

高精度超小角散乱による無機ナノ凝集体解析（1）

石本 竜二，有行 正男
株式会社トクヤマ

背景

シリカ超微粒子等の無機ナノ粒子は、樹脂、塗料、シール剤、ゴム、コート剤等の各種マトリックスに添加され、補強剤、粘度調整剤等としての機能を発揮する。補強、粘度調整等の物性はマトリックス中の無機ナノ粒子の凝集・分散状態に大きく依存するため、当該物性のコントロールにはマトリックス中の凝集・分散状態の解析が必要である。

凝集・分散状態解析の手法としては、電子顕微鏡と画像解析の併用が一般的であるが、解析対象試料に制限がある（固体）、解析精度向上には多大な労力を要する、等の難点がある。

解析試料の状態を問わず高解析精度を期待できる手法としては、小角散乱に可能性があると考えられる。しかしながら、解析の対象となる凝集・分散の大きさはナノメートルからマイクロメートルのオーダーであり、実験室系の小角散乱装置（測定可能領域は通常100nm オーダー以下）では測定不可能な領域がある。そこで、その領域をカバーする高精度超小角散乱測定が望まれ、そのためには単色化平行光源および高精度小角散乱装置（もしくは高分解能回折装置）が必要であると考えられる。また、マトリックスへのナノ粒子の添加率が数質量%以下と低いために従来のX線発生装置では輝度が不足であり、高輝度光源の利用がこの問題を解決すると考えられる。

本研究の目的は、希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散状態を解明するため、高輝度単色化平行光源および高分解能回折装置を用いて

超小角散乱を行うことでナノメートルからマイクロメートルオーダーの周期構造解析を実現することである。本研究の実施により、マトリックス中におけるナノ凝集体の存在状態が明らかとなり、各種複合体の諸物性発現機構の解明が期待される。応用産業分野は、無機ナノ粒子が関わる、電子材料、高分子、プラスチック、ゴム、紙、印刷、食品、医薬品等、極めて多岐にわたる。

本実験の位置付け

2001年11月に行った予備検討で、粒子径1 μm の球状シリカの平均粒子間距離に相当する周期構造を検出できており（図1）、研究のための実験が十分可能であること、すなわち、高輝度単色化平行光源と高分解能回折装置との組合せが超小角散乱に適用可能であることは既に確認済みである。今回の実験では、研究のための基本的なパラメータ等、特に周期構造を観測可能な充填密度の検討を行った。

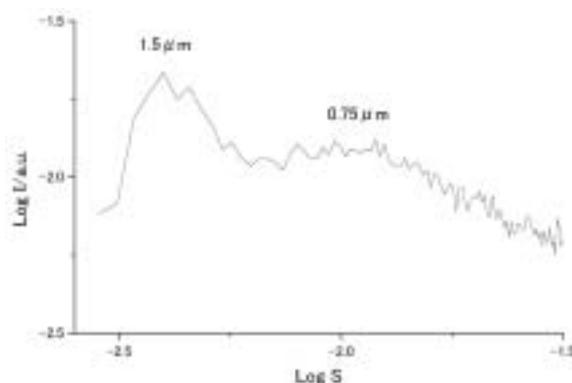


図1 予備検討で観測されたシリカの平均粒子間距離

実験

BL15XU (WEBRAM) の超高分解能回折装置 (理学電機株式会社製 SOR-PD1) を用いてビームエネルギー 8 keV で実験を行った。

試料は、予備検討と同様に、粒子径 $1 \mu\text{m}$ の球状シリカを内径 1 mm のガラスキャピラリーに充填したものをを用いた。測定には透過法を採用した。

測定系のレイアウトを図2に示した。

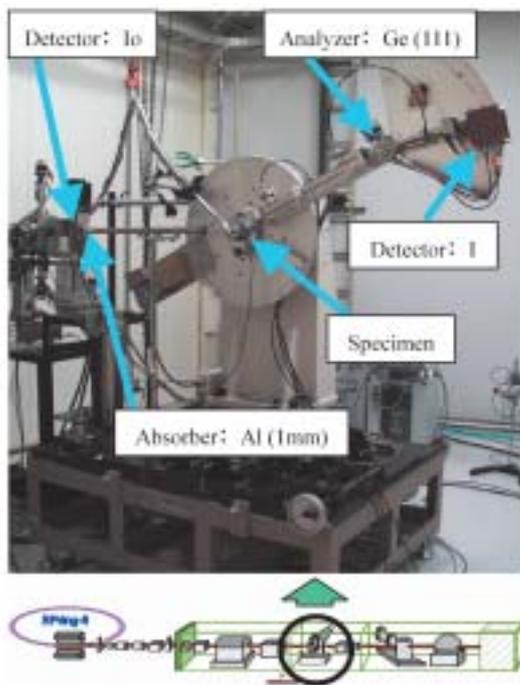


図2 回折装置、試料等の配置。

結果および考察

今回の測定に用いた入射ビームの 2θ スキャンプロファイルを図3に示した。発散、散乱、受光のいずれのスリットも使用しなかったにもかかわらず極めてシャープな入射ビームが得られており、 $2\theta > 0.005 (< 1.8 \mu\text{m})$ の領域では十分に小角散乱測定が可能であることがわかる。

今回の実験では、希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散状態解析に対応すべく、周期構造を観測可能な充填密度を見積るために、予備検討時よりも低充填密度の試料の測定を行っ

た。ガラスキャピラリーに充填した測定試料の線吸収係数 μ は 15.0cm^{-1} 、充填密度は 0.44g/cm^3 であった (予備検討の測定試料は $\mu = 25.0 \text{cm}^{-1}$ 、充填密度 $= 0.73 \text{g/cm}^3$)。一般に、透過法の小角散乱に供する試料の線吸収係数と試料厚 t の積 μt は 1 程度が適当であるとされており、本測定試料の $\mu t = 1.5$ はこの条件を満たしている (予備検討の測定試料は $\mu t = 2.5$)。また、充填密度から計算された平均粒子間距離 (重心間距離) は $1.5 \mu\text{m}$ であった。これらのことから、本測定試料の粒子間距離も予備検討時と同様に十分に観測可能であると予測されたが、今回の試料では観測することができなかった。原因としては、試料充填密度不足であった可能性が高いと考えられ、超小角散乱においては小角散乱の一般的な目安である $\mu t \approx 1$ が通用しない可能性がある。このことは、たとえ放射光を用いる実験であっても、超小角散乱の領域では通常よりも高充填密度あるいは厚い試料を必要とする可能性を示唆する。

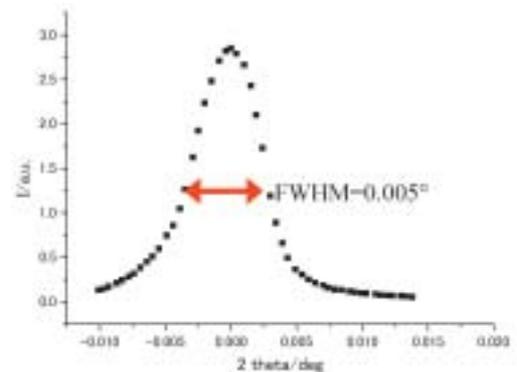


図3 入射ビームの 2θ スキャンプロファイル

今後の課題

希薄なナノ粒子分散系の凝集・分散状態を解明することを目的とする本研究において、超小角散乱が測定可能な μt 範囲の確認を最重要課題と位置付け、その検討を優先的に計画したい。また、数 μm 以上の長周期構造解析に対応すべく、超小角分解能向上のための条件検討も併せて計画したい。