

## セラミックス粒子集積膜の SAXS によるマクロ構造解析

神谷 和孝、杉山 武晴、西堀麻衣子、寺岡 靖剛

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

機能性セラミックス粒子集積膜を用いる化学センサの性能は、粒子径や粒子配列により形成される空隙などのマクロ構造に大きく影響される。セラミックス粒子の評価には、表面形態観察の SEM や細孔分布測定 BET 法が用いられるが、粒子集積膜のマクロ構造を解析するには適していない。そこで、本研究では小角 X 線散乱 (SAXS) によるセラミックス粒子集積膜のマクロ構造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測定を行った。

本研究でモデル材料として用いた  $\text{SiO}_2$  単分散粒子の SAXS プロファイルから、粒子径 117 nm (カタログ値 110 nm) と見積もることができた。 $\text{SiO}_2$  単分散粒子スラリーをガラス基板上に滴下し配列規則性の異なる  $\text{SiO}_2$  集積膜を作製した。最も規則性の高い  $\text{SiO}_2$  集積膜では粒子径 117 nm の単分散粒子のプロファイルに加え  $q = 0.07$  付近にピークが確認でき、解析により中心径 28 nm と見積もることができた。この値は粒子径 117 nm の  $\text{SiO}_2$  粒子が最密充填した場合に形成される粒子間空隙の直径に等しく、集積膜中の  $\text{SiO}_2$  粒子が規則的に配列していることを示していると考えられる。 $\text{SiO}_2$  粒子配列の規則性が低い集積膜では  $q = 0.07$  付近のピーク強度が減少しており、このピーク強度が配列の規則性に依存することが分かった。これらの結果は、セラミックス粒子集積膜の SAXS 測定により粒子配列の規則性を評価できることを示唆する。

---

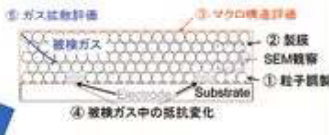
# セラミックス粒子集積膜のSAXSによるマクロ構造解析

神谷 和孝、杉山 武晴、西堀麻衣子、寺岡 靖剛  
九州大学シンクロtron光利用研究センター

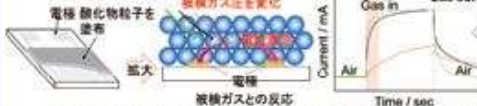
## はじめに

### 化学センサ素子の設計指針

- ① 粒子制御
- ② マクロ構造制御 (成膜)
- ③ マクロ構造解析 (素子内部のナノサイズの規則性など)
- ④ センシング特性評価
- ⑤ ガス拡散性および反応性評価



### ★ガス拡散性能評価



★ ガス拡散性とマクロ構造の相関を解明し、化学センサ素子の設計指針を構築する。センサ素子に最適な構造制御を行い、化学センサ性能の向上を目指す。

### 目的

本研究では小角X線散乱 (SAXS) によるセラミックス粒子集積膜のマクロ構造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測定を行った。

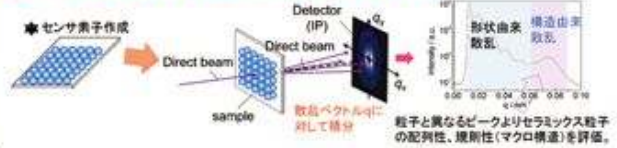
## 実験方法

### シリカ粒子集積膜の調製方法

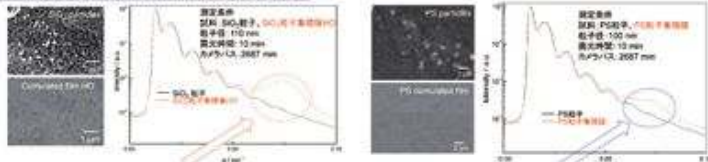


サンプル名	溶媒	分散剤	粒子
SiO <sub>2</sub> 粒子	なし	なし	SiO <sub>2</sub> 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO <sub>2</sub> 粒子集積膜HO	水	F-127	SiO <sub>2</sub> 粒子 (粒径: 110 nm)
SiO <sub>2</sub> 粒子集積膜LO	水	F-127	SiO <sub>2</sub> 粒子 (粒径: 110 nm)
PS粒子	なし	なし	PS粒子 (粒径: 100 nm)
PS粒子集積膜	水	P-123	PS粒子 (粒径: 100 nm)

### ★セラミックス粒子集積膜のSAXSを利用したマクロ構造解析



## 粒子と規則配列させた粒子集積膜の比較



SiO<sub>2</sub>粒子集積膜のSAXSプロファイルでは、 $q = 0.07$ 付近に粒子のプロファイルで観察されないピークが観察される。

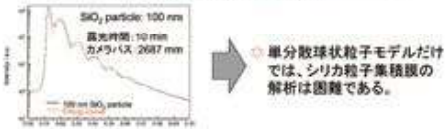
PS粒子集積膜のSAXSプロファイルにもSiO<sub>2</sub>粒子集積膜と同様に、 $q = 0.07$ 付近にピークが存在

○  $q = 0.07$ 付近に存在するピークは物質依存ではなく、粒子の配列規則性に依存する構造因子由来の散乱であると考えられる。

## 単分散球状粒子のフィッティングモデル

単分散球状粒子のフィッティングモデル  
 $N_2$  X線の散乱体に  
 $SiO_2$  粒子のみ  
 $N_2$ 中にランダムに存在  
 散乱体に $SiO_2$ 、母材に $N_2$   
 下記のフィッティング式により解析

フィッティング式  
 $I(q) = \int_0^{\infty} [F(q, R)]^2 S(q) P^2(R) \gamma_{rel} dR$   
 $F(q)$ : 形状因子     $R$ : 球の半径  
 $S(q)$ : 構造因子     $M$ : 分布関数  
 $P(R)$ :  $\Gamma$ 分布関数     $R_0$ : 平均粒子サイズ



単分散球状粒子モデルだけでは、シリカ粒子集積膜の解析は困難である。

## SAXS Fitting model of cumulated film



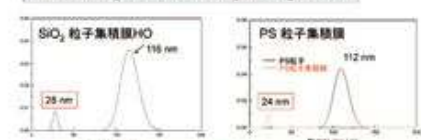
散乱体に $SiO_2$ 、母材に $N_2$   
 散乱体にも、母材に $SiO_2$   
 上記の2項が必要と考えられる。

フィッティング式 (2成分フィッティングモデル)  
 $I(q) = \int_0^{\infty} [F(q, R)]^2 S(q) P^2(R) \gamma_{rel} dR + \int_0^{\infty} [F(q, R_{mat})]^2 S(q) P^2(R_{mat}) \gamma_{rel} dR_{mat}$   
 散乱体に $SiO_2$ 、母材に $N_2$ の項    散乱体に $N_2$ 、母材に $SiO_2$ の項

$F(q)$ : 形状因子     $R$ : 球の半径  
 $S(q)$ : 構造因子     $M$ : 分布関数  
 $P(R)$ :  $\Gamma$ 分布関数     $R_0$ : 平均粒子サイズ

$F(q) = \int_V \Delta\rho(r) e^{iq \cdot r} dr$ ;  $\Delta\rho(r)$ : 電荷密度差  
 $S(q) = 1 + \int_V (n(r) - n_0) e^{iq \cdot r} dr$ ;  $n(r)$ : 粒子充填率

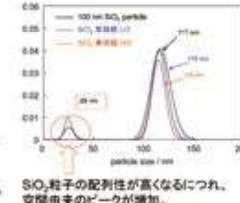
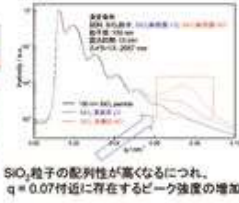
## SAXS analysis with binary fitting model



直径 $\phi$ の単分散球の最密充填時に内接できる球の直径 $a$ は、 $a = 0.225\phi$ である。

解析により得られた空間の直径 $a$ は、直径 $D$ の粒子間の空間にできる内接球の直径に等しい。

## シリカ粒子配列規則性の比較



構造因子 $S(q)$ の解析により得られる粒子充填率  $\eta$   
 $\eta = \pi n_0 R^3 / 6$

サンプル名	粒子充填率
SiO <sub>2</sub> 粒子	30%
SiO <sub>2</sub> 粒子集積膜LO	42%
SiO <sub>2</sub> 粒子集積膜HO	58%

粒子配列の規則性が高いほど、粒子充填率が増加する。

○ 構造因子から得られる粒子充填率は、粒子配列性の評価指標となることを示唆する。

## まとめ及び考察

- PS粒子、SiO<sub>2</sub>粒子集積膜ともに $q = 0.07$ 付近にピークが存在し、粒子の配列規則性に依存するピークであると考えられる。
- 最も規則性の高いSiO<sub>2</sub>集積膜では粒子径117 nmの単分散粒子のプロファイルに加え $q = 0.07$ 付近にピークが確認でき、解析により中心径28 nmと見積もることができた。
- SiO<sub>2</sub>粒子配列の規則性が低い集積膜では $q = 0.07$ 付近のピーク強度が減少しており、このピーク強度が配列の規則性に依存することが分かった。
- ★ これらの結果より、セラミックス粒子集積膜のSAXS測定により粒子配列の規則性を評価できることを示唆する。

## 謝辞

本研究のSAXSの実験は、九州大学ビームライン(SAGA-LS/BLO6)にて、課題番号2012IK006、2012IK004、2012IKN001、2013IKN003で実施した実験である。