

研究 成 果

<p>サブテーマ名：1-1 固相中のナノ粒子・ナノファイラーの分散状態の評価 (小角X線散乱装置の開発とナノ粒子コンポジット材料への応用)</p>
<p>サブテマリーダー(所属、役職、氏名)：兵庫県放射光ナノテク研究所 所長 松井 純爾 研究従事者：桑本滋生、横山和司、李雷、漆原良昌、松井純爾 (コア研究室)</p>
<p>研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要 放射光を利用した小角X線散乱測定法(SAXS)は、放射光の高強度X線により、その場観察測定や高小角分解能の実現、他測定系との同時測定が可能となり、ナノ粒子コンポジット材料の機能と物性との相関性評価において強力なツールとなる。本研究では、兵庫県ビームラインBL08B2において、SAXS装置・測定技術の開発、ならびに、ナノ粒子コンポジット材料への応用を目的とした。</p> <p>②研究の独自性・新規性 ナノ粒子コンポジット材料開発分野では、バルク試料の他、厚さが1ミクロン未満の薄膜試料やナノ粒子が分散した溶液試料、また、金属系ナノ粒子や高分子系ナノ粒子等、様々な状態・種類の材料が開発されている。それ故、SAXS測定も試料状態に合わせた測定手法を選択する必要がある。しかしながら、これまでの放射光SAXSビームラインは、一つの測定手法に特化されたものが多く、多種多様な測定試料に対応することが困難であった。本研究では、多様な測定手法が可能なSAXS実験装置を開発し、1つのビームライン(BL08B2)だけで様々なナノ粒子コンポジット材料の構造評価を実現するものである。</p> <p>③研究の目標 (フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に) フェーズI：ビームラインの建設と同時に実験装置の開発を行う。 フェーズII：多様な実験手法の整備と参画ユーザーとの共同実験を行う。</p>
<p>研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して) フェーズIでは、BL08B2でのSAXS光学系の確立、ならびに、プロジェクト参画企業の実験計画・ニーズをもとにして実験装置開発を行い、装置立ち上げ・性能評価を完了した。フェーズIでは、主に試料透過配置によるNormal-SAXS、Ultra-SAXSの立ち上げを完了した。フェーズIIでは、参画企業による利用実験を開始し、得られた実験結果をもとにして装置の改良を実施した。また、多様な測定手法{小角/広角散乱同時測定(SAXS/WAXS)、斜入射小角X線散乱(GI-SAXS)、異常分散小角X線散乱(A-SAXS)、QXAFS/SAXS同時測定}の立ち上げを実施し完了した。</p>
<p>主な成果 具体的な成果内容：</p> <p><u>SAXS 光学系のデザイン</u> 偏向電磁石を光源とするBL08B2にて、ミラー2枚を分光器前後に配置した特殊な集光光学系を考案した。ミラーを2枚使用することにより、X線ビームの傾斜がなく、試料から検出器までの距離(カメラ長)が16,000mm長の極小角X線散乱測定でも容易にセッティングが可能である。また、高いエネルギー分解能が得られるため、A-SAXS、QXAFS/SAXSにおいて有利な光学系である。SPring-8内のSAXSビームラインで唯一の光学系である。</p> <p><u>実験装置のデザインと利用実験</u> 本プロジェクトにて求められたSAXS装置の機能としては、「高小角分解能(>100nm)と容易なカメラ長変更」、「Ultra-SAXS測定系」、「SAXS/WAXS同時測定」、「GI-SAXS」が挙げられ、これらの機能の実現を目標として装置整備を完了した。</p> <p>①高小角分解能と容易なカメラ長変更機能 Normal-SAXS用に～6,200mmのカメラ長変更可能な真空パイプを整備し、二本の真空パイプの平行配置・退避機構(ガイドレールシステム)を備えることにより迅速なカメラ長変更に対応した。本機構により検出器真空パイプ交換に要する時間は約15分である。また、6,200mmのカメラ長を利用することにより、q ($\lambda=1.5\text{\AA}$) = 0.018 ($d\sim 350\text{nm}$) ~ 0.96 (nm^{-1})の領域が測定可能である。</p> <p>②極小角X線散乱測定(Ultra-SAXS) BL08B2の実験ハッチ配置の特徴を生かし、二つの実験ハッチを利用した16,000mmのカメラ長配置を実現した。小角分解能は$q_{\min}=0.007$ (nm^{-1}) ($d\sim 900\text{nm}$)に及び、極小角領域に生じる超長周期構造由来の散乱ピーク・ショルダーの観察が可能である。これにより、材料特性に大きく関与している凝集体のサイズ評価や構造因子$S(q)$の評価が可能となった。ナノ粒子コロイド中に生じるコロイドクラスターの構造評価に応用している。</p> <p>②小角/広角散乱同時測定(SAXS/WAXS) WAXS測定が可能なステージ・検出器を整備し、小角散乱ステージとの併用により同時測定を実現</p>

した。検出器はIPあるいは半導体検出器を利用できる(WAXS検出領域: $2\theta = 5 \sim 45$ (deg))。後者を利用することにより、SAXS/WAXSの高速時分割測定が可能となった。本装置を利用し、金属ナノ粒子成長過程におけるナノ粒子サイズ評価と結晶性評価を同時に *in-situ* 測定により観察することに成功した。

③斜入射小角X線散乱測定(GI-SAXS)

高分子薄膜や金属薄膜、ならびに、薄膜系のナノ粒子コンポジット材料の構造評価を目的としたGI-SAXS装置の整備を完了し利用を開始した。本装置で構築可能なカメラ長は、500~6,200mmであり、長いカメラ長による数百ナノメートルの構造解析が可能である。また、試料台を真空チャンバー内に設置し、試料上流側・下流側の真空パイプと連結した全真空系で測定することが可能である。全真空系で測定することで、試料周辺の窓材や空気層からの余分な散乱を除去することに成功し、精密構造解析に有利なデータ取得が可能となった。本装置を利用し、金属ナノ粒子焼成過程の *in-situ* 測定に成功した。このように加熱装置や蒸気圧制御チャンバー等を利用した *in-situ* 測定も可能となった。 特許件数：0 論文数：2（現在準備中） 口頭発表件数：7

研究成果に関する評価

1 国内外における水準との対比

本プロジェクトの開始とほぼ同時に新ビームライン(BL08B2)の建設、SAXS装置の開発を行った。限られた短い期間に多様な装置・測定手法の立ち上げを行い、参画企業ユーザーの利用実験を実施できたことは、参画企業ユーザーの研究成果に大きく貢献できたと考える。また、世界的に見ても本SAXSビームラインのように多種多様な測定手法に対応し、幅広い角度領域のデータ取得が可能なビームラインはほとんどない。国内においても産業利用SAXSステーションは数が少なく、本プロジェクト新SAXSビームラインの利用開始による産業界に与えた影響は大きいと考える。

2 実用化に向けた波及効果

本プロジェクト参画の多数の企業の実験を実施した。特に材料特性と構造との相関性評価実験は新材料の機能発現メカニズム評価に直結しているため、開発中の新材料の欠点を把握し、直ちに改良へのフィードバックを図ることができる。本プロジェクトによりSAXS実験を実施したことにより、新材料開発を円滑かつ効率的に進めることができるようになった。また、放射光実験未経験企業(特に兵庫県下)の放射光利用の促進を成功できた効果は大きく、新材料開発のブレイクスルーとなったと考える。

残された課題と対応方針について

溶液中のナノ粒子の分散・凝集状態制御技術の開発を目的とし、粘弾性材料のレオロジー特性と構造(SAXS)との相関性評価技術開発を進めている。これは、ナノ粒子コンポジット材料の製造過程中には、溶液状態を経由する材料が多く、溶液状態での分散・凝集状態が最終製品の材料特性に大きく影響するためである。金属材料分野において効果的な測定手法である異常分散 SAXS(A-SAXS)、Quick-XAFS/SAXS 同時測定系のスタディを継続していく。フェーズ III では、実試料への応用を行う予定である。また、BL08B2 は、偏向電磁石光源であるため、アンジュレータ光源ビームラインと比べてビームフラックスが低く、非常に高いユーザーニーズのあるマイクロビーム実験を行うことができない。この問題を解決するため、現在、BL24XUにてマイクロビーム SAXS ステーションを早期利用開始に向けて調整中である。

	J S T 負担分 (千円)							地域負担分 (千円)							合 計
	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	15 年度	16 年度	17 年度	18 年度	19 年度	20 年度	小計	
人件費	0	10,222	14,478	9,100	2,751	2,065	38,616	0	1,778	0	0	0	0	1,778	40,394
設備費	9,041	79,380	27,363	24,014	36,285	17,472	193,555	0	0	0	0	0	0	0	193,555
その他研究費(消耗品費、材料費等)	1,820	17,421	22,248	17,573	18,304	8,459	85,825	0	0	0	0	0	0	0	85,825
旅費	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
その他	0	0	0	0	0	0	0	0	222	0	0	0	0	222	222
小 計	10,861	107,023	64,089	50,687	57,340	27,996	317,996	0	2,000	0	0	0	0	2,000	319,996

代表的な設備名と仕様 [既存 (事業開始前) の設備含む]

J S T 負担による設備：X線検出器用信号処理機器、放射光用小角散乱実験装置、
S A X S / W A X S 同時測定用二次元計測センサー

地域負担による設備：