東北大学 多元物質科学研究所 イノベーション・エクスチェンジ 2021

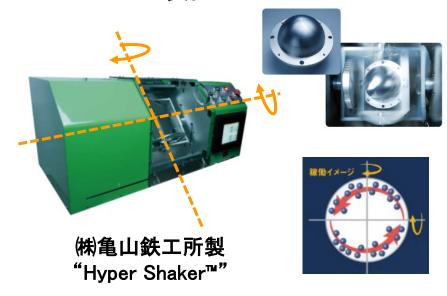
令和2年度仙台市放射光トライアル事業報告

"X線小角散乱法を用いた、3Dボールミル粉砕における 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

背景

3Dボールミル装置



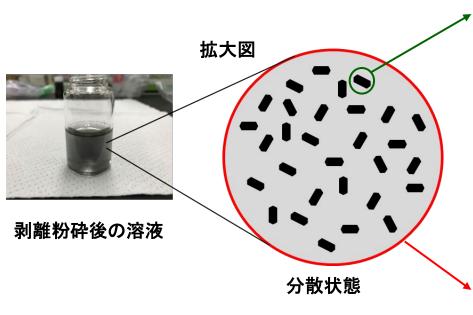
- 直交する二つの回転軸を有する
- 夫々を独立制御によりチャンバー内 のボールの流れをコントロール
- ・ 片寄りのない均質な混合・粉砕が可能
- ・ 異なる粒子の均質混合・造粒の実績

現在のトライアル

チャンバー内のボールと粒子の挙動 対ラフェン類 (ナノシート物質) 黒鉛 (層状化合物) 面内;強い共有結合 層間;弱い分子間結合

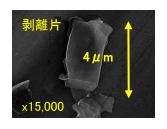
- 強度異方性のある材料(黒鉛;層状 化合物)の剥離に応用
- ・ ボール間の摩擦・剪断力により剥離
- ナノシート物質(グラフェン類)の生成
- ・ 安価に、大量に、製造を期待
- 多元研の先生方にご指導頂く

現状の問題点

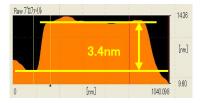


個別粒子の評価 @多元研CAF

- -SEM
- ・ラマン分光分析
- -TFM
- AFM



SEM測定結果(例)



AFM測定結果(例)

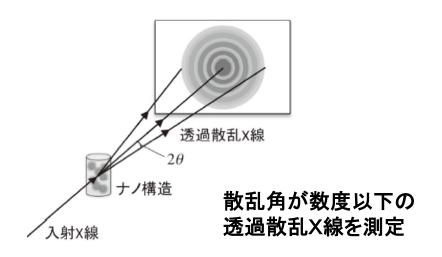
全体(分散状態)の評価 ・粒度分布計 → 測定困難

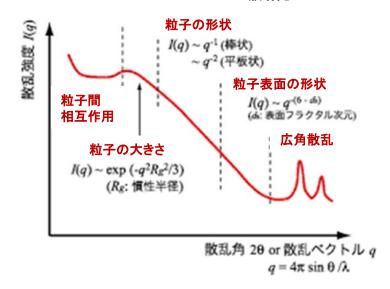
- 任意に取り出した個別粒子に関しては、ナノシート化を確認
- 全体挙動は、剥離物質のアスペクト比が大きすぎる、容易に剥離物の 再凝集が生じる等の問題で、粒度分布計による測定が困難

全体の挙動が掴めておらず、剥離条件出しの指標がない

X線小角散乱法

参考資料; 産総研計量標準報告 Vol.10, No.1 放射光 Nov. 2006 Vol. 19, No.6





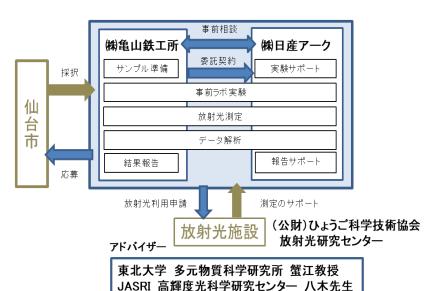
X線小角散乱測定イメージ

散乱曲線

個別の大きさを求めるのでなく、X線の透過散乱特性より求める (大粒子は散乱ベクトルの小さい所に散乱、小粒子は大きい所に散乱)

X線小角散乱法の経験が皆無。さらに、以下の懸念点が存在 原料が軽元素の炭素(散乱強度?)、市販の工業材料(粒径分布の影響?)

実施体制



研究パートナー:㈱日産アーク様

- ・X線小角散乱法に対する知見が豊富
- ・実験用のラボ機、シミュレーターを所有

アドバイザー;東北大学 蟹江教授

- ナノハイブリッド材料がご専門
- ・材料の取扱い、分散技術等のご指導を頂く

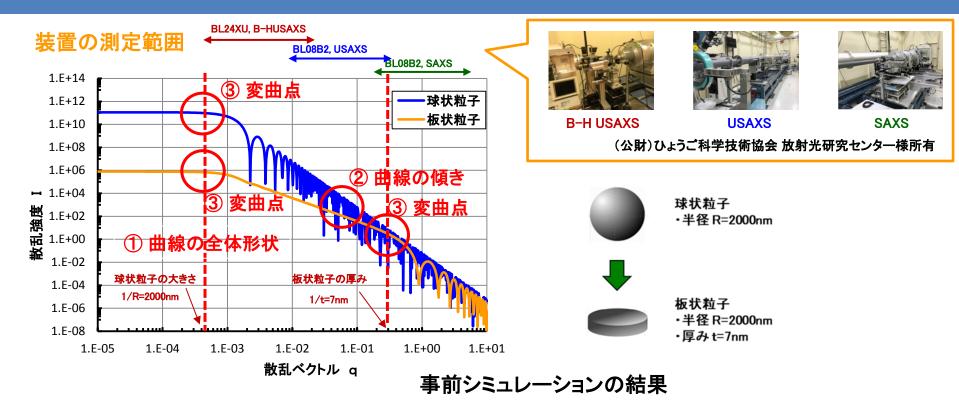
測定:(公財)ひょうご科学技術協会様

- ・広い散乱領域の測定が可能な装置
- 時間内での測定を引き受けて頂く

アドバイザー; JASRI 八木先生

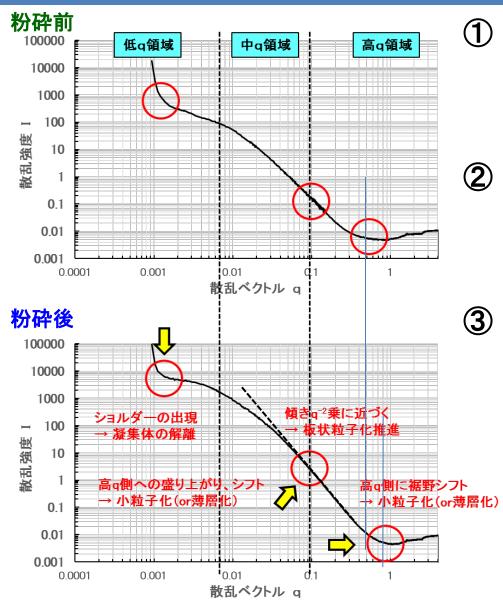
- お試し実験の機会を与えて頂く
- 現場において貴重なアドバイスを頂く

実験方針



- 1. 原料粉から粉砕粉までの広い粒径範囲をカバーする散乱曲線を描き、 粉砕前後における違いを求める。(3種類のX線小角散乱装置を使用)
- 2. 事前シミュレーション結果より、予め着目点をはっきりさせておく。
 - (1) 曲線の全体形状 2 曲線の傾き 3 変曲点)

結果1; 粉砕前後の散乱曲線の違い

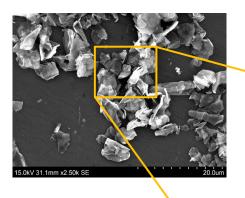


- ① 曲線の全体形状;粒径の推移 高q側に盛り上がり、高q側にシフト
 - ⇒ 小粒子化(or 薄層化)の進行
- ② 曲線の傾き;粒子の形状 中、高q領域でq⁻²乗曲線に近似
- ③ 変曲点;粒径情報 低q領域;ショルダーの出現

⇒ 板状粒子化の進行

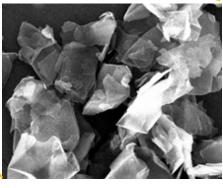
- ⇒ 凝集体解離、一次粒子の情報
- 高q領域;変曲点は得られず、 裾野が高q側にシフト
- ⇒ バラツキ大 小粒子化(or 薄層化)の進行

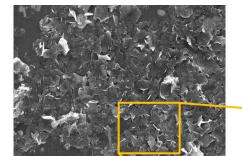
検証(その1); SEMによる観察結果との比較



粉砕前

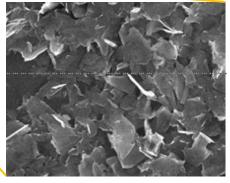
拡大部





粉砕後

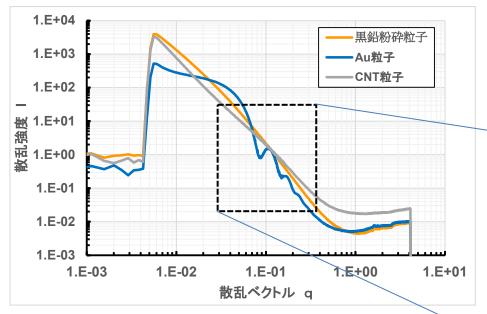
拡大部



- 1. 曲線の全体形状; 高q側にシフト → 主に、薄層化が進行
- 2. 曲線の傾き; 中、高q領域でq⁻²曲線近似 → 板状粒子化が進行
- 3. 変曲点; 低q領域のショルダー → 1次粒子の情報 高q領域の裾野のシフト → 主に、薄層化の進行

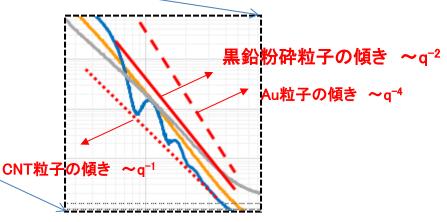
全体的に、散乱曲線の結果を反映

検証(その2): 粒子形状による散乱曲線の傾き



測定粒子

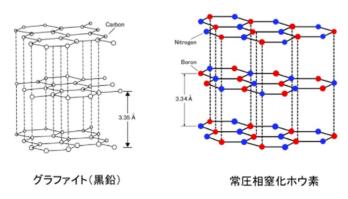
- 黒鉛粉砕粒子(伊藤黒鉛社製Z5F粉を3D粉砕) リファレンス
- 合成 Auナノ粒子 (Sigma-Aldrich社製)
- · CNT粒子 (東北工大下位研合成)



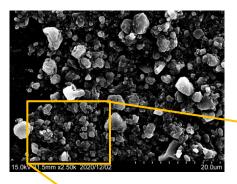
- 1. 黒鉛粉砕粒子; q⁻²曲線で近似 ⇒ 板状粒子
- 2. 合成法で作られたAuナノ粒子; q⁻⁴曲線で近似 ⇒ 球状粒子
- 3. 合成法で作られたCNTナノ粒子; q⁻¹曲線で近似 ⇒ 棒状粒子

本測定においても、散乱曲線の傾きと粒子形状の相関を確認

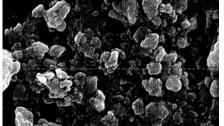
結果2; 他の層状化合物への適用



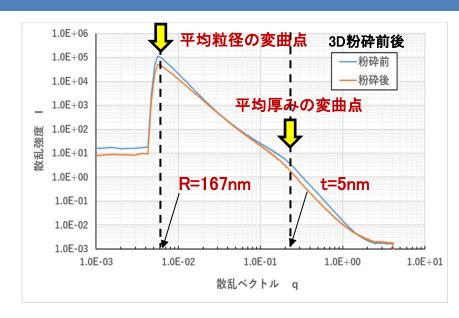
黒鉛と類似した結晶構造の六方晶窒化ボロン 分散液* * MARUKA社製



市販の窒化ボロン溶液 のSEM写真



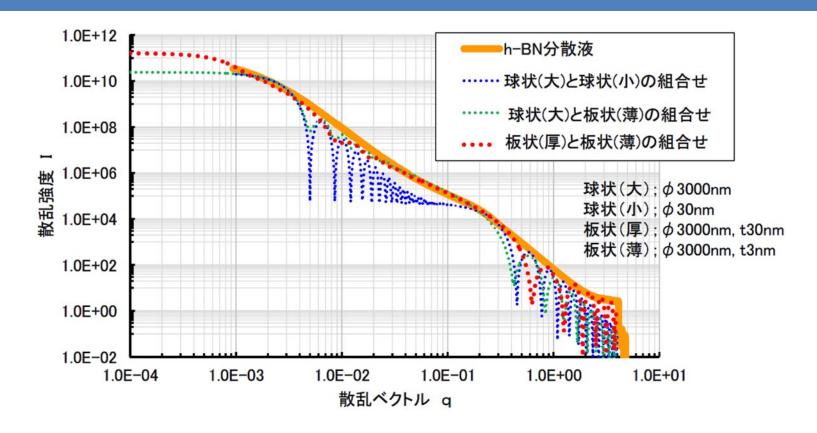
拡大部



- 平均粒径と平均厚みの変曲点
- ・3D粉砕後、変曲点は小さくなり 全体的に高q側にシフト。
 - ⇒均質化、薄層化が進行

他の材料にも適用可能。

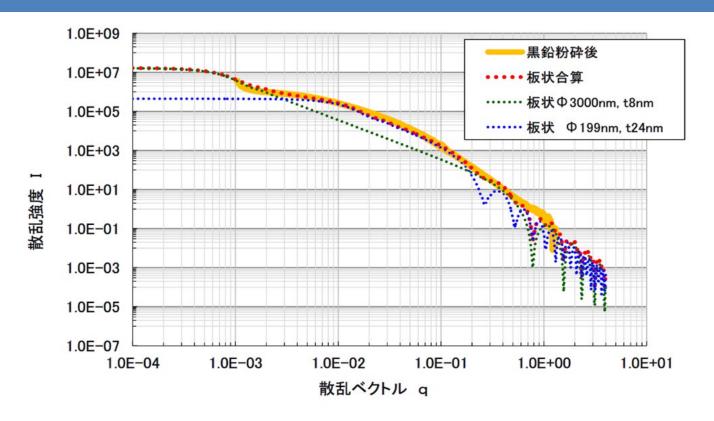
検証;シミュレーションによるモデルフィッティング(h-BN)



変曲点に着目し、大きさの異なる球状粒子か板状粒子の2種類が存在すると仮定し、シミュレーションによるモデルフィッティングを実施

薄い板状と厚い板状の場合が、最も散乱曲線形状を再現

検証: シミュレーションによるモデルフィッティング(黒鉛)



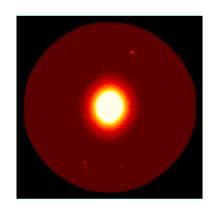
特徴が少ない黒鉛粉砕液の散乱曲線においても、薄い板状と厚い板状の2種類の粒子が存在と仮定すると、低q領域と高q領域で良い一致

SEM等の結果より、モデル数を増やす等、高度なシミュレーションにより精度の向上が期待可能

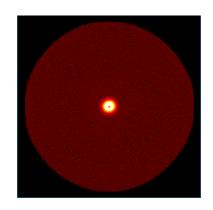
結果3; 沈殿部における異方性

3D粉砕前 3D粉砕後 分散部 ② 沈殿部 ③ 3

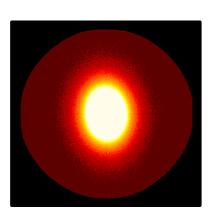
キャピラリーの測定点



①3D粉砕前の沈殿部



②3D粉砕後の分散部



③3D粉砕後の沈殿部

3D粉砕前後における測定点による散乱パターンの違い

キャピラリー 分散部 一 沈殿部

キャピラリー内の配向予想

- 3D粉砕後、沈殿部の散乱パターンが楕円形状
- 自然沈降により板状粒子が重なった状態
- 粒子の異方性を示唆

配向制御により、違いがより明確化

纏め

- 原料粉から粉砕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は可能 なことが分かった。(定性的な評価が可能)
- ただし、扱った材料のバラツキが大きかった為、大きさを表す明白な情報は得られなかった。特に、厚み方向は、数層の違いで大きく変わる為、変曲点が得られなかった。(定量的な評価は難しい)
- 現状では、剥離の条件出し指標に使うことは難しい。ただし、ナノシート物質のような扁平材料の剥離挙動を観察できる貴重な方法と考えられる為、以下の方法で精度を上げること目指したい。
 - ① 大きさ、形状が明らかな材料のデータを蓄積し参照する。
 - 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 配向制御により新たな知見を得る。
 - ④ 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。

放射光トライアル事業を行わせて頂いた感想

- ①【目標設定】; 取り扱った材料が、市販の工業材料の為、粒径の分布が大きく、大きさに関する情報が得ることが難しかった。 厚み方向の測定には、配向制御等の工夫が必要と思われる。
- ②【実験結果】; 丸一日掛かる実験が、分単位で測定でき、ノイズ の少ない高品質な結果が得られた。一方、場所が離れており、 測定まで2日のタイムラグが生じ、試料安定性に問題が生じた。
- ③【結果検証】; 蓄積データが少なく、単独での評価は困難だった。 SEMによる可視化、シミュレーションの活用が有効だった。総合 的な評価が可能な環境が必要と考えられる。
- ④ 【取り組み】; 企業単独ではハードルが高い。産官学連携による 支援をお願いしたい。東北放射光のアドバンテージを共有し、 次の産業に繋げる為、活用を真剣に考えることが必要と感じた。

謝辞



 研究パートナーとして、企画、実験、データ処理、考察まで、全力でサポート頂きました (株)日産アーク稲葉様、ラボ実験を担当して 頂きました梶浦様に、心より感謝致します。

- また、短時間で、3つの装置を使った測定を 引き受けて下さいました、(公財)ひょうご科学 技術協会桑本様にも、感謝致します。
- 東北大多元研蟹江教授には、実験の準備、 現地での実験サポート等、有益なご指導を 頂きました。JASRIの八木先生にも、測定に 立ち会って頂き、貴重なアドバイスを頂戴致 しました。どうもありがとうございました。
- 最後に、コーディネーターの高橋様、斎藤様 他、仙台市産業振興課の皆様に、貴重な機 会を与えて頂きました事、御礼申し上げます。

連絡先: ㈱亀山鉄工所 開発室

梅屋 慎次郎

E-mail; umeya-s@kameyamag.co.jp