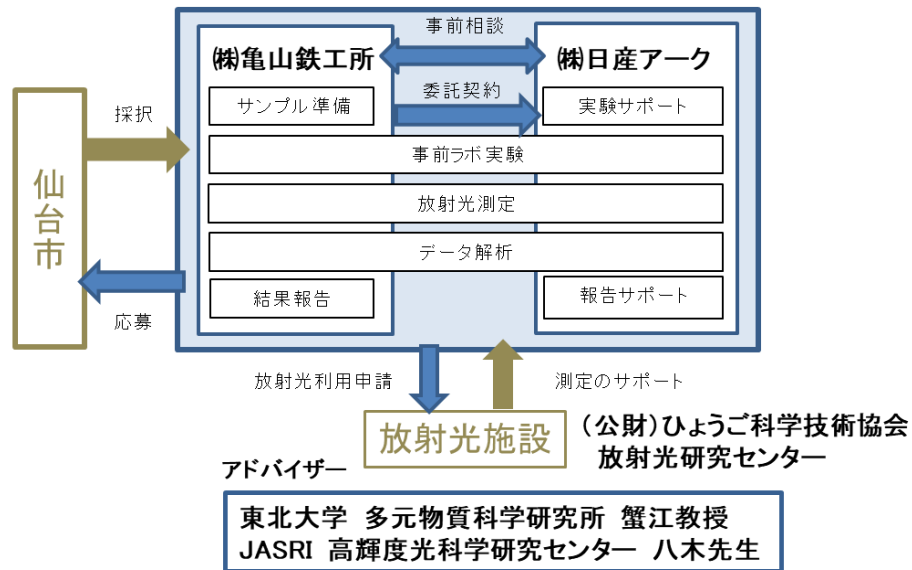


令和2年度仙台市放射光トライアル事業報告

**“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”**

株式会社 亀山鉄工所  
梅屋 慎次郎

# 実施体制



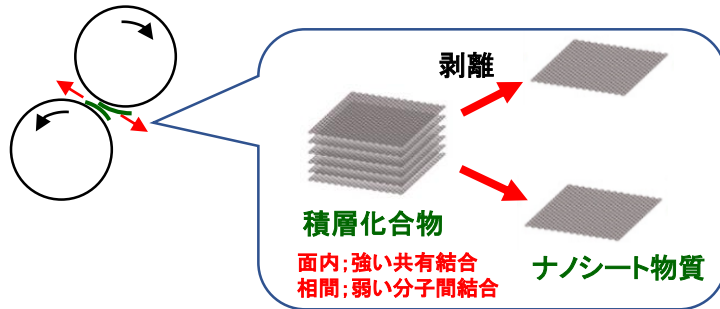
1. 放射光を使ったX線小角散乱法に対する知見が豊富で、かつ事前実験用のラボ機を所有している(株)日産アーケ様と共同で実験を行った。
2. ナノハイブリッド材料がご専門の東北大学多元物質科学研究所 蟹江教授にアドバイザーとして、参加をお願いした。
3. 測定は、目的とした広い散乱領域の測定が可能な3種類のX線小角散乱装置を所有し、かつ予算内の時間での測定を引き受けて頂いた(公財)ひょうご科学技術協会 放射光研究センター様にお願いした。
4. JASRIの八木先生には、お試し実験を始め、全測定に立ち会って頂き、貴重なアドバイスを頂いた。

# 背景

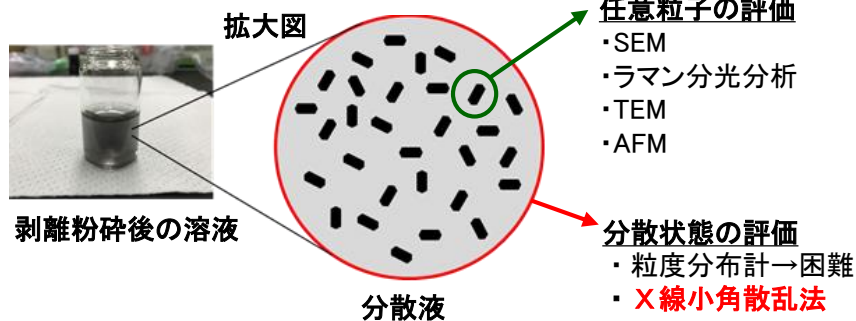
## 3Dボールミル装置



## ボールと粒子の挙動



## 評価状況



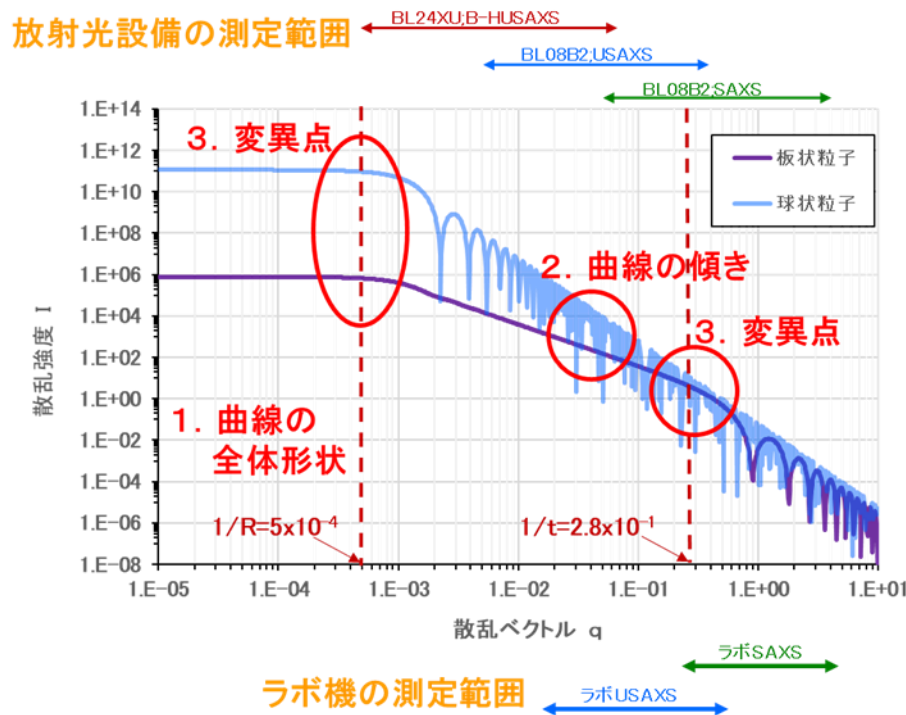
- 当社で開発中の3Dボールミル装置は、直交する二つの回転軸を独立制御することで、チャンバー内にボールの流れを作り、ボール同士が連続的に入れ替わる運動をコントロール可能である。
- 結果、ボール間に生じる剪断力を粉砕物に効果的に伝えることができ、強度に異方性のある層状化合物からナノシート物質を容易に剥離生成することが可能と考えている。
- 現状、粉碎後の分散液から任意の粒子を取り出し、SEM, Raman分光分析, TEM, AFM等の分析により、ナノシート物質の生成を確認しているが、ボールミル全体挙動の解明には至っておらず、最適な剥離条件を求めることができていない。

# 目 的

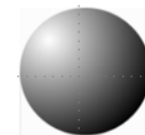
- 開発中の3Dボールミル装置の、“層状化合物からナノシート物質の剥離挙動”の全容を解明する為に、分散液の状態での粒子の大きさ、粒子の形状、粒子の状態等の情報が得ることが可能と考えられる、“放射光を使ったX線小角散乱法”が使えないかの検討を行う。
- 具体的には、以下の項目を明らかにする。
  - ① 剥離挙動の全容を定性的に説明可能か。
  - ② 剥離片の厚み等、定量的な情報が得られるか。
  - ③ 剥離の条件出しに使えるか。

# 実験方針

1. 放射光施設が所有する3種類のX線小角散乱装置を用い、**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の変化**を測定した。
2. 球状粒子が剥離により板状粒子になることを想定し、**事前シミュレーション**により、**以下の点に着目した**。  
(①曲線の全体形状、②曲線の傾き、③変異点の存在)



球状粒子(積層化合物)が剥離により板状粒子(ナノシート物質)に変わると仮定したシミュレーション結果



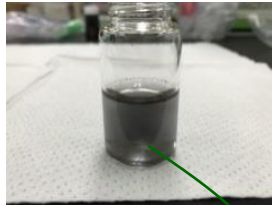
球状粒子  
・半径 R=2000nm



板状粒子  
・半径 R=2000nm  
・厚み t=7nm

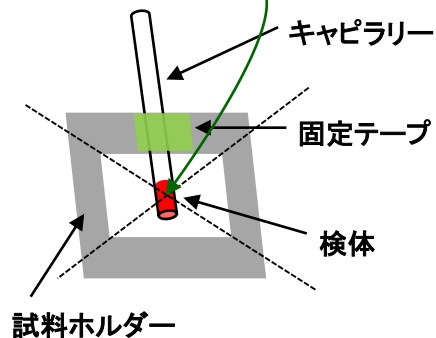
# 実験方法

## 測定試料

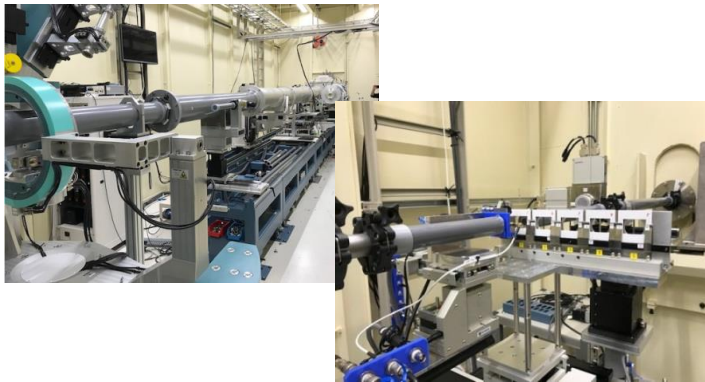


含有物  
・黒鉛粉  
or その粉砕粉  
・純水  
・分散剤 (ABSNa)

湿式粉砕液を純水で希釈した分散液



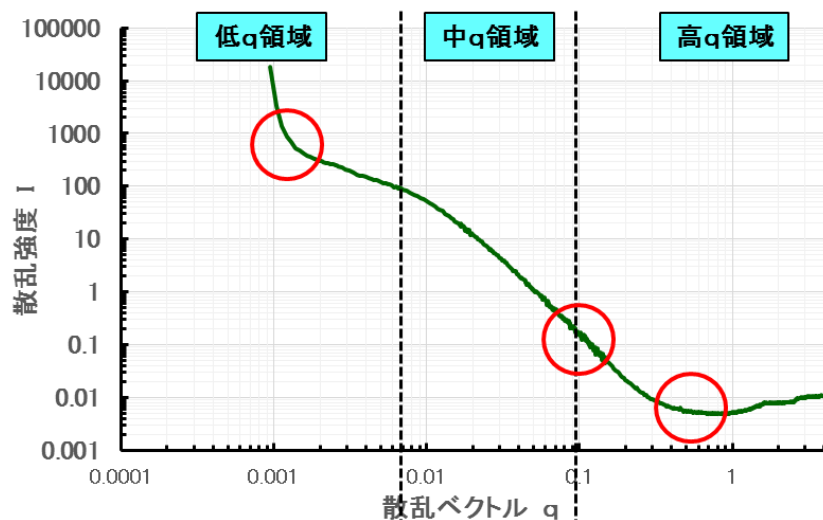
## 装置と試料取り付け状態



- 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液に、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分散させた物を使用した。これをキャピラリーに入れ、ホルダーに取付け、測定を行なった。
- 測定は、兵庫県所有の2つのビームライン(BL08B2、BL24XU)を使用、3種類のX線小角散乱(SAXS, USAXS, Bonse-Hart USAXS)によって行った。
- 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サンプル、Bonse-Hart USAXS 10サンプルの測定を行なった。

# 結果1 ; 粉碎前後における散乱曲線

粉碎前



着目した3点は、以下の結果となった。

## 1. 曲線の全体形状

【全q領域】全体に持ち上がった形状  
⇒ 全体的に小粒子化が進行

## 2. 曲線の傾き

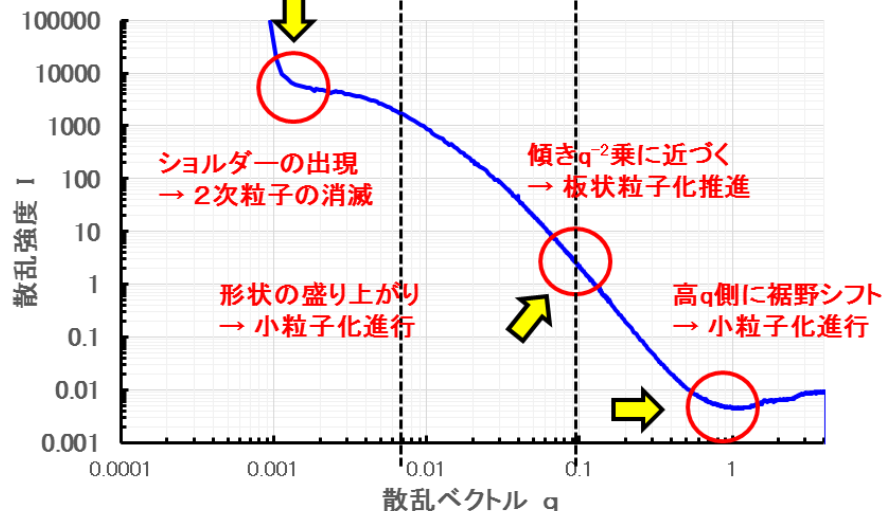
【中q領域】 $q^{-2}$ 乗曲線近似に近づく  
⇒ 板状粒子化

## 3. 変異点の存在

【低q領域】ショルダーの出現  
⇒ 凝集体(2次粒子)解離  
(原粉の大きさ情報)

【高q領域】より高q側へのシフト  
⇒ より小粒子化が進行

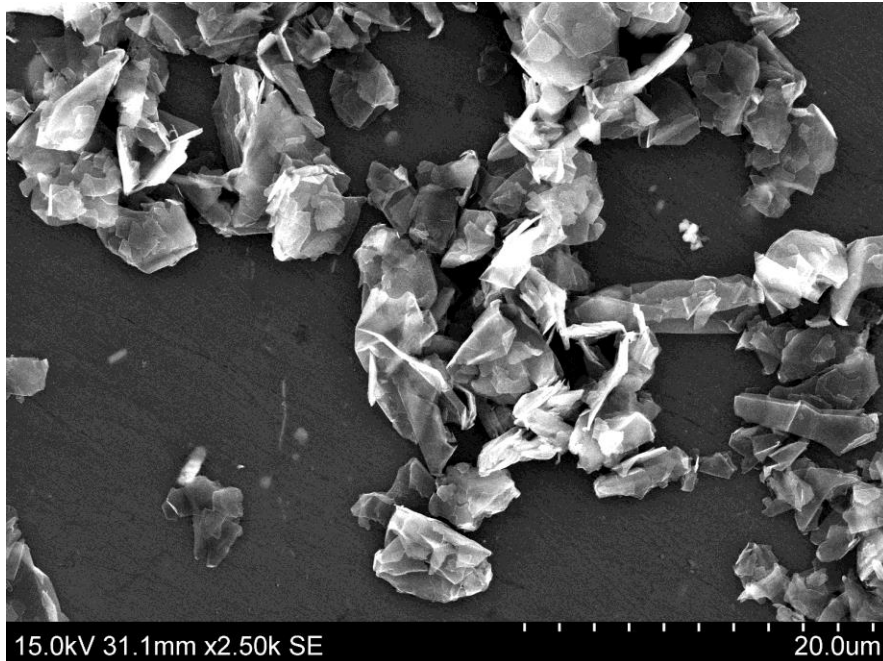
粉碎後



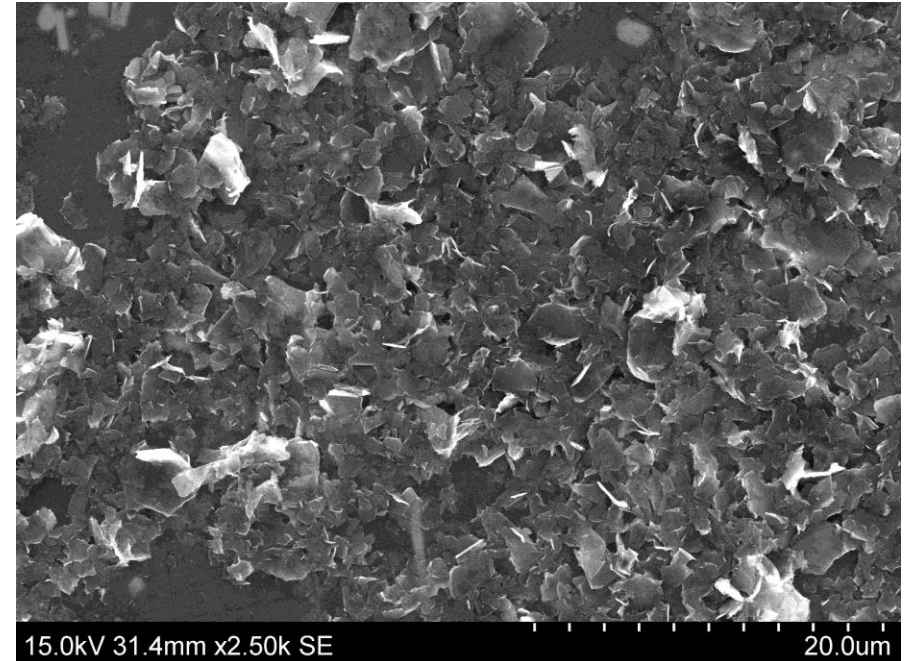


# (補足実験結果) 電子顕微鏡による確認

粉碎前



粉碎後

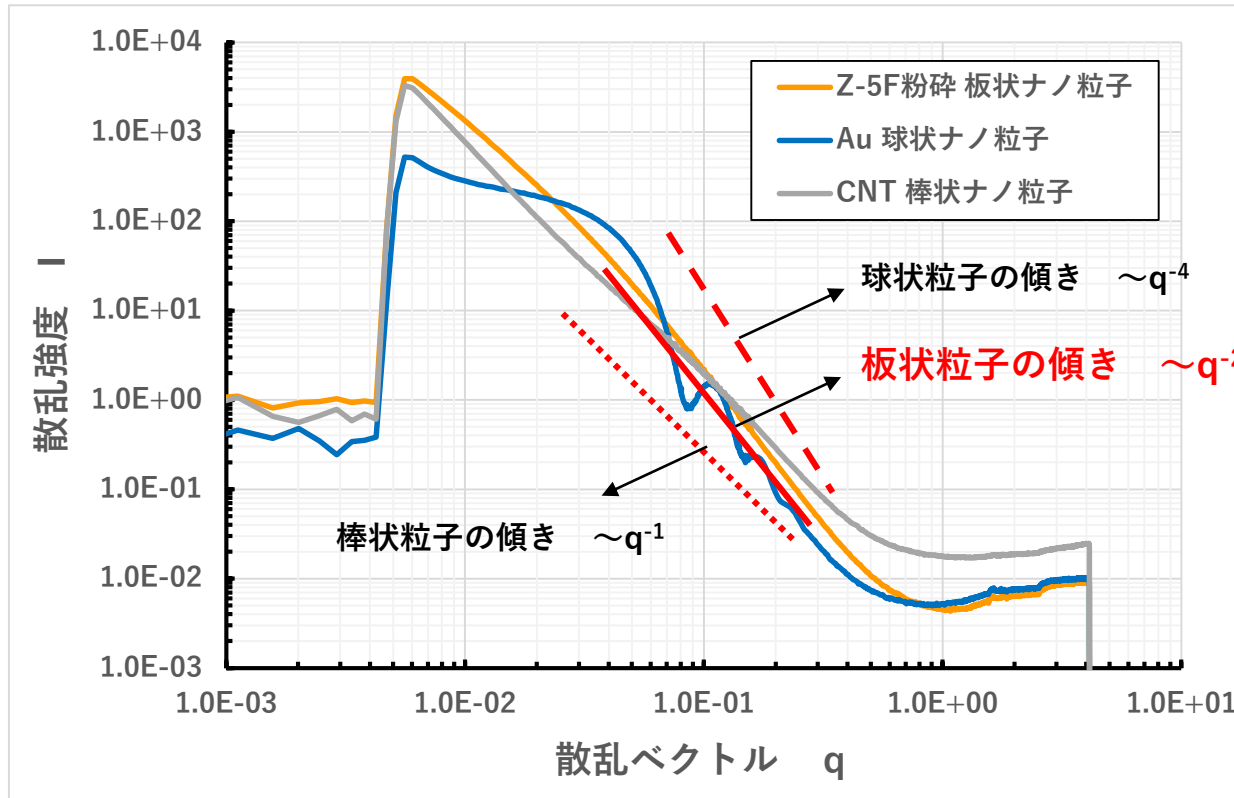


1. 凝集体(2次粒子)の解離 → 原粉の大きさ(面方向)
2. 小粒子化の進行 → 薄片化

**全体的に、電子顕微鏡による分析結果とも一致している。**



# 結果2; 粒子形状による散乱曲線の傾きの違い



測定粒子

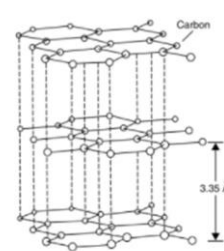
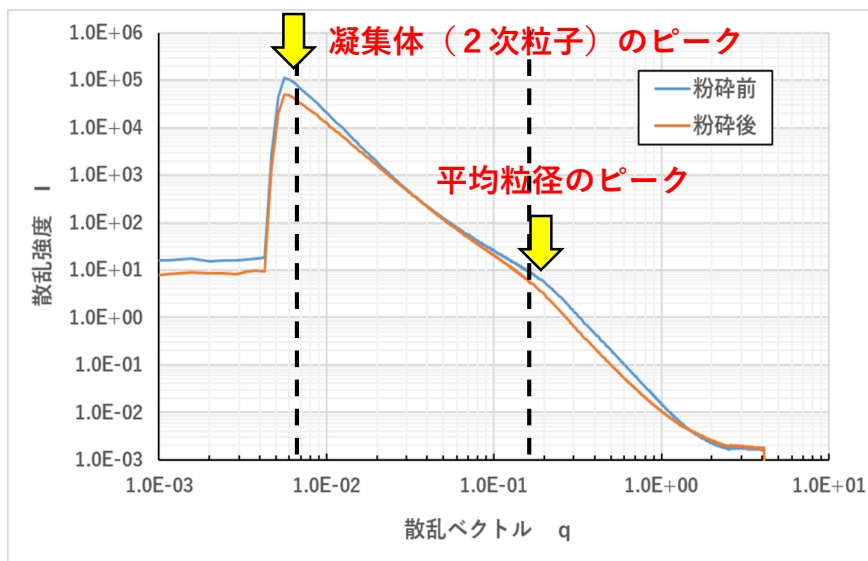
- ・ 粉砕粉(Z-5F)

リファレンス

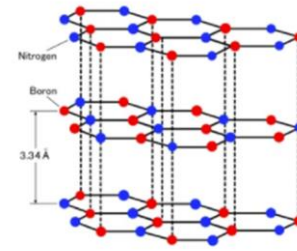
1. 球状粒子; Auナノ粒子 (シグマリッチ社製)
2. 棒状粒子; CNT (東北工大 下位研製)

形状、大きさの揃ったAuナノ粒子の散乱曲線の傾きは、球状粒子を示す  $q^{-4}$  曲線で近似でき、CNTナノ粒子の散乱曲線の傾きは、棒状粒子を示す  $q^{-1}$  曲線で近似できたのと同様、黒鉛粉砕粉の散乱曲線の傾きは、板状粒子を表す  $q^{-2}$  曲線近似を示した。

# 結果3; 他の積層化合物(h-BN)への応用



グラファイト(黒鉛)



常圧相窒化ホウ素

黒鉛と同様の結晶構造の六方晶窒化ボロン(h-BN)分散液\*の粉碎結果

\* (株)MARUKA社製

↓

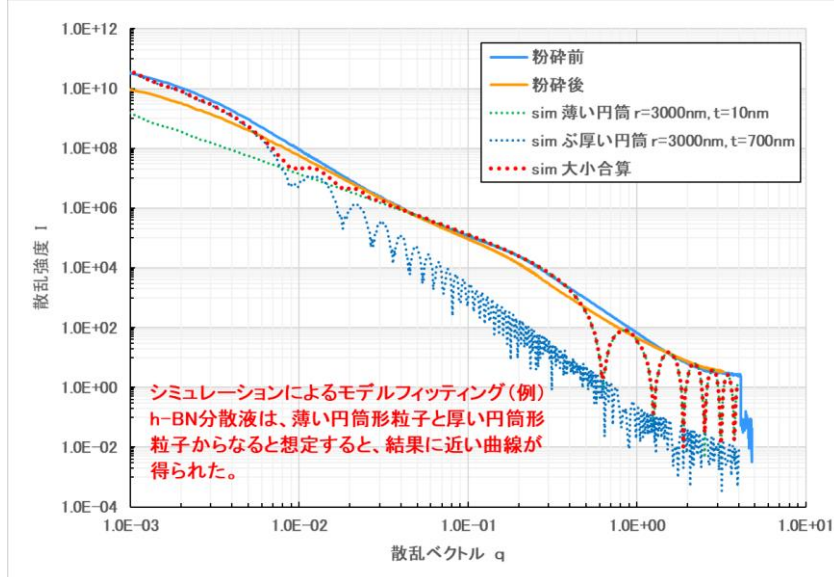
粉碎前は、平均粒径と凝集体(2次粒子)を表す2つピーク

↓

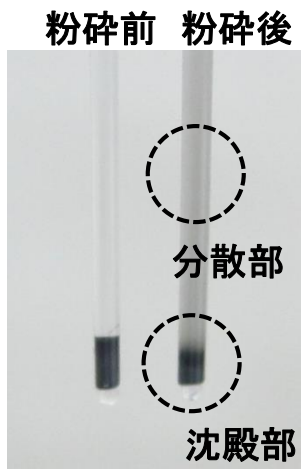
粉碎後は、粉碎及び凝集解離により、均質化が進行

↓

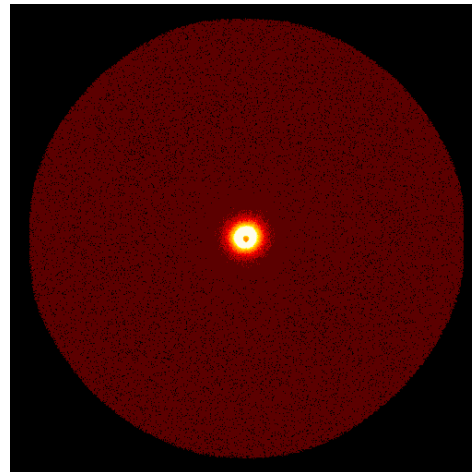
以上は、シミュレーションを使ったモデルフィッティングで、ある程度説明可能



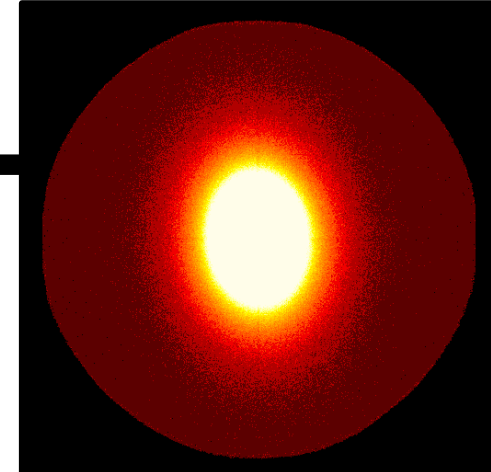
# 結果4; 沈殿部における異方性 (@ラボ機実験)



キャピラリーの測定点

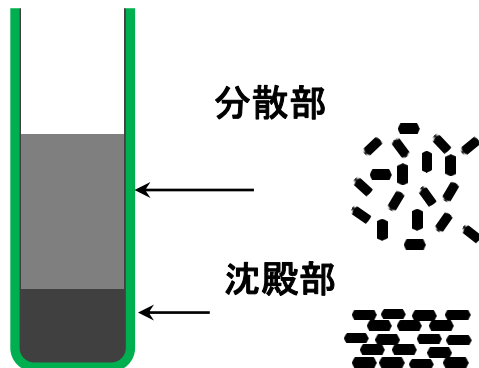


分散部の散乱パターン



沈殿部の散乱パターン

キャピラリー



沈殿部の散乱パターン

楕円形状 → 板状粒子が重なった状態



**粒子の異方性を示唆**

# 結 論

- 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)
- 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)
- 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 他分析方法との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。

# 今後の課題

## 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】

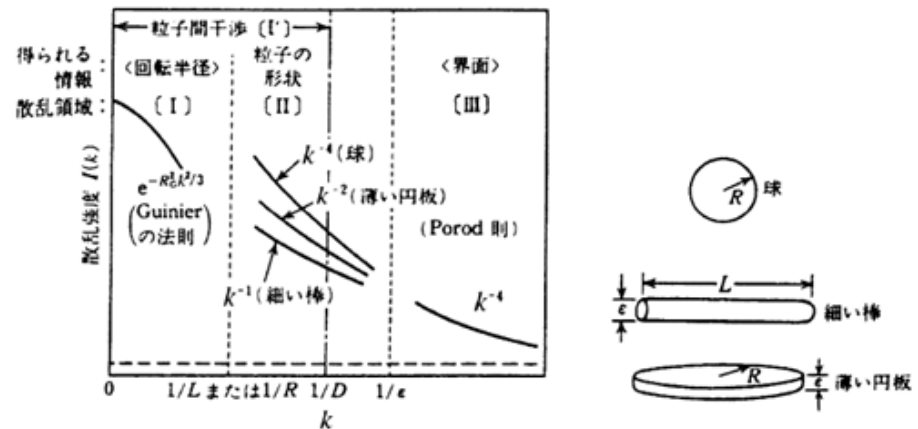
- 取り扱う材料の粒径分布が大きい為、大きさに関する情報が得られない。(対策;① 遠心分離機等を使った分級 ② 水熱合成法等で合成した粒径の揃った材料のデータを参照)

## ④ 【実験感度の理解】

- X線小角散乱法が始めてだった為、実験感度が十分理解できておらず、適切な目標設定になっていない。(対策;予備実験により実験感度の確認)

# 参考文献

- ① 日本結晶学会誌 『小角散乱の基礎』 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 日本応用磁気学会誌 『新しい粒径分布解析』 27, 34(2003)
- ④ Malvern Panalytical Home Page 『SAXS-小角散乱法』
- ⑤ 産総研計量標準報告 Vol.10, No.1, 87-97(2019)
- ⑥ 他



出典; 日本結晶学会誌 第41巻 第4号 (1999)



# 謝 辞

- 共同研究パートナーとして、企画から、実験、データ処理、結果考察まで、一緒に考え、一緒に悩み、最後までご協力頂きました(株)日産アーク社の稲葉様には、心より感謝致します。
- また、並行して実施したラボ実験において、新たな知見を導いて頂きました(株)日産アーク社の梶浦様にも、感謝致します。
- 東北大学 多元物質科学研究所の蟹江教授には、アドバイザーとしてご参加頂き、実験準備、現地での実験サポート等、多くのご指導を頂きました。どうもありがとうございました。
- また、JASRIの八木先生には、お試し実験の機会を与えて頂きました上、全ての実験に立ち会って頂き、有益なアドバイスを頂戴致しました。お礼申し上げます。
- 最後に、コーディネーターの高橋様、斎藤様をはじめとする仙台市産業振興課の皆様には、貴重な機会を与えて頂き、感謝致します。

# 補足資料

# 測定条件



SAXS

## SAXS/USAXS実験

日時; 2020年12月8日 10時~16時(切替時間2時間を含む)

装置; SPring 8 BL08B2 SAXS/USAXS装置

波長/カメラ長; 0.150nm/ 1.6m (SAXS), 0.150nm/16m(USAXS)

検出系; 真空パス+PILATUS

試料保持法;  $\Phi$ 2mmガラスキャピラリーを紙製ホルダーに固定

その他; 透過強度及びモニタカメラによる位置合わせ後、測定



USAXS

## BH-USAXS実験

日時; 2021年1月28日 10時~12時

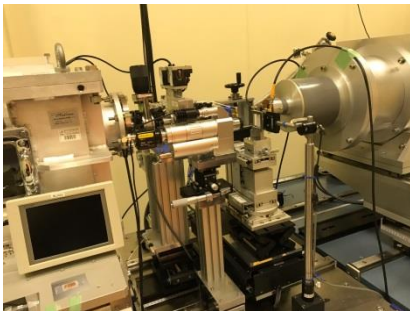
装置; SPring 8 BL24XU B-H USAXS装置

波長/カメラ長; 0.124nm/

検出系; Si(220)結晶 4回反射+アバランシェダイオード検出器

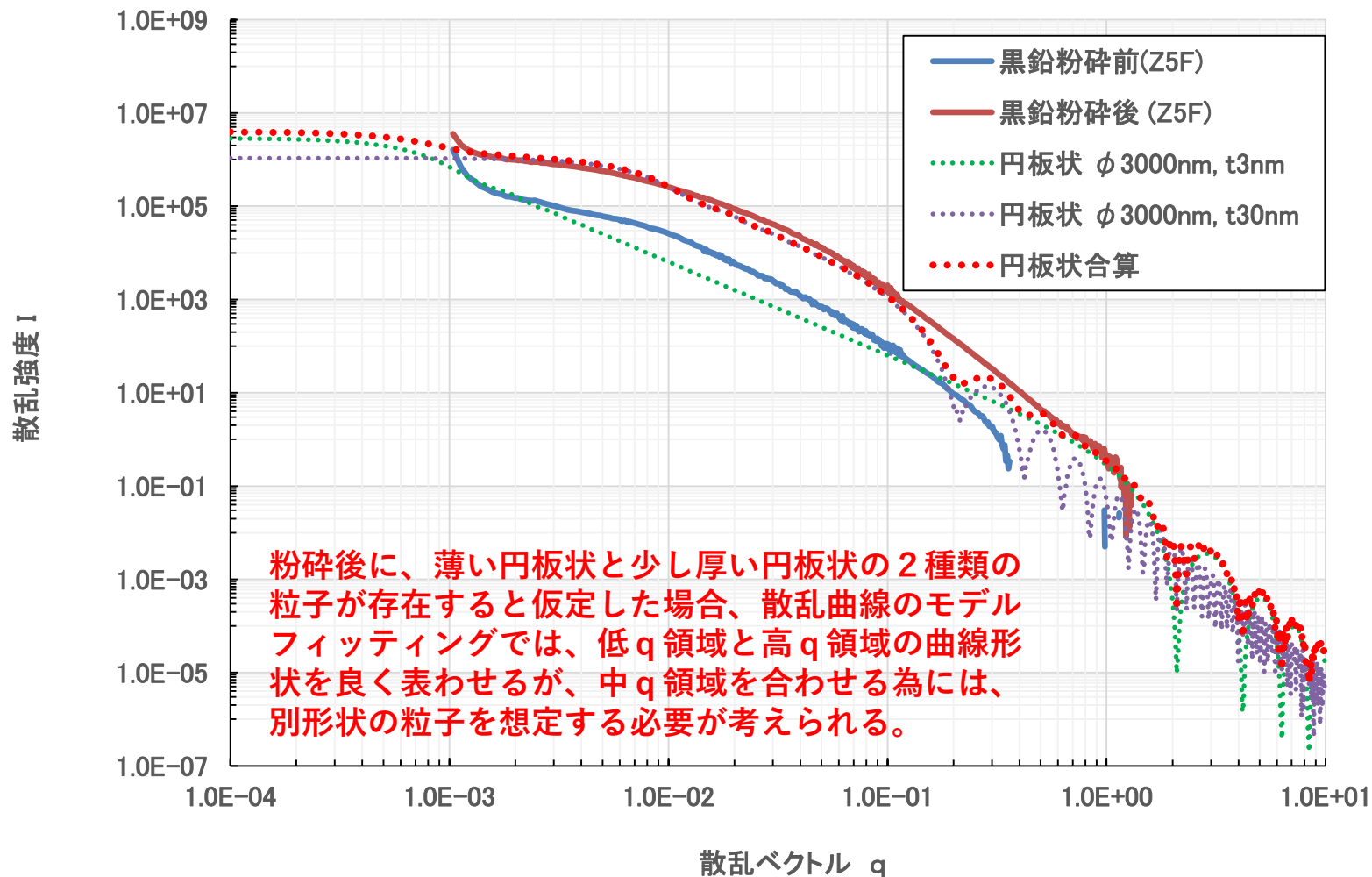
試料保持法;  $\Phi$ 2mmガラスキャピラリーを紙製ホルダーに固定

その他; 透過強度及びモニタカメラによる位置合わせ後、測定



B-H USAXS

# シミュレーションによるモデルフィッティング(例;黒鉛粉粉碎後)



# シミュレーションによるモデルフィッティング; h-BN分散液(粉碎前)

