 <b>茨城県</b> <small>IBARAKI Prefectural Government</small>	<b>MLF Experimental Report</b>	提出日(Date of Report)
		2019年4月26日
課題番号(Project No.)	装置責任者(Name of responsible person)	
2018BM0025	装置名(Name of Instrument : BL No.)	
実験課題名(Title of experiment)	iMATERIA BL20	
中性子小角散乱による陶磁器加飾用水金の構造解析(トライアルユース)	実施日(Date of Experiment)	
実験責任者名(Name of principal investigator)	2019年1月26日	
吉見考正		
所属(Affiliation)		
株式会社ノリタケカンパニーリミテド 開発・技術本部 研究開発センター		

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

1. 実験目的(Objectives of experiment)
<p>水金液は、これまで金と硫黄化合物が結合した化学物質であると推定されていたが、その構造を具体的に解析した事例は存在していない。水金液の構造解析を行うことで、製造プロセスの省エネルギー化や製品の特性向上に繋げたい。これまで、TEM解析やXAFS解析によって、水金液は金ナノ粒子と硫黄化合物が複合した化合物である可能性が示唆されている。構造解析を行うため SAXS 解析を行ったが、化合物中の金に関する散乱データは得られたが、硫黄に関する軽元素の高分子成分に関する十分な情報は得られなかった。</p> <p>本トライアルユースでは、課題利用に向けて硫黄高分子化合物と金化合物との関連性を調査するため、中性子小角散乱測定の可能性について検討することを目的とする。</p>

2. 試料及び実験方法
Sample(s), chemical compositions and experimental procedure

## 2.1 試料 (sample(s))

・金を取り囲む高分子成分の分布を調査するため、

水金液の金濃度が異なる液体試料

・金膜の形成過程を調査するため、

水金液を塗布し、焼成温度の水準を変化させた金膜付き石英基板試料

## 2.2 実験方法(Experimental procedure)

BL20(iMATERIA)の小角散乱機能を用いて、出力 500kW で測定し、

データリダクションした小角散乱プロファイルを標準的な小角散乱解析手法で解析した。

## 3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

水金液を石英基板に塗布し焼成温度を変えた試料の、小角中性子散乱プロファイルを図1に示す。塗布後の乾燥膜では、 $q$ レンジ  $0.1 \sim 0.3 \text{ \AA}^{-1}$  にかけてみられた散乱が、焼成温度を上げるとともに落ち込んでいる。これは、乾燥膜中に残存している残留溶剤に由来する水素原子に起因する散乱が温度上昇とともに蒸発し減少していることに対応していると予想される。また、焼成温度を  $300^\circ\text{C}$ 、 $400^\circ\text{C}$ 、 $800^\circ\text{C}$  と上げていくとともに、 $q = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$  付近に発生した散乱ピークが、 $q = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ 、 $0.01 \text{ \AA}^{-1}$  へと小角領域へとシフトしている様子が観察された。この散乱ピークのシフトは、乾燥金膜から溶剤が蒸発した後に金粒子を含む樹脂が加熱によって徐々に炭化し炭酸ガスとなって膜から脱離することで、膜中に微細な脱ガス経路が形成され、膜中に不均一構造が形成されていく過程を示していると予想される。

水金液中の金粒子と高分子樹脂成分の分布状態については、金濃度の異なる溶液試料を小角中性子散乱測定を用いて確認しようとしたが、金と希釈に用いた有機溶剤の散乱長が同程度であったことから、有効な散乱プロファイルを得ることができなかった。溶液試料の有効な測定を行うためには、重水素化した有機溶剤を用いた、コントラスト散乱法の活用が必要であると考えられる。

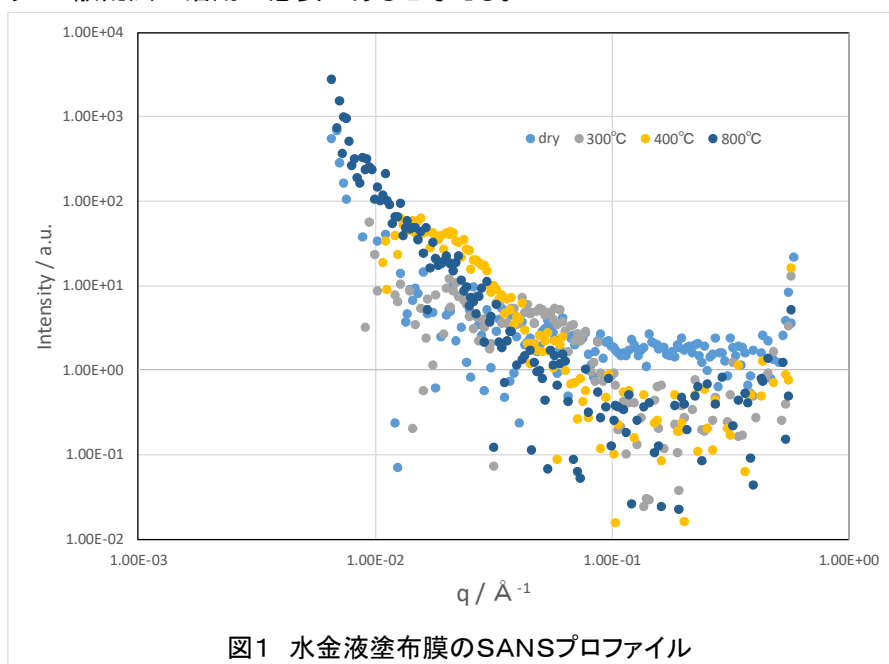


図1 水金液塗布膜のSANSプロファイル

#### 4. 結論(Conclusions)

本トライアルユースで実施した、水金液塗布基板のSANS測定により、水金液中の金および樹脂が乾燥、焼成といった加熱プロセスを経て、徐々に膜中に不均一構造を形成しながら、金膜を形成していく様子が確認できた。今後は、SANS測定に加えて、同様の加熱過程試料をSAXS測定も行うことで、水金液による金膜形成時の構造変化について調査していく予定である。

以下は、MLFで内部資料として使用します。(日本語で記載)

The following sheet is for internal use only. Please describe in Japanese.

○実験成果の効果(学術的価値、産業応用上の意義、社会的意義、教育的意義等)を記述下さい。

Please describe merits of the experiment (scientific merits, industrial application merits, social merits, educational merits, etc.).

水金液は、陶磁器製造プロセスの中で真空プロセスを用いず金薄膜を形成することが可能な材料であり、化学構造を調査することで、低コストな金薄膜形成プロセスの実現や金膜のプリンタブルエレクトロニクスへの応用など、様々な用途に活用することが期待されている。

学術的にもこれらの過程を詳細に解析した事例はほとんど無く、金膜形成メカニズムの解明は大きな価値を持つと考えられる。

○論文等による成果発表の予定(Publication of results)

a) 発表形式 <sup>(*1)</sup> Publication style <sup>(*1)</sup>	b) 発表先(誌名、講演先) <sup>(*2)</sup> Publication/Meeting information <sup>(*2)</sup> (Name of journal/book or meeting)	c) 投稿/発表時期 <sup>(*3)</sup> Date of paper submission or presentation <sup>(*3)</sup>
未定	未定	未定

【記入要領】(Instructions)

(\*1) 原著論文、総説、プロシーディングス、単行本、特許、招待講演(国際会議)、その他口頭発表等、具体的な発表方法を示して下さい。

Please describe planned publication and/or presentation style; *ex.* refereed journal, review article, conference proceedings, book, patent, invited talk, oral presentation *etc.*

(\*2) 成果を発表する誌名、講演先を示して下さい。

Please describe the name of journal or book you are planning to submit, or name of meeting you will make a presentation.

(\*3) およその発表予定時期を示して下さい。(3月以内、6月以内、1年以内、2年以内、2年以上先、等)

Please describe the estimated date of paper submission or presentation; *ex.* within 3 months, within 6 months, within 1 year, within 2 years, beyond 2 years, *etc.*

○成果になる予定が立たない場合の理由と今後の計画を記述してください。

In case you can not publish your results, please describe reasons and future plan.

(例:「論文になる十分な結果が得られなかった」、「複数回の実験が必要で次回の課題終了後に発表予定」、等)

今回の実験結果だけでは、また十分議論できない部分があり、SANS 測定のみではなく、SAXS 測定などの他の測定方法による実験が必要であると考えます。本実験で得られた結果については商品化等の実製品への活用と併せて公開を検討していきたい。