

令和2年度「仙台市放射光施設活用事例創出事業（トライアルユース事業）」 事例報告書詳細

1 課題名

“X線小角散乱法を使った3Dボールミル粉碎における層状化合物からナノシート物質の剥離挙動の解明”

2 測定にあたっての体制（社外委託先を含め記載）

実施体制

仙台市（応募、採択）

株式会社 日産アーキ（事前相談、委託契約、実験サポート）

株式会社 日産アーキ（サンプル準備、事前ラボ実験）

放射光測定

データ解析

結果報告

報告サポート

放射光利用申請

放射光施設（公財）ひょうご科学技術研究センター

測定サポート

東北大学 多元材料科学研究所 蟹江教授
JASRI 高輝度光科学研究センター 八木先生

- 放射光を使った X 線小角散乱法に対する知見が豊富で、かつ事前実験の為にラボ機を所有している株式会社日産アーキ様と共同で実験を行った。
- ナノハイブリッド材料が御専門の東北大学 多元材料科学研究所 蟹江教授にアドバイザーとして、参加をお願いした。
- 測定は、目的とした広い散乱領域の測定が可能な3種類のX線小角散乱装置を所有し、かつ予算内の時間での測定を引き受けて頂いた（公財）ひょうご県放射光研究センター様をお願いした。
- JASRI 八木先生には、お試し実験を始め、全測定に立ち会って頂き、アドバイスを頂いた。

3 背景と測定目的

特徴；
2軸独立回転制御

3Dボールミル装置

ボール

層状化合物

ナノシート物質

チャンバー内の挙動

- 当社で開発中の3Dボールミル装置は、直交する二つの回転軸を独立に制御することにより、チャンバー内にボールの流れを作り出し、ボール同士が連続的に入れ替わる運動を制御することが可能である。その結果、ボール間に生じる剪断力を粉碎物に効果的に伝えることができ、黒鉛に代表される層状化合物から近年注目が高まっているナノシート物質を容易に剥離生成することが可能と考えている。
- 現状、粉碎後の分散液から任意の粒子を取り出し、SEM, Raman 分光分析, TEM, AFM 等の分析により、ナノシート物質の生成を確認しているが、ボールミル全体挙動の解明には至っておらず、最適な剥離条件を求めることが現在の課題となっている。
- そこで、バルク状態で粒子の大きさ、粒子の形状、粒子の状態等の情報を得ることが可能と考えられるX線小角散乱法を用い、全体挙動の解明に使えないかの検討を行った。
- 実験に先立ち株式会社日産アーキ様で行ったシミュレーション結果より、どの装置を使えばどこまで測定できるかを明らかにした上で、違いが出るであろうと思われる、①原料粉から粉碎粉まで対応する広い散乱領域における散乱曲線の形状、② 粒子形状を表す散乱曲線の傾き、③ 粒子の大きさを示す変異点の存在、の3点に着目し解析を行った。

事前シミュレーションの結果

1. 曲線の全体形状

2. 曲線の傾き

3. 変異点

3. 変異点

この領域は制御不能
4.0μm粒子サイズの非ユークリッド幾何

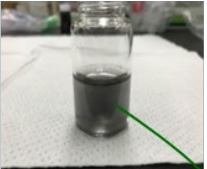
flat cylinder
R=2,000nm, L=7nm

sphere
R=2,000nm

ラボUSAXS

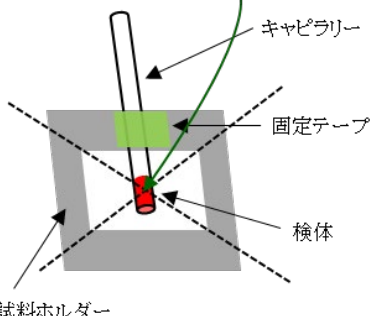
ラボSAXS

4. 測定方法（測定手法、測定セットアップ、使用ビームラインなど）



含有物
・黒鉛粉
or その粉砕粉
・純水
・分散剤 (ABSNa)

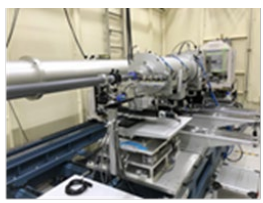
湿式粉砕液を純水で希釈した分散液



キャピラリー
固定テープ
検体
試料ホルダー

測定試料

1. 試料は、代表的な層状化合物である黒鉛の粉及びその粉砕粉に、純水と少量の分散剤（アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム）を加え、超音波ホモジナイザーにより攪拌して分散させた物を使用した。これをガラスキャピラリーに入れ、試料ホルダーに取り付け、測定を行なった。
2. 測定は、SPring 8 で兵庫県が所有する二つのビームライン（BL08B2、BL24XU）を使用し、3種類のX線小角散乱法（SAXS、USAXS、Bonse-Hart USAXS）によって原料粉から粉砕粉の大きさまでの広い粒径範囲に対応する散乱の測定を行なった。
3. 測定は、SAXA、USAXS が各1時間、Bonse-Hart USAX が2時間の計4時間で行った。露光時間60秒で、SAXS、USAXS 各40、Bonse-Hart USAXS 10 サンプルの測定を行なった。

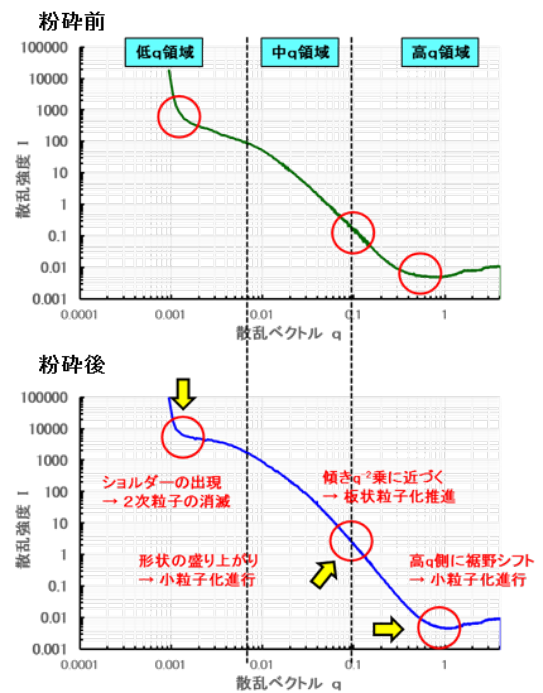


使用した装置（一例：USAXS）

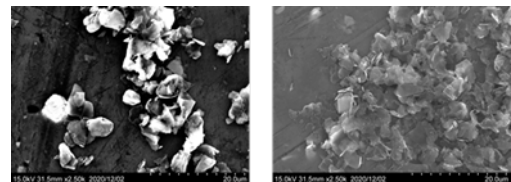
5 結果および考察（代表的なグラフや図を用いて分かりやすく説明すること）

粉砕前後における散乱曲線においては、着目した3点については、以下の結果が得られた。

1. 散乱曲線の形状
粉砕前後における散乱曲線の形状は、粉砕後は全体に持ち上がった形状となったが、これは小粒子化が進行したことによるものと解釈した。その他、低q領域における形状の違い、高q領域におけるより高q側へのシフトが観察された。
2. 散乱曲線の傾き
曲線の傾きは、粉砕後により q^{-2} 乗曲線近似に近づき、板状粒子を表す結果となった。
3. 変異点の存在
変異点は、低q領域にショルダーが出現、高q領域では形状は変わらず、より高q側へのシフトが観察された。前者は、原粉における凝集成分（2次粒子）が粉砕により壊れ、本来の粒子の大きさを示したものと解釈した。後者は、粉砕によりさらに小粒子化が進行した結果と解釈できた。



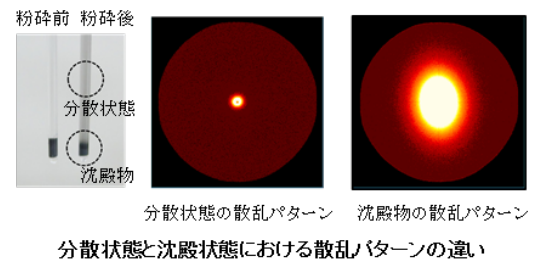
粉砕前後における散乱曲線の違い



粉砕前後における粒子の電子顕微鏡写真

以上の結果より、3Dボールミル装置による粉砕により、積層化合物からの剥離が進行し、ナノシート物質の生成が示唆された。この結果は他の装置による分析結果（電子顕微鏡写真）とも一致した。

また、並行して行ったラボ機による実験の結果からは、分散液を沈殿させた試料において、散乱パターンが楕円形状を示し、ナノシート化を示唆する粒子の異方性が確認された。このことから、配向を制御することにより新たな知見が得られる可能性が示唆された。



【結論】

1. 原料粉から粉碎粉までの広い粒径範囲に対応する散乱状態を測定することによって、起こっている現象を説明することが可能なことが分かった。(定性的な評価が可能)
2. 取り扱う材料の粒径分布が大きい為、厚み等、大きさに関する明白な情報は得られなかった。(定量的な評価は難しい)
3. 現時点では剥離の条件出しに使うことは困難であるが、ナノシート物質のような極端な扁平材料の剥離挙動を解明できる唯一の方法である為、以下の方法で精度を上げていくことを目指す。
 - ① 形状が明らかな材料のデータを蓄積する。
 - ② シミュレーションを使ったモデルフィッティングを活用する。
 - ③ 他の分析結果と組み合わせによる総合的な解釈を行なう。
 - ④ 配向制御により新たな知見を得る。

6 今後の課題

今回の実験では、以下の点が問題と考えており、今後解決して行きたい。

- ① **【測定試料の濃度制御】**
 粉碎後にボールやチャンバーに付着した粒子を水で洗浄しながら集める為、試料濃度が設定からずれてしまう。(対策;分散液の濃度管理法の確立)
- ② **【時間経過による凝集】**
 試料作製から測定までのタイムラグにより、分散粒子の凝集が生じる。(対策;分散装置等の施設内持ち込み)
- ③ **【試料の粒径分布の影響】**
 取り扱う材料の粒径分布が大きい為、大きさに関する情報が得られない。(対策;① 遠心分離機等を使った分級 ② 水熱合成法等で合成した粒径の揃った材料のデータを参照)
- ④ **【実験感度の理解】**
 X線小角散乱法が始めてということもあり、実験感度が十分理解できておらず、適切な目標設定ができていない。(対策;予備実験により実験感度の確認)

7 参考文献

課題とした広い散乱領域から得られる情報に関しては、以下の文献を参考に行った。

- ① 日本結晶学会誌『小角散乱の基礎 ～X線・中性子の小角散乱から何がわかるか～』第41巻, 第4号 213-226(1999)
- ② 放射光『X線小角散乱の基礎と今後の展開』Vol.19 No.6 338-348 (2006)
- ③ Rigaku『小角X線散乱(SAXS)による粒子径分不測定』
- ④ 日本応用磁気学会誌『新しい粒径分布解析』27, 34(2003)
- ⑤ Malvern Panalytical Home Page『SAXS—小角散乱法 溶液中のナノ粒子解析』
- ⑥ 産総研計量標準報告『X線散乱法による先端薄膜材料の構造評価に関する研究』Vol.10, No.1, 87-97(2019)、他