

九州シンクロトン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2307032T

B L 番号：BL11

(様式第 5 号)

小角 X 線散乱による 脱塩した荷電シリカコロイド分散系の構造測定 Measuring the structure of colloidal silica suspensions under salt-free condition with small angle X-ray scattering

岩下拓哉・中西真大

Takuya Iwashita¹, Masahiro Nakanishi²

¹ 大分大学 理工学部, ² 福岡工業大学 工学部

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※ 3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※ 4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

脱塩したコロイド分散水溶液の構造を調べるために、体積分率 0.02 から 0.14 までのサンプルの小角 X 線散乱実験を実施した。低濃度のサンプルから形状因子の測定を行い、粒径分散のある形状因子によるモデルフィットを行った。得られた形状因子と各濃度で測定された散乱スペクトルを用いて、静的構造因子の決定を試みた。結果は、粒子の多重散乱による artifact が多く含まれていると考えられ、本手法ではコロイド粒子間の構造相関を直接見出すのは難しいとわかった。

(English)

The structure of an aqueous colloidal suspension composed of charged silica particles with a diameter of 120 nm was observed under salt-free conditions using small-angle X-ray scattering. The measured volume fraction of particles ranged from 0.02 to 0.14. We analyzed the form factor using the scattering data at 0.02 and compared it with a model incorporating polydispersity in particle size. Generally, we found good agreement in the q -range from 0.03 to 0.2 nm⁻¹. Moreover, from the $I(Q)$ and $P(Q)$ data, we derived the static structure factor $S(Q)$ for each volume fraction. However, we observed that the results were likely influenced by multi-scattering effects, leading to the appearance of unphysical peaks due to the artifacts. This suggests that the current cell thickness may not be sufficiently small to mitigate these effects.

2. 背景と目的

ナノ・マイクロサイズの微粒子、いわゆるコロイド粒子が溶媒に分散した微粒子分散系は、ユニークな粘弾性特性や多様な外場応答性をもつ機能性流体であり、食品や化粧品、インクや薬など我々の身近な製品の中に容易に見出すことができる。一方、その実用性とは対照的に、荷電コロイド分散系の流れ特性である『粘度』は、コロイド粒子の表面特性や粒子濃度、分散媒の性質に強く依存した非自明かつ複雑な挙動を示し、流動特性制御や物性予測は困難な状況にある。一般に、水溶液中に分散したコロイド粒子表面は帯電しており、粒子間にはクーロン力のような電氣的な力が働いている。この電氣的な相互作用を制御し、粒子間相互作用のモデリング、さらにはコロイド溶液の粘度予測を実現することが求められている。

粒子間相互作用のモデリングにおいて有効な手法として挙げられるのが、X 線および中性子散乱の小角散乱像を用いた理論的解析である。近年では、機械学習により静的構造因子とポテンシャルパラ

メタの関係性についての訓練データが計算機シミュレーションを用いて積み上げられてきており、実験的に得られた構造因子からパラメタを同定する試みが盛んになっている。

本実験課題では、水とシリカ粒子のみからなる理想的なコロイド分散系を用いて、シリカ粒子の構造因子を決定することである。特に、脱塩された理想的な溶液は、コロイドサンプル調製において参照基準となるにもかかわらず、大気中からの二酸化炭素の溶け込みなどその取扱いの難しさから、その特徴づけや挙動の理解が十分ではない。本実験課題は、完全な理想系という制限を緩める代わりに、大気環境下にある実用的な脱塩サンプルの徹底的な構造評価や物性評価を行い、脱塩サンプルの取扱いの簡易化と物性の理解促進を含む独自性を有している。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

試料 測定試料は、長期間(2ヶ月程度)の純水による透析処理、イオン交換樹脂を通して、徹底的に脱塩した直径120 nmのシリカ粒子(シーホスター@日本触媒)を純水に分散させた単分散荷電コロイド水溶液である。粒子濃度によるコロイド分散構造の変化を観測するために、さまざまな体積分率(2%, 4%, 8%, 12%, 14%)のコロイド溶液を用意した。また、球状粒子の形状因子 $P(Q)$ を求めるために、 2×10^{-4} mol/lの塩化ナトリウム溶液を添加した体積分率2%と4%の試料も用意した。

実験方法 各試料を2枚のカプトンフィルム(12.5 μ m)で挟み込んだステンレス製(SUS304)のシムリング(内径4mm, 外形10mm, 厚さ1mm)の内孔へ注入し、サンプルホルダーへ設置した。カプトンフィルムとシムリングはサンプルの表面張力により接着させ、測定中のサンプル流出は見られなかった。測定は室温(26 $^{\circ}$ C)で実施した。X線エネルギー8000 eV(波長1.55 $\text{\AA}$)のX線を試料に照射し、検出器PILATUS 300K(DECTRIS Co. Ltd., pixel size:172 $\times$ 172 μm^2)を用い、散乱X線の二次元像を取得した。サンプルから検出機までの距離はコラーゲンの散乱像の第四ピークの位置から決定し、3.2 mであった、これは、0.03 nm^{-1} から0.8 nm^{-1} までの波数ベクトルをカバーしている。解析ソフトFit2Dを用い、散乱強度の1次元プロファイルを得た。

解析方法の説明 低体積分率の散乱像 $I(Q)$ は球状粒子の形状因子と粒径の多分散性を考慮した理論式として、以下の式で記述される [1]。

$$I(Q) = AP(Q),$$

$$P(Q) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sigma_R} \left[1 + \text{erf}\left(\frac{R}{\sqrt{2}\sigma_R}\right) \right]^{-1} \int_0^{\infty} \left(\frac{3j_1(Qr)}{Qr} \right)^2 \exp\left(-\frac{(r-R)^2}{2\sigma_R^2}\right) dr$$

このモデルの粒径分布はガウス分布を仮定しており、平均粒径 R 、標準偏差 σ_R 、そして散乱振幅 A を実験データへのフィッティングパラメタとして得ることができる。得られた形状因子と高体積分率の散乱像から、コロイド構造因子 $S(Q)$ を以下の式から導くことができる。

$$I(Q) = AP(Q)S(Q)$$

4. 実験結果と考察

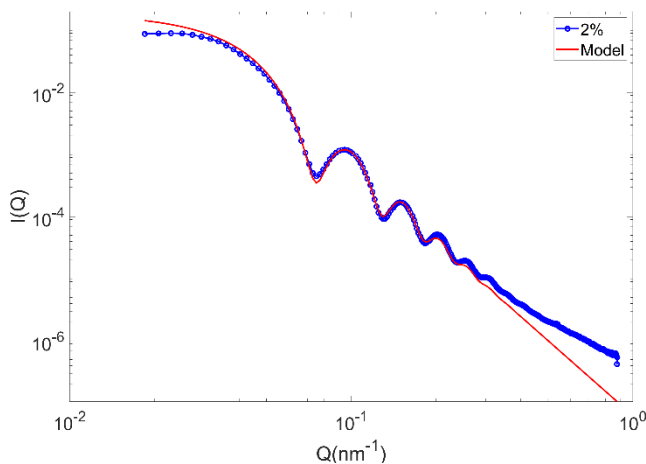


図1 粒子体積分率 $\phi = 0.02$ における脱塩コロイド水溶液の小角散乱像と粒径の多分散性を考慮した理論的な形状因子によるモデルフィッティング。

脱塩したシリカコロイド水溶液のさまざまな体積分率における小角 X 線散乱像の測定結果について述べる。体積分率が最も低い($\phi = 0.02$)の場合、それを孤立した球状粒子からの散乱と仮定し、形状因子 $P(Q)$ の測定とした。実際、図1に示すように、 $\phi = 0.02$ における実験データと多分散性を考慮した球状粒子の形状因子と比較を示しており、広角側を除いた0.03 – 0.2 nm^{-1} の範囲で良い一致を示している。得られたパラメータは、 $R = 61 \text{ nm}$ と $\sigma_R = 4.2 \text{ nm}$ であり、動的光散乱による粒径分布の結果とほぼ同じ値を取ることがわかった。 $P(Q)$ の第一ピークは、0.1 nm^{-1} 付近にある。0.2 nm^{-1} より高い Q での不一致は、データ補正プロトコルに依存していると想定され、セル厚やサンプルによる吸収率、バックグラウンドの測定を正確に考慮する必要性が考えら

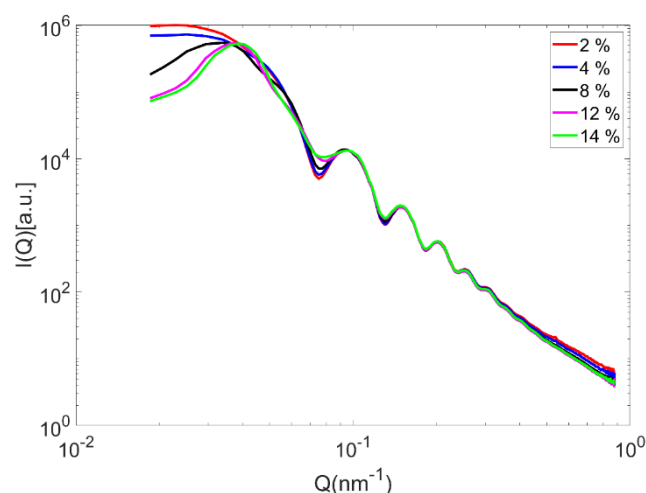


図 2 さまざまな体積分率における脱塩コロイド水溶液の小角散乱像. 図中の数値はコロイド粒子の体積分率を表している.

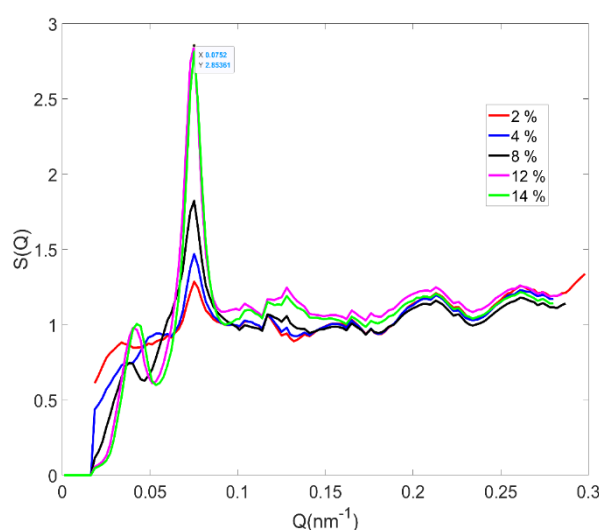


図 3 データ解析から得られた脱塩コロイド水溶液の静的構造因子

あると結論づけることができる.

5. 今後の課題

今回用いた厚さ 1mm のセルでは粒子により多重散乱の影響が大きく結果に影響する可能性が出たため、セル厚がさらに薄いセルを作成することが今後の課題として挙げられる. また、それに伴い必要とされる測定時間やどの程度の精度が必要かなどを検討する必要がある. さらに、今回は低濃度のサンプルの測定を行ったが、さらに高濃度のサンプルの測定を予定しており、サンプルセルへのロード方法など考慮する必要がある.

6. 参考文献

[1] Grethe Vestergaard Jensen and John George Barker, “Effects of multiple scattering encountered for various small-angle scattering model functions”, J. Appl. Cryst. (2018). 51, 1455-1466.

れる. 低い Q で観測される不一致は構造因子からの影響が考えられ、形状因子の測定として、より低濃度サンプルを利用した方が良いと考えられる.

また、図 2 は、さまざまな体積分率における小角 X 線散乱像を示している. スペクトルは、 0.1 nm^{-1} 付近 (形状因子の第一ピークに相当) のピーク値で規格化した. $0.1 \sim 0.3 \text{ nm}^{-1}$ の領域ではほとんど散乱像が重なり、高角側は形状因子に支配されていることが示唆される. 体積分率が 0.08 より高い場合、次第に低角側に第一ピークが現れはじめ、さらなる濃度の増大に伴い、ピーク位置が広角側へシフトする傾向が観測された. これは粒子間の相関が反映されてきている結果と考えられる.

最後に、測定された $I(Q)$ とモデルフィットにより得られた $P(Q)$ を用いて、単純に式 $I(Q) = AP(Q)S(Q)$ を通して静的構造因子 $S(Q)$ を求めた結果について、図 3 に示す. データはかなり荒くなっているが、 $S(Q)$ は 0.0425 と 0.0752 nm^{-1} 付近にピークを持つことがわかる. これは粒子間相関のピークに由来しているというよりもむしろ、コロイド粒子の多重散乱に起因していると考えられる. 例えば、 0.0752 nm^{-1} における最も高いピークは、 $I(Q)$ の極小値に対応しており、多重散乱の影響で極小値が滑らかなり、 $S(Q)$ を求めると artifact として大きなピークを持つと考えられる. 小角散乱像のセル厚依存性を調べた先行研究[1]によると、確かにセル厚を 1mm から 0.01 mm まで薄くしていくにつれて、ピークの鋭さを増していく挙動が見られていることから、今回用いた 1 mm セルでは多重散乱の効果が顕著に表れているために、よりセル厚の小さなものを作製する必要がある.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- 1 B. Wu, **T. Iwashita**, and W.-R. Chen, “Scaling of shear rheology of concentrated charged colloidal suspensions across glass transition”, J. Phys. Chem. B 2022126 **4**, 922-927 (2022).
- 2 L. E. Sánchez-Díaz, **T. Iwashita**, T. Egami, W.-R. Chen, “Connection between the anisotropic structure and nonlinear rheology of sheared colloidal suspensions investigated by Brownian dynamics simulations”, Journal of Physics Communications **3**, 055018 (2019).
- 3 Z. Wang, **T. Iwashita**, L. Porcar, Y. Wang, Y. Liu, L. E. Sánchez-Díaz, B. Wu, G.-R. Huang, T. Egami, W.-R. Chen, “Local elasticity in nonlinear rheology of interacting colloidal glasses revealed by neutron scattering and rheometry”, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 38-45 (2019).
- 4 **T. Iwashita**, B. Wu, W.-R. Chen, S. Tsutsui, A. Q. R. Baron, T. Egami, “Seeing real-space dynamics of liquid water through inelastic x-ray scattering”, Science Advances **3**, e1603079 (2017).
- 5 **T. Iwashita**, D. M. Nicholson, T. Egami, “Elementary excitations and crossover phenomenon in liquids”, Phys. Rev. Lett. **110**, 205504 (2013).
- 6 **T. Iwashita**, T. Egami, “Atomic mechanism of flow in simple liquids under shear”, Phys. Rev. Lett. **108**, 196001 (2012).
- 7 **T. Iwashita**, T. Kumagai, R. Yamamoto, “A direct numerical simulation method for complex modulus of particle dispersions”, Eur. Phys. J. E **32**, 357-363 (2010).
- 8 **T. Iwashita**, R. Yamamoto, “Direct numerical simulations for non-Newtonian rheology of concentrated particle dispersions”, Physical Review E **80**, 061402 (2009).
- 9 **T. Iwashita**, R. Yamamoto, “Short-time motion of Brownian particles in a shear flow”, Physical Review E **79**, 031401 (2009).
- 10 **T. Iwashita**, Y. Nakayama, R. Yamamoto, “A numerical model for Brownian particles fluctuating in incompressible fluids”, J. Phys. Soc. J. **77** 074007 (2008).

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

シリカコロイド水溶液, 小角 X 線散乱, 構造解析

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告	（報告時期：	年	月）
② 研究成果公報の原稿提出	（提出時期：	年	月）