. 結果および考察

図1に微粒子濃度が1から6wt%のSAXSプロファイルを示す。小角側（散乱ベクトル $0.1 < q < 0.2 \text{ nm}^{-1}$ ）の範囲のピーク q_{max} は平均粒子間距離に概ね対応するものである。広角側（ $0.3 < q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ）の範囲で観測されるピーク q_f は球状構造からの形状因子に由来するピークである。それぞれのピーク位置（ q_{max} , q_f ）から平均球状ドメイン間距離 d （ $d = 2\pi/q_{\text{max}}$ 赤丸）と球の半径 R （ $R = 0.5765/q_f$ 黒丸）を見積もり、図2に溶液濃度に対してプロットした。濃度上昇に伴い R は緩やかに増加している。一方、粒子間距離は減少した。溶液濃度 1wt%の粒子の半径を基準に、濃度によって半径が変わらず、粒子数だけ増加したと考えた時の、平均粒子間距離の濃度依存性は赤線で示される挙動をする。実験データはおおむねその挙動に沿っている。即ち濃度上昇に伴い、球の充填構造にあまり変化がないことを意味している。実際散乱プロファイルも特にコロイド結晶のようなパッキング様式をとらず液体のようにランダムに配置された球状粒子の分散状態であると考えられる。より詳細に構造を視ていくと、実際は半径が僅かに濃度とともに増大している。もし、半径の増大に伴い球状粒子質量の密度が不変であると仮定した場合、平均粒子間距離は青線で示す位置を推移する。この予想に比べて実験データは下に乖離していることから、実際は、密度の異なる粒子が存在

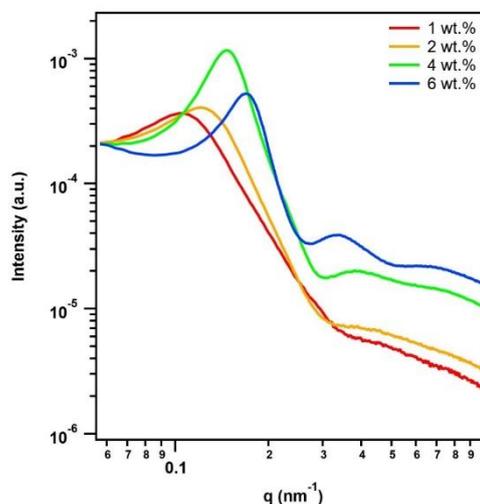


Figure 1. 1D SAXS profiles of spherical particles with different concentrations, 1, 2, 4, and 6wt%.

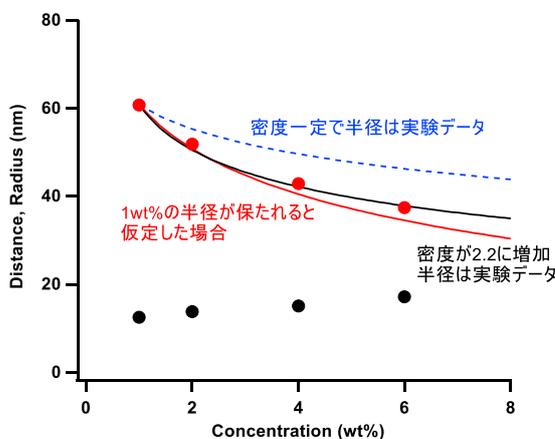


Figure 2. Average distance between particles and radius of the particle as a function of concentration.

したことを示唆する。そこで濃度上昇とともに粒子の質量密度が大きくなったと仮定（ここでは 2.2 倍に増大）したとして計算すると黒線で示す挙動となることが分かった。濃度 1wt% の時に比べ、それ以外は質量密度が大きくなっていることが示唆される。密度変化の時間依存性がある可能性があるため、個々の濃度での質量密度を実験データに合うように計算しなおすと、2wt% は 1.8 倍、4wt% では 2 倍、6wt% では 2.2 倍になっているとすると実験データによく合致する結果となった。より詳細には、散乱強度の定量評価を加えると粒子内の密度に関する評価も可能となる。