

小角 X 線散乱法によるコアシェル型ナノ粒子のサイズ評価 Measurement of core-shell-type nanoparticles size by small angle X-ray scattering (SAXS)

八木 康洋^a, 小林 栄司^a, 松葉 豪^b
Yasuhiro Yagi^a, Eiji Kobayashi^a, Go Matsuba^b

^a日立化成工業(株), ^b山形大学
^aHitachi Chemical Co., Ltd., ^bYamagata University

炭素被覆コバルトナノ粒子の小角 X 線散乱測定及び極小角 X 線散乱測定を行い、サイズ分布と凝集状態を評価した。粉末試料では TEM 観察の結果と比較して妥当なサイズ分布の結果であったが、エポキシ樹脂と混合した試料において外径が実際の値よりも大きく見積られる結果となった。この結果はエポキシ樹脂と炭素の密度差が僅かであったことに起因していると考えられている。今後の研究として、染色によりコアシェルの密度を逆転させた試料作り等を考えている。

キーワード： 小角 X 線散乱、極小角 X 線散乱、コアシェル粒子、サイズ評価、凝集

背景と研究目的：

エレクトロニクス関連製品の多くに高分子材料が使用されているが、製品の高機能化、高性能化のために、高分子に様々な無機材料、異種高分子等を添加し、複合材料として製品化していることが多い。そしてその複合化の結果、様々な材料の組み合わせに応じて様々な機械的、光学的な性質が発現、付与される。近年では添加する無機材料の表面を修飾したり、コアシェル構造の添加剤を使用したりすることにより、複合材料製品の更なる熱的、電気的な特性改善や光学特性の制御が検討され、広く研究開発が進められている。

本実験では、市販の炭素被覆コバルトナノ粒子を用い、小角 X 線散乱測定によるサイズ分布評価を行った。小角散乱法を用いて有機系コアシェル粒子の研究開発を促進した例が既に報告されており[1]、我々も同様に同法を効果的に用いて研究開発を促進しようと考えている。本実験ではその第一歩として炭素被覆コバルトナノ粒子の小角 X 線散乱測定を行い、サイズ分布や凝集状態の評価を行うための課題点を抽出することを目的とした。

実験：

炭素被覆コバルトナノ粒子とこの粒子をエポキシ樹脂に混合した試料を用意した。炭素被覆コバルトナノ粒子の大きさは数十 nm であることが透過型電子顕微鏡(TEM)観察の結果から分かっている[2]。炭素被覆コバルトナノ粒子とエポキシ樹脂の混合比率は重量比で 1/1 である(以下、混合試料という)。BL19B2にて炭素被覆コバルトナノ粒子(以下、粉末試料という)と混合試料の散乱小角 X 線(SAXS)測定と極小角 X 線散乱(USAXS)測定を行った。いずれの実験も X 線の波長は 0.69 Å(18 keV)、カメラ長は SAXS 測定が 2.7 m、USAXS 測定が 43 m である。粉末試料又は混合試料を透過した X 線を PILATUS-2M 検出器[3]により計測した。SAXS 及び USAXS の測定データを一つに纏め、解析用ソフトウェア Scatter[4]にて解析した。

結果および考察：

粉末試料及び混合試料の SAXS、USAXS 測定の結果を図 1 及び図 2 に示す。いずれの図においても SAXS 測定の結果を緑色、USAXS 測定の結果を赤色のプロットで示している。粉末試料の測定結果を解析したところ、炭素被覆コバルトナノ粒子の内径が 31 nm、外径が 40 nm、分布が 0.50 であった。この時の計算プロファイルを図 1 の中に青色の曲線で示す。解析の結果得られた炭素被覆コバルトナノ粒子の大きさの値は TEM の観察結果から考察しても妥当であると言える。同様に混合試料についても測定結果を解析し、炭素被覆コバルトナノ粒子の内径が 28 nm、外径が 52

nm、分布が 0.45 であると計算された。計算プロファイルを図 2 の中に青色の曲線で示す。混合試料においては、元の粉末試料に比べて外径の値が大きく見積られた。それぞれの試料の内径及び分布の値から粒子サイズ分布の曲線を描くと図 3 及び図 4 のようになる。

以上の結果から、原料そのものである粉末の状態から製品に近い混合物の状態まで、どのような形態であっても SPring-8 での SAXS、USAXS 測定によりサイズ分布評価が可能であることが分かった。混合試料において外径が大きく見積られたのは、炭素とエポキシ樹脂との間で密度差が僅かで、両者の境界が曖昧になってしまったことに起因していると推測した。すなわち、コアのコバルトから見た時のシェルの炭素の電子密度差と、マトリックスのエポキシ樹脂の電子密度差に大きな差が無かったからであろうと考察した。従って次回以降の課題として、炭素を染色した上で測定を行うことを検討すべきであると考えた。これによりコアとシェルの密度を逆転させることが可能になる。また、特に混合試料で顕著に見られている USAXS 領域の散乱パターンは凝集によるものと考えられるため、今後、炭素被覆コバルトナノ粒子とエポキシ樹脂の混合比を変化させた試料で SAXS、USAXS 測定を行い、凝集状態の評価を行うべきだと考えている。

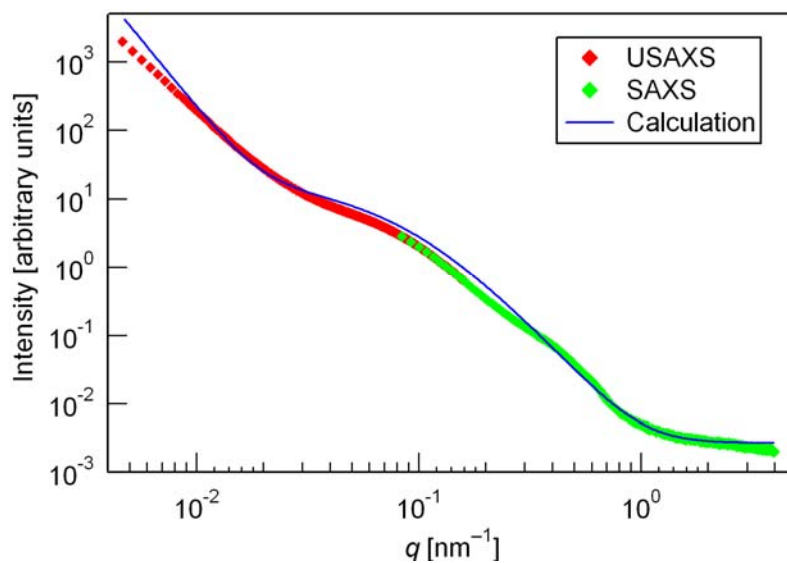


図 1 粉末試料の SAXS、USAXS 測定結果と解析結果

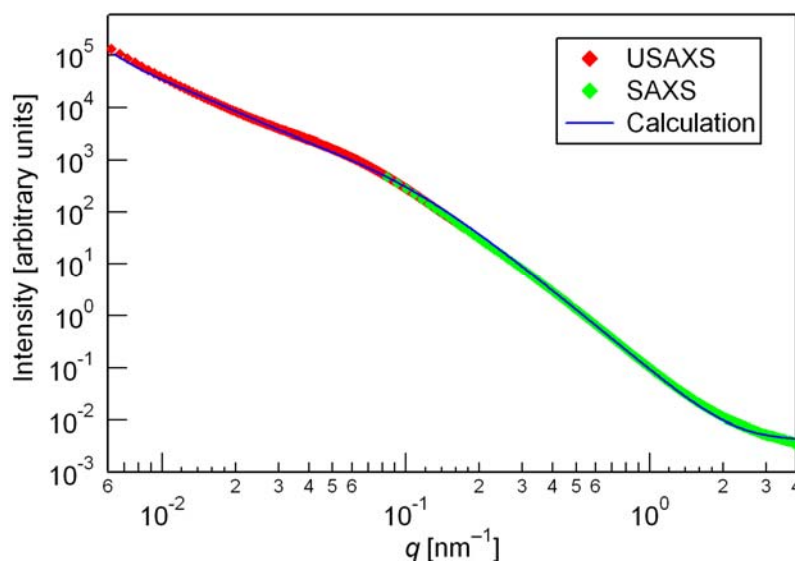


図 2 混合試料の SAXS、USAXS 測定結果と解析結果

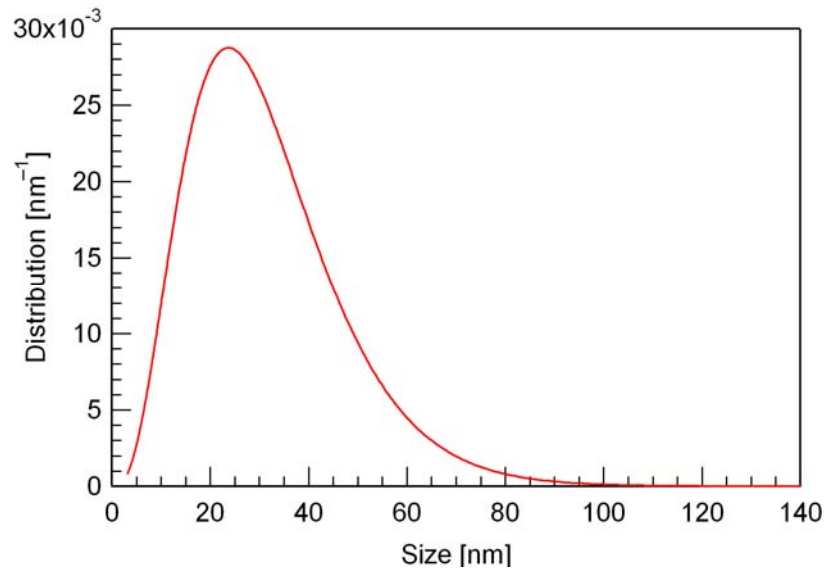


図3 粉末試料における炭素被覆コバルトナノ粒子サイズ分布

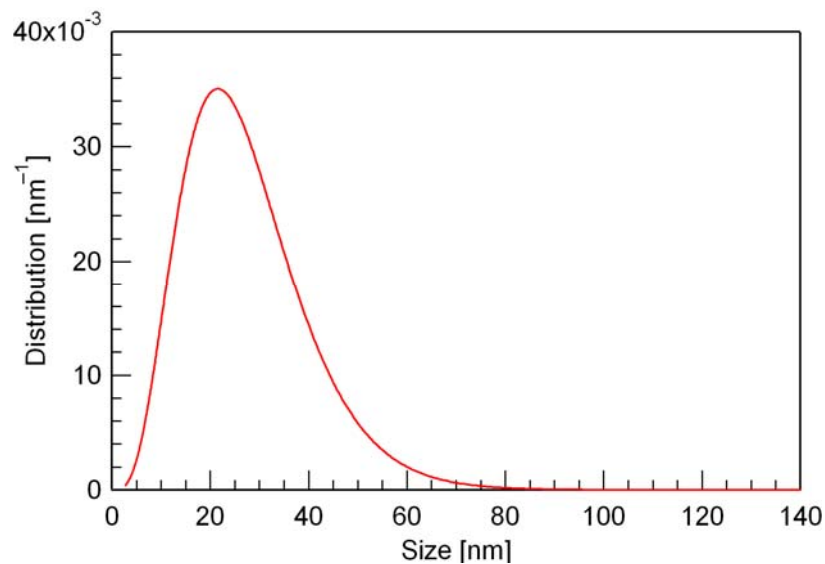


図4 混合試料における炭素被覆コバルトナノ粒子サイズ分布

今後の課題：

現在、炭素被覆コバルトナノ粒子の染色条件を検討している。2011B 期の課題実験において、炭素被覆コバルトナノ粒子とエポキシ樹脂の混合比を変化させた試料で SAXS、USAXS 測定を行うことを計画している。2011B 期の課題実験では、共同研究を行っている山形大学松葉研究室のテーマも加え、プロセスに近い状態での高分子複合体のナノ構造の変化についても検討を行う予定である。

参考文献：

[1] 中村浩、館和幸、日本レオロジー学会誌、**27**, 161 (1999).
 [2] http://www.sigmaaldrich.com/prodimages/6/697745_sem_tem.jpg
 [3] 豊川秀訓、SPring-8 利用者情報、**14**, 300 (2009).
 [4] S. Förster, L. Apostol, W. Bras, *J. Appl. Crystallogr.*, **43**, 639 (2010).